

以甘蔗渣为基质的碳量子点的制备及表征

鲍晓宇 张婷婷* 黄飞飞 刘 彬 李瑞钊

(辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州 121000)

摘 要 以甘蔗渣为基质制备碳量子点, 先将甘蔗渣高温碳化得到黑色固体, 再利用化学氧化法制备碳量子点。通过高分辨率透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、荧光光谱仪以及紫外-可见分光光度计对制备的碳量子点的形貌、表面官能团及荧光特征进行了表征。结果表明: 碳量子点颗粒直径在 10~20nm 之间, 晶格为 0.30nm; 碳量子点表面含有一定的羟基等含氧基团; 在激发波长 300nm 处有较强的荧光发射峰。通过检测不同储存时间的碳量子点的荧光强度发现, 储存 120d 碳量子点荧光强度仍能保持 80.07%。

关键词 碳量子点, 甘蔗渣, 化学氧化法

Preparation and characterization of CQDs using bagasse as substrate

Bao Xiaoyu Zhang Tingting Huang Feifei Liu Bin Li Ruizhao

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology,
Jinzhou 121000)

Abstract Bagasse was used as substrate to prepared carbon quantum dots (CQDs). After high temperature carburization the black solids were obtained. Then carbon quantum dots were synthesized by chemical oxidation method. The carbon dots were confirmed by transmission electron microscope (TEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), photoluminescence spectra (PL) and UV-visible spectroscopy (UV-Vis). The finding showed that CQDs had a uniform diameter 10~20nm, and crystal lattice was 0.30nm. There were some oxygen-containing functional groups on CQDs surface as hydroxyl groups. CQDs had fluorescent emission peak at 300nm. After stored at room temperature for 120 days, the fluorescence intensity of CQDs was still maintained 80.07%.

Key words carbon quantum dots, bagasse, chemical oxidation method

我国是世界上甘蔗产量极其丰富的国家之一, 甘蔗的生长周期较短, 一年一茬。甘蔗渣是制糖工业主要的副产物, 甘蔗经过压榨后形成甘蔗渣, 每生产 1t 蔗糖就会产生约 1t 的甘蔗渣^[1]。甘蔗渣一般含干物质 90%~92% (wt, 质量分数, 下同), 其中粗蛋白质占 1.5%、粗纤维占 44%~46%、粗脂肪占 0.7%、无氮浸出物占 42%、粗灰分占 2%~3%, 而粗纤维中又含约 46% 的纤维素, 25% 的半纤维素、20% 的木质素以及约 9% 的其他物质^[2]。甘蔗渣是天然高分子材料, 蕴含丰富的生物质能。甘蔗渣含有丰富的纤维素, 灰分少且不含 SO₂^[3], 是一种清洁、优质、可持续发展的生物质能源。相比于作物秸秆, 甘蔗渣农药残留很少, 但由于甘蔗渣的木质化程度高、养分不协调, 再加上转化利用技术手段落后等原因^[4], 导致甘蔗渣基本上都被废弃或者多数只用来作燃料, 所以甘蔗渣在我国的利用率很低。这是

资源的一种浪费, 而且甘蔗渣在燃烧过程中还会产生 CO₂ 等温室气体, 给人和动物的健康带来危害。

碳量子点是近年来发展起来的一种新型纳米材料^[5], 与传统有机荧光染料相比, 碳量子点具有优良的光谱性能^[6], 由于其荧光稳定性强、生物兼容性好、毒性低等特点^[7], 在光催化、生物技术、发光探针分析、生物成像、生物传感与检测等领域得到广泛应用^[8-12]。目前以天然物质为基质制备碳量子点备受关注, 例如, 已经有关于利用豆腐废水^[13]、西瓜皮^[14]、橘子汁^[15]为基质制备碳量子点的报道, 一方面以天然物质为基质制备碳量子点, 能够降低碳量子点制备过程中的成本; 另一方面能够提高资源利用效率, 特别是对于废弃物的利用。

随着人们环保意识的增强, 固体废弃物的资源化利用越来越受重视。甘蔗渣含有丰富的碳元素, 能够为碳量子点的制备提供所需碳源。本研究以甘

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目, 资源化利用甘蔗渣制备碳量子点的研究 (JQL201715403)

作者简介: 鲍晓宇 (1996-), 女, 学士, 研究方向为固体废弃物资源化。

联系人: 张婷婷 (1985-), 女, 讲师, 从事固体废弃物资源化研究工作。

蔗渣作为基质,经高温碳化后利用化学氧化法制备碳量子点,考察了所制碳量子点的荧光特性,为甘蔗渣资源化利用提供新的思路和技术支持。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验所用甘蔗渣为制糖工业副产物,由南宁市农爱购农副产品经营部提供;硝酸、碳酸钠、乙酸、过氧化氢均为分析纯,购自天津市永大化学试剂有限公司;透析袋 1000Da,购自上海叶缘生物科技有限公司。

电子天平(JM2002型),余姚纪铭称重校验设备有限公司;机械超声波清洗机(410T型),深圳市洁拓超声波清洗设备有限公司;离心机(TG16-WS型),上海浦东物理光学仪器厂;控温磁力搅拌器(SZCL-2A型),巩义市予华仪器有限责任公司;高分辨率透射电子显微镜(HRTEM,FEI Tecnai G2 20型),日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IR prestige-21型),日本岛津公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,V-550型),日本岛津公司;荧光光谱仪(F-4500型),日本电子株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 甘蔗渣的预处理

将工业甘蔗渣在 700℃ 条件下进行高温碳化,碳化后的黑色固体经过研磨得到黑色粉体。

1.2.2 碳量子点的制备

采用化学氧化法制备碳量子点:取 0.1g 黑色粉体均匀分散在 10mL 硝酸中,超声 30min;将超声后混合物转移到三口烧瓶中,于 121℃ 加热回流 2h,冷却至室温,加入饱和碳酸钠溶液中和,在转速 4000r/min 条件下离心 20min。离心后的上清液透析 24h,得到碳量子点。

2 结果与讨论

2.1 HRTEM 表征

图 1 为碳量子点的 HRTEM 图。从图可以看出:碳量子点有明显的边界形貌,颗粒直径在 10~20nm 之间,且分散性良好;碳量子点的晶格在 0.30nm 左右^[16-17],符合碳量子点晶格常数。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为碳量子点样品的 FT-IR 谱图。从图可以看出:在 3620,2583,1706,1693,1381,1029cm⁻¹处出现了碳量子点的特征峰;其中 3620cm⁻¹处特征峰为典型的—OH 的伸缩振动^[18],2583cm⁻¹处为 C—H 的特征峰,1706cm⁻¹处为—C=O 的特征峰,

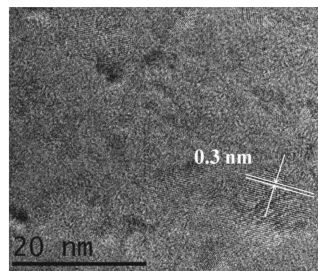


图 1 碳量子点的 HRTEM 图

1693cm⁻¹处为—NH₂ 变形振动特征峰,1381cm⁻¹处为 C—N 的特征峰,1029cm⁻¹处为—C—O 的伸缩振动^[19],这说明化学氧化法制备的碳量子点表面含有一定量含氧基团(羧基、羟基等),使得碳量子点有进一步被修饰和改性的可能。

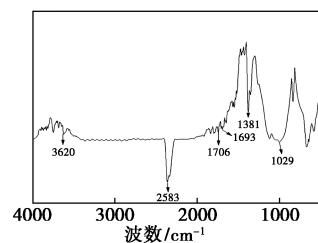


图 2 碳量子点样品的 FT-IR 谱图

2.3 荧光光谱及 UV-Vis 分析

图 3(a)为碳量子点水溶液的荧光吸收光谱图,图中曲线 1 至 7 分别表示激发波长为 300、320、340、360、380、400、420nm 时得到的碳量子点的荧光光谱。从图可以看出,当激发波长在 300~420nm 范围变化时,荧光强度逐渐降低。激发波长在 360~400nm 时,在原有发射峰的左侧又出现一个较弱的荧光发射峰。随着激发波长在 300~420nm 范围变化,荧光发射峰的位置也出现红移。

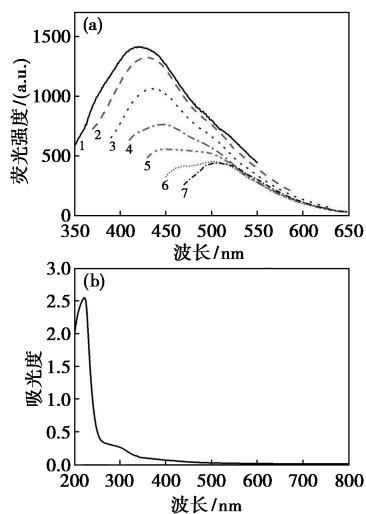


图 3 碳量子点的荧光吸收光谱图(a)及 UV-Vis 谱图(b)

可以看出碳量子点的荧光光谱依赖于激发波长,呈现出多元激发、多元发射的荧光光谱特性。图 3(b)为碳量子点水溶液的 UV-Vis 谱图。从图看出;在波长 220nm 处有一个较强的吸收峰,主要是 $\pi-\pi^*$ 共轭双键的跃迁吸收;在波长 290nm 处有一个较弱的吸收峰,归属于碳量子点中 $n-\pi^*$ 跃迁。

2.4 荧光稳定性分析

将制备的碳量子点水溶液于室内不遮光储存,定期测定其荧光强度。碳量子点的荧光稳定性谱图见图 4。从图可以看出,放置 120d,碳量子点的荧光强度仍能保持 80.07%。说明以甘蔗渣为基质利用化学氧化法制备的碳量子点具有良好的荧光稳定性。

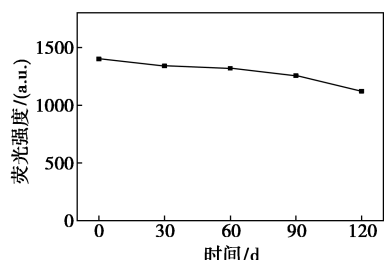


图 4 碳量子点的荧光稳定性谱图

3 结论

(1)用经过高温碳化的甘蔗渣作为基质,利用化学氧化法成功制备出碳量子点。

(2)通过 HRTEM 对制备的碳量子点进行表征,发现碳量子点分散性良好,颗粒直径在 10~20nm 之间,晶格为 0.30nm,符合碳量子点的晶格常数。

(3)通过 FT-IR 对所制备的碳量子点进行分折,发现碳量子点表面含有一定量的羟基、羧基等含氧基团,使其能够被有效地修饰和改性。

(4)利用荧光光谱仪和 UV-Vis 检测碳量子点的荧光特性,发现碳量子点在波长 300nm 处荧光发射峰最强,随着激发波长的改变,发射峰的强度和位置也发生变化。

(5)经过 120d 的储存,碳量子点的荧光强度仍能保持 80.07%。

参考文献

- [1] 周林,郭祀远,蔡妙颜.蔗渣的生物利用[J].中国糖料,2004,26(2):40-42.
- [2] Shaikh H M, Pandare K V, Greeshma N, et al. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: novel use of residual hemicellulose as plasticizer[J]. Carbohydr Polym, 2009, 76(1): 23-29.
- [3] 王贤丰,单洪伟,张家松,等.甘蔗渣载体填料在海水曝气生物滤池中的应用[J].渔业现代化,2016,43(3):12-17.
- [4] 王允圃,李积华,刘玉环,等.甘蔗渣综合利用技术的最新进展[J].中国农学通报,2010,26(16):370-375.
- [5] Li Xiaomin, Chang Jiuli, Xu Fang, et al. Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties[J]. Res Chem Intermed, 2015, 41(2): 813-819.
- [6] Zhang Zhengwei, Duan Yu, Yu Yan, et al. Carbon quantum dots: synthesis, characterization, and assessment of cytocompatibility[J]. J Mater Sci: Mater Med, 2015, 26(7): 213-220.
- [7] Zhao Qiaoling, Zhang Zhiling, Huang Bihai, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite[J]. Chemical Communications, 2008, 7(41): 5116-5118.
- [8] Chen Guanxiong, Wu Shuilin, Hui Liwei, et al. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes[J]. Scientific Reports, 2016, 12(6): 19028-19037.
- [9] Shiral Fernando K A, Sushant Sahu, Liu Yamin, et al. Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(16): 8363-8376.
- [10] Li Chenxiong, Yu Chao, Wang Caifeng, et al. Facile plasma-induced fabrication of fluorescent carbon dots toward high-performance white LEDs[J]. J Mater Sci, 2013, 48(18): 6307-6311.
- [11] Nargish Parvin, Tapas K Manda. Dually emissive P, N-Codoped carbon dots for fluorescent and photoacoustic tissue imaging in living mice[J]. Microchim Acta, 2017, 184(4): 1117-1125.
- [12] Zhang Tingting, Zhao Huimin, Fan Xinfei, et al. Electrochemiluminescence immunosensor for highly sensitive detection of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine based on carbon quantum dot coated Au/SiO₂ core-shell nanoparticles[J]. Talanta, 2015, 131: 379-385.
- [13] Zhang Jin, Wang Hong, Xiao Yiming, et al. A simple approach for synthesizing of fluorescent carbon quantum dots from tofu wastewater[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 611-618.
- [14] Zhou Jiaojiao, Shen Zonghai, Han Heyou, et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source[J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 222-224.
- [15] Shi Wen, Li Xiaohua, Ma Huimin. A tunable ratiometric pH sensor based on carbon nanodots for the quantitative measurement of the intracellular pH of whole cells[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012, 51(26): 6432-6435.
- [16] Ming Hai, Ma Zheng, Liu Yang, et al. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property[J]. Dalton Trans, 2012, 41(31): 9526-9531.
- [17] Li Haitao, Kang Zhenhui, Liu Yang, et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications[J]. Mater Chem, 2012, 22(46): 24230-24253.
- [18] Pan Jiaqi, Sheng Yingzhuo, Zhang Jingxiang, et al. Photovoltaic conversion enhancement of a carbon quantum dots/p-type Cu AlO₂/n-type ZnO photoelectric device[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(15): 7878-7883.
- [19] Wang Baogang, Song Aixun, Feng Lei, et al. Tunable amphiphilicity and multifunctional applications of ionic-liquid-modified carbon quantum dots[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(12): 6919-6925.

收稿日期:2107-12-28

修稿日期:2019-01-14