雪莲果皮衍生多模式碳量子点的制备及其防伪应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.05.009

朱锋利 杨 玲 杨 沛 王亚虎 谭海湖

湖南工业大学 包装与材料工程学院 湖南 株洲 412007 摘 要:以生物质废弃物雪莲果皮为碳源,乙二胺为氮源,采用一步水热法制备蓝色荧光氮掺杂碳量子点(N-CQDs),并探索其在防伪中的应用。实验结果表明:N-CQDs为球形形貌,平均粒径约为1.88 nm;N-CQDs具有类石墨烯结构,表面富含氨基、羧基等官能团;N-CQDs的荧光对Fe³⁺及pH值具有响应性。以PAA为基质,将N-CQDs制备成丝网油墨,印制的图案在自然光下隐形,在紫外光下显示出蓝色荧光图案,移除紫外光后,呈现绿色磷光图案。此外,在图案上喷涂Fe³⁺溶液或碱液,其荧光被明显淬灭。基于响应性荧光碳量子点的防伪图案可实现静态、动态两种模式的信息存储,信息安全性与防伪等级更高。 关键词:雪莲果皮;碳量子点;荧光防伪;磷光;荧光淬灭中图分类号:TQ422 文献标志码:A 文章编号:1674-7100(2022)05-0057-09 引文格式:朱锋利,杨 玲,杨 沛,等.雪莲果皮衍生多模式碳量子点的制备及其防伪应用[J].包装学报,2022,14(5):57-65.

1 研究背景

假冒产品在各行各业普遍存在,在食品、服装、 医药和电子等领域更为常见^[1-3]。因此,开发性能可 靠且防伪力度高的防伪技术迫在眉睫。在众多防伪技 术中,荧光防伪技术因其易识别、印刷速度快、设计 多样性和适用多种对象等优点而受到广泛关注^[4-5]。

传统的荧光材料如半导体量子点^[6]、有机染料^[7] 和稀土掺杂上转换荧光纳米颗粒^[8]等存在毒性大、 光稳定性较差以及生产成本高等问题。碳点(carbon dots, CDs)^[9]是新型荧光材料,是尺寸小于10 nm 的零维碳基材料,其制备原料来源广泛,具有良好 的生物相容性、光稳定性、水溶性,易于功能化, 光学性能可调谐等优点,且能实现动态荧光防伪。S. Kalytchuk 等^[10] 以柠檬酸和乙二胺(ethylenediamine, EDA)为原料,采用水热法制备 CDs,研究结果表明, 在反应温度分别为 200,220 ℃下获得的 CDs 具有相 同发射波长,但具有不同荧光寿命,利用 CDs 荧光 油墨可制备通过荧光寿命进行编码的防伪标签。Guo J. Z. 等^[11] 以龟壳作为碳源制备了 CDs,并将其与羧 基功能化的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸) 微球复合,通过微流控技术组装成了荧光光子晶体微 球,研究结果表明,由荧光光子晶体微球构建的防 伪图案不仅能呈现出 CDs 的荧光,还具有随观测角 度变色的结构色。Wu Y. F. S. 等^[12] 分别以间苯二胺 与叶酸为碳源,通过尿素功能化得到具有蓝色荧光及

收稿日期: 2022-06-16

- **基金项目:**中国博士后科学基金资助项目(2021M693549);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40178, 2021JJ40179, 2022JJ50061);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(18A260, 20B169, 20B181, 21C0405)
- **作者简介**:朱锋利(1997-),男,山西阳泉人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为功能包装材料, E-mail: 1225115087@qq.com
- **通信作者:** 谭海湖(1991-),男,湖南衡阳人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事荧光功能材料制备及智能包装应用研究, E-mail: haihutan@163.com



绿色超长室温磷光发光的两种 CDs,研究结果表明, 以 CDs 制备的丝网印刷油墨可以构建具有荧光与磷 光效果的防伪图案。

用化学试剂合成的 CDs 具有高量子产率、高均 一性等优点^[13],但其合成原料成本较高,制备过程 易造成环境污染。而以李子^[14]、树叶^[15]、桔皮^[16]等 生物质作为 CDs 的前体可以降低生产成本和环境污染。故本研究拟以生物质废弃物(雪莲果皮)为碳源、乙二胺(EDA)为氮源,通过一步水热法制备氮掺杂荧光碳量子点(N-CQDs),并探索 N-CQDs 对 Fe³⁺和 pH 的响应性能以及在荧光/磷光防伪中的应用。研究技术路线如图 1 所示。



图 1 N-CQDS 的制备及多侯忌响应的初应用小息图 Fig. 1 Preparation of N-CQDs and schematic diagram of multi-modal response anti-counterfeiting application

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

雪莲果购于株洲水果市场,雪莲果皮在烘箱烘 干后研磨成粉备用。乙二胺,分析纯; 六水合氯化 铁,分析纯; 氢氧化钠,分析纯; 盐酸,质量分数 为36%; 聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA),平均 分子量约为3000。上述试剂均购于上海阿拉丁生化 科技股份有限公司。

荧光光谱仪, F-4500型, 日立公司; 透射电子 显微镜(transmission electron microscope, TEM), TF-20型, FEI公司; X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), K-Alpha型, 赛 默飞世尔科技公司; 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIS), Nicolet 380型, 赛默飞世尔科技公司; 紫外 - 可见分光光度计, TU-1801型, 北京普析通用仪器有限责任公司。

2.2 N-CQDs 的制备

将 0.2 g 雪莲果皮粉末分散在 10 mL 去离子水中,

加入 300 µL 乙二胺超声振荡以混合均匀, 然后将混 合溶液转移至 25 mL 的带有聚四氟乙烯内衬的反应 釜中,在烘箱中加热至 180 ℃,反应 4 h,反应结束 后自然冷却至室温。将反应液以 8000 r/min 离心 10 min,去除溶液中的固体残渣,在去离子水中透析 24 h(透析袋截留分子量为 1000)去除未反应的小分子, 得到 N-CQDs 溶液,4℃下保存备用。

2.3 荧光油墨的制备

取1mL去离子水、1mL无水乙醇及18mLPAA 于烧杯中,经磁力搅拌20min后形成简易油墨,再 加入1mLN-CQDs溶液,充分混合后形成N-CQDs/ PAA荧光油墨。随后即可通过丝网印刷在无荧光纸 上印制图案。

2.4 表征与性能测试

采用透射电子显微镜对 N-CQDs 的微观形貌进行表征。通过傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对 N-CQDs 进行化学组成分析。利用紫外 – 可见分光光度计和荧光光谱仪对 N-CQDs 的吸光特

性与荧光特性进行测试。

取 0.5 mL 的 N-CQDs 溶液,用去离子水稀释至 40 mL,再取 0.5 mL 稀释后的 N-CQDs 溶液分别与 1 mL 不同浓度(0.1, 0.5, 1, 5, 10 mmol/L)的 Fe³⁺溶液 充分混合,静置 10 min 后,进行荧光测试。

用氢氧化钠和浓盐酸溶液配置不同 pH 值(1,4,7,10,13)的水溶液。取 0.5 mL 稀释后的 N-CQDs 溶液分别与 1 mL 的不同 pH 值水溶液充分混合,静置 10 min 后,进行荧光测试。

3 结果与讨论

3.1 N-CQDs 制备条件优化

在 N-CQDs 的合成过程中,反应时间的长短会影 响 N-CQDs 碳核的大小^[17],而碳核中共轭域的尺寸 又会影响荧光效率^[18]。因此,为了研究反应时间对 N-CQDs 荧光效率的影响,本研究只改变水热反应时间,其他制备条件保持不变(同 2.2 节),制备了不同的 N-CQDs。不同水热反应时间下制备的 N-CQDs 在 380 nm 激发波长下的荧光发射光谱图如图 2a 所示。由图 2a 可知,随着水热反应时间的增加,N-CQDs 的荧光强度呈现先上升后下降的趋势;当水热反应时间为 4 h 时,N-CQDs 的荧光强度达到最大。这可能是由于反应时间的增加使 N-CQDs 的碳化程度增加,利于形成更大尺寸的共轭结构,因而荧光强度增加。但是当反应时间进一步增加时,碳核过大导致量子限域效应减弱甚至消失,因而荧光强度下降。

氦原子可以增加 CQDs 中相邻碳原子的电荷密 度,并能提供新的辐射弛豫途径,进而提高荧光效 率,因此,对CQDs进行氮原子掺杂是研究者们经 常使用的策略^[17]。为了研究 N-CQDs 中氮掺杂量对 荧光强度的影响,本研究只改变氮源(乙二胺)的 加入量,其他制备条件保持不变(同2.2节),制 备不同的 N-CQDs。不同乙二胺加入量(0,100,300, 500 µL) 下制备的 N-CQDs 在 380 nm 激发波长下的 荧光发射光谱图如图 2b 所示。由图 2b 可知,随着 乙二胺加入量的增加, N-CQDs 的荧光强度呈现先 增加后下降的趋势;当乙二胺加入量为300μL时, N-CQDs 的荧光强度达到最大。这可能是由于氮原 子提高了N-CQDs中碳原子的电荷密度和自旋密度, 提供了新的辐射弛豫途径,进而提高荧光强度^[19-20], 但是氮掺杂量超过一定值就会破坏碳核的共轭结构, 从而使荧光强度下降^[21]。

综上所述,以雪莲果皮为碳源、乙二胺为氮源, 采用水热法制备 N-CQDs 的最佳实验条件为:雪莲果 皮为 0.2 g,水为 10 mL,乙二胺加入量为 300 μL, 反应时间为 4 h,反应温度为 180 ℃。



3.2 N-CQDs 的微观形貌

采用透射电子显微镜对 N-CQDs 进行微观形貌 表征,结果如图 3 所示。



a) TEM 图

包装学报 PACKAGING JOURNAL 2022年第14卷第5期Vol.14No.5Sep. 2022



Fig. 3 Microscopic morphology of N-CQDs

由图 3 可知, N-CQDs 为球状,分散良好,无团 聚现象。使用 ImageJ 软件对约 60 个量子点的粒径进 行统计,得到 N-CQDs 的粒径在 1.32~2.99 nm 之间, 平均粒径为 1.88 nm。从高倍率透射电子显微镜(见 图 3c)可观察到清晰的晶格条纹,晶格间距为 0.22 nm,与石墨烯(100)面间距一致^[22],表明 N-CQDs 形成了良好的结晶结构。

3.3 N-CQDs 的化学组成

N-CQDs 的 XPS 能谱图如图 4 所示。由图 4 可 知:1)位于 284.8,532.2,399.5 eV 的 3 个尖锐峰分 别归属于 C1s、O1s 和 N1s,占比分别为 74.71%、 6.41% 和 18.88%。2)在 C1s 的高分辨率能谱图(见 图 4b)中,284.8,285.5,288.7 eV处的峰分别对应 C— C/C=C、C—N^[23]和 C=O 键^[24]。3)N1s 和 O1s 的 高分辨率能谱(见图 4c 和 4d)证实了 C—OH/C— O—C(532.2 eV)^[24]、H—O—H(533.72 eV)^[25]和 C—N 键(399.47 eV)^[24]存在于 N-CQDs 中,这表 明 N-CQDs 中存在羟基、羧基和氨基等基团。



图 5 为 N-CQDs 的 FTIR 谱图。由图 5 可知,在 3437 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 O—H 和 N—H 的伸缩 振动^[26];在 2923 cm⁻¹ 处附近,出现了特征吸收峰, 为 C—H 的伸缩振动^[23];在 1645 cm⁻¹ 处具有明显的 吸收峰,归属于 C=O 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振 动^[26];在 1045 cm⁻¹ 处的吸收峰,则归属于 C—O 的 拉伸振动^[27]。这表明 N-CQDs 表面形成了羰基、羧 基和氨基等极性官能团,这也是 N-CQDs 具有优异 水溶性的原因。



3.4 N-CQDs 的荧光性能

图 6 为 N-CQDs 在不同激发波长下的荧光光谱 图。由图 6a 可知, N-CQDs 的最佳激发波长为 432 nm;最佳激发波长下, N-CQDs 的最佳发射波长为 527 nm;紫外 - 可见吸收光谱在 335 nm 处有一个吸 收峰,这可以归因于 C==C 和 C=O 中电子的 n → π^* 跃迁^[28]。在自然光的照射下,N-CQDs 溶液呈现淡 黄色,而在紫外灯(365 nm)的照射下呈现亮蓝色, 因而 N-CQDs 能用于包装、证券及票据的荧光防伪。 图 6b 为不同激发波长下 N-CQDs 的发射光谱图。由 图可知,在 300~500 nm 波长激发下 N-CQDs 的发射 峰位置出现明显的红移,从 475 nm 红移到 575 nm, 呈现典型的激发波长依赖型,这可能是由于 N-CQDs 表面发射能量陷阱的不同分布导致的^[29]。

3.5 N-CQDs 的 Fe³⁺、pH 响应

为测试 Fe³⁺ 对 N-CQDs 荧光强度的影响,向 N-CQDs 中加入不同浓度的 Fe³⁺(0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mmol/L)。图 7a 为 Fe³⁺存在下 N-CQDs 的荧光 发射光谱图。由图 7a 可知,随着 Fe³⁺浓度的增大, N-CQDs 的荧光强度逐渐降低,其原因可能是 Fe³⁺ 与 N-CQDs 的氨基、羧基及羟基之间存在较强的相互作 用,使 N-CQDs 聚集,导致荧光淬灭^[30];当 Fe³⁺ 浓 度为 10.0 mmol/L 时, N-CQDs 的荧光强度降低幅度 最大。

图 7b 为 N-CQDs 在不同 pH 值(1,4,7,10,13) 下的荧光发射光谱图。由图 7b 可知,随着 pH 值的 增加, N-CQDs 的荧光强度逐渐下降,当 pH 值为 13 时, N-CQDs 的荧光强度最弱,这可能是由 N-CQDs 在酸碱条件下的可逆质子化/去质子化造成的。在酸 性条件下,碳点的氮原子被质子化,质子可能从质 子化的氮原子转移到共轭碳结构从而增强了荧光。 而在碱性条件下,共轭碳结构上的去质子化导致荧 光减弱^[31]。

彩图



different excitation wavelengths of N-CODs





3.6 N-CQDs 在防伪领域中的应用

将 N-CQDs 作为荧光填料制备简易油墨,采 用丝网印刷方式在无荧光纸上印刷了 3 种图案,如 图 8 所示。在自然光下 3 种图案无明显痕迹(见图 8a1~a3),而在 365 nm 的紫外光照射下则显现出清 晰的蓝色荧光图案(见图 8b1~b3),图案饱满,边 缘细节清晰,辨识度较高。将碱液与 Fe³⁺溶液分别 喷涂在防伪图案表面,在 365 nm 的紫外光照射下, 其荧光强度明显降低,图案变得模糊、难以分辨(见 图 8c1~c3、8d1~d3)。可见,N-CQDs 可以实现动 态响应防伪,具备更好的防伪效果。

图 8e1~e4 显示了关闭紫外灯之后荧光图案不同





(a1~a3)自然光照射下; (b1~b3)365 nm 紫外光照射下; (c1~c3)经碱液喷涂处理后365 nm 紫外光照射下; (d1~d3)经 Fe³⁺溶液 喷涂处理后在365 nm 紫外光照射下; (e1~e4)关闭紫外灯后0,1,2,3 s 时拍摄的图像

图 8 不同光学模式下的防伪图案照片



朱锋利,等

雪莲果皮衍生多模式碳量子点的制备及其防伪应用

的显示状态。由图 8b 可知,在紫外灯关闭瞬间,图 案整体清晰可见,呈现绿色磷光(见图 8e1);当紫 外灯关闭 3 s 后,绿色磷光图案消失(图 8e4)。荧 光图案呈现出磷光特性的原因可能是:较长的聚合 物链有利于限制激发态电子的运动,抑制非辐射跃迁 造成的能量损失^[32],因而 N-CQDs/PAA 可有效增强 材料的室温磷光效率;同时,PAA 表面的羧基可与 N-CQDs 表面的亲水性官能团形成氢键,有效固定荧 光团,使磷光特性增强^[33]。

4 结论

 1)以生物质材料雪莲果皮为碳源,乙二胺为氮 源,去离子水为溶剂,采用水热法制备高荧光强度的 N-CQDs。最佳实验条件为:碳源为 0.2 g,氮源为 300 μL,溶剂水为 10 mL,反应温度为 180 ℃,反应 时间为 4 h。N-CQDs 具有类石墨烯结构的碳核,平 均粒径为 1.88 nm。其表面含有氨基、羧基和羟基等 基团,因而具有良好的水溶性,易与水性油墨复合制 成荧光防伪油墨。N-CQDs 的荧光光谱表现出激发波 长依赖现象,最佳激发波长为 432 nm,最佳发射波 长为 527 nm。

2) N-CQDs 对 Fe³⁺ 和 pH 具 有 响 应 性, 且 与 PAA 共混后呈现磷光效应。浓度为 5.0 mmol/L 的 Fe³⁺溶液与碱液,可以淬灭荧光防伪图案的蓝色荧光, 实现动态响应防伪;移除紫外光源后,呈现绿色磷光 图案并持续发光 2 s, 多模态发光的防伪图案具有更 好的防伪效果。同时,以生物质废弃物为主要原料制 备荧光防伪材料,可以实现资源的循环利用,也为生 物质基碳量子点材料的制备、性能调控及应用研究提 供参考。

参考文献:

- [1] SPINK J, LEVENTE FEJES Z. A Review of the Economic Impact of Counterfeiting and Piracy Methodologies and Assessment of Currently Utilized Estimates[J]. International Journal of Comparative and Applied Criminal Justice, 2012, 36(4): 249–271.
- [2] GU Y Q, HE C, ZHANG Y Q, et al. Gap-Enhanced Raman Tags for Physically Unclonable Anticounterfeiting Labels[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 516.
- [3] YU X W, ZHANG H Y, YU J H. Luminescence

Anti-Counterfeiting: From Elementary to Advanced[J]. Aggregate, 2021, 2(1): 20-34.

- [4] YIN C H, CHEN L G, NIU N. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Fabricated from Cellulolytic Enzyme Lignin and Its Application to the Determination of Cytochrome C and Trypsin[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021, 413(20): 5239–5249.
- [5] YOU M L, ZHONG J J, HONG Y, et al. Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-Counterfeit Applications[J]. Nanoscale, 2015, 7(10): 4423-4431.
- [6] LI X W, HU Y C. Luminescent Films Functionalized with Cellulose Nanofibrils/CdTe Quantum Dots for Anticounterfeiting Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 203: 167–175.
- [7] HAZRAA, ROY P. A Rhodamine Based Dye for Sensing of Group 13 Metal Ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1193: 339378.
- [8] 杨 玲,朱锋利,谭海湖,等.高性能水性上转换荧光油墨的制备及包装防伪应用[J].包装学报,2021,13(5):16-26.
 YANG Ling, ZHU Fengli, TAN Haihu, et al. Preparation of High-Performance Waterborne Up-Conversion Fluorescent Inks for Packaging Anti-Counterfeiting Application[J]. Packaging Journal,2021,13(5):16-26.
- [9] XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736–12737.
- [10] KALYTCHUK S, WANG Y, POLÁKOVÁ K, et al. Carbon Dot Fluorescence-Lifetime-Encoded Anti-Counterfeiting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35): 29902–29908.
- [11] GUO J Z, LI H, LING L T, et al. Green Synthesis of Carbon Dots Toward Anti-Counterfeiting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(3): 1566-1572.
- [12] WU Y F S, FANG X Y, SHI J Q, et al. Blue-to-Green Manipulation of Carbon Dots from Fluorescence to Ultralong Room-Temperature Phosphorescence for High-Level Anti-Counterfeiting[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(12): 3907–3910.
- [13] TAN A Z, YANG G H, WAN X J. Ultra-High Quantum Yield Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots and Their Versatile Application in Fluorescence Sensing,

● 装学报 PACKAGING JOURNAL 2022 年第14巻第5期Vol.14 No.5 Sep. 2022

Bioimaging and Anti-Counterfeiting[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 253: 119583.

- [14] ZHU J T, CHU H Y, SHEN J W, et al. Green Preparation of Carbon Dots from Plum as a Ratiometric Fluorescent Probe for Detection of Doxorubicin[J]. Optical Materials, 2021, 114: 110941.
- [15] MARY ALEX A, KIRAN M D, HARI G R, et al. Carbon Dots: A Green Synthesis from Lawsonia Inermis Leaves[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26: 716–719.
- [16] HU X T, LI Y X, XU Y W, et al. Green One-Step Synthesis of Carbon Quantum Dots from Orange Peel for Fluorescent Detection of Escherichia Coli in Milk[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 127775.
- [17] HSU P C, CHANG H T. Synthesis of High-Quality Carbon Nanodots from Hydrophilic Compounds: Role of Functional Groups[J]. Chemical Communications, 2012, 48(33): 3984–3986.
- [18] RECKMEIER C J, SCHNEIDER J, SUSHAAS, et al. Luminescent Colloidal Carbon Dots: Optical Properties and Effects of Doping[J]. Optics Express, 2016, 24(2): A312-A340.
- [19] LIANG Y, SHEN Y F, LIU C L, et al. Effects of Chemical Bonds Between Nitrogen and Its Neighbor Carbon Atoms on Fluorescence Properties of Carbon Quantum Dots[J]. Journal of Luminescence, 2018, 197: 285-290.
- [20] GU S Y, HSIEH C T, ASHRAF GANDOMI Y, et al. Microwave Growth and Tunable Photoluminescence of Nitrogen-Doped Graphene and Carbon Nitride Quantum Dots[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(18): 5468–5476.
- [21] 魏建斐,马国聪,刘蕴钰,等.蓝色荧光碳点的制备及检测、防伪应用[J].精细化工,2021,38(11):2233-2239.
 WEI Jianfei, MA Guocong, LIU Yunyu, et al. Preparation of Blue Fluorescent Carbon Dots and Its Application in Detection and Anti-Counterfeiting[J]. Fine

Chemicals, 2021, 38(11): 2233–2239.

- [22] RECKMEIER C, WANG Y, ZBORIL R, et al. Influence of Doping and Temperature on Solvatochromic Shifts in Optical Spectra of Carbon Dots[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10591– 10604.
- [23] WANG G Q, ZHANG S R, CUI J Z, et al. Preparation

of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Chelating Agent and Used as Fluorescent Probes for Accurate Detection of ClO- and $Cr(\Box)[J]$. Analytica Chimica Acta, 2022, 1195: 339478.

- [24] ZAINAL ABIDIN N H, WONGSO V, HUI K C, et al. The Effect of Functionalization on Rice-Husks Derived Carbon Quantum Dots Properties and Cadmium Removal[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 38: 101634.
- [25] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, et al. Green Synthesized Multiple Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots as an Efficient Label-Free Optical Nanoprobe for in Vivo Live-Cell Imaging[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 372: 99–107.
- [26] ZHAO X W, ZHANG J L, SHI L H, et al. Folic Acid-Conjugated Carbon Dots as Green Fluorescent Probes Based on Cellular Targeting Imaging for Recognizing Cancer Cells[J]. RSC Advances, 2017, 7(67): 42159– 42167.
- [27] HUANG P, XU S J, ZHANG M, et al. Green Allium Fistulosum Derived Nitrogen Self-Doped Carbon Dots for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 240: 122158.
- [28] YAKUBU N M, JAAFAR A, AZAH Y N, et al. Facile Hydrothermal and Solvothermal Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Dots from Palm Kernel Shell Precursor[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1630.
- [29] XUE B L, YANG Y, SUN Y C, et al. Photoluminescent Lignin Hybridized Carbon Quantum Dots Composites for Bioimaging Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 122: 954–961.
- [30] WANG C J, SHI H X, YANG M, et al. Facile Synthesis of Novel Carbon Quantum Dots from Biomass Waste for Highly Sensitive Detection of Iron Ions[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 124: 110730.
- [31] ZHAO C X, LI X, CHENG C S, et al. Green and Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Application for Visual Detection of Cobalt(II) Ions and pH Sensing[J]. Microchemical Journal, 2019, 147: 183-190.
- [32] WU X Y, MA C H, LIU J C, et al. In Situ Green Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon-Dot-Based Room-Temperature Phosphorescent Materials for Visual Iron Ion Detection[J]. ACS Sustainable Chemistry &

Engineering, 2019, 7(23): 18801-18809.

[33] LI Q J, ZHOU M, YANG M Y, et al. Induction of Long-Lived Room Temperature Phosphorescence of Carbon Dots by Water in Hydrogen-Bonded Matrices[J]. Nature Communications, 2018, 9: 734.

(责任编辑:邓彬)

Preparation of Snowdrop Peel-Derived Multimodal Carbon Quantum Dots and Its Anti-Counterfeiting Applications

ZHU Fengli, YANG Ling, YANG Pei, WANG Yahu, TAN Haihu

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Blue fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) were prepared by one-step hydrothermal method using biomass waste snowdrop peel as the carbon source and ethylenediamine as the nitrogen source, with their application in anti-counterfeiting explored. The results showed that N-CQDs were spherical in shape with a particle size of about 1.88 nm, and had a graphene-like structure with amino and carboxyl groups on the surface. The fluorescence of the N-CQDs was responsive to Fe³⁺ and pH value. PAA was used as a substrate to prepare N-CQDs into screen inks, and the printed patterns were invisible under natural light, showing blue fluorescent patterns under UV light, and showing green phosphorescent patterns when UV light was removed. In addition, the fluorescence luminescence was significantly quenched by spraying Fe³⁺ solution or alkali solution on the pattern. This anti-counterfeiting pattern based on responsive fluorescent carbon quantum dots can achieve two modes of information storage: static and dynamic, which can provide higher information security and anti-counterfeiting level.

Keywords: snowdrop peel; carbon quantum dot; fluorescent anti-counterfeiting; phosphorescence; fluorescence quenching