

木质素碳量子点在防伪包装中的应用研究

马子航, 张培培, 孔得贤, 秦秀钊, 徐长妍*

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: **目的** 探索木质素碳量子点 (CQDs) 荧光油墨及其书写式标签、CQDs/聚乙烯醇 (PVA) 复合荧光薄膜在防伪包装中的应用潜力。**方法** 以木质素为碳源, 采用一锅水热法得到未掺杂碳量子点 O-CQDs 和硫掺杂碳量子点 S-CQDs, 并以此为荧光填料, 以乙醇、乙二醇和丙三醇的混合液为溶剂, 制备荧光油墨及其书写式荧光标签和 CQDs/PVA 复合荧光薄膜, 探索其荧光防伪性能。**结果** 硫掺杂木质素碳量子点油墨 MS-CQDs 及其书写标签、PVA 复合薄膜在可见光下均无色, 在 365 nm 紫外光照下则呈现强烈的淡蓝色荧光。**结论** MS-CQDs 书写式称量纸荧光标签及其与 PVA 的复合薄膜均具有良好的荧光性能, 在荧光防伪领域具有良好的应用潜力。

关键词: 木质素碳量子点; 碳量子点荧光油墨; 碳量子点/聚乙烯醇荧光薄膜; 防伪性能

中图分类号: TB484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)03-0045-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.03.006

Application of Lignin Carbon Quantum Dots in Anti-counterfeiting Packaging

MA Zihang, ZHANG Peipei, KONG Dexian, QIN Xiuzhao, XU Changyan*

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the application potential of lignin carbon quantum dots (CQDs) fluorescent ink and its writing label, and CQDs/polyvinyl alcohol (PVA) composite fluorescent films in anti-counterfeiting packaging. With lignin as the carbon source, undoped carbon quantum dots O-CQDs and sulfur-doped carbon quantum dots S-CQDs were obtained by the one-pot hydrothermal method. Fluorescent ink, and its writing fluorescent labels, and CQDs/PVA composite fluorescent films were prepared, and their fluorescence anti-counterfeiting performance was explored. The sulfur-doped lignin-carbon quantum dots ink MS-CQDs, their writing labels, and PVA composite films were colorless under visible light and showed bright blue fluorescence under 365 nm ultraviolet light. In conclusion, MS-CQDs writing weighing paper fluorescent labels and their composite films with PVA have good fluorescence performance and have good application potential in fluorescence anti-counterfeiting.

KEY WORDS: lignin carbon quantum dots; carbon quantum dot fluorescent ink; carbon quantum dots/polyvinyl alcohol fluorescent thin films; anti-counterfeiting performance

碳量子点 (Carbon Quantum Dots, CQDs) 自 2004 年被首次发现以来^[1], 由于其优异的化学稳定性、低毒性、荧光性、光学稳定性、原料广泛和成本低等特点而被广泛应用于生物医药^[2]、荧光探针^[3]和电化学能源^[4]等领域。

随着商品经济的快速发展, 伪造假冒问题日趋严重, 商品防伪包装变得越来越重要。在防伪包装中, 荧光防伪油墨起着至关重要的作用^[5], 这是因为它具有制造成本低、荧光颜色鲜明、易辨别、呈现结果清晰、荧光效应特殊等特点^[6]。在传统的荧光防伪油墨

收稿日期: 2023-10-29

基金项目: 南京林业大学大学生实践创新训练计划项目 (2022NFUSPITP0025)

*通信作者

中,光敏变色油墨因其绿色无毒、底色精细、干燥快、墨层薄等优点而备受青睐^[7];但是,光敏变色油墨的制造成本较高,其光变或荧光效应也不甚理想,而且它在外激发光作用下所呈现的荧光效应还极大地受限于荧光填料的结构、性能和用量^[8-9]。与金属框架或稀土元素和有机化合物配合形成传统荧光填料相比^[10],碳量子点具有颗粒尺寸更加规整、毒性低、荧光效果好、碳源来源广泛、制备工艺简单等优点,其作为荧光填料制备荧光防伪油墨的应用前景更为广阔^[11-12]。碳量子点的碳源前体主要包括两大类,一是非生物质碳源材料,如钴酞菁^[13]等材料,但是由这类原料所制备的碳量子点大多具有较强的毒性;另一类是相较于非生物质碳源原料在自然界中分布更广的生物质碳源材料^[14],由这类材料制备所得的碳量子点的毒性低^[15]。木质纤维素是一种典型的生物质碳源前驱体材料,相较于纤维素、半纤维素,木质素的利用率最低。目前大量的木质素含在造纸废水中直接排放,或者直接作为燃料燃烧,这不仅造成严重的污染环境^[16],还造成大量的资源浪费^[17]。因此,近年来木质素的高值化转化利用已经成为木质素研究领域的研究热点。其中,将木质素转化为碳量子点的方法^[18]得到了研究人员的极大关注。但这些研究主要集中于生物医药^[2]、荧光探针^[3]和电化学能源^[4]等领域,也有学者将木质素碳量子点作为荧光油墨的荧光填料^[19-20]。另外,聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)具有出色的生物相容性、生物降解性及良好的力学性能等优点^[21],产业发展快速^[22],品种及延伸产品的生产应用技术日趋成熟^[21],在抗菌、智慧医学等领域均可见到其身影^[23]。鉴于其上述优点,PVA在包装领域中的应用比重越来越大,但是,PVA在防伪包装中的应用研究刚刚起步。故笔者尝试将具有出色生物相容性、生物降解性及良好力学性能 of PVA 与碳量子点融合^[24],研发新型防伪包装,提高产品的防伪水平^[25-26]。

综上所述,本研究以木质素为碳源,采用一锅水热法得到 CQDs,然后以此为荧光料 CQDs 荧光油墨,并制作书写式纸质荧光标签,探索其防伪性能。同时,构建 CQDs/PVA 复合薄膜,探索其荧光防伪性能。

1 实验

1.1 实验材料

主要材料:木质素粉(脱碱,含水率 20%)、质量分数为 98%的浓硫酸(分析纯),均采购自上海克林生化科技有限公司;聚乙烯醇(PVA)(醇解度为 98%~99%)、甲基纤维素钠(CMC)(分析纯),均采购自阿拉丁工业公司;乙醇、乙二醇(均为分析纯),购于南京化学试剂股份有限公司;丙三醇(分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(40 μm),购于国药集团化学试剂有

限公司;实验室自制的去离子水(18.25 Ω·cm)。

1.2 实验仪器

主要实验仪器:AXIS-Ultra-DLD X 射线光电子能谱仪,日本 Shimadzu 公司;ZF-1 三用紫外分析仪,杭州奇威仪器有限公司;VERTEX-80 V 傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;F-2700 荧光分光光度计、U-3900 紫外-可见分光光度计,均为日本株式会社那珂事业所;OCA40 全自动单一纤维接触角测量仪,北京东方德菲仪器有限公司;FluioMax-4 瞬态稳态荧光光谱仪,美国 HORIBA 公司。

1.3 木质素碳量子点的制备与性能表征

1.3.1 木质素碳量子点的制备

以木质素粉为碳源,采用水热法制备未加掺杂木质素碳量子点和硫掺杂木质素碳量子点(以浓硫酸为硫元素掺杂剂),实验方案见表 1。具体的实验步骤如下:

首先,对木质素碳源进行烘干,即将木质素放置于 60 °C 烘箱中,干燥 2 h,再装入试剂管,密封备用。

其次,将木质素按表 1 中的比例,将 0.50 g 木质素和 50 mL 去离子水置于烧杯中,用玻璃棒搅拌直至混合均匀,得到未掺杂木质素/去离子水混合液,记为样品 1,作为空白对照组;将 0.50 g 木质素和 50 mL 去离子水置于烧杯中,用玻璃棒搅拌直至混合均匀,并使用移液枪吸取 0.75 mL 浓硫酸并将其缓慢加入,搅拌均匀,得到硫酸掺杂木质素/去离子水混合液,记为样品 2。

表 1 木质素、去离子水、浓硫酸的用量分配方案
Tab.1 Allocation plan for dosage of lignin, deionized water, and sulfuric acid

样品	掺杂剂	掺杂量/mL	木质素粉质量/g	去离子水体积/mL
1	—	0.00	0.50	50.00
2	浓硫酸	0.75	0.50	50.00

然后,将样品 1 和样品 2 分别转移至洁净干燥、具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,拧紧并置入电热鼓风干燥箱中,在 180 °C 中反应 10 h,取出反应釜并冷却至室温后倒出反应液。

最后进行纯化处理,即将反应后的棕褐色溶液通过 0.22 μm 的微孔滤芯进行过滤,去除未反应物,并进一步将得到的滤液分别装入 2 个 1 000 u 的透析袋中透析处理 48 h,从而得到纯化后的未掺杂木质素碳量子点和硫掺杂木质素碳量子点的原溶液,分别记为 O-CQDs 和 S-CQDs 溶液。置于冷冻干燥机中,在真空条件下冷冻干燥 48 h,得到 O-CQDs 和 S-CQDs 的固体粉末。

1.3.2 木质素碳量子点的性能表征

1) 木质素碳量子点的表面化学基团表征。采用傅里叶红外光谱 (Fourier Transform Infrared, FT-IR) 表征所制备的木质素碳量子点的表面化学基团。分别将少量 O-CQDs 和 S-CQDs 固体粉末与溴化钾混合, 并迅速压片 (保持样品干燥, 以免样品吸潮), 然后观察并记录其红外光谱。红外波长范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2) 木质素碳量子点的荧光性能表征。大量的预实验结果表明, 本实验中木质素碳量子点的原溶液在用去离子水稀释 20 倍后, 荧光最强。因此, 在表征木质素碳量子点的荧光性能时, 使用的样品均为将其原溶液稀释 20 倍后的稀溶液。

采用三用紫外分析仪定性分析未掺杂木质素碳量子点和硫掺杂木质素碳量子点的荧光性能。具体步骤: 分别量取 1 mL 的 O-CQDs 和 S-CQDs 样品原溶液, 并用去离子水稀释 20 倍后, 分别拍照记录 O-CQDs 和 S-CQDs 稀溶液在可见光和 365 nm 紫外光灯 (置于三用紫外分析仪内) 下的变化, 并定性分析比较二者在可见光和 365 nm 紫外光照射时的颜色变化。

接着, 采用荧光分光光度计表征木质素碳量子点的荧光发射光谱。具体步骤: 量取 1 mL 的木质素碳量子点原溶液, 用去离子水稀释 20 倍后, 再量取 3 mL 该稀溶液并置于石英比色皿中, 放置在荧光分光光度计测试区域进行测试。测试条件设置: 以 10 nm 为测试波长间隔, 激发狭缝和发射狭缝分别为 2.5 nm 和 2.5 nm。

3) 木质素碳量子点的紫外-可见吸收光谱。采用紫外-可见分光光度计测试和分析木质素碳量子点的紫外-可见吸收光谱。具体方法: 分别量取 1 mL 的碳量子点原溶液, 用去离子水稀释 20 倍后, 置于石英荧光比色皿中进行测试。使用超纯水作为参比物来校准基线, 扫描范围为 $200\sim 700\text{ nm}$ 。

4) 木质素碳量子点的荧光量子产率。选取硫酸奎宁 ($Q=54\%$, Q 为该物质荧光量子产率) 为参比物来测定木质素碳量子点的荧光量子产率是目前人们大多采用的手段。值得注意的是, 为了尽量减少样品溶液对激发光的再吸收作用, 需要不断稀释 CQDs 溶液使其吸光度达到 0.10 以下^[27]。在同一激发波长下, 分别测定 CQDs 溶液和参比溶液的积分

荧光强度以及对应吸光度。根据式 (1) 计算得木质素碳量子点的荧光量子产率。

$$Q_x = Q_s \left(\frac{I_x}{I_s} \right) \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \left(\frac{\eta_x}{\eta_s} \right)^2 \quad (1)$$

式中: Q 为荧光量子产率; I 为荧光积分强度; A 为光学吸光度; η 为溶剂的折射率; 下标 x、s 分别代表待测样品和参比溶液。

1.4 木质素碳量子点荧光油墨的制备及性能表征

1.4.1 木质素碳量子点荧光油墨的制备

制备醇类溶剂时, 综合考虑所要制备油墨的各种性能, 选用乙醇、乙二醇、丙三醇的混合溶液作为木质素碳量子点荧光油墨的溶剂。具体步骤如下:

分别量取 6 mL 乙醇、12 mL 乙二醇、20 mL 丙三醇和 20 mL 去离子水于 100 mL 烧杯中混合。将烧杯放入磁力搅拌器中搅拌, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 25 min, 转速为 20 r/min。得到 3 种醇的混合溶液备用。

分别称取羧甲基纤维素 (Carboxymethyl Cellulose, CMC) 溶液 6.0 g、O-CQDs 原溶液 0.1 g 和乙醇/乙二醇/丙三醇混合溶剂 3.0 g, 放入烧杯中混合, 并使用一次性滴管滴加 2~3 滴聚乙烯吡咯烷酮溶液至烧杯中。将烧杯放入磁力搅拌器中搅拌 20 min, 再放入超声波粉碎机中超声处理 10 min, 即可得到 O-CQDs 荧光油墨, 记为 MO-CQDs, 如图 1a 所示。

硫掺杂木质素碳量子点荧光油墨的制备方法与未掺杂木质素碳量子点荧光油墨相同。不同之处在于将荧光物质换为 S-CQDs 溶液, 得到的硫掺杂木质素碳量子点荧光油墨记为 MS-CQDs, 如图 1b 所示。

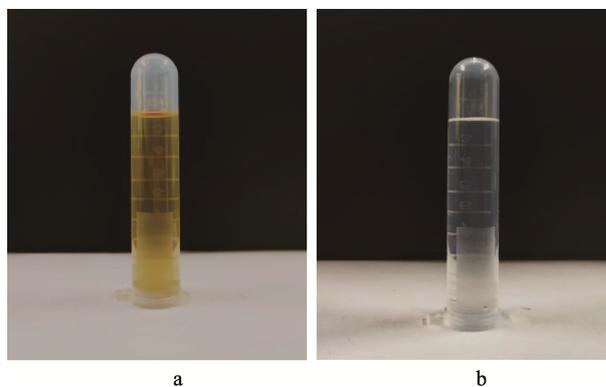


图 1 未掺杂木质素碳量子点荧光油墨 (a) 和硫掺杂木质素碳量子点荧光油墨 (b) 的实物
Fig.1 Undoped lignin CQDs fluorescent ink (a), and sulfur doped lignin CQDs fluorescent ink (b)

1.4.2 木质素碳量子点荧光油墨的性能表征

采用三用紫外分析仪定性分析木质素碳量子点荧光油墨的荧光性能。具体方法: 分别量取 10 mL MO-CQDs、MS-CQDs 溶液, 定性观察其在可见光灯和 365 nm 紫外光灯 (三用紫外分析仪) 下的颜色变化。

采用荧光分光光度计得到木质素碳量子点荧光油墨的荧光发射光谱 (Fluorescence, FL)。具体方法: 量取 3 mL MO-CQDs 和 MS-CQDs 样品溶液并放于石

英比色皿中,将比色皿放置在荧光分光光度计测试区域进行测试。测试条件:以 10 nm 为测试波长间隔,激发狭缝和发射狭缝分别为 2.5 nm 和 2.5 nm。

采用全自动单一纤维接触角测量仪研究木质素碳量子点荧光油墨的润湿性能。具体步骤:用微孔注射器分别吸取 0.5 mL MO-CQDs 和 MS-CQDs 样品溶液,并将其固定在全自动单一纤维接触角测量仪上;再分别裁剪 10 mm×10 mm 的 A4 打印纸和实验称量纸,并将其放置在固定平台上,测试 MO-CQDs 和 MS-CQDs 在打印纸和称量纸上的表面接触角。

1.5 木质素碳量子点荧光油墨书写标签的制备及性能表征

1.5.1 木质素碳量子点油墨荧光笔的制备

取 2 根笔头直径为 0.5 mm 的中性笔笔芯(MG-6149,上海晨光文具股份有限公司),用去离子水将笔芯内部的墨水洗去,并用乙醇多次清洗笔芯及笔头,然后用注射器(1 mL,常州市回春医疗器材有限公司)向 2 根洗净的笔芯中分别注入 0.5 mL 的 MO-CQDs 和 MS-CQDs,并重新组装笔芯和笔头,得到木质素碳量子点油墨荧光笔。

1.5.2 木质素碳量子点油墨书写荧光标签的制备

使用自制得到的木质素碳量子点油墨荧光笔分别在 A4 打印纸和称量纸上均匀地书写字符,如 NJFU、南林大等,然后在实验室自然条件下晾干备用。

1.5.3 木质素碳量子点油墨荧光标签的荧光性能表征

采用三用紫外分析仪定性分析木质素碳量子点油墨标签的荧光性能,定性观察其在可见光灯和 365 nm 紫外光灯下的颜色变化,探索木质素荧光油墨在荧光防伪标签中的应用潜力。

1.6 木质素碳量子点 PVA 荧光薄膜的制备与性能表征

1.6.1 木质素碳量子点 PVA 荧光薄膜的制备

首先,制备 PVA 溶液:将 10 g 聚乙烯醇颗粒和 90 mL 去离子水放入烧杯并置于磁力搅拌锅中搅拌(温度为 80 °C、时间为 120 min、转速为 20 r/min),制得聚乙烯醇溶液。

然后,制备 O-CQDs/PVA 和 S-CQDs/PVA 溶液:将 10 g 聚乙烯醇颗粒、45 mL 去离子水、45 mL O-CQDs 或 45 mL S-CQDs 溶液放入烧杯,并置于磁力搅拌锅中搅拌(温度为 80 °C、时间为 120 min、转速为 20 r/min),得到 O-CQDs/PVA 溶液和 S-CQDs/PVA 溶液。

最后,制备 PVA、O-CQDs/PVA、S-CQDs/PVA 薄膜:将上述制备的 PVA 溶液、O-CQDs/PVA 溶液和 S-CQDs/PVA 溶液分别倒入单个干净的培养皿之中,并置

于电热鼓风干燥箱,在温度为 80 °C 条件下处理 180 min。取出培养皿并进行脱膜处理,即可得到 PVA 薄膜、O-CQDs/PVA 薄膜和 S-CQDs/PVA 薄膜。

1.6.2 木质素碳量子点 PVA 薄膜的性能表征

采用三用紫外分析仪定性分析木质素碳量子点 PVA 薄膜的荧光性能。将上述 PVA、O-CQDs/PVA、S-CQDs/PVA 3 种薄膜置于三用紫外分析仪中,拍照观察其在 365 nm 紫外灯照射和可见光下的颜色变化。

2 结果与分析

2.1 木质素碳量子点的结构与性能

2.1.1 木质素碳量子点的红外光谱特征

图 2 为 O-CQDs 和 S-CQDs 的红外光谱特征。可见,O-CQDs 和 S-CQDs 的红外光谱分别在 3 382 cm^{-1} 和 3 377 cm^{-1} 处存在一个较强吸收峰,这应是由 O—H 的拉伸振动所引起的^[28];二者分别在 2 938 cm^{-1} 和 2 940 cm^{-1} 处的较弱吸收峰,则应归属于 C—H 的拉伸振动;在 1 401 cm^{-1} 处显示出的吸收峰是由于 N—H 的弯曲振动^[28]引起的。另外,O-CQDs 在 1 650~1 500 cm^{-1} 、S-CQDs 在 1 592 cm^{-1} 处均存在与 C=O 的拉伸振动有关的吸收峰^[29-30]。值得注意的是,S-CQDs 在 1 424 cm^{-1} 和 855 cm^{-1} 处也存在吸收峰,这是由于 C—S/C=S 的弯曲振动造成的^[31]。这也佐证了 S-CQDs 在制备过程中实现了硫元素的成功掺杂。

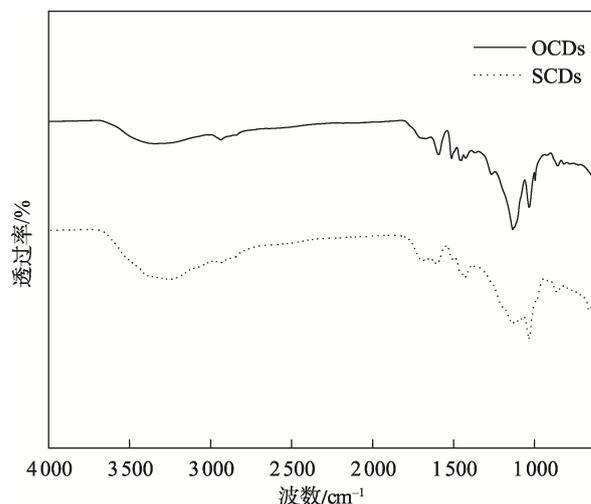


图 2 O-CQDs 和 S-CQDs 的红外光谱图
Fig.2 Infrared spectra of O-CQDs and S-CQDs

综上所述,木质素碳量子点的红外光谱表明,O-CQDs 和 S-CQDs 的表面均含有大量的亲水基团羟基,同时还存在着羧基、氨基等官能团。该化学结构特征赋予了所制备碳量子点良好的水溶性,同时也可以增加该碳量子点与 PVA 之间的氢键结合,为后面

成功构建环保的水性碳量子点荧光油墨和 CQDs/PVA 荧光薄膜提供了理论依据。另外, S-CQDs 的表面引入了新的活性基团 C-S/C=S, 增加了碳量子点表面的反应活性。

2.1.2 木质素碳量子点的荧光特征

图 3 为 O-CQDs 和 S-CQDs 在可见光和 365 nm 紫外光照射是所拍摄的照片。可见, 在可见光下, O-CQDs 呈现淡黄色, 而 S-CQDs 则呈现无颜色透明。但是在 365 nm 紫外光照射下, S-CQDs 呈现强烈的蓝色荧光, 而 O-CQDs 的蓝色荧光很弱 (图片中的蓝色荧光几乎都是烧杯本身所发出来的, 肉眼观察时发现 O-CQDs 溶液本身的荧光非常弱)。因此, 在后续表征木质素碳量子点的荧光光谱、紫外-可见吸收光谱中均只考虑 S-CQDs。

图 4 为 O-CQDs 和 S-CQDs 的荧光光谱图。如图 4 所示, 当激发波长为 320~360 nm 时, O-CQDs 在 340 nm

处的发射峰强度最高, 此时的最佳发射波长为 418 nm; 当激发波长为 340~380 nm 时, S-CQDs 在 360 nm 处的发射峰强度最高, 此时的最佳发射波长为 414 nm。另外, 随激发波长的增加, S-CQDs 的最佳发射峰发生明显红移。这说明 S-CQDs 具有较强的激发波长依赖性, 该激发依赖发光现象与碳量子点不同的发射位点和不同的尺寸有关^[32]。

2.1.3 S-CQDs 的紫外-可见吸收光

图 5 为硫掺杂木质素碳量子点 S-CQDs 的紫外吸收光谱、最佳激发光谱和最佳发射光谱图。紫外吸收光谱: 277 nm 处的吸收峰是由 C=O 的 n- π^* 跃迁引起的^[11]; 最佳激发光谱: 346 nm 处存在最大吸收峰, 即当 S-CQDs 荧光强度达最大时依赖该波长的激发; 最佳发射光谱: 424 nm 处主峰、484 nm 处肩峰, S-CQDs 所表现的蓝色荧光是由主峰波段所对应的蓝光引起的。

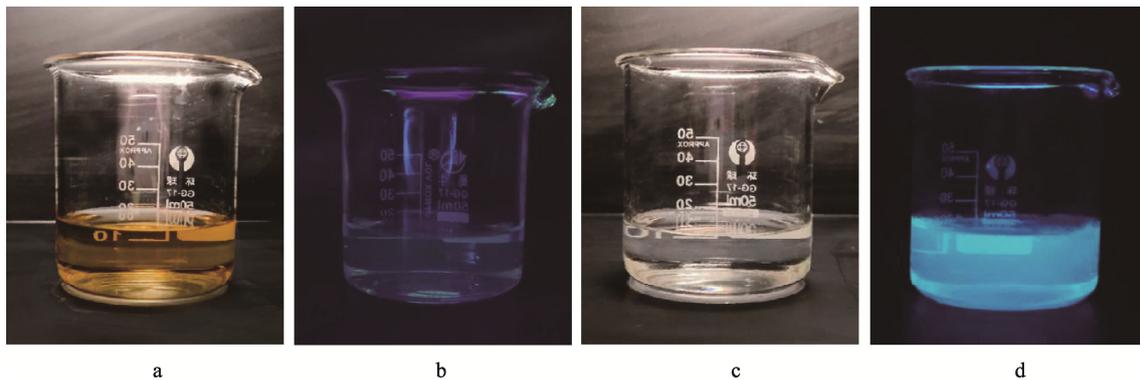


图 3 O-CQDs 在可见光 (a) 及 365 nm 紫外光 (b) 照射下的照片和 S-CQDs 在可见光 (c) 及 365 nm 紫外光 (d) 照射下的照片
Fig.3 Images of O-CQDs under visible light (a) and 365 nm ultraviolet light (b) irradiation, and images of S-CQDs under visible light (c) and 365 nm ultraviolet light (d) irradiation

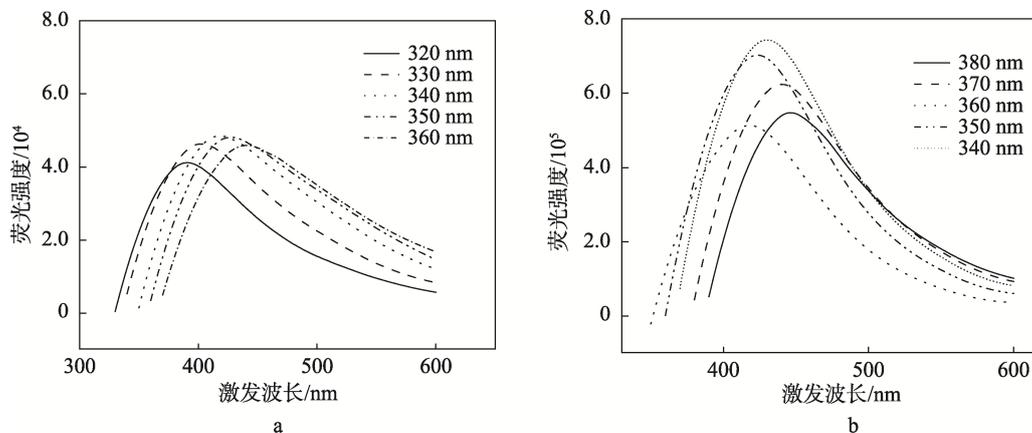


图 4 在不同激发波长时 O-CQDs (a) 和 S-CQDs (b) 的荧光光谱图
Fig.4 Fluorescence spectra of O-CQDs (a) and S-CQDs (b) at different excitation wavelengths

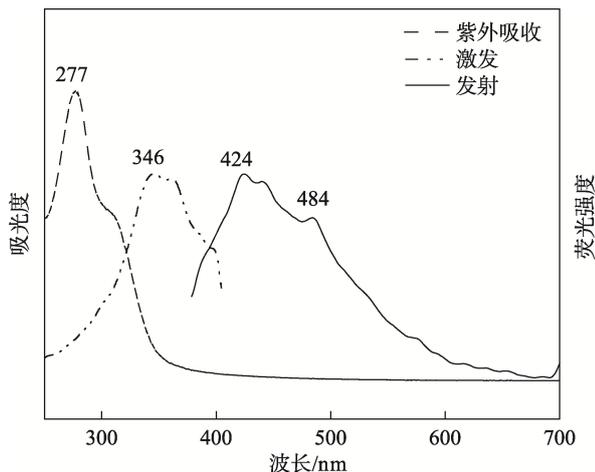


图5 S-CQDs的紫外吸收光谱、最佳激发光谱和最佳发射光谱图

Fig.5 UV absorption spectra, optimal excitation spectra, and optimal emission spectra of S-CQDs

2.1.4 荧光量子产率

根据式(1)计算得到 S-CQDs 的荧光量子产率为 2.68%，O-CQDs 的荧光量子产率为 1.44%。证明在加入 S 之后，可以提升 CQDs 的荧光量子产率。

2.2 MS-CQDs 油墨的荧光性能

图6为MO-CQDs和MS-CQDs在可见光和365nm紫外光(三用紫外分析仪)下照射时拍摄的照片。MO-CQDs在可见光灯下呈黄棕色(如图6a所示),在三用紫外分析仪中观察不到荧光(如图6b所示);而MS-CQDs在可见光灯下透明(如图6c所示),在三用紫外分析仪中则呈现明亮的蓝色荧光(如图6d所示)。可见,本实验在制备木质素碳量子点油墨时所选用的乙醇/乙二醇/丙三醇混合溶剂对碳量子点的荧光无明显干扰。

图7为MO-CQDs和MS-CQDs的荧光光谱图。从图7中可以看出,当激发波长为340~380nm时,MO-CQDs在360nm处的发射峰强度最高,此时的最佳发射波长为432nm;当激发波长为300~340nm时,MS-CQDs在320nm处的发射峰强度最高,此时的最佳发射波长为382nm。

图8为掺杂S-CQDs的PVA薄膜(S-CQDs/PVA)的荧光光谱图。如图8所示,当激发波长为340~380nm时,其在370nm处的发射峰强度最高,此时的最佳发射波长为438nm。

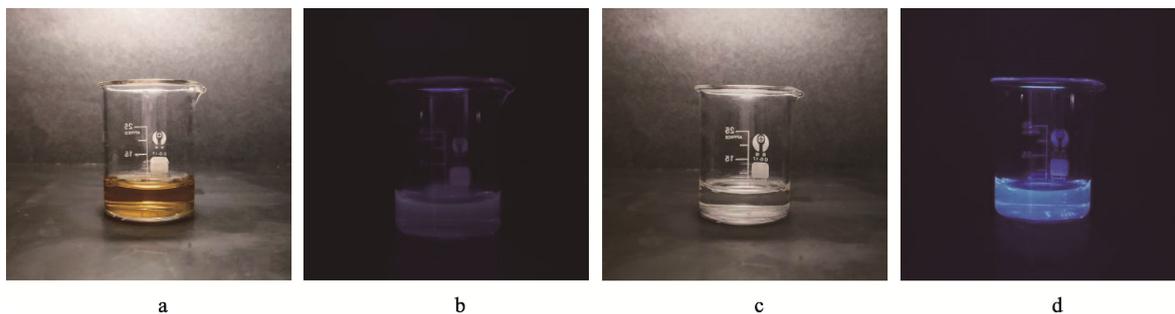


图6 MO-CQDs在可见光(a)及365nm紫外光(b)照射下的颜色和MS-CQDs在可见光(c)及365nm紫外光(d)照射下的颜色

Fig.6 Color of MO-CQDs under visible light (a) and 365 nm ultraviolet light (b) irradiation, and color of MS-CQDs under visible light (c) and 365 nm ultraviolet light (d) irradiation

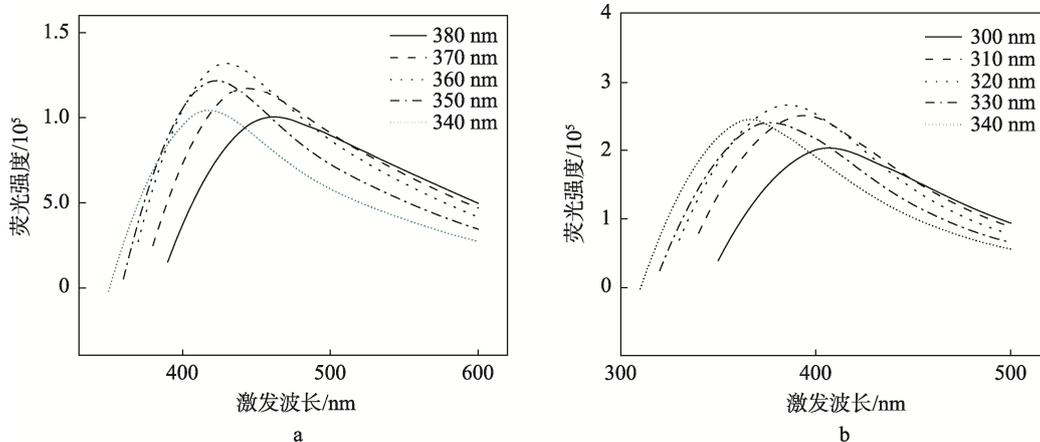


图7 在不同激发波长时 MO-CQDs (a) 和 MS-CQDs (b) 的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectra of MO-CQDs (a) and MS-CQDs (b) at different excitation wavelengths

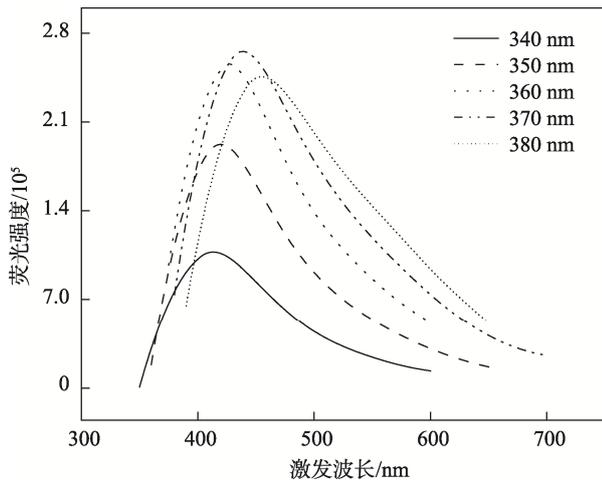


图 8 在不同激发波长时 S-CQDs/PVA 的荧光光谱图

Fig.8 Fluorescence spectra of S-CQDs/PVA at different excitation wavelengths

2.3 木质素碳量子点油墨的润湿性能

图 9 为采用全自动单一纤维接触角测量仪得到的 MO-CQDs 和 MS-CQDs 对 A4 打印纸、实验室称量纸的润湿性实验结果。

如图 9a、b 所示, MO-CQDs 和 MS-CQDs 对 A4 打印纸的表面接触角分别为 86.2°和 78.1°; 如图 9c、d 所示, MO-CQDs 和 MS-CQDs 与实验室称量纸的表面接触角分别为 83.5°和 68.3°。可见, MS-CQDs 对打印纸和称量纸的润湿性均优于 MO-CQDs, 表明 MS-CQDs 相较于 MO-CQDs 对打印纸和称量纸均有书写适宜性。

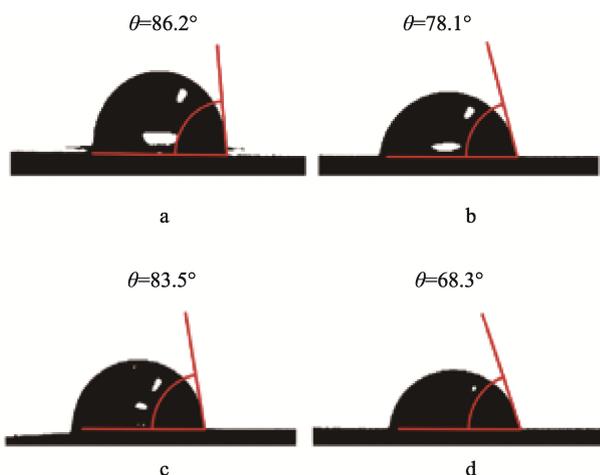


图 9 木质素碳量子点荧光油墨对打印纸和称量纸的润湿

Fig.9 Wettability of lignin carbon quantum dot fluorescent ink on printing paper and weighing paper
注: 图 9a、b 显示 MO-CQDs 和 MS-CQDs 在打印纸表面的润湿性能; 图 9c、d 显示 MO-CQDs 和 MS-CQDs 在称量纸表面的润湿性能。

2.4 木质素碳量子点油墨在防伪标签中的应用潜力

在图 10 中发现, MS-CQDs 对打印纸的润湿性优于 MO-CQDs, 在 A4 打印纸上的书写适宜性较强。但是在本节实验中经过反复实验发现, 由于 A4 打印纸表面本身具有荧光, 会干扰木质素碳量子点油墨的荧光性能(在紫外光照射下无法显示碳量子点油墨的书写字符), 同时发现高光相纸、无碳打印纸等多种基材均存在同样的问题。只有表面无荧光增白剂的实验室用称量纸适合作为木质素碳量子点荧光油墨的书写基材, 来探索其在防伪标签中的应用潜力。

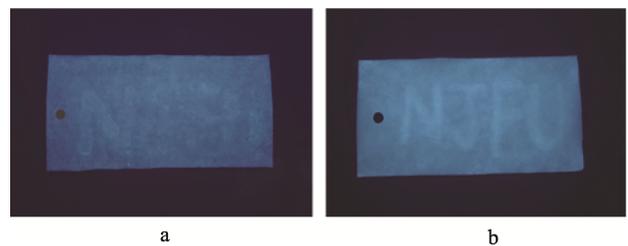


图 10 MO-CQDs 书写标签 (a) 和 MS-CQDs 书写标签 (b) 在 365 nm 紫外光灯下的图片

Fig.10 Images of MO-CQDs writing labels (a) and MS-CQDs writing labels (b) under 365 nm ultraviolet light

按照 1.5.1 节所述方法, 使用 MO-CQDs 和 MS-CQDs 制备的荧光笔按照 1.5.2 节方法分别制备的荧光标签, 在可见光下看不到任何书写的字符, 但是在 365 nm 的紫外光灯下肉眼观察, 却发现 MO-CQDs 荧光标签上显示出轻微的淡黄色字迹(如图 10a 所示), 而且 MS-CQDs 荧光标签上显示出明显的蓝色荧光字迹(如图 10b 所示)。2 种标签上的字符在可见光下看不见, 但是在紫外光下可见, 因此可以得出结论: 本实验制备的木质素碳量子点荧光标签具备防伪效果, 而且 MS-CQDs 比 MO-CQDs 的效果更好, 可用于如精密仪器、重要机密文件和高档商品等的防伪包装中, 从而提高信息的安全性和可靠性, 减少假冒仿造的不利影响。

2.5 木质素碳量子点油墨在 PVA 荧光薄膜中的应用潜力

按 1.6.1 节所述方法制备的 PVA 薄膜和 S-CQDs/PVA 薄膜在日光灯照射下均呈现透明色(如图 11a 和 b 所示), 但是在 365 nm 紫外光照射时, S-CQDs/PVA 薄膜呈现出明显的荧光(如图 11c 左侧所示)。可知, S-CQDs/PVA 薄膜有良好的荧光性能, 所以本研究得到的 PVA 薄膜可以用于如食品包装防伪等领域之中, 提高食品安全性与可靠性, 降低盗版、伪劣带来的不利影响。

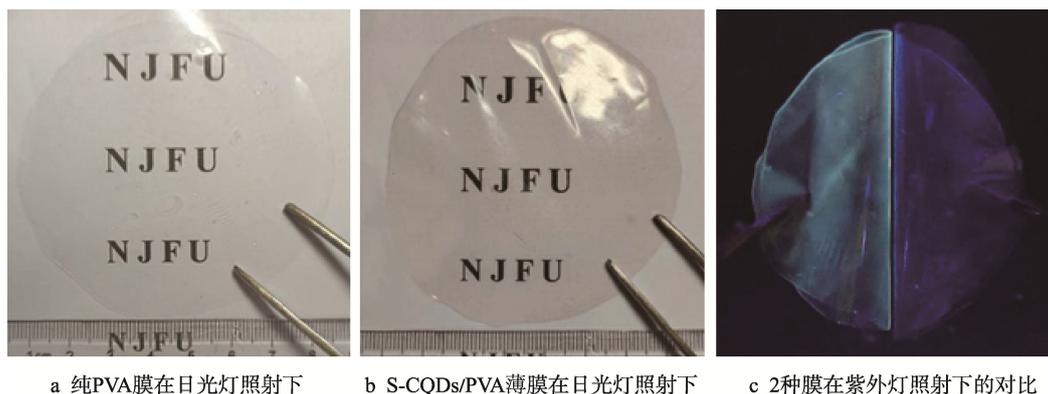


图 11 不同 PVA 膜在日光灯和紫外光照射下的图片

Fig.11 Images of different PVA films under sunlight and ultraviolet light irradiation

注：图 11c 左侧为掺杂 S-CQDs/PVA 薄膜，右侧为纯 PVA 膜。

3 结语

以脱碱木质素粉为碳源，采用简单绿色的水热法（反应温度为 180 °C、反应时间为 10 h）制备 O-CQDs 和 S-CQDs，并以此为荧光填料制备荧光油墨及其荧光防伪标签、PVA 复合荧光薄膜。得到如下结果：

1) O-CQDs 和 S-CQDs 的表面结构中含有 O—H、C—H、C=O 等官能团，而 S-CQDs 还引入了 C—S/C=S，提高了它的反应活性，从而增强了它的荧光性能。O-SCQs 的荧光量子产率为 1.44%，S-CQDs 的荧光量子产率为 2.68 %。

2) O-CQDs 在 340~380 nm 的激发波长范围内表现出明显的激发波长依赖性，其最佳发射波长为 428 nm；S-CQDs 在 340~380 nm 的激发波长范围内表现出明显的激发波长依赖性，其最佳发射波长为 414 nm。

3) 油墨对基材的接触角实验表明，MS-CQDs 在打印纸和称量纸表面的接触角均大于 MO-CQDs。

4) S-PVA 在 340~380 nm 的激发波长范围内表现出明显的激发波长依赖性，其最佳发射波长为 438 nm。

5) MS-CQDs 油墨书写标签上的字符、MS-CQDs/PVA 复合薄膜在可见光下无色，但是在 365 nm 紫外光照射下呈现强烈的荧光，可知由 S-CQDs 制得的材料在荧光防伪领域具有良好的应用潜力。

参考文献：

- [1] 魏来, 涂小进, 戴思芮, 等. 碳点的合成与应用研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2023, 41(1): 47-50.
WEI L, TU X J, DAI S R, et al. Progress on Synthesis of Carbon Dots and Their Applications[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2023, 41(1): 47-50.
- [2] 张道涵, 刘磊. 荧光碳点的制备方法及其在生物医药领域应用的研究进展[J]. 化学通报, 2023, 9(1): 23-33.

ZHANG D H, LIU L. Progress in Preparation of Fluorescent Carbon Dots and Their Applications in Biomedical Science[J]. Chemistry, 2023, 9(1): 23-33.

- [3] 杨锦. 聚乙烯胺基荧光探针的构建及荧光性能研究[D]. 西安: 西安工业大学, 2023: 5-20.
YANG J. Construction and Fluorescence Properties of Polyvinyliminyl Fluorescence Probe[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2023: 5-20.
- [4] 王斯阳, 敬稳, 常江伟, 等. 碳点的制备及电化学能源应用进展[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(5): 213-224.
WANG S Y, JING W, CHANG J W, et al. Recent Progress on Carbon Dots Preparation and Electrochemical Energy Application[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2023, 44(5): 213-224.
- [5] 赵雪冬, 夏国良, 李宏达. 荧光防伪油墨及其应用于可疑文件检验的研究进展[J]. 广东公安科技, 2022, 30(2): 1-3.
ZHAO X D, XIA G L, LI H D. Research Progress of Fluorescent Anti-Counterfeiting Ink and Its Application in Suspicious Document Inspection[J]. Guangdong Public Security Science and Technology, 2022, 30(2): 1-3.
- [6] QIN L, LIU X J, HE K Y, et al. Geminant Labels Programmed by Two-Tone Microdroplets Combining Structural and Fluorescent Color[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 699.
- [7] 王红伟. 荧光油墨的应用现状与发展前景[J]. 印刷杂志, 2014(1): 47-50.
WANG H W. Application Status and Development Prospect of Fluorescent Ink[J]. Printing Field, 2014(1): 47-50.
- [8] 王立立, 张婉, 黄蓓青, 等. 水性丝印荧光油墨色彩

- 再现研究[J]. 包装工程, 2017, 38(23): 229-233.
- WANG L L, ZHANG W, HUANG B Q, et al. Color Reproduction of Water-Based Fluorescent Screen Printing Ink[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(23): 229-233.
- [9] SONG Z P, LIN T R, LIN L H, et al. Invisible Security Ink Based on Water-Soluble Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2016, 55(8): 2773-2777.
- [10] 龚果. 核壳型钨系掺杂氟化钠荧光纳米材料的制备及喷墨打印[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022: 10-18.
- [11] LIU Y, HAN F, LI F S, et al. Inkjet-Printed Unclonable Quantum Dot Fluorescent Anti-Counterfeiting Labels with Artificial Intelligence Authentication[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2409.
- [12] 张文超. 木质素基荧光碳点的绿色制备及在金属离子检测中的应用研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2021: 8-15.
- ZHANG W C. Green Preparation of Lignin-Based Fluorescent Carbon Dots and Its Application in Metal Ion Detection[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2021: 8-15.
- [13] 马超奇. 碳量子点的制备及其在电化学还原 CO₂ 中的应用[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2023: 5-12.
- MA C Q. Preparation of Carbon Quantum Dots and Their Application in Electrochemical Reduction of CO₂[D]. Shenyang: Liaoning University, 2023: 5-12.
- [14] 安玉龙, 刘灿, 徐开蒙, 等. 生物质碳点荧光材料在生物医药领域中的应用[J]. 材料导报, 2022, 36(22): 205-216.
- AN Y L, LIU C, XU K M, et al. Application of Biomass Carbon Dot Fluorescence Materials in Biomedical Field[J]. Materials Reports, 2022, 36(22): 205-216.
- [15] 朱祥. 新型绿色荧光碳点及其光学薄膜的合成与性能[D]. 武汉: 湖北大学, 2021: 4-16.
- ZHU X. Synthesis and Properties of Novel Green Fluorescent Carbon Dots and Their Optical Thin Films[D]. Wuhan: Hubei University, 2021: 4-16.
- [16] ZHAO W, WU J, CHEN F. Experimental Study on Filtering Papermaking Black Liquor by Dynamic Blade Crossflow Membrane[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2020, 35(3): 464-470.
- [17] KRUTOV S M, VOZNYAKOVSKII A P, GRIBKOV I V, et al. Lignin Wastes: Past, Present, and Future[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2014, 84(13): 2632-2642.
- [18] CHEN W X, HU C F, YANG Y H, et al. Rapid Synthesis of Carbon Dots by Hydrothermal Treatment of Lignin[J]. Materials, 2016, 9(3): 184.
- [19] 侯懂. 生物质荧光碳点的制备及其在转光膜和白光 LED 中的应用[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023: 6-19.
- HOU C. Fluorescent Biomass Carbon Preparation and Its Application in Turn Light Membrane and White LED[D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2023: 6-19.
- [20] 张长波, 何文柔, 田丰玲, 等. 单激发双发射氮掺杂碳量子点的制备及其在生物成像和荧光油墨中的应用[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2022, 40(4): 7-14.
- ZHANG C B, HE W R, TIAN F L, et al. Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots with Single Excited Double Emission and Their Applications for Bioimaging and Fluorescent Ink[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2022, 40(4): 7-14.
- [21] 肖机灵. 研究水溶性 PVA 纤维在产品的设计开发上的应用[J]. 艺术科技, 2016, 29(4): 267.
- XIAO J L. The Application of Water-Soluble PVA Fiber in Product Design and Development was Studied[J]. Art Science and Technology, 2016, 29(4): 267.
- [22] 廖万鹏, 刘彤, 邓浩. PVA 复合抗菌材料的现状及发展[J]. 塑料, 2021, 50(4): 103-107.
- LIAO W P, LIU T, DENG H. Current Status and Development of PVA Composite Antibacterial Materials[J]. Plastics, 2021, 50(4): 103-107.
- [23] 陈茹, 李帅, 陈泽帅. PVA/海藻酸钠/TiO₂ 纳米纤维膜的制备及其抗菌性能[J]. 上海纺织科技, 2023, 51(2): 57-61.
- CHEN R, LI S, CHEN Z S. Preparation and Antibacterial Properties of PVA/Sodium Alginate/TiO₂ Nanofiber Membrane[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2023, 51(2): 57-61.
- [24] 王士鹏, 董娅慧, 赵浩然, 等. 生物质基碳点制备及应用研究进展[J]. 发光学报, 2022, 43(6): 833-850.
- WANG S P, DONG Y H, ZHAO H R, et al. Progress in Preparation and Application of Biomass-Based Carbon Quantum Dots[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2022, 43(6): 833-850.
- [25] 张云飞. MXene 纳米复合水凝胶的可控制备及其可穿戴智慧医学诊疗性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022: 6-15.
- ZHANG Y F. Controllable Preparation of MXene Na-

- nocomposite Hydrogel and Its Wearable Intelligent Medical Diagnosis and Treatment Performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022: 6-15.
- [26] 朱清梅, 陈秀琼, 李东泽, 等. 食品软包装用透明高阻隔涂料: PVA 涂料研究进展[J]. 精细化工, 2022, 39(9): 1729-1738.
ZHU Q M, CHEN X Q, LI D Z, et al. Research Progress on Transparent and High Barrier PVA Coatings for Flexible Food Packaging[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(9): 1729-1738.
- [27] BAO R Q, CHEN Z Y, ZHAO Z W, et al. Green and Facile Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon Quantum Dots towards Fluorescent Ink and Sensing Applications[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6): 386.
- [28] 杨振华, 孙宣森, 张月霞, 等. 氮硫共掺杂碳点的制备及其对牛奶中土霉素的检测[J]. 应用化学, 2022, 39(9): 1382-1390.
YANG Z H, SUN X S, ZHANG Y X, et al. Preparation of Nitrogen Sulfur Co-Doped Carbon Dots with Nitrogen Sulfur and the Application for Detection of Oxytetracycline in Milk[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(9): 1382-1390.
- [29] PEI L C, ZHANG W Y, YANG S Q, et al. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots as a Turn-off Fluorescence Probe for the Detection of Cerium and Iron[J]. Journal of Fluorescence, 2023, 33(3): 1147-1156.
- [30] SHI H, ZHAO Q, ZHOU C H, et al. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Quantum Dots as Fluorescence Sensor for Detection of Lead Ion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(2): 63-68.
- [31] ZHU L L, SHEN D K, WANG Q, et al. Green Synthesis of Tunable Fluorescent Carbon Quantum Dots from Lignin and Their Application in Anti-Counterfeit Printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(47): 56465-56475.
- [32] 岑丝丝, 刘丽, 陈彤, 等. 柠檬酸碳点荧光油墨的制备及其荧光性能[J]. 包装工程, 2021, 42(21): 98-104.
CEN S S, LIU L, CHEN T, et al. Preparation and Fluorescent Properties of Citric Acid Carbon Dot Fluorescent Ink[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(21): 98-104.