

脉冲激光制备发光碳纳米颗粒

胡胜亮¹, 白培康¹, 曹士锐¹, 孙景²

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要 利用毫秒脉冲激光辐照石墨悬浮液制备了超细碳纳米颗粒, 经过有机聚合物 PEG 2000N 的表面修饰, 碳纳米颗粒发出了较强的可见光, 并具有双光子激发的特征. 利用硫酸奎宁作参比, 测得碳纳米颗粒的荧光量子产率为 6.3%. 石墨颗粒通过吸收激光能量快速升温并升华, 形成了大量的碳蒸气; 在周围液体介质的冷却下, 通过凝聚形成了碳纳米颗粒. 由于尺寸量子限制效应, 经过有机聚合物修饰后, 碳纳米颗粒表面产生了能量势阱, 导致了碳纳米颗粒的可见光发射. 发光的碳纳米颗粒具有无毒、化学惰性和良好的生物相容性, 在生物医药领域具有重要的应用价值.

关键词 碳纳米颗粒; 发光; 脉冲激光

中图分类号 O613.71; O631; TQ127.1 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)08-1497-04

发光纳米颗粒在光电子器件、生物标记以及生物医药领域具有重要的应用价值, 已经成为研究热点^[1~3]. 半导体量子点如 CdS, CdSe, CdTe 等虽然具有尺寸可控、发射波长的范围较窄并具有较高的发光量子产率, 但是由于其水溶性差、化学不稳定性以及毒性等缺点, 其应用受到了很大的限制, 特别是在生物医药领域^[4~6]. 实验结果证明, 尽管毒性的半导体量子点用多种有机聚合物修饰和包覆, 但还是无法阻止细胞的大量死亡^[5]. 因此一直以来人们都在寻求一种无毒并具有类似半导体发光性质的量子点, 比如硅纳米晶和碳纳米晶等, 可望成为理想的替代材料^[7~9].

碳虽然具有良好的生物相容性、化学惰性和无毒等优点, 但是体材料石墨(导体)和金刚石(带隙 5.5 eV)都不能发出可见光, 因此人们最早使碳材料发光是在金刚石内掺杂 B 和 N 等杂质元素, 产生点缺陷^[10,11]. 然而, 在细小的金刚石上掺杂大量杂质元素尚存在困难, 极大限制了碳材料在生物技术上的应用, 因此急需开发其它方法制备发光的碳纳米颗粒^[11]. Sun 等^[9]报道了用激光轰击氩气和水蒸气中的石墨靶获得细小的碳颗粒, 然后再经过有机聚合物表面钝化, 碳纳米颗粒发出了较强的可见光, 并用于生物标记. Zhou 等^[12]以碳纳米管为原料用电化学方法也获得了仅有 3 nm 左右的蓝光发射的碳纳米颗粒, 但重金属电解液的存在阻碍了其进一步在生物领域的应用. Liu 等^[13]报道了酸煮蜡烛灰获得了 1 nm 左右的发光碳纳米颗粒, 但是这种方法获得的碳纳米颗粒荧光量子产率仅约为 1%.

本文报道一种制备超强可见光发射的碳纳米颗粒的新方法, 即用激光辐照碳悬浮液制备超细碳纳米颗粒, 然后用有机聚合物对其进行表面修饰. 该方法不仅制备碳纳米颗粒的工艺简单而且提高了产率, 适合于工业化生产. 另外, 实验中所获得的碳纳米颗粒还具有双光子激发的特征, 在生物检测上将具有重要应用价值.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉平均粒径 2 μm , 纯度 99.9% 以上; PEG 2000 分析纯.

Nd: YAG 固体激光器, 波长为 1064 nm, 频率 20 Hz, 脉宽 0.4 ms, 功率密度为 $8 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$. FEI Tecnai G² F20 场发射透射电镜; Hitachi F4500 分光光度计.

收稿日期: 2008-10-13.

基金项目: 山西省青年科技研究基金(批准号: 2009021027)、中北大学青年科技基金、人才引进启动基金(批准号: 20080302)和天津市自然科学基金重点项目(批准号: 06YFJZJC 01200)资助.

联系人简介: 胡胜亮, 男, 博士, 讲师, 主要从事新型炭材料的研究. E-mail: hsliang@yeah.net

1.2 实验过程

用超声波将石墨粉分散到去离子水中, 获得石墨悬浮液, 然后将激光光束聚集在液面下 3 mm 处, 辐照过程中同时用超声波分散, 加速碳颗粒的运动, 连续照射 3 h, 然后将样品干燥, 用高氯酸对其进行酸煮氧化 0.5 h, 将酸煮后的样品与 PEG 2000 进行混合, 放入真空干燥箱中加热到 120 °C, 保温 72 h. 高速离心去除较大的碳颗粒, 获得所需样品.

2 结果与讨论

2.1 TEM 观察

图 1 为离心后所得样品的透射电镜照片. 由图 1 可以看出, 样品中存在大量的碳纳米颗粒, 并且具有很好的分散性. 通过分析大量的电镜照片, 对碳纳米颗粒大小进行统计发现, 碳纳米颗粒的粒径仅有几纳米, 最大尺寸分布在 3.2 nm 左右(如图 2 所示).

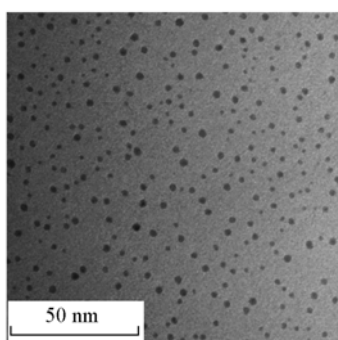


Fig. 1 TEM image of the obtained sample

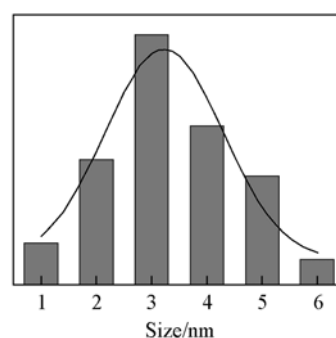


Fig. 2 Distribution of carbon nanoparticles

碳纳米颗粒形成机制: 当高能激光光束照射在水中的石墨颗粒上时, 石墨颗粒会吸收激光能量使其温度快速升高, 达到 4000 K 以上. 由于石墨的升华温度(约 3900 K) 低于熔化温度, 所以石墨颗粒会通过升华形成大量的气态碳, 形成一个高温高密度的气态羽区. 当一个激光脉冲过后, 在液体介质的冷却下, 气态碳通过凝聚形成细小的碳纳米颗粒^[14-16].

2.2 碳纳米颗粒的发光特性

图 3 为样品的光致发光谱, 4 条谱线对应不同的激发波长. 由图 3 可看出, 随着激发波长的增加, 发光谱也随之红移, 发光强度是先增加后降低, 最佳激发波长为 430 nm. 对于荧光化合物, 分子结构决定了其能级结构, 即使用不同的紫外光激发能够使电子跃迁到不同激发态, 但是电子从激发态回到基态而发光的途径是单一的, 所以一般得到的是相同的荧光发射光谱. 而由图 3 可见, 激发波长决定了碳纳米颗粒的发光, 这说明修饰的碳纳米颗粒可能存在多个发光中心. 需要指出的是在相同的激发波长下, 未修饰的碳纳米颗粒并不发光, 并且有机聚合物 PEG 2000 也不发光. 经过 PEG 修饰后形成的碳纳米颗粒/有机分子界面导致了新的能级形成, 从而促使了可见光的发射. 由于在颗粒的表面可能存在各种缺陷以及有机分子对碳纳米颗粒的结合方式不同均有可能影响能级结构, 所以可能导致多个发光中心的产生, 即当每个发光中心数量以及受激所需能量不同, 最终会影响发射荧光的波长和强度. 修饰的碳纳米颗粒发光示意图见 Scheme 1.

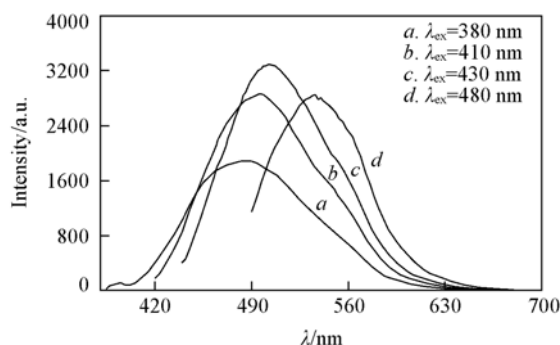
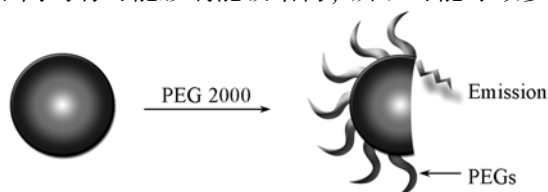


Fig. 3 Photoluminescence spectra of the obtained sample

存在于各种缺陷以及有机分子对碳纳米颗粒的结合方式不同均有可能影响能级结构, 所以可能导致多个发光中心的产生, 即当每个发光中心数量以及受激所需能量不同, 最终会影响发射荧光的波长和强度. 修饰的碳纳米颗粒发光示意图见 Scheme 1.

酸煮激光处理样品会起到两个作用: (1) 有利于碳纳米颗粒的分散; (2) 可能会在碳颗粒表面引进 OH、COOH 或其它氧化基团, 使表面带负电性



Scheme 1 Luminescence from carbon nanoparticle

和亲水性, 所以有利于聚合物的修饰, 使 PEG2000 以物理吸附或共价键的形式与颗粒进行结合. 这种方法已经广泛用于碳纳米管的表面修饰和功能化^[17~19].

通过化学修饰获得的发光碳纳米颗粒还具有双光子激发的特征, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 用 860 nm 的波长激发与 430 nm 波长激发获得相同的可见光发射, 即实现了上转化荧光发射. 上转化荧光发射的原因可以通过 Scheme 2 进行说明. 当一个短波长光子(430 nm)激发修饰的碳纳米颗粒时, 电子从基态跃迁到激发态, 然后电子经过弛豫和一个可见光光子的发射, 最后又回到基态的过程即为单光子激发的荧光发射; 但是修饰的碳纳米颗粒还可以借助一个虚态能级同步吸收两个具有长波长的光子(860 nm)跃迁到同样或更高的激发态, 最终激发态的电子也会像单光子激发到激发态的电子一样通过弛豫和一个可见光光子的发射回到基态, 即为双光子激发的荧光发射. 通常, 双光子激发的特征是由材料本身性质决定的, 即这种材料必须能够促使虚态形成, 并能保持一段时间足以保证两个光子的协同作用发生, 联合它们的能量激发出一个电子. 一些半导体量子点也具有双光子激发的特征, 并得到了较深入的研究^[20,21]. 与短波长的紫外光相比, 长波长的红外光对生物细胞损害极低, 所以双光子激发的特性在生物技术上具有重要意义^[22].

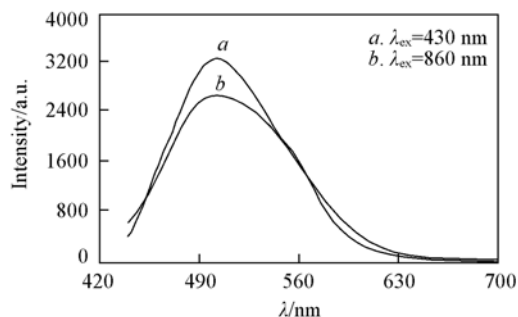
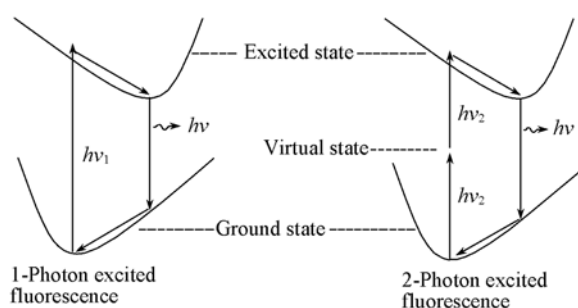


Fig. 4 Two-photon luminescence characteristic of carbon nanoparticles



Scheme 2 Representations of 1-photon and 2-photon excited fluorescence

2.3 荧光量子产率

测定荧光量子效率的方法是由 Williams 等^[23]提供的对比方法. 即标准样品和待测样品在相同的吸收条件下(被认为吸收了相同的光子数量), 用相同的激发波长激发然后获得两种样品的荧光光谱强度的积分面积比. 标准样品的荧光量子效率是已知的, 所以很容易计算出待测样品的荧光量子效率. 一般计算荧光量子产率的公式由下式给出^[13,24]:

$$Q_x = Q_{st} [(I_x \times A_{st}) / (I_{st} \times A_x)] (\eta_x^2 / \eta_{st}^2)$$

式中, Q_x 和 Q_{st} 分别为待测样品和标准样品的荧光量子产率; I_x 和 I_{st} 分别为待测样品和标准样品的积分强度; A_x 和 A_{st} 分别为待测样品和标准样品的光学密度(吸收强度); η_x 和 η_{st} 分别为待测样品和标准样品的折射率.

实验中利用溶解在 0.1 mol/L 硫酸溶液中的硫酸奎宁作为标准样品, 其荧光量子产率为 0.54^[9,12,13]. 碳纳米颗粒的荧光量子产率计算结果列于表 1. 计算结果表明, 碳纳米颗粒的量子产率为 6.3%, 与 Sun 等^[9]计算的结果相当.

Table 1 Quantum yield measurements of the carbon nanoparticles

Sample	Integrated emission intensity (I)	Optical density at 430 nm (A)	Refractive index of solvent (η)	Quantum yield at 430 nm (Q)
Quinine sulfate	107.41	0.062	1.33	0.54 (known)
Carbon nanoparticle	13.37	0.069	1.36	0.063 (calculated)

综上所述, 通过激光辐照石墨悬浮液制备出了超细的碳纳米颗粒, 通过有机聚合物 PEG 2000 对碳纳米颗粒表面修饰获得了较强的可见光发射. 制备的碳纳米颗粒的荧光量子产率为 6.3%, 与文献报道的结果相符. 发光的碳纳米颗粒具有双光子激发的特征, 在生物检测上具有重要应用价值.

参 考 文 献

[1] Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., et al.. Science[J], 2000, 290: 314—317

- [2] Derfus A. M. , Chan W. C. W. , Bhatia S. N. . Nano Lett. [J], 2004, **4**(1): 11—18
- [3] Ding Z. , Quinn B. M. , Haram S. K. , *et al.* . Science[J], 2002, **296**: 1293—1297
- [4] Bharali D. J. , Lucey D. W. , Jayakumar H. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 11364—11371
- [5] Gao X. , Cui Y. , Levenson R. M. , *et al.* . Nat. Biotech. [J], 2004, **22**(8): 969—976
- [6] Kirchner C. , Liedl T. , Kudera S. , *et al.* . Nano Lett. [J], 2005, **5**(2): 331—338
- [7] Li Z. F. , Ruckenstein E. . Nano Lett. [J], 2004, **4**(8): 1463—1467
- [8] English D. S. , Pell L. E. , Yu Z. , *et al.* . Nano Lett. [J], 2002, **2**(7): 681—685
- [9] Sun Y. P. , Zhou B. , Lin Y. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 7756—7757
- [10] Yu S. J. , Kang M. W. , Chang H. C. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 17604—17605
- [11] Fu C. C. , Lee H. Y. , Chen K. , *et al.* . P. Acad. Sci. U. S. A. [J], 2007, **104**: 727—732
- [12] Zhou J. , Booker C. , Li R. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 744—745
- [13] Liu H. , Ye T. , Mao C. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**: 6473—6475
- [14] Sun J. , Hu S. L. , Du X. W. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2006, **89**: 183115-1—183115-3
- [15] SUN Jing(孙景), HU Sheng-Liang(胡胜亮), DU Xi-Wen(杜希文), *et al.* . Acta Phys-Chem. Sin. (物理化学学报) [J], 2007, **23**(7): 1105—1108
- [16] SUN Jing(孙景), HU Sheng-Liang(胡胜亮), DU Xi-Wen(杜希文). New Carbon Materials(新型炭材料) [J], 2008, **23**(1): 86—94
- [17] Chen J. , Hamon M. A. , Hu H. , *et al.* . Science[J], 1998, **282**: 95—98
- [18] QIU Jun(邱军), WANG Guo-Jian(王国建), QU Ze-Hua(屈泽华), *et al.* . New Carbon Materials(新型炭材料) [J], 2006, **21**(3): 269—272
- [19] Sun Y. P. , Fu K. , Lin Y. , *et al.* . Acc. Chem. Res. [J], 2002, **35**: 1096—1104
- [20] Larson D. R. , Zipfel W. R. , Williams R. M. , *et al.* . Science[J], 2003, **300**: 1434—1436
- [21] Pu S. C. , Yang M. J. , Hsu C. C. , *et al.* . Small[J], 2006, **2**(11): 1308—1313
- [22] Helmchen F. , Denk W. . Nat. Methods[J], 2005, **2**(12): 932—940
- [23] Williams A. T. R. , Winfield S. A. , Miller J. N. . Analyst[J], 1983, **108**: 1067—1072
- [24] Xu X. , Ray R. , Gu Y. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 12736—12737

Preparation of Fluorescent Carbon Nanoparticles by Pulsed Laser

HU Sheng-Liang^{1*}, BAI Pei-Kang¹, CAO Shi-Rui¹, SUN Jing²

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Ultrafine carbon nanoparticles were prepared by irradiating graphite suspension employing millisecond pulsed laser. Carbon nanoparticles emitted strong visible light after surface modification using PEG 2000. The characteristic of two-photon fluorescence was detected in the experiment. Fluorescence quantum yield of carbon nanoparticles was 6.3% employing quinine sulfate in 0.1 mol/L H₂SO₄ as the standard reference sample. Graphite particles were heated up and sublimed by laser energy absorption; therefore, a large amount of carbon vapors were produced. After pulse duration, the carbon vapors cooled quickly under the liquid medium and formed carbon nanoparticles by condensation. Surface energy traps were created on the carbon nanoparticles after surface modification and resulted in the visible light emission due to the quantum confinement effects. Fluorescent carbon nanoparticles show high potential on the application of biology labeling and life science due to many advantages such as low cytotoxicity, biocompatibility, and chemically inert.

Keywords Carbon nanoparticle; Fluorescence; Pulsed laser

(Ed. : D, Z)