

Synthesis and Coating of Fluorescent Carbon Dots via Micro-Emulsion Method

Senlin Bi, Nannan Zheng, Lai Sun, Xingping Zhou

College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai
Email: xpzhou@dhu.edu.cn

Received: Apr. 20th, 2017; accepted: May 13th, 2017; published: May 16th, 2017

Abstract

Fluorescent carbon dots (CA-FCDs) were prepared from citric acid and urea via micro-emulsion method. The results showed that the CA-FCDs were amorphous and the particle size was 9.0 nm. There were multiple excitation peaks (between 200 - 400 nm) for the CA-FCDs and the position of the emission peak was located at 440 nm that the carbon dots have remarkable fluorescence properties. The CA-FCDs were of excellent fluorescence stability from the fact that the self absorption and concentration effects of the CA-FCDs were small in the concentration range of 0.01 - 0.12 mg/ml. The CA-FCDs were suitable for working under neutral and alkaline conditions (pH > 6). Also, the CA-FCDs had a strong fluorescent durability that half-life was as long as 1250 min when the concentration was 0.12 mg/ml. In addition, the CA-FCDs were coated by polystyrene via in-situ polymerization, and the nano-composite microspheres with core-shell structure were obtained successfully and the particle size was about 210 nm. Then, the UV absorption peak of the coated CA-FCDs had been changed.

Keywords

Carbon Dots, Fluorescent Property, Micro-Emulsion Method, Polymerization

荧光碳点的微乳液法合成及包覆

毕森林, 郑楠楠, 孙 来, 周兴平

东华大学化学化工与生物工程学院, 上海
Email: xpzhou@dhu.edu.cn

收稿日期: 2017年4月20日; 录用日期: 2017年5月13日; 发布日期: 2017年5月16日

摘 要

本文运用微乳液法, 以柠檬酸和脲为原料成功制备出荧光碳点(CA-FCD)。对其结构和荧光性能研究结果

表明: CA-FCD为无定型结构, 颗粒尺寸为9.0 nm, CA-FCD在200~400 nm处有多个激发峰, 其发射峰位置恒定在440 nm处, 具有显著的荧光特性。该CA-FCD也展现出优异的荧光稳定性: 在低浓度(0.01~0.120 mg/ml)条件下, CA-FCD受荧光物质自吸收和浓度效应影响较小; CA-FCD适合在中性及碱性(pH > 6)条件下工作; CA-FCD还具有超强的紫外耐久性(浓度为0.12 mg/ml时其半衰期为1250 min)。另外, 通过原位聚合法以聚苯乙烯包覆该CA-FCD, 成功得到了核-壳式结构的纳米荧光复合微球, 其颗粒尺寸约为210 nm, 但CA-FCD的紫外特征吸收峰发生了改变。

关键词

荧光碳点, 发光性能, 微乳液法, 聚合

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳纳米材料, 主要包括碳纳米管、富勒烯及石墨烯等, 在生物传感、纳米技术和药物分离领域有很普遍的应用, 引起了人们广泛的关注[1] [2]。荧光碳点(FCD)作为新型的荧光碳纳米材料, 具有良好的发光性能与小尺寸特性, 而且还具有很低的生物毒性与无光眨眼性能。近年来, 随着纳米科技的日益发展, 荧光纳米材料被广泛应用于显示技术、半导体照明、激光器以及细胞的荧光标记[3] [4] [5]。荧光碳纳米颗粒的合成方法非常多, 总结起来有两类[6]合成方法, 包括自上而下[7] [8]和自下而上[9] [10]两种方法。自上而下的方法包括: 激光灼烧法、电弧放电法、电化学法、机械粉碎、球磨或化学氧化法。自下而上的方法包括: 灰烬的氧化或腐蚀法、热解有机物法、微波合成法、超声法以及掺杂法等。荧光碳纳米材料是近十年来新兴的荧光材料, 纵观众多与荧光碳纳米颗粒相关的文献, 研究多集中在用不同原料及不同制备方法得到的 FCD 的光学性质的研究, 其他性质研究较少; FCD 的发光机理不明确, 还存在很多争论。目前的研究都把创新点儿集中在碳源的寻找, 制备方法的优化, FCD 性能的优化以及对 FCD 相关应用[11]的探索等方面, 没有关于使用高聚物包覆荧光碳点的报道。聚苯乙烯高分子微球具有比表面积大、吸附性强、凝集作用大及表面活性强等特性。单分散聚苯乙烯微球在多个领域有着广泛的应用前景, 尤其是在生物医学[12] [13]、生物检测[14]和纳米器械[15]等领域的应用, 关于以其为基的纳米复合材料的研究是一个热点研究领域。

本文运用微乳液法使用柠檬酸和脲合成荧光碳点(CA-FCD), 并研究了其微观形貌和结构, 重点研究了其荧光稳定性包括吸收稳定性、pH 稳定性和紫外耐久性。同时, 也尝试采用原位聚合法, 使用聚苯乙烯包覆 CA-FCD, 形成复合荧光纳米微球, 并对复合物的相关性进行了初步探索。

2. 实验

2.1. 实验药品和仪器

试剂: 苯乙烯和十二烷基硫酸钠为化学纯; 过硫酸钾、碳酸氢钠和环己烷为分析纯; 一水合柠檬酸(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 99.5%); 脲(国药集团化工试剂有限公司, 纯度 99.0%)。

仪器: 荧光分光光度计 F-4500 (日本日立); 场发射扫描电子显微镜 SJ-4500 (日本 JEOL); X 射线粉末衍射光谱仪 D/max-2550PC (日本 Rigaku)。

2.2. 实验

2.2.1. 荧光碳点的合成

本实验采用微乳液法合成一种水溶性的荧光碳点。称取一定量的柠檬酸、脲及表面活性剂，加入一定比例的去离子水和油相，放置在搅拌器上搅拌 1.5 h，让体系形成稳定的乳液体系，再将其转移到高压反应釜中，在一定温度下反应一定时间。待反应结束时取出反应釜水浴冷却至室温。取一段透析管，泡在去离子水中 2 h；量取一定量的碳点原液放入透析管中，透析 48 h，得到处理后的碳点样品。制备过程如图 1 所示。

2.2.2. 荧光聚苯乙烯微球的制备

首先称取一定量的十二烷基硫酸钠和碳酸氢钠于 60 ml 的蒸馏水搅拌溶解，将其和 5 ml 透析过的碳点同时加入三口烧瓶中。用循环水式多用真空泵抽真空，通入 N₂，然后取一定量的提纯过的苯乙烯溶液，加入三口烧瓶中，继续通 N₂ 保护，搭建冷凝回流反应装置，水浴加热体系。最后称取一定量的过硫酸钾溶解于 20 ml 蒸馏水中作为引发剂，当体系温度升至 75℃ 时，缓缓加入引发剂，保持体系温度为 75℃~80℃，反应 4 h，即可得到荧光纳米复合微球。

2.3. 表征和测试手段

使用日立 F-4500 荧光分光光度计和日本分光株式会社 V-530 紫外分光光度计测试得到荧光光谱和紫外可见吸收光谱。使用日本 JEOL SJ-4500 场发射扫描电镜、日本 HitachiH-800 透射电子显微镜和日本 Rigaku X 射线粉晶衍射光谱仪分别测试得到 FSEM 图、TEM 图和 XRD 图谱。

3. 实验结果及讨论

3.1. CA-FCD 的结构和基本荧光性能

3.1.1. CA-FCD 的微观形貌和结构

图 2(a) 是 CA-FCD 的 XRD 图谱，从图 2(a) 可以看到碳点 XRD 的峰型比较平缓为“馒头峰”，这说明 CA-FCD 是无定型结构。图 2(b) 是 CA-FCD 的 TEM 图，从图 2(b) 中可以看到 CA-FCD 颗粒尺寸为 9.0 nm。

3.1.2. CA-FCD 的基本荧光性质

图 3(a) 是 CA-FCD 稀溶液置于 350 nm 的紫外光源下的图片，CA-FCD 发出了明亮的蓝色荧光，具有良好的发光性能。图 3(b) 是 CA-FCD 的激发和发射图谱：其中黑色曲线是荧光碳点的激发曲线 (EM = 450 nm)，

将柠檬酸和脲及表面活性剂加入水油体系

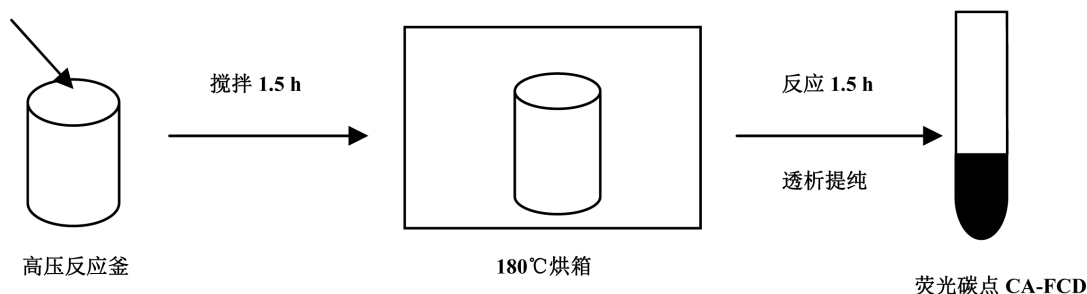


Figure 1. Preparation of CA-FCD

图 1. CA-FCD 的制备

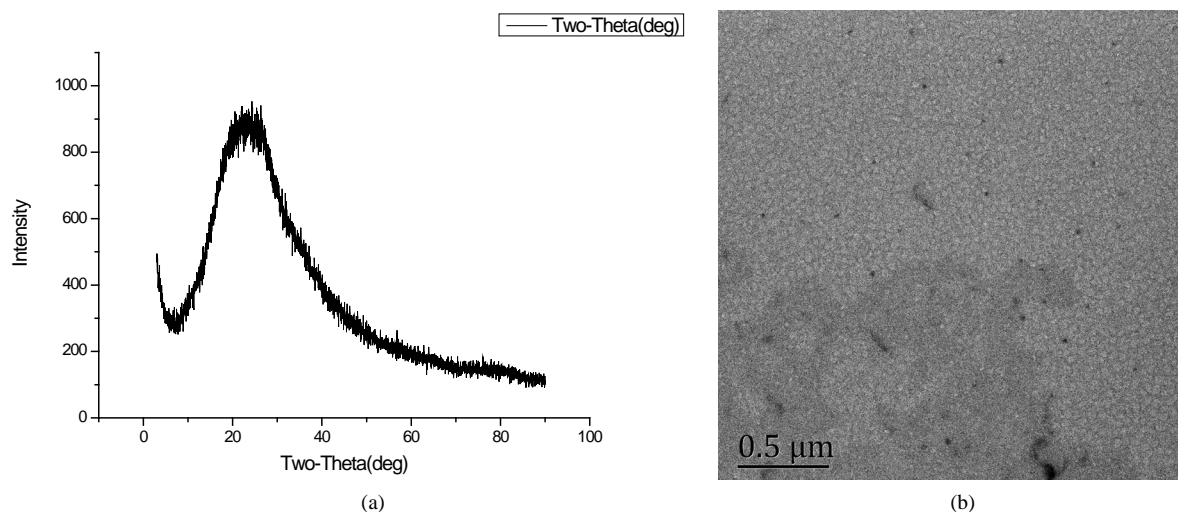


Figure 2. XRD diagram (a) and TEM image (b) of the CA-FCDs
图 2. 微乳液法合成 CA-FCDs 的 XRD 图谱(a)及透射电子显微镜图(b)

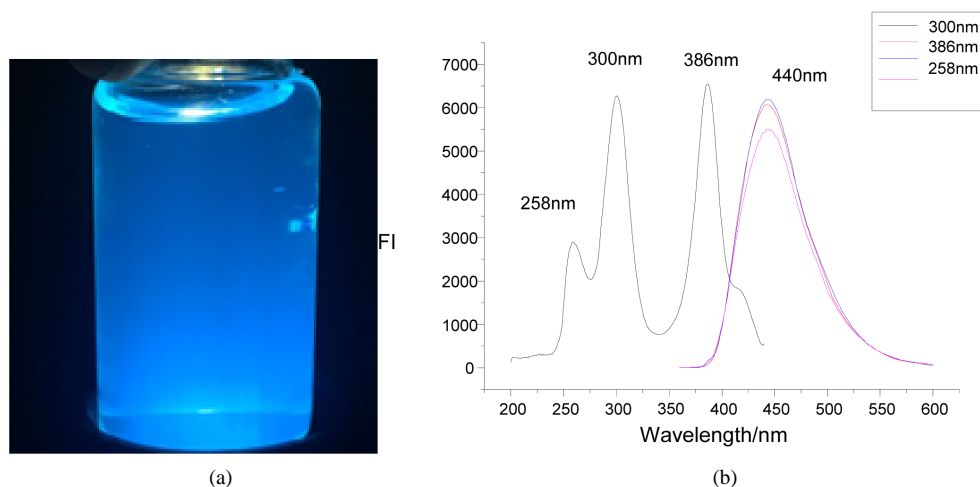


Figure 3. The CA-FCDs under irradiation of 350 nm UV lamp (a) and their fluorescence spectra (b)
图 3. CA-FCD 稀溶液在 350 nm 紫外灯照射下的图片(a)及 CA-FCD 的荧光图谱(b) (Bandpasses of slits: 2.5/5 nm, EM = 450 nm, EX = 258 nm, 300 nm, 386 nm)

CA-FCD 有三个分别位于 258 nm、300 nm、386 nm 处的激发峰；红色、粉色、蓝色三条曲线是以此三个激发峰为激发光源得到的发射曲线，可以看到发射峰位置都处于 440 nm 处且曲线的荧光强度非常接近，CA-FCD 具有显著的荧光稳定特征。

3.2. CA-FCD 的稳定性

3.2.1. CA-FCD 的吸收稳定性

图 4(a)是不同浓度条件下 CA-FCD 的荧光发射图谱，从中可知 CA-FCD 的荧光强度随着浓度的变化而变化，浓度越大荧光越强。图 4(b)是 CA-FCD 稀溶液荧光强度与浓度的关系图，从中可知 CA-FCD 的荧光强度与浓度接近线性正相关，说明其受荧光物质自吸收和浓度效应的影响较小。

3.2.2. CA-FCD 的 pH 稳定性

图 5(a)是不同 pH 条件下 CA-FCD 的荧光发射图谱，从中可知 CA-FCD 的发射峰稳定于 440 nm 处，

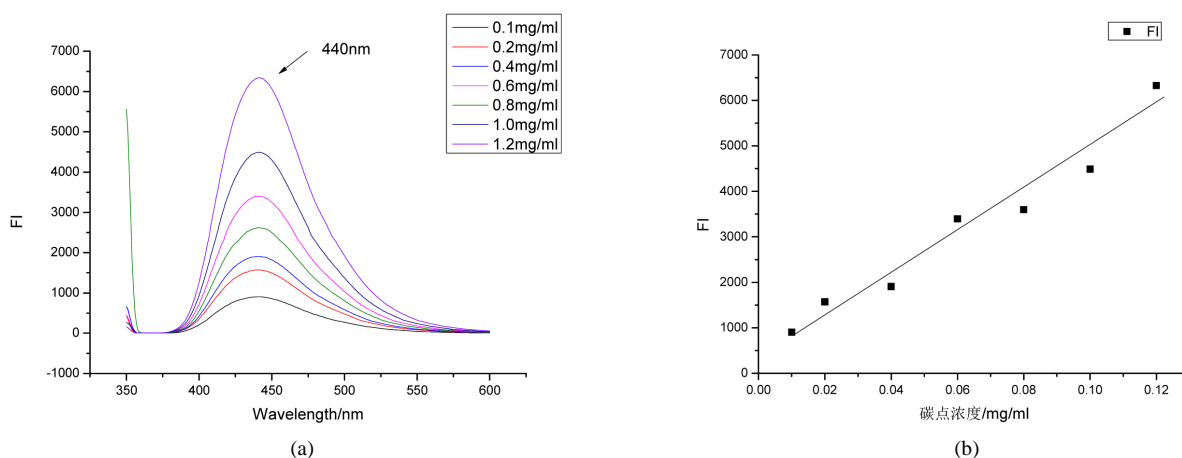


Figure 4. Fluorescence curves of the CA-FCDs at different concentrations (a) and the relationship between fluorescence intensity and concentration (b)

图 4. 不同浓度下(EX = 300 nm) CA-FCD 的荧光曲线(a)及其荧光强度与浓度关系曲线(b)

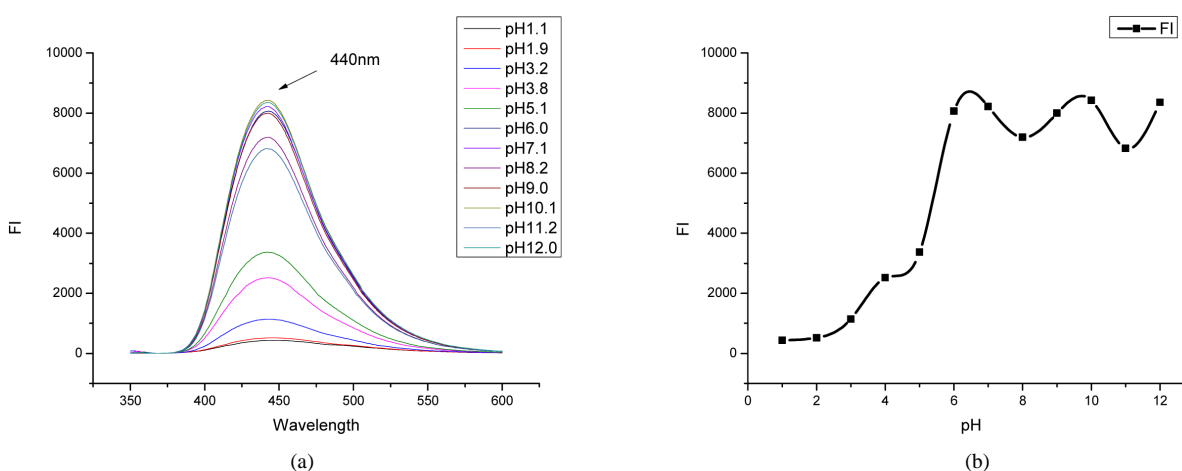


Figure 5. Emission spectra of the CA-FCDs with different pH (a) and the relationship between fluorescence intensity and pH (b)

图 5. 不同 pH 条件下 CA-FCD 的荧光发射图谱(a)及其荧光强度与 pH 的关系图(b)

不随 pH 变化而变化；荧光强度大小受到 pH 的影响。图 5(b)是 CA-FCD 的荧光强度与 pH 的关系曲线，从其中可知当 pH 在 1.0~6.0 时 CA-FCD 的荧光强度较弱，且 pH 越低其荧光强度越弱；当 pH 大于 6 时其荧光强度较强，说明 CA-FCD 适合在中性及碱性条件下正常工作。

3.2.3. CA-FCD 的紫外耐久性

将 CA-FCD 放置于紫外光源(EM = 350~400 nm, 45 w, 三基色)下进行持续照射，每隔 1 h 测试其荧光强度。图 6(a)是不同浓度条件下 CA-FCD 的荧光强度与照射时间的关系图，从中可知 CA-FCD 的衰减速率恒定。图 6(b)是 CA-FCD 浓度与半衰期的关系图，从图 6(b)可以看出其半衰期与 CA-FCD 的浓度呈线性正相关，其中 CA-FCD 浓度为 0.12 mg/ml 时其半衰期为 1250 min，具有超强的荧光耐久性。

3.3. 原位聚合法合成荧光纳米复合物

图 7(a)是荧光纳米复合物与 CA-FCD 的紫外可见吸收图谱，从中可以看到 CA-FCD 的紫外特征吸收峰为 345 nm，而合成复合物后这一特征吸收峰消失，说明 CA-FCD 发光性能发生了改变。图 7(b)是纳米

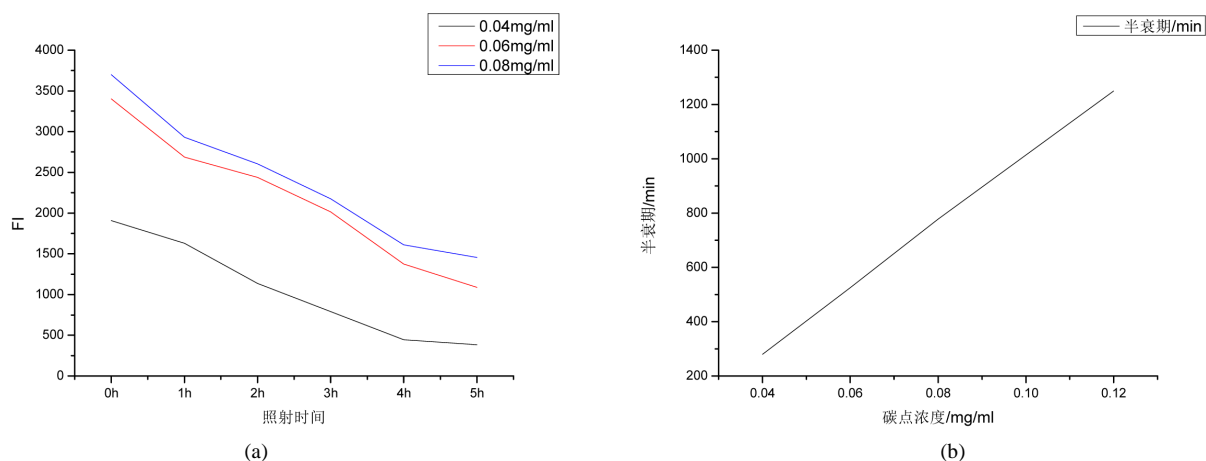


Figure 6. Curves of fluorescence intensity of the CA-FCDs with different concentration (a) and the relationship between half life and concentration (b)

图 6. 不同浓度 CA-FCD 荧光强度随时间变化的曲线(a)及半衰期与浓度的关系(b)

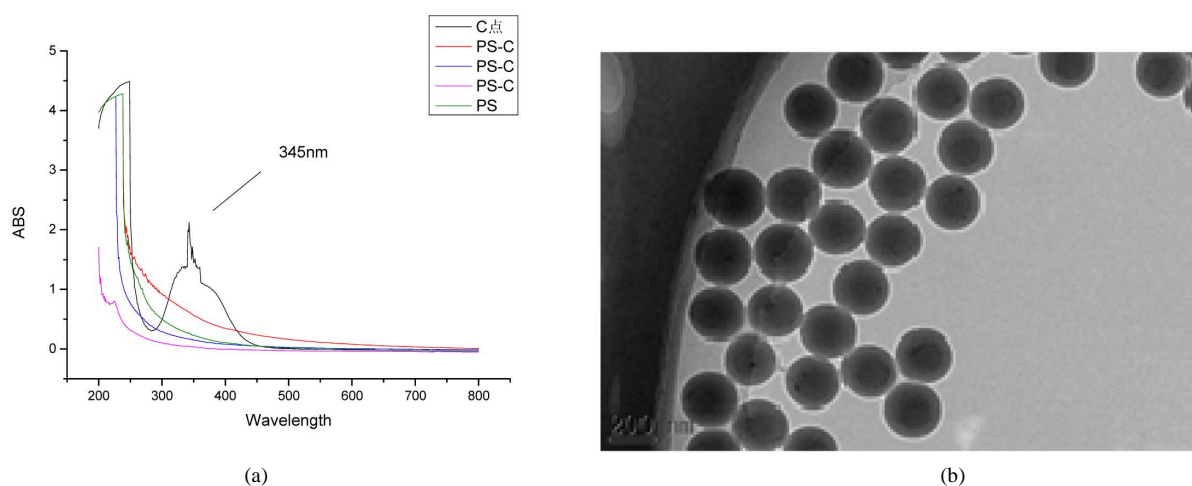


Figure 7. UV Vis absorption spectra of fluorescent nanocomposites (a) and their FSEM (b)

图 7. 荧光纳米复合物紫外可见吸收图谱(a)及其 FSEM 图(b)

荧光复合物的 FSEM 图,从中可以看荧光纳米复合物微球尺寸均一,分散性良好,颗粒尺寸约为 210 nm; 荧光纳米复合物具有核-壳式结构,说明聚苯乙烯成功包覆了荧光碳点。

4. 结论

本文运用微乳液法,以柠檬酸和脲为原料成功制备出荧光碳点(CA-FCD)。其结构和荧光性能研究结果表明: CA-FCD 是无定型结构,颗粒尺寸约为 9 nm, CA-FCD 在 200~400 nm 处有多个激发峰,其发射峰位置恒定在 440 nm 处,具有显著的荧光特性。稳定性研究表明:在低浓度(0.01~0.120 mg/ml)条件下, CA-FCD 受荧光物质自吸收和浓度效应影响较小; CA-FCD 适合在中性及碱性(pH > 6)条件下工作; CA-FCD 还具有超强的紫外耐久性(浓度为 0.12 mg/ml 时其半衰期为 1250 min)。另外,通过原位聚合法以聚苯乙烯包覆 CA-FCD,成功得到了核-壳式结构的纳米荧光复合微球,其颗粒尺寸约为 210 nm, CA-FCD 的紫外特征吸收峰发生了改变。微乳液法制备的 CA-FCD 的显著的荧光特性、优秀的吸收稳定性、pH 稳定性和荧光耐久性使它在相关领域拥有巨大的应用潜力。本文创新性地尝试使用高聚物合成了荧光纳米复合物,探索了研究荧光碳纳米材料的新领域。

致 谢

在论文完成之际，我要特别感谢我的指导老师周兴平老师的热情关怀和悉心指导。在我撰写论文的过程中，周老师倾注了大量的心血和汗水，无论是在论文的构思和资料的收集方面，还是在论文的研究方法以及成文定稿方面，我都得到了周老师悉心细致的教诲和无私的帮助，特别是他广博的学识、深厚的学术素养、严谨的治学精神和一丝不苟的工作作风使我终生受益，在此表示真诚地感谢和深深的谢意。在论文的写作过程中，也得到了许多同学的宝贵建议，在此一并致以诚挚的谢意。感谢所有关心、支持、帮助过我的良师益友。最后，向在百忙中抽出时间对本文进行评审并提出宝贵意见的各位专家表示衷心地感谢！

参考文献 (References)

- [1] Prato, M.J. (1997) Fullerene Chemistry for Materials Science Application. *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 1097-109.
- [2] Yang, S.T., Cao, L., Luo, P.G.J., Lu, F.S., Wang, X., Wang, H.F., *et al.* (2009) Carbon Dots for Optical Imaging *In Vivo*. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11308.
- [3] Alivisatos, A.P. (1996) Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, **271**, 933-937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
- [4] Gershon, D. (2004) Quantum Dots Show their True Colors. *Nature*, **432**, 247-247. <https://doi.org/10.1038/432247a>
- [5] Karrai, K., Warburton, R.J., Schulhauser, C., *et al.* (2004) Hybridization of Electronic States Inquantum Dots through Photon Emission. *Nature*, **427**, 135-138. <https://doi.org/10.1038/nature02109>
- [6] Xu, X.Y., Ray, R., Gu, Y.L., Ploehn, H.J., Gearheart, L., Raker, K., *et al.* (2004) *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 12736-12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- [7] Ying, L.S., Wei, S. and Gao, H.Q. (2014) Carbon Quantum Dots and their Applications. *Chemical Society Reviews*, **44**, 362-381.
- [8] Jayasmita, J., Ganguly, M. and Tarasankar, P. (2015) Intriguing Cysteine Induced Improvement of the Emissive Property of Carbon Dots with Sensing Applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 2394-2403. <https://doi.org/10.1039/C4CP04982A>
- [9] Liu, R.L., Wu, D.Q., Liu, S.H., *et al.* (2009) An Aqueous Route to Multicolor Photo luminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers. *Angewandte Chemie*, **121**, 4668-4671. <https://doi.org/10.1002/ange.200900652>
- [10] Barman, M.K., Bikash, J., Santanu, B., *et al.* (2014) Photophysical Properties of Doped Carbon Dots (N, P, and B) and Their Influence on Electron/Hole Transfer in Carbon Dots-Nickel (II) Phthalocyanine Conjugates. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 20034-20041. <https://doi.org/10.1021/jp507080c>
- [11] Anilkumar, P., Wang, X., Cao, L., Sa, H.S., Liu, J.H., Wang, P., *et al.* (2011) Toward Quantitatively Fluorescent Carbon-Based Quantum Dots. *Nanoscale*, **3**, 2023-2027. <https://doi.org/10.1039/c0nr00962h>
- [12] Musyanovych, A. and Adler, H.J.P. (2005) .Grafting of Amino Functional Monomer onto Initiator-Modified Polystyrene Particles. *Langmuir*, **21**, 2209-2217. <https://doi.org/10.1021/la047960+>
- [13] Xu, H., Cui, L., Tong, N. and Gu, H. (2006) Preparation of Hydrophilic Magnetic Nanospheres with High Saturation Magnetization. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 15582-15583. <https://doi.org/10.1021/ja066165a>
- [14] Zhang, N., Yu, X., Hu, J., Xue, F. and Ding, E. (2013) Synthesis of Silver Nanoparticle-Coated Poly (Styrene-Co-Sulfonic Acid) Hybrid Materials and their Application in Surface-Enhanced Raman scattering (SERS) Tags. *RSC Advances*, **3**, 13740-13747. <https://doi.org/10.1039/c3ra40888d>
- [15] Zhu, Z., Sun, F., Yang, L., Gu, K. and Li, W. (2013) Poly (Styrene-Co-Maleic Anhydride) Microspheres Prepared in Ethanol/Water Using a Photochemical Method and their Application in Ni 2+ Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **223**, 395-401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.072>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：japc@hanspub.org