

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.06.026

# 温敏型碳点的新法合成

王都留, 马蓉, 杨建东, 燕翔, 吴生平, 张少飞

(陇南师范高等专科学校, 成县 742500)

**摘要:** 用柠檬酸和聚乙二醇 200 为原料, 通过微波法制成了碳点溶液, 利用 IR、XRD、UV、TEM、激光动态光散射和荧光分光光度计进行了表征. 实验结果表明, 该法制备的碳点近似球形, 粒径约为 5 nm, 分散均匀, 无团聚现象, 在 363 nm 的最佳激发波长处, 发射波长为 418 nm. 随着所制得的碳点溶液温度的升高, 发射峰位置不发生移动, 而荧光强度呈十分显著的下降趋势, 并且温度与荧光强度呈较好的线性关系,  $R^2=0.9895$ . 这种对温度敏感的碳点, 有望用于温敏碳点荧光材料显示与测量表面温度的装置中.

**关键词:** 碳点; 柠檬酸; 荧光强度

**中图分类号:** O613.71

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0490-6756(2018)06-1287-05

## New microwave synthesis of temperature sensitive carbon dots

WANG Du-Liu, MA Rong, YANG Jian-Dong, YAN Xiang, WU Sheng-Ping, ZHANG Shao-Fei

(Longnan Normal College, Chengxian 742500, China)

**Abstract:** The carbon dots solution was prepared by the microwave method using citric acid and polyethylene glycol 200 as raw materials, which was characterized by laser dynamic light scattering, XRD, UV, TEM and fluorescence spectrophotometer. The experimental results show that the carbon dots produced are approximate spherical with better dispersity and without reunion phenomenon, and their sizes are about 5 nm. At the optimum excitation wavelength of 363 nm, the emission wavelength is 418 nm. With the increase of temperature, the emission peak position of the carbon dots solution does not move, but the intensity of fluorescence declines significantly. There is a good linear relationship between the fluorescence intensity and temperature,  $R^2=0.9895$ . The carbon dots sensitive to temperature are expected to be used in some devices of fluorescent material of displaying and the measurement of surface temperature.

**Keywords:** Carbon dots; Citric acid; Fluorescence intensity

## 1 引言

碳点是一类粒径在 10 nm 以下的具有分散性的准球面碳纳米颗粒, 是近几年发现的一种新型荧光纳米材料. 由于其化学稳定性高, 光学性能优良, 尺寸小, 具有传统半导体量子点所具备的优

点, 而且还具有细胞毒性低、生物相容性好、易于合成、制备成本低等优势<sup>[1-11]</sup>, 被广泛应用于生物(体外细胞、体内生物)成像、分析检测(有机物、金属离子、生物大分子)、光催化等领域<sup>[12-14]</sup>, 成为目前研究的热点课题.

一般碳点的合成方法有激光销蚀法、电化学

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 甘肃省自然科学基金(17JR5RK008); 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室开放基金(BEEA2014-001); 校企合作项目(ZBMD-2017003); 陇南师专校级重点课题(2016LSZK01001)

作者简介: 王都留(1964—), 男, 甘肃礼县人, 教授, 硕士, 研究方向为食品化学分析与检验.

通讯作者: 杨建东. E-mail: lsshxwldl@163.com

法、弧光放电法、化学氧化法、模板法、微波法、热分解法、反胶束法等<sup>[15,16]</sup>。其中微波法是利用微波来处理碳点前驱体而制备碳点的方法。与其他合成方法相比,微波法是材料在电磁场中由于介电损耗而引起的体内加热,可使组分内部整体同时发热,升温较快,受热均匀、易于成核、污染少,具有可控性好、高效节能、绿色环保等优点,使碳点的合成步骤简化,可以制备出粒径分布均匀的碳点,而且成本较低,方便快捷,受到各国化学工作者的广泛重视<sup>[17-21]</sup>。Dubertret 等人报道了一种简便、低廉的微波热解法制备出具有电化学发光性能的荧光碳点<sup>[22]</sup>,在制备过程中,不同比例的聚乙二醇与糖类混合于水中,将混合液置于 500 W 的微波炉中加热数分钟,随着时间的增长,溶液的颜色由无色变黄色,最后至深棕色,这样就形成了碳点。Mao 等人制成了对 pH 敏感的碳点,可望用于医学检测<sup>[23,24]</sup>。Chen 等人将发光碳点作为温度计探针,用于细胞成像和光学热敏设备<sup>[25]</sup>。

本研究以柠檬酸为原料,经过微波法制备了粒径分布均匀的荧光碳点,其突出的特点是荧光强度对温度敏感,可望用于温度的可视化测量。合成方案如图 1 所示。

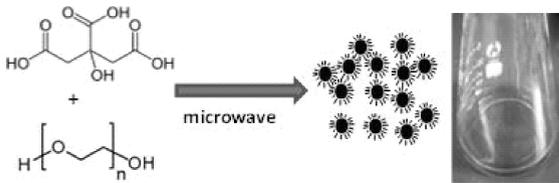


图 1 柠檬酸合成碳点的实验过程

Fig. 1 The experimental process of citric acid synthesized carbon dots

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

F97 pro 型荧光分光光度计(梅特勒-托利多国际股份有限公司); Tecnai<sup>TM</sup>G<sup>2</sup>F30 型透射电子显微镜(岛津); UV2800SPC 紫外可见分光光度计(特勒-托利多国际股份有限公司); P70 Dzop-TD (WO)型 Galanz 微波炉(格兰仕微波炉电器有限公司); xiang Yi H-1650 离心机(上海四科仪器设备有限公司); YP802N 电子天平(上海精科); 98-II-B 磁力搅拌电热套(天津泰斯特); XPert Powder X-射线衍射仪(Panalytical); ZFS66V/S 型红外光谱仪(德国 Bruker); 柠檬酸(西陇化工股份有限公司,分析纯); 聚乙二醇 200(天津市光复精细

化工研究所,分析纯); 超纯水。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 荧光碳点的制备

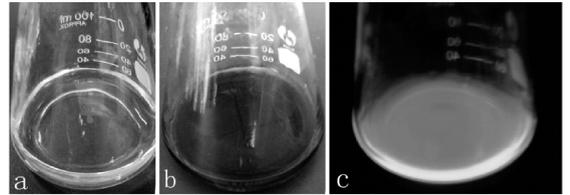


图 2 碳点的制备: (a)微波前; (b)微波后; (c)紫外灯下

Fig. 2 The preparation of carbon dots solution: (a) before microwave irradiation; (b) after microwave irradiation; (c) under the UV lamp

图 2 为碳点的制备过程。称取 0.5 g 柠檬酸固体置于锥形瓶中,加入 10 mL 超纯水溶解,再加入 10 mL 聚乙二醇 200,得无色溶液(a),搅拌 40 min,选择微波炉为“600 °C 高火控温 90 °C”条件下微波加热 5 min;然后不控温高火连续微波 1 min,无色溶液变成浅黄棕色溶液(b),冷却后在 365 nm 的紫外灯下直接观察,显示较强的蓝色荧光(c),即为碳点的水溶液,稀释适当的倍数后可以直接应用。

2.2.2 荧光碳点与温度的关系 在水浴锅里盛入蒸馏水,从室温开始加热,每次升高 5 °C,至 94 °C 为止。将制取的荧光碳点溶液稀释 20 倍,盛入比色皿中,在室温下找出最佳的发射波长作为固定的测量条件,测量荧光强度,立即用数显式精密温度计测量温度,记录。将比色皿放入 20 °C 水浴锅中恒温 5 min,放入荧光计中,保持原有的测量条件(发射波长和激发波长)不变,先测定碳点溶液的荧光强度,再立即测定温度,记录温度和荧光强度数值。将水浴温度升高 5 °C,待水浴温度稳定后用镊子夹住比色皿浸入水浴锅中恒温 5 min。立即取出比色皿,用镜头纸擦干比色皿外的水分,置入荧光计中,保持原来的测量条件不变,以最快的速度测定此温度下的荧光强度值,接着测定碳点溶液的温度,将荧光强度和温度记录下来。每次升高水浴温度 5 °C,依次测量 30~95 °C 水浴温度条件下的碳点溶液的荧光强度和实际温度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 荧光碳点的表征

3.1.1 紫外和荧光光谱 图 3(a)为碳点的紫外-可见吸收管谱图,从图中可以看出,247 nm 处有

一个明显的吸收峰,说明有碳点生成.将上述制备的荧光碳点溶液稀释20倍,用荧光计测得最佳激发波长为363 nm,最佳发射波长为418 nm,荧光强度为741.3,如图3(b)所示.

3.1.2 TEM分析 从透射电镜图4(a)和激光动态图4(b)可以看出,制备的荧光碳点近似球形,大小均匀,分散性好,无团聚现象;碳点粒径为3~6 nm之间(平均粒径5.4 nm),晶型单一,晶体间距为0.213 nm.

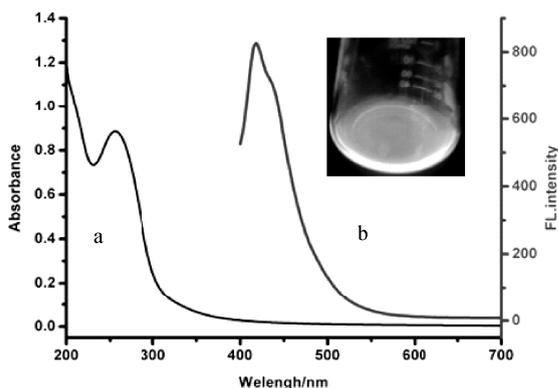


图3 碳点的紫外和荧光图谱

Fig. 3 Ultraviolet and Fluorescence spectrum image of the carbon dots

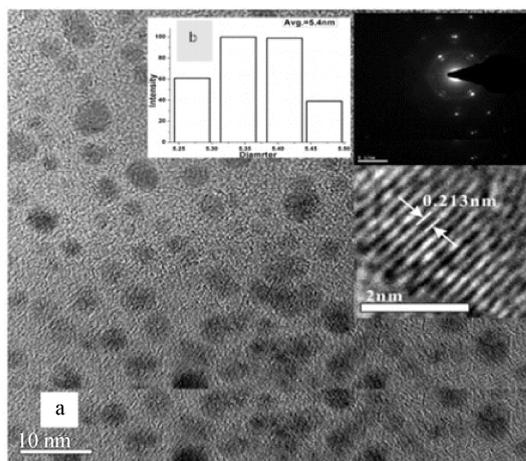


图4 碳点TEM图片(a)和激光动态散射图(b)

Fig. 4 TEM images (a) and dynamic laser scattering images of the carbon dots (b)

3.1.3 FTIR分析 图5为碳点的红外光谱图,从中可以看出,在 $3390.1\text{ cm}^{-1}$ 处有 $-\text{OH}$ 吸收峰,在 $1725.5$ 和 $1610.1\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,在 $1109.0\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰,在 $2874.0\text{ cm}^{-1}$ 处有亚甲基的峰存在.可见,碳点表面富含大量的羟基和羧基.

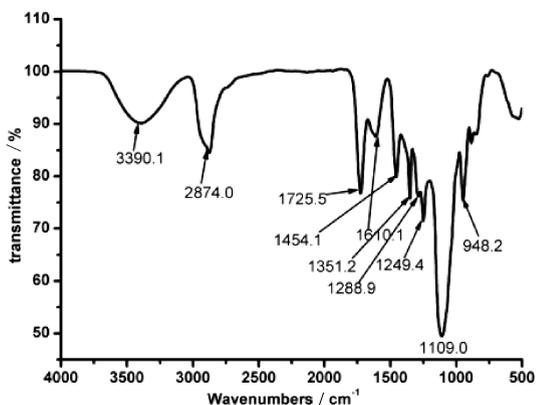
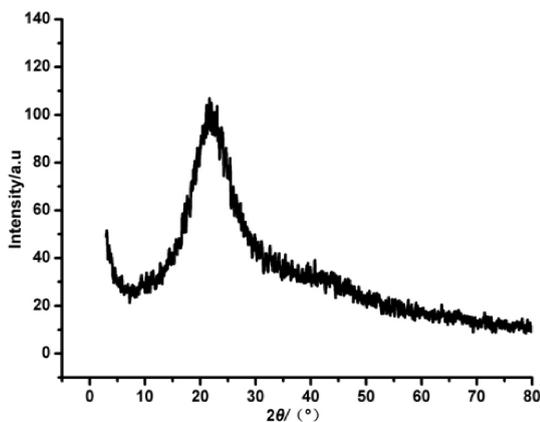


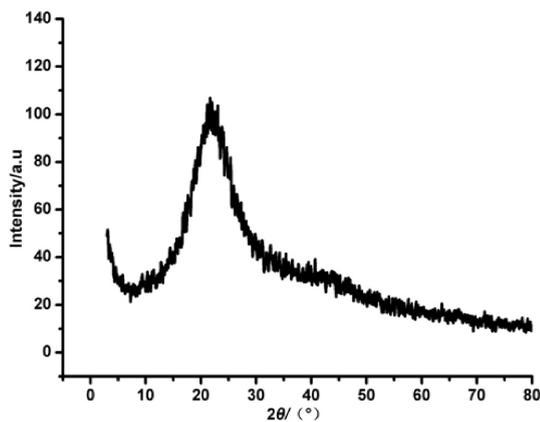
图5 碳点IR谱图

Fig. 5 IR spectrum image of the carbon dots

3.1.4 碳点的XRD图 将碳点溶液低温缓慢烘干,制成粉末,进行XRD表征.图6(a)为碳点的XRD谱图,从图中可以看出, $2\theta=21^\circ$ 处有一个较宽的峰,与图6(b)的无定形碳的标准峰对照可以看出两者的特征峰相符,说明碳点被成功制备<sup>[1,3]</sup>.



(a) 碳点样品的XRD图谱



(b) 无定形碳的标准XRD图谱

图6 碳点(a)和无定形碳(b)的XRD图

Fig. 6 XRD images of the carbon dots (a) and amorphous carbon (b)

### 3.2 温度与荧光强度的变化趋势

实验测定发现,在 303~367 K 范围内的不同温度下,碳点溶液的荧光强度与温度的关系变化如下图 7 所示.保持激发波长 363 nm 不变,发射波长在 418~419 nm 之间,碳点的荧光强度随温度的升高而逐渐下降.以温度为横坐标,以相应温度下的最强荧光强度为纵坐标,二者作图如下图 8 所示.不考虑实验操作中的温度测量与荧光测量的不同步性造成的误差时,从图中可以看出,荧光强度的降低与温度的升高呈较好的线性关系, $R^2=0.9887$ .可见,此方法制取的荧光碳点与温度有明显的线性相关性,随温度的降低,荧光强度逐渐降低,至 365 K 时,荧光强度将会降为零.

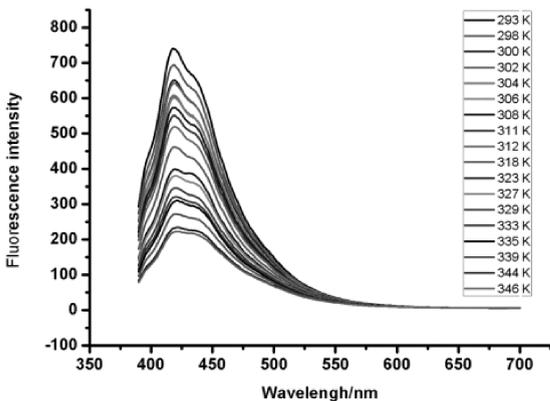


图 7 不同温度下的荧光强度变化

Fig. 7 Fluorescence intensity changes in different temperatures

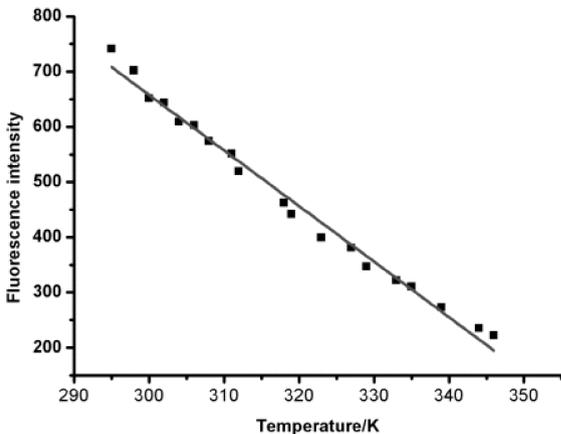


图 8 温度与荧光强度的线性关系图

Fig. 8 The linear relationship between temperature and the fluorescence intensity

这是因为温度对于溶液的荧光强度有着显著的影响.通常,随着温度的升高,溶液的荧光量子产率和荧光强度将减小.当溶液中不存在猝灭剂时,荧光量子产率的大小与辐射过程及非辐射过程的相对速率有关.辐射过程的速率被认为不随

温度而变,因此,荧光量子产率的变化反映了非辐射跃迁过程速率的改变.此外,随着溶液的温度上升,介质的黏度变小,从而增大了荧光分子与溶剂分子碰撞猝灭的机会<sup>[26]</sup>.温度上升而使溶液的荧光强度下降的另一个主要原因是分子的内部能量转化作用.多原子分子的基态和激发态的位能曲线可能相交或相切于一点<sup>[2-7]</sup>.因此,可以利用此性质,把这种碳点溶液用作测量温度的探针,进行可视化测量温度.

## 4 结 论

以柠檬酸为原料采用微波法制备了一种荧光碳纳米粒子,原料简单易得,制备方法简便,快捷.所制取的荧光碳点的荧光强度随温度的升高而逐渐下降,二者呈反比关系,线性相关性较好.此性质可用于制成温敏碳点荧光材料,可以显示与测量用其他方法不易测量温度的物体表面的温度,具有潜在的研究和应用价值.

### 参考文献:

- [1] Baker S N, Baker G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6726.
- [2] 王昭,侯汝艳. 环状碳纳米卷电子结构的紧束缚法研究[J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2017, 54: 561.
- [3] Li H T, Kang Z H, Liu Y, *et al.* Carbon nanodots: synthesis, properties and applications [J]. *Mater Chem*, 2012, 22: 24230.
- [4] Shen J H, Zhu Y H, Yang X L, *et al.* Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 3686.
- [5] Wang J S, Qu X G. Recent progress in nanosensors for sensitive detection of biomolecules [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 3589.
- [6] Li J J, Zhu J J. Quantum dots for fluorescent bio-sensing and bio-imaging applications [J]. *Analyst*, 2013, 138: 2506.
- [7] Wang L, Zhu S J, Wang H Y, *et al.* Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 2541.
- [8] Ghosh S, Chizhik A M, Karedla N. Photoluminescence of carbon nanodots: dipole emission centers and electron-phonon coupling [J]. *Nano Lett*,

- 2014, 14: 5656.
- [9] Johannes T M, Volker S, Dirk M G, *et al.* The electronic structure of amorphous carbon nanodots [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 7258.
- [10] Wu S W, Weng P J, Tang Z H, *et al.* Sustainable carbon nanodots with tunable radical scavenging activity for elastomers [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 247.
- [11] Alexandre L, Ryota S, Midori Y, *et al.* Photosensitizer-conjugated ultrasmall carbon nanodots as multifunctional fluorescent probes for bioimaging [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15867.
- [12] Yu S H, Cui X J, Li L L, *et al.* From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: hydrothermal metal-catalyzed carbonization [J]. *Adv Mater*, 2004, 16-18: 1636.
- [13] Jia X F, Li J, Wang E K. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with up conversion luminescence [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 5572.
- [14] Zhou J J, Sheng Z H, Han H Y, *et al.* Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source [J]. *Mater Lett*, 2012, 66: 222.
- [15] Lin Z, Xue W, Chen H, *et al.* Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 1051.
- [16] Yang Y X, Wu D Q, Han S, *et al.* Bottom-up fabrication of photoluminescent carbon dots with uniform morphology via a soft-hard template approach [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 4920.
- [17] Galema S A. Microwave chemistry [J]. *Chem Soc Rev*, 1997, 26: 233.
- [18] Wang X H, Qu K G, Xu B L, *et al.* Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents [J]. *Mater Chem*, 2011, 21: 2445.
- [19] Liu C J, Zhang P, Tian F, *et al.* One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging [J]. *Mater Chem*, 2011, 21: 13163.
- [20] Chandra S, Pathan S H, Mitra S, *et al.* Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots [J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 3602.
- [21] 周殿凤, 陈红霞, 庄国策. C掺杂 ZnS 纳米线电子性质和磁性 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1307.
- [22] Dubertret B, Skourides P, Albert L, *et al.* In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles [J]. *Science*, 2002, 298: 1759.
- [23] Mao Y, Bao Y, Yan L, *et al.* pH-switched luminescence and sensing properties of a carbon dot-polyaniline composite [J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 5475.
- [24] Lee K, Kwon J H, Moon S, *et al.* pH sensitive multiwalled carbon nanotubes [J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 3201.
- [25] Chen P C, Chen Y N, Hsu P C, *et al.* Photoluminescent organosilane-functionalized carbon dots as temperature probes [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 1639.
- [26] 杨润, 谢瑞士. CdSe:Zn/ZnS 核壳量子点的化学合成及光谱性质研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 358.
- [27] Yu P, Wen X M, Toh Y R, *et al.* Temperature-dependent fluorescence in carbon dots [J]. *J Phys Chem*, 2012, 116: 25552.

## 引用本文格式:

中文: 王都留, 马蓉, 杨建东, 等. 温敏型碳点的新法合成 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1287.

英文: Wang D L, Ma R, Yang J D, *et al.* New microwave synthesis of temperature sensitive carbon dots [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1287.