

浓度调控的碳点荧光及其调控机制分析

汪鑫峰, 王国丹, 刘良进, 彭旺, 任驰宇, 郝艳玲*

兴义民族师范学院, 贵州 兴义
Email: *hylzx@163.com

收稿日期: 2021年2月22日; 录用日期: 2021年3月19日; 发布日期: 2021年3月26日

摘要

用酸回流法制备了荧光碳点, 研究了碳点的光致发光行为对浓度的依赖关系, 实验表明, 碳点的光致发光性能可以通过碳点的浓度来调控, 这将为碳点的应用提供新的途径。本文还结合碳点表面结构和形貌的表征, 分析了浓度对碳点荧光行为的调控机制, 为进一步澄清碳点的发光机制提供了一定的参考。

关键词

碳点, 浓度, 调控, 发光机制

Concentration-Modulated Carbon Dots Photoluminescence and the Modulation Mechanism

Xinfeng Wang, Guodan Wang, Liangjin Liu, Wang Peng, Chiyu Ren, Yanling Hao*

Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi Guizhou
Email: *hylzx@163.com

Received: Feb. 22nd, 2021; accepted: Mar. 19th, 2021; published: Mar. 26th, 2021

Abstract

Fluorescent carbon dots were prepared by acid reflux method. The dependence of the photoluminescence (PL) behavior of the carbon dots with its concentration was studied. The results show that the PL properties of carbon dots can be tuned by its concentration. This will provide a new way for the application of carbon dots. Moreover, combining with the surface structure and morphology characterization of carbon dots, the modulation mechanism of concentration was ana-

*通讯作者。

lyzed, which can provide some reference for further clarifying the PL mechanism of carbon dots.

Keywords

Carbon Dots, Concentration, Modulation, Photoluminescence Mechanism

Copyright © 2021 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

与传统的半导体量子点相比,碳点不仅具有优异的荧光性能,而且还具有原料丰富、低毒性、生物兼容性好等优点,因此,碳点在生物医学、荧光传感、光电器件、能量转换及存储等方面展现了广阔的应用前景[1][2]。但因结构复杂,碳点的荧光行为不仅与其尺寸、表面结构、缺陷、掺杂原子有关,还受溶剂[3]、温度[4]、pH值[5][6][7]等外部条件影响,加之人们对碳点的荧光机制还缺乏统一的认识,因此要实现碳点荧光行为的调控和有效利用,还存在较大困难。

近几年,人们发现碳点的浓度对其发光行为也有一定的影响[7][8][9][10],但对浓度依赖的碳点的发光研究还较少,不同方法制备的碳点荧光对浓度的依赖特征也不尽相同,关于碳点中与浓度有关的荧光背后的机制也存在很大争论。Mu等人[7]通过有机物碳化法制备了N掺杂碳点,报道了浓度依赖的碳点荧光,并猜测浓度依赖的原因可能是由于随着浓度的增大,纳米碳点形成的纳米团簇中多个发光体之间的能量转移引起的,但他们并没有提出实际的证据证明这一机制;孟等人采用甲酸和双氧水混合液氧化刻蚀煤沥青制备了含N碳点,认为随着碳点浓度的降低,导致光致发光的辐射复合方式有一种逐渐变为两种或多种方式[8];陈等人采用水热法制备了N掺杂碳点,并指出碳点荧光的浓度依赖性主要归因于多发射中心的变化[9],但并没有指出确切的发光中心;Wang等人[10]用微波辅助法制备了掺杂碳点,认为碳点浓度依赖的荧光是由于随着碳点浓度的增大,碳点中出现了多个能级和更大的 sp^2 区域。据调研发现,已报道的浓度依赖的荧光碳点都是异原子掺杂碳点,因此对浓度调控的机制解释也因掺杂原子的不同而不同。弄清浓度对碳点荧光行为的调控机制,实现单纯地通过控制浓度来调控碳点的发光行为,将为碳点的应用提供新的途径,因此,对掺杂和非掺杂碳点的荧光对浓度的依赖关系都需进行详细的研究。

本文通过硝酸回流木质活性炭,制备了无掺杂的荧光碳点,并研究了其荧光对浓度的依赖行为,实验表明,无杂原子掺杂的碳点也可通过改变浓度来调控其光致发光性能,根据微结构和谱学表征,详细分析了浓度对碳点荧光强度和波长调控的机制。

2. 实验部分

2.1. 碳点的制备及浓度调节方法

称取1.5g木质活性炭(200#, Aladdin)放入三颈烧瓶,用150ml $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸回流12小时,反应温度控制为 120°C 。待反应结束后,将反应所得物自然冷却至室温,用NaOH中和,在10,000 rpm/min条件下离心15 min,获得黄棕色清液为碳点原溶液。

碳点的浓度通过下述方法改变:取四份1 ml制备好的碳点原溶液,第一份不稀释,第二份稀释10倍(即加入9 ml去离子水),第二份稀释20倍(即加入19 ml去离子水),第三份稀释30倍(即加入29 ml去离子水)。为方便表述,将原溶液记为 C_0 ,稀释10倍的记为 C_{10} ,稀释20倍的记为 C_{20} ,稀释30倍的

记为 C₃₀。由于溶液的 pH 值也会影响碳点的荧光特征，所以每次调整溶液浓度后均用 NaOH 调节其 pH 值为 7。

2.2. 测试表征

荧光光谱由 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪测试获得；透射电镜图像由 JOEL TEM-2100F 电子显微镜获得，工作电压 200 kV；傅里叶变换红外光谱由 Nicolet Nexus 870 红外光谱仪测试获得；拉曼光谱由 T6400 测试获得(为避免样品的荧光干扰，设置曝光时间为 60 s)。

3. 结果与讨论

3.1. 碳点的形貌及表面结构表征

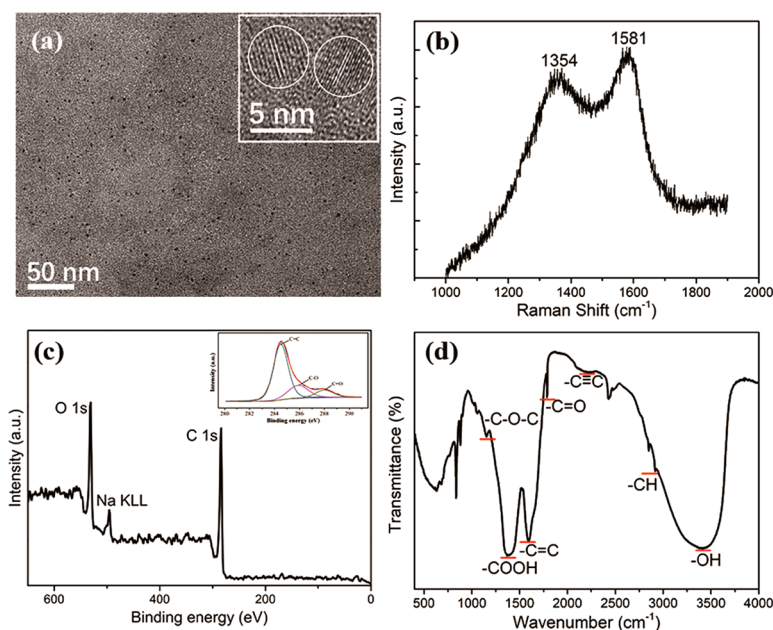


Figure 1. TEM and HR-TEM image (a), Raman spectrum (b), XPS spectrum and C1s XPS spectrum (c) and FT-IR spectrum (d) of the as-prepared CDs

图 1. 碳点的 TEM 图及 HR-TEM (a) Raman 光谱(b) XPS 全谱及 C1s 高分辨谱(c)和 FT-IR (d)

图 1(a)是碳点的透射电镜(TEM)图像，其中插图是碳点的高分辨透射电镜(HR-TEM)图像。从图中可以看出，所制备的碳点是类球形，HR-TEM 显示所制备的碳点具有明显的晶格结构，晶格间距为 0.34 nm 和 0.21 nm，分别对应六角石墨的(002)和(100)晶面。图 1(b)是所制备样品的拉曼光谱，为了避免样品的荧光干扰，采集 Raman 光谱时设置曝光时间为 60 s。图中显示了碳的两个典型特征峰[11] [12]，其中 1354 cm^{-1} 处对应的是无定形碳的特征峰(D 带)，1581 cm^{-1} 处对应的是碳材料石墨化程度的特征峰(G 带)。

为探究所制备碳点的表面结构特征，我们测试了碳点的 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外吸收光谱(FT-IR)。XPS (图 1(c))表明所制备的碳点只含有 C 和 O 元素(图谱中显示的 Na 元素是实验过程中采用 NaOH 中和时引入的)，其中 O:C 约为 0.4:1。图 1(c)插图是 C1s 峰的高分辨谱及其分解，其中 284.5 eV 归属于石墨的 sp^2 碳，285.9 eV 和 288.0 eV 分别归属于 C-O 和 C=O 碳，这说明所制备的碳点是富氧碳点。FT-IR (图 1(d))也表明所制备的碳点表面含有丰富的含氧基团，如，3100~3500 cm^{-1} 范围的吸收峰，归属于-OH 伸缩振动，1790 cm^{-1} 处吸收峰归属于羧基(C=O)振动，1400 cm^{-1} 附近的宽吸收带归属于-COOH

振动, 1158 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C-O-C 的对称伸缩振动, 另外, 两条光谱都有 2072 cm^{-1} 处的吸收峰, 该峰是 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 的特征吸收峰, 这表明碳点中存在非六角结构的碳缺陷[13]。

3.2. 浓度依赖的碳点荧光特征

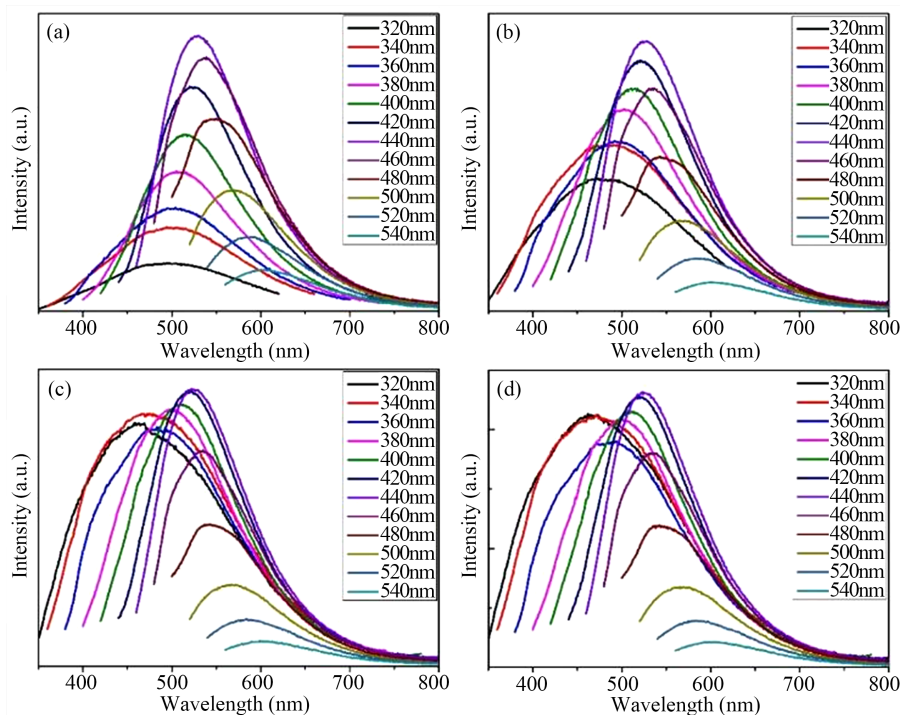


Figure 2. PL of the as-prepared CDs (C_0) (a), diluted 10 times (C_{10}) (b), diluted 20 times (C_{20}) (c) and diluted 30 times (C_{30}) (d)

图 2. 原浓度碳点溶液(C_0) (a) 稀释 10 倍碳点溶液(C_{10}) (b) 稀释 20 倍碳点溶液(C_{20}) (c) 和稀释 30 倍碳点溶液(C_{30}) (d) 的荧光发射谱

图 2(a)~(d) 是不同浓度碳点溶液分别随激发波长改变的荧光发射谱, 从图中看出, 四种浓度碳点的发射光谱都有随激发波长增大而红移的特点。随着碳点浓度的降低, 最佳发射波长固定在 525 nm (440 nm 激发), 而蓝光发射部分的相对强度越来越大, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 在稀释 20 倍和 30 倍时, 明显出现了蓝光发射部分和长波长发射部分的双重荧光发射特征。

为了更清楚地对比两部分荧光对浓度的依赖特征, 我们选取了 340 nm 和 440 nm 的光激发的发射谱进行对比分析, 如图 3 所示。图 3(a) 是 340 nm 的光激发的发射谱, 很明显, 随着浓度的降低, 荧光强度逐渐增强, 当稀释到 30 倍时, 强度不再增加, 相对于稀释 20 倍时有稍微降低; 而在发光峰位上, 随着浓度的降低逐渐蓝移, 蓝移现象在图 3(c) 归一化的光谱中可以明显看出。图 3(b) 是 440 nm 的光激发的发射谱, 随着浓度的降低, 荧光强度逐渐降低, 这与 340 nm 光激发时正好相反; 在发光峰位上与 340 nm 激发时也有所不同, 随着浓度的降低发光峰固定在 525 nm 附近, 图 3(d) 归一化的光谱可以明显显示这一特征。这说明碳点的蓝光发射部分和长波长发射部分的荧光来源是不同的。

为进一步研究浓度对碳点荧光光谱的影响, 鉴于 460 nm 处发射光谱的特殊变化, 我们将监控波长固定在 460 nm 处, 测定了不同浓度碳点溶液的激发光谱(PLE), 如图 4 所示。从归一化 PLE 谱可以看出, 不同浓度的碳点溶液的最佳激发波长不同, 浓度较高时, 最佳激发波长位于 370 nm 附近, 当浓度降低时, 最佳激发波长逐渐转移至 330 nm 附近。不同浓度的碳点都有两个明显的激发峰, 说明碳点的具有不止一

个发光来源[11]。另外，PLE 的浓度依赖性也说明碳点荧光不仅具有激发波长依赖特征，还具有浓度依赖的特征。

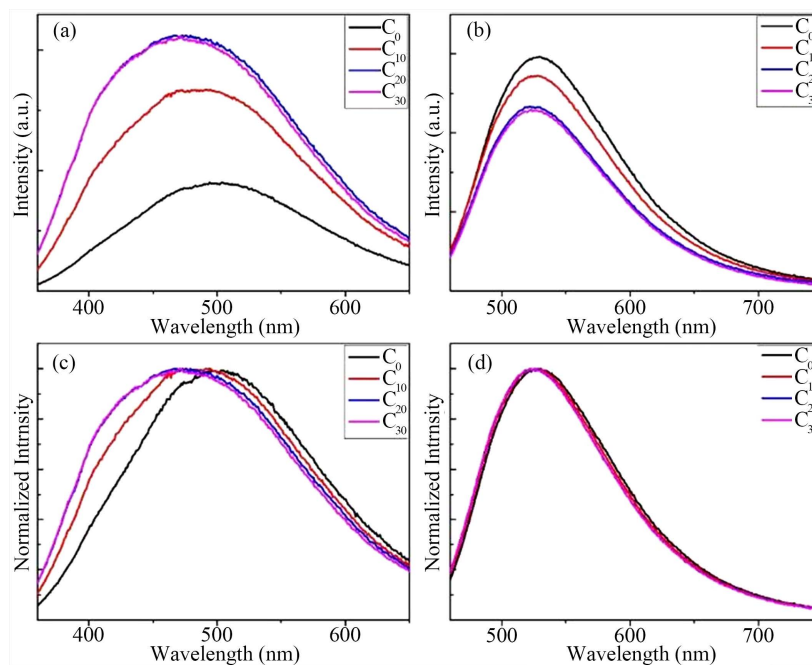


Figure 3. PL and normalized PL spectra excited by 340 nm (a, c), excited by 440 nm (b, d)

图 3. 不同浓度碳点溶液 340 nm 激发的 PL 及归一化 PL 光谱((a, c)、440 nm 激发的 PL 及归一化 PL 光谱(b, d)

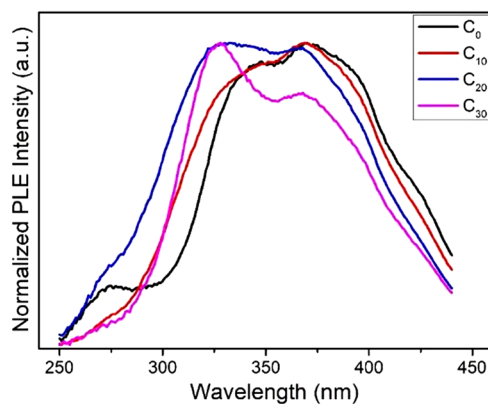


Figure 4. The normalized PLE spectra for emission at 460 nm

图 4. 不同浓度碳点溶液的归一化荧光激发谱 (发光峰位固定在 460 nm)

3.3. 浓度调控机制分析

3.3.1. 发光波长调控机制的分析

根据我们之前的研究，碳点的蓝光发射部分荧光起源于碳缺陷，而长波发射部分的荧光起源于量子限制效应[14]。据报道，碳点浓度的改变会引起碳纳米材料形貌的改变[8] [15]，而碳点的形貌会影响其

发光行为。因此我们测试了高浓度碳点(将碳点原溶液放入鼓风干燥箱蒸发浓缩)的 TEM, 如图 5 所示。电镜图像表明, 在浓度过高的情况下, 碳点出现了团聚(图 5(a)), 但高分辨透射电镜显示, 团聚之后的碳点还是一个一个的碳晶粒被非晶碳包裹, 这说明在浓度发生改变时碳纳米晶的大小变化不大, 即碳点的最可几尺寸基本不变, 因此, 在同一激发波长下, 浓度改变时, 由量子限制效应引起的长波长发光最佳发射波长不变, 一直固定在 525 nm 处。

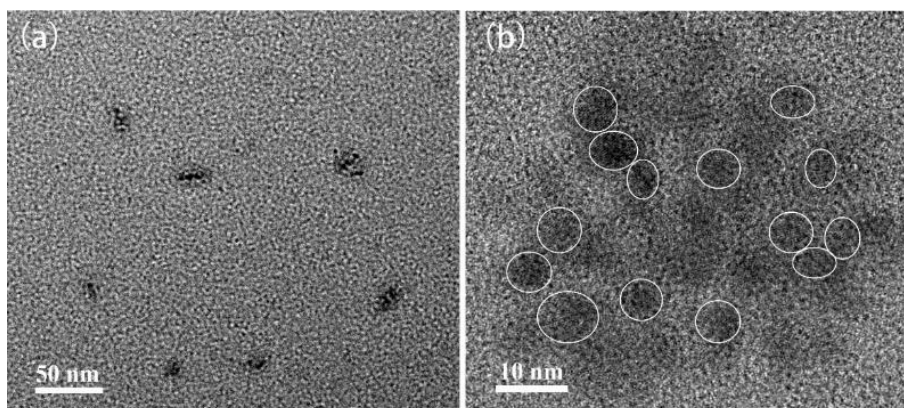


Figure 5. TEM (a) and HR-TEM (b) of CDs in high concentration

图 5. 高浓度时碳点的 TEM (a)和 HR-TEM (b)

发射光谱还表明, 同一激发波长下, 蓝光发射部分随着浓度的降低发射波长逐渐蓝移, 而这种同一激发波长下, 因浓度引起的碳点发光峰蓝移的现象及原因还未见报道。一般认为, 溶质 - 溶剂的相互作用对溶质的发光行为有较大影响[16], 对碳点来说, 碳的缺陷态要比碳晶粒的量子尺寸效应受环境的影响要大, 根据我们之前的指认, 蓝光发射部分来源于碳的缺陷态[14], 因此, 我们认为, 随着浓度的减小, 即溶剂水的增加, 由于溶剂效应引起蓝光发射部分的发光出现了蓝移。

3.3.2. 发光强度调控机制的分析

由图 3(a)和图 3(b)看出, 长波发射部分和蓝光发射部分的荧光强度随浓度的变化规律正好相反, 随着浓度的降低, 蓝光发射部分的荧光强度逐渐增强, 而长波发射部分的荧光强度逐渐降低。首先对两部分荧光的相对强度及蓝色发光部分来说, 由于碳点浓度的变化, 碳点之间的距离影响了碳点表面的能量势阱, 在碳点浓度改变时, 碳点表面的电荷进行了重新分布, 当碳点浓度较低时, 碳点表面的电势限制了激发电子向表面的转移, 这将导致由缺陷结构的辐射复合在光致发光中占据优势[17], 因此, 随着浓度的降低, 碳点蓝色发光部分越来越强(图 2(a)~(d))。其次, 对于长波发射部分, 由于长波发射来源于量子限制效应, 其发光强度就取决于荧光物质的多少, 因此, 随着浓度的降低, 荧光物质越来越少, 导致其发光强度逐渐降低。

4. 结论

采用硝酸回流活性炭制备了表面富氧的无杂原子掺杂的荧光碳点, 研究了其荧光对浓度的依赖关系。实验表明, 随着碳点浓度的降低, 碳点蓝光发射部分的发光强度越来越强, 340 nm 光激发的发射峰位随浓度的改变从 500 nm 蓝移至 470 nm; 而 440 nm 光激发的长波发射部分发光峰位基本不变, 发光强度随浓度降低逐渐减弱。分析认为, 蓝光发射部分来源于碳缺陷, 随着水分子的增多, 溶质 - 溶剂的相互作用使得蓝光发射部分的发光峰出现了蓝移, 而碳点之间的距离改变了碳点表面的电势, 使得碳缺陷的发光逐渐占据优势, 从而影响了发光强度。长波发射部分来源于量子尺寸效应, 碳点浓度的改变不改变碳

点的最可几尺寸, 因此, 长波部分的最佳发射波长不变, 而随着碳点浓度的降低, 发光物质越来越少, 导致长波部分的发光强度逐渐降低。

基金项目

大学生创新创业训练项目(项目编号: 20195200567); 兴义民族师范学院教授基金资助项目(项目编号: 19XYJS05)。

参考文献

- [1] Li, H.T., Kang, Z.H., Liu, Y., *et al.* (2012) Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 24230-24253. <https://doi.org/10.1039/c2jm34690g>
- [2] Lim, S.Y., Shen, W. and Gao, Z.Q. (2015) Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chemical Society Reviews*, **44**, 362-381. <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>
- [3] Lin, S., Lin, C., He M.L., *et al.* (2017) Solvatochromism of Bright Carbon Dots with Tunable Long-Wavelength Emission from Green to Red and Their Application as Solid-State Materials for Warm WLEDs. *RSC Advances*, **7**, 41552-41560. <https://doi.org/10.1039/C7RA07736J>
- [4] Gan, Z.X., Hao, Y.L. 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>
- [5] Qiao, Z.A., Wang, Y.F., Gao, Y., *et al.* (2010) Commercially Activated Carbon as the Source for Producing Multicolor Photoluminescent Carbon Dots by Chemical Oxidation. *Chemical Communications*, **46**, 8812-8814. <https://doi.org/10.1039/c0cc02724c>
- [6] Hao, Y.L., Gan, Z.X., Zhu, X.B., *et al.* (2015) Emission from Trions in Carbon Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 2956-2962. <https://doi.org/10.1021/jp5114569>
- [7] Mu, Y., Wang, N., Sun, Z.C., *et al.* (2016) Carbogenic Nanodots Derived from Organotemplated Zeolites with Modulated Full-Color Luminescence. *Chemical Science*, **7**, 3564-3568. <https://doi.org/10.1039/C6SC00085A>
- [8] Meng, X., Chang, Q., Xue, C.R., *et al.* (2017) Full-Colour Carbon Dots: From Energy-Efficient Synthesis to Concentration-Dependent Photoluminescence Properties. *Chemical Communications*, **53**, 3074-3077. <https://doi.org/10.1039/C7CC00461C>
- [9] Chen, Y.Q., Lian, H.Z., Wei, Y., *et al.* (2018) Concentration-Induced Multi-Colored Emissions in Carbon Dots: Origination from Triple Fluorescent Centers. *Nanoscale*, **10**, 6734-6743. <https://doi.org/10.1039/C8NR00204E>
- [10] Wang, X., Xu, X.C., Yang, M., *et al.* (2019) Concentration-Tuned Multicolor Carbon Dots: Microwave-Assisted Synthesis, Characterization, Mechanism and Applications. *New Journal of Chemistry*, **43**, 8950-8957. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01233H>
- [11] 刘洪珍. 固态发光碳点的制备及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2018.
- [12] 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>
- [13] Hao, Y.L. and Zhang, X. (2017) Carbon Dots Composite Solid Film and Its Tunable Fluorescence. *Modern Physics*, **7**, 134-141. <https://doi.org/10.12677/MP.2017.74014>
- [14] 郝艳玲, 张星. 具有双重荧光发射的碳量子点的制备及其荧光起源探讨[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2017, 53(5): 34-40.
- [15] Lai, S.Q., Jin, Y., Shi, L.J., *et al.* (2020) Mechanisms behind Excitation- and Concentration Dependent Multicolor Photoluminescence in Graphene Quantum Dots. *Nanoscale*, **12**, 591-601. <https://doi.org/10.1039/C9NR08461D>
- [16] Zhang, T.X., Zhu, J.Y., Zhai, Y., *et al.* (2017) A Novel Mechanism for Red Emission Carbon Dots: Hydrogen Bond Dominated Molecular States Emission. *Nanoscale*, **9**, 13042-13051. <https://doi.org/10.1039/C7NR03570E>
- [17] 孟勋. 煤基荧光碳点的制备及其性能调控[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2017.