

文章编号: 1000-7032(2024)02-0280-10

交联剂改善羧基化石墨烯量子点荧光性能

张北龙¹, 邹 鹏¹, 李金华^{1*}, 马 力^{2*}

(1. 长春理工大学 物理学院, 纳米光子学与生物光子学吉林省重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 佐治亚南方大学 物理与天文系, 美国佐治亚州 斯泰茨伯勒 30460)

摘要: 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)作为一种水溶性交联剂,目前广泛应用于纳米材料研究中。然而,其对石墨烯量子点(GQDs)的光学性质影响很少被关注。本工作以羧基化石墨烯量子点(C-GQDs)为对象,研究EDC交联剂对C-GQDs光学性质的影响,改善了C-GQDs的荧光强度。实验中采用一步水相法得到C-GQDs与EDC复合物(C-GQDs/EDC)。实验结果表明,与EDC反应后,C-GQDs荧光显著增强约23倍。此外,也验证了溶液浓度、光辐照和反应时间等因素对荧光的影响。分析表明,C-GQDs的发光是本征态、表面态和缺陷态能级跃迁的多过程作用结果,而原C-GQDs中丰富的缺陷能级导致了发光性能的减弱。机理分析认为,EDC与羧基间发生的活化反应起到了表面缺陷钝化作用,提高了C-GQDs的表面态激子复合效率。该工作有效改善了C-GQDs发光强度低的问题,扩展了其在发光领域的应用前景,并为GQDs光学性质调控提供了参考方案。

关键词: 石墨烯量子点; 荧光; 交联剂; 表面态

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230280

Crosslinking Agents Enhancing Fluorescence Performance of Carboxylate Graphene Quantum Dots

ZHANG Beilong¹, ZOU Peng¹, LI Jinhua^{1*}, MA Li^{2*}

(1. Nanophotonics and Biophotonics Key Laboratory of Jilin Province, School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Department of Physics & Astronomy, Georgia Southern University, Statesboro, Georgia 30460, United States)

* Corresponding Authors, E-mail: lijh@cust.edu.cn; lma@georgiasouthern.edu

Abstract: 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride (EDC) as a water-soluble carbodiimide crosslinking agent, it is widely used in nanomaterial research. The utilization of EDC is as a key component in the design and functionalization of nanomaterials for diverse applications. This study focused on carboxyl-functionalized graphene quantum dots (C-GQDs) and investigated the impact of EDC on its optical properties which has received limited attention previously. This method can effectively enhance the fluorescence intensity of C-GQDs. In experiments, C-GQDs and EDC were reacted to form C-GQDs/EDC complexes *via* a one-step aqueous method. Experimental results demonstrate that after reaction with EDC, the fluorescence of C-GQDs/EDC is significant enhanced by approximately 23 times. Additionally, the impact of factors such as solution concentration, light irradiation, and reaction time on fluorescence were also validated. Fluorescence spectroscopy analysis indicates that the luminescence of C-GQDs is the result of a multi-process interplay involving intrinsic, surface, and defect-state energy level transitions. Abundance of defect energy levels in original C-GQDs contributed to the weakened luminescent performance. The mechanistic analysis suggests that the activation reaction occurring between EDC and carboxyl groups plays a role in surface defect passivation, thereby improving the surface-state exciton recombination efficiency of C-GQDs.

收稿日期: 2023-11-08; 修订日期: 2023-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(62174015); 教育部“111”创新引智项目(D17017); 吉林省科技厅项目(YDZJ202301ZYTS488, JJKH20220723KJ)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62174015); The “111” Project of China(D17017); The Developing Project of Science and Technology of Jilin Province(YDZJ202301ZYTS488, JJKH20220723KJ)

This effectively addresses the low luminescence issue of C-GQDs. This work extends the potential applications of GQDs and provides a reference for the modulation of the optical properties of GQDs.

Key words: graphene quantum dots; fluorescence; crosslinking agent; surface states

1 引言

石墨烯量子点(GQDs)作为石墨烯类材料之一,具有独特的单层或少层以及横向尺寸<10 nm的石墨烯晶体结构,使其能带结构和边缘效应不同于碳纳米管、石墨烯、C₆₀等其他碳纳米材料^[1-2]。同时,GQDs也表现出类似传统量子点的物理化学性质,例如具有可调的发光带隙和量子限域效应。由于GQDs具有更低的生物毒性、水溶性和低获得成本等优势,目前已成为一种被广泛关注的新型纳米发光材料^[3-4]。GQDs的光致发光(PL)和激发光谱等性质可以通过控制材料尺寸、引入掺杂剂(氮或硼等)以及表面功能化修饰来进行调节。目前,GQDs的PL性质已成为最通用特性之一,被广泛用于荧光传感^[5-6]、生物成像^[7]、发光二极管^[8]、太阳能电池^[9]、光电探测^[10]等领域的研究中。然而,在GQDs制备过程中,有限的实验条件、非晶碳源或前体的使用,均容易在GQDs面内和边缘引入氧缺陷及结构缺陷,从而影响GQDs的PL性质。因此,提高GQDs荧光量子效率和稳定性的方法一直为人们所关注。目前,许多报道通过开发更优的制备方案,致力于得到结晶度高、结构单一的GQDs,以实现材料光学性能的提升^[11]。另外,由于GQDs独特的结构,使其发光性能不但受尺寸、碳面共轭结构的影响,还与其氧化程度、表面官能团和溶剂介质等因素相关。因此,目前研究也发现,对GQDs进行掺杂^[12-13]、表面修饰^[14]、钝化缺陷^[15]等方法可显著提升材料的PL性能。例如,Shen等报道,使用聚乙二醇作为钝化剂处理的GQDs量子产率从13%提高到28%^[16];Sun等通过氮元素掺杂使材料量子产率提高到74%^[17]。

其中针对表面基团相关的研究表明,GQDs石墨烯碳核与边缘基团构成的杂化表面态结构对PL具有显著影响和贡献。例如,Zhu等研究表明,经过溶剂热法处理将GQDs表面部分羧基转变为氨基,能使GQDs表面态发光增强以及还原处理后羟基富集的GQDs的发光中心发生蓝移^[18]。Feng等通过化学还原方法改变了GQDs表面N原

子成键类型,使荧光强度增强至原来的两倍以上^[19]。许多报道均印证了表面态对GQDs的光学性质有显著影响作用。与此同时,纳米材料间复合实验常通过化学键偶联实现,因此经常引入交联剂来完成官能团间的活化和缩合反应。同样地,交联剂参与的反应也会导致GQDs表面基团的转变,从而可能导致其光学性质发生改变。然而,虽然交联剂被用于许多纳米材料的复合实验中,但针对交联剂与GQDs发光性质影响的详细研究目前鲜有报道。在交联剂选择方面,由于不同交联剂与不同基团间的反应具有指向性,其中交联剂EDC具有羧基反应活性,能够与C-GQDs的表面羧基发生活化反应。同时,EDC为水溶性且无明显生物毒性,目前被广泛用于纳米材料和许多生物分子相关交联实验中。在本工作中,我们在C-GQDs水溶液中引入EDC,通过水相反应得到C-GQDs/EDC。实验结果证明该方案能显著提升C-GQDs荧光强度,并验证了各反应条件的影响。通过静态和寿命数据的综合分析,进一步揭示了C-GQDs本征态、表面态和缺陷态发光特性,并分析了荧光增强的可能机理。

2 实验

2.1 试剂和仪器

1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC)和N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)(纯度:98%)采购于Sigma-Aldrich化学试剂公司。羧基化石墨烯量子点COOH-GQD(编号:XF090)采购于江苏先丰纳米材料科技有限公司。所有化学品均未经进一步纯化即使用。

Tecnai G2 20S-Twin透射电子显微镜(FEI, USA)用于C-GQDs和C-GQDs/EDC的形貌表征。Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA)用于样品的表面基团表征。Cary-5000型分光光度计(Agilent Eclipse, USA)和G9800A型荧光光谱仪(Agilent Eclipse, USA)分别用于样品的紫外-可见吸收和光致发光光谱测试。FLS980型稳态瞬态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, UK)配备375 nm脉冲激光用于荧光动态衰

减数据测量。

2.2 样品合成

订购的 C-GQDs(1 mg/mL)材料使用有机小分子,采用自下而上法合成。原 C-GQDs 使用去离子水稀释至浓度为 0.125 mg/mL,并用于后续光谱测试。不同 EDC 含量的 C-GQDs/EDC 复合物采用水相合成法,首先在各试剂瓶中分别加入 0.25 mL(1 mg/mL)的 C-GQDs 溶液,再依次加入不同体积(0~80 μL)浓度为 60 mg/mL 的 EDC 水溶液,并混匀 1 min。随后,将各样品用去离子水定容至 2 mL,在室温下持续搅拌反应 20 min,用于后续实验测试。

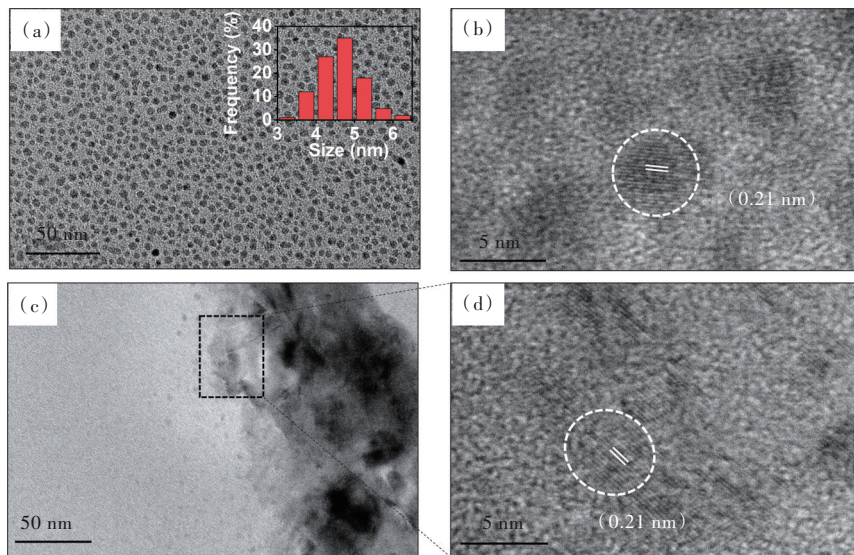


图 1 50 nm 标尺下 C-GQDs 的 TEM 图像(a)(插图为粒径分布统计柱状图),及其 5 nm 标尺下的高分辨图像(b);C-GQDs/EDC 的 TEM(c)及其局部高分辨图像(d)

Fig.1 (a)TEM image of C-GQDs in 50 nm scale. The inset bar graph shows the size distribution of C-GQDs. (b)The magnified in 5 nm scale. TEM image of C-GQDs/EDC(c), and the magnified view(d) of the C-GQDs/EDC

图 2(a)中 FTIR 吸收光谱显示,C-GQDs 的 1424 cm^{-1} 处的峰值对应 O—H 的弯曲振动模式($\delta_{\text{O-H}}$)^[20],以及分别在 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)和 3019 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$)处存在的伸缩振动吸收峰,均表明 C-GQDs 表面富含羧基官能团。此外,位于 1220 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)和 910 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$)的吸收峰也说明 C-GQDs 中存在部分其他含氧基团^[21-22]。与 EDC 反应后,C-GQDs/EDC 在 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1568 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$)、 1266 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$)和 1715 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)处出现吸收峰,分别对应酰胺的 I、II、III 和酰亚胺吸收带。据报道,在无氨基存在条件下,EDC 与羧基反应产生的 O-酰基异脲可以经过分子重排生成 N-酰基脲物质,其分子结构的红外特征吸收模式与图 2(a)中 C-GQDs/EDC 的峰位对应^[23-24]。

3 结果与讨论

3.1 C-GQDs 表征

图 1(a)中 TEM 图显示 C-GQDs 形貌呈均匀圆形,粒径分布在 3~6 nm 之间,35% 的颗粒直径分布在 ~4.3 nm,表明粒径分布较为均一。图 1(c)为 C-GQDs 与 EDC 反应后,C-GQDs/EDC 铜网干燥样品的 TEM 图像,其呈现出部分不均匀聚集形貌。图 1(b)、(d)分别为 C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的高分辨图像,可观察到清晰的晶格条纹,测量得到晶格间距均为 0.21 nm,对应石墨烯(110)晶面。这表明与交联剂 EDC 反应后未对 C-GQDs 的晶体结构造成影响。

这一结果表明,在 C-GQDs 表面 EDC 与羧基的反应形成了 N-酰基脲。

图 2(b)紫外-可见吸收光谱显示,C-GQDs 在 336 nm 处出现吸收峰肩峰,而石墨烯的 sp^2 共轭结构的 $\pi-\pi^*$ 跃迁由于紫外波段的强重叠造成了该本征峰被掩盖^[25]。此外,目前报道指出 GQDs 吸收光谱中出现相对弱的吸收尾带是源于缺陷态能级^[26-27]。在此同样观察到了 C-GQDs/EDC 和 C-GQDs 在 400~540 nm 区间延长的吸收谱。据报道,该肩峰的来源是石墨烯类纳米材料表面含氧基团的 $n-\pi^*$ 跃迁会引起在 300~380 nm 范围内的吸收峰^[28-29]。因此,C-GQDs 中该吸收峰被归因于含氧基团和羧基官能团的存在。通过参考 EDC 的化学反应机理并结合上述 FTIR 光谱数

据,表明与EDC反应后,C-GQDs表面羧基被含酰胺基团的化合物所取代,表面基团的改变导致了该吸收峰红移至342 nm。同时,报道指出羧基作为吸电子基团通常会引起GQDs局域电子-空穴对的非辐射复合,导致石墨烯量子点的低发光效率。而—CONHR和CNHR等含氮短链有机化合物则可以起到有效钝化作用^[30-31]。因此,生成的

酰胺基团起到的表面缺陷钝化作用使得该吸收峰增强。相应地,在图2(c)光致发光光谱(PL)中,同浓度C-GQDs与EDC反应后荧光强度相对于单独C-GQDs显著增强约23倍。因此,初步分析EDC与C-GQDs的表面羧基反应生成的酰胺化合物起到了缺陷钝化作用,从而使得荧光增强。

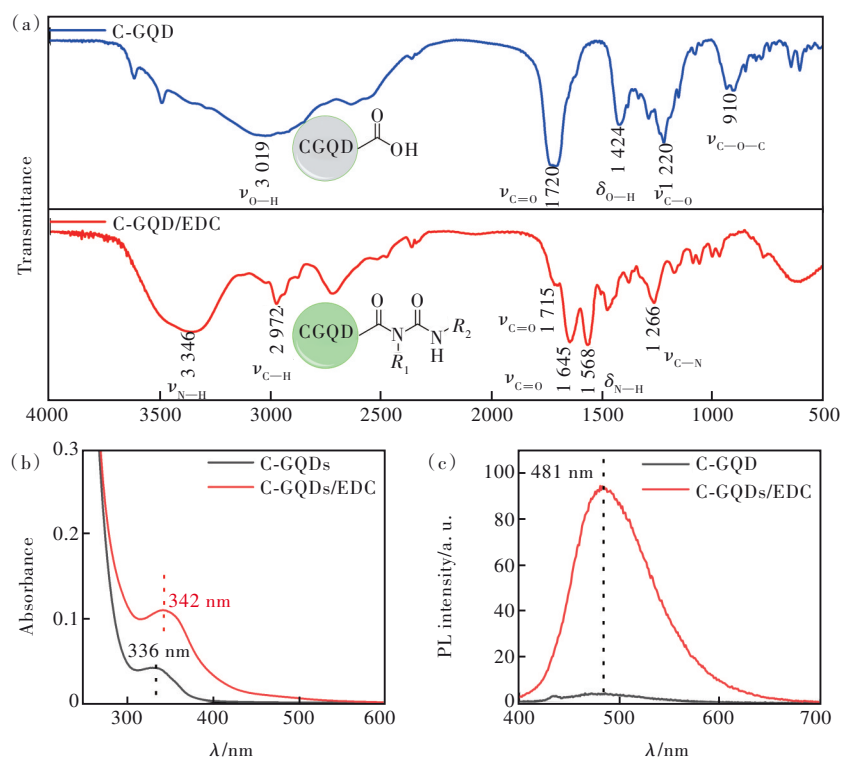


图2 (a)C-GQDs和C-GQDs/EDC的FTIR光谱,插图为羧基化C-GQDs及其与EDC反应后表面生成N-酰基脲示意图;(b) C-GQDs(黑)和C-GQDs/EDC(红)溶液吸收光谱;(c)380 nm激发光下,C-GQDs和C-GQDs/EDC的荧光光谱

Fig. 2 (a)FTIR spectra of C-GQDs(blue) and C-GQDs/EDC(red), the inset is schematic diagram of carboxylated C-GQDs and its reaction with EDC to form N-acylurea on the surface. (b)Absorption spectra of C-GQDs(black) and C-GQDs/EDC solution(red line). (c)Fluorescence spectra of the C-GQDs(black) and C-GQDs/EDC(red) upon 380 nm excitation

3.2 C-GQDs/EDC的光致发光性质

EDC交联法的作用机理涉及其与羧基(—COOH)的活化反应,并生成具有胺反应性的O—酰基异脲中间产物。该中间体能够与另一端的氨基形成酰胺键,实现物质间的化学键复合。由于O—酰基异脲为不稳定中间产物,为了提高偶联效率,通常引入NHS与O—酰基异脲发生反应,生成更稳定的NHS酯,因此,研究中常将EDC与NHS连用以提高反应效率^[32-33]。为了分别评估EDC和NHS对C-GQDs荧光性质的影响,图3(a)中给出了C-GQDs、C-GQDs/EDC、C-GQDs/NHS、C-GQDs/EDC/NHS、EDC和NHS的PL光谱。对比发现,在400~700 nm波段内,EDC和NHS均无明显PL信号,

C-GQDs和C-GQDs/NHS具有较弱且几乎重合的PL光谱,而C-GQDs/EDC和C-GQDs/EDC/NHS的PL显著增强。这些结果排除了可能的光谱叠加干扰,确切证实了EDC反应是导致荧光增强的原因。图3(b)计量相关性测试结果表明,随EDC含量在0~80 μL 范围内增加,C-GQDs荧光逐渐增强。其在EDC为0~50 μL 范围内C-GQDs的荧光强度显著增加,随后在50~80 μL 范围内,其增强幅度明显减缓。在后续实验中选取50 μL 的EDC作为反应计量。图3(c)中的动力学实验给出了荧光强度与反应时间的关系。在1 min内,C-GQDs/EDC的荧光增强约58倍,体现出EDC与C-GQDs间快的反应速率。随后在图3(c)插图中显

示出荧光强度在 5 min 内衰减约 50%，约 10 min 后荧光强度趋于稳定。据报道，这种荧光衰减现象可能是由于 EDC 在水溶液中会发生水解所导致的^[34]。为使反应充分，后续实验中控制反应时间为 20 min。图 3(d) 中抗光漂白稳定性测试结果显示，在 365 nm 紫外光辐照下，C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的荧光强度百分比随辐照时间的增加逐渐降低。最终在 40 min 后，荧光强度分别降至约初

始值的 71% (C-GQDs) 和 74% (C-GQDs/EDC)，证明了 EDC 的引入对 C-GQDs 的发光稳定性没有明显负面影响。为研究不同表面基团的影响，使用了无表面功能基团 (GQDs) 及表面带有羟基基团 (OH-GQDs) 的石墨烯量子点，测量与 EDC 反应后的 PL 光谱。结果如图 3(e)、(f) 所示，其各自 PL 光谱无荧光增强现象，证明 EDC 与羧基间的特异性反应是导致荧光增强的原因。

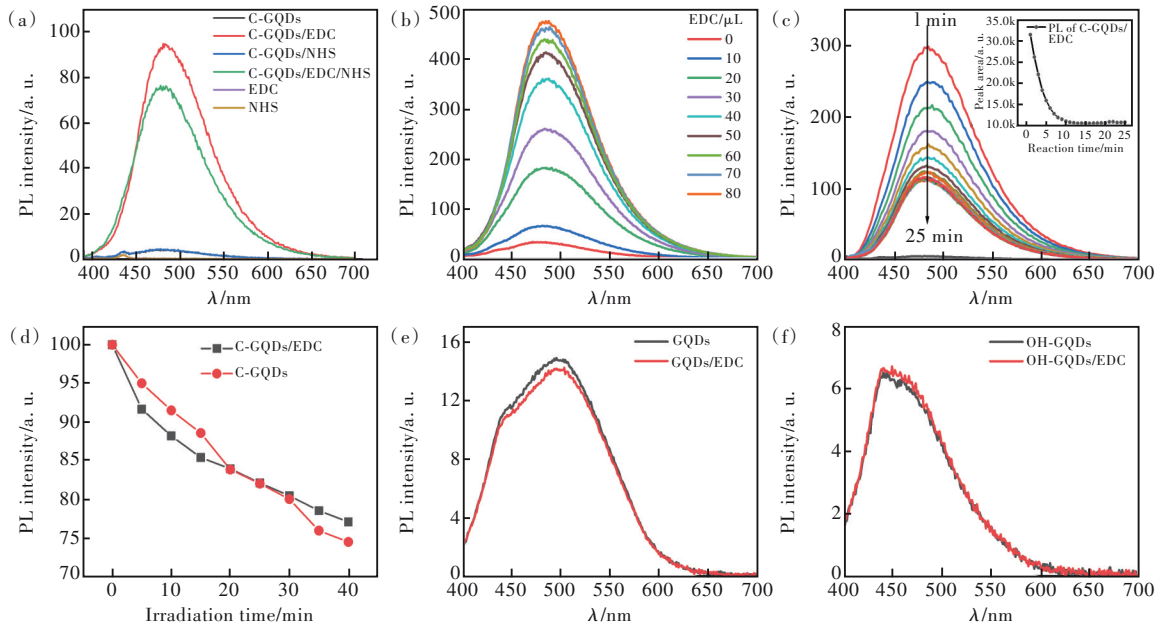


图 3 (a) 380 nm 激发光下, C-GQDs、C-GQDs/EDC、C-GQDs/NHS、C-GQDs/EDC/HNS、EDC 与 NHS 的 PL 光谱; (b) C-GQDs 与不同含量的 EDC (0~80 μL , 60 mg/mL) 反应后的 PL 光谱; (c) 不同反应时间下 (0~25 min), C-GQDs/EDC 的 PL 光谱; (d) 在 365 nm 紫外光下, 不同辐照时间下 C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的荧光积分强度百分比变化曲线; (e)~(f) GQDs 与 OH-GQDs 分别与 EDC 反应前后的 PL 光谱

Fig.3 (a) The PL emission spectra of C-GQDs, C-GQDs/EDC, C-GQDs/NHS, C-GQDs/EDC/HNS, EDC and NHS upon 380 nm excitation. (b) PL emission spectra of C-GQDs reaction with different content of EDC from 0 to 80 μL (60 mg/mL). (c) PL emission spectra of C-GQDs/EDC with various reaction time (0–25 min), inset is the trend of spectra integrated intensities value with reaction time. (d) Integrated PL intensities percent of C-GQDs/EDC and C-GQDs under different irradiation time under 365 nm UV lamp, respectively. (e)–(f) The comparison of PL spectra of GQDs and OH-GQDs in presence and absence reaction with EDC, respectively

3.3 C-GQDs 荧光增强机理分析

目前研究表明,许多碳基纳米材料的发光表现出了激发波长依赖性。在本工作中,GQDs 的发光行为不但与 sp^2 域的量子限域效应相关,还会受到含氧基团等因素引入的表面态和缺陷态发光过程的影响^[35]。图 S1 为不同激发波长下,C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的 PL 光谱。结果表明,随激发波长改变,C-GQDs 的荧光峰发生变化,且峰位发生移动;而 C-GQDs/EDC 的荧光峰则相对固定。为更清晰地了解 C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的荧光特性,图 4(a) 中给出了 PL 光谱去卷积拟合结果,发

现 C-GQDs 具有弱的非对称荧光峰。高斯拟合峰显示,各激发波长下 C-GQDs 发光中心位于 ~ 473 nm (蓝色, Peak-II), 且峰位没有明显移动,而肩峰最大值 (紫色, Peak-I) 随激发波长增加 (280~350 nm) 有红移趋势 (385~405 nm)。此外,在长波段还存在宽的发光成分 (绿色, Peak-III), 其峰位也会随激发光改变,并导致了 C-GQDs 光谱的整体展宽。与 EDC 反应后,图 4(b) 表明 C-GQDs/EDC 的 PL 显著增强,然而其中 Peak-I 相对强度较低,无明显增强。这一现象证明 EDC 反应只对 C-GQDs 中特定的辐射过程有促进作用。考虑到

EDC是与C-QDs表面羧基间的化学反应过程,而非如元素掺杂等导致的C-QDs面内结构改变。因此,推测Peak-I应代表了表面态不敏感的碳面内固有本征能级发光过程,而观察到的Peak-I随激发波长长红移应是由于量子尺寸效应导致的^[36]。对比发

现,单独C-QDs的Peak-III峰位随激发波长移动,而C-QDs/EDC中Peak-III的峰位相对固定,各激发波长下峰位均在~515 nm处。因此,初步分析认为EDC与C-QDs反应后钝化了部分具有激发波长依赖的缺陷态发光能级,并改善了发光效率。

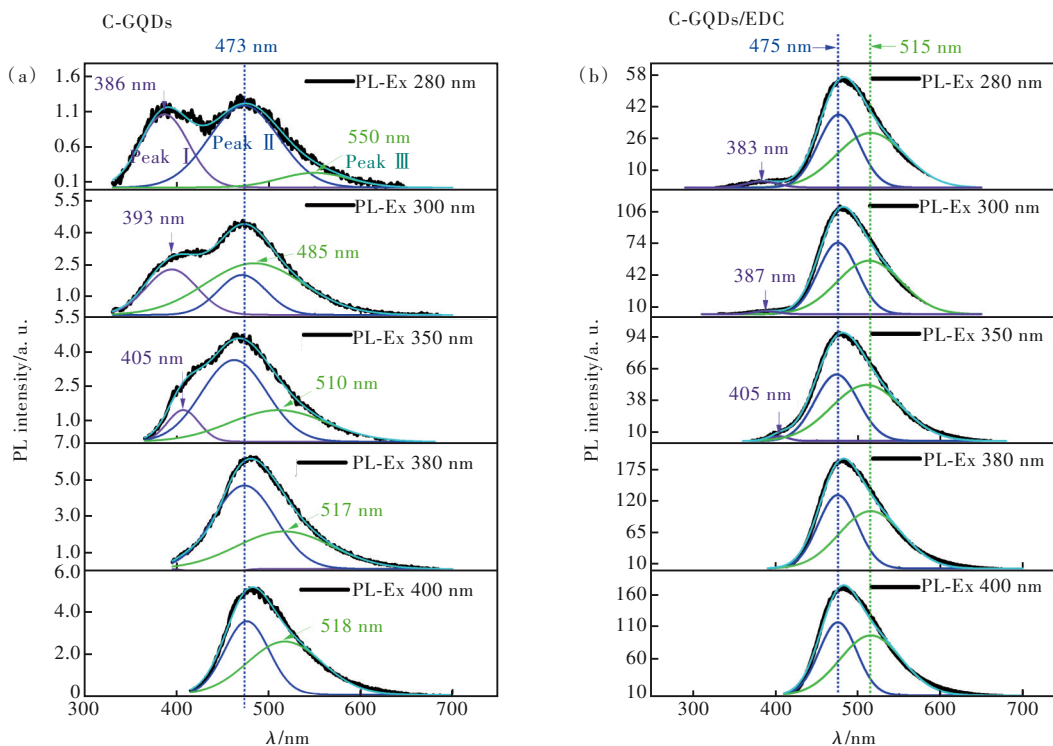


图 4 C-QDs(a)和C-QDs/EDC(b)在280~400 nm激发下的PL及相应的去卷积光谱

Fig.4 PL and corresponding deconvolution spectra of C-QDs(a) and C-QDs/EDC(b) upon 280~400 nm excitation

在图5(a)激发光谱中,探测波长为360 nm和400 nm时,单一激发峰位于~301 nm处。结合上述分析可知,该峰贡献于Peak-I本征发光。而在450~530 nm探测波段,301 nm和384 nm激发峰同时出现,表明该波段发光来源于多激发态能级贡献。图5(b)显示,C-QDs/EDC的301 nm激发峰

在450~530 nm探测波段增强,而在360 nm和400 nm探测下无明显增强,这说明此时本征激发态更多地贡献于Peak-II发光过程。同时,C-QDs与EDC反应前后,激发峰位没有发生明显移动,表明能级位置未发生改变。

以上结果表明,C-QDs的PL由多组分构成。

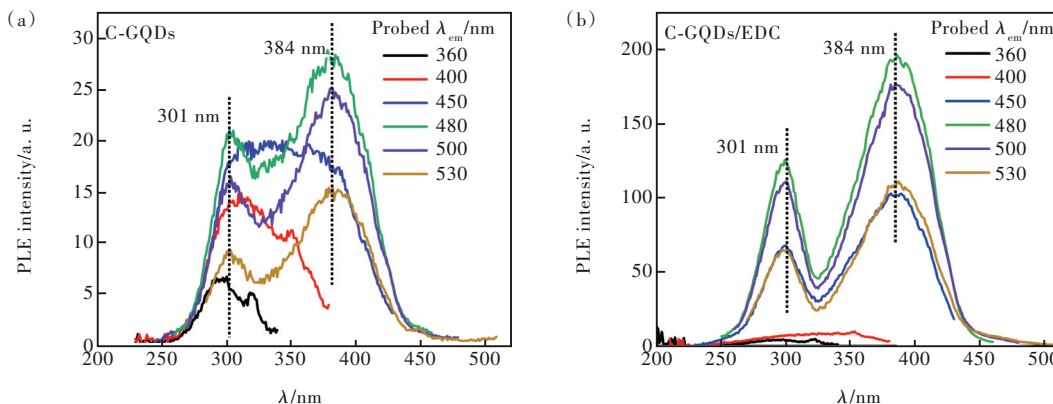


图 5 不同发射波长下C-QDs(a)和C-QDs/EDC(b)的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of C-QDs(a) and C-QDs/EDC(b) monitored at different emission wavelength

为识别每种可能的发射机制以及分析EDC对荧光增强的原因,我们使用时间相关单光子计数(TCSPC)法获取了不同衰减路径的荧光寿命和权重信息。图6收集了C-GQDs和C-GQDs/EDC在不同发射波长下的PL衰减信息,图6(a)、(b)分别为C-GQDs和C-GQDs/EDC的荧光动态衰减曲线。通过拟合得到平均寿命值(τ_{ave}),相较于其他波长,在430 nm探测波长下,C-GQDs具有更短的荧光衰减时间,此时 τ_{ave} 为2.82 ns。其余探测波长下, τ_{ave} 的值在5.95~6.38 ns之间。与C-GQDs相比,C-GQDs/EDC的荧光寿命增加。在430 nm探测波长下,C-GQDs/EDC的 τ_{ave} 值为5.24 ns,其余探测波长下 τ_{ave} 的值在7.15~7.81 ns之间。这些结果证明了C-GQDs不同波段下荧光发射机制的不同,并且EDC导致的表面基团改变影响了C-GQDs激发态电子的复合过程。

在对数据的进一步分析中,我们对荧光衰减曲线进行三指数拟合,得到各组分荧光寿命数据,其中 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 为相应的衰减时间。如图6(c)所示,除480 nm外,其余各探测波长下, τ_1 的值较小,分布在0.39~1.55 ns之间。比较C-GQDs与EDC反应前后, τ_1 值没有发生显著变化。同时,EDC对Peak-I发光无明显增强现象,并结合报道指出的GQDs本征态发射通常具有较短荧光寿命的特点^[37],证明 τ_1 对应C-GQDs中电子本征能级跃迁的发光寿命。而当检测波长为480 nm时,与EDC反应后C-GQDs的 τ_1 值从0.58 ns增加至2.32 ns。上述实验表明480 nm附近为Peak-II发光波段占主要贡献,激发光谱也表明C-GQDs/EDC的本征激发态能级电子会更多地贡献于Peak-II发光,因此EDC对表面态发光的影响可能是导致此时 τ_1 值变化的原因。

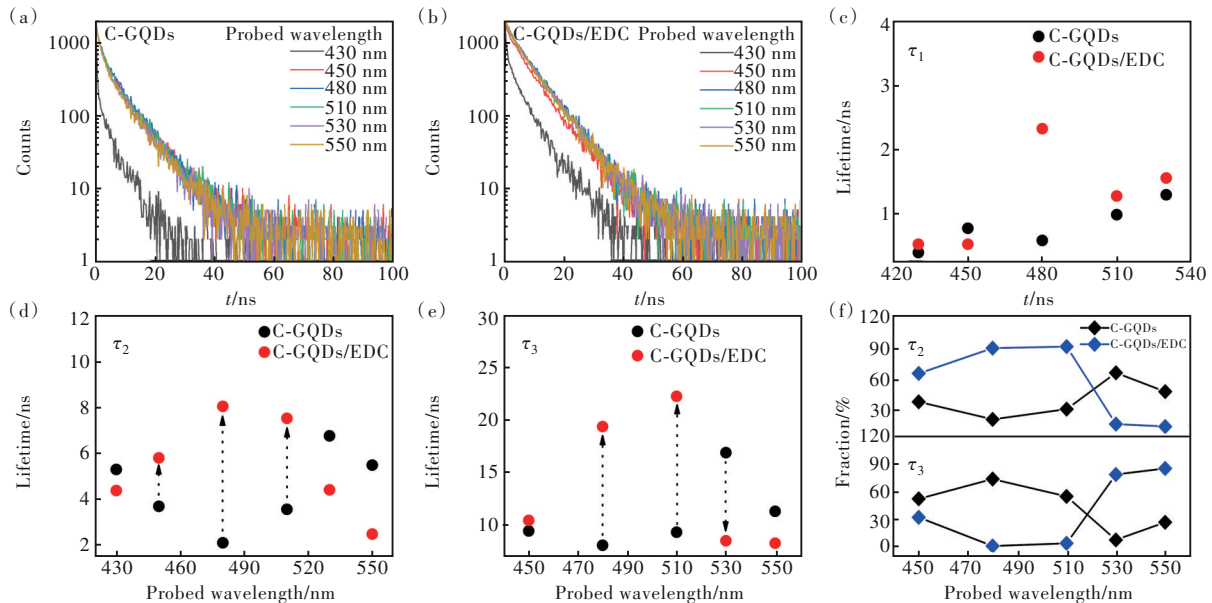


图6 (a)~(b)不同探测波长下C-GQDs和C-GQDs/EDC的荧光衰减曲线;各探测波长下,TCSPC测量的C-GQDs和C-GQDs/EDC各组分寿命((c)~(e))以及 τ_2 和 τ_3 的权重(f)

Fig. 6 (a)~(b) PL decay curves of C-GQDs and C-GQDs/EDC at different probed wavelength. (c)~(e) PL lifetime components of C-GQDs and C-GQDs/EDC from TCSPC measurement. (f) The weight of τ_2 and τ_3

图6(d)显示,C-GQDs与EDC反应后, τ_2 (2.10~8.06 ns)的值在450~510 nm探测范围内有显著增加。根据上述图4(b)显示,该波段为发光增强最显著区域。据报道,GQDs表面基团与碳骨架构成的独特杂化结构可以成为材料的主要发光中心^[38]。因此,受EDC反应影响显著的 τ_2 应源自与表面态相关的发光过程,并贡献于Peak-II发光成分。在图6(e)中, τ_3 呈现出较长的衰减寿命(8.00~22.28 ns)。在GQDs中的C—C键的无序结构和表面悬键通常会引入面内和表面缺陷,这

些缺陷在激发态中引入了中间能级电子弛豫过程,导致较长的荧光寿命^[39-40]。因此, τ_3 反映了C-GQDs缺陷能级复合过程,并对应长波长Peak-III发光。与EDC反应后,在480 nm和510 nm探测处, τ_3 值的明显增加以及530 nm处 τ_3 值的减小体现出EDC对缺陷态的显著影响作用。

图6(f)中 τ_2 寿命权重变化折线图显示,随探测波长增加,C-GQDs的 τ_2 权重呈现整体上升趋势。在上述分析中,已认为 τ_2 源于表面态能级跃迁。而在480 nm探测时, τ_2 的权重 $\leq 38.5\%$,说明

此时表面态对整体发光贡献较少。与 EDC 反应后, τ_2 的权重随波长变化趋势与单独 C-GQDs 的相反。具体表现为, 其在 480 nm 和 510 nm 探测下, τ_2 的权重分别为 90.1% 和 91.6%, 占主导地位。这表明, EDC 的引入显著增强了表面态发射过程, 使其成为 PL 的主要成分, 并减弱了电子的表面缺陷复合过程。 τ_3 的寿命权重变化显示, 无 EDC 条件下, τ_3 在 C-GQD 的主要发光波段 (≤ 510 nm) 具有较高的权重占比, 表明此时的 PL 更多的是缺陷态发射过程。相对应地, 在 C-GQDs/EDC 中, τ_3 在该波段权重较少, 其 > 510 nm 波段具有较高权重值, 说明长波段发光主要由缺陷能级贡献。而这些依然存在的缺陷发光暗示了 C-GQDs 中也可能存在部分未被钝化的石墨烯面内结构缺陷。

对上述讨论进行总结, 我们分析了 C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 可能的发光机制。如图 7 所示, 光激发下 C-GQDs 基态电子跃迁至激发态。随后电子跃迁至不同的激发态能级, 包括由石墨烯碳面引入的固有序征态以及由表面杂化结构形成的表面态能级, 通过辐射跃迁贡献本征和表面态发光行为。其中本征发射具有量子限域特征, 且发光较弱。此外, C-GQDs 中还存在表面和面内缺陷能级, 导致跃迁过程中更多电子的捕获和能量损失, 降低了辐射复合效率, 因此 C-GQDs 的发光强度较弱。而 EDC 与 C-GQDs 表面基团的特异性反应使得表面缺陷被钝化, 导致了表面态辐射复合过程得到增强, 并成为了 PL 光谱的主要成分。

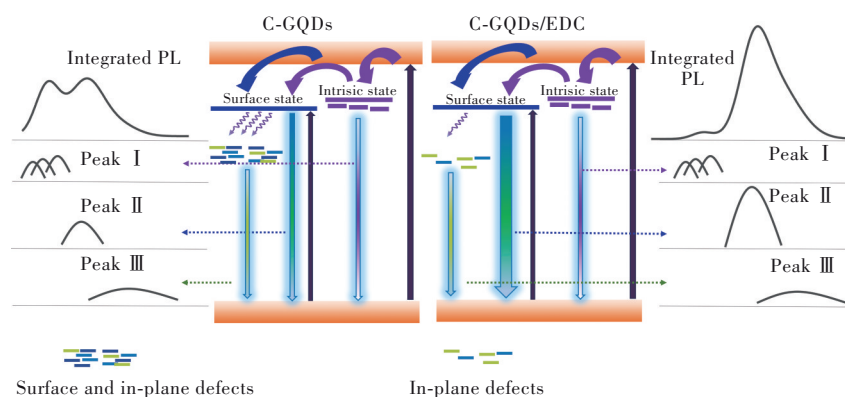


图 7 C-GQDs 和 C-GQDs/EDC 的 PL 发射机制示意图

Fig. 7 Schematic representation of the proposed PL emission mechanisms of C-GQDs and C-GQDs/EDC

4 结 论

本文工作表明, EDC 作为一种交联剂不但在纳米复合材料的制备中经常应用, 也能与 C-GQDs 表面羧基反应, 并显著增强 C-GQDs 的荧光强度。这种荧光增强现象与 EDC 的浓度、反应和光照时间相关。通过稳态及瞬态光谱分析认为 C-GQDs 包含多种发射机制, 包括 sp^2 结构的本征态、碳面与表面羧基官能团杂化结构构成的表面态, 以及 C-GQDs 表面和面内的缺陷态。多发光能级和缺陷导致了 PL 光谱的展宽和激发波长依赖性。当加入 EDC 时, C-GQDs 表面缺陷被钝化, 使得发光模式集中, 更多

的激发态电子贡献于表面态发光。此时, 激子复合效率提高, 表面态发光强度得到增强。这一结果表明, 交联剂和石墨烯纳米材料间的相互作用及其对光学特性的影响值得人们研究。因此, 这种交联剂处理方法也为研究 GQDs 发光特性提供了新的参考方案。此外, 由于 GQDs 光学性质与多种因素相关, 交联剂对材料的分散性、稳定性和溶剂性质等造成的可能影响也值得进一步研究分析。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230280>.

参 考 文 献:

- [1] PAN D Y, ZHANG J C, LI Z, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(6): 734-738.
- [2] FU W, YIN J F, CAO H Q, *et al.* Non-blinking luminescence from charged single graphene quantum dots [J]. *Adv. Mater.*,

- 2023, 35(40): 2304074.
- [3] 刘金萍, 李欣, 王瑞荣, 等. 激光诱导聚二甲基硅氧烷制备石墨烯量子点 [J]. 发光学报, 2021, 42(12): 1900-1905.
- LIU J P, LI X, WANG R R, *et al.* Preparation of graphene quantum dots by laser-induced polydimethylsiloxane [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12): 1900-1905. (in Chinese)
- [4] WALKUP D, ZHITENEV N B. Relativistic quantum phenomena in graphene quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, 18(3): 219-220.
- [5] HUANG Q T, LIN X F, TONG L L, *et al.* Graphene quantum dots/multiwalled carbon nanotubes composite-based electrochemical sensor for detecting dopamine release from living cells [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(3): 1644-1650.
- [6] WEN J L, LI N, LI D, *et al.* Cesium-doped graphene quantum dots as ratiometric fluorescence sensors for blood glucose detection [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(8): 8437-8446.
- [7] YOUNIS M R, HE G, LIN J, *et al.* Recent advances on graphene quantum dots for bioimaging applications [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 424.
- [8] SONG S H, JANG M H, CHUNG J, *et al.* Highly efficient light-emitting diode of graphene quantum dots fabricated from graphite intercalation compounds [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(11): 1016-1023.
- [9] 孙强, 范思大, 董金鹏, 等. 聚合物太阳能电池中石墨烯量子点掺杂材料的优化 [J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1137-1145.
- SUN Q, FAN S D, DONG J P, *et al.* Optimization of graphene quantum dots as doping materials in polymer solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1137-1145. (in Chinese)
- [10] WANG R B, SU W J, ZHANG S L, *et al.* Application of lignin-derived graphene quantum dots in visible light-driven photoelectrochemical photodetector [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(9): 2202944.
- [11] GHAFKARHAH A, HOSSEINI E, KAMKAR M, *et al.* Synthesis, applications, and prospects of graphene quantum dots: a comprehensive review [J]. *Small*, 2022, 18(2): 2102683.
- [12] LM M J, KIM J L, HYEONG S K, *et al.* From pristine to heteroatom-doped graphene quantum dots: an essential review and prospects for future research [J]. *Small*, 2023, 19(47): 2304497.
- [13] 荆怡帆, 顾冰丽, 崔译方, 等. 氮-磷共掺杂石墨烯量子点制备及荧光特性 [J]. 发光学报, 2020, 41(1): 31-37.
- JING Y F, GU B L, CUI Y F, *et al.* Preparation of nitrogen-phosphorus doped graphene quantum dots and fluorescence properties [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(1): 31-37. (in Chinese)
- [14] RANI P, DALAL R, SRIVASTAVA S. Effect of surface modification on optical and electronic properties of graphene quantum dots [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, 609: 155379.
- [15] KIM H J, LEE C K, SEO J G, *et al.* Highly luminescent polyethylene glycol-passivated graphene quantum dots for light emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2020, 10(46): 27418-27423.
- [16] SHEN J H, ZHU Y H, YANG X L, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light [J]. *New J. Chem.*, 2012, 36(1): 97-101.
- [17] SUN J, YANG S W, WANG Z Y, *et al.* Ultra-high quantum yield of graphene quantum dots: aromatic-nitrogen doping and photoluminescence mechanism [J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2015, 32(4): 434-440.
- [18] ZHU S J, SHAO J R, SONG Y B, *et al.* Investigating the surface state of graphene quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 7927-7933.
- [19] FENG Y Q, ZHAO J P, YAN X B, *et al.* Enhancement in the fluorescence of graphene quantum dots by hydrazine hydrate reduction [J]. *Carbon*, 2014, 66: 334-339.
- [20] KALANAKI S, ABDI Y, RAHSEPAR F R. Crystallization retardation and synergistic trap passivation in perovskite solar cells incorporated with magnesium-decorated graphene quantum dots [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(41): 38345-38358.
- [21] ȚUCUREANU V, MATEI A, AVRAM A M. FTIR spectroscopy for carbon family study [J]. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2016, 46(6): 502-520.
- [22] FACURE M H M, SCHNEIDER R, MERCANTE L A, *et al.* Rational hydrothermal synthesis of graphene quantum dots with optimized luminescent properties for sensing applications [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 23: 100755.
- [23] WANG C F, YAN Q, LIU H B, *et al.* Different EDC/NHS activation mechanisms between PAA and PMAA brushes and the following amidation reactions [J]. *Langmuir*, 2011, 27(19): 12058-12068.
- [24] SAM S, TOUAHIR L, ANDRESA J S, *et al.* Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at

- modified porous silicon surfaces [J]. *Langmuir*, 2010, 26(2): 809-814.
- [25] 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.
- [26] ZHU S J, TANG S J, ZHANG J H, *et al.* Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(38): 4527-4539.
- [27] ZHANG Z P, ZHANG J, CHEN N, *et al.* Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(10): 8869-8890.
- [28] RAJENDER G, GIRI P K. Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(46): 10852-10865.
- [29] LIU Q R, ZHANG J J, HE H, *et al.* Green preparation of high yield fluorescent graphene quantum dots from coal-tar-pitch by mild oxidation [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(10): 844.
- [30] ZHU S J, ZHANG J H, TANG S J, *et al.* Surface Chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(22): 4732-4740.
- [31] LI X M, ZHANG S L, KULINICH S A, *et al.* Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4(1): 4976.
- [32] MARS A, HAMAMIM, BECHNAK L, *et al.* Curcumin-graphene quantum dots for dual mode sensing platform: Electrochemical and fluorescence detection of APOe4, responsible of Alzheimer's disease [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2018, 1036: 141-146.
- [33] BHARDWAJ H, SINGH C, KOTNALA R K, *et al.* Graphene quantum dots-based nano-biointerface platform for food toxin detection [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, 410(28): 7313-7323.
- [34] WROBEL N, SCHINKINGER M, MIRSKY V M. A novel ultraviolet assay for testing side reactions of carbodiimides [J]. *Anal Biochem.*, 2002, 305(2): 135-138.
- [35] GAN Z X, XU H, HAO Y L. Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15): 7794-7807.
- [36] AI L, YANG Y S, WANG B Y, *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives [J]. *Sci. Bull.*, 2021, 66(8): 839-856.
- [37] AHIRWAR S, MALLICK S, BAHADUR D. Electrochemical method to prepare graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots [J]. *ACS Omega*, 2017, 2(11): 8343-8353.
- [38] DU J L, WANG H Y, WANG L, *et al.* Insight into the effect of functional groups on visible-fluorescence emissions of graphene quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(11): 2235-2242.
- [39] LIU F, JANG M H, HA H D, *et al.* Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(27): 3657-3662.
- [40] WANG S J, COLE I S, ZHAO D Y, *et al.* The dual roles of functional groups in the photoluminescence of graphene quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14): 7449-7458.



张北龙(1993-),男,黑龙江鹤岗人,博士研究生,2015年于长春理工大学光电信息学院获得学士学位,主要从事纳米光子学和生物光子学方面的研究。

E-mail: 2018200016@mails.cust.edu.cn



马力(1957-),女,美籍华人,博士,教授,1993年于美国佐治亚大学获得博士学位,主要从事蛋白质大规模提纯工艺、电子自旋共振波谱学等方面的研究。

E-mail: lma@georgiasouthern.edu



李金华(1977-),女,吉林长春人,博士,教授,2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事纳米技术、光子学技术在生物研究及医学诊断与治疗应用方面的研究。

E-mail: lijh@cust.edu.cn