

PA6 基碳点的水热法制备及其在 pH 检测和荧光防伪中的应用

杨佳怡¹, 马超慧¹, 靳高岭³, 董振峰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 100029; 3. 中国化学纤维工业协会, 北京 100020)

摘要: 为探究聚己内酰胺 (PA6) 废弃物回收利用新技术, 以 PA6 和均苯四甲酸为原料, 采用水热法制备了氮掺杂 PA6 基碳点 (6CDs), 并对其制备条件进行了优化。采用荧光光谱仪、TEM、XPS、FTIR 对 6CDs 进行了表征, 探究了以 6CDs 为荧光探针的 pH 检测及荧光防伪应用。结果表明, 6CDs 制备的较优条件为 PA6 3.0 g、均苯四甲酸 0.3 g、去离子水 20 mL、反应温度 260 °C、反应时间 18 h。在较优条件下制备的 6CDs 为球形, 平均粒径为 2.6 nm, 表面含有一NH₂、—OH 及—COOH。6CDs 在 365 nm 紫外灯照射下发射出明亮的蓝色荧光, 其荧光具有激发波长依赖性, 最佳激发光波长为 330 nm, 最佳发射光波长为 450 nm, 荧光量子产率为 25.3%。6CDs 对常见离子几乎不响应, 体系的抗离子干扰能力强, 光学性能稳定。并且 6CDs 的荧光强度随着 pH 的增大而增大, 在 pH=1.3~4.0 和 pH=4.0~11.9 范围内荧光强度与 pH 呈线性相关, 决定系数分别为 0.9986 和 0.9985, 线性相关程度较高, 可用于 pH=1.3~11.9 的检测。6CDs 还可应用于荧光防伪。

关键词: 聚己内酰胺; 荧光; 碳点; 水热法; pH 检测; 功能材料

中图分类号: TB383.1; X705; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 11-2449-07

Hydrothermal synthesis of PA6-based carbon dots and its application in pH measurement and fluorescence anti-counterfeiting

YANG Jiayi¹, MA Chaohui¹, JIN Gaoling³, DONG Zhenfeng¹, 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 R & D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nano Faber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 3. China Chemical Fibers Association, Beijing 100020, China)

Abstract: In order to explore new recycling technology for polycaprolactam (PA6) waste, nitrogen doped PA6-based carbon dots (6CDs) was synthesized from hydrothermal reaction between PA6 and pyromellitic acid, with the preparation conditions optimized. 6CDs obtained were characterized by fluorescence spectrometer, TEM, XPS and FTIR, and used as fluorescent probe for pH measurement and fluorescence anti-counterfeiting. The results showed that 6CDs, prepared under the optimal conditions of PA6 3.0 g, pyromellitic acid 0.3 g, deionized water 20 mL, reaction temperature 260 °C, and reaction time 18 h, were spherical with an average particle size of 2.6 nm, with the surface containing —NH₂, —OH and —COOH. 6CDs could emit bright blue fluorescence, which was excitation wavelength dependent, under 365 nm UV light irradiation, with the best excitation wavelength of 330 nm, the best emission wavelength of 450 nm, and the fluorescence quantum yield of 25.3%. 6CDs was almost not responsive to common ions, with the system showing strong resistance to ion interference and stable optical properties. The fluorescence intensity of 6CDs increased with the increase of pH, with the fluorescence intensity linearly correlated with pH at the range of pH=1.3~4.0 and pH=4.0~11.9. The determination coefficient was 0.9986 and 0.9985,

收稿日期: 2024-06-26; 定用日期: 2024-11-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240510

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目 (2222054); 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.

respectively, indicating high degree of linear correlation, so 6CDs could be used for the detection of pH = 1.3~11.9. In addition, 6CDs could be applied for fluorescence anti-counterfeiting.

Key words: polycaprolactam; fluorescence; carbon dots; hydrothermal method; pH detection; functional materials

碳点 (CDs) 是一种零维荧光碳纳米材料, 具有光致发光的特性, 同时具有成本低、水溶性高、细胞毒性低和生物相容性好、抗光漂白、荧光发射可调、易于功能化^[1-3]、原料来源广泛、易于大规模合成等诸多优点, 已在能源、医药、环境等领域得到了广泛的研究和应用^[4]。

荧光探针已成为 pH 检测的重要方法, 但现有的荧光探针存在合成繁琐、响应范围不合适、发射波长不够长等诸多局限性^[5]。尼龙具有良好的加工性和较高的冲击和机械强度, 已广泛应用于纺织纤维、工程产品和汽车零部件的制造中^[6-7]。随着环保意识的增强和填埋容量的减少, 尼龙的再利用变得越来越重要^[8]。聚己内酰胺 (PA6) 作为重要的工程塑料和化学纤维, 每年产生大量废弃物, 给环境带来了巨大压力, 有必要对其进行循环利用。化学回收有助于实现 PA6 废弃物的高附加值回收利用。但中间体中 C 元素的再利用率有待进一步提高。将 PA6 转化为高附加值的碳材料将是一种很有前景的变废为宝的方式。近年来, CDs 的发展取得了较大的进步。N 原子与 C 原子大小相近, 常用于 CDs 的掺杂, N 掺杂 CDs 通常具有较高的荧光量子产率 (QY) 和荧光强度。PA6 废弃物中既含有 C 元素还含有大量的 N 元素, 可作为 CDs 的前驱体, 探究以 PA6 为前驱制备 CDs 对实现 PA6 废弃物高附加值回收利用具有重要的实际意义。荧光油墨已成为一种理想的编码技术, 可增强商品的防伪印刷。然而, 荧光油墨存在耐久性差、效率低和成本高等诸多局限^[9]。因此, 需对其性能进行改善。

本文拟以工业级 PA6 和均苯四甲酸为前驱体, 采用一步水热法来制备 PA6 基碳点 (记为 6CDs), 对其结构和性能进行表征, 将其作为荧光探针用于溶液 pH 的检测, 探究其用于荧光防伪的潜力, 旨在为实现 PA6 废弃物的高附加值回收利用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA6, 工业级, 华峰集团有限公司; 均苯四甲酸、六水合三氯化铁、六水合硫酸镍、氯化锌、氯化钙、无水碳酸钠, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水硫酸钙, 分析纯, 上海沪试实验室器材股份有限公司; 氯化钾、无水硫酸镁、五

水合硫酸铜、二水合乙酸锌、五水合硫代硫酸钠, 分析纯, 北京市通广精细化工公司; 无水氯化锂, 分析纯, 天津市卓越化工有限公司; 二水合氯化钡、氯化钠, 分析纯, 北京化工厂; 氯化镉、硫酸亚铁, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司; 氯化铬, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

FS5 型荧光光谱仪, 英国 Edinburgh Instruments 公司; Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Nicolet 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; pH-10/100 型笔式酸度计, 邦西仪器科技有限公司; Desk Jet2132 型 HP 打印机 (中国惠普有限公司); WFH-203C 型紫外分析仪, 上海仪昕科学仪器有限公司。

1.2 6CDs 的制备

将 3.0 g PA6、0.3 g 均苯四甲酸、20 mL 去离子水转移到 50 mL 水热反应釜中, 再将水热反应釜置于鼓风干燥箱, 在 260 °C 下反应 18 h, 水热反应釜自然冷却至室温, 得到淡黄色的碳点水溶液 (6CDs 原液), 最后经抽滤、冷冻干燥 (-50 °C, 7 d) 后得到黄色块状 6CDs 固体。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

光学性能测试: 利用荧光光谱仪对 6CDs 的光学性能进行测试。荧光激发与发射光谱测试: 将较优条件制备的 6CDs 配成质量浓度为 1 μg/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)。UV-Vis 吸收光谱测试: 将 6CDs 原液稀释 100 倍, 配成 6CDs 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。水溶液状态下的荧光量子产率测试: 将 6CDs 原液用去离子水稀释 100 倍, 配成 6CDs 溶液, 利用 FS5 的积分球附件测得 6CDs 的荧光量子产率, 荧光光谱仪的激发光狭缝宽度为 8.9 nm, 发射光狭缝宽度为 0.89 nm。TEM 测试: 使用 TEM 表征 6CDs 的微观结构和粒径, 使用 Nano Measurer 软件绘制 6CDs 的粒径分布图。FTIR 测试: 波数 4000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次。XPS 测试: 通过 XPS 对 6CDs 的结构进行分析, 以获取其表面化学性质、元素组成及含量、化学键信息,

靶材为 Al K α , 发射电压和电流分别为 10 kV 和 5 mA。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 6CDs 对常见离子的荧光稳定性

配制 1 mmol/L 的不同待测盐溶液 [Fe³⁺、Ca²⁺、K⁺、Li⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Ba²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺、Zr⁴⁺、Fe²⁺、Na⁺、Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、S₂O₃²⁻、SO₄²⁻、Ac⁻ (乙酸根) 等] 备用, 测定 6CDs 对常见离子的响应情况, 测试 6CDs 的光学稳定性。在比色皿中加入 20 μ L 经过抽滤的 6CDs 原液, 加入 2 mL 去离子水稀释 100 倍后, 测试其荧光发射光谱, 记录其荧光强度; 在此比色皿中继续加入 20 μ L 的一种上述盐溶液, 混合均匀后测试其荧光发射光谱, 并记录其荧光强度, 分析两次记录的荧光强度的比值百分数 (I_t), 以测试 6CDs 是否对某一离子具有选择性。具体参数为激发光波长为 330 nm、发射光波长为 450 nm、激发光狭缝宽度为 2 nm、发射光狭缝宽度为 2 nm。

1.3.2.2 以 6CDs 为荧光探针的 pH 检测

每次用移液枪抽取 200 μ L 经过抽滤的质量浓度为 10 μ g/mL 的 6CDs 原液, 加入 19.8 g 去离子水后将 6CDs 原液稀释 100 倍, 尽量保证溶液体积不发生较大变化, 添加不同量的浓硫酸和 1 mol/L NaOH 配制不同 pH 的 6CDs 溶液备用, 然后在比色皿中加入 2 mL 待测液, 测试其荧光发射光谱, 并对不同 pH 下 6CDs 溶液荧光强度的变化进行分析。具体参数为激发光波长为 330 nm、发射光波长为 450 nm、激发光狭缝宽度为 2 nm、发射光狭缝宽度为 2 nm。

1.4 6CDs 在荧光防伪中的应用

为了制备 6CDs 荧光墨水, 将 6CDs 固体超声分散在去离子水中配制成质量浓度为 40 g/L 的水溶液, 超声处理 30 min 后形成混合均匀的荧光墨水。用一次性针头注射器将荧光墨水注入到空的打印机墨盒中, 在无荧光背景的 B5 纸上打印图案。

2 结果与讨论

2.1 6CDs 制备条件的优化

固定均苯四甲酸 0.3 g, 在 260 $^{\circ}$ C 下反应 18 h, 考察了 PA6 用量 (1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g) 对 6CDs 荧光性能的影响, 其在 330 nm 激发波长下的荧光发射光谱见图 1a。

从图 1a 可见, PA6 用量能够影响 6CDs 的荧光强度, 当 PA6 用量从 1.0 g 增至 3.0 g 时, 6CDs 的荧光强度逐渐增大, 这是因为, 更多的 N 原子掺杂改变了 6CDs 的碳核结构和表面状态, 6CDs 的结构更加完整; 当 PA6 用量增至 3.5 g 时, 6CDs 的荧光强度呈下降趋势, 这是因为, 过多的 N 原子掺杂破

坏了 6CDs 的碳核结构。

固定均苯四甲酸和 PA6 用量分别为 0.3、3.0 g、反应时间为 18 h, 考察反应温度 (180、200、220、240、260 $^{\circ}$ C) 对 6CDs 荧光性能的影响, 其在 330 nm 激发波长下的荧光发射光谱见图 1b。

从图 1b 可见, 反应温度能对 6CDs 的荧光强度产生影响, 当反应温度从 180 $^{\circ}$ C 提高至 260 $^{\circ}$ C 时, 6CDs 的荧光强度逐渐升高, 这是因为, 反应温度的升高使 6CDs 的炭化程度逐渐升高, 6CDs 碳核的共轭结构尺寸逐渐变大。由于 260 $^{\circ}$ C 是烘箱使用温度和反应釜使用温度的上限, 将制备 6CDs 的最优反应温度定为 260 $^{\circ}$ C。

固定均苯四甲酸、PA6 用量为 0.3、3.0 g, 反应温度为 260 $^{\circ}$ C, 考察了反应时间 (12、15、18、21、24、27 h) 对 6CDs 荧光性能的影响, 其在 330 nm 激发波长下的荧光发射光谱见图 1c。

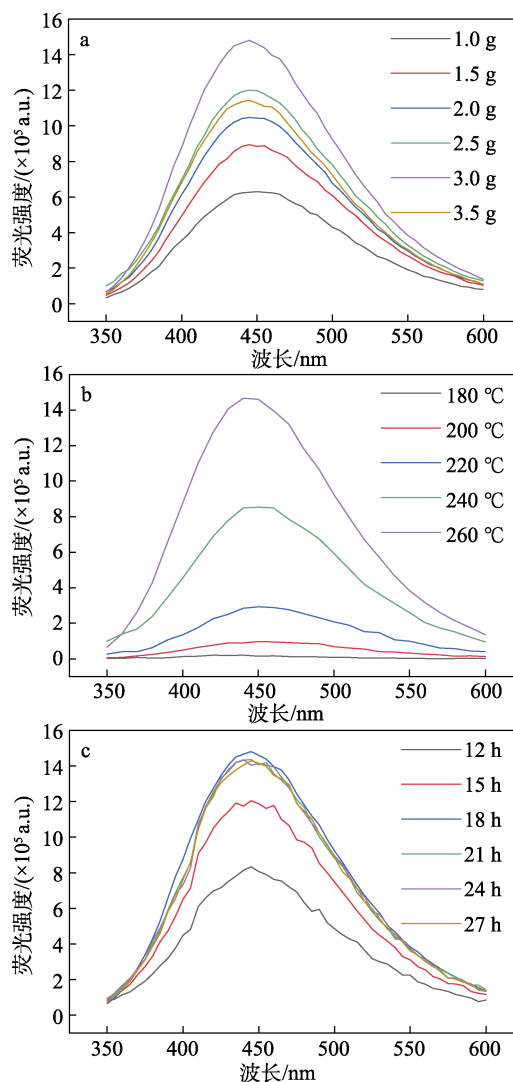


图 1 PA6 用量 (a)、反应温度 (b)、反应时间 (c) 对 6CDs 荧光强度的影响

Fig. 1 Effects of PA6 dosage (a), reaction temperature (b) and reaction time (c) on fluorescence intensity of 6CDs

从图 1c 可见, 反应时间能够影响 6CDs 的荧光强度。当反应时间从 12 h 增至 18 h 时, 6CDs 的荧光强度逐渐升高, 这是因为, 6CDs 数量增多; 当反应时间增至 21、24 和 27 h 时, 6CDs 的荧光强度下降并保持稳定, 这是因为, 6CDs 的炭化程度过高或者尺寸过大。

综上, 制备 6CDs 的较优条件为: 3.0 g PA6、0.3 g 均苯四甲酸及 20 mL 去离子水、260 °C 下反应 18 h。将此条件下制备的 6CDs 用于后续性能测试。

2.2 6CDs 的特性

2.2.1 光学性能分析

在较优条件下制备的 6CDs 原液在可见光下为棕色透明溶液, 在 365 nm 的紫外光下发出明亮的蓝色荧光。采用不同波长 (300~400 nm) 的光对 6CDs 原液进行激发, 6CDs 荧光发射光谱如图 2a 所示。

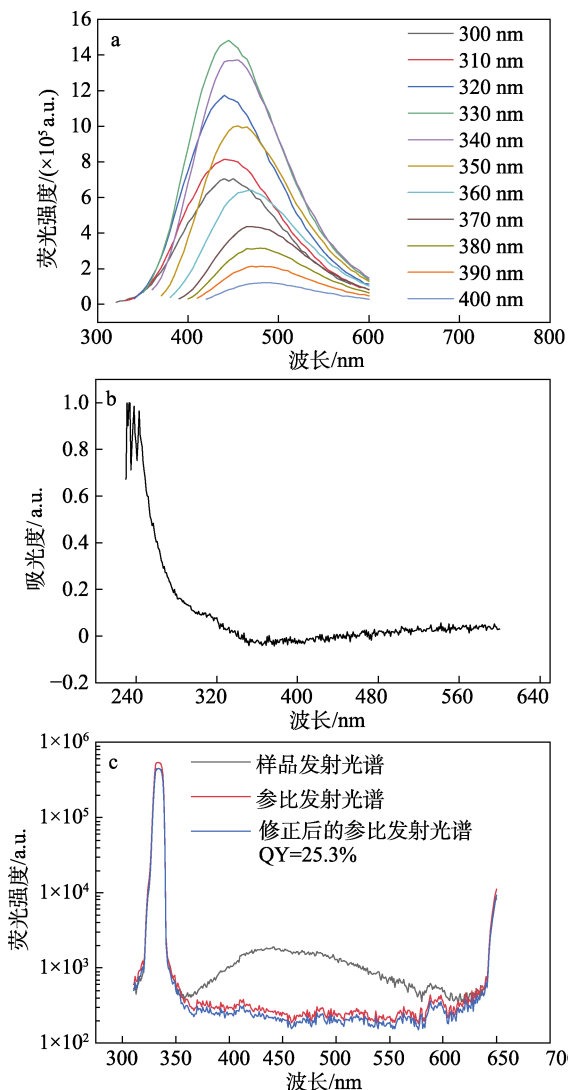


图 2 6CDs 的荧光光谱 (a)、UV-Vis 吸收光谱 (b)、荧光量子产率谱图 (c)

Fig. 2 Fluorescence spectra (a), UV-Vis absorption spectrum (b), fluorescence quantum yield spectra (c) of 6CDs

从图 2a 可见, 随着激发光波长的增加, 6CDs 的荧光发射峰明显红移, 这反映了样品中不同粒径的分布以及不同表面态的影响^[10]。其中, 在波长为 330 nm 的光激发下, 6CDs 在 450 nm 处的荧光发射强度最大, 说明 6CDs 的最佳激发波长和最佳发射波长分别为 330 和 450 nm。

图 2b 为 6CDs 的 UV-Vis 吸收光谱。

由图 2b 可见, 在 240 nm 处存在明显的吸收峰, 位于紫外区, 表明形成了石墨碳结构, 这通常是由 sp^2 碳结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 导致了吸收峰的出现。

荧光量子产率是衡量物质发射荧光能力的重要参数, 其数值越高代表物质越能有效地转换激发能为荧光发射, 6CDs 的荧光量子产率谱图如图 2c 所示。

从图 2c 可见, 6CDs 的荧光量子产率为 25.3%, 表明其具有较强的荧光发射效率。

综上所述, 6CDs 的荧光具有激发波长依赖性, 最佳激发波长为 330 nm、最佳发射波长为 450 nm、荧光量子产率为 25.3%。

2.2.2 结构特性分析

6CDs 的 FTIR 谱图如图 3 所示。

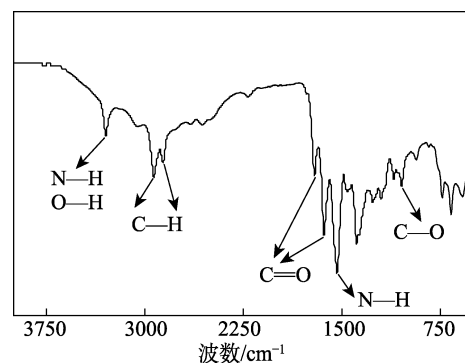


图 3 6CDs 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of 6CDs

从图 3 可见, 3300 cm^{-1} 处的宽吸收峰为 O—H 和 N—H 的伸缩振动; 2860 和 2930 cm^{-1} 处的吸收峰归属于亚甲基 C—H 的伸缩振动; 1640 和 1710 cm^{-1} 的吸收峰为 C=O 键的伸缩振动; 1540 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺键中 N—H 的面内变角振动; 1050 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动。结果表明, 6CDs 表面存在氨基、羟基和羧基官能团^[11-15]。

6CDs 的 XPS 谱图如图 4 所示。

从图 4a 可见, 6CDs 含有 C、N 和 O 3 种元素, 其结合能分别为 284.8、399.8 和 531.7 eV, 其相对含量分别为 72.5%、7.2%、20.3%。从图 4b 可见, 结合能 284.8、286.1、288.1 eV 分别对应 C—C/C=C、C—N/C—O 和 C=O^[16]。从图 4c 可见, 结合能 399.6

和 401.5 eV 分别为 C—N—C 和 N—H^[17-18]。从图 4d 可见, 结合能 533.0 和 531.2 eV 分别对应 C—O 和 C=O^[19-20]。结果表明, N 原子以氨基的形式掺杂到 6CDs 中, 6CDs 表面上存在氨基和羧基功能基团。

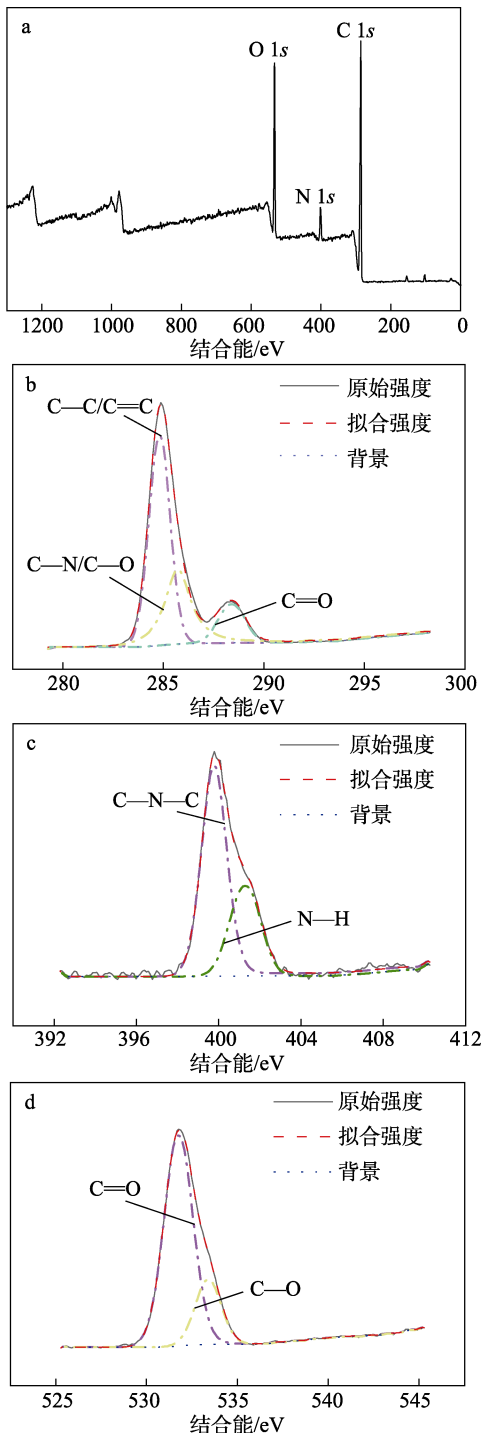


图 4 6CDs 的 XPS 全谱 (a), C 1s (b)、N 1s (c)、O 1s (d) 高分辨 XPS 谱图
 Fig. 4 XPS full spectrum (a), and high-resolution C 1s (b), N 1s (c), O 1s (d) XPS spectra of 6CDs

2.2.3 形貌分析

6CDs 的 TEM 图和粒径分布图见图 5。

从图 5a 可见, 6CDs 呈球状, 分散良好无团聚现象, 其晶格间距为 0.20 nm。从图 5b 可见, 6CDs 的粒径在 1.2~4.5 nm 之间, 平均粒径为 2.6 nm。

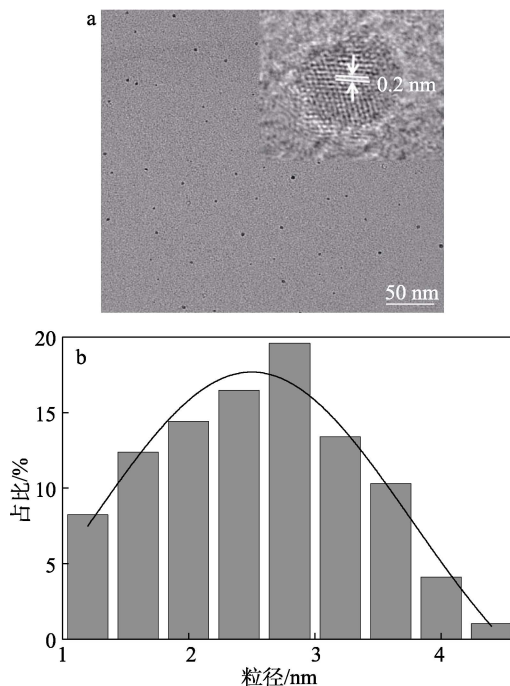


图 5 6CDs 的 TEM 图(插图为单个 6CDs 的高分辨 TEM 图) (a) 和粒径分布图 (b)

Fig. 5 TEM image (the inset is high-resolution TEM image of single 6CDs) (a) and particle size distribution diagram (b) of 6CDs

2.3 常见离子对 6CD 荧光性能的影响

6CDs 对常见离子的响应情况见图 6a。

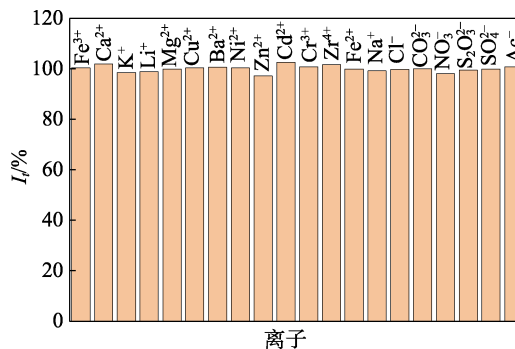


图 6 6CDs 对浓度为 10 μmol/L 离子的响应
 Fig. 6 Response of 6CDs to ions with a concentration of 10 μmol/L

从图 6 可见, 加入常见离子前后, 6CDs 溶液的荧光强度并未发生明显变化, I_t 在 100% 左右变化, 几乎保持了原溶液的荧光强度, 表明这些离子不能使 6CDs 的荧光发生变化, 离子不易对 6CDs 产生干扰, 6CDs 的光学性能较稳定, 抗盐能力较好, 不可用于离子检测, 但在荧光检测和防伪中具有良好的应用前景^[21-22]。

2.4 以 6CD 为荧光探针的 pH 检测

化学、生物、生化领域中几乎所有的过程都依赖于 pH^[23-24]，因此，对环境中的 pH 进行方便而准确的监测具有重要意义。以 6CD 为荧光探针的 pH 检测性能见图 7。

从图 7a 可知，随着 6CDs 溶液 pH 的增大，荧光强度逐渐升高。从图 7b 可知，在溶液 pH 发生变化后的 0.5 min 内，荧光强度已达稳定。从图 7c 可知，6CDs 的荧光强度在不同 pH (4.0 和 10.9) 的溶液中具有有良好的可逆性，在 pH 从 4.0 (荧光强度~8.3 × 10⁵ a.u.) 到 10.9 (荧光强度~1.3 × 10⁶ a.u.) 的 3 个循环中，由于 6CDs 的高 pH 可逆性，在 NaOH 和 HCl 溶液的反复调节下，相同 pH 下荧光强度没有明显变化。

从图 7d 可知，在 pH=1.3~4.0 和 pH=4.0~11.9 两个范围内，荧光强度与 pH 呈线性相关，决定系数 (R²) 分别为 0.9986 和 0.9985，线性相关程度较高，表明 6CDs 具有检测 pH 的潜力。因此，可用于 pH=1.3~11.9 的检测。

6CDs 作为荧光探针检测 pH 的机理如图 8 所示。

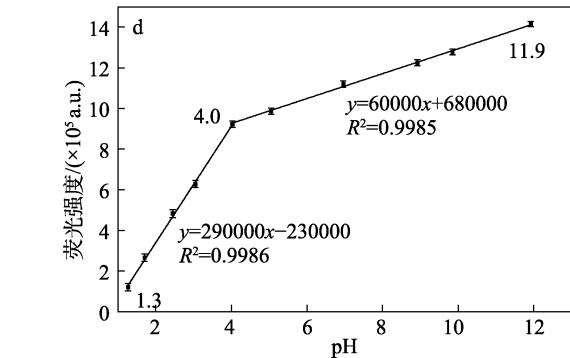
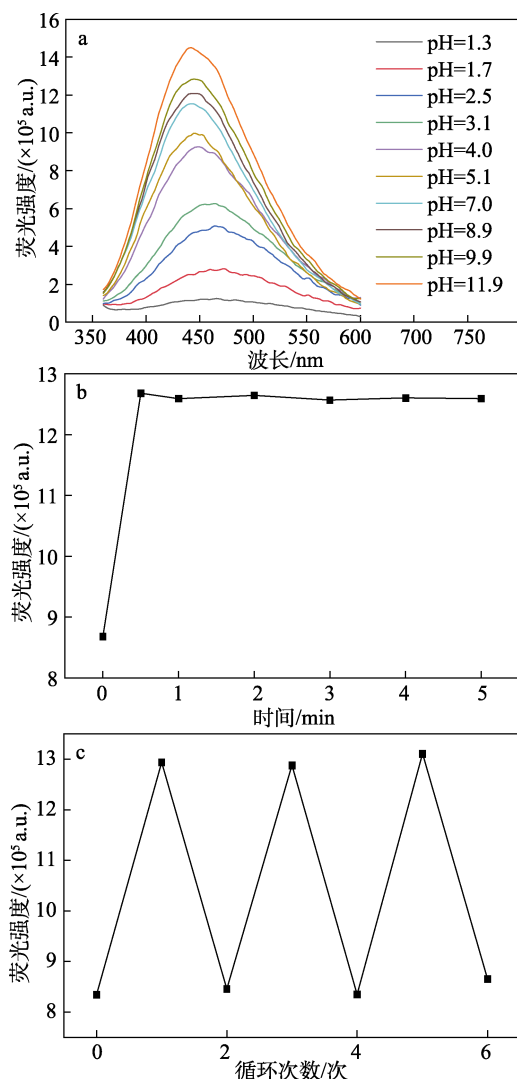


图 7 不同 pH 的 6CDs 溶液的荧光发射光谱 (a)；探针 6CDs 对 pH (9.0) 响应的动力学实验 (b)；6CDs 的荧光强度在不同 pH (4.0 及 10.9) 溶液中的可逆性 (c)；在 pH=1.3~4.0 和 pH=4.0~11.9 两个范围内荧光强度与 pH 之间的线性关系 (d)

Fig. 7 Fluorescence emission spectra of 6CDs solution with different pH (a); Kinetic experiments on the response of probe 6CDs to pH (9.0) (b); Reversibility of fluorescence intensity of 6CDs in solutions with different pH (4.0 and 10.9) (c); Linear relationship between fluorescence intensity and pH in the pH=1.3~4.0 and pH=4.0~11.9 ranges (d)

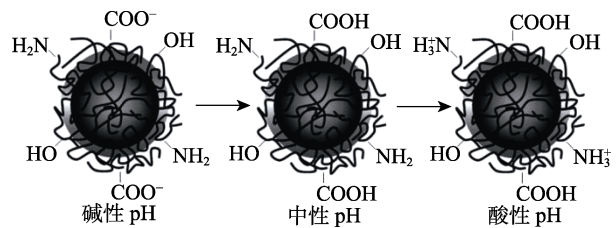


图 8 6CDs 检测 pH 的机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of mechanism of 6CDs detecting pH

从图 8 可知，当 6CDs 溶液的 pH 由碱性变为酸性时，6CDs 表面羧基和氨基的去质子化和质子化会引起 6CDs 的静电掺杂^[25]。

用自来水配制 pH=2.5 的 6CDs 溶液 (0.1 mg/L)，使用荧光光谱仪测定其在 330 nm 激发波长下的荧光强度为 4.8 × 10⁵ a.u.，根据在 pH=1.3~4.0 中荧光强度与 pH 的关系 y=290000x-230000, y=4.8 × 10⁵ a.u.，则 x=2.4，这与使用 pH 计测得的 pH=2.5 基本一致；配制 pH=8.1 的 6CDs 溶液 (0.1 mg/L)，使用荧光光谱仪测定其在 330 nm 激发波长下的荧光强度为 11.8 × 10⁵ a.u.，根据在 pH=4.0~11.9 中荧光强度与 pH 的关系 y=60000x+680000, y=1.18 × 10⁶ a.u.，则 x=8.3，这与使用 pH 计测得的 pH=8.1 基本一致，结果进一步证明，6CDs 可用于 pH 的检测。

2.5 6CDs 在荧光防伪中的应用

将 6CDs 配成质量浓度为 40 g/L 的水溶液，制成荧光墨水，将荧光墨水注入到空的喷墨打印机的墨盒中，在无荧光背景的 B5 纸上打印北京服装学

院材料设计与工程学院微信公众号二维码, 如图 9 所示。



图 9 以 6CDs 溶液为荧光墨水打印的图案在 365 nm 紫外光照射下的照片

Fig. 9 Picture of a pattern printed with 6CDs solution as fluorescence ink under 365 nm UV light

从图 9 可见, 二维码图案在日光下不可见, 而在 365 nm 紫外光的照射下显示出明亮的蓝色荧光, 手机能够快速准确扫描识别打印出的二维码图案。经过荧光墨水打印出自然光下隐蔽性好且在荧光光线下清晰可辨的图案, 可在数据加密和防伪方面有潜在的应用。

3 结论

本研究以 PA6 和均苯四甲酸为前驱体, 一步水热法制备了零维碳纳米材料 6CDs, 探究了 6CDs 在 pH 检测和荧光防伪中的应用。采用单因素法确定了 6CDs 制备的较优条件: 在 50 mL 反应釜中, PA6 用量 3.0 g、均苯四甲酸用量 0.3 g、去离子水 20 mL、反应温度 260 °C、反应时间 18 h。6CDs 的荧光具有激发波长依赖性, 最佳激发光波长为 330 nm, 最佳发射光波长为 450 nm, 荧光量子产率为 25.3%。6CDs 呈球状, 分散良好且无团聚现象, 其晶格间距为 0.20 nm, 6CDs 的粒径为 1.2~4.5 nm, 平均粒径为 2.6 nm。6CDs 表面含有氨基、羟基和羧基功能基团。离子不能使 6CDs 发生荧光猝灭, 不易对 6CDs 产生干扰, 6CDs 的光学性能较稳定, 抗盐能力较好。在溶液 pH 发生变化后的 0.5 min 内, 荧光强度达到稳定, 且 6CDs 的荧光强度在不同 pH (4.0 及 10.9) 溶液中表现出良好的可逆性。同时, 6CDs 的荧光强度随着 pH 的增加而增加, 在 pH=1.3~4.0 和 pH=4.0~11.9 两个范围内, 6CDs 的荧光强度与 pH 之间呈线性相关, R^2 分别为 0.9986 和 0.9985, 线性相关程度较高, 因此, 可用于 pH=1.3~11.9 的检测。此外, 以 6CDs 制备的荧光墨水可打印出自然光下隐蔽性好且在荧光光线下清晰可辨的图案, 表明其在荧光防伪中具有潜在的应用。

参考文献:

- [1] LI C, LIU W J, SUN X B, *et al.* Excitation dependent emission combined with different quenching manners supports carbon dots to achieve multi-mode sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 263(15): 1-9.
- [2] ATCHUDAN R J, EDISON T N, ASEER K R, *et al.* Hydrothermal conversion of magnolia liliiflora into nitrogen-doped carbon dots as an effective turn-off fluorescence sensing, multi-colour cell imaging and fluorescent ink[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 169(1): 321-328.
- [3] WANG B L, MU Y, YIN H, *et al.* Formation and origin of multicenter photoluminescence in zeolite-based carbogenic nanodots [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(22): 10650-10656.
- [4] WU J Y, CHEN T Y, GE S B, *et al.* Synthesis and applications of carbon quantum dots derived from biomass waste: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(6): 3393-3424.
- [5] YE X X, XIANG Y H, WANG Q R, *et al.* A red emissive two-photon fluorescence probe based on carbon dots for intracellular pH detection[J]. *Small*, 2019, 15(48): e1901673.
- [6] UDDIN M, WILLIAMS D, BLENCOWE A, *et al.* Recycling of selective laser sintering waste nylon powders into fused filament fabrication parts reinforced with Mg particles[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(13): 2046.
- [7] SRIMAHACHOTA T, YOKOTA H, AKIRA Y, *et al.* Recycled nylon fiber from waste fishing nets as reinforcement in polymer cement mortar for the repair of corroded RC beams[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(19): 4276.
- [8] PAN G W, ZHAO Y, XU H L, *et al.* Compression molded composites from discarded nylon 6/nylon 6,6 carpets for sustainable industries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 117(20): 212-220.
- [9] MOGHARBEL A T, HAMEED A, SAYQAL A A, *et al.* Preparation of carbon dots-embedded fluorescent carboxymethyl cellulose hydrogel for anticounterfeiting applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238(31): 124028.
- [10] ZHAO W M, BAO R, YI J H, *et al.* Enhancing the mechanical-electrical property simultaneously in pure copper composites by using carbonized polymer dots[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(22): 12753-12763.
- [11] KIM S, LEE N, LEE J, *et al.* Pyrolysis for nylon 6 monomer recovery from teabag waste[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(11): 2695.
- [12] ZHAO W M, BAO R, YI J H, *et al.* Improving mechanical and thermal property of pure copper matrix simultaneously by carbonized polymer dots (CPD) cluster reinforcement[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 805(23): 140573.
- [13] GENG R, CHANG R, ZOU Q L, *et al.* Biomimetic nanozymes based on coassembly of amino acid and hemin for catalytic oxidation and sensing of biomolecules[J]. *Small*, 2021, 17(19): e2008114.
- [14] BAI J H, WANG R, JU M X, *et al.* Facile preparation and high performance of wearable strain sensors based on ionically cross-linked composite hydrogels[J]. *Science China Materials*, 2020, 64(4): 942-952.
- [15] GE L, YIN J J, YAN D W, *et al.* Construction of nanocrystalline cellulose-based composite fiber films with excellent porosity performances via an electrospinning strategy[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(7): 4958-4967.
- [16] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(18): 5450-5453.
- [17] MENG W X, WANG B Y, AI L, *et al.* Engineering white light-emitting diodes with high color rendering index from biomass carbonized polymer dots[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598(15): 274-282.

(下转第 2492 页)