

文章编号:1673-9469(2026)03-0077-08

DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2026.03.009

# UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs 复合发光材料的 制备及性能研究

张晓雄<sup>1</sup>, 高颖<sup>1</sup>, 董辉<sup>1</sup>, 曹泽林<sup>1</sup>, 崔曼丽<sup>2\*</sup>

(1. 河北工程大学 土木工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 科学技术研究院, 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 为合成高性能稀土复合发光材料, 通过水热法制备了蓝色荧光氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs), 并采用后修饰法制备了一种N-GQDs修饰的UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu复合发光材料。采用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱仪等设备对该复合发光材料的结构形貌进行了表征, 测试了该复合发光材料的荧光发光性能, 并讨论了N-GQDs用量对其性能的影响。实验结果表明, 该复合发光材料具有良好的稳定性和发光性能, 且少量N-GQDs能提高其发光强度、延长其荧光寿命。

**关键词:** 氮掺杂石墨烯量子点; 金属有机框架; 后修饰; 复合材料; 发光性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Preparation and Performance of a Composite Luminescent Material UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs

ZHANG Xiaoxiong<sup>1</sup>, GAO Ying<sup>1</sup>, DONG Hui<sup>1</sup>, CAO Zelin<sup>1</sup>, CUI Manli<sup>2\*</sup>

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;

2. Institute of Science and Technology Research, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

**Abstract:** To synthesize high-performance rare earth composite luminescent materials, blue fluorescent Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots (N-GQDs) were prepared by hydrothermal method, and an N-GQDs modified composite luminescent material UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu was prepared by post-synthetic modification method. The structural morphology of the composite luminescent material was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The fluorescent and luminescent properties of the composite material were tested, and the effect of N-GQDs dosage on the luminescent properties was discussed. The results show that the obtained composite luminescent material has good stability and fluorescent properties, and a small amount of N-GQDs can improve the luminescence intensity and prolong the fluorescence lifetime of the composite material.

**Key words:** nitrogen-doped graphene quantum dots; metal-organic framework; post-synthetic modification; composite material; luminescent properties

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是一类多孔的功能性配合物, 由金属离子簇和有机羧酸或者含氮的有机桥连体通过配位键组合而成, 具有优异的物理和化学稳定性、结构

可调性、易于功能化和多孔性等性质, 在气体储存、气体分离、催化和药物释放等领域都表现出潜在应用价值<sup>[1-2]</sup>。稀土 MOFs 材料作为 MOFs 材料中的一种, 因其稀土离子的独特 4f 电子层结构而

收稿日期: 2024-12-10 修回日期: 2025-01-09

基金项目: 河北工程大学创新基金资助项目(SJ240100216); 河北省自然科学基金资助项目(E2022402077); 国家自然科学基金资助项目(52308495)

第一作者: 张晓雄(1991—), 男, 河南三门峡人, 博士, 讲师, 从事无机功能材料方面的研究。

\* 通信作者: 崔曼丽(1992—), 女, 河北石家庄人, 硕士, 助教, 从事无机功能材料方面的研究。

具有斯托克斯位移较大、特征荧光发射尖峰、荧光寿命长和量子效率高等优点,广泛应用于化学传感、生物标记和发光器件等领域<sup>[3-4]</sup>。后修饰(Post-synthetic Modification, PSM)法是合成稀土 MOFs 材料的一种重要方法,此方法不但能将稀土离子掺入 MOFs 材料中且不影响原有 MOFs 材料的结构,而且还能充分利用原有 MOFs 材料优良的物理化学性质。因此,通过 PSM 法合成的稀土 MOFs 材料具有更多的性能优势。

相比于传统半导体量子点(如 CdSe、ZnSe、PbSe 等),碳点具有水溶性高、化学惰性强、毒性低和生物相容性良好等性质<sup>[5]</sup>。根据尺寸大小,碳点主要分为两种:一种是碳量子点,指的是尺寸小于 10 nm 的碳纳米颗粒;另一种是石墨烯量子点,指的是尺寸小于 100 nm 的石墨烯纳米片。相比于一般的碳量子点,石墨烯量子点的比表面积更大、表面修饰能力更好。目前,制备石墨烯量子点的方法<sup>[6]</sup>主要有两种:一种是自上而下法,将制备的大片层石墨烯通过水热、氧化等方法剪切成小尺寸的石墨烯量子点;另一种是自下而上法,将小的构造单元作为原料,经过一系列化学反应制备成石墨烯量子点。相比于自上而下法,自下而上法制备的石墨烯量子点尺寸更均匀、表面官能团更可控。杂原子(如氮、硫、硼等)掺杂的石墨烯量子点比纯净的石墨烯量子点拥有更高的发光强度和量子效率。石墨烯量子点不但具有量子点的优异发光特性,还具有石墨烯优良的物理化学性质,十分适合作为基质材料来提升某些发光材料(如稀土 MOFs 复合发光材料)的性能。

基于以上分析,本文为获得一种高性能的稀土复合发光材料,首先合成一种带有自由-COOH 的锆基 MOFs 材料,此 MOFs 材料在合成过程中无需高温和过多有机溶剂,且在水中具有较好的分散性;然后采用 PSM 法将  $\text{Eu}^{3+}$  掺入,获得一种  $\text{Eu}^{3+}$  修饰的  $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$  复合发光材料( $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2-\text{Eu}$ ),此材料能够发射出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征荧光;同时,选用柠檬酸和尿素为原料以水热法合成一种常见的氮掺杂石墨烯量子点(Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots, N-GQDs),此量子点已被证明具有优异的发光性能和石墨烯的特征结构<sup>[5]</sup>;最后,将不同用量的 N-GQDs 与  $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2-\text{Eu}$  进行复合,测试复合材料的发光性能并对 N-GQDs 的作用机理进行分析,为 N-GQDs 在其他类似发光材料中的应用提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

四氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ )和均苯四甲酸(Pyromellitic Acid, PMA)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,柠檬酸、尿素和无水乙醇购买于天津恒山化工科技有限公司,丙酮购买于天津富宇精细化工有限公司, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  购买于北京华威锐科化工科技有限公司。所有试剂(分析纯)均通过商业途径直接购买,未做进一步纯化处理。所用的蒸馏水为二次蒸馏水。

傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)测试采用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Vector 22 型红外光谱仪,X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试采用德国 Bruker 公司生产的 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪,扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX)测试采用美国 FEI 公司生产的 NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜,透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)测试采用美国 FEI 公司生产的 Glacios 型透射电子显微镜,X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测试采用德国 DataPhysics 公司生产的 PHI 5700 型 ESCA 光谱仪,冷冻干燥测试采用宁波新芝冻干设备股份有限公司生产的 SCIENTZ-18ND 型冷冻干燥机,材料的激发、发射光谱以及荧光寿命测试采用英国 Edinburgh 公司生产的 FLS920P 型荧光光谱仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 N-GQDs 的合成

根据文献报道<sup>[7]</sup>,N-GQDs 的具体合成步骤如下:首先,称取 2.523 4 g 的柠檬酸和 2.158 4 g 的尿素溶解在 60 mL 的蒸馏水中,搅拌 10 min,混合均匀后,将其转入 100 mL 聚四氟乙烯的水热反应釜中,在 160 °C 下反应 4 h;其次,将反应物冷却至室温并加入少量的乙醇,静置一段时间后,用离心机离心 3 次(转速为 10 000 r/min),将获得的液体冷冻干燥后得到固体物质;最后,将获得的固体物质重新溶解在蒸馏水中,即为 N-GQDs 的分散液(质量浓度为 0.01 mg/mL)。

#### 1.2.2 $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2-\text{Eu}$ 复合发光材料的合成

根据文献报道<sup>[8]</sup>, $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$  材料的具

体合成步骤如下:称取 4.323 3 g 的 PMA 在 50 °C 下溶解在 25 mL 蒸馏水中,称取 2.314 0 g 的 ZrCl<sub>4</sub> 溶解在 25 mL 蒸馏水中;将获得的 ZrCl<sub>4</sub> 溶液滴加到 PMA 溶液中,滴加完成后将混合液的温度升高至 100 °C 反应 24 h;冷却至室温,离心并用蒸馏水洗涤 3 次后,将获得的白色凝胶重新分散在蒸馏水中(1 g/10 mL),并继续在 100 °C 下反应 24 h,以去除未反应的芳香羧酸;冷却至室温,分别用蒸馏水和丙酮洗涤 3 次,将获得的白色凝胶在 80 °C 下干燥过夜得到最终产品。

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料通过简单混合搅拌获得,具体步骤如下:称取 1 g 的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 将其分散在 20 mL 的 EuCl<sub>3</sub> 水溶液(0.1 mol/L)中,在 80 °C 下搅拌 24 h,冷却至室温后用蒸馏水洗涤 3 次,80 °C 下干燥过夜得到 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料。

### 1.2.3 N-GQDs 修饰的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料的合成

分别称量 0.5 g 的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料和一定量的 N-GQDs 分散液(0.0、2.5、5.0、7.5、10.0 mL),将两者混合并加入一定量的蒸馏水,在 80 °C 下搅拌 24 h,冷却后用蒸馏水洗涤 3 次,80 °C 下干燥过夜得到 N-GQDs 修饰的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料(即 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的表征

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 材料是 UiO-66 的衍生物,

其具有与 UiO-66 相同的晶体结构。不同的是,UiO-66 是由 Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> 和对苯二甲酸连接体组成的三维网状结构材料,而 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 是由 Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> 和 PMA 组成的三维网状结构材料,且配体具有两个自由-COOH 未与 Zr<sup>4+</sup> 发生配位<sup>[8]</sup>。图 1(a)为 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 FT-IR 图,在 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 中 1 715 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应的是自由-COOH 的吸收峰,证明 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 中存在未配位的-COOH<sup>[9]</sup>。图 1(b)为 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 的 XRD 图,由图可知 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 在 7.36°、8.49°、14.77°、17.07°、25.72°以及 30.74°处的 2θ(θ 为入射 X 射线与晶面之间的夹角)衍射峰与 UiO-66 的理论衍射峰相同,这说明合成的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 具有与 UiO-66 相同的结构特性。通过 PSM 法将 Eu<sup>3+</sup> 引入 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 材料中,得到 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 复合发光材料。图 1(a)中原来在 1 715 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰移动到了 1 712 cm<sup>-1</sup> 处且强度降低,这说明 Eu<sup>3+</sup> 已经与 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 的自由-COOH 发生了配位作用<sup>[10]</sup>。掺杂 Eu<sup>3+</sup> 后,MOFs 材料的晶体结构没有发生明显变化,这说明 Eu<sup>3+</sup> 的存在并不会影响原有 MOFs 材料的晶体结构。根据图 2 中 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 SEM 图可进一步确认这种现象,图中 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的形貌非常相似,均为立方块状结构,这种现象与 XRD 的表征相对应。图 3 为 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 XPS 能谱图,在 1 134.73 eV 处出现了 Eu<sup>3+</sup> 的 3d<sub>5</sub> 能带峰,这说明合成的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 中存在 Eu<sup>3+</sup>,即 Eu<sup>3+</sup> 已被成功掺入 MOFs 材料中<sup>[11]</sup>。

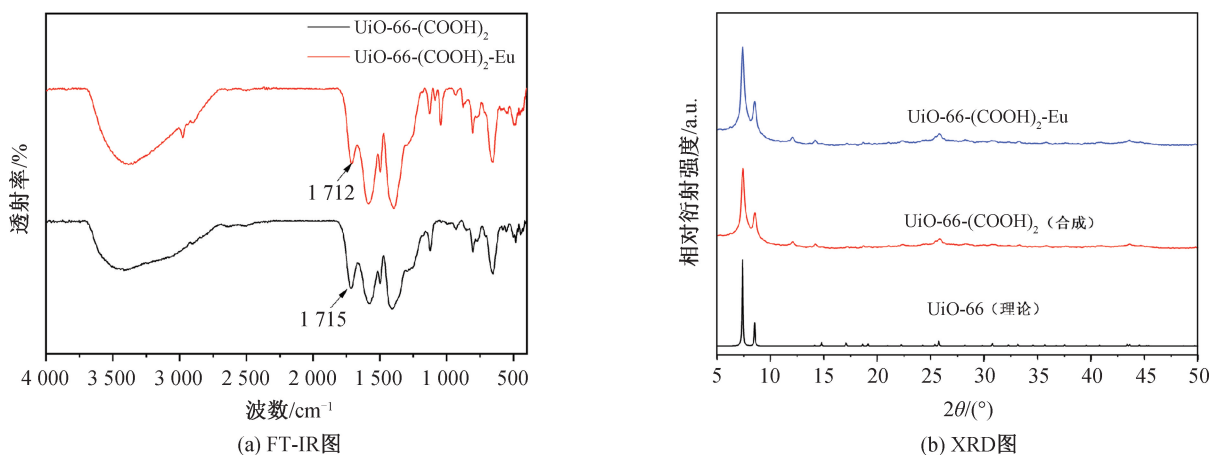
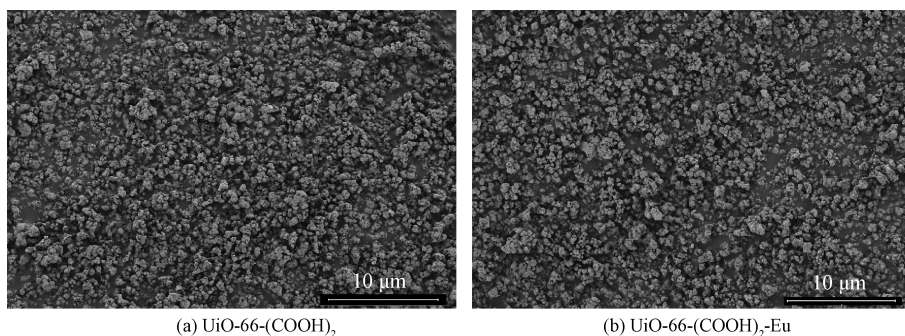
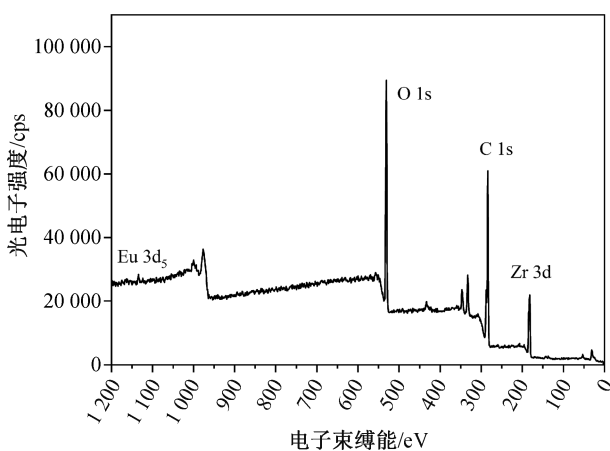


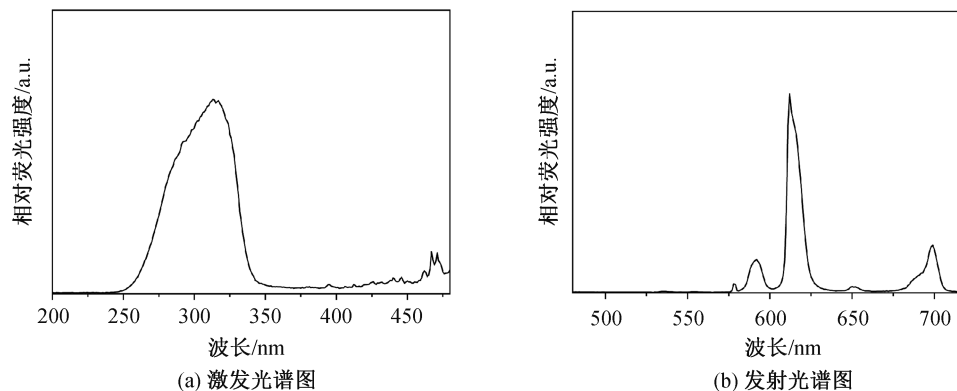
图 1 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 FT-IR 及 XRD 图

Fig. 1 FT-IR spectra and XRD patterns of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> and UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu

图2 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 SEM 图Fig. 2 SEM images of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> and UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu图3 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的 XPS 能谱图Fig. 3 XPS spectrum of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu

## 2.2 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的发光特性

图4为UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu的荧光激发和荧光发射光谱图,在613 nm的检测波长下,激发光谱在200~400 nm的范围内存在一个宽吸收峰,此峰对应的是UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>的有机连接体PMA的吸收峰,最大吸收峰强度在323 nm处。当采用323 nm的激发波长进行激发时,在发射光谱图中

图4 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 的荧光激发和荧光发射光谱图Fig. 4 Fluorescence excitation and emission spectra of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu

出现了一系列的Eu<sup>3+</sup>特征发射峰,这些发射峰在580、593、613、657和703 nm处出现,分别对应的是Eu<sup>3+</sup>的5D<sub>0</sub>→7F<sub>0</sub>、5D<sub>0</sub>→7F<sub>1</sub>、5D<sub>0</sub>→7F<sub>2</sub>、5D<sub>0</sub>→7F<sub>3</sub>和5D<sub>0</sub>→7F<sub>4</sub>能级跃迁<sup>[12]</sup>,这种现象表明UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>的有机连接体PMA能够很好地敏化Eu<sup>3+</sup>,得到的复合材料能够发射出Eu<sup>3+</sup>的特征红光。

## 2.3 N-GQDs 的表征及发光特性

N-GQDs的合成采用自下而上法,以柠檬酸为碳源,尿素为氮源,通过一步水热法直接合成。图5(a)为N-GQDs的FT-IR图,1578 cm<sup>-1</sup>和1407 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别对应的是N-GQDs中CONH键的C=O伸缩振动吸收峰和C—N伸缩振动吸收峰<sup>[13]</sup>。图5(b)为N-GQDs的XRD图,在27.7°处有一个衍射峰,此峰对应的是石墨(002)晶面衍射峰,证明合成的N-GQDs具有石墨的晶体结构,是一种石墨烯量子点。图5(c)为N-GQDs的TEM图(红框圈出的为高分辨TEM图),由图可见存在许多小片层,继续放大可发现合成的小片层具有石墨的晶格,晶格间距约为0.22 nm,与石墨(002)晶面相似。这种现象与XRD测试相对应,证明已成功合成N-GQDs<sup>[9]</sup>。图5(d)为N-GQDs的荧光激

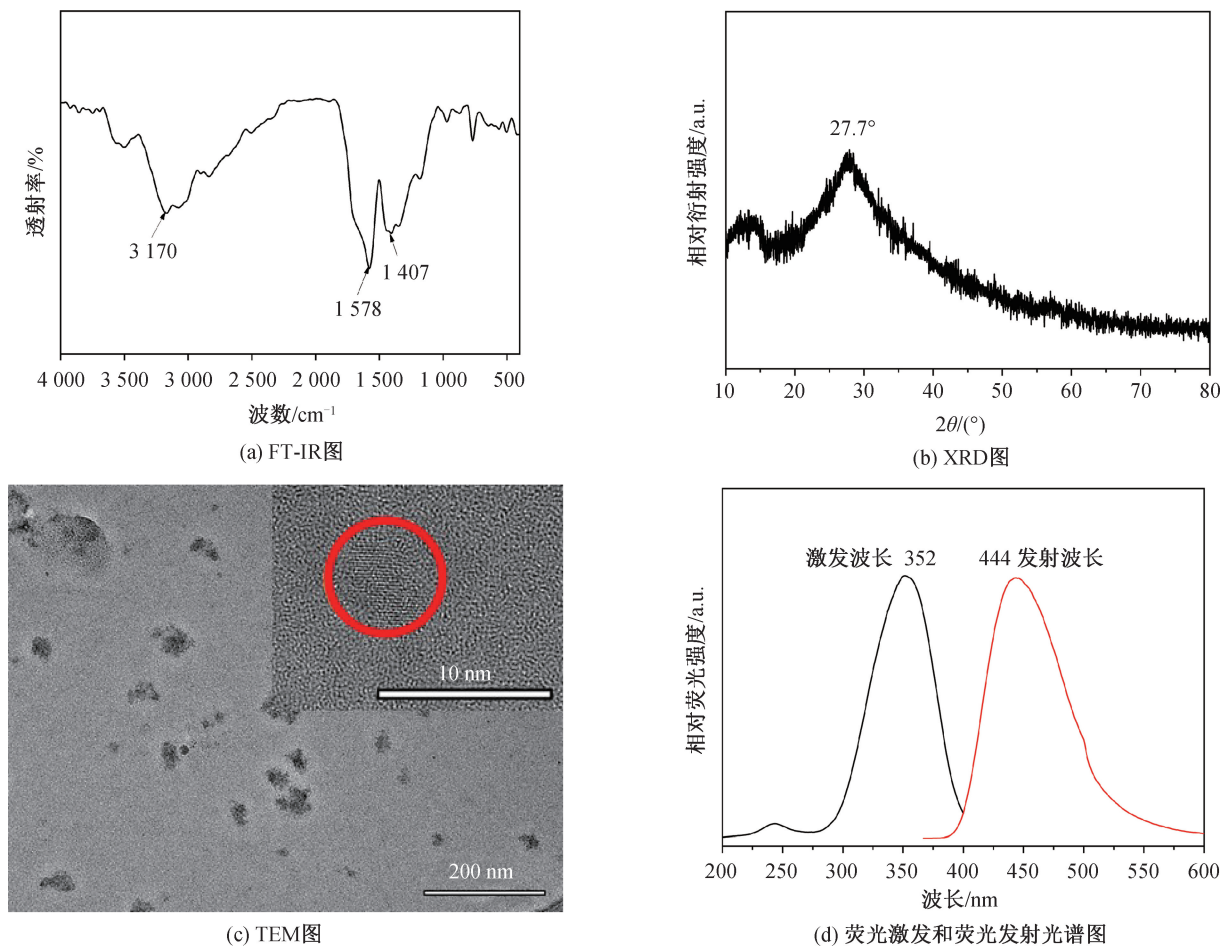


图5 N-GQDs的FT-IR图、XRD图、TEM图、荧光激发和发射光谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum, XRD pattern, TEM image, fluorescence excitation and emission spectra of N-GQDs

发和荧光发射光谱图,由图可知合成量子点的最佳激发波长为 352 nm,最大发射波长为 444 nm。

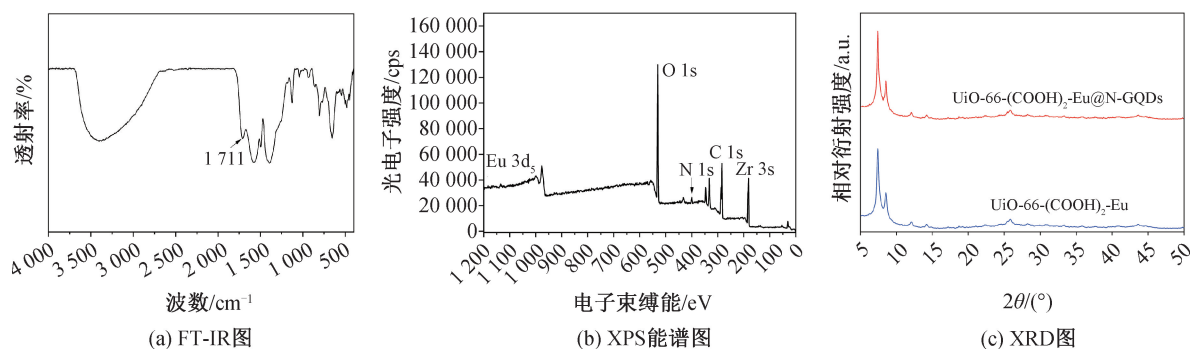
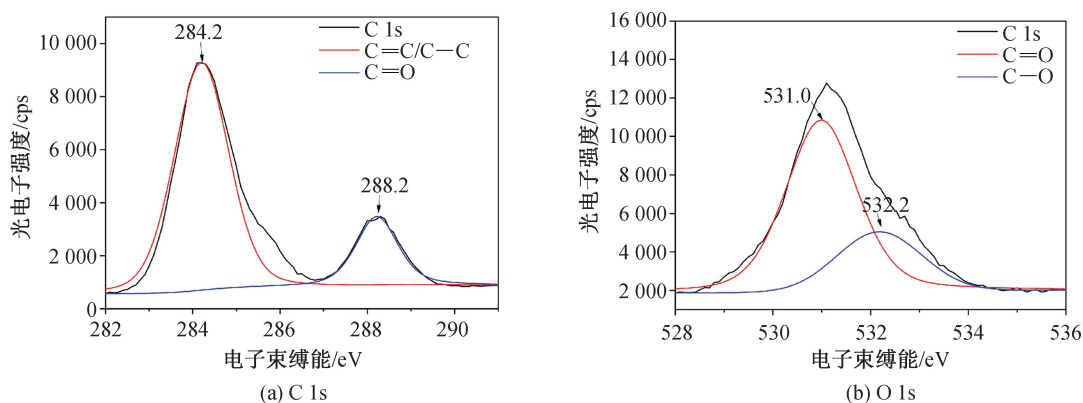
#### 2.4 $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$ 的表征及发光特性

N-GQDs 作为一种石墨烯量子点,其不但具有量子点的性质(如发光强度高),还具有石墨烯的性质。通过之前的研究可知,在适量氧化石墨烯的修饰下,氧化石墨烯稀土配合物的发光性能得到提高。合成的 N-GQDs 与氧化石墨烯具有相似的结构,为探究两者是否也具有相似的性质,本文选用适量的 N-GQDs 与  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  进行复合,获得了一种氮掺杂石墨烯量子点修饰的稀土 MOFs 复合发光材料( $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$ )。这种材料不但具有稀土 MOFs 材料优异的性能,还能充分利用 N-GQDs 的性质进一步提高复合发光材料的发光性能。

图 6(a) 为  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$  复合发光材料的 FT-IR 图。由图可知,加入 N-GQDs 后  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  的 -COOH 吸收峰进一步向低

波长移动(移动到  $1711\text{ cm}^{-1}$  处),这说明 N-GQDs 的羧基或氨基已经与  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  的 -COOH 发生了相互作用(氢键作用)<sup>[14]</sup>。为了进一步确认 N-GQDs 已被成功掺入  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  中,对  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$  复合发光材料进行了 XPS 测试。如图 6(b) 所示,相比于  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  (图 3),  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$  在 400.17 eV 处出现了 N 1s 能谱峰,说明在复合发光材料中存在氮元素,而氮元素的来源是 N-GQDs,这说明 N-GQDs 已被成功掺入。图 6(c) 为  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$  复合发光材料的 XRD 图,由图可知该复合发光材料与  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  的 XRD 特征峰相似,这说明 N-GQDs 的掺入并不会影响 MOFs 的晶体结构。

图 7 为  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  复合发光材料中 C、O 两种元素的 XPS 精细谱,图 8 为  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu@N-GQDs}$  复合发光材料中 C、O、N 三种元素的 XPS 精细谱。在  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  中,C 1s 精细谱可被分为 C=C/C—C 键(284.2 eV)

图6 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs的FT-IR图、XPS能谱图和XRD图Fig. 6 FT-IR spectrum, XPS spectrum and XRD patterns of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs图7 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu中的C 1s和O 1s XPS精细谱Fig. 7 XPS spectra of C 1s and O 1s in UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu

和C=O键(288.2 eV),O 1s精细谱可被分为C=O键(531.0 eV)和C—O键(532.2 eV);而在UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs中,C 1s精细谱可被分为C=C/C—C键(284.3 eV)、C—N键(285.3 eV)和C=O键(288.3 eV),O 1s精细谱可被分为C=O键(530.9 eV)和C—O键(531.2 eV),N 1s精细谱可被分为C—N—C键(399.5 eV)、C—N<sub>3</sub>键(400.1 eV)和N—H键(400.9 eV)<sup>[15]</sup>。通过这些分析可以发现,在UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs复合发光材料中存在C=C/C—C、C—N、C=O/C—O、N—H等键。而且,在经N-GQDs修饰后原材料中C 1s的C=C/C—C键和C=O键的结合能分别向高能方向移动了0.1 eV,O 1s的C=O键和C—O键的结合能分别向低能方向移动了0.1 eV和1.0 eV,这些移动归因于N-GQDs的掺入影响了UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu中C和O的能带,也进一步说明N-GQDs已被成功掺入UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu中。

为了研究不同用量的N-GQDs对UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu发光强度的影响,选用不同量的N-GQDs与UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu进行复合,并对其荧光激发和荧光发射进行了测试。图9为UiO-66-

(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs的荧光激发和荧光发射光谱图。在613 nm的检测波长下,所有复合发光材料的激发波长在200~400 nm范围内都有一个宽吸收峰,这一吸收峰对应的都是UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>的连接体PMA的吸收峰。加入少量N-GQDs后,PMA的吸收峰强度得到提高,这说明少量N-GQDs提高了有机配体与Eu<sup>3+</sup>之间的能量传递效率。N-GQDs使其最佳激发波长发生了偏移,这种现象主要是因为N-GQDs具有石墨烯的富电子结构,此结构能为连接体提供更多的电子,影响连接体的吸收<sup>[16]</sup>。然而,当N-GQDs的用量继续增加时,PMA的吸收峰强度却有所降低,这种现象主要是因为N-GQDs具有石墨烯的sp<sup>2</sup>结构域,用量增加时此域也会增加,并吸收连接体的能量,从而造成连接体的吸收峰强度降低。在各自的最佳激发波长下进行激发时,所有复合发光材料的发射光谱都在580、593、613、657和703 nm处出现了Eu<sup>3+</sup>的特征发射峰,这说明N-GQDs的存在不会影响Eu<sup>3+</sup>的发光特性,同时其发射峰强度变化与激发波长的强度变化相同。荧光寿命是判断发光材料发光性能好坏的一个重要指标,图10为UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu

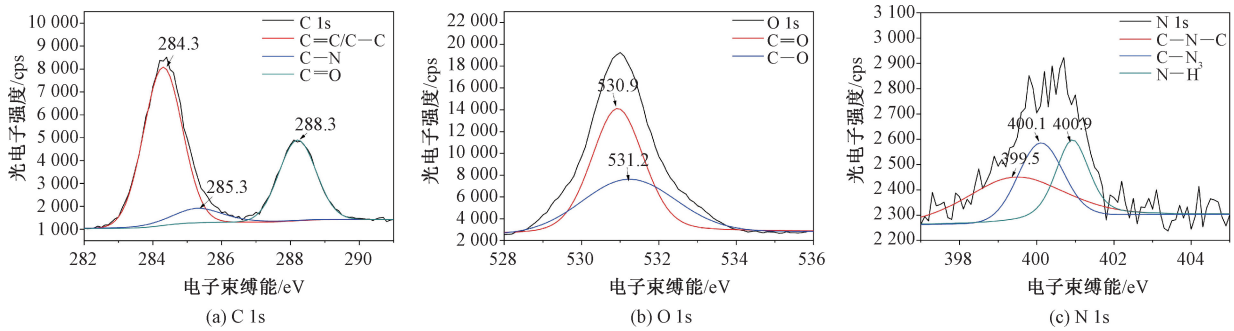


图 8 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs 的 C 1s、O 1s 和 N 1s XPS 精细谱

Fig. 8 XPS spectra of C 1s, O 1s and N 1s in UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs

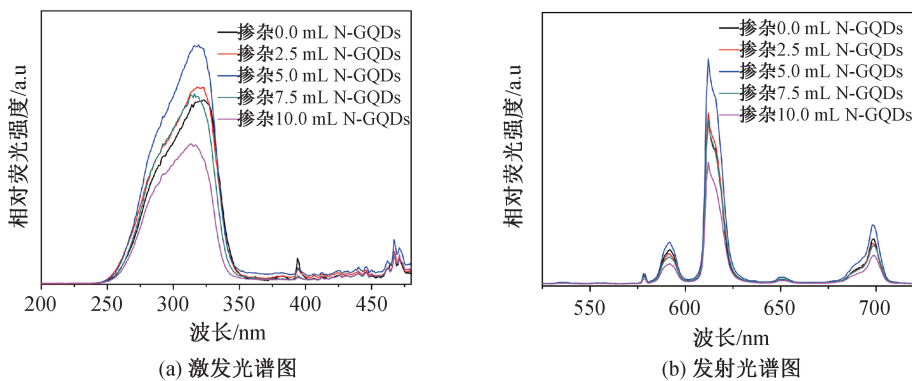


图 9 掺杂不同量 N-GQDs 的 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs 复合发光材料的荧光激发和荧光发射光谱

Fig. 9 Fluorescence excitation and emission spectra of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs

composite materials doped with different amounts of N-GQDs

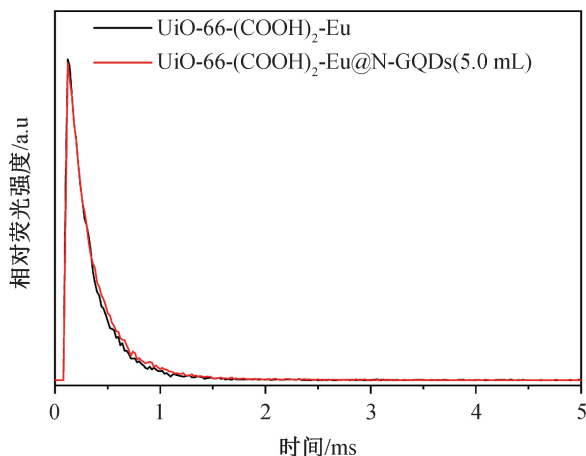


图 10 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 和

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs (5.0 mL) 的荧光寿命图

Fig. 10 Fluorescence lifetime of UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 和

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs (5.0 mL)

和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs 的荧光寿命图。通过拟合公式 (1) 计算可得, UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu 和 UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Eu@N-GQDs 的荧光寿命分别为 0.22 ms 和 0.26 ms。

$$I = I_0 + A \times \exp[-(t_0 - t)/\tau] \quad (1)$$

式中:  $I$  为瞬时荧光强度, cps;  $I_0$  为背景基线强度, cps;  $A$  为荧光衰减振幅;  $t_0$  为荧光激发的起始时间, ms;  $t$  为激发后的任意观测时间, ms;  $\tau$  为荧光寿命, ms。

由计算结果可知, N-GQDs 可以延长复合发光材料的荧光寿命, 主要原因是 N-GQDs 具有石墨烯的刚性结构, 此结构能够提高复合发光材料的刚性, 减少整个复合发光材料的非辐射能量散失, 从而延长复合发光材料的荧光寿命<sup>[17]</sup>。对于 N-GQDs 造成复合发光材料发光强度增强的原因, 可认为与氧化石墨烯影响稀土配合物发光强度的机理十分相似。当 N-GQDs 用量较少时, N-GQDs 在 MOFs 中是分散的, 且自身能够吸收外界能量, 所吸收的能量通过 MOFs 材料的连接体传递给稀土中心离子, 从而提高复合发光材料的发光强度; 但是当 N-GQDs 的用量增加时, N-GQDs 的  $sp^2$  结构域也会增加, 此域会在 MOFs 材料的孔道中发生堆积, 堆积之后其自身消耗能量的能力提高, 就会通过荧光共振能量转移的形式吸收 MOFs 材料中连接体吸收的能量, 从而造成复合发光材料发光强度降低。

### 3 结论

1)  $\text{Eu}^{3+}$  和 N-GQDs 的引入不会影响  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  的结构特性,  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  能够敏化  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  的最佳激发波长为 323 nm, N-GQDs 引入后激发波长发生了偏移。

2) N-GQDs 与  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  之间存在能量传递, 不同用量的 N-GQDs 对  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  的发光强度存在不同程度的影响, 0.5 g  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  在 5.0 mL N-GQDs 的修饰下发光强度最强且荧光寿命增加了 0.04 ms。

3) 相比于  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  发光材料, N-GQDs 修饰的  $\text{UiO-66-(COOH)}_2\text{-Eu}$  复合发光材料的发光性能更好, 在荧光检测、发光薄膜等领域具有潜在应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 谷建霞, 王海璇, 贺敬婷, 等. 金属有机框架复合材料在环境污染物电化学检测中的应用研究进展[J]. 分析化学, 2024, 52(8): 1061-1071.  
GU J X, WANG H X, HE J T, et al. Advances of metal-organic framework composites in electrochemical detection of environmental pollutants [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(8): 1061-1071.
- [2] 杨东晓, 熊启钊, 王毅, 等. 多级孔 MOF 的制备及其吸附分离应用研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(4): 1882-1896.  
YANG D X, XIONG Q Z, WANG Y, et al. Progress in the preparation of hierarchically porous MOF and applications in adsorption and separation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(4): 1882-1896.
- [3] LUSTIG W P, LI J. Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 373: 116-147.
- [4] FENG J F, LIU T F, SHI J L, et al. Dual-emitting  $\text{UiO-66}(\text{Zr}\&\text{Eu})$  metal-organic framework films for ratiometric temperature sensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20854-20861.
- [5] 刘洪珍. 固态发光碳点的制备及应用研究[D]. 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.  
LIU H Z. Preparation and application of solid-state luminescent carbon dots [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [6] 李坤, 张国军. 碳量子点和石墨烯量子点在传感领域的研究进展[J]. 检验医学, 2022, 37(8): 787-792.  
LI K, ZHANG G J. Research progress of carbon quantum dots and graphene quantum dots in sensing field [J]. Laboratory Medicine, 2022, 37(8): 787-792.
- [7] LI L L, WU G H, YANG G H, et al. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives [J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4015-4039.
- [8] YANG Q Y, VAESEN S, RAGON F, et al. A water stable metal-organic framework with optimal features for  $\text{CO}_2$  capture [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(39): 10316-10320.
- [9] WU J X, YAN B. Visible detection of copper ions using a fluorescent probe based on red carbon dots and zirconium metal-organic frameworks [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(43): 15080-15086.
- [10] YANG D Q, WANG J, LI H R. Photo- and thermo-stable luminescent nanocomposite resulting from hybridization of  $\text{Eu(III)-}\beta\text{-diketonate}$  complexes with laponite [J]. Dyes and Pigments, 2015, 118: 53-57.
- [11] LI L N, SHEN S S, AI W P, et al. Facile synthesized  $\text{Eu}^{3+}$  post-functionalized  $\text{UiO-66}$ -type metal-organic framework for rapid and highly selective detection of  $\text{Fe}^{3+}$  in aqueous solution [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 267: 542-548.
- [12] FREITAS V T, FU L S, COJOCARIU A M, et al.  $\text{Eu}^{3+}$ -based bridged silsesquioxanes for transparent luminescent solar concentrators [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(16): 8770-8778.
- [13] 邱竞瑶. 石墨烯量子点在食品添加剂定量分析中的应用[D]. 吉林: 吉林化工学院, 2022.  
QIU J Y. Applications of graphene quantum dots in food additive quantitative analysis [D]. Jilin: Jilin University of Chemical Technology, 2022.
- [14] FENG J F, GAO S Y, SHI J L, et al. C-QDs@ $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  composite film via electrophoretic deposition for temperature sensing [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(5): 2447-2454.
- [15] 王凯宁.  $\text{UiO-66}$  系列 MOFs 与氧化石墨烯复合材料的制备及其污染去除性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.  
WANG K N. Research on preparation of  $\text{UiO-66}$  series MOFs and graphene oxide composites and their removal performance of pollutants in water [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [16] ZHANG W J, ZOU X F, ZHAO J F. Preparation and performance of a novel graphene oxide sheets modified rare-earth luminescence material [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(6): 1294-1300.
- [17] WANG S J, HU J B, WANG Y Y, et al. Coating graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(2): 805-811.

(责任编辑 唐彦彦)