

石墨烯量子点在化学溶剂中的分散性能研究

芦永红¹ 吴 瑞¹ 周泉竹¹ 徐海波²

(1.中国海洋大学化学化工学院,青岛 266100;2.青岛海大海烯新材料有限公司,青岛 266100)

摘 要 基于在液相加工复合材料中的应用前景,对比氧化石墨烯(GO),采用原子力显微镜(AFM)、动态光散射(DLS)、透射电镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)表征了一种批量生产的石墨烯量子点(GQDs)的形貌及结构,并研究了其在17种常见溶剂及5种同/异构二醇类溶剂中的分散性能。结果表明:这种单层、平均片径7.0nm、富含O、N官能团的GQDs具有强极性的特点,除水外在二甲基亚砜(DMSO)和乙二醇中的分散性能最优,其内在原因归于溶剂极性和溶剂分子间氢键作用的影响。

关键词 石墨烯量子点,氧化石墨烯,氧氮官能团,分散

Dispersion behavior of graphene quantum dots in chemical solvent

Lu Yonghong¹ Wu Rui¹ Zhou Quanzhu¹ Xu Haibo²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Ocean University of China,Qingdao 266100;
2.Qingdao HaidaHaixi New Materials Co.,Ltd.,Qingdao 266100)

Abstract Based on promising application in composite material by liquid phase processing and compared with graphene oxide (GO),the surface morphology and chemical structure of large-scale commercial graphene quantum dots (GQDs) were characterized by atomic force microscope (AFM),dynamic light scattering (DLS),transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).And the dispersion behavior of GQDs in seventeen ordinary organic solvents and five glycol solvents with different chain length or molecular structure were investigated. The results showed that as the single-layer,7.0nm average diameter as well as a lot of O- and N-containing groups, GQDs was endowed with characteristic of strong polarity.GQDs appeared the best dispersion behavior in dimethyl sulphoxide (DMSO) and ethylene glycol besides in water,due to the solvent polarity and hydrogen bond interaction.

Key words graphene quantum dot,graphene oxide,O- and N-containing group,dispersion

氧化石墨烯(GO)是石墨经氧化及剥离后的产物,具有单原子层厚度,片径从亚微米到数十微米,在碳环的边缘和基面上含有丰富的氧或其他杂原子官能团^[1]。这种特殊的微观结构已引起广泛关注,尤其在涉及液相加工的复合材料应用领域,GO在常见溶剂中的分散性能研究较多^[2]。由于含氧官能团与水形成强烈的氢键作用,GO在水中具有良好的分散性,可形成稳定的胶体^[3]。GO也可以稳定分散于一些极性有机溶剂中,例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙二醇,但它无法分散于非极性或弱极性溶剂中^[1,4-5]。

石墨烯量子点(GQDs)是石墨烯的准零维纳米材料,虽保持了石墨烯的单原子层厚度,但在横向尺寸上小于100nm,通常以氧化态形式存在,严格说

应称为氧化石墨烯量子点^[6-7]。虽然尺寸上GQDs可以看作是GO的纳米级片段,甚至是超多环芳烃,但从微观结构上看并不严格。相比于GO,GQDs显然有着更大的比表面积和边长-面积比、更丰富的边缘或基面官能团,导致许多物理和化学性能发生突跃^[8-9],如具有量子点典型的荧光特性、更好的生物相容性和优异的化学功能化修饰潜力等,可用于光电转换、荧光探针、生物医药载体和高分子膜等领域^[10-15]。然而,目前即使在实验室中,GQDs的制备仍十分耗时费力,要涉及复杂的合成路线、繁琐的离心和透析除杂等过程,即便获得少量GQDs样品也难以重复,除了具有良好的水溶液稳定性外,对其在常见溶剂中的分散性认识基本仍是空白^[16],制约了GQDs在复合材料等领域中的广泛应用。

本研究使用商品化批量生产的 GQDs, 表征并研究了其在 17 种常见有机溶剂和 5 种不同链长的同/异构二醇溶剂中的分散性能差异及内在原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨烯量子点(GQDs)水溶液(1.35mg/mL), 青岛海大海烯新材料有限公司;乙醇、正丙醇、异丙醇、二甘醇、乙二醇、丙三醇、乙二胺、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醛、甲苯、邻二甲苯、邻二氯苯、二氯甲烷、正己烷、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇,均为 AR, 国药集团化学试剂公司。

原子力显微镜(AFM, Digital Instrument Nanoscope III Multimode 型), 美国 Veeco Instruments 公司;场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 型), 美国 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi 型), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;激光粒度仪(Zetasizer Nano ZS 型), 英国 Malvern 公司;冷冻干燥机(FC-10A 型), 河北国辉实验仪器有限公司;旋转蒸发仪(RE-52AA 型), 上海亚荣生化仪器厂;超声波清洗器(DZF-300 型), 昆山超声仪器有限公司。

1.2 GQDs 分散液的制备

先将 GQDs 水溶液冷冻干燥制成粉末, 称取 10mg 粉末分别加入到 100mL 的 17 种有机溶剂中(乙醇、正丙醇、异丙醇、二甘醇、乙二醇、丙三醇、乙二胺、THF、DMSO、NMP、DMF、甲醛、甲苯、邻二甲苯、邻二氯苯、二氯甲烷和正己烷), 超声分散 1h 得到浓度均为 0.1mg/mL 的 GQDs 分散液, 静置 1d 后, 通过外观观察排除有沉淀的溶剂。再称取 20mg GQDs 粉末在筛选出的溶剂中配制 0.2mg/mL 分散液, 进一步排除有沉淀的溶剂, 同法逐步配制 1.0 和 2.0mg/mL 的 GQDs 分散液, 筛选出不同分散性能的溶剂。

为了进一步探究溶剂分子结构对 GQDs 分散性能的影响, 将 100mL GQDs 水溶液分别与等体积的 5 种二醇溶剂(乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,5-戊二醇)混合, 旋蒸 1h 去除水分, 然后稀释获得一系列不同浓度(0.30~1.35mg/mL)的 GQDs 分散液。

1.3 GQDs 的表征

将 GQDs 样品稀释 20 倍, 使用 AFM 观察其厚

度分布情况, 通过 TEM 观察其形貌和横向尺寸分布, 通过 XPS 分析其化学成分和结构组成, 并基于 C1s 的 284.6eV 来校准结合能, 取 3 个批次试样采用激光粒度仪进行动态光散射(DLS)测量。

2 结果与讨论

2.1 AFM 分析

根据 AFM 图拟合得到的 GQDs 厚度分布情况见图 1。由图可知, GQDs 厚度为 0.4~1.6nm, 其中有 81% 小于 1nm, 这意味着层数为 1—3 层, 且绝大多数为单原子层^[15,17-18]。

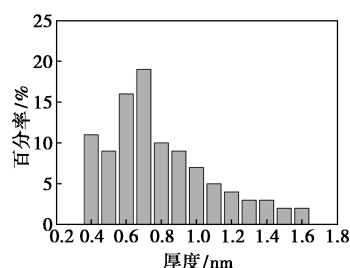


图1 GQDs 的厚度分布情况图

2.2 DLS 和 TEM 分析

DLS 作为纳米材料领域一种检验工业品质量的标准方法, 可快速检测胶体中固相颗粒的尺寸分布。对 GQDs 进行 DLS 测试, 结果见图 2。由图可知, 3 批次 GQDs 的 DLS 测试结果重复性非常好, GQDs 颗粒尺寸分布为 6.5~19.0nm, 平均 11.0nm。但由于 GQDs 水溶液经 DLS 测试得到的是颗粒溶剂化后的结果, 并不能准确反应 GQDs 实际尺寸, 而 TEM 经自然干燥制样, 不含水合层,

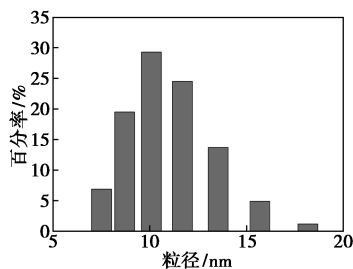


图2 GQDs 的 DLS 测试颗粒粒径分布情况图

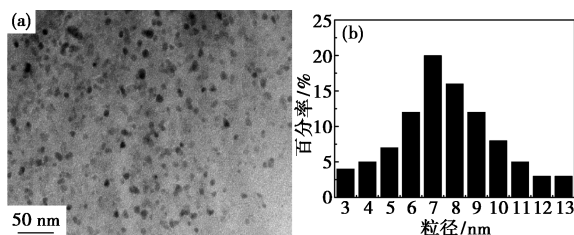


图3 GQDs 的 TEM 图(a)及颗粒尺寸分布情况图(b)

的氧、氮官能团既能提供强吸电子的 O、N 原子,羟基和羧基等又能电离出部分质子。故在乙二醇-GQDs 之间,乙二醇既能做氢键的受体,同时又能做供体,这种错综复杂的强氢键作用使 GQDs 表面所带电荷分布更加均匀;而且氢键供体和受体的数量越多、极性越强,其分散性增加越显著。

为进一步证明质子性强极性溶剂的氢键作用,选取 5 种不同链长的同/异构二醇类溶剂,将 GQDs 分散其中并静置 1 月后得到的分散情况见图 6。由图可知,在不同链长的同构二醇溶剂中,GQDs 在乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,5-戊二醇中的分散浓度分别为 > 1.35 (上组实验中甚至超过 2.0 mg/mL)、 $0.90 \sim 1.00$ 、 $0.50 \sim 0.55$ 和 $0.35 \sim 0.40 \text{ mg/mL}$;此外,GQD 在同素异构的 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇中的分散浓度分别为 > 1.35 和 $0.90 \sim 1.00 \text{ mg/mL}$ 。可见随着溶剂碳链的增长或异构导致 2 个羟基间距增大,羟基上 O 的极性变弱,其与 GQDs 上氧、氮官能团间形成氢键的能力会减弱,而且长链和支链形成的空间位阻增大,最终导致对 GQDs 的分散能力降低。

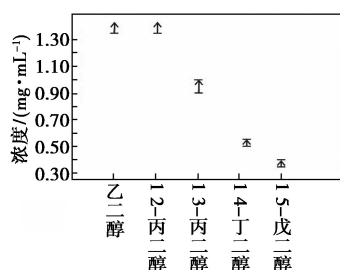


图6 GQDs 在 5 种二醇溶剂中的分散情况示意图

综上所述,GQDs 在溶剂中的分散性取决于溶剂极性和溶剂-GQDs 分子间的氢键作用。非质子性溶剂的极性越强,质子性溶剂的氢键供体和受体的数量越多,越能降低 GQDs 溶胶体系的表面张力和表面能,使溶胶体系稳定性提高,胶体粒子不易团聚析出。

3 结论

批量化 GQDs 商品厚度经表征后证明有 81% 小于 1 nm ,且绝大多数为单原子层,平均片径为 7.0 nm , $(\text{O}+\text{N}):\text{C}$ 原子比为 $2:3$ 。由于 GQDs 尺寸小且表面存在大量氧、氮活性官能团,使其具有超强极性的特点。非质子性溶剂的极性越强,质子性溶剂的氢键供体和受体的数量越多,GQDs 在其中的分散性越好。除水外,在考察的 17 种常见溶剂中,GQDs 在 DMSO 和乙二醇中的分散效果最好。

参考文献

- [1] Paredes J I, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents[J]. *Langmuir*, 2008, 24 (19):10560-10564.
- [2] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1):228-240.
- [3] Goharshadi E K, Akhlagi M, Mahdizadeh S J. Investigation of graphene oxide nanosheets dispersion in water based on solubility parameters: a molecular dynamics simulation study [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(129):106421-106430.
- [4] Mehmood Ahmad R T, Hong S H, Shen T Z, et al. Water-assisted stable dispersal of graphene oxide in non-dispersible solvents and skin formation on the GO dispersion[J]. *Carbon*, 2016, 98(1):188-194.
- [5] Konios D, Stylianakis M M, Stratakis E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 430(1):108-112.
- [6] Liu F, Jang M H, Ha H D, et al. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(27):3657-3662.
- [7] Jang M H, Ha H D, Lee E S, et al. Is the chain of oxidation and reduction process reversible in luminescent graphene quantum dots? [J]. *Small*, 2015, 11(31):3773-3781.
- [8] Li L L, Wu G H, Yang G H, et al. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10):4015-4039.
- [9] Kim S, Hwang S W, Kim M K, et al. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9):8203-8208.
- [10] Wang C, Wu C, Zhou X, et al. Enhancing cell nucleus accumulation and DNA cleavage activity of anti-cancer drug via graphene quantum dots[J]. *Sci Rep*, 2013, 3(10):2852-2859.
- [11] Li X, Rui M, Song J, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(31):4929-4947.
- [12] Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R, et al. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(26):9960-9963.
- [13] Sun H, Wu L, Wei W, et al. Recent advances in graphene quantum dots for sensing[J]. *Mater Today*, 2013, 16(11):433-442.
- [14] Zhu Z, Ma J, Wang Z, et al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells through fast electron extraction: the role of graphene quantum dots[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(10):3760-3763.
- [15] Song X J, Zhou Q Z, Zhang T, et al. Pressure-assisted preparation of graphene oxide quantum dot-incorporated reverse osmosis membranes: antifouling and chlorine resistance potentials[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(43):16896-16905.

(下转第 209 页)