

## 一步微波法合成碳点及其荧光性质研究

王珊珊, 米渭清, 朱红, 王芳辉\*

北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 理学院, 现代催化研究所, 北京 100029

**摘要** 近年来合成水溶性的荧光碳点受到越来越多研究者的关注。相对于传统的镉基、硅基量子点和有机染料,碳点毒性低,性质稳定,可以进行化学修饰,并且可以和多种有机,无机,生物分子相容,在众多领域中得到广泛应用。以抗坏血酸为原料经过一步微波反应制备了荧光碳点。并通过X射线衍射(XRD),透射电镜(TEM),紫外-可见吸收光谱,荧光光谱,傅里叶红外光谱(FTIR)进行表征。结果显示以抗坏血酸为原料制备的碳点近似球形,大小均匀,分散性良好,无团聚现象,荧光强度高;表面富含羧基和羟基,发射波长依赖于激发波长,并且具有很强的亲水性。在pH 3~11的范围内具有良好的荧光性能。

**关键词** 微波法; 抗坏血酸; 碳点; 荧光性能

**中图分类号:** O613.7; O433.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2710-04

### 引言

荧光碳纳米粒子是近几年发现的一种新型荧光纳米材料<sup>[1]</sup>。荧光碳纳米材料具有高的化学稳定性,光稳定性和特殊的光学性质,在传感<sup>[2]</sup>,成像<sup>[3]</sup>,太阳能<sup>[4]</sup>,光电器件<sup>[5]</sup>等领域有广泛应用。相对于传统的量子点和有机染料,碳点低毒,稳定,并且可以进行化学修饰<sup>[6-8]</sup>。荧光碳点近似球形,粒径小(一般小于10 nm),激发波长可调并且具有优良的生物相容性<sup>[9]</sup>。根据是否溶于水可以分为油溶性碳点和水溶性碳点,其中水溶性碳点因其表面具有大量的羧基,羟基等水溶性基团,并且可以和多种有机,无机,生物分子相容而引起广泛关注。

碳点的制备方法可以分为自上而下和自下而上的方法。自上而下的方法主要有弧光放电法<sup>[10]</sup>,激光消蚀法<sup>[11]</sup>,电化学合成法<sup>[12,13]</sup>。自下而上的方法主要有热回流法<sup>[7]</sup>、场辅助法(微波辅助<sup>[14-16]</sup>,超声辅助<sup>[17]</sup>,微波-水热辅助<sup>[18]</sup>)。

本文以抗坏血酸为原料经过一步微波反应制备了粒径分布范围窄,荧光性能好的荧光碳点。

### 1 实验部分

#### 1.1 荧光碳点的制备

取0.5 g的抗坏血酸(北京奥博星生物技术有限责任公司,分析纯)溶于适量的超纯水中,加入10 mL聚乙二醇-200(西陇化工股份有限公司,化学纯)搅拌30 min,微波时间分为90和150 s。随着微波时间的延长,无色透明溶液逐渐转变成浅黄色最终变成黄棕色。所得溶液用超纯水洗涤和提纯后即得碳点的水溶液。

#### 1.2 荧光碳点的结构表征与性能表征

用X射线(XRD)衍射分析(电压40 kV,电流40 mA,扫描角度 $5^{\circ}\sim 85^{\circ}$ )表征碳点的结构;用TecnaiG220型透射电子显微镜(FEI香港有限公司)表征碳点的形貌和粒径大小,Nexus670 FTIR型红外光谱仪(KBr压片,扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数32)表征碳点的表面基团,U-3010型紫外-可见吸收分光光度计(波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$ )测试紫外-可见吸收光谱,F-7000型荧光分光光度计(波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$ )测试碳点的荧光光谱;实验室pH计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)调节溶液pH值。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 XRD分析

将所得的碳点溶液冷冻干燥,所得固体进行XRD表征。如图1所示在 $2\theta=20^{\circ}$ 左右有一个很宽的峰,这个峰是碳的无定形态的特征峰<sup>[3,19]</sup>。

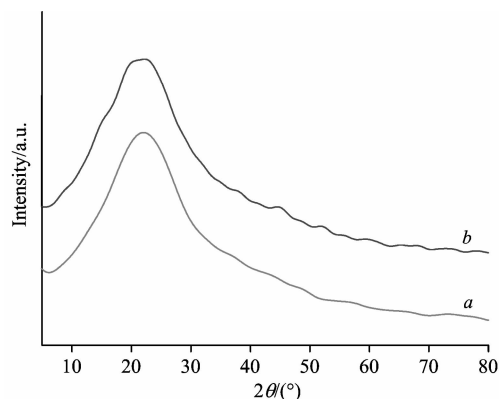
收稿日期: 2012-05-01, 修订日期: 2012-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20876013, 21176022)资助

作者简介: 王珊珊,女,1986年生,北京化工大学理学院硕士研究生

e-mail: wangshanshan20100@163.com

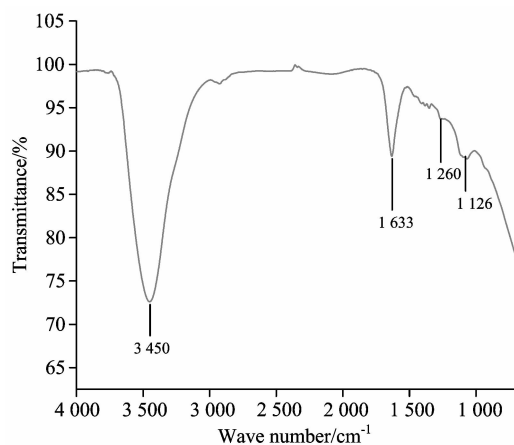
\* 通讯联系人 e-mail: fhwang@mail.buct.edu.cn



**Fig. 1 XRD diffraction patterns of carbon dots**  
(a): Sample 1; (b): Sample 2

**2.2 FTIR 分析**

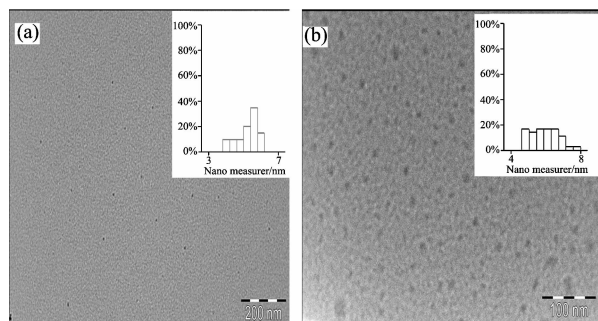
样品的 FTIR 如图 2 所示, 3 450  $\text{cm}^{-1}$  为—OH 的伸缩振动, 1 633  $\text{cm}^{-1}$  是 C=O 的伸缩振动<sup>[20]</sup>, 1 126 和 1 260  $\text{cm}^{-1}$  分别属于 C—O—C 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动<sup>[21]</sup>。由此可以看出碳点表面富含羟基和羧基。



**Fig. 2 FTIR spectra of carbon dots**

**2.3 TEM 分析**

图 3 为样品透射电镜图。由图 3 可以看出制备的碳点近似球形, 大小均匀, 分散性良好, 无团聚现象, 说明 PEG 作为表面修饰剂能有效防止碳点团聚; 微波时间 90 s 时碳点粒径大小为 4~6 nm, 微波时间 150 s 时碳点粒径大小为 5~8

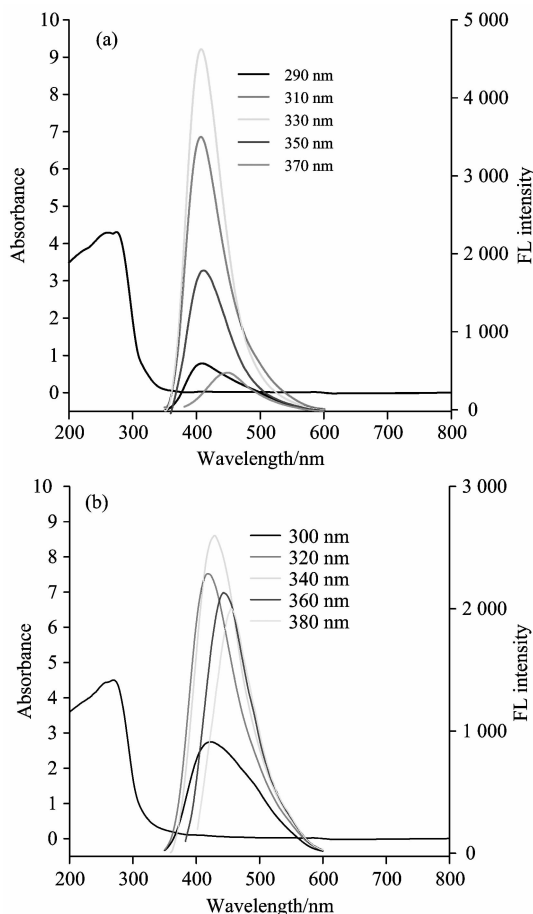


**Fig. 3 TEM image of carbon dots**  
(a): Sample 1; (b): Sample 2

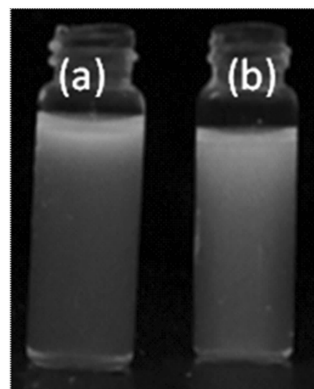
nm。由此说明碳点粒径与微波时间有关, 微波时间延长, 碳点粒径增大。

**2.4 光学性质研究**

图 4 为样品的紫外-可见吸收光谱图, 从图 4 中可以看出碳点溶液从 250~300 nm 之间有一个宽吸收带, 并且在 300 nm 处有一个陡峭的吸收边, 说明制备的碳点粒径均匀; 在 365 nm 紫外灯下可以看出碳点溶液呈现明亮的蓝绿色(如



**Fig. 4 UV-Vis absorption spectra and PL spectra of C-dots**  
(a): Sample 1; (b): Sample 2



**Fig. 5 Photoluminescence photographs of carbon dots under ultraviolet 365 nm**  
(a): Sample 1; (b): Sample 2

图 5)。荧光光谱图(图 4)显示碳点水溶液的荧光发射峰随着激发波长[图 4(a)330~370 nm, 图 4(b)340~380 nm]的增加, 最大发射峰的荧光强度下降, 峰位置出现红移的趋势, 碳点最大发射峰位置红移现象在很多研究中都有发现<sup>[22]</sup>, 原因可能是由于碳点表面发射位点的不同或者缺陷造成的。

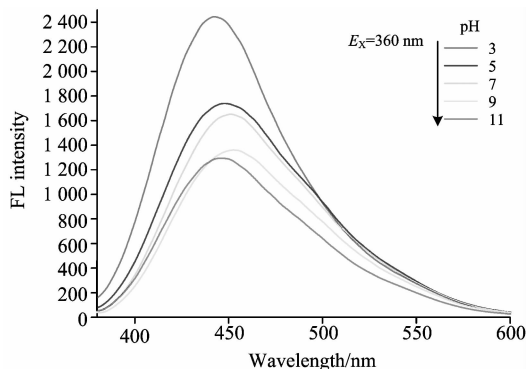


Fig. 6 pH-dependent fluorescence spectra as the pH value changes from 3 to 11, excited at 360 nm

荧光强度的降低在科学界仍然是一个谜。

### 2.5 pH 值对碳点荧光强度的影响

将微波时间 150s 时的碳点取 40  $\mu$ L 稀释 20 倍, 配置不同 pH 的碳点溶液, 然后进行荧光强度的测定(激发波长为 360 nm, 如图 6), pH 在 3~11 的范围内, 随着 pH 的增加, 荧光强度逐渐降低。碳点表面富含羟基, 羧基等基团, 当 pH 增加时碳点表面的羧酸脱掉  $H^+$ , 碳点表面带上了负电荷, 从而影响了荧光性能。这一研究结果和 Chang 小组<sup>[21]</sup>的结果相似。

## 3 结 论

以抗坏血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。随着微波时间的延长, 粒径有所增大; 所合成的碳点近似球形, 表面有羟基, 羧基等亲水基团, 因此具有很强的亲水性; 并且在很宽的 pH 范围内具有很强的荧光性能。

## References

- [1] Dinesh Jagadeesan, Muthusamy Eswaramoorthy. Chem. Asian J., 2010, 5(2): 232.
- [2] Lin F, He W N, Guo X Q, et al. Advanced Materials Research, 2012, (415-417): 1319.
- [3] Amit Jaiswal, Siddhartha Sankar Ghosh, Arun Chattopadhyay. Chemical Communications, 2012, 48(2): 407.
- [4] Li H T, He X D, Kang Z H, et al. Angewandte Chemie, 2010, 122(26): 4532.
- [5] Wang X, Cao L, Lu F S, et al. Chemical Communications, 2009(25): 3774.
- [6] Qiao Z A, Wang Y F, Gao Y, et al. Chemical Communications, 2010, 46(46): 8812.
- [7] Kwon Woosung, Rhee S W. Chemical Communications, 2012, 48(43): 5256.
- [8] Wang F, Xie Z, Zhang H, et al. Advanced Functional Materials, 2011, 21(6): 1027.
- [9] Baker S N, Baker G A. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(38): 6726.
- [10] Xu X, Robert R, Gu Y L, et al. Journal of American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736.
- [11] Sun Y P, Zhou B, Lin Y. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(24): 7756.
- [12] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, et al. Chemical Communications, 2008, 44: 5116.
- [13] Li H T, He X D, Kang Z H. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(26): 4430.
- [14] Wang X H, Qu K G, Xu B L, et al. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(8): 2445.
- [15] Zhu H, Wang X L, Li Y L, et al. Chemical Communications, 2009, 45: 5118.
- [16] Surov Chandra, Pradip Das, Sourav Bag, et al. Nanoscale, 2011, 3(4): 1533.
- [17] Li H T, He X D, Liu Y, et al. Carbon, 2011, 49(2): 605.
- [18] Wang Q L, Zheng H Z, Long Y J, et al. Carbon, 2011, 49(9): 3134.
- [19] Peng H, Jadranka Travas-Sejdic. Chemistry Materials, 2009, 21(23): 5563.
- [20] Tian L, Debraj Ghosh, Chen W, et al. Chemistry Materials, 2009, 21(13): 2803.
- [21] Hsu P C, Chang H T. Chemical Communications, 2012, 48(33): 3984.
- [22] Zhang J C, Shen W Q, Pan D Y, et al. New Journal of Chemistry, 2010, 34(4): 591.

## Study on the Fluorescence Properties of Carbon Dots Prepared by One Step Microwave Method

WANG Shan-shan, MI Wei-qing, ZHU Hong, WANG Fang-hui\*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Institute of Modern Catalyst, School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Abstract** In recent years, more and more researchers pay attention to the synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots. Compared with the traditional cadmium-based, silicon-based quantum dots and organic dyes, carbon dots with low toxicity and high stability can be chemically modified and be compatible with a variety of organic, inorganic, and biological molecules, and can be applied in many areas. The fluorescence carbon dots were prepared by one step microwave method using ascorbic acid as raw materials. The carbon dots were characterized by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM), ultra-violet-visible spectrophotometry, fluorescence spectrophotometry, and Fourier transform infrared spectrophotometry(FTIR). The results showed that the carbon dots have approximate spherical morphology, uniform size, good dispersion and non-agglomeration, good fluorescence properties. The carbon dots were rich in carboxyl and hydroxyl groups and had highly hydrophilic nature. The emission wavelength of carbon dots depended on the excitation wavelength. Furthermore, these carbon dots also had good fluorescence properties in a wide pH range.

**Keywords** Microwave method; Ascorbic acid; Carbon dots; Photoluminescence property

(Received May 1, 2012; accepted Aug. 10, 2012)

\* Corresponding author