

溶剂热法制备尼龙 66 基碳点及其指纹识别、 荧光防伪、光线阻挡应用

杨佳怡¹, 杨丽琴¹, 何璞祯¹, 唐川江¹, 王锐^{1,2}, 魏建斐^{1,2*}

(1. 北京服装学院 材料设计与工程学院, 北京 100029; 2. 北京服装学院 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 以尼龙 66 (PA66) 和植酸 (IP6) 为前驱体、乙酸为溶剂, 采用溶剂热法制备了 PA66 基碳点 (66CDs)。利用 TEM、FTIR、XPS、荧光光谱对其进行了表征, 对其光学性能、离子稳定性和时间稳定性进行了测试, 探究了其指纹识别、荧光防伪、光线阻挡的应用。结果表明, 将 1.6 g PA66、1.1 g IP6 加入 20 mL 乙酸中, 于 260 °C 下反应 36 h, 制备的 66CDs 具有最大荧光强度。66CDs 为球形结构, 平均粒径 4.00 nm, 表面含有羧基、羟基、氨基等官能团; 66CDs 的荧光为非激发波长依赖型, 最佳激发波长和发射波长分别为 360 和 490 nm, 荧光量子产率可达 11.69%, 其荧光强度不受常见金属阳离子影响, 30 d 内具有稳定性。由 66CDs 与水溶性淀粉制备的荧光粉末可用于指纹识别, 不仅可将 66CDs 制成油墨用于荧光防伪, 还可将其制成防蓝光膜, 用于蓝光防护。

关键词: 尼龙 66; 碳点; 溶剂热法; 回收利用; 指纹检测; 荧光防伪; 功能材料

中图分类号: TQ422; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2150-08

Preparation of nylon 66-based carbon dots by solvothermal method and its application in fingerprint recognition, fluorescence anti-counterfeiting and light blocking

YANG Jiayi¹, YANG Liqin¹, HE Puzhen¹, TANG Chuanjiang¹, WANG Rui^{1,2}, WEI Jianfei^{1,2*}

(1. School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials Research and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nano Fiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nylon 66 (PA66)-based carbon dots (66CDs) were prepared by solvothermal method using PA66 and phytic acid (IP6) as precursors and acetic acid as solvent, and characterized by TEM, FTIR, XPS and fluorescence spectrum. The 66CDs obtained were then analyzed for their optical properties, ionic stability as well as time stability, followed by investigation on their applications in fingerprint recognition, fluorescence anti-counterfeiting and blue light protection. The results indicated that, under the conditions of 1.6 g PA66, 1.1 g IP6, 20 mL acetic acid, reaction temperature 260 °C and reaction time 36 h, the prepared 66CDs, which exhibited a spherical structure with an average particle size of 4.00 nm, and carboxyl, hydroxyl, amino as well as other functional groups on the surface, showed the maximum fluorescence intensity. The fluorescence of 66CDs was non excitation wavelength dependent, with the optimal excitation and emission wavelength of 360 and 490 nm, respectively. The fluorescence quantum yield of 66CDS could reach 11.69%, while the fluorescence intensity was not affected by common metal cations, and could maintain stable within 30 d. The fluorescent powder prepared by 66CDs and water-soluble starch could be used for fingerprint identification, and nevertheless, 66CDs could be made into ink for fluorescence anti-counterfeiting, and anti-blue light film for blue light protection.

收稿日期: 2023-08-16; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230672

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目 (2222054); 北京市教委科技计划一般项目 (KM202110012007); 北京服装学院高水平教师队伍建设专项 (BIFTXJ202225); 北京学者项目 (RCQJ20303)

作者简介: 杨佳怡 (2002—), 女, E-mail: y12170@126.com. 联系人: 魏建斐 (1986—), 男, 副教授, E-mail: weijianfei@bift.edu.cn.

Key words: nylon 66; carbon dots; solvothermal method; recycling; fingerprint detection; fluorescent anti-counterfeiting; functional materials

碳点 (CDs) 是一种新型的零维荧光碳纳米材料^[1-2], 主要由碳核及其表面的官能团构成, 具有光稳定性好、荧光可调变、生物毒性低、制备成本低、安全环保等优点, 被广泛应用在分析检测、生物成像等领域, 是一种具有广阔应用前景的荧光纳米材料^[3-4]。此外, CDs 的原材料来源广泛, 理论上凡是含有 C 元素的物质均可作为 CDs 的前驱体。CDs 主要是由 C、H、O 等元素组成, 异质元素掺杂可有效调节 CDs 的荧光性能, 是制备高性能 CDs 的一种有效手段, 其中 N 是最常用的掺杂元素。YADAV 等^[5]以天然生物质和乙二胺 (EDA) 为前驱体, 制备了 N 掺杂的 CDs, 其在紫外线照射下发射出稳定的绿色荧光, 量子产率高达 83%。ZHAO 等^[6]以聚乙烯亚胺和三聚氰胺为前驱体, 采用水热法制备的 N 掺杂 CDs 具有良好的水溶性、光稳定性和优异的荧光性能, 荧光量子产率高达 26%。

近年来, 以废弃物 (如水果果皮) 为碳源制备 CDs 是该领域的研究热点, 此法制备的 CDs 可用于检测食物的新鲜度、温度和病原等, 在减少厨余垃圾的同时提高了食品的质量和安全性。随着社会的高速发展和人民群众生活水平的日益提升, 全球工程塑料的消费量呈稳步增长的趋势。聚己二酰己二胺 (PA66) 是工程塑料中产量最大、用途最广的品种, 在化学纤维领域中占有重要地位^[7]。如今, PA66 产品随处可见, 由此产生大量的废弃物。因此, 废弃 PA66 成为亟待解决的问题, 如果可以回收利用, 不仅能够减轻其所带来的环境负担, 而且有助于缓解石油枯竭所带来的压力。从结构上讲, PA66 分子中含有大量的 C 原子和 N 原子, 可作为 CDs 的前驱体, 但目前鲜见关于以 PA66 为前驱体制备 CDs 的报道。因此, 探究以 PA66 为前驱体制备 CDs, 可以为其回收利用提供一定参考, 从而缓解环境污染和化石资源消耗的问题, 而且所制备的 CDs 可应用于各种领域, 有利于进一步提高废弃 PA66 的附加值。

指纹识别是一种功能强大、可靠的个人识别技术。有机小分子和半导体量子点等荧光染料可以用于指纹检测, 但均具有潜在毒性, 且固态下会发生荧光猝灭, 限制了其在指纹识别中的应用。研究表明, 将 CDs 和基质 (如淀粉等) 复合可以有效防止 CDs 因固态易聚集而产生的荧光猝灭, CDs 能够在淀粉颗粒表面分散, 使 CDs 之间保持一定的距离, 抑制因 CDs 聚集引起的荧光猝灭^[8]。防伪技术是广泛应用的信息识别技术, 荧光防伪与其他防伪技术

相比, 成本低廉、制备与操作简易、隐蔽性较好、图案清晰可辨, 已经得到了较为普遍的应用^[9]。因为电子设备的广泛、高频使用, 防蓝光成为人们普遍关心的话题。利用 CDs 制备的光学阻挡膜, 可有效阻挡电子设备发出的蓝光, 并对紫外线具有一定的吸收能力。

本文拟以 PA66 和植酸 (IP6) 为前驱体、以乙酸为溶剂, 采用溶剂热法制备 N、P 元素掺杂碳点 (66CDs), 在优化制备条件后对所制备 66CDs 的结构和性能进行研究, 并对其在指纹识别、荧光防伪及光线阻挡中的应用进行探究, 以期为废弃 PA66 的高附加值利用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

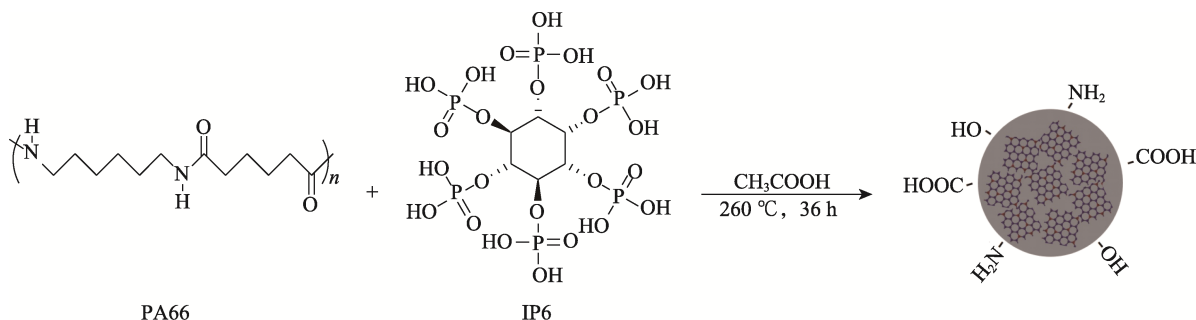
氯化锌、六水合三氯化铁、六水合硫酸镍、水溶性淀粉、乙酸 (冰醋酸)、氯化锆, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氯化钠、无水氯化钙、二水合氯化钡、无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 氯化铬, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 五水合硫酸铜、无水硫酸镁、氯化钾, 分析纯, 北京市通广精细化工公司; 无水硫酸钙, 分析纯, 上海沪试实验室器材股份有限公司; 无水氯化锂, 分析纯, 天津市卓越化工有限公司; 硝酸银, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 氯化镉、硫酸亚铁, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 硫酸铅, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; IP6, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; PA66, 华峰集团有限公司。

对位聚苯酚水热反应釜, 西安洪辰仪器厂; DHG-9075AL 型电热恒温鼓风干燥箱, 北京陆希科技有限公司; KQ-300VDE 型双频数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; FD-1A-50 型真空冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司; FS5 型荧光光谱仪, 英国 Edinburgh Instruments 公司; Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; WFH-203C 型紫外分析仪, 上海仪昕科学仪器有限公司; FEI Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; Desk Jet 2132 型打印机, 中国惠普有限公司; OHSP-350M 多功能光谱分析仪, 杭州虹谱光色科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 66CDs 的制备

在 50 mL 水热反应釜中, 加入 1.6 g 的 PA66、



1.2.2 66CDs 的提纯

将 66CDs 原液经过 0.45 μm 的微孔过滤膜抽滤, 并用截留相对分子质量为 3000 的透析袋在水中透析 48 h (每 6 h 换 1 次透析溶液), 旋蒸后放入冰箱冷冻 24 h, 再置于冷冻干燥机 ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中 7 d 后得到块状固体 66CDs, 备用。

1.2.3 单因素实验

采用 1.2.1 节方法, 只改变 IP6 用量 (0.3、0.7、0.9、1.3、1.5 g), 考察其对 66CDs 荧光强度的影响; 只改变 PA66 用量 (0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 g), 考察其对 66CDs 荧光强度的影响; 只改变反应温度 (210、220、230、240、250 $^{\circ}\text{C}$), 考察其对 66CDs 荧光强度的影响; 只改变反应时间 (6、12、18、24、30、48 h), 考察其对 66CDs 荧光强度的影响。

1.3 表征和测试

1.3.1 光学表征

UV-Vis 测试: 将 66CDs 原液稀释 100 倍配成 66CDs 水溶液, 通过荧光光谱仪的 UV-Vis 模式测试样品的 UV-Vis 吸收光谱。

荧光激发与发射谱图测试: 将较优条件下制备的 66CDs 配成质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的水溶液, 通过荧光光谱仪测定其在不同激发波长下的荧光发射谱图 (激发光和发射光的狭缝宽度均为 1 nm)。

66CDs 水溶液的荧光量子产率测定: 将较优条件下制备的 66CDs 原液稀释 100 倍配制成 66CDs 水溶液; 取 2 mL 去离子水测定最佳激发波长下的荧光发射谱图, 再取 2 mL 66CDs 水溶液测定最佳激发波长下的荧光发射谱图, 利用 FS5 的积分球附件可以直接测得 66CDs 水溶液的绝对荧光量子产率 (即发射光子数占吸收光子数的百分比)。

1.3.2 形貌表征

采用 TEM 对 66CDs 溶液的微观形貌和尺寸进行表征, 使用 Nano Measurer 软件绘制 66CDs 的粒径分布图。

1.1 g 的 IP6 及 20 mL 乙酸, 置于恒温鼓风干燥箱中 260 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 36 h 后取出, 自然冷却至室温, 得到 66CDs 原液, 反应路线如下所示。

1.3.3 结构表征

采用 FTIR 衰减全反射法对 66CDs 进行表征, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次。

采用 XPS 对 66CDs 进行元素分析, 靶材为 Al K_{α} , 发射电压和电流分别为 10 kV 和 5 mA。

1.3.4 稳定性检测

金属阳离子的稳定性: 配制浓度为 1 mmol/L 的不同金属阳离子待测溶液 (Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 K^{+} 、 Cu^{2+} 、 Na^{+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+}), 备用; 将 2 mL 质量浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 66CDs 水溶液置于四通光比色皿中, 放置于荧光光谱仪中测量其在 360 nm 光激发下的荧光发射波谱 (激发光及发射光的狭缝宽度分别 3 和 4 nm), 记为 I_1 ; 取 20 μL 配制好的金属阳离子溶液加入上述 66CDs 水溶液后混合均匀并静置 1 min 后再次测量溶液的荧光发射光谱, 记为 I_2 ; 66CDs 对每种金属阳离子的稳定度 (I_t) 按下式计算:

$$I_t/\% = I_2/I_1 \times 100 \quad (1)$$

I_t 值越接近于 100%, 表示 66CDs 对金属阳离子越不响应。重复上述操作 3 次, 取平均值。

时间稳定性: 将 2 mL 制备好的质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 66CDs 水溶液放置不同时间 (0、5、10、15、20、25、30 d) 后置于四通光比色皿中, 在荧光光谱仪中测量其在 360 nm 光激发下的荧光发射波谱 (激发光及发射光的狭缝宽度分别为 3 和 4 nm), 记录荧光强度的变化情况。

1.4 应用实验

1.4.1 指纹识别

将一定质量的 66CDs 固体与 1 g 水溶性淀粉混合后加入 5 mL 的 H_2O 中, 用玻璃棒搅拌使其充分混合均匀, 经冻干 ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)、研磨等处理后得到 66CDs 质量分数不同的荧光粉末, 测量其在 360 nm 光激发下的荧光发射谱图 (激发光及发射光狭缝宽度分别为 3.5 和 0.35 nm)。在铝箔上采集指纹, 用软毛刷轻轻地将所制备的荧光粉末涂覆在指纹印记

处, 将铝箔放置在紫外分析仪中观察。

1.4.2 荧光防伪

将 66CDs 固体超声 (300 W) 分散于无水乙醇中 30 min 后形成混合均匀的质量浓度为 1 g/L 的 66CDs 乙醇溶液, 用一次性注射器将其注入空的打印机墨盒中, 在无荧光背景的 B5 纸上打印图案, 将打印好的纸张在可见光及紫外光 (365 nm) 照射下观察, 只有在紫外光照射下才能看到图案, 从而实现防伪。

1.4.3 光线阻挡

首先, 将一定质量的 66CDs 固体分散于质量分数为 15% 的 PVA 水溶液中, 在 80 °C 的热水中超声 (300 W) 60 min 得到混合均匀的不同 66CDs 质量分数 (0、2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16%) 的 66CDs/聚乙烯醇 (PVA) 分散液; 然后, 使用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜和可调式涂布器, 在 60 °C 加热台上将分散液均匀地涂抹在 PET 膜上, 待溶液定型, 形成厚度均匀的薄膜后, 从 PET 膜上小心揭下, 即为 66CDs/PVA 膜。为了进一步研究 66CDs/PVA 膜的光吸收能力, 通过多功能光谱分析仪测定了 380 和 450 nm 的 LED 芯片发出的光透过系列 66CDs/PVA 膜后的光强变化。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

图 1 为各单因素 (IP6 用量、PA66 用量、反应温度、反应时间) 对 66CDs 荧光强度的影响。

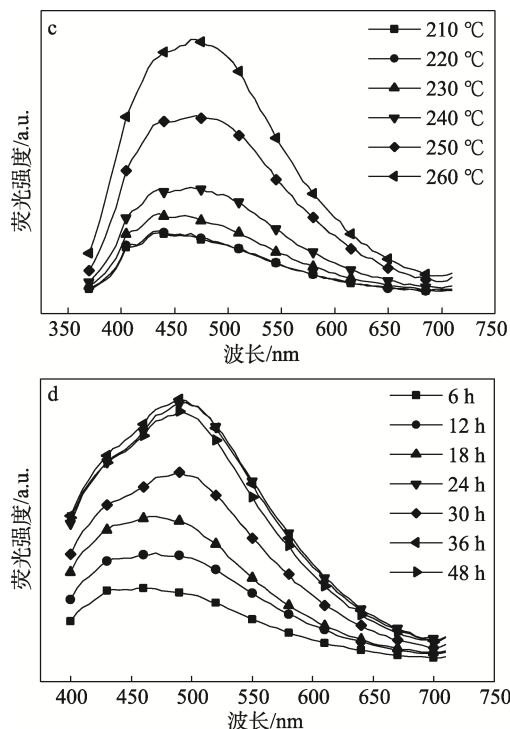
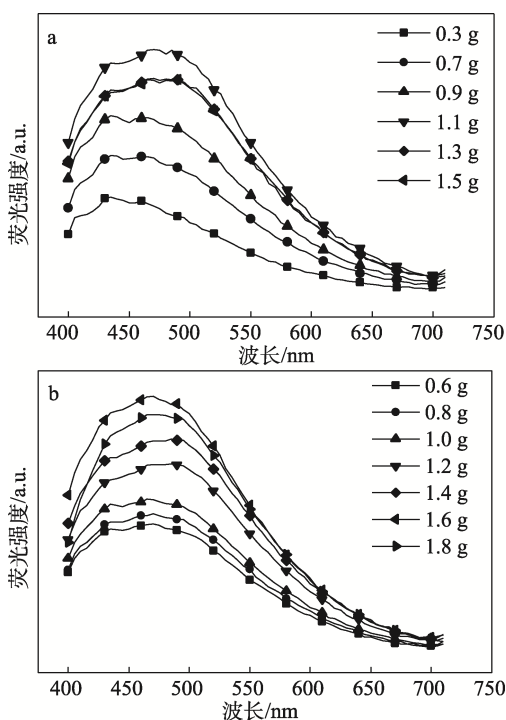


图 1 IP6 用量 (a)、PA66 用量 (b)、反应温度 (c)、反应时间 (d) 对 66CDs 荧光强度的影响

Fig. 1 Effects of IP6 dosage (a), PA66 dosage (b), reaction temperature (c) and reaction time (d) on fluorescence intensity of 66CDs

从图 1a 可以看出, 随着 IP6 用量的增加, 66CDs 荧光强度呈现先增加后降低的趋势, IP6 用量为 1.1 g 时, 66CDs 荧光强度最大。这是因为, 随着 IP6 用量的增加, P 原子通过掺杂的方式有效地改变了 66CDs 的碳核结构及表面态, 所以荧光强度增加; 但当 IP6 超过一定量后, 会对碳核的共轭结构造成破坏, 导致其荧光强度下降^[8]。从图 1b 可以看出, 当 PA66 质量为 1.6 g 时所制备的 66CDs 荧光强度最强, 这是因为, 此时更利于形成结构完善的 66CDs^[10]。从图 1c 可以看出, 反应温度 260 °C 时制备的 66CDs 的荧光强度最强。这是因为, 随着反应温度的升高, 66CDs 的碳化程度逐渐增加, 有助于形成更大尺寸的共轭结构, 增强其荧光强度^[10], 但是由于受到反应釜使用温度和烘箱温度的限制, 最优反应温度确定为 260 °C。从图 1d 可以看出, 随着反应时间的增加, 66CDs 荧光强度呈现先增加后降低的趋势, 当反应时间为 36 h 时, 66CDs 荧光强度最大。这可能是因为, 随着反应时间的增加, 形成的 66CDs 数目增加, 因此荧光强度增强; 但当反应时间继续增加时, 66CDs 的尺寸过大导致其荧光强度下降^[10]。

综上所述, 以 PA66 和 IP6 为前驱体, 采用溶剂热法制备 66CDs 的较佳实验条件为: PA66 用量 1.6 g、IP6 用量 1.1 g、反应温度 260 °C、反应时间 36 h, 后续采用此条件制备的 66CDs 进行测试。

2.2 66CDs 的表征结果分析

2.2.1 光学特性

图 2a 为 66CDs 的荧光发射谱图。可以看出, 66CDs 水溶液在 350~400 nm 激发波长下的荧光呈不依赖型, 即荧光发射峰的峰位不会随着激发波长的变化而变化, 最佳发射波长为 490 nm。

图 2b 为 66CDs 的 UV-Vis 吸收光谱。由于芳香族 sp^2 的 $\pi-\pi^*$ 的跃迁^[11], 在 257 nm 处出现明显的吸收峰, 在自然光下 66CDs 原液为棕褐色透明溶液, 而在 365 nm 紫外灯照射下会发射出明亮的蓝色荧光 (图 2b 插图)。

图 2c 为 66CDs 荧光量子产率测试谱图 (激发光和发射光狭缝宽度分别为 4.30 和 0.43 nm)。经计算, 所制备 66CDs 的绝对荧光量子产率为 11.69%。

图 2d 为 66CDs 对不同金属阳离子的稳定性测试结果。从图 2d 可以看出, 加入金属阳离子后, 66CDs 溶液荧光强度变化不大, 即 66CDs 对常见金属阳离子几乎不响应, 表明 66CDs 的抗金属阳离子干扰能力强, 具有一定的光学稳定性, 不可用于金属阳离子的检测, 有利于在荧光防伪、指纹检测等中的应用。

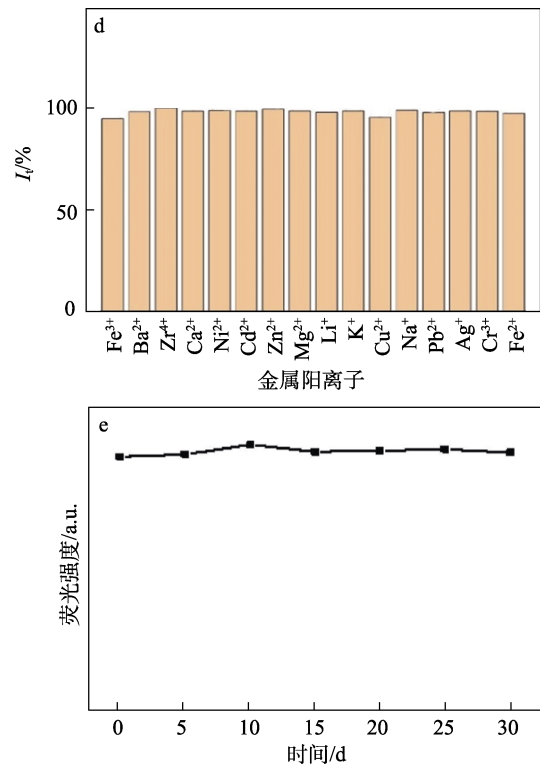
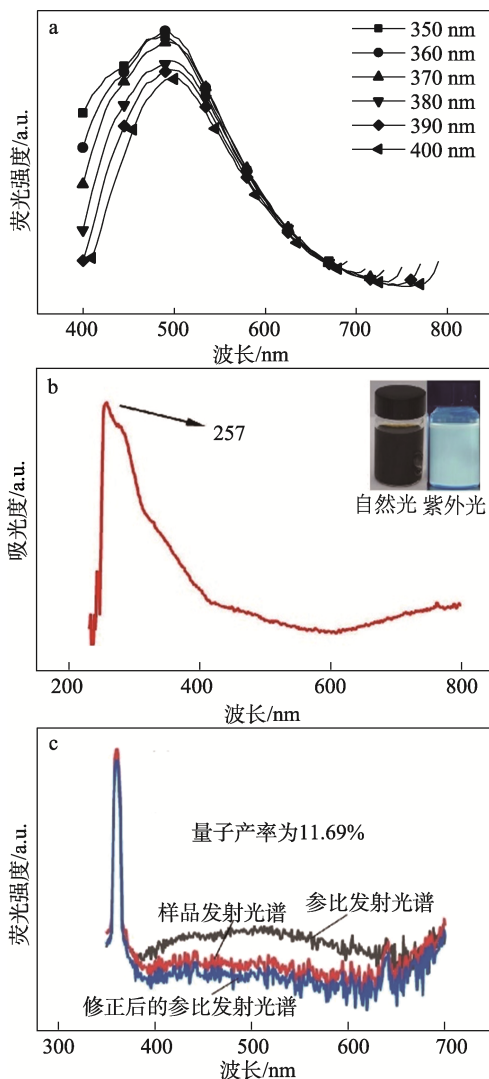


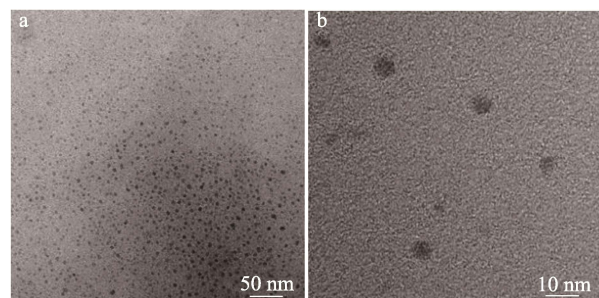
图 2 66CDs 在不同波长光激发下的荧光发射光谱 (a)、UV-Vis 吸收光谱 (b)、荧光量子产率图 (c)、对金属阳离子的稳定性 (d)、对时间的稳定性 (e)

Fig. 2 Fluorescence emission spectra under excitation of light at different wavelengths (a), UV-Vis absorption spectrum (b), fluorescence quantum yield spectrum (c), stability to metal cations (d) and time (e) of 66CDs

图 2e 为 66CDs 溶液 30 d 内荧光响度的变化情况。从图 2e 可以看出, 66CDs 溶液的荧光强度在 30 d 内未发生明显变化, 说明其具有良好的时间稳定性。

2.2.2 形貌特性

图 3 为 66CDs 的 TEM 图和粒径分布曲线。从图 3a、b 可以看出, 66CDs 颗粒间分散性较好, 颗粒粒径大小分布较为均匀, 呈球形, 无明显的结晶结构; 从图 3c 可以看出, 66CDs 的粒径尺寸范围为 1.36~7.15 nm, 平均粒径为 4.00 nm。



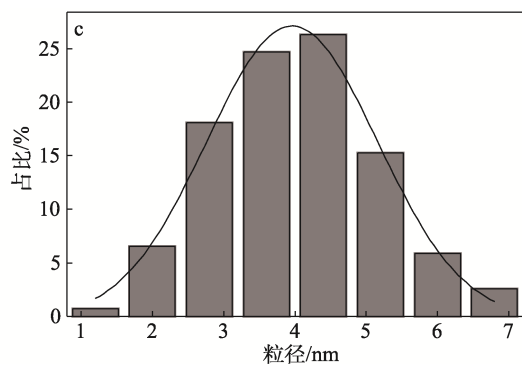
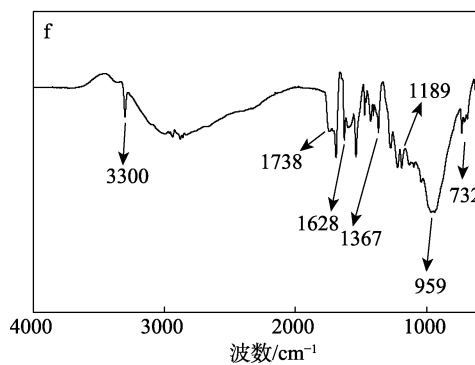
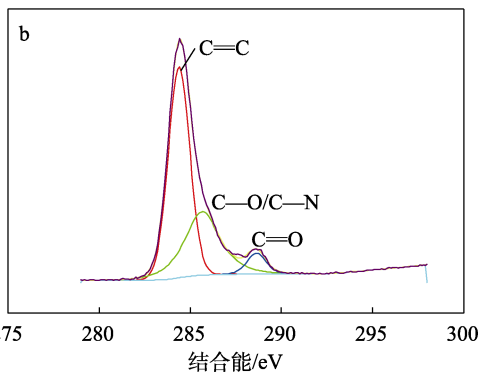
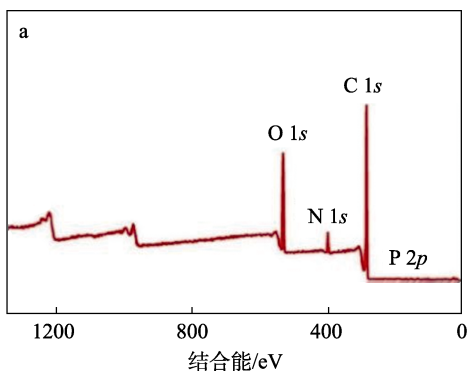
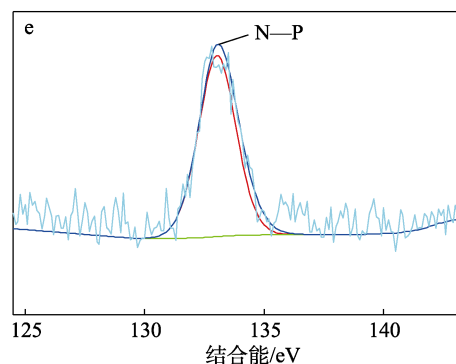
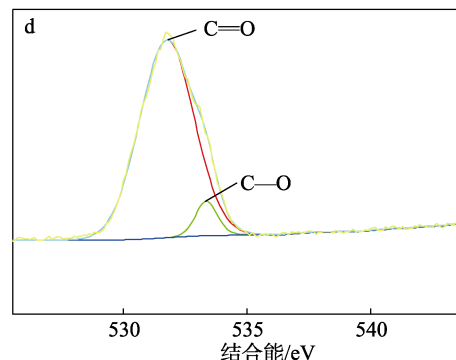
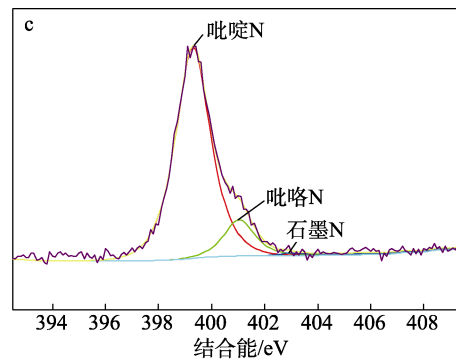


图 3 66CDs 的 TEM 图 (a、b) 和粒径分布 (c)

Fig. 3 TEM images (a, b) and particle size distribution (c) of 66CDs

2.2.3 结构特性

图 4a~e 为 66CDs 的 XPS 谱图。从图 4a 的 XPS 全谱可以看出, 66CDs 由 C、N、O、P 这 4 种元素组成, 其中 C、N、O、P 的质量分数分别为 75.5%、5.7%、18.2%、0.6%; 从图 4b 的 C 1s 高分辨 XPS 谱可以看出, 结合能 284.8 eV 处峰对应 C=C 键, 结合能 286.2 eV 处峰对应 C—O/C—N 键, 结合能 288.8 eV 处峰对应 C=O 键^[12]; 从图 4c 的 N 1s 高分辨 XPS 谱可以看出, 结合能 399.5、401.3、402.4 eV 分别对应吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 3 个峰^[13-15]; 从图 4d 的 O 1s 高分辨 XPS 谱可以看出, 结合能 531.3 eV 处峰对应 C=O 键, 结合能 533.8 eV 处峰对应 C—O 键^[13,16]; 从图 4e 的 P 2p 高分辨 XPS 谱可以看出, 结合能 133.3 eV 处峰对应 N—P 键^[14]。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨谱图; c—N 1s 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图; e—P 2p 高分辨谱图

图 4 66CDs 的 XPS 谱图 (a~e) 和 FTIR 谱图 (f)

图 4f 为 66CDs 的 FTIR 谱图。从图 4f 可以看出, 3300 cm^{-1} 处峰对应于 O—H 的特征吸收和 N—H 的伸缩振动, 1738 cm^{-1} 处峰对应 C=O 的伸缩振动, 1628 cm^{-1} 处峰对应胺基中 N—H 键的变形振动, 1367 cm^{-1} 处峰对应甲基中 C—H 键的弯曲振动,

1189 cm^{-1} 处峰对应 C—O 键的伸缩振动和 C—N 键的伸缩振动, 959 cm^{-1} 处峰对应 P—O—N 键的伸缩振动, 732 cm^{-1} 处峰对应 O—H 键的面外弯曲振动。综合 XPS 及 FTIR 分析可知, 66CDs 表面含有一 NH_2 、—COOH 和—OH 等官能团^[15,17-18]。

2.3 66CDs 的应用

2.3.1 指纹检测

图 5 为 66CDs 与水性淀粉复合后用于指纹检测的结果。

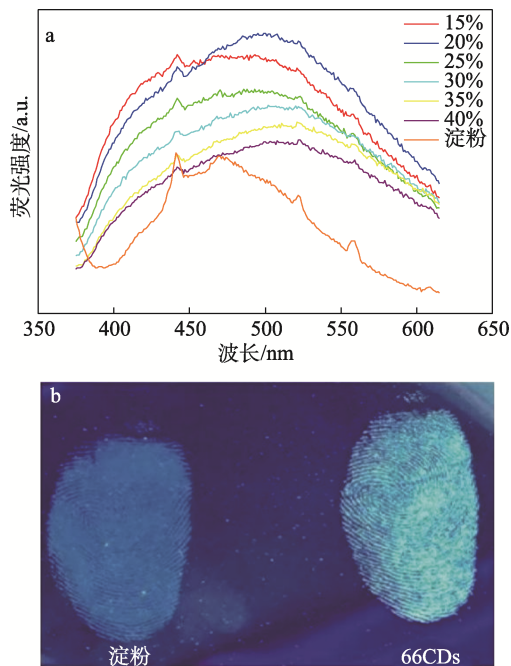


图 5 66CDs 质量分数对荧光粉荧光强度的影响 (a); 加入 66CDs 前后在铝箔上的潜指纹显现 (b)
Fig. 5 Effect of 66CDs mass fraction on fluorescence intensity of prepared phosphor (a); Latent fingerprint on aluminum foil before and after adding 66CDs (b)

从图 5 可以看出, 当 66CDs 质量分数为 20% 时, 所制备的荧光粉荧光强度最高 (图 5a)。加入 66CDs 的荧光粉在 365 nm 紫外光照射下显现的指纹纹路更加清晰 (图 5b), 能够清楚地呈现指纹细节, 可为刑侦破案提供更为详细的信息^[19]。

2.3.2 荧光防伪

图 6 为打印的二维码在紫外光 (365 nm) 照射下的效果。与之不同的是, 在可见光下该二维码并不可见。从图 6 可以看出, 二维码在紫外光 (365 nm) 照射下显现出高亮度的蓝色荧光效果, 可通过手机扫描识别, 表明荧光墨水打印出的图案较为清晰, 表明 66CDs 在数据加密、防伪方面将有应用潜力^[20]。



图 6 打印的二维码在 365 nm 紫外灯下照射的效果照片
Fig. 6 Photo of the effect of the printed two-dimensional code irradiated under 365 nm UV lamp

2.3.3 光线阻挡

图 7 为不同质量分数的 66CDs/PVA 膜的防蓝光效果。

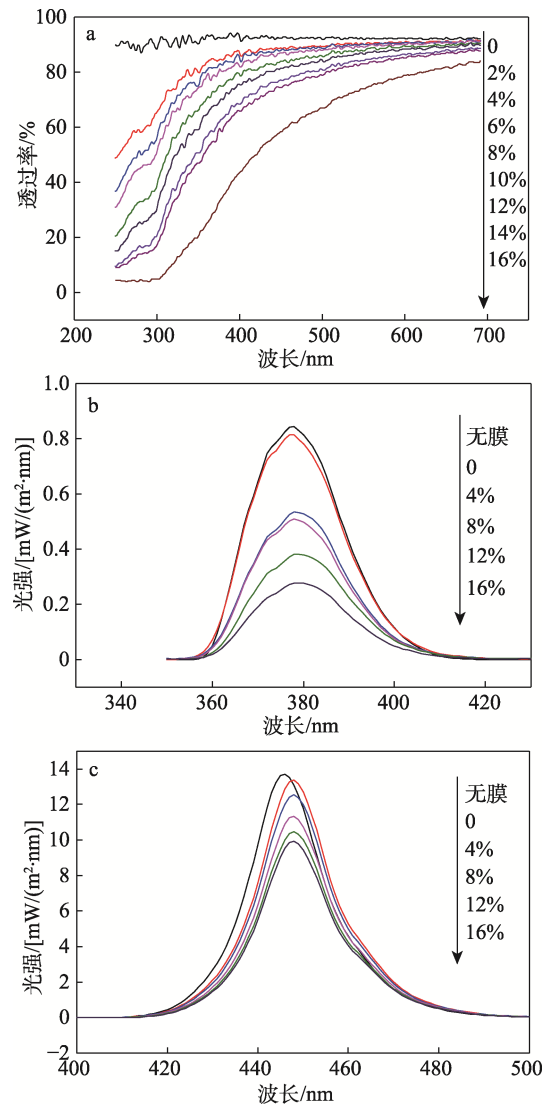


图 7 不同 66CDs 质量分数的 66CDs/PVA 膜光透过率 (a) 和阻挡 380 nm (b)、450 nm (c) 光时的发射强度
Fig. 7 Optical transmittance of 66CDs/PVA films with different mass fraction of 66CDs (a); Emission intensity of 66CDs/PVA films blocking 380 nm light (b) and 450 nm light (c)

从图 7a 可以看出, 纯 PVA 薄膜 (66CDs 质量分数为 0) 在蓝光及紫外线区域的透过率约为 90%, 随着 PVA 中 66CDs 质量分数的增加, 66CDs/PVA 膜透过率随之逐渐降低, 表明 66CDs/PVA 膜作为防蓝光膜在紫外到蓝光的区域有很强的吸收。

从图 7b、c 可以看出, 纯 PVA 薄膜对 380 和 450 nm 的光几乎没有阻挡作用, 随着 PVA 中 66CDs 质量分数的增加, 透过 66CDs/PVA 膜的光强度逐渐减小, 66CDs/PVA 膜光学阻挡作用逐渐增强, 表明 66CDs/PVA 膜在实际应用中具有阻挡紫外线和蓝光的能力。

3 结论

(1) 以 PA66 和 IP6 为前驱体, 以乙酸为溶剂, 采用溶剂热法制备 66CDs 的最佳实验条件为: PA66 用量 1.6 g、IP6 用量 1.1 g、反应温度 260 °C、反应时间 36 h。

(2) 66CDs 的荧光为非激发波长依赖型, 最佳激发波长为 360 nm, 发射峰位于 490 nm, 荧光量子产率可达 11.69%。66CDs 为球形结构, 平均粒径为 4.00 nm, 粒子间均匀分布, 其表面含有一NH₂、—COOH 和—OH 等官能团。66CDs 的荧光强度不受常见金属阳离子的影响, 抗干扰能力突出。

(3) 将 66CDs 应用于荧光墨水、荧光粉中, 利用荧光墨水印刷的图案表现出明亮的蓝色荧光, 且图案较为清晰, 荧光粉也保持了 CDs 自身优良的光学性质。

本文制备的 66CDs 在数据加密、防伪、指纹识别等方面具有应用潜力。

参考文献:

- [1] LIU Y, WEI J F, YAN X, *et al.* Barium charge transferred doped carbon dots with ultra-high quantum yield photoluminescence of 99.6% and applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(2): 861-865.
- [2] JI X L, WANG S P, LUO Y Y, *et al.* Green synthesis of weissella-derived fluorescence carbon dots for microbial staining, cell imaging and dual sensing of vitamin B12 and hexavalent chromium[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 184: 108818.
- [3] JIANG K, GAO X L, FENG X Y, *et al.* Carbon dots with dual-emissive, robust, and aggregation-induced room-temperature phosphorescence characteristics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(3): 1263-1269.
- [4] SEMENIUK M, YI Z H, POURSORKHABI V, *et al.* Future perspectives and review on organic carbon dots in electronic applications[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6224-6255.
- [5] YADAV R, VIKAS, LAHARIYA V, *et al.* A study on the photophysical properties of strong green-fluorescent N-doped carbon dots and application for pH sensing[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110411.
- [6] ZHAO Y N, JI X X, LIANG J M, *et al.* The fabrication of fluorescent sensor for Fe³⁺ detection and configurable logic gate operation based on N-doped carbon dots[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 449: 115418.
- [7] ZHU S J, SONG Y B, SHAO J R, *et al.* Non-conjugated polymer dots with crosslink-enhanced emission in the absence of fluorophore units[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 47(6): 14626-14637.
- [8] QIU H X (邱汉迅), ZHANG Z (张争), WANG Y C (王园迟), *et al.* Research progress on carbon dots phosphor applied in light-emitting diode devices[J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology (上海理工大学学报)*, 2021, 43(2): 140-147,185.
- [9] YUAN X, JULIAN S, ELENA V U, *et al.* Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots[J]. *Nano Today*, 2018, 23: 124-139.
- [10] WEI J F (魏建斐), MA G C (马国聪), LIU Y Y (刘蕴钰), *et al.* Preparation of blue fluorescent carbon dots and its application in detection and anti-counterfeiting[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2233-2239.
- [11] ZHENG J X (郑静霞), LIU X H (刘兴华), YANG Y Z (杨永珍), *et al.* Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white light-emitting diodes[J]. *New Carbon Materials (新型碳材料)*, 2018, 33(3): 276-288.
- [12] LI R L (李瑞林), ZHAO Z B (赵宗彬), LENG C Y (冷昌宇), *et al.* Preparation of carbon dots from carbonized corncobs by electrochemical oxidation and their application in Na-batteries[J]. *New Carbon Materials (新型碳材料)*, 2023, 38(2): 335-347.
- [13] FENG Q (冯琦). Application of carbon dot-based room temperature phosphorescent materials in anti-counterfeiting, information encryption, fingerprint detection and *in vivo* imaging[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春工业大学), 2021.
- [14] ZHANG Q M (张清梅), ZHANG L P (张路鹏), ZHENG K W (郑开文), *et al.* Green synthesis of high-stability black rice carbon dots for application in cell imaging[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2023, 39(4): 735-745.
- [15] CHEN A Y (陈安懿). High-efficiency electrochemiluminescent nitrogen-doped carbon dots: Synthesis and bioanalytical applications[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2020.
- [16] HAN S (韩爽). Preparation and electrocatalytic methanol oxidation property of carbon dot/polyoxometalate/platinum ternary composite materials[D]. Dalian: Liaoning Normal University (辽宁师范大学), 2021.
- [17] GEORGINA C L, JOEL R, EDITH M R, *et al.* Hydrothermal liquefaction processes for plastics recycling: A review[J]. *Cleaner Chemical Engineering*, 2023, 5: 1000094.
- [18] XU Q, LIU Y, GAO C, *et al.* Synthesis, mechanistic investigation, and application of photoluminescent sulfur and nitrogen co-doped carbon dots[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(38): 9885-9893.
- [19] CHEN J, WEI J S, ZHANG P, *et al.* Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: Coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18429-18433.
- [20] BOTTINI M, BALASUBRAMANIAN C, DAWSON M I, *et al.* Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(2): 831-836.