Hans 汉斯

蓝光碳点复合荧光粉的制备及其 在指纹检测中的应用

丁雪晴1,冉诗兰1,刘正友1,朱雪娅1,张 星1.2,郝艳玲1.2*

1兴义民族师范学院,物理与工程技术学院,贵州 兴义 2黔西南州微纳功能材料重点实验室,贵州 兴义

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月10日; 发布日期: 2025年6月19日

摘要

以富含花青素的桑葚为碳源,通过水热法成功制备了氮掺杂蓝色荧光碳点(N-CDs),并将其分别与淀粉、 壳聚糖、纤维素等基质复合制备了蓝光复合荧光粉。通过TEM、FTIR、XPS、PL和UV-Vis对N-CDs的形 貌、表面结构及光学性质进行了表征分析,结果表明,N-CDs表面富含羟基、氨基等亲水性官能团,具有 优异的蓝光发射性能。淀粉基复合荧光粉在紫外光照射下也呈现明亮的蓝色,将其应用在指纹检测中时, 能清晰呈现指纹的指突终点、起点等细微特征。本研究不仅提供了一种生物质自掺杂碳点的制备方法, 还解决了固态荧光淬灭问题,为开发环保型指纹检测材料提供了参考。

关键词

桑葚,复合荧光粉,指纹检测

Preparation of Blue Light Carbon Dots Composite Fluorescent Powder and Its Application in Fingerprint Detection

Xueqing Ding¹, Shilan Ran¹, Zhengyou Liu¹, Xueya Zhu¹, Xing Zhang^{1,2}, Yanling Hao^{1,2*}

¹College of Physics and Engineering Technology, Minzu Normal University of Xingyi, Xingyi Guizhou

²Key Laboratory for Micro-Nano Functional Materials of Qianxinan, Xingyi Guizhou

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 10th, 2025; published: Jun. 19th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 丁雪晴, 冉诗兰, 刘正友, 朱雪娅, 张星, 郝艳玲. 蓝光碳点复合荧光粉的制备及其在指纹检测中的应用[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1226-1232. DOI: 10.12677/ms.2025.156129

Abstract

Nitrogen doped blue fluorescent carbon dots (N-CDs) were prepared by hydrothermal method using mulberries as carbon source, and blue light composite fluorescent powders were prepared by compounding them with starch, chitosan and cellulose. The morphology, surface structure and optical properties of N-CDs were characterized and analyzed by TEM, FTIR, XPS, PL and UV-Vis. The results show that the surface of N-CDs is rich in hydrophilic functional groups such as hydroxyl and amino groups, and has excellent blue light emission performance. Starch-based composite phosphors also present a bright blue color under ultraviolet light. When applied in fingerprint detection, they can clearly show the subtle features such as the end and beginning points of fingerprints. This study not only provides a preparation method for green preparation method for biomass self-doped carbon dots, but also solved the problem of solid-state fluorescence quenching, offering a reference for the development of environmentally friendly fingerprint detection materials.

Keywords

Mulberry, Composite Fluorescent Powder, Fingerprint Detection

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC O Open Access

1. 引言

指纹,作为每个人独一无二的生物特征,在身份识别、刑侦破案、安全验证等诸多领域发挥着无可 替代的关键作用。传统指纹检测技术,如粉末法[1]、浸泡显现法[2]、喷洒显现法[3]等,虽在一定时期内 满足了基础需求,但随着社会发展与科技进步,暴露出诸多局限性。例如,物理吸附法容易受到背景干 扰;化学试剂显色法,部分试剂有腐蚀性、毒性,且对陈旧指纹、复杂背景下指纹的检测效果有限[4]。

在此背景下,碳点复合荧光粉以其独特优势崭露头角,复合荧光粉对指纹残留物质,如油脂、氨基酸、盐分等,具有更强的吸附与亲和能力,能精准附着在指纹纹路上,即使是微小的指纹细节也能清晰显现[5]。在荧光成像方面,碳点复合荧光粉的发光强度更高、对比度更好,能在复杂背景下突出指纹图案,无论是在常规光线还是特殊照明条件下,都能为指纹识别与分析提供高质量图像[6]。通过优化多色碳点的合成工艺以及复合荧光粉与指纹成分的作用机制,有望建立一种快速、高效、环保且高精度的指纹检测新方法。

本研究创新性地选用桑葚作为碳源,采用一步水热法制备了氮掺杂蓝光荧光碳点(N-CDs)。桑葚富含花青素、多糖和蛋白质等天然活性成分,为碳点的合成提供了理想的碳骨架和氮源,且桑葚的来源广泛、价格低廉,整个制备过程无需使用化学试剂,完全符合绿色合成理念。将所制备的 N-CDs 分别与淀粉、壳聚糖、纤维素等基质复合,形成了固态碳点复合荧光粉。研究表明,淀粉基复合荧光粉的荧光效果最佳。在指纹检测应用中,淀粉基荧光粉在扑克牌基底上展现出最佳的指纹显现效果,能清晰呈现潜指纹的指突终点、起点、分歧等细微特征。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

桑葚和淀粉购买于当地超市,纤维素、壳聚糖均购于阿拉丁化学试剂有限公司,蒸馏水为实验室

自制。

2.2. 实验仪器和表征

形貌表征采用日本 JEOLJEM-F200 型透射电子显微镜;吸收光谱采用日本岛津 UV-3600i Plus 型紫 外可见分光光度计进行采集;荧光发射光谱采用日本岛津 RF-6000 型荧光分光光度计采集;元素含量及 表面结构采用美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪和美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪表征。

2.3. 蓝色碳点的制备

10g 桑葚加上 50 ml 蒸馏水放入烧杯中混合后放入干燥箱,温度设置为 40℃进行保温处理 12 h 后除 去桑葚渣得到花青素水提取液,将 36 ml 花青素水提取液与 4 g 尿素进行混合搅拌 30 分钟,搅拌设置为 500 r/min 使其充分反应,随后将混合溶液转移至反应釜中,在 180℃下反应 11 h。反应溶液经 10,000 r/min 离心 10 min 去除沉淀后,用透析袋透析 24 h 获得深褐色溶液,将深褐色溶液冻干得到棕色 N-CDs 粉末。

2.4. 蓝色复合荧光粉的制备

将 0.1 g N-CDs 粉末溶于 10 ml 蒸馏水,超声分散后与 1 g 淀粉混合,用磁力搅拌器搅拌 30 min,搅 拌速率设置为 500 r/min,搅拌完成后放入干燥箱 50℃下烘干 24 h,然后用研钵研磨,得到淀粉基蓝色复 合荧光粉,简称为 D-蓝荧光粉。再改变合成基质为纤维素、壳聚糖重复淀粉复合荧光粉操作,分别制成 不同基质荧光粉,简称为 X-蓝荧光粉、K-蓝荧光粉。

2.5. 指纹检测

先把双手用洗手液洗净并擦干,接着用手指在额头处摩擦,让手指沾染上皮肤油脂分泌物,之后依次把手指按压在锡纸、扑克牌、载玻片和人民币这四种基底上。用撒粉法制备潜指纹样本,首先把蓝色复合荧光粉均匀地散布于已备好的基底之上,然后用软毛刷缓缓除掉多余且未粘附的粉末。将制备好的 潜指纹样本放在 365 nm 紫外光下观察,并拍摄指纹的荧光图样。

3. 研究结果与讨论

3.1. N-CDs 的形貌和结构表征

用透射电子显微镜(TEM)表征了蓝色荧光碳点的形貌,如图 1(a)所示,该碳点成椭球形,高分辨透射电镜照片(图 1(a)插图)显示其具有清晰的晶格结构,测得 0.24 nm 的晶面间距与石墨炭(100)晶面标准值相符[7]。

所制备碳点的表面结构傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 x 射线光电子能谱(XPS)表征。图 1(b)的 FTIR 显示, N-CDs 在 3407 cm⁻¹处存在明显的宽吸收峰,该峰归属于表面-OH/N-H 基团的伸缩振动; 2973 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于-CH₂的伸缩振动; 1618 cm⁻¹处的强峰对应 C=O 的伸缩振动,证实了羧基或羰基官能 团的生成;而 1089 cm⁻¹处的 C-O-C 振动峰则表明存在醚键结构。特别值得注意的是 1407 cm⁻¹处的吸收 峰,可能源于 C-N 或 C-O 键的振动,这与尿素掺杂引入的氮物种(如酰胺或吡咯氮)形成有关,这种富含 氮/氧杂原子的表面化学环境,是 CDs 实现高效蓝光发射的关键因素,同时也解释了其在生物兼容性和固 态分散性方面的优势。

通过 XPS 谱进一步探究了 N-CDs 表面存在的官能团和元素成分。如图 2(a)所示, N-CDs 的 XPS 全 谱图显示在 532 eV (O1s)、400 eV (N1s)和 285 eV (C1s)处的特征峰,证实碳点由碳、氮、氧三种元素构成。 如图 2(b)所示, C1s 的高分辨能谱解析出三个特征峰: 284.88 eV 对应 sp²杂化的 C-C/C=C 键; 286.08 eV



Figure 1. (a) TEM image of N-CDs; (b) FTIR spectra of N-CDs 图 1. (a) N-CDs 的 TEM 图; (b) N-CDs 的 FTIR 图

为 C-O 键; 288.58 eV 为 C=O 键,其中 sp²碳域占比最高,为蓝光发射提供了必要的共轭骨架,而含氧官 能团则赋予了 N-CDs 的亲水性。如图 2(c)所示,N1s 的高分辨能谱显示 398.48 eV 的石墨氮和 399.78 eV 的吡咯氮两种掺杂形态,石墨氮的存在表明氮元素成功嵌入碳点 sp²骨架,可以增强其共轭效应,而吡咯 氮则引入边缘缺陷态[8]。图 2(c)高斯拟合显示,吡咯氮峰面积是石墨氮峰面积的 85 倍。图 2(d)所示为 O1s 的高分辨能谱,高斯拟合出 531.18 eV (O-H)和 532.28 eV (C=O)两个特征峰,表明 N-CDs 表面存在大量氧化结构,这与 FTIR 结果一致。XPS 与 FTIR 结果表明,由桑椹制备的 N-CDs 不仅具有较高的 O 含量,而且由于 N 的掺杂,形成了吡咯氮引起的边缘缺陷态,此缺陷态是碳点实现蓝色荧光发射的关键[9]。



Figure 2. XPS Spectrum (a), C1s (b), N1s (c), O1s (d) high resolution and Gaussian Fitting of N-CDs
图 2. N-CDs 的 XPS 全谱(a)、C1s (b)、N1s (c)、O1s (d)高分辨及其高斯拟合

DOI: 10.12677/ms.2025.156129

3.2. N-CDs 的光学表征

用荧光光谱仪和紫外 - 可见分光光度计对 N-CDs 的光学性质进行了表征。图 3(a)是 N-CDs 在不同激 发波长下的荧光光谱图,可以看出当激发波长发生改变时,其发射波长的荧光发射峰随之红移,这表明 荧光光谱有激发波长依赖性。N-CDs 在 420 nm 激发时荧光发射强度达到最强,这显示其发射蓝色荧光。 图 3(a)插图为 N-CDs 水溶液在自然光(左)和紫外光(右)照射下的照片,明显看出 N-CDs 在紫外光下呈蓝 色。图 3(b)是 N-CDs 水溶液的紫外可见吸收光谱(UV-Vis),可以看出 N-CDs 溶液除了在 200 nm 附近的 强吸收,在 270 至 310 nm 还有有一较宽的吸收峰,该峰应归属于 C=C 的 π-π*跃迁[10]。



Figure 3. (a) Emission spectra of N-CDs, inset: N-CDs under natural light (left) and ultraviolet light (right); (b) UV-Vis absorption spectroscopy of N-CDs 图 3. (a) N-CDs 的发射光谱,插图为自然光 (左)与紫外光 (右)下的照片; (b) N-CDs 的紫外可见吸收光谱

3.3. 复合荧光粉的光学性能

图 4 从左到右分别是 K-蓝荧光粉、X-蓝荧光粉、D-蓝荧光粉在自然光和 365 nm 紫外光照射下的对 比图。可以看出其中 D-蓝荧光粉发光性能最好,在 365 nm 紫外灯照射下呈现出的蓝色更为明亮。



Figure 4. Color comparison of N-CDs composite fluorescent powder under natural light and 365 nm light: (a) K-blue fluorescent powder; (b) X-blue fluorescent powder; (c) D-blue fluorescent powder 图 4. N-CDs 复合荧光粉在日光灯下和 365 nm 紫外灯照射下颜色对比图: (a) K-蓝

图 4. N-CDs 复合灾光粉在日光灯下和 365 nm 紫外灯照射下颜色对比图: (a) K-监 荧光粉; (b) X-蓝荧光粉; (c) D-蓝荧光粉

图 5 展示了 D-蓝荧光粉的紫外 - 可见吸收(UV-Vis)光谱图。可以看出, D-蓝荧光粉在 200~400 nm 范 围存在较强的吸收峰, 其中 276 mm 的明显吸收峰来源于碳点核心的 π-π*电子跃迁(C=C 键), 这与 N-CDs 的吸收一致,光谱在可见光区(400~800 nm)呈现平缓衰减,说明 D-蓝荧光粉可能对蓝光(~450 nm)吸收较弱,因此荧光粉仍呈现出蓝光发射。



Figure 5. The UV-Vis spectrum of D-blue fluorescent powder 图 5. D-蓝荧光粉的紫外可见吸收光谱

3.4. 指纹检测显现效果

采用 D-蓝荧光粉通过撒粉法按压在锡纸、扑克牌、载玻片和人民币四种基底上。从图 6(a)中可以看 出, D-蓝荧光粉在各种基底上都能显现较为明显的荧光效果,其中在扑克牌上的指纹显现最为完整和清 晰,如图 6(b)所示,在普通手机拍摄下,可以清晰的看见指纹的指突终点、起点、分歧等结构,表现出良 好的指纹显现效果。



Figure 6. (a) UV fluorescence fingerprint images of D-blue fluorescent powder on different materials; (b) Fingerprint images of D-blue fluorescent powder on playing cards

图 6. (a) D-蓝荧光粉在不同材料上显现出的紫外荧光手印图像; (b) D-蓝荧 光粉的扑克牌上的指纹显现

4. 结论

以桑葚作为碳源,通过简单的水热法制备了氮掺杂蓝色荧光碳点(N-CDs),碳点溶液在 365 nm 紫外 光照射下呈现明亮的蓝色,并将其与淀粉、壳聚糖、纤维素等基质复合合成了蓝色复合荧光粉,其中淀 粉基复合荧光粉表现出优异的蓝色荧光性能。在潜指纹检测应用中,淀粉基荧光粉在扑克牌基底上展现 出最佳的指纹显现效果,能清晰呈现潜指纹的指突终点、起点、分歧等细微特征。本研究不仅为一步制 备生物质自掺杂碳点的制备提供了思路,还解决了碳点固态荧光淬灭的问题,为开发环保型指纹检测材 料提供了思路。

基金项目

大学生创新创业训练项目"生物质荧光碳点的制备及其应用"(项目编号: S202310666101); 兴义民 族师范学院科学研究基金州管专家专项项目"新型低维碳材料的可控制备及其性能研究"(项目编号: 21XYZJ05)。

参考文献

- [1] Bandi, R., Kannikanti, H.G., dadigala, R., Gangapuram, B.R., Vaidya, J.R. and Guttena, V. (2020) One Step Synthesis of Hydrophobic Carbon Dots Powder with Solid State Emission and Application in Rapid Visualization of Latent Fingerprints. *Optical Materials*, **109**, Article 110349. <u>https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110349</u>
- [2] Zhao, D., Ma, W. and Xiao, X. (2018) The Recognition of Sweat Latent Fingerprints with Green-Emitting Carbon Dots. Nanomaterials, 8, Article 612. <u>https://doi.org/10.3390/nano8080612</u>
- [3] Chen, J., Wei, J., Zhang, P., Niu, X., Zhao, W., Zhu, Z., et al. (2017) Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process. ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 18429-18433. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.7b03917</u>
- [4] 陈艳, 张春静, 高东梅, 等. 潜指纹显现方法研究进展[J]. 应用化学, 2011, 28(10): 1099-1107.
- [5] Fernandes, D., Krysmann, M.J. and Kelarakis, A. (2015) Carbon Dot Based Nanopowders and Their Application for Fingerprint Recovery. *Chemical Communications*, **51**, 4902-4905. <u>https://doi.org/10.1039/c5cc00468c</u>
- [6] 刘俊, 张熙荣, 熊焕明. 荧光碳点在指纹检测中的应用[J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1095-1113.
- [7] Dong, Y., Pang, H., Yang, H.B., Guo, C., Shao, J., Chi, Y., *et al.* (2013) Carbon-Based Dots Co-Doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 7800-7804. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201301114</u>
- [8] Hu, S., Trinchi, A., Atkin, P. and Cole, I. (2015) Tunable Photoluminescence across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 2970-2974. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201411004</u>
- [9] 苗湘. 碳点的光学调控及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机 械与物理研究所), 2018.
- [10] Hao, Y., Gan, Z., Xu, J., Wu, X. and Chu, P.K. (2014) Poly (*Ethylene glycol*)/Carbon Quantum Dot Composite Solid Films Exhibiting Intense and Tunable Blue-Red Emission. *Applied Surface Science*, **311**, 490-497. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.095