



中国墨来源的发光碳纳米粒子性质研究

朱长锋^{1,2}, 徐丽凤³, 俞强¹, 朱臧蓓³, 徐慧⁴, 王丽华^{1,5*}, 樊春海^{3*}

1. 中国科学院上海应用物理研究所物理生物学实验室, 上海 201800

2. 复旦大学附属中山医院消化科, 上海 200032

3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

4. 湖州学院理工学院, 湖州 313000

5. 中国科学院上海高等研究院基础交叉研究中心, 上海 201204

*通讯作者, E-mail: wanglh@sari.ac.cn; fanchunhai@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-04-18; 接受日期: 2022-05-23; 网络版发表日期: 2022-09-05

上海市科委重大项目(编号: 19JC1410300)和国家重点研发计划(编号: 2021YFA1200900)资助项目

摘要 中国墨以其独特的色彩稳定性、多样性和均一性而得以广泛应用和世代流传, 近年来被证明是优良的碳颗粒来源. 本文从中国墨中分离出了一系列具有不同发光性质的碳纳米粒子, 找到了一种制备碳量子点的新方法. 对碳量子点粒径和发光性质的系统考察研究表明, 对墨原料烟炱进行氧化处理后, 电泳分离可获得多达7种具有不同荧光性质的碳量子点, 其荧光发射为350~670 nm, 涵盖了赤橙黄绿青蓝紫整个可见光区域. 这些量子点的尺寸一致性好且界面较为单一, 荧光发射光谱呈现激发独立特性. 特别是在用紫玉光墨研磨墨汁的上清液中发现了直径为5~7 nm的碳量子点, 其荧光发射呈现激发波长依赖性, 并主要分布在蓝紫色区域, 这与紫玉光墨呈泛紫光的特性相符合, 为墨色丹青差异提供了一种解释. 鉴于中国墨生产工艺历史悠久且具备规模化生产能力, 这为大规模、高通量制备尺寸均一、荧光性质稳定的碳量子点提供了新的途径.

关键词 中国墨, 碳量子点, 荧光发光, 纳米粒子, 电泳

1 引言

具有荧光发光特性的碳量子点是近二十年来发展起来的亚10 nm尺寸的新型零维碳纳米材料, 具有波长可调、荧光信号强而且稳定、成本低、生物相容性好等优点, 并广泛应用于光电器件、生物传感及药物载体等领域. 碳量子点的性质与尺寸和界面性质密切相关, 尺寸均一、界面性质稳定的碳量子点能够产生稳定的强荧光以满足实际需要, 因此合成高品质的碳量

子点具有重要意义. 目前的主要合成方法包括通过电弧放电、激光刻蚀和电化学氧化等自上而下的方法^[1~5], 或者以有机物作为前驱体, 通过燃烧热解^[6]、微波辅助法^[7,8]和溶剂热法^[9~11]等自下而上的合成方法. 然而, 这些方法得到的碳量子点的产量较低, 并且由于碳源不同, 制备的碳量子点存在尺寸不均一、界面成分复杂、发光性能不可控等问题^[12]. 因此, 如何大规模制备尺寸和发光性能可控的碳量子点仍然是一个挑战. 以碳纳米粒子作为原料, 通过激光刻蚀、酸氧

引用格式: Zhu C, Xu L, Yu Q, Zhu Z, Xu H, Wang L, Fan C. Fluorescent carbon nanoparticles from Chinese ink. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1722–1729, doi: 10.1360/SSC-2022-0085

化等处理,已成功用于制备碳量子点^[13,14],但在产量以及结构性能调控方面仍然存在诸多问题,有待寻找合适的碳源和制备方法。

中国墨是由烟炱制成的产品,已经有两千多年的发展历史,年产量以吨计。中国墨的主要原料是烟炱,将烟炱与动物胶一起经多次锻打制成墨块,可保存数百年不腐。原料烟炱又有松烟、油烟等,分别是以松树和桐油作为主要原料,通过乏氧燃烧的工艺烧成。长久以来对于中国墨的评价,主要体现在书法绘画艺术作品上,这是由于墨主要用在中国书法领域。来源于桐油和松树的油烟墨和松烟墨,在色彩的饱和度、光泽度、色彩等方面均有显著差异,因此用于不同的用途。书法家认为墨的品质和来源会直接影响书画艺术作品的表现力,挑选墨时首先看其色,墨色发紫光的最好,黑色次之,青色又次之,灰色最次。除此之外,中国墨在医学领域也有应用。宋代药物学家寇宗奭所著《本草衍义》,将药物“墨”定义为“松之烟”。将多种药物与墨进行巧妙配伍制成药墨,用以治疗疾病,具有突出的药用价值。近年来,中国墨作为染料和治疗试剂,可用于活体成像和肿瘤治疗^[15,16]。

从纳米尺度研究墨可以揭示其微观结构与品质的关系。2010年中国科学技术大学王伟^[17]对制墨的选材和工艺进行了详细的梳理,并初步利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、Raman等现代化分析手段研究了不同来源的墨的成分和性质。研究表明,中国墨及其原料中存在大量尺寸为50~60 nm的碳纳米粒子^[18],经过特殊处理后可获得具有发光特性的碳量子点^[19-21]。例如,Ding、Kang等^[19]利用中国墨作为原料,通过氧化处理制备氧化碳量子点,并以此为前驱体进行水热还原和原位掺杂,获得了直径1~6 nm、光致发光可调、量子产率高、稳定性高、寿命长的重掺杂碳量子点。

本文以中国墨及其原料烟炱为研究对象,分析其中的纳米颗粒的状态和性质,重点考察了小颗粒的碳量子点的分布和光学性质。通过对成品墨汁溶液进行离心、对原料烟炱进行酸解等处理,制备了尺寸在10 nm以下的碳量子点。凝胶电泳显示其中有尺寸不同、发光性质各异的碳量子点,荧光光谱显示不同来源的碳量子点具有不同的发光性质,并且本文对这种发光性质进行了解释。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

油烟烟炱、油烟墨锭“紫玉光”均来自于上海徽歙曹素功墨厂(中国);松烟烟炱、松烟墨锭均来自于安徽良才墨业有限公司(中国);宣纸(特皮,青檀纤维)来自于中国宣纸集团公司(中国);透析袋(Biotech CE Dialysis Tube MD31, MWCO 1000, 美国);聚偏二氟乙烯(PVDF)膜(0.2 μm , Millipore, 美国);凝胶电泳缓冲溶液为分析纯试剂配制的1 $\times$ TBE (Tris-硼酸-EDTA)缓冲液;溶液配制均使用18.2 M Ω 的超纯水(Milli-Q-Plus, 美国);其他化学试剂均购自上海国药集团化学试剂公司(中国)。“瑞气祥云”书法艺术作品为上海画家瞿谷量先生2016年所作。

高速离心机(Eppendorf, 美国);PAGE凝胶电泳仪(Bio-Rad, 美国);凝胶成像仪(BioRad, 美国);原子力显微镜(AFM, Bruker multimode 8, 美国);紫外分光光度计(Hitachi U-3010, 日本);荧光分光光度计(Hitachi F-4500, 日本);AFM探针(Bruker SNL-10, 美国);超高分辨率场发射扫描电镜(Zeiss Merlin compact, Germany)。

2.2 实验方法

墨汁的处理:将墨汁稀释20倍后进行6次离心(14000 r/min, 15 min),收集上清液并用0.2 μm 的PVDF膜过滤除去杂质备用。

原料烟炱的处理方法:100 mg 原料烟炱用20 mL 浓HNO₃ (8 mol/L)溶液回流12 h后得到棕黄色溶液,用15000 g离心30 min后,取上清用Na₂CO₃中和至pH 7.0,然后依次用分子量为1000的透析袋进行多次透析除去盐、用0.2 μm 的PVDF膜过滤除去杂质,进一步浓缩后备用。

聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)分离分析:配置浓度为20%的PAGE胶,在300 V电压下分离15~30 min,电泳缓冲溶液为1 $\times$ TBE。电泳分离产物的回收采用电压辅助法,将不同条带切割后分别放入透析袋中,再加入500 μL TBE缓冲溶液混匀,用100 V水平电泳45 min左右,反转电压20 s后回收透析袋中的液体。PAGE电泳的结果在Bio-Rad凝胶成像仪上进行观察和成像,激发波长为302 nm。

光谱分析:所有样品的紫外可见吸收光谱和荧光

发射光谱均在室温条件下在U-3010分光光度计、FL4500荧光分光光度计上所测。

形貌和粒径分析: 利用超高分辨场发射扫描电镜对宣纸的形貌, 以及浸没了墨汁的宣纸进行测试, 宣纸上墨汁中纳米粒子的粒径分析通过测量100~300个粒子进行统计所得; 利用AFM的Tapping成像模式, 以及直径为2 nm的SNL-10探针针对墨汁中的纳米粒子进行形貌表征, 并进行粒径统计和分析。

3 结果与讨论

本文所使用的墨锭如图1a所示。由图中可以看出, 桐油烧制的油墨墨锭紫玉光(图1a左)颜色乌黑油亮, 泛轻微紫光, 而松烟墨则色黑, 光泽度较低。书法作品(图1b)使用的是紫玉光研磨后的墨汁, 品质细腻, 使用流畅。

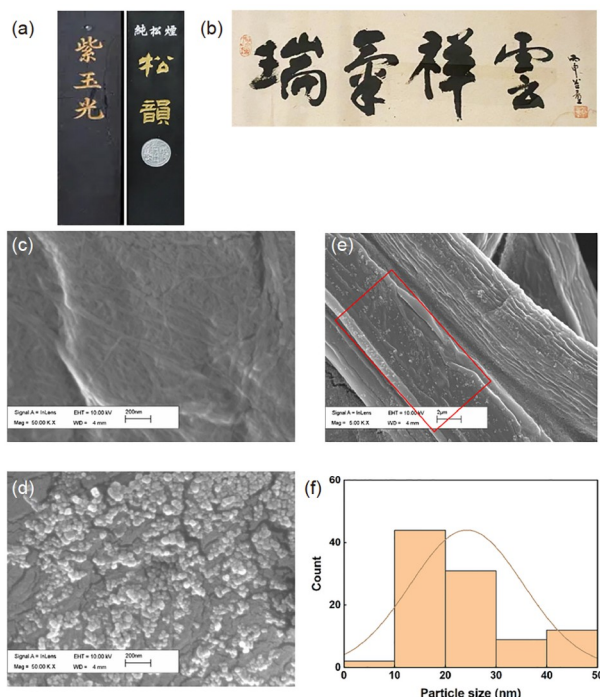


图 1 (a) 油烟墨锭“紫玉光”、松烟墨锭; (b) 中国书法艺术作品; (c) SEM表征宣纸的微观结构; (d) 墨汁浸染宣纸的微观结构; (e) 稀释10倍墨汁浸染宣纸的微观结构; (f) 图(d)的颗粒统计图(网络版彩图)

Figure 1 (a) Lampblack ink stick “ziyuguang” and pine-soot ink stick; (b) Chinese calligraphy works; scanning electron microscopy (SEM) images of (c) Xuan paper, (d) Xuan paper soaked with ink, and (e) Xuan paper soaked with 10% percent of ink; (f) static analysis of (d) (color online).

我们对作品使用的宣纸进行分析, 发现质量上乘的宣纸表面光滑平整, 有细细浅浅的暗纹(图1c), 将研磨墨汁滴在宣纸上后, 发现宣纸对墨汁有很好的吸附力。进一步观察微观结构, 发现浸染了墨汁的表面上吸附了薄薄的、细细密密的颗粒, 统计显示尺寸在10~50 nm之间, 大部分在20 nm左右(图1d, f)。浓度较高的墨汁在纸面上有成片黏连的现象, 但厚度较为均匀, 多层堆叠的现象较少。进一步将墨汁稀释10倍后滴在宣纸上, 发现颗粒的单分散性较好(图1e), 绝大多数颗粒的团聚程度小于10, 对红框区域的颗粒进行统计, 1~3个的为82%, 4~6个的为11%, 7~10个的为7%。

研究发现, 现代打印机油墨的颗粒尺寸通常在200 nm左右^[18], 而书法家青睐使用的质量上乘的油烟墨汁, 颗粒在20 nm左右, 尺寸更加小且分布较为均匀, 因此墨汁具有更强的表现力和更好的稳定性, 这也是宋代以来的书法家更加青睐于油烟墨的原因, 使用时手感舒适、行文流畅, 作品质感细腻, 层次感强, 且可以稳定保存数百年而不被破坏。

3.1 墨中的纳米粒子及其特性分析

墨色是评判墨质量的重要指标, 通常认为墨色发紫光的最好。如曹素功有一款顶烟“紫玉光”, 清透厚实泛紫光, 墨色胜过其他老油烟。我们尝试用多种手段来分离墨中的小尺寸碳量子点, 并表征其荧光性质, 探索碳点尺寸、荧光性质与墨色之间的关系。

3.1.1 墨汁中纳米粒子的光谱和尺寸分布

首先将紫玉光墨锭进行研磨形成墨汁, 然后进行多次离心和洗涤获得浅棕黄色的上清液, 寻找其中的碳纳米粒子并对其进行分析。利用AFM测试墨汁上清液的颗粒物进行观察, 发现其含有大量的碳纳米粒子, 直径在5~7 nm之间, 具有很好的均一性(图2a, b)。墨汁上清液呈浅棕黄色, 紫外可见吸收光谱测试显示吸收峰在360 nm左右(图2c)。利用330~380 nm之间的激发光对上清液进行激发并测试荧光发射特征, 发现发射峰在420~464之间, 位于蓝紫色波段。随激发光波长的增大, 发射光谱的最大峰发生红移, 具有显著的激发波长依赖性(图2d)。这些颗粒在尺寸和荧光特性上符合碳量子点的特性, 推测上清液中的荧光主要来自于其中的碳量子点。上清液用345 nm激发时得到最大发射, 峰值在438 nm, 为紫色区域。说明紫玉光这款顶烟中的

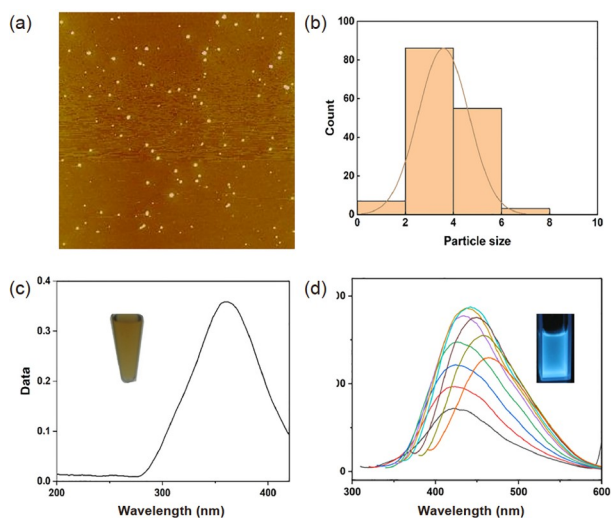


图 2 (a) 原子力显微镜分析墨汁上清中碳量子点的粒径; (b) 图(a)的统计图; (c) 墨汁上清液的紫外可见吸收光谱(插图显示溶液呈浅棕黄色); (d) 墨汁上清液的荧光发射光谱(插图显示溶液发蓝色荧光) (网络版彩图)

Figure 2 (a) Atomic force microscopy (AFM) image of carbon dots; (b) statistical analysis of (a); (c) absorption and (d) fluorescence emission spectra of the ink supernatant at different excitation wavelengths (color online).

色彩呈现主要来源于其中的10 nm以下的碳量子点。

值得注意的是, 墨汁在制造过程中会加入皮胶作为黏合剂和稳定剂, 以及少量中药和香料增香和防腐等, 成分较为复杂。由于碳量子点的发光特性与界面的基团密切相关, 而激发波长依赖性通常来源于复杂的界面性质^[6]。前期研究中发现, 碳量子点表面连接聚乙二醇(PEG)^[13]、蛋白^[22]等之后, 荧光亮度明显增强。而墨锭的制作过程中, 烟炱在上千次锻打制造过程中与皮胶等反复磨合, 烟炱颗粒被不断打散, 分散成更小的颗粒并与胶原蛋白等充分结合, 呈现出非常好的金属光泽, 推测与界面功能化之后提高了荧光强度有关。为排除皮胶和中药香料等的影响, 我们收集了制作墨的原料烟炱并进行分析。

3.1.2 原料烟炱中的纳米粒子及特性分析

烟炱是制作墨汁或黑墨的主要原料, 是烟凝结成的黑灰。原料烟炱表面有油脂并粘附成团, 无法很好地分散在水溶液中。我们用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶解不同的烟炱, 并辅以超声帮助溶解、离心后收集上清液进行分析。以溶剂作为空白(Blk)、石墨(S1)作为对照, 分析其溶解度和荧光特性。我们发现石墨不

能溶解于DMF, 而松烟(S2)和油烟(S3)可以部分溶解, 松烟组呈浅棕黄色, 油烟组的颜色更浅(图3a), 说明松烟组的溶解度较大, 可能与其表面附着的油脂较少有关。荧光分析显示石墨组完全没有荧光, 而松烟和油烟组均有很强的荧光, 说明烟炱的颗粒分布中含有带荧光的碳量子点, 这与墨汁中含有碳量子点的结论一致。图2中所使用的“紫玉光”墨锭, 原料为油烟烟炱。此处我们使用硝酸对油烟烟炱进行处理, 充分释放出单分散的纳米颗粒, 以期达到与反复锻打类似的分散效果, 借此分析油烟烟炱中的纳米粒子性质。

样品经硝酸处理, 并进一步中和、透析、浓缩后, 利用凝胶电泳进行分离和分析。从图3b中可以看出, 样品的颗粒物组成较为复杂, 其中比较清晰的条带有7个, 从快到慢依次定义为1~7, 对应的颜色涵盖了赤橙黄绿青蓝紫七色, 其中条带1~4主要在蓝光区域, 5~7主要在红光区域。将这些条带分别进行割胶回收并重新溶解, 用紫外灯照射发现条带4产物最亮(图3c)。收集产物4并利用AFM分析颗粒大小, 发现粒径分布主要为3~6 nm (图3d)。

利用荧光分光光度计分别对图3c中管1~7的产物进行测试, 发现7种产物在各自的最佳激发波长激发下获得最强发射荧光(图3e, 表1)。从条带1~7, 随着泳动速度变慢, 颗粒逐渐变大, 最佳激发波长也逐渐增大, 对应的发射峰也发生红移, 最大发射峰位从条带1的455 nm到条带7的556 nm。发射峰的范围为350~670 nm, 涵盖了整个可见光范围内赤橙黄绿青蓝紫等七色。这说明, 我们可以以墨的原料烟炱为碳源, 获得具有不同尺寸和发光性质的一系列碳量子点。

有意思的是, 我们在考察7种产物的最佳激发波长时发现, 发射波长的可调性发生了明显变化, 与墨汁上清中碳量子点的发射可调性相比, 单一条带的可调性变差了(图4)。以条带4为例, 激发波长从290~360 nm, 跨越了70 nm的变化, 而引起的发射光谱变化非常小, 最大发射峰仅移动4 nm左右, 保持了非常好的光谱稳定性。类似的, 条带6、7等的发射光谱位移也都非常小, 均在10 nm以内, 仅条带1和5较为明显, 超过了20 nm。相较而言, 墨汁上清的发射峰位移要大得多, 为44 nm (420~464 nm), 其中的机理并不清楚。对于条带1~7产物对激发光波长不敏感的现象, 我们推测与其界面的发射位点变少有关。Si等^[23]对碳量子点的发光特性做了详细分析, 认为碳量子点表面如果存在多种

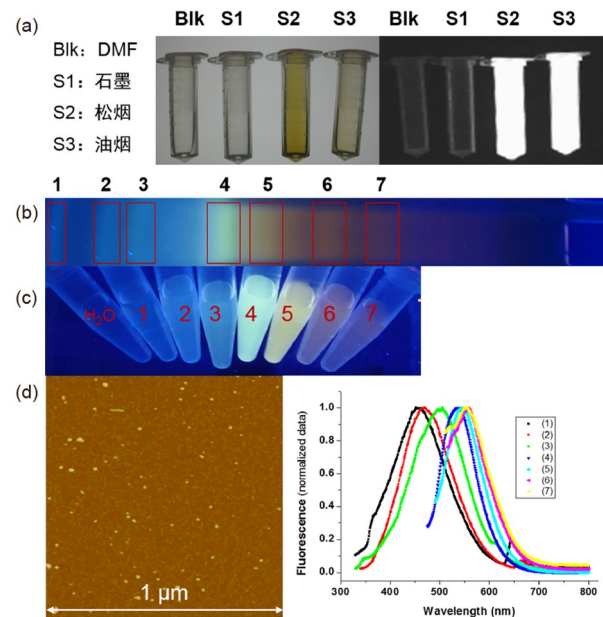


图3 (a) DMF溶解烟炱的荧光图; (b) 硝酸氧化油烟产物的PAGE电泳分析; (c) 条带1~7切割回收产物的荧光图; (d) AFM分析管4中条带4产物的粒径; (e) 图(c)中1~7管溶液的荧光发射光谱(网络版彩图)

Figure 3 (a) Fluorescence diagram of soot dissolved by *N,N*-dimethylformamide (DMF); (b) PAGE analysis of lampblack products oxidized by nitric acid; (c) fluorescence diagram of recovered products of lanes 1–7; (d) AFM analysis of samples in tube 4; (e) fluorescence spectra of tubes 1–7 in (c) (color online).

表1 图3c中1~7管溶液的最佳激发波长、最大发射波长及发射峰位移

Table 1 The optimal excitation wavelength (E_x), the maximum emission wavelength (E_m) and the emission peak displacement (ΔE_m) at different excitation wavelengths of tubes 1–7 in Fig. 3c

Lane	E_x (nm)	E_m (nm)	ΔE_m (nm)
1	320	455	22
2	330	467	17
3	305	505	12
4	465	535	4
5	480	545	21
6	505	556	9
7	500	556	9

官能团, 就会构成多重发射中心, 每个波长会激发特定发射中心形成一个主发射峰, 但随着激发波长的改变, 主发射中心也会改变, 整体上呈现为激发依赖. 相反, 如果表面官能团是单一的, 主发射中心相应就是均一

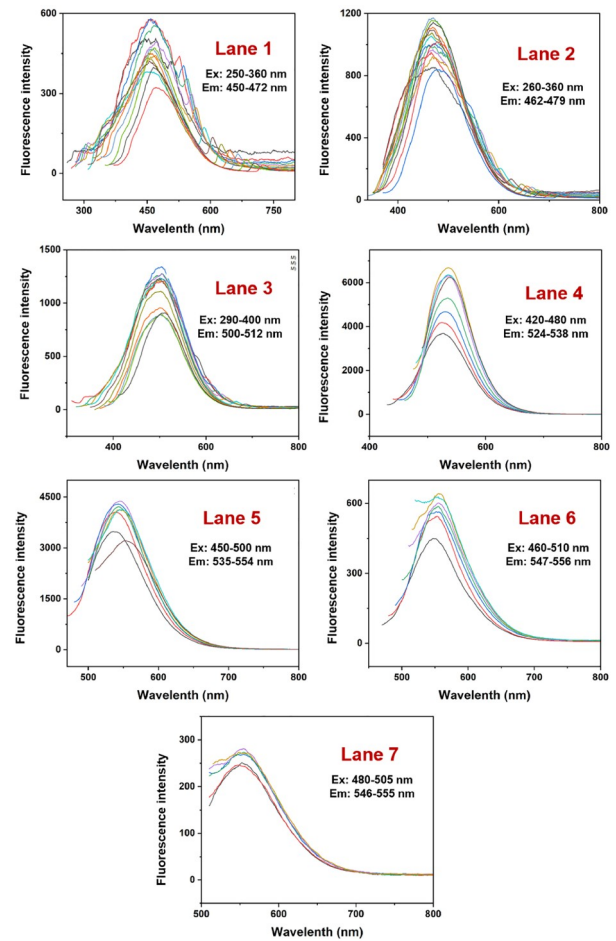


图4 图3c中1~7管溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱(网络版彩图)

Figure 4 The fluorescence spectra of tubes 1–7 in Fig. 3c at different excitation wavelengths (color online).

的, 呈现为激发独立. 由此可以推论, 尽管墨汁上清液中碳量子点的粒径相对均一, 但由于墨汁中复杂成分造成碳量子点存在多种官能团, 复杂界面导致呈现激发依赖的特征, 不同激发波长下发射峰位移超过44 nm. 而原料烟炱经过长时间的硝酸回流、中和后反复透析等处理后, 得到的条带1~7中碳量子点表面的成分相对单一, 主要呈现为激发独立, 因此发光性质趋于稳定. 因此, 利用中国墨的原料烟炱, 通过酸氧化处理后可以得到一系列具有不同颜色和尺寸的碳量子点, 每种碳量子点的尺寸均一、界面单一、发光性质稳定, 颜色超过7种, 可用于多色荧光标记. 由于中国墨的原料丰富易得, 因此本文提出的方案有望用于多色碳量子点的大规模制备.

3.2 讨论

中国墨的历史源远流长,在中华文明发展史上具有重要的地位.在书法艺术方面,墨是书法的主要媒介,艺术家通过控制墨色的浓、淡、干、湿等状态,配合笔法来实现不同意趣的点线面,以及结构和章法,展示中国书法独特的墨色美,因此中国书画又被称为水墨丹青.不同年代的书法作品呈现出来的品质和质感也有差别,颜色、光泽度等有不同,主要是由于墨的原料和加工工艺不同.墨的品质关乎书画作品艺术的呈现和保存,好的墨可以以墨色浓淡的细致变化来呈现不同的色彩,张彦远提出墨分五色,焦、浓、重、淡、清,墨色可以体现黑、白、灰等复色,因此墨又被称为无色之色,构成了中国书法和水墨画的主要色彩^[24].然而,单一的墨如何能呈现出复杂的色彩,不同原料的墨为何能呈现不同的品质,如何从科学角度来解释墨色的紫、黑、青、灰等颜色并与作品的品质进行关联,仍是一个挑战.

除了以色彩的饱和度来建立黑白灰体系,光谱色则是另一种色彩体系,也是书法家挑选时的标准之一.当然出于对色彩、防腐等的考虑,墨锭在制作过程中会加入朱砂、绿矾以及各种中药等成分,这类后天色的产品不在本文讨论范围之内.本文只讨论由原料烟炱品质带来的色彩差异,因此选择了油烟、松烟的烟炱,以及一款由顶烟制备的紫玉光墨锭进行分析.研究发现中国墨中存在大量的碳纳米粒子,在青檀纤维为主的特皮宣纸上书写时,分布非常均匀,大部分在20~30 nm之间,品质非常好.但这些主要成分不符合亚10 nm碳量子点的尺寸特征,理论上不具备发光性质,进一步在高速离心获得的上清液中,我们发现了尺寸为5~7 nm、具有激发波长依赖特性的碳量子点,发射光谱在蓝紫色光波段,证明了“紫玉光”确实名副其实,紫色来自于小颗粒的碳量子点.更有价值的是,

我们通过对墨锭原料烟炱进行氧化处理,经电泳分离可获得多达7种颜色、7个尺寸的一系列碳量子点,并发现其光谱性质呈现出激发波长独立的特性,提示每种碳量子点的界面相对单一,不具有多种激发和发射位点,这种光谱的独立性和稳定性给其应用带来了很大的便利,远优于界面复杂、光谱复杂的碳量子点,也不同于离心分离得到的碳量子点,因此具有较好的应用潜力和价值.

4 结论

中国墨有上千年的制造和应用历史,主要应用于书法绘画和医药领域.近年来对中国墨的研究发现,其中含有大量的碳纳米颗粒.颗粒的尺寸和性质与碳源有关,并影响着艺术作品的表现力和稳定性.我们从一款顶烟的油烟墨锭紫玉光中找到了尺寸为5~7 nm的碳量子点,并且发现这些量子点具有激发波长依赖的特性,随激发波长增加,荧光发射峰也随之增加,最大发射峰为438 nm,在紫色光区域,较好地解释了这款墨泛紫光的原因.墨的主要原料为松烟或者油烟,我们对2种烟炱进行硝酸氧化处理得到了一系列具有不同荧光性质的碳量子点.这些量子点的荧光发射为350~670 nm,涵盖了赤橙黄绿青蓝紫整个可见光区域,说明用这种方法可以制得任意颜色的碳量子点.多种量子点的荧光发射光谱呈现激发独立特性,提示界面基团种类较为单一,因此荧光发射性质非常稳定,适合多色标记和生物成像.除此之外,中国墨的生产具有成熟的工艺和较高的产能,可以提供高质量的碳纳米粒子,本文提供的方法可以高通量地制备具有优良荧光性质的碳量子点,这些都为大规模生产高品质的碳量子点奠定了很好的基础,推动碳量子点在半导体、医学等领域的应用.

参考文献

- 1 Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, Scrivens WA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12736–12737
- 2 Wang X, Cao L, Lu F, Meziani MJ, Li H, Qi G, Zhou B, Harruff BA, Kermarrec F, Sun YP. *Chem Commun*, 2009, : 3774
- 3 Yang ST, Cao L, Luo PG, Lu F, Wang X, Wang H, Meziani MJ, Liu Y, Qi G, Sun YP. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11308–11309
- 4 Zhao QL, Zhang ZL, Huang BH, Peng J, Zhang M, Pang DW. *Chem Commun*, 2008, : 5116
- 5 Zheng L, Chi Y, Dong Y, Lin J, Wang B. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4564–4565
- 6 Bourlinos AB, Stassinopoulos A, Anglos D, Zboril R, Karakassides M, Giannelis EP. *Small*, 2008, 4: 455–458

- 7 Zhu H, Wang X, Li Y, Wang Z, Yang F, Yang X. *Chem Commun*, 2009, : 5118
- 8 Liu Y, Xiao N, Gong N, Wang H, Shi X, Gu W, Ye L. *Carbon*, 2014, 68: 258–264
- 9 Zhao P, Li X, Baryshnikov G, Wu B, Ågren H, Zhang J, Zhu L. *Chem Sci*, 2018, 9: 1323–1329
- 10 Tomskaya AE, Egorova MN, Kapitonov AN, Nikolaev DV, Popov VI, Fedorov AL, Smagulova SA. *Phys Status Solidi B*, 2018, 255: 1700222
- 11 Huang Q, Lin X, Li F, Weng W, Lin L, Hu S. *Prog Chem*, 2015, 27: 1604–1614 (in Chinese) [黄启同, 林小凤, 李飞明, 翁文, 林丽萍, 胡世荣. 化学进展, 2015, 27: 1604–1614]
- 12 Zhang Q, Wang R, Feng B, Zhong X, Ostrikov KK. *Nat Commun*, 2021, 12: 6856
- 13 Sun YP, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KAS, Pathak P, Meziani MJ, Harruff BA, Wang X, Wang H, Luo PG, Yang H, Kose ME, Chen B, Veca LM, Xie SY. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7756–7757
- 14 Zhou J, Booker C, Li R, Zhou X, Sham TK, Sun X, Ding Z. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 744–745
- 15 Cao Q, Wang S, Xu K, Liu X, Liu L. *Chin-German J Clin Oncol*, 2006, 5: 36–39
- 16 Wang S, Cao Y, Zhang Q, Peng H, Liang L, Li Q, Shen S, Tuerdi A, Xu Y, Cai S, Yang W. *ACS Omega*, 2017, 2: 5170–5178
- 17 Wang W. Researches on traditional Chinese techniques of ink stick production (in Chinese). *Dissertation for the Doctoral Degree*. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010 [王伟. 中国传统制墨工艺研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2010]
- 18 Swider JR, Hackley VA, Winter J. *J Cultural Heritage*, 2003, 4: 175–186
- 19 Yang S, Sun J, Li X, Zhou W, Wang Z, He P, Ding G, Xie X, Kang Z, Jiang M. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8660
- 20 Liu H, Ye T, Mao C. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6473–6475
- 21 Mao XJ, Zheng HZ, Long YJ, Du J, Hao JY, Wang LL, Zhou DB. *Spectrochim Acta Part A*, 2010, 75: 553–557
- 22 Li Q, Ohulchanskyy TY, Liu R, Koynov K, Wu D, Best A, Kumar R, Bonoiu A, Prasad PN. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 12062–12068
- 23 Nguyen V, Si J, Yan L, Hou X. *Carbon*, 2015, 95: 659–663
- 24 Li XN. *The Eternal Charm of Black and White: Aesthetic Research on Calligraphy Art* (in Chinese). Changchun: Jilin People's Publishing House, 2020. 143 [李晓男. 黑白之间的永恒魅力 书法艺术审美研究. 长春: 吉林人民出版社, 2020. 143]

Fluorescent carbon nanoparticles from Chinese ink

Changfeng Zhu^{1,2}, Lifeng Xu³, Qiang Yu¹, Zangbei Zhu³, Hui Xu⁴, Lihua Wang^{1,5*}, Chunhai Fan^{3*}

¹ Division of Physical Biology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Department of Gastroenterology and Hepatology, Zhongshan Hospital, Fudan University, Shanghai 200032, China

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

⁴ College of Science and Engineering, Huzhou College, Huzhou 313000, China

⁵ The Interdisciplinary Research Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China

*Corresponding authors (email: wanglh@sari.ac.cn; fanchunhai@sjtu.edu.cn)

Abstract: Chinese ink has been widely used and preserved due to its unique color stability, diversity and uniformity, and has recently been proved to be an excellent source of carbon particles. Here, we prepared a series of carbon nanoparticles with different luminescent properties from Chinese ink, which offered a new method for preparing carbon quantum dots. The particle size and luminescence properties of carbon quantum dots were systematically investigated. We identified carbon quantum dots (CQDs) with a diameter of 5–7 nm in the supernatant of the lampblack “ziyuguang”, and the fluorescence emission of CQDs was characteristic of excitation wavelength dependence, which provided the evidence for the presence of shining purple jade light in this “ziyuguang” stick. More than seven kinds of CQDs with different fluorescence properties were separated *via* polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) after oxidizing the raw soot. The fluorescence emission of lanes 1–7 ranged from 350 to 670 nm, covering the whole visible light region of red, orange, yellow, green, blue, purple. The size distribution of CQDs was uniform, and the fluorescence emission spectrum was excitation independent, implying the uniform size and the simple and single interfaces. It is thus expected that high-quality CQDs can be produced on a large scale by exploiting the China’s ink capacity, laying the foundation for its application in various fields. Considering the long history and large-scale production capacity of Chinese ink production process, this provides a new way for large-scale, high-throughput preparation of CQDs with uniform size and stable fluorescence properties.

Keywords: Chinese ink, carbon quantum dots, fluorescence emission, nanoparticles, electrophoresis

doi: 10.1360/SSC-2022-0085