

桂花碳量子点的绿色制备及科普应用方案

张灵棋[†], 黄海容[†], 李佳霖[†], 吉丽, 潘宇凡, 叶美玲*, 陈翠雪*, 彭淑女

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要: 以桂花为原料, 制备新型荧光材料——碳量子点, 通过透射电镜(TEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线电子能谱(XPS)和荧光光谱(FLS)测试, 对产物的组成和结构进行表征, 考察其荧光特性及金属荧光猝灭现象。同时以碳量子点的绿色简易制备为基础, 设计了一系列有层次性和梯度性的创新性科普实验, 开发美观有趣的荧光产品, 展示碳量子点的美妙与用途。这些科普实验具有一定展示度, 兼具科学性、趣味性和实用性, 提升了学生的学习热情, 也提高了公众对化学的认知和兴趣。

关键词: 碳量子点; 桂花; 制备; 表征; 科普; 梯度

中图分类号: G64; O6; TQ12

Green Preparation and Popular Science Applications of Osmanthus-Derived Carbon Quantum Dots

Lingqi Zhang[†], Hairong Huang[†], Jialin Li[†], Li Ji, Yufan Pan, Meiling Ye^{*}, Cuixue Chen^{*}, Shunü Peng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: This study uses osmanthus as a raw material to prepare a novel fluorescent material—carbon quantum dots. The composition and structure of the product were characterized through transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and fluorescence spectroscopy (FLS). The fluorescence properties and the phenomenon of metal-induced fluorescence quenching were also investigated. Based on the green and straightforward preparation of carbon quantum dots, a series of innovative, hierarchical, and gradient scientific outreach experiments were designed. Aesthetic and engaging fluorescent products were developed to demonstrate the beauty and potential applications of carbon quantum dots. These outreach experiments are both scientifically sound and engaging, enhancing students' enthusiasm for learning while increasing the public's understanding of and interest in chemistry.

Key Words: Carbon quantum dots; Osmanthus; Preparation; Characterization; Popularization of science; Gradient

1 引言

2023年诺贝尔化学奖揭晓, 三位美国科学家获得殊荣, 获奖领域为表彰其对于量子点的发现与合成方面的贡献。量子点(QDs)是尺寸很小(2–10 nm)的球形或类似球形颗粒。碳量子点(CQDs)是一种碳基量子点, 是以碳元素为主体的新型荧光纳米材料。与传统的半导体量子点以及有机荧光基团

收稿: 2024-09-29; 录用: 2024-12-23; 网络发表: 2025-04-02

[†]共同第一作者, 对本文工作同等贡献

^{*}通讯作者, Emails: mlye@xmu.edu.cn (叶美玲); cxchen@xmu.edu.cn (陈翠雪)

基金资助: 2023年福建省大学生创新创业训练计划项目(FBJG20170277); 2024年第一批产学合作协同育人项目(231006655082219)

相比, 碳量子点具有很多优点, 如制备成本低、荧光稳定性高、生物相容性好、毒性低等。因此碳量子点在催化、光伏、环保以及生物标记等领域发挥重要作用, 拥有很广阔的应用前景^[1-7]。

为了让学生了解碳量子点这种具有独特光学、化学特性的新型材料, 本实验创新性地以“桂花”为主题, 启发学生通过绿色简易的方法制备碳量子点。通过有机试剂调控, 使碳量子点溶液在紫外灯照射下发出不同颜色的荧光。将金属离子溶液加入碳量子点中, 观察碳量子点猝灭现象。通过TEM、FTIR、XPS和FLS测试, 对产物的组成和结构进行表征, 考察其荧光特性及金属荧光猝灭现象。并以此为基础, 设计一系列有层次性和梯度性的创新性科普实验, 开发美观有趣的荧光产品, 展示碳量子点的美妙与用途。这些科普实验具有一定展示度, 兼具科学性、趣味性和实用性, 提升了学生的学习热情; 也适合当下流行的网络平台推广, 扩大科普受众人群, 提高公众对化学的认知和兴趣。

2 实验部分

2.1 实验原理

通过查阅大量文献, 从绿色、安全等方面考虑, 实验以桂花为原料, 探究碳量子点的简易制备方法, 并对产物的组成和结构进行表征。

2.1.1 碳量子点的制备原理

取适量桂花, 通过高温碳化生成大量碳颗粒, 研究表明尺寸为2-10 nm的微小碳颗粒即为碳量子点, 在紫外灯照射下可产生荧光。

2.1.2 碳量子点的荧光特性机理

碳量子点尺寸为纳米级别, 其电子被限制在非常狭小的空间, 处于分立的能级。当紫外光照射时, 捕获了光子的电子受到激发后会跃迁到更高的能级。由于激发态的电子极不稳定, 会快速返回基态, 多余的能量就以一定波长的光发射出来, 这就是碳量子点产生荧光的原理, 如图1所示^[8]。

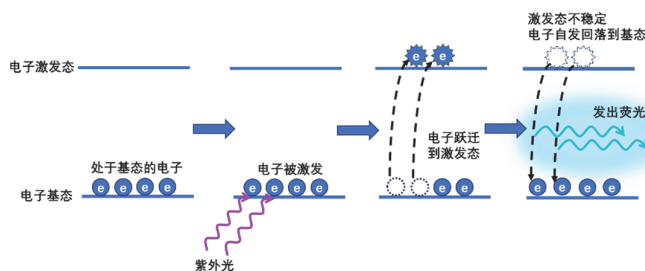


图1 碳量子点的荧光特性机理

2.2 试剂和材料

实验材料包括桂花、桂叶、紫外灯手电筒、白水晶原石、水凝胶、桂花、玻璃瓶、贝壳、干花、食用色素等。实验药品包括乙醇、氯化铝、硝酸铁、硝酸铜、硝酸铅、氯化钙、氯化钠、甘油、乙醚、环己烷、氯仿、乙二醇、氯化钾(药品厂家均为国药集团化学试剂有限公司, 纯度均为分析纯)。

2.3 仪器和表征方法

实验所用仪器和设备见表1。

2.4 实验步骤及现象

2.4.1 高温烘烤法制备碳量子点

碳量子点常用水热法制备, 涉及到反应釜的高压条件。为此我们简化碳量子点制备工艺, 使实验更安全、绿色、简便。

表1 实验所用仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	SQP	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热恒温古风干燥箱	DHG-9030A	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗仪	S10H	致微(厦门)仪器有限公司
荧光分光光度计	F-7000	日本株式会社日立高新技术科学那珂事务所
傅里叶红外变换光谱仪	Nicolet 380	美国热电公司
透射电子显微镜	Tecnai F30	荷兰Philips-FEI公司

将一定量的桂花放到烘箱(或烤箱)中, 在200 °C条件下烘烤90 min, 将碳化产物用研钵磨细, 过200目筛, 得到碳化粉末。称取适量粉末于烧杯中, 加入适量溶剂混合, 超声、抽滤后即得碳量子点溶液, 实验流程如图2所示。

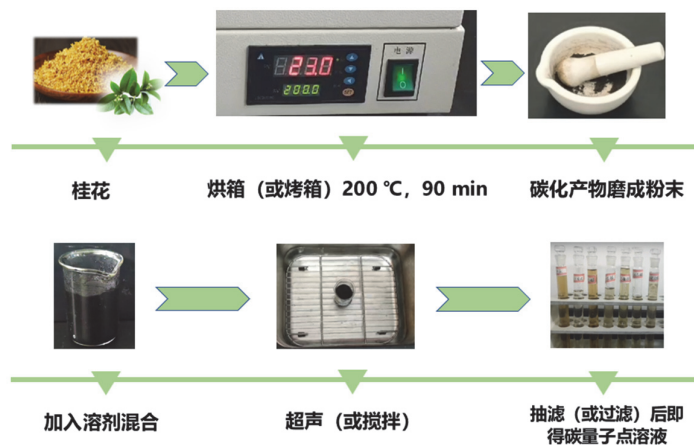


图2 碳量子点的制备流程图

2.4.2 碳量子点的颜色调控

将桂花碳化粉末分别溶于环己烷、乙醚、氯仿、乙二醇、纯水中, 制备碳量子点溶液, 观察各溶液在自然光及紫外灯照射下的现象。实验表明, 在紫外灯照射下, 各溶液发出不同颜色的荧光, 如图3所示。不同溶剂的碳量子点溶液呈现不同的颜色, 究其原因可能是因为溶剂的极性变化导致, 也称为溶剂依赖性。这种溶剂依赖的光致发光被认为是偶极子诱导的表面电子态变化。随着溶剂极性的变化, 偶极矩对碳量子点的表面电子结构产生影响, 最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道间的能级带隙变化, 导致荧光发射峰发生迁移, 从而使溶液呈现不同颜色^[9,10]。

2.4.3 探究金属离子对碳量子点荧光效应的影响

配制1.0 mol·L⁻¹的Cu²⁺、Zn²⁺、K⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Na⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Cr⁶⁺溶液, 探究不同金属离子对碳量子点荧光的猝灭效应的影响。

实验结果如图4所示, 最左边的两瓶溶液为纯水和以纯水为溶剂的碳量子点溶液(CQDs)。从左边第三瓶开始, 分别是添加了Cu²⁺、Zn²⁺、K⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Na⁺、Pb²⁺、Ca²⁺、Cr⁶⁺的碳量子点溶液。实验结果表明, 添加了Cu²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺的碳量子点溶液, 在紫外灯照射下, 其荧光强度减弱甚至消失, 说明这些金属能使碳量子点发生荧光猝灭。

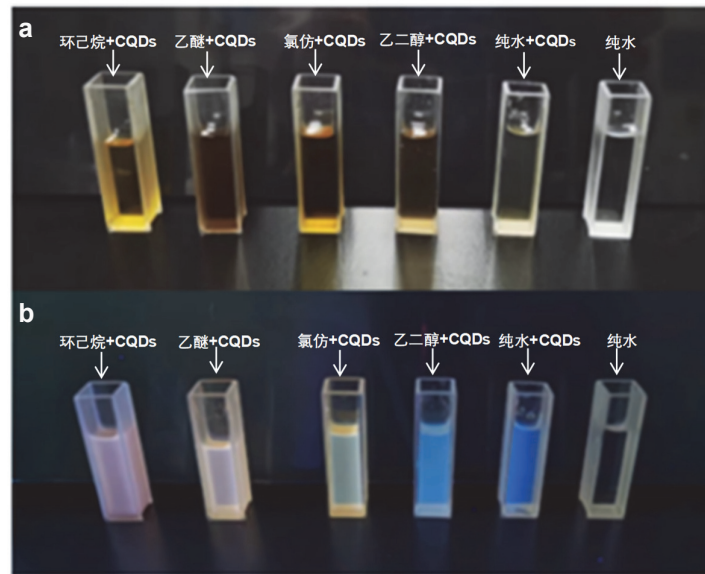


图3 不同溶剂的碳量子点溶液
(a) 自然光环境; (b) 紫外灯环境

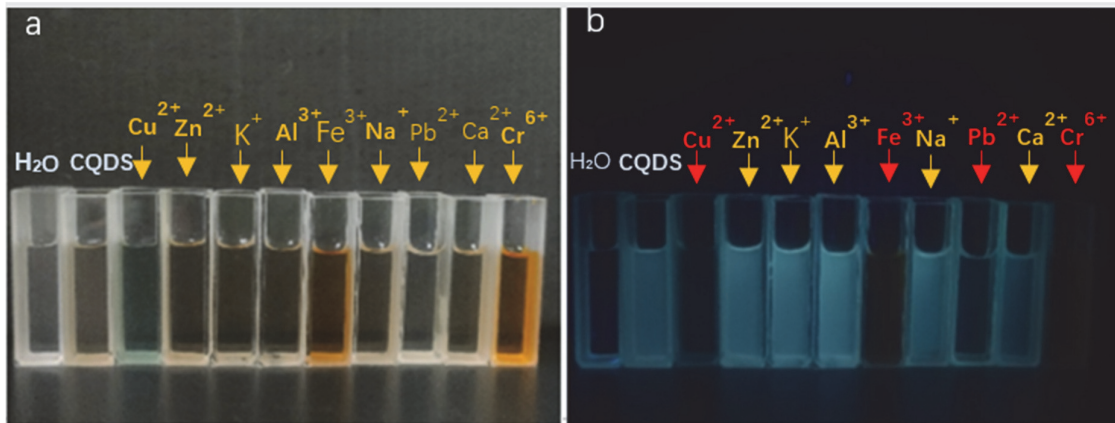


图4 金属离子对桂花碳量子点荧光效应的影响
(a) 自然光环境; (b) 紫外灯环境

2.4.4 碳量子点的表征

(1) TEM表征

用TEM观察样品的微观结构,从图5可以看出样品为3-7 nm的类球形颗粒,分散性较好。颗粒中间部分可以看到规整的晶格条纹(层间距为0.200 nm),样品含有石墨化的结晶结构,与文献报道的碳量子点结构相吻合,说明产物为碳量子点^[11]。

(2) XPS表征

图6为碳量子点的XPS全谱图。从中可以看到C 1s、O 1s、N 1s三个尖锐的特征峰,表明碳量子点主要由碳、氧、氮组成。图7是C 1s的高分辨XPS图谱。C 1s谱中284.6 eV的峰值归属于基准碳的峰,286.30 eV的峰值归属于C-O键的峰,292.70 eV的峰值对应于C=O键。测试结果表明样品存在含O、N的亲水官能团,因此其在水中的亲水性和稳定性较好^[12-14]。

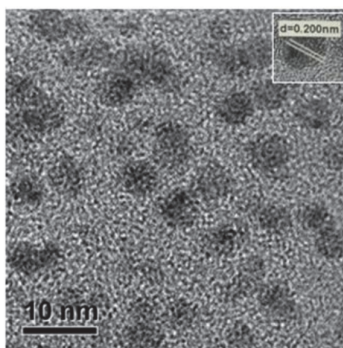


图5 碳量子点TEM图

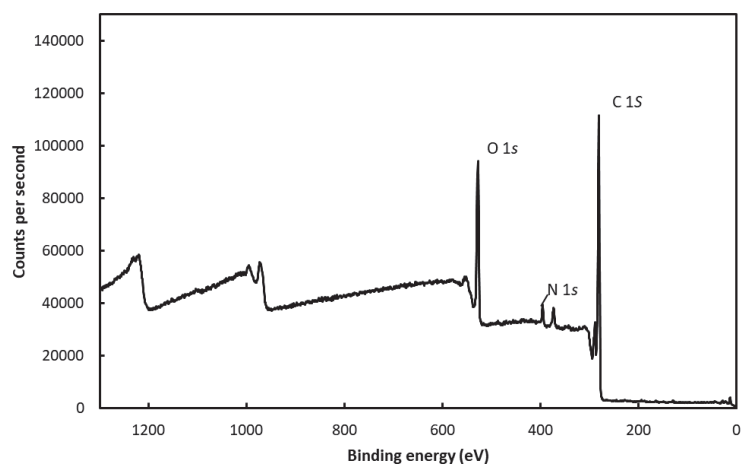


图6 碳量子点的XPS全谱图

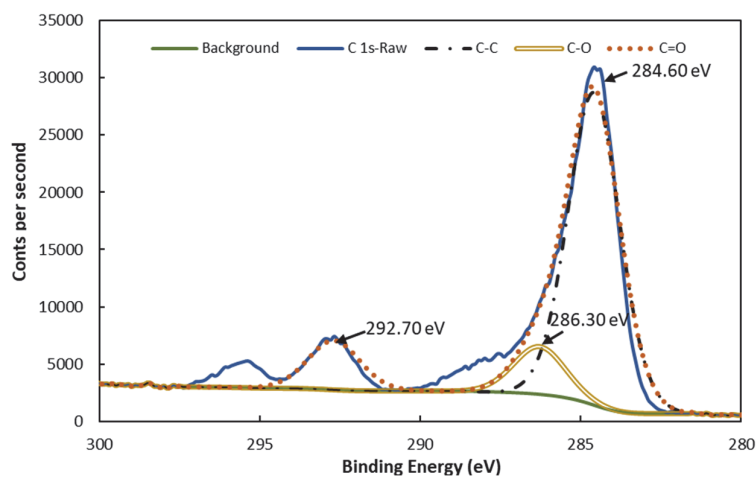


图7 碳量子点的C 1s的XPS精细谱图

(3) FTIR表征

碳量子点的红外光谱见图8，其中位于 3354.09 cm^{-1} 的峰为-OH的伸缩振动峰， 1615.79 cm^{-1} 的峰为N-H弯曲振动峰， 1315.60 cm^{-1} 的峰为O-H面内弯曲振动峰， 1036.63 cm^{-1} 的峰为C-O-C的

不对称伸缩振动峰。测试结果表明，碳量子点表面含有大量的羟基、羧基和含氮的官能团，因此具有良好的亲水性，这点与XPS的分析结果一致^[8,14-16]。

(4) 荧光光谱表征

称取0.1 g过筛后的碳化粉末，加入20 mL纯水，超声10 min，抽滤得到料液浓度为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的淡黄色溶液，取0.1 mL用蒸馏水定容至1000 mL，得到料液浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，作为碳量子点标准液。将标准液分别稀释10倍、20倍、50倍、75倍，得到料液浓度分别为 5×10^{-5} 、 2.5×10^{-5} 、 1×10^{-5} 、 $6.7 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳量子点溶液。分别取3 mL溶液于比色皿中，用荧光光度计测试。如图9所示，碳量子点被激发后发出波长为428 nm的光，与紫外灯观测的蓝色荧光现象一致(图3)；从中还可以看出碳量子点的荧光强度随料液浓度的增大而升高。

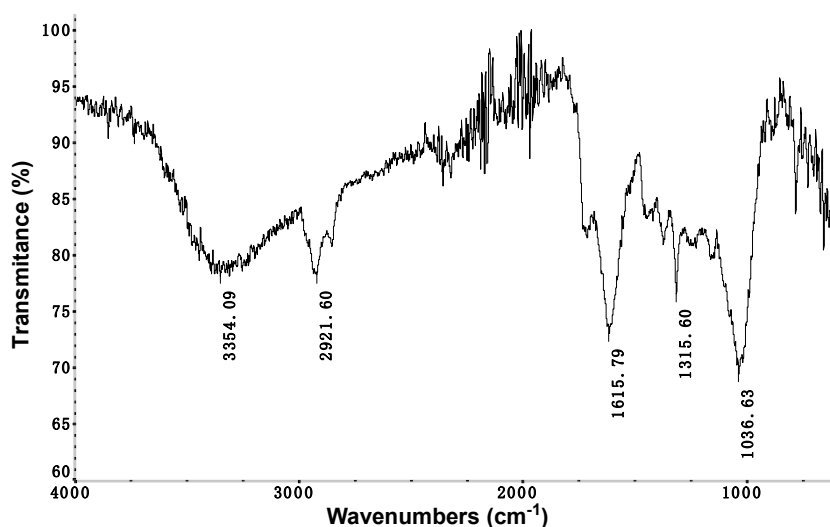


图8 碳量子点的红外光谱图

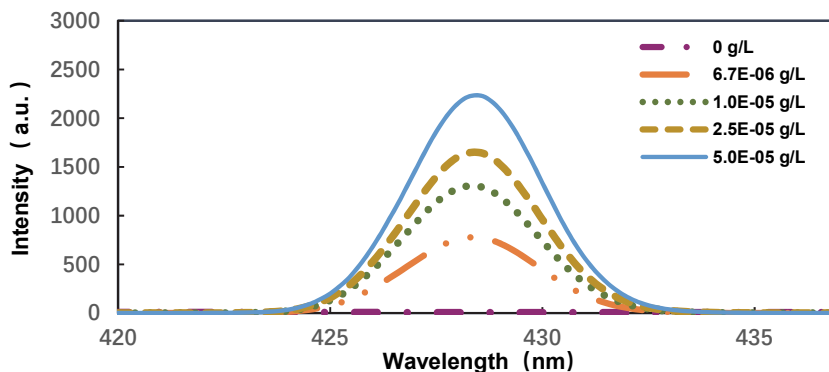


图9 不同料液浓度碳量子点的荧光光谱图

将不同浓度的 Fe^{3+} 溶液依次按体积比1:1加入料液浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳量子点溶液中，然后进行荧光测试，见图10a。从中可以看出， Fe^{3+} 加入后碳量子点荧光强度明显下降，荧光强度随 Fe^{3+} 加入浓度的增大而降低，当 Fe^{3+} 加入浓度为 $55.846 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，荧光强度降为0，碳量子点发生荧光猝灭。究其原因，可能是由于 Fe^{3+} 通过聚集诱导碳量子点的荧光猝灭。由于金属氢氧化物溶解度积常

数(K_{sp})低, 碳量子点表面的羟基很容易与 Fe^{3+} 结合, 使得碳量子点在 Fe^{3+} 离子存在下经历聚集, 导致荧光猝灭。另一种可能的猝灭机理是基于激发电荷载流电子从碳量子点表面转移到缺电子的 Fe^{3+} , 导致荧光强度降低或猝灭^[17], 见图11。

用 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 溶液($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)取代 Fe^{3+} 溶液, 观察碳量子点荧光强度的变化情况。如图11b所示, Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 加入碳量子点溶液后, 荧光强度明显降低甚至降为0, 说明这些金属能有效猝灭碳量子点荧光, 与图4观察到的实验现象一致。

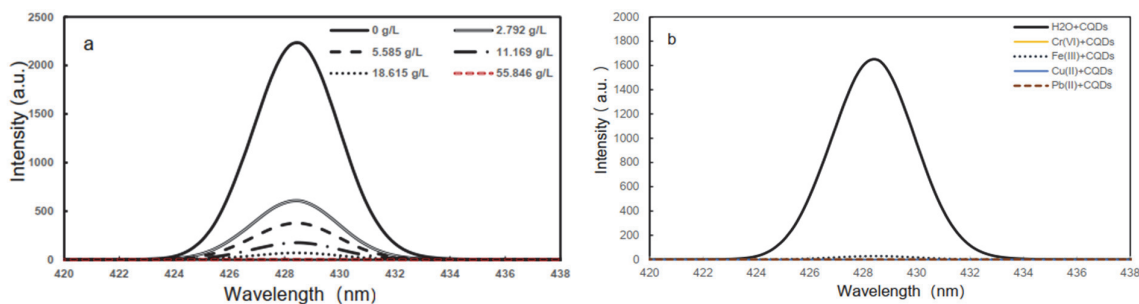


图10 金属离子的加入对碳量子点荧光强度的影响

(a) 不同 Fe^{3+} 浓度对碳量子点荧光强度的影响; (b) Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 对碳量子点荧光强度的影响

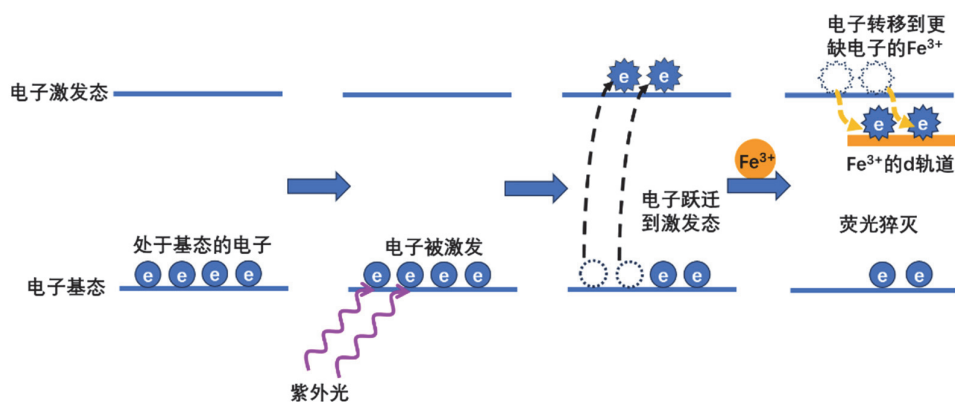


图11 铁离子使碳量子点荧光猝灭的机理

3 科普展示和互动方案

在桂花碳量子点绿色制备的基础上, 针对不同的受众群体, 我们开发了有层次性和梯度性的科普实验, 多方位展现碳量子点的荧光特性及其在生活中的应用。

考虑到有机溶剂不适用于科普推广, 科普展示和互动方案中配制碳量子点的溶剂以纯水为主。由于长期直接照射强紫外线对人体有害, 所以观察碳量子点荧光效应时, 选用低强度的紫外线手电筒, 光线强度低且方便操作; 实验过程确保紫外线照射时间短, 且光线不对准人。因为烘箱温度高较危险且用时长, 进行科普互动时直接提供烘干后的碳化粉末。同时, 荧光猝灭实验用到 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属离子溶液, 需要戴上手套和护目镜作为防护措施。在实验区域提供专门的废弃物收集容器, 用于收集实验废弃物, 同时确保废弃物按照环保要求进行分类和处理。

3.1 面向小学生群体: 碳量子点制备+绘制荧光图案

3.1.1 校园中开展科普实验

将烘烤好的桂花碳化产物放在研钵中磨细, 用滤网过滤得细碳粉末。将碳粉放在烧杯中, 倒入适量的蒸馏水, 搅拌后再次过滤, 即得碳量子点溶液; 用紫外线手电筒照射可观察荧光现象(图12)。



图12 碳量子点实验科普现场图

成功制备碳量子点后还可绘制荧光图案。提前配制2%海藻酸钠溶液和5%氯化钙溶液，将碳量子点溶液加入海藻酸钠溶液中，搅拌均匀。然后用无针头注射器或塑料棒，让学生蘸取海藻酸钠溶液在玻璃板或玻璃碗上写字或绘制图案，绘画完成后用吸管将氯化钙溶液轻轻涂敷在图案上，可使图案成型，用紫外线手电筒照射就可观察到荧光图案。学生可以根据自己的喜好，绘制有趣的荧光创意图案。

3.1.2 居家开展科普实验

在家中可用桂花为原料，用烤箱将桂花在200 °C条件下烘烤90 min，然后用粉碎机等料理工具将烘烤产物打碎成粉末状。向粉末中加入少许清水，搅拌均匀后用滤网过滤，滤液即为碳量子点溶液，用紫外灯(验钞灯)照射可观察荧光现象。

3.2 面向初中生：碳量子点制备+绘制荧光图案+碳量子点荧光猝灭

相对于小学生而言，初中生具备基本的防护意识，有一定的自我管理能力和自我管理能力。基于这样的考虑，除了碳量子点制备实验以外，还可以开展碳量子点荧光猝灭实验。

提前配制 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属离子溶液，让学生按3.1.1实验步骤制备碳量子点，指导学生将金属离子溶液加入碳量子点溶液中，用紫外灯手电筒观察荧光现象。

观察荧光猝灭现象后，还可以通过3.1.1中描述的方法，描绘荧光图案；分别将金属离子溶液滴在图案上，在紫外灯下也可以观察到荧光猝灭现象。

3.3 面向高中生和社会人群：碳量子点制备+荧光水晶灯+创意许愿瓶

本实验面向高中生和社会人群，相对于中小學生而言，高中生已经具备一定的化学知识，了解一些化学试剂的属性，可以更深入地参与化学实验。同时，本实验也面向成年人在家中开展实验，制作出可以长期保留有一定实用价值的创意工艺品。特别指向当今的自媒体群体，希望借由网络传播的力量使更多人感受到化学的魅力。

3.3.1 荧光水晶瓶

实验材料包括白水晶原石、干桂花、玻璃瓶等。通过上述3.1.1方法以乙醇为溶剂制备碳量子点溶液，将白水晶原石放在碳量子点溶液中浸泡一段时间后捞出晾干，装入玻璃瓶。用紫外灯照射即可观察到荧光现象，白色水晶石变成了可以发光的红水晶。

3.3.2 荧光水精灵及创意许愿瓶

实验材料包括干燥的水凝胶、桂花、玻璃瓶、贝壳、干花、食用色素等材料。通过上述3.1.1的方法制备碳量子点溶液，将溶液分成几份，分别加入不同的色素，得到不同颜色的碳量子点溶液。把水凝胶分别浸泡于不同颜色的碳量子点溶液中，半小时后即可得到五颜六色的荧光水精灵(图13)。将水精灵捣碎装瓶，搭配贝壳、干花装饰即可制得漂亮的许愿瓶。由于水凝胶含碳量子点，许愿瓶在紫外灯照射下会发出荧光，展现出与自然光环境下不一样的形态与美感(图14)。



图13 彩色荧光水精灵

左侧为自然光环境，右侧为紫外灯环境



图14 创意工艺品

左侧为自然光环境，右侧为紫外灯环境

4 科普实验特点/特色/创新性声明

- (1) 梯度科普：针对不同受众人群在不同的场景开展梯度科普，拓展科普的深度和广度。
- (2) 融入生活：将化学知识融入荧光产品创作，兼顾科学性、趣味性和实用性。
- (3) 展示度高：光和色的变化，让人印象深刻，观感愉悦，互动性强。
- (4) 美育思政：在科普实践中提升科学素养和审美感知。

5 结语

本文中碳量子点制备工艺绿色安全易操作；以此为基础设计了一系列有层次性和梯度性的创新性科普实验，开发美观有趣的荧光产品，展示碳量子点的美妙与用途。这些科普实验具有一定展示度，兼具科学性、趣味性和实用性，提升了学生的学习热情，提高公众对化学的认知和兴趣。本实验于2023年获第四届厦门大学化学实验创新设计竞赛二等奖。

参 考 文 献

- [1] 郭振振, 唐玉国, 孟凡渝, 李力, 杨大威. *中国光学*, 2018, 11 (3), 431.
- [2] 颜范勇, 邹宇, 王猛, 代林枫, 周旭光, 陈莉. *化学进展*, 2014, 26 (1), 61.
- [3] Wang, W.; Cheng, L.; Liu, W. G. *Sci. China Chem.* 2014, 57, 522.
- [4] Martindal, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 127, 6018.
- [5] Hsu, P. C.; Chen, P. C.; Ou, C. M.; Chang, H. Y.; Chang, H. T. *J. Mater. Chem. B* 2013, 1, 1774.
- [6] Chan, C. W.; Nie, S. M. *Science* 1998, 281 (5385), 2016.
- [7] Bruchez, M., Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, A.; Alivisatos, A. P. *Science* 1998, 281 (5385), 2013.
- [8] 童新阳, 葛子健, 刘煜超, 姚奇志, 李玲玲. *大学化学*, 2022, 37 (5), 2109082.
- [9] Wang, H.; Sun, C.; Chen, X. R. *Nanoscale* 2017, 9, 1909.
- [10] Ren, J. K.; Sun, J. B.; Sun, X. M. *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6 (14), 1800115.
- [11] 周岳陵, 岳正波, 胡馥鹏. *中国环境科学*, 2019, 39 (8), 3396.
- [12] Shanguan, J. F.; Huang, J.; He, D. G.; He, X. X.; Wang, K. M.; Ye, R. Z.; Yang, X.; Qing, T. P.; Tang, J. L. *Anal. Chem.* 2017, 89, 7477.
- [13] 曲可琪, 尤月, 程扬, 石彩, 黄占华. *功能材料*, 2019, 50 (9), 9215.
- [14] 肖雪春, 王毓德, 王莉红, 黄强, 董成军, 管洪涛, 胡剑巧, 钱伟. *实验科学与技术*, 2021, 19 (2), 101.
- [15] 安宏乐, 于婷婷. *天津化工*, 2019, 33 (5), 1.
- [16] 程家维, 张宇辉, 杨季冬. *光散射学报*, 2020, 32 (4), 386.
- [17] 谷苗苗, 李姣, 周爱东. *实验室研究与探索*, 2022, 41 (11), 53.