

前驱体结构调控策略制备碳点基 多色室温磷光材料

刘金坤¹, 冉 准¹, 刘青青², 刘应亮¹, 庄健乐¹, 胡超凡¹

(1. 华南农业大学材料与能源学院, 生物基材料与能源教育部重点实验室/广东省光学农业工程技术研究中心, 广州 510642; 2. 广东第二师范学院化学与材料科学学院, 广州 510303)

摘要 提出了一种简单易行的前驱体分子结构调控策略, 以 Al_2O_3 作为基质, 不同结构的小分子为有机前驱体, 通过原位煅烧法制备了磷光发射颜色覆盖可见光区的碳点基复合材料. 通过透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X射线衍射和X射线电子能谱表征证明了碳点生长在 Al_2O_3 基质内部. 荧光光谱测试结果表明, 4种 $\text{CDs@Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的磷光颜色分别为蓝色(454 nm)、绿色(520 nm)、橙色(572 nm)和红色(632 nm), 平均寿命分别为130.6, 293.6, 498.6和539.0 ms. 随着前驱体中 π 共轭度及含氧官能团数量的增加, 碳点激发态与基态之间的能隙变小, 引起磷光发射波长红移, 从而实现多色磷光发射的调控. 基于该材料多色室温磷光特性, 初步探究了其在防伪和信息加密方面的应用效果.

关键词 碳点; 室温磷光; 长余辉; 氧化铝

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240412

Preparation of Carbon Dot-based Multicolor Room-temperature Phosphorescent Materials via Precursor Structure Regulation Strategies

LIU Jinkun¹, RAN Zhun¹, LIU Qingqing^{2*}, LIU Yingliang¹,
ZHUANG Jianle¹, HU Chaofan^{1*}

(1. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education/Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Optical Agriculture, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
2. College of Chemistry and Materials Science, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, China)

Abstract In this paper, a simple precursor molecular structure regulation strategy was presented, and carbon dot-based composites with phosphorescent emission colors covering the visible light spectrum were prepared through an *in situ* calcination method using Al_2O_3 as a matrix and various small molecules as organic precursors. Transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the successful growth of carbon dots within the Al_2O_3 matrix. Fluorescence spectroscopy tests

收稿日期: 2024-09-02. 网络首发日期: 2024-11-19.

联系人简介: 胡超凡, 男, 博士, 副教授, 主要从事碳基发光材料的制备及应用研究. E-mail: thucf@scau.edu.cn

刘青青, 女, 博士, 讲师, 主要从事发光材料及其在分析化学中的应用研究. E-mail: lqingqing04@gdei.edu.cn

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才项目(批准号: 2019KQNCX097)、国家自然科学基金(批准号: 12174119, 52172142)和广东省自然科学基金(批准号: 2023A1515012003, 2022A1515011958)资助.

Supported by the Foundation for Young Talents in Higher Education of Guangdong Province, China(No.2019KQNCX097), the National Natural Science Foundation of China(Nos.12174119, 52172142) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China(Nos.2023A1515012003, 2022A1515011958).

indicated that the phosphorescent colors of the four CDs@Al₂O₃ composites were blue (454 nm), green (520 nm), orange (572 nm), and red (632 nm), with average lifetimes of 130.6, 293.6, 498.6, and 539.0 ms, respectively. The observed redshift in phosphorescent emission wavelength attributed to the decrease in the energy gap between the excited state and ground state of the carbon dots with increasing π -conjugation and number of oxygen-containing functional groups in the precursor, which achieved the modulation of multicolor phosphorescent emissions. Based on the multicolor room-temperature phosphorescent characteristics of this material, its applications in anti-counterfeiting and information encryption was preliminarily explored.

Keywords Carbon dots; Room temperature phosphorescence; Long afterglow; Al₂O₃

近年来,碳点(CDs)作为一种新型的纳米发光材料,具有原料来源广泛、环境毒性低、光稳定性高和制备成本低等特点^[1-4],在室温磷光材料领域引起了极大关注.基于碳点基室温磷光材料优越的余辉性能,其在信息加密、防伪、医学诊断和生物成像等与人们日常生活密切相关的领域已经得到了广泛应用^[5-8].然而,由于三重态与基态的能级差太窄难以稳定进行辐射跃迁,导致磷光发射的颜色范围经常被限制在蓝绿光区,对于更长波长的磷光发射较难实现^[9-12].这在很大程度上阻碍了碳点基多色室温长余辉材料的进一步大规模开发和应用.

目前,研究人员提出了一些可行策略来实现碳点的多色磷光发射,碳点基室温磷光材料的磷光发射逐渐从常见的蓝、绿色到橙、红色.如我们^[5]曾通过用氧化硼对不同种类的碳点进行包覆,实现了碳点多色磷光发射.Yang等^[13]通过调整碳点的碳化程度,将碳点的室温磷光发射波长从485 nm调节到558 nm.Li等^[14]基于聚集诱导的分裂能级策略,制备出了从绿色到近红外室温磷光发射的CDs@B₂O₃复合材料.Yu等^[15]以Mn掺杂的八面体沸石为基质制备了碳点基红色室温磷光复合材料,碳点(供体)和Mn²⁺之间的光谱重叠较大且距离较近,有利于能量转移到受体离子而产生红色余辉.我们^[16]还基于单分散二氧化硅纳米颗粒中余辉发射的碳点(供体)和荧光染料(受体)之间的级联能量传递,开发了4种具有从绿色到黄色、橙色、红色的多色液相余辉系统.然而,其中的大多数材料需要特定的碳点与基质的组合才达到特定的发射波长,这不可避免地涉及到多种前驱体的筛选以及复杂的制备步骤^[1,17-19].更有策略性地制备具有长波长发射乃至可见光区全光谱发射的碳点基室温长余辉材料仍然是一个主要困难^[20].同时,对碳点基材料余辉的性能调控,有助于深入认识碳点磷光性能的形成和调控机制,并推动拓展其在实际应用需求的发展.

选择化学结构广泛多样的前驱体是获得多色余辉的重要途径,前驱体中所含官能团的数量、位置和类型对于产生多色余辉具有很重要的影响^[11].其中,富含C=O等官能团通常被认为是使碳点基长余辉材料具有多色余辉发射潜力的先决条件^[18,21,22],将能产生 $n-\pi^*$ 电荷跃迁的杂原子掺杂到碳点中,使碳点形成丰富的表面态的同时,可以有效地促进自旋-轨道耦合,有利于通过系间窜越(ISC)过程产生更多的三重态激子.Tan等^[23]研究表明,前驱体的共轭结构对多色余辉也有重要影响,随着共轭链中原子个数的增加,激发电子跃迁的能量也随之降低,进而获得长波长发射.

本文分别以均苯四甲酸酐、1-萘甲酸、1,8-萘二甲酸酐和1,4,5,8-萘四甲酸酐为碳点前驱体,Al₂O₃作为基质包覆碳点,原位制备了4种磷光发射颜色覆盖可见光区的碳点基复合材料.对复合材料的结构形貌、化学结构进行了表征,研究了其光学性能,并探索了其在多色防伪和信息加密方面的应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

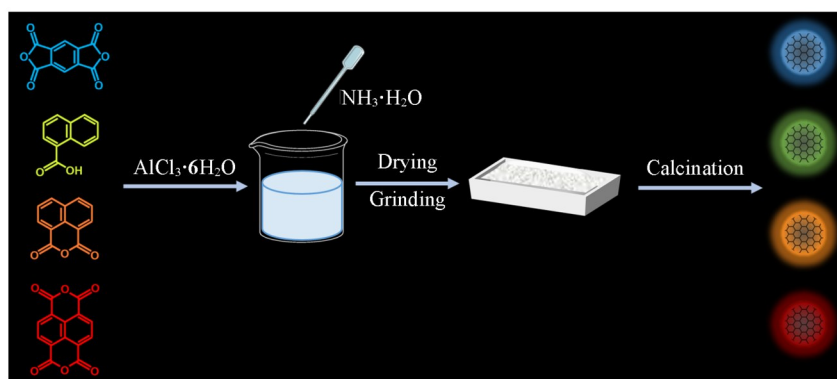
六水合氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、无水乙醇、均苯四甲酸酐、1-萘甲酸、1,8-萘二甲酸酐、1,4,5,8-萘四甲酸酐、氨水和硼酸购自上海麦克林生化科技股份有限公司.所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水(电阻率18.2 M Ω ·cm).

FEI Talos F200S型透射电子显微镜(TEM,美国赛默飞公司);Ultima IV型X射线衍射仪(XRD,

日本株式会社理学公司); Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet 公司); Thermo Scientific Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国赛默飞公司); 日立 F7000 型荧光光谱仪 (PL, 日本 Hitachi 公司); Edinburgh Instruments FLS 1000 型荧光光谱仪 (PL, 英国爱丁堡仪器公司); Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, 日本岛津公司)。

1.2 实验过程

首先, 分别将 0.02 g 的均苯四甲酸酐、1-萘甲酸、1,8-萘二甲酸酐和 1,4,5,8-萘四甲酸酐放置到 4 个烧杯中, 分别加入 7.5 mmol 六水合氯化铝、8 mL 去离子水和 8 mL 乙醇, 超声 5 min 至分散溶解均匀。随后, 在搅拌中加入氨水直至沉淀完全生成, 静置陈化 3 h。将沉淀用去离子水洗涤 2 次, 去除绝大部分的 NH_4^+ , Cl^- 之后, 保留得到的固体, 将其置于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 10 h。将充分干燥后的块体充分磨成细粉末后置于瓷方舟中, 然后转移到马弗炉中, 在空气氛围中以 5 °C/min 的速率加热至预设温度 450 °C, 保持 150 min。根据其展示出的余辉颜色分别将它们分别命名为 B-CDs@ Al_2O_3 , G-CDs@ Al_2O_3 , O-CDs@ Al_2O_3 和 R-CDs@ Al_2O_3 。制备过程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Schematic representation of procedures for the preparation of B-CDs@ Al_2O_3 , G-CDs@ Al_2O_3 , O-CDs@ Al_2O_3 and R-CDs@ Al_2O_3

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表征

使用 TEM 和 XRD 测定了 4 种碳点基复合材料的结构和形貌。如图 1(A)~(D) 所示, 4 种复合材料中均生成了分散良好的球形或准球形结构的纳米尺寸的碳点。

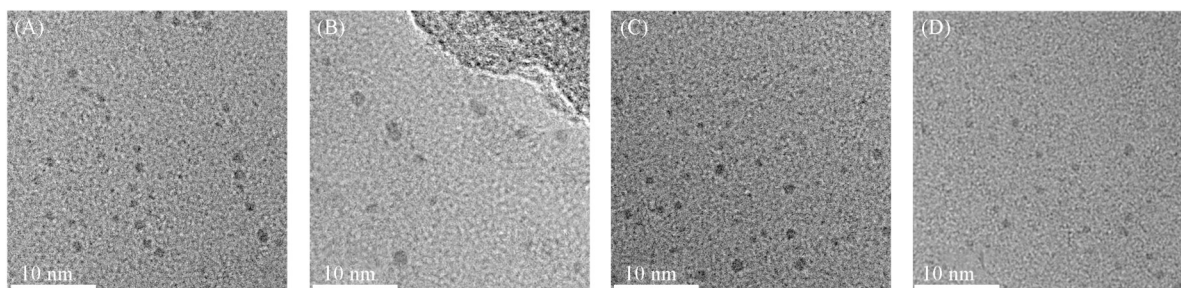


Fig. 1 TEM images of B-CDs@ Al_2O_3 (A), G-CDs@ Al_2O_3 (B), O-CDs@ Al_2O_3 (C) and R-CDs@ Al_2O_3 (D)

在图 2 的 XRD 谱图中, 在 $2\theta=37.60^\circ$, 39.50° , 45.39° 和 67.00° 等处出现了明显的衍射峰, 表明了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成^[24]。而谱图中并未显示明显的碳点相关的石墨峰, 这也一定程度上表明了碳点的无定形性质^[25,26]。以上结果可充分说明, 在煅烧后碳点在 Al_2O_3 基质中的原位形成, 并且嵌入其中, 由此得到了 CDs@ Al_2O_3 复合材料。

进一步采用 FTIR 和 XPS 研究了 4 种 CDs@ Al_2O_3 复合材料的化学结构。如图 3 所示, 以 860 和 586 cm^{-1} (绿色虚线) 为中心的宽频带是由 Al—O 振动引起的^[27]。1639, 1518, 1420 cm^{-1} 处 (紫色虚线) 为

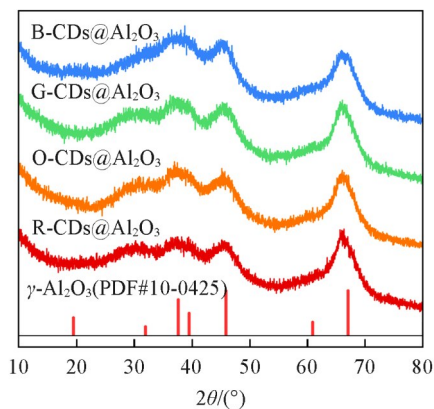


Fig. 2 XRD patterns of B-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃, O-CDs@Al₂O₃ and R-CDs@Al₂O₃

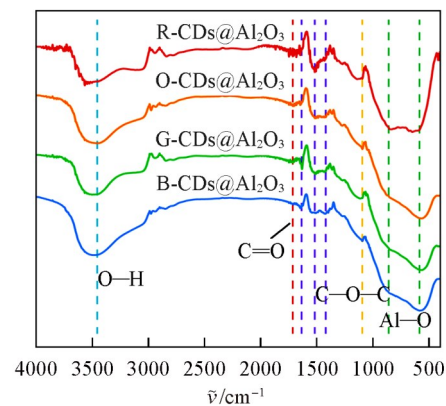


Fig. 3 FTIR spectra of B-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃, O-CDs@Al₂O₃ and R-CDs@Al₂O₃

芳环骨架振动特征峰，对应了各个前驱体小分子的苯环或萘环结构^[28]。在 1093 cm⁻¹处(红色虚线)的吸收峰归属于O—C—O伸缩振动^[29]，在 1714 cm⁻¹处(红色虚线)的吸收峰则为C=O伸缩振动^[30]，这意味着生成的碳点继承了前驱体对应的官能团，并在高温煅烧后得以保留。3752~2705 cm⁻¹范围内有宽而明显的O—H伸缩振动峰^[31]。

XPS扫描结果显示，B-CDs@Al₂O₃，G-CDs@Al₂O₃，O-CDs@Al₂O₃，R-CDs@Al₂O₃ 4种复合材料均由C，O和Al元素组成，在532.0，284.8和74.4 eV处的特征峰分别对应O_{1s}，C_{1s}和Al_{2p} [图4(A₁)~(D₁)]^[32]。C_{1s}高分辨XPS谱图中，约284.8，286.4和288.8 eV处的3个拟合峰分别代表C=C，C—O和

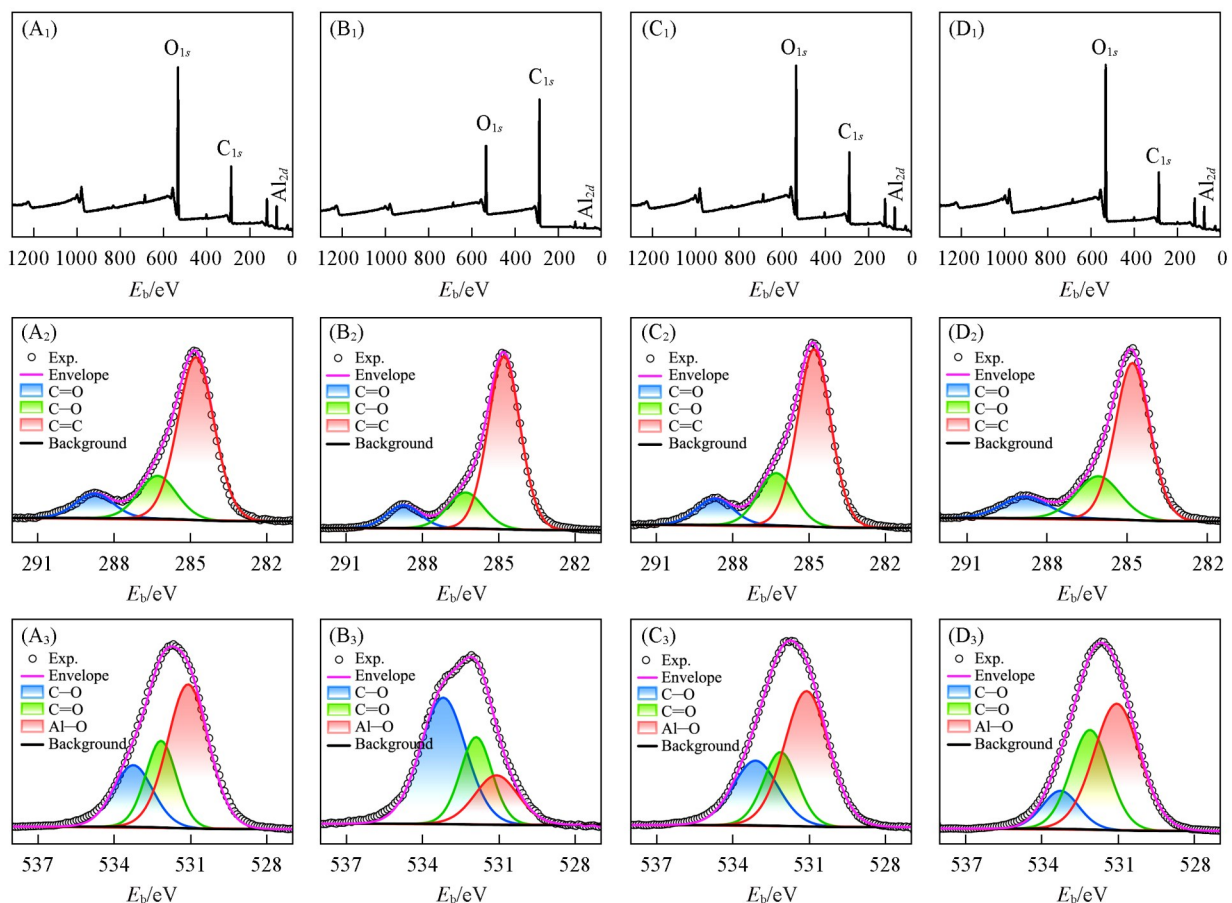


Fig. 4 Survey(A₁—D₁), C_{1s}(A₂—D₂) and O_{1s}(A₃—D₃) XPS spectra of B-CDs@Al₂O₃(A₁—A₃), G-CDs@Al₂O₃(B₁—B₃), O-CDs@Al₂O₃(C₁—C₃) and R-CDs@Al₂O₃(D₁—D₃)

C=O 化学键[图 4(A₂)~(D₂)]^[13]. 在 O_{1s} 的高分辨率 XPS 谱中, 在 531.1, 532.0 和 533.2 eV 处的结合能, 可分别对应 Al—O, O=C 与 C—O[图 4(A₃)~(D₃)]^[33]. 由于使用的前驱体小分子在结构及官能团上都具有高度的相似性, 所以制备得到的复合材料在化学环境上也非常相似, 得到类似的表征分析结果.

上述结果表明, 经过高温煅烧后, 小分子充分聚合碳化形成碳点, 并被紧密锁定在 Al(OH)₃ 脱水形成致密的 Al₂O₃ 中, 成功制备了具有余辉特性的 CDs@Al₂O₃ 复合材料. 碳点表面的官能团促进了高效的 *n*- π^* 转变, 从而增强了单重态到三重态的 ISC 过程^[34,35]. 同时, γ -Al₂O₃ 的刚性框架结构对碳点有着强大的空间限制作用, 限制分子的振动和旋转, 同时将碳点与周围环境的猝灭剂隔绝, 有效地抑制了非辐射跃迁并稳定了激发三重态^[36].

2.2 复合材料的光学性能

对样品的光物理性质进行了分析. 如图 5(A) 所示, 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉最佳发射峰值分别为 454 nm (B-CDs@Al₂O₃), 520 nm (G-CDs@Al₂O₃), 572 nm (O-CDs@Al₂O₃), 632 nm (R-CDs@Al₂O₃), 其最佳激发下的余辉发射的对应 CIE 颜色坐标分别为 (0.29, 0.38), (0.18, 0.20), (0.48, 0.47) 和 (0.54, 0.46)[图 5(B)], 实现了在可见光区域的蓝色、绿色、橙色和红色余辉的覆盖.

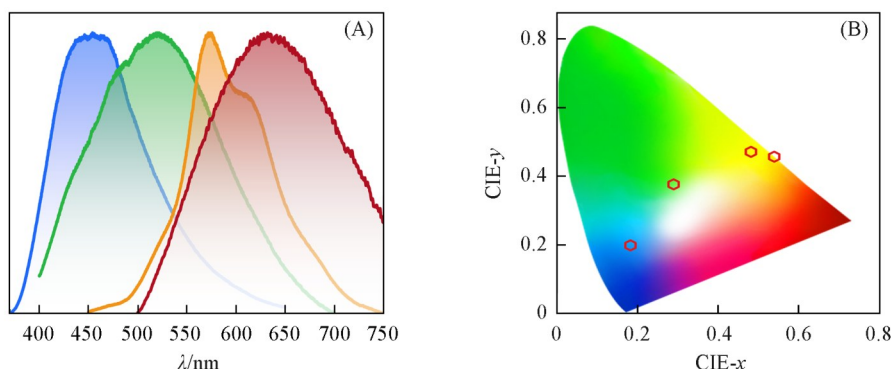


Fig. 5 Normalized afterglow spectra(A) and CIE coordinates(B) of B-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃, O-CDs@Al₂O₃ and R-CDs@Al₂O₃

测定了 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料在不同激发光源激发下的磷光发射光谱, 结果表明, CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉光谱均变现出激发波长依赖性[图 6(A₁)~(D₁)]. 这可能是由于其存在多个三重态激发态, 时间分辨衰减曲线呈三指数衰变特征也证实了这一点[图 6(A₂)~(D₂)]. B-CDs@Al₂O₃ 的平均寿命为 539.0 ms, G-CDs@Al₂O₃ 的平均寿命为 498.6 ms, O-CDs@Al₂O₃ 的平均寿命为 293.6 ms, R-CDs@Al₂O₃ 的平均寿命为 130.6 ms, 表明它们都具有长寿命余辉发射的特征. 而导致其室温磷光寿命逐渐缩短的原因可能是: 由于碳点的磷光发光中心 T₁ 至 S₀ 之间的能隙变小, 三重态激子的非辐射跃迁增强. 为了确定 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉发射模式, 对其紫外-可见光吸收光谱、最佳余辉激发谱、最佳余辉发射谱及其同一波长激发的荧光发射谱进行了归一化处理, 并在同一张图中展示. 整体来说, 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的主要吸收波长与余辉激发波长基本处在同一位置, 且吸收的波长范围更广, 而荧光与余辉的发射峰相对于前面两者依次红移, 符合各自波长对应的能量依次递减的规律, 因此, 可以确定 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉发射模式均为磷光发射^[37].

如图 6(A₃) 所示, B-CDs@Al₂O₃ 的最佳发射余辉峰为 454 nm, 最佳发射荧光峰为 434 nm, 余辉最佳激发峰为 300 nm, 而吸收光谱中 250 和 290 nm 附近的两个吸收峰为 C=C 的 π - π^* 跃迁导致, 在约 340 nm 处的肩峰为 C=O 的 *n*- π^* 跃迁引起的^[38]. 如图 6(B₃) 所示, G-CDs@Al₂O₃ 的最佳发射余辉峰为 520 nm, 最佳发射荧光峰为 433 nm, 余辉最佳激发峰为 297 nm, 而吸收光谱中 310 nm 附近的两个吸收峰为 C=C 的 π - π^* 跃迁导致, 在约 380 nm 处的肩峰为 C=O 的 *n*- π^* 跃迁引起的. 如图 6(C₃) 所示, O-CDs@Al₂O₃ 的最佳发射余辉峰为 572 nm, 最佳发射荧光峰为 450 nm, 余辉最佳激发峰为 385 nm, 而吸收光谱中 220~230 nm 范围内出现的吸收峰为 C=C 的 π - π^* 跃迁导致, 在约 340、410 nm 处的峰及

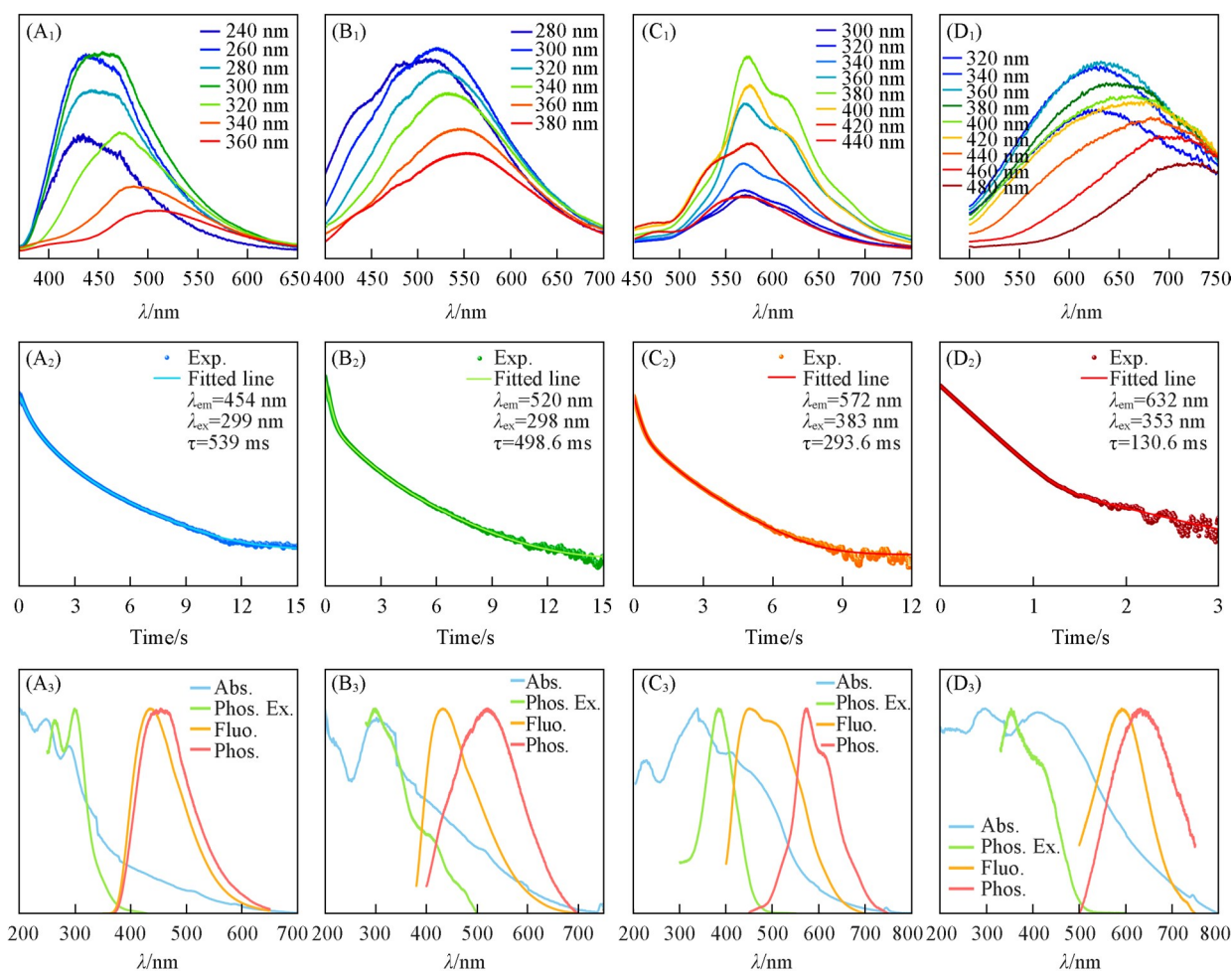
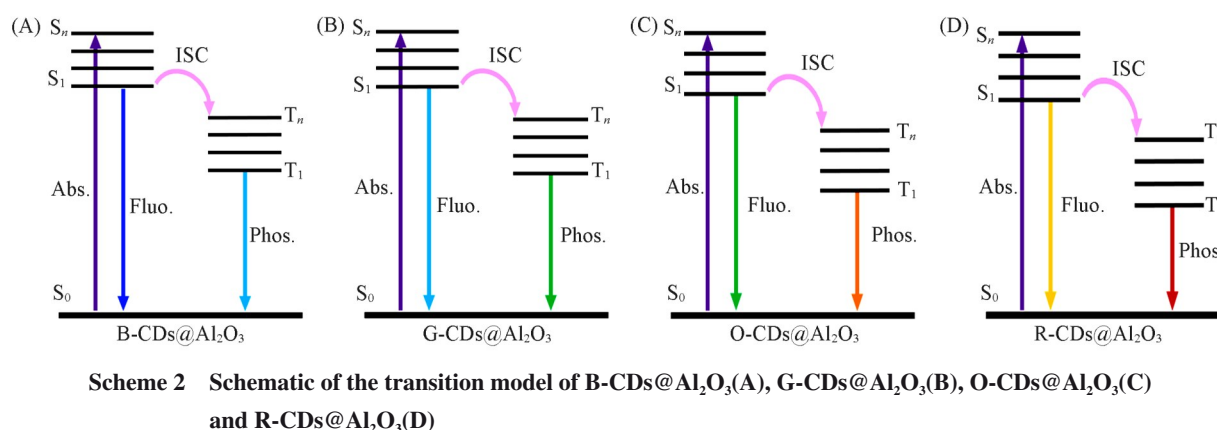


Fig. 6 Afterglow emission spectra(A₁—D₁), room temperature lifetime decay curves(A₂—D₂), normalized UV - Vis absorption, phosphorescence excitation, fluorescence and phosphorescence emission spectra (A₃—D₃) of B-CDs@Al₂O₃(A₁—A₃), G-CDs@Al₂O₃(B₁—B₃), O-CDs@Al₂O₃(C₁—C₃) and R-CDs@Al₂O₃(D₁—D₃)

440~500 nm 范围内的宽带吸收为 C=O 的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的。如图 6(D₃) 所示, R-CDs@Al₂O₃ 的最佳发射余辉峰为 632 nm, 最佳发射荧光峰为 593 nm, 余辉最佳激发峰为 353 nm, 而吸收光谱中 200~250 nm 及 295 nm 附近出现的吸收峰为 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁导致, 在约 410 和 460 nm 处组成的宽吸收峰为 C=O 的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的。从 4 种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉激发光谱可以明显看出, 它们均表现出 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收, 同时余辉发射波长越长的 CDs@Al₂O₃ 复合材料, $n-\pi^*$ 跃迁引起的吸收峰的范围也越宽, 且红移的趋势明显, 表明了碳点的能隙变窄。

综上所述, 经过高温热解, 碳点形成并被紧密锁定在刚性致密的氧化铝中, 成功制备了具有全可见光谱室温磷光特性的 CDs@Al₂O₃ 复合材料。根据以上的分析, 提出了一个合理的机制来解释在该体系中观察到的多色余辉(Scheme 2)。在入射光的激发下, 基态电子被提升到激发态, 随后通过能带内的非辐射振动弛豫跃迁到最低激发态。碳点通过空间限制、氢键等与 Al₂O₃ 紧密结合, 抑制分子内振动旋转并有效地隔绝了水、氧等猝灭剂, 从而稳定了三重态激子, 使磷光不被猝灭(见本文支持信息, 图 S1 和图 S2)^[39,40]。此外, 含氧官能团的存在表现出吸电子特性, 导致形成了 $p-\pi$ 共轭体系^[39]。这种相互作用减小了最低激发单重态和三重态之间的能隙, 促进了系间窜越过程。由于不同的前驱体共轭尺寸与含氧官能团的数量增加, 这两个关键因素都能影响调节碳点的结构, 降低了激发态与基态之间的能隙, 使得 CDs@Al₂O₃ 复合材料的磷光发射波长红移, 从而实现发光波长可调的室温磷光性能。



2.3 策略的普适性

为了证明合成策略的普遍性,采用上述4种前驱体小分子,以氧化硼为作为基质,通过一步加热的办法合成了一系列CD@B₂O₃复合材料.正如预期的那样,所有的相应复合材料都表现出长寿命室温磷光现象,且展示出了与对应的CDs@Al₂O₃复合材料同样的余辉颜色(图7).关闭激发光源后,CD@B₂O₃的磷光颜色从蓝色变为红色,其磷光发射波长分别为436, 508, 540和604 nm,平均寿命分别为612, 623, 596和155 ms(见本文支持信息图S3).因此,该策略为制备具有全可见光区颜色可调的碳点基室温磷光材料提供了一个有普适性意义的方向.

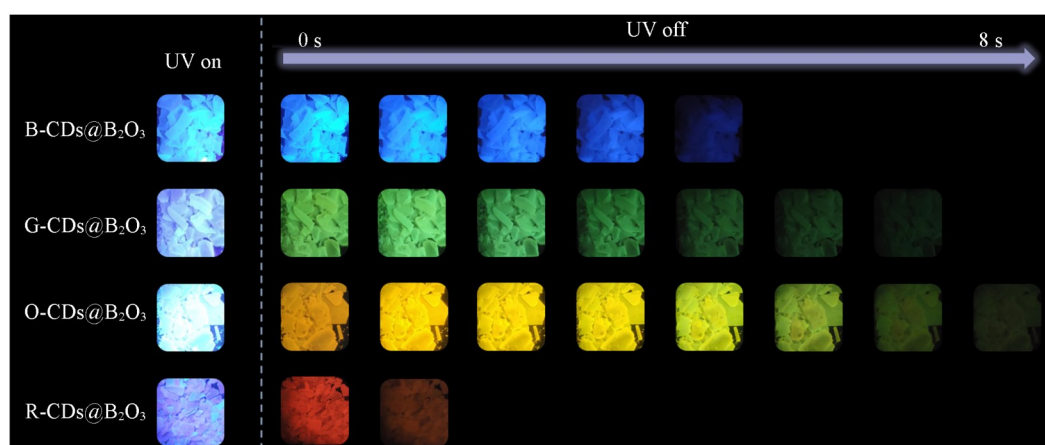


Fig. 7 Photographs of B-CDs@B₂O₃, G-CDs@B₂O₃, O-CDs@B₂O₃ and R-CDs@B₂O₃ under and switching off UV lamp

2.4 CDs@Al₂O₃复合材料的实物发光效果及应用

如图8(A)所示,停止激发光源照射后,在环境条件下CDs@Al₂O₃的多色发光最长可以持续4 s以上.然而,R-CDs@Al₂O₃的余辉持续时间及发射强度不足以进行观测.基于CDs@Al₂O₃粉末的余辉波长可调的优异特性,探索了其在多重防伪和信息加密方面的潜在应用.图8(B),展示了一种高级防伪模式,分别用B-CDs@Al₂O₃, O-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃的粉末制作为蘑菇的菌柄、菌盖和上面的斑点.在日光下,该图案为黄色菌盖、白色菌柄和斑点的图案.254 nm的紫外光灯激发后关闭,由于254 nm的光源不能很好地激发O-CDs@Al₂O₃,所以图案只显示了蓝色的B-CDs@Al₂O₃菌柄和青绿色的G-CDs@Al₂O₃斑点.365 nm的紫外光灯激发后关闭,图案显示了橙黄色的O-CDs@Al₂O₃菌盖,而由于激发依赖的特性,B-CDs@Al₂O₃菌柄和G-CDs@Al₂O₃斑点变为了青绿色和黄绿色.如图8(C)所示,分别用B-CDs@Al₂O₃和G-CDs@Al₂O₃制作了信息加密功能的数字编码.在日光下和365 nm紫外光灯打开时,该图案数字编码为黄白色底色及蓝色荧光的“888”干扰信息,在关闭激发光源后,可以观察到不同的颜色组合的加密消息,即B-CDs@Al₂O₃粉末组成的青绿色“973”数字编码.

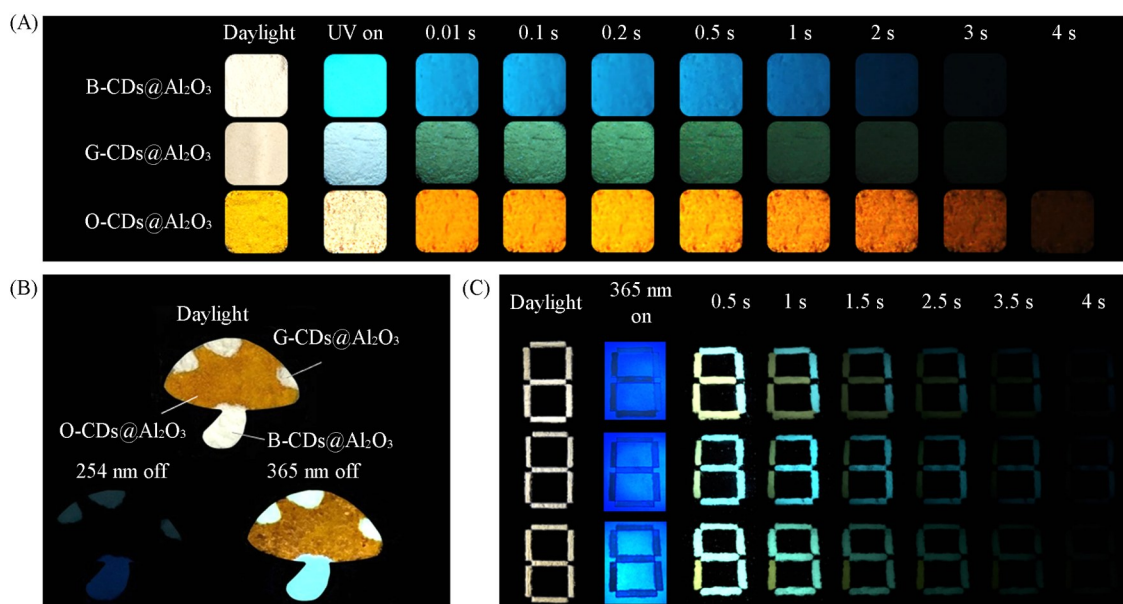


Fig. 8 Photographs of B-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃ under daylight, before and after switching off 254 nm UV lamp, and photographs of O-CDs@Al₂O₃ under daylight, before and after switching off 365 nm UV lamp(A), patterns of anti-counterfeiting fabricated with the CDs@Al₂O₃ for advanced color-switching anti-counterfeiting(mushroom composed of B-CDs@Al₂O₃, G-CDs@Al₂O₃ and O-CDs@Al₂O₃(B), photographs of coding for data encryption under daylight, 365 nm UV light and after removing 365 nm UV light(the numbers “973” composed of B-CDs@Al₂O₃ and G-CDs@Al₂O₃(C)

3 结 论

提出一种简单通用的前驱体分子结构调控策略,原位制备了一系列全色余辉发射的 CDs@Al₂O₃ 室温磷光材料. 结果表明,随着前驱体中芳香族基团 π 共轭度从苯到萘及含氧官能团数量的增加,降低了碳点激发态与基态之间的能隙,两种因素之间的动态平衡调节了复合材料的余辉颜色,磷光发射波长红移,从而实现多色磷光发射的调控. 碳点通过空间限制、共价键、氢键的多重限域作用与 Al₂O₃ 紧密结合,抑制分子内振动旋转并有效地隔绝了水、氧等猝灭剂,从而稳定了三重态激子,使磷光不被猝灭. 4种 CDs@Al₂O₃ 复合材料的余辉颜色为蓝色、绿色、橙色和红色,发射波长覆盖 454~632 nm,平均寿命为 130.6~539.0 ms. 最后因其多色发光效果探索了防伪和信息保护加密方面的应用. 本研究通过简单调整前驱体结构,可以很容易实现磷光行为的灵活调节,对全色室温磷光发射碳点基复合材料提供了新的视角. 其出色的发光效果也在多重防伪、信息加密中得到重要的应用.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240412>.

参 考 文 献

- [1] Liu H. X., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W. T., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *498*, 215468
- [2] Đorđević L., Arcudi F., Cacioppo M., Prato M., *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, *17*(2), 112—130
- [3] Sun Y. Q., Liu S. T., Sun L. Y., Wu S. S., Hu G. Q., Pang X. L., Smith A., Hu C. F., Zeng S. S., Wang W. X., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 5591
- [4] Wareing T., Gentile P., Phan A., *ACS Nano*, **2021**, *15*(10), 15471—15501
- [5] Li W., Zhou W., Zhou Z. S., Zhang H. R., Zhang X. J., Zhuang J. L., Liu Y. L., Lei B. F., Hu C. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *131*(22), 7356—7361
- [6] Li J., Zhou H., Jin S., Xu B., Teng Q., Li C. H., Li J. S., Li Q. J., Gao Z. H., Zhu C. F., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(24), 2401493
- [7] Geng B. J., Hu J. Y., Li Y., Feng S. N., Pan D. Y., Feng L. Y., Shen L. X., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 5735
- [8] Yu X. W., Liu K. K., Wang B. L., Zhang H. Y., Qi Y. Y., Yu J. H., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(6), 2208735
- [9] Wang B. Y., Lu S. Y., *Matter*, **2022**, *5*(1), 110—149

- [10] Ran Z., Liu J. K., Zhuang J. L., Liu Y. L., Hu C. F., *Small Methods*, **2024**, 8(1), 2301013
- [11] Zhou S. J., Wang F. X., Feng N., Xu A. X., Sun X. F., Zhou J., Li H. G., *Small*, **2023**, 19(33), 2301240
- [12] Lou Q., Chen N., Zhu J. Y., Liu K. K., Li C., Zhu Y. S., Xu W., Chen X., Song Z. J., Liang C. H., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(20), 2211858
- [13] Xia C. L., Zhu S. J., Zhang S. T., Zeng Q. S., Tao S. Y., Tian X. Z., Li Y. F., Yang B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(34), 38593—38601
- [14] Li Q. J., Cheng D. K., Gu H. L., Yang D. Q., Li Y. C., Meng S., Zhao Y. Y., Tang Z. K., Zhang Y. B., Tan J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 462, 142339
- [15] Wang B. L., Mu Y., Zhang H. Y., Shi H. Z., Chen G. R., Yu Y., Yang Z. Q., Li J. Y., Yu J. H., *ACS Cent. Sci.*, **2019**, 5(2), 349—356
- [16] Mo L. Q., Liu H., Liu Z. M., Xu X. K., Lei B. F., Zhuang J. L., Liu Y. L., Hu C. F., *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10(10), 2102666
- [17] He Z. G., Sun Y. D., Zhang C., Zhang J., Liu S. J., Zhang K., Lan M. H., *Carbon*, **2023**, 204, 76—93
- [18] Zhang Y. Q., Chen L., Liu B., Yu S. P., Yang Y. Z., Liu X. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(25), 2315366
- [19] Ding Z. Z., Shen C. L., Han J. F., Zheng G. S., Ni Q. C., Song R. W., Liu K. K., Zang J. H., Dong L., Lou Q., *Small*, **2023**, 19(31), 2205916
- [20] Wang B. Y., Waterhouse G., Lu S. Y., *Trends Chem.*, **2023**, 5(1), 76—87
- [21] Kumari R., Kumar A., Negi K., Sahu S., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(2), 918—929
- [22] Shi H. X., Niu Z. J., Wang H., Ye W. P., Xi K., Huang X., Wang H. L., Liu Y. F., Lin H. W., Shi H. F., An Z. F., *Chem. Sci.*, **2022**, 13(15), 4406—4412
- [23] Tan J., Yi Z. Z., Ye Y. X., Ren X. D., Li Q. J., *J. Lumin.*, **2020**, 223, 117267
- [24] Patra A., Dutta A., Bhaumik A., *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 201, 170—177
- [25] Sun W. X., Zhang Y. Q., Yin G. C., Lu S. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(37), 2402346
- [26] Liu Y. P., Wang B. Z., Zhang Y. S., Guo J., Wu X. Y., OuYang D. F., Chen S., Chen Y. Q., Wang S. P., Xing G. C., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 2401353
- [27] Ge W. Y., Zhang P. F., Zhang X. M., Gao W. X., Lu C. H., Ge Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9(30), 10220—10226
- [28] Ai L., Song Z. Q., Nie M. J., Yu J. K., Liu F. K., Song H. Q., Zhang B., Waterhouse G., Lu S. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(12), e202217822
- [29] Li C. C., Zhao X. Y., Li C., Hu J. H., Zhu J. Y., Lou Q., Chen N., Song Z. J., Chen X., Pan G. C., *J. Alloys Compd.*, **2023**, 948, 169674
- [30] Arcudi F., Đorđević L., Prato M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 129(15), 4234—4237
- [31] He J. L., Chen Y. H., He Y. L., Xu X. K., Lei B. F., Zhang H. R., Zhuang J. L., Hu C. F., Liu Y. L., *Small*, **2020**, 16(49), 2005228
- [32] Song Z. J., Liu Y. L., Lin X. M., Zhou Z. S., Zhang X. J., Zhuang J. L., Lei B. F., Hu C. F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(29), 34705—34713
- [33] Wan Z. J., Li Y. M., Zhou Y. Z., Peng D. P., Zhang X. J., Zhuang J. L., Lei B. F., Liu Y. L., Hu C. F., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(11), 2207296
- [34] Han Y., Li M., Lai J. W., Li W. T., Liu Y. J., Yin L. Q., Yang L. Q., Xue X. G., Vajtai R., Ajayan P., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(24), 19918—19924
- [35] Wang B. Y., Wang H. W., Hu Y. S., Waterhouse G., Lu S. Y., *Nano Lett.*, **2024**, 24(9), 2904—2911
- [36] Liu J. K., Luo Y. M., Ran Z., Wang F. L., Sun M. H., Luo Y. Y., Zhuang J. L., Zhang X. J., Lei B. F., Liu Y. L., Hu C. F., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145597
- [37] Zhou Z. S., Song Z. J., Liu J. K., Lei B. F., Zhuang J. L., Zhang X. J., Liu Y. L., Hu C. F., *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10(1), 2100704
- [38] Wu Y. C., Sun L. L., Han H. H., He X. P., Cao W. G., James T., *Chem. Sci.*, **2024**, 15(2), 757—764
- [39] Liang P., Zheng Y. H., Zhang X. C., Wei H. P., Xu X. K., Yang X. F., Lin H. H., Hu C. F., Zhang X. J., Lei B. F., *Nano Lett.*, **2022**, 22(13), 5127—5136
- [40] Lu D., Lu K., Wen H. T., Wei Z., Bianco A., Wang G. G., Zhang H. Y., *Small*, **2023**, 19(31), 2207046

(Ed.: V, K, S)