

晶态碳点的制备及水检测应用研究

白静静^{1*}, 马滢宇¹, 李鹏炬¹, 徐文军², 张学文³, 李振中¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030008;

2. 山西量界数字科技有限公司, 山西 太原 030021;

3. 太原科技大学应用科学学院物理系, 山西 太原 030024)

摘要:为改善固态碳点聚集诱导荧光淬灭效应, 利用碳点与基质共生, 通过结晶基质对碳点的分散作用, 高效且稳定地阻断聚集诱导荧光淬灭现象的发生, 制备了发光性能优异的固态碳点。鉴于该碳点的乙醇溶液随着水含量的增加, 碳点荧光颜色发生变化, 这种变化呈现为发射峰线性红移, 并利用该碳点制备了检测试纸, 为该荧光碳点应用于工业生产等领域中乙醇溶剂水含量的检测提供了思路。

关键词:晶态碳点; 聚集诱导淬灭; 水含量检测; 氢键

中图分类号: TQ328.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0265-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.046

Preparation of crystalline carbon dots and application in water detection

BAI Jing-jing^{1*}, MA Yan-yu¹, LI Peng-ju¹, XU Wen-jun², ZHANG Xue-wen³, LI Zhen-zhong¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Shanxi Quantum Digital Technology Co., Ltd., Taiyuan 030021, China; 3. Applied Science College,

Department of Physics, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Through utilizing the symbiosis of carbon dots and matrix, the aggregation-induced fluorescence quenching phenomenon is efficiently and stably blocked by means of the dispersion effect of crystalline matrix to carbon dots, and solid-state carbon dots with excellent luminescence properties are prepared. In the ethanol solution of the prepared carbon dots, the fluorescence color of carbon dots changes with the increase of water content. It is found from in-depth study using the luminescence spectra that such a change is presented as a linear redshift of the emission peak. The prepared carbon dots are further processed into testing paper, which provides a convenient idea for the application of the fluorescent carbon dots in the detection of water content in ethanol solvent for industrial production and other fields.

Key words: crystalline carbon dots; aggregation-induced quenching; detection of water content; hydrogen bond

碳量子点(C-Dots)是由一个碳化的核及其表面键合了丰富的表面官能团组成^[1]。作为一种新型荧光纳米材料, 由于易于合成、光学性能优异、生物相容性和稳定性均高, 在生物传感器、药物释放、光催化和光电子器件等应用领域中引起了深入的研究兴趣^[2]。然而, C-Dots 制备工艺的工业化进程任重道远^[3], 其中, 固态碳点制备中聚集引起的荧光淬灭是目前碳点产业化进程中面临的主要问题之一。

为了解决这一问题, 研究人员主要采用额外基质包埋法, 即通过高分子聚合物、淀粉、MOF、硅酸盐等基质将 C-Dots 分散固定以阻止聚集诱导荧光淬灭效应的发生^[4-7]。然而, 基质的随意性导致对碳点发光调控的不确定性以及各种基质对碳点分散作用的有限性成为新的问题, 且不论何种基质包埋需

要的二次处理导致制备工艺复杂程度加剧。最近, 一些关于获得固态碳点的研究给予了启发, 这主要体现在基质结晶过程对碳点光学性能的调控作用。上海交通大学邱惠斌教授团队利用柠檬酸和硼酸水热法合成了固态全色磷光碳点, 高温(大于 170°C)下硼酸结晶成的 B₂O₃ 晶体对三重态的固定作用成为碳点能够磷光发射的关键^[8]。同样, 硼酸作为基质通过结晶固定三重态, 并通过与不同的有机前驱体反应形成了多色磷光碳点, 由于碳点中 B—C 键和晶体基质中 B—O 键诱发的系统氢键相互作用诱导了碳点多色磷光发射^[9]。更有甚者, 碳点基硼酸固态复合物通过研磨改变其从高能异质态到更低能的结晶态, 这使得碳点在硼酸基质中趋于均匀分布, 获得了超强(绝对荧光量子产率 FLQY = 48%)的室温磷光发射^[10]。无独有偶, 尿素通过结晶实现了对

收稿日期: 2024-07-01; 修回日期: 2025-01-21

基金项目: 山西省基础研究计划资助项目(202203021212332); 太原工业学院引进人才科研资助项目(2022KJ028); 太原工业学院青年学科带头人支持计划资助项目(2021040105)

作者简介: 白静静(1986-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料, 通讯联系人, baijj@tit.edu.cn。

碳点磷光发光的调控,由黄色转为红色^[11]。邻苯二甲酸和硫脲一步微波辅助热法合成橙色晶态碳点,邻苯二甲酸原料形成结晶良好的邻苯二酰亚胺晶体有效抑制了碳点的猝灭,碳点的 FLQY 高达 17%,且具备高稳定性^[12]。显而易见,选择合适的前驱体材料通过结晶法获得固态碳点,晶体基质能够均匀稳定地分散碳点,这不仅为探究固态碳点的发光机理提供了可能,也有利于该类型碳点材料的产业推广。

本文中使用的间苯二甲酸(m-PA)和邻苯二胺(o-PD)作为前驱体,通过溶剂热法一步合成了晶态 C-Dots。m-PA 与 o-PD 在合成碳点过程中形成的晶态基质对碳点的分散作用是该固态碳点呈现出优异发光性能的关键。该碳点溶解在乙醇中,随着水分含量的增加出现了荧光颜色的变化,由绿色逐渐变为黄色。这为乙醇中水分含量的检测提供了一种方法。

1 实验部分

1.1 实验原料

间苯二甲酸和邻苯二胺购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM)、正己烷(N-Hexane)和无水乙醇(EtOH)等溶剂购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 固态碳点的制备

如图 1 所示,称取 m-PA 0.121 1 g 和 o-PD 0.078 9 g(摩尔比为 1:1)到聚四氟乙烯反应釜内,加 10 mL DMF 溶剂,超声 5 min 后,将反应釜放入烘箱 160℃ 恒温加热 8 h,待冷却至室温后,用 0.22 μm 滤膜过滤除杂,再将滤后的液体转移至 50 mL 烧杯中,滴加沉出剂 V(DCM):V(N-Hexane)=1:5,最后将上清液吸出,在 80℃ 烘箱中干燥 4 h,得到纯净的固态 C-Dots 样品。

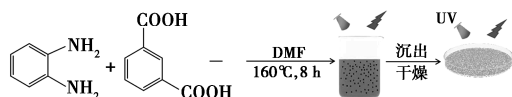


图 1 热解法制备固态碳点的流程

1.2.2 基于碳点荧光的水含量检测实验

为了获得不同含水量的碳点溶液,首先根据表 1 制备了水和乙醇的混合溶液,然后,将这些混合溶液分别等量地滴加到 15 个样品瓶中。接着,将固态碳点溶于无水乙醇中,制备出浓度为 0.02 mg/mL

的碳点溶液。之后,取一定量的碳点溶液分别均等地加入到上述 15 个样品瓶中进行混合,最终取样在 365 nm 激发光下记录相应的荧光光谱。

表 1 不同水含量的乙醇溶液样品的配比

H ₂ O/mL	乙醇/mL	碳点溶液(乙醇中)	含水量/%
0.1	8.9	1.0	1.0
0.2	8.8	1.0	2.0
0.3	8.7	1.0	3.0
0.4	8.6	1.0	4.0
0.5	8.5	1.0	5.0
0.6	8.4	1.0	6.0
0.7	8.3	1.0	7.0
0.8	8.2	1.0	8.0
0.9	8.1	1.0	9.0
1.0	8.0	1.0	10.0
1.1	7.9	1.0	11.0
1.2	7.8	1.0	12.0
1.3	7.7	1.0	13.0
1.4	7.6	1.0	14.0
1.5	7.5	1.0	15.0

1.3 测试分析

透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL, Japan)图像采集用以分析碳点的形貌结构。使用 SmartLab(Rigaku, Japan) X 射线衍射仪收集碳点的 X 射线衍射图。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)采用 Bruker Tensor 27 测试 4 000~500 cm⁻¹ 范围内碳点的红外光谱。碳点的 X 射线光电子能谱(XPS)在 PHI-5000C ESCA 系统(PerkinElmer Inc., USA)上采集,Al Kα 作为 X 射线源。碳点以及含水量测试中的光致发光(PL)谱和荧光寿命采用 Edinburgh FLS-1000 荧光分光光度计进行测试。

2 结果与讨论

2.1 固态碳点的形貌结构和发光性能

如图 2 所示,透射电子显微镜(TEM)观察合成固态 C-Dots 的形貌特征。C-Dots 纳米颗粒近似球形,分布均匀,平均粒径仅约 1.3 nm。从高分辨透

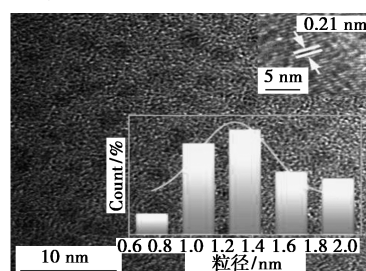


图 2 固态碳点的透射电镜图

射电镜(HRTEM)图中能够看到明显的晶格条纹,经测量为0.21 nm,对应石墨(100)平面,这说明所制备的固态碳点具有类石墨结构。

通过X射线衍射光谱(XRD)分析该固态碳点的晶体结构特性。如图3所示,可以看出固态碳点的衍射光谱存在多个明显的衍射峰,表明该固态碳点具有较强的结晶性。利用Jade6.5对该碳点进行晶体结构分析,然而并未找到合适的结果,这体现了该晶态结构的复杂性。据此,可以判断该C-Dots的基质为结晶体,晶态基质包覆碳点为该材料的结合形式。

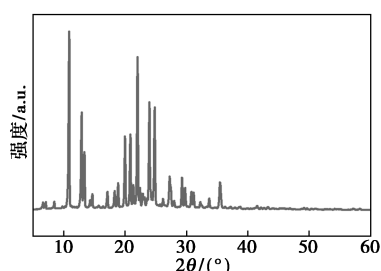


图3 固态碳点的X射线衍射图

如图4所示,红外光谱(FT-IR)分析深入揭示了该固态碳点的化学结构,其中3065、3440 cm^{-1} 处出现的吸收峰是O—H和N—H的伸缩振动,在2985 cm^{-1} 的吸收峰归属C—H的伸缩振动,在1600~1800 cm^{-1} 的范围内主要是C=O和COOH官能团的吸收峰,900~1600 cm^{-1} 范围内出现了丰富的官能团结构,包括C=N、CONH、C=C、C—N、C—H/COO—、C=C/C=N、C—N和C—O,尤其是CONH官能团的出现,说明了2种前驱体脱水缩合化学反应的发生。在600~800 cm^{-1} 的波数范围内,出现了强的C—N—C吸收峰,预示着碳点结构中氮元素的成功掺杂。

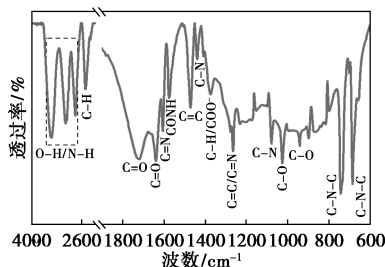
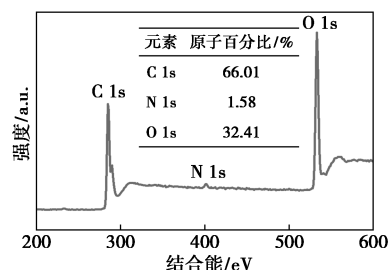


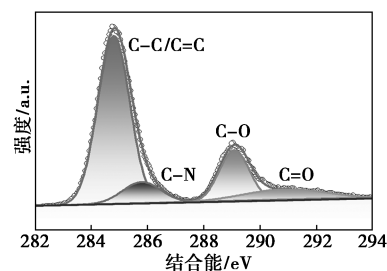
图4 固态碳点的红外光谱图

X射线光电子能谱图(XPS)表征分析能够进一步具体确定碳点的化学组成和表面基团。如图5(a)所示,该固态碳点的能谱由分别位于532.57、400.86、285.31 eV处的O、N、C元素组成,3种元素

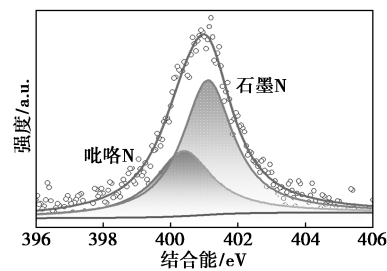
的含量依次为32.41%、1.58%、66.01%。如图5(b)所示,C 1s元素的XPS光谱可以拟合成284.9 eV(C—C/C=C)、285.9 eV(C—N)、289.1 eV(C—O)和290.8 eV(C=O)4个典型峰,同红外光谱分析结果,这些官能团的出现证明了脱水缩合反应形成了具有碳核结构的碳点,且在表面存在多种基团。如图5(c)所示,N 1s元素的XPS光谱可以拟合为400.4、401.1 eV 2个峰,分别属于吡啶氮和石墨氮,吡啶氮信号的出现说明了氮掺杂在碳核边缘形成了环状结构,而石墨氮信号的出现预示着氮元素掺杂进入苯环结构,在碳核中形成了类石墨结构。如图5(d)所示,O 1s元素的光谱可以拟合成3个峰:



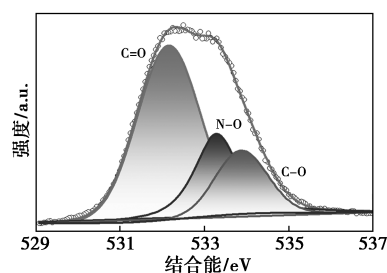
(a) XPS 全谱



(b) C 1s 分峰



(c) N 1s 分峰



(d) O 1s 分峰

图5 固态碳点的XPS光谱图

532.1、533.2、533.7 eV, 分别对应于 C=O、N—O 和 C—O 基团, 结合红外光谱的分析, 这同样反映了前驱体脱水缩合反应的成功进行。综上可以看出, 该固态碳点整体具备晶体的特质, 同时经过化合反应也形成了碳点, 加之大量的官能团的出现, 说明了该固态碳点是以晶态基质包覆, 碳点分散其中的微观结构, 碳点本身表面形成的官能团成为晶态基质和内部碳核连接的桥梁。

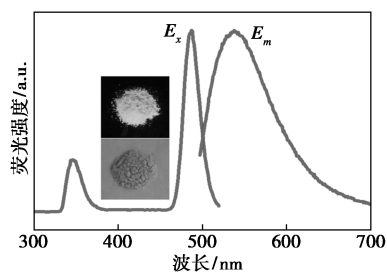
所制备的固态碳点发出明亮的绿色荧光, 如图 6(a) 所示, 通过采集激发光谱和发射光谱, 该碳点的激发光谱呈现 2 个峰, 一个较弱的峰在 350 nm 处, 最佳激发在 480 nm 处; 在最佳激发波长下的发射峰为 528 nm。为了深入了解该碳点的发光机理, 采用时间相关单光子计数 (TCSPC) 技术, 探测其荧光寿命, 见图 6(b)。碳点对应的荧光衰减曲线可用指数函数 $I(t)$ 拟合^[13-14]:

$$I(t) = \sum_{i=0}^n A_n \exp(-t/\tau_n) \quad (1)$$

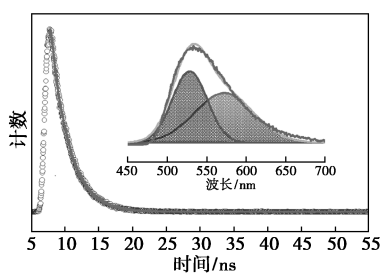
其中, τ_n 为衰减时间常数, A_n 表示 τ_n 的贡献指数。由公式(2)计算对应的平均寿命(τ_{avg}):

$$\tau_{avg} = (\sum_{i=0}^n A_n \tau_n^2 n) / (\sum_{i=0}^n A_n \tau_n) \quad (2)$$

通常, 碳点的寿命主要来自 sp³/sp² 结构的碳核态 (长寿命, 约 10 ns) 和表面态 (短寿命) 的复合^[15]。该碳点的寿命拟合结果是 $\tau = 2.71$ ns, 因此可以判断该碳点的发光由碳核表面的官能团形成的表面态决定。然而, 考虑到碳点存在 2 个激发峰值, 对其发射光谱进行了分峰处理。如图 6(b) 所示, 该



(a) 最佳激发和发射谱



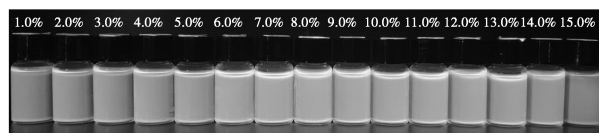
(b) 寿命曲线

图 6 固态碳点的荧光性能

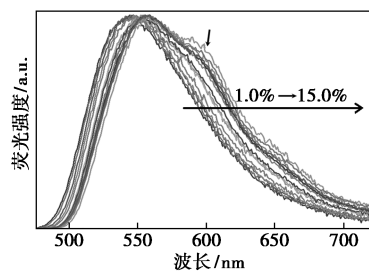
碳点的发射光谱可以由 525、570 nm 的 2 个单峰组成。350 nm 处的激发较弱, 在跃迁形成发光时, 信号再次削弱, 因此在寿命测试中难以出现。且 2 个发射单峰的波长较接近, 最终呈现出一“宽”峰。

2.2 基于固态碳点的水含量检测

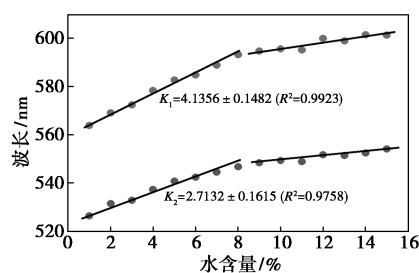
水是生命之源, 然而在许多场合, 水也是“污染物”, 如有机溶剂的使用, 有机化学反应的产率和速率极易受到含水量的影响。因此, 在有机合成、医药制造等领域中, 对各种有机溶剂进行水含量的检测是非常必要的。该碳点在乙醇溶液中分散良好, 且能维持原有的绿色发光。但是, 随着水的加入, 碳点的荧光颜色从绿色逐渐变为黄色, 如图 7(a) 所示, 亮度在水含量为 9% 时略有增强。随着水含量从 1% 增加到 15%, 溶液的荧光光谱如图 7(b) 所示, 碳点的发射谱发生了红移, 且发射峰的右边部分红移明显大于左边部分。另外, 随着含水量的增加, 在发射峰的右边部分出现了明显的肩峰 (图中箭头所示)。考虑到发射峰的双峰特征 (寿命分析部分已经说明), 这里也采用双峰拟合, 对发射谱进行了分析, 如图 7(c) 所示, 碳点的 2 个发射峰随着含水量增加逐渐红移, 且在 9% 时红移减缓。含水量 9% 作为分界, 该碳点发射光谱的红移均呈现出线性变化。然而其红移速率不同 ($K_1 = 4.1356$, $K_2 = 2.7132$),



(a) 碳点溶液随水含量变化



(b) 碳点溶液随水含量变化荧光图



(c) 碳点溶液随水含量变化双峰拟合图

图 7 碳点随水含量增加的荧光变化

这再次说明了该碳点的荧光发射源自 2 种不同的表面态。随着水含量增加,水分子和碳点表面基团之间的氢键作用,成为荧光颜色红移的可能原因^[16]。该碳点能够在乙醇溶液中随着加入水含量的变化,呈现出荧光光谱的线性变化,这为快速、高效和敏捷地检测乙醇中的水含量提供了思路。

为了更加便捷地利用该碳点检测乙醇溶剂中的水含量,制备了检测试纸。将一定量的碳点溶解于无水乙醇中,制备出 C-Dots@ EtOH 溶液。然后,把普通滤纸裁剪成 20 mm×10 mm 的长方形纸条。将纸条浸泡在 CDs@ EtOH 溶液中,约 5 min 后取出,自然晾干得到检测试纸。为了验证检测试纸的有效性,制备了 5 种含水体积分数分别为 3.0%、6.0%、8.0%、11.0%、14.0% 的乙醇溶液。然后取 1 mL 的 5 种溶液分别滴加在上述制备好的检测试纸上。如图 8(a) 所示,检测试纸的荧光颜色依照不同的含水率发生了明显的变化,尤其是较低的水含量,荧光颜色变化更为明显。进一步,对该检测试纸重复使用的有效性进行了测试。选用含水率为 6.0% 的乙醇溶液进行实验,即在同一张检测试纸上反复滴加该乙醇溶液(滴加后晾干,再进行下一次滴加),直至检测试纸的荧光消失。结果如图 8(b) 所示,经过 5 次循环之后,该检测试纸的荧光几乎消失,这一结果为该检测试纸的实际应用提供了实验支撑。

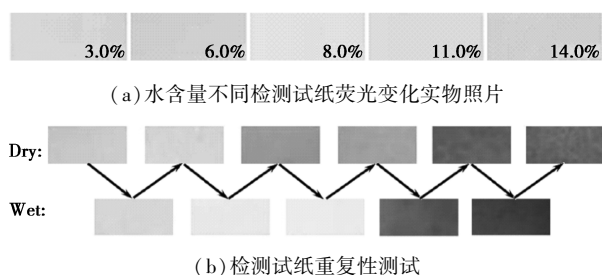


图 8 检测试纸荧光颜色变化

3 结论

(1) 采用溶剂热法,制备了绿色荧光晶态碳点。该碳点在固态时,通过晶态基质的高效分散作用,能够维持碳点优异的荧光性能,阻断光淬灭。

(2) 固态碳点的乙醇溶液中,随着水含量的增加,荧光颜色由绿色变为黄色,其中以含水量 9% 为分界,其发射光谱的红移变化均呈现出线性关系,为快速高效检测乙醇溶剂中水含量提供了思路和方法。

(3) 利用该碳点制备了检测试纸,为乙醇溶液中水含量检测的实践应用提供了便捷。

参考文献

- [1] Dhenadhayalan N, Lin K C, Saleh T A. Recent advances in functionalized carbon dots toward the design of efficient materials for sensing and catalysis applications [J]. *Small*, 2020, 16 (1): 1905767.
- [2] Zhu Z, Liu C, Song X M, *et al.* Carbon dots as an indicator of acid-base titration and a fluorescent probe for endoplasmic reticulum imaging [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4 (4): 3623–3629.
- [3] Sedgwick A C, Wu L, Han H H, *et al.* Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47 (23): 8842–8880.
- [4] Zhou D, Li D, Jing P, *et al.* Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29 (4): 1779–1787.
- [5] Chao D, Chen J, Dong Q, *et al.* Ultraprecise and ultrasensitive pH-switchable carbon dots with high quantum yield for water quality identification, glucose detection, and two starch-based solid-state fluorescence materials [J]. *Nano Research*, 2020, 13 (11): 3012–3018.
- [6] Song D, Guo H, Huang K, *et al.* Carboxylated carbon quantum dot-induced binary metal-organic framework nanosheet synthesis to boost the electrocatalytic performance [J]. *Materials Today*, 2022, 54: 42–51.
- [7] Tian Z, Zhang X, Li D, *et al.* Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5 (19): 1700416.
- [8] Ding Y, Wang X, Tang M, *et al.* Tailored fabrication of carbon dot composites with full-color ultralong room-temperature phosphorescence for multidimensional encryption [J]. *Advanced Science*, 2022, 9 (3): 2103833.
- [9] Cui S Q, Wang B W, Zan Y X, *et al.* Colorful, time-dependent carbon dot-based afterglow with ultralong lifetime [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133373.
- [10] Li Q, Zhao Z, Meng S, *et al.* Ultra-strong phosphorescence with 48% quantum yield from grinding treated thermal annealed carbon dots and boric acid composite [J]. *SmartMat*, 2021, 3 (2): 260–268.
- [11] Wang Y C, Jiang K, Du J R, *et al.* Green and near-infrared dual-mode afterglow of carbon dots and their applications for confidential information readout [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 198.
- [12] Cui J, Qin Z, Bai J, *et al.* Crystalline-induced luminescence of carbon dots for the WLED and fingerprint recognition [J]. *Nano*, 2022, 17 (1): 2250002.
- [13] Fan R J, Sun Q, Zhang L, *et al.* Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging [J]. *Carbon*, 2014, 71 (12): 87–93.
- [14] Hu X H, An X Q, Li L. Easy synthesis of highly fluorescent carbon dots from albumin and their photoluminescent mechanism and biological imaging applications [J]. *Mater Sci Eng C*, 2016, 58: 730–736.
- [15] Nguyen V, Si J H, Yan L H, *et al.* Electron-hole recombination dynamics in carbon nanodots [J]. *Carbon*, 2015, 95: 659–663.
- [16] Qin Y, Bai Y, Huang P, *et al.* Dual-emission carbon dots for ratio-metric fluorescent water sensing, relative humidity sensing, and anticounterfeiting applications [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4: 10674–10681. ■