

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

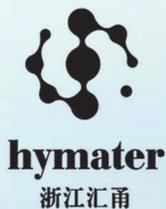
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



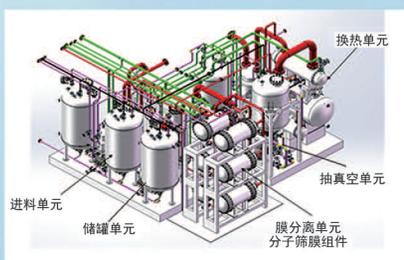
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

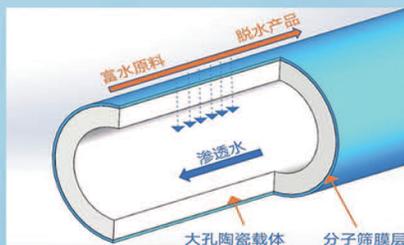


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

酸皮基磷光型碳点的制备及防伪应用

张文博^{1,2}, 李莉², 王佳宁², 李雯²,
鲍艳³, 范倩倩³, 马建中³

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以浸酸山羊皮为碳源、硼酸为硼源, 采用热解法制备了磷光型碳点(P-CDs)。探讨了浸酸山羊皮含量、反应pH、反应温度和反应时间对P-CDs余辉时间的影响。采用有机元素分析仪、SEM、EDS、TEM、FTIR、XRD对样品进行了表征, 并评价了P-CDs的防伪应用。结果表明, 在浸酸山羊皮含量(以3g硼酸为基准, 下同)4.10%、反应pH为7、反应温度为225℃、反应时间为7.5h的条件下, 制备的P-CDs的余辉时间达到12s; 该材料的最佳发射波长为520nm, 对应明亮的青绿色余辉。P-CDs平均粒径为4.42nm, 具有典型的石墨结构, 硼原子成功地掺入到碳点中, 形成了C—B、B—O等共轭链结构, 稳定了三重激发态, 延长了余辉时间。

关键词: 浸酸山羊皮; 碳点; 磷光; 防伪; 功能材料

中图分类号: TQ127.11; TB383.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)04-0796-08

Preparation and anti-counterfeiting application of phosphorescent carbon dots based on pickled skin

ZHANG Wenbo^{1,2}, LI Li², WANG Jianing², LI Wen², BAO Yan³, FAN Qianqian³, MA Jianzhong³

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Phosphorescent carbon dots (P-CDs) were prepared by pyrolysis method using pickled skin as carbon source and boric acid as boron source. The effects of pickled skin content, reaction pH, reaction temperature and reaction time on the afterglow time of P-CDs were investigated. The P-CDs obtained were characterized by organic element analyzer, SEM, EDS, TEM, FTIR and XRD, and evaluated for the anti-counterfeiting application. The results showed that the P-CDs, prepared with pickled skin content (based on 3 g boric acid, the same below) of 4.10%, reaction pH of 7, reaction temperature of 225 °C, and reaction time of 7.5 h, displayed the longest afterglow time of 12 s. The material exhibited an optimum emission wavelength of 520 nm corresponding to a bright green afterglow, and an average particle size of 4.42 nm with a typical graphite structure. Boron atoms were successfully incorporated into the P-CDs to form C—B, B—O conjugate chain structure, which stabilized the triple excited state and prolonged the afterglow time.

Key words: pickled skin; carbon dots; phosphorescence; anti-counterfeiting; functional materials

皮革工业是中国最重要的经济支柱之一^[1], 在制革加工行业中, 浸酸工序是其重要的一个步骤, 在处理过程中常会产生大量的浸酸山羊皮边角料,

经过堆积或焚烧处理后会造环境的污染和资源的浪费。因此, 妥善处理浸酸山羊皮边角料对于经济发展和环境保护具有重要意义。

收稿日期: 2023-05-19; 定用日期: 2023-07-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230400

基金项目: 国家自然科学基金项目(21908141, 52073164, 52103088); 温州市基础性工业科技项目(G20190008)

作者简介: 张文博(1988—), 男, 副教授, E-mail: zhangwenbo@sust.edu.cn。

采用生物质原材料制备碳点(CDs)是研究 CDs 的一个重要方面。CDs 主要由碳核和表面连接的官能团组成,其核心大多由 sp^2 杂化碳或纳米晶型组成,表面主要连接羧基、羟基和氨基等官能团,这些官能团赋予了 CDs 较好的水溶性,同时也使 CDs 更容易表面修饰和功能性化^[2-3]。CDs 几乎不含重金属元素,具有环保性好、耐光漂白,生物兼容性好等优点^[4-6]。同时,CDs 原料丰富易得、制备工艺简单、反应条件温和。以上优点使 CDs 在离子检测、生物成像、光催化和防伪等领域具有广泛的应用。

ZHANG 等^[7]利用浸酸山羊皮为原料制备了多色 CDs 并将其用于防伪领域。而开发磷光型 CDs (P-CDs) 对于提升防伪技术也具有重要的意义。CDs 经过改性可得到优异的磷光性能,长时间的余辉更容易辨别物品的真假信息,能更好地应用于防伪。目前,研究者致力于开发更具独特磷光性能的 CDs,如余辉时间较长的 P-CDs^[8-10]。其中,最重要的是提升单线态到三线态的系间跃迁和抑制三重态激子的非辐射失活。常通过掺杂 N、F、P 等杂原子,固定聚乙烯醇、尿素等基质,控制反应温度等方法对 CDs 进行改性,从而提高 CDs 的磷光性能^[11-14]。例如:WANG 等^[15]利用无机盐熔融法制备了 P-CDs,但其合成过程需要在高温(400 °C)下长时间煅烧,在一定程度上限制了该方法的广泛应用;WANG 等^[16]首先制备出 CDs,再利用 SiO_2 将其包覆实现磷光,过程较为复杂;ZHENG 等^[17]通过柠檬酸构建了水相中高稳定性的磷光型复合材料。但是大多数研究存在余辉时间短、工艺复杂、原料昂贵等缺点,并且目前采用天然生物质材料制备磷光性能优异的 CDs 的研究较少。所以,以生物质材料为原料,采用简便的方法制备 P-CDs 值得进一步研究。浸酸山羊皮作为一种生物质材料,主要由 C、H、O、N 等元素组成,可以为制备 CDs 提供一定的基础,同时实现资源的利用和解决环境污染的问题。

本工作拟以浸酸山羊皮和硼酸为原料,通过热解法将硼酸中的 B 原子引入到 CDs 中,考察浸酸山羊皮含量、反应 pH、反应温度、反应时间对 CDs 余辉的影响,使其在一定条件下形成稳定的 C—B、B—O 等共价键,减少单重态和三重态之间的能量间隙,防止三态激子的淬灭,从而延长磷光时间,在视觉上提升防伪效果。同时实现浸酸山羊皮的资源化利用和防伪技术的提升。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浸酸山羊皮,成都青羊区世纪皮草经营部;NaCl

(分析纯)、浓盐酸(质量分数 36%)、NaOH (1 mol/L)、硼酸(分析纯)、溴化钾(光谱级)、微孔滤膜(0.22 μm),上海麦克林生化科技股份有限公司;超纯水,自制。

LGJ-10C 冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂有限公司;DECO-SG100 高通振动球磨机,上海科恒实业有限公司;VarioELcube 有机元素分析仪,德国 Leitra 公司;Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜,美国 FEI 公司;Nano-ZS90 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国 Malvern 公司;FS5 稳态瞬态荧光光谱仪,英国爱丁堡公司;Cary-5000 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦科技公司;Vertex70 傅里叶变换红外光谱仪、D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;AXIS SupraX 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司。

1.2 浸酸山羊皮的预处理

为了减少杂质成分的干扰和提高浸酸山羊皮的利用率,首先对其进行酸水解,具体步骤如下:(1)称取一块质量为 10.0 g 浸酸山羊皮,加入体积为 150 mL NaCl 溶液(质量分数为 8%),使用搅拌机搅拌水洗,设置转速为 20 r/min,洗涤时间为 12 h,洗涤过程中每隔 1 h 换 1 次水,然后用超纯水洗涤,直至水溶液变澄清,随后在-50 °C 下冷冻干燥 48 h 得到干燥的浸酸山羊皮;(2)将冻干后的浸酸山羊皮剪成 1 cm×1 cm 块状,再用高通振动球磨机(设置破碎时间为 2 min,破碎 3 次)将其打碎成细度为 80 目的浸酸山羊皮粉末;(3)将 5 g 浸酸山羊皮粉末加入到 50 mL 浓度为 4 mol/L 的盐酸中,连续搅拌 5 h,设置温度为 90 °C,直至溶液变为棕黄色,得到质量浓度为 246 g/L 的浸酸山羊皮酸水解溶液,自然冷却至室温后抽滤,过掉滤渣,将滤液置于冰箱冷藏,以备后期使用。

1.3 P-CDs 的条件优化

称取 3 g 硼酸、0.25 mL 浸酸山羊皮酸水解溶液(浸酸山羊皮质量为 0.0615 g)于 40 mL 超纯水中,用 1 mol/L NaOH 溶液调节溶液至 pH 为 7,利用磁力搅拌器搅拌 30 min,超声波清洗机超声 30 min。然后将溶液转移到 100 mL 烧杯中,将烧杯上面覆盖锡箔纸,置于精密烘箱中,在 200 °C 下反应 10 h,反应完成后冷却至室温取出,得到类似玻璃材质的 CDs,然后用研钵将其研磨得到浸酸山羊皮含量(以硼酸质量计,下同)2.05%的 P-CDs,将其命名为 P-C_{2.05}。

1.3.1 浸酸山羊皮含量对 P-CDs 余辉时间的影响

按照上述方法,固定其他条件不变,改变浸酸山羊皮含量(浸酸山羊皮酸水解溶液用量分别为 0、

0.25、0.50、0.75 mL), 考察浸酸山羊皮含量对 P-CDs 余辉时间的影响, 将浸酸山羊皮含量为 0、4.10%、6.15% 的样品分别命名为 P-C₀、P-C_{4.10}、P-C_{6.15}。

1.3.2 pH 对 P-CDs 余辉时间的影响

按照 1.3.1 节实验方法, 固定其他反应条件, 在得到最优浸酸山羊皮含量的条件下考察 pH 对 P-CDs 余辉时间的影响。将 pH=3、7、11 的样品分别命名为 P-pH₃、P-pH₇、P-pH₁₁。

1.3.3 反应温度对 P-CDs 余辉时间的影响

固定 1.3.2 节实验条件, 在最优反应 pH 下, 考察反应温度对 P-CDs 余辉时间的影响, 将温度为 150、175、200、225、275、300 °C 的样品分别命名为 P-°C₁₅₀、P-°C₁₇₅、P-°C₂₀₀、P-°C₂₂₅、P-°C₂₇₅、P-°C₃₀₀。

1.3.4 反应时间对 P-CDs 余辉时间的影响

固定 1.3.3 节实验条件, 在最优反应温度下, 考察反应时间对 P-CDs 余辉时间的影响, 将反应时间为 5、7.5、10 h 的样品分别命名为 P-t₅、P-t_{7.5}、P-t₁₀。

1.4 表征与性能测试

元素质量分数测试: 称取 0.5 g 浸酸山羊皮粉末, 将其搅拌均匀采用有机元素分析仪进行测试。**SEM 测试:** 采用场发射扫描电子显微镜对样品进行测试, 工作电压 5 kV。**TEM 测试:** 采用透射电子显微镜对样品进行测试, 工作电压 200 kV。**粒径测试:** 采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪 (DLS), 测试 3 次取平均值。**荧光光谱测试:** 采用稳态瞬态荧光光谱仪, 设置溶液质量浓度为 10 g/L, 狭缝为 2 nm, 波长范围为 190~800 nm。**UV-Vis 吸收光谱测试:** 采用紫外-可见分光光度计, 设置溶液质量浓度为 10 g/L, 光谱的波长范围为 190~800 nm。**FTIR 测试:** 采用 KBr 压片法在傅里叶变换红外光谱仪上对样品进行测试, 波数范围 4000~500 cm⁻¹。**XRD 测试:** Cu 靶 K_α 射线, λ=0.1542 nm, 衍射角 (2θ) 扫描范围为 5°~70°。**XPS 测试:** 在 X 射线光电子能谱仪上进行测试, 采用 Al K_α 作为射线源, 元素结合能以 C 1s 的 284.6 eV 进行校正。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

原料碳元素质量分数的高低对合成 CDs 具有重要的影响, 因此, 在制备 CDs 之前对浸酸山羊皮进行元素分析。

首先, 对浸酸山羊皮进行了 SEM 和 EDS 测试, 结果见图 1。

由图 1a、b 可以发现, 浸酸山羊皮由纤维组成。经过 EDS 能谱 (图 1c~h) 分析发现, 浸酸山羊皮主要是由 C、N、O、Cl、Na 和 Pt 元素组成。其中, C、N、O 元素是浸酸山羊皮本身含有的元素, Cl

和 Na 是在浸酸山羊皮预处理的过程中引入的, Pt 元素是在测试时为了增强导电性通过喷金引入的。同时也通过有机元素分析仪对浸酸山羊皮进行了元素质量分数的测试, 为了避免测试的偶然性, 将同样的样品测试 3 次, 结果表明, C、N、H、S 的质量分数平均值分别为 42.27%、13.75%、6.60%、0.28%。浸酸山羊皮中 C 质量分数为 42.27%, 而稻壳等其他材料的 C 质量分数为 33.94%^[18], 相比而言, 浸酸山羊皮中较高的 C 质量分数为制备 CDs 提供了基础。

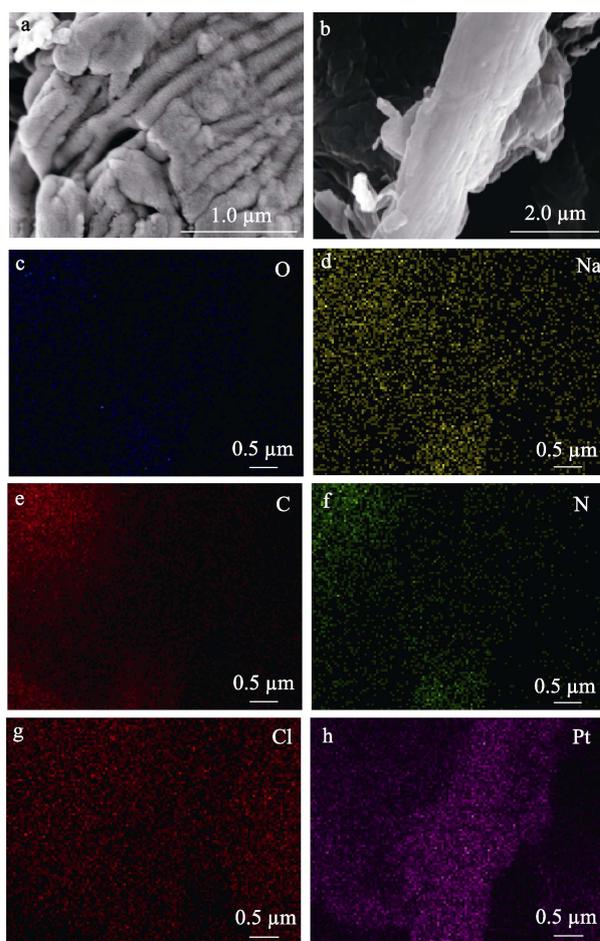


图 1 浸酸山羊皮的 SEM 图 (a、b) 和 EDS 谱图 (c~h)
Fig. 1 SEM images (a, b) and EDS spectra (c~h) of pickled skin

2.2 P-CDs 的工艺优化

在防伪应用中, 延长 CDs 的余辉时间有利于信息的识别和防伪性能的提升。众所周知, 过高的温度、过长的反应时间、过多的 C 质量分数和不当的 pH 均会导致 CDs 过度炭化, 消耗过多的发射基团, 从而破坏 CDs 的光学特性。因此, 制备 P-CDs 时应选择最佳反应条件。所以, 以余晖时间为指标对 CDs 的制备工艺进行了单因素的优化。

按照 1.3.1 节实验方法, 考察不同浸酸山羊皮含量下 P-CDs 的余辉时间, 结果见图 2。

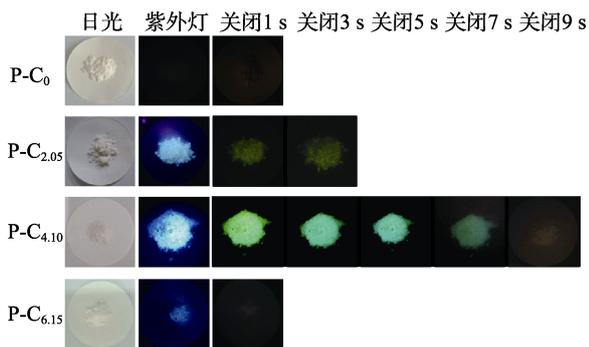


图 2 不同浸酸山羊皮含量下 P-CDs 的余辉时间

Fig. 2 Afterglow time of P-CDs with different content of pickled skins

由图 2 可以观察到, P-C₀ 没有磷光现象产生, P-C_{2.05} 余辉时间长达 3 s, P-C_{4.10} 余辉时间长达 9 s, 而 P-C_{6.15} 磷光现象消失, 所以选取浸酸山羊皮含量为 4.10% 作为最优比。

按照 1.3.2 节实验方法, 考察 pH 对 P-CDs 余辉时间的影响, 结果见图 3。

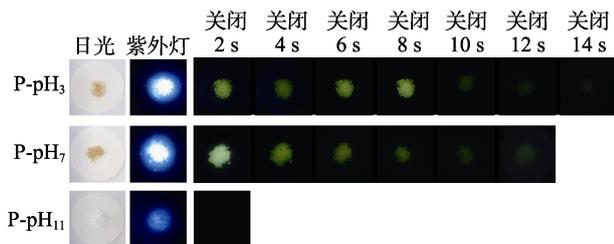


图 3 不同 pH 下 P-CDs 的余辉时间

Fig. 3 Afterglow time of P-CDs under different pH

由图 3 可以观察到, P-pH₃ 余辉时间可达 14 s, P-pH₇ 余辉时间为 12 s, 虽然余辉时间比 P-pH₃ 有所降低, 但在肉眼观察下其磷光强度明显提升。而 P-pH₁₁ 余辉现象消失, 所以选取反应溶液 pH 为 7 作为最佳反应 pH。

按照 1.3.3 节实验方法, 考察反应温度对 P-CDs 余辉时间的影响, 结果见图 4。

由图 4 可以观察到, P-°C₁₅₀ 余辉时间可达 7 s, P-°C₁₇₅ 余辉时间可达 5 s, P-°C₂₀₀ 余辉时间可达 11 s, 继续提升反应温度为 225 °C 时, P-°C₂₂₅ 余辉时间可达 9 s, 虽然余辉时间有所下降, 但是磷光强度明显提升, 有利于防伪效果的提升。当继续提升反应温度至 250、275、300 °C 时, 可能由于 P-°C₂₅₀、P-°C₂₇₅、P-°C₃₀₀ 的炭化程度较重, 导致余辉现象减弱, 综上所述, 选取反应温度为 225 °C 作为最佳反应温度。

按照 1.3.4 节实验方法, 考察反应时间对 P-CDs 余辉时间的影响, 结果见图 5。

由图 5 可以观察到, P-t₅ 的余辉时间可达 12 s, P-t₁₀ 的余辉时间可达 14 s, 但是强度较弱, 不利于防伪, 而 P-t_{7.5} 的余辉时间达到 12 s, 并且磷光强度

较明显。相比已报道的文献余辉时间较长^[19-20]。所以, 选取反应时间为 7.5 h 作为最佳反应时间。

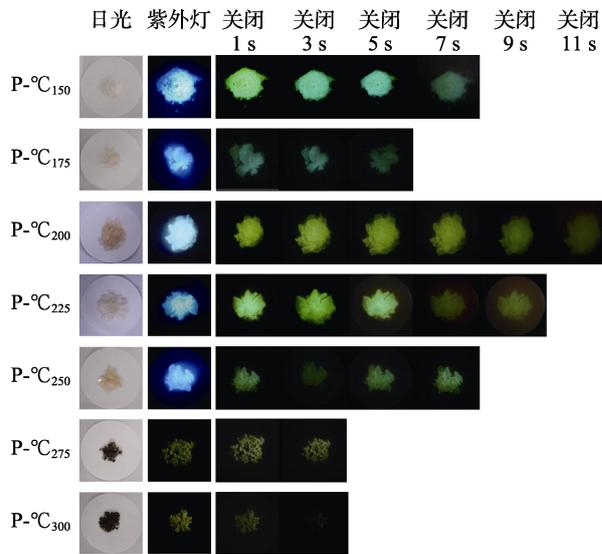


图 4 不同反应温度下 P-CDs 的余辉时间

Fig. 4 Afterglow time of P-CDs with different temperatures

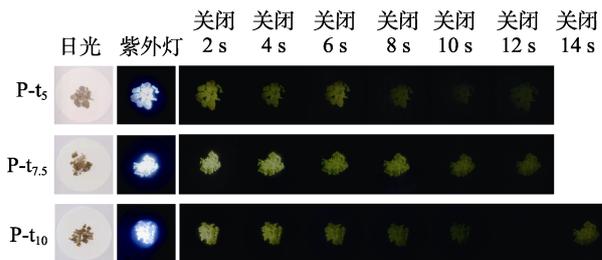


图 5 不同反应时间下 P-CDs 的余辉时间

Fig. 5 Afterglow time of P-CDs with different reaction time

基于以上探究, 后续实验和检测均用最优工艺〔浸酸山羊皮含量为 4.10% (山羊皮 0.12 g)、硼酸 3 g、pH 为 7、反应温度为 225 °C、反应时间为 7.5 h〕制备的 P-CDs。

2.3 P-CDs 的光学性能

采用荧光光谱仪测试了 P-CDs 的发射波长 (λ_{ex}), 结果如图 6 所示。

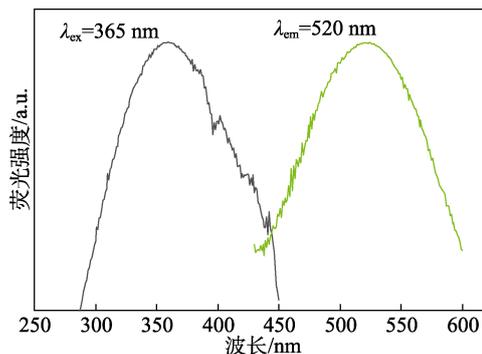


图 6 P-CDs 的荧光激发和发射光谱

Fig. 6 Fluorescence excitation and emission spectra of P-CDs

由图 6 可见, P-CDs 的最佳激发波长为 365 nm, 在此激发波长下对应的最佳发射波长 (λ_{em}) 为 520 nm, 色坐标为 (0.250, 0.400) (如图 7 所示)。荧光光谱和色坐标图均证明, P-CDs 的荧光颜色为青绿色。

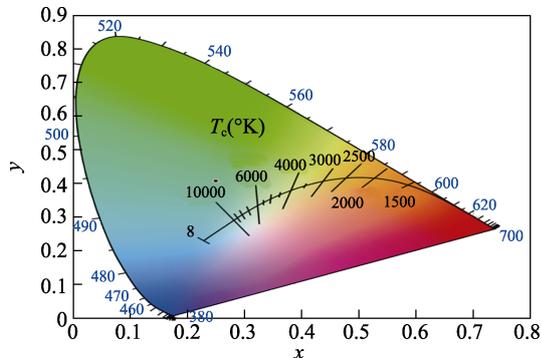


图 7 P-CDs 的色坐标图

Fig. 7 PL color coordinate of P-CD

图 8 为 P-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱。

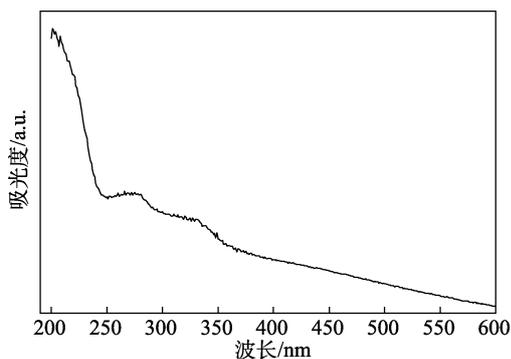


图 8 P-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 8 UV-Vis absorption spectrum of P-CDs

从图 8 可以观察到, P-CDs 在 200 nm 处出现了由 C=C 键 $\pi-\pi^*$ 跃迁导致的吸收峰, 说明 P-CDs 主要由芳香环组成; 在 275 和 330 nm 处也有明显的吸收峰, 这两个峰的出现是由于 C=O 键和 C-N 键的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的, 说明 P-CDs 表面含有丰富的官能团^[21-22]。

2.4 P-CDs 的结构表征

采用 SEM 对 P-CDs 的微观形貌和元素进行了测试, 结果见图 9。

从图 9 可以观察到, P-CDs 主要由 C、B、N 和 O 4 种元素组成, 其中 O 元素和 B 元素较明显, 表明在 P-CDs 中形成了氧化硼基质, 是 P-CDs 产生磷光的主要原因之一。

测得 P-CDs 中 C、O、N 和 B 的元素质量分数分别为 19.77%、69.99%、2.91% 和 7.33%, 说明 P-CDs 主要由 C 元素和 O 元素组成, B 原子成功掺入 P-CDs 结构中, 并且浸酸山羊皮本身含有少量的 N 元素。

通过 DLS、TEM 和 HRTEM 对 P-CDs 的粒径、

形貌和结构进行了测试, 结果见图 10。由图 10 插图可知, P-CDs 的粒径在 10 nm 以内, 主要粒径分布范围为 3.12~7.53 nm, 平均粒径为 4.42 nm。由图 10a、b 可以看出, P-CDs 近似圆形, 粒径大约为 4.0 nm, 与 DLS 表征结果一致。从图 10c、d 可以观察到, P-CDs 具有清晰的晶格结构, 晶格间距为 0.230 nm, 说明 P-CDs 具有类石墨结构^[23-25]。

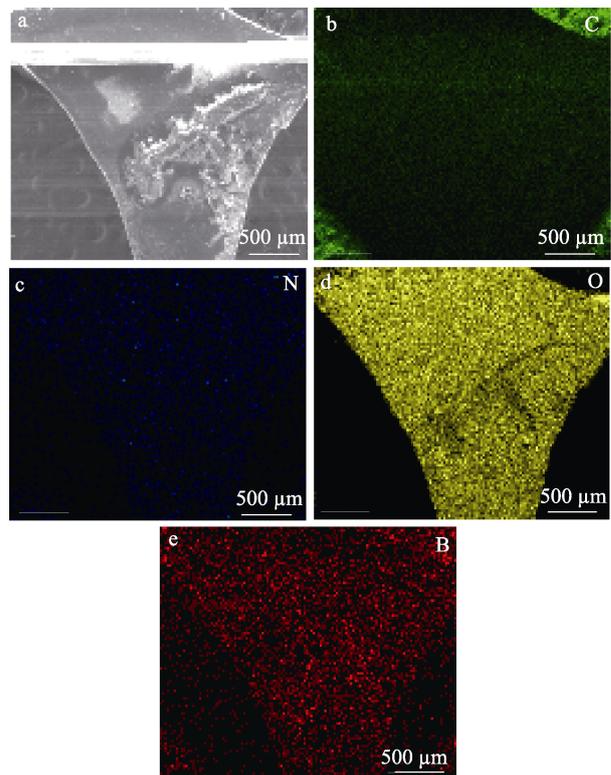


图 9 P-CDs 的 SEM 图 (a) 和 EDS 谱图 (b~e)

Fig. 9 SEM image (a) and EDS spectra of P-CDs (b~e)

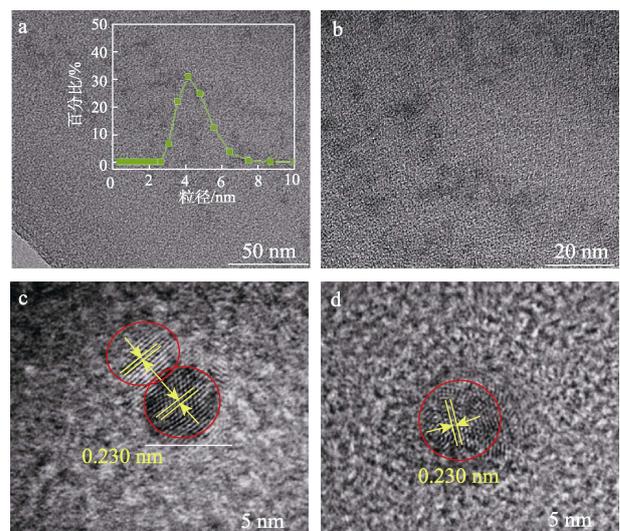


图 10 P-CDs 的 TEM (a~b) 和 HRTEM 图 (c~d) (内嵌图为其粒径分布)

Fig. 10 TEM images (a~b) and HRTEM images (c~d) of P-CDs (The inset is particle size distribution)

采用 FTIR 对 P-CDs 的化学结构进行了测试, 结果如图 11 所示。

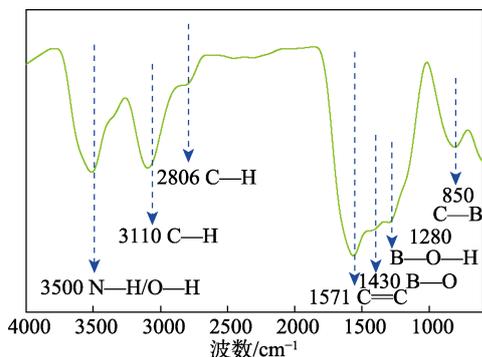


图 11 P-CDs 的 FTIR 谱图
Fig. 11 FTIR spectrum of P-CDs

由图 11 可见, P-CDs 在 3500 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 是由 N—H/O—H 的伸缩振动引起的; 同时也在 2806 和 3110 cm^{-1} 处出现了 C—H 的弯曲振动和伸缩振动吸收峰; 除此之外, 在 1571 cm^{-1} 处也有吸收峰, 为 P-CDs 芳香环中 C=C 键的特征峰^[26-28]。以上结果表明, CDs 主要由 sp^2 杂化碳芳香环组成, 并且表面含有大量的氨基等官能团, 与上述 UV-Vis 谱图表征结果一致。重要的是, 在 1430 、 1280 和 850 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 分别归属于 B—O 键、B—O—H 键和 C—B 键, 表明硼酸成功掺入 CDs^[29-32]。

图 12 为 P-CDs 的 XRD 谱图。由图 12 可以观察到多个衍射峰, 其中, $2\theta=23.0^\circ$ 代表 P-CDs 的石墨碳的 (002) 晶面, 说明其具有石墨烯结构, 通过计算得到其晶面间距为 0.38 nm 。除此之外, 分别在 $2\theta=14.6^\circ$ 、 26.0° 、 28.5° 、 30.0° 和 39.8° 也有明显的衍射峰, 对应氧化硼 (B_2O_3) 的晶面^[33-35]。

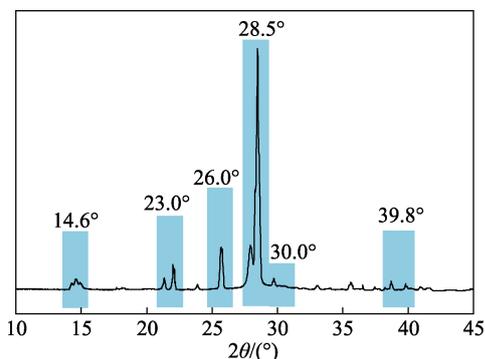
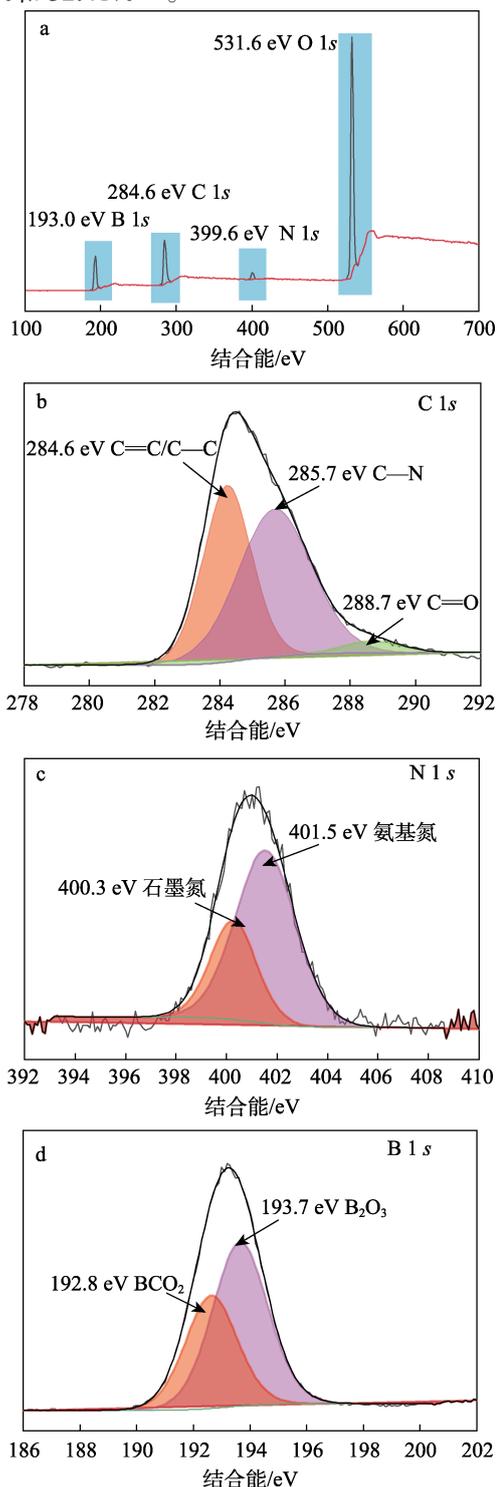


图 12 P-CDs 的 XRD 谱图
Fig. 12 XRD pattern of P-CDs

进一步采用 XPS 对 P-CDs 的元素组成以及质量分数进行了测试, 结果如图 13 所示, 具体数据见表 1。

由图 13a 可知, 在结合能 284.6 、 399.6 、 531.6 和 193.0 eV 处有明显的峰, 分别归属于 C 1s、N 1s、O 1s 和 B 1s, 表明 P-CDs 主要由 C、N、O、B 4 种

元素组成, 与 FTIR、SEM 等表征结果一致。由图 13b 可知, 位于结合能 284.6 、 285.7 、 288.7 eV 处的峰分别对应 C—C/C=C 键、C—N 键和 C=O 键。由图 13c 可见, 位于结合能 400.3 和 401.5 eV 处的峰分别对应石墨氮和氨基氮。图 13d 对 P-CDs 的 B 1s 进行分峰拟合得到了在结合能 192.8 eV 处的 BCO_2 键和在结合能 193.7 eV 处的 B_2O_3 键。由图 13e 可发现, 位于结合能 531.3 eV 处的 C=O 键和 532.1 eV 处的 C—O 键。从表 1 可知, P-CDs 主要由 C、N、O、B 元素组成, 其质量分数分别为 24.41% 、 41.29% 、 1.89% 和 32.41% ^[36]。



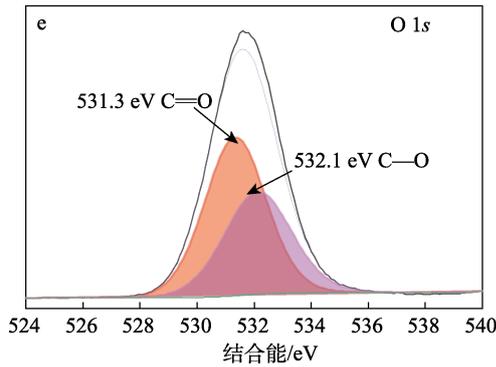


图 13 P-CDs 的 XPS 全谱 (a) 及高分辨 C 1s (b)、N 1s (c)、B 1s (d) 及 O 1s (e) XPS 谱图

Fig. 13 XPS full spectrum (a) and high-resolution C 1s (b), N 1s (c), B 1s (d) and O 1s (e) XPS spectra of P-CDs

表 1 P-CDs 的元素分布

Table 1 Elemental distribution of P-CDs

| 元素 | 结合能/eV | 质量分数/% |
|----|--------|--------|
| C | 284.6 | 24.41 |
| O | 531.6 | 41.29 |
| N | 399.6 | 1.89 |
| B | 193.0 | 32.41 |

对 P-CDs 的磷光性能机制进行了分析。首先, P-CDs 的磷光主要来源于 CDs 结构中的 C=O 键和 C—N 键, C=O 键和 C—N 键的 $n-\pi^*$ 跃迁能够改善自旋轨道耦合, 有效填充三态激子, 提升隙间窜越的效率, 同时 C=O、C—N 等基团也可以和 sp^2 碳核形成较大的共轭结构链增加发光的来源^[37-39]。其次, 硼酸对磷光的产生也至关重要: 一方面在高温下 B 原子被引入到 CDs 结构中形成了稳定的 C—B 共价键, 纳米受限空间减少了单重态和三重态之间的能量间隙, 也防止了三态激子的淬灭, 有利于抑制三重态激子的非辐射跃迁; 另一方面 B 原子具有空的 p 轨道, 可以和 O 原子上的 n 电子相互作用形成高刚性的 B_2O_3 多晶结构, 有效地固定发光基团 (C=O), 限制发光基团的旋转和振动, 并且可以隔离 CDs 周围的淬灭剂, 抑制三重态激子的非辐射转变, 从而促进磷光的发射; 此外, 吸电子 B 原子可以吸引 π 电子形成 $n-\pi^*$ 共轭系统, 降低系统的最小未占据分子轨道能级, 从而提升磷光性能。P-CDs 的磷光性能较稳定, 随着研磨时间的增加, 余辉时间和发射强度仅略有下降^[40-44]。

2.5 P-CDs 的防伪应用

基于以上分析, 制备的 P-CDs 具有较好的磷光性能, 因此对其进行防伪应用实验。首先, 将呈玻璃态质的 P-CDs 用研钵磨成粉末; 其次, 将需要应用防伪的图案、编码和校徽在打印机上打印出来; 然后, 将 P-CDs 粉末置于要防伪的图案位置, 其余

的图案不放置任何物品或者放置其他带有荧光的化学试剂, 以此来实现同一个防伪图案上的不同效果。

将 P-CDs 放在雪糕和梨的模具中, 制得的样品的照片如图 14 所示。

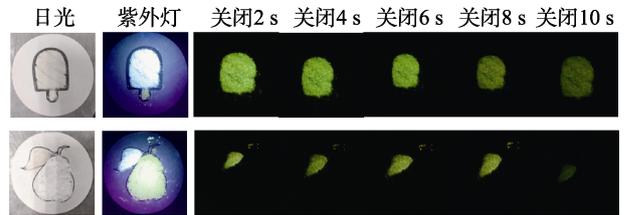


图 14 P-CDs 的防伪应用

Fig. 14 Anti-counterfeiting application of P-CDs

由图 14 可见, 365 nm 紫外灯停止照射以后仍有 10 s 的余辉。

图 15 为 P-CDs 的防伪编码应用图。

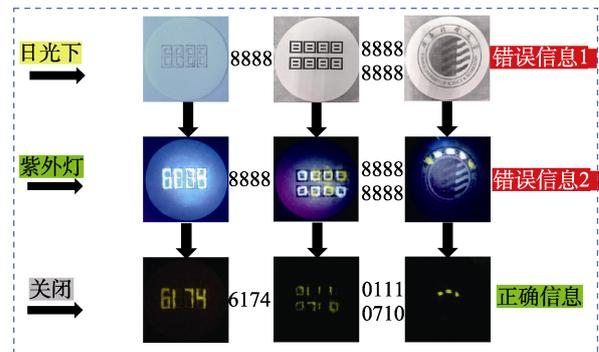


图 15 P-CDs 的防伪应用

Fig. 15 Anti-counterfeiting application of P-CDs

由图 15 可以观察到, 第 1 列中, 在日光下呈现 4 个“8”的错误信息, 在 365 nm 紫外灯照射下仍然呈现 4 个“8”的错误信息, 但是当停止紫外灯照射以后呈现“6174”的余辉, 正确信息被解密。第 2 列中, 在日光下呈现 8 个“8”的错误信息, 在 365 nm 紫外灯照射下仍然呈现 8 个“8”的错误信息, 但是当停止紫外灯照射以后呈现“01110710”的真实信息。第 3 列中, 在日光下看到陕西科技大学的标徽信息, 在 365 nm 紫外灯照射的情况下呈现 5 个荧光图案, 但是当停止紫外灯照射以后呈现出 3 个类似圆形的磷光图案。以上应用证明制备的 P-CDs 可以有效地提升防伪效果。

3 结论

以浸酸山羊皮为原料, 将硼酸中的 B 原子引入到 CDs 中, 通过简单的一步热解法制备了 P-CDs, 并通过优化工艺得到了 P-CDs 的最佳条件为: 硼酸与浸酸山羊皮的质量比为 3 : 0.12、反应 pH 为 7、

反应温度为 225 °C、反应时间为 7.5 h。在此条件下, 制备的 P-CDs 的余辉时间达到 12 s; P-CDs 具有石墨碳的内核结构, 表面连接 C=O、—OH、C—N、C—B 和 B—O 等丰富的化学基团。C=O 键和 C—N 键是 P-CDs 产生磷光现象的主要原因之一; C—B 共价键和纳米空间的形成也防止了三态激子的淬灭, 有利于抑制三重态激子的非辐射跃迁; B 原子和 O 原子相互作用形成高刚性的 B₂O₃ 多晶结构可以有效地固定发光基团, 隔离 CDs 周围的淬灭剂, 从而促进磷光的发射。此材料在防伪及信息加密领域具有潜在的应用价值

参考文献:

- [1] DIXIT S, YADAV A, DWIVEDI P D, *et al.* Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 39-49.
- [2] ZHAO L, LIU J, BAI Y F, *et al.* Yellow-emission and pH-responsive carbon dots employed for "turn-off" and "turn-off-on" assaying adenosine triphosphate and kanamycin[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127640.
- [3] JIANG K, ZHANG L, LU J F, *et al.* Triple-mode emission of carbon dots: Applications for advanced anti-counterfeiting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(25): 7231-7235.
- [4] GUO J Z, LI H, LING L T, *et al.* Green synthesis of carbon dots toward anti-counterfeiting[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(3): 1566-1572.
- [5] LI Q J, MENG S, LI Y C, *et al.* Surface ionization-induced tunable dynamic phosphorescence colors from carbon dots on paper for dynamic multimode encryption[J]. *Carbon*, 2022, 195: 191-198.
- [6] DENG Y C, LI P, JIANG H Y, *et al.* Tunable afterglow luminescence and triple-mode emissions of thermally activated carbon dots confined within nanoclays[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(43): 13640-13646.
- [7] 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 Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(13): 5082-5092.
- [8] HU Y Q (胡娅琪), QI H T (漆贺同). Research progress of carbon dots materials with room temperature phosphorescence[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2022, 51(9): 2150-2156.
- [9] ZHOU T Y (周天越), WANG Q (王权), LI H (李皓), *et al.* Research progress of long afterglow carbon dots materials[J]. *Journal of Molecular Science (分子科学学报)*, 2021, 37(6): 501-512.
- [10] XU J H (徐佳辉), DONG C (董晨), DING H Z (丁海贞), *et al.* Synthesis, luminescence mechanism and applications of carbon dots with afterglow[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2020, 41(12): 1567-1578.
- [11] LIU W (刘武), XIE R J (解荣军). A carbon quantum dots matrix composite with room temperature phosphorescence[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2018, 49(8): 8001-8008.
- [12] SUN H Z (孙海珠), YANG G D (杨国夺), YANG B (杨柏), *et al.* Synthesis, structure control and applications of carbon dots[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2021, 42(2): 349-365.
- [13] LI J (李季), WANG Y Y (王玉玉), ZHANG Y (张苑), *et al.* Preparation and anti-counterfeiting application of carbon dots with long lifetime room temperature phosphorescence[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学)*, 2021, 39(6): 103-109.
- [14] ZHANG P (张盼), ZHAO S S (赵顺省), WANG Y K (王雅坤), *et al.* Progress in the synthesis and application of fluorescent carbon dots[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(2): 2019-2026.
- [15] WANG C, CHEN Y Y, HU T T, *et al.* Color tunable room temperature phosphorescent carbon dot based nanocomposites obtainable from multiple carbon sources via a molten salt method[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(24): 11967-11974.
- [16] WANG F Y, PENG Q Q, HU J, *et al.* Construction of a ratiometric phosphorescent assay with long-lived carbon quantum dots and inorganic nanoparticles for its application in environmental and biological systems[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(31): 12410-12416.
- [17] ZHENG Y, ZHOU Q, YANG Y, *et al.* Full-color long-lived room temperature phosphorescence in aqueous environment[J]. *Small*, 2022, 18(19): 2201223.
- [18] WANG X S, LU Z L, JIA L, *et al.* Physical properties and pyrolysis characteristics of rice husks in different atmosphere[J]. *Results in Physics*, 2016, 6: 866-868.
- [19] CHEN T (陈涛). Study on preparation and applications of pure organic phosphorescence source and long afterglow carbon dots[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University (安徽建筑大学), 2021.
- [20] XIE Y X (谢逸轩). Research on assembly, performance and application of composites based on carbon dots[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [21] LIU F, LI Z Y, LI Y, *et al.* Room-temperature phosphorescent fluorine-nitrogen co-doped carbon dots: Information encryption and anti-counterfeiting[J]. *Carbon*, 2021, 181: 9-15.
- [22] YAN F Y (颜范勇), ZOU Y (邹宇), WANG M (王猛), *et al.* Synthesis and application of the fluorescent carbon dots[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2014, 26(1): 61-74.
- [23] WANG H Y, ZHOU L, YU H M, *et al.* Exploration of room-temperature phosphorescence and new mechanism on carbon dots in a polyacrylamide platform and their applications for anti-counterfeiting and information encryption[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(15): 2200678.
- [24] CHENG K, QI R, LAN S, *et al.* Tunable excitation-dependent-fluorescence of carbon dots: Fingerprint curves for super anti-counterfeiting[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 174: 108106.
- [25] WU Y F S, FANG X Y, SHI J Q, *et al.* Blue-to-green manipulation of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence for high-level anti-counterfeiting[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(12): 3907-3910.
- [26] ZHANG W B, MA J Z, GAO D G, *et al.* Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 94: 9-17.
- [27] LIN C J, ZHUANG Y X, LI W H, *et al.* Blue, green, and red full-color ultralong afterglow in nitrogen-doped carbon dots[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(14): 6584-6590.
- [28] KALYTCHEK S, WANG Y, POLÁKOVÁ K, *et al.* Carbon dot fluorescence-lifetime-encoded anti-counterfeiting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29902-29908.
- [29] FENG Q, XIE Z G, ZHENG M. Colour-tunable ultralong-lifetime room temperature phosphorescence with external heavy-atom effect in boron-doped carbon dots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127647.
- [30] LI T F, WU C G, YANG M S, *et al.* Long-lived color-tunable room-temperature phosphorescence of boron-doped carbon dots[J]. *Langmuir*, 2022, 38(7): 2287-2293.
- [31] DING Y F, WANG X L, TANG M, *et al.* Tailored fabrication of carbon dot composites with full-color ultralong room-temperature phosphorescence for multidimensional encryption[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(3): 2103833.
- [32] WU Q, WANG L, YAN Y, *et al.* Chitosan-derived carbon dots with room-temperature phosphorescence and energy storage enhancement properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(9): 3027-3036.
- [33] MHETAER T (木合塔尔·吐尔洪), XU Y (徐阳), YIN X B (尹学博). Research progress in carbon dots[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2017, 45(1): 139-150.