

碳点的制备及其荧光共振能量转移

张煌博, 曹学功, 孙向英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以枝状聚乙烯亚胺和柠檬酸为原料, 低温熔融法一步合成水溶性的氨基化碳点, 碳点在紫外光激发下发出明亮的蓝光. 采用傅里叶变换红外光谱和 X 射线粉末衍射仪对其结构进行表征, 并研究其与碲化镉量子点在液相和固液界面的荧光共振能量转移. 实验结果表明: 液相中的荧光共振能量转移效率远大于固液界面的荧光共振能量转移, 且能量转移具有一定的限度.

关键词: 碳点; 量子点; 荧光共振能量转移; 纳米

中图分类号: O 657.3

文献标志码: A

碳点作为近几年新发现的一种荧光碳纳米材料, 其纳米尺寸一般小于 10 nm, 表现出许多优越的光学性能, 如光致发光、电化学发光和光诱导电子转移等. 同时, 与半导体量子点相比, 碳点具有化学惰性、低毒性、生物相容性等特性^[1], 在环境污染物、生物分子、细胞成像、光催化和光电器件方面已经得到应用. 碳点的合成方法主要分为自上而下^[2-4]和自下而上^[5-8]两类. 前者是通过物理或化学方法将大块的碳材料由大变小, 尺寸直至纳米级别, 制备方法有球磨法、氧化法、机械粉碎法等. 后者主要是以小尺寸的含碳有机物为碳源由小变大, 通过小分子有序或无序的组装结合从而达到一定尺寸大小. 这两类方法合成出来的碳点都表现出极好的发光特性. 然而, 大多数方法需要繁琐的过程或者昂贵的设备支持. 因此, 研究具有优良综合性能碳点的合成方法仍充满挑战. 荧光共振能量转移是指化合物分子受光激发后, 分子内部发生了能量供体与能量受体之间的一种能量转移. 能量供体必须是一个荧光团, 其发射光谱与能量受体的吸收光谱有一定程度的重叠, 而能量受体可以是荧光团, 也可以是发色团. 荧光共振能量转移主要应用在生物医学方面, 用于研究活细胞生理条件下蛋白质-蛋白质间相互作用. 本文选择柠檬酸为碳源, 聚乙烯亚胺为钝化剂, 低温下采用熔融法自下而上合成水溶性的氨基化碳点, 并考察碳点与碲化镉量子点之间荧光共振能量转移.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1) 仪器: 超纯水系统(美国 Millipore 公司); UV-2012PC 型紫外-可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); F-7000 型荧光分光光度计(日本 Hitachi 公司); FT-IR-4800S 型傅里叶变换红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司).

2) 试剂: 柠檬酸(广东省汕头市西陇化工厂); 聚乙烯亚胺(上海市阿拉丁试剂(上海)有限公司); 氯化镉、巯基乙酸、硼氢化钾、碲粉(上海国药集团化学试剂有限公司). 实验试剂均为分析纯.

1.2 以聚乙烯亚胺为稳定剂的碳点的制备

碳点的制备参照文献[9]合成. 将 0.5 g 聚乙烯亚胺和 1.0 g 柠檬酸共同溶解于装有 10 mL 热水的

收稿日期: 2014-04-12

通信作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 主要从事纳米材料自组装与传感的研究. E-mail: sunxy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21275059, 21175049); 福建省自然科学基金资助项目(2012J01044, 2011J01049)

25 mL 烧杯中,搅拌均匀后加热至 180 ℃. 等 20 min 后烧杯里的水即将蒸发完,凝胶由无色变为浅黄色. 为确保凝胶继续加热且没有烤焦,每次加入 1 mL 蒸馏水,重复此操作 10 次(在 3 h 内);凝胶由浅黄色变成橙色时,表明生成了聚乙烯亚胺稳定的碳点. 将合成的凝胶碳点加入 10 mL 蒸馏水中,以 0.01 mol · L⁻¹ 盐酸溶液为展开剂,采用硅胶柱色谱法纯化后于 4 ℃ 下保存.

1.3 巯基乙酸稳定的碲化镉量子点的制备

水溶性碲化镉(CdTe)量子点的制备参照文献[10-11]合成. 将 0.255 0 g Te 粉和 0.215 8 g KBH₄ 溶解于 5 mL 二次水中,通入高纯氮气 20 min,直至变成紫色透明澄清溶液. 密封后冰箱中 4 ℃ 下反应 8 h,得到前驱体 KHTe 溶液. 将 0.913 6 g CdCl₂ · 2.5H₂O 和 0.921 2 g 巯基乙酸(TGA)溶解于 100 mL 二次水中,用 2 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 9~10,在氮气保护下迅速加入新配制的 KHTe 溶液并剧烈搅拌,100 ℃ 下加热回流 1 h,即可得到发射波长为 544 nm 的 CdTe 量子点溶液.

1.4 石英基底的预处理

首先,将 1 cm×1 cm 的石英玻片依次在铬酸洗液、二次水、无水乙醇中超声清洗 20 min. 然后,在 Piranha 溶液(H₂O₂(质量分数为 30%)与 H₂SO₄(质量分数为 98%)的体积比为 3 : 7)中超声清洗 30 min. 最后,在二次水中超声清洗 10 min,N₂ 吹干备用.

1.5 Quartz/PDDA/CdTe SAMs 和 Quartz/PDDA/PSS/CDs SAMs 的制备

将处理后的石英玻片分别置于聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液(体积分数为 1%)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)溶液(1 g · mL⁻¹)中组装 1 h,得前体膜 Quartz/PDDA 和 Quartz/PDDA/PSS. 将 Quartz/PDDA 置于 CdTe QDs 溶液(8 mmol · L⁻¹,按 Cd²⁺ 浓度计算)中组装 1 h,得 Quartz/PDDA/CdTe SAMs. 将 Quartz/PDDA/PSS 置于碳点溶液(10 mg · mL⁻¹)组装 2 h,得 Quartz/PDDA/PSS/CDs SAMs. 每次组装完用二次水清洗,N₂ 吹干后再进行下一层组装.

2 结果与讨论

2.1 氨基化碳点的光谱特征

碳点的光学特性,如图 1 所示. 由图 1 可知:碳点具有良好的光致发光特性,在紫外区间有强吸收,然后逐渐减弱至可见光区间. 碳点的紫外吸收光谱有两个吸收峰,分别为 245,360 nm. 360 nm 是碳点的紫外特征吸收峰,245 nm 处的紫外吸收峰主要是由于碳点的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的. 该方法合成的碳点具有对称的激发和发射光谱,其最大激发波长在 360 nm 处,最大发射波长在 450 nm 处,在紫外灯下显现出明亮的蓝色光.

2.2 碳点的红外光谱分析

聚乙烯亚胺和柠檬酸经酰胺键反应得到碳点,聚乙烯亚胺中氨基功能基团的引入一定程度上使碳点表面的缺陷能带减少,达到稳定荧光的作用. 碳点红外吸收光谱图,如图 2 所示. 由图 2 可知:在 1 708 cm⁻¹ 处出现 -CONH- 的吸收峰;在 3 437,1 581 cm⁻¹ 处出现 -NH- 的特征吸收峰;在 2 830,2 970 cm⁻¹ 处出现 -CH₂- 的振动吸收峰;而 1 122 cm⁻¹ 处则出现 -CN- 的特征吸收峰.

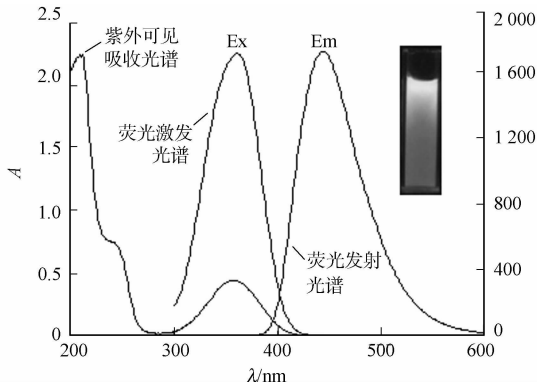


图 1 碳点的光学特性

Fig. 1 Optical properties of CDs

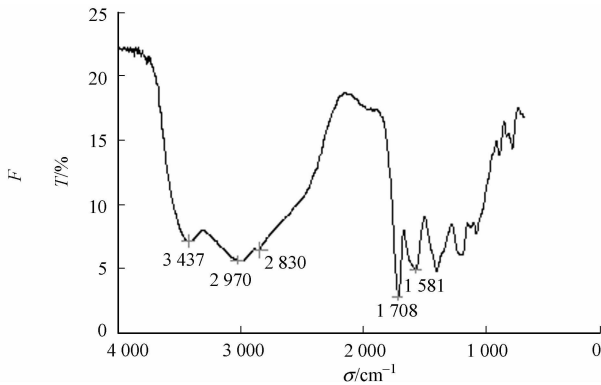


图 2 碳点的红外吸收光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of carbon dots

2.3 碳点 X 射线粉末衍射分析

碳点的 X 射线衍射图,如图 3 所示.由图 3 可知:在 0.42 nm(由布拉格公式得出)中心处有 1 个宽峰,该峰归属于(002)晶面,表明碳点是无定型结构^[9].

2.4 碳点与碲化镉量子点的荧光共振能量转移

发生荧光共振能量转移必须具备 2 个条件^[12-13]:首先,供、受体的激发光谱要足够分开;其次,供体的发射光谱与受体的吸收光谱要重叠. CdTe 量子点是一种良好的电子受体,吸收光谱范围较宽,在紫外区间有强烈吸收,随后逐渐减弱至可见光区间;发射光谱较窄且对称,具有较大的斯托克位移,避免与供体发射光谱重叠.而作为能量供体碳点的发射光谱较宽,增加了与受体吸收光谱的重叠机率.碳点和 CdTe 的光谱,如图 4 所示.由图 4 可知:作为供体的碳点发射光谱和作为受体的 CdTe 量子点的吸收光谱有一定程度的重叠,且 CdTe 和碳点的荧光发射光谱仅有少部分重叠.因此,碳点-CdTe 量子点可以构成荧光共振能量转移.

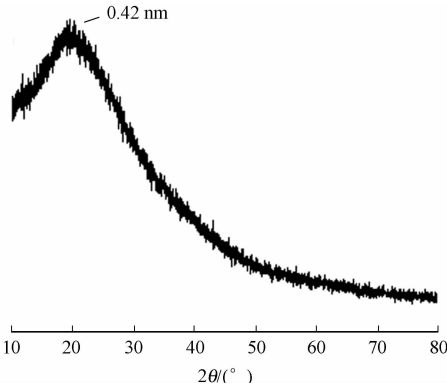


图 3 碳点的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of carbon dots

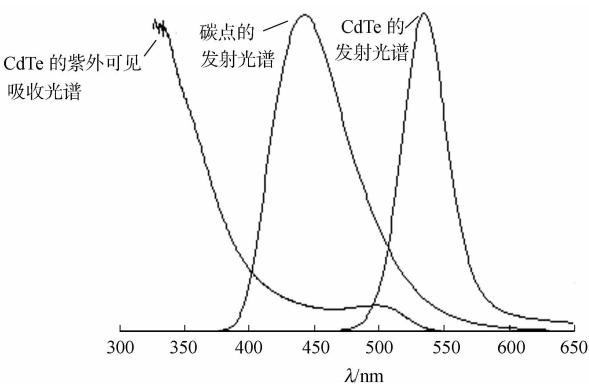


图 4 碳点和 CdTe 的光谱

Fig. 4 Spectra of carbon dots and CdTe

2.4.1 液相荧光共振能量转移现象 取一定量的 CdTe 溶液(受体)置于 10 mL 比色管中,加入不同质量浓度的碳点(供体),或者取一定量的碳点溶液置于 10 mL 比色管中,加入不同浓度的 CdTe 溶液,分别测其荧光光谱.实验证明:碳点与 CdTe 能发生荧光共振能量转移.固定碳点的质量浓度,改变 CdTe 的浓度,碳点在不同浓度碲化镉量子点溶液中的荧光光谱,如图 5 所示.由图 5 可知:随着 CdTe 浓度的增大,其荧光强度逐渐增强,碳点的荧光强度逐渐减弱,因为随着 CdTe 浓度的增加,在同一激发波长下,碳点的能量转移到 CdTe 导致其荧光强度降低.

碲化镉量子点在不同质量浓度碳点溶液中的荧光光谱,如图 6 所示.由图 6 可知:固定 CdTe 浓度,逐渐增加碳点质量浓度,随着碳点质量浓度逐渐增大,CdTe 的荧光强度相应增强,两者之间的峰位移并没有发生明显的变化.以巯基乙酸为稳定剂的 CdTe 表面带有负电荷,而碳点带正电,两者之间通过静电作用结合,使其距离在 1~10 nm 之间.因此,发生荧光共振能量转移.

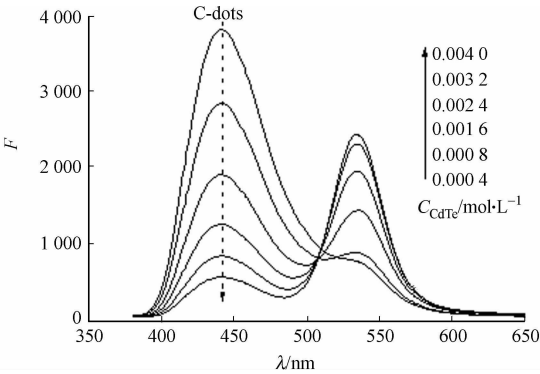


图 5 碳点在不同浓度碲化镉量子点溶液中的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence spectra of carbon dots in CdTe QDs solution with different concentrations

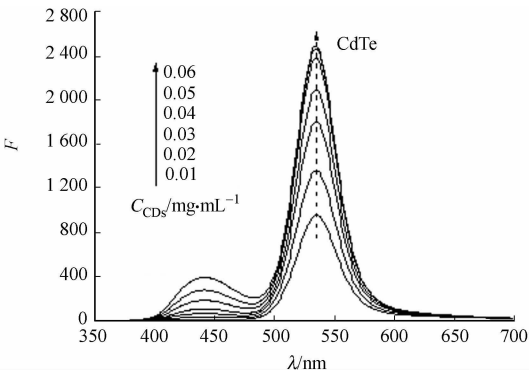


图 6 碲化镉量子点在不同浓度碳点溶液中的荧光光谱
Fig. 6 Fluorescence spectra of CdTe QDs in carbon dots solution with different concentrations

通过实验还发现:继续增加碳点的质量浓度,CdTe 溶液的荧光强度反而逐渐下降(图 7). 这说明荧光共振能量转移具有一定限度,当溶液中供体的质量浓度过大时,反而会影响受体的荧光效率.

2.4.2 固液界面的荧光共振能量转移现象 为了进一步证实固液界面也能发生荧光共振能量转移^[14],将 CdTe 溶液组装在石英玻片上构筑 Quartz/PDDA/CdTe 自装膜,将膜置于碳点溶液中,并改变碳点的质量浓度. 自组装膜 Quartz/PDDA/CdTe 在不同质量浓度碳点溶液中的荧光光谱,如图 8 所示. 由图 8 可知:随着供体质量浓度的增大,受体的荧光强度也随之增强. 与其在液相中相比,增强幅度较小.

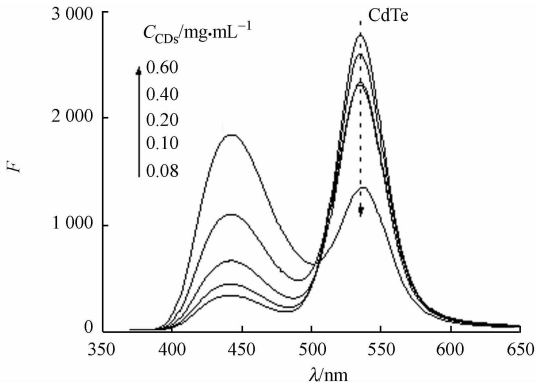


图 7 碲化镉量子点在不同质量浓度碳点溶液中的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of CdTe QDs in carbon dots solution with different concentrations

同样的,将碳点溶液通过自组装原理构筑 Quartz/PDDA/PSS/CDs 自组装膜,将膜置于 CdTe 溶液中,不断改变 CdTe 的质量浓度,其荧光光谱如图 9 所示. 由图 9 可知:碳点自组装膜的荧光强度逐渐下降,此现象与液相中一致. 这说明在固液界面中,碳点与 CdTe 量子点也能发生荧光共振能量转移.

3 结束语

以柠檬酸为碳源,聚乙烯亚胺为钝化剂,采用熔融法一步合成氨基化碳纳米荧光物质. 该合成方法简单,方便且无需昂贵仪器. 考察碳点作为供体的荧光共振能量转移,研究碳点与碲化镉量子点在液相及固液界面的荧光共振能量转移. 实验结果表明:液相中的荧光共振能量转移效率远大于固液界面的荧光共振能量转移,且能量转移具有一定的限度.

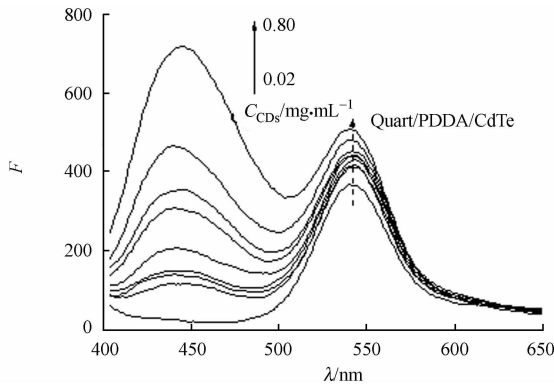


图 8 自组装膜 Quartz/PDDA/CdTe 在不同质量浓度碳点溶液中的荧光光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of Quartz/PDDA/CdTe in carbon dots solution with different concentrations

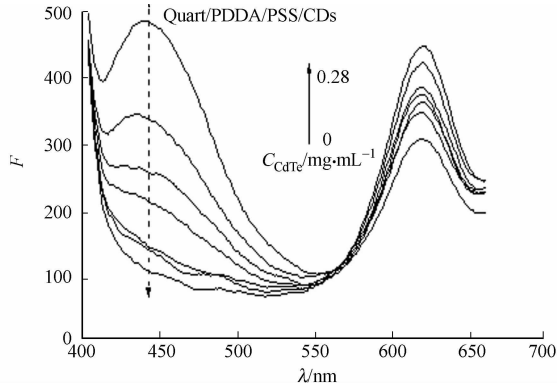


图 9 自组装膜 Quartz/PDDA/PSS/CDs 在不同质量浓度碲化镉量子点溶液中的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of Quartz/PDDA/PSS/CDs in CdTe QDs solution with different concentrations

参考文献:

[1] BAKER S N,BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights[J]. Angewandte Chemie International Edition,2010,49(38):6726-6744.

[2] YU Shu-jun,KANG Ming-wei,CHANG Huang-cheng,et al. Bright fluorescent nanodiamonds: No photobleaching and low cytotoxicity[J]. Journal of the American Chemical Society,2005,127(50):17604-17605.

[3] SUN Ya-ping,ZHOU Bin,LIN Yi,et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. Journal of the American Chemical Society,2006,128(24):7756-7757.

[4] CAO Li,WANG Xin,MEZIANI M J,et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. Journal of the American

Chemical Society,2007,129(37):11318-11319.

[5] BOURLINOS A B,STASSINOPOULOS A,ANGLOS D,et al. Surface functionalized carbogenic quantum dots[J]. Small,2008,4(4):455-458.

[6] PENG Hui,TRAVAS-SEJDIC J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates [J]. Chemistry of Materials,2009,21(23):5563-5565.

[7] LI Hai-tao,HE Xiao-die,LIU Yang,et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties[J]. Carbon,2011,49(2):605-609.

[8] LIU Rui-li,WU Dong-qing,LIU Shu-hua,et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers[J]. Angewandte Chemie International Edition,2009,121(25):4668-4671.

[9] DONG Yong-qiang,WANG Rui-xue,LI Hao,et al. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing[J]. Carbon,2012,50(8):2810-2815.

[10] ZHANG Hao,ZHOU Zhen,YANG Bai,et al. The influence of carboxyl groups on the photoluminescence of mercaptocarboxylic acid-stabilized CdTe nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry B,2003,107(1):8-13.

[11] ZHANG Hao,WANG Li-ping,XIONG Huang-ming,et al. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe nanocrystals[J]. Advanced Materials,2003,15(20):1712-1715.

[12] MIYAWAKI A,LLOPIS J,HEIM R,et al. Fluorescent indicators for Ca^{2+} based on green fluorescent proteins and calmodulin[J]. Nature,1997,388(6645):882-887.

[13] EVERS T H,MEIJERA E W,MERKX M,et al. Ratiometric detection of Zn(II) using chelating fluorescent protein chimeras[J]. Journal of Molecular Biology,2007,374(2):411-425.

[14] 李聪聪,孙向英,杨传孝. 基于石墨烯和量子点自组装膜的能量转移构筑的高灵敏度 DNA 界面荧光传感[J]. 高等学校化学学报,2012,33(7):1367-1369.

Preparation and Fluorescence Resonance Energy
Transfer of Carbon Dots

ZHANG Huang-bo, CAO Xue-gong, SUN Xiang-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Amino-modified carbon dots were synthesized by the low temperature carbonization of citric acid in the presence of branched polyethylenimine in one step. The bright blue emission was observed under the excitation of ultraviolet rays. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction were used to characterize its structure. Meanwhile, the fluorescence resonance energy transfer between amino-modified carbon dots and CdTe QDs in liquid or solid-liquid phase was studied. The results show that fluorescence resonance energy transfer efficiency in liquid is much larger than the solid-liquid phase and it also has a limit.

Keywords: carbon dots; quantum dots; fluorescence resonance energy transfer; nanometer

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)