

一种碳纳米点及其制备方法与应用

申请号：[201210312844.0](#)

申请日：2012-08-29

申请(专利权)人 [中国科学院长春光学精密机械与物理研究所](#)

地址 [130033 吉林省长春市东南湖大路3888号](#)

发明(设计)人 [曲松楠](#) [刘星元](#)

主分类号 [C01B31/02\(2006.01\)I](#)

分类号 [C01B31/02\(2006.01\)I](#) [B82Y40/00\(2011.01\)I](#)
[C09K11/65\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [102849722A](#)

公开(公告)日 [2013-01-02](#)

专利代理机构 [长春菁华专利商标代理事务所 22210](#)

代理人 [张伟](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102849722 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201210312844. 0

(22) 申请日 2012. 08. 29

(73) 专利权人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 曲松楠 刘星元

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

C09K 11/65 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102604629 A, 2012. 07. 25, 权利要求
1-5.

CN 101240421 A, 2008. 08. 13, 权利要求
1-4.

US 2009/0042028 A1, 2009. 02. 12, 权利要求
1-18.

Hui Zhu et al..Microwave synthesis
of fluorescent carbon nanoparticles with
electrochemiluminescence propertie. 《Chem.
Commun》.2009, 第 5118 页.

Jie Jiang et al..Amino acids as the
source for producing carbon nanodots :
microwave assisted one-step synthesis,
intrinsic photoluminescence property and
intense chemiluminescence enhancement.
《Chem. Commun》.2012, 第 9634-9636 页.

审查员 董凤强

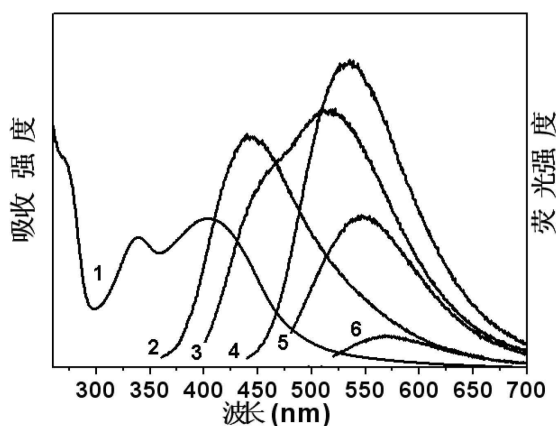
权利要求书1页 说明书12页 附图13页

(54) 发明名称

一种碳纳米点及其制备方法与应用

(57) 摘要

一种碳纳米点及其制备方法与应用,解决了
现有碳纳米点制备成本高,聚集态易出现荧光淬
灭而限制应用的问题。本发明以含多羧基或多羟
基的有机化合物,或氨基酸为原料,以尿素为表面
钝化修饰剂,通过微波法制备高荧光量子效率的
碳纳米点,并以此碳纳米点制备一种碳纳米点荧
光墨水,本发明的制备方法简单,成本低,便于大
规模生产,制备的碳纳米点附着在生物产品表面
不会发生荧光淬灭,荧光量子效率高达 42%,制
备的碳纳米点荧光墨水无毒,长久放置不会产生
沉淀,可应用到生物成像、生物产品鉴定、信息
存储、信息加密、防伪、照明显示、光伏器件等
多种领域。



1. 一种碳纳米点,其特征在于,该碳纳米点是以含多羧基或多羟基的有机化合物为原料,或以氨基酸为原料,以尿素为表面钝化剂制备而成的,步骤如下:

①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成水溶液;

②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体;

③得到的棕黑色固体经真空加热,除去残留的小分子化合物,即得到碳纳米点;

所述碳纳米点表面具有酰胺基团和羧基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的一种碳纳米点,其特征在于,所述的多羧基或多羟基的有机化合物为柠檬酸、乙二胺四乙酸、甘油、葡萄糖、果糖、蔗糖、壳聚糖或淀粉。

3. 根据权利要求 1 所述的一种碳纳米点,其特征在于,所述的氨基酸为甘氨酸或谷氨酸。

4. 根据权利要求 1 所述的一种碳纳米点,其特征在于,步骤①中,所述的尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成饱和水溶液。

5. 根据权利要求 1 所述的一种碳纳米点,其特征在于,步骤②中,所述的水溶液经 500-900W 功率微波加热 3-10 分钟。

6. 根据权利要求 1 所述的一种碳纳米点,其特征在于,步骤③中,所述的真空加热的真空度为 0.001-0.1 帕,加热温度为 50-70 摄氏度,加热时间 1-2 小时。

7. 一种碳纳米点的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成水溶液;

②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体;

③将棕黑色固体经真空加热,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

8. 权利要求 1-6 任何一项所述的一种碳纳米点在制备荧光墨水中的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的一种碳纳米点在制备荧光墨水中的应用,其特征在于,将碳纳米点溶于水中,经过离心,获取上清液;将获取的上清液经水或有机溶剂稀释,获得碳纳米点荧光墨水。

10. 根据权利要求 9 所述的一种碳纳米点在制备荧光墨水中的应用,其特征在于,离心转速为 2000-4000 转/分,时间为 15-30 分钟。

一种碳纳米点及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米点及其制备方法与应用,属于纳米材料科学领域。

背景技术

[0002] 碳纳米点是一种新型的纳米材料,由于其具有诸多独特的优点(如化学稳定性,无光闪烁、耐光漂、无毒、优异的生物相容性)而受到越来越多的关注(Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, Sheila N. Baker, Gary A. Baker, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 6726)。具有荧光特性的碳纳米点在生物成像、激光、光电器件等领域具有潜在的应用。

[0003] 碳纳米点可以通过多种方法进行制备,如激光消融法、电化学法、电弧放电法、热解法、超生和微波法。在这些方法中,微波法由于成本低、相对环保而受到推重。微波法可以迅速提高反应物的温度,加快反应速度和热解速度,可以实现热解法的效果并大幅缩短制备时间。热解法和微波法制备碳纳米点通常以含多羧基或多羟基的有机化合物为原材料,例如,文献(Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties, Hui Zhu, Xiaolei Wang, Yali Li, Zhongjun Wang, Fan Yang, Xiurong Yang, Chem. Commun., 2009, 51),以葡萄糖和果糖等糖类衍生物为原料,通过微波法制备碳纳米点;文献(Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents, Xiaohui Wang, Konggang Qu, Bailu Xu, Jinsong Ren, Xiaogang Qu, J. Mater. Chem., 2011, 21, 244),以甘油为原料,通过微波法制备碳纳米点;文献(Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots, Sourov Chandra, Shaheen H. Pathan, Shouvik Mitra, Binita H. Modha, Arunava Goswami, Panchanan Pramanik, RSC Adv., 2012, 2, 3602),以壳聚糖、海藻酸和淀粉为原料,通过微波法制备碳纳米点。

[0004] 为了获得具有荧光特性的碳纳米点,通常需要引入含有聚合物链的表面钝化修饰剂。例如,文献(Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties, Hui Zhu, Xiaolei Wang, Yali Li, Zhongjun Wang, Fan Yang, Xiurong Yang, Chem. Commun., 2009, 51),以葡萄糖和果糖等糖类衍生物为原料,在无表面钝化修饰剂的情况下,通过微波法制备的碳纳米点表现出很弱的荧光,当加入聚乙二醇(平均分子量 200)作为表面钝化修饰剂后,通过微波法制备的碳纳米点表现出增强的荧光显现,荧光量子效率 3%–6%。但含有聚合物链的表面钝化修饰剂的成本较高,且残留的含有聚合物链的表面钝化修饰剂不易除去。碳纳米点在稀溶液状态可以具有好的分散特性,表面钝化的碳纳米点的稀溶液可以表现出较强荧光特性。而在聚集态下,材料纳米尺寸效应消失,会表现出强的荧光淬灭现象,极大地限制了该类材料在固态发光体系中的应用。现有技术中还没有同时具有制备成本低、制备方法简单、环保,固态体系中表现出高荧光量子产率、并可以应用到日常生活中的碳纳米点。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于降低荧光碳纳米点的制备成本,拓宽碳纳米点的应用领域,提供一种碳纳米点及其制备方法与应用。

[0006] 本发明提供一种碳纳米点,该碳纳米点是以含多羧基或多羟基的有机化合物为原料,或以氨基酸为原料,以尿素为表面钝化剂制备而成的,步骤如下:

[0007] ①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成水溶液;

[0008] ②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体;

[0009] ③将棕黑色固体经真空加热,除去残留的小分子化合物,即得到碳纳米点。

[0010] 优选的是,所述的多羧基或多羟基的有机化合物为柠檬酸、乙二醇四乙酸、甘油、葡萄糖、果糖、蔗糖、壳聚糖或淀粉;更优选的是,柠檬酸、甘油、葡萄糖或蔗糖;最优选的是柠檬酸。

[0011] 优选的是,所述的氨基酸为甘氨酸或谷氨酸;更优选的是,甘氨酸。

[0012] 优选的是,步骤①中,所述的尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成饱和水溶液。

[0013] 优选的是,步骤②中,所述的水溶液经 500-900W 功率微波加热 3-10 分钟,更优选的是经 700W 功率微波加热 4 分钟。

[0014] 优选的是,步骤③中,所述的真空加热的真空度为 0.001-0.1 帕,加热温度为 50-70 摄氏度,加热时间 1-2 小时;更为优选的是,所述的真空加热的真空度为 0.01 帕,加热温度为 60 摄氏度,加热时间 1 小时。

[0015] 本发明提供一种碳纳米点的制备方法,包括以下步骤:

[0016] ①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制水溶液;

[0017] ②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体;

[0018] ③将棕黑色固体经真空加热,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0019] 本发明还提供一种碳纳米点在制备荧光墨水中的应用,是将碳纳米点溶于水中,经过离心,获取上清液;将获取的上清液经水或有机溶剂稀释,获得碳纳米点荧光墨水。

[0020] 优选的是,所述的有机溶剂为乙醇。

[0021] 优选的是,离心转速为 2000-4000 转/分,时间为 15-30 分钟;更优选的是,离心转速为 3000 转/分,时间为 20 分钟。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] (1) 本发明以含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸为原料,以尿素作为表面钝化修饰剂,通过微波法制备高荧光量子效率的碳纳米点,克服了现有技术以聚合物链作为表面钝化修饰剂制备成本高、聚集态易发生荧光猝灭的问题,本发明制备方法简单,成本低,便于大规模生产;

[0024] (2) 本发明所制备的碳纳米点最大荧光量子效率可高达 42%;

[0025] (3) 本发明所制备的碳纳米点表面含有丰富的酰胺基团和羧基,具有优异的生物相容性,可有效地分散附着到纸张、植物纤维、皮毛等固态生物产品表面,避免碳纳米点团

聚,保留碳纳米点强的荧光发射特性,其荧光发射峰依赖于激发光波长;制备的碳纳米点附着到无机材料、塑料、化学纤维表面,碳纳米点发生团聚,其荧光发射大幅淬灭,依照这个特性,本发明的碳纳米点可作为生物产品的鉴定依据;

[0026] (4) 本发明所制备的碳纳米点荧光墨水无毒,长久放置不会产生沉淀,具有强的荧光特性,可安全地在皮肤上标记荧光图形,可应用到生物成像、生物产品鉴定、信息存储、信息加密、防伪、照明显示、光伏器件等多种领域。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1的碳纳米点的透射电镜图片;

[0028] 图2为本发明实施例1的碳纳米点的原子力扫描图片和原子力扫描图片中A到B位置的高度曲线;

[0029] 图3为本发明实施例1的碳纳米点的红外光谱图;

[0030] 图4为本发明实施例12的碳纳米点的水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图;

[0031] 图5为本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上,空气中干燥后,在不同激发波长下的荧光发射光谱曲线;

[0032] 图6为本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水使绿豆生长成具有荧光特性的豆芽的在不同波段光照下的照片;

[0033] 图7为大白鼠饮用本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水一个月时的尿液在不同激发波长下的荧光光谱图;

[0034] 图8为大白鼠饮用本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水一个月后,停止饮用碳纳米点荧光墨水,改饮用正常饮用水1个月时的尿液在不同激发波长下的荧光光谱图;

[0035] 图9为大白鼠饮用正常饮用水的尿液在不同激发波长下的荧光光谱图;

[0036] 图10为本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水与商购绿色荧光笔在纸上构成加密数字的荧光照片;

[0037] 图11为沾染和未沾染本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水的棉线与尼龙纤维在不同激发波长下的照片;

[0038] 图12为使用本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水在纸上留下的指纹印迹在不同激发波长下的照片;

[0039] 图13为本发明实施例12的碳纳米点荧光墨水在皮肤上留下荧光图形的荧光照片;

[0040] 图14为本发明实施例13的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图;

[0041] 图15为本发明实施例14的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图;

[0042] 图16为本发明实施例14的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上,空气干燥后,在不同激发波长下的荧光发射光谱曲线;

[0043] 图17为本发明实施例15的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图;

- [0044] 图 18 为本发明实施例 16 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0045] 图 19 为本发明实施例 17 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0046] 图 20 为本发明实施例 17 的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上，空气中干燥后，在不同激发波长下的荧光发射光谱曲线；
- [0047] 图 21 为本发明实施例 18 的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0048] 图 22 为本发明实施例 19 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0049] 图 23 为本发明实施例 20 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0050] 图 24 为本发明实施例 21 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图；
- [0051] 图 25 为本发明实施例 22 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图。

具体实施方式

[0052] 本发明提供一种碳纳米点，该碳纳米点是以含多羧基或多羟基的有机化合物为原料，或以氨基酸为原料，以尿素为表面钝化剂制备而成的，步骤如下：

[0053] ①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物，或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制水溶液；

[0054] ②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体；

[0055] ③制备的棕黑色固体经真空加热，除去残留的小分子化合物，得到碳纳米点。

[0056] 本发明制备的碳纳米点的性能，依赖于制备碳纳米点的原料和所选择的原料与尿素的质量比例关系；当尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物，或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成饱和水溶液，制备的碳纳米点的性能更好；只要含多羧基或多羟基的有机化合物，或氨基酸都可作为本发明的原料制备碳纳米点；尿素没有限制，商购即可。

[0057] 优选的是，所述的含多羧基或多羟基的有机化合物为柠檬酸、乙二胺四乙酸、甘油、葡萄糖、果糖、蔗糖、壳聚糖或淀粉；更优选的是，柠檬酸、甘油、葡萄糖或蔗糖；最优选的是柠檬酸。

[0058] 优选的是，所述的氨基酸为甘氨酸或谷氨酸；更优选的是，甘氨酸。

[0059] 本发明步骤②中的微波加热为本领域公知的技术，优选的是，将①中的水溶液放入微波炉中，经 500-900W 功率微波加热 3-10 分钟；更优选的是经 700W 功率微波加热 4 分钟。

[0060] 优选的是，步骤③中，所述的真空加热的真空度为 0.001-0.1 帕，加热温度为 50-70 摄氏度，加热时间 1-2 小时；更为优选的是，所述的真空加热的真空度为 0.01 帕，加热温度为 60 摄氏度，加热时间 1 小时。

[0061] 本发明步骤③除去的小分子化合物主要是残留的尿素。

[0062] 本发明提供一种碳纳米点的制备方法,包括以下步骤:

[0063] ①尿素与含多羧基或多羟基的有机化合物,或氨基酸按质量比 0.1:1-4:1 配制成水溶液;

[0064] ②将①所制备的水溶液通过微波加热反应获得棕黑色固体;

[0065] ③制备棕黑色固体经真空加热,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0066] 本发明还提供一种碳纳米点在制备荧光墨水中的应用,是将碳纳米点溶于水或有机溶剂中,经过离心,获取上清液;将获取的上清液经水或有机溶剂稀释,获得碳纳米点荧光墨水。

[0067] 优选的是,所述的有机溶剂为乙醇。

[0068] 优选的是,离心转速为 2000-4000 转/分,时间为 15-30 分钟;更优选的是,离心转速为 3000 转/分,时间为 20 分钟。

[0069] 以下结合实施例进一步说明本发明,实施例中使用的材料都可以通过商购获得。

[0070] 实施例 1-11 为本发明碳纳米点的制备实施例。

[0071] 实施例 1

[0072] 结合图 1-3 说明实施例 1

[0073] 本发明的碳纳米点的制备:

[0074] ① 3 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0075] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 700W 功率微波加热 4 分钟,获得棕黑色固体;

[0076] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.01 帕,温度为 60 摄氏度,加热 1 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0077] 图 1 为本发明实施例 1 的碳纳米点的透射电镜图片。

[0078] 图 2 为本发明实施例 1 的碳纳米点的原子力扫描图片 a 和原子力扫描图片中 A 到 B 位置的高度曲线 b。

[0079] 图 3 为本发明实施例 1 的碳纳米点的红外透过光谱图;在 $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谱带为 $\nu(\text{O-H})$ 和 $\nu(\text{N-H})$ 的吸收振动谱带, $1600-1770\text{ cm}^{-1}$ 为 $\nu(\text{C=O})$ 的吸收振动谱带,表明所制备的碳纳米点表面含有丰富的酰胺基团和羧基。

[0080] 实施例 2

[0081] 本发明的碳纳米点的制备:

[0082] ① 3 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0083] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 500W 功率微波加热 10 分钟,获得棕黑色固体;

[0084] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.01 帕,温度为 60 摄氏度,加热 1 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0085] 实施例 3

[0086] 本发明的碳纳米点的制备:

[0087] ① 0.3 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0088] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 700W 功率微波加热 4 分钟,获得棕黑色固体;

[0089] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.01 帕,温度为 50 摄氏度,加热 2 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0090] 实施例 4

[0091] 本发明的碳纳米点的制备:

[0092] ① 0.3 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0093] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 700W 功率微波加热 4 分钟,获得棕黑色固体;

[0094] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.001 帕,温度为 60 摄氏度,加热 1 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0095] 实施例 5

[0096] 本发明的碳纳米点的制备:

[0097] ① 6 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0098] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 900W 功率微波加热 3 分钟,获得棕黑色固体;

[0099] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.01 帕,温度为 55 摄氏度,加热 2 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0100] 实施例 6

[0101] 本发明的碳纳米点的制备:

[0102] ① 12 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 15 毫升水中;

[0103] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 700W 功率微波加热 5 分钟,获得棕黑色固体;

[0104] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.01 帕,温度为 70 摄氏度,加热 1 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0105] 实施例 7

[0106] 本发明的碳纳米点的制备:

[0107] ① 12 克尿素与 3 克柠檬酸溶解在 10 毫升水中;

[0108] ②将①所制备的尿素与柠檬酸的水溶液放置到微波炉内,经 500W 功率微波加热 9 分钟,获得棕黑色固体;

[0109] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.1 帕,温度为 60 摄氏度,加热 1 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0110] 实施例 8

[0111] 本发明的碳纳米点的制备:

[0112] ① 3 克尿素与 3 克甘油溶解在 12 毫升水中;

[0113] ②将①所制备的尿素与甘油的水溶液放置到微波炉内,经 600W 功率微波加热 8 分钟,获得棕黑色固体;

[0114] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内,真空度为 0.05 帕,温度为 55 摄氏度,加热 2 小时,除去残留的小分子化合物,得到碳纳米点。

[0115] 实施例 9

[0116] 本发明的碳纳米点的制备:

[0117] ① 3 克尿素与 3 克葡萄糖溶解在 12 毫升水中；

[0118] ②将①所制备的尿素与葡萄糖的水溶液放置到微波炉内，经 600W 功率微波加热 8 分钟，获得棕黑色固体；

[0119] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内，真空度为 0.01 帕，温度为 60 摄氏度，加热 1 小时，除去残留的小分子化合物，得到碳纳米点。

[0120] 实施例 10

[0121] 本发明的碳纳米点的制备：

[0122] ① 3 克尿素与 3 克蔗糖溶解在 15 毫升水中；

[0123] ②将①所制备的尿素与蔗糖的水溶液放置到微波炉内，经 700W 功率微波加热 6 分钟，获得棕黑色固体；

[0124] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内，真空度为 0.01 帕，温度为 70 摄氏度，加热 1 小时，除去残留的小分子化合物，得到碳纳米点。

[0125] 实施例 11

[0126] 本发明的碳纳米点的制备：

[0127] ① 3 克尿素与 3 克甘氨酸溶解在 10 毫升水中；

[0128] ②将①所制备的尿素与甘氨酸的水溶液放置到微波炉内，经 700W 功率微波加热 7 分钟，获得棕黑色固体；

[0129] ③将制备的棕黑色固体放置到真空烘箱内，真空度为 0.01 帕，温度为 60 摄氏度，加热 2 小时，除去残留的小分子化合物，得到碳纳米点。

[0130] 实施例 12-22 为本发明碳纳米点在制备荧光墨水中的应用实施例。

[0131] 实施例 12

[0132] 结合图 4-13 说明本实施例

[0133] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用：

[0134] 将实施例 1 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中，经过离心处理，离心转速 3000 转 / 分钟，离心时间 20 分钟，获取上清液；获取的上清液经水稀释，获得浓度为 1 毫克 / 毫升的碳纳米点的水溶液，即碳纳米点荧光墨水。

[0135] 所制备的碳纳米点荧光墨水长久放置不会产生沉淀。

[0136] 图 4 为本发明实施例 12 的碳纳米点的水溶液的紫外吸收光谱和在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为紫外吸收光谱图，曲线 2 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 6 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图；从图 1 可以看出激发波长为 420nm 出现最强荧光发射峰 540nm，最大荧光量子效率为 14%。

[0137] 图 5 为本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上，空气中干燥后，在不同激发波长下的荧光发射光谱曲线：曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 2 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图；从图 2 可以看出激发波长为 420nm 出现最强荧光发射峰 515nm，最大荧光量子效率为 40%。

[0138] 图 6 为本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水使绿豆生长成具有荧光特性的豆芽的在不同波段光照下的照片：(a) 自然光下的照片，(b) 激发波长 340 nm，接收波长大于 395

nm 光的荧光照片,豆芽呈蓝色,(c) 激发波长 420 nm,接收波长大于 450 nm 的荧光照片,豆芽呈绿色,(d) 激发波长 500 nm,接收波长大于 550 nm 的荧光照片,豆芽呈橙色;表明用本发明所述的碳纳米点荧光墨水对植物无毒,并可对植物活体染色。

[0139] 图 7 为大白鼠饮用本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水一个月时的尿液在不同激发波长下的荧光光谱图:曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 7 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 8 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图,500–600 nm 处出现的荧光谱带表明尿液中含有本发明所制备的碳纳米点。

[0140] 图 8 为大白鼠饮用本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水一个月后,停止饮用本发明所述碳纳米点荧光墨水,改饮用正常饮用水 1 个月时的尿液在不同激发波长下的荧光光谱图:曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,500–600 nm 处出现的荧光谱带消失。

[0141] 图 9 为大白鼠饮用正常饮用水(没有饮用本发明所述的碳纳米点荧光墨水)的尿液在不同激发波长的荧光光谱图:曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图。

[0142] 图 7–9 表明,大白鼠长期饮用本发明所述的以柠檬酸与尿素制备的碳纳米点荧光墨水,不会导致死亡或产生异常现象,本发明的碳纳米点荧光墨水可经尿液排出,对动物无毒。

[0143] 图 10 为本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水与商用绿色荧光笔(商购即可)在纸上构成加密数字的荧光照片:用碳纳米点荧光墨水在纸上书写“395”,再以商购绿色荧光笔涂抹未用碳纳米点荧光墨水书写处,将“395”补成数字“888”;a 图,激发波长 450–480 nm,接收波长大于 515 nm 的光,曝光时间 50 毫秒;b 图,激发波长 510–550 nm,接收波长大于 590 nm 的光,曝光时间 150 毫秒;可以看出 a 图显示的为绿色 888, b 图显示的为红色 395,表明本发明的碳纳米点荧光墨水在不同激发波长下都能够显现,可用于加密数字。

[0144] 图 11 为沾染和未沾染本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水的棉线与尼龙纤维在不同激发波长下的照片:未沾染本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水的棉线与尼龙纤维,(a) 光学照片,(b) 激发波长 450–480 nm,接收波长大于 515 nm 光的荧光照片,曝光时间 50 毫秒,(c) 激发波长 510–550 nm,接收波长大于 590 nm 光的荧光照片,曝光时间 150 毫秒;沾染本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水,并在空气中干燥后的棉线与尼龙纤维的(d) 光学照片,(e) 激发波长 450–480 nm,接收波长大于 515 nm 的荧光照片,曝光时间 50 毫秒,可以看出棉纤维呈绿色,(f) 激发波长 510–550 nm,接收波长大于 590 nm 光的荧光照片,曝光时间 150 毫秒,可以看出棉纤维呈红色;从图 11 可以看出,沾染有本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水的棉纤维表现出强的激发波长依赖的荧光现象,而沾染有本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水的尼龙纤维没有荧光现象,表明本发明的碳纳米点荧光墨水可有效地

鉴别出生物产品与化工产品。

[0145] 图 12 为使用本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水在纸上留下指纹印迹在不同激发波长下的照片, (a) 光学照片, (b) 激发波长 340 nm, 接收波长大于 395 nm 光的荧光照片, 可以看出 (b) 图显现蓝色指纹印, (c) 激发波长 420 nm, 接收波长大于 450 nm 光的荧光照片, 可以看出 (c) 图显现绿色指纹印; 所获得的指纹可以长久保存。

[0146] 图 13 为本发明实施例 12 的碳纳米点荧光墨水在皮肤上留下荧光图形的荧光照片。

[0147] 实施例 13

[0148] 结合图 14 说明实施例 13

[0149] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0150] 将实施例 2 得到的碳纳米点溶于 200 毫升乙醇中, 经过离心处理, 离心转速 3000 转 / 分钟, 离心时间 20 分钟, 获取上清液; 获取的上清液经乙醇稀释, 获得浓度为 1 毫克 / 毫升的碳纳米点的乙醇溶液, 即碳纳米点荧光墨水。

[0151] 图 14 为本发明实施例 13 的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图: 曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 2 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 3 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 4 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 5 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图; 最强荧光发射峰 520nm (激发波长 420nm), 最大荧光量子效率为 38%。

[0152] 实施例 14

[0153] 结合图 15、16 说明实施例 14

[0154] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0155] 将实施例 3 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中, 经过离心处理, 离心转速 2000 转 / 分钟, 离心时间 30 分钟, 获取上清液; 获取的上清液经水稀释, 获得浓度为 1 毫克 / 毫升的碳纳米点的水溶液, 即碳纳米点荧光墨水。

[0156] 图 15 为本发明实施例 14 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图: 曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 4 为 390nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 5 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 6 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图; 最强荧光发射峰 445nm (激发波长 360nm) 最大荧光量子效率为 18%。

[0157] 图 16 为本发明实施例 14 的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上, 并在空气中干燥后, 在不同激发波长下的荧光发射光谱图: 曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 4 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 5 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图, 曲线 6 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图; 最强荧光发射峰 443nm (激发波长 360nm), 最大荧光量子效率为 18%。

[0158] 实施例 15

[0159] 结合图 17 说明实施例 15

[0160] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0161] 将实施例 4 得到的碳纳米点溶于 100 毫升乙醇中, 经过离心处理, 离心转速 3000 转 / 分钟, 离心时间 25 分钟, 获取上清液; 获取的上清液经乙醇稀释, 获得浓度为 1 毫克 /

毫升的碳纳米点的乙醇溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0162] 图 17 为本发明实施例 15 的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 467nm(激发波长 380nm),最大荧光量子效率为 18%。

[0163] 实施例 16

[0164] 结合图 18 说明实施例 16

[0165] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0166] 将实施例 5 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中,经过离心处理,离心转速 4000 转/分钟,离心时间 16 分钟,获取上清液;获取的上清液经水稀释,获得浓度为 1 毫克/毫升的碳纳米点的水溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0167] 图 18 为本发明实施例 16 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 390nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 535nm(激发波长 420nm),最大荧光量子效率为 18%。

[0168] 实施例 17

[0169] 结合图 19、20 说明实施例 17

[0170] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0171] 将实施例 6 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中,经过离心处理,离心转速 3000 转/分钟,离心时间 20 分钟,获取上清液;获取的上清液经水稀释,获得浓度为 1 毫克/毫升的碳纳米点的水溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0172] 图 19 为本发明实施例 17 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 350nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 7 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 535nm(激发波长 420nm) 最大荧光量子效率为 18%。

[0173] 图 20 为本发明实施例 17 的碳纳米点荧光墨水滴到滤纸上,并在空气中干燥后,在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 520nm(激发波长 420nm),最大荧光量子效率为 42%。

[0174] 实施例 18

[0175] 结合图 21 说明实施例 18

[0176] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0177] 将实施例 7 得到的碳纳米点溶于 100 毫升乙醇中,经过离心处理,离心转速 3000 转/分钟,离心时间 22 分钟,获取上清液;获取的上清液经乙醇稀释,获得浓度为 1 毫克/

毫升的碳纳米点的乙醇溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0178] 图 21 为本发明实施例 18 的碳纳米点的乙醇溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 500nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 527nm(激发波长 420nm),最大荧光量子效率为 40%。

[0179] 实施例 19

[0180] 结合图 22 说明实施例 19

[0181] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0182] 将实施例 8 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中,经过离心处理,离心转速 3000 转/分钟,离心时间 25 分钟,获取上清液;获取的上清液经水稀释,获得浓度为 1 毫克/毫升的碳纳米点的水溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0183] 图 22 为本发明实施例 19 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 300nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 450nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 428nm(激发波长 340nm),最大荧光量子效率为 10%。

[0184] 实施例 20

[0185] 结合图 23 说明实施例 20

[0186] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0187] 将实施例 9 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中,经过离心处理,离心转速 4000 转/分钟,离心时间 20 分钟,获取上清液;获取的上清液经水稀释,获得浓度为 1 毫克/毫升的碳纳米点的水溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0188] 图 23 为本发明实施例 20 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 300nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 450nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 6 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 420nm(激发波长 340nm),最大荧光量子效率为 8%。

[0189] 实施例 21

[0190] 结合图 24 说明实施例 21

[0191] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用:

[0192] 将实施例 10 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中,经过离心处理,离心转速 3000 转/分钟,离心时间 20 分钟,获取上清液;获取的上清液经水稀释,获得浓度为 1 毫克/毫升的碳纳米点的水溶液,即碳纳米点荧光墨水。

[0193] 图 24 为本发明实施例 21 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图:曲线 1 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 2 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 3 为 400nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 4 为 440nm 激发下的荧光发射光谱图,曲线 5 为 480nm 激发下的荧光发射光谱图;最强荧光发射峰 425nm(激发波长 400nm),最大荧光量子效率为 6%。

[0194] 实施例 22

[0195] 结合图 25 说明实施例 22

[0196] 本发明的碳纳米点在制备荧光墨水中的应用：

[0197] 将实施例 11 得到的碳纳米点溶于 100 毫升水中，经过离心处理，离心转速 3000 转 / 分钟，离心时间 20 分钟，获取上清液；获取的上清液经水稀释，获得浓度为 1 毫克 / 毫升的碳纳米点的水溶液，即碳纳米点荧光墨水。

[0198] 图 25 为本发明实施例 22 的碳纳米点的水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱图：曲线 1 为 300nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 2 为 320nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 3 为 340nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 4 为 360nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 5 为 380nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 6 为 420nm 激发下的荧光发射光谱图，曲线 7 为 460nm 激发下的荧光发射光谱图；最强荧光发射峰 390nm（激发波长 340nm），最大荧光量子效率为 12%。

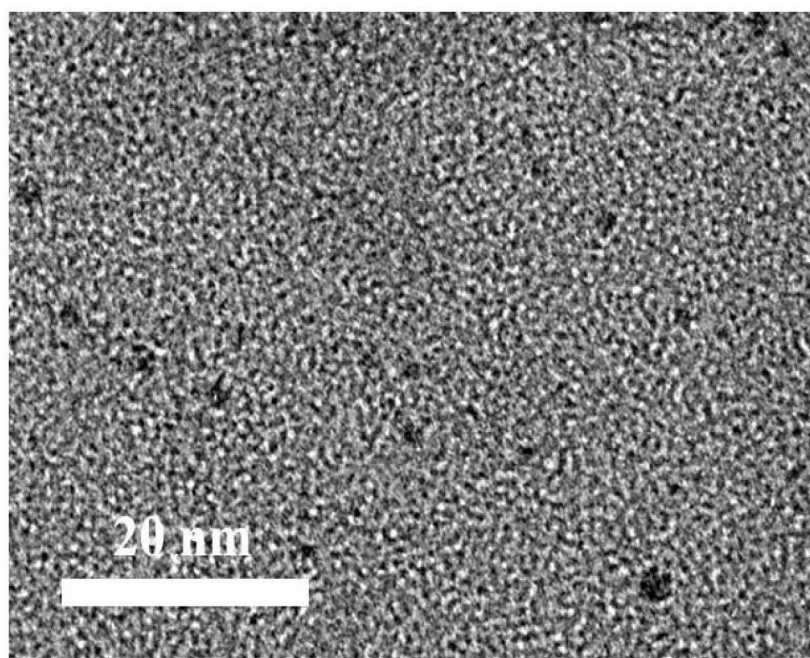


图 1

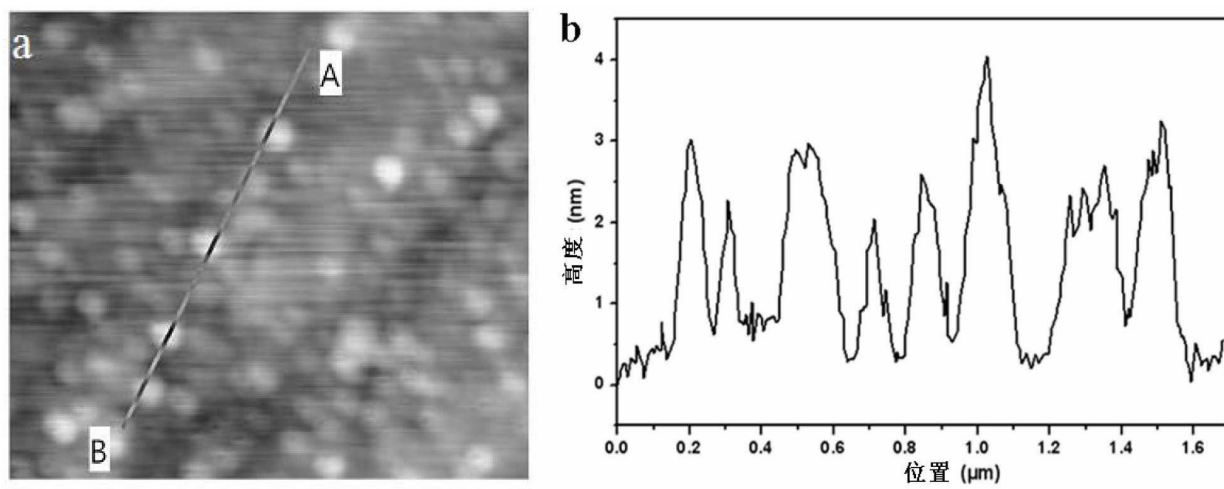


图 2

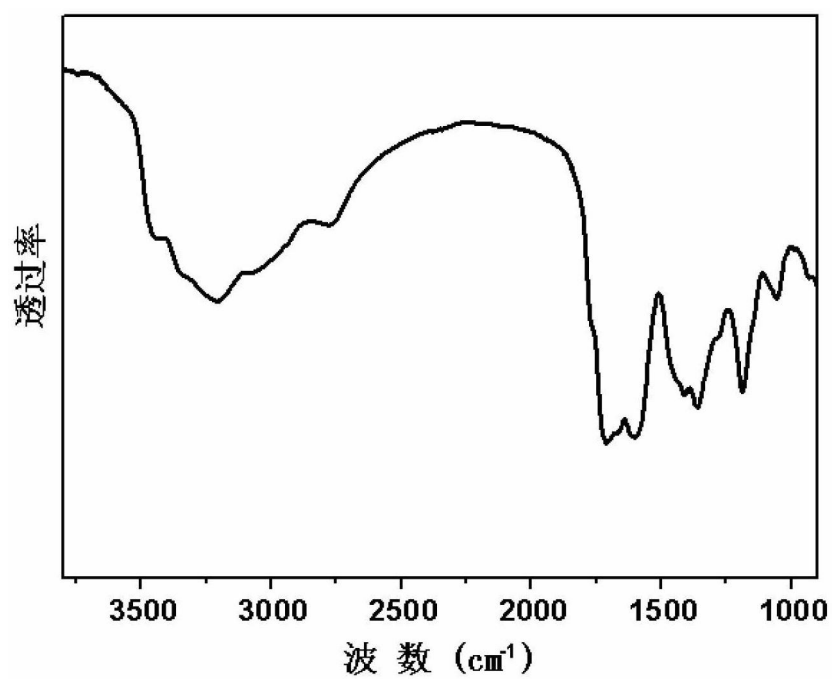


图 3

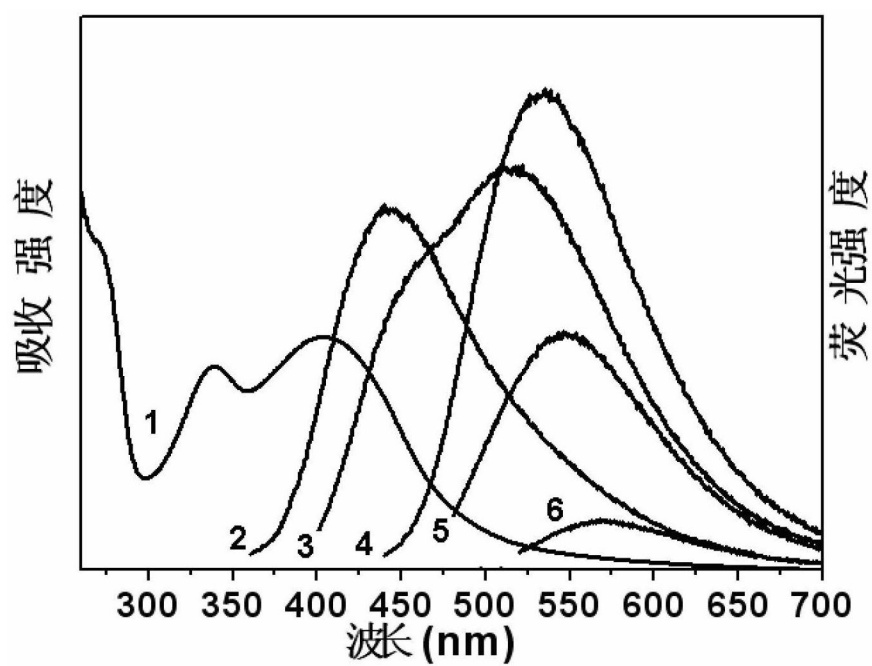


图 4

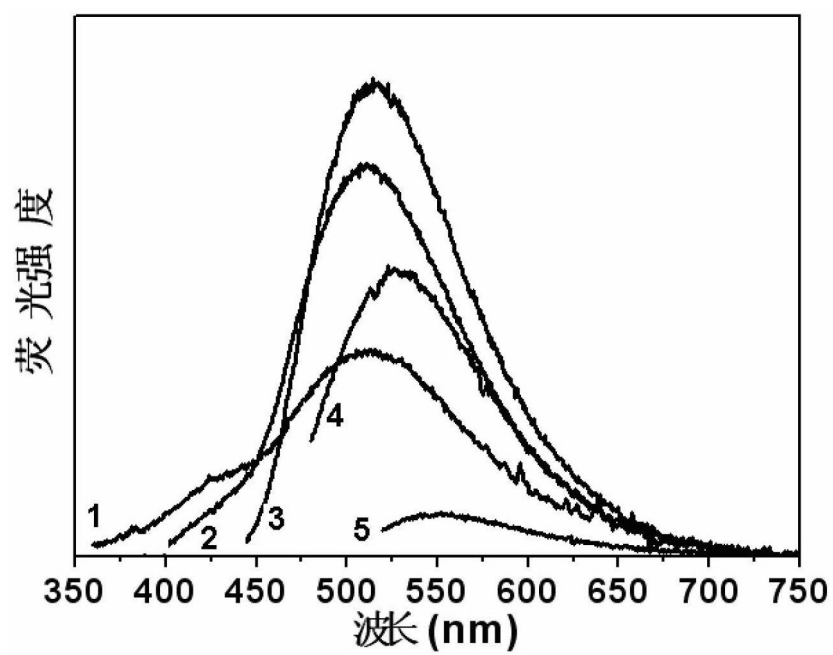


图 5

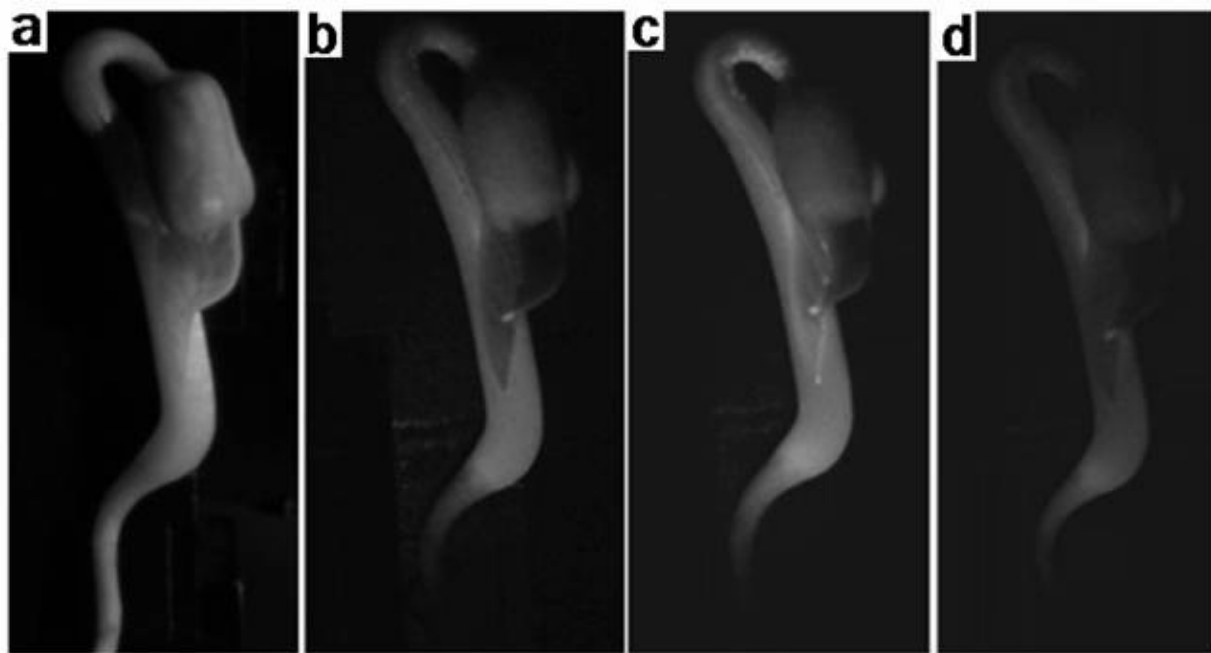


图 6

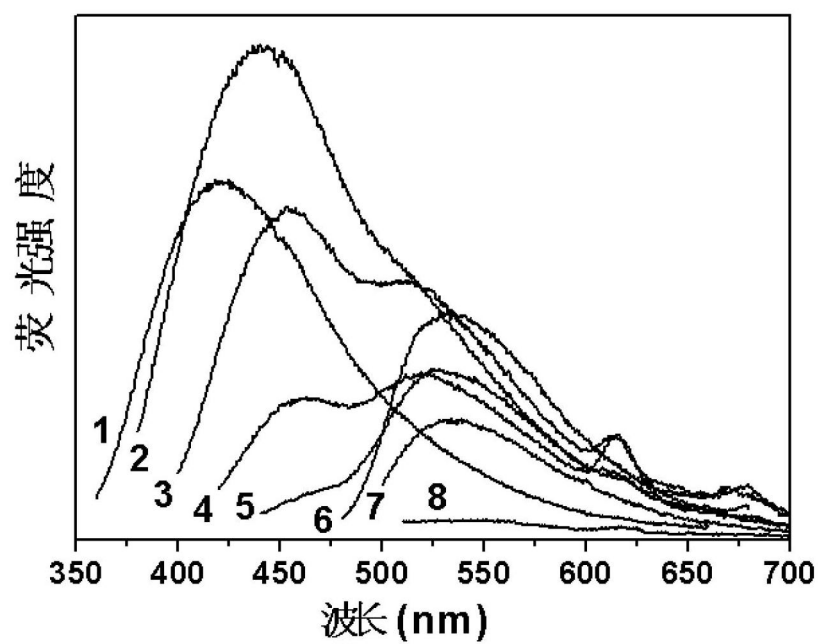


图 7

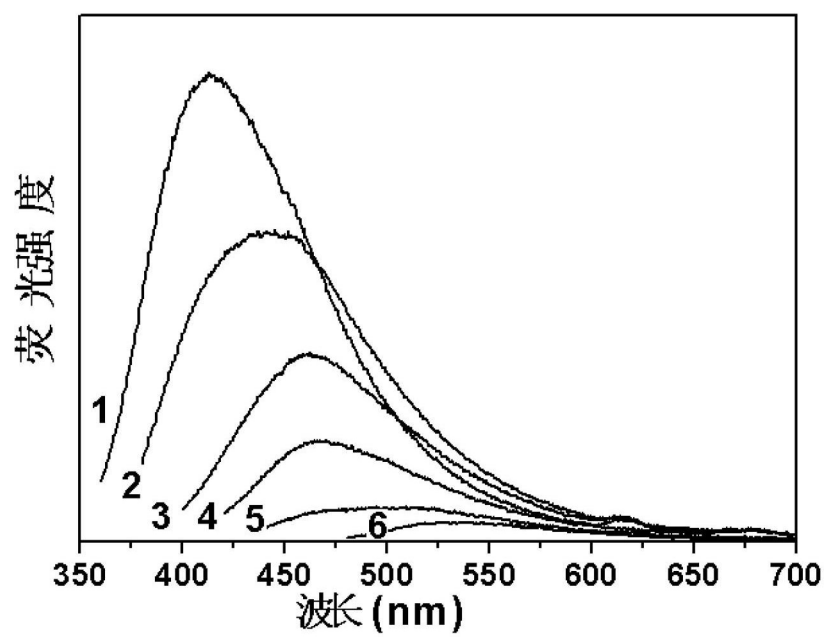


图 8

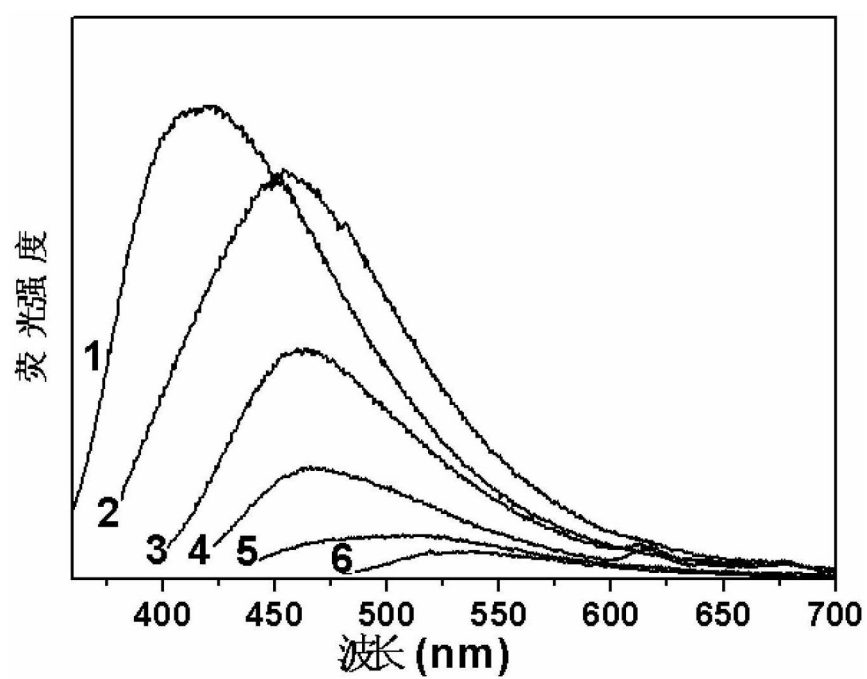


图 9

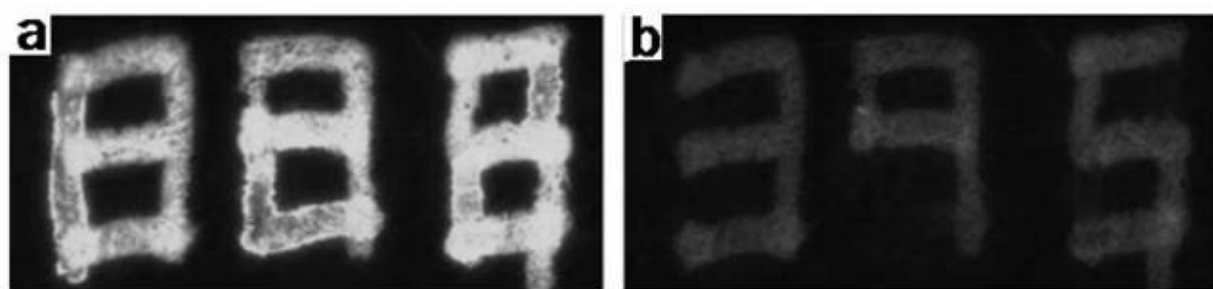


图 10

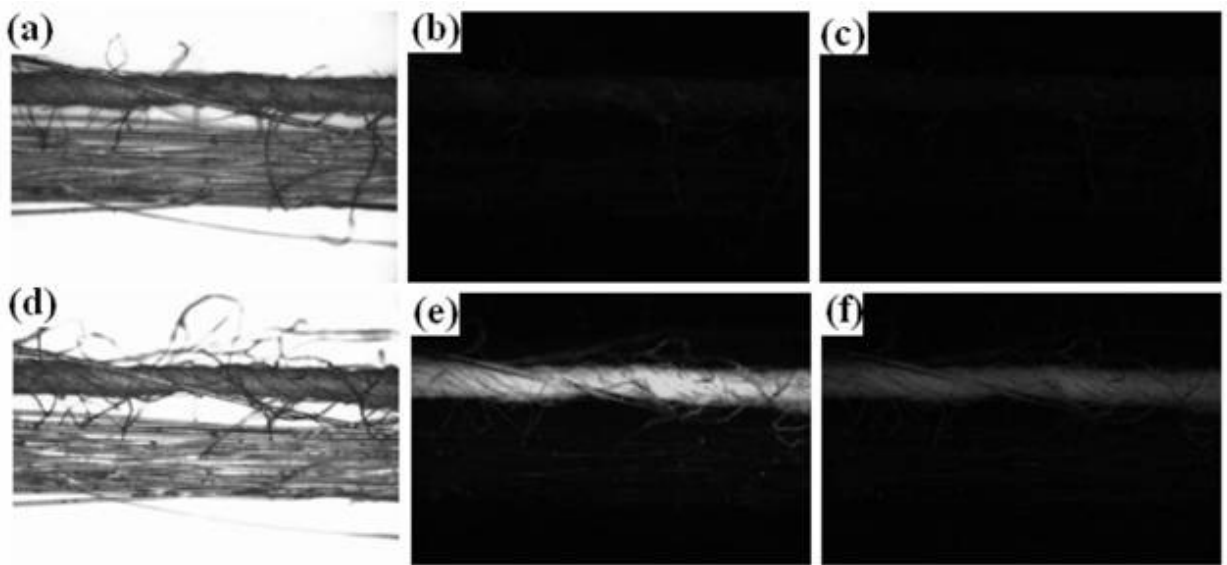


图 11

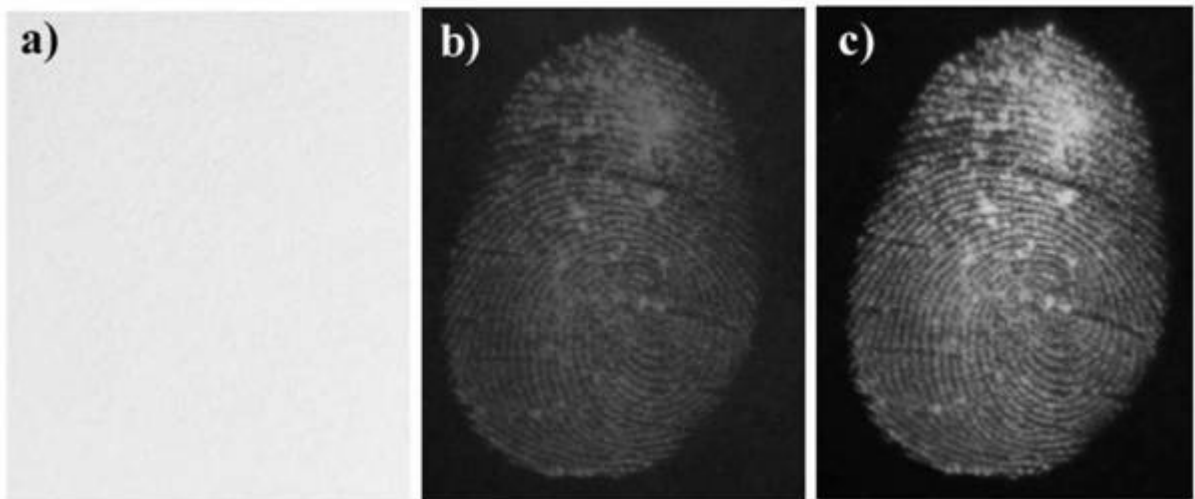


图 12



图 13

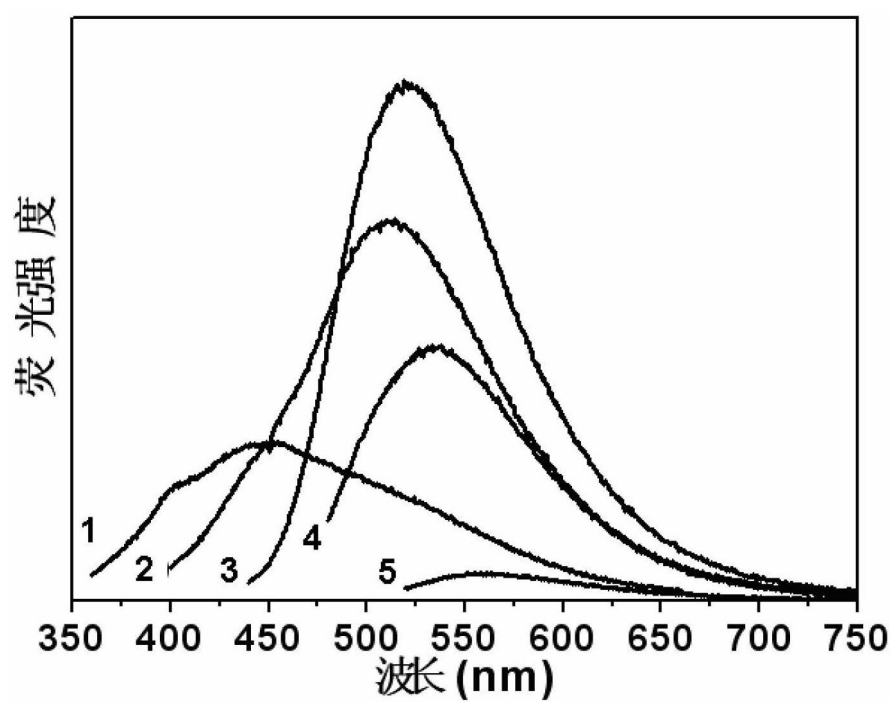


图 14

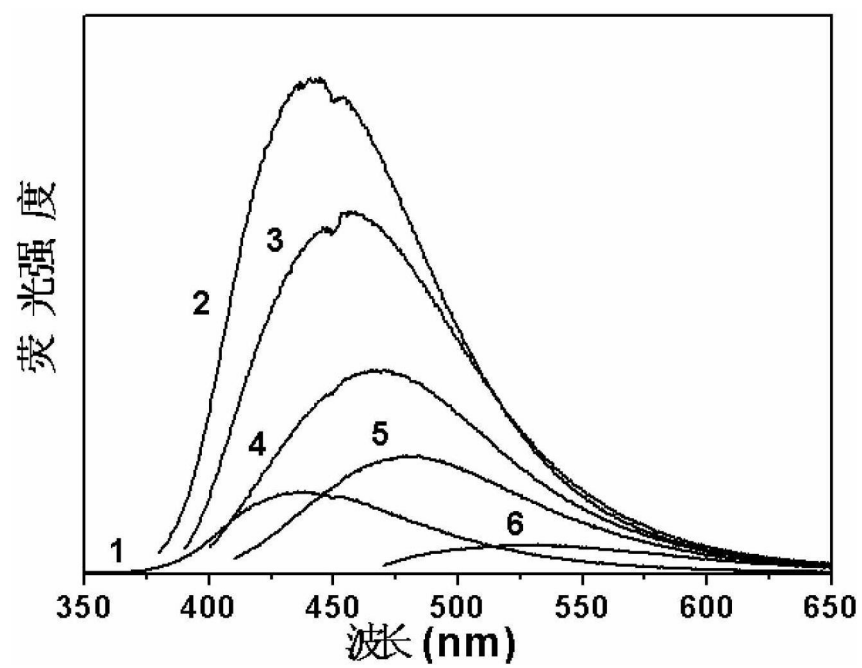


图 15

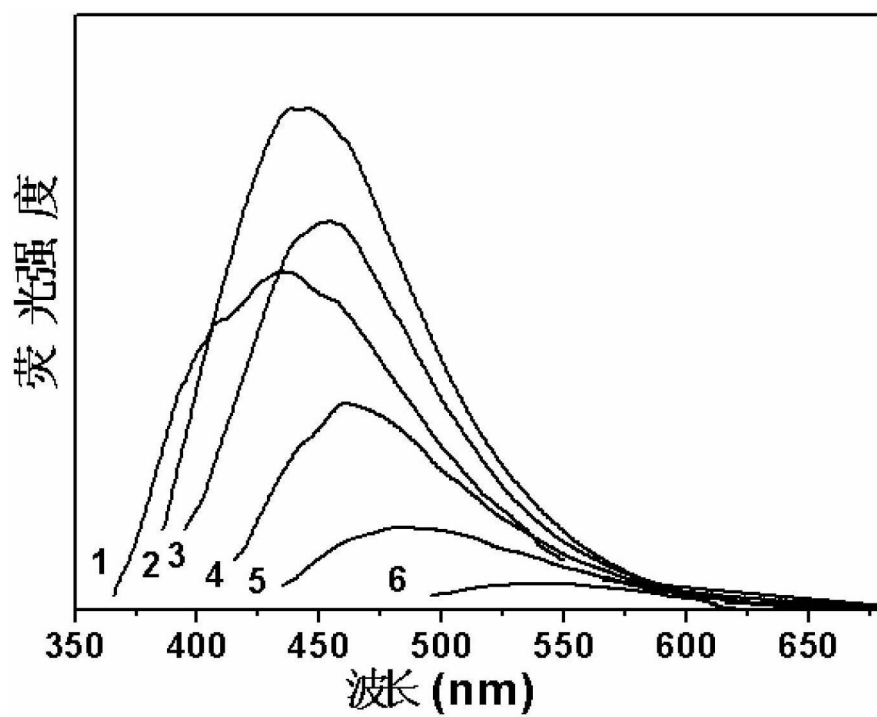


图 16

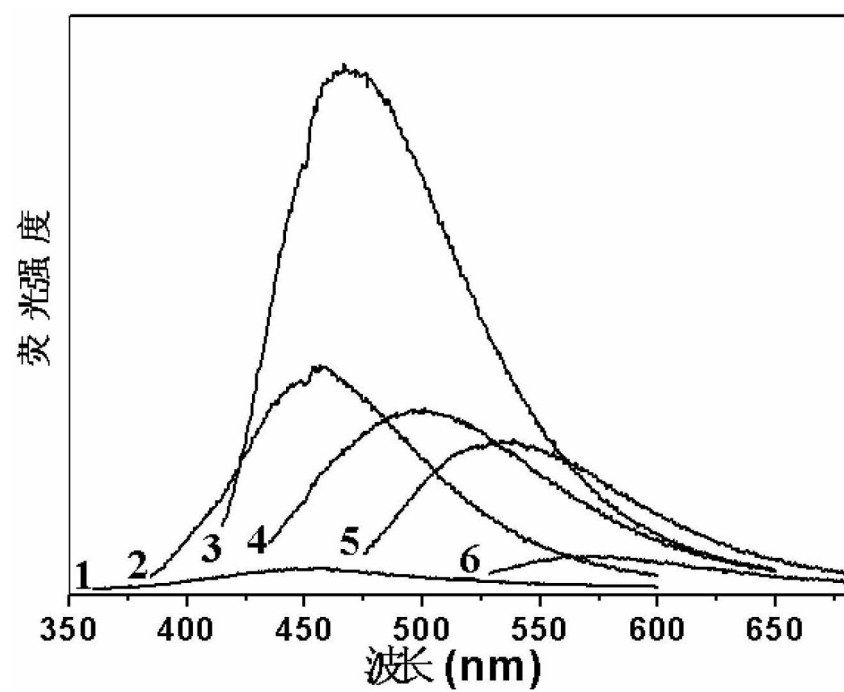


图 17

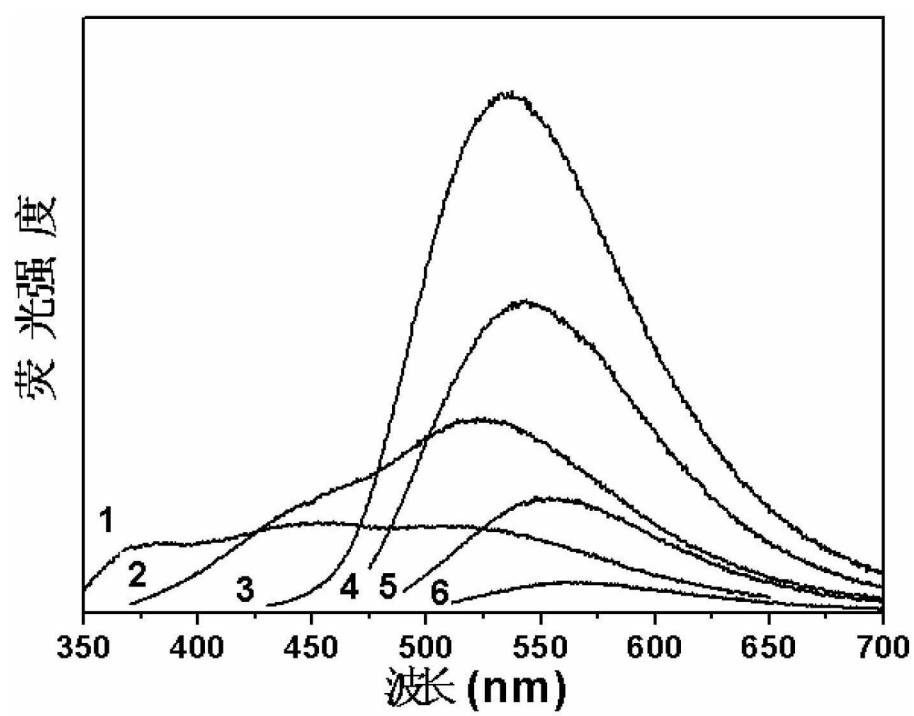


图 18

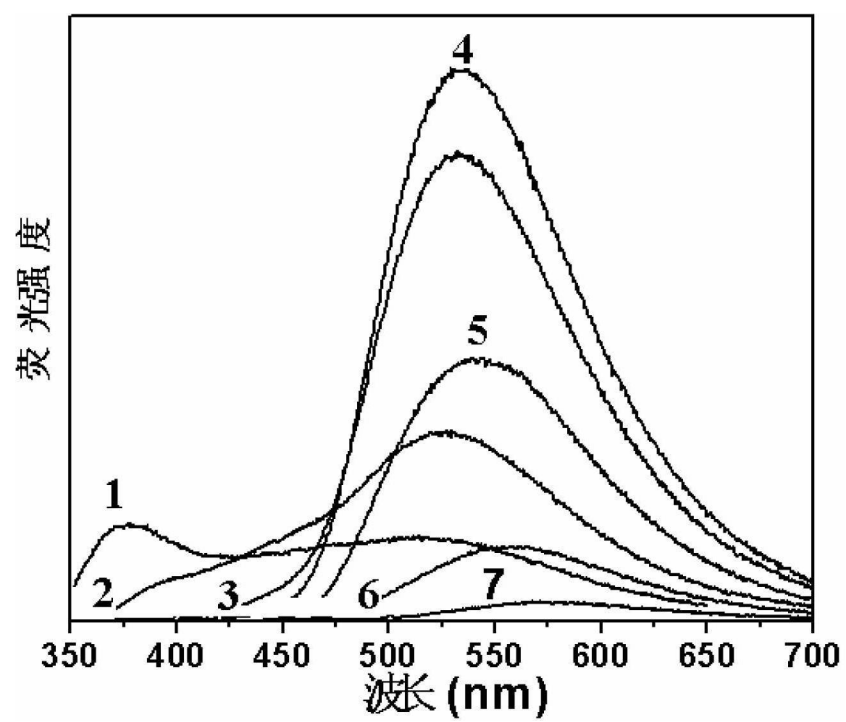


图 19

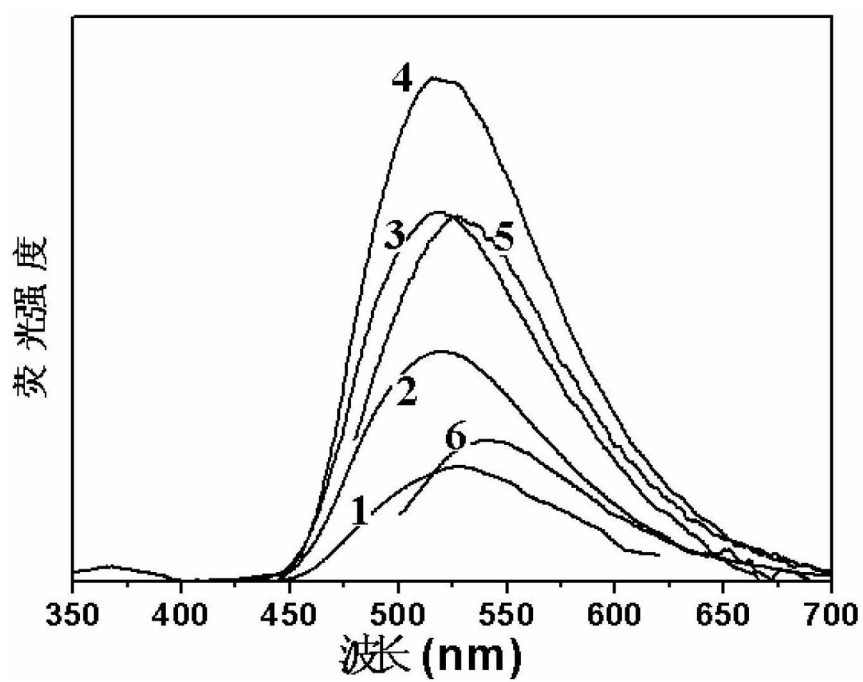


图 20

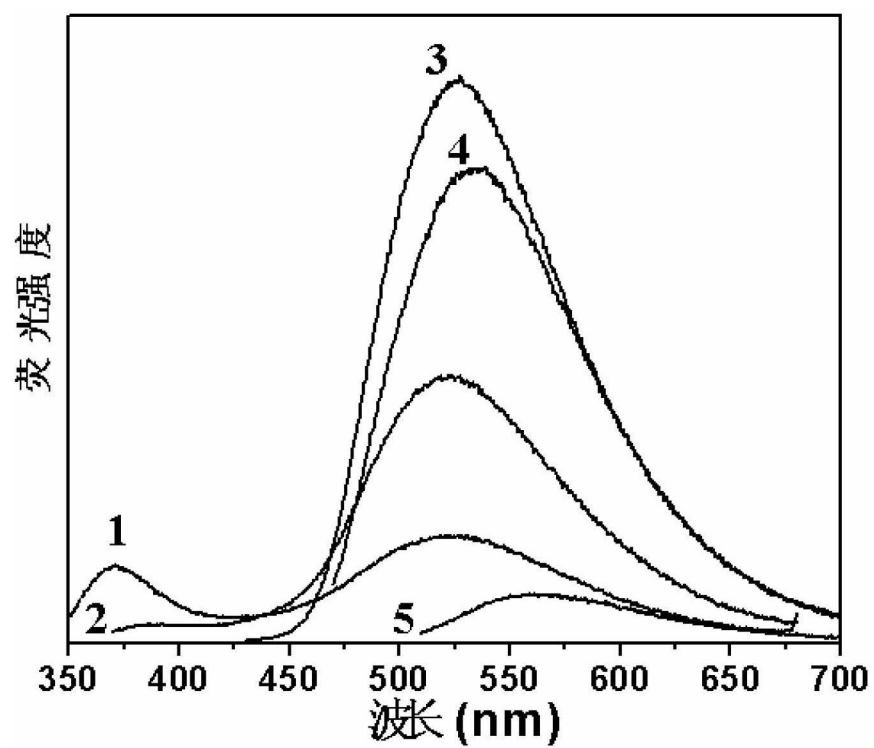


图 21

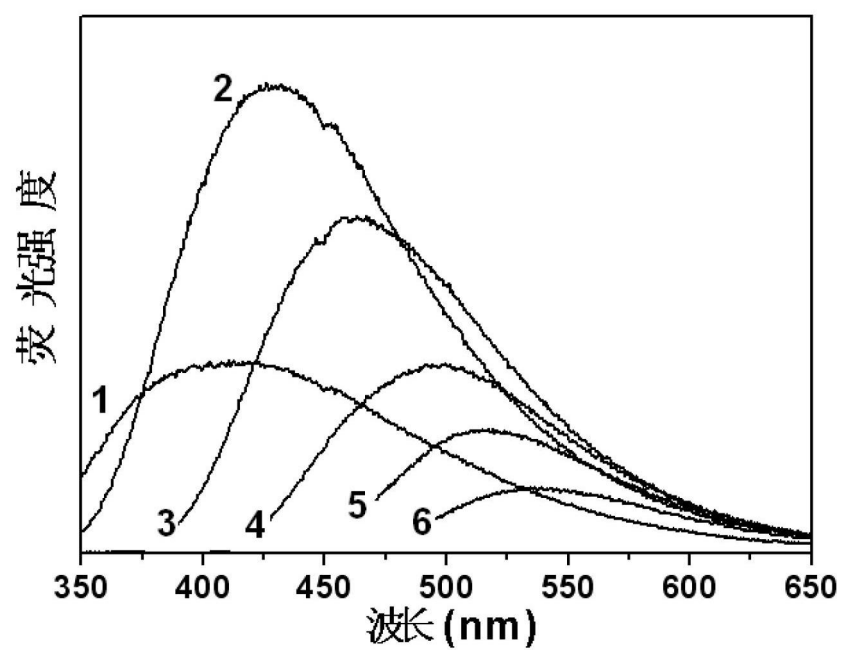


图 22

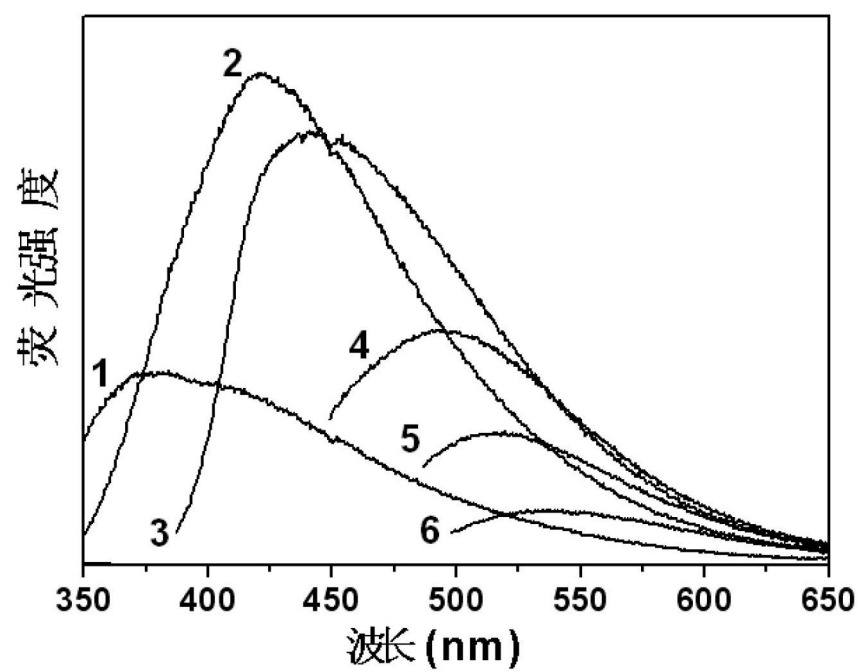


图 23

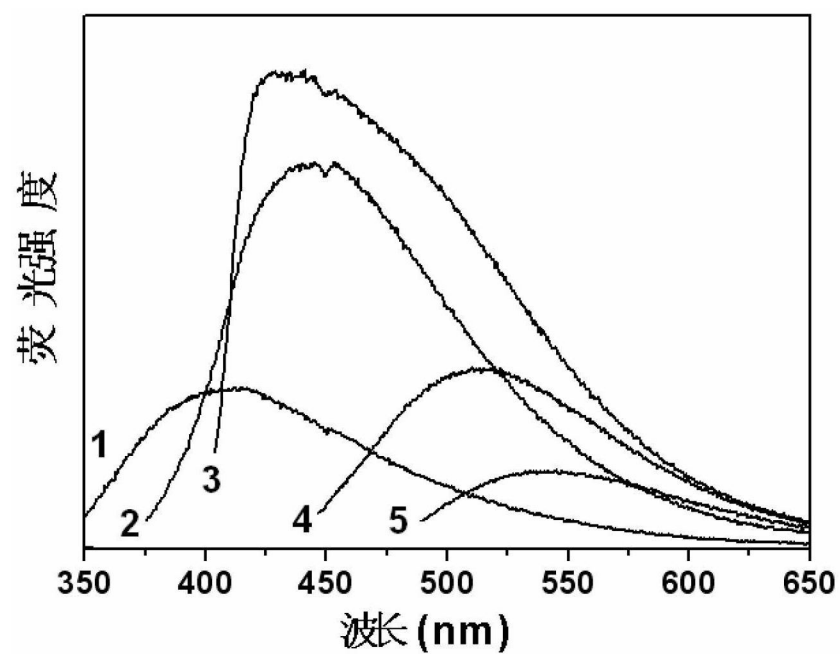


图 24

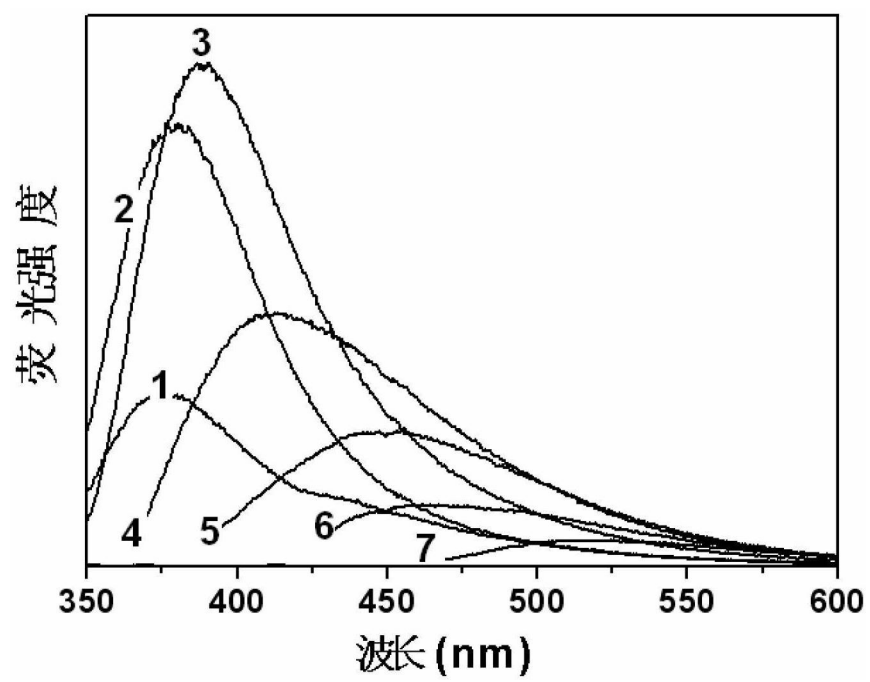


图 25