

石墨烯/金丝桃素纳米复合材料的制备及其应用研究

仇云兵¹, 王兴和¹, 周延怀²

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210023)

(2. 南京师范大学泰州学院, 江苏 泰州 225300)

[关键词] 金丝桃素, 石墨烯, 纳米复合物, 光敏活性

[中图分类号] O657 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2016)04-0146-03

金丝桃素^[1] (hypericin, HY) 是从金丝桃属植物中分离得到的一种活性组分, 属于萘并二蒽酮类化合物, 其分子结构如图 1. 研究表明, HY 具有重要的生物学活性, 有抗肿瘤、抗抑郁、抗病毒和增强免疫力等作用, 除此之外, HY 作为一种天然的光敏染料, 具有光敏活性高和特征吸收波长长的特点. 与目前已应用到染料敏化太阳能电池研究领域的一些经典光敏染料 N3、N719 和“黑染料”等相比^[2], HY 长波吸收能力更强. 另外, 基于独特的性质和良好的性能, 石墨烯(GO)已在染料敏化太阳能电池研究领域中获得了广泛的关注^[3], 因此为了考察金丝桃素在染料敏化太阳能电池研究领域中的应用前景, 本文构建出 GO/HY 的纳米复合材料, 研究两者相互作用的机理, 并初步检测了该材料的光敏性能.

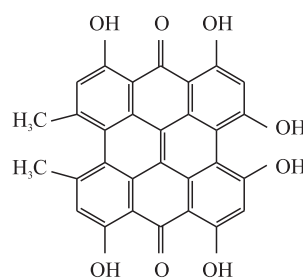


图 1 金丝桃素的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of hypericin

1 实验和讨论

实验测得金丝桃素与石墨烯相互作用的紫外可见吸收光谱如图 2 所示, 随着石墨烯溶液 (142 $\mu\text{g/mL}$) 的不断加入, 金丝桃素位于 603 nm 处的特征吸收峰不断向短波长方向移动, 吸收强度也呈增强的趋势, 并在 575 nm 和 645 nm 处出现两个等吸收峰, 这表明金丝桃素与石墨烯之间发生了相互作用, 该作用导致一种新复合物的生成, 即 GO/HY 的纳米复合物. 图 3 是根据图 2 的实验结果, 获得的金丝桃素位于 603 nm 处的特征吸收峰峰位与 GO 和 HY 的质量浓度比值的关系曲线.

由图 2 和图 3 的实验曲线可以发现, 当 GO 与 HY 的质量浓度比值为 0.64 时, 金丝桃素的特征吸收峰峰位移到 589 nm 处, 向短波长移动了 14 nm, 吸收的强度也增强近 0.1, 出现这样的现象是由于金丝桃素属于萘并二蒽酮类化合物, 其分子结构有 6 个羟基和 2 个羰基, 这些羟基和羰基能够和石墨烯形成氢键, 减弱了原先金丝桃素的大 π 共轭体系, 从而使金丝桃素特征吸收峰向短波长移动, 另外, 当金丝桃素与石墨烯相互作用后, 其分子结构中大 π 共轭体系吸附在石墨烯表面, 使其消光系数得到提高, 导致吸光强度的增强. 当继续向该溶液中加入石墨烯, 可以发现金丝桃素特征吸收峰的峰位不再移动, 只有吸光强度的增强, 这是由于金丝桃素分子可以在石墨烯纳米片的两面进行吸附, 吸附量的数值与石墨烯纳米片的面积相关, 当溶液中金丝桃素分子全部吸附在石墨烯纳米片的表面后, 再加入的石墨烯就会与已吸附的金丝桃素分子作用, 形成两个石墨烯纳米片夹一层金丝桃素分子的结构^[3], 在该作用的过程中金丝桃素特征吸收峰的峰位不再移动, 只有吸光强度的增强.

将石墨烯、金丝桃素和石墨烯/金丝桃素的乙醇溶液分别旋涂在导电玻璃上, 晾干后利用红外光谱检

收稿日期: 2016-07-11.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (61178044).

通讯联系人: 周延怀, 教授, 研究方向: 物理电子学. E-mail: zhouyanhuai@njnu.edu.cn

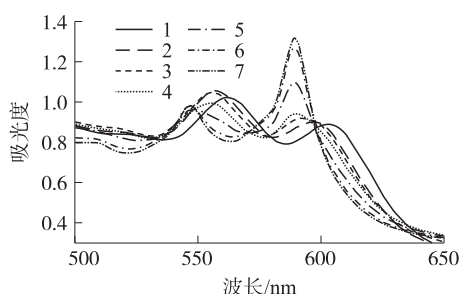


图2 GO和HY相互作用的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-vis absorption spectra about interaction of GO and HY

(曲线1: 100 µg/mL HY, 曲线2~7的GO与HY质量浓度比值分别为0.284、0.497、0.639、0.923、1.207、1.349)

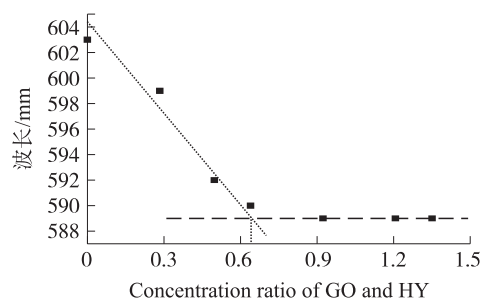


图3 HY特征吸收峰峰位与GO和HY质量浓度比值之间的关系曲线

Fig. 3 The curves about wavelength of HY characteristic absorption peak and the mass concentration ratio of GO and HY

测,相关结果如图4所示. 由该图可以看出,石墨烯单独存在时,在 980cm^{-1} 处有1个强宽峰,该峰属于石墨烯结构中C-O-C键的弯曲振动^[4]. 金丝桃素在该区域同样也有信号,归属于金丝桃素分子结构中 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动,该信号的强度较弱. 在两者相互作用后,该区域的信号基本消失,这是由于石墨烯和金丝桃素结构中C-O-C键的氧原子形成氢键^[5],破坏了原先的C-O-C键的弯曲振动,红外吸收光谱实验结果也验证了石墨烯和金丝桃素之间发生了相互作用. 由于吸附在导电玻璃上的样品量比较少,导致红外光谱的信噪比低,信息量少,未能观察到其他的相关信息.

图5所示荧光光谱实验表明,在610 nm~800 nm的范围内,以589 nm波长的光激发,金丝桃素和石墨烯/金丝桃素复合物在638 nm处均有荧光发射峰,但是两者的荧光强度相比,石墨烯/金丝桃素复合物显著高于金丝桃素,这是由于当金丝桃素通过 π 堆积和氢键等作用方式吸附在石墨烯表面后^[6],其所处环境的极性增大,这样一方面可以使金丝桃素的激发态寿命增大,另一方面降低了溶剂分子对其激发态的淬灭几率^[5],以及避免了金丝桃素激发态分子之间的自我淬灭,这些因素最终使金丝桃素在与石墨烯形成复合物后,其光敏性能获得了很大的提高^[7-8].

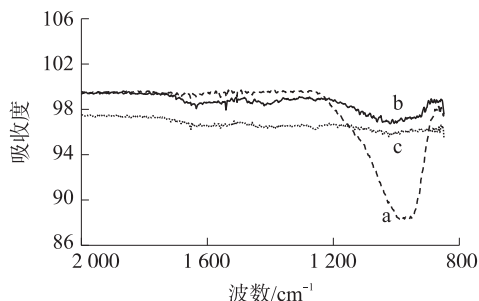


图4 GO(a)、HY(b)和GO/HY(c)的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of GO(a), HY(b) and GO/HY(c)

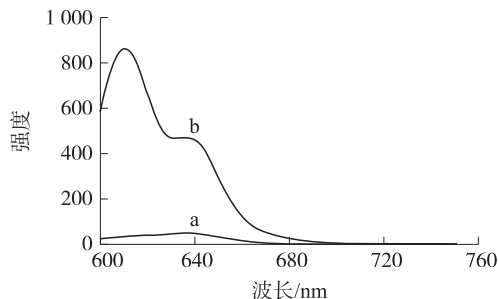


图5 HY(a)、GO/HY(b)的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of HY(a), GO/HY(b)

9,10-二苯基蒽酸钠(ADPA)能够与单线态氧发生光氧化,可以用来作为一种检测光敏剂光敏产生单线态氧能力的方法^[9]. 为了考察石墨烯对金丝桃素光敏性能的影响,ADPA漂白法被用来检测金丝桃素和石墨烯/金丝桃素复合物的单线态氧产生能力. 方程(1)、(2)和(3)是金丝桃素光敏产生单线态氧的机理.

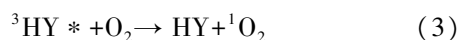
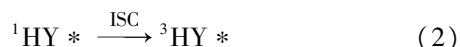


图6是ADPA在378nm处吸收强度的降低程度与光照时间的关系,显示了ADPA分别被金丝桃素和石墨烯/金丝桃素光敏氧化的情况. 由该图可以发现,

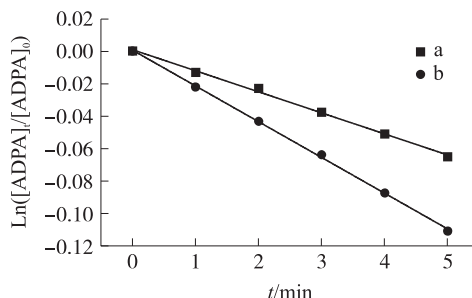
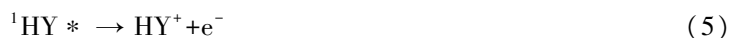


图6 ADPA漂白法检测金丝桃素光敏产生单线态氧的效率

Fig. 6 The efficiency of ADPA bleaching method detecting singlet oxygen as hypericin photosensitivity product

石墨烯/金丝桃素复合物拥有光敏活力,且由于石墨烯存在的影响^[10],金丝桃素的光敏活性获得了明显增强,与没有石墨烯的情况相比,其光敏活性增强了将近一倍。

另外,当金丝桃素应用到染料敏化太阳能电池中时,当能量低于半导体的禁带宽度且大于金丝桃素特征吸收波长的入射光照射到电极上时,吸附在电极表面的基态金丝桃素分子中的电子受激跃迁至激发态,随后激发态金丝桃素分子将电子注入到半导体导带中,自身转变氧化态,相应的机理如方程(4)和(5)所示:



从该机理可以发现,金丝桃素光敏产生单线态氧与其光敏产生电子均需通过金丝桃素的单重激发态这个中间过渡态,所以金丝桃素光敏产生单线态氧的能力越高,其光敏产生电子的能力就越强。根据上述的 ADPA 漂白法实验结果可以得出,石墨烯的存在可以有效地提高金丝桃素的光敏性能,及其光敏产生电子的效率,从而增强了其在染料敏化太阳能电池中的应用潜力。

2 结论

综上所述,本文制备出了稳定性高的石墨烯/金丝桃素复合物,两者作用机理是金丝桃素通过 $\pi\pi$ 堆积和氢键等作用方式吸附到石墨烯表面^[8],该作用机理可以明显提高金丝桃素的吸附量,同时增大金丝桃素的激发态寿命,有效地降低了溶剂分子对其激发态的淬灭几率,以及避免了金丝桃素激发态分子之间的自我淬灭,最终增强了金丝桃素的光敏性能,这显示该复合材料具有在染料敏化太阳能电池研究领域的应用潜力,进一步的应用基础性研究还在进行中。

[参考文献]

- [1] 王晓菊,张立伟. 金丝桃素的稳定性[J]. 光谱实验室,2005(4):797-800.
- [2] 张吉,李海斌,吴勇,等. 染料敏化太阳能电池中具有不同电子给体的吩噻嗪类有机光敏染料的理论研究[J]. 高等学校化学学报,2011,32(6):1 343-1 348.
- [3] 翟茜茜. 石墨烯/钛酸纳米管复合光催化剂的制备和性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.
- [4] 李佩佩. 聚合物修饰的石墨烯非线性光学功能材料的设计和制备[D]. 上海:华东理工大学,2011.
- [5] 隋言慧,刘新,郭慧敏,等. 氧化石墨烯上空缺结构的形成机理和稳定性的第一性原理研究[C]//中国化学学会全国量子化学会议,山西太原,2014.
- [6] BEKYAROVA E B, NIYOGI S, SARKAR S, et al. Stereochemical effect of covalent chemistry on the electronic structure and properties of the carbon allotropes and graphene surfaces[J]. Synthetic metals, 2015, 210: 127-151.
- [7] 陶慧林,孙超,廖秀芬,等. 碳点-荧光桃红荧光共振能量转移体系在铜离子检测中的应用研究[J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 77-82.
- [8] GUO Y M, ZHANG L Y, ZHANG S S, et al. Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions[J]. Biosensors and bioelectronics, 2015, 63: 61-71.
- [9] YANG G, SUN X, LIU J, et al. Light-responsive, singlet oxygen-triggered on-demand drug release from photosensitizer-doped mesoporous silica nanorods for cancer combination therapy[J]. Advanced functional materials, 2016, 26(26): 4 722-4 732.
- [10] 李东红,刁俊林,刘建仓. 载光敏剂磁性纳米粉的制备及其光敏活性[J]. 应用化学, 2008, 25(9): 1 065-1 068.

[责任编辑:顾晓天]