

# CDs/SiO<sub>2</sub>复合荧光粉的制备与优化

刘 杨, 王 睿, 张 蕾, 孙明烨\*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2026年1月9日; 录用日期: 2026年2月2日; 发布日期: 2026年2月11日

## 摘 要

本文研究思路如下, 采用溶剂热法制成多色碳点(CDs), 采用溶胶-凝胶法制备出碳点-二氧化硅(CDs/SiO<sub>2</sub>)复合荧光粉。另外, 为了优化CDs/SiO<sub>2</sub>复合荧光粉的发光强度, 引入了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂, 通过正硅酸乙酯(TEOS)的水解缩合反应, 将CDs嵌入SiO<sub>2</sub>基质中。PVP的引入有效调控了复合荧光粉的微观结构和界面特性, 其分子链上的C=O、C-N等官能团不仅能通过空间位阻效应防止碳点团聚, 更能与硅羟基前驱体形成强氢键, 引导SiO<sub>2</sub>在CDs表面进行异相成核与生长, 显著抑制了TEOS的均相成核现象。

## 关键词

碳点, 固态发光, 二氧化硅, 溶胶凝胶法, 聚乙烯吡咯烷酮

# Design of CDs/SiO<sub>2</sub> Composite Phosphors

Yang Liu, Rui Wang, Lei Zhang, Mingye Sun\*

School of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: January 9, 2026; accepted: February 2, 2026; published: February 11, 2026

## Abstract

The research methodology is as follows: Multicolor carbon dots (CDs) were synthesized via a solvothermal method. CDs/SiO<sub>2</sub> composite phosphors were subsequently prepared using a sol-gel process. Furthermore, to enhance the luminescence intensity of the CDs/SiO<sub>2</sub> composite phosphors, polyvinylpyrrolidone (PVP) was introduced as a surfactant. Through the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS), the CDs were embedded within the SiO<sub>2</sub> matrix. The incorporation of PVP effectively regulates the microstructure and interfacial properties of the composite. The functional groups such as C=O and C-N on the PVP molecular chains not only prevent the aggregation of CDs via steric hindrance but also form strong hydrogen bonds with the silanol precursors. This interaction

\*通讯作者。

guides the heterogeneous nucleation and growth of SiO<sub>2</sub> on the CD surfaces, significantly suppressing the homogeneous nucleation of TEOS.

## Keywords

CDs, Solid-State Luminescence, SiO<sub>2</sub>, Sol-Gel Method, PVP

Copyright © 2026 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/>



Open Access

## 1. 引言

碳点(CDs)因其优异的发光性能、良好的催化活性和卓越的生物相容性而备受关注[1]-[3]。由于其在各个领域的需求日益增长,已开发出多种制备方法,以不同的前驱体(柠檬酸、尿素、葡萄糖等)和合成策略(水热法、煅烧法等)来制备 CDs [4]-[6]。此外,通过杂原子(如氮、硼、硫)和金属掺杂来调控 CDs 的光学和催化性能的研究也备受瞩目[7]-[9]。CDs 是一种新型的零维碳纳米材料,它具有良好的水溶性、低生物毒性和良好的导电性[10]。与传统半导体量子点相比,CDs 由碳、氢、氧、氮等元素构成,避免了重金属带来的环境与生物风险,符合绿色化学的发展理念[11]。它在生物医学、传感器、光电子学和发光二极管[12] [13]等领域均有应用。然而,在固态下,CDs 总会发生严重的自猝灭现象,即聚集诱导荧光猝灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)效应[14]。这是因为在固态下 CDs 之间的物理距离急剧减小,强烈的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用和非辐射能量转移会导致其荧光强度显著降低甚至完全消失[15]。

为了破解这一难题,本文提出了“基质隔离”策略,即将 CDs 均匀地分散在一种固态基质中,利用基质的物理阻隔作用,有效防止 CDs 的直接接触,从而维持其发光特性。在众多基质中,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)展现出独特的优势,硅是地壳中含量第二丰富的元素,主要以 SiO<sub>2</sub> 和硅酸盐的形式存在[16]。此外, SiO<sub>2</sub> 具备易于化学修饰、细胞毒性低、化学稳定性优异等多重特性[17]。这些特性使其成为纳米化学、电子学、光子学、生物传感器及药物发现等领域应用最广泛的材料之一[18][19]。溶胶-凝胶法是一种简单、经济高效的方法,通过该方法可制备各种功能性涂层[20][21]。但传统的溶胶-凝胶过程往往存在调控精度不足的问题。若无有效引导,正硅酸乙酯(TEOS)的水解与缩合极易在溶液本体中发生均相成核[22],形成大量纯 SiO<sub>2</sub> 颗粒。因此,如何控制 SiO<sub>2</sub> 基质在 CDs 周围的异相成核与生长,是制备高性能复合荧光粉的关键。表面活性剂的引入,为解决上述问题提供了思路。其中,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种具有 C=O、C-N 和 CH<sub>2</sub> 等官能团[23]的大体积、无毒的[24]、非离子型[25]聚合物。其分子链上的内酰胺结构赋予其卓越的界面调控能力。PVP 能通过空间位阻效应[26]防止纳米粒子的团聚,其羰基官能团更能与无机前驱体形成强氢键,引导无机物在特定位点优先成核与生长。综上,本文的主要研究思路为:通过溶剂热法制备出多色 CDs,在 PVP 作为表面活性剂下,通过溶胶-凝胶法制备出 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂与仪器

柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)、尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)、N,N-二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)、正硅酸乙酯(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、稀硝酸(HNO<sub>3</sub>, 质量分数 10%)聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。

电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)。加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司)。电

子分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司)。场发射透射电子显微镜(日本电子株式会社)。X 射线光电子能谱仪(美国塞默飞世尔科技公司)傅里叶红外光谱仪(美国塞默飞世尔科技公司)。紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)。稳态/瞬态荧光光谱仪(PL)(北京卓立汉光仪器有限公司)。

## 2.2. CDs 的制备

柠檬酸和尿素作为反应前驱体,柠檬酸作为碳源,尿素作为氮源,柠檬酸与尿素质量比为 1:2,放入 25 mL 的二甲基甲酰胺溶剂中,用玻璃棒搅拌均匀,总质量浓度分别为  $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,将配制好的溶液移入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中,将反应釜置于  $160^\circ\text{C}$  恒温烘箱中保温反应 8 h,冷却至室温时取出,得到青色、绿色和黄色 CDs,分别对应 CDs-A、CDs-B、CDs-C 样品。

## 2.3. CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉的制备

将 20 mL TEOS、30 mL 无水乙醇、10 mL 去离子水、5 mL CDs 溶液加入烧杯中用玻璃棒搅拌 15 min 使其分散均匀,再加入  $\text{HNO}_3$  作为催化剂,将 pH 值调节至 3~4,将混合溶液放置在加热磁力搅拌器上,调整温度至  $50^\circ\text{C}$  磁力搅拌 10 min 后调整温度为  $30^\circ\text{C}$  持续搅拌至混合溶液形成凝胶,随后干燥至恒重,得到 CDs/SiO<sub>2</sub>-A、CDs/SiO<sub>2</sub>-B 和 CDs/SiO<sub>2</sub>-C 复合荧光粉。

## 2.4. CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉的制备

将 20 mL TEOS、30 mL 无水乙醇、10 mL 去离子水、5 mL CDs 溶液、0.05 g PVP 加入烧杯中用玻璃棒搅拌 15 min 分散均匀,再加入  $\text{HNO}_3$  作为催化剂将 pH 值调整为 3~4,将混合溶液放置在加热磁力搅拌器上,调整温度至  $50^\circ\text{C}$  磁力搅拌 10 min 后调整温度为  $30^\circ\text{C}$  直至混合溶液凝胶干燥成固体,得到 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A、CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-B 和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-C 复合荧光粉。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 多色 CDs 表征

图 1(a)为多色 CDs 的荧光发射光谱。从图 1(a)可以看出 CDs 的发光峰峰值依次为 480 nm (CDs-A)、520 nm (CDs-B)和 530 nm (CDs-C)呈现连续红移趋势,基于课题组以往的研究,碳点发光波长及颜色变化的调控主要依赖两种核心机制:粒径尺寸效应与官能团诱导的表面状态,这两种机制协同调控导致其发射光谱逐步红移[27]。

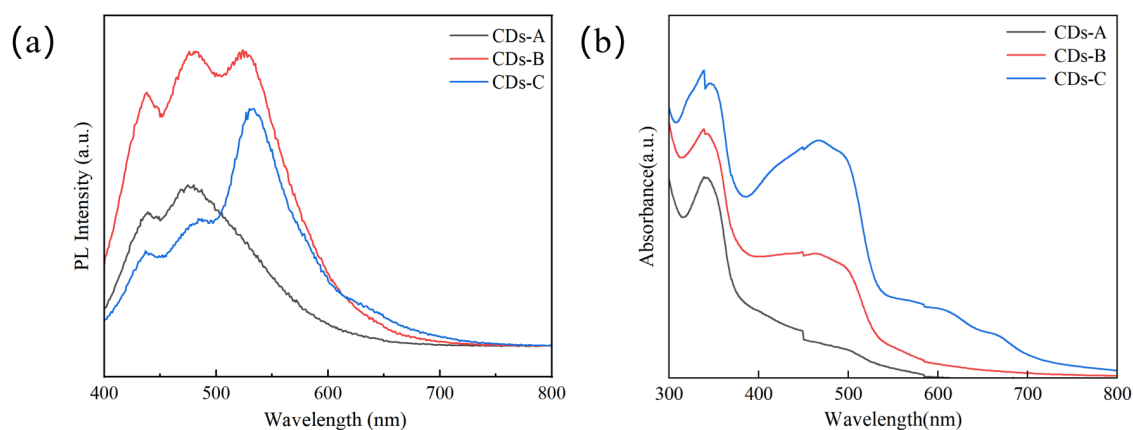


Figure 1. Fluorescence emission and UV-Vis absorption spectra of carbon dots

图 1. CDs 的荧光发射光谱和紫外 - 可见光吸收光谱图

图 1(b)为 CDs 的紫外吸收光谱,从图 1(b)可以看出,对于 CDs-A 在 315~370 nm 范围内出现明显的特征吸收峰,这与碳点的电子结构、小尺寸效应、表面态及内部  $\pi-\pi^*$  的跃迁作用有关。与 CDs-A 比, CDs-B 和 CDs-C 的吸收光谱在 385 nm~540 nm 范围内观察到一个很宽的吸收峰,这可能是由于 CDs 自身的 C=C 键发生  $\pi-\pi$  跃迁和量子尺寸效应造成的[28]。

### 3.2. CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉的特征

为了直观地研究 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉形貌和结构,我们进行了透射电子显微镜(TEM)表征。图 2 为用 20 mL TEOS 制备的青色 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 TEM 图,从图中可以看出, SiO<sub>2</sub> 呈块状,黑色的团聚物可能为 SiO<sub>2</sub> 未干的凝胶团块, TEM 图中未直接观测到分散的 CDs,推测其已嵌入 SiO<sub>2</sub> 基质内部,且无明显团聚现象,这与 PVP 的空间位阻分散作用一致。

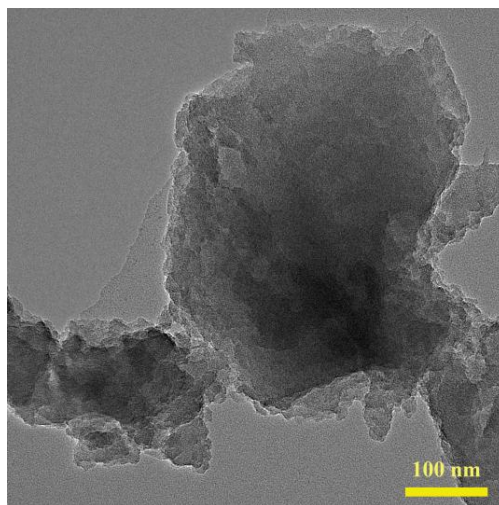
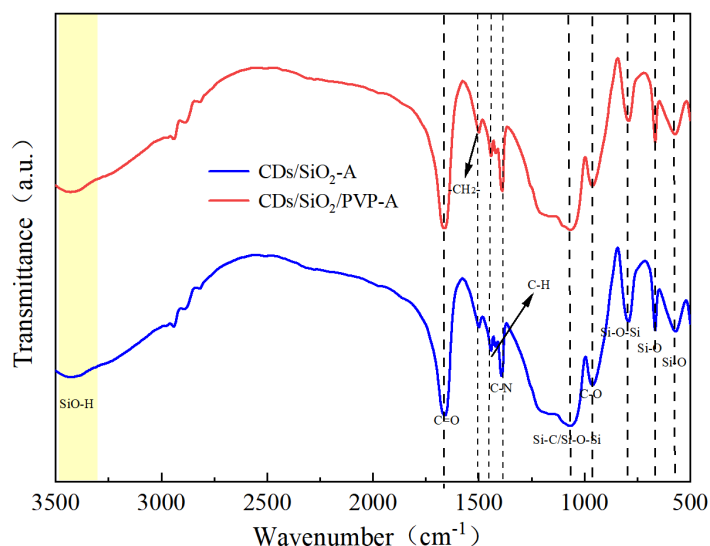


Figure 2. TEM image of the CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A composite phosphor

图 2. CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 TEM 图

为了探究 PVP 在复合荧光粉形成过程中的作用,我们对样品进行了傅里叶红外光谱(FT-IR)分析,图 3 为样品材料的 FT-IR 图谱。在图 3 中, CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉具有类似的官能团: 570.22 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰和 664.6 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Si-O 键的变形振动,主要来自于 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 四面体结构; 791.98 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Si-O 键的对称伸缩振动,主要来自于 SiO<sub>2</sub> 包覆层中的 Si-O-Si,说明 TEOS 水解后产生的硅羟基之间发生了脱水缩合反应,这是 SiO<sub>2</sub> 网络骨架的关键, 1066.36 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Si-C/Si-O-Si 键[29],证实包覆过程中 TEOS 水解产物与 CDs 表面官能团发生相互作用,形成了 Si-C 共价键,表明 CDs 与 SiO<sub>2</sub> 基质间存在化学结合, 3428.03 cm<sup>-1</sup> 处的宽吸收峰归属于 Si-OH 键的伸缩振动,证明了 TEOS 水解后,其中的乙氧基被水分子中的羟基取代。962.85 cm<sup>-1</sup> 归属于 C-O 键的伸缩振动, 1386.12 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 C-N 键的伸缩振动, 1440.36 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 C-H 键的弯曲振动, 1663.25 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 C=O 键的伸缩振动。以上的键证明了 CDs 的存在。具有 PVP 标志的红外光谱主要有 4 个吸收峰, 1670 cm<sup>-1</sup> 处 C=O 的伸缩振动峰、1290 cm<sup>-1</sup> 处的 C-N 伸缩振动峰、2950 cm<sup>-1</sup> 处的 C-H 对称伸缩振动峰和 2870 cm<sup>-1</sup> 处的 C-H 不对称伸缩振动峰,但由于 SiO<sub>2</sub> 基质本身的特征吸收峰强度较大,所以 PVP 的特征吸收峰不易在红外吸收图谱中得到体现。因此在图谱中 C=O、C-N 两个峰的相对强度非常小。但对比两条曲线仍可以看到 1659.33 cm<sup>-1</sup> 处的峰位在修饰 PVP 后向长波数方向位移,这是由于 PVP 中 C=O 的影响。另外,与 CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉不同的点是,

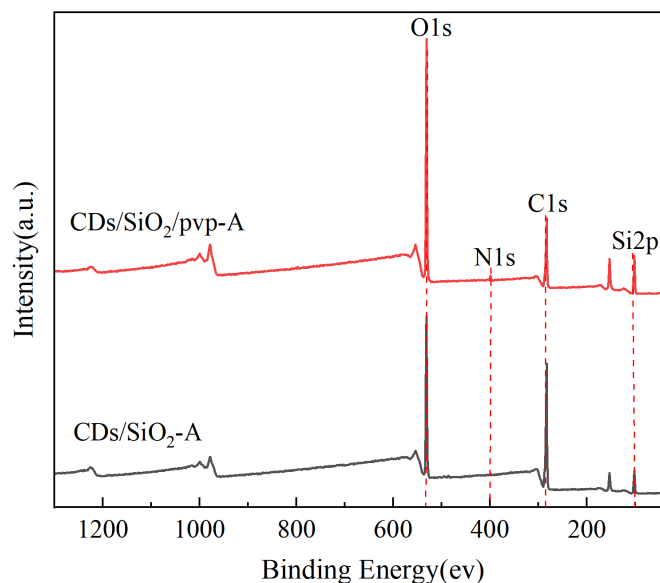
CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉在 1498.7 cm<sup>-1</sup> 有一个尖锐的新峰, 该峰归属于 PVP 中亚甲基(CH<sub>2</sub>)的弯曲振动, 其峰位蓝移特征表明 PVP 分子链通过其 C=O 与 SiO<sub>2</sub> 表面的 Si-OH 键形成强氢键网络, 该氢键相互作用限制了 PVP 分子链的自由度, 导致 CH<sub>2</sub>基团的振动能升高, 从而证实了 PVP 与 SiO<sub>2</sub> 之间存在着紧密的界面结合[30]-[32]。



**Figure 3.** FT-IR spectra of the CDs/SiO<sub>2</sub>-A and CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A composite phosphors

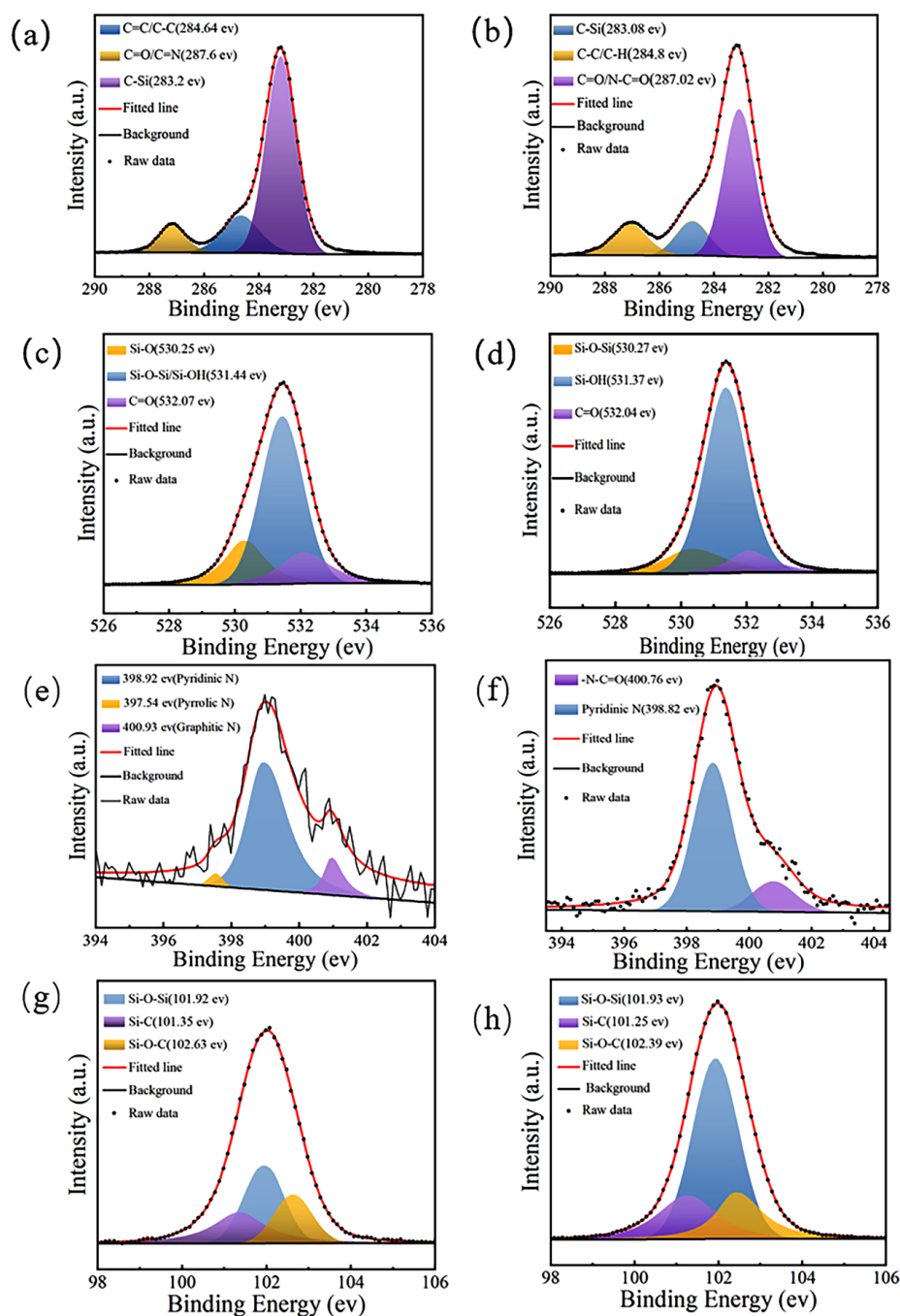
**图 3.** CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 FT-IR 图谱

我们对 CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉进行 X 射线光电子能谱分析(XPS)。XPS 全谱如图 4 所示, 出现了五个明显信号峰, 分别对应是 O 1s (530.0 eV)、N 1s (400.0 eV)、C 1s (283.0 eV)、Si 2s (153.0 eV)和 Si 2p (102.0 eV)。添加 PVP, 前后样品的元素组成未发生改变, 但其高分辨 XPS 谱图揭示了显著的化学态差异。



**Figure 4.** XPS survey spectra of the CDs/SiO<sub>2</sub>-A and CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A composite phosphor

**图 4.** CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 XPS 全谱



**Figure 5.** (a) and (b) show the high-resolution C 1s XPS spectra of the CDs/SiO<sub>2</sub>-A composite phosphor and the CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A composite phosphor, (c) and (d) show the high-resolution O 1s XPS spectra, (e) and (f) show the high-resolution N 1s XPS spectra, (g) and (h) show the high-resolution Si 2p XPS spectra

图 5. (a)、(b)为 CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 C 1s 高分辨 XPS 能谱, (c)、(d)为 O 1s 高分辨 XPS 光谱, (e)、(f)为 N 1s 高分辨 XPS 能谱, (g)、(h)为 Si 2p 高分辨 XPS 能谱

图 5(a)和图 5(b)是 CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉的 C 1s 元素高分辨率 XPS 光谱图, CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉图中有三个峰, 包括 C=C/C-C (284.64 eV)、C-Si (283.2 eV)、C=O/C=N (287.16 eV)。C=C/C-C (284.64 eV)表明了 CDs 的存在; C-Si (283.2 eV)证明了在包覆过程中, 前驱体 TEOS 与 CDs

表面发生作用,形成局部的 C-Si 键,表明了 CDs 与 SiO<sub>2</sub> 基质存在共价键连接; C=O/C=N (287.16 eV) 表明了 CDs 表面富含氧和氮官能团。CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉图中有三个峰,包括 C=C/N-C=O (287.02 eV)、C-Si (283.08 eV)、C-C/C-H (284.8 eV)。C=C/N-C=O (287.02 eV) 的峰信号表明了 PVP 分子中酰胺基团的 C=O 与 SiO<sub>2</sub> 表面的 Si-OH 形成强氢键,这种相互作用拉动了 C=O 的电子云,导致其结合能降低,与碳点的 C=O 峰重合,这一点与 FT-IR 的分析符合; C-Si (283.08 eV) 的峰强度低于 CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉图中的对应峰,这一现象证实 PVP 的空间位阻效应与氢键作用有效抑制了 TEOS 水解产物与 CDs 表面的过度共价结合,避免了碳点发光中心的破坏; C-C/C-H (284.8 eV) 表明了 PVP 加入后,提供了大量 C-C 和 C-H 键,结合能从 284.64 eV 轻微位移至 284.8 eV,该数值与饱和 C-C/C-H 键的标准结合能一致,表明 PVP 的引入使碳骨架的化学环境更趋稳定。

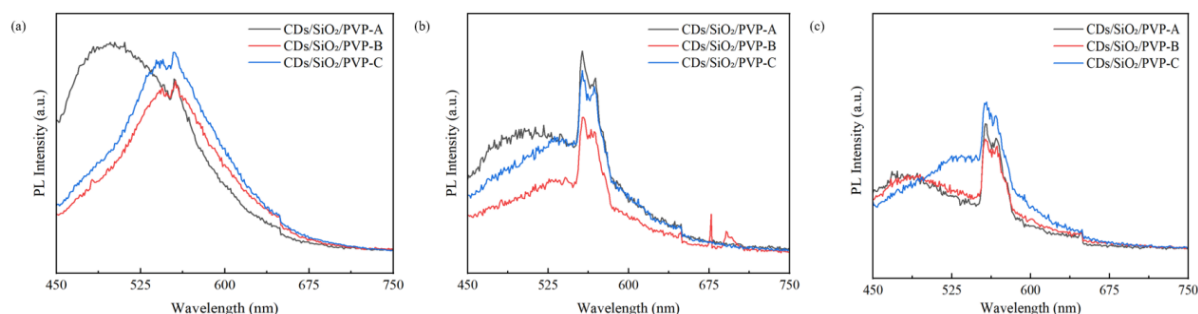
图 5(c)和图 5(d)是 O 1s 元素的高分辨率 XPS 光谱, CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉图中有三个峰, Si-O (530.25 eV)、Si-O-Si/Si-OH (531.44 eV)、C=O (532.07 eV)。Si-O (530.25 eV) 的特征峰证实 CDs 表面官能团与 SiO<sub>2</sub> 基质间存在强相互作用; Si-O-Si/Si-OH (531.44 eV) 这个峰是 SiO<sub>2</sub> 网络 Si-O-Si 键和 Si-OH 键的叠加; C=O (532.07 eV) 中说明了 CDs 的存在。CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉图中有三个峰, Si-O-Si (530.27 eV)、Si-OH (531.37 eV)、C=O (532.04 eV)。Si-O-Si (530.27 eV) 峰强度显著高于 CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉图中的对应峰,表明 PVP 的界面引导作用促进了 TEOS 的定向水解与缩合,形成了聚合度更高、结构更规整的 Si-O-Si 网络,证实 PVP 对 SiO<sub>2</sub> 基质的成核生长具有调控作用。

图 5(e)和图 5(f)是 N 1s 元素的高分辨率 XPS 光谱, CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉图中有三个峰,吡啶 N (398.92 eV)、吡咯 N (397.54 eV)、石墨化 N (400.93 eV)。CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉图中有两个峰,石墨化 N (400.76 eV) 和酰胺氮 (398.82 eV)。与纯 PVP 中酰胺氮的特征结合能相比,该峰蓝移了约 1 eV,这证明了 PVP 的 C=O 与 SiO<sub>2</sub> 表面丰富的 Si-OH 形成了强氢键,氢键作用导致 C=O 键的电子云密度向 SiO<sub>2</sub> 的 Si-OH 偏移,进而使与 C=O 直接相连的酰胺氮原子周围电子云密度升高。所以 N1s 电子被激发所需的能量就降低了。

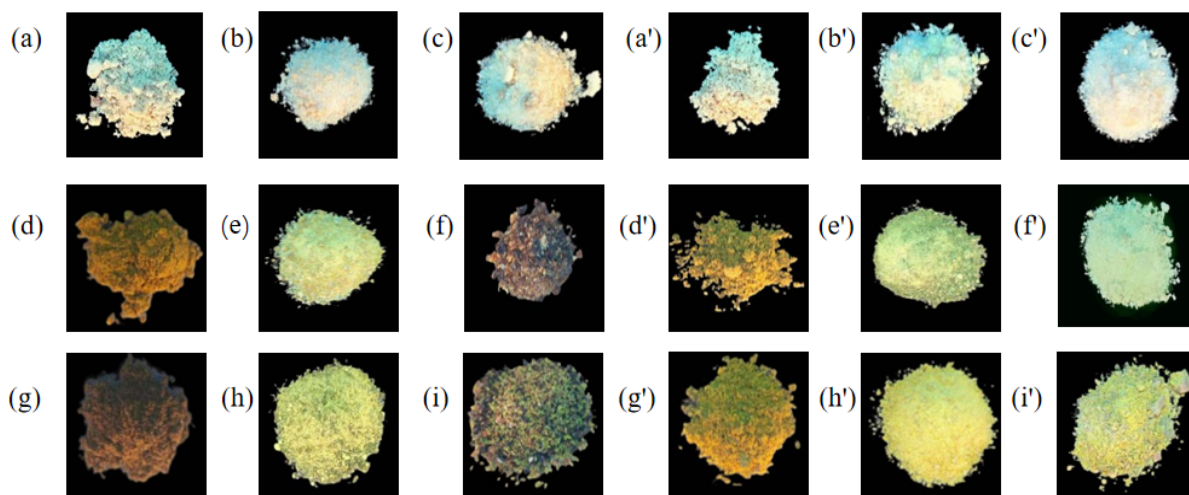
图 5(g)和图 5(h)是 Si 2p 元素的高分辨率 XPS 光谱, CDs/SiO<sub>2</sub>-A 复合荧光粉图中有三个峰, Si-C (101.35 eV)、Si-O-Si (101.92 eV)、Si-O-C (102.63 eV)。CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP-A 复合荧光粉图中有三个峰, Si-C (101.25 eV)、Si-O-Si (101.93 eV)、Si-O-C (102.39 eV)。添加 PVP 后, Si-O-Si 的峰强度增强,表明 PVP 引导 SiO<sub>2</sub> 前驱体发生定向交联,形成了交联度更高、结构更均一的 SiO<sub>2</sub> 网络基质,而其余两个峰强有所减弱,证明了 PVP 有效阻隔了 SiO<sub>2</sub> 前驱体与 CDs 表面的直接接触,从而极大地抑制了 Si-O-C 和 Si-C 共价键的形成。

图 6(a)~(c)分别为 2 mL、20 mL、30 mL TEOS 制备的青色、绿色、黄色 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉在 365 nm 紫外光激发下的荧光发射光谱,与 CDs 的发射光谱图相比,均出现一个位于 525~600 nm 范围内的尖锐荧光发射峰,且该峰位置与 CDs 的特征发射峰存在关联(青色 CDs 对应~525 nm,黄色 CDs 对应~600 nm),当 TEOS 用量较低时(2 mL), SiO<sub>2</sub> 基质交联程度较低、结构相对疏松,光谱在保留 CDs 宽发射特征的同时,开始显现出尖锐峰的雏形,随着 TEOS 用量增加至 20 mL 和 30 mL,该尖锐峰的强度显著增强,且半高宽明显变窄,我们认为,这一独特的荧光锐化现象源于 CDs 在刚性 SiO<sub>2</sub> 基质中形成的交联增强发射效应(Crosslinking-Enhanced Emission, CEE),该效应是固态发光材料中分子运动受限引发的辐射跃迁增强现象,在溶胶-凝胶过程中, CDs 表面的羟基、羰基等官能团与 TEOS 水解生成的硅羟基(Si-OH)之间形成密集的氢键网络[33],并进一步通过脱水缩合形成共价交联,实现了 CDs 与 SiO<sub>2</sub> 基质的有效化学连接。这种化学交联作用显著限制了 CDs 表面发光中心的分子内旋转与振动自由度,降低了非辐射弛豫过程的能量损耗,促使激发态电子更多地通过辐射跃迁释放能量,最终表现为荧光强度增强。随着 TEOS 用量从 2 mL 增加至 20 mL、30 mL, SiO<sub>2</sub> 基质的交联点密度持续增大,对 CDs 发色团的空间

固定化效应更显著且均匀,有效减少了发光中心的能量无序损耗,最终导致荧光发射峰半高宽(FWHM)明显窄化、峰值强度显著提升。因此,该尖锐荧光发射峰的出现及其强度、峰形随 TEOS 用量的规律性变化,是 CDs 与 SiO<sub>2</sub> 基质成功形成化学交联并引发 CEE 效应的直接光谱证据。图 7 为三种颜色的 CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉和 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉 365 nm 紫外光激发下的实物图。



**Figure 6.** Photoluminescence (PL) emission spectra under 365 nm excitation of cyan-emitting (a), green-emitting (b), and yellow-emitting (c) CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP composite phosphors, prepared with 2 mL, 20 mL, and 30 mL of TEOS, respectively  
**图 6.** (a)~(c)分别为 2 mL、20 mL、30 mL TEOS 制备的青色、绿色、黄色 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉在 365 nm 激发下的发光光谱



**Figure 7.** Photographs under 365 nm ultraviolet light showing cyan-emitting (a~c), green-emitting (d~f), and yellow-emitting (g~i) CDs/SiO<sub>2</sub> composite phosphors and their corresponding CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP composite phosphors (a'~i'), all prepared with different volumes of TEOS (2 mL, 20 mL, and 30 mL)

**图 7.** 不同 TEOS 用量(2 mL、20 mL、30 mL)下制备的(a~c)青色、(d~f)绿色、(g~i)黄色 CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉及其对应的 CDs/SiO<sub>2</sub>/PVP 复合荧光粉(a'~i')在 365 nm 紫外光下的发光照片

#### 4. 结论

本研究采用溶剂热法以柠檬酸和尿素作为反应前驱体,柠檬酸作为碳源,尿素作为氮源,在二甲基甲酰胺中合成了多色荧光 CDs,分析了其吸收与发射光谱,采用溶胶-凝胶法以 TEOS 为前驱体,利用 HNO<sub>3</sub> 催化其发生水解,在乙醇-水混合溶剂中合成 CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉,有效抑制了 CDs 自身的团聚现象。为了优化实验,防止 SiO<sub>2</sub> 在溶液本体中的自发成核,引入了 PVP 作为表面活性剂,优化了 CDs/SiO<sub>2</sub> 复合荧光粉的光学性能。通过系统的材料表征与机理分析,得出以下结论: PVP 在复合荧光粉形成过程中发挥了关键的结构导向作用。PVP 分子中的酰胺基团能够与 TEOS 水解产生的硅羟基形成稳定的氢键

网络,这一相互作用有效引导了 SiO<sub>2</sub> 在 CDs 表面的异相成核并通过其空间位阻效应和界面调控能力,促使 SiO<sub>2</sub> 前驱体优先在 CDs 表面发生缩合反应,确保了 CDs 能够被有效地嵌入在 SiO<sub>2</sub> 基质中。

## 基金项目

本项工作得到了牡丹江师范学院优势特色学科培育项目多功能硬质材料项目阶段性成果,牡丹江师范学院科研项目(GP2021003),黑龙江省教育厅基本科研业务费重点项目(1455MNUZD003)和黑龙江省自然科学基金联合基金培育项目(PL2024F024)的支持。

## 参考文献

- [1] Mandal, S., Pal, J., Subramanian, R. and Das, P. (2020) Amplified Fluorescence of Mg<sup>2+</sup> Selective Red-Light Emitting Carbon Dot in Water and Direct Evaluation of Creatine Kinase Activity. *Nano Research*, **13**, 2770-2776. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2927-1>
- [2] Ji, C., Zhou, Y., Leblanc, R.M. and Peng, Z. (2020) Recent Developments of Carbon Dots in Biosensing: A Review. *ACS Sensors*, **5**, 2724-2741. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01556>
- [3] Ghosh, S., Ali, H. and Jana, N.R. (2019) Water Dispersible Red Fluorescent Carbon Nanoparticles via Carbonization of Resorcinol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 12629-12637. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02710>
- [4] Miao, S., Liang, K., Zhu, J., Yang, B., Zhao, D. and Kong, B. (2020) Hetero-Atom-Doped Carbon Dots: Doping Strategies, Properties and Applications. *Nano Today*, **33**, Article ID: 100879. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100879>
- [5] Gao, M., Zeng, J., Liang, K., Zhao, D. and Kong, B. (2020) Interfacial Assembly of Mesoporous Silica-Based Optical Heterostructures for Sensing Applications. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1906950. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906950>
- [6] Kong, B., Tang, J., Zhang, Y., Jiang, T., Gong, X., Peng, C., *et al.* (2015) Incorporation of Well-Dispersed Sub-5-nm Graphitic Pencil Nanodots into Ordered Mesoporous Frameworks. *Nature Chemistry*, **8**, 171-178. <https://doi.org/10.1038/nchem.2405>
- [7] Holá, K., Sudolská, M., Kalytchuk, S., Nachtigallová, D., Rogach, A.L., Otyepka, M., *et al.* (2017) Graphitic Nitrogen Triggers Red Fluorescence in Carbon Dots. *ACS Nano*, **11**, 12402-12410. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06399>
- [8] Ghosh, S., Ghosh, A., Ghosh, G., Marjit, K. and Patra, A. (2021) Deciphering the Relaxation Mechanism of Red-Emitting Carbon Dots Using Ultrafast Spectroscopy and Global Target Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 8080-8087. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c02116>
- [9] Xu, Q., Kuang, T., Liu, Y., Cai, L., Peng, X., Sreenivasan Sreeprasad, T., *et al.* (2016) Heteroatom-Doped Carbon Dots: Synthesis, Characterization, Properties, Photoluminescence Mechanism and Biological Applications. *Journal of Materials Chemistry B*, **4**, 7204-7219. <https://doi.org/10.1039/c6tb02131j>
- [10] Kong, J., Wei, Y., Zhou, F., Shi, L., Zhao, S., Wan, M., *et al.* (2024) Carbon Quantum Dots: Properties, Preparation, and Applications. *Molecules*, **29**, Article No. 2002. <https://doi.org/10.3390/molecules29092002>
- [11] Qu, S., Zhou, D., Li, D., Ji, W., Jing, P., Han, D., *et al.* (2016) Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated Sp<sup>2</sup>-Domain Controlling and Surface Charges Engineering. *Advanced Materials*, **28**, 3516-3521. <https://doi.org/10.1002/adma.201504891>
- [12] Rajakumar, G., Zhang, X., Gomathi, T., Wang, S., Azam Ansari, M., Mydhili, G., *et al.* (2020) Current Use of Carbon-Based Materials for Biomedical Applications—A Prospective and Review. *Processes*, **8**, Article No. 355. <https://doi.org/10.3390/pr8030355>
- [13] Yadav, P.K., Chandra, S., Kumar, V., Kumar, D. and Hasan, S.H. (2023) Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis. *Catalysts*, **13**, Article No. 422. <https://doi.org/10.3390/catal13020422>
- [14] Zhan, Y., Shang, B., Chen, M. and Wu, L. (2019) One-Step Synthesis of Silica-Coated Carbon Dots with Controllable Solid-State Fluorescence for White Light-Emitting Diodes. *Small*, **15**, Article ID: 1901161. <https://doi.org/10.1002/sml.201901161>
- [15] Li, X., Zhang, S., Kulinich, S.A., Liu, Y. and Zeng, H. (2014) Engineering Surface States of Carbon Dots to Achieve Controllable Luminescence for Solid-Luminescent Composites and Sensitive Be<sup>2+</sup> Detection. *Scientific Reports*, **4**, 2584-2860. <https://doi.org/10.1038/srep04976>
- [16] Raabe, G. and Michl, J. (1985) Multiple Bonding to Silicon. *Chemical Reviews*, **85**, 419-509. <https://doi.org/10.1021/cr00069a005>

- [17] Pham, X., Park, S., Ham, K., Kyeong, S., Son, B.S., Kim, J., *et al.* (2021) Synthesis and Application of Silica-Coated Quantum Dots in Biomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, **22**, Article No. 10116. <https://doi.org/10.3390/ijms221810116>
- [18] Dixit, C.K., Bhakta, S., Kumar, A., Suib, S.L. and Rusling, J.F. (2016) Fast Nucleation for Silica Nanoparticle Synthesis Using a Sol-Gel Method. *Nanoscale*, **8**, 19662-19667. <https://doi.org/10.1039/c6nr07568a>
- [19] Chen, C., Wang, H., Xue, Y., Xue, Z., Liu, H., Xie, X., *et al.* (2016) Structure, Rheological, Thermal Conductive and Electrical Insulating Properties of High-Performance Hybrid Epoxy/Nanosilica/AgNWs Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **128**, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.005>
- [20] Ye, L., Zhang, Y., Song, C., Li, Y. and Jiang, B. (2017) A Simple Sol-Gel Method to Prepare Superhydrophilic Silica Coatings. *Materials Letters*, **188**, 316-318. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.043>
- [21] Cannavale, A., Fiorito, F., Manca, M., Tortorici, G., Cingolani, R. and Gigli, G. (2010) Multifunctional Bioinspired Sol-Gel Coatings for Architectural Glasses. *Building and Environment*, **45**, 1233-1243. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.11.010>
- [22] Harris, M.T., Brunson, R.R. and Byers, C.H. (1990) The Base-Catalyzed Hydrolysis and Condensation Reactions of Dilute and Concentrated TEOS Solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **121**, 397-403. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90165-i](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90165-i)
- [23] Ziaei-Azad, H. and Semagina, N. (2014) Bimetallic Catalysts: Requirements for Stabilizing PVP Removal Depend on the Surface Composition. *Applied Catalysis A: General*, **482**, 327-335. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.016>
- [24] Jadhav, S.V., Nikam, D.S., Khot, V.M., Thorat, N.D., Phadatore, M.R., Ningthoujam, R.S., *et al.* (2013) Studies on Colloidal Stability of PVP-Coated LSMO Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia. *New Journal of Chemistry*, **37**, 3121-3130. <https://doi.org/10.1039/c3nj00554b>
- [25] Lu, G., Li, S., Guo, Z., Farha, O.K., Hauser, B.G., Qi, X., *et al.* (2012) Imparting Functionality to a Metal-Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation. *Nature Chemistry*, **4**, 310-316. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>
- [26] Koczur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. and Skrabalak, S.E. (2015) Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Transactions*, **44**, 17883-17905. <https://doi.org/10.1039/c5dt02964c>
- [27] Sun, M.Y., Han, Y., Yuan, X., Jing, P.T., Zhang, L., Zhao, J.L. and Zheng, Y.J. (2020) Efficient Full-Color Emitting Carbon-Dot-Based Composite Phosphors by Chemical Dispersion. *Nanoscale*, **10**, 1622-1630.
- [28] Wang, S.J., Colec, I.S., Zhao, D.Y. and Li, Q. (2012) The Duo Roles of Functional Groups in the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, RSC Publishing.
- [29] Zhu, J., Zhao, H., Yang, Y., Wu, W., Hu, L., Wei, Y., *et al.* (2024) Photo-Stimulus-Responsive Dual-Emitting Fluorescence of Spiropyran-Encapsulated Carbon Dots-Functionalized Silicon Dioxide for Dynamic Information Encryption. *Science China Materials*, **67**, 680-689. <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2728-9>
- [30] Cohen Stuart, M.A., Fleer, G.J. and Bijsterbosch, B.H. (1982) The Adsorption of Poly(Vinyl Pyrrolidone) Onto Silica. I. Adsorbed Amount. *Journal of Colloid and Interface Science*, **90**, 310-320. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90300-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90300-9)
- [31] Van de Steeg, H.G.M., Cohen Stuart, M.A., De Keizer, A. and Bijsterbosch, B.H. (1992) Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces. *Langmuir*, **8**, 2538-2546. <https://doi.org/10.1021/la00046a030>
- [32] Gun'ko, V.M., Zarko, V.I., Voronin, E.F., Goncharuk, E.V., Andriyko, L.S., Guzenko, N.V., *et al.* (2006) Successive Interaction of Pairs of Soluble Organics with Nanosilica in Aqueous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.034>
- [33] Ai, L., Yang, Y., Wang, B., Chang, J., Tang, Z., Yang, B., *et al.* (2021) Insights into Photoluminescence Mechanisms of Carbon Dots: Advances and Perspectives. *Science Bulletin*, **66**, 839-856. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015>