

## 硫酸钡粒径调控剂 C-N-CDs 的制备、应用及机理

马 昱<sup>1,2</sup> 胡广齐<sup>3</sup> 叶炜浩<sup>1,2</sup> 郭宝颜<sup>1,2</sup> 许晓凯<sup>1,2</sup> 胡超凡<sup>1,2</sup> 庄健乐<sup>1,2</sup> 刘应亮<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup>华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

(<sup>2</sup>岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广州 510642)

(<sup>3</sup>广东技术师范大学光电工程学院, 广州 510665)

**摘要:** 通过柠檬酸与乙二胺水热反应制备羧基、氨基修饰碳点(C-N-CDs), 其具有优异的硫酸钡粒径调控作用: 可使沉淀法制备的BaSO<sub>4</sub>颗粒平均粒径减小到45.3 nm, 小于同等条件下传统配位剂乙二胺四乙酸(EDTA)调控制备的BaSO<sub>4</sub>颗粒平均粒径(73.7 nm)。将所制备的纳米BaSO<sub>4</sub>样品添加进聚乙烯醇(PVA)薄膜中可增强薄膜的力学性能。研究发现C-N-CDs的化学性能、表面电性、空间位阻是影响BaSO<sub>4</sub>粒径大小的重要因素。

**关键词:** 碳点; 硫酸钡; 粒径调控; 纳米增韧

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)07-1317-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.127

### Synthesis, Application, and Mechanism of Barium Sulfate Particle Size Modifiers C-N-CDs

MA Yu<sup>1,2</sup> HU Guang-Qi<sup>3</sup> YE Wei-Hao<sup>1,2</sup> GUO Bao-Yan<sup>1,2</sup>

XU Xiao-Kai<sup>1,2</sup> HU Chao-Fan<sup>1,2</sup> ZHUANG Jian-Le<sup>1,2</sup> LIU Ying-Liang<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(<sup>2</sup>Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China)

(<sup>3</sup>College of Photoelectric Engineering, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** In this paper, carboxyl and amino-modified carbon dots (C-N-CDs) were prepared with citric acid and ethylenediamine by hydrothermal reaction, which have excellent particle size regulation of barium sulfate: the average particle size of BaSO<sub>4</sub> particles prepared by the precipitation method can be reduced to 45.3 nm, which is smaller than the average particle size of BaSO<sub>4</sub> particles prepared by traditional complexing agent ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) regulation under the same conditions (73.7 nm). The as-prepared nano BaSO<sub>4</sub> sample showed an excellent nano-toughening effect when added to polyvinyl alcohol (PVA) films. The chemical properties, surface electrical properties, and spatial site resistance of C-N-CDs were found to be important factors influencing the size of BaSO<sub>4</sub> particles.

**Keywords:** carbon dots; barium sulfate; particle size modulation; nano-toughening

## 0 引言

硫酸钡(BaSO<sub>4</sub>)是一种重要的重晶石资源,外观为白色粉末,分子式为BaSO<sub>4</sub>,相对分子质量为

233.39, 15 °C下比重为4.50,熔点为1 580 °C,具有较高的折射率(1.63~1.65);几乎不溶于水、稀酸、乙醇等<sup>[1]</sup>。BaSO<sub>4</sub>在涂料、塑料、纸张、橡胶、颜料油墨等领域得到广泛的应用,尤其是纳米BaSO<sub>4</sub>已经发展

收稿日期: 2022-01-29。收修改稿日期: 2022-04-24。

国家自然科学基金(No.12174119, 52172142)资助。

\*通信联系人。E-mail: tliuyl@scau.edu.cn

成为一种不可或缺的无机填充材料<sup>[2]</sup>。粒径小、粒径分布窄的纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒具有优异的纳米增韧性能,可极大增强聚合物薄膜的韧性<sup>[3]</sup>,因此制备粒径小、粒度分布窄的纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒一直是研究者们的工作热点。常见的制备纳米 BaSO<sub>4</sub> 的方法包括配位沉淀法、微乳液法以及微反应器法<sup>[4]</sup>。配位沉淀法制备出的纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒的粒径比后 2 种方法制备的纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒大,但具有工艺简单、成本低、技术成熟的特点。利用配位沉淀法制备出粒径更小的纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒是非常有必要的,但也是极具挑战性的。

在过去的十年中,光致发光的新颖零维碳纳米材料——碳点(CDs)因制备简单、光稳定性高、毒性低等特点,在光电转换<sup>[5-6]</sup>、光催化<sup>[7-9]</sup>、生物成像<sup>[10]</sup>等光学领域引起研究者的极大关注。CDs 是一种近球形、直径小于 10 nm 的碳纳米材料,通常由 C、H、O、N 等基本元素组成,其核心是以 sp<sup>2</sup> 杂化为主的石墨型结构以及部分无定型碳结构组成的碳核,表面富含如羟基、氨基、羧基、酰胺基等多种官能团<sup>[11]</sup>。正是 CDs 丰富的表面官能团以及独特的空间结构赋予 CDs 优异的理化性能,具有广阔的应用前景,CDs 理化功能的研究也逐渐成为新的研究热点。Zhu 等将 CDs 中的一种——石墨烯量子点(GQDs)运用到制备 Ca(OH)<sub>2</sub> 中,制备出一种粒径小(约 80 nm)、粒径分布相对均匀、聚集较少的 Ca(OH)<sub>2</sub>/GQDs 纳米复合材料<sup>[12]</sup>。He 等使用 GQDs 作为分散剂将商业化石墨烯粉末分散在水中,取得了具有良好稳定性的石墨烯水分散体<sup>[13]</sup>。Hao 等通过热分解合成了一种羧基碳量子点(CCQDs),其对 CaSO<sub>4</sub> 和 BaSO<sub>4</sub> 具有优异的阻垢性能:0~80 °C 静态试验下,较少的 CCQDs 添加量便可以达到 100% 的阻垢效率<sup>[14]</sup>。另外,不同 CDs 的理化性能在锂离子纳滤膜<sup>[15]</sup>、膨润土改性<sup>[16]</sup>、纳米 CaCO<sub>3</sub> 药物载体<sup>[17]</sup>、纳米 CaCO<sub>3</sub> 形貌调控<sup>[18]</sup>、除锈剂<sup>[19]</sup> 等方面都取得较好的应用。以上这些工作主要围绕 CDs 的化学性能、物理性能、空间结构 3 个方面进行研究并加以应用。

本文中报道了 CDs 的一项创新性应用:利用其化学性能调控纳米 BaSO<sub>4</sub> 颗粒粒径。以柠檬酸与乙二醇为前驱体,通过水热反应制备出平均粒径约 2 nm、表面富含羧基与氨基、带负电的 CDs。不同于已报道的通过双亲性调控 Ca(OH)<sub>2</sub> 颗粒粒径的 GQDs,研究发现 C-N-CDs 与传统配位剂乙二醇四乙酸(EDTA)类似,富含羧基与氨基的表面官能团赋予

C-N-CDs 优异的配位能力,可减缓结晶从而减小 BaSO<sub>4</sub> 颗粒的粒径。另外,C-N-CDs 在反应过程中被镶嵌在晶核表面,其表面负电荷产生的静电斥力防止 BaSO<sub>4</sub> 晶核的聚集、微小的类球体空间结构造成的空间位阻阻碍 BaSO<sub>4</sub> 晶体的生长,最终制备出的 BaSO<sub>4</sub> 颗粒平均粒径为 45.3 nm,小于传统配位剂 EDTA 调控下 BaSO<sub>4</sub> 颗粒的平均粒径 73.7 nm。将制备的 BaSO<sub>4</sub> 样品按照 8% 的质量分数添加入聚乙烯醇(PVA)薄膜能够取得更为优异的纳米增韧效果。最后,C-N-CDs 还具有制备简单、低毒、生物相容性好<sup>[20-21]</sup>等诸多优点,应用前景广阔。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

柠檬酸(分析纯)、乙二醇(纯度 99%)、EDTA(分析纯)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氯化钡(BaCl<sub>2</sub>, 分析纯)、硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 分析纯)、PVA(*M<sub>w</sub>* ≈ 27 000)购于上海麦克林生化科技有限公司;商用纳米 BaSO<sub>4</sub> 购于佛山市安亿纳米材料有限公司;实验所用水均为三次水和电阻为 18.2 MΩ 以上的超纯水。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 C-N-CDs 的合成

参考文献<sup>[22]</sup>,将 2 g 柠檬酸溶解在 60 mL 去离子水中,加入 3.2 mL 乙二醇,然后 200 °C 水热反应 5 h。将反应所得溶液自然冷却至室温,使用孔径为 0.22 μm 的水相针式过滤器过滤后,再使用截留分子量为 1 000 的透析袋透析 24 h,在 70 °C、真空下进行旋蒸,得到约 5 mL 的深棕色黏稠液体。

#### 1.2.2 纳米 BaSO<sub>4</sub> 的制备

取不同体积(0、1、3、5、7、9 mL)的 C-N-CDs,将其溶于去离子水中制备 15 mL 的 C-N-CDs 水溶液(体积分数分别为 0%、6%、20%、33%、47%、60%),将 0.02 mol 的氯化钡溶于上述溶液,充分搅拌后得到 A 液。将 0.02 mol 的硫酸铵溶解在 30 mL 去离子水中,充分搅拌后记为 B 液。在室温下,一边充分搅拌一边将 B 液逐滴滴加到 A 液中,继续搅拌陈化 120 min 至反应完全,所得白色沉淀经抽滤、洗涤、干燥即得纳米 BaSO<sub>4</sub> 粉末样品。将由不同含量 C-N-CDs(0、1、3、5、7、9 mL)的 A 液所制备的样品分别标记为 Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3、Ba-4、Ba-5。

另取 5 mL 的 EDTA 溶于去离子水中制备 15 mL 的 EDTA 水溶液,将 0.02 mol 的氯化钡溶于上述溶液

中,充分搅拌后得 A 液。除此之外的实验操作与其他样品的制备完全相同。得到的  $\text{BaSO}_4$  样品标记为 Ba-E。商用纳米  $\text{BaSO}_4$  通过购买所得,标记为 Ba-C。

### 1.2.3 纳米 $\text{BaSO}_4$ /PVA 薄膜的制备

将 Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3、Ba-E、Ba-C 分别与 PVA 颗粒按照 8:92 的质量比(即 0.24 g  $\text{BaSO}_4$ 、2.76 g PVA)均匀混合,加入 10 mL 去离子水后,搅拌下 90 °C 加热处理 1 h 确保 PVA 颗粒充分溶解于去离子水中且  $\text{BaSO}_4$  样品均匀分散于 PVA 溶液中。然后,将所得的 PVA 溶液全部转移到直径 8 cm 的培养皿中,静置 1 h 消除气泡,在 70 °C 下烘干 3 h 即可获得  $\text{BaSO}_4$ /PVA 薄膜,分别标记为 Ba-0/PVA、Ba-1/PVA、Ba-2/PVA、Ba-3/PVA、Ba-E/PVA、Ba-C/PVA。

### 1.3 测试与表征

采用捷克 FEI 公司的 FEI/Talos L120C 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品进行表征,加速电压为 200 kV;采用北京普析通用仪器有限公司的 MSALXD-2 X 射线衍射仪对样品的结构进行检测,测试参数:辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ( $\lambda=0.154\ 051\ \text{nm}$ ),测试电

压 36 kV,电流 30 mA,扫描范围为 5°~80°,扫描速率为  $8\ (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ ;采用傅里叶红外交换光谱仪(FT-IR, Model Bruker Vertex 70 FTIR)测定 FT-IR 谱图;采用马尔文公司的 Zetasizer Nano ZSE 激光粒度分析仪对样品表面电性进行测试;采用日本日立公司生产的 F-7000 型荧光光谱仪测试其荧光发射光谱及其激发光谱;采用 ZEISS 公司的 EVO MA 15 扫描式电子显微镜(SEM)对样品的微观察形貌进行表征,加速电压为 30 kV;采用万能试验机(UTM-4204, Ttzh, China)对薄膜进行应力-应变测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CDs 的表征

#### 2.1.1 TEM 表征、荧光光谱及 XRD 表征

为确定 C-N-CDs 的形态及结构特征,对 C-N-CDs 进行以下表征:其 TEM 图(图 1a)显示所制备的 C-N-CDs 呈类球体,分散性良好;由图 1a 的插图可见,C-N-CDs 具有明显的晶格条纹,晶格间距为 0.21 nm;经过粒径统计得到粒径分布统计图,如图 1b 所

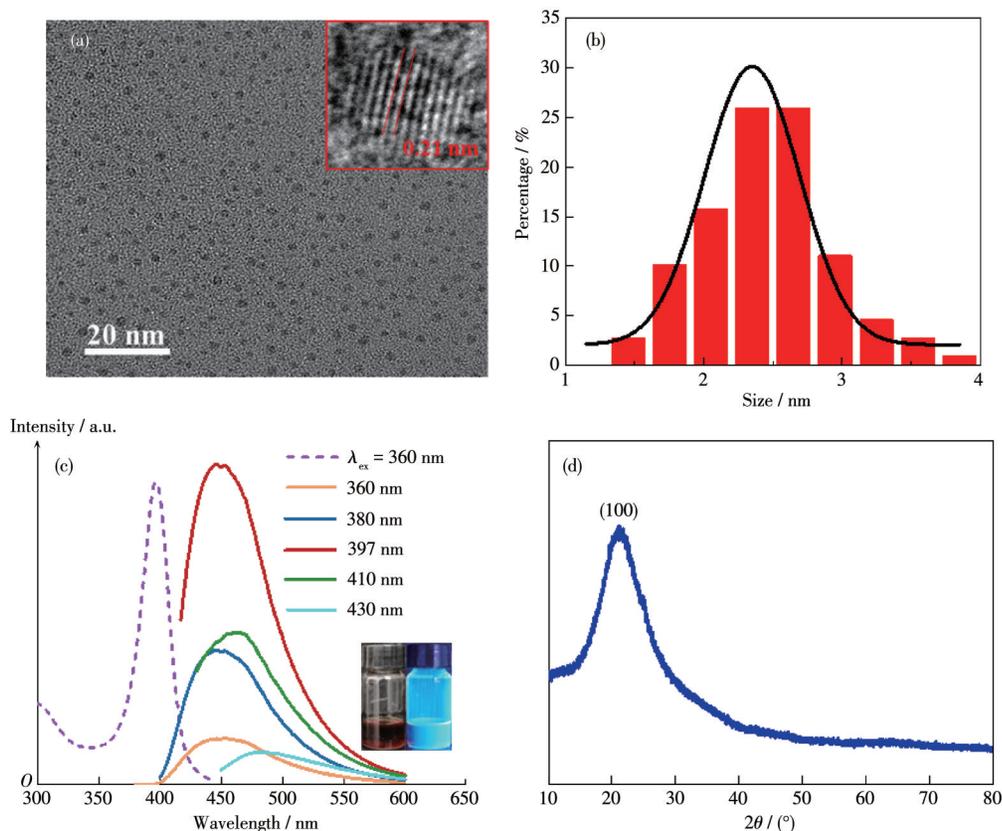


图1 C-N-CDs 的 TEM 图 (a)及其晶格条纹(插图)、粒径分布统计图 (b)、荧光光谱及 C-N-CDs 在自然光与紫外光下的图像(插图) (c)和 XRD 图 (d)

Fig.1 TEM image (a) and corresponding lattice fringes (Inset), particle size distribution statistics (b), fluorescence spectra and images of C-N-CDs under natural light and UV light (Inset) (c), and XRD pattern (d) of C-N-CDs

示, C-N-CDs 平均粒径为 2.7 nm, 粒径分布为 1.3~3.9 nm, 分布均匀。对 C-N-CDs 的荧光性能进行分析, 结果见图 1c。C-N-CDs 的最佳激发波长为 397 nm, 最佳发射波长为 445 nm。随着激发波长从 360 nm 变化为 430 nm, 其发射波长仍然保持在 440 nm 附近, 仅有微弱的红移, 不具备激发波长依赖效应。图 1c 的插图是 C-N-CDs 在自然光(左)与紫外光(右)下的照片, 在自然光下 C-N-CDs 为深棕色黏稠液体, 在紫外灯下 C-N-CDs 能发射出明亮的蓝光, 这正是 C-N-CDs 荧光性能的表现。其 XRD 图(图 1d)显示 C-N-CDs 在  $2\theta=21^\circ$  附近有一个宽的衍射峰, 对应石墨碳的(100)晶面, 表明 C-N-CDs 的碳核由结晶碳与不定型碳组成。

### 2.1.2 FT-IR 谱图及 $\zeta$ 电位

为分析 C-N-CDs 的表面特性, 我们对 C-N-CDs 的 FT-IR 谱图及不同浓度水溶液的  $\zeta$  电位进行表征。如图 2a 所示, 对于 C-N-CDs, 2 900~3 366  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 N—H/O—H 键的伸缩振动峰, 来源于乙

二胺中的氨基以及柠檬酸中的羟基和羧基; 1 655  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 C=O 键的伸缩振动峰, 来源于柠檬酸中的 C=O 键; 1 544  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 N—H 的弯曲振动峰<sup>[23]</sup>, 来源于乙二胺中的氨基; 1 384  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰对应 C—N 键的伸缩振动峰<sup>[24]</sup>, 表明柠檬酸与乙二胺在水热过程中发生了酰胺化反应, 通过化学键相互结合<sup>[22]</sup>。对于 EDTA, 3 382  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 O—H 键的伸缩振动峰, 而 1 655  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 C=O 键的伸缩振动峰, 来源于 EDTA 中的羧基; 1 384  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰对应 C—N 键的伸缩振动峰。由此可见, C-N-CDs 与 EDTA 具有类似的配位原子: 羧基上的氧原子与氨基上的氮原子。

如图 2b 所示, 体积分数分别为 6%、20%、33%、66%、100% 的 C-N-CDs 水溶液的  $\zeta$  电位分别为 -5.5、-12.2、-16.3、-18.5、-23.2 mV。可见 C-N-CDs 在水溶液中呈电负性, 且随着浓度的增加, 电负性逐渐增强。C-N-CDs 的电负性可能是其表面官能团羧基与羟基水解的结果。

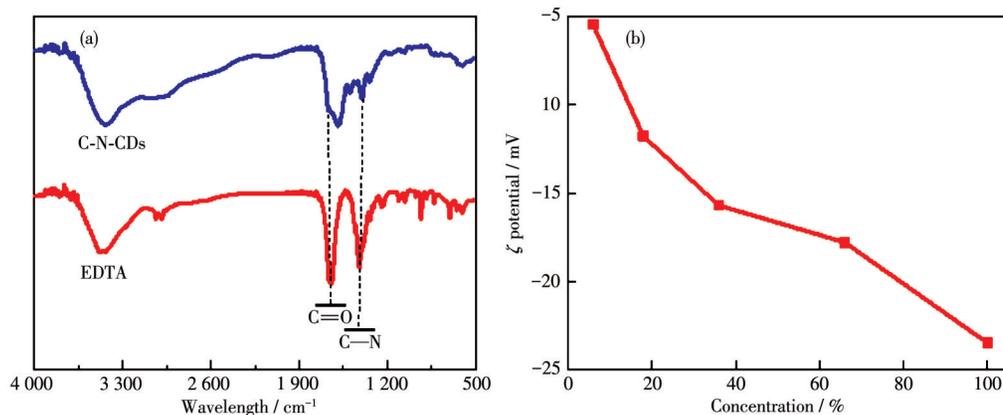


图2 C-N-CDs 与 EDTA 的 FT-IR 谱图(a); 不同浓度 C-N-CDs 水溶液的  $\zeta$  电位图 (b)

Fig.2 FT-IR spectra of C-N-CDs and EDTA (a);  $\zeta$  potential diagrams of aqueous solutions of C-N-CDs with different concentrations (b)

## 2.2 纳米 $\text{BaSO}_4$ 颗粒的表征

### 2.2.1 外观与发光性能

纳米  $\text{BaSO}_4$  颗粒的外观摄影图像如图 3a 所示, 在 C-N-CDs 调控下制备的纳米  $\text{BaSO}_4$  颗粒 Ba-3 与商用纳米  $\text{BaSO}_4$  颗粒 Ba-C 比较, Ba-3 的色泽略微变暗, 这是因为  $\text{BaSO}_4$  颗粒的色泽被深棕色的 C-N-CDs 改变, 但  $\text{BaSO}_4$  的高折射率极大降低了 C-N-CDs 的影响, Ba-3 色泽变化不大。在紫外灯的照射下, 如图 3b 所示, Ba-C 并未发光, 而 Ba-3 发射出明亮的蓝光。进一步表征 Ba-3 的荧光光谱, 如图 3c 所示, 发现相较于 CDs, Ba-3 的最佳激发峰发生蓝移且显著变宽,

可能是受基质  $\text{BaSO}_4$  的影响。

### 2.2.2 形貌与粒径

从图 4 所示的 SEM 图可以发现, 沉淀法制备纳米  $\text{BaSO}_4$  的过程中, 随着反应体系中 C-N-CDs 浓度的增加, 所制备的  $\text{BaSO}_4$  样品形貌逐渐由扁平颗粒变为类球体, 粒径则先减小后不变, 样品 Ba-3 为类球体的小颗粒, 而样品 Ba-4、Ba-5 形貌与之相似。Ba-C 形貌不规则, 粒径大多小于 1  $\mu\text{m}$ , 且粒径差别较大。样品 Ba-E 形貌大致呈类球体, 粒径较 Ba-3 大。

如图 5 所示, 通过 TEM 图像可见各样品的形貌与 SEM 图像相一致。Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3 由不规

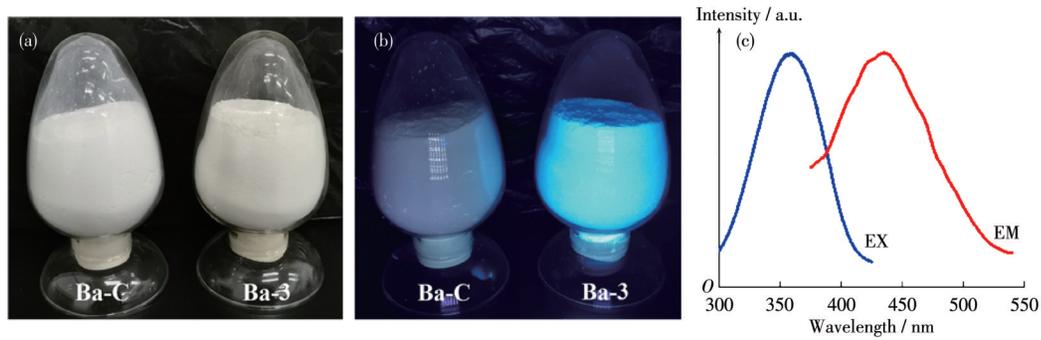


图3 Ba-C、Ba-3在日光灯 (a)、紫外灯 (b)照射下的图像; Ba-3的荧光光谱 (c)

Fig.3 Images of Ba-C and Ba-3 illuminated by fluorescent lamps (a) and ultraviolet lamps (b); Fluorescence spectra of Ba-3 (c)

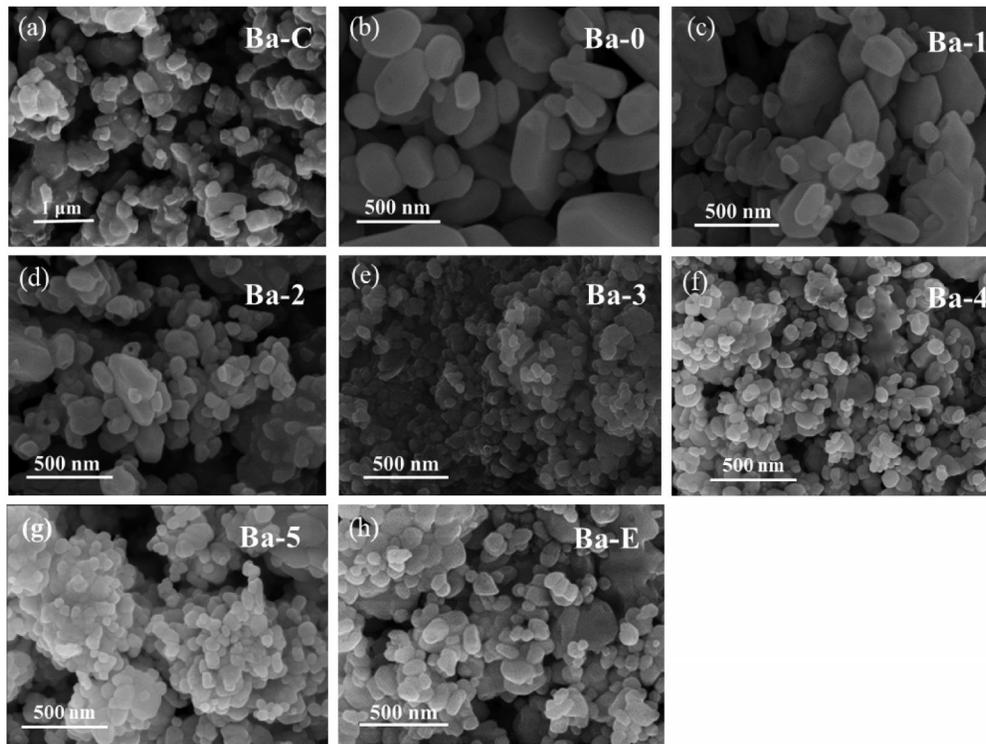


图4 (a) Ba-C、(b) Ba-0、(c) Ba-1、(d) Ba-2、(e) Ba-3、(f) Ba-4、(g) Ba-5、(h) Ba-E的SEM图像

Fig.4 SEM images of (a) Ba-C, (b) Ba-0, (c) Ba-1, (d) Ba-2, (e) Ba-3, (f) Ba-4, (g) Ba-5, and (h) Ba-E

则颗粒逐渐变化为类球体颗粒; Ba-C为不规则的颗粒, 粒径差别较大; Ba-E大致呈现类球体。通过TEM图像可统计各样品的粒径分布, 如图6所示, 各样品粒径大致呈正态分布, 其中Ba-3有近50%的颗粒分布在30~50 nm的区间内, 粒径分布较窄, 而其他样品粒径分布较宽。Ba-4、Ba-5样品的粒径则与Ba-3近似。如图6i所示, 将各样品的粒径分布范围及平均粒径用柱状图及折线图表示, 可见Ba-0、Ba-C、Ba-1、Ba-E、Ba-2、Ba-3、Ba-4、Ba-5的粒径分布范围依次呈现先缩小后大致不变的趋势, 平均粒径分别为162.1、118.2、97.7、73.7、68.6、45.3、47.8、45.1 nm, 呈先减小后不变的趋势。

### 2.2.3 调控机理探究

为探究C-N-CDs在反应过程中的作用, 保持其他实验方法不变, 在滴加反应完成后, 仅进行15 min的陈化, 便将样品充分洗涤、过滤、烘干, 标记为Ba-3(15 min)。如图7a所示, 通过标准BaSO<sub>4</sub>、Ba-3(15 min)、Ba-3的FT-IR谱图可发现: 经过120 min陈化制备的Ba-3样品与标准BaSO<sub>4</sub>的FT-IR谱图一致, 在610、983、1 081、1 117、1 186 cm<sup>-1</sup>处存在BaSO<sub>4</sub>的特征吸收峰。而Ba-3(15 min)的FT-IR谱图除了上述BaSO<sub>4</sub>的特征吸收峰外, 还存在来自C-N-CDs的特征吸收峰。如图8所示, 进一步对Ba-3(15 min)与Ba-3中的Ba、S、O、N元素的分布情

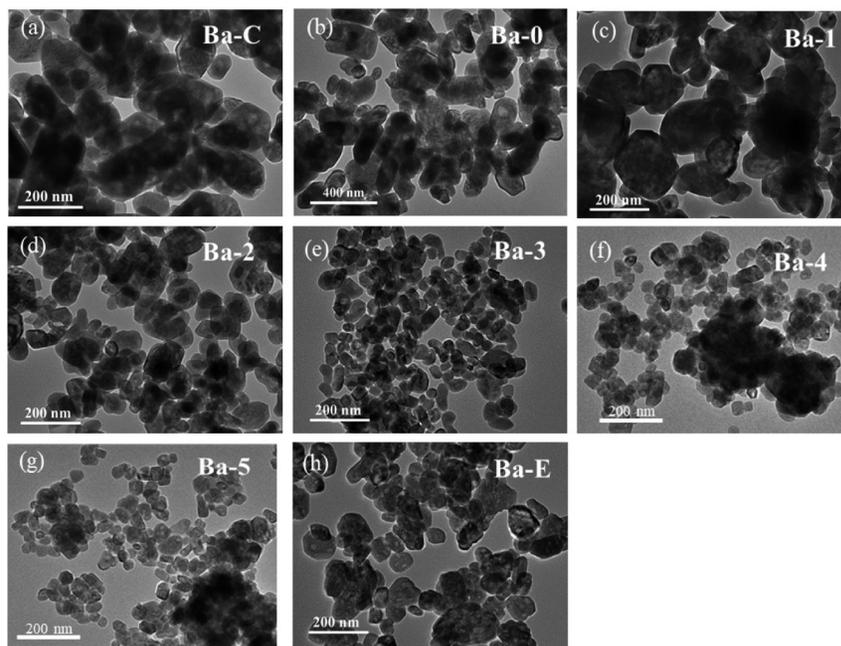


图5 (a) Ba-C、(b) Ba-0、(c) Ba-1、(d) Ba-2、(e) Ba-3、(f) Ba-4、(g) Ba-5、(h) Ba-E的TEM图像

Fig.5 TEM images of (a) Ba-C, (b) Ba-0, (c) Ba-1, (d) Ba-2, (e) Ba-3, (f) Ba-4, (a) Ba-5, and (g) Ba-E

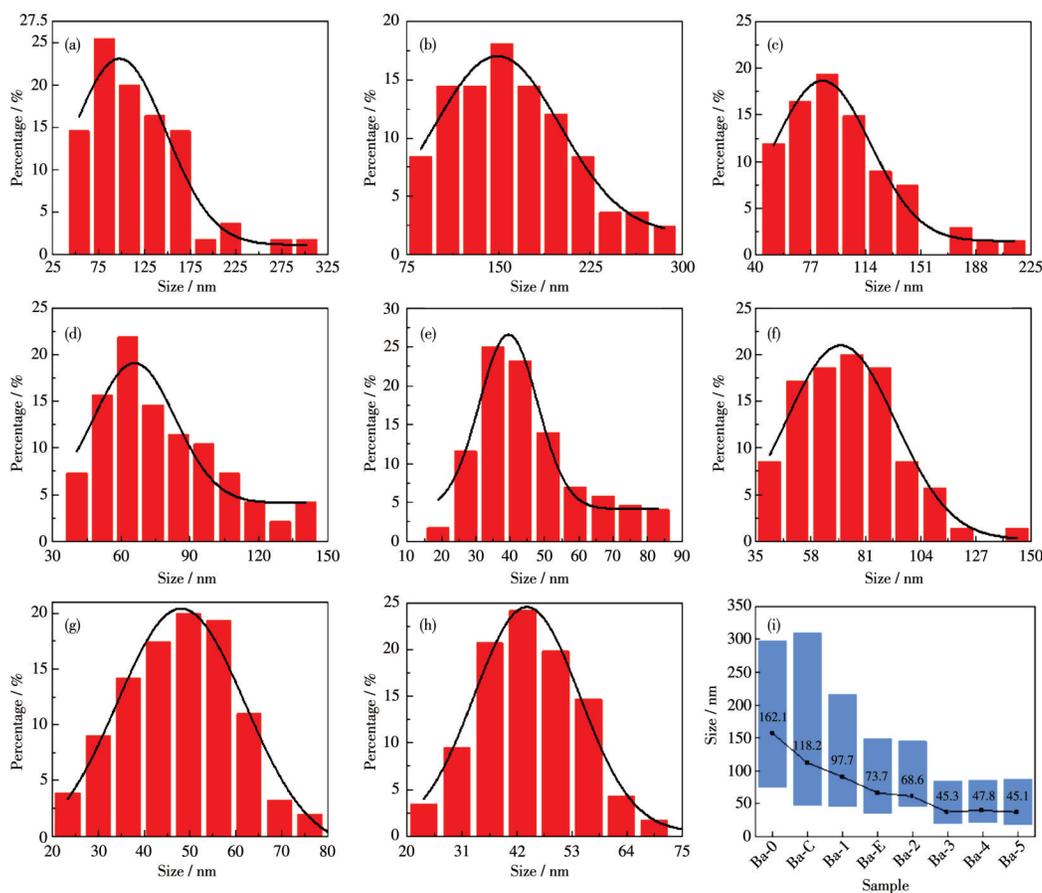


图6 (a) Ba-C、(b) Ba-0、(c) Ba-1、(d) Ba-2、(e) Ba-3、(f) Ba-4、(g) Ba-5、(h) Ba-E的粒径分布统计图;

(i) 各样品粒径范围与平均粒径示意图

Fig.6 Particle size distribution statistics of (a) Ba-C, (b) Ba-0, (c) Ba-1, (d) Ba-2, (e) Ba-3, (f) Ba-4, (a) Ba-5, and (g) Ba-E;

(i) Particle size range and average particle size diagram of each sample

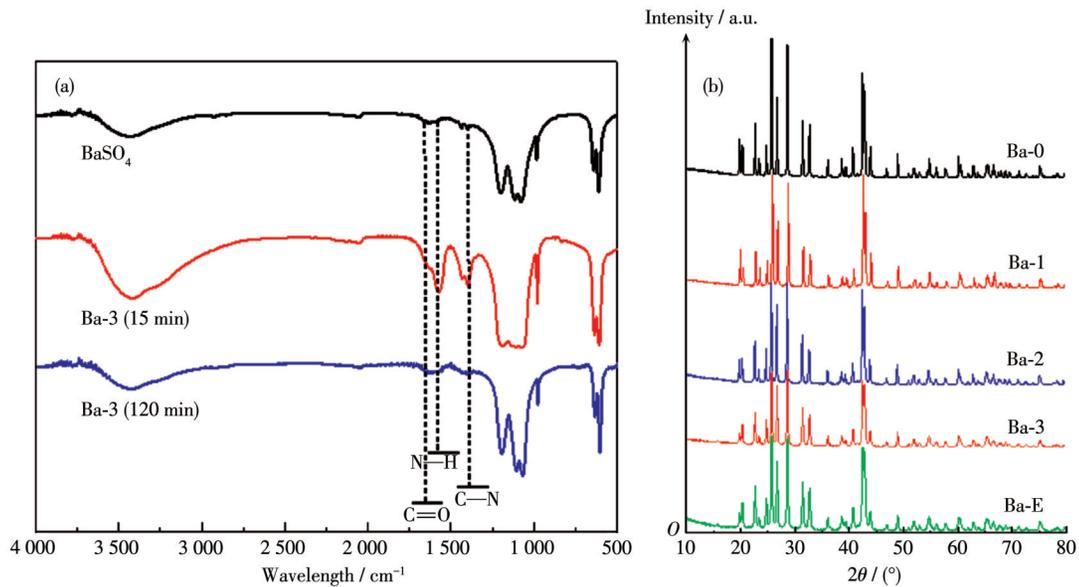


图7 标准BaSO<sub>4</sub>及反应15、120 min所制备的Ba-3样品的FT-IR谱图(a); Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3、Ba-E的XRD图(b)

Fig.7 FT-IR spectra of standard BaSO<sub>4</sub> and Ba-3 samples prepared by reaction for 15 and 120 min (a);

XRD patterns of Ba-0, Ba-1, Ba-2, Ba-3, and Ba-E (b)

况进行表征,可见Ba-3(15 min)中的N元素比Ba-3中的N元素含量高。TEM的元素成像可检测到样品颗粒内部,结合FT-IR谱图的测试结果,N元素含量的减少是因为反应完成后C-N-CDs无法附着在样品颗粒表面。这可能是在陈化反应初期,沉淀反应尚未完全,带负电的C-N-CDs吸附于BaSO<sub>4</sub>晶核带正电的晶面,并随着晶核的生长被镶嵌在BaSO<sub>4</sub>晶核表面,进而发挥作用;随着陈化反应的完成,BaSO<sub>4</sub>晶体没有带正电的晶面,C-N-CDs无法附着在BaSO<sub>4</sub>颗粒表面。

由图7b的XRD图可见,Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3、Ba-E均有 $2\theta=25.84^\circ$ 、 $26.84^\circ$ 、 $28.75^\circ$ 、 $31.52^\circ$ 、 $32.72^\circ$ 、 $42.91^\circ$ 对应的衍射峰,属于BaSO<sub>4</sub>;另外,Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3的衍射峰逐渐减弱,表明在添加不同浓度的C-N-CDs后,BaSO<sub>4</sub>晶体的生长受到不同程度的影响,样品结晶度逐渐降低,可能是因为C-N-CDs附着在BaSO<sub>4</sub>微晶表面阻碍了晶体的生长;Ba-0、Ba-1、Ba-2、Ba-3的衍射峰逐渐变宽,表明各样品的粒径逐渐变小。

如图9a所示,Ba-0、Ba-E、Ba-1、Ba-2、Ba-3样品在陈化反应15 min时,Ba-0、Ba-E呈电中性,而Ba-1、Ba-2、Ba-3呈电负性,且电负性小幅度增强,这是由于样品颗粒表面附着有C-N-CDs;陈化反应完成时各样品大致呈电中性。如图9b所示,在滴加反应完成后,立即将Ba-0、Ba-E、Ba-1、Ba-2、Ba-3样品

的反应体系静置。可见Ba-3体系中的BaSO<sub>4</sub>晶核沉积最慢,分散性最好。这是因为在Ba-3的反应体系中充满表面带有负电的C-N-CDs,使得体系中带有负电,而表面镶嵌着C-N-CDs的BaSO<sub>4</sub>晶核表面同样带有负电,在静电斥力的影响下,BaSO<sub>4</sub>微晶相互排斥,保持良好的分散状态,从而达到较小的粒径。

### 2.3 高分子薄膜的性能测试

将PVA、Ba-C/PVA、Ba-E/PVA、Ba-0/PVA、Ba-1/PVA、Ba-2/PVA、Ba-3/PVA薄膜衬以黑色背景进行拍摄,如图10a所示,Ba-C/PVA、Ba-E/PVA、Ba-0/PVA、Ba-1/PVA、Ba-2/PVA薄膜中无明显的颗粒,但Ba-0/PVA薄膜中含有肉眼可见的白色BaSO<sub>4</sub>颗粒,这是BaSO<sub>4</sub>颗粒团聚所致。

对PVA、Ba-C/PVA、Ba-E/PVA、Ba-0/PVA、Ba-1/PVA、Ba-2/PVA、Ba-3/PVA薄膜的力学性能进行表征,如图10b的应力-应变曲线所示。纯PVA薄膜在较低的应力下拉伸超过原本长度的3倍;Ba-0/PVA薄膜的韧性有所增强,弹性大幅度下降,但相较于添加其他样品的薄膜其力学性能最差,这是因为Ba-0粒径大、形貌不规则;Ba-1/PVA、Ba-E/PVA、Ba-2/PVA、Ba-C/PVA、Ba-3/PVA薄膜的韧性大幅度增强,弹性略微下降,力学性能逐渐增强。

### 2.4 机理分析

沉淀反应的推动力为溶度积( $K_{sp}$ )与浓度积( $Q$ )的差值。当 $Q > K_{sp}$ 时有沉淀产生,这个差值越大沉淀

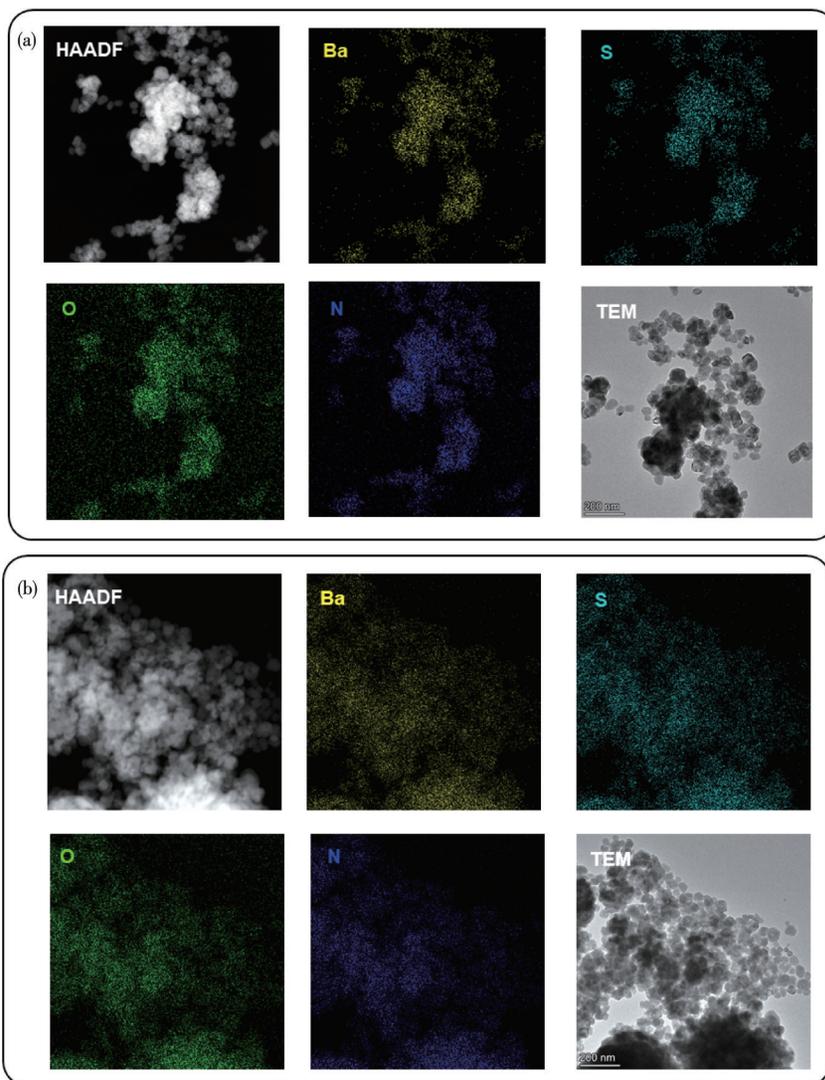


图8 Ba-3 (15 min) (a)与Ba-3 (b)的TEM图像及其Ba、S、O、N元素成像图

Fig.8 TEM images of Ba-3 (15 min) (a) and Ba-3 (b) and corresponding Ba, S, O, N element images

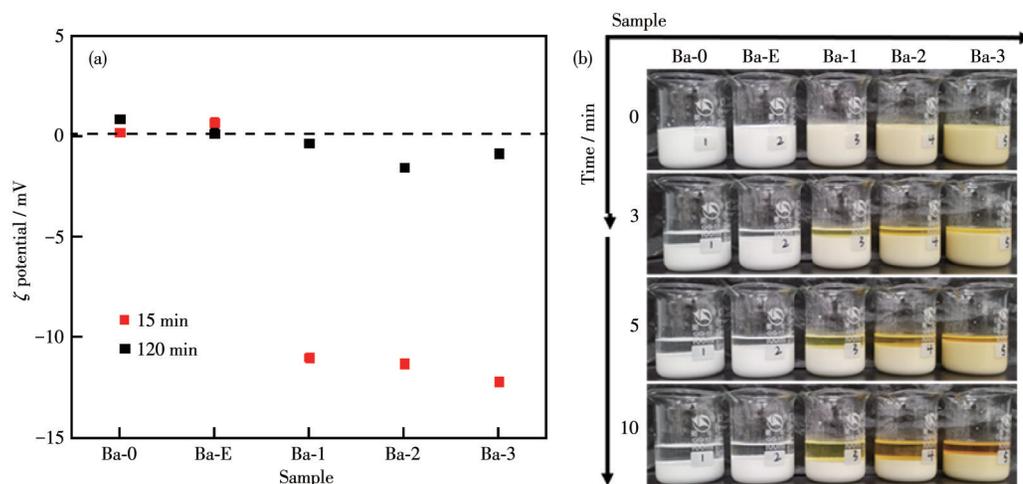


图9 Ba-0、Ba-E、Ba-1、Ba-2、Ba-3在陈化反应15和120 min时的 $\zeta$ 电位图 (a); 反应初期颗粒分散性图像 (b)

Fig.9  $\zeta$  potential diagram of Ba-0, Ba-E, Ba-1, Ba-2, Ba-3 at 15 and 120 min of aging reaction (a); Particle dispersion images at the beginning of the reaction (b)

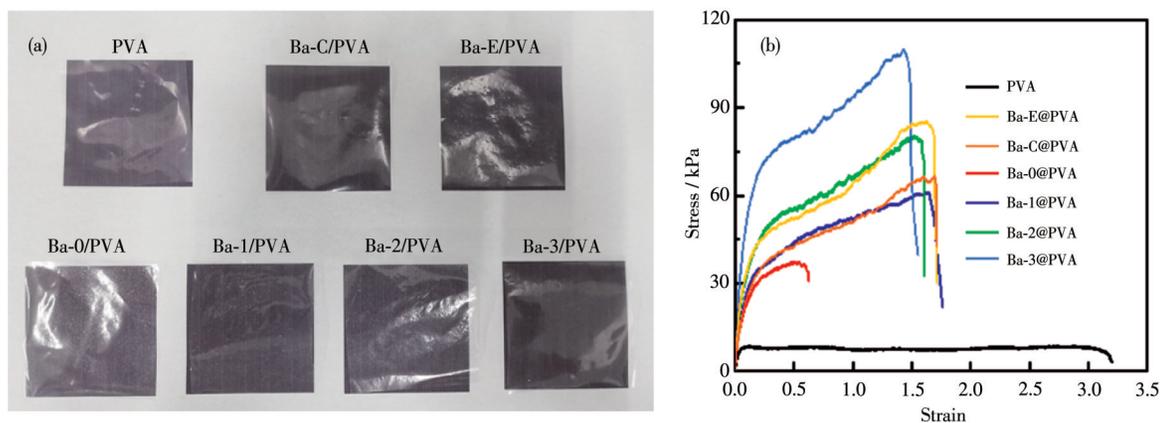


图10 PVA、Ba-C/PVA、Ba-E/PVA、Ba-0/PVA、Ba-1/PVA、Ba-2/PVA、Ba-3/PVA薄膜的实体图片 (a)和应力-应变曲线 (b)  
Fig.10 Real images (a) and stress-strain curves (b) of PVA, Ba-C/PVA, Ba-E/PVA, Ba-0/PVA, Ba-1/PVA, Ba-2/PVA, and Ba-3/PVA films

反应速度越快;当 $Q \leq K_{sp}$ 时,沉淀反应无法进行。在本研究中,C-N-CDs与EDTA含有相同的配位原子,起到了配位剂的作用,但C-N-CDs通过表面电性与空间位阻使得制备的 $BaSO_4$ 粒径更小。 $BaSO_4$ 样品的制备过程分3个部分进行:(1)配位阶段,即A液的制备过程。此阶段通过充分搅拌使C-N-CDs与 $Ba^{2+}$ 反应形成金属配合物, $Ba^{2+}$ 浓度被大幅度降低,而且在后续反应中只能被缓慢释放。C-N-CDs的浓度越大,越多的 $Ba^{2+}$ 被配位,但C-N-CDs浓度达到一定程度时 $Ba^{2+}$ 会被全部配位,从而导致无法通过进一步提升浓度来减小颗粒粒径。(2)滴加阶段,就是将B液逐滴滴加进A液反应的过程。此阶段B液被逐滴滴加,使得 $SO_4^{2-}$ 同样维持在较低浓度参与反应,这就导致反应的 $Q$ 值较小,反应速度较慢,产生极小的 $BaSO_4$ 晶核。在这个过程中,部分C-N-CDs随着晶体的生长被镶嵌在 $BaSO_4$ 晶核表面,通过静电斥力的作用避免 $BaSO_4$ 晶核的聚集,有利于减小颗粒粒径。(3)陈化阶段,即滴加反应后的反应阶段。此阶段反应尚未完成,附着在 $BaSO_4$ 晶核表面的C-N-CDs通过空间位阻阻碍 $BaSO_4$ 晶体的生长。

### 3 结论

本研究通过自下而上法,以柠檬酸、乙二胺为原料水热制备新型 $BaSO_4$ 粒径调控剂C-N-CDs,其空间位阻、化学性能、表面电性使沉淀法制备的纳米 $BaSO_4$ 颗粒粒径减小,效果优于传统的EDTA。利用C-N-CDs制备的纳米 $BaSO_4$ 作为无机填充物通过纳米增韧效应改善PVA薄膜的力学性能,为碳点理化性能的应用提供了新的思路。

### 参考文献:

- [1]尚方毓,胡昉,苏小红.浅谈国内沉淀硫酸钡生产现状及发展趋势.无机盐工业,2015,47(1):1-4  
SHANG F Y, HU F, SU X H. Present Status and Development Prospect of Precipitated Barium Sulfate Production in China. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015,47(1):1-4
- [2]满瑞林,刘英,余嘉耕.超细活性重晶石的制备.中南大学学报(自然科学版),2000,31(2):145-148  
MAN R L, LIU Y, YU J G. Preparation of Ultrafine Active Barite. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2000,31(2):145-148
- [3]邹宝将,生瑜,朱德钦.无机刚性粒子增韧聚丙烯的影响因素.应用化学,2013,30(3):245-251  
ZOU Y J, SHENG Y, ZHU D Q. Influencing Factors of Inorganic Rigid Particles Toughening Polypropylene. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013,30(3):245-251
- [4]陈焕章,孙朝利,张悦,张洁.纳米硫酸钡改性及其应用的研究进展.无机盐工业,2019,51(11):6-12  
CHEN H Z, SUN Z L, ZHANG Y, ZHANG J. Research Progress in Modification and Application of Nano-sized Barium Sulfate. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019,51(11):6-12
- [5]Zhang X Y, Zhang Y, Wang Y, Kalytchuk S, Kershaw S V, Wang Y H, Wang P, Zhang T Q, Zhao Y, Zhang H Z, Cui T, Wang Y D, Zhao J, Yu W W, Rogach A L. Color-Switchable Electroluminescence of Carbon Dot Light-Emitting Diodes. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11234-11241
- [6]Miao X, Qu D, Yang D X, Nie B, Zhao Y K, Fan H Y, Sun Z C. Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization. *Adv. Mater.*, 2018,30(1): 1704740
- [7]Hutton G A M, Reuillard B, Martindale B C M, Caputo C A, Lockwood C W J, Butt J N, Reisner E. Carbon Dots as Versatile Photosensitizers for Solar-Driven Catalysis with Redox Enzymes. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **2016**,**138**(51):16722-16730
- [8] Yu H J, Shi R, Zhao Y F, Waterhouse G I N, Wu L Z, Tung C H, Zhang T R. Smart Utilization of Carbon Dots in Semiconductor Photocatalysis. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(43):9454-9477
- [9] Li H T, Sun C H, Ali M, Zhou F L, Zhang X Y, MacFarlane D R. Sulfated Carbon Quantum Dots as Efficient Visible-Light Switchable Acid Catalysts for Room-Temperature Ring-Opening Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**(29):8420-8424
- [10] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, Chen P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small*, **2015**,**11**(14):1620-1636
- [11] Xu X K, Li Y D, Hu G Q, Mo L Q, Zheng M T, Lei B F, Zhang X J, Hu C F, Zhuang J L, Liu Y L. Surface Functional Carbon Dots: Chemical Engineering Applications Beyond Optical Properties. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,**8**:16282-16294
- [12] Zhu J M, Li X H, Zhang Y Y, Wang J, Wei B Q. Graphene-Enhanced Nanomaterials for Wall Painting Protection. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**28**(44):1803872
- [13] He P, Sun J, Tian S Y, Ding S J, Ding G Q, Xie X M, Jiang M H. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Stabilized by Graphene Quantum Dots. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**(1):218-226
- [14] Hao J, Li L Y, Zhao W W, Wu X Q, Xiao Y Y, Zhang H F, Tang N, Wang X C. Synthesis and Application of CCQDs as a Novel Type of Environmentally Friendly Scale Inhibitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(9):9277-9282
- [15] Guo C S, Qian X M, Tian F, Li N, Wang W, Xu Z W, Zhang S N. Amino-Rich Carbon Quantum Dots Ultrathin Nanofiltration Membranes by Double "One-Step" Methods: Breaking through Trade-Off Among Separation, Permeation and Stability. *Chem. Eng. J.*, **2021**, **404**:127144
- [16] Hazarika D, Karak N. Nanocomposite of Waterborne Hyperbranched Polyester and Clay@Carbon Dot as a Robust Photocatalyst for Environmental Remediation. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**498**:143832
- [17] Lauth V, Loretz B, Lehr C, Mass M, Rezwani K. Self-Assembly and Shape Control of Hybrid Nanocarriers Based on Calcium Carbonate and Carbon Nanodots. *Chem. Mater.*, **2016**,**28**(11):3796-3803
- [18] 张大琴, 贾志刚, 罗光程, 王鸿周, 李超勇, 武林, 陈启厚. 碳量子点诱导的多形碳酸钙粒子矿化及其形成机理. *无机化学学报*, **2020**,**36**(8):1557-1566
- ZHANG D Q, JIA Z G, LUO G C, WANG H Z, LI C Y, WU L, CHEN Q H. CDs-Induced Polymorphous CaCO<sub>3</sub> Mineralization and Formation Mechanism. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(8):1557-1566
- [19] Cui M J, Ren S M, Xue Q J, Zhao H C, Wang L P. Carbon Dots as New Eco-friendly and Effective Corrosion Inhibitor. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**726**:680-692
- [20] Cao L, Wang X, Meziani M J, Lu F S, Wang H F, Luo P J G, Lin Y, Harruff B A, Veca L M, Murray D, Xie S Y, Sun Y P. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(37):11318-11319
- [21] Jiang K, Sun S, Zhang L, Lu Y, Wu A G, Cai C Z, Lin H W. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**(18):5360-5363
- [22] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, Zhang J H, Song Y B, Jin H, Zhang K, Sun H C, Wang H Y, Yang B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(14):3953-3957
- [23] Mirafteb R, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G, Mahdavian M. An Advanced Approach for Fabricating a Reduced Graphene Oxide-AZO Dye/Polyurethane Composite with Enhanced Ultraviolet (UV) Shielding Properties: Experimental and First-Principles QM Modeling. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**321**:159-174
- [24] Wu S S, Li W, Zhou W, Zhan Y, Hu C F, Zhuang J L, Zhang H R, Zhang X J, Lei B F, Liu Y L. Large-Scale One-Step Synthesis of Carbon Dots from Yeast Extract Powder and Construction of Carbon Dots/PVA Fluorescent Shape Memory Material. *Adv. Optical Mater.*, **2018**,**6**(7):1701150