



**光学功能化石墨烯基纳米材料  
的制备及其生物学中的应用**

山西科学技术出版社



# 光学功能化石墨烯基纳米材料 的制备及其生物学中的应用

胡超凡◎著

GUANGXUE GONGNENGHUA SHIMOXIJI NAMICAILIAO  
DEZHIBEI JIQI SHENGWU YIXUEZHONG DE YINGYONG

山西出版传媒集团  
山西科学技术出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

光学功能化石墨烯基纳米材料的制备及其生物医学中的应用/胡超凡著. —太原: 山西科学技术出版社, 2016. 6  
ISBN 978 - 7 - 5377 - 5337 - 1

I. ①光… II. ①胡… III. ①石墨—纳米材料—制备  
②石墨—纳米材料—应用—生物工程—医学工程 IV. ①TB383 ②R318  
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 105683 号

## 光学功能化石墨烯基纳米材料的制备及其生物医学中的应用

---

出 版 人: 张金柱  
著 者: 胡超凡  
责 任 编 辑: 宋 伟  
责 任 发 行: 阎文凯  
封 面 设 计: 杨宇光

---

出 版 发 行: 山西出版传媒集团·山西科学技术出版社  
地 址: 太原市建设南路 21 号 邮编: 030012

编辑部电话: 0351 - 4922063

发 行 电 话: 0351 - 4922121

经 销: 各地新华书店

印 刷: 山西文博印业有限公司

网 址: [www.sxkxscbs.com](http://www.sxkxscbs.com)

微 信: sxkjebbs

---

开 本: 890mm × 1240mm 1/32 印张: 7.125

字 数: 156 千字

版 次: 2016 年 6 月第 1 版 2016 年 6 月第 1 次印刷

---

书 号: ISBN 978 - 7 - 5377 - 5337 - 1

定 价: 68.00 元

---

本社常年法律顾问: 王葆柯

如发现印、装质量问题, 影响阅读, 请与发行部联系调换。

## 作者简介

胡超凡，男，博士，太原理工大学讲师，硕士研究生导师。2013年毕业于暨南大学生命科学与技术学院生物医学工程专业，获工学博士学位。曾获2012研究生国家奖学金、暨南大学优秀毕业研究生、暨南大学优秀博士论文奖。目前主要从事碳纳米材料的制备及其在生物学中的应用研究，主持国家自然科学基金青年基金1项、山西省高等学校优秀创新基金项目1项，作为主要项目参与人参与国家自然科学基金项目4项。近年来在《Carbon》、《Journal of Materials Chemistry B》、《ACS Applied Materials & Interfaces》等国际学术期刊发表研究论文16篇。

## 内容简介

本书介绍了具有特殊光学特性的石墨烯基纳米材料的制备、表征和生物医学应用。主要内容包括石墨烯基材料的表面增强拉曼散射、光致发光和光热转化特性及其分别在肿瘤诊断、荧光成像和光热治疗方面的应用。

本书可供从事生物材料、纳米生物医学及技术相关的科技工作者参考。

## 前 言

恶性肿瘤是困扰人类健康的重大疾病。目前，癌症病人死亡率居高不下的一个重要原因是现有技术手段仍很难实现癌细胞的早期检测，从而错过了治疗的最佳时机。因此，建立高灵敏度的癌症检测手段能够大大降低患者的死亡率。另一方面，传统的癌症治疗手段仍然存在治愈率低、特异性差、副作用大的缺点，在治疗过程中给患者带来了巨大的痛苦。因此，结合传统的治疗方法，开发出高灵敏度的癌症诊断技术和能够选择性杀灭肿瘤细胞的综合治疗手段，是减轻患者病痛并最终战胜癌症的关键。近年来，纳米生物技术在肿瘤的早期诊断和治疗中展现出巨大的应用潜力。利用功能化纳米粒子进行肿瘤早期的标志物检测、分子成像诊断、光热和光动力治疗以及纳米药物传递已成为抗癌研究的热点，并已取得了重大的进展。以纳米材料为基础的肿瘤诊断和综合治疗技术为抗癌技术的发展带来新的契机。由于具有优异的物理、化学性能，石墨烯已经广泛应用于药物载体、生物传感、生物成像和肿瘤热疗等生物学领域。依赖于石墨烯特殊的光学特性，研究者们已经开发出各种石墨烯基医用纳米材料，为疾病的诊断和治疗开辟了一条新途径。

本书主要介绍了光学功能化石墨烯纳米材料的合成、表征和生物学应用。主要研究内容包括石墨烯材料的表面增强拉曼散射、光致发光和光热转化的特性及其分别在癌细胞诊断、细胞成像和光热治疗方面的应用。本书可分为七章。第一章为绪论，通过引用大量国内外研究文献，对石墨烯纳米材料的性质、制备、表征和生物学应用进行了总结和归纳。第二章到第六章总结了作者近年来在该领域研究所取得的研究成果。其中，第二章采用静电自组装的方法合成了氧化石墨烯与金纳米棒复合材料（GO - AuNR），采用 PVP 作为表面活性剂避免了材料的团聚。通过 Zeta 电位、透射电子显微镜、紫外可见近红外吸收光谱和拉曼光谱等表征手段证实金纳米棒已经成功结合到氧化石墨烯的表面。GO - AuNR 能够吸附阳离子型芳香族染料分子，并显著增强其拉曼信号。第三章采用 PVP 作为稳定剂和还原剂，一步制备出还原氧化石墨烯与纳米颗粒复合材料（RGO - AgNP）。叶酸分子可以通过非共价的物理吸附作用结合到材料上，同时作为特异性靶向分子和拉曼报告分子。通过共聚焦荧光显微镜和超薄细胞切片的观察可以确认负载叶酸的 RGO - AgNP 能够特异性地被 HeLa 细胞摄取。叶酸分子提供的拉曼信号能够在 514 nm 激光的激发下在活体细胞能被检测到，这证实负载叶酸的 RGO - AgNP 复合材料能够作为一种拉曼信号探针在活体状态下实现癌细胞的诊断。第四章以氧化石墨烯为原料，在氨水的作用下进一步实现了蓝色发光氮掺杂石墨烯量子点（N - GQDs）的水热法提取，产率达到 8.7%。这种方法不需要强酸强碱处

理，也不需要进一步的表面修饰。N-GQDs 在 340 nm 激发下的量子产率达到了 24.6%。通过 X 射线光电子能谱的表征可知 N-GQDs 的 N/C 原子比高达 17.88%，远远高于之前的报道。N-GQDs 能够作为一种荧光探针标记 HeLa 细胞，并且具有出色的生物相容性。第五章以廉价商品化活性炭为原料，在 KOH 的作用，采用水热法下制备出石墨化碳量子点 (GCQDs)。制备的 GCQDs 在 365 nm 紫外灯的照射下能够发出明亮的黄色荧光。通过高分辨透射电镜观察，GCQDs 具有很高的石墨化程度。我们对于 GCQDs 形成的机理做出了解释，首先在水热条件下活性炭中无定形碳会成核生长出碳纳米晶体，然后这些碳纳米晶体可以再阳离子- $\pi$  作用力的辅助下释放到水中形成发光的 GCQDs。第六章通过水热法一步制备出还原氧化石墨烯与硫化铜纳米片的复合材料 (RGO-CuS)。通过透射电子显微镜、紫外可见近红外吸收光谱和拉曼光谱的表征证实了复合结构的存在。RGO-CuS 在近红外光区的吸收要明显高于硫化铜纳米片，因此在 980 nm 激光的作用下，显示出更高的光热转化效率和更好的癌细胞光热治疗效果。第七章对本书的研究内容进行了总结，并对本领域未来的发展趋势进行了展望。

感谢国家自然科学基金 (No. 51402207) 对本书出版的资助。感谢山西科学技术出版社对图书编辑和出版的大力支持。感谢华南农业大学刘应亮教授和暨南大学容建华教授在理论和实验方面的悉心指导。感谢课题组研究生在实验和书稿整理方面的帮助。本书编写过程中参阅了国内



外大量文献，在此对文献作者表示感谢。

鉴于作者学识水平有限，疏漏和错误之处在所难免，真心希望广大专家、读者批评指正，以便于本书提高和完善。

胡超凡

2016 年春于太原理工大学

## 目 录

第一章 绪论	1
第一节 石墨烯简介	1
一、石墨烯的发现	1
二、石墨烯的结构	2
三、石墨烯的基本性质	3
四、石墨烯的制备方法	5
五、石墨烯的分析和检测方法	16
第二节 石墨烯的光学特性及其生物学应用	28
一、石墨烯的表面增强拉曼散射特性及生物学应用	28
二、石墨烯的光致发光特性及生物学应用	36
三、石墨烯的光热效应及生物学应用	45
第三节 选题意义及研究内容	52
一、选题意义	52
二、研究内容	53
参考文献	54
第二章 氧化石墨烯与金纳米棒复合材料的制备及其在 表面增强拉曼中的应用	73
第一节 前言	73
第二节 实验部分	78
一、实验原料	78

二、仪器表征 .....	78
三、实验步骤 .....	79
第三节 结果与讨论 .....	81
一、银离子浓度对金纳米棒形貌的调控 .....	81
二、表面活性剂 PVP 对于材料合成的影响 .....	83
三、氧化石墨烯 - 金纳米棒复合材料的静电自组装 过程 .....	84
四、氧化石墨烯 - 金纳米棒复合材料的形貌和结构 表征 .....	86
五、材料的 SERS 性能分析 .....	89
第四节 本章小结 .....	96
参考文献 .....	97
第三章 基于还原氧化石墨烯 - 银纳米颗粒复合材料的 癌细胞拉曼检测探针的制备和应用 .....	107
第一节 前言 .....	107
第二节 实验部分 .....	111
一、实验原料 .....	111
二、仪器表征 .....	111
三、实验步骤 .....	112
第三节 结果与讨论 .....	116
一、氧化石墨烯 - 银纳米颗粒复合材料的形貌和结构 表征 .....	116
二、叶酸分子的吸附和复合材料的 SERS 效应 .....	121
三、细胞毒性分析 .....	124
四、材料在细胞中的分布 .....	126

五、SERS 探针的活体细胞检测和成像 .....	129
第四节 本章小结 .....	134
参考文献 .....	134
第四章 水热法制备氮掺杂石墨烯量子点及其在细胞 成像中应用 .....	145
第一节 前言 .....	145
第二节 实验部分 .....	146
一、实验原料 .....	146
二、仪器表征 .....	147
三、实验步骤 .....	147
第三节 结果与讨论 .....	149
一、材料的形貌和结构表征 .....	149
二、细胞毒性分析 .....	160
三、细胞荧光成像 .....	161
第四节 本章小结 .....	162
参考文献 .....	163
第五章 以活性炭为原料提取石墨化碳量子点 .....	168
第一节 前言 .....	168
第二节 实验部分 .....	169
一、实验原料 .....	169
二、仪器表征 .....	169
三、实验步骤 .....	170
第三节 结果与讨论 .....	171
一、石墨化碳量子点的表征 .....	171
二、形成机理分析 .....	178

三、细胞荧光成像·····	181
第四节 本章小结·····	182
参考文献·····	183
<b>第六章 还原氧化石墨烯 - 硫化铜复合材料的制备及其     在癌细胞热疗中的应用·····</b>	<b>186</b>
第一节 前言·····	186
第二节 实验部分·····	187
一、实验原料·····	187
二、仪器表征·····	188
三、实验步骤·····	188
第三节 结果与讨论·····	190
一、材料的合成步骤和形成机理·····	190
二、材料的结构和形貌表征·····	191
三、材料的液体升温测试·····	196
四、细胞毒性分析·····	196
五、材料对癌细胞的光热治疗效果测试·····	198
第四节 本章小结·····	199
参考文献·····	200
<b>第七章 全文总结与展望·····</b>	<b>205</b>
第一节 全文总结·····	205
第二节 展望·····	206
一、石墨烯基生物医用材料·····	206
二、新型类石墨烯二维材料·····	209
参考文献·····	214

# 第一章 绪论

## 第一节 石墨烯简介

### 一、石墨烯的发现

近年来，碳材料一直是材料领域研究的热点。碳材料家族成员众多、形貌各异，并具有奇特的物理、化学性质。碳材料具有不同维度的同素异形体，其典型代表主要包括三维（3 D）结构的金刚石、石墨，二维（2 D）结构的石墨烯，一维结构的碳纳米管和零维（0 D）结构的巴基球（图 1-1）<sup>[1]</sup>。



图 1-1 各种维度碳材料的典型代表。三维结构的金刚石和石墨；二维结构的石墨烯；一维结构的碳纳米管；零维结构的巴基球（C60）<sup>[1]</sup>

Fig. 1-1 Crystal structures of the different allotropes of carbon. (Left to right) . Three - dimensional diamond and graphite (3 D) ; two - dimensional graphene (2 D) ; one - dimensional nanotubes (1 D) ; and zero - dimensional buckyballs (0 D) .

早在 18 世纪，人们就确定金刚石和石墨是碳单质的两种同素异形体。1924 年，石墨的结构被确定下来<sup>[2]</sup>。1985 年，英国的 Kroto 教授与美国的 Smalley 教授和 Cuil 教授进行模拟宇宙长链碳分子生长的过程中，发现了零维结构的巴基球（C<sub>60</sub>）<sup>[3]</sup>，并因此获得 1996 年诺贝尔化学奖。1991 年，日本 NEC 公司的科学家 Iijima 在制备 C<sub>60</sub> 过程中对电弧放电后的石墨棒进行观察时，发现了一维结构的碳纳米管<sup>[4]</sup>。石墨烯（graphene）是一种由碳原子以 sp<sup>2</sup> 杂化形式组成的六角型蜂巢状晶格结构的二维平面薄膜。石墨烯一直被认为是假设性的结构，无法单独稳定存在。直至 2004 年，英国曼彻斯特大学俄裔物理学家 Geim 和 Novoselov 成功地从石墨中分离出石墨烯，从而证实它可以单独存在<sup>[5]</sup>。石墨烯的发现，填补了碳材料二维成员的缺失，极大地丰富了碳材料的家族。石墨烯具有独特结构和性能，展现出了重大的科学意义和应用价值，使其成为备受瞩目的科研前沿和热点。仅仅六年之后的 2010 年，两人就因“在二维石墨烯材料的开创性实验”为由，共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖。

## 二、石墨烯的结构

结构决定性能，石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环，其中每一个碳原子与相邻碳原子之间通过 sp<sup>2</sup> - sp<sup>2</sup> 的  $\sigma$  单键键合，形成稳定 120°角，这种强的 C - C 键使得石墨烯具备良好的结构刚性。相邻两个碳原子各有一个未杂化的 2p 轨道，与 sp<sup>2</sup> 杂化轨道垂直，形成离域

大  $\pi$  键，每个碳原子贡献一个  $\pi$  电子，电子可以在石墨烯晶体中自由地移动，因此赋予了石墨烯优良的导电性。石墨烯碳碳原子间距为 1.42 埃，晶格常数为 2.46 埃，单层石墨烯的理论厚度为 3.35 埃。石墨烯可以作为所有  $sp^2$  杂化碳质材料的基本组成单元，如图 1-2 所示，石墨烯是由碳六元环组成的平面二维蜂窝状晶体结构，它可以团聚成零维的巴基球，卷曲成一维的碳纳米管或者堆叠成三维的石墨<sup>[6]</sup>。

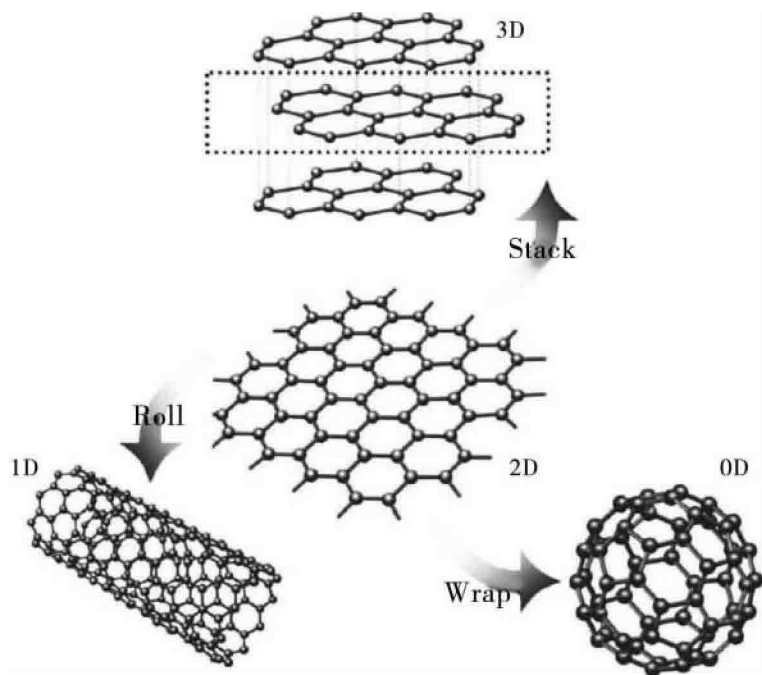


图 1-2 二维石墨烯作为基本组成单元形成其他碳的同素异形体<sup>[6]</sup>

Fig. 1-2 Graphene is the basic building block for other carbon allotropes.



### 三、石墨烯的基本性质

近年来，随着科学家不断的探索和研究，石墨烯所具备的各种独特性质也逐渐被人们了解，这也进一步激发了石墨烯的研究热潮。石墨烯具有出色的导电性、极强的力学性能、优良的吸附性能和导热性能等。

#### （一）石墨烯导电性能

石墨烯独特的电子能带结构赋予了它优异的传导性能，被认为是目前已知导电性能最出色的材料。在石墨烯中电子的运动速度能够达到光速的  $1/300$ ，电子迁移率可以高达  $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ （室温下），是已知材料中电子传导速率最快的<sup>[7]</sup>。石墨烯还具有室温亚微米尺度的弹道传输特性（ $300\text{K}$  下可以到达  $0.3 \mu\text{m}$ ），这也使得电子工程领域极具吸引力的室温弹道传输场效应晶体管成为可能<sup>[5]</sup>。这些突出的传导性质使得石墨烯在未来纳米电子器件领域具有广阔的应用前景。

#### （二）石墨烯力学性能

石墨烯的碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化轨道排列， $\sigma$  键赋予了石墨烯材料极强的力学性能。理论计算表明石墨烯的强度为最强钢强度的 100 倍，被喻为世界上最薄、强度和硬度最高的晶体结构，其断裂强度达到  $42 \text{ N/m}^2$ ，杨氏模量为  $1.0 \text{ TPa}$ <sup>[8]</sup>。  $1 \text{ m}^2$  石墨烯薄膜可以承受  $4 \text{ kg}$  的重量。因此石墨烯可以作为一种二维的高强度材料，在复合材料的改性和制备中具有重要的应用潜力。