不同元素掺杂的石墨烯量子点的光致发光行为

王应敏, 景宇宇, 王力峰, 孔文慧, 王森, 王钊, 李妍*, 鲁启鹏

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: liyan2011@ustb.edu.cn

2018-09-28 收稿, 2018-11-30 修回, 2018-12-03 接受, 2019-01-09 网络版发表

国家自然科学基金(21674011)、北京市自然科学基金(2172040)和中央高校基本科研业务费(FRF-GF-17-B11)资助

摘要 石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)作为一种新型石墨烯材料, 具有许多优异的物理化学性质, 尤其是其独特的光致发光(photoluminescence, PL)特性以及低毒性的本质, 在生物成像以及医学分析等领域展示出很好的应用前景, 但是目前制备的GQDs存在发光效率低、发光机理不明确、缺乏有效的发光调控手段等问题。为提高GQDs的PL性能和进一步明确其发光机理以及增加发光调控手段, 本文以电化学法和水热法制备了GQDs以及Cl, N, P, S 4种元素掺杂的GQDs, 通过X射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)、拉曼光谱(Raman spectra)等测试手段, 表征了不同元素掺杂的GQDs的元素组成和结构缺陷, 分析了杂原子在GQDs中的位置以及成键模式。通过荧光光谱仪测试了其PL性能并分析了各种GQDs的发光增强和减弱机制。Cl以及N的掺杂能够形成发光中心, 提高GQDs的发光强度, 相比未掺杂GQDs, Cl-GQDs发光强度增加了1倍; S元素的掺杂则形成少量猝灭中心, 发光强度较未掺杂GQDs略有下降; 而P的掺杂形成大量猝灭中心, 导致P-GQDs几乎无发光。

关键词 石墨烯量子点, 光致发光, 元素掺杂, 发光中心, 猝灭中心

石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)作为碳材料家族中石墨烯衍生出的零维材料, 相较于石墨烯, 其具有更小和更均一的尺寸。这使其除了拥有石墨烯的优异性能之外, 还具有量子尺寸效应和边界效应, 从而展现出许多新的特性^[1,2], 比如光致发光性能、上转换发光性能、细胞低毒性、带隙可调性, 这一系列新颖的特性, 吸引了物理、化学、材料和生物等领域科学家们的广泛关注。目前, 对于GQDs的研究在实验和理论方面均取得了极大的进展, 在生物成像、光电器件、生物检测、生物医药、化学领域等领域展示了诱人的应用前景^[3~8]。

GQDs最突出的特性为其光致发光性能, 大量的研究工作自其被实验室成功制备以来陆续开展, 但是对于其光致发光性能, 仍有一系列问题亟待解决。

如: 目前对GQDs的制备有大量的方法被报道, 但是不同制备方法得到的GQDs具有不同的光致发光性能; 对于其光致发光机理, 没有得到统一的结论, 其代表性的机制是共轭 π 结构的量子尺寸效应、表面态和边缘态发光效应^[9~11]; 总体上发光效率有待于进一步提高, 以达到实用性的要求。因此, 对于其光致发光性能的研究, 仍然需要大量实验和理论工作。

用杂原子掺杂碳纳米材料可以有效地调整它们的固有特性, 包括电子特性、表面和局部化学特性^[12,13]。掺杂原子将位于碳纳米材料的内部结构中, 并改变其局部电子构型、极化率、缺陷程度、能带结构等, 进而改变其物理和化学性质, 包括它们的尺寸和表面形貌、催化活性和光致发光(photoluminescence, PL)性能等^[4,14,15]。目前采用元素掺杂的方法已

引用格式: 王应敏, 景宇宇, 王力峰, 等. 不同元素掺杂的石墨烯量子点的光致发光行为. 科学通报, 2019, 64: 411–418

Wang Y M, Jing Y Y, Wang L F, et al. Photoluminescence of graphene quantum dots doped with different elements (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 411–418, doi: 10.1360/N972018-00986

经应用于GQDs的制备中, Cl, F, N, S, B, P等掺杂的GQDs被相继报道^[16-21], 掺杂不仅改变了GQDs的光学性能, 也在光催化领域展示出较强的应用潜力. 但是对于掺杂GQDs的发光机制, 尤其是发光中心的研究, 目前还鲜有报道, 有待于进一步加强与完善.

因此, 本文采用电化学方法和水热法制备Cl, N, P, S掺杂的GQDs. 通过红外光谱, X射线光电子能谱分析等手段对GQDs进行表征, 测试并分析了各种GQDs的发光性能, 以及不同元素掺杂对于GQDs能带以及电荷排布等方面的影响. 研究结果表明, Cl, N掺杂在GQDs中形成发光中心, 提高了GQDs的发光强度, 其中Cl-GQDs发光强度较GQDs增加1倍; S掺杂形成少量猝灭中心, S-GQDs发光强度较GQDs略有下降; P掺杂形成大量猝灭中心, P-GQDs几乎无发光.

1 实验方法

1.1 不同元素掺杂的石墨烯量子点的制备

(i) 制备GQDs. 采用电化学方法中的恒电位法制备未掺杂的GQDs, 以高纯石墨为工作电极, 铂丝为对电极和参比电极, 电解液为40 mL PBS溶液(0.1 mol/L), 电压为5 V, 电解3 h. 得到的溶液用0.22 μm 的水系过滤头过滤掉大尺寸的碳颗粒, 并用截留分子量为3500 Da的纤维素酯膜袋透析6 d, 每天换水数次, 以去除电解液中的离子, 得到纯净的GQDs水溶液.

(ii) 制备P-GQDs. 采用恒电位法制备P-GQDs, 用高纯石墨棒做工作电极, 铂丝作为对电极和参比电极, 以40 mL植酸钠(0.1 mol/L)水溶液为电解液, 电压为5 V, 电解14 h. 得到的溶液经过滤和透析(同上), 除去溶液中的电解质, 得到P-GQDs的水溶液.

(iii) 制备S-GQDs. 采用电化学方法中的恒电位法制备S-GQDs, 以高纯石墨棒为工作电极, 铂丝作为对电极和参比电极, 电解液为8 mL对甲苯磺酸钠(0.1 mol/L), 电压为5 V, 电解3 h. 得到的溶液经过滤和透析(同上), 除去溶液中的电解质, 得到S-GQDs的水溶液.

(iv) 制备Cl-GQDs. 使用两根铂丝电极, 其中一根作为工作电极, 另一根作为参比电极和对电极, 采用恒电位法, 以1 g三氯蔗糖溶于10 mL氢氧化钠溶液(4 mol/L)作为电解液, 电压为5 V, 电解3 h. 得到的溶液经过滤和透析(同上), 除去溶液中的电解液

离子, 得到Cl-GQDs的水溶液.

(v) 制备N-GQDs. 采用水热法制备N-GQDs, 用0.35 g (0.33 mmol)柠檬酸和1.25 g (3 mmol)双氰胺, 加入20 mL去离子水, 在100 mL的水热釜中180℃加热3 h, 冷却后, 溶液用0.22 μm 的透析袋(同上)透析3 d, 除去溶液中的电解液离子, 得到N-GQDs的水溶液.

1.2 仪器和表征

电化学法制备GQDs以及掺杂的GQDs均在CHI 660D电化学工作站上进行, 水热反应采用100 mL的水热釜. 其紫外光-光吸收性能的测试由MAPADA UV-6100光度计获得, GQDs的成分和结构由RM2000拉曼光谱仪(532.8 nm的He-Ne激光激发)、ESCALAB2050Xi光电子能谱仪(AIK α source光源)和NEXUS 670红外分光计测试表征, GQDs的光致发光(PL)性能通过P97pro荧光分光光度计测得. 不同元素掺杂的GQDs荧光效率通过公式(1)计算所得

$$\phi = \phi_R \frac{I}{I_R} \frac{A_R}{A} \frac{\eta^2}{\eta_R^2}, \quad (1)$$

其中 ϕ 为GQDs的荧光效率, I 为荧光积分面积, η 是溶剂的折射率, A 是光密度, 下标 R 指的是具有已知 ϕ 的参考标准(硫酸奎宁溶于0.1 mol/L H_2SO_4 中, $\phi_R=0.55$), 水和硫酸的折射率分别为1.33和1.42.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯量子点的表征

从图1可以看出, 不同元素掺杂的GQDs, 在自然光和365 nm紫外光激发下展现出不同的发光颜色. 图1(a)为制备的未掺杂的GQDs在自然光下显示为淡棕色, 紫外光照射下显示为淡蓝色; Cl-GQDs自然光下显示淡黄色, 在紫外光照射下显示为蓝绿色, 且亮度较高(图1(b)); N-GQDs在自然光下显示棕色, 紫外光照射下发出亮度较高的绿光(图1(c)); P-GQDs在自然光下表现为淡棕色, 在紫外光照射下无明显发光(图1(d)); S-GQDs在自然光下呈棕黄色, 颜色较P-GQDs深, 在紫外光照射下显示淡蓝色(图1(e)). 从以上不同的PL现象可以看出不同元素掺杂对GQDs发光产生不同的影响.

图2是Cl-GQDs, N-GQDs, P-GQDs, S-GQDs及GQDs的XPS总谱, 从中可以看出, 4个样品均包括C 1s(284.5 eV)和O 1s(532 eV)峰, 除了C 1s和O 1s峰之

图1 自然光和 365 nm紫外光下不同电解液中制备的GQDs的光学照片. (a) GQDs; (b) Cl-GQDs; (c) N-GQDs; (d) P-GQDs; (e) S-GQDs

Figure 1 Optical images of GQDs prepared in different electrolytes under natural light and 365 nm ultraviolet light. (a) GQDs; (b) Cl-GQDs; (c) N-GQDs; (d) P-GQDs; (e) S-GQDs

图2 不同掺杂元素的GQDs的XPS图谱

Figure 2 XPS spectra of GQDs with different doping elements

外, 在Cl-GQDs中可以看到Cl 2p峰, 在N-GQDs中可以看到N 1s峰, 在P-GQDs中可以看到存在P 2p和P 2s峰, 在S-GQDs中可以看到S 2p峰, 可以证明制备得到的量子点成功掺入了预期的元素. 同时得出Cl-GQDs, N-GQDs, P-GQDs和S-GQDs中Cl, N, P和S的元素掺量分别为1.35%, 7.95%, 10.08%和3.25%.

图3是不同元素掺杂的GQDs的红外图谱. 谱线中的 3423 cm^{-1} 处强烈的伸缩振动对应着O-H键; 2971 和 2925 cm^{-1} 来自C-H键的伸缩振动; 1048 cm^{-1} 处的伸缩振动对应的是C-O-C; 1630 cm^{-1} 处的伸缩振动则对应着C=O; 除此之外样品表面所附着的 CO_2 收缩振动(2361 cm^{-1})也出现在图谱中. 同时可以观察到掺杂元素的掺杂状态: 量子点中存在C-Cl键、C-N键、C-S键、C-P键, 也证明了不同的元素成功掺杂到C-C骨架中. 由于测试环境存在 CO_2 , 其峰位于 2361 cm^{-1} 附近, 从文献[22]中可查到C-N峰位于 2300 cm^{-1} 附近, 本文中 CO_2 峰将C-N峰覆盖. 同时, 在

图3 不同掺杂元素的GQDs的红外图谱

Figure 3 Infrared spectra of GQDs with different doping elements

N-GQDs中还存在N-H键, 在P-GQDs中存在P-O键, 说明部分元素以官能团的形式连接于GQDs的C原子上.

根据XPS和红外光谱, 我们分析出4种掺杂GQDs的原子结构示意图(图4). 可以看出, Cl, S原子分别进入碳骨架中; N原子一部分进入碳骨架中, 一部分以 $-\text{NH}_2$ 的形态分布在量子点的表面; P原子一部分进入碳骨架, 另一部分则以磷酸官能团(PO_2 , PO_3)的形式分布在表面. 另外, 在各种量子点表面均存在多种氧官能团.

图5是Cl-GQDs, N-GQDs, P-GQDs, S-GQDs及GQDs的拉曼图谱, 扣除荧光背景之后可以看出不同掺杂元素的GQDs拉曼光谱都有两个特征峰, 分别位于 1360 和 1600 cm^{-1} 处, 分别称作D峰和G峰^[23]. D峰是在缺陷存在的情况下, 被激发的横向光学声子引起的(位于布里渊区K点附近), 反应了石墨结构的无序性; G峰是碳结构的特征峰, 由石墨结构的平

图4 (网络版彩色)4种掺杂GQDs的原子结构示意图. (a) Cl-GQDs; (b) N-GQDs; (c) P-GQDs; (d) S-GQDs

Figure 4 (Color online) Atomic structures of GQDs with four kinds of doping elements. (a) Cl-GQDs; (b) N-GQDs; (c) P-GQDs; (d) S-GQDs

图5 (网络版彩色)不同掺杂元素的GQDs的拉曼图谱

Figure 5 (Color online) Raman spectra of GQDs with different doping elements

面振动引起的来源于碳环(或长链)中的 sp^2 杂化碳原子所对的 E_{2g} 拉伸模式,反映的是碳结构的对称性和结晶程度^[5].其中两个峰的强度比(I_D/I_G)能够反映石墨烯骨架的物理和结构变化. Cl-GQDs和N-GQDs的 I_D/I_G 值分别为0.71和0.70,说明缺陷较少,原子掺入引起的畸变较小; P-GQDs和S-GQDs的 I_D/I_G 值为1.11和0.95,说明P和S元素掺杂在GQDs内部引起的缺陷较多; GQDs中的缺陷程度较高是因为较高比例的含氧官能团引起的.由此可以看出缺陷程度: P-GQDs>

S-GQDs>GQDs>Cl-GQDs>N-GQDs.

2.2 光致发光性能测试及机理分析

图6为不同元素掺杂GQDs的紫外吸收光谱(图6(a))和PL图谱(图6(b)~(f)),从图6(a)可以看出5个样品在230 nm左右都存在一个吸收峰,由石墨烯 sp^2 区域的本征态 $\pi-\pi^*$ 的跃迁引起;同时在320 nm左右存在另外一个吸收峰,由缺陷态的 $n-\pi^*$ 跃迁引起. 230 nm左右的吸收峰是GQDs的本征吸收峰,证明了GQDs的形成; 320 nm左右的峰证明GQDs中某些结构与碳结构相互作用导致杂质能级 n 形成且位于 $\pi-\pi^*$ 之间,能隙变窄,因此更容易被激发.

不同元素掺杂GQDs的PL图谱如图6(b)~(f)所示,从图中我们可以看出不同元素掺杂的GQDs的发光强度不同, Cl-GQDs和N-GQDs发光强度较高, GQDs和S-GQDs发光强度其次,而P-GQDs几乎不发光.除此之外,每个GQDs又展示出了各自的发光特点.对于GQDs,其在300~340 nm的激发波长下,发射峰均位于440 nm附近,且在340 nm的激发波长下,发射光强度达到最大,之后随着激发波长增加,发射峰逐渐红移且强度逐渐减弱,500 nm时激发光强度达到最低. Cl-GQDs在300~360 nm的激发波长下,发射峰位

图6 (网络版彩色)不同掺杂元素GQDs的紫外光吸收光谱(a)和PL谱(b)~(f)

Figure 6 (Color online) UV-vis absorption spectra (a) and PL spectra (b)–(f) of GQDs with different doping elements

于440 nm附近, 呈微量的红移, 并且随着激发波长增加, 发射峰强逐渐增加, 在360 nm的激发波长下, 发射峰强度达到最大, 位于493 nm; 在380~500 nm的激发波长下, 随着激发波长的增大, 发射峰逐渐红移, 并且发射峰强度基本呈下降趋势, 500 nm时激发发光强度达到最低. N-GQDs的PL图谱与Cl-GQDs有相似之处, 在300~360 nm的激发波长下, 发射峰的位置

位于440~450 nm之间, 显示微小的红移, 发射峰强随着激发波长增加逐渐增加, 360 nm的激发波长下, 发射峰的强度达到最大, 峰值位于454 nm; 在380~500 nm的激发波长范围内, 随着激发波长的增加, 发射峰逐渐红移, 并且发射峰强度基本呈下降趋势, 500 nm时激发峰强度达到最低. 在S-GQDs的PL图谱中, 可以看出, 在300~360 nm的激发波长范围

内均存在1个440 nm左右的发射峰,且随着激发波长增加,发射峰强度逐渐增加,在360 nm激发的情况下,发光强度达到最高,最强峰波长是430 nm;在380~500 nm的激发波长范围内,随着激发波长的增加,发射光逐渐红移,并且发射峰强度基本呈下降趋势,这一情况基本与Cl-GQDs和N-GQDs的PL图谱类似,不同之处在于发射峰的位置不同.最后,P-GQDs的PL图谱明显不同于其他3种GQDs的发光,P-GQDs发光强度很低,远低于其他3种GQDs的发光强度,几乎不发光.另外,以硫酸奎宁发光效率作为标准,计算了4种掺杂GQDs以及GQDs的荧光量子产率,其荧光效率分别为8.2%(Cl-GQDs),5.3%(N-GQDs),4.0%(GQDs),2.8%(S-GQDs),0.037%(P-GQDs).

对于上述不同掺杂元素GQDs的PL现象,我们做出以下分析:在波长较长的激发情况下,GQDs,Cl-GQDs,N-GQDs,S-GQDs 4种GQDs表现出发射峰随着激发波长的增大而红移的现象,这种激发波长依赖性的PL性质在大部分氧化GQDs中均有体现.产生这种现象的原因是:由于多种缺陷的存在,在GQDs中会存在许多缺陷态能级,而在特定的激发波长下只能激发特定能级的电子发生跃迁,而大部分缺陷态能级存在于 π - π^* 之间,能量较低,因此导致发射光发生红移^[24].在激发光波长较短的情况下,几种GQDs均在440 nm左右存在发射峰,此发射峰应该源于1个具有固定能隙的发射场.因此,可以分析认为在GQDs内部存在多个发光中心,一部分为固定能隙的发光中心,受到激发时发射出波长固定的光谱;另一部分为缺陷态能级,分布在 π - π^* 之间,形成多个能隙宽度不同的发光中心,受到激发时,激发波长的不同导致不同的中心发光,因此导致红移现象的发生,如图7(a)所示.

对于Cl-GQDs,N-GQDs发光强度的增强,分析其原因是Cl原子和N原子分别进入GQDs内部的碳骨架,形成更多的缺陷发光中心,Cl原子和N原子作为电子给体,提供可被激发的电子,因此受到激发时发光强度更高.而相比较于N原子,Cl原子外层具有更多的电子,且具有更大的原子半径,因而在其掺杂量较小的情况下即可引起较大的缺陷态变化,同时具有更强的电子给出能力,因而Cl-GQDs PL增强优于N-GQDs.S-GQDs发光强度略有降低,最强峰激发波长变大,虽然S原子掺杂进入碳骨架,形成新的缺陷能级,由于S原子与O原子最外层电子相同,所以可被激发的电子含量变化不大,但S-GQDs的结构缺陷

图7 (网络版彩色)发光机理示意图. (a) 发光示意图; (b) 发光猝灭示意图

Figure 7 (Color online) Schematic diagrams of luminescence (a) and luminescence quenching (b)

较大(图5),因此形成猝灭中心,造成发光强度略有降低;P-GQDs几乎不发光,由于P部分以磷酸官能团的形式存在于GQDs的表面,形成大量的表面缺陷态,从而引入新的能级,这一能级也处于 π - π^* 之间,由于新的能级分布的位置特殊,形成猝灭中心,猝灭中心吸收光谱与该GQDs的荧光光谱有重叠,当GQDs受到激发时,在能量转移、GQDs发光的过程中,用于激发荧光的这部分能量就可能转移到猝灭中心的能带上,导致荧光猝灭,如图7(b)所示.

3 结论

通过简单的电化学法和水热法一步合成了GQDs和Cl,N,P,S掺杂的GQDs,用三氯蔗糖,双氰胺,植酸钠,对甲苯磺酸钠分别作为Cl,N,P,S源制备元素掺杂的GQDs.通过XPS,FT-IR证明成功地制备了Cl,N,P,S掺杂的GQDs.结果分析表明,Cl,N掺杂形成发光中心,提高发光强度,其中Cl-GQDs发光强度最强,相比GQDs强度增加1倍;S掺杂形成少量猝灭中心,发光强度较GQDs略有下降;P掺杂形成大量猝灭中心,P-GQDs几乎无发光.本文通过以上研究,在提高GQDs发光效率、探究掺杂GQDs的发光机制,尤其是发光中心的研究等方面提供了一定的见解,同时也为进一步扩展GQDs光致发光性能的应用做出一定的贡献.

参考文献

- Girit C O, Meyer J C, Erni R, et al. Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science*, 2009, 323: 1705–1708
- Zhang R, Qi S, Jia J, et al. Size and refinement edge-shape effects of graphene quantum dots on UV-visible absorption. *J Alloy Compd*, 2015, 623: 186–191
- Zhou X, Zhang Y, Wang C, et al. Photo-fenton reaction of graphene oxide: A new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *ACS Nano*, 2012, 6: 6592–6599
- Liu Q, Guo B, Rao Z, et al. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging. *Nano Lett*, 2013, 13: 2436–2441
- Ristic B Z, Milenkovic M M, Dakic I R, et al. Photodynamic antibacterial effect of graphene quantum dots. *Biomaterials*, 2014, 35: 4428–4435
- Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. *Small*, 2015, 11: 1620–1636
- Ma C, Zhu Z, Wang H, et al. A general solid-state synthesis of chemically-doped fluorescent graphene quantum dots for bioimaging and optoelectronic applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 10162–10169
- Zhu S, Zhang J, Qiao C, et al. Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chem Commun*, 2011, 47: 6858–6860
- Zhu S, Song Y, Wang J, et al. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state. *Nano Today*, 2017, 13: 10–14
- Zhu S, Song Y, Zhao X, et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. *Nano Res*, 2015, 8: 355–381
- Pan D, Guo L, Zhang J, et al. Cutting sp^2 clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3314–3318
- Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323: 760–764
- Ma L, Hu H, Zhu L, et al. Boron and nitrogen doping induced half-metallicity in zigzag triwing graphene nanoribbons. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 6195–6199
- Choi C H, Park S H, Woo S I, et al. Binary and ternary doping of nitrogen, boron, and phosphorus into carbon for enhancing electrochemical oxygen reduction activity. *ACS Nano*, 2012, 6: 7084–7091
- Sahraie N R, Paraknowitsch J P, Goebel C, et al. Noble-metal-free electrocatalysts with enhanced ORR performance by task-specific functionalization of carbon using ionic liquid precursor systems. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14486–14497
- Karimzadeh A, Hasanzadeh M, Shadjou N, et al. Electrochemical biosensing using N-GQDs: Recent advances in analytical approach. *Trac Tend Anal Chem*, 2018, 105: 484–491
- Li Y, Li S, Wang Y, et al. Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 11631–11638
- Zhao J, Tang L, Xiang J, et al. Fabrication and properties of a high-performance chlorine doped graphene quantum dot based photovoltaic detector. *RSC Adv*, 2015, 5: 29222–29229
- Wang H, Revia R, Wang K, et al. Paramagnetic properties of metal-free boron-doped graphene quantum dots and their application for safe magnetic resonance imaging. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605416–1605423
- Li X, Lau S P, Tang L, et al. Sulphur doping: A facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots. *Nanoscale*, 2014, 6: 5323–5328
- Feng Q, Cao Q, Li M, et al. Synthesis and photoluminescence of fluorinated graphene quantum dots. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 013111–013115
- Li Y, Zhao Y, Cheng H, et al. Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15–18
- Feng Y, Zhao J, Yan X, et al. Enhancement in the fluorescence of graphene quantum dots by hydrazine hydrate reduction. *Carbon*, 2014, 66: 334–339
- Gan Z, Xiong S, Wu X, et al. Mechanism of photoluminescence from chemically derived graphene oxide: Role of chemical reduction. *Adv Opt Mater*, 2013, 1: 926–932

Summary for “不同元素掺杂的石墨烯量子点的光致发光行为”

Photoluminescence of graphene quantum dots doped with different elements

Yingmin Wang, Yuyu Jing, Lifeng Wang, Wenhui Kong, Sen Wang, Zhao Wang,
Yan Li* & Qipeng Lu

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

* Corresponding author, E-mail: liyan2011@ustb.edu.cn

Graphene quantum dots (GQDs), as a new graphene material, possess advantageous chemical-physical properties. Owing to their distinctive photoluminescence (PL) property and low biological toxicity, GQDs have been shown to be good candidates for applications in bioimaging and medical analysis. However, the prepared GQDs have their own slew of problems, including low luminescent efficiency, uncertain luminescent mechanism and lack of effective methods to tuning the luminescence property. Heteroatom doping is a good strategy, which could partially address these above problems. Because the doping atoms will be located in the internal structure of carbon nanomaterials thus change their local electronic configuration, polarizability, defect degree and band structure, etc., the physical and chemical properties of GQDs could be well tuned. At present, GQDs doped with Cl, F, N, S, B, P, etc. have been prepared. These obtained GQDs with heteroatom doping not only exhibited tunable optical properties, but also showed enormous potential applications in the field of photocatalysis. Herein, in order to further improve the PL performance of GQDs and extend their application, we prepared pure GQDs and single elemental-doped GQDs with Cl, N, P and S by using the electrochemical method and hydrothermal method. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy, (XPS) and Raman measurements were used to characterize their elemental composition, surface element state and structural defect. Based on the experimental results, the position and bonding state of heteroatoms in doped GQDs were analyzed. The doping amounts in these doped GQDs are different, i.e., 1.35% of Cl-GQDs, 7.95% of N-GQDs, 10.08% of P-GQDs and 3.25% of S-GQDs, respectively. The degree of defect state is decreased in the order as follows: P-GQDs>S-GQDs>GQDs>Cl-GQDs>N-GQDs. Meanwhile, the PL performance was tested, and the fluorescent quantum efficiencies were calculated to be 8.2% for Cl-GQDs, 5.3% for N-GQDs, 4.0% for GQDs, 2.8% for S-GQDs, and 0.037% for P-GQDs, respectively. It can be concluded that the diverse doping atoms play different roles for the improvement of PL performance. The doping of Cl and N can form the luminescent center, which improves the fluorescent intensity of GQDs. Especially for the Cl doping, the fluorescent intensity of Cl-GQDs is increased twice compared to the pure GQDs, due to larger atomic radius and more outer shell electron of Cl than that of the others doped elementals. In the S-GQDs, the doped S could become small quenching centers, which decreased the fluorescent intensity slightly compared to that of pure GQDs. However, different from the above doped GQDs, P-GQDs showed the negligible fluorescence. Because the P atoms mainly are present in the surface functional groups of P-GQDs, these P-atoms induced defects may become the large fluorescent quenching center and greatly decrease their PL intensity. Besides the measurement and analysis of luminescence intensity, the emission peak positions and corresponding excitation wavelengths of these doped GQDs were also well studied. The excitation wavelength of pure GQDs is located at 340 nm, while the doped GQDs are all located at 360 nm. The strongest emission peaks of Cl-GQDs and N-GQDs are around 450 nm, while the strongest emission peaks of S-GQDs and pure GQDs are around 430 nm. These results indicate that the doping of heteroatoms could change the band gap of GQDs to some extent.

graphene quantum dots, photoluminescence, element doping, luminous center, quenching center

doi: 10.1360/N972018-00986