

文章编号: 1000-7032(2015)02-0141-06

水热合成碳颗粒的结构和发光性能

王必本^{1*}, 朱满康², 汪 浩², 李 琳³, 王 肖⁴(1. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;
3. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 401331; 4. 重庆理工大学 机械工程学院, 重庆 400054)

摘要: 用生物试剂氨基葡萄糖盐酸盐和葡萄糖在水溶液中合成了碳颗粒, 用场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、显微 Raman 光谱仪和傅立叶红外光谱仪对样品的结构和组成进行了研究。结果表明, 碳颗粒是球形非晶结构, 直径为 0.3~1.4 μm。利用 He-Cd 激光器的 325 nm 线, 在显微 Raman 光谱仪中对碳颗粒的光致发光(PL)性能进行了研究。光谱显示出中心在 420 nm 的弱的蓝色 PL 带、中心在 575 nm 和 650 nm 的强而宽的绿光和红光 PL 带, 它们分别与官能团和带与带之间的跃迁有关。绿光和红光 PL 带的宽化与 sp² 碳颗粒的非均匀性有关。

关 键 词: 水热合成; 碳颗粒; 光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153602.0141

Structure and Photoluminescence Properties of Carbon Particles Synthesized by Hydrothermal Method

WANG Bi-ben^{1*}, ZHU Man-kang², WANG Hao², LI Lin³, WANG Yi⁴(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
3. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;
4. College of Mechanical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

* Corresponding Author, E-mail: bibewu@yahoo.com

Abstract: Carbon particles were synthesized in aqueous solution of the biological reagents D-(+)-glucosamine-HCl and glucose. The structure and composition of synthesized carbon particles were investigated using field emission scanning electron microscope, high-resolution transmission electron microscope, micro-Raman spectrometer and Fourier transform infrared spectrometer. The results indicate that the carbon particles are formed in the spherical shape and amorphous structure with diameter of 0.3~1.4 μm. The photoluminescence (PL) of carbon particles were studied in micro-Raman spectroscopy using the 325 nm line of He-Cd laser. The PL spectra show a weak blue PL band centered at 420 nm and two strong and wide green and red PL bands centered at 575 and 650 nm, which are related to the functional groups and the transition between two bands. The broadening of green and red PL bands is related to the diversity of sp² clusters.

Key words: hydrothermal synthesis; carbon particles; photoluminescence

1 引言

碳基纳米材料,如碳纳米点、碳纳米管、石墨烯膜和碳化硅纳米薄膜等具有独特的结构,在固体器件中有很广泛的应用^[1-5]。尤其是碳纳米点,具有良好的光致发光(PL)和光催化性能^[1-2,6-8]。由sp²或sp³C—C和C—N键形成的碳纳米点可以产生强的蓝光或绿光,然而其在某些发光器件中的应用受到限制,例如白光的发射需要同时产生蓝、绿和红光^[9]。为了加强碳基纳米材料在不同领域中的应用,需要进一步对不同结构的碳基纳米材料进行研究。Iwano等^[9]曾报道了掺氮的非晶碳膜可以同时产生蓝、绿和红光,那么非晶碳颗粒的发光性能如何?这激励我们合成非晶碳颗粒并研究它们的PL性能。

可以采用不同的方法合成碳基材料,如水热方法和等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法等^[1,9]。但 PECVD 设备复杂,制备成本较高。据文献[1]报道,掺氮的碳纳米晶体颗粒可以用廉价的生物试剂氨基葡萄糖盐酸盐和葡萄糖水热合成。这是一条绿色合成路线,因此本文采用这一方法合成非晶碳颗粒。通过调节合成条件,成功地合成出可以同时产生蓝、绿和红光的非晶碳颗粒。

2 实验

取氨基葡萄糖盐酸盐(D-(+)-glucosamine-HCl)和葡萄糖(glucose)的水溶液约40 mL,密封在容积为50 mL的内衬为聚四氟乙烯的高压釜中。将高压釜放入不锈钢罐中密封后,以5 °C/min的速度在加热炉中加热到140 °C,并保温一定时间,再自然冷却到室温。然后,用抽滤法收集反应产物,将产物在50 °C下干燥8 h。本文制备了两个样品,样品A用0.3 g氨基葡萄糖盐酸盐和0.3 g葡萄糖形成的水溶液于140 °C保温12 h合成,而样品B则是用0.5 g氨基葡萄糖盐酸盐和0.5 g葡萄糖形成的水溶液于140 °C保温6 h合成。

碳颗粒的形貌和结构分别用Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM)和JEOL 2010F场发射透射电子显微镜(TEM)测试。碳颗粒的组成和成分分别用HR-800显微Raman光谱仪和Shimadzu 8400S傅立叶红外光谱仪(FTIR)进行分析,其中Ar⁺激光器的488 nm线和半导体激光

器的532 nm线分别作为Raman光谱仪的激发源。在HR-800显微Raman系统中,用He-Cd激光器的325 nm线作为激发波长,对碳颗粒的PL性能进行研究。

3 结果与讨论

3.1 碳颗粒的结构

图1是样品A和B的FESEM照片,可以看出碳颗粒为球形,直径为0.3~1.4 μm。它们主要经过聚合、芳香化、核化和生长等过程形成^[1,10]。

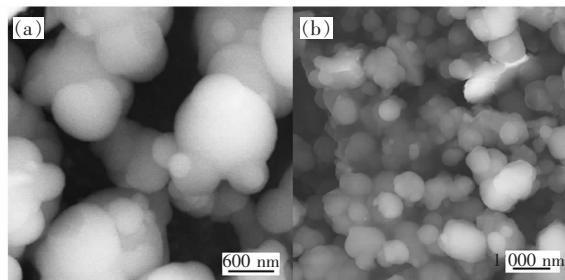


图1 样品A(a)和B(b)的FESEM照片

Fig. 1 FESEM images of sample A (a) and B (b)

图2是样品A和B的Raman谱。谱中在低波数和高波数各有一个主要的峰,分别为碳材料的D和G峰^[11]。同一样品产生的G峰在488 nm线的激发下位于~1 600 cm⁻¹,而在532 nm线的激发下位于~1 580 cm⁻¹。G峰的巨大频移说明合成的碳颗粒是非晶结构,这是由于晶体石墨或晶体纳米石墨的G峰在不同的激发下应位于相同的位置^[12]。

图3是样品A和B的FTIR谱。在图3中,位于625 cm⁻¹和723 cm⁻¹的峰归因于平面芳香C—H键发生改变后的振动^[13-14],840 cm⁻¹的峰与C—N键的振动有关^[12],1 483 cm⁻¹的峰与CH₃基团有关^[15],而位于1 540 cm⁻¹和1 670 cm⁻¹的两个峰分别起源于sp²碳^[16]和C=O键^[17]。图3表明碳颗粒中含有CH₃基团,进一步证明碳颗粒是非晶结构。

为了进一步确定碳颗粒的结构,我们用TEM对样品A进行了研究,其结果如图4所示。图4(a)和(b)表明碳颗粒是非均匀的,并且易于聚集。图4(b)插图中的高分辨TEM照片和快速傅立叶变换(FFT)照片进一步证明碳颗粒是非晶结构。

同文献[1]相比较,合成方法类似,为什么我们制备的碳颗粒是非晶结构呢?这与反应速率有

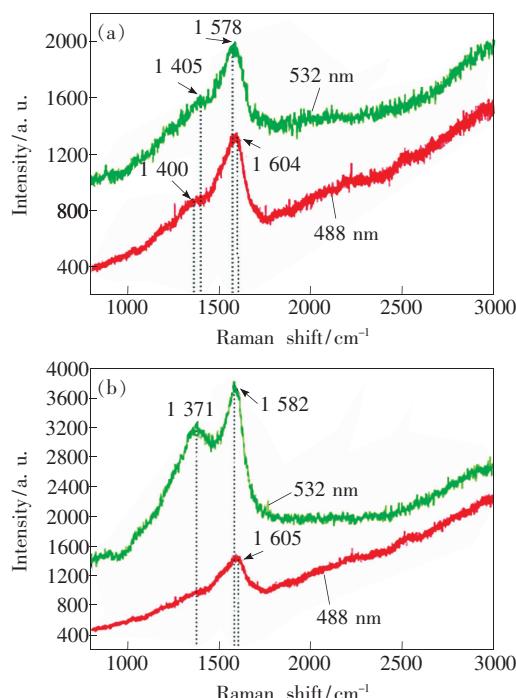


图2 样品A(a)和B(b)的Raman谱

Fig. 2 Raman spectra of sample A (a) and B (b)

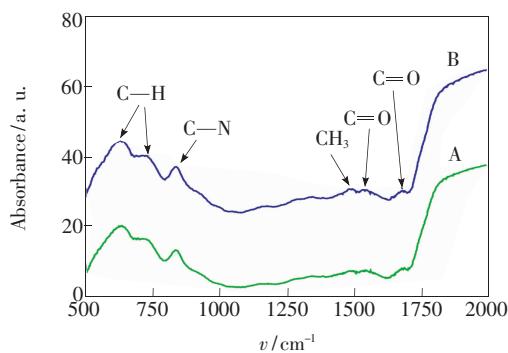


图3 样品A和B的傅立叶红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of sample A and B

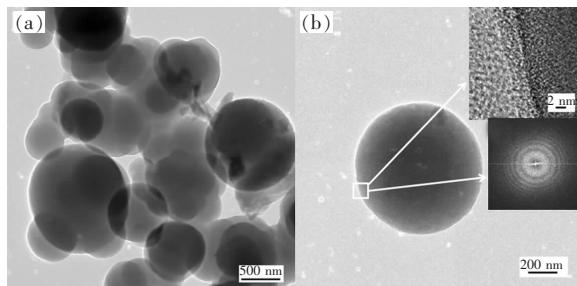


图4 样品A的TEM照片。(a)聚集的碳颗粒;(b)单一的碳颗粒,插图上为高分辨TEM照片,下为快速傅立叶变换照片。

Fig. 4 TEM images of sample A. (a) Aggregated carbon particle. (b) A single carbon particle. The insets are high-resolution TEM image (up) and FFT image (down), respectively.

关。利用氨基葡萄糖盐酸盐和葡萄糖水热合成碳颗粒是一个复杂的过程,它包括聚合、芳香化、核化和生长等过程^[1,10],即在合成过程中碳原子重新进行了排列。在文献[1]中,40 mg 的氨基葡萄糖盐酸盐溶解在 40 mL 的去离子水中;而本文在制备碳颗粒的过程中,用了 0.3 g 和 0.5 g 的氨基葡萄糖盐酸盐。由于试剂量的增大,溶液中形成的化学基之间的反应加速导致碳原子在较短的反应时间内不能够很好地排列,一些缺陷和杂质如 sp^3 碳、氢和氧原子仍保留在碳颗粒中,使得碳颗粒为非晶结构。

3.2 碳颗粒的发光性能

图5为样品A和B的光致发光谱。两个PL谱都显示出中心在420 nm的弱的蓝光发射带、中心在575 nm的强的绿光发射带和中心在650 nm的强的红光发射带。PL谱中同时出现蓝、绿和红光发射带,表明非晶碳颗粒有望成为发射白光的材料。

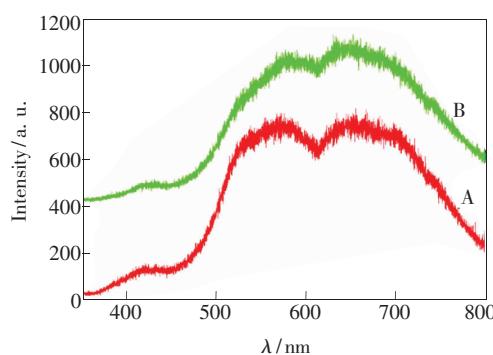


图5 样品A和B的光致发光谱

Fig. 5 PL spectra of sample A and B

有关碳材料的发光,目前有不同的解释。Yang 等^[1]认为碳纳米点的发光与官能团有关,Ming 等^[7]将碳纳米点的发光归因于 sp^2 碳颗粒中电子-空穴对的辐射复合,Iwano 等^[9]提出非晶碳的发光起源于 π 和 π^* 带之间的跃迁,而 Liao 等^[18]认为非晶碳材料不同波长 PL 的产生与 sp^2 碳颗粒的大小有关。对于本样品,蓝、绿和红光发射带的同时产生表明非晶碳颗粒存在多种发光机制。

中心在 420 nm 的蓝光发射带的产生可归因于非晶碳颗粒表面的芳香 C—H 官能团。图3显示出芳香 C—H 官能团的峰,表明官能团在反应结束后结合在非晶碳颗粒的表面。而蓝光发射带对表面官能团非常敏感^[19],并且芳香或烯簇分子可以产生蓝光^[20]。因此,中心在 420 nm 的蓝光

发射带归因于非晶碳颗粒表面的芳香 C—H 官能团。中心在 575 nm 的绿光发射带的产生与非晶碳颗粒带与带之间的跃迁有关。尽管 Gan 等^[19]认为绿光发射带产生于 sp^2 碳晶粒中电子-空穴对的辐射复合,但电子-空穴对的辐射复合产生于 ~1 nm 的 sp^2 碳晶粒^[21],这难以解释本实验结果。 sp^2 碳晶粒的大小可利用下面的公式进行计算:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{-126 + 0.033\lambda}{L}, \quad (1)$$

式中, I_D 和 I_G 为 D 和 G 峰的强度, λ 是激光的波长^[22], L 代表 sp^2 碳晶粒表面(石墨的基面)的尺寸^[23],一般称为 sp^2 碳晶粒的大小^[22]。根据图 2 获得了 D 和 G 峰的积分强度(见表 1),利用公式(1)得到的 sp^2 碳晶粒大小在表 1 中给出。需要强调的是由公式(1)得到的 sp^2 碳晶粒大小是一平均值,与 TEM 结果会有一定的差异。另外,对于 1 nm 左右的晶粒,由于晶粒太小很难用 TEM 观察到。在表 1 中, sp^2 碳晶粒大小达到 4 nm,用 TEM 应该能观察到这些 sp^2 碳晶粒,但图 4(b)中的高分辨 TEM 未显示出它们,这与 sp^2 碳晶粒在非晶碳颗粒中的分布有关。非晶碳颗粒的芯部由于生长时间长,碳原子有充足的时间重新排列可形成较大的 sp^2 碳晶粒,而此时的非晶碳颗粒也比较大,如图 4(a)中最小的非晶碳颗粒为 300 nm 左右,因此非晶碳颗粒的芯部结构很难用 TEM 研究,这就是用 TEM 不能够观察到较大 sp^2 碳晶粒的原因。

表 1 D 和 G 峰的积分强度和 sp^2 碳晶粒的大小

Table 1 Integral intensity of D and G peaks and size of sp^2 clusters

样品	I_D^{488}	I_G^{488}	L^{488}/nm	I_D^{532}	I_G^{532}	L^{532}/nm
A	99 552	6 743	2.4	14 612	56 118	1.9
B	52 776	62 551	4.2	568 947	122 927	1.1

参考文献:

- [1] Yang Z C, Li X, Wang J. Intrinsically fluorescent nitrogen-containing carbon nanoparticles synthesized by a hydrothermal process [J]. *Carbon*, 2011, 49(15):5207-5212.
- [2] Zhou L, Lin Y, Huang Z, et al. Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg^{2+} and biothiols in complex matrices [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(8):1147-1149.
- [3] Kumar S, Mehdipour H, Ostrikov K. Plasma-enabled graded nanotube biosensing arrays on a Si nanodevice platform: Catalyst-free integration and *in situ* detection of nucleation events [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(1):69-74.
- [4] Levchenko I, Volotskova O, Shashurin A, et al. The large-scale production of graphene flakes using magnetically-

根据表 1 中的数据,很难用电子-空穴对的辐射复合机制来解释绿光的产生。在文献[9]中, Iwano 等认为能量大于 2 eV 的辐射产生于 π 和 π^* 带之间的跃迁或 σ^* 带和孤对(LP)电子形成的价带之间的跃迁。图 3 表明非晶碳颗粒中有 C—N 键的形成,因此氮原子取代碳原子后可形成 LP 电子^[24],并在 π 和 π^* 带之间形成 LP 价带^[25-26]。对于 CN: H 材料, π 和 π^* 带的能量约 2.5 eV^[27]。因此,中心在 575 nm(2.16 eV)的绿光发射带应起源于 π 和 π^* 带之间的跃迁或 σ^* 带和 LP 价带之间的跃迁。中心在 650 nm 的红光发射带可归因于 π^* 带与氧形成的缺陷态之间的跃迁^[28]。图 3 表明非晶碳颗粒中含有氧,结果在 π 和 π^* 带之间形成缺陷态^[29]。根据跃迁机制,中心在 650 nm(1.9 eV)的红光发射带可认为产生于 π^* 带与氧形成的缺陷态之间的跃迁。

图 5 显示绿光和红光发射带非常宽,这与非晶碳颗粒的非均匀性有关。当样品在 Raman 谱仪中测试时,激光的光斑大小约为 2 μm ,因此由图 2 获得的 sp^2 碳颗粒的大小是一平均值,实际 sp^2 碳颗粒的大小是非均匀的。 sp^2 碳颗粒的非均匀性可导致 π 和 π^* 带之间的能隙有一个分布^[19],因此图 5 显示出宽的绿光和红光发射带。

4 结 论

利用水热法合成了非晶碳颗粒。非晶碳颗粒可同时产生弱的蓝光发射带、强的绿光和红光发射带,它们分别与非晶碳颗粒表面的官能团和带间的跃迁以及带与缺陷态之间的跃迁有关。宽的绿光和红光发射带的产生与非晶碳颗粒的非均匀性有关。这些成果为我们提供了碳材料的绿色合成路线,丰富了有关碳基材料的光学知识,并对碳基材料在光电子领域中的应用有一定的贡献。

- enhanced arc discharge between carbon electrodes [J]. *Carbon*, 2010, 48(15):4570-4574.
- [5] Cheng Q, Xu S, Long J, et al. Low-temperature PECVD of nanodevice-grade nc-3C-SiC [J]. *Chem. Vap. Deposit.*, 2007, 13(10):561-566.
- [6] Sha Y, Lou J, Bai S, et al. Hydrothermal synthesis of nitrogen-containing carbon nanodots as the high-efficient sensor for copper (II) ions [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48(4):1728-1731.
- [7] Ming H, Ma Z, Liu Y, et al. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property [J]. *Dalton Trans.*, 2012, 41(31):9526-9531.
- [8] Zhou Y, Xing G, Chen H, et al. Carbon nanodots sensitized chemiluminescence on peroxomonosulfate-sulfite-hydrochloric acid system and its analytical applications [J]. *Talanta*, 2012, 99:471-477.
- [9] Iwano Y, Kittaka T, Tabuchi H, et al. Study of amorphous carbon nitride films aiming at white light emitting devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47(10):7842-7844.
- [10] Titirici M M, Antonietti M, Baccile N. Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses [J]. *Green Chem.*, 2008, 10(11):1204-1212.
- [11] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(8):085401-1-14.
- [12] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J, et al. Ultra-thin carbon layer for high density magnetic storage devices [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2004, 13(4-8):1480-1485.
- [13] Hu A, Duley W W. 16–20 μm spectra of carbon nanoparticles [J]. *Astrophys. J.*, 2008, 672(1):L81-L83.
- [14] Sukanya S L, Sudisha J, Prakash H S, et al. Isolation and characterization of antimicrobial compound from Chromolaena odorata [J]. *J. Phytol.*, 2011, 3(10):26-32.
- [15] Chu P K, Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 96(2-3):253-277.
- [16] Udhayakala P, Jayanthi A, Rajendran T V, et al. Computation and interpretation of vibrational spectra, thermodynamical and HOMO-LUMO analysis of 2-chloro-4-nitroaniline [J]. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 2011, 3(4):1851-1862.
- [17] Fuente E, Menéndez A J, Díez M A, et al. Infrared spectroscopy of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(26):6350-6359.
- [18] Liao M, Feng Z, Yang S, et al. Anomalous temperature dependence of photoluminescence from a-C:H film deposited by energetic hydrocarbon ion beam [J]. *Solid State Commun.*, 2002, 121(5):287-290.
- [19] Gan Z, Xiong S, Wu X, et al. Mechanism of photoluminescence from chemically derived graphene oxide: Role of chemical reduction [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2013, 1(12):926-932.
- [20] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nat. Photon.*, 2010, 4(9):611-622.
- [21] Füle M, Budai J, Tóth S, et al. Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C:H photoluminescence [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352(9-20):1340-1343.
- [22] Papadimitriou D, Roupakias G, Xue C, et al. Raman and photoluminescence study of magnetron sputtered amorphous carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 414(1):18-24.
- [23] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53(3):1126-1130.
- [24] Silva S R P, Robertson J, Amaralunga G A J, et al. Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(6):2626-2634.
- [25] Fanchini G, Tagliaferro A, Conway N M J, et al. Role of lone-pair interactions and local disorder in determining the interdependency of optical constants of a-CN:H thin films [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(19):195415-1-9.
- [26] Souto S, Pickholz M, Santos M C, et al. Electronic structure of nitrogen-carbon alloys (a-CN_x) determined by photoelectron spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 57(4):2536-2540.
- [27] Fanchini G, Messina G, Paoletti A, et al. Relationship between composition and position of Raman and IR peaks in amorphous carbon alloys [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 151-152:257-262.
- [28] Chien C T, Li S S, Lai W J, et al. Tunable photoluminescence from graphene oxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(27):6662-6666.

- [29] Luo Z, Vora P M, Mele E J, et al. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(11):111909-1-3.



王必本(1963 -),男,河南新乡人,教授,2001 年于重庆大学获得博士学位,主要从事碳基纳米材料和半导体化合物纳米材料方面的研究。

E-mail: bibenw@yahoo.com

《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊,曾于 1992 年,1996 年,2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年;美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文;2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊, A4 开本,144 页,国内外公开发行。国内定价: 40 元,全年 480 元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《发光学报》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/04

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

<http://www.fgxb.org>