

文章编号: 1000-7032(2023)11-1990-12

硫醇-烯交联增强碳量子点发光效率机理研究

张培¹, 柴鑫毅¹, 李少君¹, 任林娇^{1*},
郑一博¹, 秦自瑞¹, 张吉涛¹, 张庆芳¹, 姜利英^{2,3*}

(1. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业大学 电子信息学院, 河南 郑州 450002; 3. 郑州轻工业大学 量子科技研究院, 河南 郑州 450002)

摘要: 通过溶剂热反应法制备了N和O含量不同的碳量子点(CQDs)溶液,利用“点击”化学反应将CQDs与非计量硫醇-烯(OSTE)聚合物交联固化,形成CQDs/OSTE复合材料。固化后,O-CQDs的荧光量子产率从液态下的2.6%提高到16.5%,增大倍数约为6倍;N,O-CQDs的荧光量子产率从液态下的4.5%提高到17.6%,增大倍数约为4倍。通过微结构和光学特性分析,我们认为交联固化后与氧相关的非辐射复合中心减少、非辐射跃迁过程抑制以及N和S的协同效应是提高CQDs材料发光效率的主要原因。本文的研究成果有望为CQDs的固态转化、表面功能化以及荧光增强提供一种有效、便捷的方法,从而促进CQDs在发光二极管、激光器和发光太阳能聚光器等领域的应用。

关键词: 碳量子点; 非计量硫醇-烯聚合物; 交联增强荧光; 表面态; 与氧相关的发光中心

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230173

Investigation on Mechanism of Enhanced Luminescence Efficiency of Carbon Quantum Dots Through Thiol-ene Cross-linking

ZHANG Pei¹, CHAI Xinyi¹, LI Shaojun¹, REN Linjiao^{1*}, ZHENG Yibo¹, QIN Zirui¹,
ZHANG Jitao¹, ZHANG Qingfang¹, JIANG Liying^{2,3*}

(1. Department of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. School of Electronics and Information, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

3. Academy for Quantum Science and Technology, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

* Corresponding Authors, E-mail: renlinjiao@zzuli.edu.cn; jiangliying@zzuli.edu.cn

Abstract: The carbon quantum dots (CQDs) containing different N, O contents were prepared by using solvothermal reaction, and the CQDs/OSTE composites were obtained quickly through cross-linking and curing the CQDs with the off-stoichiometric thiol-ene (OSTE) polymer via the reaction of “click” chemistry. It is found the fluorescence quantum yield (QY) of O-CQDs and N, O-CQDs were increased to 16.5% and 17.6%, respectively. Compared with their QYs (2.6% and 4.5%) in the liquid environment, the enhancement of about 6 and 4 times was achieved, respectively. By analyzing the changes of microstructure and optical properties of CQDs materials before and after curing, we suggested that the enhanced PL QY might originate mainly from the reduction of the oxygen-related non-radiative recombination center, the suppression of the non-radiative transition probability and the synergistic effect of N and S. Our results provide a convenient and efficient method for solid state transformation, surface functionalization and fluorescence enhancement of CQDs, which will promote the application of CQDs in light-emitting diodes, lasers and luminescent solar concentrators.

收稿日期: 2023-07-27; 修订日期: 2023-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(12004348,62073299,61801436); 中原科技创新领军人才项目(224200510026); 河南省科技攻关项目(212102210002,232102220008,212102210196,212102210278)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12004348,62073299,61801436); Project of Central Plains Science and Technology Innovation Leading Talents(224200510026); Henan Province Science and Technology Plan Project(212102210002,232102220008,212102210196,212102210278)

Key words: carbon quantum dots; off-stoichiometric thiol-ene polymer; cross-linking enhanced emission; surface state; luminescence center related to oxygen

1 引 言

钙钛矿、II-VI族、III-V、硅以及碳等量子点材料是当前研究较为广泛的新型光学材料^[1-4]。相比于碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)材料,其他量子点材料具有光学稳定性差(钙钛矿材料)、含有镉、铅等有毒重金属(II-VI族量子点)、制备工艺复杂(硅和III-V族量子点)等缺点。而CQDs由于具有生物相容性好、耐光性强、制备方法简单、量子产率(QY)高以及发光波长可调等优点,在生物成像、生物传感、光催化和金属离子检测等方面得到了广泛的关注^[4-7]。近年来,通过将CQDs与高分子聚合物相结合,制备出性能优良的复合材料,并将其应用于发光二极管^[8]、发光太阳能聚光器^[9]以及柔性电子器件^[10]等固态器件中,极大地拓宽了CQDs的应用领域,已成为当前碳纳米材料研究的热点方向之一^[8-11]。常见的与CQDs相结合的聚合物材料有环氧树脂^[8]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[12]和甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[13]等。然而,CQDs在与这些高分子材料聚合后,会引起荧光QY下降或者荧光猝灭^[14]。此外,这些材料的固化时间较长且制备过程较为繁琐。

因此,寻找能够保持CQDs材料优良的光学性质,且其制备过程简单、便于合成的聚合物,是解决现有问题的关键。而通过硫醇-烯(thiol-ene)“点击”化学反应,能够使含有硫醇(Thiol)的单体和含有烯基(En)的单体快速交联形成非计量硫醇-烯(OSTE)聚合物。这种聚合物具有制备条件简单、反应速度快、环境友好和产率高等优点,而且还能与纳米材料进行良好的结合,既保持了纳米材料优良的光学特性还兼具聚合物的柔韧性和光学稳定性,能够进一步推动纳米复合材料向实用化发展^[15-20]。Ilya等制备了硅量子点(Si QDs)镶嵌在OSTE的复合材料,将原有的Si QDs的QY由20%~30%提高到了60%~70%。并将其制成面积为9 cm × 9 cm × 0.6 cm的发光太阳能聚光器件,测得外量子产率为2.74%^[17-18]。Zhang等将Mn掺杂的钙钛矿量子点和InP/ZnS量子点分别与OSTE结合,并制备出发光太阳能聚光器,测得其QY分别为2.23%和2.74%^[19-20]。Nazim等实现了氮掺杂的石墨烯量子点与硫醇-烯聚合物的交联,

样品呈现出高透过率(大于90%)和高发光效率的特性^[16]。

尽管碳基量子点材料能够很好地与OSTE结合,但是对其与OSTE聚合后的光学特性的研究仍然较少,尤其是在交联过程中,CQDs微结构的变化以及对其发光过程的影响还缺少清晰的认识。基于此,本文制备了O-CQDs和N,O-CQDs两种量子点材料,通过“点击”化学反应将CQDs与OSTE进行交联固化。实验结果表明,O-CQDs和N,O-CQDs经过固化后,其QY分别增大了6倍和4倍左右。通过对比固化前后CQDs材料的微结构以及吸光度谱、光致发光谱和时间分辨光致发光(TRPL)光谱等光学特性的变化,分析了CQDs/OSTE复合材料内载流子的激发和复合过程。我们认为,固化后CQDs表面特性的变化以及对非辐射复合过程的抑制是引起CQDs发光效率增强的主要原因。

2 实 验

2.1 化学试剂

采用的化学试剂有:烯丙基单体(Allyl monomers:异氰脲酸三烯丙酯(triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione)),硫醇单体(Thiol monomers:四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)),光凝固剂(1-羟环己基苯酮),柠檬酸(C₆H₈O₇),正辛氨(C₈H₁₉N),尿素(CH₄N₂O)。以上材料均来自上海阿拉丁试剂公司。

2.2 样品制备

通过溶剂热反应制备油相O-CQDs,取210.14 mg柠檬酸和129.24 mg正辛氨(C₈H₁₉N),超声处理5 min使原材料均匀分散到10 mL的甲苯溶液中。将溶液转移到25 mL的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,在恒温电磁鼓风机中加热12 h,温度维持在200 °C。等溶液冷却至室温后,以10 000 r/min的速度离心25 min,纯化原始样品;然后使用0.22 μmol/L的过滤膜进一步过滤,得到O-CQDs的甲苯溶液;将CQDs制成粉末,重新溶解到甲苯里,最终浓度为10 mg/mL。在制备含N,O-CQDs时,其他步骤基本相同,只是合成材料分别为100 mg的柠檬酸和100 mg的尿素,得

到 N,O-CQDs 的 DMF 溶液浓度为 25 mg/mL。

随后,对油相 CQDs 进行固化。先将光凝固剂放入体积为 5 mL 的玻璃瓶中,随后加入 allyl monomers,放到振荡器上进行振荡,使得液体和光凝固剂混合均匀,时间为 1~3 min。通过水浴加热使得光凝固剂融化(温度为 70~80 °C),加热时间为 3~5 min。随后,依次将 CQDs、thiol mono-

mers 放入上述溶液中,并放到振荡器上进行振荡,时间为 1~3 min,接着超声 5~10 min。为了进一步降低气泡的影响,我们将超声振荡后的溶液放置在一定的真空环境下,将气泡排挤出来。随后将混合溶液倒入比色皿中,用波长为 360 nm 的紫外灯进行照射,溶液可以在 10 s 内快速固化成型,如图 1(a)、(b)所示。

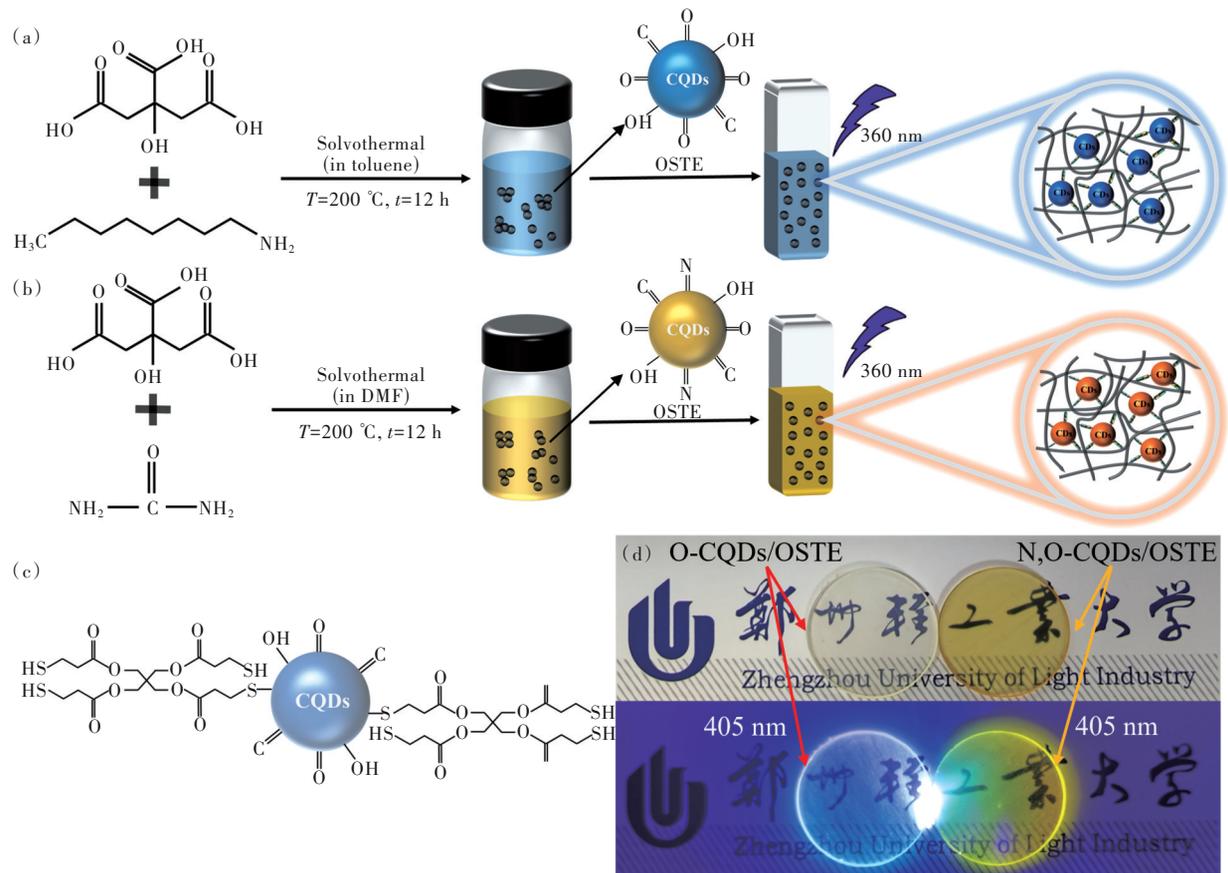


图 1 O-CQDs/OSTE(a)和 N,O-CQDs/OSTE(b)的制备过程示意图;(c)OSTE与CQDs的交联聚合过程示意图;(d)CQDs/OSTE复合材料分别处在日光下(上图)和405 nm紫外光下(下图)的照片。

Fig.1 Schematic illustration of the preparation process of O-CQDs/OSTE(a) and N,O-CQDs/OSTE(b). (c) Schematic diagram of the cross-linking and polymerization processes of CQDs/OSTE composite. (d) Photographs of CQDs/OSTE composites under sunlight (above) and 405 nm UV light irradiation (below).

图 1(c)是 CQDs 与 OSTE 的交联聚合过程示意图。在紫外灯的照射下,光电子从光凝固剂中产生,并转移到 thiol monomers 上,thiol monomers 上脆弱的 S—H 键断裂,产生 thiol 的自由基(S·)。随后,S·有效地攻击 allyl monomers 上的 C=C 双键,通过加成和链转移反应形成交联的聚合物网络^[17-18],紫外光诱导 thiol-ene 聚合的反应过程如图 S1 所示。当有 CQDs 存在时,在 OSTE 交联聚合的同时,S·也会与 CQDs 表面的 sp³ 杂化基质进行共价键合。图 1(d)是利用圆

形模具制备出的样品,模具的半径和厚度分别为 1 cm 和 1 mm。在日光下,O-CQDs/OSTE 复合材料(左)的颜色比 N,O-CQDs/OSTE 样品(右)的透光性好。当两个样品在 405 nm 的紫光灯照射下,都呈现出了较强的发光。在波长为 365 nm 的发光二极管激发下,O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料的显色指数分别为 72.8 和 77.3;同时也测试了样品的色度坐标和色温信息,如图 S2 所示。表 1 是不同类型样品的具体制备参数。

表 1 样品的组分及编号

Tab. 1 Different types of samples and their naming

序号	组分	CDs/ μL	Thiol monomers/g	Allyl monomers/g	光凝固剂/mg
	O-CQDs 甲苯溶液	300	—	—	—
	N,O-CQDs DMF 溶液	300	—	—	—
	OSTE	—	1.785	1.215	15
	O-CQDs/OSTE	300	1.785	1.215	15
	N,O-CQDs/OSTE	300	1.785	1.215	15

2.3 样品表征

通过透射电子显微镜(TEM)对CQDs的晶粒大小和分布进行测量;利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)对样品中元素的键合、价态和组分等信息进行表征;采用电子顺磁共振波谱(EPR)对样品中自由基(未成对电子)与其环境的相互作用进行测定。借助紫外-可见-近红外分光光度计(UV-3600,日本)对样品的吸光度谱进行测试;采用F-7000型荧光分光光度计(HITACHI,日本)和瞬态荧光光谱仪(FLS-980Ed-inburgh,英国)分别对样品的光致发光谱和TRPL光谱进行测试。利用海洋光学的多功能光谱仪(FLAME-S-VIS-NIR,美国)测试样品的显色指数、色度坐标以及色温等信息。采用X射线衍射仪(D8 ADVANCE,德国)对样品的晶体结构进行测试。

3 结果与讨论

3.1 表征结果及吸光度谱分析

图2(a)和(b)分别是O-CQDs的透射TEM和高分辨TEM(HRTEM)图像,N,O-CQDs的透射电子显微镜(TEM)和高分辨TEM(HRTEM)图像对应于图2(c)和(d)。从TEM图中可以明显观察到两种CQDs在溶剂中具有良好的分散性。由HRTEM图片可以看出,两种CQDs都呈现出近似球形的结构,其粒径在1~3.5 nm范围内分布,平均直径约为2~3 nm。同时,还观察到CQDs具有明显的石墨晶格条纹,测得晶格间距约为0.21 nm,对应于石墨碳的(100)平面。由XRD图谱的测试结果(见图S3)可知,O-CQDs和N,O-CQDs两个样品分别在 22° 和 24° 附近有一个较宽的衍射峰,而在 43° 附近的衍射峰并不明显,这两个衍射峰与石墨碳的(002)和(100)平面相似。

用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-3600)对CQDs溶液的吸光度进行测量,如图3(a)。对

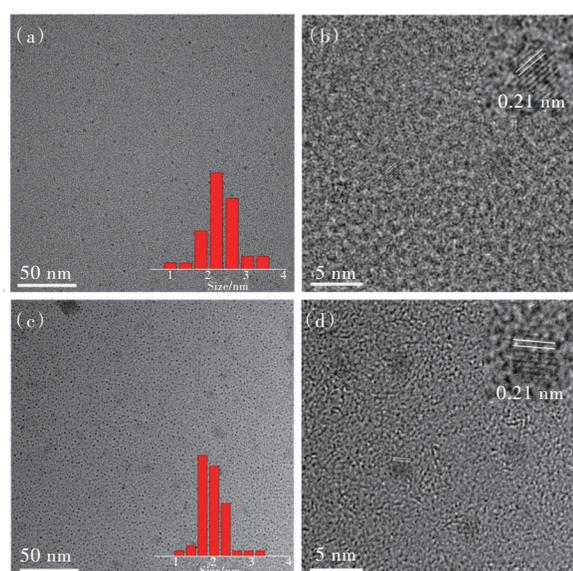


图2 O-CQDs的TEM(a)和HRTEM(b)图像;N,O-CQDs的TEM(c)和HRTEM(d)图像。

Fig.2 TEM (a) and HRTEM (b) images of O-CQDs. TEM (c) and HRTEM (d) images of N,O-CQDs.

于O-CQDs甲苯溶液,在320 nm附近有一个较强的吸收峰;而对于N,O-CQDs样品,在340 nm附近有一个宽的吸收带,但是吸收强度相对较小。两个样品在300~350 nm附近的吸收主要来源于C=O键的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[21-22]。这说明O-CQDs样品具有更多的C=O相关的官能团。同时,也对O-CQDs/OSTE和N,O-CQDs/OSTE复合材料的吸光度谱进行了测量,如图S4所示。与液体下样品的吸光度相比,固化后两个样品在320 nm和340 nm附近的吸收强度明显降低,但是出现了较宽的吸收带。尽管采用了OSTE作为参照,但是无法彻底排除反射和干涉对样品吸收的影响。

为了得到CQDs材料中元素的键合方式,对这两种样品进行了FTIR测试。图3(b)是O-CQDs(红线)和N,O-CQDs(黑线)的FTIR谱,并对其相应的吸收进行了划分。对于O-CQDs样品(红线), $1\,232\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收对应于C—O伸缩振

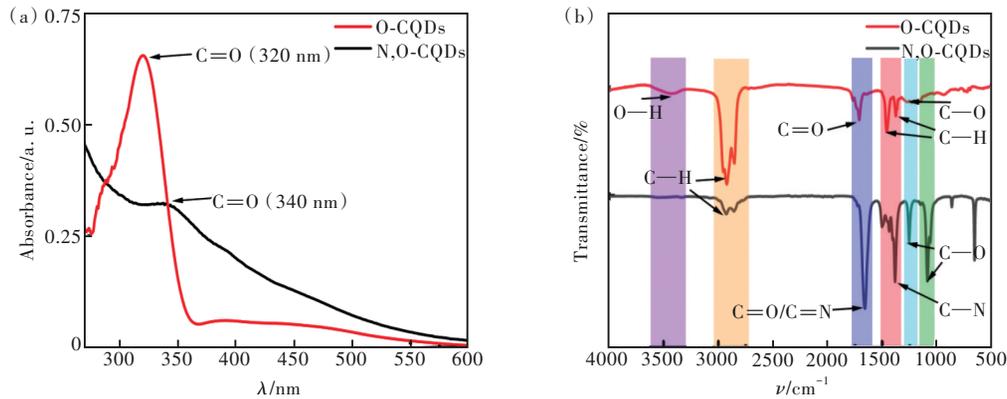


图3 O-CQDs 甲苯溶液(红线)和 N,O-CQDs DMF 溶液(黑线)的吸光度谱(a)和 FTIR 谱(b)

Fig.3 Optical absorbance(a) and FTIR spectra(b) of O-CQDs in toluene(red line) and N,O-CQDs in DMF(black line)

动^[23]、1 375 cm^{-1} 和 1 464 cm^{-1} 处的吸收对应于 C—H 的摇摆振动^[24]，1 712 cm^{-1} 处的吸收对应于 C=O 的伸缩振动^[25]，而 2 857 cm^{-1} 和 2 922 cm^{-1} 处较强的吸收带对应于 C—H 的伸缩振动^[24]，3 430 cm^{-1} 处对应于 O—H 的伸缩振动^[24]。而对于 N,O-CQDs 样品(黑线)，1 012 cm^{-1} 和 1 175 cm^{-1} 处的吸收对应于 C—O 键^[26]，1 383 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 C—N 的伸缩振动^[27]，1 659 cm^{-1} 处较强的吸收可能来源于 C=O/C=N 的伸缩振动^[27-28]，2 854 cm^{-1} 和 2 926 cm^{-1} 处的吸收对应于 C—H 的伸缩振动^[24]。通过对比两个样品的 FTIR，发现 O-CQDs 主要含有 C、O、H 元素，而 N,O-CQDs 样品除了含有 C、O、

H 三种元素外，还有 N 元素。图 S5 是 OSTE、O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 的 FTIR 谱，通过对比 OSTE 与 CQDs/OSTE 的 FTIR 图谱，发现三个样品的吸收峰位和强度差别较小，这说明 CQDs 的信号基本上被 OSTE 的信号所掩盖，由 FTIR 图谱很难提取出有用的信息。

进一步地，通过 X 射线光电子能谱(XPS)对样品中元素的价态和含量进行测量。实验结果表明，O-CQDs 主要以 C 和 O 元素为主，其元素含量占比分别为 83.32% 和 15.13%。而 N,O-CQDs 主要以 C、O 和 N 元素为主，三种元素含量的占比分别为 88.62%、6.71% 和 4.48%。图 4(a)、(b)分别

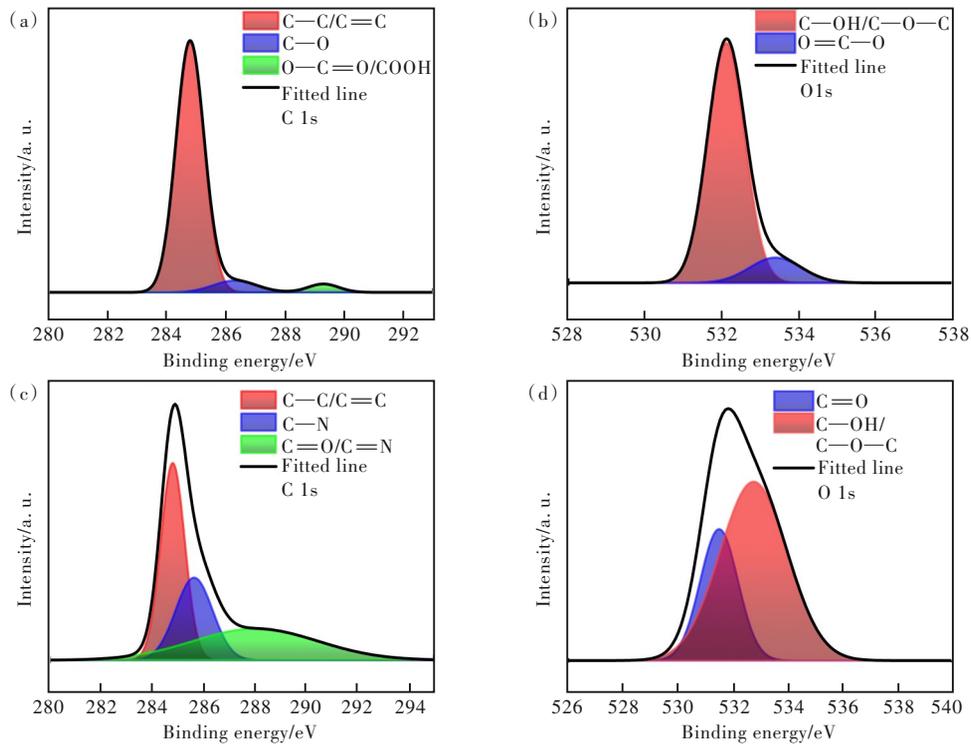


图4 O-CQDs 样品的 C 1s(a)和 O 1s(b) XPS 能谱; N,O-CQDs 材料的 C 1s(c)和 O 1s(d) XPS 能谱。

Fig.4 C 1s(a) and O 1s(b) XPS spectra of O-CQDs sample. C 1s(c) and O 1s(d) XPS spectra of N,O-CQDs material.

是 O-CQDs 的 C 1s 和 O 1s 光电子能谱及其高斯分峰拟合结果。C 1s 光电子能谱可以拟合成三个峰: 284.8 eV (C—C/C=C)^[29]、286.3 eV (C—O)^[30] 和 289.3 eV (O—C=O/COOH)^[31-32]; O 1s 光电子能谱可以拟合为两个峰: 532.1 eV (C—OH/C—O—C)^[33] 和 533.4 eV (O=C—O)^[29]。图 4 (c)、(d) 和图 S6 分别是 N,O-CQDs 样品的 C 1s、O 1s 和 N 1s 光电子能谱及其高斯分峰拟合结果。C 1s 的光电子能谱可以拟合成三个峰, 分别为 284.7 eV (C—C/C=C)^[29]、285.6 eV (C—N)^[29] 和 288 eV (C=O/C=N)^[34]; O 1s 光电子能谱可以拟合为两个峰: 531.5 eV (C=O)^[28] 和 532.7 eV (C—OH/C—O—C)^[28]; N 1s 的光电子能谱可以拟合成三个峰: 吡咯型 N (399.5 eV)^[29]、石墨型 N (400.2 eV)^[29] 和氧化型 N (402 eV)^[29]。XPS 表征结果说明, 通过溶剂热反应制备的 CQDs 含有丰富的含氧官能团; 此外, N,O-CQDs 还掺入了 N 元素, 这与 FTIR 的测试结果一致。我们还测试了 OSTE、O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料的 C 1s 的光电子能谱, 其高斯分峰拟合结果和各分峰面积的占比信息如图 S7 和表 S1 所示。可以看出, 当掺入 CQDs 后, 其在 289 eV 附近的信号变化较大, 该峰对应于 S

—C=O/O—C=O 结构。该处信号的增强有可能是 CQDs 与 OSTE 进行交联聚合时形成了 C—S 键, 也可能是来源于 CQDs 表面的 O—C=O 信号。

3.2 光致发光谱分析

为了清楚地了解 CQDs 与 OSTE 交联聚合后其发光特性的变化, 对两种 CQDs 在固化前后的光致发光 (PL) 特性进行测试。图 5 (a)、(b) 分别是 O-CQDs 和 N,O-CQDs 在溶液环境下的 PL 谱。对于 O-CQDs 甲苯溶液, 在 405 nm 波长激发下, 测得样品有 3 个发光峰, 分别位于 450 nm (蓝光)、510 nm (绿光) 和 560 nm (黄绿光) 附近; 且随着激发波长的增大, 蓝光的 PL 强度逐渐减弱, 绿光和黄绿光的 PL 强度逐渐增强, 而发光峰的位置不发生移动。而对于 N,O-CQDs 材料, 随着激发波长的增大 (405~450 nm), 发光波长从 450 nm 红移到 550 nm, 且 PL 强度逐渐减弱。

目前, 对 CQDs 的发光峰随激发波长红移现象的解释, 仍然存在较大的争议^[35-38]。主要分为以下四类: (1) 不同 CQDs 尺寸引起的^[35]; (2) 主要受表面态影响^[36]; (3) 尺寸和表面态的共同作用^[37]; (4) 杂质元素引入的新能级^[38]。由 TEM、XPS 和

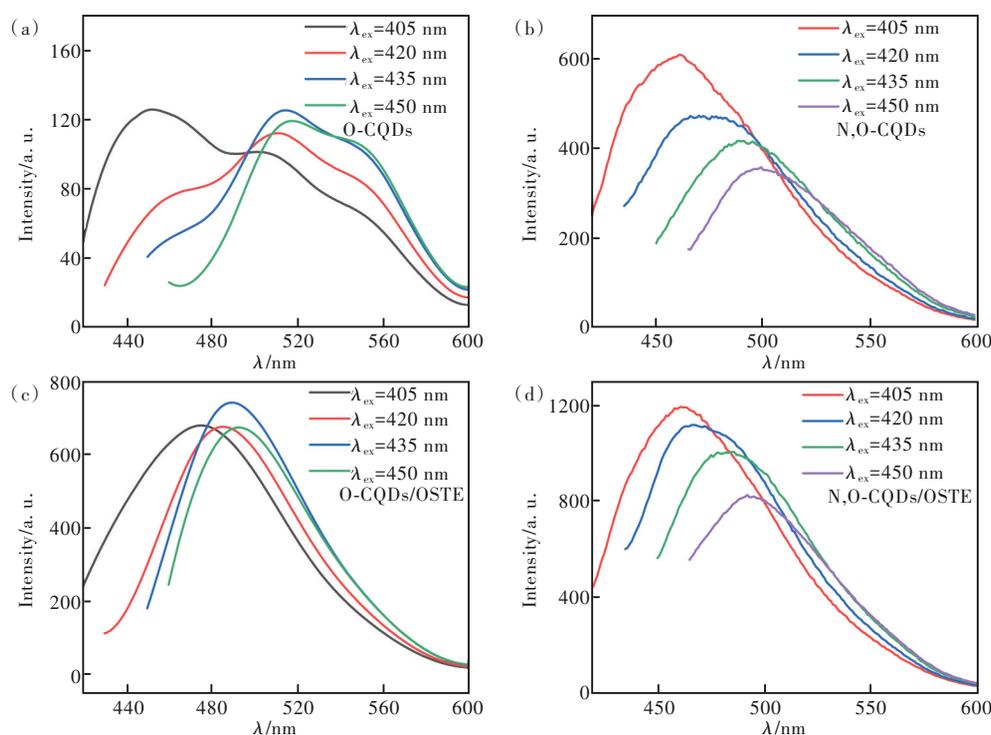


图 5 O-CQDs 甲苯溶液 (a)、N,O-CQDs DMF 溶液 (b)、O-CQDs/OSTE 复合材料 (c) 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料 (d) 的光致发光谱。

Fig.5 Photoluminescence spectra of O-CQDs in toluene (a), N,O-CQDs in DMF (b), O-CQDs/OSTE composite (c) and N,O-CQDs/OSTE composite (d).

FTIR 的测试结果可知,尽管 O-CQDs 与 N,O-CQDs 具有相似的粒径分布,然而其表面的官能团却存在较大的差异。对于 O-CQDs 样品,其表面主要是与 O 相关的官能团(C—O、C=O 和 COOH 等),而 N,O-CQDs 样品不但含有与 O 相关的官能团,还具有与 N 相关的官能团,会在带隙内引入不同能级位置和密度的表面态,因而展现出不同的发光特性。我们认为,在 405 nm 波长的激发下,O-CQDs 材料所呈现的 3 个发光峰主要来源于 CQDs 表面不同类型的与氧相关的发光中心。测得 O-CQDs 和 N,O-CQDs 在溶液环境下的 QY 分别为 2.6% 和 4.5%,较低的发光效率与 CQDs 表面具有较高数量的非辐射复合中心有关^[39]。

随后,将两种 CQDs 分别与 OSTE 进行交联聚合,进一步分析 CQDs 表面特性的变化对样品光学特性的影响。固化后 O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料的 PL 谱如图 5(c)、(d) 所示。我们从图中可以看出,两种 CQDs 在固化后都呈现出发光峰随激发波长的增大(405~450 nm)而红移的现象。此外,相比于 CQDs 溶液,O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料的发光强度分别增强了 5 倍和 2 倍左右。测得其 QY 分别为 16.5% 和 17.6%,与溶液下相比,分别增大了 6 倍和 4 倍左右。这说明经过 CQDs 与 OSTE 的交联聚合,OSTE 中的官能团可以有效改变 CQDs 的表面特性,提高其发光效率。当 CQDs 浓度过大时,颗粒之间的间距减小或发生聚集,会导致光子重吸收和非辐射的能量转

移,从而引起发光效率降低^[40-41]。需要强调的是,纯的 OSTE 样品发光微弱(见图 S8),对 CQDs/OSTE 复合材料的发光影响较小。

3.3 电子顺磁共振谱分析

Ilya 等发现,通过将 Si QDs 与 OSTE 交联固化能够有效提高材料的 QY。他们认为,在交联固化中 thiol monomers 中的 S· 会钝化 Si QDs 的表面缺陷态,从而提高发光效率^[17]。进一步,他们测试了固化前后 Si QDs 的电子顺磁共振(EPR)谱,测得固化后悬挂键的浓度降低了 75%,这说明在聚合过程中,OSTE 基质中的 S· 与 Si QDs 以共价键的形式进行键合^[18]。

同样,我们也对 CQDs 材料固化前后的 EPR 谱进行测试,结果如图 6 所示。测得两个样品的 g 因子约为 2.002 3,主要来源于碳的自由基中心^[42]。需要指出的是,纯 OSTE 样品没有检测到 EPR 信号。由图可知,两个样品在固化前后 EPR 的线宽(ΔB)都小于 10^{-3} T,且 g 因子几乎没有发生变化,较窄的 ΔB 主要来源于碳的 sp^3 杂化碳中心^[42]。这说明在 OSTE 与 CQDs 进行交联聚合时,主要是 S· 与碳核外的 sp^3 基质进行共价键合。而且 CQDs 固化后的 EPR 谱强度比其液体下有所提高,这意味着更多碳的 sp^3 杂化中心产生,这与 Ilya 等的结果相差较大。由于碳点的表面有 C=O 和 C=N 等双键官能团,在进行交联时,OSTE 的 S· 会破坏 C 与 O 或 C 与 N 的双键结构,导致碳的自由基数量增多。

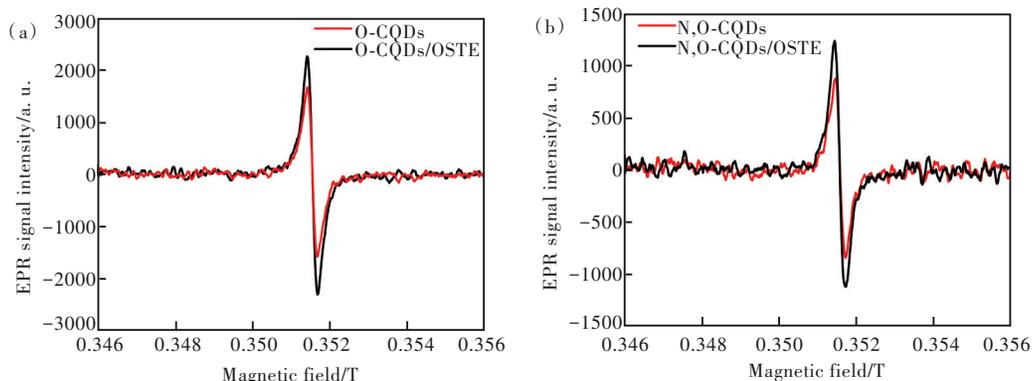


图 6 (a) O-CQDs 甲苯溶液(红线)和 O-CQDs/OSTE 复合材料(黑线)的 EPR 谱; (b) N,O-CQDs DMF 溶液(红线)和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料(黑线)的 EPR 谱。

Fig.6 (a) The EPR spectra of O-CQDs in toluene (red line) and O-CQDs/OSTE composite (black line). (b) The EPR spectra of N,O-CQDs in DMF (red line) and N,O-CQDs/OSTE composite (black line).

由 PL 的测试结果可知,O-CQDs 固化前后的发光强度不但得到增强,其在相同的激发波长下,发光峰也发生较大的变化;而 N,O-

CQDs 材料只是发光强度增大,发光峰并没有发生较大的移动。由于 CQDs 表面的 C=O 相关的官能团(羰基)会引入非辐射中心,而通

过减少相应的 C=O 键的数量, 能够使得 QY 得到有效的增强^[23,39]。Lu 等发现, 对碳点进行硫掺杂能够减少其表面与氧相关的缺陷态。而对于 N 掺杂的 CQDs 来说, S 元素的引入不但能够减少与氧相关缺陷态的影响, 而且对样品的发光起到协同增强的作用^[38]。因此, 我们认为当 CQDs 和 OSTE 进行交联聚合时, OSTE 中的 S·与 CQDs 表面的 C=O 进行键合, 在形成 C—S 键的同时, O 原子的去除使得 C 原子上未成对电子数量增加, 因而导致 EPR 信号强度增大。此外, 与羰基相关的 C=O 非辐射复合中心数量的减少会降低光生载流子被其俘获的概率, 进而提高发光效率。由于固化前 O-CQDs 样品具有较低的发光效率, 其发光主要由与氧相关的表面态主导。而固化

后, 不但会在 CQDs 的表面形成含有 C—S 键的官能团, 还可能改变 C 与 O 的键合方式, 从而改变与氧相关的能级位置和密度。对于 N, O-CQDs 样品, 其含氧量比 O-CQDs 少两倍多, C=O 键的数量相对较少, 而形成的 C—S 键和与 N 相关能级的协同效应可能是样品发光效率增强的重要原因。

3.4 TRPL 光谱分析

为了更深入地分析 OSTE 交联对 CQDs 发光过程的影响, 我们对固化前后 CQDs 材料的 TRPL 进行测试。对于 O-CQDs 样品, 选用波长为 405 nm、脉宽 <100 ps 的 LD 脉冲激光作为激发源, 探测波长为 470 nm; 而对于 N, O-CQDs 样品, 选用波长为 450 nm、脉宽 <100 ps 的 LD 脉冲激光作为激发源, 探测波长为 500 nm, 测试结果如图 7 所示。

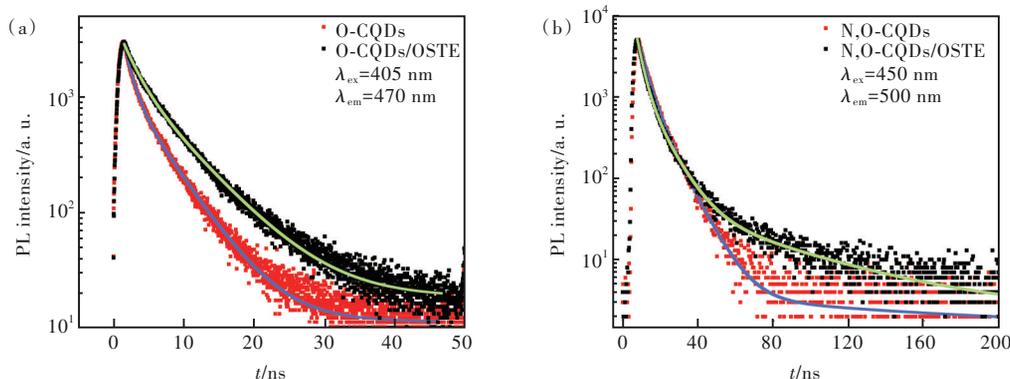


图 7 (a) O-CQDs 甲苯溶液和 O-CQDs/OSTE 复合材料的 TRPL 光谱; (b) N, O-CQDs DMF 溶液和 N, O-CQDs/OSTE 复合材料的 TRPL 光谱。

Fig.7 (a) Time-resolved PL spectra of O-CQDs in toluene and O-CQDs/OSTE composite. (b) Time-resolved PL spectra of N, O-CQDs in DMF and N, O-CQDs/OSTE composite.

分别利用双指数和三指数衰减函数对两个样品的 TRPL 光谱进行拟合, 将拟合结果列在表 2 中。多指数衰减函数的表达式为^[43]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中, n 是发光中心的数量, A_i 和 τ_i 分别是第 i 发光中心的幅值和寿命。根据公式(1) 拟合得到的 A_i

和 τ_i 值, 可以求出平均衰减寿命 $\bar{\tau}$ ^[43]:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n A_i \tau_i}, \quad (2)$$

由公式(2)计算得到 O-CQDs 和 N, O-CQDs 在溶液时的平均荧光寿命分别为 4.4 ns 和 8.4 ns, 固化后的平均荧光寿命分别为 6.1 ns 和 11.1 ns, 这说

表 2 各种 CQDs 材料的荧光寿命和量子产率

Tab.2 Fluorescence lifetime and quantum yield of various CQDs materials

Sample	Lifetime	τ_1 (ns)/ B_1 (%)	τ_2 (ns)/ A_2 (%)	τ_3 (ns)/ A_3 (%)	$\bar{\tau}$ /ns	QY/%
O-CQDs 甲苯溶液		1.15/28.17	4.73/71.83	—	4.42	2.6
O-CQDs/OSTE		2.07/22.75	6.43/77.25	—	6.09	16.5
N, O-CQDs 氯仿溶液		3.84/46.51	9.39/52.21	131.72/1.28	8.38	4.5
N, O-CQDs/OSTE		3.03/42.68	9.42/47.41	53.65/9.92	11.08	17.6

明 CQDs 经过固化后,其平均荧光寿命都得到了增大。对于 O-CQDs 样品,有 τ_1 和 τ_2 两个寿命,样品经过固化后,两个复合过程都得到延长。而对于 N,O-CQDs 样品,有三个寿命,经固化后, τ_1 和 τ_2 变化较小,而其两个复合过程的占比都相应减小;而 τ_3 寿命的变化较大,从 131.7 ns 减小到 53.7 ns,占比从 1.3% 增大到 9.9%。这说明 O-CQDs 和 N,O-CQDs 具有不同的发光中心, O-CQDs 样品主要由与氧相关的发光中心主导, N,O-CQDs 材料的发光来源于与 N 相关的发光能级。

由于碳点的合成方法较多,且原料来源丰富,造成碳点表面具有不同类型的官能团,使得碳点的荧光寿命也呈现出较大的差异^[44-46]。Gao 等测得碳点具有两个荧光寿命,他们认为快的荧光寿命(~ 1 ns)来源于界面态,将慢的荧光寿命(5.1~10.6 ns)归因于分子态^[44]。而 Liu 等将短的荧光寿命(~ 1.32 ns)归因于本征态,认为长的荧光寿命来源于缺陷态^[45]。Nie 等测得蓝光碳点具有 2.41 ns 和 8.03 ns 两个荧光寿命,而全光谱的碳点具有三个寿命,分别是 0.45, 2.83, 8.13 ns。他们认为样品中存在的不同荧光团或能级是其具有多种荧光寿命的主要原因, C=O 和 C=N 官能团引入的新能级是碳点呈现全光谱发光和较短荧光寿命的关键^[46]。Bao 等测得碳点具有三个荧光寿命,他

们将快的荧光寿命(~ 0.6 ns)归因于带隙的跃迁过程,而认为 3 ns 和 10 ns 的慢荧光寿命来源于与氧相关的发光中心^[47]。而我们认为 O-CQDs 材料的发光主要来源于与氧相关的发光中心,而 N,O-CQDs 材料的发光由与 N 相关的发光能级主导。对于 O-CQDs 样品,两个荧光寿命可能分别来源于不同类型的与氧相关的发光中心;而对于 N,O-CQDs 材料,除了具有较快的与氧相关的发光过程,还具有较慢的与 N 相关的辐射复合过程。

经过固化后, O-CQDs 中与氧相关的非辐射复合中心减少,使得其荧光寿命增大。而对于 N,O-CQDs 样品,在非辐射复合中心减少的同时, N 和 S 的协同效应会加快与 N 相关能级上载流子的复合速率,使得 τ_3 数值减小。另一方面,固化能够极大地抑制 CQDs 在溶液时由于振动和旋转等引起的多种形式的非辐射跃迁概率,增大 CQDs 的发光效率^[48]。

通过对样品的 PL 和 TRPL 谱的分析,我们给出了 CQDs 可能的激发和复合过程,如图 8 所示。当 CQDs 受到较高能量的入射光激发时,电子吸收光子能量由最高占据分子轨道(HOMO)跃迁至最低未占据分子轨道(LUMO),使得电子处于激发态,其中一部分电子会被非辐射复合中心快速俘获。另一部分电子则占据与氧或与氮相关的表

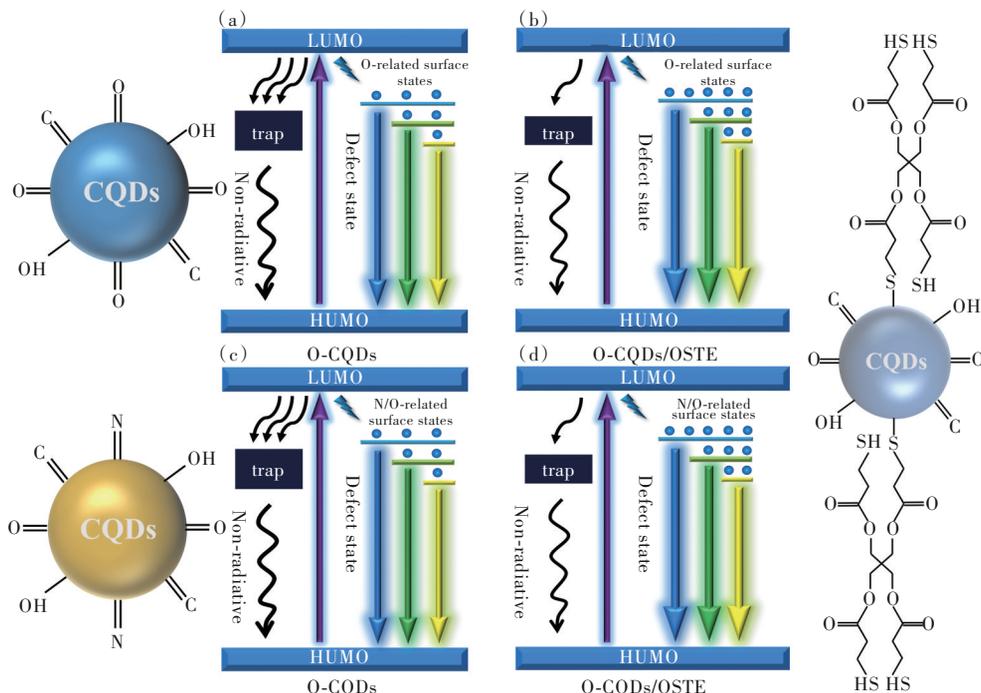


图 8 固化前后 CQDs 材料中载流子的激发与复合过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of the excitation and recombination process of charge carriers in O-CQDs material before and after the curing

面态能级,最后进行辐射复合发光。随着激发能量的降低,只有较低能级的表面态被激发,因此出现了发光峰随激发光波长的增大而红移的现象。当 CQDs 与 OSTE 进行交联聚合后,量子点表面上的 C=O 会受到 OSTE 的 S· 攻击而发生变化,使得其相应的非辐射复合中心减少。而对于 N,O-CQDs 样品,C—S 的形成会增加与 N 相关能级上载流子的复合速率。

4 结 论

本文采用溶剂热反应法分别制备出了 O-CQDs 和 N,O-CQDs 两种量子点材料,通过“点击”化学反应将 CQDs 与 OSTE 交联聚合,将两种 CQDs 样品的 QY 分别提高了 6 倍和 4 倍左右,测得 O-CQDs/OSTE 和 N,O-CQDs/OSTE 复合材料的 QY 分别为 16.5% 和 17.6%。通过对 CQDs 的微结构(TEM、XPS、FTIR 和 EPR 谱)以

及光学特性(吸光度谱、光致发光谱和 TRPL 光谱)的分析,我们认为 OSTE 交联增强 CQDs 发光效率的原因主要有三个:(1)OSTE 单体中的 S· 与 CQDs 上表面原子上的 C=O 进行共价键合,减少了非辐射复合中心的数量;(2)固化能够抑制 CQDs 在溶液时由于振动和旋转等引起的多种形式的非辐射跃迁;(3)N 和 S 的协同效应会加快与 N 相关能级上载流子的复合速率。本文的研究成果有望为 CQDs 的固态转化、表面功能化以及荧光增强提供一种便捷、高效的方法,从而促进 CQDs 在高显色性发光二极管、激光器和发光太阳能聚光器等固体光子器件中的应用。

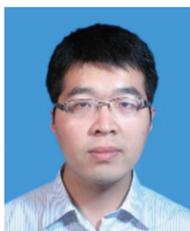
本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230173>.

参 考 文 献:

- [1] AUBERT T, GOLOVATENKO A A, SAMOLI M, *et al.* General expression for the size-dependent optical properties of quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(4): 1778-1785.
- [2] LIU J J, ZHANG X J, JI Y, *et al.* Rational energy band alignment and Au nanoparticles in surface plasmon enhanced Si-based perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(19): 1800693.
- [3] ZHANG P, LI S J, LI D K, *et al.* Quantum size-dependent luminescence and nonlinear optical properties of silicon quantum dots/SiO₂ multilayer [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2023, 157: 108706.
- [4] WANG B Y, CAI H J, WATERHOUSE G I N, *et al.* Carbon dots in bioimaging, biosensing and therapeutics: a comprehensive review [J]. *Small Sci.*, 2022, 2(6): 2200012.
- [5] 张艺, 邢晶晶, 孙思佳, 等. 绿色方法合成纳米碳点及对 Fe³⁺ 的特异性荧光检测 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1249-1254.
ZHANG Y, XING J J, SUN S J, *et al.* Green synthesis of carbon nanodots and their application in specific fluorescence detection of Fe³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1249-1254. (in Chinese)
- [6] YAO Y, ZHANG H Y, HU K S, *et al.* Carbon dots based photocatalysis for environmental applications [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, 10(2): 107336.
- [7] 孟维雪, 杨柏, 卢思宇. 从碳点到碳化聚合物点: 发展和挑战 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1075-1094.
MENG W X, YANG B, LU S Y. From carbon dots to carbonized polymer dots: development and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1075-1094. (in Chinese)
- [8] 王琴, 杨雯, 庄镜儒, 等. 生物基碳点制备及其在 LED 器件上的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1314-1322.
WANG Q, YANG W, ZHUANG J R, *et al.* Preparation and application of bio-based carbon dots for LED chips [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1314-1322. (in Chinese)
- [9] ZHAO H G, LIU G J, YOU S J, *et al.* Gram-scale synthesis of carbon quantum dots with a large Stokes shift for the fabrication of eco-friendly and high-efficiency luminescent solar concentrators [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14(1): 396-406.
- [10] GHOSH D, SARKAR K, DEVI P, *et al.* Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: from synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices [J]. *Renewable Sustain. Energy Rev.*, 2021, 135: 110391.

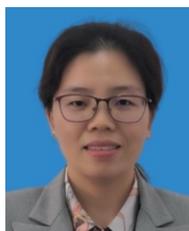
- [11] GUO J Z, LU Y S, XIE A Q, *et al.* Yellow-emissive carbon dots with high solid-state photoluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(20): 2110393.
- [12] TIAN Z, ZHANG X T, LI D, *et al.* Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(19): 1700416.
- [13] WANG Z F, YUAN F L, LI X H, *et al.* 53% efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(37): 1702910.
- [14] ZDRAŽIL L, KALYTCHUK S, HOLÁ K, *et al.* A carbon dot-based tandem luminescent solar concentrator [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(12): 6664-6672.
- [15] SHIN S, KANG K, JANG H, *et al.* Ligand-crosslinking strategy for efficient quantum dot light-emitting diodes *via* thiolene click chemistry [J]. *Small Methods*, 2023, 7(9): 2300206.
- [16] NAZIM M, KIM J H. Fluorescent N-doped graphene quantum dots embedded in transparent polymer films for photon-downconversion applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(3): 2322-2335.
- [17] MARININS A, ZANDI SHAFAGH R, VAN DER WIJNGAART W, *et al.* Light-converting polymer/Si nanocrystal composites with stable 60%–70% quantum efficiency and their glass laminates [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(36): 30267-30272.
- [18] HUANG J, ZHOU J J, HARALDSSON T, *et al.* Triplex glass laminates with silicon quantum dots for luminescent solar concentrators [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(9): 2000195.
- [19] GU G W, ZHENG Z D, ZHANG H H, *et al.* Re-absorption-free perovskite quantum dots for boosting the efficiency of luminescent solar concentrator [J]. *J. Lumin.*, 2022, 248: 118963.
- [20] SONG Z H, ZHENG Z D, ZHANG Y, *et al.* The trade-off between optical efficiency and aesthetic properties of InP/ZnS quantum dots based luminescent solar concentrators [J]. *J. Lumin.*, 2023, 256: 119622.
- [21] RAVEENDRAN P T V, RENUKA N K. Hydrothermal synthesis of biomass-derived carbon nanodots: characterization and applications [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2022, 288: 126236.
- [22] REN J, WEBER F, WEIGERT F, *et al.* Influence of surface chemistry on optical, chemical and electronic properties of blue luminescent carbon dots [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 2056-2064.
- [23] LIU C, BAO L, YANG M L, *et al.* Surface sensitive photoluminescence of carbon nanodots: coupling between the carbonyl group and π -electron system [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(13): 3621-3629.
- [24] QI B P, HU H, BAO L, *et al.* An efficient edge-functionalization method to tune the photoluminescence of graphene quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 5969-5973.
- [25] LADDHA H, YADAV P, AGARWAL M, *et al.* Quick and hassle-free smartphone's RGB-based color to photocatalytic degradation rate assessment of malachite green dye in water by fluorescent Zr-N-S co-doped carbon dots [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, 29(37): 56684-56695.
- [26] ZHAN Y, GENG T, LIU Y L, *et al.* Near-ultraviolet to near-infrared fluorescent nitrogen-doped carbon dots with two-photon and piezochromic luminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(33): 27920-27927.
- [27] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging [J]. *Angew. Chem.*, 2015, 127(18): 5450-5453.
- [28] WEI S Q, YIN X H, LI H Y, *et al.* Multi-color fluorescent carbon dots: graphitized sp^2 conjugated domains and surface state energy level Co-modulate band gap rather than size effects [J]. *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(36): 8129-8136.
- [29] LI D, JING P T, SUN L H, *et al.* Near-infrared excitation/emission and multiphoton-induced fluorescence of carbon dots [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(13): 1705913.
- [30] WANG W P, LU Y C, HUANG H, *et al.* Facile synthesis of water-soluble and biocompatible fluorescent nitrogen-doped carbon dots for cell imaging [J]. *Analyst*, 2014, 139(7): 1692-1696.
- [31] BAO L, LIU C, ZHANG Z L, *et al.* Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(10): 1663-1667.
- [32] LI Y, HU Y, ZHAO Y, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(6): 776-780.
- [33] XU Q, PU P, ZHAO J G, *et al.* Preparation of highly photoluminescent sulfur-doped carbon dots for Fe (III) detection [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(2): 542-546.

- [34] LIU S, TIAN J Q, WANG L, *et al.* Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(15): 2037-2041.
- [35] GAN Z X, XU H, HAO Y L. Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15): 7794-7807.
- [36] GAN Z X, XIONG S J, WU X L, *et al.* Mechanism of photoluminescence from chemically derived graphene oxide: role of chemical reduction [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2013, 1(12): 926-932.
- [37] YU J J, LIU C, YUAN K, *et al.* Luminescence mechanism of carbon dots by tailoring functional groups for sensing Fe³⁺ ions [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(4): 233.
- [38] DONG Y Q, PANG H C, YANG H B, *et al.* Carbon-based dots Co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission [J]. *Angew. Chem.*, 2013, 125(30): 7954-7958.
- [39] ZHENG H Z, WANG Q L, LONG Y J, *et al.* Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(38): 10650-10652.
- [40] GAN Z X, XU H, FU Y. Photon reabsorption and nonradiative energy-transfer-induced quenching of blue photoluminescence from aggregated graphene quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(51): 29432-29438.
- [41] GAN Z X, LIU L Z, WANG L, *et al.* Bright, stable, and tunable solid-state luminescence of carbon nanodot organogels [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(26): 18089-18096.
- [42] GENC R, ALAS M O, HARPUTLU E, *et al.* High-capacitance hybrid supercapacitor based on multi-colored fluorescent carbon-dots [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 11222.
- [43] LAKOWICZ J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* [M]. New York: Springer Press, 2006.
- [44] GAO F, MA S Y, LI J, *et al.* Rational design of high quality citric acid-derived carbon dots by selecting efficient chemical structure motifs [J]. *Carbon*, 2017, 112: 131-141.
- [45] LIU F, JANG M H, HA H D, *et al.* Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(27): 3657-3662.
- [46] NIE H, LI M J, LI Q S, *et al.* Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(10): 3104-3112.
- [47] BAO L, ZHANG Z L, TIAN Z Q, *et al.* Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(48): 5801-5806.
- [48] TAO S Y, ZHU S J, FENG T L, *et al.* Crosslink-enhanced emission effect on luminescence in polymers: advances and perspectives [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(25): 9910-9924.



张培(1985-),男,河南滑县人,博士,讲师,2014年于南京大学获得博士学位,主要从事纳米材料的制备及其光学特性研究方面的研究。

E-mail: zhangpei@zzuli.edu.cn



姜利英(1981-),女,河南郾城人,博士,教授,2007年于中国科学院电子学研究所获得博士学位,主要从事生物传感器及检测微系统方面的研究。

E-mail: jiangliying@zzuli.edu.cn



任林娇(1987-),女,河南济源人,博士,讲师,2015年于重庆大学获得博士学位,主要从事纳米荧光材料的制备及生物荧光传感检测的研究。

E-mail: renlinjiao@zzuli.edu.cn