

# Carbon Dots Composite Solid Film and Its Tunable Fluorescence

Yanling Hao, Xing Zhang

Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi Guizhou  
Email: hylzx@163.com

Received: Jun. 30<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jul. 15<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 21<sup>st</sup>, 2017

---

## Abstract

Carbon dots (CDs) possess excellent luminescence properties in liquid; however, its fluorescence quenched seriously at solid state. This limits its application in luminescence devices. Herein, quaternary CDs were passivated further by poly(ethylene glycol), and then the poly(ethylene glycol)/CDs composite solid films were prepared. The films exhibit strong and tunable blue-red emission. This result will provide valuable reference for CDs application in optoelectronic devices.

## Keywords

Carbon Dots, Composite Films, Quench, Tunable Emission

---

## 碳点复合薄膜的制备及其可调谐荧光

郝艳玲, 张 星

兴义民族师范学院, 贵州 兴义  
Email: hylzx@163.com

收稿日期: 2017年6月30日; 录用日期: 2017年7月15日; 发布日期: 2017年7月21日

---

## 摘 要

液态碳点具有优异的荧光性能,但在固态条件下其荧光严重淬灭,极大地限制了它在发光器件中的应用。本文将季胺功能化的碳点采用聚乙二醇进一步钝化,制备了聚乙二醇/碳点复合薄膜,该薄膜展现了较强的蓝色至红色连续可调的荧光,这将为碳点在光电器件中的应用提供有价值的参考。

## 关键词

碳点, 复合薄膜, 淬灭, 可调谐发光

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

因制备方法简单多样、发光性能优异、低毒且生物兼容性好等优点, 碳点成了国内外研究的热点材料[1] [2] [3] [4]。基于其发光特性的优点及制备方法的多样化和简便性, 碳点有望在发光器件和光伏器件中崭露头角, 但目前有关碳点荧光性质的研究还主要集中在液态环境, 对固态碳点的研究还较少, 这是因为固态条件下碳点的荧光大大淬灭, 完全不能展现液态时优异的荧光性质。因此, 相对于发展良好的生物方面的应用, 碳点在光电器件方面的应用却相当匮乏。为使碳点能在发光器件中得到商业化的应用, 还需进行大量的研究。

已报道的有关固态碳点或其复合结构的荧光大都存在发光不可调谐的问题。如: 2011年[5], Pan D.Y.等首次报道成膜于 Si、Ti 等基底上的固态碳点, 其荧光强度较液态时极大降低, 而且发射波长不可调谐。Wang F.等[6]第一次用有机硅烷做溶剂, 热解柠檬酸制备了有机硅烷功能化的荧光碳点, 有机硅烷的固化作用可将制备的产物制备成膜或块材, 但所制备的薄膜或块材只显示蓝光发射, 即发光不可调谐。Liu C.Y.研究组[7]以亲油性的碳点为发光层, 制作了首个碳点发光器件, 这是用发光碳点制作白光器件的首次尝试。另外, 研究较多的是把碳纳米颗粒作为墨水成分, 通过打印的方式形成白光下隐性的图形, 而当采用紫光照射时, 显示出明亮的蓝色图案。最近, 一些报道[8] [9] [10]已将碳点用于白光二极管的发光层, 表明碳点在光电器件方面有极大的发展潜力, 但如何克服其固态下凝聚诱导的淬灭效应, 是目前研究急需解决的问题。

本文采用有机物碳化法一步制备了表面有季胺基团钝化的碳点, 其液态时荧光具有随激发波长的改变移动的特性, 而成膜后发光强度大大减弱且发光峰随激发波长的改变固定不动。当采用聚乙二醇(PEG)对碳点进行进一步钝化后, 所制备的复合薄膜的荧光再次展现了随激发波长的改变而移动的特征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

甜菜碱(betaine hydrochloride, 99%), 三(羟甲基)氨基甲烷(Tris (hydroxymethyl) aminomethane, 99%)和分子量为 1500Da 的 PEG 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 且均为分析纯。实验用水为去离子水。

### 2.2. 碳点的制备

采用“至下而上”的方法[11]制备碳点, 具体方法如下:

1.5 g 甜菜碱溶于 5 ml 去离子水, 然后加入 1.2 g 三(羟甲基)氨基甲烷, 充分溶解。将所得溶液用丙酮萃取, 将得到的粘稠状液体放入烘箱干燥, 最后得到白色粉末。将白色粉末转移至瓷坩埚中并立即放入管式炉中加热, 升温速率 10°C/min, 升至 250°C 后保温 2 h, 随后冷却至室温。将所得黑褐色泡沫状物质用玛瑙研钵研磨, 然后溶于 50 ml 去离子水, 超声 30 min, 取出静置后取上层清液, 在 10,000 rpm/min

下离心, 直至离心管底部无沉淀, 最后得黄褐色清液。将上述清液移入截留分子量为 500 Da 的透析袋中透析 3 天, 每隔 8 h 换一次透析袋外的去离子水, 以充分去除残留的未反应有机物。最后, 将溶液在真空干燥箱中进行干燥, 获得水溶性碳点。

### 2.3. 碳点固态薄膜的制备

碳点固态薄膜采用传统的滴涂法制备: 将浓缩的碳点溶液滴在干净的硅片上, 在真空干燥箱中 70 °C 下缓慢干燥, 重复滴涂 3~4 次, 最后在硅片上形成一层碳点薄膜。

### 2.4. 碳点复合薄膜的制备

首先用 PEG 对碳点进行进一步钝化: 将 5 mg 碳点溶于去 100 ml 离子水, 并采用 HCl 将其 pH 值调至 4~5, 然后将所得溶液分成 5 等份, 分别加入不等量的 PEG (20, 40, 60 mg), 超声溶解后置入三颈瓶中在 110 °C、N<sub>2</sub> 保护下回流 24 h, 分别得到进一步钝化的样品(PEG<sub>20</sub>/CDs, PEG<sub>40</sub>/CDs, PEG<sub>60</sub>/CDs)。将所得样品分别滴涂在干净的 Si 片上分别获得相应的复合薄膜。

### 2.5. 测试表征

透射电镜(TEM 和 HR-TEM)图像在 JOEL TEM-2100F 电子显微镜上获得, 工作电压 200 kV; 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)通过 Nicolet Nexus 870 红外光谱仪测试获得; 荧光发射谱(PL)及激发谱(PLE)通过 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪获得; 复合薄膜的荧光量子产率采用日本滨松公司的绝对量子产率测试仪(HAMAMATSU, spectrometer C11347)进行测试。

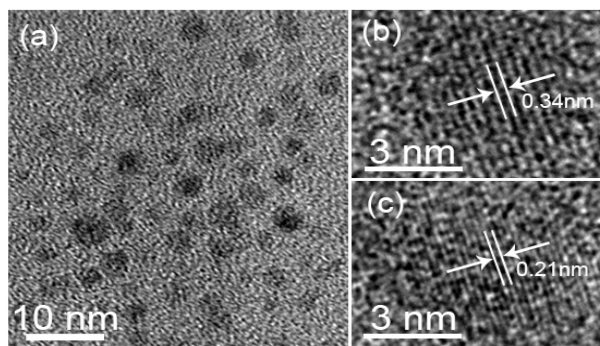
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 碳点的形貌特征

TEM 图像(图 1(a))表明所制备的碳点为类球形, 直径大概 3~4 nm。高分辨透射电镜(HR-TEM)图像显示碳点具有明显的晶格结构, 如图 1(b)和图 1(c)所示, 两图像的晶格间距为 0.34 nm 和 0.21 nm, 分别对应六角石墨的(002)和(100)晶面, 这表明所制备的碳点是石墨量子点。

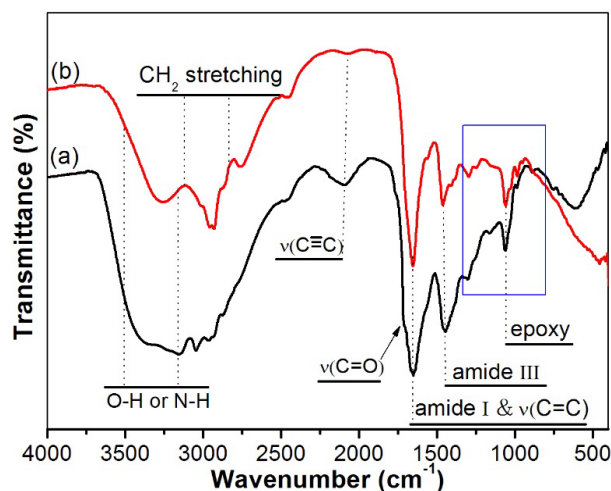
### 3.2. 碳点的表面结构

图 2 是刚制备的碳点通过 KBr 压片(a)和成膜于 Si 片上(b)的 FT-IR 图谱。很明显, 两条谱线在 3100~3500 cm<sup>-1</sup> 范围内都有明显的吸收峰, 该吸收峰来源于-OH 或者 N-H 伸缩振动。1650 cm<sup>-1</sup> 处的吸收



**Figure 1.** (a) TEM image of the CDs. (b) (c) HR-TEM images of two typical CDs

**图 1.** (a) 碳点的 TEM 图像; (b) (c) 两个典型碳点的 HR-TEM 图像



**Figure 2.** (a) FT-IR of the as-prepared CDs; (b) FT-IR of the CDs film on Si wafer

**图 2.** (a)刚制备碳点的 FT-IR; (b)碳点成膜于 Si 片上的 FT-IR

峰来源于酰胺 I 带振动和 C=C 伸缩振动,  $1720\text{ cm}^{-1}$  处的肩峰归属于羧基(C=O)振动。 $1450\text{ cm}^{-1}$  处的振动带归属于 C-N 伸缩振动即酰胺 III 带的振动,  $1560\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是酰胺 II 带的特征峰, 这些特征峰的出现表明碳点表面含有基团-NHCO-, 也即是说所制备的碳点是季氨功能化的碳点。 $900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  范围内的一些吸收峰归属于 C-O 振动, 最为明显的是  $982\text{ cm}^{-1}$  和  $1057\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 它们分别归属于环氧基对称伸缩振动和弯曲振动。成膜于 Si 片上的碳点与新制备的碳点相比 C-O 相关的吸收峰变的相对明显, 表明碳点成膜后, 氧相关的表面结构增多。除此之外, 碳点成膜后归属于  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  基团的振动吸收增强, 而其它氨基基团的振动吸收变化不大, 这表明碳点成膜后其表面钝化基团依然存在。另外, 两条光谱都有  $2072\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 该峰是  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  的特征吸收峰[12] [13], 这表明碳点中存在非六角结构的碳缺陷。

### 3.3. 碳点的荧光特征

图 3(a)给出了碳点水溶液在不同激发波长下的荧光发射谱(PL), 可以看出, 碳点的 PL 谱表现出随激发波长的增大逐渐红移的特征, 最佳发射波长出现在  $450\text{ nm}$  (激发波长为  $360\text{ nm}$ )附近, 但当激发波长大于  $360\text{ nm}$  之后, 随着激发波长的增大, 荧光发射强度急剧减弱, 表明所制备的碳点水溶液的荧光是可调谐的, 但可调谐范围较窄。

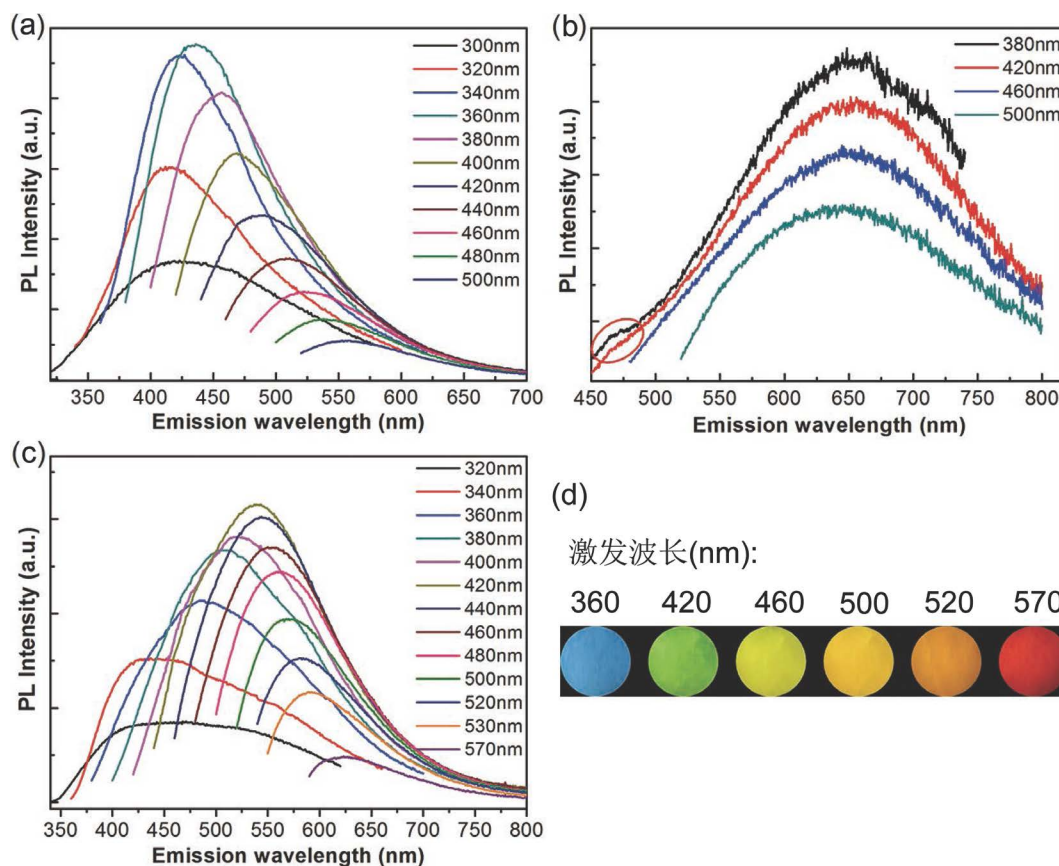
图 3(b)是碳点固态薄膜在不同激发波长下的荧光发射谱, 从图中看出, 随激发波长的增大其荧光最佳波长固定在  $650\text{ nm}$  附近, 这表明碳点固态薄膜的荧光不可调谐。从图中还可以看到在  $460\text{ nm}$  处还有一较弱的肩峰, 而且从谱线的信噪比还可以看出其荧光强度极弱。

图 3(c)是  $\text{PEG}_{60}/\text{CDs}$  复合薄膜在不同激发波长下的荧光发射谱, 很明显, 碳点复合薄膜的荧光谱和水溶液的荧光谱类似, 都具有随激发波长的改变而移动的特征, 而且最佳发射波长出现在  $540\text{ nm}$  (激发波长  $420\text{ nm}$ )附近, 也即是碳点复合薄膜荧光的可调谐范围比水溶液时变宽, 展宽原因见后面具体分析。

对碳点的荧光起源, 我们之前有细致的研究[14] [15], 液态碳点的 PL 谱(图 3(a))和  $\text{PEG}_{60}/\text{CDs}$  复合薄膜的 PL 谱(图 3(c))中随激发波长移动的长波长发光起源于碳点的量子限制效应, 而固态薄膜的 PL 谱(图 3(b))中两固定的发光峰分别来源于非六角结构的碳缺陷( $460\text{ nm}$ )和氧相关的表面态( $650\text{ nm}$ )。

图 3(d)是用尼康数码相机拍摄的几个激发波长激发下复合薄膜的照片截图。从左至右, 激发波长





**Figure 3.** PL emission spectra: (a) CDs aqueous solution; (b) CDs film on Si wafer; (c) PEG<sub>60</sub>/CDs composite film on Si wafer; (d) Photos taken from the PEG<sub>60</sub>/CDs composite film excited by different wavelengths

**图 3.** (a) 碳点水溶液; (b) 碳点固态薄膜和; (c) 复合薄膜 PEG<sub>60</sub>/CDs 的荧光发射谱; (d) 不同激发波长下 PEG<sub>60</sub>/CDs 复合薄膜的数码照片

分别为 360、420、460、500、520、570 nm。为了避免激发光散射的影响,在拍摄照片时,采用了相应的滤波片。从照片可以看出,碳点复合薄膜可以发射从蓝色到红色连续可调谐荧光,而且该荧光肉眼可见。采用绝对量子产率测定仪测得在 420 nm 光激发时,PEG<sub>60</sub>/CDs 复合薄膜的荧光量子产率达 12.6%,这可以与许多液态碳点的荧光量子产率相比拟[3] [16] [17]。

为了确定 PEG 量的影响,我们做了一定量碳点加入不同量 PEG 后制备的复合薄膜的荧光光谱,如图 4 所示。结合 PEG<sub>60</sub>/CDs 复合薄膜的荧光谱(图 3(c))可以看出,随着 PEG 的增加,复合薄膜长波部分(绿红光部分)发射逐渐增强。根据我们之前采用不同质量的 PEG 对相同质量的碳点进行进一步钝化的详细研究知道,不同质量的 PEG 对一定量的碳点钝化程度不同,5 mg 碳点完全有效地钝化所需的 PEG 的量是 66 mg [18],所以样品 PEG<sub>60</sub>/CDs 中的碳点基本得到了有效地钝化,其长波部分来源于量子限制效应的发光强度也就相对较强。

PEG 进一步钝化后,碳点表面的变化采用 FT-IR 谱进行表征,所得结果如图 5 所示。可以看出,随着 PEG 量的增加,归属于环氧基振动的 1057 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰明显减弱,在 PEG<sub>40</sub>/CDs 中已经消失,而归属于环氧基弯曲振动的 982 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰和归属于羧基振动的 1720 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰在 PEG<sub>20</sub>/CDs 中已基本消失。与此同时,归属于烷氧基振动的 1091 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰明显显现。另外,相对于 1450 cm<sup>-1</sup> 吸收峰的强度,1650 cm<sup>-1</sup> 的强度随 PEG 量的增加逐渐减弱但并未消失,因为 1650 cm<sup>-1</sup> 归属于 C=C 振动和酰胺 I 带振动,由于 C=C 不受 PEG 的影响,则该峰强度减弱可能是由于氨基链中 C=O 与 PEG 发生了反

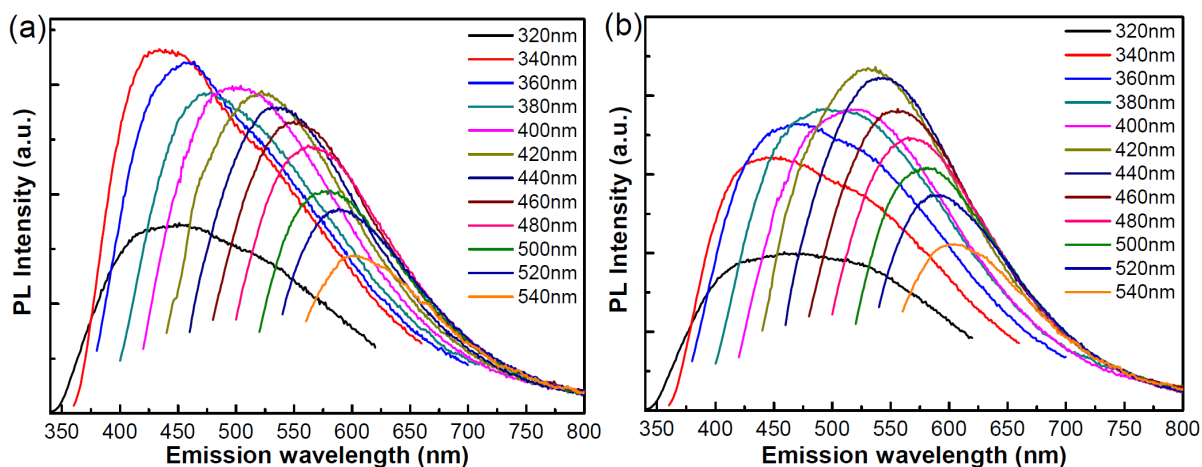


Figure 4. PL emission spectra of PEG<sub>20</sub>/CDs (a) and PEG<sub>40</sub>/CDs (b) composite films

图 4. PEG<sub>20</sub>/CDs (a), PEG<sub>40</sub>/CDs (b) 复合薄膜的荧光发射光谱

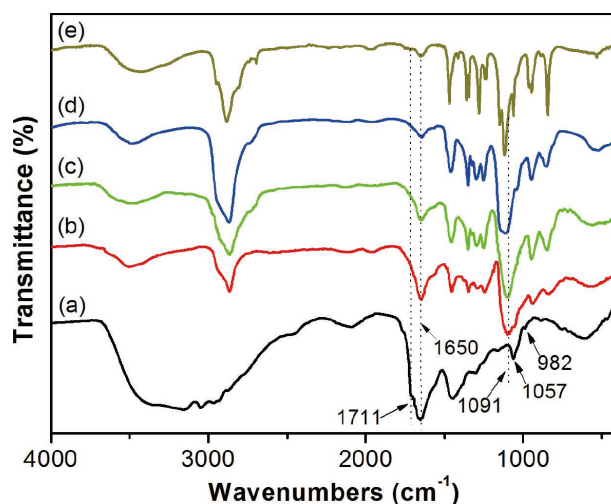


Figure 5. FT-IR spectra: (a) As prepared CDs, (b) PEG<sub>20</sub>/CDs, (c) PEG<sub>40</sub>/CDs, (d) EG<sub>60</sub>/CDs, (e) Pure PEG

图 5. (a) CDs, (b) PEG<sub>20</sub>/CDs, (c) PEG<sub>40</sub>/CDs, (d) EG<sub>60</sub>/CDs, (e) 纯 PEG-OH 的 FT-IR 光谱

应, FT-IR 光谱的这些变化表明, 环氧基、羧基和氨基链逐渐与 PEG 反应转化为了烷氧基。

由于酰胺键修饰的碳点固体薄膜并不能展示可调谐的荧光[5] [19], 而通过 PEG 进一步钝化后碳点复合薄膜展现了可调谐的强荧光发射, 因此可断定固态碳点复合薄膜的强蓝色至红色可调谐的光发射是由量子尺寸效应、烷氧基和 PEG 的共同作用引起的。对于未有效钝化的碳点, 带带复合效率极低, 而且量子限制效应使体系展现为分立的能级[20], 电子从高能级弛豫至最低的导带能级然后与价带中的空穴复合只能发射出固定波长的荧光, 因此, 不能展现可调谐的荧光。当采用 PEG 通过烷氧基对其有效钝化后, 碳点起源于量子限制效应带带复合的效率提高, 即长波长荧光得到增强, 而且碳点导带中的量子分立能级变为连续能级, 即有效的钝化使得碳点固体薄膜呈现出可调谐的荧光发射, 而且因为长波部分的强度得到增强使碳点复合薄膜荧光的可调谐范围比水溶液时变宽。

#### 4. 结论

本文采用有机物碳化法制备了季胺功能化的碳点, 并研究了三种状态下碳点荧光的特点: 其水溶液

具有较强的蓝色荧光, 随激发波长可调谐范围较窄; 成膜后的固态碳点展现了较弱的随激发波长不可调谐的红色荧光; 当采用 PEG 对季胺功能化的碳点进行了进一步有效钝化后, 碳点复合薄膜展现了较强的蓝色至红色的连续可调谐发光。分析认为, 有效钝化抑制了碳点缺陷和表面态的非辐射复合, 提高了带带复合效率, 因此, 有效地钝化使得碳点固态薄膜呈现出可调谐的荧光发射。

## 基金项目

贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2013]192); 兴义民族师范学院博士科研启动经费资助项目(项目编号: 16XYBS21)。

## 参考文献 (References)

- [1] Li, H.T., Kang, Z.H., Liu, Y., *et al.* (2012) Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 24230-24253. <https://doi.org/10.1039/c2jm34690g>
- [2] 车望远, 刘长军, 杨焜, 等. 荧光碳点的制备和性质及其应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 442-444.
- [3] Liu, Y., Liu, C.Y. and Zhang, Z.Y. (2012) Synthesis of Highly Luminescent Graphitized Carbon Dots and the Application in the Hg<sup>2+</sup> Detection. *Applied Surface Science*, **263**, 481-485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.088>
- [4] 王林鹏, 马玉洁, 周学华, 等. 碳点的制备与应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(5): 106-120.
- [5] Pan, D.Y., Zhang, J.C., Li, Z., *et al.* (2011) Blue Fluorescent Carbon Thin Films Fabricated from Dodecylamine-Capped Carbon Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3565-3567. <https://doi.org/10.1039/c0jm03763j>
- [6] Wang, F., Xie, Z., Zhang, H., *et al.* (2011) Highly Luminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots. *Advanced Functional Materials*, **21**, 1027-1031. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002279>
- [7] Wang, F., Chen, Y.H., Liu, C.Y., *et al.* (2011) White Light-Emitting Devices Based on Carbon Dots' Electroluminescence. *Chemical Communications*, **47**, 3502-3504. <https://doi.org/10.1039/c0cc05391k>
- [8] Kwon, W., Kim, Y.-H., Lee, C.-L., *et al.* (2014) Electroluminescence from Graphene Quantum Dots Prepared by Amidative Cutting of Tattered Graphite. *Nano Letters*, **14**, 1306-1311. <https://doi.org/10.1021/nl404281h>
- [9] Wang, Y., Kalytchuk, S., Wang, L., *et al.* (2015) Carbon Dot Hybrids with Oligomeric Silsesquioxane: Solid-State Luminophores with High Photoluminescence Quantum Yield and Applicability in White Light Emitting Devices. *Chemical Communications*, **51**, 2950-2953. <https://doi.org/10.1039/C4CC09589H>
- [10] Chen, Y.H., Zheng, M.T., Yong, X., *et al.* (2016) A Self-Quenching-Resistant Carbon-Dot Powder with Tunable Solid-State Fluorescence and Construction of Dual-Fluorescence Morphologies for White Light-Emission. *Advanced Materials*, **28**, 312-318. <https://doi.org/10.1002/adma.201503380>
- [11] Bourlinos, A.B., Zboril, R., Petr, J., *et al.* (2012) Luminescent Surface Quaternized Carbon Dots. *Chemistry of Materials*, **24**, 6-8. <https://doi.org/10.1021/cm2026637>
- [12] Hu, S.L., Tian, R.X., Wu, L.L., *et al.* (2013) Chemical Regulation of Carbon Quantum Dots from Synthesis to Photocatalytic Activity. *Chemistry—An Asian Journal*, **8**, 1035-1041. <https://doi.org/10.1002/asia.201300076>
- [13] Li, G.X., Li, Y.L., Liu, H.B., *et al.* (2010) Architecture of Graphdiyne Nanoscale Films. *Chemical Communications*, **46**, 3256-3258. <https://doi.org/10.1039/b922733d>
- [14] Gan, Z.X., Wu, X.L. and Hao, Y.L. (2014) The Mechanism of Blue Photoluminescence from Carbon Nanodots. *Crys-tEngComm*, **16**, 4981-4986. <https://doi.org/10.1039/C4CE00200H>
- [15] Hao, Y.L., Gan, Z.X., Xu, J.Q., *et al.* (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>
- [16] Liu, R.L., Wu, D.Q., Liu, S.H., *et al.* (2009) An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 4598-4601. <https://doi.org/10.1002/anie.200900652>
- [17] Qiao, Z.A., Wang, Y.F., Gao, Y., *et al.* (2010) Commercially Activated Carbon as the Source for Producing Multicolor Photoluminescent Carbon Dots by Chemical Oxidation. *Chemical Communications*, **46**, 8812-8814. <https://doi.org/10.1039/c0cc02724c>
- [18] 郝艳玲. 碳量子点及其复合薄膜的制备与荧光性质研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京大学, 2015.

- 
- [19] Chen, P.C., Chen, Y.N., Hsu, P.C., *et al.* (2013) Photoluminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots as Temperature Probes. *Chemical Communications*, **49**, 1639-1641. <https://doi.org/10.1039/c3cc38486a>
- [20] Wang, J., Xiong, S.J., Wu, X.L., *et al.* (2010) Glycerol-Bonded 3C-SiC Nanocrystal Solid Films Exhibiting Broad and Stable Violet to Blue-Green Emission. *Nano Letters*, **10**, 1466-1471. <https://doi.org/10.1021/nl100407d>

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [mp@hanspub.org](mailto:mp@hanspub.org)