

文章编号: 1000-7032(2024)09-1478-10

菠菜基多色发光碳点及手性荧光膜的制备与性能

李胜慧¹, 何雨萱¹, 杜友全¹, 魏智鹏¹, 李 玉², 程 倩^{1*}

(1. 东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 东北林业大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 多色发光碳点(CDs)在生物成像、传感、发光二极管、催化领域有着广泛的应用前景。然而,迄今为止,以生物质材料为碳源制备荧光可调的多色发光CDs仍有很大挑战。本文以天然菠菜为碳源,采用不同反应溶剂成功制备了6种单波长激发、发射波长在450~680 nm范围内的生物质碳点(BCDs),这些BCDs具有类球形形貌,可发射能覆盖整个可见光区的荧光。其中制得的蓝、黄、粉和红BCDs的平均粒径分别为2.25, 4.15, 1.73, 7.96 nm,具有较高量子产率(12.68%~30.77%)。通过对可调BCDs的结构、组成和光学性质的分析,发现可调BCDs的荧光机理主要是碳核共轭度与表面官能团相互作用的结果。选用纤维素纳米晶(CNC)分别与B-、Y-和R-BCDs混合,利用蒸发诱导自组装法制备了具有彩虹色的蓝色、黄色和红色手性荧光膜,并对其光学性能进行表征分析。本研究为多色BCDs在应用方面的发展提供了新的途径。

关键词: 碳点; 多色发光; 多峰发射; 纤维素纳米晶体; 圆偏振发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240095

Preparation and Properties of Spinach-based Multicolor Luminescent Carbon Dots and Chiral Fluorescent Films

LI Shenghui¹, HE Yuxuan¹, DU Youquan¹, WEI Zhipeng¹, LI Yu², CHENG Qian^{1*}

(1. Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology, Ministry of Education,

Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

* Corresponding Author, E-mail: chengqian66@163.com

Abstract: Multicolor emission carbon dots (CDs) have widespread application prospects in bioimaging, sensing, light-emitting diodes and catalysis. However, to date, it remains a long-standing challenge to prepare tunable-emission multicolor CDs using biomass materials as carbon sources. Herein, six types of biomass carbon dots (BCDs) with adjustable emission from 450 nm to 680 nm under a single wavelength excitation were successfully prepared using nature spinach as carbon sources *via* changing reaction solvents. The obtained BCDs were characterized by morphology, size, element composition and optical properties. Among all the BCDs, the average diameters of blue, yellow, pink and red BCDs were 2.25 nm, 4.15 nm, 1.73 nm and 7.96 nm, respectively. These BCDs had high quantum yields (12.68%–30.77%). The fluorescence mechanism of the tunable BCDs was mainly attributed to the interaction between the carbon core's conjugation degree and surface groups, which was analyzed by investigating the structure, composition and optical properties of CDs. Moreover, chiral films with iridescence were prepared by evaporation-induced self-assembly *via* dispersing blue, yellow and red BCDs into CNC solution, respectively, followed by characterizing their optical performance. This research paves the way to a new development in view of application for multicolor BCDs.

Key words: carbon dots; multicolor emission; multi-emission peaks; cellulose nanocrystals; circularly polarized luminescence

收稿日期: 2024-04-10; 修订日期: 2024-04-23

基金项目: 东北林业大学科研训练项目(202210225478); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572023DJ03)

Supported by Undergraduates Training Programs of Innovation by NEFU (202210225478); the Fundamental Research Funds for the Central Universities(2572023DJ03)

1 引言

近年来,利用生物质原料制备BCDs因其可再生、来源广、易制备等优点越来越受到人们的关注^[1]。采用天然生物质材料制备BCDs可有效利用低价值的生物质废弃物,将其转化为高价值的发光材料。此外,含有杂原子(N,S)的天然产物是制备杂原子掺杂碳点(CDs)的理想材料。然而,由天然产物制备的CDs通常在光谱的低波长区域具有发射,这阻碍了BCDs的实际应用,特别是在生物成像和白光LED方面的应用^[2-3]。

自然界中,含有叶绿素的绿叶因具有叶啉结构,有着较强的近红外吸收和发射能力,成为制备红色发光BCDs的首选。如Barve等利用菠菜为碳源,通过微波辅助法合成红色荧光BCDs,并应用于生物成像^[4]。Xu等通过乙醇提取菠菜叶中的叶绿素得到叶绿素粉末,随后溶于聚乙烯亚胺(PEI)水溶液获得红色发光的BCDs,发现随着时间推移,该红色BCDs发光颜色逐渐由红色转变为绿色,并用于时间视觉检测^[5]。最近,贺军辉团队以菠菜为碳源,聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)或聚乙二醇(PEG-1000)为包覆剂,一锅法成功合成了一系列红色发光BCDs^[6]。虽然以菠菜为碳源制备红色发光BCDs已有部分研究,然而,到目前为止,利用菠菜汁为碳源通过调控溶剂策略采用一步法制备多色发光BCDs还未见研究,且利用制备的BCDs与CNC悬浮液共组装制备同时具有荧光和结构色的虹彩膜尚未见报道。

本文以菠菜提取液为碳源,通过溶剂调控策略,采用一步水热/溶剂热法制备颜色可调的多色发光BCDs。利用X射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、光电子能谱(XPS)及荧光光谱仪等手段对其进行表征。详细探索并总结了BCDs的结构、成分与荧光性能之间的关系,阐明其荧光调控机理。随后将蓝、黄和红光BCDs与CNC溶液混合,通过蒸发诱导自组合法制备手性向列液晶膜,并与未加BCDs的纯CNC手性向列液晶膜相比较,分析BCDs的加入对薄膜微观结构与结构色的影响,并探索其防伪应用。

2 实验

2.1 试剂与仪器

菠菜购于实验室附近的一家超市。CNC由

实验室以医用脱脂棉(哈尔滨卫生敷料总厂有限公司)通过硫酸水解自制。对苯二胺、乙醇、硫酸、丙酮均为分析纯,购于光复科技发展有限公司;透析膜购自美国MYM生物科技有限公司;去离子水由实验室自制。

采用JEM-2100F透射电子显微镜(TEM,日本JEOL)在200 kV工作电压下对所制备的样品进行形貌表征;使用TV1900红外光谱仪(FT-IR,美国PE)对制备样品进行结构表征。采用FluoMax-4荧光分光光度计(FL)和TU-1950紫外可见分光光度计(UV-Vis)对样品的光学性能进行测试;利用140 W Al X射线的K-Alpha(美国赛默飞世尔公司)X射线光电子能谱(XPS)对样品表面分子进行分析;通过Quanta200扫描电子显微镜(SEM)在微观水平上观察膜的表面和切片结构,恒温干燥膜,喷金后观察;采用Axio Scope A1型偏光显微镜(POM,卡尔·蔡司股份公司)进行样品观测。

2.2 样品制备

2.2.1 多色BCDs的制备

多色BCDs的制备流程如图1(a)所示。详细制备过程为:将菠菜切成小块,在相应的溶剂中浸泡40 min。所用溶剂分别为水、乙醇水溶液($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=2:1$)、对苯二胺水溶液、乙醇、乙醇与硫酸混合液、丙酮/乙醇混合液(体积比为2:1)。过滤、离心收集澄清的菠菜提取液。将所得溶液移到带有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压釜中,于180 °C下水热处理2 h。待溶液自然冷却至室温后,所得的BCDs溶液用透析膜透析2 d以除去杂质。最后,将透析液冷冻干燥,得到BCDs粉。

2.2.2 多色手性纤维膜的制备

将1 mL B-BCDs溶液加入3 mL CNC悬浮液(质量分数4%)中,室温下超声5 min,然后倒入直径为30 mm的培养皿中,放入30 °C的真空干燥箱中36 h,制备CNC薄膜的虹彩。其他虹彩膜制备方法同上。

2.3 量子产率测量

采用比较法测量BCDs的量子产率(QY)。以硫酸奎宁(0.1 mol/L H_2SO_4 中, $\text{QY}=0.54$)作为参比。激发波长为360 nm,按以下简化公式计算QY值:

$$Q_1 = Q_0 \times \frac{A_0}{A_1} \times \frac{I_1}{I_0}, \quad (1)$$

其中下标0和1分别为标准和待测样品。 Q 表示量子产率, I 表示荧光强度, A 对应吸光度。

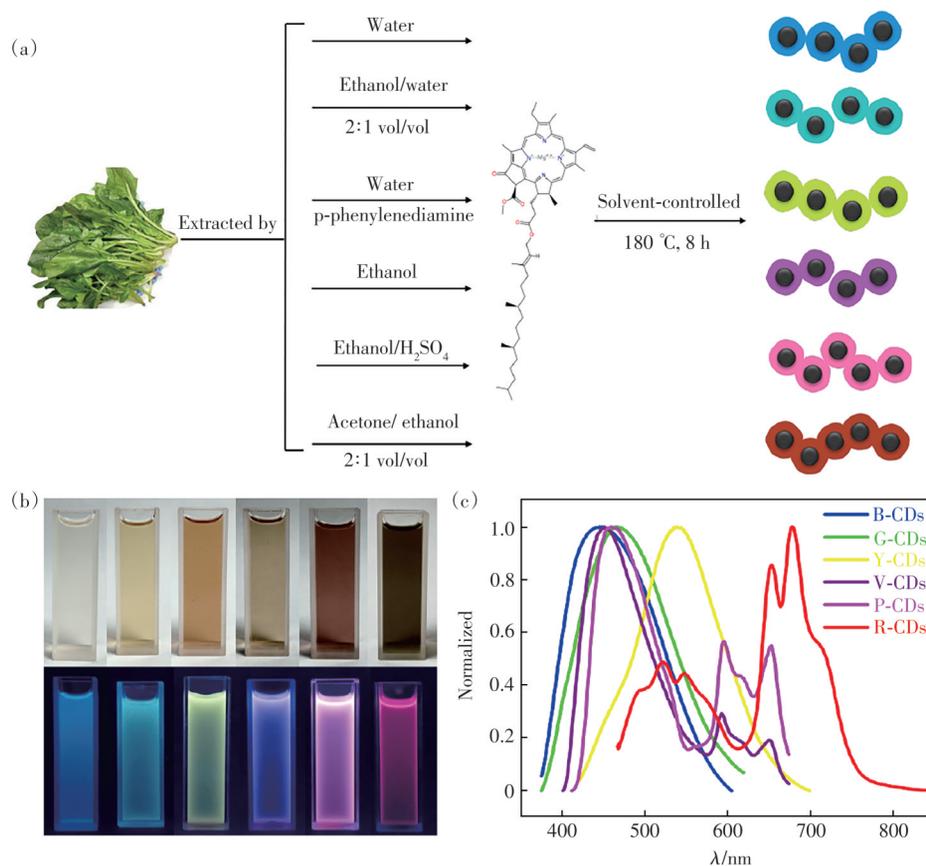


图1 (a)多色BCDs的制备流程图;(b)制备样品分别在日光(上)和紫外光(下)下的图片;(c)所有样品在365 nm激发下的归一化PL发射光谱

Fig.1 (a) Schematic illustration for the preparation of full-color fluorescence BCDs. (b) Photography of the as-obtained CDs under daylight (upper) and UV light (bottom), respectively. (c) Normalized PL emission spectra of the samples under 365 nm of all samples

3 结果与讨论

3.1 多色BCDs的荧光性能

图1(b)为制备的6种BCDs在紫外灯下的发光图片,由图中可以看出,所制备的BCDs在紫外灯下分别发深蓝(B-BCDs)、浅蓝(G-BCDs)、黄(Y-BCDs)、紫(V-BCDs)、粉(P-BCDs)和红(R-BCDs)光。在365 nm激发下,6个样品的归一化发射光谱如图1(c)所示,B-BCDs、G-BCDs和Y-BCDs的最大发射峰分别位于444 nm、467 nm和539 nm,这与紫外灯下观察到的颜色相吻合。P-BCDs、V-BCDs和R-BCDs都具有多个发射峰,覆盖蓝色到红色的发射区域。6种BCDs的量子产率分别为12.68%、14.28%、22.78%、30.77%、23.78%和13.54%。BCDs量子效率的提高归因于含氮量的提高,这主要是因为掺杂的氮通过稳定BCDs的激子来钝化表面活性位点,从而大大改善了荧光性能,提高BCDs的量子产率^[7]。这一分析与XPS结果相一致

(图6),XPS高分辨图证实了Y-BCDs和P-BCDs的N1s含量相比其余样品较高。

为了探索BCDs发光调控机理,选择B-、Y-、P-和R-BCDs 4个具有代表性的BCDs进一步表征。图2为4个BCDs紫外可见吸收和荧光发射光谱。图中显示,B-BCDs的弱吸收峰主要集中在UV区(256~281 nm)。Y-BCDs有两个吸收峰,一个强吸收峰位于257 nm,另一个弱吸收峰位于377 nm。P-BCDs在229 nm和400 nm处有两个强吸收峰,而R-BCDs的两个强吸收峰分别位于350 nm和410 nm处。256~281 nm处的弱吸收峰、257 nm处的强吸收峰和229 nm处的强吸收峰与C=C典型的 $\pi-\pi^*$ 跃迁相吻合^[8-9]。377 nm处的弱吸收峰和350 nm处的强吸收峰可指定为C=O的 $n-\pi^*$ 跃迁^[10]。400 nm和410 nm处的吸光度峰与叶绿素中卟啉环的特征吸光度峰一致,表明BCDs中存在卟啉结构^[11]。为了进一步探索BCDs的荧光特性,系

统地研究了以 20 nm 为间隔改变激发波长对其荧光特性的影响。由图 2 可知, B-BCDs 具有明显的激发波长依赖性。而 Y-、P-和 R-BCDs 几乎没有激发依赖性, 这可能是 B-BCDs 缺少 C=N 官能团的原因^[12]。Y-BCDs 和 P-BCDs 在 240 nm 左右的紫外吸收峰归因于 C=C/C=N 键 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 同时 4 个样品的红外光谱(图 5)显示只有 B-BCDs 没有 C=N 官能团, 进一步证明 C=N 键是造成 B-BCDs 具有激发波长依赖性的主要原因。Y-、P-和 R-BCDs 表

现为可见光和近红外发射, 而 B-BCDs 表现为紫外发射。B-BCDs 和 Y-BCDs 的峰值发射强度分别为 430 nm 和 546 nm, 分别对应于 345 nm 和 425 nm 的激发。然而, 在单波长激发下, P-BCDs 在 425~550 nm (蓝色)、580~630 nm (黄色)和 632~700 nm (红色)处表现出多个独立的发射波段, 说明紫外光下的粉红色荧光是由于蓝色、黄色和红色荧光的混合发射。R-BCDs 也有两个最高发射峰, 分别位于 500~600 nm 和 680 nm, 对应于 545 nm 激发。

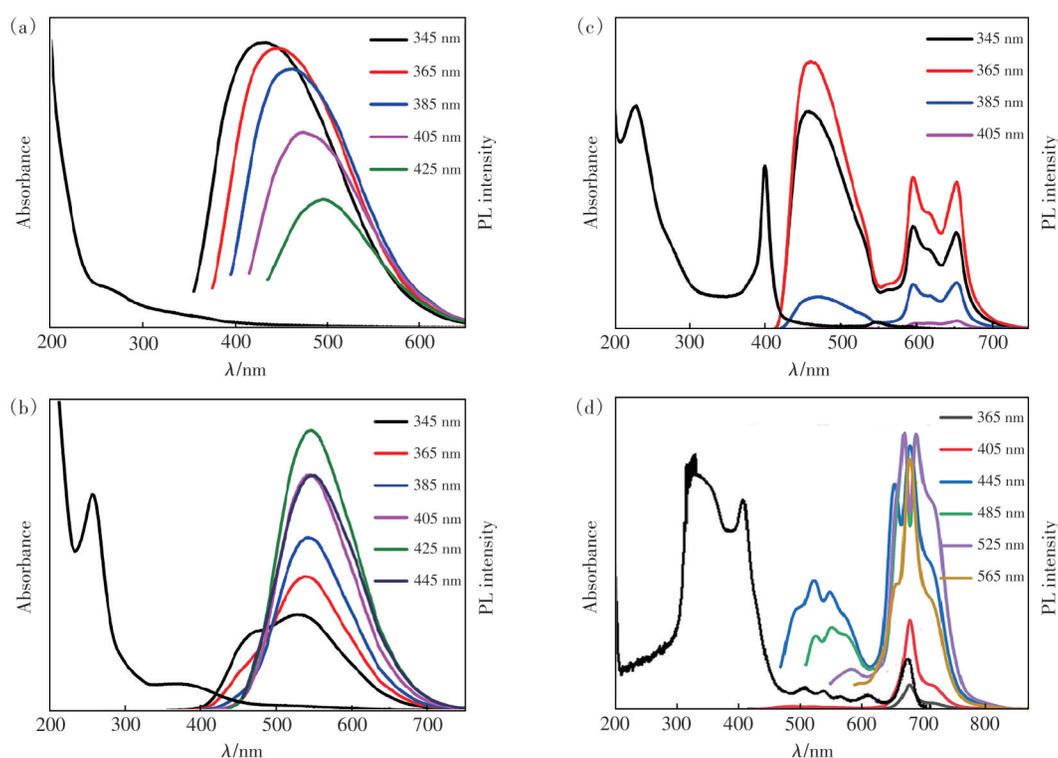


图2 制备样品吸收光谱和在不同激发波长下的发射光谱。(a) B-BCDs; (b) Y-BCDs; (c) P-BCDs; (d) R-BCDs

Fig.2 Absorption spectra and PL emission spectra of B-BCDs(a), Y-BCDs(b), P-BCDs(c), and R-BCDs(d) at different excitation wavelengths of light

根据荧光数据, P-BCDs 和 R-BCDs 为多峰发射, 在 500~700 nm 之间发射峰的光谱位置和形状与叶绿素发射光谱相似^[13]。同时, 紫外分析结果也证明了 BCDs 中确实含有叶绿素衍生物(卟啉环)^[14]。但 B-BCDs 和 Y-BCDs 均为水溶液, 因卟啉环不稳定, 在水中容易猝灭, 因此两者均无卟啉环的发射峰, 呈现单峰发射。

3.2 多色生物质碳点的形貌与表面性质

图 3 为 B-、Y-、P-和 R-BCDs 4 个样品的 TEM 和粒径分布统计图。从图中可以看出, 4 个样品均呈现为单分散的近球形, 其平均粒径分别为 2.25, 4.15, 1.73, 7.96 nm。如果 B-、Y-、P-和 R-BCDs 的 PL 机制都源于碳核, 那么 4 个样品的粒径应该随

着发光颜色红移而依次增大。显然, 这与 TEM 图像观察到的不符。也就是说, 这些 BCDs 的发射机制不能用单一碳核发光来总结, 可能与表面态有关^[3]。HRTEM 图像(插图 3(a)~(d))显示, 4 个样品中均存在两种晶格条纹, 一种晶格条纹的间距为 0.33 nm, 对应于石墨的[002]晶面, 另一种晶格条纹的间距为 0.22 nm, 对应于石墨的[100]晶面, 说明 B-、Y-、P-和 R-BCDs 4 个样品都具有高度的石墨化共轭结构^[15]。4 个样品的 XRD 图(图 4)均显示出在以 $2\theta = 24.5^\circ$ 为中心的宽衍射带, 对应于石墨结构的(002)晶面, 展示了 BCDs 的非晶结构。综合分析 HRTEM 和 XRD 表明, 4 种 BCDs 由小晶核组成, 表面无序, 类似于石墨晶格间距^[16]。P-BCDs

和 R-BCDs 与其余两种 BCDs 相比显示出相对更窄的半峰宽度,表明它们的碳核通过 sp^2 共轭结

构紧密堆积,这意味着更高的石墨化程度导致荧光颜色红移,与 HRTEM 结果相对应^[3]。

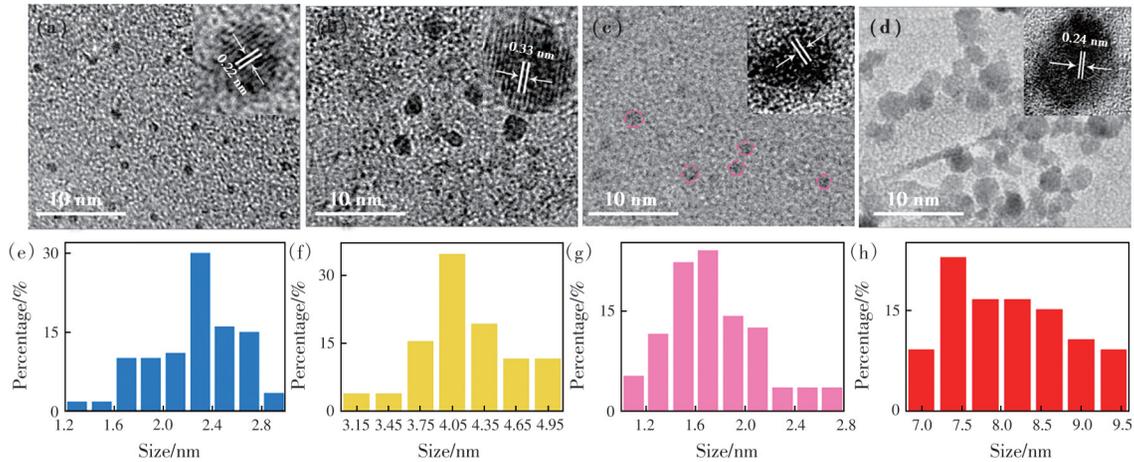


图3 TEM 和 HRTEM (插图): (a) B-BCDs, (b) Y-BCDs, (c) P-BCDs, (d) R-BCDs; 相应的粒径分布图: (e) B-BCDs, (f) Y-BCDs, (g) P-BCDs, (h) R-BCDs

Fig.3 TEM and HRTEM images (inset) of B-BCDs (a), Y-BCDs (b), P-BCDs (c), and R-BCDs (d). (e)~(h) The corresponding particle size distribution

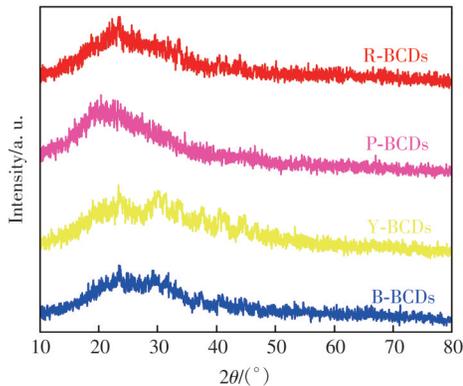


图4 样品的 XRD: (a) B-BCDs, (b) Y-BCDs, (c) P-BCDs, (d) R-BCDs

Fig.4 XRD patterns of samples. (a) B-BCDs. (b) Y-BCDs. (c) P-BCDs. (d) R-BCDs

为了鉴定 B-、Y-、P-和 R-BCDs 的表面官能团,用 FT-IR 和 XPS 进行了表征。FT-IR 光谱(图 5)表明四种 BCDs 具有相似的化学键。样品分别在 $2844\sim 2914\text{ cm}^{-1}$ 处均有峰值,这与 $-\text{CH}_3$ 的拉伸振动非常吻合^[17]。在 $1069\sim 1038\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰可归因于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称和对称拉伸振动。此外,FT-IR 光谱显示出多个极性官能团, $\text{O}-\text{H}$ 宽峰范围为 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{O}$ 范围为 $1728\sim 1576\text{ cm}^{-1}$ ^[18]。在 Y-、P-和 R-BCDs 中也分别出现了 $1377\sim 1217\text{ cm}^{-1}$ 和 $1442\sim 1539\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 拉伸振动信号。对于 P-BCDs,在 1117 cm^{-1} 处观察到峰值,主要归因于 $\text{S}=\text{O}$ 波段^[19]。

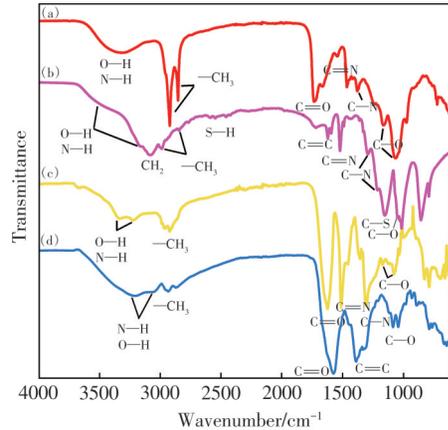


图5 4个被选样品的傅立叶红外光谱:(a) B-BCDs, (b) Y-BCDs, (c) P-BCDs, (d) R-BCDs

Fig.5 FT-IR spectra of the four selected BCDs. (a) B-BCDs. (b) Y-BCDs. (c) P-BCDs. (d) R-BCDs

BCDs 的全 XPS 光谱(图 6(a))表明,除了 B-BCDs 只显示 C 和 O 元素外, Y-、P-和 R-BCDs 都显示 3 个典型峰: $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$ 和 $\text{O}1s$ 。此外, P-BCDs 光谱显示出 $\text{S}2p$ 峰,与 FTIR 分析结果一致。 $\text{C}1s$ 高分辨率 XPS 光谱显示 3 个峰,表明均具有相同的 ($\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ (284.4 eV)、 $\text{C}-\text{O}$ (286.3 eV) 和 $\text{C}=\text{O}$ (288.3 eV)) 化学键(图 6(b)~(e))。 sp^2 碳含量 ($\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$) 随 PL 红移从 0.31 (B-BCDs) 逐渐增加到 0.60 (R-BCDs),表明前驱体热解和碳化后 sp^2 共轭结构的相对规模和石墨化程度增加,进一步证明 sp^2 共轭的增加促进了发射波长红移^[20]。4 个样品的 $\text{O}1s$ 的 XPS 光谱在 532 eV ($\text{C}=\text{O}$) 和

533 eV(C—O)附近可解卷积成两个峰。Y-BCDs和R-BCDs的C—O和C=O含量随着发射波长的红移而减少,这证明表面缺陷的数量随着BCDs碳化程度的增加而减少。与B-、Y-和R-BCDs的情况相比,P-BCDs高分辨率光谱中的C—C/C=C含量较低,而C—O和C=O含量较高,证明硫酸修饰的P-BCDs表面含有较多的表面缺陷,表面氧

化程度较高^[16]。除了B-BCDs外,Y-、P-和R-BCDs都在400 eV(N1s)下显示信号,这与Y-、P-和R-BCDs由于存在C=N键而不显示激发波长的特性很好地吻合^[21]。此外,只有P-BCDs在232 nm(S2p)处出现峰,这与FT-IR中观察到的S元素的存在(S—H在2551 cm⁻¹,S—O在1550 cm⁻¹)很好地吻合^[22]。

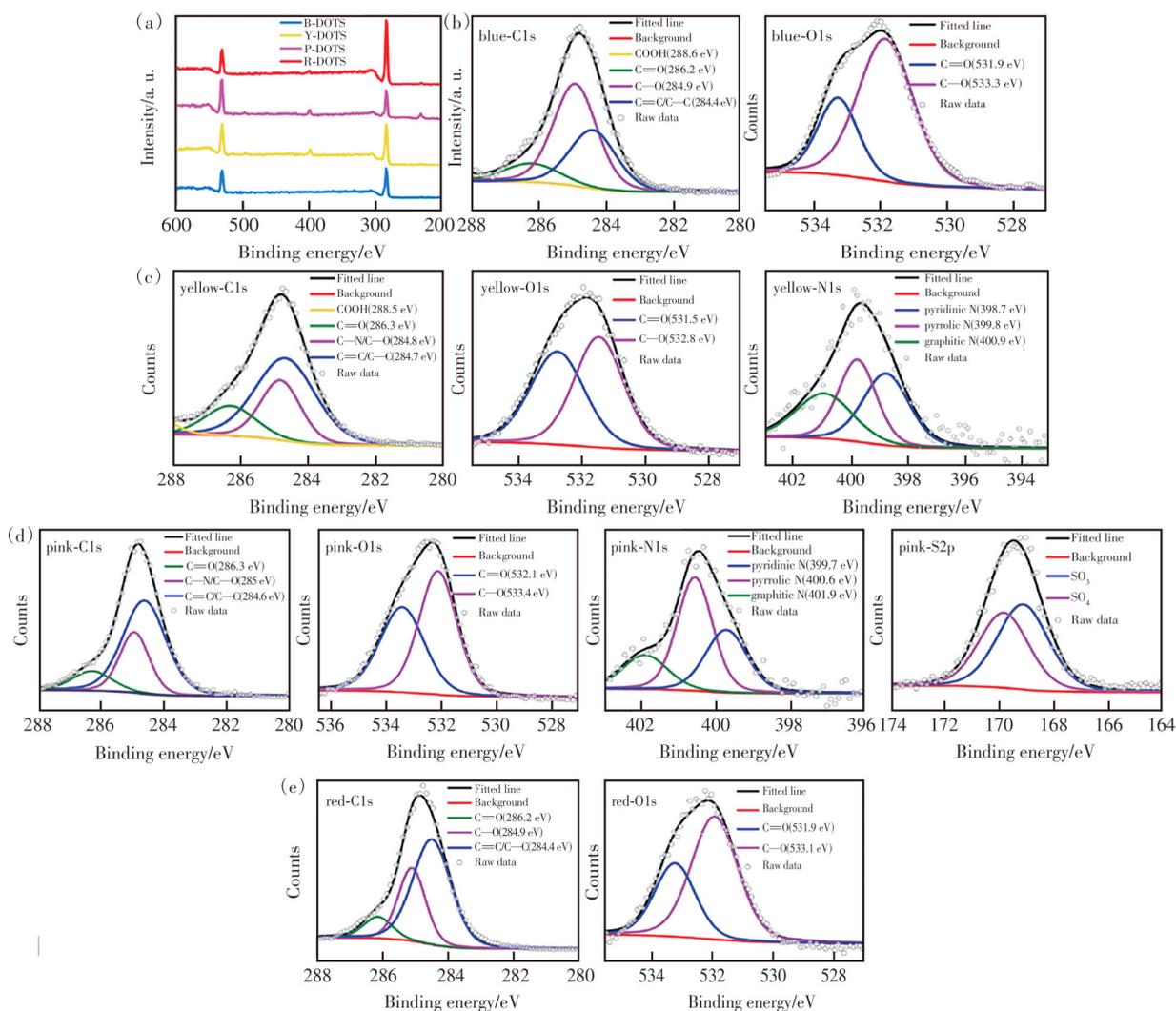


图6 (a)4个样品的全XPS光谱;(b)B-BCDs的C1s和O1s高分辨率XPS光谱;(c)Y-BCDs的C1s、O1s和N1s高分辨率XPS光谱;(d)P-BCDs的C1s、O1s、N1s和S2p高分辨率XPS光谱;(e)R-BCDs的C1s和O1s高分辨率XPS光谱

Fig.6 (a) Full XPS spectra of four samples. (b) High-resolution XPS C1s and O1s spectra of B-BCDs. (c) High-resolution XPS C1s, O1s and N1s spectra of Y-BCDs. (d) High-resolution XPS C1s, O1s, N1s and S2p spectra of P-BCDs. (e) High-resolution XPS C1s and O1s spectra of R-BCDs

基于上述分析,我们推测制备的样品是由菠菜中多糖和叶绿素两种成分碳化形成的两种BCDs组成的混合物,其荧光发射峰分别位于蓝绿光区和红光区。由于叶绿素中的卟啉环具有荧光猝灭特性,导致B-、G-和Y-BCDs的红色区域没有荧光峰。同时,不同的溶剂(水、乙醇、丙酮)沸

点不同,沸点越低,碳化时间越长,导致碳核的共轭程度越高(XPS数据证明BCDs中C=C/C—C含量随溶剂变化),进而促进了荧光发射波长红移。此外,改性剂(硫酸和对苯二胺)的加入对BCDs发光性能的调节也起着关键作用。硫酸可以提供大量的硫元素掺杂,对苯二胺在BCDs的形成过程中

可提供大量的含氧官能团,这些都促进了荧光发射波长红移。综上所述,可以推测BCDs的发光是一个复杂的过程,菠菜中卟啉环的荧光特性是BCDs荧光性能的决定性因素。同时,溶剂和改性剂分别从碳核的共轭度和表面状态调节BCDs的荧光性能,从而制备出多色发光BCDs。

3.3 荧光手性复合膜

图7(a)~(d)为CNC及其与B-、Y-和R-BCDs混合制备的悬浮液在紫外灯照射下发出不同颜色的荧光图片。4个样品在紫外灯照射下呈现不同的颜色,纯CNC悬浮液、CNC/B-BCDs混合液、CNC/Y-BCDs混合液、CNC/R-BCDs混合液分别呈现淡蓝色荧光(图7(a))、蓝色颜色加深(图7(b))、浅绿色荧光(图7(c))和黄白色(图7(d))。这可能是CNC本身颜色且在悬浮液中含量大原因。

图7(e)~(h)为上述4个悬浮液通过蒸发诱导自组装获得的虹彩膜在日光灯和紫外灯下的图片。从图中可以看出,4个薄膜在日光灯下呈现不同的结构色,其结构色依次为蓝紫色、红绿色、黄色和绿色。BCDs的加入使CNC膜的结构色出现不同程度的红移。在紫外光下,薄膜分别呈现暗蓝、亮蓝、浅黄和淡红荧光。B-BCDs的加入可使CNC/B-BCDs复合膜蓝色强度增强;Y-BCDs的加入使CNC/Y-BCDs呈现浅黄,主要是CNC蓝色和Y-BCDs黄色共同作用的结果。CNC/R-BCDs复合膜经过自组装后,R-BCDs的红色荧光强于CNC的蓝色荧光,整体呈淡红色。

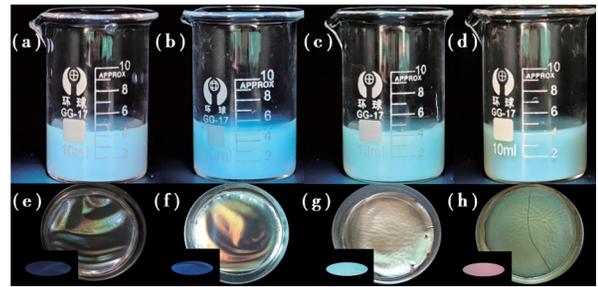


图7 CNC悬浮液在紫外光下的图片((a)~(d));与之相对应的手性向列液晶膜在日光和365 nm紫外光下(左下角)的图片((e)~(h))。(a)、(e)CNC;(b)、(f)CNC/B-BCDs;(c)、(g)CNC/Y-BCDs;(d)、(h)CNC/R-BCDs

Fig.7 Photograph of CNC suspension under UV light((a)-(d)). The photo of corresponding chiral nematic liquid crystal film under natural light and 365 nm UV light (lower left corner)((e)-(h)). (a), (e) CNC. (b), (f) CNC/B-BCDs. (c), (g) CNC/Y-BCDs. (d), (h) CNC/R-BCDs

图8(a)~(h)为不同放大倍率下纯CNC、CNC/B-BCDs和CNC/Y-BCDs自组装薄膜的SEM图。其中图8(a)~(d)为低倍率的SEM图,图8(e)~(h)为其对应的高倍率SEM图。从图中可以看出,4个样品都呈现了具有周期排列的左旋螺旋结构^[23]。BCDs的加入并不改变其规则的螺旋结构,但使其螺距有所增加,虹彩膜的结构色出现不同程度的红移(图8(e)~(g))^[24]。4个样品的POM图均展现出清晰的指纹织构,说明制备的4个样品均具有手性向列液晶结构(图8(i)~(k))^[25]。

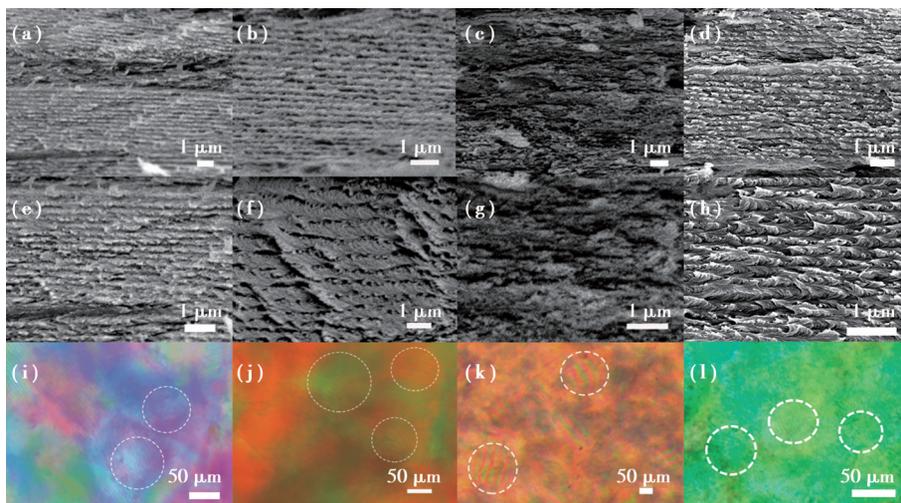


图8 SEM和POM图。(a)~(d)CNC、CNC/B-BCDs、CNC/Y-BCDs和CNC/R-BCDs低倍率图;(e)~(h)与之对应的高倍率图;(i)~(l)与之对应的POM图

Fig.8 SEM and POM diagrams. (a)-(d) CNC, CNC/B-BCDs, CNC/Y-BCDs and CNC/R-BCDs low-magnification diagrams. (e)-(h) The corresponding high magnification diagram. (i)-(l) The corresponding POM diagram films

为了进一步分析4个薄膜样品的光学性能,分别对其进行了紫外-可见透过率测试,如图9所示。从图中可以看出,自组装CNC手性液晶膜的最大反射波长约为400 nm,与实际日光灯下展现的结构色一致。加入BCDs后,自组装膜反射波长发生不同程度的红移,且透过率降低,与日光灯下观察到的结果一致。而R-BCDs的加入使自组装薄膜的反射波长出现了两个峰,分别位于420 nm和670 nm,其670 nm的峰位置与R-BCDs的吸收峰位置一致,说明该峰可能来源于R-BCDs。

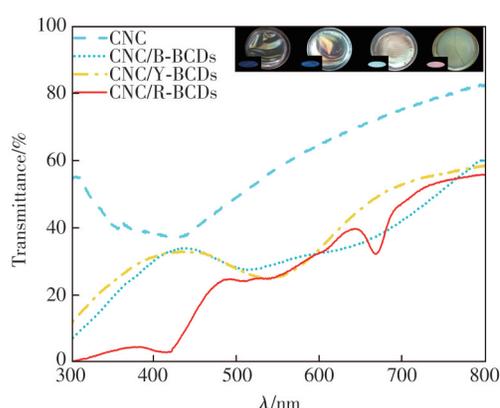


图9 4个样品的光透过率图(插图为与之对应样品在日光和紫外灯下的图片,从左至右为CNC、CNC/B-BCDs、CNC/Y-BCDs、CNC/R-BCDs)

Fig.9 Light transmittance spectra of four samples (Inset showing the corresponding images of the samples under daylight and ultraviolet lamps from left to right are CNC, CNC/B-BCDs, CNC/Y-BCDs, CNC/R-BCDs)

基于CNC/R-BCDs手性液晶膜在日光灯下展现优异的绿色结构色和紫外灯下粉红色的荧光性能,在此利用该性能用于防伪标签薄膜,如图10所示。在滤纸上用绿色和黄色笔写上“60”数字,然后用制备的CNC/R-BCDs手性液晶膜将其覆盖。在紫外灯下观察,能看到粉红色荧光下的“60”字样,说明该薄膜具有较好的透明度(图10(a)、(c))。在日光下通过不同拍摄角度观察“60”数字,从垂直角度可以看到显示“60”字样,而向右和向左倾斜时却只能观察到“FL”字样。由此说明,采用该法自组装的手性液晶膜可用于加密与防伪。

参 考 文 献:

[1] 王士鹏,董娅慧,赵浩然,等. 生物质基碳点制备及应用研究进展[J]. 发光学报, 2022, 43(6): 833-850.

WANG S P, DONG Y H, ZHAO H R, *et al.* Progress in preparation and application of biomass-based carbon quantum

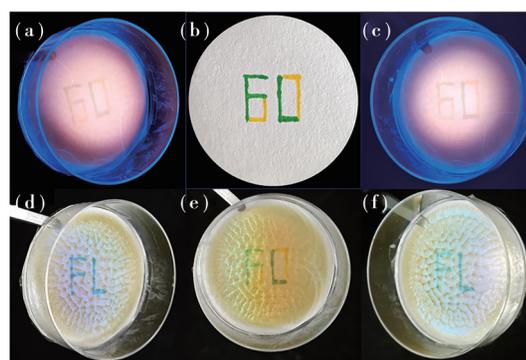


图10 CNC/R-BCDs复合膜。(a)紫外光下向右倾斜拍摄;(b)未覆膜纸片信息;(c)紫外光下向左倾斜拍摄;(d)日光下向右倾斜拍摄;(e)日光下垂直拍摄;(f)日光下向左倾斜拍摄;

Fig.10 CNC/R-BCDs composite film. (a) Tilt shot to the right under UV light. (b) Uncoated paper film information. (c) Tilt shot to the left under UV light. (d) Tilt shot to the right in daylight. (e) Vertical shot in daylight. (f) Tilt shot to the left in daylight

4 结 论

本文以菠菜为碳源,通过溶剂调控策略,采用一步水热/溶剂热法成功制备了六种BCDs。制备的BCDs均为类球形形貌,平均粒径分别为2.25, 4.15, 1.73, 7.96 nm。在紫外灯照射下,可发射从蓝色到深红色可覆盖全可见光区的荧光,具有较高的量子效率(12.68%~30.77%)。进一步分析发现BCDs的荧光性能调控主要是碳核共轭度与表面官能团相互作用的结果。利用制备的多色发光BCDs与CNC混合,通过蒸发诱导自组装法,成功制备了具有手性向列结构的纤维素薄膜。在太阳光下,薄膜显示其虹彩色;在紫外灯下,薄膜显示其荧光特性,且薄膜的虹彩色和荧光可通过添加不同发光的BCDs进行调控。利用手性液晶膜的结构色和荧光性能可以将其应用于信息加密和防伪。这项工作为生物质材料转换为有价值的多色发光材料并实现其防伪应用提供了理论指导。

本文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.20240095>.

- dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 833-850. (in Chinese)
- [2] JI C Y, XU W J, HAN Q R, *et al.* Light of carbon: recent advancements of carbon dots for LEDs [J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108623.
- [3] YAN Z S, CHEN T, YAN L P, *et al.* One-step synthesis of white-light-emitting carbon dots for white LEDs with a high color rendering index of 97 [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(12): 2206386.
- [4] BARVE K, SINGH U, YADAV P, *et al.* Red fluorescent carbon nanoparticles derived from *Spinacia oleracea L.*: a versatile tool for bioimaging and biomedical applications [J]. *Mater. Adv.*, 2023, 4(23): 6277-6285.
- [5] XU X K, CAI L F, HU G Q, *et al.* Red-emissive carbon dots from spinach: characterization and application in visual detection of time [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117534.
- [6] ZHANG S N, HE J H. *In situ* wrapping carbon dots towards robust, durable and transparent tri-layer films with precise spectral conversion and excellent self-cleaning properties [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12(4): 2070-2080.
- [7] ZHENG J X, XIE Y T, WEI Y Y, *et al.* An efficient synthesis and photoelectric properties of green carbon quantum dots with high fluorescent quantum yield [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 82.
- [8] KAUR H, SAREEN S, MUTREJA V, *et al.* Spinach-derived carbon dots for the turn-on detection of chromium ions (Cr^{3+}) [J]. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2023, 33(12): 3703-3715.
- [9] ZHANG W B, LI L, YAN M R, *et al.* Turning waste into treasure: multicolor carbon dots synthesized from waste leather scrap and their application in anti-counterfeiting [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, 11(13): 5082-5092.
- [10] YAN F Y, JIANG Y X, SUN X D, *et al.* Multicolor carbon dots with concentration-tunable fluorescence and solvent-affected aggregation states for white light-emitting diodes [J]. *Nano Res.*, 2020, 13(1): 52-60.
- [11] REAGEN S, WU Y F, SHAHNI R, *et al.* Development of red-emissive porphyrin graphene quantum dots (PGQDs) for biological cell-labeling applications [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(43): 38902-38911.
- [12] LI B, GUO Y L, IQBAL A, *et al.* Insight into excitation-related luminescence properties of carbon dots: synergistic effect from photoluminescence centers in the carbon core and on the surface [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(109): 107263-107269.
- [13] YU C H, QIN D M, JIANG X H, *et al.* Facile synthesis of bright yellow fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots and their applications to an off-on probe for highly sensitive detection of methimazole [J]. *Microchem. J.*, 2021, 168: 106480.
- [14] LI L P, ZHANG R P, LU C X, *et al.* *In situ* synthesis of NIR-light emitting carbon dots derived from spinach for bio-imaging applications [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2017, 5(35): 7328-7334.
- [15] GOSWAMI J, ROHMAN S S, GUHA A K, *et al.* Phosphoric acid assisted synthesis of fluorescent carbon dots from waste biomass for detection of Cr(VI) in aqueous media [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2022, 286: 126133.
- [16] YU R S, LIANG S, RU Y, *et al.* A facile preparation of multicolor carbon dots [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2022, 17(1): 32.
- [17] KUMAR A, ASU S, MUKHERJEE P, *et al.* Single-step synthesis of N-doped carbon dots and applied for dopamine sensing, *in vitro* multicolor cellular imaging as well as fluorescent ink [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2021, 406: 113019.
- [18] VARSHNEY N, TARIQ M, ARSHAD F, *et al.* Biomass-derived carbon dots for efficient cleanup of oil spills [J]. *J. Water Process Eng.*, 2022, 49: 103016.
- [19] RIAZ S, PARK S J. Thioacetamide-derived nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots for “green” quantum dot solar cells [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2022, 105: 111-120.
- [20] YAN F Y, ZHANG H, YU N H, *et al.* Conjugate area-controlled synthesis of multiple-color carbon dots and application in sensors and optoelectronic devices [J]. *Sens Actuators B: Chem.*, 2021, 329: 129263.
- [21] ZHENG Y X, ARKIN K, HAO J W, *et al.* Multicolor carbon dots prepared by single-factor control of graphitization and surface oxidation for high-quality white light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(19): 2100688.
- [22] ZHANG X Y, LI Y, Wang Y Y, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with bright fluorescence for intracellular detection of iron ion and thiol [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 611: 255-264.
- [23] HOU A Q, CHEN H H, ZHENG C W, *et al.* Assembly of a fluorescent chiral photonic crystal membrane and its sensitive responses to multiple signals induced by small molecules [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7380-7388.

- [24] 于佳璐, 王士鹏, 董娅慧, 等. 基于磁场-真空协同作用局部调制胆甾型纤维素 [J]. 材料导报, 2022, 36(11): 20120091.
YU J M, WANG S P, DONG Y H, *et al.* Local modulation of cholesteric cellulose nanocrystals based on magnetic field-vacuum synergistic effect [J]. *Mater. Rep.*, 2022, 36(11): 20120091. (in Chinese)
- [25] XIONG R, YU S T, KANG S, *et al.* Integration of optical surface structures with chiral nanocellulose for enhanced chiroptical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(2): 1905600.



李胜慧(1999-),女,山东滨州人,硕士研究生,2022年于山东科技大学获得学士学位,主要从事碳点荧光材料的研究。

E-mail: lishenghui2022@163.com



程倩(1976-),女,河南周口人,博士,副教授,硕士生导师,2013年于哈尔滨工业大学获得博士学位,从事稀土发光材料与生物质光功能材料方面的研究。

E-mail: chengqian66@163.com