

文章编号: 1000-7032(2023)11-2002-09

## 氮、硫掺杂具有聚集诱导发光绿色碳点的制备与表征

丁 镠<sup>1\*</sup>, 康守旺<sup>1</sup>, 王 羽<sup>2</sup>, 邓志峰<sup>1</sup>, 赵中国<sup>1</sup>

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000;

2. 航空工业陕西飞机工业有限责任公司, 陕西 汉中 723200)

**摘要:** 由于聚集诱导猝灭效应(ACQ)的存在极大地限制了碳点(CDs)在固态领域的应用, 本文采用环保、低成本的一步溶剂热法制备了一类氮/硫掺杂具有高荧光量子产率(PLQY)和AIE效应的新型 CDs(G-CDs), 并对其结构和光学性质进行了分析和表征。G-CDs 在溶液中表现出蓝色发射( $\lambda=400$  nm), 而在聚集状态或粉末态下则表现为绿色发射( $\lambda=500$  nm), 并测得粉末的 PLQY 为 48.6%。随着水的浓度增加, G-CDs 发生聚集荧光发射红移, 证实了 CDs 的 AIE 特性。基于这种独特的双发射特点和 AIE 效应, G-CDs 在信息加密、油墨印刷和发光照明方面具有重要的应用潜力。

**关键词:** 碳点; 聚集诱导猝灭(ACQ); 聚集诱导发射(AIE); 防伪应用

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230177

## Preparation and Characterization of Nitrogen and Sulfur Doped Green Carbon Dots with Aggregation-induced Emission

DING Liu<sup>1\*</sup>, KANG Shouwang<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>2</sup>, DENG Zhifeng<sup>1</sup>, ZHAO Zhongguo<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. AVIC Shaanxi Aircraft Industry Corporation LTD., Hanzhong 723200, China)

\* Corresponding Author, E-mail: dingliu@snut.edu.cn

**Abstract:** Due to the existence of aggregation-caused quenching (ACQ) effect, the application of carbon dots (CDs) in the solid state field is greatly limited. Herein, a new class of nitrogen/sulfur-doped CDs (G-CDs) with high fluorescence quantum yield (PLQY) and AIE effect are obtained with an eco-friendly, low-cost one-pot solvothermal method, and the structure and properties were analyzed and characterized. G-CDs exhibit blue emission ( $\lambda=400$  nm) in organic solvents while after adding water, because of AIE effect. G-CDs in the aggregated state manifested as green emission, and the PLQY of the powder was measured to be 48.6%. With the increase of water concentration, the aggregation fluorescence emission of G-CDs was red-shifted, which confirmed the AIE characteristics of CDs. Based on the unique emission fluorescence and AIE effect, G-CDs have important potential applications in information encryption, ink printing and luminescent lighting.

**Key words:** carbon dots; aggregation-caused quenching; aggregation-induced emission; anti-counterfeiting applications

## 1 引言

碳点(CDs)作为 21 世纪的一种新兴材料, 具有各种优异的性能。在材料化学领域, CDs 的性

质和应用已经成为研究的热点。其中, CDs 的低成本制备和纯化<sup>[1]</sup>、可调谐光致发光<sup>[2]</sup>以及低毒性<sup>[3]</sup>、高稳定性<sup>[4]</sup>等优点使其成为一种很受欢迎的碳纳米发光材料。然而,  $\pi$ - $\pi$  共轭体系的堆积或

收稿日期: 2023-07-29; 修订日期: 2023-08-21

基金项目: 陕西理工大学校级项目(SLGKXYM2309)

Supported by The Funds of Shaanxi University of Technology(SLGKXYM2309)

过度的共振能量转移等原因,使得大多数 CDs 在溶液状态下可以发出明亮荧光,但将其处理为固态粉末时经常会出现因聚集引起的猝灭效应 (ACQ),从而导致荧光熄灭<sup>[5]</sup>。这将极大地影响 CDs 在光电器件<sup>[6]</sup>、防伪<sup>[7]</sup>、信息加密<sup>[8]</sup>等固态领域的应用。

截至目前,研究者们已经找到了一系列有效抑制 ACQ 的方法。早期的一些方法是将 CDs 分散到固体基质或者聚合物中形成复合材料,例如,淀粉<sup>[9]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[10]</sup>、酸分子<sup>[11]</sup>、无机盐<sup>[12]</sup>、金属氧化物<sup>[13]</sup>、混合有机无机溶胶凝胶材料<sup>[14]</sup>等。这些方法虽然可以增加 CDs 的稳定性,使其在固体状态下发光,但是所使用的某些基质可能会导致荧光强度的降低以及制备成本的增加,不利于 CDs 在固态领域的应用。而另一个较为有效的方法是制备具有聚集诱导发光 (AIE)<sup>[15]</sup>特征的抗自猝灭 CDs,这种固体粉末展现出与 ACQ 完全相反的现象,即在固体状态下呈现明亮的荧光,而在溶液状态下无荧光发射或呈现另一种微弱荧光发射。

已有研究证明,杂原子掺杂是调节 CDs 光学性质的一种有效方法,通过调节 CDs 的 LUMO-HOMO 间隙,从而影响 CDs 的光学性质,提高 CDs 的 PL 性能。一般来说,N、O、S 这类富电子原子由于在合成过程中参与了碳结构的形成,引入空位或电子,导致 HOMO 能量增加,发生 PL 光谱红移。并且随着 CDs 上杂原子含量的增加,更多的表面缺陷态形成,电子结构被显著改变,从而导致 CDs 具有更高的 PLQY<sup>[16]</sup>。同时,杂原子掺杂也是一种抑制 ACQ 的有效方法<sup>[17]</sup>。例如,Li 等<sup>[18]</sup>通过水杨酸和硫脲一步微波处理合成了分散和聚集态下的黄色 CDs,固态下 PLQY 高达 32%,并证明了 S 的掺杂会提高 CDs 的 PLQY。如前文所述,研究者们

已经做了很多工作来尝试优化 CDs 的固态发光。制备 AIE 型 CDs 作为一种能很大程度上提高 CDs 固态发光的策略,尚存在许多问题亟待解决。因此,本研究拟通过 N、S 元素掺杂,设计并合成一类具备 AIE 特征、易于制备、高量子产率的绿色荧光 CDs。

与其他 N、S 掺杂的 CDs 相比较(见表 S1),本研究采用甲酰胺与硫代水杨酸作为原料,乙酸作为溶剂,通过一步溶剂热法得到绿色荧光固态 CDs。其既具备明显的 AIE 特征,还拥有溶液态下与固态下两种不同的发射特征,使其在信息加密、油墨打印、发光照明等方面大放异彩。研究结果扩展了固态下绿色荧光 CDs 的合成策略,丰富了使用聚集诱导发射来制备抗自猝灭 CDs 的途径,同时展现了具有 AIE 特征的固态 CDs 在实际应用中的巨大潜力,对这一新兴领域未来的发展具有非凡的意义。

## 2 实 验

### 2.1 实验原料

本研究所采用的主要实验原料有:甲酰胺 (FA)、硫代水杨酸 (TSA)、乙酸 (HAc)。甲酰胺采购于上海麦克林生化科技有限公司,AR;硫代水杨酸采购于萨恩化学技术有限公司,AR;乙酸采购于天津市天力化学试剂有限公司。

### 2.2 CDs 的制备

首先,分别取 0.308 g 的 TSA 与 79.4  $\mu\text{L}$  的 FA 溶于 40 mL 的 HAc 中,待溶液搅拌均匀,超声 10 min 后,将其混合液转入 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,在 180  $^{\circ}\text{C}$  下加热 10 h 后冷却到室温,得到黄绿色的溶液。然后,将溶液装入透析袋透析 1~2 d,中间换水 5~8 次,得到初步纯化的样品溶液。接着采用 0.2  $\mu\text{m}$  滤膜抽滤后放入烘箱中干燥,最终得到 CDs 粉末,用于后续表征(图 1)。剩余实

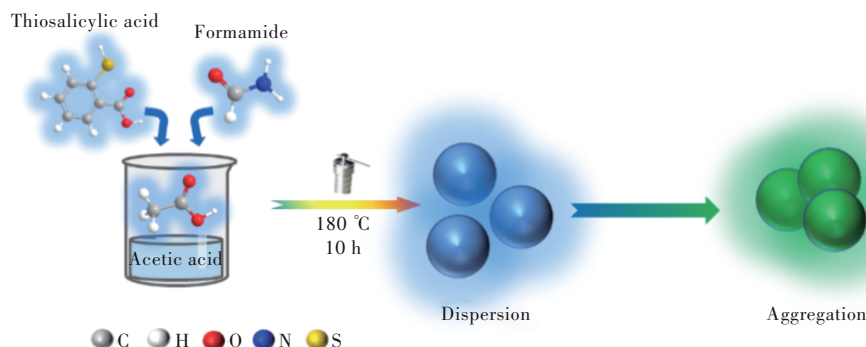


图 1 CDs 的制备流程以及 AIE 的形成和特征

Fig.1 The preparation flow chart of CDs and the formation and characteristics of AIE

验过程及所有实验仪器与设备见补充文件。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 碳点的合成条件优化

本实验所采用的原料中提供氮源的为 FA, FA 作为常见的碳点合成原料,具有羰基和酰胺基两个活泼的官能团,容易发生化学反应,生成含氮杂环化合物。合成方法为一步溶剂热法,为获得优异的绿色 CDs,需对反应物的量比进行优化调整。如图 S1 所示,首先,选取 TSA 和 FA 的量比为 1:1。采用单因素变量法,在固定 TSA 的含量增加 FA 含量后,CDs 的荧光强度增加,当其量比达到 1:4 时荧光强度较高且粉末颜色呈现出优异的绿色。而当其量比达到 1:8 时,CDs 呈现双峰发射且在 581 nm 处的发射峰占主导,粉末颜色变为黄色,继续增加 FA 含量至量比为 1:16 时荧光强度降低。反之,固定 FA 含量增加 TSA 含量后,CDs 表现出很低的荧光强度。因此,最终选取 1:4 为 TSA 与 FA 反应的最佳比例,并根据制备出的 CDs 发出的荧光颜色将其命名为 G-CDs。

此外,为验证在 G-CDs 中硫的掺杂是产生绿色固态荧光的重要因素。使用水杨酸(SA)代替 TSA,进行了一组对照实验,其中 SA 除了将 TSA 中的一 OH 替换为一 SH 之外,两者化学结构几乎相同。实验结果如图 S2(b)所示,在同样实验条件下得到的产物为具有蓝色荧光的 CDs 溶液。随后测试溶液的 PL 光谱,结果如图 S2(a)所示,在 450 nm 处有一蓝色发光峰。接着,将产物溶液处理得到粉末,如图 S2(c)所示,粉末颜色在紫外灯下发出微弱蓝光。上述结果证明 S 元素的掺杂使得 CDs 光学性质发生变化,在固态下发出绿色荧光。同样,为探究乙酸作为溶剂在合成中起到的作用,使用乙醇替代乙酸作为溶剂,进行一组对照实验。在其他实验条件不变的情况下,得到的产物仍然是 CDs 溶液,且同样在 450 nm 处有一蓝色发光峰(图 S3(a))。得到的固态 CDs 如图 S3(c)所示,并不是粉末状态且在 365 nm 紫外灯照射下只呈现微弱的黄色荧光。所以,乙酸不仅作为一种低成本、环保的溶剂,而且还是 CDs 形成的催化剂<sup>[9]</sup>,在碳点的制备与后处理中起着至关重要的作用。

#### 3.2 结构分析表征

首先,采用高分辨透射电子显微镜对 G-CDs 的形貌与结构进行分析与表征,如图 2(a)所示。G-CDs 大致形状呈准球形,分布均匀,基本无团

聚。粒径分布在 1~5 nm,平均粒径为  $D=(1.89\pm 0.03)$  nm。此外,由高分辨透射电子显微镜可观察到 G-CDs 具有明显的晶格条纹且晶面间距为 0.21 nm。其可以归属为石墨的(100)晶面,具有类石墨结构。如图 2(b)的 XRD 分析结果显示,G-CDs 在 25°附近的衍射峰对应于石墨的(002)晶面,其对应  $sp^3$  C 的石墨结构缺陷,说明它的有序程度低,表现为无定形碳。而 41°处的衍射峰对应着 0.21 nm 的晶格间距,进一步证明了 G-CDs 具有类似石墨的晶体结构<sup>[20]</sup>。

接着,为了探究 N 和 S 掺杂 G-CDs 的表面官能团,我们仔细研究了 G-CDs 的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱及 X 射线光电子能谱(XPS)。图 2(c)中 TSA 的 FT-IR 光谱显示,在 2 522  $cm^{-1}$  处存在 S—H 键的伸缩振动,在 1 629  $cm^{-1}$  处存在 C=O 键的伸缩振动,在 1 143  $cm^{-1}$  处存在 C—O 键的伸缩振动以及位于 632  $cm^{-1}$  处存在 C—S 键的伸缩振动<sup>[21]</sup>。FA 的 FT-IR 光谱显示,在 3 202~3 467  $cm^{-1}$  处存在吸收峰,其归因于 N—H 键的伸缩振动,以及在 1 699  $cm^{-1}$  处存在 C=O 键的伸缩振动,在 1 394  $cm^{-1}$  处存在 C—N 键的伸缩振动和位于 1 060  $cm^{-1}$  处存在 C—O 键的伸缩振动<sup>[22]</sup>。而 G-CDs 的 FT-IR 光谱显示,位于 3 410  $cm^{-1}$  处存在吸收峰,其归因于 O—H 的伸缩振动;在 2 711, 1 612, 1 386, 1 135, 757  $cm^{-1}$  处的峰值则分别归因于 S—H、C=O/C=N、C—N、C—O、C—S 键的振动<sup>[23]</sup>。随后,我们对 G-CDs 的 XPS 全谱图(图 2(h))进行研究可以看到,在 284.08, 401.08, 532.08, 163.08 eV 处显示了 4 个峰,表明 G-CDs 由 C、N、O 和 S 元素组成,其中各元素所占原子比分别为 72.42%、1.65%、18.76%、7.18%。进一步地,对 G-CDs 的高分辨 C1s、N1s、S1s 及 O1s 谱进行分峰拟合,如图 2(d)所示。高分辨 C1s 谱表明在 284.08, 284.78, 288.38 eV 处存在 3 个峰,分别代表 C—C/C=C、C—N/C—O/C—S 和 C=O<sup>[24]</sup>;从高分辨 O1s 谱(图 2(e))可以看到,在 531.38 eV 和 532.58 eV 处存在两个峰,分别代表 C=O 和 C—OH/C—O—C<sup>[25]</sup>;从高分辨 N1s 谱(图 2(f))看出,在 398.98, 399.08, 400.48 eV 处出现 3 个峰,分别对应于吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N<sup>[26]</sup>。高分辨 S2p 谱(图 2(g))表明,在 163.08 eV 和 164.28 eV 处的两个峰分别对应于 S—C 和 S—H。综上所述,G-CDs 是由含 N、S 等元素的表面官能团以及碳化石墨核组成的。

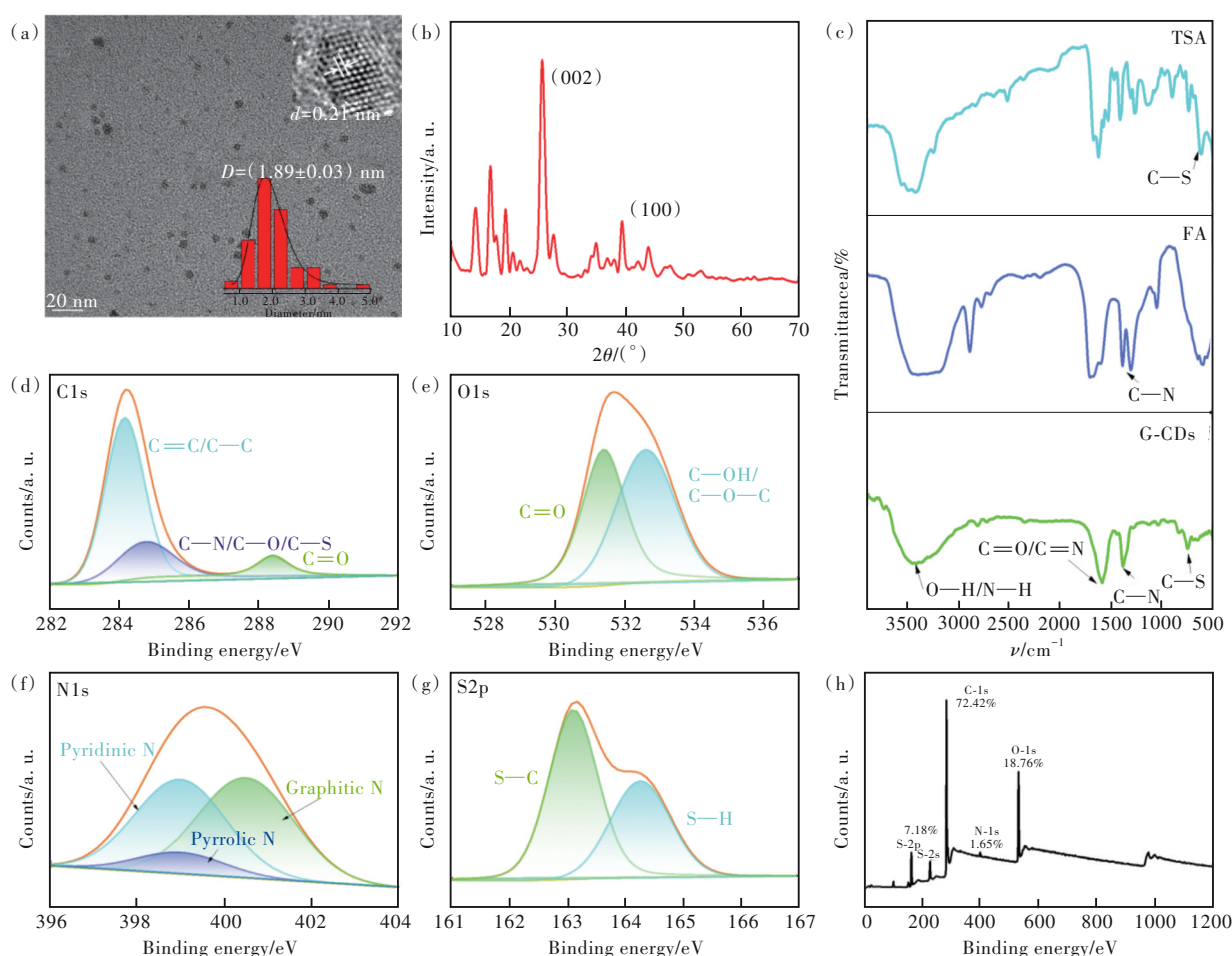


图2 G-CDs的TEM图像和尺寸分布图(a)、XRD光谱(b);(c)TSA、FA和G-CDs的FT-IR光谱;G-CDs的高分辨率C1s(d)、O1s(e)、N1s(f)、S2p(g)谱及G-CDs的XPS全谱(h)。

Fig.2 (a) TEM image and size distribution map of G-CDs. (b) XRD spectrum. (c) FT-IR spectrum of TSA, FA and G-CDs. High-resolution C1s(d), O1s(e), N1s(f), S2p(g) spectra, and XPS full spectrum(h) of G-CDs.

### 3.3 光学性能表征

然后,为研究G-CDs的光学性能,我们分别对G-CDs粉末和溶液进行了紫外-可见吸收光谱测试和荧光激发、发射光谱测试。结果如图3(a)、(d)所示,归一化后的紫外-可见吸收光谱显示G-CDs溶液在254 nm处有一个明显的吸收峰,是由于C=C的 $\pi-\pi^*$ 跃迁;在316 nm处有一个明显的吸收峰,是由于C=O的 $n-\pi^*$ 跃迁<sup>[27]</sup>。而G-CDs粉末除此之外在450 nm左右出现一个吸收峰,该区域中的这些峰通常可归属于C=O、C=N和C=S的 $n-\pi^*$ 跃迁<sup>[28]</sup>。这个宽的吸收峰与激发光谱的发射峰基本重叠,表明固体的表面结构有助于捕获能量和产生强绿光发射<sup>[29]</sup>(图3(a))。我们进一步对G-CDs溶液进行了不同激发波长的PL光谱测试,测试结果如图3(e)所示。从归一化后的PL光谱看出,随着激发波长从320 nm增加到440 nm,最佳发光峰位逐渐红移,表现出典型的激发依赖

特性,这表明G-CDs具有多个发光中心<sup>[30]</sup>。不同的是,从图3(b)看出当激发波长从320 nm增加到460 nm时,G-CDs粉末的最佳发光峰位始终保持在500 nm左右,表现出激发独立的特性,这意味着G-CDs在固态下发光中心是单一的<sup>[31]</sup>。而且随着激发波长的增加,荧光强度增大,该结果与大多数绿色CDs相似<sup>[18]</sup>。以最佳激发波长对G-CDs粉末进行PL测试,得到其荧光量子产率QY达到48.6%。

为进一步了解G-CDs的发光特性,分别对G-CDs粉末及溶液进行荧光衰减过程测试。使用公式(1)和公式(2)对荧光衰减曲线进行拟合:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

其中, $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 为荧光衰减寿命, $A_1$ 和 $A_2$ 分别代表 $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 的指数前因子,计算结果见表S2。G-CDs粉

末在 500 nm 处表现为双指数衰减,平均荧光寿命为 2.70 ns(图 3(c));G-CDs 溶液在 400 nm 处也表

现为双指数衰减,平均荧光寿命为 3.06 ns(图 3(f))。

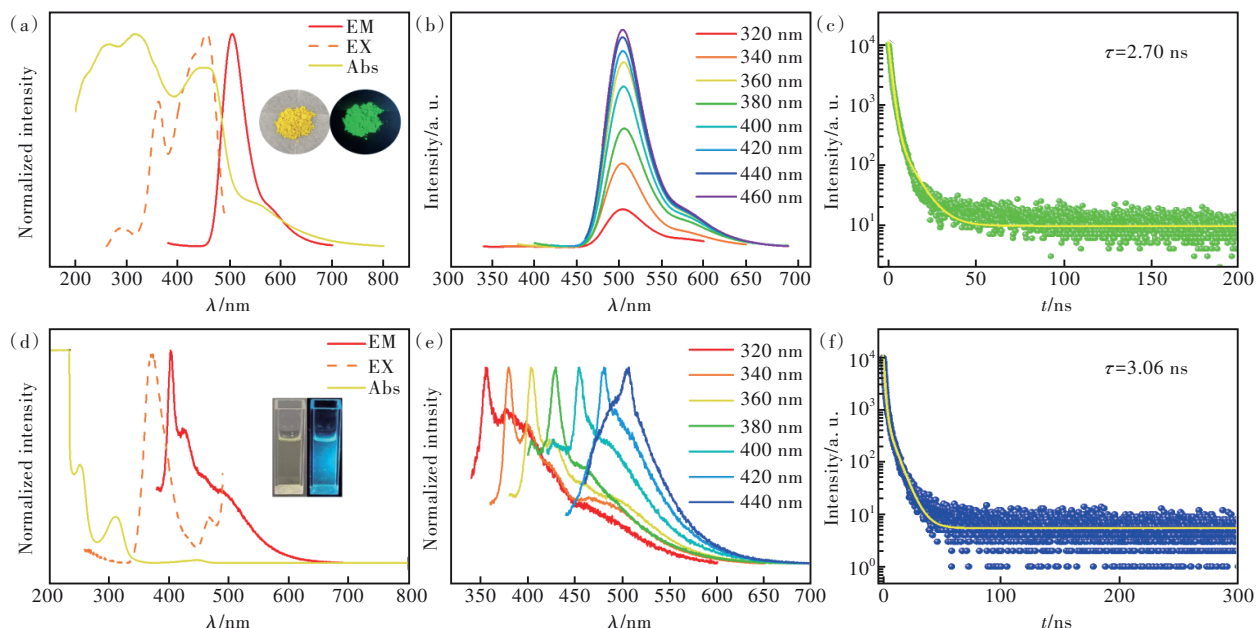


图 3 (a)G-CDs 粉末的归一化紫外-可见吸收(Abs)、PL 激发(EX)( $\lambda_{\text{em}}=500$  nm)和发射(EM)( $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm)光谱;(b)不同激发波长下的 PL 发射光谱;(c)荧光衰减曲线;(d)G-CDs 溶液的归一化紫外-可见吸收、PL 激发(EX)( $\lambda_{\text{em}}=400$  nm)和发射(EM)( $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm)光谱;(e)不同激发波长下的归一化 PL 发射光谱(Abs);(f)荧光衰减曲线。

Fig.3 (a)Normalized ultraviolet visible absorption(Abs) and PL excitation(EX) of G-CDs powder( $\lambda_{\text{em}}=500$  nm) and emission (EM)( $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm) spectrum. (b)PL emission spectra at different excitation wavelengths. (c)Fluorescence decay curve. (d)Normalized UV visible absorption and PL excitation(EX) of G-CDs solution( $\lambda_{\text{em}}=400$  nm) and emission (EM)( $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm) spectrum. (e)Normalized PL emission spectra(Abs). (f)Fluorescence decay curves at different excitation wavelengths.

接下来,为研究 G-CDs 的 AIE 行为,将 G-CDs 粉末均匀分散到不同极性溶剂中测试其 PL 光谱。测试的溶剂按极性增加顺序有正己烷(HH)、甲苯(MB)、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、无水乙醇(ETH)、冰乙酸(HAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基亚砷(DMSO)、去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )。如图 4(b)所示,通过测试 G-CDs 分散到不同极性溶剂的 PL 光谱,可以看到随着溶剂极性的增加,发射峰并没有表现出规律的红移。这表明合成的 G-CDs 不表现出溶剂导致变色的 PL。通常来说,溶剂致变色 PL 来源于表面官能团在不同极性溶剂下引起的能级差异。CDs 的发光波长会随着溶剂极性的增加发生有规律的红移并伴随着激发依赖的特性<sup>[32]</sup>,而 G-CDs 在不同极性溶剂中的 PL 行为表明其对溶剂极性不敏感。此外,我们发现 PL 发射峰虽没有出现有规律的红移但是其与 G-CDs 在溶剂中的分散情况相对应。如图 4(a)所示,可以直观地看到 G-CDs 粉末在上述溶剂中分散的程度不同且在 365 nm 灯光照射下呈现出不同荧光颜色,分散状

态较好时溶液基本呈现蓝色荧光,而分散状态较差时由于 CDs 发生聚集溶液呈现绿色荧光。同样,图 4(b)显示,分散较好时其发光峰位于 400 nm 左右,而分散较差时其发光峰位于 500 nm 左右。特别是分散在水溶液中,最初的蓝色荧光峰几乎消失,在 500 nm 处的峰强度较高,溶液呈现明亮的绿色荧光。以上结果说明,分散介质对 CDs 的聚集有很大影响,从而影响 CDs 的发光。

为进一步研究 G-CDs 的 AIE 行为,将 G-CDs 粉末均匀分散到不同浓度(0%、10%、30%、50%、70%、90%、100%)的水溶液中,溶液中另一组分为乙醇。如图 4(d)所示,制备的 G-CDs 溶液 $\leq 50\%$ 水(体积比)时溶液为均匀透明液体;当水的体积比 $>50\%$ 时,绿色粉末开始从溶液中沉淀出来,变成浑浊的悬浮液。在 365 nm 的紫外线照射下(图 4(d)),透明液体(含水量 $< 50\%$ )显示蓝色荧光,而浑浊的悬浮液显示绿色荧光。接着分别对 G-CDs 在不同浓度下的溶液进行 PL 光谱测试,结果如图 4(e)所示,随着水浓度的增加,发射光谱

从波长 400 nm 红移至 500 nm 处。观察 G-CDs 在 100% 水中的 TEM 图像(图 4(c)), 黑色的块状物说明 G-CDs 在水中组装成随机的聚集体。此外, 为进一步表征 G-CDs 的聚集形成, 进行了不同浓度的紫外-可见吸收光谱测试。如图 4(f), 观察到

随着乙醇体积比的增加, 溶液吸收强度增大, 450 nm 处的吸收峰逐渐显现。由此可见, 随浓度增加而出现红移的荧光发射峰归因于 G-CDs 的团聚(图 4(e)), 这种现象与已被认可的 AIE 特征是一致的<sup>[33]</sup>。

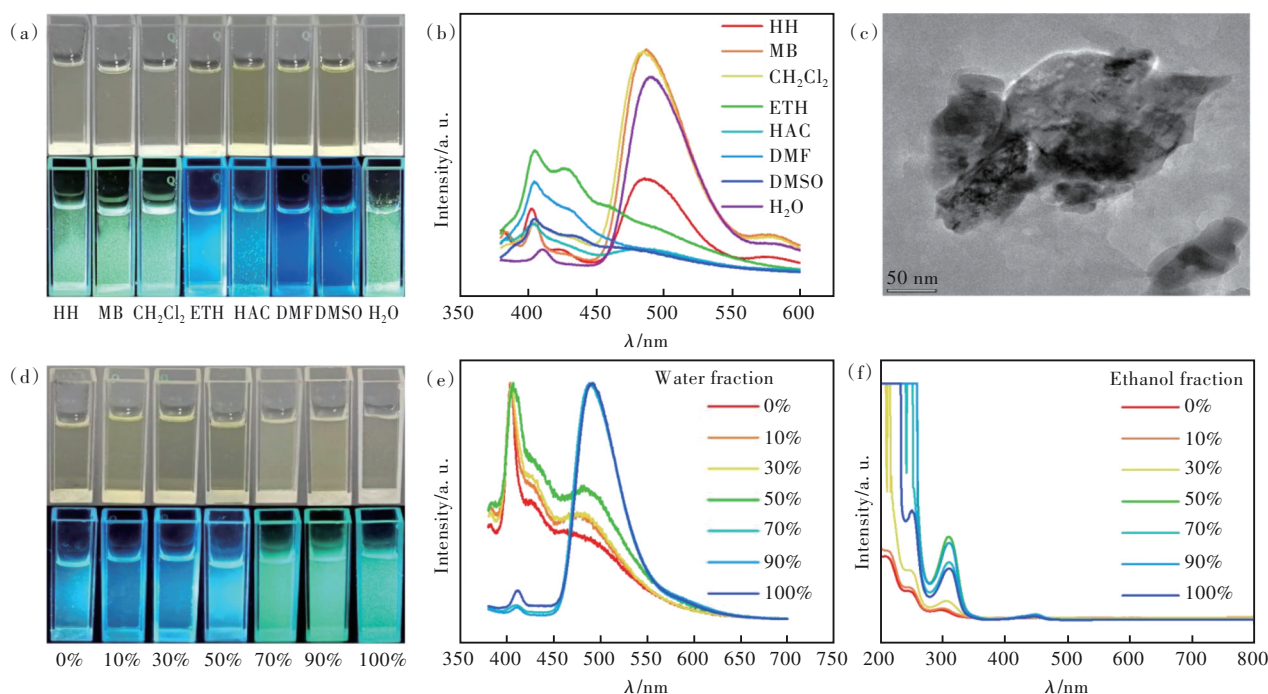


图 4 (a)日光灯下和 365 nm 紫外线照射下的 G-CDs 在不同极性溶剂中溶解的照片;(b)在 365 nm 激发下溶解在不同溶剂中的 PL 发射光谱;(c)G-CDs 在水中聚集的高分辨率 TEM 图像;(d)日光灯下和 365 nm 紫外线照射下的 G-CDs 粉末溶解在不同体积比的水溶液的照片;(e)在 365 nm 紫外线照射下的 G-CDs 溶解在不同体积比的水溶液的归一化 PL 发射光谱;(f)G-CDs 粉末溶解在不同体积比的乙醇溶液的紫外-可见吸收光谱。

Fig.4 (a) Photos of G-CDs dissolved in different polar solvents under fluorescent lamps and 365 nm ultraviolet irradiation. (b) PL emission spectra dissolved in different solvents under 365 nm excitation. (c) High resolution TEM images of G-CDs aggregated in water. (d) Photos of G-CDs powder dissolved in different volume ratios of aqueous solutions under fluorescent lamps and 365 nm UV irradiation. (e) Normalized PL emission spectra of G-CDs dissolved in different volume ratios of aqueous solutions under 365 nm UV irradiation. (f) UV-Vis absorption spectra of G-CDs powder dissolved in different volume ratios of aqueous solutions.

根据上述结果,可以合理地推测出 G-CDs 的发射机理以及产生 AIE 的原因。通常来说,石墨化碳核由一些共轭分子组成,其引起的发射广泛存在于 CDs 中,碳核态的存在有利于激发依赖荧光特性的形成;表面态发射即表面缺陷态,是通过杂原子掺杂或碳核表面连接一些官能团所导致的发射,表面缺陷态的大量存在是造成 CDs 激发独立性的原因<sup>[31]</sup>。由于溶液态下 G-CDs 表现出典型的激发依赖特性(图 3(e)),所以在溶液态下的蓝色发射是由石墨化碳核产生的。随着 G-CDs 在水中聚集或处理成粉末,大共轭体系的  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用使得碳核表现出聚集致猝灭<sup>[34]</sup>。因此,在

G-CDs 的粉末中无法观察到蓝色发射。而 G-CDs 大量聚集,导致其相邻的 CDs 表面的一SH 与一OH 形成氢键,氢键的存在使得相邻的 CDs 之间的距离增加,有效地抑制了 G-CDs 之间的非辐射跃迁。此时,主要的表面能跃迁转变为荧光,产生了 G-CDs 的 AIE 特征。如图 5 所示,即 G-CDs 具有双发射,波长较短的发射是由石墨化碳核产生,波长较长的发射是由表面态产生。

### 3.4 应用

由于 G-CDs 具备优异的 AIE 特征,所以将探索其作为双开关模式油墨在防伪和加密方面的潜在应用。取制备好的 G-CDs 溶液将其覆盖到剪成

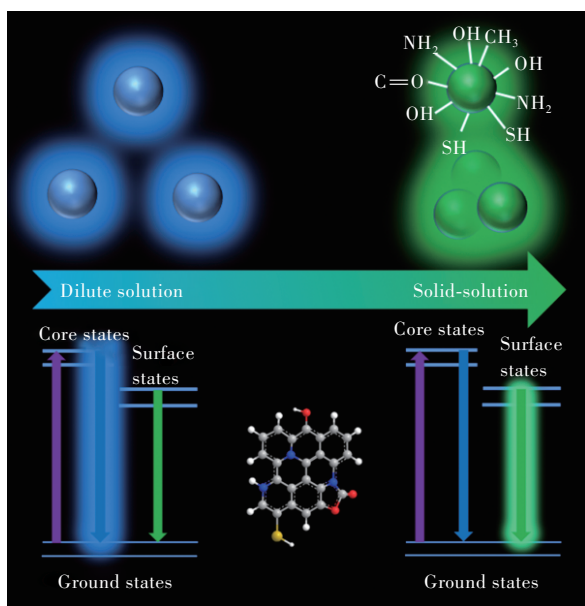


图 5 G-CDs 的结构示意图及双发射机理图

Fig.5 Structural schematic diagram and dual emission mechanism diagram of G-CDs

“花朵”形状的定性无酸滤纸上,如图 6(a),在 365 nm 紫外照射下滤纸发出强烈的绿色荧光。接着加入乙醇,绿色荧光显示关闭,而微弱的蓝色荧光显示开启。随后,水的加入则可以再次开启绿色荧光显示,实现信息加密。同样,由于 G-CDs 拥有在溶液态与固态下不同的光学性质与发射行为,所以采用 G-CDs 乙醇溶液为荧光油墨(图 6(b)),通过电脑连接台式喷墨打印机,当 G-CDs 乙醇油墨在非荧光纸上印刷时,乙醇快速挥发,CDs 在纸纤维上快速重结晶。如图 6(b)所示,用 G-CDs 乙醇油墨打印出来的图案(陕西理工大学校徽)在日光下几乎无法被观察到。然而,在 365 nm 紫外光下则呈现出明亮的绿色荧光。关闭紫外灯后,荧光显示完全消失。该结果实现了日光下的信息加密和紫外线下的信息解密。可以看出,G-CDs 在快速、智能荧光防伪印刷领域具有巨大的潜力。

此外,将 G-CDs 粉末溶解于 DMF 后加入热可塑性聚氨酯(TPU),待 DMF 挥发后,分散的 G-CDs 重新聚集并与 TPU 结合成膜。如图 6(c)所示,上文制备的 CDs/TPU 固态发光薄膜除发光明亮、均匀之外还可以任意弯折拉伸,且在日光灯下薄膜颜色为黄色,用紫外灯照射时薄膜颜色变为绿色。由于碳点良好的疏水性,以其为基质制备出的薄膜也具有疏水的特性。因此,CDs/TPU 固态发光薄膜在工艺上制备简单、快速,成膜后柔软耐拉并可修剪,弯曲成任意形状,优异的防水性能使其可

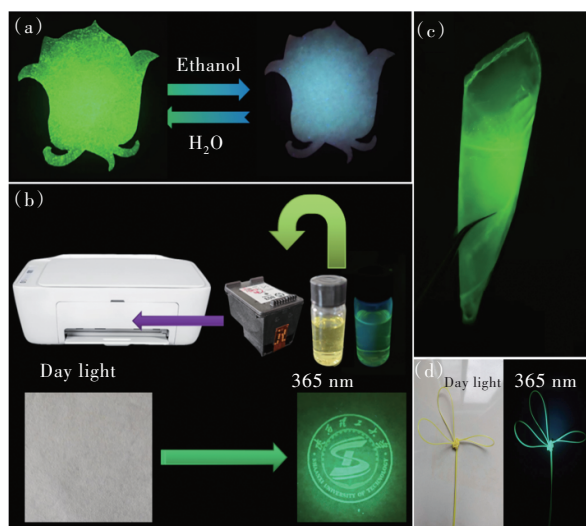


图 6 (a)双开关防伪滤纸 365 nm 紫外灯下(左)和日光灯下(右)的实物图;(b)荧光防伪印刷解密图以及日光灯下(左)和 365 nm 紫外灯下(右)的实物图;(c) 365 nm 紫外灯照射下柔性防水 CDs/TPU 膜实物图;(d) 绿色氛围灯荧光条在日光灯下(左)和 365 nm 紫外灯下(右)的实物图。

Fig. 6 (a) Physical images of dual switch anti-counterfeiting filter paper under 365 nm ultraviolet light (left) and fluorescent light (right). (b) The decrypted picture of fluorescent security printing and the physical picture under fluorescent lamp (left) and 365 nm ultraviolet lamp (right). (c) Physical image of flexible waterproof CDs/TPU film under 365 nm ultraviolet light irradiation. (d) Physical images of green CDs/PP composite fibers under fluorescent light (left) and 365 nm ultraviolet light (right).

以用于诸多场景,经济环保美观,极具商业价值。

如图 6(d)所示。利用熔体流动速率测定仪制备出了直径均匀、连续可调的绿色氛围灯荧光条,并且在 365 nm 紫外灯照射下呈现明亮且均匀的绿色荧光。绿色氛围灯荧光条重量轻、灵活、可拉伸性强、机械强度高,其与 CDs/TPU 固态发光薄膜可以应用于酒吧等紫外灯场景下的图案装饰、彩色照明等。

## 4 结 论

本文采用硫代水杨酸与甲酰胺通过一步溶剂热法制备出了具有绿色荧光的固态碳点,通过 TEM、XRD、FT-IR、XPS 对其进行表征,证明了 G-CDs 由石墨化碳核以及表面官能团组成。通过对 CDs 光学性能的表征,证明 G-CDs 具有溶液态下和固态下两种不同的发射,波长较短( $\lambda=400$  nm)

的发射是由石墨化碳核产生, 此处平均荧光寿命为 3.06 ns; 波长较长( $\lambda=500$  nm)的发射是由表面态产生, 平均荧光寿命为 2.70 ns。在乙醇溶液中时, 单体分散良好, 短波长蓝色发射占主导, 此时石墨化碳核是发光的主要原因; 当在水溶液或固体粉末状态时, 表面态占主导, 产生绿色发射 (PLQY=48.6%)。最后, 基于 G-CDs 的 AIE 特征

以及产生稳定的强绿色荧光, 对其进行了一系列应用实验, 结果显示 G-CDs 在信息加密、油墨打印、发光照明等领域拥有巨大的应用潜力。

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.20230177>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PENG H, TRAVAS-SEJDIC J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(23): 5563-5565.
- [ 2 ] SON D I, KWON B W, PARK D H, *et al.* Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(7): 465-471.
- [ 3 ] ZHENG X T, ANANTHANARAYANAN A, LUO K Q, *et al.* Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11(14): 1620-1636.
- [ 4 ] KHAN S, GUPTA A, VERMA N C, *et al.* Time-resolved emission reveals ensemble of emissive states as the origin of multicolor fluorescence in carbon dots [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(12): 8300-8305.
- [ 5 ] LI S, LI L, TU H Y, *et al.* The development of carbon dots: from the perspective of materials chemistry [J]. *Mater. Today*, 2021, 51: 188-207.
- [ 6 ] YAN J A, XIAN L, CHOU M Y. Structural and electronic properties of oxidized graphene [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103(8): 086802.
- [ 7 ] JIANG K, GAO X L, FENG X Y, *et al.* Carbon dots with dual-emissive, robust, and aggregation-induced room-temperature phosphorescence characteristics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(3): 1263-1269.
- [ 8 ] 李迪, 孟李, 曲松楠. 氮掺杂碳纳米点的研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(5): 899-918.  
LI D, MENG L, QU S N. Research progress on nitrogen-doped carbon nanodots [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(5): 899-918. (in Chinese)
- [ 9 ] RASOULZADEH M, NAMAZI H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2017, 168: 320-326.
- [ 10 ] ZHU J Y, BAI X, CHEN X, *et al.* Carbon dots with efficient solid-state red-light emission through the step-by-step surface modification towards light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(11): 3811-3818.
- [ 11 ] LI Q J, ZHOU M, YANG M Y, *et al.* Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 734.
- [ 12 ] ZHOU D, ZHAI Y C, QU S N, *et al.* Electrostatic assembly guided synthesis of highly luminescent carbon-nanodots@BaSO<sub>4</sub> hybrid phosphors with improved stability [J]. *Small*, 2017, 13(6): 1602055.
- [ 13 ] SUZUKI K, TAKAHASHI M, Malfatti L, *et al.* Carbon dots in ZnO macroporous films with controlled photoluminescence through defects engineering [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(60): 55393-55400.
- [ 14 ] ZHENG J X, WANG Y L, ZHANG F, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of solid-state carbon dots with intensive emission for white light-emitting devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32): 8105-8111.
- [ 15 ] ZHANG Y Q, ZHUO P, YIN H, *et al.* Solid-state fluorescent carbon dots with aggregation-induced yellow emission for white light-emitting diodes with high luminous efficiencies [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(27): 24395-24403.
- [ 16 ] YU J K, YONG X, TANG Z Y, *et al.* Theoretical understanding of structure-property relationships in luminescence of carbon dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(32): 7671-7687.
- [ 17 ] 曲彦霏, 李迪, 曲松楠. 抗聚集诱导荧光猝灭的固态发光碳纳米点: 制备、光物理性质及应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1141-1154.  
QU Y F, LI D, QU S N. Solid-state luminescent carbon dots resistant to aggregation-induced fluorescence quenching:

- preparation, photophysical properties and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1141-1154. (in Chinese)
- [18] LI X J, ZHENG M D, WANG H J, *et al.* Synthesis of carbon dots with strong luminescence in both dispersed and aggregated states by tailoring sulfur doping [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 609: 54-64.
- [19] YANG H Y, LIU Y L, GUO Z Y, *et al.* Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1789.
- [20] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4738-4743.
- [21] DANG D K, NGUYEN V N, TAHIR Z, *et al.* An efficient green approach to constructing adenine sulfate-derived multi-color sulfur- and nitrogen-codoped carbon dots and their bioimaging applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(27): 32783-32791.
- [22] WU M Y, LI J R, WU Y Z, *et al.* Design of a synthetic strategy to achieve enhanced fluorescent carbon dots with sulfur and nitrogen codoping and its multifunctional applications [J]. *Small*, 2023, 19(42): 2302764.
- [23] TANG L B, JI R B, CAO X K, *et al.* Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5102-5110.
- [24] GONG X J, PAAU M C, HU Q, *et al.* UHPLC combined with mass spectrometric study of as-synthesized carbon dots samples [J]. *Talanta*, 2016, 146: 340-350.
- [25] 王子儒, 张光华, 郭明媛. N掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能 [J]. *发光学报*, 2016, 37(6): 655-661.  
WANG Z R, ZHANG G H, GUO M Y. Preparation and optical properties of N-doped carbon dots as light stabilizer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6): 655-661. (in Chinese)
- [26] ZHANG Y, HE Y H, CUI P P, *et al.* Water-soluble, nitrogen-doped fluorescent carbon dots for highly sensitive and selective detection of  $Hg^{2+}$  in aqueous solution [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(50): 40393-40401.
- [27] SUN M Y, QU S N, HAO Z D, *et al.* Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076-13081.
- [28] LI J, GONG X. One-step large-scale fabricating aggregation-induced emission carbon dots with strong solid-state fluorescence emission [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 26: 101255.
- [29] LIU Y, ZHANG M R, WU Y F, *et al.* Multicolor tunable highly luminescent carbon dots for remote force measurement and white light emitting diodes [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(81): 12164-12167.
- [30] 郭振振, 唐玉国, 孟凡渝, 等. 荧光碳量子点的制备与生物医学应用研究进展 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3): 431-443.  
GUO Z Z, TANG Y G, MENG F Y, *et al.* Advances in preparation and biomedical applications of fluorescent carbon quantum dots [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3): 431-443. (in Chinese)
- [31] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, *et al.* Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(14): 3953-3957.
- [32] DING L, JIN X L, GAO Y C, *et al.* Facile preparation strategy of novel carbon dots with aggregation-induced emission and room-temperature phosphorescence characteristics [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(5): 2202349.
- [33] AI L, SONG Z Q, NIE M J, *et al.* Solid-state fluorescence from carbon dots widely tunable from blue to deep red through surface ligand modulation [J]. *Angew. Chem.*, 2023, 135(12): e202217822.
- [34] ARSHAD F, SK P. Aggregation-induced red shift in N, S-doped chiral carbon dot emissions for moisture sensing [J]. *New J. Chem.*, 2019, 43(33): 13240-13248.



丁镠(1992-),女,山西太原人,硕士,实验师,2017年于北京航空航天大学获得硕士学位,主要从事光电高分子材料的研究。

E-mail: dingliu@snut.edu.cn