

石墨烯量子点-TiO₂/聚丙烯酰胺荧光水凝胶的制备与性能

杜娟 田洪莉 何雨璇 张超 余小红 朱雯莉 杨巧玲

Preparation and properties of QDs-TiO₂/polyacrylamide fluorescent hydrogel

DU Juan, TIAN Hongli, HE Yuxuan, ZHANG Chao, SHE Xiaohong, ZHU Wenli, YANG Qiaoling

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230831.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

TiO₂掺杂对SiO₂-Al₂O₃-MgO系玻璃结构和力学性能的影响

Effect of TiO₂ on the structure and mechanical properties of SiO₂-Al₂O₃-MgO glasses

复合材料学报. 2017, 34(3): 638-645 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.022>

高强度聚苯胺-聚丙烯酸/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备与性能

Preparation and properties of strong polyaniline-polyacrylic acid/polyacrylamide conductive hydrogel

复合材料学报. 2021, 38(4): 1223-1230 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.004>

Fe-F/TiO₂复合微球的制备与光降解部分水解聚丙烯酰胺机制

Preparation of Fe-F/TiO₂ microsphere and its photodegradation mechanism for partially hydrolyzed polyacrylamide

复合材料学报. 2017, 34(6): 1367-1373 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161114.002>

丝朊上接枝聚丙烯腈和聚丙烯酰胺复合过滤膜的性能

Properties of composite filtration membrane from silk fibroin grafted by polyacrylonitrile and polyacrylamide

复合材料学报. 2019, 36(7): 1601-1606 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181108.005>

氧化海藻酸钠/聚丙烯酰胺水凝胶的制备与表征

Preparation and characterization of oxidized sodium alginate/polyacrylamide composite hydrogels

复合材料学报. 2017, 34(11): 2586-2592 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170220.004>

原位聚合法制备聚丙烯酸修饰的ZnS量子点

In-situ polymerization approach for preparation polyacrylic acid coated ZnS quantum dots

复合材料学报. 2020, 37(9): 2258-2264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.003>



石墨烯量子点-TiO₂/聚丙烯酰胺荧光水凝胶的制备与性能

分享本文

杜娟*, 田洪莉, 何雨璇, 张超, 余小红, 朱雯莉, 杨巧玲

(四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 自贡 643000)

摘要: 通过将原位溶胶-凝胶法和自由基聚合法巧妙相结合制备了一种坚固、荧光的杂化水凝胶石墨烯量子点-TiO₂/聚丙烯酰胺 (GQDs-TiO₂/PAM)。在该杂化水凝胶中, 同时充当多功能交联剂和纳米填料的 TiO₂ 和 GQDs 粒子与水凝胶网络中的亲水基团通过氢键等非共价键牢固地结合。PAM、TiO₂ 和 GQDs 之间的强非共价键作用赋予该凝胶优异的力学性能。GQDs-TiO₂/PAM (0.5wt%GQDs) 水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度分别高达 2 412% 和 181 kPa, 为 TiO₂/PAM 水凝胶的 1.78 和 1.13 倍。另外, GQDs 的引入还赋予该复合水凝胶特殊的荧光性能, 它能够在 365 nm 紫外光照射下发出明显的蓝色荧光。因此, 该水凝胶在生物医药、重金属离子检测、荧光探针等领域有很大发展潜力。

关键词: GQDs; TiO₂; 杂化水凝胶; 力学性能; 荧光性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1968-09

Preparation and properties of GQDs-TiO₂/polyacrylamide fluorescent hydrogel

DU Juan*, TIAN Hongli, HE Yuxuan, ZHANG Chao, SHE Xiaohong, ZHU Wenli, YANG Qiaoling

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: A kind of strong and fluorescent hybrid hydrogel graphene quantum dots (GQDs)-TiO₂/polyacrylamide (PAM) hydrogel was prepared via a simultaneous in-situ sol-gel method and free radical polymerization. In the hybrid hydrogel, TiO₂ and GQDs particles, which served as multifunctional crosslinkers and nano-fillers, were firmly bound to hydrophilic groups in the hydrogel network through noncovalent bonds such as hydrogen bonds. The strong non-covalent interactions among PAM, TiO₂ and GQDs endowed the gel with excellent mechanical properties. The elongation at break and tensile strength of GQDs-TiO₂/PAM (0.5wt%GQDs) hybrid hydrogels are 2 412% and 181 kPa, respectively, which are 1.78 and 1.13 times that of TiO₂/PAM hydrogels. In addition, the introduction of GQDs also endowed the hybrid hydrogels with special fluorescence properties, which could emit obvious blue fluorescence under 365 nm ultraviolet light. Therefore, the hydrogel has great development potential in biomedicine, heavy metal ion detection, fluorescence probes, and other fields.

Keywords: GQDs; TiO₂; hybrid hydrogel; mechanical properties; fluorescence

石墨烯量子点 (GQDs) 是一种零维石墨烯纳米粒子, 保留了单层或多层石墨烯的高度结晶结构。因其独特的光学性质、强量子限域和边缘效应、高荧光量子产率、良好的水溶性和生物相容性、可调谐的带隙、易于修饰和制备等优点, 被应用

于化学传感、生物荧光探针、生物成像、光催化和非线性光学器件等领域^[1-3]。但由于过量荧光共振能量转移和碳核间 π - π 堆叠相互作用导致其激发态的非辐射损失而使 GQDs 荧光变弱, 严重制约了其在固体荧光物质中的应用^[3-6]。因此, 开发

收稿日期: 2023-06-21; 修回日期: 2023-08-16; 录用日期: 2023-08-18; 网络首发时间: 2023-08-31 16:55:50

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230831.001>

基金项目: 四川省科技计划项目 (2022JDRC0090)

Sichuan Science and Technology Program (2022JDRC0090)

通信作者: 杜娟, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为高强度水凝胶的设计合成及性能、有机无机纳米复合材料的制备及功能化

E-mail: dujuan@suse.edu.cn

引用格式: 杜娟, 田洪莉, 何雨璇, 等. 石墨烯量子点-TiO₂/聚丙烯酰胺荧光水凝胶的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1968-1976.

DU Juan, TIAN Hongli, HE Yuxuan, et al. Preparation and properties of GQDs-TiO₂/polyacrylamide fluorescent hydrogel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1968-1976(in Chinese).

一种环境友好、简单的固定 GQDs 的方法非常必要。

水凝胶是一种由大量水和三维聚合物网络构成的软湿材料,能够把外来分子或纳米颗粒包裹在其孔隙结构中^[7-8]。然而,大多数水凝胶的力学强度较低,极大地限制了其应用。因此,迫切需要设计和制备强韧的水凝胶。近年来,人们开发了拓扑水凝胶、双网络水凝胶、纳米复合水凝胶和大分子微球复合水凝胶等多种具有增强力学性能的水凝胶^[9-12]。其中纳米复合水凝胶可以通过添加有机-无机纳米颗粒(如 Laponite、蒙脱土、氧化石墨烯、TiO₂、SiO₂ 和碳纳米管等)来获得高强度水凝胶^[11, 13-19]。在纳米复合水凝胶中,作为多功能交联剂的纳米颗粒可以通过氢键、静电相互作用和配位键等非共价键与聚合物基体相结合^[11, 20]。当纳米复合水凝胶遭受外力时,即使某条聚合物链在大变形下失效,还可以通过将载荷分配给其他聚合物链来避免应力集中。因此,纳米复合水凝胶通常具有高抗拉强度(高达 1.1 MPa)和断裂伸长率(高达 800%)^[16]。另外,这种水凝胶还能够实现纳米材料和水凝胶特性的有机整合,使到的凝胶同时兼具水凝胶和纳米材料的特性^[11, 17, 21-30]。

GQDs 的表面通常具有丰富的羟基、羧基等亲水性的含氧官能团,可以与水凝胶中带有亲水基团的链段紧密结合^[31]。因此,以 GQDs 作为物理交联剂,将 GQDs 与柔性的水凝胶网络巧妙结合,可以获得高强度、高荧光性能的水凝胶。TiO₂ 粒子是一种来源广泛、成本低,且具有紫外屏蔽作用、光能转化、光催化等优异光学性质的半导体氧化物,将其用作填充剂和增强材料得到的纳米复合水凝胶不仅具有增强的力学性质和热稳定性,还显示出与 TiO₂ 粒子相关的性质,如光敏性、紫外屏蔽、染料降解等^[32]。基于此,许波^[33]以 TiO₂ 纳米粒子作为交联剂,采用原位自由基聚合法制备了一系列具有优异力学性质和紫外屏蔽性能的纳米复合水凝胶。

受其引发,本文采用原位溶胶-凝胶法和自由基聚合法巧妙相结合制备了一种高强度、荧光的杂化水凝胶 GQDs-TiO₂/聚丙烯酰胺(PAM)。在该杂化水凝胶中,同时作为多功能交联剂和纳米填料的 TiO₂ 粒子和 GQDs 与水凝胶网络中的亲水基团通过氢键等非共价键牢固地结合,从而构成连续有序的凝胶网络。该凝胶在变形过程中,能够通过非共价键的断裂和重组来有效地分散应力,

从而避免应力集中。当 GQDs 含量为 0.5wt% 时, GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度分别高达 2 412% 和 181 kPa,是 TiO₂/PAM 水凝胶的 1.78 和 1.13 倍。同时, GQDs 赋予了该水凝胶良好的荧光特性。在 360 nm 激发下能发射出较强的蓝光。因此,该水凝胶在生物医药、重金属离子检测、荧光探针等领域中具有很大发展潜力。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

三乙醇胺 (TEOA, 阿拉丁试剂有限公司); 钛酸丁酯 (TBOT)、无水乙醇、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS) (成都市科隆化学品有限公司); 丙烯酰胺 (AM, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 一水合柠檬酸 (CA, 成都金山化学试剂有限公司); 氢氧化钠、过硫酸铵 (APS) (成都科龙化工有限公司); 亚甲基蓝 (MB)、光引发剂 (IR2959) (阿达玛斯试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯, 实验中所有试剂均未再次纯化, 所用水均为去离子水。

1.2 GQDs 的制备

首先, 称取 4~5 g CA 于 50 mL 烧杯中, 然后将该烧杯置于 200℃ 的恒温电加热套中加热 20 min 至得到黄褐色熔体, 取出冷却。随后, 用 NaOH 溶液 (10 g/L) 将上述熔体的 pH 调节至 7 左右, 并按其与无水乙醇 1 : 5 的体积比加入一定体积的无水乙醇, 静置 15 min 后将得到的混合液转移至离心管, 转速 10 000 r/min 离心 10 min 后收集下层沉淀物, 随后将沉淀物转移至透析袋 (1 000 D) 中, 用去离子水浸泡透析, 直至透析液为无色, 即得到 GQDs 分散液, 并将其避光保存。

1.3 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的制备

GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶是通过将原位溶胶-凝胶法和自由基聚合法相结合制备的。首先, 将 TEOA (0.1756 g) 和 TBOT (200 μL) 置于小烧杯中, 搅拌 5 min 得到乳黄色均匀分散液 (TBOT 与 TEOA 的摩尔比为 1 : 2)。紧接着, 将 AM (5 g)、GQDs 分散液、BIS (0.1wt%, 2 mL) 及一定量的去离子水 (整个反应体系中水含量固定为 5 mL) 分别加入上述分散液, 各搅拌 15 min。最后, 加入引发剂 APS (0.08 g), 搅拌 15 min 后得到黄褐色分散液并将其转移至离心管或自制模具中, 静置 1~2 天, 即可得到 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶。表 1 为不同 GQDs 含量水凝胶的具体配方。

表 1 不同石墨烯量子点 (GQDs) 含量水凝胶的配方

Table 1 Formula of hydrogels with different contents of graphene quantum dot (GQDs)

Hydrogel	TEOA/g	TBOT/ μ L	AM/g	GQDs/wt%	BIS (0.1wt%, mL)	APS/g
PAM	—	—	2.5	—	2	0.08
GQDs/PAM	—	—	2.5	1	2	0.08
TiO ₂ /PAM	0.1756	200	2.5	—	2	0.08
GQDs-TiO ₂ /PAM	0.1756	200	2.5	0.5	2	0.08
GQDs-TiO ₂ /PAM	0.1756	200	2.5	1	2	0.08
GQDs-TiO ₂ /PAM	0.1756	200	2.5	3	2	0.08
GQDs-TiO ₂ /PAM	0.1756	200	2.5	5	2	0.08

Notes: TEOA—Triethanolamine; TBOT—Tetrabutyl titanate; AM—Acrylamide; BIS—N, N'-methylenebis(2-propenamide); APS—Ammonium persulphate; PAM—Polyacrylamide.

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能

采用 CMT4503 静态力学试验机 (中国美特斯公司) 对水凝胶样品进行拉伸和压缩试验。拉伸测试用的水凝胶样品直径为 4 mm, 长度为 6~10 mm, 拉伸速率为 100 mm/min, 夹具间试样长度约为 20 mm。压缩测试所用样品直径为 10 mm, 长度为 60 mm, 压缩预加载荷为 10 kN。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

采用 Nicolet 6700 红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific) 测定样品的 FTIR 图谱, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。采用 KBr 晶体压片法制备测试样品。

1.4.3 热失重 (TG)

在测试样品之前, 将水凝胶样品浸泡在去离子水中达到溶胀平衡, 然后再经过干燥、烘干水分后, 将其研磨成粉末, 使用 STA 409PC 热分析仪 (德国 NETZSCH) 在空气氛围、测试温度范围为 25~1 000℃、升温速率为 10℃/min 的条件下对烘干的水凝胶粉末进行热失重测试。

1.4.4 扫描电镜 (SEM)

使用 VEGA3 SBU 扫描电镜 (捷克 Tescan) 观察凝胶的表面形貌, 加速电压为 20 kV。测试前将达到溶胀平衡后的水凝胶使用 SCIENTZ-12 N 冷冻干燥机 (宁波新芝生物科技股份有限公司) 冷冻干燥 24 h, 干燥完毕后用液氮猝冷, 取断面, 喷金观察其形貌。

1.4.5 荧光测试

利用 PELS-55 荧光分光光度计 (美国 Perkin-Elmer) 来记录 PAM-GQDs-TiO₂ 杂化水凝胶的荧光光谱。选择 360 nm 的激发波长、5 nm 的狭缝宽度检测发射光谱。测试时将水凝胶膜 (12 mm×20 mm) 放入荧光石英比色皿中进行光学测试。

1.4.6 光降解

首先, 将光催化剂 IR2959 (0.02 g) 分别加入

0.01wt%、0.004wt% 的 MB 溶液中, 搅拌使之完全溶解。然后, 将其转移至 10 mL 透明玻璃瓶中, 并将玻璃瓶分别用厚度为 2 mm 的 TiO₂/PAM、GQDs/PAM、GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶膜完全包裹住, 紧接着将其置于暗箱式紫外分析仪 (ZF-20D, 上海宝山顾村电光仪器厂) 中, 用 365 nm 紫外灯照射 1.5 h, 最后使用 UV-1600PC 紫外可见分光光度计 (上海析谱仪器有限公司) 在 200~700 nm 扫描范围下测量 MB 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的制备与结构表征

以 AM 为单体, 以 GQDs 和溶胶-凝胶法制得的 TiO₂ 粒子为交联剂, 将原位溶胶-凝胶法和自由基聚合法结合成功获得了 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶。在该杂化水凝胶中, TiO₂ 粒子是以 TBOT 为钛源、TEOA 为络合剂通过溶胶-凝胶法制得的。图 1(a) 为该杂化水凝胶的合成过程及结构示意图。首先将 TBOT 与 TEOA 混合并搅拌得乳黄色 TiO₂ 溶胶 (图 1(b))。然后将水和 AM 加入 TiO₂ 溶胶中得到乳白色的 AM-TiO₂ 分散液 (图 1(c))。随后将热解法制得的 GQDs 与上述 AM-TiO₂ 分散液混合均匀得 AM-GQDs-TiO₂ 分散液, 尽管 GQDs、TiO₂ 和单体间存在明显的相互作用, 但该分散液仍能保持稳定而不分层 (图 1(d))。紧接着将 BIS 和 APS 加入到上述分散液中。随后在室温下, 通过原位自由基聚合法和溶胶-凝胶法相结合一步合成了 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶 (图 1(e))。在聚合过程中, PAM 链上的氨基通过氢键与 GQDs 和 TiO₂ 粒子的羟基连接, 同时 GQDs 与 TiO₂ 间粒子也通过氢键相连接, 从而形成具有三维网络结构的杂化水凝胶。

在该凝胶中, 水凝胶网络中的亲水基团可以与 GQDs 表面羧基和羟基及 TiO₂ 粒子表面的羟基

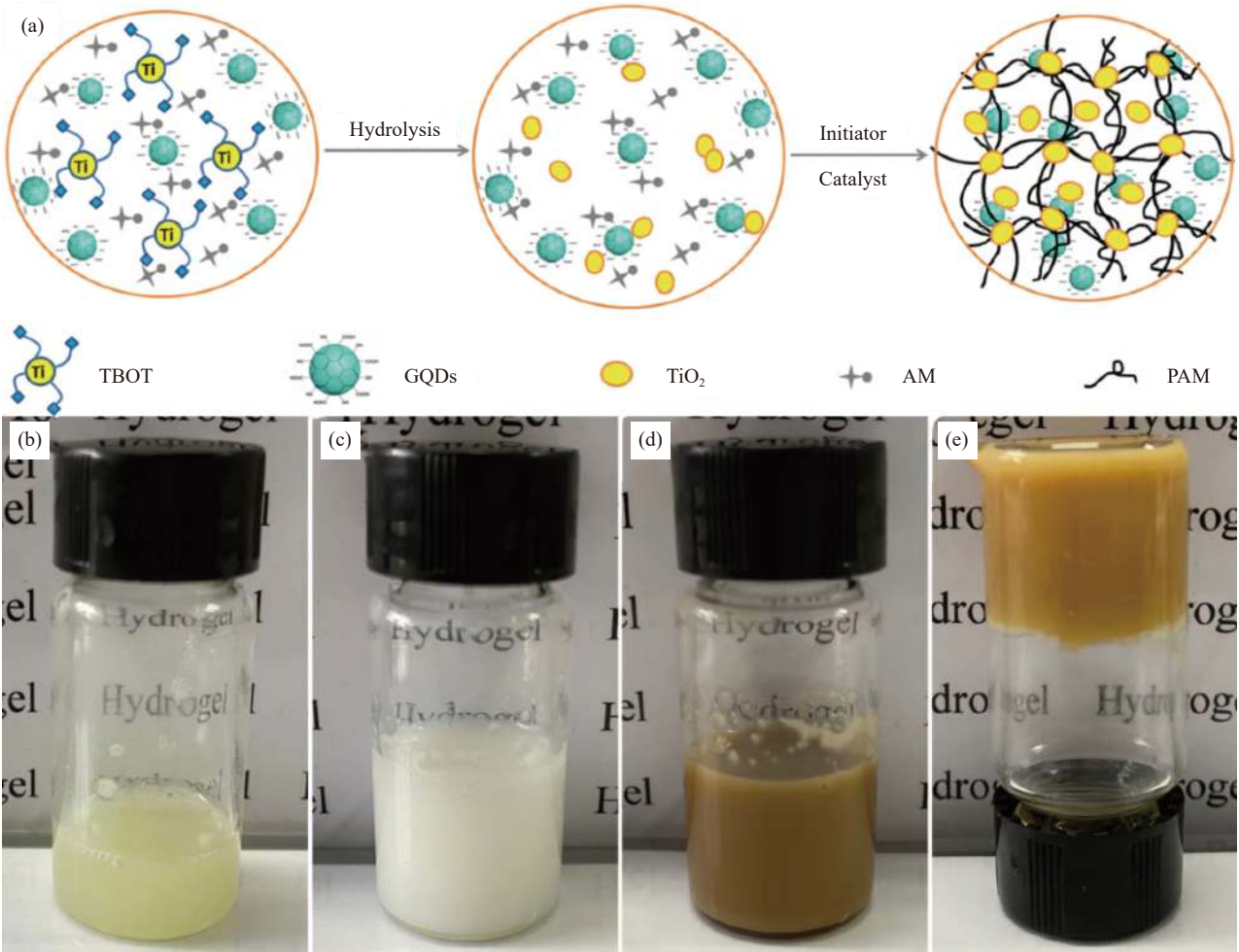


图1 (a) GQDs-TiO₂/聚丙烯酰胺(PAM)杂化水凝胶的形成过程示意图; TiO₂溶胶(b)、AM-TiO₂分散液(c)、AM-GQDs-TiO₂分散液(d)及水凝胶(e)的照片

Fig. 1 (a) Schematic diagram for the preparation of GQDs-TiO₂/polyacrylamide (PAM) hybrid hydrogel; Photographs of TiO₂ hydrosol (b), AM-TiO₂ dispersion (c), AM-GQDs-TiO₂ dispersion (d) and hydrogel (e)

通过氢键等非共价键牢固地结合，从而构成连续有序的凝胶网络。GQDs 和 TiO₂ 起到类似多功能交联剂的作用。通过 SEM 测试研究了冷冻干燥后 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的微观形貌，如图 2 所示。结果清楚地表明，在溶胀过程中凝胶交联网络会膨胀但凝胶中的交联点并未遭到破坏。合成的 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶具有相互连接孔的蜂窝状多孔结构，其孔的宽度在数十微米左右，且这些孔隙趋于连接并形成一些开放通道，这有利于外来离子向凝胶中的扩散。

GQDs 和 TiO₂/PAM、GQDs/PAM、GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的 FTIR 图谱如图 3 所示。GQDs 在 3 435、1 600 和 1 396 cm⁻¹ 处均具有清晰的特征峰，这 3 处特征峰分别归属于 O—H 键的伸缩振动和 C—O—C 基团的反对称和对称伸缩振动。另外，

1 077 cm⁻¹ 处的峰值被归属于 C—O 键，这说明通过柠檬酸热解制备的 GQDs 表面含有大量的羟基、羧基等官能团^[34]。从 FTIR 图谱中可以看到，GQDs 的重要谱带均出现在 GQDs/PAM (C—O—C 基团在 1 411 cm⁻¹ 处的对称伸缩振动和 C—O 键在 1 100 cm⁻¹ 处的伸缩振动) 和 GQDs-TiO₂/PAM (C—O—C 的对称伸缩振动和 C—O 的伸缩振动分别在 1 413 cm⁻¹ 和 1 098 cm⁻¹ 处) 杂化水凝胶的 FTIR 图谱中。此外，在 TiO₂/PAM、GQDs/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的 FTIR 图谱中能够发现在 2 930、1 637 和 1 410 cm⁻¹ 处有归属于 PAM 的 —CH₂— 和 C=O 的伸缩振动峰和 C—N 基团的特征峰。TiO₂/PAM 水凝胶的 FTIR 图谱中 1 097 和 638 cm⁻¹ 处的振动峰归分别属于 TiO₂ 网络和 Ti—O—Ti 键的特征振动^[35]。在 GQDs-TiO₂/PAM

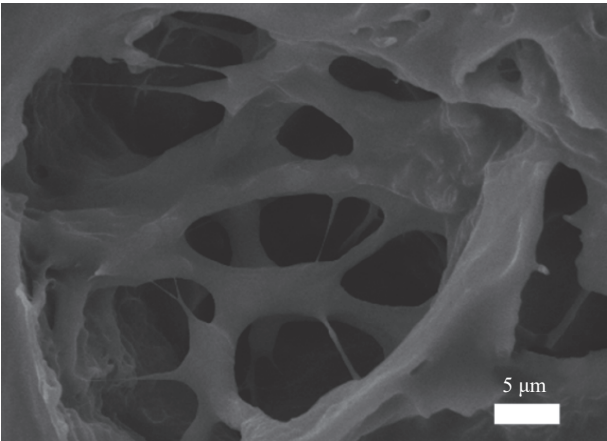


图2 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶 (1wt%GQDs) 的 SEM 图像
Fig. 2 SEM image of the GQDs-TiO₂/PAM hybrid hydrogels (1wt%GQDs)

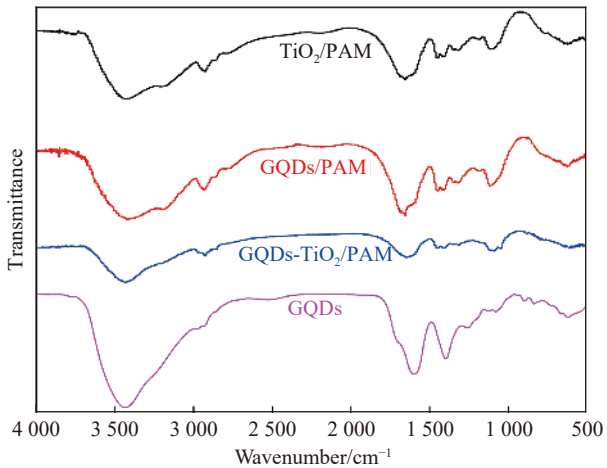


图3 GQDs 和 TiO₂/PAM、GQDs/PAM、GQDs-TiO₂/PAM (1wt%GQDs) 水凝胶的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of GQDs, TiO₂/PAM, GQDs/PAM, and GQDs-TiO₂/PAM hydrogels (1wt%GQDs)

杂化水凝胶中也可以观察到类似的特征吸收带 (1 098 cm⁻¹ 和 615 cm⁻¹ 处)。但是由于 GQDs 也在相近的位置存在特征峰, 因此二者的振动峰有部分重叠。此外, 在 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶中, GQDs/PAM (1 650 cm⁻¹) 与 TiO₂/PAM 水凝胶 (1 656 cm⁻¹) 的 C=O 伸缩振动峰移动到 1 646 cm⁻¹, 证明 GQDs 与 PAM 链和 TiO₂ 之间形成了氢键^[36]。

2.2 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的力学性能

该 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶具有优异的力学性能, 能经受大幅度交叉和打结拉伸 (图 4(a)、图 4(b)) 及压缩 (图 4(c)) 而不断裂。PAM、TiO₂ 和 GQDs 之间的强氢键相互作用是该杂化水凝胶力学性能增强的主要原因。

图 5 为 PAM、TiO₂/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的拉伸应力-应变曲线。其中, PAM 水凝胶的断裂伸长率仅为 480%, 其相应的抗拉强度达 110 kPa。由于在 PAM 水凝胶中, 聚合物链之间的相互作用非常弱从而导致了相对较低的拉伸断裂应力和抗压强度。与其相比, TiO₂ 的加入使 TiO₂/PAM 水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度都得到显著增强, 其断裂伸长率和抗拉强度分别为 PAM 水凝胶的 2.80 和 1.45 倍。这可能是一样 TiO₂ 粒子能与 PAM 通过氢键有效结合, 起到多功能交联剂的作用, 从而提高了 TiO₂/PAM 水凝胶的力学性能^[37]。GQDs 的加入也使水凝胶的力学性能得到明显改善。当 GQDs 的加入量为 0.5wt% 时, GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度分别为 TiO₂/PAM 水凝胶的 1.78 和 1.13 倍。这是由于在 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶中, 作为多功能交联剂的 GQDs 和 TiO₂ 与 PAM 通过氢键作用相

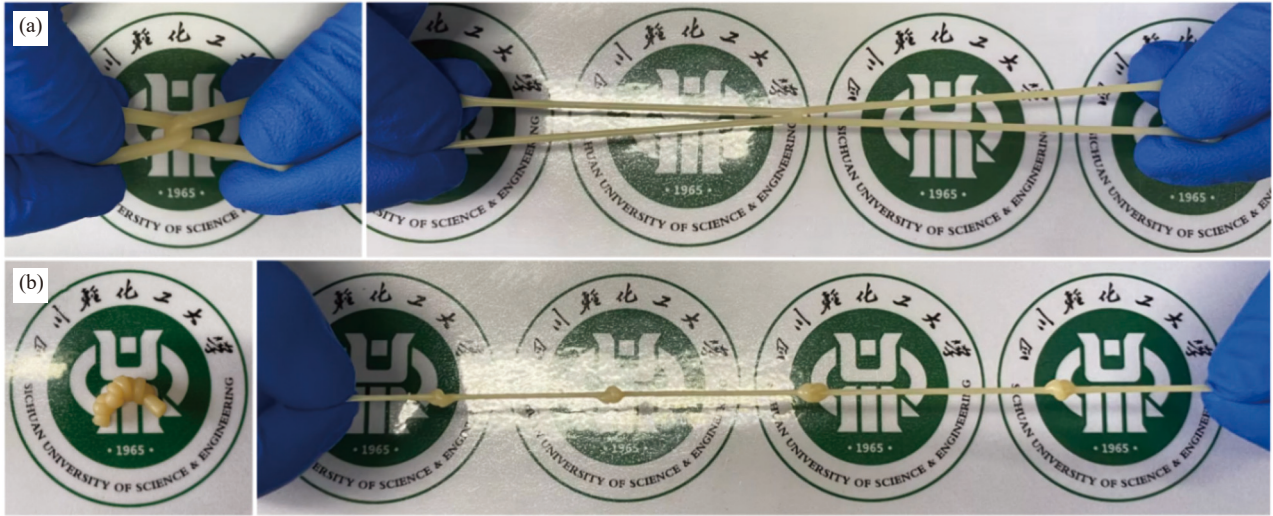




图4 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶 (1wt%GQDs) 力学性能图片: (a) 交叉和拉伸; (b) 打结和拉伸; (c) 压缩和释放

Fig. 4 Photographs of GQDs-TiO₂/PAM hybrid hydrogels (1wt%GQDs) under external forces: (a) Cross-bended and stretched; (b) Knotted and stretched; (c) Compressed and released

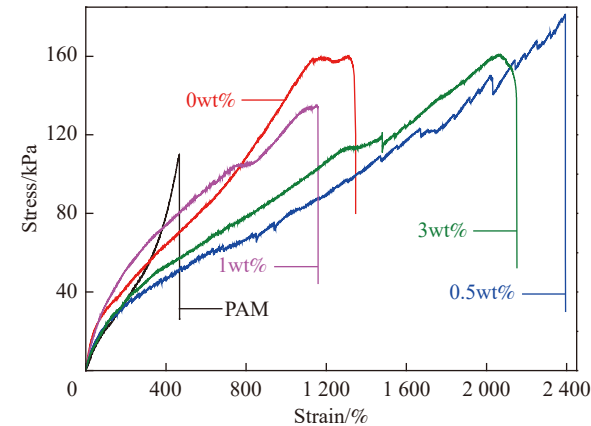


图5 PAM、TiO₂/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶拉伸应力-应变曲线 (GQDs 含量为 0wt%、0.5wt%、1wt%、3wt%)

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of PAM, TiO₂/PAM and GQDs-TiO₂/PAM hydrogels (GQDs contents are 0wt%, 0.5wt%, 1wt%, 3wt%)

连接,在遭受外力时,能够有效地避免应力集中,从而提高了力学性能^[36]。但当 GQDs 含量的增加至 1wt% 时, GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度反而下降至 TiO₂/PAM 水凝胶的 0.87 和 0.81 倍。这可能是由于当该杂化水凝胶中 GQDs 含量较高时, GQDs 与 TiO₂ 容易聚集在一起形成小的聚集体,与均匀分散的聚集体相比,小聚集体无法有效地充当交联剂的作用。而当 GQDs 含量进一步增加至 3wt% 时, GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度均有所改善,为 TiO₂/PAM 水凝胶的 1.00 和 1.39 倍。这是由于当 GQDs 含量进一步增加时 (>1wt%), 过量的 GQDs 在凝胶中充当填料而使凝胶的拉伸性能得到改善^[34]。

2.3 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的热学性能

通过 TG 分析研究了 TiO₂/PAM、GQDs/PAM、GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的热学性能,结果如图 6 所示。随着温度的升高,这 3 种水凝胶均经历了 4 步热分解过程,但是 GQDs/PAM 与 TiO₂/PAM

和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的热分解呈现不同的变化趋势。对于 GQDs/PAM 水凝胶而言,在第 1 次 (41~197℃) 和第 2 次 (215~317℃) 失重平台内共失重 30wt%,这主要是由于吸收的水分脱水和 PAM 链中酰胺基等部分官能团的分解。在第 3 次失重平台 (344~472℃) 的失重 27wt%,这是由于聚合物主链断裂和交联网络结构破坏造成的失重。而在第 4 个明显始终平台 (505~723℃) 失重 43wt%,这

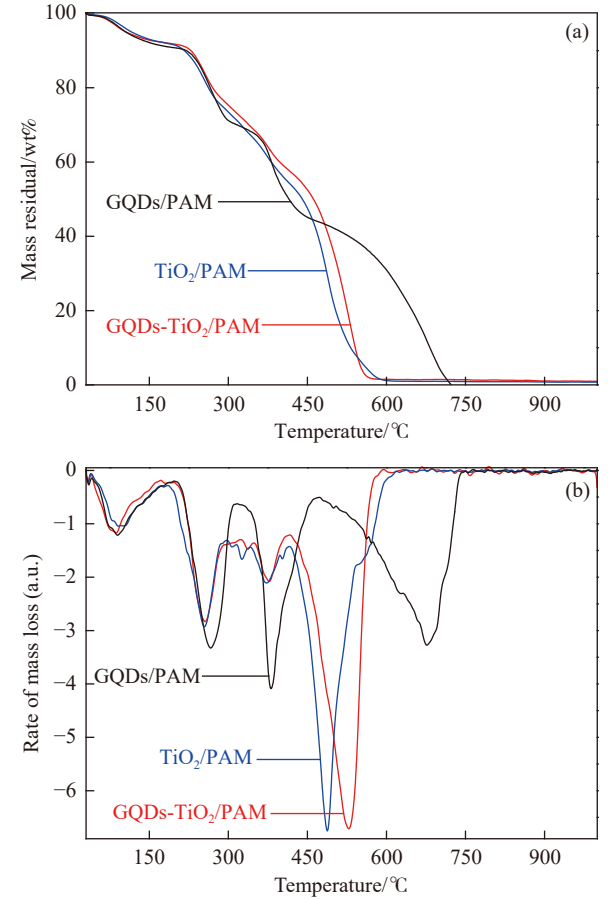


图6 GQDs/PAM、TiO₂/PAM 及 GQDs-TiO₂/PAM (1wt%GQDs) 水凝胶的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of GQDs/PAM, TiO₂/PAM, and GQDs-TiO₂/PAM (1wt%GQDs) hydrogels

是由于 GQDs 的分解造成的。TiO₂/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的热分解过程呈现类似的变化趋势。其第 1 到第 3 热失重平台分别出现在 41~197℃、215~323℃ 和 348~417℃ 的范围。而 TiO₂/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的第 4 始终平台分别在 415~613℃ 和 450~592℃ 的温度范围内，这主要是由于 GQDs 与 TiO₂ 间通过氢键作用相互连接，从而减缓交联网络结构破坏程度和聚合物骨架的分解速率，从而使 PAM-水凝胶的热稳定性增加。此外，GQDs/PAM、TiO₂/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的最终残余率分别为 0wt%、0.71wt% 和 0.95wt%。结果表明，GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的残余质量明显高于 GQDs/PAM 和 TiO₂/PAM 水凝胶的残余质量，这可能是由于 GQDs 与 TiO₂ 之间通过非共价键形成强相互作用，从而提高了 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的残余率。然而，对于不含 GQDs 或 TiO₂ 的凝胶，由于单独存在的 GQDs 或 TiO₂ 与聚合物基体的弱相互作用，无法进行有效的交联。因此，在聚合后的洗涤过程中，一些可溶性无机物被洗脱掉，导致较低的预期残余率。

2.4 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的光学性能

由于 GQDs 具有荧光性能，因此制备出的 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶在 365 nm 紫外光照射下具有明显的蓝色荧光，如图 7 所示。此外，

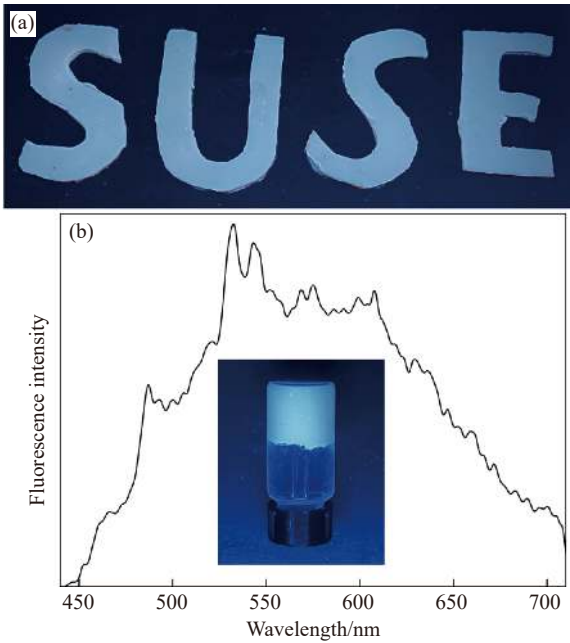


图 7 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶 (1wt%GQDs) 在 365 nm 紫外光下的光致发光照片 (a) 和荧光光谱 (b)

Fig. 7 Photoluminescence photos (a) and fluorescence spectrum (b) of GQDs-TiO₂/PAM (1wt%GQDs) hybrid hydrogels under 365 nm UV light

在 360 nm 激发光的激发下，该凝胶在 532.5 nm 处荧光强度高达 390.15。

为了进一步研究 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶膜作为紫外屏蔽材料的潜在应用，设计了光引发降解 MB 的实验。当 MB 溶液浓度较高时 (0.01wt%)，从图 8 可以清楚地看到，经过 365 nm 紫外光照射之后，覆盖了 TiO₂/PAM、GQDs/PAM 和 -GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶薄膜的 MB 溶液中 MB 的特征峰 (666 nm) 的吸光度分别下降至 0.194、0.754、0.791，相应的降解效率分别为 80.46%、24.07%、20.34%，说明这 3 种凝胶均具有一定的紫外屏蔽性能。其中 TiO₂/PAM 水凝胶的降解效率最好。为了弄清楚 GQDs/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶的紫外屏蔽性能强弱，研究了低 MB 的浓度时的降解情况。当 MB 溶液浓度为 0.004wt% 时，覆盖了 TiO₂/PAM、GQDs/PAM、GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶膜的 MB 溶液的吸光度分别为 0.045、0.094、0.223，降解效率分别为 85.89%、70.53%、30.09%。与 MB 溶液浓度为 0.01wt% 时类似，TiO₂/PAM 水凝胶的降解效率最好，GQDs/PAM 水凝胶其次，但同时引入 TiO₂ 和 GQDs 的 GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的降解效率却降低，这可能是由于 GQDs 与 TiO₂ 间的非共价键作用使 TiO₂ 的受光范围大幅缩小，电子和空穴的复合速率就会快速提升，从而使凝胶的降解效率减弱^[38]。

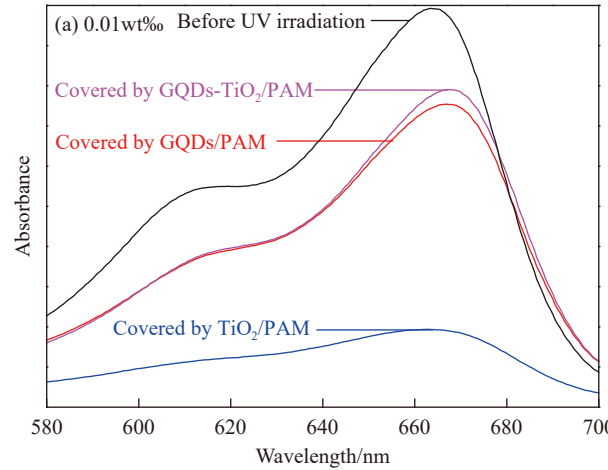


图 8 TiO₂/PAM、GQDs/PAM 和 GQDs-TiO₂/PAM 水凝胶薄膜覆盖的不同浓度亚甲基蓝溶液 (0.01wt% 和 0.004wt%) 紫外光照射前后的吸收光谱

Fig. 8 Absorption spectra of methylene blue solutions (0.01wt% and 0.004wt%) with different concentrations covered by TiO₂/PAM, GQDs/PAM and GQDs-TiO₂/PAM hydrogel films before and after ultraviolet irradiation, respectively

3 结论

本文成功地合成了具有优异力学性能和蓝色荧光的石墨烯量子点 (GQDs)-TiO₂/聚丙烯酰胺 (PAM) 杂化水凝胶。

(1) 该凝胶以 GQDs 和原位溶胶-凝胶法得到的 TiO₂ 粒子作为多功能交联剂。PAM、TiO₂ 和 GQDs 之间的非共价反应 (如氢键) 赋予了凝胶一定的力学性能。当 GQDs 含量为 0.5wt% 时, GQDs-TiO₂/PAM 杂化水凝胶的断裂伸长率和抗拉强度分别高达 2 412% 和 181 kPa。

(2) 由于 GQDs 的存在, 该杂化水凝胶在 365 nm 紫外光的激发下能产生强烈的蓝色荧光。

(3) 这些工作为荧光材料的设计和制造提供了新的思路。

参考文献:

- [1] TAN J, ZHANG J, LI W, et al. Synthesis of amphiphilic carbon quantum dots with phosphorescence properties and their multifunctional applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(42): 10146-10153.
- [2] GEORGE M, MOHANTY A. Viscoelastic and mechanical characterization of graphene decorated with graphene quantum dots reinforced epoxy composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(12): 3011-3023.
- [3] WANG H Y, ZHOU L, YU H M, et al. Exploration of room-temperature phosphorescence and new mechanism on carbon dots in a polyacrylamide platform and their applications for anti-counterfeiting and information encryption[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(15): 2200678.
- [4] SUN M Y, QU S N, HAO Z D, et al. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076-13081.
- [5] JIN K F, JI X, YANG T T, et al. Facile access to photo-switchable, dynamic-optical, multi-colored and solid-state materials from carbon dots and cellulose for photo-rewritable paper and advanced anti-counterfeiting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126794.
- [6] LYU S H, ZHANG S S, ZUO J J, et al. The efficient detection of Fe³⁺ by sulfonamidated lignin composite carbon quantum dots[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023, 63(5): 1439-1447.
- [7] HERRMANN A, HAAG R, SCHEDLER U. Hydrogels and their role in biosensing applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(11): 2100062.
- [8] BINDER S, GERLACH G. Performance of force-compensated chemical sensors based on bisensitive hydrogels[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 342: 129420.
- [9] OKUMURA Y, ITO K. The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(7): 485-487.
- [10] GONG J P. Why are double network hydrogels so tough?[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2583-2590.
- [11] HARAGUCHI K, TAKEHISA T. Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(16): 1120-1124.
- [12] HUANG T, XU H, JIAO K, et al. A novel hydrogel with high mechanical strength: A macromolecular microsphere composite hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(12): 1622-1626.
- [13] TAN Y, WU R L, LI H L, et al. Electric field-induced gradient strength in nanocomposite hydrogel through gradient crosslinking of clay[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(21): 4426-4430.
- [14] GAO G R, WANG Z W, XU D, et al. Snap-buckling motivated controllable jumping of thermo-responsive hydrogel bilayers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 41724-41731.
- [15] CHATTERJEE S, LEE M W, WOO S H. Enhanced mechanical strength of chitosan hydrogel beads by impregnation with carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2009, 47(12): 2933-2936.
- [16] HARAGUCHI K, LI H J, XU Y J, et al. Copolymer nanocomposite hydrogels: Unique tensile mechanical properties and network structures[J]. *Polymer*, 2016, 96: 94-103.
- [17] WANG D, TAN Y, XU H X, et al. A tough and fluorescent dual nanocomposite hydrogel based on SiO₂@TiO₂ core-shell nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467-468: 588-595.
- [18] LING J, LI N, YANG X, et al. Strengthening mechanism of poly(acrylamide)/graphene oxide/laponite dual nanocomposite hydrogels[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(24): 44963.
- [19] KIM J Y, CHOI Y, CHOI J, et al. Graphene nanoribbon/carbon nanotube hybrid hydrogel: Rheology and membrane for ultrafast molecular diafiltration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11779-11788.
- [20] THONIYOT P, TAN M J, KARIM A A, et al. Nanoparticle-hydrogel composites: Concept, design, and applications of these promising, multi-functional materials[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(1-2): 1400010.
- [21] XU B, LI H J, WANG Y Y, et al. High strength nanocomposite hydrogels with outstanding UV-shielding property[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(3): 810-817.
- [22] ZHOU Z X, QIAN C H, YUAN W Z. Self-healing, anti-freezing, adhesive and remoldable hydrogel sensor with ion-liquid metal dual conductivity for biomimetic skin[J]. *Com-*

- posites Science and Technology, 2021, 203: 108608.
- [23] ZHANG D, YANG J H, BAO S, et al. Semiconductor nanoparticle-based hydrogels prepared via self-initiated polymerization under sunlight, even visible light[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1399.
- [24] YANG Y, TAN Y, WANG X L, et al. Photothermal nanocomposite hydrogel actuator with electric-field-induced gradient and oriented structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7688-7692.
- [25] ZHU C H, HAI Z B, CUI C H, et al. In situ controlled synthesis of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/Au nanocomposite hydrogels by gamma radiation for catalytic application[J]. *Small*, 2012, 8(6): 930-936.
- [26] OHM Y, PAN C F, FORD M J, et al. An electrically conductive silver-polyacrylamide-alginate hydrogel composite for soft electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(3): 185-192.
- [27] ZHANG Z R, YAO Z P, LI Y, et al. Cation-induced $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hydrogel for capacitive energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134488.
- [28] FENG Y B, LIU H, ZHU W H, et al. Muscle-inspired MXene conductive hydrogels with anisotropy and low-temperature tolerance for wearable flexible sensors and arrays[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2105264.
- [29] PINCHER D W M, BADER C A, HAYBALL J D, et al. Graphene quantum dot embedded hydrogel for dissolved iron sensing[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(33): 9640-9646.
- [30] HU M, GU X Y, HU Y, et al. PVA/carbon dot nanocomposite hydrogels for simple introduction of Ag nanoparticles with enhanced antibacterial activity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(11): 1352-1362.
- [31] 张文博, 李莉, 李思纯, 等. 石墨烯量子点的改性及应用[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3104-3120.
- ZHANG Wenbo, LI Li, LI Sichun, et al. Modification and application of graphene quantum dots[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3104-3120(in Chinese).
- [32] 卫思颖, 马建中, 范倩倩. 量子点/ TiO_2 复合光催化材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(3): 712-721.
- WEI Siying, MA Jianzhong, FAN Qianqian. Research advances on quantum dots/ TiO_2 composite photocatalytic materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(3): 712-721(in Chinese).
- [33] 许波. 金属氧化物纳米粒子交联的高强度纳米复合水凝胶的制备和性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- XU Bo. Study on synthesis and properties of metal oxide nanoparticles cross-linked nanocomposite hydrogels with high strength[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015(in Chinese).
- [34] DU J, ZHU W, SHE X, et al. A tough fluorescent nanocomposite hydrogel probe based on graphene quantum dots for the selective detection of Fe^{3+} ions[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(20): 7579-7589.
- [35] OLIVEIRA A C, DA SILVA A N, JUNIOR J A L, et al. Structural changes in nanostructured catalytic oxides monitored by Raman spectroscopy: Effect of the laser heating[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 102: 90-98.
- [36] 胡梦. 荧光纳米碳点及其复合水凝胶的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- HU Meng. Fabrication and performance research of fluorescent nano carbon dot and its composite hydrogel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016(in Chinese).
- [37] DU J, SHE X H, ZHU W L, et al. Super-tough, anti-fatigue, self-healable, anti-fogging, and UV shielding hybrid hydrogel prepared via simultaneous dual in situ sol-gel technique and radical polymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(45): 7162-7175.
- [38] 王旭, 陈熙, 徐新阳, 等. CQDs/ TiO_2 复合材料的制备及光催化降解抗生素[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 3876-3885.
- WANG Xu, CHEN Xi, XU Xinyang, et al. Preparation of CQDs/ TiO_2 composites and photocatalytic degradation of antibiotic wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(12): 3876-3885(in Chinese).