

文章编号: 1000-7032(2018)09-1246-06

# 以醇溶剂为碳源制备碳点的荧光性能

滕 潇, 周奕华\*, 钱 俊, 邓亚峰, 高文字

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

**摘要:** 以乙二醇和丙三醇为碳源, 用一元醇(异丙醇和乙醇)为对比, 通过溶剂热法制备得到碳点。通过傅里叶红外光谱、紫外-可见吸收光谱和激发光谱对所制得的碳点进行表征和分析, 探讨了不同碳源对碳点的表面官能团、荧光性能等的影响, 从而分析其荧光的发光机理。结果表明: 乙二醇与丙三醇制备的碳点含有 C=C 键和 C=O 键, 均在 365 nm 光激发后在 450 nm 处有荧光峰; 而一元醇是由 C—OH 基团中的孤对电子产生荧光, 碳源分子中羟基含量对碳点的荧光性能有很大影响, 羟基含量越高, 越容易形成双键结构。

**关键词:** 碳点; 醇溶剂; 羟基; 荧光性能

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1246

## Synthesis and Fluorescence Property of Carbon Dots with Alcohol Carbon Source

TENG Xiao, ZHOU Yi-hua\*, QIAN Jun, DENG Ya-feng, GAO Wen-yu

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yihuazhou@whu.edu.cn

**Abstract:** Using ethylene glycol (EG) and glycerol (GL) as the carbon source and monobasic alcohol (isopropanol (IPA) and ethanol (ET)) as the comparison, the carbon dots (CDs) were synthesized by solvothermal method. CDs were characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectra, UV-visible absorption spectra and fluorescence spectra. The effects of different carbon sources on the fluorescent properties and surface functional groups of CDs were discussed, so as to analyze their fluorescence performance. The results show that CDs prepared by using EG or GL as carbon source contain C=C and C=O bonds. The obtained CDs showed a strong emission at the wavelength of 450 nm, with an optimum excitation of 365 nm. The analysis showed that monobasic alcohols lie on the lone pair electrons of C—OH groups to produce fluorescence, indicating monobasic alcohol as a carbon source can not produce carbon dots. The content of hydroxyl has a great impact on the preparation of carbon dots.

**Key words:** carbon dots (CDs); alcohol; hydroxyl; fluorescence performance

## 1 引 言

碳点的出现是纳米材料领域的一个新的突

破<sup>[1-4]</sup>。自 2006 年被美国科学家孙亚平博士首次提出以来<sup>[5-6]</sup>, 碳点, 特别是荧光碳点的研究, 受到越来越多的科学家们的关注。碳是准零维纳米

收稿日期: 2017-12-29; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 湖北省科技支撑计划 (YJG0261); 广东省省级科技计划 (2013B090500078) 资助项目

Supported by Hubei Provincial Sci.-Tech. Support Plan (YJG0261); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2013B090500078)

结构,一般尺寸不超过 10 nm。碳点具有光学性能优良、尺寸小、生物相容性高、无光闪烁、制作成本低及制作工艺相对简单等优点<sup>[7-9]</sup>,使其在生物学和医学研究领域具有先天的优势<sup>[10-13]</sup>。同时,随着近年来制备的碳点的荧光量子点产率逐渐提高,碳点在发光器件上的应用也成为可能。

对于碳点的荧光机理,到目前为止还没有一个统一的理论<sup>[14-15]</sup>。影响碳点荧光性能的因素有制备条件<sup>[16]</sup>、尺寸<sup>[17-18]</sup>、激发波长<sup>[19]</sup>、pH 值<sup>[20]</sup>、溶剂<sup>[21]</sup>等。而这对于碳点制备和性能的研究十分重要,成为该领域的研究热点。目前,制备碳点的碳源主要是一些含碳的小分子前驱体,如柠檬酸、葡萄糖和丙三醇等,不同含碳前驱体制备的碳点在性能方面不尽相同。如任炼等<sup>[21]</sup>采用水热法,比较了以葡萄糖、柠檬酸、抗坏血酸为不同碳源合成的碳点发光性能差别,以柠檬酸为碳源制备的碳点荧光颜色为蓝色,发射峰位置约为 460 nm;以抗坏血酸为碳源制备的碳点发青色荧光,发射峰位置约为 485 nm。因此碳源的组成、结构与制备条件对碳点发光性能的影响是该领域亟待解决的问题。WANG 等<sup>[22]</sup>发现在用水热法制备碳点时加入醇类有助于碳点荧光产率的提高,可见醇类在制备碳点方面有独特优势。董英鸽等<sup>[23]</sup>以乙二醇为碳源,用水热法制备了氨水钝化的碳点,随着加热温度的升高,其荧光强度增加,这与碳点的含氧量变化有关。Liu 等<sup>[24]</sup>以丙三醇为碳源,利用微波法制备表面功能化的碳点,随加热时间不同,其荧光性能也不同。江玉亮<sup>[25]</sup>以丙三醇为碳源,用微波法制备得氮掺杂碳点,荧光性能稳定,可实现在荧光探针方面的应用。以上研究工作说明醇溶剂可以作为碳源制备碳点,同时,由于其组成和结构简单,便于探究碳源的组成与制备条件对碳点的发光性能影响及其发光机理。

但目前却很少以简单醇类为碳源、通过不同制备方法制备碳点的比较研究。因此,本文为探究以碳源为醇溶剂制备碳点时影响其荧光性能的因素,以不同的醇溶剂为碳源,通过溶剂热法制备了碳点,研究其发光性质和机理。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂与仪器

主要试剂有:乙二醇(分析纯,来自国药集团

化学试剂有限公司),丙三醇(分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司),异丙醇(分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司),乙醇(分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司)。

测试仪器有:紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司 UV-2500),F-4600 荧光分光光度计(日本电子公司 5J2-0004),傅立叶红外光谱分析仪(美国热电公司 NICOLET 5700 FTIR Spectrometer,使用功能:中红外 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。最高可达 0.09  $\text{cm}^{-1}$ )。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 碳点的制备

分别取 30 mL 的乙二醇(EG)、丙三醇(GL)、异丙醇(IPA)和乙醇(ET),加入到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜内衬中,再放入不锈钢釜体中,将反应釜加热到 200  $^{\circ}\text{C}$ ,反应 3,4,5,6 h,并冷却至室温,得到粗产品。将粗产品以 10 000 r/min 的转数进行离心后,取上层清液,即可得到含碳点的悬浮液。

#### 2.2.2 性能测试

紫外-可见吸收谱利用紫外可见分光光度计进行测定。发射光谱采用 F-4600 荧光分光光度计测定,采用傅立叶红外光谱分析仪的粉末压片及液膜法进行样品的官能团分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

使用傅里叶红外光谱分析了制备的 4 种碳点的表面官能团,结果如图 1 所示,3 200 ~ 3 600  $\text{cm}^{-1}$ 处为—OH 的伸缩振动,说明反应物未完全反应。1 043  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 的振动吸收,说明反应分子间脱水生成了醚类。2 940  $\text{cm}^{-1}$ 处和

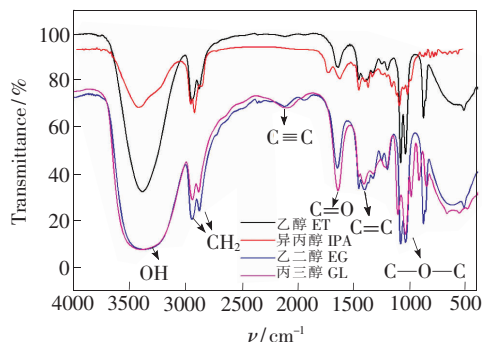


图 1 4 种碳源制备碳点的红外吸收光谱图(FITR)比较  
Fig. 1 Comparison of Fourier transform infrared spectra of carbon dots prepared by four carbon sources

2 886  $\text{cm}^{-1}$ 处为  $\text{CH}_2$  的伸缩振动, 2 107  $\text{cm}^{-1}$ 处和 600 ~ 700  $\text{cm}^{-1}$ 处对应  $\text{C} \equiv \text{C}$  的振动, 1 645  $\text{cm}^{-1}$ 处对应  $\text{C} = \text{O}$  的伸缩振动, 1 457  $\text{cm}^{-1}$ 处对应  $\text{C} - \text{C}$  键的伸缩振动, 说明碳结构已经形成。

丙三醇为三元醇, 乙二醇为二元醇, 异丙醇和乙醇均为一元醇; 且乙二醇和乙醇含有 2 个碳, 丙三醇和异丙醇含有 3 个碳。丙三醇和乙二醇的  $\text{C} = \text{C}$  和  $\text{C} = \text{O}$  键的吸收明显, 而异丙醇与乙醇只有微弱的吸收, 不确定是否生成了双键。说明  $\text{C} = \text{C}$  和  $\text{C} = \text{O}$  键的形成主要与碳源所含有的羟基数目有关, 跟碳源所含的碳的数量不具有太大关系。另外, 丙三醇与乙二醇制备的碳点中可能有少量的  $\text{C} \equiv \text{C}$ , 而乙醇与异丙醇则没有。

### 3.2 紫外-可见吸收光谱分析

碳点典型的吸收出现在紫外光区域, 是一个带状的吸收, 并且有一个小的拖尾指向可见光区域<sup>[26]</sup>, 其中在 230 ~ 280 nm 或者 320 ~ 360 nm 之间存在明显的吸收峰, 其中前者代表碳点中  $\text{C} = \text{C}$  键的  $\pi - \pi^*$  跃迁, 后者代表碳点中  $\text{C} = \text{O}$  键的  $n - \pi^*$  跃迁<sup>[27]</sup>, 有些碳点可能两种吸收峰同时存在。

采用乙二醇、丙三醇、异丙醇和乙醇为碳源, 利用溶剂热法分别制备的样品, 其紫外-可见吸收谱如图 2 所示。乙二醇和丙三醇的特征吸收峰均

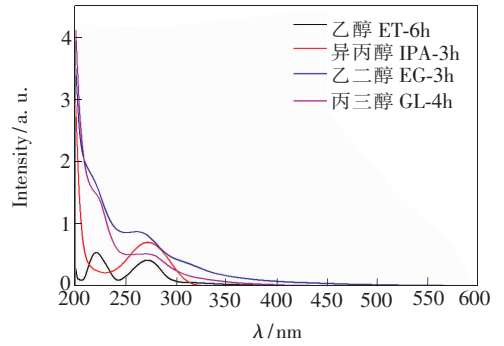


图 2 4 种碳源制备的碳点紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of carbon dots prepared by four carbon sources

在 270 nm 左右, 异丙醇和乙醇的 UV 曲线的特征吸收峰在 275 nm 左右。乙二醇、丙三醇、异丙醇和乙醇的 UV 吸收曲线基本符合碳点的典型吸收曲线, 说明实验制备出的碳点中存在  $\text{C} = \text{C}$  键的  $\pi - \pi^*$  跃迁。且乙二醇和丙三醇在 320 ~ 360 nm 之间有吸收, 存在  $\text{C} = \text{O}$  双键的  $n - \pi^*$  跃迁, 但是乙醇和异丙醇几乎没有吸收, 说明一元醇的羟基太少, 几乎没有生成  $\text{C} = \text{O}$  键。

### 3.3 发射光谱分析

采用乙醇、乙二醇、丙三醇和异丙醇为碳源, 利用溶剂热法分别制备的样品, 其在 365 nm 激发光下的发射光谱如图 3 所示。可以清楚地看到,

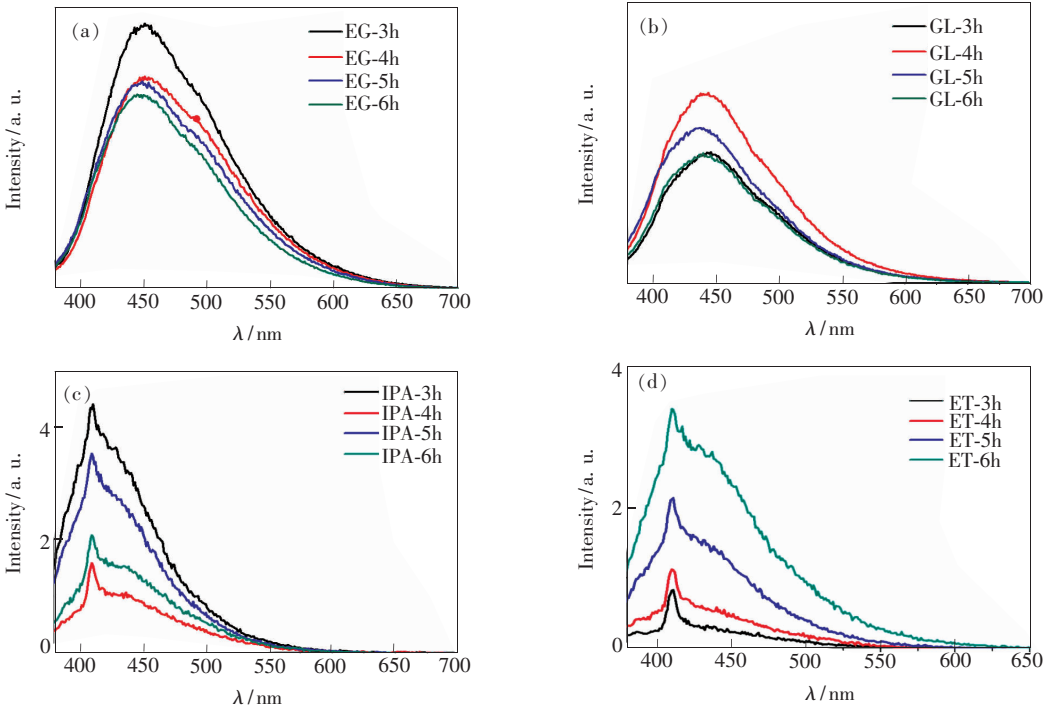


图 3 4 种碳源不同制备时间的碳点发射光谱。(a) 乙二醇 EG; (b) 丙三醇 GL; (c) 异丙醇 IPA; (d) 乙醇 ET。

Fig. 3 Fluorescence spectra of carbon dots prepared by EG (a), GL (b), IPA (c), and ET (d) with different preparation time ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

乙二醇和丙三醇制备样品的发射峰都在 450 nm 左右,同时随着水热时间的增加,发射峰强度均有所变化,可能是随着加热时间的改变,溶液中碳点的粒径发生了变化;乙醇和异丙醇亦然。乙二醇和丙三醇的发射光谱符合碳点的典型发射光谱曲线,结合红外与紫外分析,说明乙二醇与丙三醇能通过溶剂热法制备出碳点。图 3(c)和(d)分别为异丙醇和乙醇的发射光谱,由图可以看出,一元醇的发射光谱不太符合碳点吸收曲线的特征,其荧光是由基团 C—OH 中的孤对电子产生的<sup>[28]</sup>,说明一元醇不适合作为碳源制备碳点。

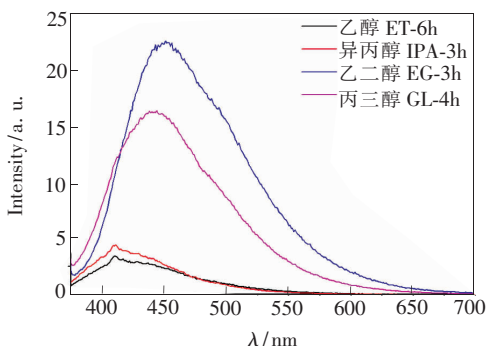


图 4 4 种碳源制备碳点的发射光谱比较

Fig. 4 Comparison of fluorescence spectra of carbon dots prepared by four carbon sources ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )

图 4 比较了 4 种碳源最强的发射曲线,可以看出,乙二醇和丙三醇的发射强度远大于异丙醇和乙醇,且乙二醇最大,与紫外吸收光谱分析结果相一致。

为了深入研究碳点的光致发光特性,特别是碳点对激发光的依赖性,对乙二醇和丙三醇为碳源的样品进行多次激发,激发光从 340 ~ 440 nm,每次间隔调整 20 nm,记录碳点溶液相应的发射光谱,试验结果如图 5 所示。

图 5(a)所示为乙二醇的多次激发光谱图,从 340 ~ 380 nm 激发,碳点发射光谱的红移较小。而用 400 nm 激发时,碳量子点发射光谱的最大波峰急剧红移(27 nm),随后的 420 nm 和 440 nm 激发,碳点的发射光谱也有明显的红移现象,且在 360 nm 激发光下有最大的荧光发射强度。图 5(b)所示为丙三醇的多次激发光谱,样品在 340 nm 激发光下有最大的荧光发射强度;随着激发光波长的增加,碳量子点的荧光发射强度显著下降,碳点发射光谱的最大波峰也随着激发光波长的增加而向长波方向移动(红移)。以上结果表明,碳

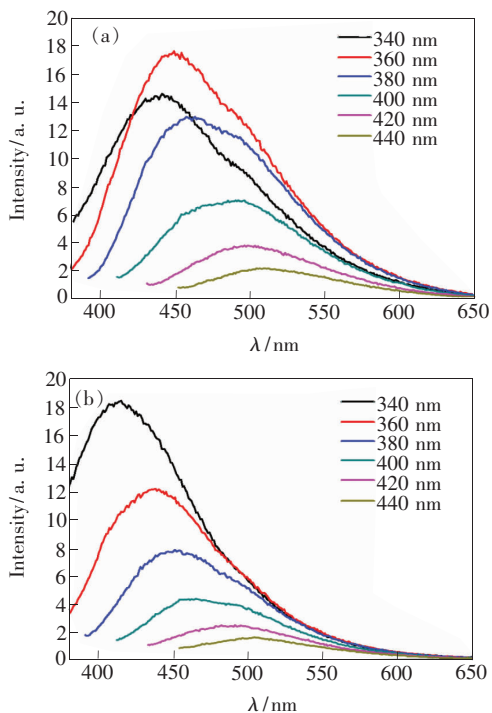


图 5 乙二醇(a)和丙三醇(b)的多次激发光谱图

Fig. 5 Fluorescence spectra of carbon dots prepared by EG (a) and GL (b) under the excitation of different wavelength light

量子点具有明显的激发光依赖性,不仅发射光的强度随激发光变化,发射光谱也随激发光波长的增加有不均匀的红移现象。根据表面能级跃迁模型,荧光碳点红移现象是由于碳点在低能级上的电子受到特定波长光子的激发,会从低能级跃迁到高能级上,但是电子在高能级上不稳定会向低能级跃迁并辐射出荧光。碳点内的电子具有不同的能级,用不同波长的光激发会发出不同波长的光。乙二醇、丙三醇为碳源制备的碳点中电子所在能级不同,因此其激发光峰值和红移现象也具有一定差别。

## 4 结 论

为探究碳源的组成与制备条件对碳点发光性能的影响及碳点的发光机理,以乙二醇和丙三醇为碳源,用一元醇(异丙醇和乙醇)作为对比,通过溶剂热法分别制备得到碳点。通过傅里叶红外光谱分析表面官能团发现 C=C 和 C=O 双键的形成主要与碳源所含有的羟基数目有关,且通过分析紫外-可见吸收谱发现一元醇不存在 C=O 双键的  $n-\pi^*$  跃迁,说明一元醇羟基太少,不适合作为碳源来制备碳点。通过分析发射光谱可以看

出,乙二醇和丙三醇的发射强度远大于异丙醇和乙醇,且一元醇的发射光谱不太符合碳点吸收曲线的特征,说明乙醇和异丙醇在碳化过程中无法形成稳定的 C=C 键和 C=O 键,其荧光主要依靠 C—OH 中的孤对电子产生。二元醇(乙二醇)

和三元醇(丙三醇)用溶剂热法制备的碳点荧光性能都较好,且发射光谱也随激发光波长的增加有红移现象,说明以醇为碳源时,反应物羟基的含量对能否制备出碳点具有很大影响,羟基含量越高,越容易形成双键结构。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SHEILA D, BAKER N. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(38):6726-6744.
- [ 2 ] KHAN S, VERMA N C, GUPTA A, *et al.*. Reversible photoswitching of carbon dots [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5:11423.
- [ 3 ] DHENADHAYALAN N, LIN K C. Chemically induced fluorescence switching of carbon dots and its multiple logic gate implementation [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5:10012.
- [ 4 ] ODED H, SCUSERIA G E. Half-metallic zigzag carbon nanotube dots [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(11):2243-2249.
- [ 5 ] SHI Y P, ZHOU B, LI Y, *et al.*. Quantum sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [ 6 ] LI C, XIN W, MEZIANI M J, *et al.*. Carbon dots for multiphoton bioimaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(37):11318-11319.
- [ 7 ] ZHENG M, LIU S, LI J, *et al.*. Integrating oxaliplatin with highly luminescent carbon dots: an unprecedented theranostic agent for personalized medicine [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(21):3554-3560.
- [ 8 ] HUANG P, LIN J, WANG X, *et al.*. Light-triggered theranostics based on photosensitizer-conjugated carbon dots for simultaneous enhanced-fluorescence imaging and photodynamic therapy [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(37):5104-5110.
- [ 9 ] GONGALVES H M R, DUARTE A J, DAVIS F, *et al.*. Layer-by-layer immobilization of carbon dots fluorescent nanomaterials on single optical fiber [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2012, 735(14):90-95.
- [ 10 ] WANG W, CHENG L, LIU W G. Biological applications of carbon dots [J]. *Sci. China (Chem.)*, 2014, 57(4):522-539.
- [ 11 ] XIAOMIN T, SURESH M, ANAND J, *et al.*. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2009, 460(7252):250-253.
- [ 12 ] FREEMAN C, FENNER N, OSTLE N J, *et al.*. Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels [J]. *Nature*, 2004, 430(6996):195-198.
- [ 13 ] FONSECA J C L, SILVA M R A, BAUTITZ R, *et al.*. Evaluation of the analytical reliability of total organic carbon (TOC) determination [J]. *Nature*, 2006, 403(6767):298-301.
- [ 14 ] HAITAO L, XIAODIE H, ZHENHUI K, *et al.*. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(26):4430-4434.
- [ 15 ] GE J, JIA Q, LIU W, *et al.*. Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(28):4169-4177.
- [ 16 ] 何玉珩, 冯晓婷, 张漪, 等. 水溶性碳量子点的制备及荧光性能 [J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(3):279-284.  
HE Y H, FENG X T, ZHANG Y, *et al.*. Synthesis and fluorescence property of water-soluble carbon dots [J]. *J. Taiyuan Univ. Technol.*, 2014, 45(3):279-284. (in Chinese)
- [ 17 ] LIU H, YE T, MAO C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(34):6473-6475.
- [ 18 ] LI H, HE X, KANG Z, *et al.*. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(26):4430-4434.
- [ 19 ] BAO L, ZHANG Z L, TIAN Z Q, *et al.*. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(48):5801-5806.
- [ 20 ] ZHAO Q L, ZHANG Z L, HUANG B H, *et al.*. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by

electrooxidation of graphite [J]. *Chem. Commun.*, 2008, 11(41):5116-5118.

- [21] 任炼, 张鑫涛, 赵丽萍, 等. 碳源选择对荧光碳量子点光致发光性能的影响 [J]. *化学与粘合*, 2016, 38(5):366-368.  
REN L, ZHANG X T, ZHAO L P, *et al.*. Effect of different carbon sources on the photoluminescence properties of fluorescent carbon quantum dots [J]. *Chem. Adhesion*, 2016, 38(5):366-368. (in Chinese)
- [22] 汪燕青, 罗成志, 潘春旭. 一步水热法制备碳量子点的改进研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(7):174-176.  
WANG Y Q, LUO C Z, PAN C X. Onestep synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by an improved hydrothermal method [J]. *New Chem. Mater.*, 2017, 45(7):174-176. (in Chinese)
- [23] 董英鸽. 碳量子点及其复合结构的制备与性能研究 [D]. 太原:中北大学, 2015.  
DONG Y G. *Preparation and Properties of Carbon Quantum Dots and Their Composite Structures* [D]. Taiyuan: North University of China, 2015. (in Chinese)
- [24] 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]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(35):13163-13167.
- [25] 江玉亮. N掺杂碳量子点的制备及光电性能研究 [D]. 南京:南京大学, 2016.  
JIANG Y L. *Preparation of N-doped Carbon Quantum Dots and Its Photoelectric Properties Research* [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016. (in Chinese)
- [26] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.*. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [27] WANG Y, HU A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(34):6921-6939.
- [28] 兰秀凤, 刘莹, 高淑梅, 等. 乙醇溶液的荧光光谱及其特性的研究 [J]. *激光技术*, 2003, 27(5):478-479.  
LAN X F, LIU Y, GAO S M, *et al.*. Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic [J]. *Laser Technol.*, 2003, 27(5):478-479. (in Chinese)



滕潇(1997-),女,四川南充人,本科生,主要从事印刷电子的研究。  
E-mail: 1004586094@qq.com



周奕华(1974-),女,河北张家口人,博士,副教授,2007年于武汉大学获得博士学位,主要从事碳点的制备与应用的研究。  
E-mail: yihuazhou@whu.edu.cn