

异原子掺杂石墨烯量子点的制备、性能及应用*

姚秋虹^{1†} 林丽萍^{2†} 赵婷婷¹ 陈曦^{3**}

(1. 厦门华夏学院 厦门 361024; 2. 福建农林大学生命科学学院 福州 350002; 3. 厦门大学化学化工学院化学系 谱学分析与仪器教育部重点实验室 厦门 361005)

摘要 发光石墨烯量子点 (graphene quantum dots, GQDs) 的良好理化性能引起许多领域研究人员的关注, 但其荧光量子产率不高、活性位点相对较少、选择性较差等缺陷限制了它在分析传感领域的应用。异原子掺杂 GQDs 可以在一定程度上解决这些问题。本文介绍了异原子掺杂 GQDs 的制备方法、理化性质和应用情况, 并对异原子掺杂 GQDs 的发展和前景进行分析和展望。

关键词 异原子掺杂石墨烯量子点 制备方法 理化性质 应用

中图分类号: O613. 71; O611. 4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2015)11-1523-08

Advances in Preparation, Physicochemical Properties and Applications of Heteroatom-Doped Graphene Quantum Dots*

Yao QiuHong^{1†} Lin Liping^{2†} Zhao Tingting¹ Chen Xi^{3**}

(1. Xiamen Huaxia University, Xiamen 361024, China; 2. College of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 3. Department of Chemistry, MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Luminescent graphene quantum dots (GQDs) display excellent physicochemical properties, which have ignited tremendous and increasing research interest of researchers from different fields. However, there are still some limitations including low quantum yield, less active sites and unsatisfactory selectivity, which impede their wide applications. As research continues, doping GQDs with heteroatoms has been considered as an effective strategy to address the above problems. In this review, we summarize the preparation methods, physicochemical properties and applications of heteroatom-doped GQDs. There are two kinds of heteroatom-doped GQDs including single-doped GQDs (B, N, S, F, Cl, et al.) and co-doped GQDs (B, N or N, P or N, S co-doping). The introduced heteroatoms changed the charge density and charge distribution of the GQDs, resulting in the enhancement of fluorescence quantum dots, more active sites and the appearances of new physicochemical properties including electrocatalytic activity and intrinsic peroxidase-like catalytic activity. We also give a perspective on the subsequent development and promising applications of heteroatom-doped GQDs.

Key words heteroatom-doped graphene quantum dots; preparation methods; physicochemical properties; applications

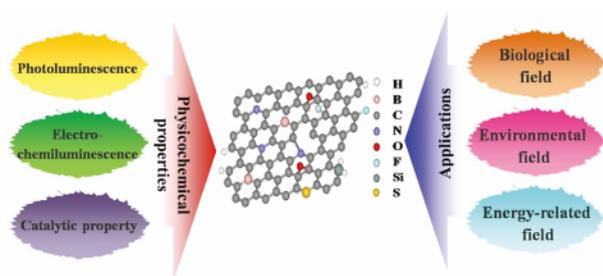
收稿: 2015年5月, 收修改稿: 2015年7月, 网络出版: 2015年11月3日(特约)

* 国家自然科学基金项目(No. 21375112)和厦门市科技局高校创新项目(No. 3502Z20143025)资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21375112) and the Program of Science and Technology of Xiamen for University Innovation (No. 3502Z20143025).

† These authors contributed equally to this work.

** Corresponding author e-mail: xichen@xmu.edu.cn



Contents

- 1 Introduction
- 2 Preparation methods
 - 2.1 Preparation of single-doped graphene quantum dots
 - 2.2 Preparation of co-doped graphene quantum dots
- 3 Physicochemical properties of heteroatom-doped graphene quantum dots
 - 3.1 Photoluminescence
 - 3.2 Electrochemiluminescence
 - 3.3 Catalytic property
- 4 Applications
 - 4.1 Applications in biological field
 - 4.2 Applications in environmental field
 - 4.3 Applications in energy-related field
- 5 Conclusion and prospect

1 引言

作为发光碳纳米材料的新秀,发光石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)是指尺寸小于100 nm且厚度小于10层的石墨烯薄层^[1]。与发光碳点类似,GQDs具有良好的水溶性、生物相容性、化学惰性、光稳定性和发光性能可调等特点,GQDs将成为传统半导体量子点和有机染料在生命科学领域中潜在的替代物。同时,内部的石墨烯结构使GQDs具有比表面积大、可以通过 π - π 共轭键连其他物质等性能。这些性能使GQDs在材料、环境、生命科学等众多领域有着诱人的应用前景。但不足的是,目前所合成出的GQDs存在着荧光量子产率不高、活性位点相对较少、选择性较差等问题,这些缺陷严重限制了GQDs的广泛应用^[2-4]。近年来,研究者借鉴石墨烯的研究方法,发现GQDs内部的石墨烯结构经化学掺杂异原子后,整个共轭平面的电荷密度和带宽能隙会得到有效调节,从而改变电子的流动密度和跃迁方式,进而实现对其理化性能(荧光量子产率、光学性质、反应活性、催化性能等)的调整并拓展了GQDs的应用范围^[5,6]。本文将对

目前已有的异原子掺杂GQDs的发展现状(制备方法、理化性质和应用情况)进行综述。

2 制备方法

异原子掺杂GQDs的制备方法可分为自上而下法和自下而上法。其中自上而下法是通过化学手段将大块状的异原子掺杂石墨烯基材料切割成异原子掺杂的GQDs;自下而上法则是以含有相关异原子的小分子和碳水化合物为原料,经自组装、聚合、脱水、碳化等过程制得异原子掺杂的GQDs。自下而上法因原料来源较广、操作简单、易于批量生产、产物水溶性好等特点而被广泛采用。目前对GQDs的掺杂有B、N、S等单种异原子的掺杂,也有B与N、N与S、N与P等两种异原子同时掺杂的方式。本综述按照掺杂的异原子种类来介绍异原子掺杂GQDs的制备情况。

2.1 单原子掺杂

2.1.1 B原子掺杂GQDs(boron-doped graphene quantum dots, B-GQDs)

相对于C原子而言,B原子的原子半径与C原子相近,较易嵌入到石墨烯结构中。B原子比C原子外层少一个电子,表现出一定的缺电子性。因此,B-GQDs的性质引起了人们的关注。Qiu等^[7]将 B_2O_3 和石墨烯片层在1100 °C反应4 h后,经NaOH调节pH再在60 °C旋干得到掺B石墨烯。之后用40% HNO_3 处理掺B石墨烯24 h,经过滤、洗涤、调节pH后,60 °C旋干得到掺B氧化石墨烯。再将掺B氧化石墨烯置于氩气氛围内300 °C反应2 h后,经混酸在超声条件17 h、过滤、调节pH值至8,在200 °C反应11.5 h后经过滤、透析得到发射蓝色荧光的B-GQDs。该方法得到的产物粒径分布均一,大小为2~4 nm,厚度为0.5~0.8 nm,为单层石墨烯。但是该方法过程相对复杂,后处理麻烦。相比之下,Fan等^[8]采用的电化学剥离法则相对简单和方便。他们以铂片为对电极,以石墨棒为工作电极,以硼砂溶液为电解液,电解2 h后产物经过滤、透析得到了发射绿光的B-GQDs。该产物粒径为3~7 nm,厚度低于1 nm,也是单层石墨烯。而且由于 B^{3+} 掺杂到GQDs上的 sp^2 团簇结构中缩短了 B^{3+} 到 sp^2 团簇之间有效能级跃迁的距离,提高了电荷复合的效率,所得到的B-GQDs的荧光量子产率(quantum yield, QY)明显提高。Dey等^[9]则是先用电弧放射法合成了B掺杂的石墨烯,再经过氧化、还原得到还原型掺B氧化石墨烯,最后经强酸处理得到了掺B-GQDs。但是

该方法所用的仪器较为昂贵,不适合大量制备。

2.1.2 Si 原子掺杂 GQDs (silicon-doped graphene quantum dots, Si-GQDs)

Si 和 C 同属 IV 主族,也可形成 sp^3 杂化, Si 原子的掺杂也能在一定程度上影响 GQDs 的电荷和结构性质。Feng 等^[10]首次报道了以 $SiCl_4$ 和对苯二酚为原料在 200 °C 条件下反应 2 h,经旋蒸和透析,得到发射蓝色荧光的 Si-GQDs。产物粒径为 7 ± 2 nm,厚度为 4.0~6.0 nm, QY 达到了 19.2%。

2.1.3 N 原子掺杂 GQDs (nitrogen-doped graphene quantum dots, N-GQDs)

N 原子的电负性(3.04)比 C 原子(2.55)大,有利于共轭体系的极化,从而影响产物的电学、磁性和光学性质。如 N 原子的电子会将能量转移至石墨烯结构 sp^2 团簇的 π^* 态上,使电子从 π^* 态跃迁回 π 态时释放出更多的能量,辐射跃迁的增多提高了荧光量子产率,导致荧光强度的提高。N-GQDs 是目前研究最多的 GQDs 异原子掺杂形式,并报道了多种合成方法(图 1)。N-GQDs 的制备,主要有以柠檬酸碳源,水热法处理双氰胺^[11,12]、氨水^[13]、胍^[14]和三羟甲基氨基甲烷^[15]、水热法处理氨水、 H_2O_2 和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)^[16,17]或直接处理氨水和 GO^[5,18]、微波处理葡萄糖和氨气^[19]、酸氧化处理事先制备好的掺 N 碳纳米管^[20]、掺 N 石墨烯^[21]和掺 N 三维石墨烯^[22]、在四丁基高氯酸的乙腈溶液中电化学法氧化石墨烯薄膜^[23]、在二甲基甲酰胺中溶剂热法处理 GO^[24]、 HNO_3 蒸气氧化碳化后的金属框架材料 ZIF-8^[25]、水热法处理乙烯乙二醇和甘氨酸^[26]以及溶液化学法处理有机小分子^[27]等。这些方法得到的产物粒径均一、大小在 5 nm 以内,多数厚度仅为单层或双层石墨烯片层,而且它们的 QY 都相对较高,在 10%~60% 间不等。此外, Sun 等^[28]研究发现同一碳源,不同氮源、合成温度、合成时间条件下经水热反应得到的 N-GQDs 组成成分不同, QY 也不尽相同。并根据所得到的实验结果探讨了 N-GQDs 的形成机理。

2.1.4 S 原子掺杂 GQDs (sulfur-doped graphene quantum dots, S-GQDs)

S 原子的电负性(2.58)与 C 原子(2.55)相近,但是 S 原子的半径比 C 原子的大,因此 S 原子的掺杂并不会引起太大的电荷转移,而且掺杂难度高于 B、N 的掺杂。Li 等^[29]在 0.1 M 的 *p*-甲苯磺酸钠溶液中,以 Pt 片为对电极,石墨棒为工作电极,经电化学反应 3 h、过滤、透析得到 S-GQDs。产物的平均粒

化学进展, 2015, 27(11): 1523~1530

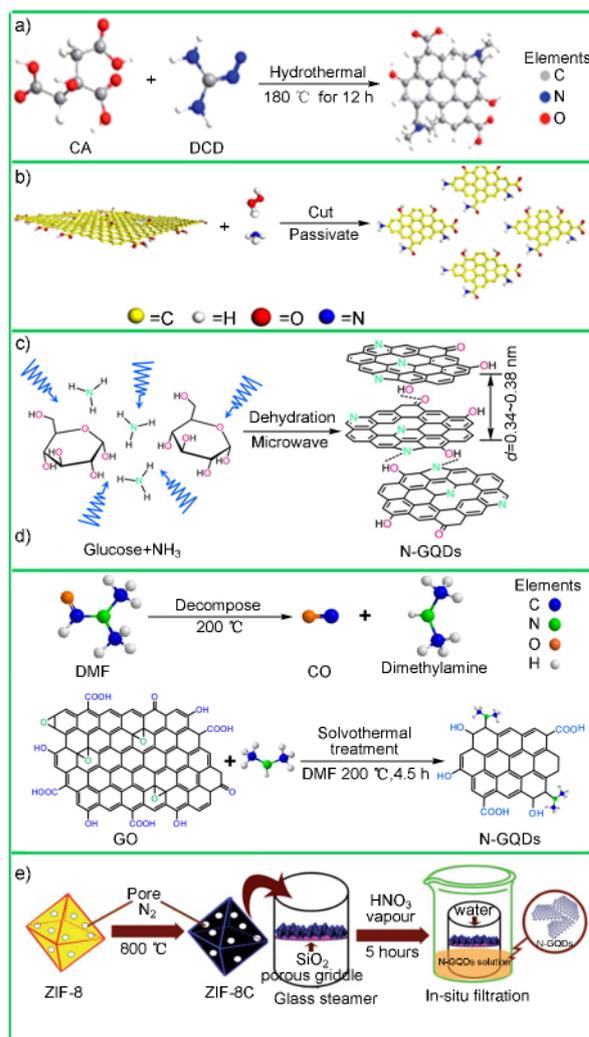


图 1 制备 N-GQDs 的过程: a) 水热处理柠檬酸和双氰胺^[12]; b) 水热处理 GO、氨水和 H_2O_2 ^[17]; c) 微波处理葡萄糖和氨气^[19]; d) 在二甲基甲酰胺中溶剂热法处理 GO^[24]; e) HNO_3 蒸气氧化碳化后的金属框架材料 ZIF-8^[25]

Fig. 1 Scheme of the preparation of N-GQDs via different methods: a) hydrothermal treatment of citric acid and dicyandiamide^[12]; b) hydrothermal treatment of GO, ammonium hydroxide and H_2O_2 ^[17]; c) microwave processing of glucose and NH_3 ^[19]; d) solvothermal treatment of dimethylformamide and GO^[24]; e) oxidation of carbonized ZIF-8 by HNO_3 ^[25]

径和厚度分别为 3 nm 和 0.7 nm, QY 为 10.6%。与 Li 的方法不同, Yang 等^[30]将果糖、硫酸在 170 °C 条件下反应 4 h 后得到了 S-GQDs, 其平均粒径和厚度分别为 5.2 nm 和 4.5 nm。

2.1.5 Se 原子掺杂 GQDs (selenium doped graphene quantum dots, Se-GQDs)

除了非金属原子的掺杂外, Ding 等^[31]首次报道了金属原子掺杂 GQDs 的合成, 并研究了它们的光学性质和分析应用。实验中他们将 NaHSe 加到事先由 H₂SO₄、HNO₃ 和 NaClO₃ 处理得到的氧化石墨烯量子点中, 在 250 °C 反应 24 h、过滤、透析得到了发射黄色荧光的 Se-GQDs。该产物的粒径为 1 ~ 5 nm, 厚度为 1 ~ 3 层石墨烯层, 荧光量子产率达到了 0.29。

2.1.6 F 原子掺杂 GQDs (fluorinated graphene quantum dots, F-GQDs)

F 原子(4.0)具有比 C 原子(2.5)大的电负性, F 原子的掺杂会改变石墨烯最低空轨道和最高占有轨道之间的能带宽, 从而降低了在导带上电荷密度。目前所得到的 F-GQDs 是由掺 F 石墨烯经过强酸或者微波处理后得到的^[32-34]。如 Tang 等^[33]先以还原型 GO 和 XeF₂ 为原料在 200 °C 条件下反应 24 h, 得到的产物经混酸在超声条件下处理 30 h、过滤、调节 pH 值至 8, 再在反应釜中 200 °C 反应 10 h 后透析得到了 F-GQDs。

2.1.6 Cl 原子掺杂 GQDs (chlorine doped graphene quantum dots, Cl-GQDs)

对于 GQDs 而言, 边缘结构和表面价键对其电学和光学性质有重要影响。人们认为 Cl 原子的掺杂能增加一定的能带, 进而改变 GQDs 的理化性能, 因此制备了 Cl-GQDs。Tang 等^[35]先将脱脂棉在 1000 °C 煅烧 30 min 得到了碳纤维, 再将碳纤维溶于 N-甲基吡咯烷酮中超声 10 h 后, 离心取上清液, 与 HCl 在 180 °C 回流 5 h 得到了 Cl-GQDs, 该产物可以溶于水 and 有机溶剂。而 Yang 等^[36]则是在 170 °C 条件下以果糖、盐酸为原料合成了 Cl-GQDs。

2.2 双原子掺杂

除了单原子掺杂外, 也有双原子掺杂 GQDs 的报道, 主要是 B、N 双掺 GQDs (B, N co-doped GQDs, B, N-GQDs)、N、P 双掺 GQDs (N, P co-doped GQDs, N, P-GQDs) 以及 N、S 双掺 GQDs (N, S co-doped GQDs, N, S-GQDs)。如 Tour 等^[37]使用氧化石墨烯合成了 GQDs, 之后在固体硼酸、氩气/氨气气氛内 1000 °C 反应 30 min 得到了 B, N-GQDs。Chen 等^[38]以三磷酸腺苷为原料 90 °C 碳化 1 h 后, 用硝酸处理得到了发射绿色荧光的 N, P-GQDs, 该量子点的荧光量子产率为 27.5%, 经 NaBH₄ 还原后, 荧光量子产率提高到 54%, 并伴随着发射波长的蓝移。另外, 通过水热处理柠檬酸与硫脲的混合物, 经过过滤、透析得到了 N, S-GQDs, 产物粒径在 5 nm 之内,

QY 都较高, 最高达到了 71%^[39]。

3 异原子掺杂 GQDs 的理化性质

3.1 光致发光

与 GQDs 类似, 多数异原子掺杂后的 GQDs 在 230 nm 处都有一个紫外吸收峰^[12, 17, 24], 并延伸至可见光区(图 2a), 该峰归属于苯环上 sp² 杂化的 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。目前已有的异原子掺杂 GQDs 多数发射蓝光^[10-12, 15, 18, 23, 26], 也有部分发射绿光^[7, 17, 24, 29, 38]、黄绿色荧光^[25]、卡其色荧光^[16]和紫光^[31]。多数异原子掺杂 GQDs 的发射波长会随着激发波长的红移而红移, 并伴随着荧光强度的降低^[17, 23](图 2b), 也有部分异原子掺杂 GQDs 的发射波长不随着激发波长的改变而改变^[15](图 2c)。此外, 部分异原子掺杂 GQDs 的发射强度在酸性条件下会随着 pH 值的增大而增大, 在碱性条件下有些 GQDs 荧光强度基本保持不变^[11, 15](图 2d), 也有些反而会下降^[26](图 2e), 这与制备的原料和方

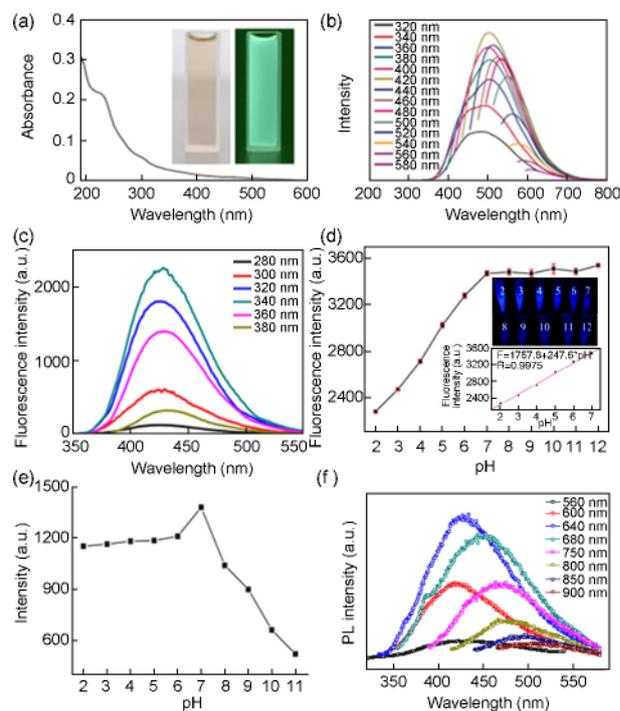


图 2 N-GQDs 的 a) 紫外吸收光谱^[17]; b, c) 不同激发波长下的荧光光谱^[15, 17]; d, e) 不同 pH 条件下的荧光强度^[15, 26]; f) 不同激发波长下的上转换发光光谱^[21]

Fig. 2 a) UV-Vis absorption spectrum^[17] and b, c) fluorescence spectra of N-GQDs at different excitation wavelengths^[15, 17]; d, e) fluorescence intensity of N-GQDs in different pH solutions^[15, 26]; f) upconverted fluorescence spectra of N-GQDs at different excitation wavelengths^[21]

法有关。此外, Li 等^[21]发现当激发波长从 560 nm 移动到 900 nm 时, N-GQDs 的荧光发射峰从 415 nm 移动到了 516 nm(图 2f)。他们推测该上转换性质主要是由反 Stokes 发光引起的, 即当大量低能级的光子激发 π 轨道上的电子, π 电子在高能级的最低空轨道和低能级的最高占有轨道间跃迁, 当电子回到 σ 轨道时产生了上转换发光。

3.2 电致化学发光 (electrochemiluminescence, ECL)

除了光致发光外, Wang 等^[41]发现 N-GQDs 还有电致化学发光性质。当激发波长为 345 nm 时, N-GQDs 的电致化学发光发射峰出现在了 442 nm, 比光致发光的发射峰红移了 24 nm, 这主要是由 N-GQDs 的表面缺陷和表面钝化形态引起的。该性质为拓展 N-GQDs 的应用领域提供了可行性。

3.3 催化性质

GQDs 具有表面积大、电子传输能力强且稳定性好, 是一种良好的催化剂。研究发现经过掺杂后 GQDs 具有很好的电催化性能。Qu 等^[23]发现 N-GQDs 与石墨烯的复合物在 O_2 饱和后的 KOH 溶液中呈现一个很好的阴极峰, 其氧化还原反应的起始电位(-0.16 V)和还原电位(-0.27 V)与传统的 Pt/C 催化剂相接近, 说明该复合物对氧化还原反应有电催化作用。而且其催化作用不受溶液中甲醇的干扰, 具有很好的选择性。Li 等^[27]和 Wu 等^[42]也相继报道了 N-GQDs 对氧化还原反应的电催化性质。随后 Tour 等^[37]发现了 B, N-GQDs 的电催化活性比传统的 Pt/C 还要高。除了电催化性能外, 异原子掺杂 GQDs 还具有光催化活性, 可催化水的分解^[43], 且与 TiO_2 复合后, 其光催化活性比 TiO_2 和 GQDs 都高^[39]。此外, Chen 等^[22]还发现 N-GQDs 具有类酶催化性能, 该性能与过氧化物辣根酶类似受 pH、温度和 H_2O_2 的影响, 但在同等实验条件下 N-GQDs 的催化活性比过氧化物辣根酶更好。

4 应用

4.1 生物分析领域的应用

由于异原子掺杂 GQDs 具有良好的光学性能、水溶性和生物相容性, 因此它们也常用于生物分析领域^[8, 12, 17, 18, 24, 32, 38, 44]。其中多数的工作是通过细胞成像来考察异原子掺杂 GQDs 的生物毒性。如 Rong 等^[18]将 N-GQDs 用于海拉细胞的培养以考察其生物毒性。研究结果发现该 N-GQDs 可以很好的进入海拉细胞的细胞质中, 且在 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ N-

GQDs 溶液中孵育 72 h 后, 细胞的存活率仍可达到 80% 以上(图 3), 表现出良好的生物相容性, 有望用作生物成像探针。Gong 等^[24]发现由 GO 和二甲基甲酰胺合成的 N-GQDs 具有双光子吸收, 可实现对细胞 1800 μm 深层组织的成像, 这一研究结果为其用于深层组织的医疗应用提供了可行性。此外, Wang 等^[44]考察了 N-GQDs 在秀丽隐杆线虫传代过程中的安全性, 结果发现 N-GQDs 对线虫没有杀伤力, 也不会减少其寿命和改变其靶细胞的功能。这些研究结果展示了异原子掺杂 GQDs 在生物分析领域广泛的应用前景。

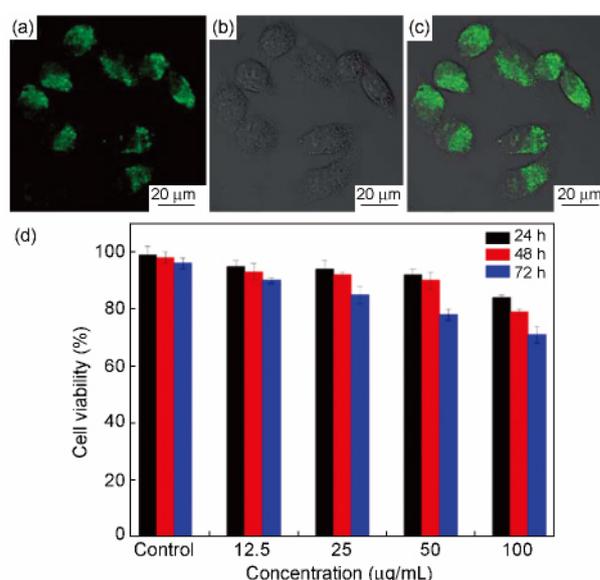


图 3 a) 在 N-GQDs 中孵育 2 h 后的 HeLa 细胞的共聚焦荧光成像; b) 明场下的细胞; c) (a) 和 (b) 的复合图; d) 在不同浓度 N-GQDs 下孵育 24、48 和 72 h 后 HeLa 细胞毒性的考察^[18]

Fig. 3 a) Confocal fluorescence microphotograph of HeLa cells incubated with N-GQDs for 2 h; b) bright-field microphotographs of cells; c) an overlay image of (a) and (b); d) cytotoxicity evaluations test of HeLa cells with different concentrations of N-GQDs after 24 h, 48 h and 72 h incubation^[18]

此外, 基于异原子掺杂 GQDs 的荧光信号对目标分析物之间的不同响应, 已有将异原子掺杂 GQDs 用于生物小分子(葡萄糖、谷胱甘肽等)检测的报道。如 Qiu 等^[7]发现葡萄糖的存在会使 B-GQDs 发生聚沉并伴随着荧光的增强, 据此实现了对葡萄糖的检测(图 4a)。Ding 等^[31]发现羟基自由基可将 Se-GQDs 上的 C-Se 氧化成 Se-Se, 从而使得 Se-GQDs 发生猝灭, 此时若继续加入具有还原性的

谷胱甘肽,可以使荧光恢复,据此实现了对羟基自由基和谷胱甘肽的检测(图4b)。Chen等^[22]利用N-GQDs的类酶催化性质催化 H_2O_2 氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺得到蓝色的产物在652 nm处有一个明显的紫外吸收峰,并协同葡萄糖氧化酶的作用,实现对 H_2O_2 和葡萄糖的比色检测。另外,Chen等^[45]将金纳米颗粒长在N-GQDs表面,利用其良好的导电效果,实现了对生物样品中 H_2O_2 的灵敏检测。

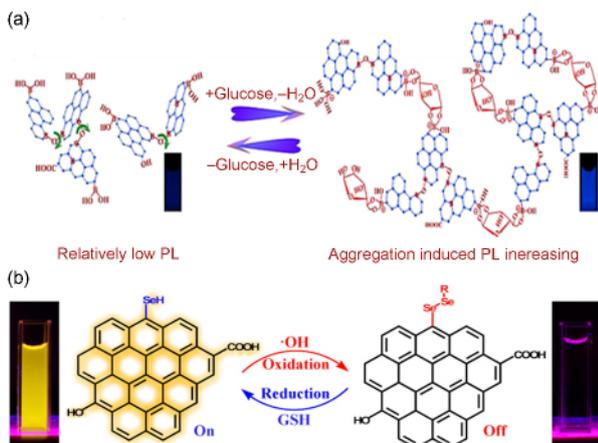


图4 a) 基于B-GQDs聚沉荧光增强法测定葡萄糖的机理图^[7]; b) Se-GQDs测定 $\cdot OH$ 和谷胱甘肽的机理图^[31]

Fig. 4 a) Proposed “aggregation-induced photoluminescence increasing” mechanism for the glucose-specific sensing by BGQDs^[7]; b) schematic diagram of Se-GQDs for $\cdot OH$ and glutathione detection^[31]

4.2 环境分析领域的应用

4.2.1 重金属离子的检测

一直以来,重金属离子对环境水体和人类健康的危害和防治备受关注。目前多数的重金属离子检测是基于它们对异原子掺杂GQDs荧光的猝灭作用实现的,包括 Hg^{2+} ^[12,20]、 Fe^{3+} ^[14,25,26,29,46]和 $Cr(VI)$ ^[13]的检测。如Li等^[29]发现 Fe^{3+} 与S-GQDs间的相互作用及二者间的电荷转移,使得S-GQDs的荧光发生猝灭,其荧光强度变化值与 $0 \sim 0.7 \mu M$ 的 Fe^{3+} 呈线性关系,检测限达4.2 nM(图5a)。同时还可直接用于血清中 Fe^{3+} 的检测,在临床诊断中具有一定的意义。Huang等^[13]发现由柠檬酸和氨水合成的N-GQDs表面的反应活性增强,可将 $Cr(VI)$ 还原成 $Cr(III)$,进而实现对 $Cr(VI)$ 高选择性和高灵敏的检测,检出限达到了40 nM(图5b)。与上述报道不同的是,Fan等^[8]发现随着 Al^{3+} 用量的逐渐增加,B-GQDs的荧光强度逐渐增强,据此实现了对 Al^{3+} 高选择性、高灵敏度的检测,检出限达3.64

μM ,满足世界卫生组织对饮用水中 Al^{3+} 的检测标准($7.41 \mu M$)。

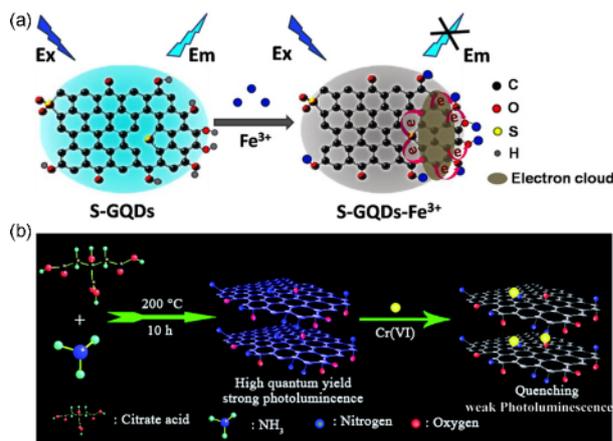


图5 a) S-GQDs测定 Fe^{3+} 机理图^[29]; b) N-GQDs测定 $Cr(VI)$ 机理图^[13]

Fig. 5 Schematic diagrams of fluorescent a) S-GQDs for Fe^{3+} sensing^[29] and b) N-GQDs for $Cr(VI)$ sensing^[13]

4.2.2 环境污染小分子的检测

除了对重金属离子有响应外,异原子掺杂GQDs的比表面积大、导电性能好、反应活性增大,使它对某些小分子量的环境污染物(三聚氰胺^[10]、2,4,6-三硝基苯酚(2,4,6-trinitrophenol, TNP)^[15]、五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)^[42])也有一定的响应。Chen等^[15]发现了TNP与N-GQDs相互作用形成无荧光化合物,降低N-GQDs的荧光强度,从而实现了对TNP的检测(图6a)。此外,Wang等^[41]发现N-GQDs具有一定的ECL信号,当N-GQDs与GO复合时,ECL信号增强。以 $S_2O_8^{2-}$ 为共反应剂,在最佳实验条件下,当溶液中含有PCP时,体系的ECL强度降低(图6b)。这可能是因为 $NGQDs^{\cdot-}$ 与 $SO_4^{\cdot-}$ 自由基之间的电荷转移湮灭形成了激发态 $N-GQDs^*$,当PCP存在时,它会吸附到N-GQDs与GO的复合物表面,并被氧化成四氯对苯醌,减少了 $N-GQDs^*$ 的形成,从而使得体系ECL信号猝灭。体系的ECL信号变化与PCP在 $0.1 \sim 10 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内呈线性关系,检测限达到了 $0.03 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4.3 能源设备相关领域的应用

4.3.1 催化剂

由于异原子掺杂GQDs所具有的大比表面积、良好的导电性,其表现出来的催化性质,拓展了它们的应用领域。如Yeh等^[43]在可见光照射下将N-GQDs作为光催化剂用于水的分解。Jiang等^[47]将N-GQDs用作载有Ag纳米颗粒的多孔石墨状 C_3N_4

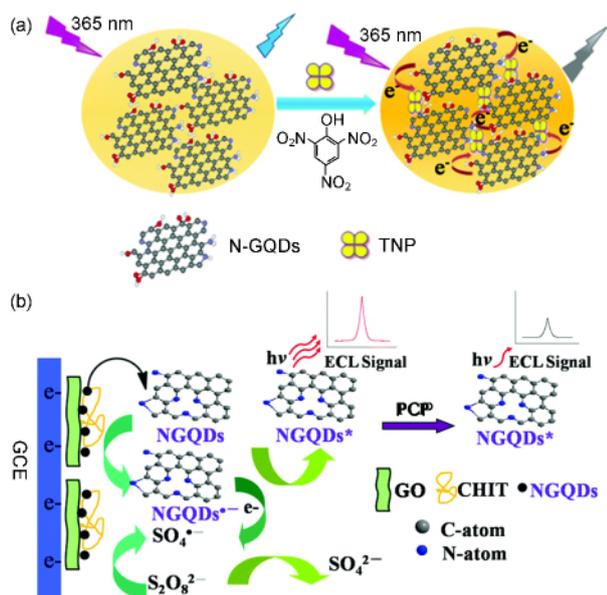


图6 a) N-GQDs 用于测定 TNP 的机理图^[15]; b) 在 $S_2O_8^{2-}$ 溶液中 N-GQDs-GO/GCE 的 ECL 测定 PCP 机理图^[41]

Fig. 6 a) Schematic diagram of N-GQDs for TNP analysis^[15]; b) schematic showing the ECL detection of PCP with N-GQDs-GO/GCE in an $S_2O_8^{2-}$ solution^[41]

制备过程的光催化剂和还原剂,促使 Ag 纳米颗粒的形成。同时, Sun 等^[39]也报道了 N,S-GQDs 复合 TiO_2 后光催化效果比单纯的 P25 TiO_2 提高了 10 倍(图 7a)。除了将异原子掺杂 GQDs 用作光催化剂外,也相继有 N-GQDs 作为免金属电催化剂的研究报道^[23, 27, 37, 42, 48]展现了它们应用于燃料电池中的潜能。如 Li 等^[27]发现 N 原子的掺杂对 N-GQDs 电催化氧化还原反应具有重要作用,该催化作用还取决于 N-GQDs 的粒径。当 N-GQDs 涂抹在玻碳圆盘电极上,其在 O_2 饱和的 0.1 M KOH 溶液中于 -0.3 V 处出现了还原峰,而在 N_2 饱和的 0.1 M KOH 溶液中则没有,说明 O_2 在 N-GQDs 涂抹的玻碳圆盘电极上被还原了(图 7b)。线性扫描伏安曲线显示 N-GQDs 对氧化还原反应具有电催化作用,且该作用受 N-GQDs 的粒径影响(图 7c)。

4.3.2 光电设备

Tang 等^[35]以镀有铟锡氧化物膜玻璃板为基质,以 P3HT、P3HT:GQDs 和 P3HT:Cl-GQDs 氯苯溶液为光伏器件的活动层,当偏压为 1.5 V 时其光电流急剧增加,表明 Cl 原子的掺杂提高了 GQDs 的光吸收。而且光电流随着光子能的增大而增大,在光子能越大,光活性物质吸收越多,表明 Cl-GQDs 在该

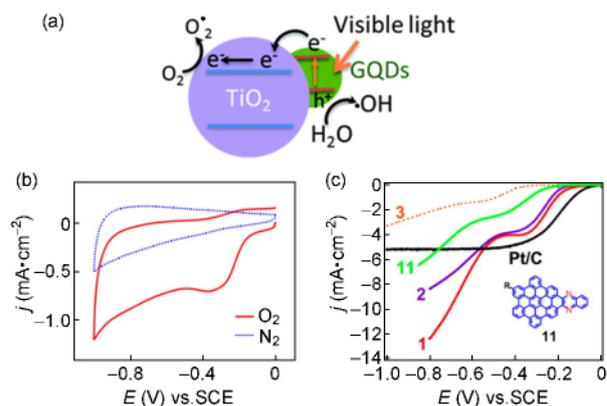


图7 a) 可见光下 N,S-GQDs/ TiO_2 可能的催化机理^[39]; b) N-GQDs 涂抹的玻碳圆盘电极在 N_2 和 O_2 饱和的 0.1 M KOH 溶液中的循环伏安曲线^[27]; c) 不同粒径大小 N-GQDs 涂抹的玻碳圆盘电极在 O_2 饱和的 0.1 M KOH 溶液中的线性扫描伏安曲线^[27]

Fig. 7 a) The possible photocatalyst mechanism of under visible light^[39]; b) CV curves of N-GQDs on a glassy-carbon RDE in a N_2 - and an O_2 -saturated 0.1 M KOH solution^[27]; c) LSV curves for 1-3, 11 and Pt/C on a RDE in an O_2 -saturated 0.1 M KOH solution^[27]

高效光伏设备中扮演重要角色。Lau 等^[19]以葡萄糖和氨水反应得到的 N-GQDs 具有一个大的共轭体系和较多的离域 π 电子,其发射波长覆盖紫外可见至近红外光区,且在 365 ~ 980 nm 范围内有光响应,有望用于光电设备如光探测器、太阳能电池、发光设备等。

5 结论与展望

综上所述,异原子掺杂 GQDs 在一定程度上很好地改善了 GQDs 的理化性质(荧光量子产率得到提高、具有催化性能、活性位点增多)。但是异原子掺杂 GQDs 的研究仍存有一些问题有待解决。首先,目前的制备方法中自上而下法的操作比较复杂、后处理麻烦,而自上而下法的产率并不高效,在制备方法上有待进一步的改善。其次,目前异原子掺杂 GQDs 的研究主要是 N-GQDs,其他异原子掺杂的研究虽有涉及,但相对较少,特别是金属原子的掺杂。而且,对于不同制备方法合成同一种异原子掺杂 GQDs 之间的差异没有系统的研究,异原子的影响机制没有明确的解释。最后,异原子掺杂 GQDs 的应用尚处初步阶段,新的活性位点有待于更好的利用,以拓展其应用领域。相信随着研究工作的深入,异原子掺杂 GQDs 会得到更好的发展。

参考文献

- [1] Zhang Z, Zhang J, Chen N, Qu L. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5 (10): 8869.
- [2] Zhu S J, Tang S J, Zhang J H, Yang B. *Chem. Commun.*, 2012, 48 (38): 4527.
- [3] Li L, Rong M, Luo F, Chen D, Wang Y, Chen X. *Trends Anal. Chem.*, 2014, 54: 83.
- [4] Zhou X J, Guo S W, Zhang J Y. *Chem. Phys. Chem.*, 2013, 14 (12): 2627.
- [5] Dai Y, Long H, Wang X, Wang Y, Gu Q, Jiang W, Wang Y, Li C, Zeng T H, Sun Y, Zeng J. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2014, 31 (5): 597.
- [6] Wang X, Sun G, Routh P, Kim D H, Huang W, Chen P. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43 (20): 7067.
- [7] Zhang L, Zhang Z Y, Liang R P, Li Y H, Qiu J D. *Anal. Chem.*, 2014, 86 (9): 4423.
- [8] Fan Z T, Li Y C, Li X H, Fan L Z, Zhou S X, Fang D C, Yang S H. *Carbon*, 2014, 70: 149.
- [9] Dey S, Govindaraj A, Biswas K, Rao C N R. *Chem. Phys. Lett.*, 2014, 595/596: 203.
- [10] Qian Z S, Shan X Y, Chai L J, Ma J J, Chen J R, Feng H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (9): 6797.
- [11] Wu Z L, Gao M X, Wang T T, Wan X Y, Zheng L L, Huang C Z. *Nanoscale*, 2014, 6 (7): 3868.
- [12] Ju J, Zhang R, He S, Chen W. *RSC Adv.*, 2014, 4 (94): 52583.
- [13] Cai F, Liu X, Liu S, Liu H, Huang Y. *RSC Adv.*, 2014, 4 (94): 52016.
- [14] Ju J, Chen W. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 58: 219.
- [15] Lin L P, Rong M C, Lu S S, Song X H, Zhong Y X, Yan J W, Wang Y R, Chen X. *Nanoscale*, 2015, 7 (5): 1872.
- [16] Zhu X, Zuo X, Hu R, Xiao X, Liang Y, Nan J. *Mater. Chem. Phys.*, 2014, 147 (3): 963.
- [17] Jiang F, Chen D, Li R, Wang Y, Zhang G, Li S, Zheng J, Huang N, Gu Y, Shu C. *Nanoscale*, 2013, 5 (3): 1137.
- [18] Hu C F, Liu Y L, Yang Y H, Cui J H, Huang Z R, Wang Y L, Yang L F, Wang H B, Xiao Y, Rong J H. *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1 (1): 39.
- [19] Tang L B, Ji R B, Li X M, Bai G X, Liu C P, Hao J H, Lin J Y, Jiang H X, Teng K S, Yang Z B, Lau S P. *ACS Nano*, 2014, 8 (6): 6312.
- [20] Qian Z S, Zhou J, Chen J R, Wang C, Chen C C, Feng H. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21 (44): 17635.
- [21] Li M, Wu W B, Ren W C, Cheng H M, Tang N J, Zhong W, Du Y W. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101 (10): 103107.
- [22] Lin L P, Song X H, Chen Y Y, Rong M C, Zhao T T, Wang Y R, Jiang Y Q, Chen X. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 869: 89.
- [23] Li Y, Zhao Y, Cheng H H, Hu Y, Shi G Q, Dai L M, Qu L T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (1): 15.
- [24] Liu Q, Guo B, Rao Z, Zhang B, Gong J R. *Nano Lett.*, 2013, 13 (6): 2436.
- [25] Xu H, Zhou S, Xiao L, Wang H, Li S, Yuan Q. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3 (2): 291.
- [26] Li L, Li L, Wang C, Liu K, Zhu R, Qiang H, Lin Y. *Microchim. Acta*, 2014, 182 (3/4): 763.
- [27] Li Q Q, Zhang S, Dai L M, Li L S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (46): 18932.
- [28] Qu D, Zheng M, Zhang L G, Zhao H F, Xie Z G, Jing X B, Haddad R E, Fan H Y, Sun Z C. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 5294.
- [29] Li S H, Li Y C, Cao J, Zhu J, Fan L Z, Li X H. *Anal. Chem.*, 2014, 86 (20): 10201.
- [30] Li X, Lau S P, Tang L, Ji R, Yang P. *Nanoscale*, 2014, 6 (10): 5323.
- [31] Yang S, Sun J, He P, Deng X, Wang Z, Hu C, Ding G, Xie X. *Chem. Mater.*, 2015, 27 (6): 2004.
- [32] Sun H J, Ji H W, Ju E G, Guan Y J, Ren J S, Qu X G. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21 (9): 3791.
- [33] Feng Q, Cao Q Q, Li M, Liu F C, Tang N J, Du Y W. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102 (1): 013111.
- [34] Gong P, Yang Z, Hong W, Wang Z, Hou K, Wang J, Yang S. *Carbon*, 2015, 83: 152.
- [35] Zhao J H, Tang L B, Xiang J Z, Ji R B, Yuan J, Zhao J, Yu R Y, Tai Y J, Song L Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105 (11): 111116.
- [36] Li X M, Lau S P, Tang L B, Ji R B, Yang P Z. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1 (44): 7308.
- [37] Fei H L, Ye R Q, Ye G L, Gong Y J, Peng Z W, Fan X J, Samuel E L, Ajayan P M, Tour J M. *ACS Nano*, 2014, 8 (10): 10837.
- [38] Ananthanarayanan A, Wang Y, Routh P, Sk M A, Than A, Lin M, Zhang J, Chen J, Sun H, Chen P. *Nanoscale*, 2015, 17 (7): 8159.
- [39] Qu D, Zheng M, Du P, Zhou Y, Zhang L G, Li D, Tan H Q, Zhao Z, Xie Z G, Sun Z C. *Nanoscale*, 2013, 5 (24): 12272.
- [40] Zhang B, Gao H, Li X. *New J. Chem.*, 2014, 38 (9): 4615.
- [41] Du X J, Jiang D, Liu Q, Zhu G B, Mao H P, Wang K. *Analyst*, 2015, 140 (4): 1253.
- [42] Liu Y, Wu P Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5 (8): 3362.
- [43] Yeh T F, Teng C Y, Chen S J, Teng H. *Adv. Mater.*, 2014, 26 (20): 3297.
- [44] Zhao Y, Liu Q, Shakoor S, Gong J R, Wang D. *Toxicol. Res.*, 2015, 4 (2): 270.
- [45] Chen W, Ju J. *Anal. Chem.*, 2015, 87 (3): 1903.
- [46] Tam T V, Trung N B, Kim H R, Chung J S, Choi W M. *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 2014, 202: 568.
- [47] Jiang D, Zhang Y, Chu H, Liu J, Wan J. *Chen M. RSC Adv.*, 2014, 4 (31): 16163.
- [48] Saidi W A. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4 (23): 4160.