

(氧化) 石墨烯量子点 JCGOD-2-6n 表征数据

南京吉仓纳米科技有限公司

2015 年 11 月 6 日

Nanjing JCNO Technology Co., Ltd
Add: Nanjing Road Jianning No. 241 Room 703
Tel: +86 58830538, 400-025-7300
www.jcno.net

Zip: 210015
Fax: +86 25 83140772

JCGOD-2-6n 数据

Item	Unite	Numeral	Detection method
Layer	-	1~3	AFM/SEM/TEM
Thickness	nm	0.4~1.8	AFM/TEM
Diameter	nm	6.5~21.0	AFM/SEM/TEM
Carbon Content	At.%	50~60	XPS
(N+O) /C		2: 3	XPS

本产品检测报告中测试的石墨烯量子点样品为南京吉仓纳米科技有限公司通过中试生产线批量制备得到的样品，样品状态为石墨烯量子点水溶液。

一、石墨烯量子点的粒径尺寸和厚度分布

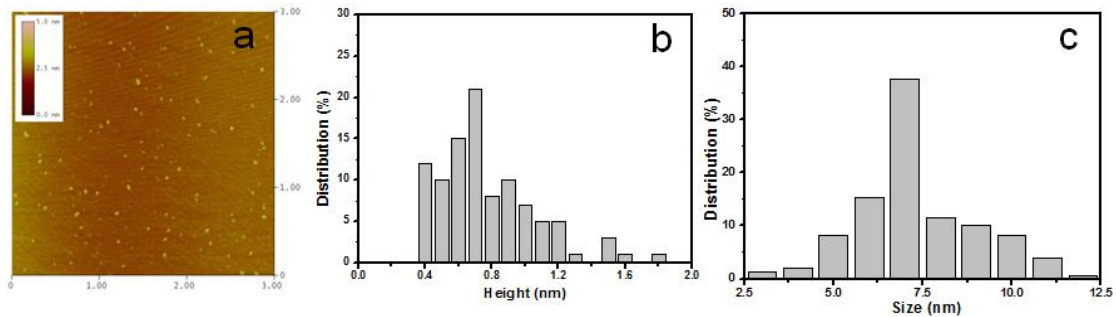


图 1 GQDs 的粒径尺寸和表面高度形貌表征

(a) 石墨烯量子点的原子力显微镜测试 (b) 样品 a 的粒径高度分布图.粒径高度在 0.4-1.8 nm 之间,对应的石墨烯层数为 1-3 层;低于 1 nm 的占 83%,即制备的石墨烯量子点主要为单层

(c) 石墨烯量子点的粒径分布统计图.展示出平均粒径尺寸为 7.4 nm.

从图 1 (a 和 b) 中 GQDs 的 AFM 成像和高度分布结果,可以看出所制备的 GQDs 点粒径分布均匀,其高度为在 0.4 nm~1.8 nm 之间,对应的 GQDs 层数为

1~3 层厚度。图 c 是通过 TEM 测试得到的 GQDs 的粒径分布结果，可以看出制备的 GQDs 粒径范围分布为 3~13 nm (平均粒径尺寸 7.4nm)。

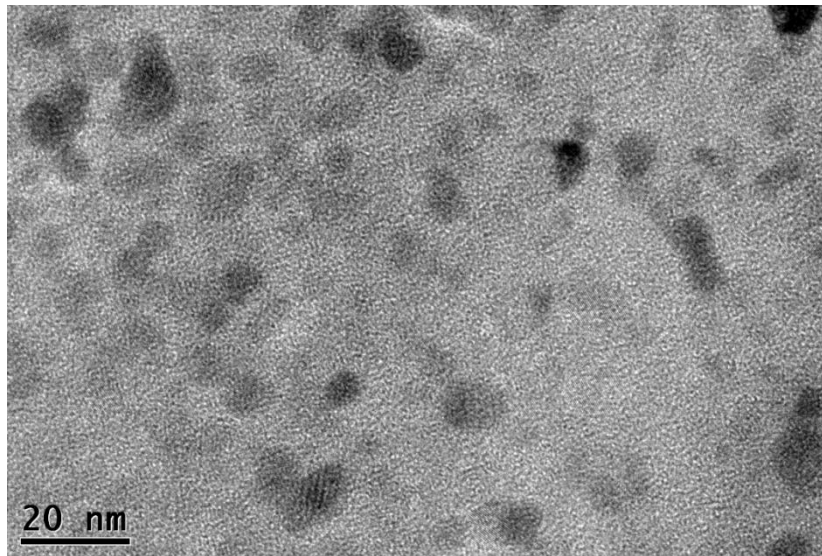


图 2 GQDs 的 HR-TEM 表征

GQDs 的 TEM 成像如图 2 所示，制备得到的 GQDs 呈单分散的均匀球状。

为探究所制备得到的 GQDs 的表面结构，对其进行了 X 射线光电子能谱表征，结果如图 3 所示。图 3 (a)中，可以看出所制备的 GQDs 主要含有 C, N, O 三种元素。

所制备的 GQDs 含有丰富的官能团，其官能团中 N 和 O 的含量相对于 C 可以达到 2: 3, 远远高于其他方法制备得到的 GQDs。从得到的 GQDs 的 C1s 光谱中可以看出，GQDs 在 284.3 eV, 284.6 eV, 285.2 eV, 286.2 eV, 287.9 eV 和 288.6 eV 位置处分别对应于官能团化 $sp^2C(F-sp^2C)$, 非官能团化 $sp^2C(NF-sp^2C)$, C-O, C-N 或 C=O 和 N-C=O 或 O-C=O, 丰富的含氧官能团使得 GQDs 具有良好的水溶性，官能团化的 C 和活性官能团使其在表面修饰改性方面等具有巨大的潜力。

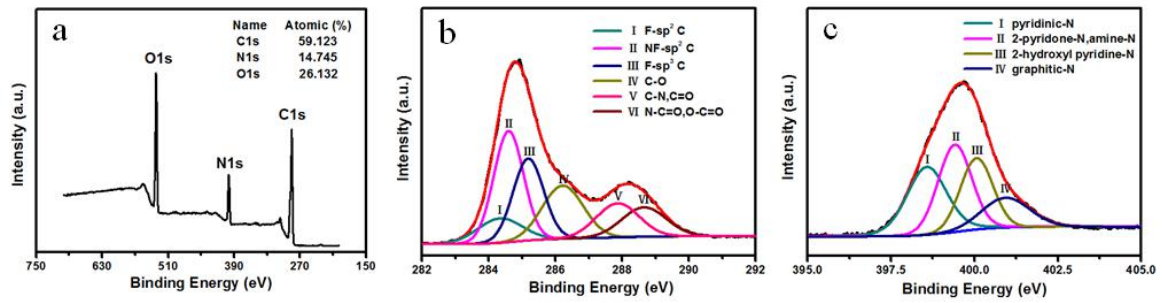


图3 石墨烯量子点的化学组成图

(a) 石墨烯量子点的X射线光电能谱. 可以观察到强的氧和氮峰,其中(O+N)/C原子含量比大约为2:3. (b) C1s的XPS光谱拟合图. F- sp^2 C: 官能团化的 sp^2 C-C键; NF- sp^2 C: 非官能团化的 sp^2 C-C bond; F- sp^3 C: 官能团化的 sp^3 C-C bond. (c) N1s的XPS光谱拟合图.

此外,对GQDs进行拉曼光谱的表征.图4中 1590 cm^{-1} 处有一个明显的G带峰, 1360 cm^{-1} 处有一相对于G带峰更强的D带宽峰,表明GQDs中既有 sp^2 杂化的碳,也有 sp^3 杂化的碳,且含有大量的缺陷存在,表明所得到的GQDs含有大量的表面官能团结构.

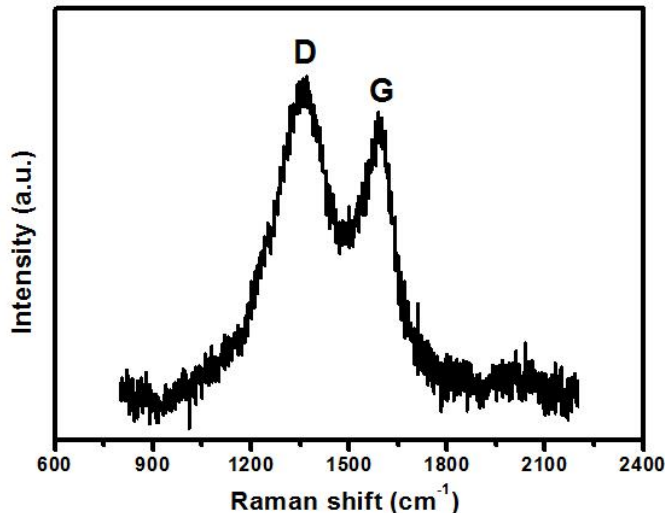


图4 石墨烯量子点的拉曼光谱图

基于以上数据结果,可以得出以下结论:所制备得到的GQDs含有大量 sp^3 杂化以缺陷的形式存在的碳,其表面含有丰富的含氧和氮官能团,这些丰富的官能团使得制备的GQDs具有优异的水溶性.

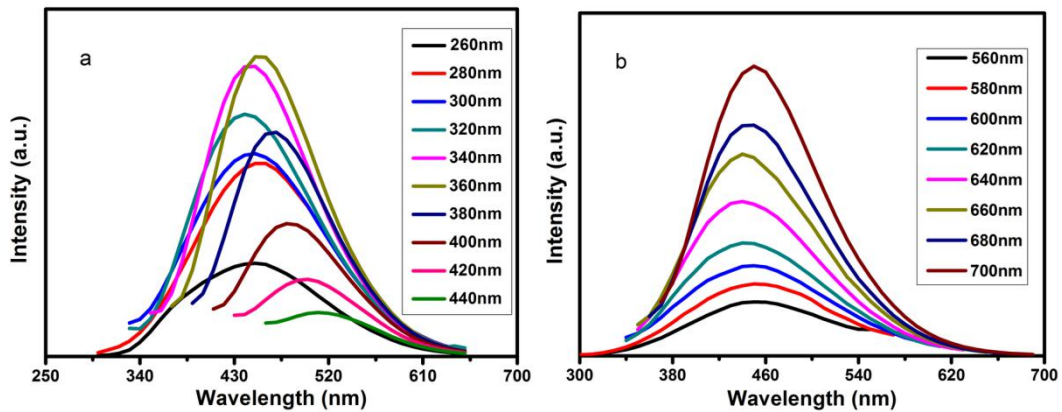


图 5 GQDs 的荧光光谱图

(a)石墨烯量子点的荧光光谱图;石墨烯量子点的荧光峰位置随着激发波长的增加而发生移动且在 360nm 激发时荧光最强. (b)石墨烯量子点的上转换荧光光谱.随着激发波长变化荧光峰位集中在 450 nm

图 5(a)图是不同激发波长下 GQDs 具有较对称的发射光谱,最大激发峰和发射峰位置分别位于 360 nm 和 450 nm,且在 260 nm 到 360 nm 激发波长下,其发射强度随着激发波长增加而增加,发射波长位置不发生变化;当激发波长在 360 nm 到 440 nm 时,其发射波长随着激发波长增加其强度逐渐降低,且发射峰位置随着波长增加而发生红移现象。这是由于能带电子跃迁程度不同所致,而在碳基的荧光材料中,发射波长和荧光强度对激发波长呈现出这种特定的依赖性,是碳基材料固有的发光属性,这种激发波长依赖性的现象可能是由不同尺寸的 GQDs 光学选择和 GQDs 上官能团不同的发射位点差异所致。

图 5(b)为 GQDs 的荧光上转换性质,随着激发波长由 560 nm 增加到 700 nm,其荧光发射峰均在 460 nm 处发射,峰位保持稳定,荧光强度逐渐增加,能量较低波长激发下在能量较高处产生发射峰,产生上转换效应,可能原因是电子在 GQDs 表面吸收两个或多个低能级的光子,而发射出一个高能级的光子,从而在 高能处激发,这将对研究 GQDs 在活体生物成像和肿瘤靶向成像方面具有深远的意义。