文章编号:1000-7032(2019)06-0751-07

微波法制备掺氮碳点及其用作探针检测铁离子

王诗琪,涂雨菲,刘之晓,左丹英,许 静,张宏伟* (武汉纺织大学材料科学与工程学院,湖北武汉 430073)

摘要:为了研究氮掺杂对纳米碳点荧光发射行为的影响和探索掺氮碳点的快速制备途径,以2-氨基对苯二 甲酸为前驱体,与不同的修饰剂一起溶解于去离子水中,经微波辐射3 min,一步法合成了新型掺氮碳点。实 验结果表明:制备的掺氮碳点水溶性好,发蓝色荧光,且发射行为不依赖于激发波长;颗粒近似为球形,尺寸 5~8 nm,晶面间距为0.23 nm,接近石墨碳(100)面晶格结构;Fe³⁺通过与掺氮碳点表面含氧基团的络合配 位,可有效地猝灭其荧光,Fe³⁺浓度在5~60 μmol・L⁻¹的范围内与相对荧光强度呈现良好的线性关系,检出 限约为1.01 μmol・L⁻¹,可以作为检测 Fe³⁺浓度的荧光探针。

关键词:碳量子点;氮掺杂;荧光探针;铁离子
 中图分类号:0482.31;0657
 文献标识码:A
 DOI:10.3788/fgxb20194006.0751

Microwave Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Dots and Its Application in Detection of Ferric Ions

WANG Shi-qi, TU Yu-fei, LIU Zhi-xiao, ZUO Dan-ying, XU Jing, ZHANG Hong-wei*

(College of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)
 * Corresponding Author, E-mail: hanqiujiang@ 163. com

Abstract: In order to study the impact of nitrogen-doping on the photoluminescence properties of carbon nanodots and explore a facile preparing approach for nitrogen-doping carbon dots (N-CDs), 2-aminoterephthalic acid as the precursor and various modifiers were firstly dissolved in deionized water. Thereafter the as-prepared solution was treated by microwave irradiation of 1 kW for 3 min and consequently a novel N-CD was obtained by the one-pot method. Experimental results indicated that the as-synthesized N-CDs were very soluble in water and exhibited bright blue emission under ultraviolet light. Furthermore, the fluorescence emission was independent of excitation wavelengths. The N-CDs showed an approximately spheric particle with a size of 5 - 8 nm and an obvious fringe distance of 0.23 nm, close to the (100) crystal lattice distance of graphitic carbon structure. The fluorescence of the obtained N-CDs could be effectively quenched by ferric ions *via* interacting with functional groups on the surface of N-CDs to form complex compounds. The normalized intensity *versus* the concentration of ferric ions showed a good linear relationship under the concentration in the range of $5 - 60 \ \mu mol \cdot L^{-1}$. The detection limit of ferric ions was estimated to be 1.01 $\ \mu mol \cdot L^{-1}$. These results suggested that the as-synthesized N-CDs could be used as an effective fluorescent sensing platform for ferric ions in water.

Key words: garbon dot; nitrogen-doped; fluorescent probe; ferric ion

收稿日期: 2018-06-27;修订日期: 2018-08-05

基金项目:湖北省自然科学基金(2018CFB267)资助项目

Supported by Natural Science Foundation of Hubei Province (2018CFB267)

1引言

碳点是指尺寸在10 nm 以下的荧光碳纳米材 料,于 2004 年在电泳法制备单壁碳纳米管的纯化 过程中被首次发现^[1]。它是一种继富勒烯、碳纳 米管和石墨烯之后的新型碳纳米材料,主要包括 石墨烯量子点、碳纳米点和聚合物点三类^[2]。与 传统的有机染料和无机半导体量子点相比,碳点 具有水溶性好、生物毒性低、荧光强度高、光稳定 性好、生物相容性好、制备方便、易于功能化和价 格低廉等优点,可广泛用于医药、生物、能源、分析 化学、光电转换、光电催化等领域^[15]。因此,从 碳点被发现开始就受到了研究人员的广泛关注。

在过去的十多年中,研究人员已经开发出许 多种荧光碳点的制备方法。从原料体积变化的角 度,这些方法可以分为两大类:一类是通过切割、 破碎体积较大的碳的前驱体(如活性炭^[6]、石油 焦^[7]、石墨^[8]、碳纳米管^[9]和蜡烛灰^[10]),从上到 下的合成方法,包括化学氧化法、激光刻蚀法、电 化学法和电弧放电法等;另一类是由有机小分子 或聚合物分子(如抗坏血酸^[11]、柠檬酸^[12-13]、蔗 糖^[14]、葡萄糖^[15-16]、苯二胺^[17]、对氨基苯磺 酸^[18]、甘油^[19]、淀粉^[20]、白明胶^[21]和壳聚糖^[22]) 作前驱体通过缩聚、热解或碳化,从下到上的合成 方法,包括水热法、微波法和燃烧法等。这些方法 大多合成步骤繁琐,耗时较长,因此开发快速宏量 制备碳点的方法一直为研究人员所关注。

本文以 2-氨基对苯二甲酸(ATA)为前驱体, ATA 由苯环、羧基和氨基组成,有利于在碳点中形成 石墨碳晶格结构。添加不同的修饰剂后,采用微波 法合成掺氮碳点(N-CDs)。该方法原料易得,加热 均匀、迅速,反应时间短,操作简便,成本低,适宜规 模化生产。实验结果表明, N-CDs 水溶性好,所发蓝 色荧光的强度高且不依赖于激发波长,对 Fe³⁺ 识别 能力良好。铁是人体中血红蛋白和血红素的重要组 成成分,过少会引起贫血等疾病,而过多则会引发铁 中毒,因而铁含量的检测很有必要。利用 Fe³⁺ 与 N-CDs 之间的荧光猝灭效应,N-CDs 可以用作水中 Fe³⁺检测的荧光探针。

2 实 验

2.1 N-CDs 的合成

将 0.12 g ATA 和等质量的修饰剂 (二乙醇

胺、三乙醇胺、二乙胺和乙二醇)加入15 mL pH = 13 的去离子水中,超声混合均匀,倒入四氟乙烯 微波消解罐中,以1 kW 的功率反应3 min,冷却 至室温,加入20 mL 去离子水稀释。将所得棕黄 色溶液装入透析袋(MW 1 000 u)中透析48 h 后, 经真空冷冻干燥,得淡黄色粉末。4 种样品按照 修饰剂添加顺序依次记为 N-CD-1, N-CD-2, N-CD-3, N-CD-4。

2.2 性能测试

使用 UV2100 紫外-可见分光光度计(中国北 分瑞利)和 WFY-28 荧光分光光度计(天津拓 普)、Tecnai G2 F30 透射电子显微镜(美国 FEI 公 司)、VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)对制得的样品进行表征。

2.3 Fe³⁺的检测

取5 mL的 N-CDs 溶液(1.0 mg/mL),分别加 人不同浓度的 Fe³⁺溶液,用稀盐酸溶液调节 pH 值到 1.5,并用 pH = 1.5 的去离子水溶液将含 Fe³⁺的 N-CDs 溶液定容至 50 mL,静置 20 min 后 用注射器抽取其中的 3 mL 注入四通比色皿中,在 340 nm 激发波长处检测溶液的荧光发射光谱,计 算体系中 N-CDs 的荧光相对强度(F/F_0), F 和 F_0 分别为添加和不添加 Fe³⁺的峰值(425 nm)荧 光强度。

3 结果与讨论

3.1 N-CDs 的表征

图 1 是 N-CDs 水溶液的紫外-可见光吸收光 谱(UV-vis)。N-CDs 的吸收峰与文献[23]中原 料 ATA 的 UV-vis 图有明显的不同,4 种 N-CDs 在 220,256,327 nm 附近都出现了 3 个吸收峰,分 別归属于共轭双键 C ==C 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、C—N





的 $n \to \pi^*$ 跃迁和 C == 0 的 $n \to \pi^*$ 跃迁^[19,24-25]。 这表明经微波处理后, ATA 结构发生了改变, 产 生了碳骨架, 形成的 N-CDs 存在共轭结构。

N-CDs 和 ATA 的红外光谱如图 2 所示。 ATA 的红外光谱中 3 508,3 392,1 238 cm⁻¹处的 峰分别对应于 NH₂ 的非对称伸缩振动、NH₂ 的对 称伸缩振动和 C—NH₂ 的伸缩振动;1 690 cm⁻¹处 的峰为 C == 0 伸缩振动;1 554 cm⁻¹和 755 cm⁻¹ 处的峰对应于苯环的 C—C 伸缩振动和环呼 吸^[23]。添加不同修饰剂的 N-CDs 红外光谱吸收 峰的位置相似,其中 3 429 cm⁻¹处的宽峰为 O—H 和 N—H 伸缩振动^[26];1 646 和 1 418 cm⁻¹处的 峰分别为 C == N 和 C—N 伸缩振动^[24,27];1 500 ~ 1 600 cm⁻¹内的多个峰为苯环共轭双键 C == C 伸 缩振动;1 369 cm⁻¹处的峰为 C—O—C 伸缩振动^[15];1 100 cm⁻¹处的峰为 C—O 伸缩振动^[21]。 这表明 N-CDs 表面不仅含有大量的含氧基团,还 存在一定量的氨基。







图 3(a)是 N-CDs 由 340 nm 的紫外光激发的 荧光发射谱的比较,显然 N-CD-4 具有最高的荧 光强度;图 3(b)是 N-CDs 的收率及荧光量子产率 (以硫酸浓度为 0.1 mol/L 的硫酸奎宁为参照), N-CD-4 仍有最高的收率和荧光量子产率。这一 结果可能的原因是 ATA 结构中含有氨基,通过氨 基与羧基间的反应,最终实现对碳骨架的氮掺杂, 使得 4 种 N-CDs 碳骨架上的差异性较小。二乙 醇胺、三乙醇胺和二乙胺这 3 种含氮的修饰剂中, 由于三乙醇胺缺少氨基氢原子,与 ATA 上的基团 间的反应效率不及二乙醇胺和二乙胺,导致 N-CD-2 的荧光强度在三者之中最低。乙二醇虽然 也不含氨基氢原子,但同等质量下却可提供比另 外3种修饰剂更多的羟基参与反应,使N-CD-4表 面产生了更多的含氧基团,因而N-CD-4具有最 高的荧光强度和荧光量子产率,后文的分析将围 绕N-CD-4进行。



图 3 (a) N-CDs 荧光发射谱中 425 nm 处荧光相对强度 比较;(b) N-CDs 的收率及荧光量子产率。

Fig. 3 (a) Comparison of photoluminescence emission intensities of N-CDs at 425 nm. (b) Yields and fluorescence quantum yields of N-CDs.

N-CD-4 的透射电镜(TEM)图像如图 4 所示。N-CD-4 的颗粒为椭球形,尺寸为 5~8 nm。 在右上角的插图中清晰可见晶格条纹,晶面间 距约为 0.23 nm,与石墨的(100)晶面间距相 近,表明 N-CD-4 具有类石墨碳的结构^[16]。根据 上述分析, N-CD-4 可能的合成反应过程如图 5 所示。



图 4 N-CD-4 的 TEM 图(插图为高分辨 TEM) Fig. 4 Transmission electron microscope(TEM) image of N-CD-4, inset is high-resolution TEM(HRTEM) image.



图 5 N-CD-4 的合成示意图 Fig. 5 Schematic illustration of the synthesis process for N-CD-4

3.2 N-CD-4 的荧光性能

从 N-CD-4 的荧光发射谱和荧光激发谱(图 6(a))可以看出,它的最佳激发波长和发射波长分 别为 345 nm 和 425 nm,两者之差(即 Stokes 位移) 为 80 nm,说明其可以发射强而稳定的荧光。在 365 nm 紫外光激发下,N-CD-4 水溶液发出明亮的 蓝色荧光(图 6(a)插图)。图 6(b)是 N-CD-4 在不 同激发波长下的荧光发射光谱,可以看出荧光的发 射峰不随激发波长的变化而改变,发射峰的波峰始



图 6 (a) N-CD-4 的荧光发射谱和荧光激发谱(插图为 N-CD-4 在 365 nm 紫外光下的光学照片);(b) 不同 激发光下 N-CD-4 的荧光发射谱。

Fig. 6 (a) Photoluminescence(PL) excitation and emission spectra of N-CD-4 (inset is the optical image of the N-CD-4 under UV light of 365 nm). (b) PL emission spectra of the N-CD-4 excited by different wavelengths ranging from 300 to 400 nm in 10 increments. 终位于 425 nm。这种不依赖于激发波长的发光 行为表明 N-CD-4 的发光机理是基于表面缺陷而 不是基于尺寸依赖的带隙跃迁^[1,14]。此外,实验 中还发现 N-CD-1、N-CD-2 和 N-CD-3 的荧光发射 行为同样具有不依赖于激发波长特性,这表明 4 种 N-CDs 在碳骨架和表面基团种类上的相似性 远大于差异性。这与上述分析的 ATA 形成氮掺 杂的碳骨架、修饰剂赋予表面基团的结果一致。

3.3 Fe³⁺的检测

在 N-CD-4 的水溶液中分别加入1 mmol/L 的 Ag⁺、Zn²⁺、Na⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、K⁺、 Ca²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、Al³⁺、Fe³⁺等 13 种金属阳离子 后,在 340 nm 激发下的荧光强度变化如图 7(a) 所示。Ag⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、Fe³⁺ 5 种离子对 N-CD-4 都有不同程度的荧光猝灭效应,其中 Fe³⁺离子的猝灭效果最为显著。98 d 后再次重复 该实验时,各种离子两次的 F/F_0 波动大多在 2% 之内,表明 N-CD-4 具有良好的稳定性,因此可以 作为检测水中 Fe³⁺浓度的荧光探针。

Fe³⁺的浓度与 N-CD-4 荧光相对强度之间的 线性关系如图 7(b)所示。Fe³⁺浓度在 5~60 μ mol/L 范围内,荧光相对强度 *F*/*F*₀ 与 Fe³⁺浓度 的关系为:

 $F/F_0 = 0.977 - 9.08 \times 10^{-3} C_{\text{Fe}^{3+}} (\,\mu\text{mol/L}),$ (1)

根据 $3\delta / K(\delta) 10$ 次空白样标准偏差, K 为线性 方程斜率)计算出 Fe³⁺检出限约为 1.01 μ mol/L, 该值与文献[19] 中碳点对 Fe³⁺ 的检出限(2.0 μ mol/L)相当, 但高于文献[18] 中硫、氮共掺杂碳 点对 Fe³⁺的检出限(0.1 μ mol/L), 后续的研究中 也许可以通过硫原子共掺杂进一步提高灵敏度。

Fe³⁺对 N-CD-4 的猝灭机理如图 8 所示。未 添加 Fe³⁺时,N-CD-4 受紫外光照射后,吸收激发 波能量使基态电子跃迁至高能量电子轨道,当这 些被激发的电子跃迁回基态时,形成电子/空穴辐射复合,产生荧光。当添加 Fe³⁺后,Fe³⁺与 N-CD-4 表面的含氧基团发生络合配位作用,改变了 N-CD-4表面的缺陷状态。Fe³⁺ 外层电子结构为 4s²3d⁵,5 个 d 轨道都处于半满状态,再受到紫外



- 图 7 (a)不同金属离子存在情况下的 N-CD-4 荧光相对 强度;(b)Fe³⁺浓度与 N-CD-4 荧光相对强度之间 的线性关系。
- Fig. 7 (a) Fluorescence intensity ratios (F/F_0) of N-CD-4 in the presence of different metal ions. (b) Relationship between F/F_0 and Fe³⁺ concentration of N-CD-4.



图 8 Fe³⁺对 N-CD-4 荧光可能的猝灭机理

Fig. 8 Possible quenching mechanism of the fluorescence by ${\rm Fe}^{3\,*}$ to N-CD-4

光照射时,激发态电子会转移到 Fe³⁺的 3d 轨道, 促进非辐射的电子/空穴复合,导致荧光猝灭^[18-19]。

4 结 论

本文研究了新型含氮碳源和不同修饰剂通过 微波法快速制备 N-CDs。所合成的 N-CDs 具有良 好的水溶性,在 365 nm 紫外光照射下,发出明亮 的裸眼可见的蓝色荧光,且其荧光发射行为不依 赖于激发波长。颗粒呈椭球形,直径 5~8 nm,晶 面间距约为 0.23 nm,为类石墨碳结构。N-CDs 表面的含氧基团可与 Fe³⁺络合配位,导致荧光猝 灭,因此可用这种 N-CDs 作为荧光探针,通过荧 光分光光度法快速地检测 Fe³⁺浓度,Fe³⁺检出限 约为 1.01 µmol/L。

参考文献:

- [1] LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications [J]. Chem. Soc. Rev., 2015, 44(1): 362-381.
- [2] ZHU S J,SONG Y B,ZHAO X H, et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. Nano Res., 2015,8(2):355-381.
- [3] LI X M, RUI M C, SONG J Z, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review
 [J]. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(31):4929-4947.
- [4]张川洲,谭辉,毛燕,等.发光碳量子点的合成、性质和应用[J].应用化学,2013,30(4):367-372.
 ZHANG C Z, TAN H, MAO Y, et al. Synthesis and properties of luminescent carbon dots and its applications [J]. Chin.
 J. Appl. Chem., 2013,30(4):367-372. (in Chinese)
- [5] SHAMSIPUR M, BARATI A, KARAMI S. Long-wavelength, multicolor, and white-light emitting carbon-based dots: achievements made, challenges remaining, and applications [J]. Carbon, 2017, 124:429-472.
- [6] TANG C, QIAN Z S, HUANG Y Y, et al. A fluorometric assay for alkaline phosphatase activity based on β-cyclodextrinmodified carbon quantum dots through host-guest recognition [J]. Biosens. Bioelectron., 2016,83(9):274-280.

- [7] WU M B, WANG Y, WU W T, et al. Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke [J]. Carbon, 2014,78:480-489.
- [8] TANG D, LIU J, WU X Y, et al. Carbon quantum dot/NiFe layered double-hydroxide composite as a highly efficient electrocatalyst for water oxidation [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014,6(10):7918-7925.
- [9] XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004,126(40):12736-12737.
- [10] LIU Y, HU J, LI Y, et al. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples [J]. Talanta, 2015,134:16-23.
- [11] HAO A J, GUO X J, WU Q, et al. Exploring the interactions between polyethyleneimine modified fluorescent carbon dots and bovine serum albumin by spectroscopic methods [J]. J. Lumin., 2016, 170:90-96.
- [12] CAO X T, MA J, LIN Y P, et al. A facile microwave-assisted fabrication of fluorescent carbon nitride quantum dots and their application in the detection of mercury ions [J]. Spectrochim. Acta Part A, 2015, 151:875-880.
- [13] 王子儒,张光华,郭明媛. N 掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能 [J]. 发光学报, 2016,37(6):655-661.
 WANG Z R, ZHANG G H, GUO M Y. Preparation and optical properties of N-doped carbon dots as light stabilizer [J].
 Chin. J. Lumin., 2016,37(6):655-661. (in Chinese)
- [14] CHEN X F, ZHANG W X, WANG Q J, et al. C₈-structured carbon quantum dots:synthesis, blue and green double luminescence, and origins of surface defects [J]. Carbon, 2014,79(1):165-173.
- [15] 王莉,吕婷,阮枫萍,等. 水热法制备的荧光碳量子点 [J]. 发光学报, 2014,35(6):706-709.
 WANG L,LYU T,RUAN F P, et al.. Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method [J]. Chin. J. Lumin., 2014,35(6):706-709. (in Chinese)
- [16] 李晓峰,周明,龚爱华,等. 氮掺杂碳量子点的合成、表征及其在细胞成像中的应用 [J]. 材料科学与工程学报, 2015,33(1):41-45.
 LI X F,ZHOU M,GONG A H, et al. Synthesis, characterization and cell imaging application of nitrogen-doped carbon quantum dots [J]. J. Mater. Sci. Eng., 2015,33(1):41-45. (in Chinese)
- [17] JIANG K, SUN S, ZHANG L, et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54(18): 5360-5363.
- [18] 张文字,常青,周雨锋,等.一步合成硫、氮共掺杂的碳量子点及其在 Fe³⁺检测中的应用 [J].发光学报, 2016, 37(4):410-415.
 ZHANG W Y,CHANG Q,ZHOU Y F, et al.. One-step synthesis of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon quantum dots for
- [19] 张静,江玉亮,程钰,等. 微波法制备丙三醇碳量子点并用作 Fe³⁺探针 [J]. 高等学校化学学报, 2016,37(1): 54-58.

Fe(\mathbb{II}) detection [J]. Chin. J. Lumin., 2016,37(4):410-415. (in Chinese)

ZHANG J, JIANG Y L, CHENG Y, *et al.*. Microwave synthesis of glycerol carbon quantum dots and its application in Fe³⁺ probe [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2016,37(1):54-58. (in Chinese)

- [20] JAHANBAKHSHI M, HABIBI B. A novel and facile synthesis of carbon quantum dots via salep hydrothermal treatment as the silver nanoparticles support; application to electroanalytical determination of H_2O_2 in fetal bovine serum [J]. Biosens. Bioelectron., 2016,81:143-150.
- [21] LIANG Q H, MA W J, SHI Y, et al. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications [J]. Carbon, 2013,60(12):421-428.
- [22] BRISCOE J, MARINOVIC A, SEVILLA M, et al. Biomass-derived carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2015,54(15):4463-4468.
- [23] KARABACAK M, CINAR M, UNAL Z, et al. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid [J]. J. Mol. Struct., 2010, 982 (1-3): 22-27.
- [24] DING H, XIONG H M. Exploring the blue luminescence origin of nitrogen-doped carbon dots by controlling the water amount in synthesis [J]. RSC Adv., 2015,5(82):66528-66533.
- [25] LI Z, YU H J, BIAN T, et al. . Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for

mercuric and iodide ions [J]. J. Mater. Chem. C, 2015,3(9):1922-1928.

- [26] NIU W J,LI Y,ZHU R H, et al. . Ethylenediamine-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive biosensing and bioimaging [J]. Sens. Actuators B, 2015,218:229-236.
- [27] DING H, YU S B, WEI J S, *et al.*. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016,10(1):484-491.



王诗琪(1997 -),女,湖北仙桃人, 在读本科生,主要从事功能材料方 面的研究。 E-mail: 1693228094@qq.com



张宏伟(1976-),男,江苏丰县人,博 士,副教授,2006年于浙江大学获得 博士学位,主要从事功能材料与新能 源器件的研究。

E-mail: hanqiujiang@163.com