

前驱体平均官能度和交联增强发射效应对碳化聚合物点固态发光性能的影响

李睿, 刘君君, 陶淞源, 朱志承, 杨柏

(吉林大学化学学院, 超分子结构与材料全国重点实验室, 长春130012)

摘要 碳化聚合物点(CPDs)作为碳点的重要分支, 因其独特的亚荧光基团与类聚合物结构, 在固态发光材料领域展现出优异的性能及加工成型优势. CPDs外壳中的亚荧光基团因聚合物组分的存在避免了 π - π 相互作用的产生, 从而有效缓解了聚集导致的猝灭现象. 因此, CPDs是一种理想且具有发展潜力的高效固态发光材料. 为实现CPDs的高效固态发光, 本文以线性聚丙烯酸与不同官能度的有机小分子作为共同前驱体制备了系列CPDs. CPDs外层的聚合物分子链对荧光中心起到了隔离和分散作用, 有效抑制了聚集诱导猝灭效应, 保障了固态发光性能. 基于交联增强发射机理, 系统研究了前驱体平均官能度对CPDs发光性能的影响. 结果表明, 随着前驱体官能度和交联度的增加, CPDs的荧光量子产率和室温磷光寿命显著提升, 实现了对固态发光性能的有效增强.

关键词 碳化聚合物点; 碳点; 固态发光; 交联增强发射效应; 前驱体官能度

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/ejcu20250325

Influence of Average Functionality of Precursors and Crosslink-enhanced Emission Effect on Solid-state Luminescence Performance of Carbonized Polymer Dots

LI Rui, LIU Junjun, TAO Songyuan, ZHU Zhicheng, YANG Bai*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials,
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Carbonized polymer dots (CPDs), as an important branch of carbon dots, have demonstrated remarkable performance and processing and molding advantages in the field of solid-state luminescent materials due to their unique sub-fluorescent groups and polymer-like structures. Specifically, the sub-fluorescent groups in the shell of CPDs avoid the generation of π - π interactions due to the presence of polymer components, thereby effectively suppressing the quenching caused by aggregation. Therefore, CPDs are ideal and highly efficient solid-state luminescent materials with development potential. To achieve efficient solid-state luminescence of CPDs, a series of CPDs was prepared using linear polyacrylic acid and organic small molecules of different functionalities as co-precursors through a hydrothermal process. The polymer molecular chain on the outer layer of CPDs isolates and disperses the fluorescence center, effectively suppressing the aggregation-caused quenching effect and ensuring the solid-state luminescence performance. Based on the crosslink-enhanced emission effect, the influence of the average functionality of co-precursors on the luminescence performance of CPDs was systematically studied. The results show that with the increase of the functionality and crosslinking degree of the precursors, the fluorescence quantum yield and

收稿日期: 2025-10-31. 网络首发日期: 2025-12-06.

联系人简介: 杨柏, 男, 博士, 教授, 主要从事聚合物纳米杂化与光功能材料方面的研究. E-mail: byangchem@jlu.edu.cn

基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: ***202402011)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(No.***202402011).

room-temperature phosphorescence lifetime of CPDs are significantly enhanced, effectively improving the solid-state luminescence performance.

Keywords Carbonized polymer dots; Carbon dots; Solid-state luminescence; Crosslink-enhanced emission effect; Functionality of precursor

碳化聚合物点(CPDs)作为碳点的重要分支,因其独特的亚荧光基团和类聚合物结构,在固态发光材料领域展现出优异性能和加工成型优势.具体而言,CPDs表面的亚荧光基团因聚合物组分的存在避免了 π - π 相互作用的产生,从而有效缓解了聚集诱导猝灭(ACQ)效应,最终实现高效且稳定的固态荧光发射^[1-3].

目前,CPDs的固态发光研究主要集中在固态荧光和室温磷光(RTP)两个方向.室温磷光是指材料在室温条件下激发源停止作用后仍能持续发光的现象,其持续时间可从数秒到数小时不等^[4,5].得益于显著的斯托克斯位移和较长的发光寿命,RTP材料在信息安全、显示技术、传感器、光电器件及生物成像等领域展现出广阔的应用前景^[6-9].早期的RTP研究主要集中于无机材料,但这些材料普遍存在重金属毒性、细胞毒性及苛刻的制备条件等问题^[10-15].为克服这些局限性,研究者逐渐转向有机RTP材料,并通过聚合反应、主客体相互作用、H-聚集和晶体工程等策略,成功开发了一系列具有室温磷光性能的有机化合物^[16-21].然而,有机RTP材料仍面临着光稳定性差、合成工艺复杂及发光寿命较短等挑战,限制了其广泛应用^[22-26].因此,开发易于合成、光学性能优异、无毒且相容性好的新型RTP材料成为当前研究的重要方向之一.

CPDs凭借其可调的光致发光特性、低毒性及简便的制备方法,在生物医学、传感器和光电器件等领域得到了广泛应用^[27-29].近年来,得益于其优异的性能,CPDs已成为构建长寿命室温磷光材料的有力候选者,并已实现溶液态高效及多色荧光/磷光发射^[9,30-39].然而,目前对固态荧光强度和磷光寿命的简单有效调控手段仍较缺乏,这成为该领域亟待解决的关键问题之一.

交联是高分子体系中的常见结构特征.在CPDs的聚合和不完全碳化过程中,聚合物结构得以保留,使得交联现象普遍存在.交联不仅是CPDs形成的基本条件,也是调控其发光性能(包括荧光和室温磷光)的关键因素^[40,41].本文提出了交联增强发射(CEE)效应,用以解释非共轭聚合物点(NCPDs)的荧光增强机制^[42],并以弱荧光的支化聚乙烯亚胺为模型研究体系,在与四氯化碳交联后,荧光强度显著增强,不仅证实了CEE效应对NCPDs荧光的贡献,还进一步验证了CEE效应在其它交联体系中的普适性.CEE效应广泛存在于CPDs材料中,其通过固定发光中心并抑制非辐射跃迁实现对发光性能的有效调控^[43,44].

本文选择线性聚丙烯酸(PAA)和不同官能度的有机分子作为前驱体,采用水热法制备CPDs,其外层聚合物结构有助于分散荧光中心,从而有效抑制ACQ效应,实现固态发光.进一步地,基于CEE机理,通过调控前驱体的平均官能度,系统探究了其对CPDs固态发光性能的影响.结果表明,随着前驱体官能度的增加,CPDs在溶液和固态下的荧光量子产率显著提升.此外,所制备的CPDs均表现出室温磷光特性,且随着前驱体官能度的增加,磷光寿命显著延长.基于CPDs可调的RTP寿命,将其水溶液作为安全墨水,发现其在多级防伪和信息加密领域具有应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAA($M_w=600$,质量分数30%水溶液),上海易恩化学科技有限公司;甲胺(质量分数40%水溶液),德国默克公司;盐酸(质量分数36%~38%),分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司;乙二醇(质量分数 $\geq 99\%$),分析纯,英国阿尔埃莎公司;三(2-氨基乙基)胺(质量分数 $\geq 96\%$),化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;以上试剂均没有进行进一步纯化.

JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;岛津RF-5301 PC型荧光光谱仪和岛津3100型UV-Vis分光光度计,日本岛津公司;Nicolet Avatar 360型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国赛默飞世尔科技公司;Elementar Vario micro cube元素分析仪,德国元素分析系统公司;ESCALAB 250

型 X 射线光电能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司, 使用单一的 X 射线源 Al K α 激发 (1486.6 eV); 爱丁堡 FLS 920 型荧光光谱仪, 英国爱丁堡仪器有限公司; Horiba FluoroMax Plus 型分光荧光光度计, 日本 Horiba 公司。

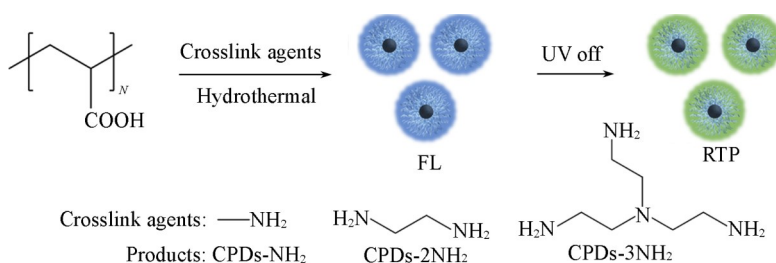
1.2 CPDs-*n*NH₂的合成

将 2402 mg PAA (10 mmol —COOH) 溶液分别与 388.2 mg 甲胺 (10 mmol N—H)、150.2 mg 乙二胺 (10 mmol N—H) 或 248.7 mg 三(2-氨基乙基)胺 (10 mmol N—H) 溶于 10 mL 含 500 μ L 盐酸 (质量分数 36%~38%) 的去离子水中, 充分混合后转移到 25 mL 聚四氟乙烯高压反应釜衬中, 装入反应釜壳并拧紧, 置于 200 $^{\circ}$ C 烘箱中反应 12 h。冷却后进行渗析, 渗析内液用 0.22 μ m 滤膜过滤后冻干, 分别得到 CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ 和 CPDs-3NH₂。

2 结果与讨论

2.1 CPDs-*n*NH₂的制备与荧光性质

为实现对 CPDs 固态发光性能的有效调控, 从 CEE 效应的机理出发, 通过调控交联结构来优化发光性能。选用线性聚合物 PAA 作为前驱体, 其聚合物特性能够有效抑制 ACQ 效应。交联程度通常受前驱体平均官能度的影响, 在另一前驱体的选择上, 基于已有研究证实 N—C=O/C=N 是 CPDs 中的潜在荧光发色团^[45], 选用含氨基的有机小分子 [甲胺、乙二胺和三(2-氨基乙基)胺] 与 PAA 中的羧基进行反应。在保持 N—H 与 —COOH 摩尔比为 1:1 的条件下, 通过一步水热法在 200 $^{\circ}$ C 下反应 12 h, 以确保反应充分, 制备了 CPDs-NH₂、CPDs-2NH₂ 和 CPDs-3NH₂ (Scheme 1)。



Scheme 1 Schematic illustration of the preparation of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂

首先, 对这 3 种 CPDs 的荧光性能进行了系统表征。结果表明, 3 种 CPDs 在溶液中均表现出荧光发射, 发射峰位于 380 nm 附近, 并展现出典型的激发波长依赖特征^[46] [图 1(A)~(C)]。

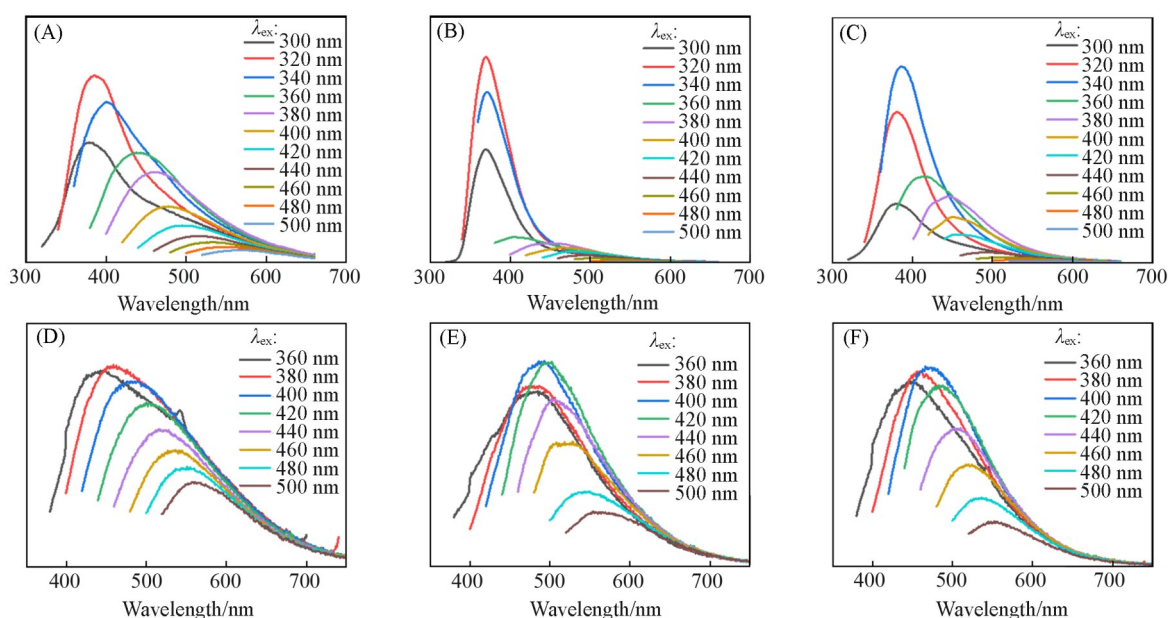


Fig. 1 PL spectra of CPDs-NH₂ aqueous solution(A), CPDs-2NH₂ aqueous solution(B), CPDs-3NH₂ aqueous solution(C), CPDs-NH₂ powder(D), CPDs-2NH₂ powder(E) and CPDs-3NH₂(F) powder

此外,得益于其聚合物链结构对荧光中心的有效分散,这3种CPDs均实现了固态荧光发射,发射峰分别位于460, 495和470 nm附近,表现为蓝色荧光.值得注意的是,固态荧光发射同样表现出激发波长依赖性,与溶液荧光性质相似[图1(D)~(F)],这可能归因于CPDs复杂的荧光发射能级结构及其形成过程中的多步反应机制^[46-49].然而,3种CPDs在溶液态和固态下的荧光峰位并未呈现规律性变化,表明前驱体平均官能度对荧光峰位的影响较小.

进一步对CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂在溶液和固态下的光致发光量子效率(PLQY)进行了系统表征.结果表明,CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂在溶液态下的PLQY分别为2%, 7%和22%,而在固态下的PLQY分别为4%, 18%和20%.无论是溶液还是固态,CPDs的PLQY均随着前驱体官能度的增加而显著提高.这一结果表明,通过调控前驱体的平均官能度,可有效调节CPDs的固态荧光强度,为固态发光性能的优化提供了重要手段.

对CPDs粉末的荧光寿命进行了拟合分析.CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂的固态荧光寿命(τ)分别为4.12, 5.19和6.15 ns(图2,表1).结合荧光寿命和量子效率(φ)数据及其计算公式[式(1)和式(2)]得到CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂的辐射跃迁速率(K_r)分别为 0.97×10^7 , 3.47×10^7 及 3.25×10^7 s⁻¹;非辐射跃迁速率(K_{nr})分别为 2.33×10^8 , 1.58×10^8 及 1.30×10^8 s⁻¹,相应的 K_r/K_{nr} 分别为0.04, 0.22及0.25.据此推测,随着前驱体官能度的增加,CPDs在形成过程中的交联密度增大,从而增强了CEE效应,有效抑制了非辐射跃迁,最终表现为更强的荧光发射性能^[50].

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr}} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}} \quad (2)$$

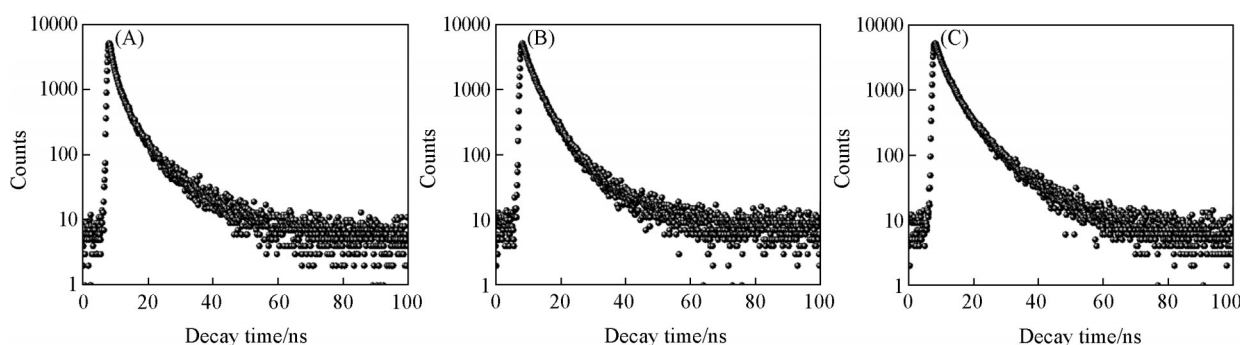


Fig. 2 PL decay curves of CPDs-NH₂(A), CPDs-2NH₂(B) and CPDs-3NH₂(C) powder

Table 1 PL lifetime of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂ powder

Sample	τ_1 /ns	Percent (%)	τ_2 /ns	Percent (%)	τ_{Avg} /ns
CPDs-NH ₂	1.65	58.62	7.61	41.38	4.12
CPDs-2NH ₂	3.19	68.53	9.56	31.47	5.19
CPDs-3NH ₂	3.31	57.56	10.00	42.44	6.15

2.2 CPDs-*n*NH₂的室温磷光性质

在波长365 nm的紫外光激发下,CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂粉末均表现出肉眼可见的长余辉现象(图3).通过时间分辨光谱分析发现,这3种CPDs在室温下均展现出较宽的磷光发射峰(图4),其峰强度随时间的延长逐渐减弱,但峰位置保持不变.从磷光峰的峰形来看,CPDs-NH₂表现为光滑的单峰,位于528 nm附近[图4(A)];而CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂则呈现出相似的峰结构,主峰分别位于494和536 nm,并在460 nm附近出现肩峰[图4(B), (C)].这种峰形差异可能与前驱体的化学结构密切相关:乙二胺和三(2-氨基乙基)胺中的伯胺均连接N-C₂H₅结构,而甲胺则是氨基连接甲基,这可能导致CPDs-NH₂的磷光峰形与其它两种CPDs显著不同.

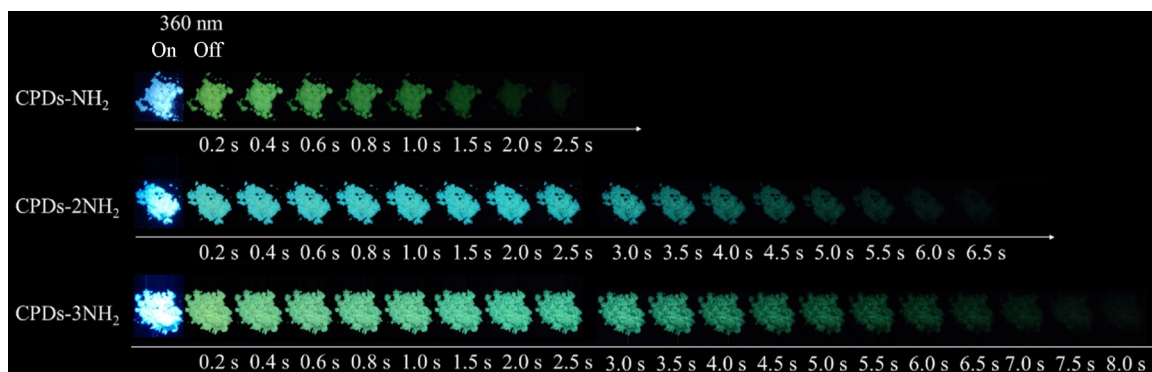


Fig. 3 Photographs at different delay time after UV irradiation of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂ powder

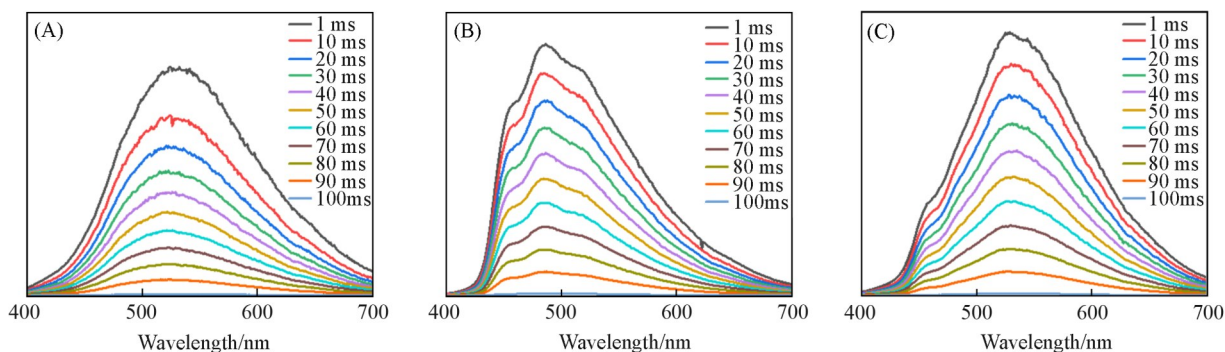


Fig. 4 Time-resolved RTP emission spectra of CPDs-NH₂(A), CPDs-2NH₂(B) and CPDs-3NH₂(C) powder

为了深入探究前驱体官能度对CPDs磷光性能的影响,对制备的CPDs进行了室温磷光寿命表征.结果表明,CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂的磷光衰减光谱均可通过函数拟合[图5(A)~(C)],拟合得到的磷光寿命分别为194.50, 367.34和512.33 ms(表2).随着前驱体官能度的增加,磷光寿命显著延长,这说明通过调控前驱体官能度可以有效调节CPDs的磷光发射性能.此外,不同温度下的磷光寿命结果显示[图5(D)~(F)],所有样品的磷光寿命均随温度的升高而缩短,符合典型的磷光发射特征而非延迟荧光^[51].综上所述,通过简单增加前驱体官能度,实现了对CPDs固态发光性能的有效调控,具体表现为固态荧光量子产率的明显提升及室温磷光寿命的显著延长.

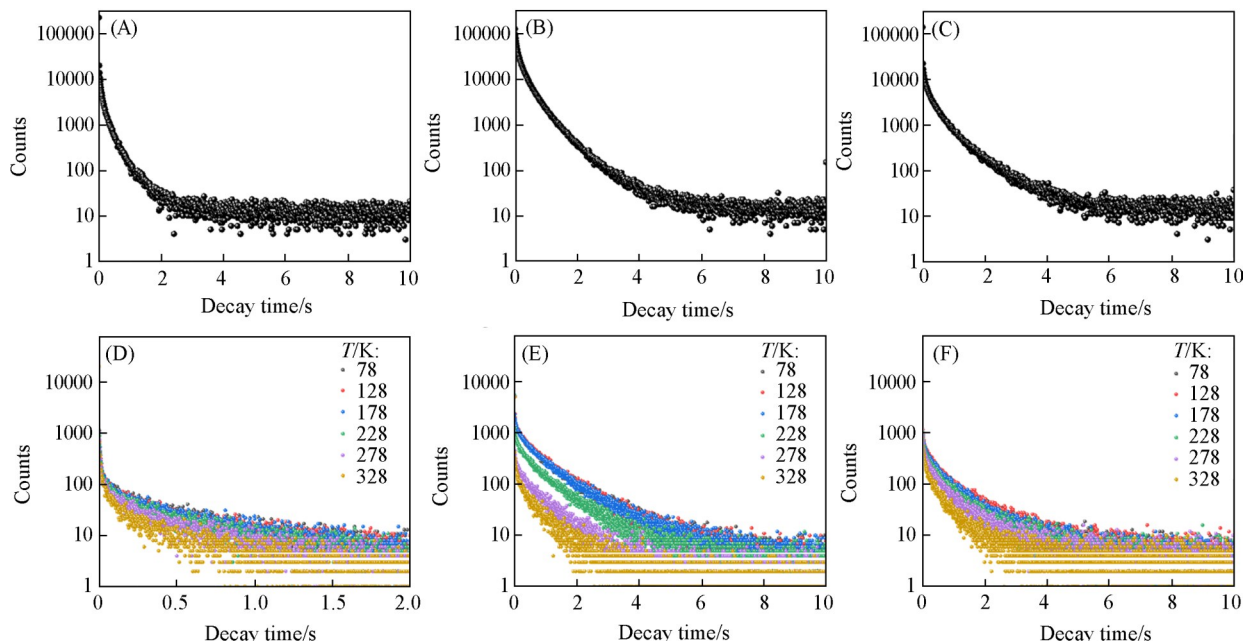


Fig. 5 RTP decay curves of CPDs-NH₂(A), CPDs-2NH₂(B) and CPDs-3NH₂ powder(C) and temperature-dependent phosphorescence decay curves of CPDs-NH₂(D), CPDs-2NH₂(E) and CPDs-3NH₂(F) powder

Table 2 RTP lifetime of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂ powder

Sample	τ_1 /ms	Percent (%)	τ_2 /ms	Percent (%)	τ_3 /ms	Percent (%)	τ_{Avg} /ms
CPDs-NH ₂	21.12	22.96	120.50	44.98	422.50	32.06	194.50
CPDs-2NH ₂	69.51	16.90	273.50	54.21	717.40	28.90	367.34
CPDs-3NH ₂	70.78	10.41	309.20	50.47	891.90	39.12	512.33

2.3 CPDs-*n*NH₂的形貌与结构表征

理论上,前驱体官能度主要影响CPDs的交联密度,从而改变CEE效应.而固态荧光量子产率的提升及磷光寿命的延长均表明CEE效应的增强.为验证这一假设,首先对CPDs的形貌进行了表征.透射电子显微镜(TEM)观测结果表明[图6(A)~(C)],CPDs-NH₂,CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂均呈现分散性良好的球形纳米点结构.粒径统计分析表明,CPDs-NH₂,CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂核的平均粒径分别为4.0,3.2和2.5 nm[图6(D)~(F)],且均具有晶格结构.值得注意的是,随着前驱体官能度的增大,CPDs的粒径逐渐减小,这一现象进一步支持了交联密度增加的推测^[52].

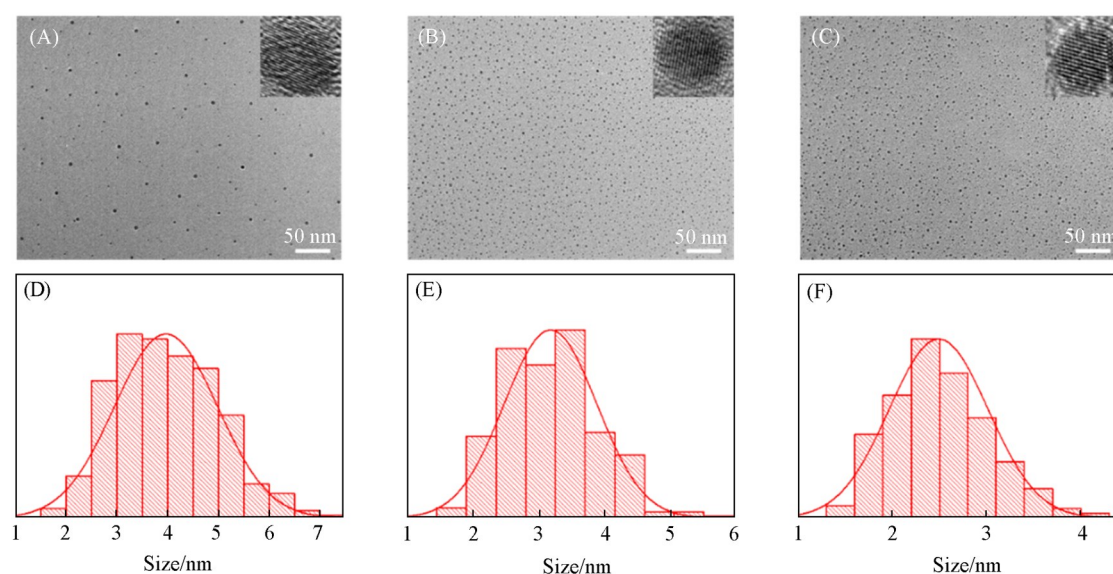


Fig. 6 TEM and HRTEM(insets) images of CPDs-NH₂(A), CPDs-2NH₂(B) and CPDs-3NH₂(C) and size distribution histograms of CPDs-NH₂(D), CPDs-2NH₂(E) and CPDs-3NH₂(F)

随后,对3种CPDs的化学结构进行了详细表征.元素分析结果表明,所有CPDs均含有C,O,N和H元素(表3),证实了含氮前驱体与聚丙烯酸的成功反应.红外光谱(固相KBr压片法)分析显示,CPDs-NH₂,CPDs-2NH₂及CPDs-3NH₂具有相似的化学结构[图7(A)].在3420~2750 cm⁻¹范围内的宽吸收峰归属于O—H,N—H和C—H键的伸缩振动,而1710 cm⁻¹附近的尖锐峰则对应于羧基(C=O)的伸缩振动.值得注意的是,红外光谱中并未观察到明显的酰胺键特征峰,但结合元素分析和光学性能数据,可以确认反应的顺利进行.这一现象可能是由于体系中酰胺键含量较低,且PAA聚合物链上的羧基信号较强,导致本应出现在1680 cm⁻¹附近的酰胺键伸缩振动峰被羧基的强吸收峰所掩盖.

为进一步探究前驱体官能度对CPDs结构的影响,对CPDs-NH₂,CPDs-2NH₂,CPDs-3NH₂的羧基红外吸收峰进行了对比[图7(B)].结果表明,随着前驱体官能度的增大,羧基的C=O伸缩振动峰从1715 cm⁻¹逐渐红移至1708 cm⁻¹.综合红外全谱的分析[图7(A)],CPDs的聚合物部分主要由聚丙烯酸

Table 3 Elemental analysis of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂

Sample	Mass fraction (%)			
	C	O	H	N
CPDs-NH ₂	48.57	45.14	5.89	0.40
CPDs-2NH ₂	49.10	43.50	6.09	1.31
CPDs-3NH ₂	48.39	42.99	6.29	2.33

链构成, 链上的羧基之间存在氢键相互作用. 随着交联密度的增加, 聚合物链间距减小, 氢键作用增强, 从而导致羧基的C=O红外吸收峰向低波数方向移动^[53]. 这一结果进一步支持了前驱体官能度对CPDs交联密度和固态发光性能的调控作用.

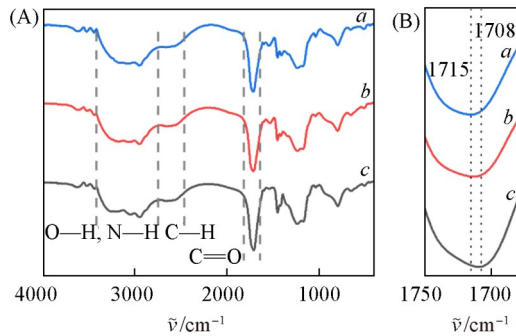


Fig. 7 FTIR spectra(A) and partially enlarged FTIR spectra(B) of CPDs-NH₂(a), CPDs-2NH₂(b), and CPDs-3NH₂(c)

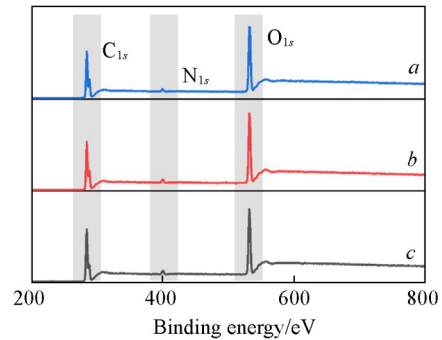


Fig. 8 XPS spectra of CPDs-NH₂(a), CPDs-2NH₂(b), and CPDs-3NH₂(c)

CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂和CPDs-3NH₂的XPS全谱均在285, 532和399 eV处分别出现了C, O和N元素的特征峰(图8). 这一结果与元素分析数据一致, 进一步证明了聚丙烯酸与含氮前驱体的成功反应. 为获得更精确的结构信息, 对高分辨C_{1s}, O_{1s}和N_{1s}XPS谱图进行了分峰拟合. C_{1s}谱图主要拟合出3个特征峰: 284.8 eV左右的C=C/C-C峰、285.5 eV附近的C-O/C-N峰及288.8 eV附近的C=O峰[图9(A)~(C)]; O_{1s}谱图则拟合出两个特征峰: 531.9 eV附近的C=O峰和533.4 eV附近的C-O峰

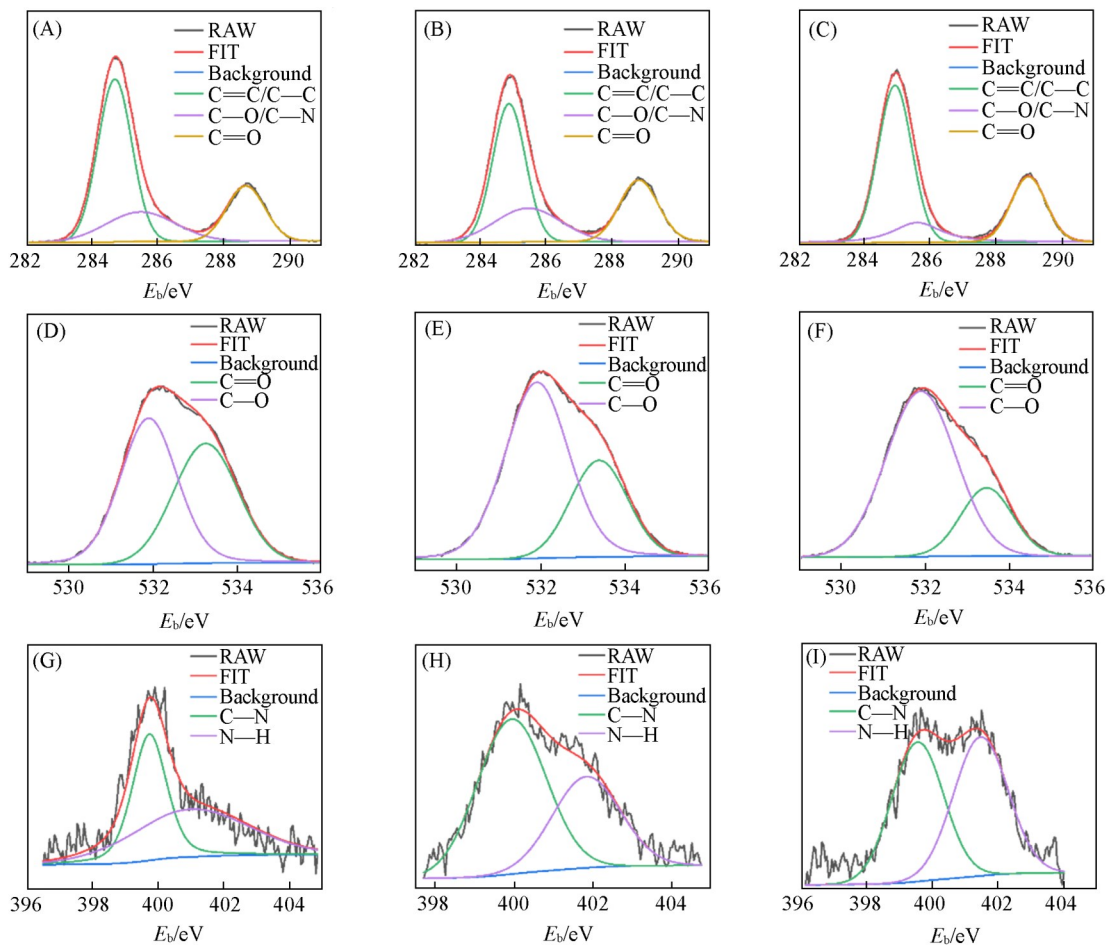


Fig. 9 C_{1s}(A-C), O_{1s}(D-F) and N_{1s}(G-I) high-resolution XPS spectra of CPDs-NH₂(A, D, G) CPDs-2NH₂(B, E, H) and CPDs-3NH₂(C, F, I)

[图9(D)~(F)]; N_{1s} 谱图则拟合出两个特征峰: 399.8 eV附近的C—N峰和401.5 eV附近的N—H峰[图9(G)~(I)].

红外光谱表明, 所制备的CPDs的聚合物链主要由聚丙烯酸构成, 其主要官能团为羧基, 相关的具有代表性的峰为C=O. 通过对比高分辨 C_{1s} XPS谱图中的分峰拟合结果, 发现C=O的结合能随着前驱体官能度的增加从288.7 eV逐渐增大至289.0 eV[图10(A)]. 同样地, 高分辨 O_{1s} XPS谱图的分峰拟合结果表明, C=O键的结合能从531.8 eV逐渐增大至532.0 eV[图10(B)]. XPS数据表明, 从CPDs-NH₂到CPDs-3NH₂, 交联密度逐渐增加, 导致聚合物链间距变窄, 氢键CEE作用增强, 从而引起相关化学键结合能的增大^[54,55]. 这一结论与TEM、FTIR分析及光学性能变化趋势高度吻合, 进一步验证了前驱体官能度对CPDs结构和性能具有调控作用.

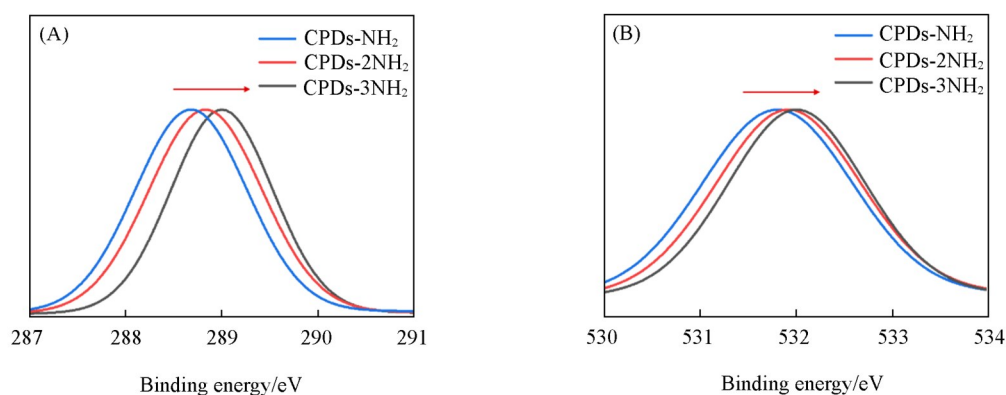


Fig. 10 C=O peak in C_{1s} (A) and O_{1s} (B) high-resolution XPS spectra of CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂ and CPDs-3NH₂

玻璃化转变温度(T_g)是聚合物的特征性质, 与交联度密切相关. 交联是聚合物链之间通过化学键形成网络结构的过程, 交联度越高, 分子链之间的连接越紧密. 在交联过程中, 聚合物链的自由度降低, 分子链运动受到更多限制. 当交联度较低时, 聚合物链的运动相对自由, T_g 较低; 而随着交联度的增加, 聚合物链之间的空间限制增强, 链段运动性下降, 从而导致材料的 T_g 升高.

差示扫描量热(DSC)测试结果表明, CPDs-NH₂, CPDs-2NH₂及CPDs-3NH₂均表现出明显的 T_g , 分别为107.17, 110.11和124.94 °C(图11). T_g 随前驱体官能度的增加而逐渐升高的趋势直接证明了交联密度的增加, 进一步支持了前驱体官能度对CPDs结构和性能具有调控作用.

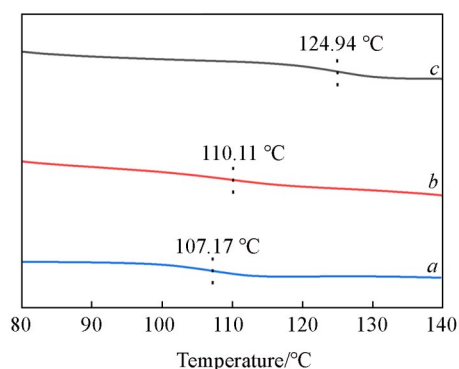
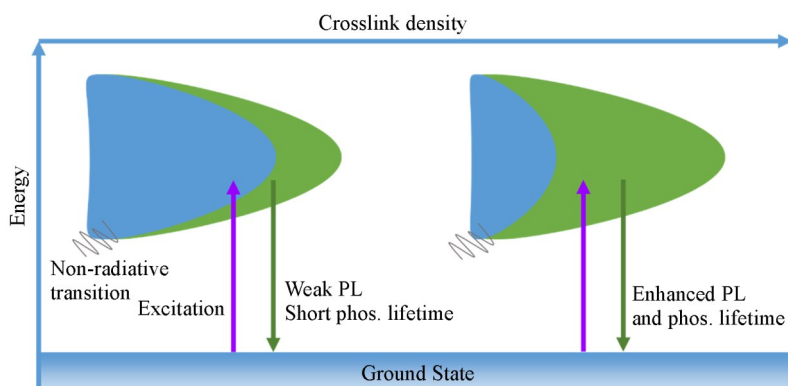


Fig. 11 DSC thermograms of CPDs-NH₂(a), CPDs-2NH₂(b) and CPDs-3NH₂(c)

2.4 前驱体官能度调控CPDs固态发光的机理

通过对CPDs-NH₂、CPDs-2NH₂及CPDs-3NH₂的结构分析与固态光学性能测试, 得出以下结论: 以线性聚合物为前驱体, 通过选用不同官能度的共同前驱体制备CPDs, 可实现对产物交联密度的有效调控. 具体而言, 前驱体官能度越高, 交联密度越大, CEE效应增强, 非辐射跃迁得到抑制, 从而实现了对CPDs固态发光性能的有效调控(Scheme 2).

这一调控具体表现为固态荧光量子产率的提升及室温磷光寿命的延长, 为制备固态发光性能可调的CPDs提供了重要的理论支持, 并为其在信息加密及光电器件等领域的应用奠定了实验基础.



Scheme 2 Schematic illustration of solid-state fluorescence and RTP adjusting mechanism in CPDs

2.5 室温磷光 CPDs 的应用探索

基于 CPDs 优异的室温磷光性能, 探索了其在多级防伪和信息加密领域的应用潜力. 可调的 RTP 寿命使 CPDs 能够实现多层次的信息加密. 首先, 将具有不同 RTP 寿命的 CPDs 及不具备磷光性能的经典柠檬酸-乙二胺碳化聚合物点(CA-EDA-CPDs)分别配制成一定浓度的水溶液, 作为安全墨水使用. 结果表明, 在波长 365 nm 的紫外光照射下, 字母“JLU”、“CPDs”以及数字“888”均清晰可见, 实现了一级加密. 撤去光源后, 由 CA-EDA-CPDs 书写的“J”、“P”以及“8”右上角部分无法显示, 从而得到二级加密信息“LU”、“CDs”以及“666”. 随着时间延长, 短 RTP 寿命的 CPDs 的磷光也逐渐消失, 最终得到三级加密信息“U”、“CD”以及“555”(图 12). 这一实验证明了所制备的 CPDs 在多级防伪和信息加密领域的应用潜力, 为开发新型安全材料提供了重要参考. 在此基础上, 未来工作需要系统评估此类墨水在实际使用环境下的长期稳定性与循环寿命, 例如在不同温湿度、光照及机械摩擦条件下, 其磷光强度与寿命的衰减情况. 此外, 还需考察多次印刷或书写循环后, 材料发光性能的保持能力. 这些研究对于推动该类寿命可编码材料从原理验证走向实际防伪或信息加密应用至关重要.

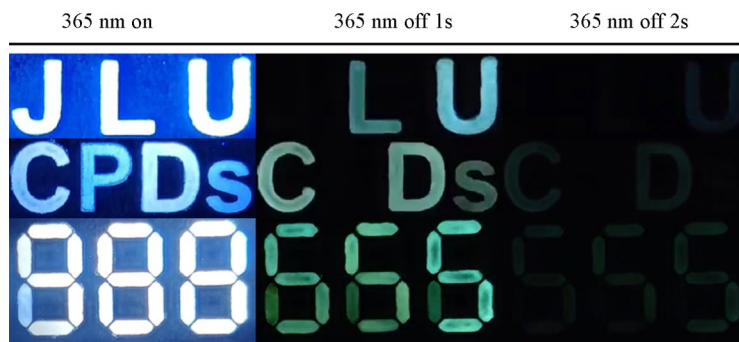


Fig. 12 Time-resolved multistage information encryption application display of CPDs with different RTP lifetimes

3 结 论

以 PAA 与多官能度有机小分子为共前驱体, 经一步水热过程制备出兼具固态荧光与磷光特性的 CPDs, 揭示了前驱体官能度对其发光性能的调控机制, 实现了荧光强度与磷光寿命的双调节. 随前驱体官能度的增加, CPDs 交联密度增加, CEE 效应增强, 荧光量子产率增大, 室温磷光寿命延长; 基于 CPDs 可调的 RTP 寿命, 将其水溶液用作安全墨水, 成功实现了信息加密与多级防伪应用. 本文提出的“官能度调控 CPDs 固态发光”策略为 CEE 机制提供了新的研究和应用视角, 可为 CPDs 发光材料的分子设计及功能化提供重要参考.

参 考 文 献

- [1] Feng T. L., Zeng Q. S., Lu S. Y., Yan X. J., Liu J. J., Tao S. Y., Yang M. X., Yang B., *ACS Photonics*, **2018**, 5(2), 502—510
- [2] Kwak B. E., Yoo H. J., Kim D., *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7(23), 1900932
- [3] Gao D., Liu A. M., Zhang Y. S., Zhu Y. D., Wei D., Sun J., Luo H. R., Fan H. S., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 415, 128984
- [4] Baryshnikov G., Minaev B., Ågren H., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(9), 6500—6537
- [5] Zhao W. J., He Z. K., Tang B. Z., *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5(12), 869—885
- [6] Sun S. Y., Wang J., Ma L. W., Ma X., Tian H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(34), 18557—18560
- [7] Fang F., Zhu L., Li M., Song Y. Y., Sun M., Zhao D. X., Zhang J. F., *Adv. Sci.*, **2021**, 8(24), 2102970
- [8] Zhang Y. F., Gao L., Zheng X., Wang Z. H., Yang C. L., Tang H. L., Qu L. J., Li Y. B., Zhao Y. L., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 2297
- [9] Shi H. X., Wu Y., Xu J. H., Shi H. F., An Z. F., *Small*, **2023**, 19(31), 2207104
- [10] Wang Z. H., Zhang Y. F., Wang C., Zheng X., Zheng Y., Gao L., Yang C. L., Li Y. B., Qu L. J., Zhao Y. L., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(7), 1907355
- [11] Zhang Y. F., Chen X. H., Xu J. R., Zhang Q. L., Gao L., Wang Z. H., Qu L. J., Wang K. T., Li Y. B., Cai Z. X., Zhao Y. L., Yang C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(13), 6107—6117
- [12] Wang Z. H., Gao L., Zheng Y., Zhu Y. Y., Zhang Y. F., Zheng X., Wang C., Li Y. B., Zhao Y. L., Yang C. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(32), e202203254
- [13] Dai W. B., Li G. C., Zhang Y. F., Ren Y., Lei Y. X., Shi J. B., Tong B., Cai Z. X., Dong Y. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(2), 2210102
- [14] Peng F., Seto T., Wang Y. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(29), 2300721
- [15] Li Z. L., Cao M. Y., Rao Z. H., Zhao X. J., Gong X., *Small*, **2023**, 19(36), 2302357
- [16] Im H., Yoon J., Choi J., Kim J., Baek S., Park D. H., Park W., Kim S., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(44), 2102542
- [17] Yan X., Peng H., Xiang Y., Wang J., Yu L., Tao Y., Li H. H., Huang W., *Small*, **2022**, 18(1), 2104073
- [18] Yan Z. A., Lin X. H., Sun S. Y., Ma X., Tian H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(36), 19735—19739
- [19] Li S., Fu L. Y., Xiao X. X., Geng H., Liao Q., Liao Y., Fu H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(33), 18059—18064
- [20] Wang W. Z., Zhang Y., Jin W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 404, 213107
- [21] Sun H., Shen S., Zhu L. L., *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(9), 1599—1615
- [22] Hao C. X., Bai Y. F., Zhao L., Bao Y. Y., Bian J. N., Xu H., Zhou T., Feng F., *Dyes Pigments*, **2022**, 198, 109955
- [23] Chao T. Y., Wang J. J., Dong X. Z., Ren J. K., Zhang H. L., Song R., Xie Z., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13(41), 9558—9563
- [24] Gao L., Huang J. Y., Qu L. J., Chen X. H., Zhu Y., Li C., Tian Q. C., Zhao Y. L., Yang C. L., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 7252
- [25] Shi H. F., Yao W., Ye W. P., Ma H. L., Huang W., An Z. F., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(23), 3445—3459
- [26] Wang C., Qu L. J., Chen X. H., Zhou Q., Yang Y., Zheng Y., Zheng X., Gao L., Hao J. Q., Zhu L. Y., Pi B. X., Yang C. L., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(34), 2204415
- [27] Park J. Y., Raju G. S. R., Hong W. T., Yang H. K., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 464, 142643
- [28] Han C. Y., Zhang X. M., Wang F., Yu Q. H., Chen F., Shen D., Yang Z. Y., Wang T. T., Jiang M. Y., Deng T., Yu C., *Carbon*, **2021**, 183, 789—808
- [29] Han T. Y., Wang Y. J., Ma S. J., Li M. F., Zhu N. N., Tao S. Y., Xu J. J., Sun B., Jia Y. L., Zhang Y. W., Zhu S. J., Yang B., *Adv. Sci.*, **2022**, 9(30), 2203474
- [30] Zheng Y., Zhou Q., Yang Y., Chen X. H., Wang C., Zheng X., Gao L., Yang C. L., *Small*, **2022**, 18(19), 2201223
- [31] Yan F. Y., Yi C. H., Hao Z. H., Wang Y., Xu M., Zhou K. Q., Shi F. Y., Xu J. X., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 650, 129626
- [32] Qu S. N., Zhou D., Li D., Ji W. Y., Jing P. T., Han D., Liu L., Zeng H. B., Shen D. Z., *Adv. Mater.*, **2016**, 28(18), 3516—3521
- [33] Zhang Z. Y., Chen Y., Liu Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(18), 6028—6032
- [34] Sun Y. Q., Liu S. T., Sun L. Y., Wu S. S., Hu G. Q., Pang X. L., Smith A. T., Hu C. F., Zeng S. S., Wang W. X., Liu Y. L., Zheng M. T., *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 5591
- [35] 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., Qu S. N., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 462, 142339
- [36] 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
- [37] Zheng M. Y., Jia H. R., Zhao B., Zhang C. Y., Dang Q., Ma H. Y., Xu K. X., Tan Z. A., *Small*, **2023**, 19(31), 2206715
- [38] An Y. L., Liu C., Chen M., Yin X. J., Hou D. F., Zheng Y. W., Shi R., He X. H., Lin X., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(1), 23—28
- [39] Ai L., Song Z. Q., Nie M. J., Yu J. K., Liu F. K., Song H. Q., Zhang B., Waterhouse G. I. N., Lu S. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(12), e202217822
- [40] Song Y. B., Zhu S. J., Shao J. R., Yang B., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2017**, 55(4), 610—615

- [41] Ai L., Yang Y. S., Wang B. Y., Chang J. B., Tang Z. Y., Yang B., Lu S. Y., *Science Bulletin*, **2021**, 66(8), 839—856
- [42] Yang X., Gan L. F., Zhu C. Z., Lou B. H., Han L., Wang J., Wang E. K., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(2), 234—236
- [43] Kang C. Y., Tao S. Y., Yang F., Yang B., *Aggregate*, **2022**, 3(2), e169
- [44] Feng T. L., Zhu S. J., Zeng Q. S., Lu S. Y., Tao S. Y., Liu J. J., Yang B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(15), 12262—12277
- [45] Tao S. Y., Lu S. Y., Geng Y. J., Zhu S. J., Redfern S. A. T., Song Y. B., Feng T. L., Xu W. Q., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(9), 2393—2398
- [46] Song Y. B., Zhu S. J., Zhang S. T., Fu Y., Wang L., Zhao X. H., Yang B., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(23), 5976—5984
- [47] Xia C. L., Zhu S. J., Feng T. L., Yang M. X., Yang B., *Adv. Sci.*, **2019**, 6(23), 1901316
- [48] Shamsipur M., Barati A., Taherpour A. A., Jamshidi M., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9(15), 4189—4198
- [49] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H. F., Luo P. J. G., Yang H., Kose M. E., Chen B. L., Veca L. M., Xie S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(24), 7756—7757
- [50] Li R., Liu J. J., Xia C. L., Feng T. L., Zhu Z. C., Yang B., *Chinese Chem. Lett.*, **2023**, 34(6), 107900
- [51] 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
- [52] Xia C. L., Zhong J., Han X., Zhu S. J., Li Y. F., Liu H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(44), e202410519
- [53] Kang C. Y., Tao S. Y., Yang F., Zheng C. Y., Qu Z. X., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 63(1), e202316527
- [54] Tao S. Y., Zhu S. J., Feng T. L., Zheng C. Y., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(25), 9826—9840
- [55] Tao S. Y., Zheng C. Y., Yang B., *Natl. Sci. Rev.*, **2025**, 12, nwaf377

(Ed.: H, K, M)