

科研级荧光光谱仪助力解析碳量子点发光特性

前言

碳量子点 (C-dots) 是指尺寸小于 10 nm 分散的类球形荧光碳纳米颗粒。2004 年, 美国南卡罗莱纳大学的 Xu 等人在研究纯化碳纳米管的方法时, 首次发现了可以放出明亮荧光的碳量子点。自发现以来, 它们作为半导体量子点的潜在替代品受到材料科学界的广泛关注, 特别是在生物应用方面, 由于其低毒性。它们的一些应用包括光催化太阳能电池、生物成像和药物传输。

C-dots 是由 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子以及 $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$ 等官能团的混合组成。它们可以由“自上而下”合成(始于 sp^2 碳材料, 如石墨), 或“自下而上”(小分子碳化)方法(如图 1)。“自下而上”合成技术可以合成的 C-dots 不均匀, 但可以实现大规模生产。最近, 有一些环保型合成 C-dots 的新形式出现, 由废油、蔗糖或蔬菜生产碳点。有机物的碳化可以通过加热到 200°C 以上或用酸处理来实现。

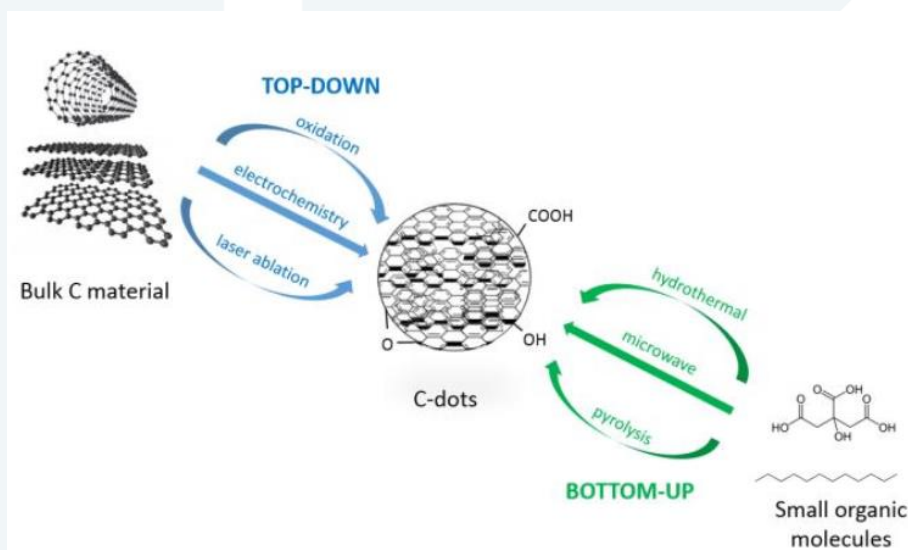


图 1. “自上而下”和“自下而上”的碳量子点合成路径

C-dots 的众多应用都是利用其光致发光(PL)的特性。C-dots 通常具有良好的发光量子产率, 并且其发射光谱中具有随激发波长的变化而偏移的特性。较长的激发波长的发射谱图会红移, 这明显违反了 Kasha 规则。这种特性可以在样品 PL 的激发-发射图(EEM)中识别出来。

天美创科仪器(北京)有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e til_ai@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

对于 C-dots 波长依赖性的发射光谱现象有几种不同的解释。其中一种是 C-dots 大小的影响，这与半导体量子点相似。当碳粒子的尺寸减小时，便会发生量子限制效应，这意味着粒子尺寸比电子的德布罗意波长还小，从而产生了与体积性质的偏离。这种限制将能量量子化为传导带和价带的离散能级，因此可将 C-dot 理解为一个“虚原子”。发射能量依赖于粒子的半径，因此当粒子变小时，激发光谱和发射光谱都向短波长偏移。当不同大小的 C-dots 被激发时，发射光谱随着激发波长的变化而变化。

虽然已有 C-dots 的尺寸相关发光的报道，但这并不是影响发射光谱的唯一因素，并在实际上很难得到一个较窄的 PL 光谱。对于 C-dots 的 PL 特性另外一种可能的解释是，碳点表面存在不同的发射位点。这些位点与表面上不同的缺陷有关，这些缺陷根据使用的波长选择性地激发。尽管在这一领域有大量的研究，但在 C-dots 中 PL 的机制仍不确定。

在本应用采用热处理牛奶的方法合成非均匀的碳量子点，在空气中的牛奶加热到 220°C 2 小时即可实现碳化，并在 FLS1000 荧光光谱仪中测试解析的 C-dots 的光致发光光谱和寿命。

实验

实验将全脂牛奶在水中 1:1 稀释，在 220°C 的烘箱中加热 2 小时。用甲醇和二氯甲烷对所得产物进行提取，得到非均匀特性的 C-dots。

将 C-dot 溶液置于石英比色皿中，FLS1000 双单色仪、450 W 氙灯、标准液体支架以及标准 PMT-900 检测器配置进行测试。

测试结果

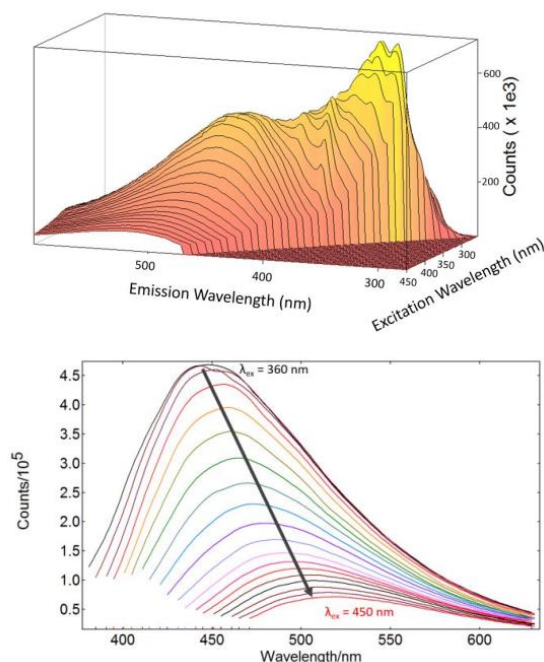


图 2. 用二氯甲烷从加热牛奶中提取 C-dots 的 EEM 图(a)三维谱图, (b)二维图(图中显示的激发波长偏移)。测量条件: $\Delta\lambda_{ex}= 3.00\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{em}= 2.00\text{ nm}$, $\lambda_{exstep}= 5.00\text{ nm}$, $\lambda_{emstep}= 2.00\text{ nm}$, 停留时间= 0.5 s。

二氯甲烷和甲醇分别溶解的 C-dots 光致发光 EEMs 分别如图 2 和图 3 所示。图 2 显示了 400 nm-600 nm 范围内 C-dots 的发射特征, 以及在 300 nm -350 nm 激发时较窄的紫外发射峰。(a) 这个部分的发射有可能是加热牛奶合成 C-dots 过程中出现的一些芳香烃结构造成的。(b)突出了 C-dots 的宽带峰, 随着激发波长的红移, 其发射峰位置发生了明显的偏移。

图 3 是甲醇萃取 C-dots 的 EEM。有趣的是, (a)紫外区不存在窄带结构表明这些化合物不溶于甲醇。然而, (b)C-dots 的宽发射与二氯甲烷相中的非常相似。

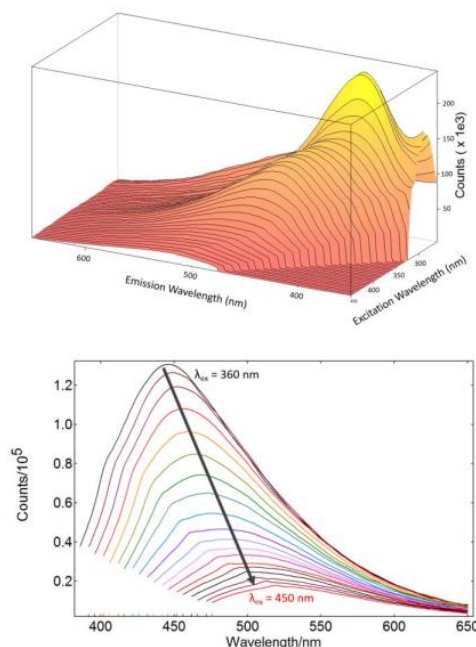


图 3. 用甲醇从加热牛奶中提取 C-dots 的 EEM 图(a)三维谱图, (b)二维图(图中显示的激发波长偏移)。测量条件: $\Delta\lambda_{ex}= 3.00\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{em}= 2.00\text{ nm}$, $\lambda_{exstep}= 5.00\text{ nm}$, $\lambda_{emstep}= 2.00\text{ nm}$, 停留时间= 0.7 s。

时间分辨光谱的测试可以为进一步了解碳量子点的发光机理的信息。时间分辨发射光谱(TRES)是不同发射波长下一系列寿命测试。通过时间相关的单光子计数获得了两个样品的 TRES 图谱(图 4 和图 5)。TRES 图表明发射谱随着时间而变成红色, 如插图所示。由于这个过程的时间尺度通常是 ps 而不是 ns 级别, 因此这不大可能是溶剂弛豫效应。红移可能与 C-dots 的大小分布有关; 然而文献报道指出了相反的趋势: 红移中较大的 C-dots 具有较短的 PL 寿命。因此, 最合理的解释是不同发射位点的存在, 它们具有不同的能量和寿命。

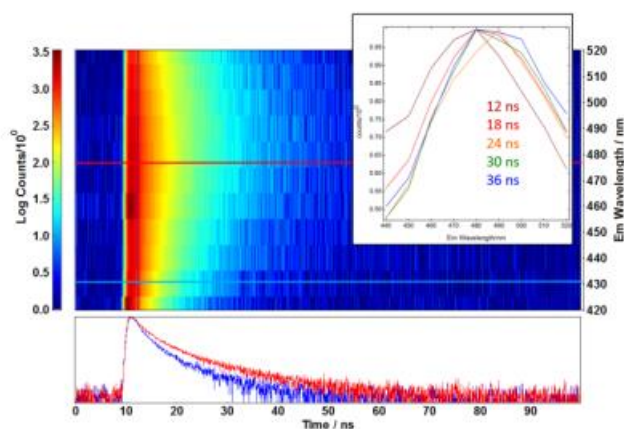


图 4. 用二氯甲烷从加热的牛奶中提取 C-dots 的 TRES。红色线和蓝线分别在 470nm 和 430nm 发射峰下的寿命衰退曲线。内插图表示不同时间下的发射谱图。测量条件: $\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $\Delta\lambda_{em}=5.00\text{nm}$, $\lambda_{emstep}=10.00\text{nm}$, 时间分辨率为 49ps/channel, 采集时间 5mins/每条衰退曲线。

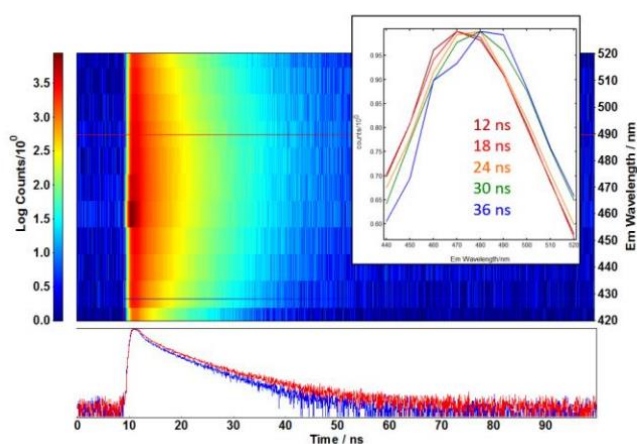


图 5. 用甲醇从加热的牛奶中提取 C-dots 的 TRES。红色线和蓝线分别在 490nm 和 430nm 发射峰下的寿命衰退曲线。内插图表示不同时间下的发射谱图。测量条件: $\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $\Delta\lambda_{em}=5.00\text{nm}$, $\lambda_{emstep}=10.00\text{nm}$, 时间分辨率为 49ps/channel, 采集时间 5mins/每条衰退曲线。

结论

通过处理牛奶制备 C-dots 是一种简单、环保合成的方法。在 FLS1000 荧光光谱仪中, 通过对样品进行三维谱图的扫描可以获取 C-dots 发光特性。利用 TCSPC 的时间分辨发射光谱提供了光致发光机理的信息, 并证明了所研究的 C-dots 非均特性。

参考文献

1. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearherat, K. Raker and W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12736-12737 (2004)
2. R. Das, R. Bandyopadhyay, P. Pramanik, *Materials Today Chemistry* 8, 96-109 (2018).
3. Edinburgh Instruments, *Photophysical Characterisation of Perovskite Quantum Dots* (2018)
4. A. Sharma, T. Gadly, A. Gupta, A. Ballal, S. K. Ghosh and M. Kumbhakar, *J. Phys. Chem. Lett* 7, 3695-3752 (2016)
5. S. Han, H. Zhang, J. Zhang, Y. Xie, L. Liu, H. Wang, X. Li, W. Liu and Y. Tang, *RSC Adv.* 4, 5808458089 (2014)
6. C. Naccari, M. Cristani, F. Giofrè, M. Ferrante, L. Siracusa, D. Trombetta, *Food Research International* 44, 716-724 (2011)
7. K. Hola, et al, *Carbon* 70, 279-286 (2014)