

多色碳点复合荧光粉的一步制备及荧光特性研究

刘德鸿, 李林江, 杨丹, 李浩哲, 郝艳玲*

兴义民族师范学院物理与工程技术学院, 黔西南州微纳功能材料重点实验室, 贵州 兴义

收稿日期: 2024年3月20日; 录用日期: 2024年4月23日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

采用溶剂热法制备了蓝色、绿色和黄绿色固态碳点复合荧光粉。荧光光谱表明, 所制备的荧光粉存在两个荧光起源, 为探究其荧光起源, 用荧光激发谱、紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外吸收光谱及X射线光电子能谱对其光学性质和表面结构进行了表征与分析, 结果表明, 450 nm左右的荧光来源于柠檬酸在水热过程中产生的碳核, 而540 nm左右随激发波长依赖的荧光来源于C=O相关的表面态。

关键词

碳点, 复合荧光粉, 表面结构, 荧光起源

One-Step Preparation and Fluorescence Properties Study of Multicolor Carbon Dots Composite Phosphor

Dehong Liu, Linjiang Li, Dan Yang, Haozhe Li, Yanling Hao*

Key Laboratory for Micro-Nano Functional Materials of Qianxinan, College of Physics and Engineering Technology, Minzu Normal University of Xingyi, Xingyi Guizhou

Received: Mar. 20th, 2024; accepted: Apr. 23rd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

Blue, green and yellow-green carbon dots composite phosphors were prepared by solvothermal method. Fluorescence spectra show that there are two fluorescence origins of the prepared phos-

*通讯作者。

文章引用: 刘德鸿, 李林江, 杨丹, 李浩哲, 郝艳玲. 多色碳点复合荧光粉的一步制备及荧光特性研究[J]. 材料科学, 2024, 14(4): 510-516. DOI: 10.12677/ms.2024.144057

phor. In order to investigate the fluorescence origins, PLE, UV-Vis, FTIR and XPS were used to characterize and analyze their optical properties and surface structure. The results show that the fluorescence around 450 nm comes from the carbon nuclei which are produced by the citric acid in the hydrothermal process, while the fluorescence around 540 nm dependent with excitation wavelength comes from the C=O surface state.

Keywords

Carbon Dots (CDs), Composite Phosphors, Surface Structure, Origin of Fluorescence

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

与传统的稀土基荧光材料和 CdSe、CdTe 等半导体量子点荧光材料相比, 碳点不仅制备简单、发光稳定、易于功能化, 更重要的是制备成本低且环保无毒, 是一种真正的绿色荧光材料, 是发光器件和光伏器件等领域极具前景的材料[1] [2], 但因碳点在固态时荧光严重淬灭, 大大限制了其在光电器件方面的应用。为了扩展其应用, 固态碳点复合材料引起了人们的关注, 淀粉[3]、硫酸钡[4]、氯化钠[5]、二氧化硅[6]等已被作为分散基质制备荧光碳点复合材料, 但此类复合需要后续处理, 而且发光颜色与已制备的碳点颜色相同, 不易调节。有机硅烷功能化碳点(SiCDs)可以实现一步制备固态荧光粉, 在光电器件方面有重要的应用前景[7], 但由于不同的原材料和不同的实验方法都会对碳点的结构及发光行为产生影响, 因此, 目前 SiCDs 的发光机制还很不明确, 需要加强对 SiCDs 结构的表征与分析, 结合其发光行为完善 SiCDs 的发光机制, 从理论上为 SiCDs 荧光调控及应用提供理论指导。

本文以柠檬酸为碳源、3-氨丙基三乙基硅烷为硅烷偶联剂, 采用水热法制备了蓝、绿、黄绿三种颜色的固态碳点荧光粉。通过对荧光粉形貌、光学性质及表面结构的表征与分析, 探究了碳点的荧光起源, 为有机硅烷功能化碳点的荧光调控提供了参考。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

无水柠檬酸(CA)和 3-氨丙基三乙基硅烷(APTES)购于上海阿拉丁生化科技有限公司, 乙醇购于中国试剂网, 以上试剂均为分析纯, 蒸馏水为实验室自制。

FLS1000 型瞬态/稳态荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司); ZF-1 型紫外分析仪(上海力辰科技有限公司); Sigma300 型扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司); Titan G260-300 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司); Nicolet 670 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); K-Alpha 型 x 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)。

2.2. 多色 SiCDs 荧光粉的制备

以 CA 和 APTES 为原料, 以蒸馏水和乙醇混合液为溶剂, 采用溶剂热法[8] [9]一步制备了固态多色 SiCDs 荧光粉。分别将 0.25 g、0.75 g、1.5 g 无水柠檬酸和 2 ml APTES 溶解于 25 ml 蒸馏水和 5 ml 乙醇混合液中, 超声充分溶解后的溶液放入容量为 50 ml 高压釜中, 加热到 200℃, 保持 12 h, 自然冷却至室

温，将沉淀物用乙醇清洗数次，40℃下干燥后充分研磨，分别记为 B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs。

3. 结果与讨论

3.1. SiCDs 复合荧光粉的形貌表征

图 1(a)~(c)分别是 B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 三种碳点复合荧光粉的扫描电镜照片。可以看出，随着原料中柠檬酸比例的增大，复合材料的颗粒尺寸越来越小。图 1(d)~(f)是三种碳点复合材料的透射电镜(TEM)图像，其中插图是碳点的高分辨透射电镜(HR-TEM)图像。碳点的高分辨图像显示，碳点为类球形或椭球形，且具有明显的晶格结构，晶格间距分别为 0.24 nm、0.21 nm、0.21 nm，对应六角石墨的(100)晶面。透射电镜结果表明，所制备的复合荧光粉为 SiO₂ 包覆的固态碳点，且碳点较均匀地镶嵌在 SiO₂ 基质中。

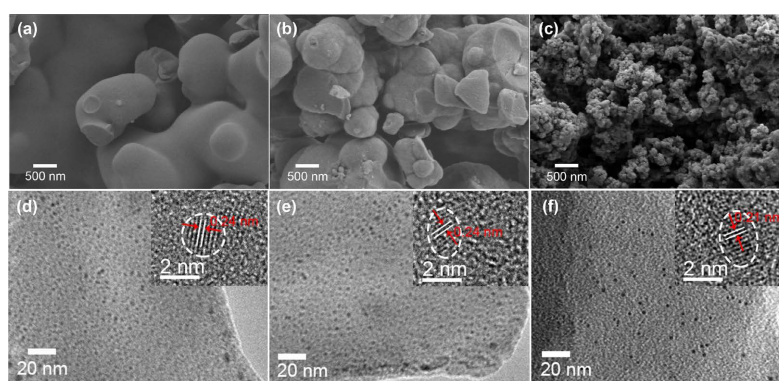


Figure 1. SEM (a, b, c) and TEM (d, e, f) of B-SiCDs、G-SiCDs and GY-SiCDs
图 1. B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 的扫描电镜图像(a~c)和透射电镜图像(d~f)

3.2. SiCDs 复合荧光粉的荧光特征

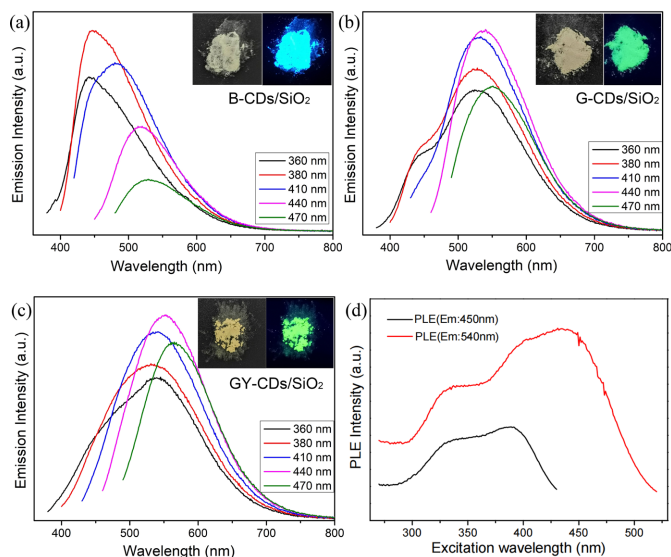


Figure 2. PL of B-SiCDs (a), G-SiCDs (b) and GY-SiCDs (c), inset: the photograph of B-SiCDs (a), G-SiCDs (b) and GY-SiCDs (c) under daylight (left) and UV light (right), (d) PLE of G-SiCDs

图 2. B-SiCDs (a), G-SiCDs (b), GY-SiCDs (c)的荧光发射谱，插图：B-SiCDs (a), G-SiCDs (b)和 GY-SiCDs (c)在自然光(左)和紫外光(右)下的照片，(d) G-SiCDs 的荧光激发谱

图 2(a)~(c)分别是 B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 三种复合材料随激发波长改变的荧光发射谱, 最佳发射波长分别为 447 nm、540 nm 和 554 nm, 其中插图分别为对应碳点复合荧光粉在日光灯光和 365 nm 紫外灯下的照片, 可以很明显的看出在紫外灯照射下三种样品分别发出蓝色、绿色和黄绿色荧光。三种样品的发射光谱均随激发波长的增大而红移, 显示出明显的激发波长依赖性。

从图 2(b)和图 2(c)还可以看出, 样品有一个位于 450 nm 附近随激发波长改变不动的发光峰和一组随激发波长改变红移的发光峰(最佳发射在约 540 nm 处)。为了探究其荧光起源, 我们分别监控 450 nm 和 540 nm 测定了 G-SiCDs 样品的激发光谱(见图 2(d)), 两条激发谱都有两个明显的激发峰, 说明该复合荧光粉具有不止一个发光来源[10]。

3.3. SiCDs 复合荧光粉的化学结构及荧光起源分析

为了探究 SiCDs 的荧光起源, 用傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)和 x 射线光电子能谱(XPS)表征了三种 SiCDs 复合荧光粉的化学结构(如图 3 所示)。FTIR 谱(图 3(a))中 1130 和 1033 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 伸缩振动, 920 cm^{-1} 归属于 Si-OH 伸缩振动, 这些吸收峰的出现表明复合过程中 APTES 水解形成了 SiO_2 网络结构[8] [11]; 1651 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酰胺 I 带(CONH)振动、1560 cm^{-1} 处的吸收峰归属酰胺 II 带的振动、1445 和 1400 cm^{-1} 处的振动带归属于酰胺 III 带的振动, 这些特征峰的出现表明 APTES 通过 $-\text{NH}_2$ 基团和碳点表面发生了作用, 形成了酰胺键[12] [13]。同时可以看出, 随着原料中柠檬酸的增多, FTIR 谱发生了明显变化, 如归属于 C=O 伸缩振动的 1700 cm^{-1} 处的吸收峰相对增强而归属于 CONH 振动的 1651 和 1560 cm^{-1} 处的吸收峰相对减弱, 但均未消失。从 FTIR 的变化可以得出结论: 荧光粉中碳点的发光行为与其表面结构有着必然的联系。

XPS 全谱(见图 3(b))表明, 三种样品存在 C、N、Si、O 元素, 而且从 XPS 元素含量统计看出, 随着柠檬酸的增加, 荧光粉的 N 和 Si 含量逐渐降低, 同时全谱中 102.6 eV 出现的 Si2p 说明 Si-O 键的存在, 说明荧光粉的分散基质是二氧化硅[11]。

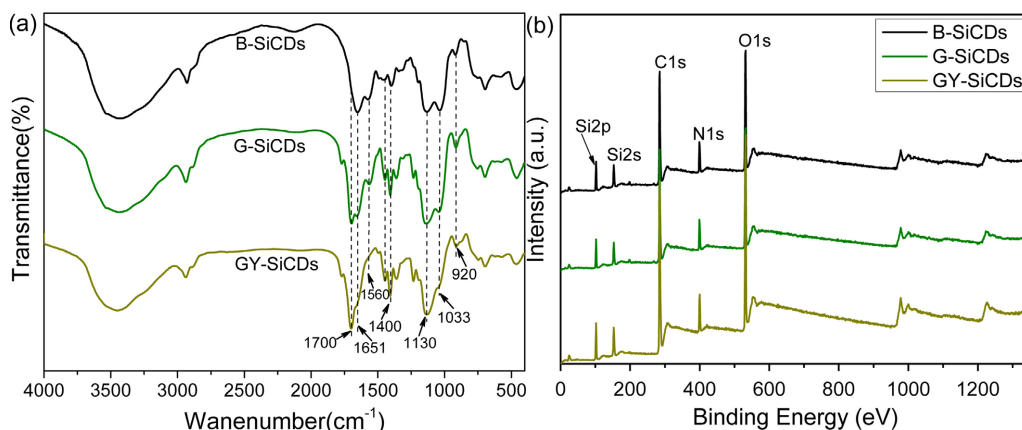


Figure 3. FTIR (a) and XPS (b) of B-SiCDs, G-SiCDs and GY-SiCDs

图 3. B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 的(a) FTIR 和(b) XPS 全谱

为深入分析, 对三种荧光粉的 C1s、N1s 和 Si2p 的 XPS 高分辨谱进行了分峰拟合, 如图 4 所示。高分辨 C1s 有四种成键方式(见图 4(a)~(c)), 结合能分别为 283.9 eV、284.8 eV、285.8 eV 及 287.7 eV, 表明 C-Si、C=C、C-O/C-N 及 O-C=O 的存在。N1s 有三种成键方式(见图 4(d)~(f)), 分别对应 N-Si (398.5 eV)、C-N-C (399.5 eV)、C-N-H (400.9 eV)。高分辨 Si2p 也有三种成键方式(见图 4(g)~(i)), 分别是 Si-C (101.2 eV)、Si-N (102.1 eV)、Si-O (102.8 eV)。XPS 高分辨谱的分峰结果与 FTIR 一致, 样品表面都存在 C=O、

C-N、CONH 等表面官能团的存在。从图 4(a)~(c)还可以看出, 随着原料中柠檬酸的增多, 合成的荧光粉 C=C 键的含量(分峰面积)逐渐减少, 而表面 C=O 键的含量逐渐丰富, 而且从图 4(d)~(f)还可以看出 C-N-H 的含量变化不明显, 这说明碳点表面的含 N 基团对其发光行为影响不大, 而碳核中的 C=C 和表面 C=O 对荧光粉的发光行为有较大的影响。

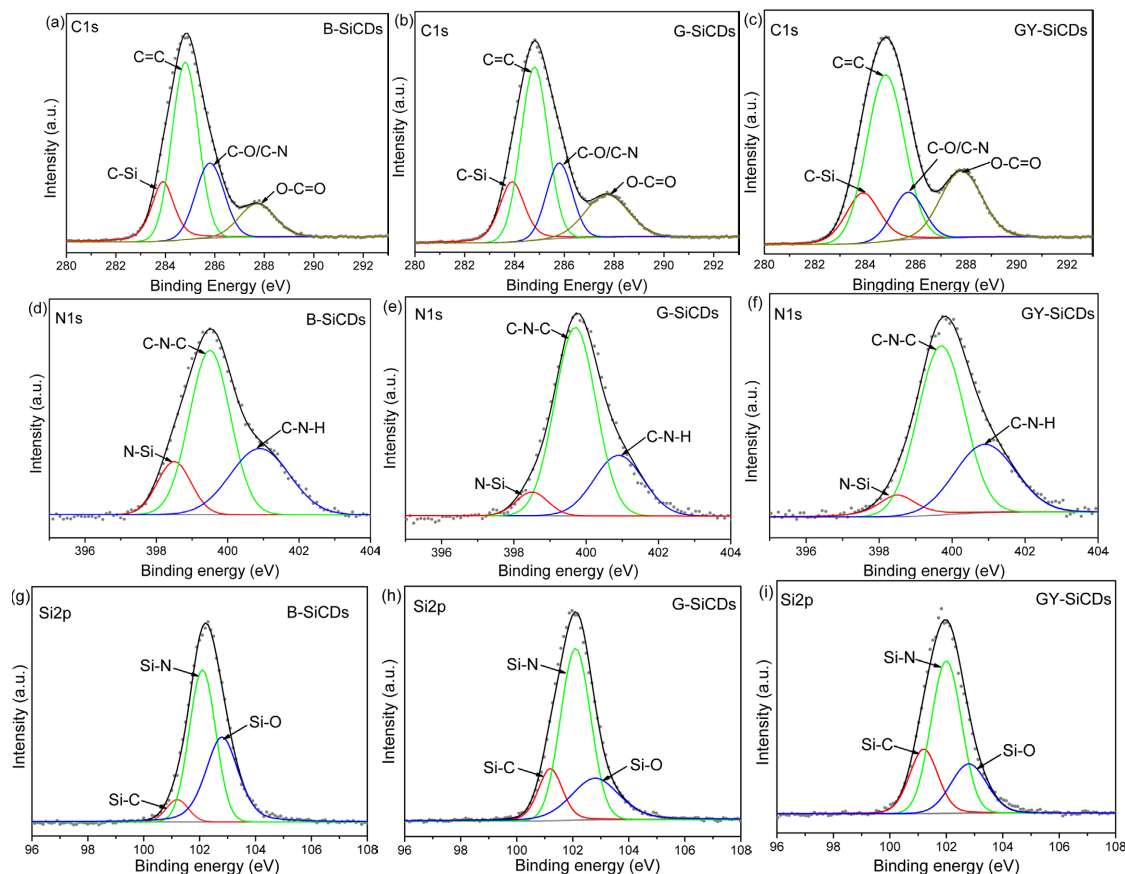


Figure 4. High resolution XPS C1s, N1s and Si2p spectra of B-SiCDs, G-SiCDs and GY-SiCDs
图 4. B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 的 C1s (a, b, c)、N1s (d, e, f)及 Si2p (g, h, i)的高分辨谱

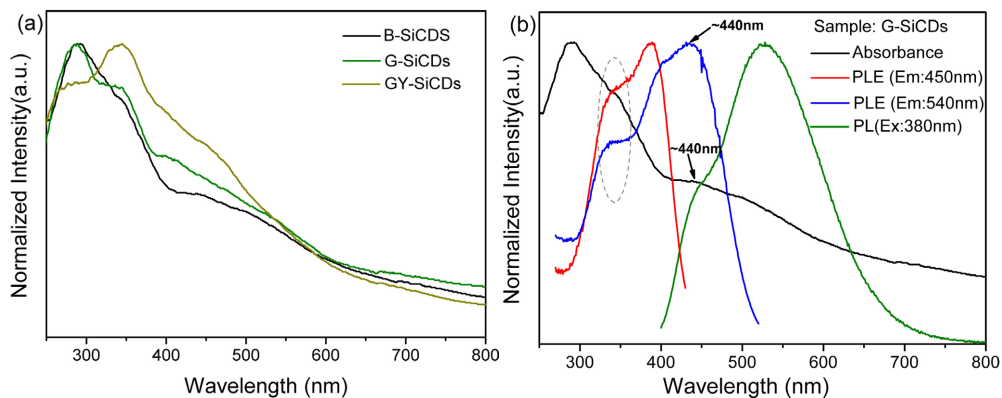


Figure 5. (a) The UV-Vis of B-SiCDs, G-SiCDs and GY-SiCDs; (b) The UV-Vis, PLE (Em: 450 nm and Em: 540 nm) and PL

图 5. (a) B-SiCDs、G-SiCDs 和 GY-SiCDs 的紫外 - 可见吸收光谱; (b) G-SiCDs 样品的吸收光谱、光致激发谱(Em: 450 nm 和 Em: 540 nm)和光致发光谱

为了进一步分析荧光粉的两个发光起源,用紫外可见吸收光谱表征了三种复合荧光粉的 UV-Vis 光谱(见图 5(a)所示),对三种样品的价电子跃迁情况进行了分析。如图所示,三种样品有相似的吸收带,分别是归属于 $C=C \pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 290 nm 附近的吸收带、归属于 $\delta \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 340 nm 附近的吸收带[14],以及 450 nm 附近一个展宽的吸收带,该峰可归属于 $C=O$ 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁[15],而且可以看出,随着原料中柠檬酸的增加,样品中 $\delta \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收相对于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收逐渐增强。

从图 5(b) G-SiCDs 的吸收谱、荧光激发谱和荧光发射谱的对比图可以看出:340 nm 左右的吸收与激发谱的第一个激发峰重合,说明 340 nm 的激发主要导致了 450 nm 的荧光,这是由于柠檬酸在水热过程中产生了碳核,随着柠檬酸的增多,碳核发光峰始终存在,但所产生的碳点的表面出现更多的 $C=O$ 基团,使得来源于表面态的吸收逐渐增强,这一点不仅可以从吸收光谱看出,从荧光激发谱也可以看出(图 5(b) 红色线和蓝色线),而且当监控 540 nm 的发射峰时,激发谱的第二个激发峰与 440 nm 左右的吸收带重合,说明 440 nm 的光激发产生的 540 nm 左右激发波长依赖的荧光来源于 $C=O$ 相关的表面态。

4. 结论

固态碳点有广泛的应用前景,但目前一步制备发光可调控的固态荧光碳点还存在困难。本文采用一步溶剂热法,通过改变前驱体中柠檬酸的质量,制备了蓝色、绿色和黄绿色复合荧光粉。通过对其形貌、光学性质及表面结构进行详细的表征与分析,认为 450 nm 左右的荧光来源于柠檬酸在水热过程中产生的碳核,而 540 nm 左右随激发波长依赖的荧光来源于 $C=O$ 相关的表面态。本文的实验可以为有机硅烷功能化碳点的荧光调控奠定基础,研究结论可以为碳点荧光起源的探究提供参考。

基金项目

大学生创新创业训练项目(项目编号:202110666009);兴义民族师范学院科学研究基金州管专家专项项目(项目编号:21XYZJ05);贵州省教育厅拔尖人才项目(黔科教[2022]094)。

参考文献

- [1] He, P., Shi, Y., Meng, T., *et al.* (2020) Recent Advances in white Light-Emitting Diodes of Carbon Quantum Dots. *Nanoscale*, **12**, 4826-4832. <https://doi.org/10.1039/C9NR10958G>
- [2] 陈童, 刘兴华, 郑静霞, 等. 碳点基白光荧光薄膜的研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 48-63.
- [3] Sun, M., Qu, S., Hao, Z., *et al.* (2014) Towards Efficient Solid-State Photoluminescence Based on Carbon-Nanodots and Starch Composites. *Nanoscale*, **6**, 13076-13081. <https://doi.org/10.1039/C4NR04034A>
- [4] Zhou, D., Zhai, Y., Qu, S., *et al.* (2017) Electrostatic Assembly Guided Synthesis of Highly Luminescent Carbon-Nanodots@BaSO₄ Hybrid Phosphors with Improved Stability. *Small*, **13**, Article ID: 1602055. <https://doi.org/10.1002/smll.201602055>
- [5] Zhai, Y., Zhou, D., Jing, P., *et al.* (2017) Preparation and Application of Carbon-Nanodot@NaCl Composite Phosphors with Strong Green Emission. *Journal of Colloid and Interface Science*, **497**, 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.007>
- [6] Chen, J., Liu, W., Mao, L., *et al.* (2014) Synthesis of Silica-Based Carbon Dot/Nanocrystal Hybrids toward White LEDs. *Journal of Materials Science*, **49**, 7391-9398. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8413-y>
- [7] 曹文兵, 孙争光, 武钰涵, 等. 有机硅烷功能化碳点的制备及应用进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 884-895.
- [8] Zhan, Y., Shang, B., Chen, M., *et al.* (2019) One-Step Synthesis of Silica-Coated Carbon Dots with Controllable Solid-State Fluorescence for White Light-Emitting Diodes. *Small*, **15**, Article ID: 1901161. <https://doi.org/10.1002/smll.201901161>
- [9] Amjadi, M., Hallaj, M., Manzoori, J., *et al.* (2018) An Amplified Chemiluminescence System Based on Si-Doped Carbon Dots for Detection of Catecholamines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **201**, 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.04.058>
- [10] 汪鑫峰, 王国丹, 刘良进, 等. 浓度调控的碳点荧光及其调控机制分析[J]. 现代物理, 2021, 11(2): 21-27.

<https://doi.org/10.12677/MP.2021.112004>

- [11] 张云雷. 碳点荧光粉的制备、性质调控与光学应用研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2020.
- [12] Wang, Y., Yin, Z., Xie, Z., *et al.* (2016) Polysiloxane Functionalized Carbon Dots and Their Cross-Linked Flexible Silicone Rubbers for Color Conversion and Encapsulation of White LEDs. *ACS Applied & Materials Interfaces*, **8**, 9961-9968. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01511>
- [13] Wang, F., Xie, Z., Zhang, H., *et al.* (2011) Highly Luminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots. *Advanced Functional Materials*, **21**, 1027-1031. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002279>
- [14] Gan, Z., Hao, Y. and Shan, Y. (2016) Temperature-Dependent Dual Emission from Sucrose-Derived Carbon Nanodots: A Ratiometric Fluorescent Thermometer. *ChemNanoMat*, **2**, 171-175. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500228>
- [15] Miao, X., Qu, D., Yang, D., *et al.* (2018) Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1704740. <https://doi.org/10.1002/adma.201704740>