



## 余辉碳点材料的合成、发光机理和应用

徐佳辉, 董晨, 丁海贞, 毕红

### 引用本文:

徐佳辉, 董晨, 丁海贞, 等. 余辉碳点材料的合成、发光机理和应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1567–1578.

XU Jia-hui, DONG Chen, DING Hai-zhen, et al. Synthesis, Luminescence Mechanism and Applications of Carbon Dots with Afterglow[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1567–1578.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200318>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### Sm<sup>3+</sup>掺杂对SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>自身长余辉发光性质的影响

Effect of Doping Sm<sup>3+</sup> on Long Afterglow Properties of SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

发光学报. 2018, 39(3): 287–292 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183903.0287>

### 蓝色长余辉材料CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>的发光性质

Luminescent Properties of Blue Emitting Long Afterglow Phosphors CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>

发光学报. 2016, 37(2): 181–186 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163702.0181>

### 氮掺杂碳点的合成与应用

Synthesis and Application of Nitrogen-doped Carbon Dots

发光学报. 2019, 40(5): 557–580 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194005.0557>

### Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>绿色磷光粉的制备和长余辉性能

Preparation of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> Green Phosphors and Investigation of Afterglow Characteristics

发光学报. 2019, 40(2): 189–195 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194002.0189>

### CdSe/CdS核壳量子点复合材料合成及其在白光发光二极管中的应用

Synthesis of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots Luminescent Microspheres and Their Application for WLEDs

发光学报. 2017, 38(8): 1003–1009 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173808.1003>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1567-12

## 余辉碳点材料的合成、发光机理和应用

徐佳辉, 董 晨, 丁海贞, 毕 红\*

(安徽大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 近年来,碳点(Carbon dots, CDs)材料的余辉现象引起了人们强烈的兴趣。与传统的有机化合物或无机化合物余辉材料相比,余辉 CDs 不仅保留了碳材料良好的生物相容性和低毒性的特点,而且还具有发光颜色可调、易制备、性能稳定且不含贵金属等优点,因此在信息加密、生物成像和离子检测等领域具有广阔的应用前景。本文首先从受限体系和本征发射体系这两方面,总结了近年来余辉 CDs 的合成方法,并对 CDs 的余辉发射机理进行了简要介绍;然后详细阐述了余辉 CDs 在防伪、信息加密、传感和生物成像等领域的应用情况;最后,对如何进一步优化 CDs 的合成策略及如何研发出具有更大实用价值的余辉 CDs 材料进行了一些思考。

**关键词:** 碳点; 余辉; 合成; 机理; 应用; 室温磷光

**中图分类号:** O482.31; O613.71; TB34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.37188/CJL.20200318

## Synthesis, Luminescence Mechanism and Applications of Carbon Dots with Afterglow

XU Jia-hui, DONG Chen, DING Hai-zhen, BI Hong\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

\* Corresponding Author, E-mail: bihong@ahu.edu.cn

**Abstract:** In recent years, the afterglow phenomenon of carbon dots (CDs) has aroused broad research interest. Compared with the traditional organic compounds or inorganic coordination compounds with afterglow, the CDs not only retain the classical characteristics of carbon materials such as good biocompatibility and low toxicity, but also own the advantages such as adjustable, luminous color, easy preparation, photostable properties and containing no heavy metals. Therefore, the CDs with afterglow have important application prospects in the areas of information encryption, biological imaging and ion detection, etc. This paper summarizes the synthesis methods of afterglow CDs in recent years from two aspects of restricted system and intrinsic emission system, and then briefly introduces the mechanism of afterglow emission of CDs, after that addresses the application of afterglow CDs in the fields of anti-counterfeiting, information encryption, sensing and biological imaging in detail. Finally, some ideas on how to optimize the synthetic strategy of CDs and further develop more practical usages of afterglow CDs are proposed.

**Key words:** carbon dots; afterglow; synthesis; mechanism; application; room-temperature phosphorescence

收稿日期: 2020-10-21; 修订日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51772001)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51772001)

## 1 概 述

碳点(Carbon dots, CDs)是碳纳米材料家族的新成员,自从2004年<sup>[1]</sup>被发现之后,人们对CDs的合成、性质和应用展开了大量的研究,致力于开发更多更好的CDs材料。CDs在拥有碳材料的共性之外,还具有独特的发光性质。一般来说,CDs的发光包括光致发光(Photoluminescence, PL)<sup>[2-20]</sup>、电致发光(Electroluminescence, EL)<sup>[21-23]</sup>和化学发光(Chemiluminescence, CL)<sup>[24-26]</sup>。其中,光致发光性质最为显著,又可以细分为荧光(Fluorescence)<sup>[1-12]</sup>、余辉(Afterglow)、上转换<sup>[27-28]</sup>(Up-conversion)和多光子激发荧光<sup>[14-15,29-31]</sup>(Multi-photon excitation, MPE)等。CDs发光性质的多样性造就了其在生物成像<sup>[11,14-17]</sup>、光电器件<sup>[21-23]</sup>、能量存储<sup>[32-33]</sup>、光催化<sup>[34-35]</sup>和肿瘤光疗<sup>[36-37]</sup>等诸多领域的巨大应用前景。

人们对CDs的光学性质进行了广泛而深入的研究,发现可以通过改变反应条件<sup>[9]</sup>、掺杂异原子<sup>[13-14]</sup>和表面工程<sup>[12]</sup>等多种手段对CDs的发光性质进行调控。引人注目的是近年来一些关于CDs发出余辉的研究报道。余辉是一种移去激发光源后仍具有发射的长寿命发光行为,能够有效地消除短寿命荧光和光散射背景的影响。余辉性质包括室温磷光(Room temperature phosphorescence, RTP)、热激活延迟发光(Thermal activation delayed fluorescence, TADF)、低温磷光以及长余辉等。前3种余辉现象在CDs中均已被发现,但是碳点的长余辉现象迄今未见报道,目前已报道的碳点余辉发射持续时间均较短,还远未达到传统长余辉材料发射时间可持续数小时的程度。传统的余辉材料<sup>[38]</sup>通常是含有稀土的无机化合物、过渡金属化合物或者纯有机物。其中,一些稀土和过渡金属化合物因其价格昂贵以及不可再生性,应用范围受到了很大的限制。而有机小分子的自旋-轨道耦合效应普遍较弱,难以发生从单线态(S)到三重态(T)的系间窜越(Intersystem crossing, ISC),因此具有余辉性质的有机化合物较少。CDs作为一种新兴的余辉材料,具有尺寸小、毒性低、发光可调等优点,因而受到人们的青睐。在研究初期,主要通过将CDs陷入一些特定的基质中来实现其余辉发射,称之为受限体系。随着研究的进展,人们发现这种含有CDs的受限

体系不够稳定,因此开始追求具有本征余辉发射的CDs。

原料的选择和合成条件的优化是制备余辉CDs的关键因素。本文首先从受限体系和本征发射体系这两方面总结了余辉CDs的合成方法,前者又可细分为CDs/高分子体系、CDs/有机化合物体系和CDs/无机配合物体系。然后对CDs的余辉发射机理进行了讨论,并详细阐述了余辉CDs的具体应用。最后,对如何实现寿命长、制备简单、成本低、实用性好、毒性低的新一代余辉CDs提出了一些想法。

## 2 余辉CDs的合成

近年来关于合成余辉CDs或者构建CDs基余辉复合材料的文献报道,大致可以分为以下两种类型:受限体系和本征发射体系。前者是将CDs固定在刚性基质中,保护CDs不受外界环境的干扰,并且通过限制分子内振动减小了非辐射跃迁;后者主要是在CDs表面形成聚合物链或者类聚合物结构,有效隔绝了空气中的氧和水分。

### 2.1 受限体系

根据与CDs复合的材料种类不同,又可以将受限体系细分为CDs/高分子、CDs/有机化合物以及CDs/无机配合物体系。本节我们将针对这三种体系,分别来讨论CDs基余辉材料的制备方法。

#### 2.1.1 碳点/高分子体系

将CDs嵌入高分子中是实现其余辉的一种常用手段<sup>[39]</sup>。2013年,Deng等<sup>[40]</sup>将CDs引入到聚乙烯醇(PVA)中,在室温下观察到了绿色磷光,该RTP寿命可达380 ms。究其原因,主要是因为CDs表面丰富的含氧基团能够与PVA形成氢键,进一步限制了分子运动,减少了非辐射跃迁。这一发现引起了人们的关注,之后人们对CDs的RTP现象展开了大量研究。2016年,Tan等<sup>[41]</sup>合成了CDs/聚氨酯(PU)复合材料,PU基质不仅保护了三重态激子不受氧和水分的猝灭,还生成了氢键可以减少非辐射跃迁。同年,他们<sup>[42]</sup>将CDs负载到PVA基质中,成功获得了延迟发光寿命达到230 ms和磷光寿命长达450 ms的余辉材料。2017年,Jiang等<sup>[43]</sup>制备了聚合物点(*m*-PD)和PVA的复合材料,实现了室温下荧光、上转换发光和磷光的三模态发射(图1(a))。2019年,Gou等<sup>[44]</sup>分别使用聚丙烯酸(PAA)、聚

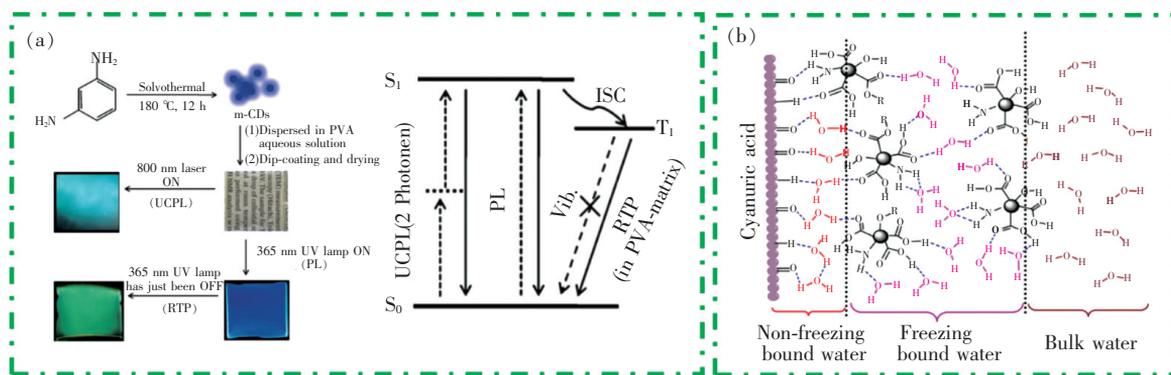


图 1 (a) CDs、CDs/PVA 复合薄膜的制备及三模态发射,并提出了三模态发射机理<sup>[43]</sup>; (b) CDs、氰尿酸粒子和水分子之间相互作用的示意图<sup>[48]</sup>。

Fig. 1 (a) Preparation of CDs and CDs/PVA composite films and the three-mode emission mechanism are proposed<sup>[43]</sup>. (b) Schematic illustration of the interaction between CDs, cyanuric acid particles and water molecules<sup>[48]</sup>.

丙烯酰胺 (PAM) 和 PVA 等聚合物基质,同时调控 CDs 的表面官能团,实现了平均寿命可调 (184 ~ 652 ms) 的绿色 RTP 发射。

### 2.1.2 碳点/有机化合物体系

除了上述高分子包裹策略之外,一些研究者还将碳点与有机小分子结合使之产生余辉现象<sup>[45-46]</sup>。2016年, Li 等<sup>[47]</sup>对 CDs 和尿素的混合物进行了“一锅”热处理,获得了超长磷光寿命 (1.06 s) 和高磷光量子产率 (7%) 的余辉 CDs。两年后,他们<sup>[48]</sup>将 CDs 与氰尿酸结合,利用氰尿酸和水分子之间形成的氢键 (图 1(b)), 不仅有效强化了 CDs 的 C=O 键,而且极大地增强了整个体系的刚性,从而使得磷光发射大为增强。次年, Lin 等<sup>[49]</sup>开发了一种封装-溶解-重结晶合成 CDs 基防伪油墨的方法,实现了蓝、绿、红三色余辉发射。值得注意的是,当采用不同的激发波长激发时,可以选择性地激活 TADF 和 RTP 模式。他们将该余辉发射归因于 CDs 表面丰富的官能团 (C=N 和 C=O)、CDs 与双脲之间形成的氢键以及尿素重结晶的共同作用的结果。

### 2.1.3 碳点/无机配合物体系

由于有机长余辉材料的发光通常涉及到自旋允许的单线态激子到自旋禁止的三重态激子的转换,因此有机长余辉材料比较难得。相比之下,无机 RTP 材料的寿命和效率往往优于有机材料,因为它们的发光来自于缺陷捕获的载流子的逐渐释放。这种诱捕-脱陷机制使得人们可以利用无机材料的缺陷来稳定三重态激子,提高无机/有机复合材料的余辉性质。2017年, Liu 等<sup>[50]</sup>报道了一

种“分子筛点” (Dots-in-zeolites) 策略,即通过水热/溶剂热、在分子筛基质中原位合成 CDs,该策略能够有效稳定三重激发态;并采用该策略合成了寿命长达 350 ms、且量子产率 (QY) 高达 52.14% 的高效 TADF-CDs 复合材料。同年, Jiang 等<sup>[51]</sup>将间苯二胺合成的 CDs 固定到纳米硅胶体中,得到了在水溶胶中具有 TADF 性质的 CDs 复合材料 (m-CDs@nSiO<sub>2</sub>)。一年后, Diaz-Torres 等<sup>[52]</sup>采用燃烧法在 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 上合成了 CDs,通过在不同温度下退火,将磷光发射波长从绿色 (517 nm) 调节至红色 (650 nm),绿色/黄色和橙色/红色的磷光持续时间分别为 5 min 和 15 min,是目前报道的最长时间的磷光 CDs。同年, Shi 等<sup>[53]</sup>采用水滑石 (LDHs)、CDs 和 Zn<sup>2+</sup>,通过插层法、螯合法和水热法构建了 Zn-CDs-LDH 模型体系,该体系具有约 800 ms 的超长 RTP 寿命和 9.44% 的绝对磷光量子产率 (图 2(a))。此外,由于该体系存在大量的缺陷,独特的电子隧穿过程也有助于产生高效率的 RTP。

硼原子作为碳原子的左邻,具有能吸引  $\pi$  跃迁的空 p 轨道,形成 p- $\pi$  共轭体系,从而有效降低该体系的最低空轨道能级 (LUMO)。2019年, Li 等<sup>[54]</sup>设计了一种用硼酸 (BA) “一锅”热处理的方法来激活 CDs 的 RTP。如图 2(b) 所示, CDs 被嵌入到 BA 的玻璃态中,并在 CDs 和 BA 基体之间形成了新的碳-硼键。他们认为这些共价键和玻璃态能够稳定 CDs 的三重态 (即含 C=O 的部分),保护被激发的三重态激子不被猝灭,从而促进 RTP 发射。

重金属原子具有较强的自旋-轨道耦合效应,因此将重金属引入到 CDs 中是另一种实现 RTP 发射的有效手段。Wang 等<sup>[55]</sup>通过将 CDs 嵌入到含锰的开放式晶体框架化合物中,实现了红色 RTP 发射,其发射效率高达 9.6%,并在强氧化剂、多种有机溶剂和强紫外线照射下,该复合材料具有超高的光学稳定性。他们认为实现该策略的

原理主要依赖于两个因素:(1)碳源(影响 CDs 的三重态能级和光谱重叠情况);(2)锰原子在开放式晶体框架化合物中的配位结构,决定了晶体场分裂能大小和发射光谱频率。

此外,将 CDs 嵌入到熔融盐<sup>[56]</sup>、晶体颗粒<sup>[57]</sup>、纳米粘土<sup>[58]</sup>和其他无机材料中<sup>[59-62]</sup>也是实现 CDs 余辉的有效手段。

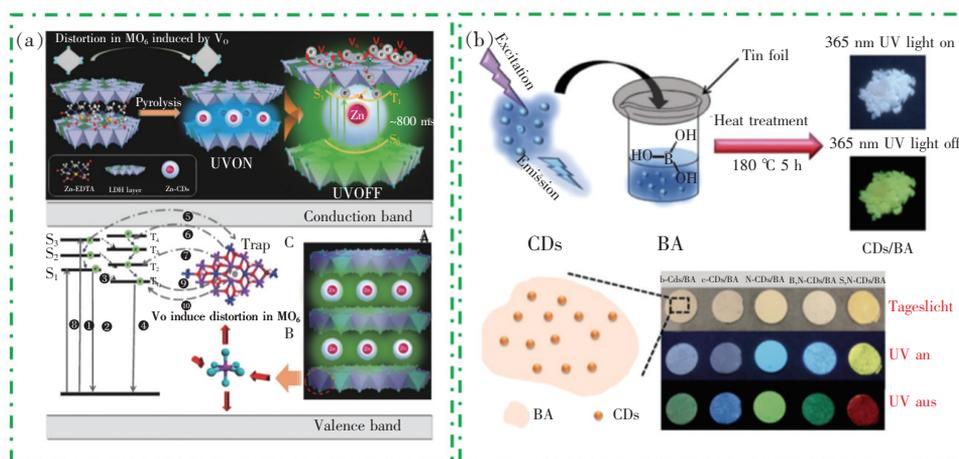


图 2 (a) Zn-CDs-LDH 体系的结构及其余辉机理<sup>[53]</sup>; (b) CDs/BA 的形成策略及不同 CDs/BA 体系的对应照片<sup>[54]</sup>。

Fig. 2 (a) Structure of Zn-CDS-LDH system and its afterglow mechanism<sup>[53]</sup>. (b) Formation strategy of CDs/BA and corresponding photographs of different CDs/BA systems<sup>[54]</sup>.

## 2.2 本征余辉发射体系

尽管已有大量基于 CDs 复合材料的余辉性质的报道,但这些复合材料大多稳定性不好。因此,需要进一步研究开发具有本征余辉发射功能的 CDs。研究表明,N、P 元素的掺杂有利于 ISC 过程的发生,从而有效地填充三重态激子。2018 年,Jiang 等<sup>[63]</sup>采用微波连续加热乙醇胺和磷酸水溶液,实现了 RTP-CDs 的克级规模制备,所制备的 CDs 具有 1.46 s 的超长磷光寿命(肉眼观测下超过 10 s)。随后,他们<sup>[64]</sup>用乙二胺和磷酸进行简单的加热处理,并通过二次加热碳化,制备了磷光持续时间约为 10 s、使用寿命为 1.39 s 的 RTP-CDs。其他实验也表明 N、P 元素的掺杂以及三重激发态的自固定是实现 RTP 发射的关键。Su 等<sup>[65]</sup>以三乙醇胺为碳源,磷酸为掺杂剂,采用简便的微波法合成了具有亮蓝色荧光发射和绿色磷光发射的 N、P 共掺杂 CDs。

此外,一些 CDs 表面含有丰富的聚合物链,能够有效地防止氧气和水分子对三重态激子的猝灭作用,而且其交联增强发射(Crosslink-enhanced emission, CEE)效应可以促进 CDs 余辉的产生。

2017 年,Chen 等<sup>[66]</sup>以 PVA 和乙二胺为原料制备了聚集诱导 RTP-CDs。其表面丰富的聚合物链能够有效地阻隔氧和水分,并且可以防止固相下  $\pi$ - $\pi$  堆叠导致的发光猝灭。如图 3(a)所示,Tao 等<sup>[67]</sup>提出了碳化聚合物点(Carbonized polymer dots, CPDs)中丰富的能级结构增加了 ISC 的概率,其共价交联框架结构极大程度上抑制了非辐射跃迁。Gao 等<sup>[68]</sup>设计并合成了一种 RTP 寿命长达 1.51 s 的 CDs,其表面存在的长链聚合物和大量氢键对 RTP 的产生起着至关重要的作用。最近,Xia 等<sup>[69]</sup>采用一步水热加成聚合和碳化策略,合成了具有超长 RTP 寿命的高产率丙烯酰胺基 N 掺杂 CPDs。通过改变碳化程度可以调节 CPDs 的 RTP 寿命(61.4 ~ 466.5 ms)和发射波长(485 ~ 558 nm)。理论计算表明,RTP 可以归因于有机聚合物/无机碳杂化结构以及与亚胺官能团相关的发射中心。聚合态的超分子通过限制三重态激子的非辐射跃迁,对 CPDs 的 RTP 发射起到关键促进作用。

再者,C=O 和 C=N 对 RTP 的产生也发挥了重要作用。2015 年,Hou 等<sup>[70]</sup>将十八烯酸加入

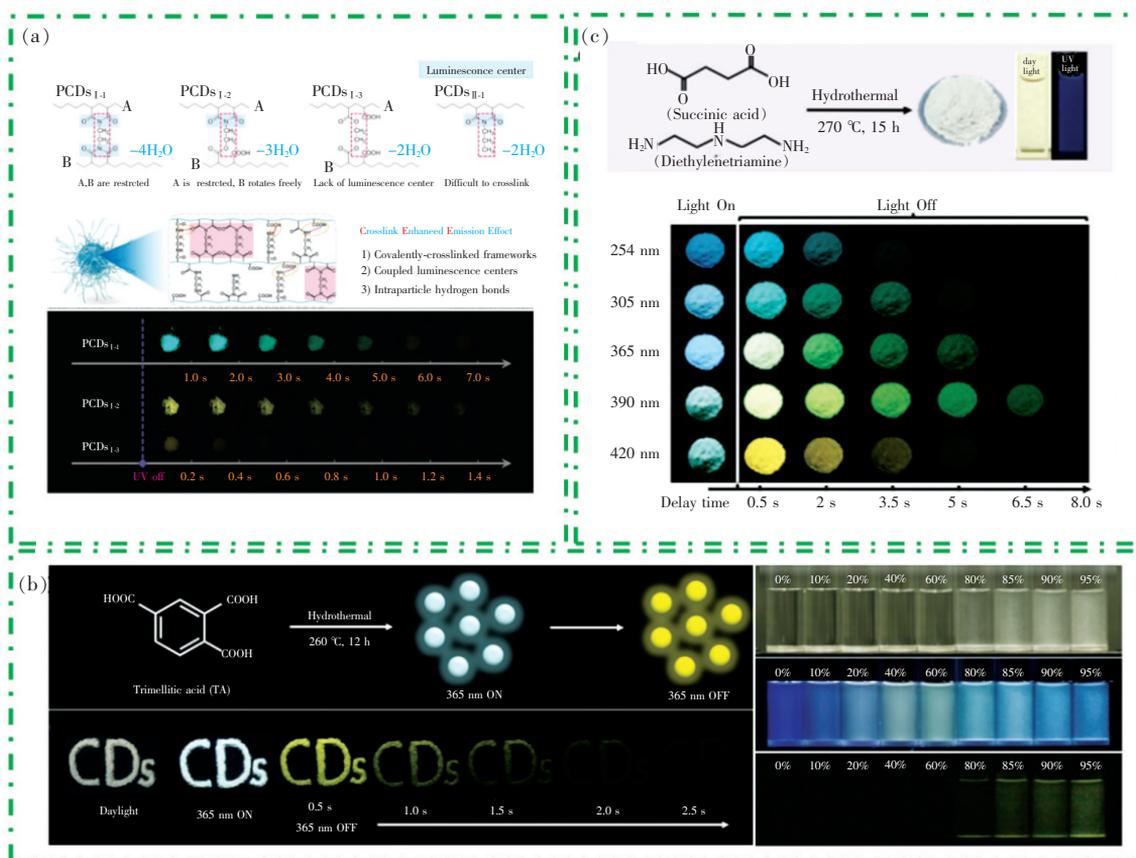


图 3 (a)CPDs 的交联聚合结构机理及其磷光示意图<sup>[67]</sup>; (b)TA-CDs 的制备流程以及它们的磷光示意图(左),TA-CDs 在不同比例水和四氢呋喃混合溶液中的明场、荧光及磷光照片(右)<sup>[73]</sup>; (c)MP-CDs 的制备过程示意图及 MP-CDs 粉末在刚刚关闭照射后不同波长(即 254,305,365,390,420 nm)和不同延时时间的照片<sup>[74]</sup>。

Fig. 3 (a)Structure mechanism of crosslinking polymerization of CPDs and its phosphorescence diagram<sup>[67]</sup>. (b)Preparation process of TA-CDs and their phosphorescence diagrams(left), bright field, fluorescence and phosphorescence photos of TA-CDs in mixed solution of water and tetrahydrofuran in different proportions(right)<sup>[73]</sup>. (c)Schematic diagram of the preparation process of MP-CDs and the photos of MP-CDs powder at different wavelengths(*i. e.* 254, 305, 365, 390, 420 nm) and different delay time after the irradiation was just turned off<sup>[74]</sup>.

乙酸和水的混合溶液中,利用家用微波炉合成了在 77 K 低温下具有 TADF 性质的 CDs。CDs 表面的 C=O 能够有效地增强自旋-轨道耦合效应(Spin-orbit coupling, SOC),而低温环境则能够增加结构的刚性进一步阻止氧对三重态的猝灭。此外,Hu 等<sup>[71]</sup>使用微波加热天冬氨酸,首次得到了具有橙光发射的可见光激发下的无基质 RTP-CDs,并将该 RTP 发射归因于 CDs 表面的 C=O 和 C=N。近日,Zhao 等<sup>[72]</sup>以 PVA 和 5-氨基-1,10-菲罗啉为原料,合成了具有固态白色荧光和黄绿色 RTP 的 CDs,他们认为该 RTP 来自于 5-氨基-1,10-菲罗啉中的 C—N/C=N 以及碳化过程中产生的 C=C 键,这种 RTP-CDs 的磷光寿命可达到 103 ms。

表 1 列举了近年来文献报道的本征余辉发射 CDs 的合成方法,其中以温度在 200 °C 以上的水热合成居多。例如,2020 年,Jiang 等<sup>[73]</sup>以偏苯三甲酸为原料通过水热法在 260 °C 下合成了一种在紫外灯(365 nm)激发下发出独特白色荧光,而关灯后表现出超长时间黄色磷光的余辉 CDs(图 3(b))。进一步研究表明,该黄色磷光来源于 CDs 聚集产生的一个具有较低能级的三重激发态。同年,他们<sup>[74]</sup>还报道了一种多色发光 RTP-CDs(命名为 MP-CDs),如图 3(c)所示。当激发波长从 254 nm 增加到 420 nm 时,MP-CDs 固态粉末的荧光从蓝色渐变为绿色,RTP 发射从青色渐变为黄色,他们认为这是由于 MP-CDs 存在多个发射中心所导致的。

表 1 本征余辉发射 CDs 的合成及其各项性质

Tab. 1 Synthesis and properties of CDs with intrinsic afterglow emission

原料	合成方法	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}/nm$	发光寿命/ms	实现余辉发射的主要因素	文献
乙醇胺、磷酸	微波法	340/535	1 460	N、P 元素掺杂	[63]
三乙醇胺、磷酸	微波法	356/518	—	N、P 元素掺杂	[65]
乙二醇、PVA	水热法(220 °C)	345/564	13.4	表面聚合物链的保护	[66]
乙二醇、聚丙烯酸	水热法(200 °C)	365/494	658.11	交联增强发射效应	[67]
丙烯酰胺	水热法(200 °C)	320/485 ~ 558	61.4 ~ 466.5	环状亚胺结构	[69]
天冬氨酸	微波法	420/585	240.8	表面丰富的 C=O 和 C=N	[71]
PVA、5-氨基-1,10-菲罗啉、	水热法(200 °C)	280/518	103	C=N 以及 C=C	[72]
磷酸偏苯三甲酸	水热法(260 °C)	400/560	183.6	聚集诱导 RTP	[73]
琥珀酸、二乙烯三胺	水热法(270 °C)	254 ~ 420/ 500 ~ 575	500 ~ 880	较高的结晶度	[74]
天冬氨酸、葡萄糖	热处理(150 °C)	320/515	747	N 掺杂、表面丰富的 C=O	[75]

### 3 CDs 余辉发射的机理

余辉材料因其发光时间长、信噪比高、背景影响小等优点,在防伪、信息保护和生物成像等领域都有着巨大的应用潜力。人们对其磷光和延迟发光等余辉现象产生的机理进行了大量研究,总结如下(图 4):当物质吸收能量,其价电子从  $S_0$  基态跃迁到  $S_1$  激发态,然后回落到基态的过程中,辐射光子产生荧光。若激子从  $S_1$  激发态通过 ISC 到达  $T_1$  激发态后重新回落到基态,这一过程产生的辐射跃迁即为磷光。而延迟发光与磷光的区别在于:若  $T_1$  激发态和  $S_1$  激发态之间的带隙( $\Delta E_{ST}$ )足够小,激子从  $T_1$  激发态比较容易重新回到  $S_1$  激发态,发生反向系间窜越过程(Reverse intersystem crossing, RISC),则激子最终从  $S_1$  激发态辐射跃迁回到基态,这个过程产生延迟发光。

CDs 要实现磷光发射有两个关键因素:(1)必

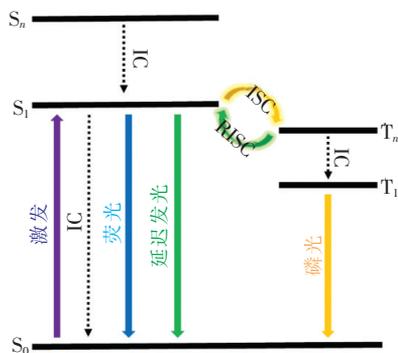


图 4 CDs 余辉的机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism of CDs afterglow

须满足产生三重态激子的先决条件,因为要实现 ISC, CDs 必须具有满足电子跃迁的能级结构,并且  $S_1$  与  $T_1$  之间的能隙( $\Delta E_{ST}$ )要足够小(对于 CDs 延迟发光,一般要求  $\Delta E_{ST} < 0.3$  eV),而系间窜越的速率( $k_{ISC}$ )必须大于荧光衰减的速率( $k_F$ )和内部转换(Internal conversion, IC)速率( $k_{IC}$ ); (2)必须保护三重态激子不受非辐射跃迁的干扰。其中,ISC 过程是实现  $T_1$  激发态的关键,决定了余辉效率的上限。而 SOC 则是 ISC 过程的主要驱动力,根据 El-Sayed 规则,系间窜越时有电子自旋翻转发生,为补偿电子自旋翻转所导致的动量改变,必需有一个电子在相互垂直的轨道上跳跃来平衡这种动量改变,这时系间窜越才容易发生。芳香化合物的 SOC 较弱, $^1(\pi, \pi^*)$  和  $^3(\pi, \pi^*)$  之间的系间窜跃被禁阻。因此,需要通过调整所涉及的单线态和三重态的电子构型来增强 SOC。通过引入卤素原子、重原子<sup>[55]</sup>、羰基<sup>[70-71]</sup> 或扭曲结构都能够有效地改变电子构型,促进 ISC 过程,从而满足第一个条件。而将 CDs 嵌入到基质中、构建主客体关系或者利用交联增强发射效应等手段都能够有效地增加结构的刚性,并且保护三重态激子不受氧和水分的猝灭,进而实现第二个条件<sup>[72]</sup>。

### 4 余辉 CDs 的应用

余辉与荧光一样,同属于光致发光,但因其发光时间长、信噪比高,在防伪、信息保护和生物成像等领域有着巨大的应用潜力。本节将总结近年

来余辉 CDs 在各个领域中的应用。

#### 4.1 防伪商标

在世界上伪造是一个严重泛滥的难题,一直困扰着人们。为保护有价值的商品不被造假,防伪标签是一个有效的方法之一。而余辉 CDs 因其发光的稳定性、多样性以及低毒性,是防伪材料的一种优良选择。

如图 5(a) 所示,一种三模态发光的 CDs 基复合材料<sup>[43]</sup>被制作成防伪墨水,装入凝胶笔的笔芯中。使用该凝胶笔在钞票和发票上分别写上汉字“恒”和英文“A”,待完全干燥后,这两个字在日光下几乎看不见,但在 365 nm 紫外灯和 800 nm 飞秒激光器照射下,蓝色的“恒”和“A”字符清晰可见。即使在关灯后,仍然可以肉眼观察到蓝绿色的字符。鉴于这种独特的三模态发射特性,该 CDs 基复合材料在安全领域具有广阔的应用前景,特别是在罕见的多模态光学认证领域。

此外,余辉 CDs 还可以与其他商用荧光染料混合来制作图案。Tao 等<sup>[67]</sup>采用两种不同 RTP

发射的 CDs 以及商用荧光笔,涂绘了一只蝴蝶,其在紫外灯下呈现五彩斑斓的荧光,当关闭紫外灯后,其外侧红色及橙色部位的荧光消失,中间蓝色荧光转变为绿色和青色的磷光。

除了本身就具有 RTP 性质的 CDs 外,刺激响应产生余辉发射的 CDs 也能被应用于防伪领域。如图 5(b) 所示, CDs 制作的墨水数字图案“\$100”被分别印在 100 美元的优惠券和滤纸(比如茅台酒的商标)上<sup>[64]</sup>。在日光下,优惠券和滤纸上的打印信息几乎是看不见的。在荧光模式下,茅台酒的印刷标志是可以识别的,但是优惠券上的数字图案很难识别,这是因为优惠券所用纸的背景荧光很强,干扰了对图案的识别。为了鉴别真假优惠券和茅台酒,可以用热风枪对这两个图案和商标分别加热 30 s (300 °C),待紫外灯关闭后能够观察到磷光现象的就是正版商品。值得一提的是,根据这种余辉 CDs 材料加热后其荧光转换到磷光的特性,可开发出一种安全性非常高的程序,用来保护一些重要、有价值 and 一次性使用物品的真实性。

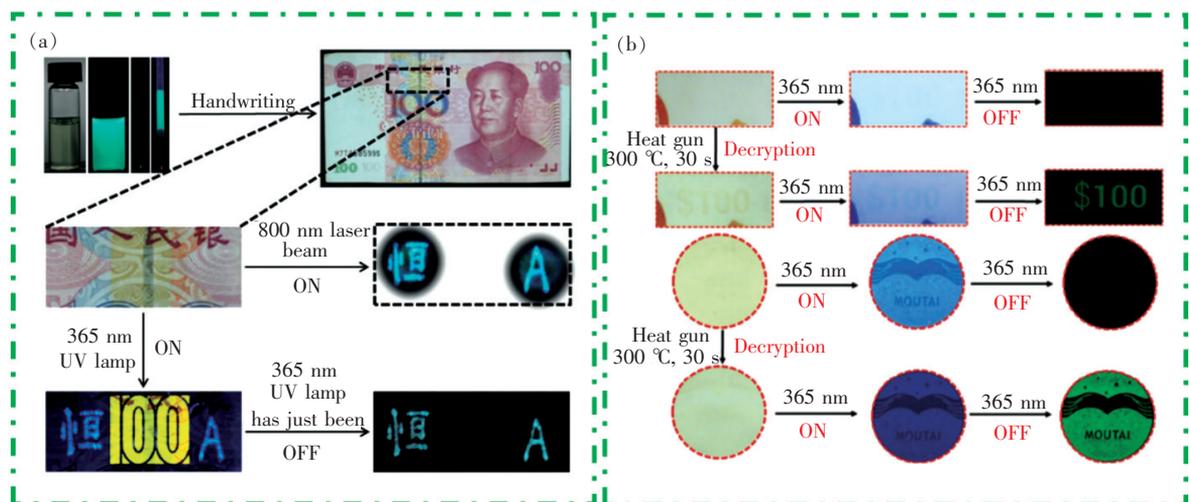


图 5 (a) m-CDs-PVA 复合材料的三模式发射在纸币防伪中的应用<sup>[43]</sup>; (b) 具有加热响应性余辉的 F-CDs 及其在优惠券和茅台酒的防伪标签中的应用<sup>[64]</sup>。

Fig. 5 (a) Three-mode emission of m-CDs-PVA composite material in paper currency anti-counterfeiting application<sup>[43]</sup>. (b) F-CDs with heat-responsive afterglow is used in coupon and Moutai security label applications<sup>[64]</sup>.

#### 4.2 信息加密

信息加密通常需要受到某种外界刺激才能显现出所需要的信息,因此,一些具有温度、湿度(水分)或酸碱度(pH 值)响应性的余辉 CDs 特别适合用于信息加密处理。

Jiang 等<sup>[63]</sup>将二维码打印在普通 A4 纸上时,

由于 CDs 油墨近乎无色、并且 A4 纸背景荧光较强,在 365 nm 紫外灯下只能看到一片蓝色荧光,无法识别任何信息。但是,当紫外灯关闭后,就能显现出正确的二维码。还可以将上述 RTP-CDs 油墨与另一种蓝色荧光墨水混用,实现信息的加密-解密。

此外,对水分子敏感的 RTP-CDs 也具有很好的应用价值。Jiang 等<sup>[73]</sup>用一种聚集诱导 RTP-CDs 油墨在无荧光滤纸上写上数字代码“13579”,然后用商用的荧光油墨写上另一组数字代码“02468”。通常情况下,在日光或紫外灯下都无法看到 RTP-CDs 加密的信息,而当使用水将滤纸润湿后(例如使用喷雾器),就能观察到 RTP-CDs 写下的代码,与此同时,商用荧光油墨写下的代码却看不见。重要的是,代码解密后的无荧光滤纸可以通过四氢呋喃浸润后,再重新加密,即可实现信息反复加密。

上述结果表明,RTP-CDs 可用于高水平的信息加密系统,以保护重要信息(密码、敏感信息和文档)的安全。

### 4.3 生物成像

具有较长寿命的 RTP 荧光粉可以将生物自发荧光和背景干扰的影响降至最低。此外,不含重金属和有毒金属的余辉 CDs 具有良好的生物相容性,非常适用于生物成像。

Liang 等<sup>[76]</sup>合成了一种在水溶液中具有高效 RTP 的 CDs 基复合材料(命名为 WSP-CNDs@silica),并将它运用于体内、体外的生物成像中。将 DC2.4 细胞与 WSP-CNDs@silica 共培养 2 h 后,在激光共聚焦显微镜下、408 ~ 500 nm 通道内可以检测到细胞的蓝色荧光信号,说明 WSP-CNDs@silica 均匀分布在 DC2.4 细胞的细胞质中;而在 500 ~ 592 nm 通道激发下,DC2.4 细胞显示出明亮的绿色磷光。此外,他们还采用 IVIS 活体成像系统进一步研究了体内余辉成像效果,将 WSP-CNDs@silica 通过皮下注射到小鼠背部,当移去 UV 光源后,在 IVIS 活体成像系统中可以很容易检测到 WSP-CNDs@silica 的磷光信号。

### 4.4 离子检测

近年来,大量基于 CDs 的荧光探针用于离子检测,但这种检测手段只能在无荧光干扰的水体中进行。然而,很多污染水体中含有大量具有强烈荧光的生物体或者蛋白质,严重影响了荧光探针的检测效果,而运用余辉 CDs 则可以有效地避开这个问题。

Li 等<sup>[48]</sup>利用氰尿酸构建氢键网络来稳固 CDs 表面的 C=O,在水溶液中呈现出 RTP 现象。随后,他们利用  $\text{Fe}^{3+}$  对 CDs 磷光的猝灭作用,将 CDs 用于水中  $\text{Fe}^{3+}$  含量的检测。结果显示,随着

$\text{Fe}^{3+}$  离子浓度的增加,磷光强度逐渐降低,并在 0.1 ~ 0.8 mmol/L 范围内具有良好的线性对应关系。

此外,根据余辉 CDs 的 RTP 性质,Gui 等<sup>[77]</sup>设计了一种 CDs-DNA 纳米杂交体,可用于甲型胎儿球蛋白和金属离子(如  $\text{Hg}^{2+}$ )的检测。

除了离子检测外,一些 RTP-CDs 还被应用于 pH 值的精准测量。Su 等<sup>[65]</sup>以三乙醇胺为碳源、磷酸为掺杂剂,通过微波法合成了一种 N、P 共掺杂聚合物点(P-CDs)。在不同的 pH 溶液中,该 P-CDs 表现出亮蓝色的荧光发射和绿色的磷光发射,利用该 pH 响应性,可以精确地测定溶液在 2.29 ~ 13.55 之间的 pH 值。

## 5 展 望

本文首先总结了余辉 CDs 材料的合成研究进展,分别从受限体系和本征发射体系两方面对实现余辉发射的合成方法进行了概述。随后,对 CDs 余辉的产生机理进行了简要介绍。最后,详细阐述了余辉 CDs 在各个领域的应用情况。虽然近年来有关余辉 CDs 的合成、性质和应用研究取得了较大进展,但余辉 CDs 的发展仍然面临着巨大挑战。如下所述:

(1)目前具有超长余辉寿命和高 QY 的余辉 CDs 还未能实现,需要进一步研究 CDs 的发光机理及余辉产生的根源,利用更先进的技术和手段对 CDs 的结构进行表征,并辅之以理论计算,有望对合成超长寿命和高 QY 的余辉 CDs 起到指导作用。

(2)目前的本征余辉发射 CDs 以蓝色和绿色磷光居多,而发射长波长磷光的很少。通过异原子掺杂、引入重金属或形成氢键等手段,可以在调控 CDs 带隙的同时促进 ISC 过程的发生,从而得到长波长余辉发射的 CDs。

(3)水分子对 CDs 余辉的猝灭也是限制其在生物领域推广应用的重要因素之一。从已有的文献报道来看,掺杂 N、P 等异原子、与水分子构建氢键或表面形成交联聚合体以及在限域空间或介孔基质内原位合成 CDs,有望保持 CDs 在水中的余辉发射。

(4)大多数已报道的余辉 CDs 的合成需使用昂贵的、甚至是有毒的化学试剂,通过耗时耗力的合成方法以及复杂而低效的技术来提纯,这严重

阻碍了它们的大规模生产。因此,以生物质或廉价的化学试剂为原料、开发出快速高效的提纯手段是大规模合成余辉 CDs 的发展方向之一。

综上所述,余辉 CDs 材料的研究方兴未艾,

还有很大的发展空间,当然也面临不少挑战。希望大家共同努力,解决上述问题,促进余辉 CDs 材料的发展,加快实现其在各个领域的实际应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 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 ] 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.
- [ 3 ] 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.
- [ 4 ] BAO L, LIU C, ZHANG Z L, *et al.*. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(10):1663-1667.
- [ 5 ] PAN L L, SUN S, ZHANG A D, *et al.*. Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multi-color cellular imaging and multidimensional sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(47):7782-7787.
- [ 6 ] HU S L, TRINCHI A, ATKIN P, *et al.*. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(10):2970-2974.
- [ 7 ] TIAN Z, ZHANG X T, LI D, *et al.*. Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(19):1700416-1-9.
- [ 8 ] DING H, WEI J S, ZHONG N, *et al.*. Highly efficient red-emitting carbon dots with gram-scale yield for bioimaging [J]. *Langmuir*, 2017, 33(44):12635-12642.
- [ 9 ] MIAO X, QU D, YANG D X, *et al.*. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30:1704740-1-8.
- [ 10 ] WU H, CHEN Y, DAI X Y, *et al.*. *In situ* photoconversion of multicolor luminescence and pure white light emission based on carbon dot-supported supramolecular assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(16):6583-6591.
- [ 11 ] LIU JJ, GENG Y J, LI D W, *et al.*. Deep red emissive carbonized polymer dots with unprecedented narrow full width at half maximum [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(17):1906641.
- [ 12 ] GAO D, ZHANG Y S, LIU A M, *et al.*. Photoluminescence-tunable carbon dots from synergy effect of sulfur doping and water engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 388:124199.
- [ 13 ] JIANG L, DING H Z, LU S Y, *et al.*. Photoactivated fluorescence enhancement in F,N-doped carbon dots with piezochromic behavior [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(25):9986-9991.
- [ 14 ] JIANG L, DING H Z, XU M S, *et al.*. UV-Vis-NIR full-range responsive carbon dots with large multiphoton absorption cross sections and deep-red fluorescence at nucleoli and *in vivo* [J]. *Small*, 2020, 16(19):2000680.
- [ 15 ] LI D, JING P T, SUN L H, *et al.*. Near-infrared excitation/emission and multiphoton-induced fluorescence of carbon dots [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(13):1705913-1-8.
- [ 16 ] 王晓筠, 李波, 陈力, 等. 应用于生物医疗领域的碳纳米点及其复合物 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3):401-419.  
WANG X Y, LI B, CHEN L, *et al.*. Carbon nanodots and their composites for biomedical applications [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3):401-419. (in Chinese)
- [ 17 ] 郭振振, 唐玉国, 孟凡渝, 等. 荧光碳量子点的制备与生物医学应用研究进展 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3):431-443.  
GUO Z Z, TANG Y G, MENG F Y, *et al.*. Advances in preparation and biomedical applications of fluorescent carbon quantum dots [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3):431-443. (in Chinese)
- [ 18 ] 于淑娟, 陈宽, 汪丰, 等. 壳聚糖基聚合物碳点荧光材料合成及其自组装载药应用 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3):420-430.

- YU S J, CHEN K, WANG F, *et al.*. Synthesis of chitosan-based polymer carbon dots fluorescent materials and application of self-assembled drug-loading [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3):420-430. (in Chinese)
- [19] 娄庆, 曲松楠. 基于超级碳点的水致荧光“纳米炸弹” [J]. *中国光学*, 2015, 8(1):91-98.
- LOU Q, QU S N. Water triggered luminescent “nano-bombs” based on supra-carbon-nanodots [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(1):91-98. (in Chinese)
- [20] 李迪, 孟李, 曲松楠. 氮掺杂碳纳米点的研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(5):899-918.
- LI D, MENG L, QU S N. Research progress on nitrogen-doped carbon nanodots [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(5):899-918. (in Chinese)
- [21] ZHANG X Y, ZHANG Y, WANG Y, *et al.*. Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12):11234-11241.
- [22] YUAN F L, WANG Z B, LI X H, *et al.*. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(3):1604436-1-6.
- [23] JIA H R, WANG Z B, YUAN T, *et al.*. Electroluminescent warm white light-emitting diodes based on passivation enabled bright red bandgap emission carbon quantum dots [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(13):1900397-1-10.
- [24] SHEN C L, LOU Q, ZANG J H, *et al.*. Near-infrared chemiluminescent carbon nanodots and their application in reactive oxygen species bioimaging [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(8):1903525-1-8.
- [25] WANG D M, LIN K L, HUANG C Z. Carbon dots-involved chemiluminescence: recent advances and developments [J]. *Luminescence*, 2019, 34(1):4-22.
- [26] SHEN C L, LOU Q, LV C F, *et al.*. Bright and multicolor chemiluminescent carbon nanodots for advanced information encryption [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(11):1802331-1-9.
- [27] LI D, LIANG C, USHAKOVA E V, *et al.*. Thermally activated upconversion near-infrared photoluminescence from carbon dots synthesized *via* microwave assisted exfoliation [J]. *Small*, 2019, 15(50):1905050.
- [28] TAN H H, GONG G, XIE S W, *et al.*. Upconversion nanoparticles@ carbon dots@ Meso-SiO<sub>2</sub> sandwiched core-shell nanohybrids with tunable dual-mode luminescence for 3D anti-counterfeiting barcodes [J]. *Langmuir*, 2019, 35(35):11503-11511.
- [29] LIU K K, SONG S Y, SUI L Z, *et al.*. Efficient red/near-infrared-emissive carbon nanodots with multiphoton excited upconversion fluorescence [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(17):1900766-1-10.
- [30] LU S Y, SUI L Z, LIU J J, *et al.*. Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(15):1603443-1-6.
- [31] WANG B Y, LI J, TANG Z Y, *et al.*. Near-infrared emissive carbon dots with 33.96% emission in aqueous solution for cellular sensing and light-emitting diodes [J]. *Sci. Bull.*, 2019, 64(17):1285-1292.
- [32] JIANG B, LIANG Y R, YU X Y, *et al.*. Facile synthesis of FeCO<sub>3</sub>/nitrogen-doped carbon dot composites for lithium-ion battery anodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 838:155508.
- [33] ZHU Y R, LI J Y, YUN X R, *et al.*. Graphitic carbon quantum dots modified nickel cobalt sulfide as cathode materials for alkaline aqueous batteries [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2020, 12:16.
- [34] LIU J, LIU Y, LIU N Y, *et al.*. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting *via* a two-electron pathway [J]. *Science*, 2015, 347(6225):970-974.
- [35] WANG J M, ZHANG X, WU J, *et al.*. Preparation of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/carbon quantum dot hybrid materials with enhanced photocatalytic properties under ultraviolet-, visible- and near infrared-irradiation [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(41):15873-15882.
- [36] SUN J H, XIN Q, YANG Y, *et al.*. Nitrogen-doped graphene quantum dots coupled with photosensitizers for one-/two-photon activated photodynamic therapy based on a FRET mechanism [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(7):715-718.
- [37] LUO Q H, DING H Z, HU X L, *et al.*. Sn<sup>4+</sup> complexation with sulfonated-carbon dots in pursuit of enhanced fluorescence and singlet oxygen quantum yield [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(21):6950-6956.
- [38] 马青兰, 黄远明. 绿色长余辉铝酸盐在信息显示领域的应用探索 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(3):325-328.
- MA Q L, HUANG Y M. Application of green aluminates phosphors in information display field [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2010, 25(3):325-328. (in Chinese)
- [39] HE J L, HE Y L, CHEN Y H, *et al.*. Construction and multifunctional applications of carbon dots/PVA nanofibers with

- phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018,347:505-513.
- [40] DENG Y H,ZHAO D X,CHEN X,*et al.*. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots [J]. *Chem. Commun.*, 2013,49(51):5751-5753.
- [41] TAN J,ZOU R,ZHANG J,*et al.*. Large-scale synthesis of N-doped carbon quantum dots and their phosphorescence properties in a polyurethane matrix [J]. *Nanoscale*, 2016,8(8):4742-4747.
- [42] TAN J,ZHANG J,LI W,*et al.*. Synthesis of amphiphilic carbon quantum dots with phosphorescence properties and their multifunctional applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016,4(42):10146-10153.
- [43] JIANG K,ZHANG L,LU J F,*et al.*. Triple-mode emission of carbon dots:applications for advanced anti-counterfeiting [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016,55(25):7231-7235.
- [44] GOU H L,LIU Y F,ZHANG G Y,*et al.*. Lifetime-tunable room-temperature phosphorescence of polyaniline carbon dots in adjustable polymer matrices [J]. *Nanoscale*, 2019,11(39):18311-18319.
- [45] GAO Y F,ZHANG H L,JIAO Y,*et al.*. Strategy for activating room-temperature phosphorescence of carbon dots in aqueous environments [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(19):7979-7986.
- [46] TAN J,YI Z Z,YE Y X,*et al.*. Achieving red room temperature afterglow carbon dots in composite matrices through chromophore conjugation degree controlling [J]. *J. Lumin.*, 2020,223:117267.
- [47] LI Q J,ZHOU M,YANG Q F,*et al.*. Efficient room-temperature phosphorescence from nitrogen-doped carbon dots in composite matrices [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(22):8221-8227.
- [48] LI Q J,ZHOU M,YANG M Y,*et al.*. Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9:734-1-8.
- [49] LIN C J,ZHUANG Y X,LI W H,*et al.*. Blue,green,and red full-color ultralong afterglow in nitrogen-doped carbon dots [J]. *Nanoscale*, 2019,11(14):6584-6590.
- [50] 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.
- [51] JIANG K,WANG Y H,CAI C Z,*et al.*. Activating room temperature long afterglow of carbon dots *via* covalent fixation [J]. *Chem. Mater.*, 2017,29(11):4866-4873.
- [52] DIAZ-TORRES L A,GOMEZ-SOLIS C,OLIVA J,*et al.*. Long-lasting green,yellow,and red phosphorescence of carbon dots embedded on ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a combustion method [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2018,51(41):415104.
- [53] SHI W Y,YAO J,BAI L Q,*et al.*. Defect-stabilized triplet state excitons:toward ultralong organic room-temperature phosphorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018,28(52):1804961-1-8.
- [54] LI W,ZHOU W,ZHOU Z S,*et al.*. A universal strategy for activating the multicolor room-temperature afterglow of carbon dots in a boric acid matrix [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(22):7278-7283.
- [55] 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.
- [56] WANG C,CHEN Y Y,HU T T,*et al.*. Color tunable room temperature phosphorescent carbon dot based nanocomposites obtainable from multiple carbon sources *via* a molten salt method [J]. *Nanoscale*, 2019,11(24):11967-11974.
- [57] GREEN D C,HOLDEN M A,LEVENSTEIN M A,*et al.*. Controlling the fluorescence and room-temperature phosphorescence behaviour of carbon nanodots with inorganic crystalline nanocomposites [J]. *Nat. Commun.*, 2019,10:206.
- [58] DENG Y C,LI P,JIANG H Y,*et al.*. Tunable afterglow luminescence and triple-mode emissions of thermally activated carbon dots confined within nanoclays [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(43):13640-13646.
- [59] 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.
- [60] XU Z G,SUN X B,MA P P,*et al.*. A visible-light-excited afterglow achieved by carbon dots from rhodamine B fixed in boron oxide [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(13):4557-4563.
- [61] ZHANG H Y,LIU K K,LIU J C,*et al.*. Carbon dots-in-zeolite *via in-situ* solvent-free thermal crystallization:achieving high-efficiency and ultralong afterglow dual emission [J]. *CCS Chem.*, 2020,2(3):118-127.
- [62] SUN Y Q,LIU J K,PANG X L,*et al.*. Temperature-responsive conversion of thermally activated delayed fluorescence and

- room-temperature phosphorescence of carbon dots in silica [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(17):5744-5751.
- [63] JIANG K, WANG Y H, GAO X L, *et al.*. Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong-lifetime room-temperature-phosphorescent carbon dots by microwave irradiation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(21):6216-6220.
- [64] JIANG K, WANG Y H, CAI C Z, *et al.*. Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(26):1800783.
- [65] SU Q, LU C S, YANG X M. Efficient room temperature phosphorescence carbon dots: information encryption and dual-channel pH sensing [J]. *Carbon*, 2019,152:609-615.
- [66] CHEN Y H, HE J L, HU C F, *et al.*. Room temperature phosphorescence from moisture-resistant and oxygen-barred carbon dot aggregates [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(25):6243-6250.
- [67] TAO S Y, LU S Y, GENG Y J, *et al.*. Design of metal-free polymer carbon dots: a new class of room-temperature phosphorescent materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018,57(9):2393-2398.
- [68] GAO Y F, ZHANG H L, SHUANG S M, *et al.*. Visible-light-excited ultralong-lifetime room temperature phosphorescence based on nitrogen-doped carbon dots for double anticounterfeiting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(7):1901557.
- [69] XIA C L, ZHU S J, ZHANG S T, *et al.*. Carbonized polymer dots with tunable room-temperature phosphorescence lifetime and wavelength [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(34):38593-38601.
- [70] HOU J, WANG L, ZHANG P, *et al.*. Facile synthesis of carbon dots in an immiscible system with excitation-independent emission and thermally activated delayed fluorescence [J]. *Chem. Commun.*, 2015,51(100):17768-17771.
- [71] ZHAO FF, ZHANG T Y, LIU Q, *et al.*. Aphen-derived N-doped white-emitting carbon dots with room temperature phosphorescence for versatile applications [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020,304:127344.
- [72] ZHAO W J, HE Z K, TANG B Z. Room-temperature phosphorescence from organic aggregates [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, doi:10.1038/s41578-020-0223-z.
- [73] JIANG K, GAO X L, FENG X Y, *et al.*. Carbon dots with dual-emissive, robust, and aggregation-induced room-temperature phosphorescence characteristics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020,59(3):1263-1269.
- [74] JIANG K, HU S Z, WANG Y C, *et al.*. Photo-stimulated polychromatic room temperature phosphorescence of carbon dots [J]. *Small*, 2020,16(31):2001909.
- [75] GAO Y F, HAN H, LU W J, *et al.*. Matrix-free and highly efficient room-temperature phosphorescence of nitrogen-doped carbon dots [J]. *Langmuir*, 2018,34(43):12845-12852.
- [76] LIANG Y C, GOU S S, LIU K K, *et al.*. Ultralong and efficient phosphorescence from silica confined carbon nanodots in aqueous solution [J]. *Nano Today*, 2020,34:100900.
- [77] GUI R J, HE W J, JIN H, *et al.*. DNA assembly of carbon dots and 5-fluorouracil used for room-temperature phosphorescence turn-on sensing of AFP and AFP-triggered simultaneous release of dual-drug [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 255:1623-1630.



徐佳辉(1998 -),男,安徽黄山人,硕士研究生,2019年于南京工业大学获得学士学位,主要从事碳点基纳米材料的开发与研究。  
E-mail: 1634166360@qq.com



毕红(1970 -),女,安徽黄山人,博士,教授,博士研究生导师,2003年于南京大学获得博士学位,主要从事碳点基纳米生物材料的研究。  
E-mail: bihong@ahu.edu.cn