

微波法一步制备新型荧光碳量子点 及光学性能研究

李 敏^{1,2} 黄小梅^{2,3} 邓 祥^{2,3*} 谈文林¹

(1.达州职业技术学院,达州 635000;2.四川文理学院化学化工学院,达州 635000;
3.特色植物开发研究四川省高校重点实验室,达州 635000)

摘 要 首次以中药材贝母为碳源,采用微波法一步合成新型荧光碳量子点。通过原料用量、微波功率和反应时间优化,获得了制备荧光碳量子点的最佳实验条件。同时通过透射电镜和 X 射线光电子能谱仪对荧光碳量子点进行了形貌及结构表征,通过荧光光谱和紫外-可见吸收光谱对荧光碳量子点进行了光学性能研究。结果表明:原料用量 2g,微波功率 800W,反应时间 8min 为合成荧光碳量子点最佳反应条件,制备得到的荧光碳量子点平均粒径 5nm,最大激发波长 310nm,最大荧光发射波长位于 400nm 处,最大紫外吸收波长 280nm。

关键词 贝母,微波法,光学性能,碳量子点

Study on the optical property of novel photoluminescent carbon dots prepared by one step microwave

Li Min^{1,2} Huang Xiaomei^{2,3} Deng Xiang^{2,3} Tan Wenlin¹

(1.Dazhou Vocational and Technical College,Dazhou 635000;2.Department of Chemistry and
Chemical Engineering,Sichuan University of Arts and Science,Dazhou 635000;
3.Key Laboratory of Exploitation and Study of Distinctive Plants in Education
Department of Sichuan Province,Dazhou 635000)

Abstract The new photoluminescent carbon dots were prepared by utilizing the Chinese medicinal material fritillaria as a carbon source via microwave method for the first time. The optimum experimental conditions for the preparation of carbon dots were obtained by optimizing the amount of raw materials, the microwave power and reaction time. At the same time, the morphology and structure of carbon dots were characterized by TEM and XPS image. The optical properties of carbon dots were studied by photoluminescent spectra and UV-Vis absorption spectra. The experimental results showed that the optimum reaction conditions were the amount of fritillaria 2g, the microwave power 800W, reaction time 8min. The average diameter of carbon dots was 5nm, the maximum excitation wavelength was 310nm, and the maximum emission wavelength was located at 400nm. The maximum UV-Vis absorption wavelength was 280nm.

Key words fritillaria, microwave method, optical property, carbon dots

荧光碳纳米材料是近几年发展起来的一种零维新型荧光功能材料^[1-2]。作为碳纳米材料领域中的一名新成员,碳量子点(CDs)粒径一般小于 10nm,具有极好的荧光性能^[3],强的量子局限和边缘效应^[4-5],低毒性和生物兼容性^[6],以及优良的发光性能^[7-8]等特点。同时,碳量子点还有原材料易得、成

本低、制备设备简单和制备过程可控等优点,使其在分析检测^[9-10]、化学传感^[11],细胞成像^[12-13],生物标记^[14],光催化^[15]和光电元器件^[16]等领域有着广泛的应用前景。

目前,碳量子点的合成方法总体来说主要分为自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)这两

基金项目:四川省教育厅重点项目(18ZA0414);四川省教育厅一般项目(18ZB0216);四川文理学院特色植物开发研究专项项目(2018TZ001Y)

作者简介:李敏(1978-),女,硕士,副教授,主要从事天然药物化学研究。

联系人:邓祥。

大类。自上而下的合成方法是采用刻蚀或剥离尺寸较大碳材料得到碳量子点的方法,主要包括电弧放电法、电化学氧化法和激光刻蚀法等^[17-18];自下而上的合成方法是采用小分子前驱体得到碳量子点的方法,主要包括热分解法、燃烧法和微波法等^[19-20]。

本研究以中药材贝母为碳源,采用微波法一步合成荧光碳量子点。通过原料用量、微波功率和反应时间条件优化得到制备荧光碳量子点的最佳条件参数,为中药材贝母制备荧光碳量子点提供理论依据。同时,对制备的荧光碳量子点进行了形态、结构表征和光学性能研究。该合成方法仪器设备简单,反应条件容易控制,操作简便,合成过程一步完成,所需时间短,绿色环保,适用于荧光碳量子点的大批量合成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

贝母,四川天予植物药业有限公司;实验用水均为二次蒸馏水。

荧光光度分光计(F-2700型),日本日立公司;场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai 10型),荷兰 Philips-FEI 公司;紫外-可见分光光度计(UV-2550型),日本岛津公司;微波反应器(XH-300UL型),北京祥鸽科技发展有限公司;X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo escalab 250Xi型),美国热电公司;台式高速离心机(TG20-WS型),长沙湘仪离心机仪器有限公司;中草药粉碎机(FW-135型),江苏益勇仪器设备有限公司;60目筛子,市售。

1.2 实验方法

以中药材贝母为碳源,采用微波法一步制备荧光碳量子点。将中药材贝母在45℃下恒温干燥后,粉碎过60目筛。在100mL圆底烧瓶中加入2.00g贝母粉末和30mL蒸馏水,放入微波反应器中搅拌30min,在800W的功率下,微波加热8min。随着时间的延长,溶液由无色逐渐变为浅黄色,最终变成棕黄色,表明荧光碳量子点形成。通过过滤和离心去除大颗粒杂质,即得棕黄色荧光碳量子点分散液。

2 结果与讨论

2.1 荧光碳量子点条件优化

2.1.1 贝母用量优化

实验过程中首先考察了中药材贝母用量对合成荧光碳量子点的影响,选取6组平行实验对原料用

量进行了条件优化。在100mL圆底烧瓶中加入30mL蒸馏水,分别称取0.25g、0.50g、1.00g、2.00g、3.00g和4.00g的贝母样品粉末,按1.2方法进行实验,讨论贝母用量对合成荧光碳量子点荧光强度的影响,结果见图1。由图可知,当贝母用量为0.25~2.00g时,制备得到的碳量子点荧光强度逐渐升高,随后贝母用量增加,碳量子点荧光强度有所降低。当贝母用量为2.00g时,荧光碳量子点的发光效率最大,荧光强度最高,因此可以确定贝母用量为2.00g时效果最佳。

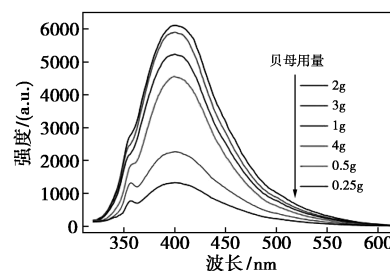


图1 贝母用量对合成荧光碳量子点荧光强度的影响

2.1.2 微波功率优化

微波功率是微波一步法合成的重要条件,因此选取了5组平行实验对微波功率进行了条件优化。在100mL圆底烧瓶中加入30mL蒸馏水和2.00g贝母样品粉末,按1.2方法分别选取600W、700W、800W、900W和1000W的微波功率进行实验,讨论微波功率对合成荧光碳量子点荧光强度的影响,结果见图2。当微波功率在600~800W时,制备得到的碳量子点荧光强度逐渐升高,随后微波功率继续增大,碳量子点荧光强度反而降低。当微波功率为800W时,得到的荧光碳量子点的发光效率最大,荧光强度最高,因此选取800W作为微波反应的最佳功率。

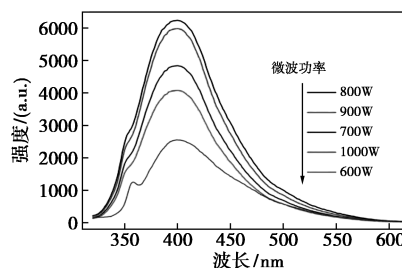


图2 微波功率对合成荧光碳量子点荧光强度的影响

2.1.3 反应时间优化

微波合成过程中,控制好微波反应时间尤为重要,因此选取了5组平行实验对反应时间进行了条件优化。在100mL圆底烧瓶中加入30mL蒸馏水

和 2.00g 贝母样品粉末,选取微波功率为 800W,按 1.2 方法分别反应 4min、6min、8min、10min 和 12min 进行实验,讨论反应时间对合成荧光碳量子点荧光强度的影响,结果见图 3。由图可知,当反应时间在 4~8min 时,制备得到的碳量子点荧光强度逐渐升高,当反应时间达到 8min 时,荧光碳量子点的荧光强度值达到最大,发光效率最高,随着反应时间的继续增加,碳量子点荧光强度值反而下降,故选取 8min 作为微波合成的最佳反应时间。

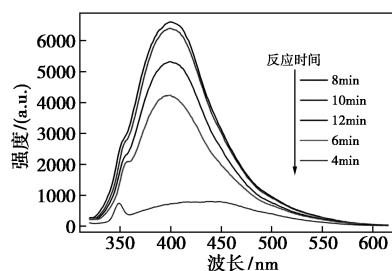


图 3 反应时间对合成荧光碳量子点荧光强度的影响

2.2 荧光碳量子点的表征

2.2.1 TEM 表征

最优条件下所制荧光碳量子点的 TEM 图见图 4。由图可见,碳量子点无团聚现象,颗粒分散均匀,为球形或类球形,在 10nm 粒子计数下,荧光碳量子点的粒径为 4~6nm,平均粒径为 5nm。

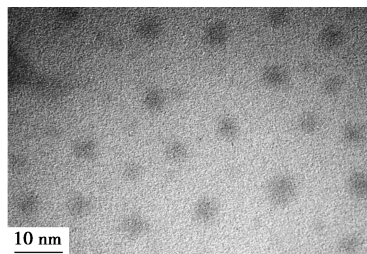


图 4 最优条件下所制荧光碳量子点的 TEM 图

2.2.2 XPS 表征

对最优条件下制备得到的荧光碳量子点进行 XPS 分析,结果见图 5。由图可知,在 284.79eV 出现的峰为 C(1s),在 532.47eV 出现的峰为 O(1s),因此荧光碳量子点主要含有碳元素和氧元素。

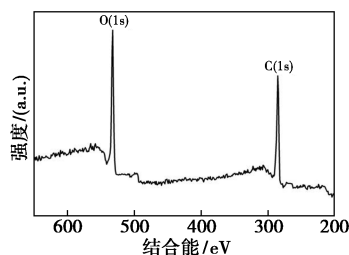


图 5 荧光碳量子点的 XPS 图

2.3 光学性能分析

将最优条件下制备得到的荧光碳量子点通过荧光光谱和紫外吸收光谱进行光学性能研究,结果见图 6。碳量子点在 290~340nm 之间扫描激发,荧光纳米碳量子点的最大激发波长为 310nm。由图可知,在 310nm 的激发波长下,荧光碳量子点在 400nm 处出现最大荧光发射峰,荧光碳量子点通过紫外-可见吸收光谱测试,荧光碳量子点在 250~300nm 之间具有较宽的吸收带,最大紫外吸收波长为 280nm。

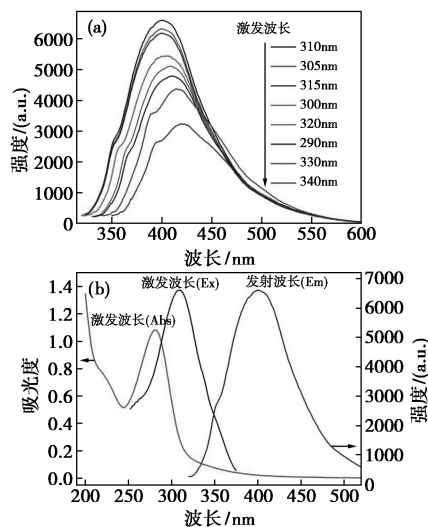


图 6 碳量子点的荧光光谱图(a)和碳量子点的紫外吸收和荧光光谱图(b)

3 结论

本实验首次以中药材贝母为碳源,通过微波法一步合成了荧光碳量子点,考察了中药材贝母用量、微波功率和反应时间对荧光碳量子点合成过程的影响。同时对制备得到的荧光碳量子点进行了形貌及结构表征和光学性能研究。实验结果表明:在贝母用量为 2g,微波功率为 800W,反应时间为 8min 条件下合成得到的碳量子点发光效率最高,荧光强度最大。此方法得到的荧光碳量子点为球形或类球形,平均粒径为 5nm,主要含有碳元素和氧元素,在 310nm 最大激发波长激发下,在 400nm 处出现最大荧光发射峰,最大紫外吸收波长为 280nm。该合成方法仪器设备简单,反应条件容易控制,操作简便,成本低,适用于荧光碳量子点的大批量合成。

参考文献

- [1] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. Journal of the A-

- merican Chemical Society, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [2] Wang X, Cao L, Lu F, et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots [J]. Chemical Communications, 2009, 46(25): 3774-3776.
- [3] Yu S J, Kang M W, Chang H C, et al. Bright fluorescent nano-diamonds: no photobleaching and low cytotoxicity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(50): 17604-17605.
- [4] Tian L, Ghosh D, Chen W, et al. Nanosized carbon particles from natural gas soot [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13): 2803-2809.
- [5] Shen J, Zhu Y, Chen C, et al. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots [J]. Chemical Communications, 2011, 47(9): 2580-2582.
- [6] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [7] Yang S T, Wang X, Wang H, et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents [J]. Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials and Interfaces, 2009, 113(42): 18110.
- [8] Yang S T, Cao L, Luo P G, et al. Carbon dots for optical imaging in vivo [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(32): 11308-11309.
- [9] Zhou L, Lin Y, Huang Z, et al. Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg^{2+} and biothiols in complex matrices [J]. Chem Commun, 2012, 48(8): 147-1149.
- [10] Deng X, Wu D. Highly sensitive photoluminescence energy transfer detection for 2, 4, 6-trinitrophenol using photoluminescent carbon nanodots [J]. Rsc Advances, 2014, 4(79): 42066-42070.
- [11] Lin F, He W N, Guo X Q. Fluorescent carbon dots (CDs) as a pH sensor [J]. Advanced Materials Research, 2012, 415-417: 1319-1322.
- [12] Jaiswal A, Ghosh S S, Chattopadhyay A. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol) [J]. Chemical Communications, 2012, 48(3): 407-409.
- [13] Shi W, Li H X, Ma H M. A tunable ratiometric pH sensor based on carbon nanodots for the quantitative measurement of the intracellular pH of whole cells [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(26): 6538-6541.
- [14] Min Z, Yang L, Shi L, et al. One-pot to synthesize multifunctional carbon dots for near infrared fluorescence imaging and photothermal cancer therapy [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(36): 23533-23514.
- [15] Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. Angewandte Chemie, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [16] Li H, Kang Z, Liu Y, et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(46): 24230-24253.
- [17] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite [J]. Chemical Communications, 2008(41): 5116-5118.
- [18] Tian L, Ghosh D, Chen W, et al. Nanosized carbon particles from natural gas soot [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13): 2803-2809.
- [19] Chandra S, Das P, Bag S, et al. Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles [J]. Nanoscale, 2011, 3(4): 1533-1540.
- [20] Wang Q, Liu X, Zhang L, et al. Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application [J]. Analyst, 2012, 137(22): 5392-5397.

收稿日期: 2018-10-17

(上接第223页)

- [11] 李坚, 李学锋, 龙世军, 等. 3D成型 SiO_2 /PVA水凝胶支架的摩擦行为 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2412-2418.
- [12] Li J, He L, Zhou C, et al. 3D printing for regenerative medicine: from bench to bedside [J]. Mrs Bulletin, 2015, 40(2): 145-154.
- [13] Hikita A, Chung U I, Hoshi K, et al. Bone regenerative medicine in oral and maxillofacial region using a 3D printer [J]. Tissue Engineering Part A, 2017, 23(11): 515-521.
- [14] Angjellari M, Tamburri E, Montaina L, et al. Beyond the concepts of nanocomposite and 3D printing: PVA and nanodiamonds for layer-by-layer additive manufacturing [J]. Materials and Design, 2017, 119: 12-21.
- [15] Goyanes A, Kobayashi M, Martínez-Pacheco R, et al. Fused-filament 3D printing of drug products: microstructure analysis and drug release characteristics of PVA-based caplets [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 514(1): 290-295.
- [16] Goyanes A, Robles M P, Buanz A, et al. Effect of geometry on drug release from 3D printed tablets [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 494(2): 657-663.
- [17] Skowrya J, Pietrzak K, Alhnan M A. Fabrication of extended-release patient-tailored prednisolone tablets via fused deposition modelling (FDM) 3D printing [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015, 68: 11-17.
- [18] 陈卫. 熔融沉积成型用聚乙烯醇支撑丝材的制备及产业化 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [19] 江献财, 董海亚, 谢静思, 等. 聚乙烯醇的热降解及热塑加工改性研究进展 [J]. 高分子通报, 2010(10): 38-45.
- [20] Duran C, Subbian V, Giovanetti M T, et al. Experimental desktop 3D printing using dual extrusion and water-soluble polyvinyl alcohol [J]. Rapid Prototyping Journal, 2015, 21(5): 528-534.
- [21] Ni F, Wang G, Zhao H. Fabrication of water-soluble polyvinyl alcohol-based composites with improved thermal behavior for potential three-dimensional printing application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(24): 44966-44973.
- [22] 陈涛, 万熠, 史振宇, 等. 基于三维扫描和3D打印的鼻套模具制作关键技术 [J]. 工具技术, 2017, 51(7): 42-45.
- [23] Mohanty S, Larsen L B, Trifol J, et al. Fabrication of scalable and structured tissue engineering scaffolds using water dissolvable sacrificial 3D printed moulds [J]. Materials Science and Engineering C, 2015, 55: 569-578.

收稿日期: 2017-10-17

修稿日期: 2018-12-10