



Tổng hợp và khả năng phát hiện ion Fe^{3+} của vật liệu chấm lượng tử graphen pha tạp Nito

Synthesis and ability to detect Fe^{3+} ion of N-doped Graphene Quantum Dots materials

Đỗ Văn Kiệm¹, Nguyễn Tiến Dũng^{1,*}, Lê Huy Nguyên¹, Bùi Thị Lan Phương¹, Hoàng Như Vân^{2,3}

¹ Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Dịch Vọng Hậu, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam

² Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Phenikaa, Hà Nội 12116, Việt Nam

³ Viện Nghiên cứu và Công nghệ Phenikaa (PRATI), A&A Green Phoenix Group, 167 Hoàng Ngân, Hà Nội 100000, Việt Nam

*Email: dungnt@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/10/2021

Accepted: 20/11/2021

Published: 25/12/2021

Keywords:

Nitrogen-doped graphene quantum dots; Fe^{3+} ; Hydrothermal method.

ABSTRACT

In this study, nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) were successfully synthesized by hydrothermal method. The morphology and adsorption properties of samples were studied through high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and UV-Vis absorption spectra. The UV-Vis absorption spectra showed that the typical absorption peaks at 234 nm and 342 nm and 640 nm were characteristic of the N-GQDs materials. HR-TEM image showed that the average size of N-GQDs is about 5 nm. Compared with the absorption peak at 342 nm (strongest absorption peak) of N-GQDs, the absorption peak of N-GQDs- Fe^{3+} shift towards lower wavelengths at 295 nm, which is due to the complexation between hydroxyl, carboxyl, pyridinic nitrogengroups of the N-GQDs and Fe^{3+} ions. These results indicated that the N-GQDs materials could have potential application for detecte Fe^{3+} in the water.

Giới thiệu chung

Ngày nay, ô nhiễm ion kim loại nặng đang trở thành một vấn đề toàn cầu ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và môi trường. Các ion kim loại nặng tồn tại chủ yếu trong môi trường nước và không khí, dẫn đến nguy cơ cao đối với sức khỏe con người do chúng tích tụ trong cơ thể con người thông qua không khí [3], đồ uống [4], khí thải xe cộ [5], pin [6], chuỗi thức ăn [7], và các hoạt động công nghiệp [8]. Tiếp xúc với các ion kim loại nặng như chì (Pb), thủy ngân (Hg), uranium (U), cadmium (Cd), v.v., ở nồng độ thấp và thậm chí một số ion kim loại dinh dưỡng thiết yếu như sắt (Fe),

kẽm (Zn), coban (Co), v.v., ở nồng độ cao là chất độc đối với con người vì nó gây ra các bệnh tử vong như tim mạch, ung thư và rối loạn thần kinh [9,10]. Do đó, việc phát hiện các ion kim loại này ở nồng độ thấp và loại bỏ chúng là điều cần thiết để bảo vệ sức khỏe con người và môi trường. Những nỗ lực để phát triển các công nghệ cảm biến và phát hiện có chọn lọc các ion kim loại nặng độc hại như kỹ thuật đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [11] và kỹ thuật khối phổ plasma kết hợp cảm ứng (ICP-MS) [12] đã được báo cáo để phân tích kim loại nặng. Các kỹ thuật dựa trên công nghệ điện hóa khác như kỹ thuật đo điện thế cũng được báo cáo để phát hiện kim loại nặng [13, 14]. Tuy nhiên, độ

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.073>

ổn định, độ chọn lọc, giới hạn phát hiện và khả năng tương thích với môi trường vẫn là những thách thức đáng kể đối với các kỹ thuật này, chúng có thể được giải quyết đúng cách bằng các phương pháp kỹ thuật tiên tiến mới như công nghệ điện tử [15], điện hóa học [16] và quang học [17]. Trong số đó, các kỹ thuật quang học, tức là cảm biến huỳnh quang, đã trở nên quan trọng trong những năm gần đây để phát hiện các ion kim loại nặng do tính đơn giản, độ đặc hiệu cao và giới hạn phát hiện thấp. Một số cảm biến quang học bằng cách sử dụng các vật liệu như aptame huỳnh quang [18], porphyrin [19], DNAzyme [20], thuốc nhuộm hữu cơ [21], khung kim loại-hữu cơ [22] và chấm lượng tử [23] đã được báo cáo làm cảm biến huỳnh quang để phát hiện các ion kim loại nặng.

Trong những năm gần đây, vật liệu chấm lượng tử (QDs) là lĩnh vực công nghệ nano mới nổi đã có được tầm quan trọng lớn nhờ các ứng dụng đa dạng với tính đặc hiệu của nó. QDs là các hạt nano bán dẫn có kích thước dưới 10 nm. Nhiều loại QDs khác nhau đã được báo cáo từ các nhóm khác nhau của bảng tuần hoàn chẳng hạn như từ nhóm II-Zn, Cd; nhóm VI-S, Se, v.v. Nổi bật lên cả là các QDs có nguồn gốc carbon được gọi là chấm lượng tử graphene (GQDs). Graphene là một vật liệu nano cacbon hai chiều với đặc tính không phát quang. Tuy nhiên, khi graphene biến đổi thành các chấm lượng tử graphene không chiều, chúng thể hiện đặc tính phát quang với các đặc điểm quang học và điện tử tuyệt vời.

GQDs và dẫn xuất nó đã thu hút được sự chú ý đặc biệt vì khả năng ứng dụng của nó trong hình ảnh sinh học [24], điốt phát quang [25], thiết bị quang điện [26], và phát hiện ion kim loại nặng [27]. GQDs thể hiện các ứng dụng khác nhau do các tính năng vượt trội trong nội tại của chúng như khả năng tương thích sinh học tuyệt vời, tính phát quang cao (PL), độc tính thấp, khả năng hòa tan tốt trong các dung môi khác nhau và khả năng chống tẩy trắng tốt [28-31]. GQDs cho thấy các đặc tính quang học và điện tử đặc biệt do hiệu ứng giới hạn lượng tử, chức năng hóa bề mặt, hiệu ứng cạnh và pha tạp chất dị nguyên [32-35]. Việc pha tạp GQDs với các dị nguyên tử như N, S, P và Mg làm thay đổi hiệu năng nội tại của nó một cách hiệu quả thông qua độ rộng vùng cấm có thể điều chỉnh được [36-40]. Một số phương pháp đã được đề xuất để tổng hợp GQDs pha tạp nitơ (N-GQDs) [41-43] nhưng hiệu suất lượng tử huỳnh quang (FL) (QY) của chúng thường nhỏ hơn 25%. Do đó, người ta mong muốn tổng hợp những N-GQDs như vậy với FL QYs cao và với các đặc tính PL tuyệt vời. Trong bài báo này, chúng tôi đã báo cáo quá trình tổng hợp thủy nhiệt một bước

đễ dàng của N-GQDs phát ra huỳnh quang sáng xanh bằng cách sử dụng acid citric và urê làm nguyên liệu nguồn để phát hiện các ion kim loại nặng. Phương pháp này không yêu cầu bất kỳ loại thuốc thử đắt tiền nào, do đó thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí. N-GQDs tổng hợp này thể hiện khả năng hòa tan tuyệt vời trong nước, phát xạ màu xanh lam cường độ cao và các đặc điểm PL với kích thước đồng nhất của GQDs.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Nguồn hóa chất ban đầu để điều chế N-GQDs gồm Axit Citric (CA), Urê, nước cất hai lần, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tất cả các hóa chất được sử dụng có độ tinh khiết cao.

Tổng hợp N-GQDs bằng phương pháp thủy nhiệt

Để tổng hợp thủy nhiệt N-GQDs, 1,2 g axit citric và 1,4 g urê (Sigma-Aldrich) được khuấy trong nước khử ion 50 ml trong 2 phút trong nhiệt độ phòng. Dung dịch được thủy nhiệt trong bình teflon dung tích 100ml ở 160°C trong 4 giờ. Sau quá trình tổng hợp dung dịch từ không màu chuyển sang màu xanh đậm.

Xác định khả năng phát hiện ion Fe^{3+} của N-GQDs

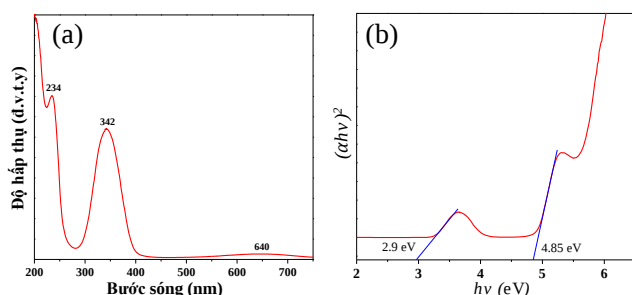
Việc xác định khả năng phát hiện ion Fe^{3+} bằng N-GQDs đã được thực hiện trong một thí nghiệm cụ thể, 1 ml Fe^{3+} với các nồng độ khác nhau được thêm riêng vào hỗn hợp 1 ml N-GQDs được điều chế ở trên. Các dung dịch thu được được lắc đều và ủ trong 1 phút trước khi đo UV-Vis trong dải bước sóng từ 200 nm-800 nm.

Kết quả và thảo luận

Phổ hấp thụ

Phổ hấp thụ UV-vis của N-GQDs có đỉnh ở 234 nm liên quan đến cấu trúc lai hóa sp^2 của C-C và C=C tạo ra và đỉnh ở 342 nm liên quan đến cấu trúc lai hóa sp^3 tạo ra bởi liên kết C=O do sự chuyển tiếp $\text{n}-\pi^*$ [44,45]. Các tính chất hấp thụ được nghiên cứu bằng quang phổ UV-vis. Trong bài báo này, mục tiêu của chúng tôi là đạt được sự hấp thụ cao hơn ở bước sóng dài hơn trong cấu trúc chấm lượng tử graphene, mà chúng tôi đã thử nghiệm bằng pha tạp nitơ. Theo hình 1, với tiền chất là ure đóng vai trò cung cấp Nitơ tạo ra một vùng

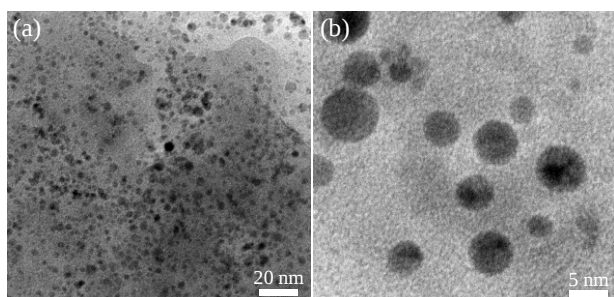
hấp thụ tương đối ở bước sóng dài (600 nm-700nm) điều này được giải thích do sự phá vỡ thành phần của chất và dẫn đến sự hình thành các hạt không phải là chấm lượng tử. Điều này quan trọng đối với chúng tôi là có thể có sự hấp thụ cao hơn trong vùng nhìn thấy đối với cảm biến quang học, chúng tôi có thể thực hiện kích thích với năng lượng ít hơn đặc biệt trong các ứng dụng xúc tác quang, ánh sáng khả kiến có thể được sử dụng nhiều nhất. Sự hấp thụ vùng NIR cũng tương ứng với sự hình thành các electron π liên hợp một phần trong N-GQDs với sự pha tạp nitơ cao. Kích thước trung bình của các N-GQDs khoảng 5 nm là đủ để tạo ra một hệ thống điện tử π liên hợp từng phần rộng rãi để hấp thụ dải NIR [46]. Mối quan hệ giữa điện tử π và các miền đại phân tử lớn với cơ chế hấp thụ NIR giống như được quan sát thấy trong graphene oxide (GO) [47,48]. Các vùng này có thể dẫn đến tốc độ hoạt động quang xúc tác của N-GQDs cao hơn.



Hình 1: (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu N-GQDs, (b) Năng lượng vùng cấm của vật liệu N-GQDs tính toán từ phổ hấp thụ.

Ảnh HR-TEM

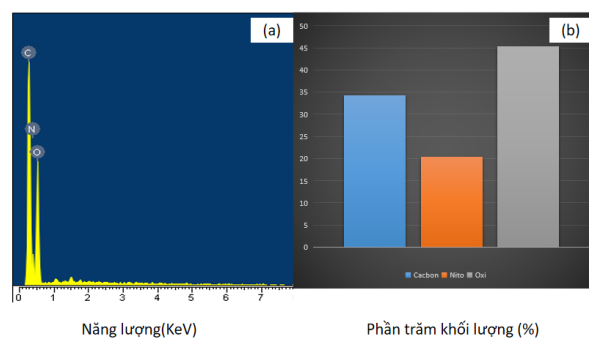
Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) của vật liệu N-GQDs được thể hiện trên hình 2. Có thể thấy rất rõ, các chấm lượng tử đã được hình thành, và có sự phân bố đồng đều về kích thước (hình 2a). Hình 2b cho thấy, kích thước trung bình của các chấm lượng tử cỡ 5 nm.



Hình 2: Ảnh HR-TEM của vật liệu N-GQDs, (a) thang đo 20 nm, (b) thang đo 5 nm.

Phổ EDX

Để xác định thành phần nguyên tố trong N-GQDs, phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được thực hiện. Hình 3 trình bày phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu N-GQDs đã chế tạo được.

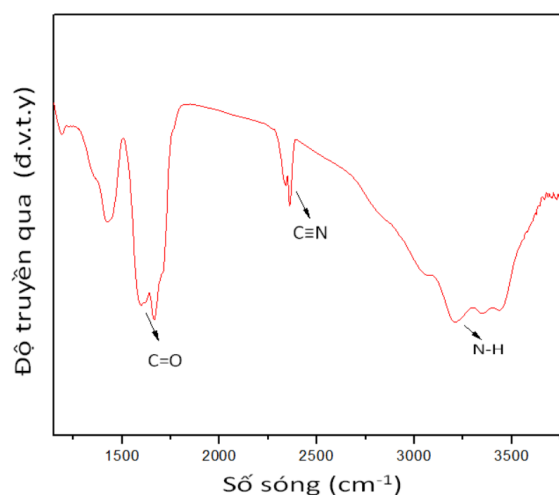


Hình 3: Phổ tán sắc năng lượng tia X (a), phần trăm khối lượng các nguyên tố trong N-GQDs (b)

Thành phần nguyên tố của N-GQDs đã tổng hợp được phân tích bởi EDX như thể hiện trong hình 3.a. Nó chỉ ra rằng nitơ đã được pha tạp thành công vào GQDs. Hình 3b hiển thị phần trăm khối lượng của các nguyên tố trong vật liệu N-GQDs và cho thấy có nitơ được pha tạp thành công vào trong mẫu. Điều này xác nhận sự tổng hợp các chấm lượng tử Graphene pha tạp nitơ cao như dự kiến. Lượng Nitơ pha tạp đủ cao để có ảnh hưởng rõ ràng đến các đặc tính quang học mà không làm ảnh hưởng đến cấu trúc.

Phổ FTIR

Các liên kết trong chấm lượng tử graphen pha tạp nito được xác định bằng phổ FTIR. Hình 4 trình bày phổ FTIR của vật liệu chấm lượng tử graphen pha tạp nito.

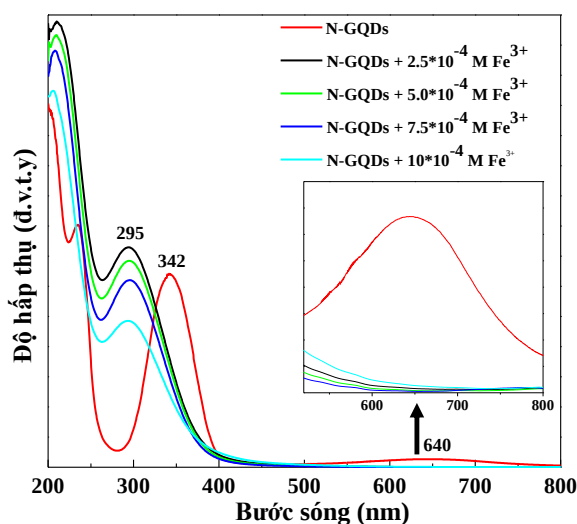


Hình 4: Phổ FTIR của vật liệu N-GQDs

Từ hình 4, ta thấy một dải rộng từ 3020-3662 cm^{-1} được cho là của liên kết C-H và N-H. Các đỉnh ở 1664

cm^{-1} được cho là liên kết C=O trong nhóm amit và ở 2215 cm^{-1} tương ứng với liên kết $\text{C}\equiv\text{N}$. Điều này chứng minh sự tồn tại của nito trong chấm lượng tử graphen.

Tính chất tác dụng với Fe^{3+}



Hình 5: Phổ uv-vis của vật liệu N-GQDs hấp thụ Fe^{3+} với nồng độ khác nhau. Hình chèn nhỏ là phóng to phổ uv-vis trong khoảng bước sóng từ 520-800 nm

Phổ hấp thụ UV-vis của N-GQDs với các nồng độ khác nhau của Fe^{3+} được hiển thị trong hình 5. Đỉnh hấp thụ của N-GQDs dịch chuyển đến bước sóng ngắn hơn (từ 350nm đến 290 nm) sau khi thêm Fe^{3+} . Sự chuyển dịch gây ra bởi việc bổ sung Fe^{3+} có nguyên nhân là do sự hình thành một số phức chất giữa các nhóm chức nito ở bề mặt của N-GQDs như cacboxyl hay hydroxyl của N-GQDs với Fe^{3+} thông qua tương tác tĩnh điện mạnh [49,50]. Axit xitric chứa một số lượng lớn các nhóm chức cacboxyl và hydroxyl. Trong môi trường nhiệt độ và áp suất cao dễ xảy ra các phản ứng ngưng tụ khử nước giữa các nhóm amino và cacboxyl và giữa các nhóm hydro với hydroxyl. Quá trình trùng hợp và cacbon hóa có lợi cho việc hình thành N-GQDs. Thông qua một loạt các phản ứng trùng hợp và cacbon hóa, bề mặt của N-CDs sẽ được chức năng hóa bởi một số lượng lớn các nhóm amino, hydroxyl và cacboxyl, tạo thành một cấu trúc đặc biệt. Các nhóm chức này trên bề mặt N-CD sẽ phối hợp với Fe^{3+} để tạo thành một tấm chelate, dẫn đến quá trình dập tắt huỳnh quang hoặc thay đổi màu sắc để đạt được định lượng phát hiện Fe^{3+} [51]. Ngoài ra từ phổ hấp thụ trên chúng ta thấy rằng vùng hấp thụ ở bước sóng dài (600nm-700nm) đã biến mất nguyên nhân có thể do sự hấp phụ của N-GQDs đối với Fe^{3+} tại vùng ánh sáng khả kiến.

Kết luận

Vật liệu N-GQDs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất ban đầu là axit citric và ure. Phổ hấp thụ uv-vis cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng của vật liệu ở 234 và 342 nm. Kích thước trung bình của vật liệu N-GQD cỡ 5 nm và có sự phân bố đồng đều. Đặc biệt, vật liệu N-GQD có thể được sử dụng để phát hiện Fe^{3+} trong nước tự nhiên. Các kết quả cho thấy N-GQDs được tổng hợp ở đây có tiềm năng lớn trong việc thiết kế các đầu dò huỳnh quang hiệu quả và phát hiện và xử lý các ion kim loại trong ứng dụng môi trường.

Tài liệu tham khảo

1. L. Silva, A. Melo and A. Salgado, Biosensors for Environmental Applications, IntechOpen, 2011.
2. A. Singh, R.K. Sharma, M. Agrawal, F.M. Marshall, Food Chem. Toxicol. 48 (2010) 611–619.
<https://10.1016/j.fct.2009.11.041>
3. A.T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, Q.M.R. Haq, Int. J. Mol. Sci. 16 (2015) 29592–29630.
<https://10.3390/ijms161226183>
4. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. Mathew, N. Beeregowda, Interdiscip Toxicol. 7 (2014) 60–72.
<https://10.2478/intox-2014-0009>
5. G.C. Lough, J.J. Schauer, J.-S. Park, M.M. Shafer, J.T. Deminter, J.P. Weinstein, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 826–836.
<https://10.1021/es048715f>
6. J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heliyon 6 (2020), e04691.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
7. G. Kinuthia, V. Ngure, D. Beti, R. Lugalia, A. Wangila & L. Kamau, Scientific Reports. 10 (2020) 8434.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5>.
8. A. Arruti, I. Fernández-Olmo, A. Irabien, J. Environ. Monit. 12 (2010) 1451–1458.
<https://10.1039/b926740a>
9. H. Hussein, et al. Process Bio chem. 40 (2) (2005) 955–961
<https://10.1016/j.procbio.2004.04.001>
10. X. Yang, Y. Feng, Z. He, P.J. Stoffella, J. Trace Elem. Med. Biol. 18 (2005) 339–353.
<https://10.1016/j.jtemb.2005.02.007>
11. R. Kunkel, S.E. Manahan, Anal. Chem. 45 (8) (1973) 1465–1468.
<https://10.1021/ac60330a024>
12. S. Caroli, et al., Talanta 50 (2) (1999) 327–336.
[https://10.1016/s0039-9140\(99\)00025-9](https://10.1016/s0039-9140(99)00025-9)

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.073>

13. E. Bakker, Y. Qin, *Anal. Chem.* 78 (12) (2006) 3965–3984.
<https://doi.org/10.1021/ac060637m>
14. B.J. Privett, J.H. Shin, M.H. Schoenfish, *Anal. Chem.* 80 (12) (2008) 4499–4517.
<https://doi.org/10.1021/ac101075n>
15. A.M. Simões Da Costa, I. Delgadillo, A. Rudnitskaya, *Talanta* 129 (2014) 63–71.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.030>
16. T. Alizadeh, M.R. Ganjali, M. Zare, *Anal. Chim. Acta* 689 (2011) 52–59.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.036>
17. H.N. Kim, W.X. Ren, J.S. Kim, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3210–3244.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15245A>
18. Y.-F. Zhu, Y.-S. Wang, B. Zhou, J.-H. Yu, L.-L. Peng, Y.-Q. Huang, X.-J. Li, S.-H. Chen, X. Tang, X.-F. Wang, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 4951–4958.
<https://doi.org/10.1007/s00216-017-0436-1>
19. M. Caselli, *RSC Adv.* 5 (2015) 1350–1358.
<https://doi.org/10.1039/C4RA09814E>
20. J.-L. He, S.-L. Zhu, P. Wu, P.-P. Li, T. Li, Z. Cao, *Biosens. Bioelectron.* 60 (2014) 112–117.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.03.065>
21. S. Cai, Y. Lu, S. He, F. Wei, L. Zhao, X. Zeng, *Chem. Commun.* 49 (2013) 822–824.
<https://doi.org/10.1039/C2CC37746B>
22. J. Yang, Z. Wang, Y. Li, Q. Zhuang, W. Zhao, J. Gu, *RSC Adv.* 6 (2016) 69807–69814.
<https://doi.org/10.1039/C6RA13766K>
23. H. Xu, R. Miao, Z. Fang, X. Zhong, *Anal. Chim. Acta* 687 (2011) 82–88.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.002>
24. F. Wu, H. Su, K. Wang, W.-K. Wong, X. Zhu, *Int. J. Nanomed.* 12 (2017) 7375–7391.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S147165>
25. E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3076–3080.
<https://doi.org/10.1002/adma.201000525>
26. V. Renugopalakrishnan, B. Barbiellini, C. King, M. Molinari, K. Mochalov, A. Sukhanova, I. Nabiev, P. Fojan, H.L. Tuller, M. Chin, et al. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 16710–16717.
<https://doi.org/10.1021/jp502885s>
27. E. Mohamed Ali, et al. *Anal. Chem.* 79 (24) (2007) 9452–9458.
<https://doi.org/10.1021/ac071074x>
28. Z.S. Qian, X.Y. Shan, L.J. Chai, J.J. Ma, J.R. Chen, H. Feng, *Nanoscale* 6 (2014) 5671–5674.
<https://doi.org/10.1039/C3NR06583A>
29. X. Ran, H. Sun, F. Pu, J. Ren, X. Qu, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1079–1081.
<https://doi.org/10.1039/C2CC38403E>
30. I. Al-Ogaidi, H. Gou, Z.P. Aguilar, S. Guo, A.K. Melconian, A.K. Al-kazaz, F. Meng, N. Wu, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1344–1346.
<https://doi.org/10.1039/C3CC47701K>
31. S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Li, L. Tian, F. Liu, R. Hu, H. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun, B. Yang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6858–6860.
<https://doi.org/10.1039/C1CC11122A>
32. Q. Liu, B.D. Guo, Z.Y. Rao, B.H. Zhang, J.R. Gong, *Nano Lett.* 13 (2013) 2436–2441.
<https://doi.org/10.1021/nl400368v>
33. X.M. Li, S.P. Lau, L.B. Tang, R.B. Ji, P.Z. Yang, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 7308–7313.
<https://doi.org/10.1039/C3TC31473A>
34. L.L. Li, J. Ji, R. Fei, C.Z. Wang, Q. Lu, J.R. Zhang, L.P. Jiang, J.J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2971–2979.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200166>
35. L.B. Tang, R.B. Ji, X.M. Li, K.S. Teng, S.P. Lau, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 4908–4915.
<https://doi.org/10.1039/C3TC30877D>
36. R. Balog, B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, *Nat. Mater.* 9 (2010) 315–319.
<https://doi.org/10.1038/nmat2710>
37. K. Gopalakrishnan, K.S. Subrahmanyam, P. Kumar, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *RSC Adv.* 2 (2012) 1605–1608.
<https://doi.org/10.1039/C1RA00403D>
38. R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, *Small* 6 (2010) 2877–2884.
<https://doi.org/10.1002/sml.201001555>
39. X.M. Li, S.P. Lau, L.B. Tang, R.B. Ji, P.Z. Yang, *Nanoscale* 6 (2014) 5323–5328.
<https://doi.org/10.1039/C4NR00693C>
40. F. Li, C.J. Liu, J. Yang, Z. Wang, W.G. Liu, F. Tian, *RSC Adv.* 4 (2014) 3201–3205.
<https://doi.org/10.1039/C3RA43826K>
41. Y. Wang, Y.Y. Shao, D.W. Matson, J.H. Li, Y.H. Lin, *ACS Nano* 4 (2010) 1790–1798.
<https://doi.org/10.1021/nn100315s>
42. M. Li, W.B. Wu, W.C. Ren, H.M. Cheng, N.J. Tang, W. Zhong, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 103107.
<https://doi.org/10.1063/1.4750065>
43. C.F. Hu, Y.L. Liu, Y.H. Yang, J.H. Cui, Z.R. Huang, Y.L. Wang, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 39–42.
<https://doi.org/10.1039/C2TB00189F>

44. B. Park, S.J. Kim, J.S. Sohn, M.S. Nam, S. Kang, S.C. Jun, *Nano Res.* 9 (2016) 1866–1875.
<https://doi.org/10.1007/s12274-016-1079-9>
45. K. Takemura, O. Adegoke, N. Takahashi, T. Kato, T.-C. Li, N. Kitamoto, T. Tanaka, T. Suzuki, E.Y. Park, *Biosens. Bioelectron.* 89 (2017) 998–1005.
<https://10.1016/j.bios.2016.10.045>
46. L. Tang, R. Ji, X. Li, G. Bai, C.P. Liu, J. Hao, J. Lin, H. Jiang, K.S. Teng, Z. Yang, *ACS Nano* 8 (2014) 6312–6320.
<https://10.1021/nn501796r>
47. Z. Luo, P.M. Vora, E.J. Mele, A.C. Johnson, J.M. Kikkawa, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 111909.
<https://doi.org/10.1063/1.3098358>
48. X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, *Nano Res.* 1 (2008) 203–212.
<https://10.1007/s12274-008-8021-8>
49. Y.H. Liu, W.X. Duan, W. Song, J.J. Liu, C.L. Ren, J. Wu, D. Liu, H.L. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 12663–12672.
<https://10.1021/acsami.6b15746>
50. C.P. Han, R. Wang, K.Y. Wang, H.T. Xu, M.R. Sui, J.J. Li, K. Xu, *Biosens. Bioelectron.* 83 (2016) 229–236.
<https://10.1016/j.bios.2016.04.066>
51. Xu Zhou & Genfu Zhao & Xiaoping Tan & Xingcan Qian & Ting Zhang & Jingwei Gui & Long Yang & Xiaoguang Xie, *Mikrochim Acta.* 9 (2019) 67.
<https://10.1007/s00604-018-3176-9>