

碳点与铋基氟化物纳米材料室温复合研究

朱婕,禹庭,盛昊阳,陈叶青,饶朋朋,倪宗铭,吴晓仪,全志鹏

(五邑大学应用物理与材料学院,广东 江门 529020)

摘要:为了解决碳点(CDs)在固态或聚集状态下荧光猝灭问题,提出了一种基于无机物复合的碳点固态荧光策略。以柠檬酸和乙醇胺为原料合成的青光碳点溶液(C-CDs)及水稳定性良好的氟铋钾($K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$)为基质,在室温下通过共沉淀法复合制备C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料。通过XRD、TEM、FT-IR和XPS等表征手段,证明了C-CDs附着在 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米粒子上。此外,还研究了C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料热稳定性能。结果表明,C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料不仅能够在波长450 nm激发下发射出555 nm黄色荧光,而且在125 °C下还能保持初始强度的55%,说明共价键复合的C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料具有较好的热稳定性。该研究不仅为CDs基荧光粉的制备提供了一种新方法,也展现了CDs在照明领域中的应用前景。

关键词:碳点;氟铋钾;室温合成;固态发光

中图分类号:O614.5

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)04-0563-08

引文格式:朱婕,禹庭,盛昊阳,等. 碳点与铋基氟化物纳米材料室温复合研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(4):563-570.
ZHU Jie, YU Ting, SHENG Haoyang, et al. Study on the Composite of Carbon Dots and Bismuth Based Fluoride Nanomaterials at Room Temperature[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 563-570.

碳点(Carbon dots, CDs)作为一种最有前途的碳基纳米材料,其具有优异的发光性能^[1]、可调谐发射^[2]、低毒性^[3-4]、易制备^[5-7]等特点,近年来在生物成像、光催化、传感器和光电器件等领域引起了广泛的关注。与传统的光致发光材料相比,该材料的制备更加环保。然而,大多数情况下CDs只有在溶液状态下才表现出明显的荧光性质,在聚集态或固态中荧光会发生猝灭,荧光猝灭归因于聚集状态下粒子间相互作用引起的非辐射跃迁。此外,由于CDs表面含有丰富的亲水性官能团,导致固体CDs通常难以获得,导致其在固态发光领域中的应用受到限制。克服荧光猝灭的通常方法是在固体基质(如聚合物、无机盐、二氧化硅、层状材料和介孔材料^[8-14])中掺杂CDs。Qu等^[15]以聚乙烯醇(PVA)为基体的固态发射CDs的量子效率(PLQY)为84%,而负载浓度仅为0.6%,表明较高的负载浓度会导致PLQY的大幅下降,这主要是由于制备过程中固体局部聚集所

致。此外,这些常见的方法伴随着多步骤的过程,不仅耗时而且伴随有不稳定的现象。此外,Qu团队^[16]还在泡沫结构中制备了尺寸均匀的CDs,其均匀结构带来了均匀的能带隙,显著抑制了聚集体中CDs之间的能量传递,从而克服了聚集体引起的猝灭,性能得到了很大的提高,但这种合成方法需要抽真空且反应时间相对较长和反应温度较高,这将不必要地增加合成成本。目前,大多数研究是先制备出长波长发射的CDs溶液,然后再选择合适的基质,从而实现固态发光,这样的研究方法比较依赖于CDs本身的发光,严重影响CDs在发光领域的应用发展。所以,迫切需要研发一种新途径来减弱对CDs发光依赖的同时而实现长波长固态发光。通过研究^[17-18]发现, $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 是一种合适的基质材料,它不仅成本低,而且在高温下热力学性质稳定。到目前为止, $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米颗粒作为铋基宿主体实现 Ln^{3+} 掺杂的报道很少,大部分研究集中在上转换性

收稿日期:2022-02-17

作者简介:朱婕(1995-),女,陕西西安人,硕士研究生,主要研究方向为纳米复合材料,E-mail:zj006288@163.com。

能方面,而对其光致发光特性及其在白光发光二极管应用中的可行性研究不多。基于此,提出了一种通过室温共沉淀法制备 CDs 基荧光粉的方法。选择柠檬酸(CA)为碳源、乙醇胺(EA)为氮源,采用水热法合成青光碳点溶液(C-CDs),然后其与 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 基质合成 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料,该方法简单高效、无需高温高压环境,可在室温下快速合成。

1 实验部分

1.1 实验原料

柠檬酸(CA, 99.5%)购买于阿拉丁公司(中国上海),乙醇胺(EA, 99%)购买于麦克林公司(中国上海)。分析级的五水硝酸铋 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99%)和氟化钾(KF)试剂购自阿拉丁公司(中国上海),乙二醇(EG)是从北京化学试剂公司获得,氟化铵(NH_4F , 98%)产自国药化学试剂有限公司。所有

的化学品都是直接使用的,没有进一步的纯化。

1.2 青色碳点(C-CDs)的制备

将 0.630 4 g 的柠檬酸溶于 30 mL 的去离子水中,然后加入 3.621 mL 的乙醇胺,密封,在 50 mL 的特氟龙内衬不锈钢高压釜中经 8 h 加热至 160 °C,待反应结束后冷却至室温。将所得产物转移到离心管中,以 10 000 $r \cdot \min^{-1}$ 的转速离心 10 min,除去未反应的颗粒。最后通过重新溶解在水中得到 C-CDs 溶液,以供进一步测量或使用。

1.3 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 复合材料的制备

首先将 1 mmol 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、1 mmol 的 KF 与 10 mL 的 EG 混合,待完全溶解后加入 1 mL 浓度为 0.09 $g \cdot L^{-1}$ 的青色碳点溶液(C-CDs)。然后将 6 mmol 的 NH_4F 溶解于 20 mL 的 EG 中。最后将两种溶液在室温下剧烈搅拌,再以 1000 $r \cdot \min^{-1}$ 速率离心,用无水乙醇超声洗涤 2 次,在 80 °C/12 h 干燥,最终得到 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料。图 1 为 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 合成示意图。

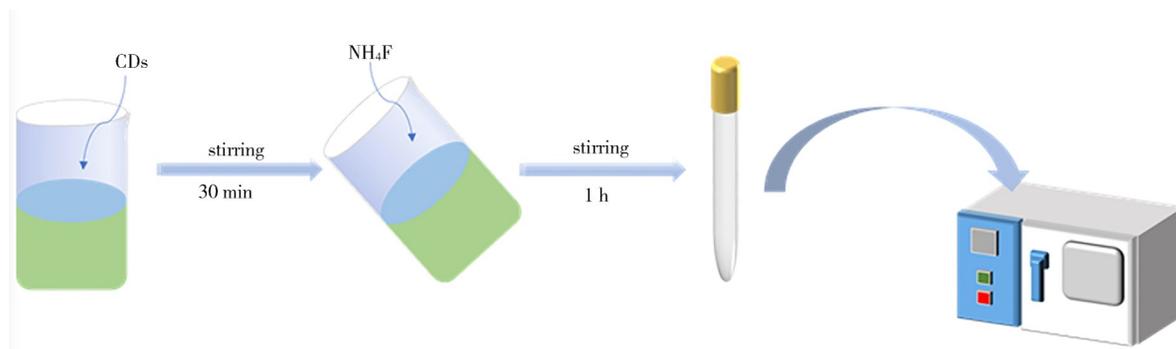


图 1 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料的合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of the synthesis of C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ composites

1.4 表征手段

所有样品的 XRD 测量在粉末衍射仪(X'Pert PRO, Cu $K\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)上进行,用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F)对样品的形貌进行表征。使用 JEOL JEM 2100 记录透射电镜(TEM)和高分辨率透射电镜(HRTEM)对样品的漫反射(DR)进行测量,用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 950, Perkin Elmer)测量样品的吸收光谱,以 $BaSO_4$ 为标准参比。利用 Aicolex Nexus 470 型红外光谱仪,通过混合样品与片剂 KBr 获得红外光谱。以 450 W 氙灯为光源,在爱丁堡仪器公司生产的 FLS980 荧光光谱仪上对样品进行稳态和动态光谱分析。对于温度相关的样品的发射测量,在 Linkam

THMS600 冷热台上进行温度控制加热。X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo Scientific K-Alpha 上进行分析。

2 结果与分析

2.1 C-CDs 及 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料的光学性能

图 2 为 C-CDs 和 C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的光学性能图。从 C-CDs 的紫外-可见吸收光谱图可见,分别位于 265 和 355 nm 处有两个明显的吸收波段,前者的吸收带是由 C=C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,后者的吸收带是由 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的^[19-20]。从

C-CDs激发-发射光谱可见,随着激发波长从400 nm增加到460 nm时,C-CDs的发射峰从477 nm(蓝色发射)红移到525 nm(绿色发射),并且发射强度逐渐减弱,在 $\lambda_{ex}=420$ nm时达到最大值。值得注意的是,C-CDs随着激发波长从400—460 nm的变化,其发射强度和发射峰位都发生了变化,这与颗粒大小的变化及表面发射陷阱位置的分布有关。从C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 漫反射光谱图可见,在深紫外区(200—320 nm)、近紫外区(320—420 nm)和蓝绿色区(450—580 nm)有三条宽吸收带,与C-CDs不同的是,C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料在420—580 nm范围内出现了明显的宽吸收带。从

C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的荧光光谱图可见:C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 在450 nm蓝光激发下,在555 nm处呈现出宽带黄色发射峰;此外,在激光波长为400—450 nm之间时,随着激发波长的增加,其发射强度逐渐增大且发射波长的峰位基本保持不变;在激发波长为450 nm时,发射强度最大;当激发波长为450—490 nm之间时,发射强度逐渐降低且发射波长的峰位发生轻微红移,这是具有激发依赖性CDs普遍存在的现象。与C-CDs相比,C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料的发射峰发生了红移,这是因为CDs与 Bi^{3+} 离子之间形成共价键导致的。

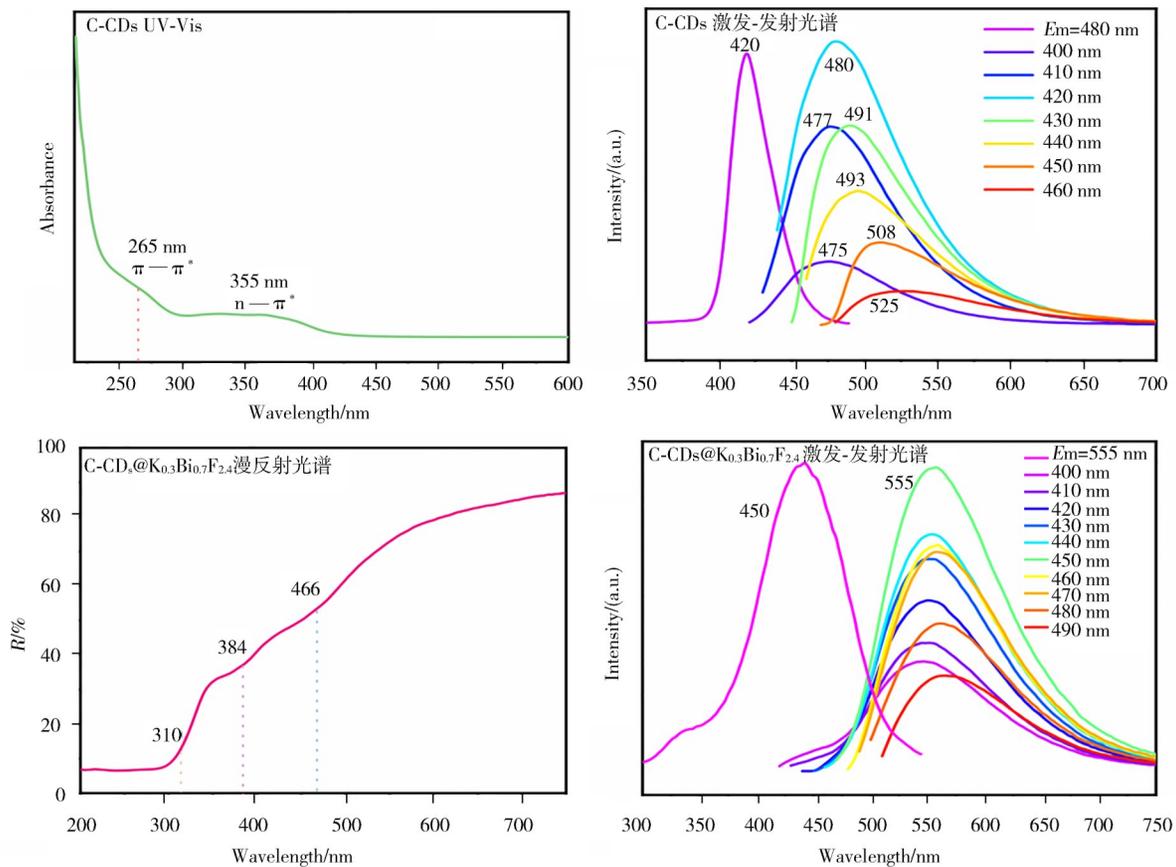


图2 C-CDs和C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的光学性能图

Figure 2 Optical properties of C-CDs and C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$

2.2 C-CDs和C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料晶体结构和形貌表征

图3为 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 和C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料的XRD图谱^[22]。从图3可见, $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 和C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的XRD图谱基本保持一致,都可以很好地与六方相 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的标准卡

JCPDS#84-0534相对应, $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 和C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 均在26.2、30.3、43.4、51.4、53.9、63.1和69.5°处存在衍射峰,分别对应 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331)晶面。与 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 相比,C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料的XRD谱图没有

明显的变化,说明CDs的引入对C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的晶体结构没有影响。此外,从C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}纳米复合材料中没有观察到C-CDs的特征衍射峰,可能是因C-CDs的含量较少而导致峰较弱,并且与K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}基质衍射峰重叠在一起^[22]。

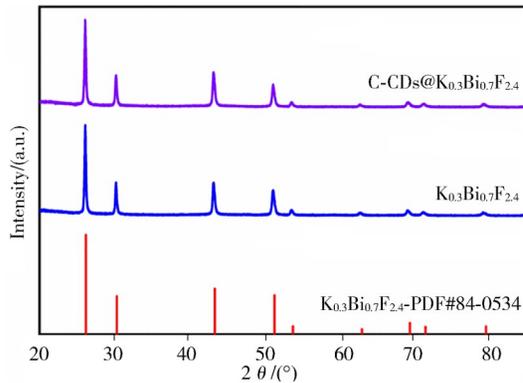


图3 K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}和C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的XRD图

Figure 3 XRD patterns of K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} and C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}

为了进一步研究C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}纳米复合材料的微观形貌,首先对合成的C-CDs进行了形貌结构表征,图4为C-CDs纳米颗粒的TEM图和HRTEM图。从图4可见:C-CDs呈球形颗粒且分散均匀,没有发生团聚现象;C-CDs的晶格间距为0.21 nm,对应于石墨烯的(100)晶面,表明成功

成了结晶性良好的C-CDs。

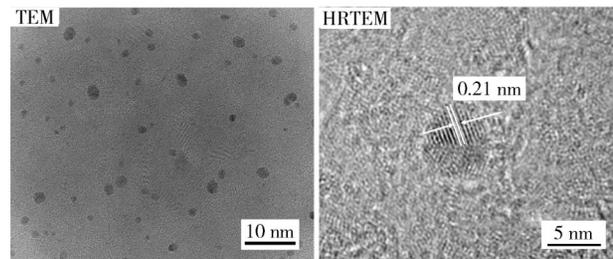


图4 C-CDs的TEM和HRTEM图

Figure 4 TEM and HRTEM of C-CDs

其次,对K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}和C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}纳米复合材料的形貌进行了表征,图5为K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}和C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的SEM和HRTEM图。从SEM图可见:K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}具有良好的分散性且形貌呈类球形颗粒,粒径大小均匀;而C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}纳米复合材料的形貌呈类球形并且团聚堆积在一起,粒径大小不均匀,表明C-CDs可能附着在K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}上,导致粒径发生变化。从HRTEM图可见:K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的(111)晶面晶格间距为0.33 nm,与立方相K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}很好地吻合;而C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的(111)晶面的晶格间距为0.33 nm,(100)晶面的晶格间距为0.21 nm。SEM和TEM分析证实了C-CDs在K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}表面的成功引入。

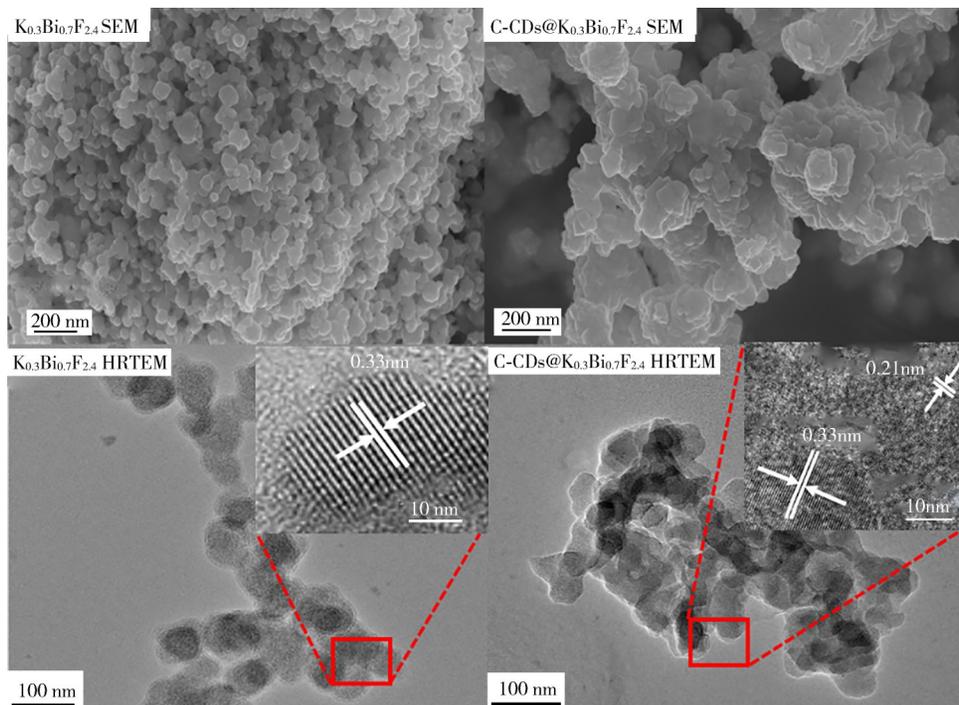


图5 K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}及C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}的SEM图和HRTEM图

Figure 5 SEM image and HRTEM image of K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} and C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}

图 6 为 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 纳米复合材料 EDS 的元素分布图。从图 6 可以看出, K、Bi 和 F 元素均匀地分布在整个纳米颗粒上, 而 C 和 O 元素分布不

均匀, 说明纳米复合材料中存在 CDs, 这一结果与上述 SEM 和 TEM 结果一致。

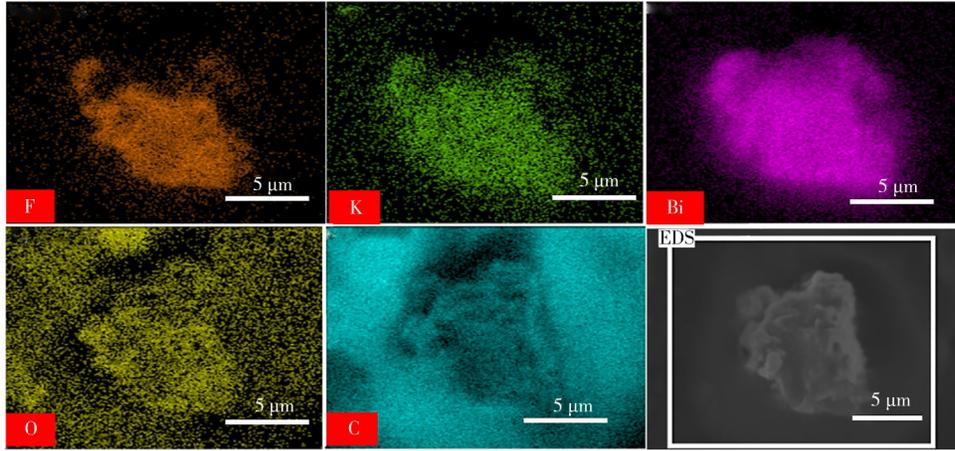


图 6 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 元素分布图

Figure 6 EDS element distribution of C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}

2.3 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 纳米复合材料结构分析

为了探究 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 纳米复合材料的元素组成和化学结构, 对其进行了 FT-IR 和 XPS 的特征。

图 7 为 C-CDs、K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 和 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 纳米复合材料的 FT-IR 和 XPS 光谱图。从图 7 中的 FT-IR 光谱图可见: K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 和 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 纳米复合材料分别在 3150—3550 cm⁻¹ 及 2940、

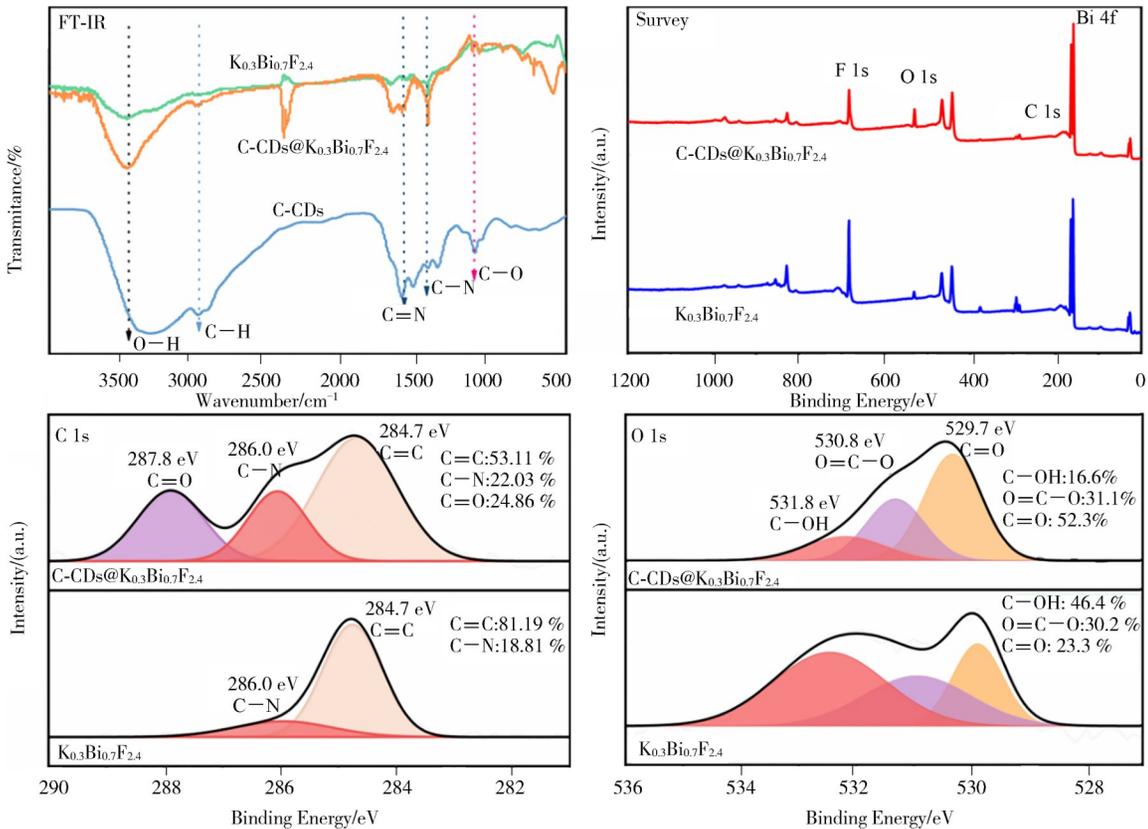


图 7 C-CDs、K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 和 C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} 的 FT-IR、XPS 光谱图

Figure 7 The FT-IR spectra and XPS survey spectra of C-CDs, K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4} and C-CDs@K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}

1387 和 1063 cm^{-1} 峰位存在特征峰,他们分别对应 O—H/N—H 的伸缩振动、C—H 不对称伸缩振动、C—N 伸缩振动及 C—O 伸缩振动;此外,与 $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 相比,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料特征峰强度明显增强,这一结果再次证实了 C-CDs 与 $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 复合在一起。从图 7 中 $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 和 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的全光谱图可见,谱图中有明显的 Bi 4f、F 1s、C 1s、O 1s 的衍射峰,说明二者的主要是由 Bi、F、C 和 O 元素构成。从图 7 中 C 1s 的高分辨率 XPS 光谱可见,在 284.7、286.0 和 287.8 eV 处有 3 个主峰,分别属于 C=C、C—N 和 C=O 基团;与 $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 相比,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料中 C—N 峰面积增加,并出现了新的 C=O 基团,表明 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料中存在 C-CDs。从图 7 中 O 1s 高分辨率 XPS 光谱可见,在 529.7、530.8 和 531.8 eV 处有 3 个主峰,分别属于 C=O、O=C—O 和 C—OH 基团;在 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料中,由于 C-CDs 表面存在羧基官能团,这促进了 C=O 基团比例的增加,表明 C-CDs 在 $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 表面成功修饰。

2.4 发光机理分析

从紫外吸收光谱可知 C-CDs 在 300—400 nm 的宽吸收带归属于 C=O 键,并且吸收带位置与 C-CDs 溶液位于 420 nm 的宽激发峰(350—450 nm)部分重合。综合上述结果与分析,C-CDs 的发

光主要来自于表面态发光^[23]。此外, $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 颜色为白色且无荧光,而所制备的 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 的颜色为米黄色且发射出 555 nm 的黄色荧光。这是因为 C-CDs 表面富含羧基官能团导致 C-CDs 表面带有负电荷^[24-25],可以通过静电相互作用吸引基质中 Bi^{3+} 离子。因此,C-CDs 的表面必然发生变化,从而影响 C-CDs 表面电子结构而导致能隙减小,吸收带红移。

2.5 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的热稳定性研究

荧光粉在高温下的发光稳定性,通常被认为是评价其应用潜力的重要标准。基于上述分析,进一步测量了在 $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm 激发下 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的热稳定性,结果如图 8 所示。从图 8 中的随温度变化的发射光谱可见,当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 125 $^{\circ}\text{C}$ 时,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的发射峰曲线形状和峰位基本保持不变,表明随着温度的升高 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的发射中心没有受到破坏,由于无辐射跃迁增加,导致发射强度降低。从图 8 中不同温度下归一化荧光强度图可见,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的荧光强度在 125 $^{\circ}\text{C}$ 下还能保持初始强度的 55%。相比于 C-CDs 溶液在高温下荧光猝灭而言,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料具有较好的热稳定性。

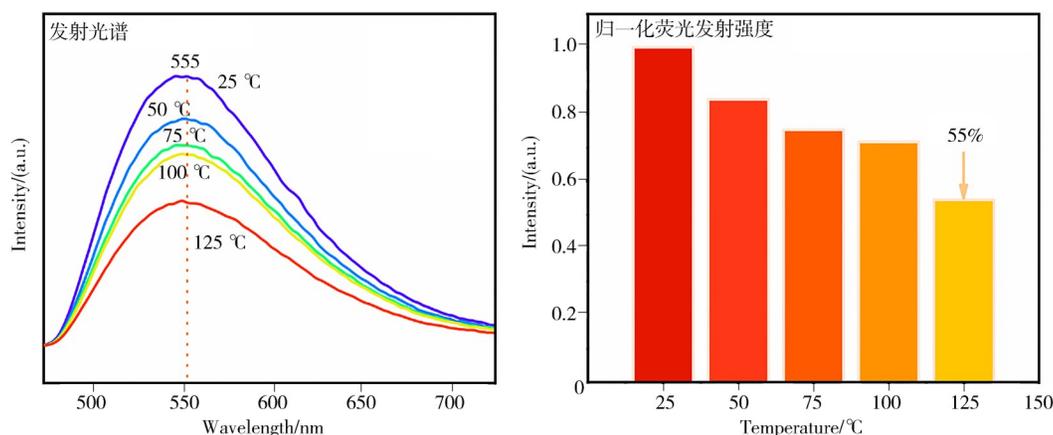


图 8 不同温度下 C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 纳米复合材料的热稳定性

Figure 8 Thermal stability of C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ nanocomposites at different temperatures

3 结论

采用一种简单快速的共沉淀方法,制备出了基于 C-CDs 的长波长固态发光材料,C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$

为发射波长位于 555 nm 的黄色荧光纳米复合材料,其可有效抑制 C-CDs 的聚集诱导荧光猝灭。C-CDs@ $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ 的发射波长与 C-CDs 溶液波长相比发生了红移,红移的原因是引入 Bi^{3+} 离子后 C-CDs 的表面状态可产生新的黄色发射。基于

化学成分和结构分析,证明了C-CDs成功地修饰在 $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米粒子上。此外,C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ 纳米复合材料具有温度依赖性的黄色发射行为,表明纳米复合材料具有较好的热稳定性。

参考文献:

- [1] QU S, LIU X, GUO X, et al. Amplified spontaneous green emission and lasing emission from carbon nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18):2689-2695.
- [2] ZHAO Y, ZUO S, MIAO M. The effect of oxygen on the microwave-assisted synthesis of carbon quantum dots from polyethylene glycol[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(27):16637-16643.
- [3] KARAKOÇAK B, LARADJI A, PRIMEAU T, et al. Hyaluronan-conjugated carbon quantum dots for bioimaging use[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1):277-286.
- [4] ŁOCZECHIN A, SĘRON K, BARRAS A, et al. Functional carbon quantum dots as medical countermeasures to human coronavirus[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46):42964-42974.
- [5] GE J, JIA Q, LIU W, et al. Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(28):4169-4177.
- [6] XIE Z, WANG F, LIU C. Organic-inorganic hybrid functional carbon dot gel glasses[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(13):1716-1721.
- [7] ZHENG X, ANANTHANARAYANAN A, LUO K, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications[J]. *Small*, 2015, 11(14):1620-1636.
- [8] HE J, HE Y, CHEN Y, et al. Solid-state carbon dots with red fluorescence and efficient construction of dual-fluorescence morphologies[J]. *Small*, 2017, 13(26):1700075.
- [9] KIM T, WHITE A, SIRDAARTA J, et al. Yellow-emitting carbon nanodots and their flexible and transparent films for white LEDs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48):33102-33111.
- [10] LIU W, XU S, LI Z, et al. Layer-by-layer assembly of carbon dots-based ultrathin films with enhanced quantum yield and temperature sensing performance[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(15):5426-5431.
- [11] PANNIELLO A, FANIZZA E, DEPALO N, et al. Luminescent oil-soluble carbon dots toward white light emission: A spectroscopic study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(1):839-849.
- [12] WANG J, ZHANG F, WANG Y, et al. Efficient resistance against solid-state quenching of carbon dots towards white light emitting diodes by physical embedding into silica[J]. *Carbon*, 2018, 126:426-436.
- [13] ZHAI Y, ZHOU D, JING P, et al. Preparation and application of carbon-nanodot@NaCl composite phosphors with strong green emission[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497:165-171.
- [14] ZHU J, BAI X, ZHAI Y, et al. Carbon dots with efficient solid-state photoluminescence towards white light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(44):11416-11420.
- [15] ZHOU D, LI D, JING P, et al. Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4):1779-1787.
- [16] ZHOU D, JING P, WANG Y, et al. Carbon dots produced via space-confined vacuum heating: Maintaining efficient luminescence in both dispersed and aggregated states[J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(2):388-395.
- [17] GAO X, SONG F, JU D, et al. Room-temperature ultrafast synthesis, morphology and upconversion luminescence of $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles for temperature-sensing application[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 42(22):7066-7074.
- [18] GAO X, SONG F, KHAN A, et al. Room temperature synthesis, Judd Ofelt analysis and photoluminescence properties of down-conversion $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}:Eu^{3+}$ orange red phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 230:117-707.
- [19] HU Y, YANG J, TIAN J, et al. How do nitrogen-doped carbon dots generate from molecular precursors—An investigation of the formation mechanism and a solution-based large-scale synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 27(3):5608-5614.
- [20] KRYSMANN M, KELARAKIS A, DALLAS P, et al. Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(2):747-750.
- [21] 泮甜甜,王永强,刘芳,等.水热合成制备 MIL-101 及其改性应用现状[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(4):414-422.
- [22] ZHOU D, ZHAI Y, QU S, et al. Electrostatic assembly guided synthesis of highly luminescent carbon-nanodots@BaSO₄ hybrid phosphors with

- improved stability [J]. *Small*, 2017, 13(6):1602055.
- [23] WANG L, ZHU S, WANG H, et al. Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2541-2547.
- [24] 姜杰, 李士浩, 严一楠, 等. 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(12):1567-1574.
- [25] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, 等. 氮掺杂碳点的合成与应用[J]. *发光学报*, 2019, 40(5):557-580.

Study on the Composite of Carbon Dots and Bismuth Based Fluoride Nanomaterials at Room Temperature

ZHU Jie, YU Ting, SHENG Haoyang, CHEN Yeqing, RAO Pengpeng, NING Zongming, WU Xiaoyi, QUAN Zhipeng
(School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: In order to solve the problem of fluorescence quenching of carbon dots (CDs) in solid state or aggregate state, a solid-state fluorescence strategy of carbon dots based on inorganic compound was proposed. In this paper, the citric acid and ethanolamine was used in synthesise of cyan emissive carbon dots (C-CDs), and then combined with water-stable matrix of fluorobismuth potassium ($K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$). The obtained composite has been characterized by XRD, TEM, FT-IR, XPS and other characterization methods. The results show that the C-CDs has been successfully modified on $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ nanoparticles. In addition, we also investigated the thermal stability of C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ nanocomposites, which not only emits 555 nm yellow fluorescence under 450 nm excitation, but also maintains 55% of the initial intensity at 125 °C. It indicates that the covalently bonded C-CDs@ $K_{0.3}Bi_{0.7}F_{2.4}$ nanocomposites have good thermal stability. This study not only provides a new method for the preparation of CDs based phosphor, but also demonstrates the application prospect of CDs in the lighting field.

Keywords: carbon dots; fluorine bismuth potassium; room temperature synthesis; solid state luminescence

(学术编辑:黎小辉)