

Comprehensive Experiment on the Preparation, Performance Characterization and Anti-counterfeiting Application of Flexible Room Temperature Phosphorescent Carbon Dot Composite Materials

Ting Meng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia, 010021, China

Abstract

This work combines the room-temperature phosphorescence (RTP) property of carbon dots (CDs) with the flexible film-forming property of polyvinylidene fluoride (PVDF) to design a novel CD@PVDF composite flexible film. This material achieves blue-green room-temperature phosphorescence emission and possesses excellent mechanical flexibility and water stability. This experiment guides students to prepare the CD@PVDF material (solid-phase reaction method and spin-coating process), conduct structural characterization (TEM, XRD, FTIR, XPS), perform photophysical property tests (steady-state/transient fluorescence spectra), and carry out bending and water immersion experiments, deepening students' understanding of the intrinsic connection between "material structure-luminescent performance-practical application", as well as their recognition of the performance stability of flexible optoelectronic materials in practical application scenarios.

Keywords

carbon dots; polyvinylidene fluoride; room-temperature phosphorescence; flexible; comprehensive experiment

柔性室温磷光碳点复合材料的制备、性能表征与防伪应用综合实验

孟婷

内蒙古大学化学化工学院, 中国·内蒙古 呼和浩特 010021

摘要

本文结合碳点 (Carbon dots, CDs) 的室温磷光 (Room-temperature phosphorescence, RTP) 特性与聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 的柔性成膜特性, 设计了一种新型 CD@PVDF 复合柔性薄膜。该材料实现了蓝绿色室温磷光发射, 且具备优异的机械柔韧性和水稳定性。本实验引导学生进行 CD@PVDF 材料的制备 (固相反应法与旋涂工艺)、结构表征 (TEM, XRD, FTIR, XPS)、光物理性能测试 (稳态/瞬态荧光光谱)、弯折以及水浸泡实验, 加深学生对“材料结构-发光性能-实际应用”之间的内在关联的理解, 以及对柔性光电子材料在实际应用场景下性能稳定性的认识。

关键词

碳点; 聚偏氟乙烯; 室温磷光; 柔性; 综合实验

1 引言

室温磷光 (RTP) 材料由于其较长的发光寿命, 较高的外量子效率等优点在有机发光二极管、生物成像、生物传感、长余辉材料以及高科技防伪等领域有着极大的应用前景^[1]。其中, 碳点 (Carbon Dots, CDs) 材料由于其光稳定性、良好的生物相容性、低毒性、抗光漂白性等等优点引起了科研工作者的广泛关注^[2,3]。但是 CDs 材料通常会由于其三重态激子易被氧气和水分子猝灭难以在室温下产生高效磷光。有报道将荧光 CDs 限域于刚性基质 (如无机盐、聚合物等) 中从而使得这个复合材料也能观察到较长的室温磷光现象

^[4,5]。毫无疑问, 通过引入刚性基质必然会影响 CDs 的一些性质, 比如柔韧性, 难以满足可穿戴电子、柔性显示等新兴领域对弯曲、折叠的需求。同时, 多数 RTP CDs 在水或高湿环境中容易发生磷光猝灭, 限制了其在实际中的应用。如何在保证优异磷光性能的同时, 兼具良好的柔韧性和水稳定性, 是当前研究亟待解决的问题。聚偏二氟乙烯 (PVDF), 是一种半结晶结构的高度非反应性热塑性含氟聚合物, 具有抗老化、耐化学药品、耐气候、耐紫外光辐射等性能, 为 CDs 提供理想的刚性限域环境。基于此, 本实验以尿素为氮源/碳源前驱体, 以 PVDF 为柔性基质, 通过一步固相热反应法合成 CD@PVDF 复合材料, 并采用旋涂工艺制备

成 CD@PVDF 柔性薄膜。本实验将 CDs 的室温磷光特性与 PVDF 基质的柔韧性和疏水保护功能相结合：PVDF 的聚合物链为 CDs 提供了稳定的限域环境，促进高效室温磷光发射。同时，PVDF 基质赋予材料优异的机械柔韧性，并能有效隔绝水分子的侵入，实现了在形变及水环境下的稳定磷光发射。与现有教学实验多聚焦于刚性或固态材料不同，本实验将“柔性”和“水稳定性”这两个实际应用的关键性能指标引入本科实验教学。本实验贯穿材料合成、结构表征、光物理分析及防伪应用探索等完整的科研流程，具有前沿性与教学适应性，有助于培养学生将基础理论应用于解决实际复杂问题的综合能力。

2 实验目的

(一) 掌握 CD@PVDF 复合柔性薄膜的一步固相合成法及旋涂成膜工艺。

(二) 利用 TEM、XRD、FTIR、XPS 及荧光光谱仪等表征手段分析材料的结构、形貌与光物理性质。

(三) 通过弯折实验与水浸泡实验，验证材料的柔韧性和水稳定性。

3 实验原理

本实验的原理基于磷光发光机理及聚合物基质的限域效应。

3.1 室温磷光机理

磷光是发光材料另一种优异的光学性质。当物质吸收能量后，处于第一激发单重态 S_1 的最低能级的分子通过发射光子跃迁回到基态 S_0 的各振动能级因此产生荧光。而当分子经过系间跨越到三重态后，并经过迅速的振动弛豫达到第一激发三重态 T_1 的最低振动能级上，从 T_1 态发射光子返回基态 S_0 ，就产生了磷光。

3.2 限域增强与柔性 / 水稳定性原理

一方面，PVDF 通过刚性环境抑制 CDs 的非辐射跃迁（如分子振动、转动），稳定三重态激子，实现 RTP；另一方面，PVDF 本身的疏水特性和连续成膜能力，使得复合薄膜具有机械柔韧性（可弯折）和抵御水分侵入的能力^[6]。

4 实验所用试剂和仪器

试剂：聚偏二氟乙烯（PVDF, 98%）、尿素（99%）、N,N-二甲基甲酰胺（DMF, 99%）、溴化钾（光谱纯, 99.5%）、去离子水（实验室自制）。所有试剂未经进一步纯化。

仪器：电子天平、聚四氟乙烯内衬高压反应釜（50 mL）、鼓风干燥箱、真空干燥箱、旋涂仪、超声波清洗器、透射电子显微镜（TEM）、X 射线衍射仪（XRD）、傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）、X 射线光电子能谱仪（XPS）、荧光光谱仪（FLS980，配备寿命测试模块）、365 nm 手提式紫外灯、玛瑙研钵、常规玻璃器皿。

5 实验步骤

5.1 CD@PVDF 复合材料的制备与柔性薄膜成型

本实验以尿素作为碳源和氮源，PVDF 作为柔性基质，通过一步固相热反应制备 CD@PVDF 复合材料，具体流程如图 1 所示。

探究前驱体比例对性能的影响。设置五组 PVDF 与尿素的质量比：1:0、1:3、1:2、3:7 和 1:1。以 1:2 为例，准确称取一定量的 PVDF 和尿素（总质量 2.0 g），置于玛瑙研钵中研磨混合均匀，转移至 20 mL 空瓶中，再放入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内。将反应釜置于 180 °C 的烘箱中恒温反应 4 小时。反应结束后，自然冷却至室温，得到 CD@PVDF 复合物。

柔性薄膜的制备。取 0.5 g CD@PVDF 复合物，加入 10 mL DMF，在 100 °C 水浴中搅拌 1 小时使其完全溶解。采用旋涂仪在玻璃基底上涂膜，旋涂程序为：500 rpm 保持 30 秒。旋涂结束后，将样品转移至 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 小时，得到 CD@PVDF 柔性薄膜。



图 1 CD@PVDF 复合材料的制备与薄膜成型过程示意图

5.2 CD@PVDF 复合材料结构表征与光物理性能测试

结构与形貌表征：TEM 观察 CD@PVDF 的形貌与尺寸；XRD 分析材料物相与结晶性；FTIR 和 XPS 鉴定表面官能团和元素化学态。

光物理性能测试：使用荧光光谱仪，在 365 nm 激发下，测试复合薄膜的荧光发射光谱和磷光发射光谱。在 365 nm 脉冲激光激发下，监测磷光峰值波长处的衰减曲线，并对衰减曲线进行拟合，得到材料的磷光寿命。

5.3 柔韧性与水稳定性评价

弯折实验：取 CD@PVDF 柔性薄膜，在室温下用手将其沿长轴方向对折，使薄膜弯曲角度达到约 90°。使用 365 nm 紫外灯垂直照射薄膜弯折区域及未弯折区域，观察并记录荧光颜色与亮度。关闭紫外灯，在暗室中观察并记录两个区域的余辉现象（可用手机拍照记录）。对比弯折与未弯折部分的差异。磷光寿命未发生改变（图 2）。

水浸泡实验：将 CD@PVDF 柔性薄膜放入去离子水中，浸泡 24 小时后取出。用滤纸吸干表面水分，在 365 nm 紫外灯下观察其荧光。关闭光源后观察其磷光余辉，之后与未经浸泡的原始薄膜进行对比，余辉时间未改变（图 3）。

6 教学组织与实施建议

本实验安排 8-9 学时，以小组合作形式（每组 2-3 人）

分阶段实施,其目的在于完成完整的科研训练过程(图4)。

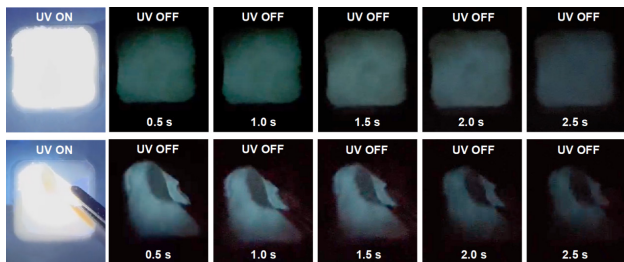


图2 CD@PVDF 的余晖照片

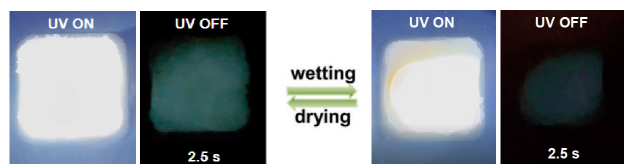


图3 CD@PVDF 浸泡水之后的余晖照片

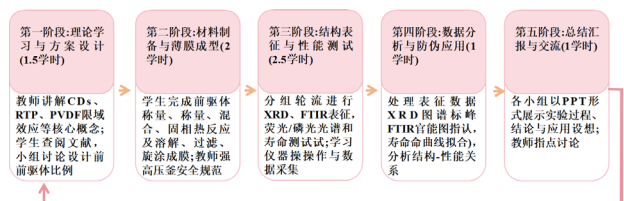


图4 综合实验教学流程图

6.1 教学阶段与课时分配

第一阶段:理论学习与方案设计(1.5学时):教师讲解 CDs、RTP、PVDF 限域效应、仪器理论等核心概念,介绍该实验的实验背景与设计思路。之后,学生查阅文献,并进行小组讨论,理解各个步骤的科学意义。

第二阶段:材料与薄膜的制备(2学时):学生按照实验操作的流程,进行前驱体的称量、混合、固相热反应及后续的溶解、旋涂成膜等操作。同时,教师强调高压釜使用安全规范。

第三阶段:结构表征与性能测试(2.5学时):在教师指导下,分组进行样品的结构表征,以及荧光/磷光光谱和寿命测试。学习仪器操作与数据采集。之后进行弯折和水浸泡实验,观察记录现象。

第四阶段:数据分析(2学时):各小组处理表征数据,结合实验现象分析“结构-性能”关系。

第五阶段:总结汇报与交流(1学时):各小组以 PPT 形式展示完整的实验过程、数据分析结论与应用设想。教师点评并引导讨论。

6.2 教学模式、评价方式与安全注意事项

采用“探究式”与“项目式”学习,强调科研流程完整性。评价采用多元化过程性评价(预习、操作、数据处理、应用创新、团队合作)。安全方面,重点强调高压反应釜使用规范及废弃物分类处理。

7 教学效果与反思

7.1 教学效果

本综合性实验自实践以来,取得了良好教学效果:学生通过从原料到柔性发光薄膜的完整制备与应用过程,理解了聚合物限域增强磷光理论,掌握了固相合成、旋涂成膜、多种光谱表征等关键技能。弯折和水浸泡实验的直观结果,使学生对“柔性”和“水稳定性”这些抽象概念有了具体认识。小组合作模式有效锻炼了学生的团队协作与沟通能力。

7.2 教学反思与改进

在实践过程中也发现一些可改进之处:首先,固相反应及后续溶解成膜总耗时较长,对学时安排有挑战,可考虑将前驱体反应步骤提前由教师准备,或优化为更快捷的加热搅拌溶解方式。其次,磷光寿命测试需要精密仪器,若设备机时紧张,可改为教师演示结合学生分组上机。未来可尝试拓展,引导学生将 CD@PVDF 复合溶液与喷墨打印或丝网印刷技术结合,真正制作出可弯折、耐水的智能防伪标签实物,进一步提升实验的工程实践性和趣味性。

8 结语

本实验成功将柔性室温磷光材料这一前沿科研成果转化为综合性本科实验教学项目。其核心教学价值在于引导学生探究“聚合物限域”与“磷光性能、柔韧性、水稳定性”之间的内在联系,深刻理解“结构决定性能,性能导向应用”的材料科学范式。实验将前沿科学、综合技能与创新人才培养有机统一,为化学、材料及相关专业开展研究型实验教学提供了一个有价值的范例。

参考文献

- [1] Yang X G, Yan D P. Long-Afterglow Metal-Organic Frameworks: Reversible Guest-Induced Phosphorescence Tunability[J]. Chemical Science, 2016, 7: 4519-4526.
- [2] 刘文,李婷婷,张冰,等.基于绿色天然物质合成荧光碳点及其性质和应用综述[J].材料导报,2019,3: 8
- [3] 王霞,吴文承,袁俊超,等.微波原位法制备碳点/壳聚糖荧光复合物及其应用研究[J].高分子学报,2016,(2): 226-233
- [4] Ding H, Wang Z, Ma Z, et al. Full-Color Tunable Time-Dependent Room-Temperature Phosphorescence from Self-Protective Carbonized Polymer Dots [J]. Advanced Materials, 2025, 27: 2418722.
- [5] Zong S, Yu X, Yang Y, et al. Multi-mode luminescence anti-counterfeiting and visual iron (III) ions RTP detection constructed by assembly of CDs&Eu³⁺ in porous RHO zeolite [J]. Chinese Chemical Letters, 2025, (6): 110343.
- [6] Zheng C, Tao S, Yang B. The Current Progress and Challenges of Carbonized Polymer Dot-Based Room-Temperature Phosphorescent Materials [J]. CCS Chemistry, 2023, 6(3): 604-22.