文章编号:1000-7032(2021)08-1114-11

负载碳点的分子筛发光材料

李 莉,于晓微,张洪月,李激扬*

(吉林大学化学学院 无机合成与制备化学国家重点实验室,吉林 长春 130012)

摘要:碳点具有优异的发光特性和广泛的应用,将碳点限域于具有纳米孔道结构的分子筛材料中,可开发出 一类新型的碳点@分子筛复合材料。本文聚焦于具有独特发光性能的负载碳点的分子筛复合材料,综述了 这类材料最新的研究进展,重点介绍了碳点@分子筛复合材料的制备方法、长余辉发光调控策略及主体分子 筛基质对客体碳点的作用等,并对未来光致发光碳点@分子筛复合材料的发展前景进行了展望。

关 键 词:碳点;分子筛;合成;发光调控 中图分类号:0482.31 文献标识码:A DOI:10.37188/CJL.20210196

Photoluminescent Composite Materials by Embedding Carbon Dots in Zeolites

LI Li, YU Xiao-wei, ZHANG Hong-yue, LI Ji-yang*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China) * Corresponding Author, E-mail: lijiyang@jlu.edu.cn

Abstract: Carbon dots(CDs) possess excellent luminescent properties and a variety of potential applications. Embedding CDs in zeolites with nanoporous structures generates a new class of composite materials with interesting photoluminescence(*e.g.* room temperature phosphorescence and delayed fluorescence). In this review, the recent research progresses of such composite materials, including the preparation strategies for embedding CDs in zeolites, the regulation of afterglow luminescence, and the effects of host zeolite matrix to guest CDs are summarized. Finally, a brief conclusion and the development prospect of CDs@ zeolite materials are presented.

Key words: carbon dots; zeolite; synthesis; photoluminescent regulation

1引言

碳点(CDs)是一类具有荧光性质的碳颗粒, 其尺寸一般不大于 10 nm。碳点自 2004 年被首 次报道以来,引起了广泛的关注^[1]。相比于金属 量子点材料,碳点材料毒性很低,对环境友好,具 有良好的生物相容性;耐光漂白,发光性质稳定, 荧光量子产率高;易被化学修饰,可用于设计合成 多功能发光材料^[24]。这些独特的特点使得碳点 广泛应用于太阳能电池^[5-7]、发光二极管^[8-9]、超级电容器^[10-11]、光催化降解有机物^[12-13]、检测各类重金属阳离子和各类阴离子^[14-18]、细胞标记^[19]、生物成像^[20]、荧光墨水^[21]等领域。

从结构上来看,碳点主要可以分为石墨烯量 子点、碳纳米点和聚合物点。石墨烯量子点具有 单层或多层石墨烯结构^[22],其边缘链接不同的化 学基团^[23]。碳纳米点可以有明显的晶格结构也 可以是无晶格结构,其表面的官能团对碳点的荧

收稿日期: 2021-05-21;修订日期: 2021-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(21621001);高等学校学科创新引智计划(B17020)资助项目 Supported by National Natural Science Foundation of China(21621001);111 Project(B17020)

光性质和溶解性起着至关重要的作用:同时,表面 的氮、硫和其他元素基团能优化碳点的电子结构, 使得发光效率和性能都大幅提高[24-25]。聚合物 点通常是指高分子通过交联和碳化形成的具有荧 光性质的聚集体,一般不具有明显的碳的晶格结 构^[26-27]。由于前驱体以及制备方法的多样性,碳 点的发光机理也众说纷纭,目前主要的说法有以 下几种^[28]:(1)带隙发射和量子限制效应;(2)表 面态发射:(3)分子荧光团和碳核中心发射:(4) 多环芳烃型分子发射;(5)溶剂化弛豫效应或溶 剂变色偏移:(6)自陷激子发射:(7)表面偶极子 发射中心;(8)聚集发射中心。碳点表面具有丰 富的官能基团,给其化学修饰和嫁接提供了广阔 的空间。嫁接后的碳点荧光发光性能通常可以得 到保持,并且避免了固态碳点聚集诱导发光猝灭 的影响,为其在复合材料方面的拓展提供了广阔 的空间。

近年来,沸石分子筛材料作为优异的载体材 料备受关注。分子筛骨架上的硅铝原子或吸附的 阳离子可以被一系列具有潜在发射能力的杂原子 (例如稀土金属、过渡金属等) 替换,从而制备出 一系列具有光学性质的材料^[29]。此外,由于沸石 分子筛丰富的孔道结构和容纳客体分子的能力, 可以有效地吸附、封装或限域一系列发光分子 (如金属簇、量子点、碳点等),并可通过沸石分子 筛的空间限域效应及主客体间相互作用等增强复 合材料的发光性能和稳定性[30-32]。特别是,主客 体组装不仅保留了发光客体和沸石分子筛主体的 独特性质,也将赋予复合材料新的发光性 质[33-34]。本文从碳点@分子筛复合材料的制备 方法、发光调控及主体分子筛基质对客体碳点的 作用等方面综述了负载碳点分子筛发光材料的最 新研究进展,并对该材料未来的发展前景进行了 展望。

2 碳点@分子筛复合材料的制备

近年来,具有独特发光性能的负载碳点的分子筛复合材料相继被开发出来,其制备方法主要 有三种,即热解分子筛中有机模板剂法^[35]、原位 水热/溶剂热合成法^[36]和无溶剂合成法^[37]。

2.1 热解法

利用热解法制备碳点@分子筛复合材料,通 常需要先合成分子筛材料,然后在高温下将分子 筛中的模板剂或有机物热解成碳点,并限域在分 子筛晶体内部。该方法制备的复合材料的荧光性 质可以通过改变煅烧时间、煅烧气氛以及煅烧温 度来进行调控。2008年, Giannelis 课题组^[38]首 次在沸石分子筛中制备出碳点。他们首先通过离 子交换向 NaY(FAU 拓扑结构)沸石分子筛孔道 中引入2.4-二氨基苯酚的氯化物,通过煅烧氧化 在分子筛孔道中得到碳点。该工作不仅提出了一 个制备碳点的有效方法,更使得碳点在具有规则 孔道的无机骨架载体中得到了很好的分散。2010 年, Chen 课题组^[39]以环己胺为模板剂, 在水热条 件下合成一种 CHA 结构类型的磷酸铝镁分子筛 MAPO-44,通过煅烧分子筛得到负载碳点的复合 材料,其发光随着煅烧时间的不同可以从蓝紫色 变化到橙红色(图1)。实验结果证明,热解条件 不同导致了分子筛中有机模板的碳化程度不同. 碳的含量直接对复合材料的发光特性产生影响, 决定了其发光波长。氧化热解的时间越长所对应 样品的荧光发射波长越短,即延长热处理时间可 以使样品的发射波长发生蓝移。



- 图 1 (a)不同煅烧时间的 CDs@ MAPO-44 的荧光照片及 光谱^[39];(b)发光机制示意图^[40]。
- Fig. 1 (a) PL emission spectra and photographs of CDs@ MAPO-44 samples under UV irradiation^[39]. (b) Schematic representation of the formation of photoluminescent CDs@ MAPO-44 samples^[40].

Garcia 课题组^[41] 通过煅烧纯硅分子筛 ITQ-29(LTA 结构类型)合成了具有较高量子产率的 碳点复合材料。Li 课题组在热解法制备碳点方 面做了深入的工作^[42-44],例如通过煅烧分子筛 JU-92(JNT 结构类型)合成的碳点复合材料具有 较高的量子产率(11%)^[45]。此外,她们还通过 煅烧含不同有机模板剂的 CHA 和 LEV 拓扑结构 的磷酸铝分子筛,制备了一系列具有绿色室温磷 光(RTP)性质的碳点复合材料^[46]。热解法制备 碳点@分子筛复合材料比较简单,但需要分子筛 基质具有高的热稳定性。此外,该方法适合一些 小孔分子筛材料,大孔和超大孔分子筛材料在热 解时往往会导致包含的有机物全部脱出,而不形 成碳点。

Ruan 课题组^[47]采用二丙胺原位热解法在 SAPO-46分子筛(AFS 结构类型)中制备出尺寸 均匀的碳点。使用该复合材料作为饱和吸收剂, 提高了脉冲光纤激光器的稳定性。分子筛的纳米 孔道可以很好地保护限域的碳点,并防止单一碳 点的聚合;同时2个光纤连接器通过碳点连接形 成相互兼容的饱和吸收剂,可以保证脉冲光纤激 光器在高泵功率下高效稳定地工作。此外,他们 通过在 LTA 分子筛纳米孔道中对正丙胺进行原 位热解,制备了大小约2 nm 的均匀碳点,所合成 的复合材料具有宽频带的非线性光学饱和吸收特 性,可作为饱和吸收剂用于超快脉冲光纤激光器 的制备^[48]。

2.2 原位合成法

Yu 和 Li 课题组^[49]在原位合成碳点@ 分子 筛复合材料方面进行了深入系统的研究,提出了 碳点限域于分子筛(CDs-in-zeolite)的合成策略. 即在水热或溶剂热体系中,控制分子筛的晶化条 件,使由有机模板剂或其他有机物种形成的碳点 随分子筛的晶化嵌入到分子筛晶体中,形成复合 材料(图2(a))。该方法形成的碳点通常限域在 分子筛基质的间断空间中,通过分子筛基质的限 域作用以及碳点与基质间的氢键相互作用等,易 制备具有长余辉性质的复合材料。例如,在水热/ 溶剂热体系中,将碳点原位嵌入 AlPO-5 (AFI 结 构类型)分子筛晶体中制备出具有 350 ms 超长寿 命的热延迟荧光(TADF)材料,在室温空气条件 下即可展现出高达 52.14% 的荧光量子效率。独 特的 TADF 现象是由于分子筛限域空间可抑制非 辐射过程和阻碍氧猝灭来有效地稳定碳点的三重 态,实现了反隙间窜越而导致(图2(b))。分子 筛基质可以有效阻隔空气中的氧气,避免三重激 发态遇分子氧发生猝灭,使得材料的延迟荧光现 象在空气环境下得以展现。值得注意的是,将骨 架刻蚀之后得到的碳点溶液或母液中的碳点均没 有这种 TADF 现象, 表明了分子筛骨架在稳定碳 点三重态、实现 TADF 中的关键作用。图 2(c)展



图 2 (a) CDs@AlPO-5 分子筛复合材料合成过程示意图;(b) TADF 发光机制示意图;(c) 在双模式防伪的应用示例^[49]。 Fig. 2 (a) Proposed *in situ* formation process of photoluminescent CDs@AlPO-5 composite. (b) – (c) TADF mechanism of CDs



示了材料在防伪方面的潜在应用,显示出其在光 电应用方面的巨大潜力。在此基础上,她们利用 原位合成法,通过调变分子筛的结构类型、骨架组 成和碳源(如有机模板剂)种类等制备了一系列 具有不同余辉颜色、寿命以及量子效率的碳点基 复合材料。对于碳点@分子筛复合材料,其原位 合成法的难点在于控制分子筛的晶化速度,使其 与碳点的生成速度相匹配,从而使碳点随分子筛 晶体的生长包裹在分子筛基质中。在这种条件 下,负载进入分子筛基质中的碳点量很难控制。

2.3 无溶剂合成法

为进一步提高碳点复合材料的发光效率和长 余辉寿命,Yu和Li课题组对原位水热/溶剂热合 成方法进行改进,提出了无溶剂合成法和额外引 人优质碳源的策略^[37]。该方法不使用溶剂,而是 将分子筛固体原料和碳点前驱体在室温下简单研 磨,然后加热晶化。该合成方法有效地避免了碳 点留存在极性较高的溶剂(例如水溶剂)中而不 是进入分子筛基质中的问题,并增强了碳点和基 质间的相互作用,同时降低了合成过程中溶剂对 环境的污染。此外,在碳源的选取上,该方法区别 于常规分子筛合成中将有机模板剂作为碳源,在 合成中添加了更丰富且高效的碳源,如氨基酸和 乙二胺,将其与分子筛合成原料进行充分研磨,随 后经过 220 ℃、24 h 的高温晶化制得碳点@ 分子 筛复合材料(图3(a))。该方法能够最大限度地 将碳点限域在分子筛晶体中,实现了高的碳点负 载量(1.7%),为常规水热/溶剂热方法制备材料 的3倍左右。制备的碳点@分子筛复合材料具有 独特的发光特性,在室温空气条件下展示出热致 延迟荧光和室温磷光双发射,总量子产率90.7%, 余辉寿命可达1.7 s和2.1 s。对碳点和分子筛的 晶化过程研究发现,该体系下反应3h时分子筛 晶化完全,此时观测到碳点为交联的高分子状;随 后在3~24h反应过程中,碳点的碳核结构逐渐 从无序到有序,同时主客体间的氢键作用逐渐增 强。碳点有序的晶格结构降低了价健的振动和转 动,结合强的主客体氢键相互作用的约束,促使复 合材料实现高效的长余辉发射(图3(b))。鉴于 该复合材料独特的长余辉发光特性,作者首次将 其应用于交变 LED 领域,利用长余辉在交流电频 闪时有适当的弥补作用,降低了交流电带来的频 闪对人眼的伤害(图3(c))。值得注意的是, 尽管无溶剂合成法有独特的优点,但相比前两种



图 3 (a)无溶剂合成法和外引优质碳源的策略制备 CDs@ AlPO-5 分子筛;(b)合成体系中碳点和分子筛晶体的形成过程;(c)交变 LED 领域的应用示例^[37]。

Fig. 3 (a) Schematic representation of confinement synthesis of CDs in AlPO-5 zeolite. (b) CDs@ AlPO-5 formed with varying crystallization time and proposed crystallization curve of the CDs@ AlPO-5 composite. (c) Luminescence intensity variations of the labeled LED devices driven in AC periodic cycles and photographs of LED device^[37].

制备方法,该方法的应用目前不多,并且无溶剂条 件下,生成的分子筛易出现杂相。

3 CDs@分子筛复合材料的长余辉 发光调控

目前报道的碳点长余辉材料主要分为室温磷 光材料和延迟荧光材料。磷光材料是基于三重激 发态的发光,制备长寿命室温磷光材料的关键是 通过增强系间窜越过程来有效活化三重态激子, 同时抑制非辐射跃迁过程。热致延迟荧光材料因 其可以通过反系间窜越过程有效利用三重态激 子,使得内量子效率在理论上可以达到100%。 由于材料的单重态-三重态能级差(ΔE_{sr})小,在 环境热下,电子能够从T₁态经过反系间窜跃过程 返回 S₁态而发光,从而完成延迟荧光过程。虽然 两种材料的发光过程有所差别,但对三重激发态 的高效利用是开发长寿命、高量子效率的室温磷 光材料和延迟荧光材料的关键。分子筛的纳米空 间限域作用可以有效地稳定碳点三重激发态,这 为合成具有不同长余辉发光性能(室温磷光与热 致延迟荧光)的碳点@分子筛复合材料提供了可 能。然而,实现对长余辉的有效调控的研究还相

对匮乏,下面介绍几种碳点@分子筛复合材料的 长余辉调控策略。

3.1 能量传递

由于激发态的非辐射衰减比例较大、激发态 与基态之间的能量差较小等原因,具有红色发光 室温磷光(RTP)的碳点(CDs)材料很少被报道。 Yu和Li课题组报道了一种碳点-基质能量转移 (CMET)策略,以此来调节复合材料的室温磷光 (RTP)性质^[50]。在制备的复合材料中,分子筛基 质能稳定碳点的三重态,并可以作为有效的能量 受体,允许碳点到掺杂原子 Mn 的能量传递,从而 产生红色室温磷光发射,但其磷光寿命较短 (1.814 ms)^[51]。在此基础上,为实现高效率的红 色室温磷光发射,她们详细研究了 CMET 策略的 两个关键因素:一个是碳源,它影响所制备碳点的 三重态能级,从而影响其与能量受体的光谱重叠 积分(图4(a));二是锰原子在晶体骨架中的配 位情况,这决定了晶体的场分裂,从而影响了受体 的发射光谱(图4(b))。通过将预先设计的有机 前体所制备的碳点嵌入具有六配位锰的目标骨架 中,利用主客体的能量传递,制备了一种具有红色 室温磷光的复合材料 CDs@MnAPO-CJ50(图 4(c))、



- 图 4 碳点@ 锰开放骨架复合材料的设计示意图。(a) 在水热条件下可能的碳点形成过程;(b) 开放骨架中不同配位状态锰的发光;(c) 碳点和含六配位 Mn²⁺的开放骨架 MnAPO-50 基质之间的能量传递;(d) 含锰磷酸铝开放骨架 MnAPO-CJ50 的化学结构,其中蓝线标出的是与 Mn²⁺配位的有机模板剂^[51]。
- Fig. 4 Schematic representation of the design principle for CDs@ Mn-framework composites. (a) Possible formation mechanism for CDs under hydrothermal conditions. (b) Different coordination geometries for Mn²⁺ ions in inorganic open frameworks with different emissions(shown in red and green-yellow). (c) Proposed CMET process between CDs and MnAPO-CJ50 matrix with octahedral Mn²⁺ centers. (d) Chemical structure of Mn-containing aluminophosphate MnAPO-CJ50. The blue line highlights the organic template, which chelates with Mn²⁺ ions^[51].

(d)),与传统的有机和贵金属配合物材料相比, 这种复合材料具有很高的稳定性,在防伪和发光 方面具有潜在的应用价值。此外,还通过改变锰 的配位数(四配位锰)和不同的碳前驱体,制备了 一种具有黄绿色余辉的 CDs@ MnAPO-tren 复合 材料。

除了利用碳点-基质之间的能量传递调控余 辉发射外,还可以在合成体系中引入两种碳点,利 用不同碳点之间的能量转移来调控复合材料的余 辉发射^[52]。例如,通过在分子筛基质中引入蓝色 碳点和绿色碳点,并改变绿色碳点前驱体的掺杂 比例,改变其聚集碳化程度,使得蓝色碳点到绿色 碳点之间的能量传递效率发生变化,从而将复合 材料的 TADF 的颜色从蓝紫色调变到青色、浅绿 色和橄榄绿。应用该方法制备的碳点@分子筛复 合材料在室温空气条件下即可展现出最高荧光量 子效率为42%、延迟荧光寿命860 ms 的热活化延 迟荧光,在防伪方面展示了潜在的应用。



图 5 (a) CDs@SBT-1 和 CDs@SBT-2 的 RTP/TADF 机 制;(b)安全防伪方面的应用示例^[53]。

Fig. 5 (a) Proposed RTP/TADF mechanism of CDs@SBT-1 and CDs@SBT-2. (b) Application of CDs@SBT-1 and CDs@SBT-2 in security protection^[53].

3.2 激发态调控

到目前为止,杂原子掺杂、主客体复合、氢键 聚集等策略都被开发用于实现碳点的超长室温磷 光发光。但碳点基热致延迟荧光材料由于难以控 制足够小的单线态-三线态能级差(ΔE_{sr}),实现 激发态自由翻转,而鲜有报道。基于不同有机模 板剂可以制备同一分子筛材料的特点,Yu和 Li 课题组通过调变不同的有机模板剂,开发了两种 在室温空气环境下具有不同长余辉发射的碳点@ 分子筛复合材料^[53]。以(4-(2-氨基乙基)吗啉为 模板剂制备的 CDs@ SBT-1 展现出寿命长达 574 ms的室温磷光发光行为,而以4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺为模板剂的 CDs@ SBT-2 展现出寿命 长达153 ms的热致延迟荧光发光行为。研究发 现,不同的有机模板剂改变了原位生成的碳点的 结构与组成,进而影响其发光能态,这两种复合材 料具有不同的单线态-三线态能级差(ΔE_{sr}),分 别为0.36 eV及0.18 eV。因分子筛基质材料的 稳定作用,碳点的三重激发态得以很好地保护,电 子在室温下因由不同的 ΔEst 而呈现不同的电子 跃迁过程。 ΔE_{sr} 较大的 CDs@ SBT-1 主要呈现三 重态的磷光发光; ΔE_{st}较小的 CDs@ SBT-2 中电 子在室温热能活化下可以实现反系间窜跃过程, 复合材料展现出热致延迟荧光发光现象(图5)。

3.3 寿命调控

寿命编码的光学多路复用可以有效地避免光 谱重叠和背景干扰,被广泛应用于多个领域。实 现寿命编码的光学多路复用的一个关键因素在于 实现材料的发光寿命在宽范围内可调。目前,用 于寿命编码的光学多路复用的材料大多含有毒性 强、成本高且不可再生的稀土或重金属离子。此 外,这些材料的寿命域局限在微秒。瞬态成像过 程难以用相机捕捉,需要昂贵的时间分辨扫描系 统,因此限制了寿命编码的光多路复用的应用。 低毒性、低成本的碳点基室温磷光材料很容易实 现秒级别的余辉发射,是裸眼可视的光多路复用 的理想材料。

Yu和Li课题组通过调节碳点前驱体、沸石 基质(拓扑结构和硅铝比)、晶化时间和温度,采 用无溶剂合成法,设计了9种具有不同的室温磷 光寿命的碳点@分子筛复合材料,其磷光寿命 0.38~2.1 s^[54](图6(a)、(b))。一般来说,最低 单线态和最低三线态之间的带隙值越小,以及能 促进S态和T态之间自旋轨道耦合的C=O/ C=N键越多,越有利于产生一个较大的系间窜 跃速率和较长的磷光寿命。此外,对碳点有效的 固定,如将碳点限域在主体基质中,或构筑一个可 以作为基质来自稳定三重态激子的致密碳核,会 有效地抑制非辐射跃迁过程,降低非辐射跃迁速 率,从而延长磷光寿命。在该工作中,受各种反应 因素的影响,碳点的带隙值、碳点表面官能团的含 量、碳核的结构以及碳点和沸石基质之间的相互 作用可以调变,因此导致了可调的系间窜跃速率 以及非辐射跃迁速率,这是实现碳点@分子筛复 合材料磷光寿命设计的关键。鉴于这一系列材料 具有宽范围内可调的长磷光寿命,将其应用于裸 眼可视的寿命编码的光学多路复用,实现了人物 加密(图6(c)、(d))。



- 图 6 (a)碳点和分子筛的前驱体;(b)碳点和碳点@分子筛复合材料制备示意图;(c)9种碳点@分子筛复合材料的伪彩处理磷光图像;(d)光多路复用应用^[54]。
- Fig. 6 (a) Molecular formula diagrams of CDs and zeolite precursors. (b) Schematic diagrams of preparation process of CDs and CDs@ zeolite composites. (c) Pseudo-color-mapped phosphorescence images of nine kinds of CDs@ zeolite composites with various RTP lifetimes. (d) Optical multiplexing application^[54].

4 主体分子筛基质对客体碳点的 作用

碳点@分子筛复合材料的发光性质不仅与客

体碳点本身的结构、含有的官能团以及能级有关, 与作为主体基质的分子筛也密切相关。

4.1 限域作用

分子筛多孔材料在碳点生长过程中的一个重

要作用是限域作用。作为一类具有规则有序孔道的基质材料,分子筛纳米空间为碳点的生长提供了理想的刚性微环境,避免碳点聚集诱导的荧光猝灭效应,促进其在固态设备中的应用。同时也限制了碳点尺寸的增长,从而产生尺寸大小较均一的碳点,特别是利用热解法制备的碳点@分子筛复合材料中碳点的尺寸可以小于2 mm^[46]。但在原位合成的复合材料中,碳点通常会打破分子筛孔道限域生长在中断的缺陷位,形成碳点的尺寸为2~3 mm^[50-51]。

近期,Yu和Li课题组讨论了分子筛基质对 碳点@分子筛复合材料磷光寿命的影响^[47]。结 果表明,以SAPO-20分子筛(SOD拓扑结构)为基 质的复合材料的磷光寿命要远远低于以AlPO-5 分子筛(AFI拓扑结构)为基质的复合材料的磷光 寿命,并且在SAPO-20体系中,具有较大的Si/Al 比的复合材料的磷光寿命也较长。进一步的研究 发现,无论是分子筛拓扑结构还是Si/Al比主要 影响的是碳点非辐射跃迁的速率,进而影响磷光 寿命。由此可见,只有能够为碳点提供良好的限 域环境的分子筛才能使碳点与分子筛之间具有较 强的主-客体相互作用,进而有效地抑制碳点三重 态激子的非辐射衰减,提高余辉寿命。

4.2 稳定作用

分子筛多孔材料的另一个重要作用是稳定客 体碳点。具有惰性化学组成的分子筛作为基质会 阻止氧气、温度、酸碱、机械破坏等导致的碳点光 猝灭,稳定碳点的发光。此外,研究者还发现分子 筛骨架可与碳点形成氢键甚至共价键,这类价键 会限制碳点的振动和转动从而大大地减少非辐射 跃迁,产生长寿命、高量子产率的长余辉发射。例 如,CDs@ MnAPO-CJ50 复合材料在 14 种常见溶 剂中储存 10 d 后,其发光强度和寿命不会发生猝 灭,表明该材料具有很好的耐溶剂稳定性。此外, 碳点@ AlPO-5 复合材料在 365 nm 紫外灯下连续 辐射 8 h,或在 150 ℃中加热 30 min 后,其发光强 度和寿命均能得到维持,说明该复合材料具有很 好的耐光照和耐热稳定性。

4.3 主客体能量传递作用

基于碳点的主客体复合体系易于发生能量的 传递过程,有效的能量传递可以发生在碳点和金 属离子、碳点和碳点之间。分子筛材料中的紧密 空间使给体和受体之间距离足够小,以便形成有 效的能量转移途径。此外,分子筛骨架可以引入 多种杂原子(除Si, Al, P外的原子),杂原子作为 能量受体可接受碳点的能量,发射出由杂原子类 型、配位状态和不同晶体场调控下的不同光致发 光颜色的荧光。因此,一个良好的主客体能量传 递体系可以促进碳点在发光、光催化等方面具有 前所未有的性能和潜力。

5 结 论

作为一类新型的发光纳米材料,碳点@分子 筛复合材料因其独特的发光性质,特别是长余辉 发光引起了人们极大的关注。分子筛和碳点的多 样性和可调控性,为大量新型的具有不同发光特 性的碳点@分子筛复合材料的合成提供了可能, 这类材料在生物成像、传感等方面的创新应用也 将进一步得以开拓。同时,我们也认识到,目前该 领域的研究还存在一些问题,如对复合材料发光 的机理、激子的跃迁弛豫过程认识不够深入:长波 长发射的复合材料仍难以合成:复合材料的应用 比较单一,多用于防伪,需要向光催化、检测传感、 光电材料等领域做更进一步的深入探索等。在今 后的研究中,通过预先设计与筛选主客体材料、优 化复合材料的合成方法、借助更先进的表征技术 与理论计算,有望在复合材料的发光调控、机理研 究和应用拓展上得以创新。

本文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.20210196.

参考文献:

- XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments
 J. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(40):12736-12737.
- [2] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010,49 (38):6726-6744.

- [3] LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications [J]. Chem. Soc. Rev., 2015, 44(1): 362-381.
- [4] YAN Y B, GONG J, CHEN J, et al. Recent advances on graphene quantum dots: from chemistry and physics to applications [J]. Adv. Mater., 2019,31(21):1808283-1-22.
- [5] LI Y, HU Y, ZHAO Y, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electronacceptors for photovoltaics [J]. Adv. Mater., 2011,23(6):776-780.
- [6] GUPTA V, CHAUDHARY N, SRIVASTAVA R, et al. Luminscent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices [J]. J. Am. Chem. Soc., 2011,133(26):9960-9963.
- [7] CHEN L J, GUO C X, ZHANG Q M, et al. Graphene quantum-dot-doped polypyrrole counter electrode for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,5(6):2047-2052.
- [8] TANG L B, JI R B, CAO X K, et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots [J]. ACS Nano, 2012,6(6):5102-5110.
- [9] KWON W, DO S, LEE J, et al. Freestanding luminescent films of nitrogen-rich carbon nanodots toward large-scale phosphor-based white-light-emitting devices [J]. Chem. Mater., 2013,25(9):1893-1899.
- [10] LIU W W, FENG Y Q, YAN X B, et al. Superior micro-supercapacitors based on graphene quantum dots [J]. Adv. Funct. Mater., 2013,23(33):4111-4122.
- [11] LIU W W, YAN X B, CHEN J T, et al. Novel and high-performance asymmetric micro-supercapacitors based on graphene quantum dots and polyaniline nanofibers [J]. Nanoscale, 2013,5(13):6053-6062.
- [12] LI H T, HE X D, KANG Z H, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010,49(26):4430-4434.
- [13] ZHUO S J,SHAO M W,LEE S T. Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis [J]. ACS Nano, 2012,6(2):1059-1064.
- [14] ZHENG M, XIE Z G, QU D, et al. On-off-on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium(VI) and ascorbic acid based on the inner filter effect [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,5(24):13242-13247.
- [15] LU W B, QIN X Y, LIU S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions [J]. Anal. Chem., 2012,84(12):5351-5357.
- [16] WEI W L, XU C, REN J S, et al. Sensing metal ions with ion selectivity of a crown ether and fluorescence resonance energy transfer between carbon dots and graphene [J]. Chem. Commun., 2012,48(9):1284-1286.
- [17] ZHU A, DING C, TIAN Y. A two-photon ratiometric fluorescence probe for cupric ions in live cells and tissues [J]. Sci. Rep., 2013,3:2933.
- [18] ZHAO H X, LIU L Q, LIU Z D, et al. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots [J]. Chem. Commun., 2011,47(9):2604-2606.
- [19] HUANG X L,ZHANG F,ZHU L, et al. Effect of injection routes on the biodistribution, clearance, and tumor uptake of carbon dots [J]. ACS Nano, 2013,7(7):5684-5693.
- [20] SUN Y, CAO W P, LI S L, et al. Ultrabright and multicolorful fluorescence of amphiphilic polyethyleneimine polymer dots for efficiently combined imaging and therapy [J]. Sci. Rep., 2013,3(1):3036-1-6.
- [21] QU S N, WANG X Y, LU Q P, et al. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots [J]. Angew. Chem., 2012,124(49):12381-12384.
- [22] PONOMARENKO L A, SCHEDIN F, KATSNELSON M I, et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots [J]. Science, 2008, 320(5874):356-358.
- [23] 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.
- [24] DONG Y Q, PANG H C, YANG H B, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2013,52(30):7800-7804.
- [25] DING H, WEI J S, XIONG H M. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence [J]. Nanoscale, 2014,6(22):13817-13823.
- [26] ZHU S J, ZHANG J H, WANG L, et al. A general route to make non-conjugated linear polymers luminescent [J]. Chem.

Commun., 2012,48(88):10889-10891.

- [27] LAIT T, ZHENG E H, CHEN L X, et al. Hybrid carbon source for producing nitrogen-doped polymer nanodots; one-pot hydrothermal synthesis, fluorescence enhancement and highly selective detection of Fe(III) [J]. Nanoscale, 2013,5(17); 8015-8021.
- [28] XIAO L, SUN H D. Novel properties and applications of carbon nanodots [J]. Nanoscale Horiz., 2018,3(6):565-597.
- [29] WICKLEDER M S. Inorganic lanthanide compounds with complex anions [J]. Chem. Rev., 2002,102(6):2011-2088.
- [30] NARITA K. Luminescence of Ag-exchanged zeolite 13X [J]. J. Lumin. ,1971,4(2):73-80.
- [31] KASAI P H. Electron spin resonance studies of γ-and X-ray-irradiated zeolites [J]. J. Chem. Phys. ,1965 ,43(9):3322-3327.
- [32] ANDERSON P A, ARMSTRONG A R, EDWARDS P P. Ionization and delocalization in potassium zeolite L: a combined neutron diffraction and electron spin resonance study [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 1994,33(6):641-643.
- [33] LI J Y, WANG B L, ZHANG H Y, et al. Carbon dots-in-matrix boosting intriguing luminescence properties and applications [J]. Small, 2019,15(32):1805504.
- [34] ZHANG H Y, WANG B L, YU X W, et al. Carbon dots in porous materials: host-guest synergy for enhanced performance [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2020,59(44):19390-19402.
- [35] LIU R L, WU D Q, LIU S H, et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2009,48(25):4598-4601.
- [36] WANG F, XIE Z, ZHANG H, et al. Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots [J]. Adv. Funct. Mater., 2011,21(6):1027-1031.
- [37] ZHANG H Y, LIU K K, LIU J C, *et al.* Carbon dots-in-zeolite *via in-situ* solvent-free thermal crystallization: achieving highefficiency and ultralong afterglow dual emission [J]. *CCS Chem.*, 2020,2(3):118-127.
- [38] BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLOS D, et al. Photoluminescent carbogenic dots [J]. Chem. Mater., 2008,20(14):4539-4541.
- [39] XIU Y, GAO Q, Li G D, et al. Preparation and tunable photoluminescence of carbogenic nanoparticles confined in a microporous magnesium-aluminophosphate [J]. Inorg. Chem., 2010,49(13):5859-5867.
- [40] 修洋. 微孔复合材料的制备、表征以及性能研究 [D]. 长春:吉林大学, 2012. XIU Y. Preparationlication, Characterization and Application of Microporous Composite Materials [D]. Changchun: Jilin University, 2012. (in Chinese)
- [41] BALDOVI H G, VALENCIA S, ALVARO M, et al. Highly fluorescent C-dots obtained by pyrolysis of quaternary ammonium ions trapped in all-silica ITQ-29 zeolite [J]. Nanoscale, 2015,7(5):1744-1752.
- [42] MU Y, WANG N, SUN Z C, et al. Carbogenic nanodots derived from organo-templated zeolites with modulated full-color luminescence [J]. Chem. Sci., 2016,7(6):3564-3568.
- [43] WANG B L, MU Y, ZHANG C H, et al. Blue photoluminescent carbon nanodots prepared from zeolite as efficient sensors for picric acid detection [J]. Sens. Actuators B: Chem., 2017, 253:911-917.
- [44] WANG B L, MU Y, YIN H, et al. Formation and origin of multicenter photoluminescence in zeolite-based carbogenic nanodots [J]. Nanoscale, 2018,10(22):10650-10656.
- [45] WANG Y Y, LI Y, YAN Y, et al. Luminescent carbon dots in a new magnesium aluminophosphate zeolite [J]. Chem. Commun., 2013,49(79):9006-9008.
- [46] MU Y,SHI H, WANG Y, et al. CNDs@ zeolite:new room-temperature phosphorescent materials derived by pyrolysis of organo-templated zeolites [J]. J. Mater. Chem. C, 2017,5(41):10894-10899.
- [47] XU X T, CHEN J Q, SHI W T, et al. Synthesis of carbon nanodots in zeolite SAPO-46 channels for Q-switched fiber laser generation [J]. J. Alloys Compd., 2019,782,837-844.
- [48] XU X T, CHEN J Q, SHI W T, et al. Zeolite templated carbon nanodots for broadband ultrafast pulsed fiber laser generation [J]. Photonics Res., 2019,7(10):1182-1187.
- [49] LIU J C, WANG N, YU Y, et al. Carbon dots in zeolites: a new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes [J]. Sci. Adv., 2017,3(5):e1603171-1-8.
- [50] WANG B L, MU Y, ZHANG H Y, et al. Red room-temperature phosphorescence of CDs@ zeolite composites triggered by

heteroatoms in zeolite frameworks [J]. ACS Cent. Sci., 2019,5(2):349-356.

- [51] WANG B L, YU Y, ZHANG H Y, et al. Carbon dots in a matrix: energy-transfer-enhanced room-temperature red phosphorescence [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58(51):18443-18448.
- [52] ZHANG H Y, LIU J C, WANG B L, et al. Zeolite-confined carbon dots: tuning thermally activated delayed fluorescence emission via energy transfer [J]. Mater. Chem. Front., 2020,4(5):1404-1410.
- [53] LIU J C, ZHANG H Y, WANG N, et al. Template-modulated afterglow of carbon dots in zeolites: room-temperature phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence [J]. ACS Mater. Lett., 2019,1(1):58-63.
- [54] YU X W, LIU K K, ZHANG H Y, et al. Lifetime-engineered phosphorescent carbon dots-in-zeolite composites for nakedeye visible multiplexing [J]. CCS Chem., 2021,3:252-264.



李莉(1982 -),女,山西朔州人,博 士,高级工程师,2010 年于吉林大 学获得博士学位,主要从事多孔功 能分子筛材料的高通量合成及其性 能的研究。 E-mail: lili_jlu@ jlnu. edu. cn



李激扬(1971 -), 女, 黑龙江齐齐哈 尔人,博士,教授,博士研究生导师, 2000 年于吉林大学获得博士学位, 主 要从事分子筛多孔功能材料的设计合 成与新性能的研究。 E-mail; lijiyang@jlu.edu.cn