

文章编号: 1000-7032(2025)02-0260-13

水相室温磷光碳点进展

张思凡¹, 梁亚川^{1*}, 刘凯凯^{2*}, 单崇新²

(1. 郑州轻工业大学 电子信息学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州大学 河南省金刚石光电材料与器件重点实验室, 物理学院, 中原之光实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 室温磷光材料因其长的发光寿命特性而备受关注, 特别适用于非实时激发领域。碳点作为一类新兴的磷光材料, 因其易制备、低毒性、成本低及良好的光学稳定性与可调的光学性能引起了研究人员的广泛兴趣。本文总结了当前基于碳点的磷光材料取得的重要进展。首先, 详细阐述了室温磷光的发光机制, 解析了磷光发射的能级结构。随后, 分别阐述了固相和水相室温磷光碳点的合成策略以及调控方法。接着, 重点介绍其在信息加密、传感、照明与显示和生物医学方面的潜在应用。最后, 讨论了水相室温磷光碳点目前面临的主要挑战, 并展望了未来的发展机遇。

关键词: 碳点; 室温磷光; 磷光机制; 合成方法; 应用

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240245 CSTR: 32170.14.CJL.20240245

Progress in Water-soluble Room-temperature Phosphorescent Carbon Dots

ZHANG Sifan¹, LIANG Yachuan^{1*}, LIU Kaikai^{2*}, SHAN Chongxin²

(1. School of Electronics and Information, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Key Laboratory of Diamond Optoelectronic Material and Devices, School of Physics and Laboratory of Zhongyuan Light, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liangyc@zzuli.edu.cn; liukaikai@zzu.edu.cn

Abstract: Room-temperature phosphorescence (RTP) materials have garnered significant attention due to their prolonged luminescent lifetime, rendering them particularly suitable for non-instantaneous excitation applications. Carbon dots (CDs), as an emerging class of RTP materials, have sparked widespread interest among researchers owing to their facile preparation, low toxicity, cost-effectiveness, excellent optical stability, and tunable optical properties. In this review, we comprehensively summarize the pivotal advancements achieved in RTP CDs materials. Initially, we delve into the luminescence mechanism of RTP, elucidating the energy level structure underlying phosphorescence emission. Subsequently, we elaborate on the synthetic strategies and modulation methods for both solid-phase and water-soluble RTP CDs. Following this, we highlight their potential applications in information encryption, sensing, lighting and display, as well as biomedicine. Lastly, we discuss the primary challenges currently faced by water-soluble RTP CDs and offer insights into future development opportunities.

Key words: carbon dots; room temperature phosphorescence; phosphorescence mechanism; synthesis method; applications

收稿日期: 2024-10-14; 修订日期: 2024-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(62075198, 12274378, 12304474); 河南省优秀青年基金(222300420087)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62075198, 12274378, 12304474); Henan Province Excellent Youth Fund(222300420087)

1 引言

余辉材料作为一种具有长寿命发光的光学材料,涵盖了室温磷光(Room temperature phosphorescence, RTP)、持续发光和热激活延迟荧光材料。其最显著的特点是能够在激发停止后持续发光,这使其在信息安全、生物医学、化学传感、光电器件等领域展现出广阔的应用前景^[1-3]。室温磷光是指受激发的磷光材料经历不同多重态之间的转变发出的光。具体来讲,三重态激发态电子(T_n)回到单重态基态(S_0)发光的光称之为磷光,而单重态激发态(S_1)转换为单重基态 S_0 发出的光子称之为荧光^[1,4-5]。目前,常见的RTP材料包括含稀土元素掺杂的无机荧光粉、过渡金属有机配合物和纯有机化合物以及有机无机杂化的碳点^[6-9]。然而,含过渡金属和稀土元素的磷光材料存在成本高、重金属毒性大的问题。同时,纯有机材料复杂的合成、繁琐的纯化过程、较差的光学稳定性也限制了它们的进一步应用^[10-11]。因此,设计一种低成本、无毒、易于制造和具有优异光学性能的新一代RTP材料是非常必要的。

相较于传统的磷光材料,碳点(Carbon dots, CDs)作为一种新兴的纳米发光材料,以其优异的光学性能、可调的发光特性、良好的生物相容性和水溶性,以及简便的制备工艺,在光学、生物医学、信息防伪等多个领域展现出了广阔的应用前景^[12-14]。迄今为止,研究人员在室温磷光碳点领域取得了长足的进展。Zhao等将碳点掺入聚乙烯醇(PVA)基质中,实现了碳点长寿命磷光^[15],这一开创性的发现成为RTP碳点材料开发的一个重要里程碑。随后,研究人员与Liu等一起探索了用于分散CDs的各种刚性基质^[16]。相较于固态碳点,水相磷光碳点在无背景生物成像领域具有无法比拟的优势^[17]。然而,由于三重态电子寿命长,易于与周围环境相互作用,导致水相磷光碳点发展较慢。2018年,Zhou团队提出了通过水分子在碳点和氰尿酸之间构建氢键网络,旨在增强磷光发射^[18]。后来,CDs@SiO₂制备成功且由于其优异的磷光性能、小尺寸和水溶性,首次成功应用于生物样品的实际成像^[19]。2020年,我们团队通过在有机微米棒中构建氢键网络,实现了水诱导的室温超长磷光^[20]。在此基础上,我们进一步将碳纳米点嵌入到亲水性二氧化硅基质中,由于二氧化硅的亲水性、对碳纳米点的限域效应以及和外界

环境的隔绝作用,成功实现了碳纳米点在水溶液中的室温磷光发射^[21]。这一研究成果解决了水溶液中磷光发射的难题,并首次应用于生物活体成像的医学标记领域。水相磷光碳点的实现打破了固态磷光材料的应用局限壁垒,成功地将磷光碳点的应用范围拓展到了液态环境,为生物医学研究提供了新的工具和方法。此外,我们进一步开发出基于能量转移的水相红色余辉碳点,展示了其在时间门控体内余辉成像方面的潜力^[22]。后来,进一步调整磷光范围,磷光覆盖大部分可见光谱,范围为400~700 nm,并证明了多色磷光碳点在复杂发射背景下进行磷光柔性光学显示和生物成像的准确性与完整性^[23-24]。

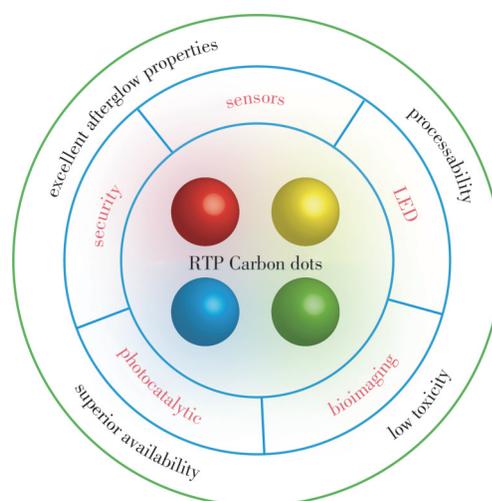


图1 室温磷光碳点的优势与应用示意图

Fig.1 Schematic diagram of the advantages and applications of RTP CDs

本文从机制的角度描述了室温磷光碳点从固相到水相的发展。首先,我们重点介绍了基于三重态实现磷光的基本原理。系统分析了与三重态相关的键光物理过程,阐明它们对效率和寿命的影响。随后,讨论了固相碳点以及水相碳点的合成设计及其性能调控。展望未来,我们总结了室温磷光碳点材料在信息加密、光学传感、照明与显示、生物医药等领域的应用探索。最后,对磷光碳点的研究进行了总结和展望,并提出了当前室温磷光碳点存在的问题和进一步发展的前景。

2 碳点磷光发射机理

图2(a)中所示的简化雅布隆斯基图描述了碳点的关键光物理过程:三重态激子的产生以及三重态激子的辐射复合跃迁。在光激发作用下,

处于基态(S_0)的分子被激发到单线态($S_n, n \geq 1$), 根据 Kasha 规则单线态电子通过快速内转换(IC)弛豫到最低单线态(S_1)。然后, 单线态电子会通过三个竞争过程: 系间窜越(ISC)到三重态、非辐射复合到 S_0 、辐射衰减到 S_0 。如果 S_1 和 T_n 之间的能隙足够小, T_n 处积累的三重态激子有可能通过热激活的反向系间窜越(RISC)过程转移回 S_1 (这种 RISC 过程是实现热活化延迟荧光的一种途径, 但延迟荧光现象并不限于该类型)。否则, 较高的三重态激子通过快速 IC 衰减到最低的三重态(T_1)。最后, T_1 电子通过磷光跃迁、非辐射跃迁通道或与氧和其他物质相互作用引起的扩散

猝灭过程失活到 S_0 ^[25-27]。因此, 磷光效率(Φ_P)和寿命(τ_P)可表示为:

$$\Phi_P = \Phi_{ISC} k_P \tau_P = \Phi_{ISC} [1 - (k_{nr} + k_q)] \tau_P, \quad (1)$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}}, \quad (2)$$

$$\tau_P = \frac{1}{k_P + k_{nr} + k_q}, \quad (3)$$

其中 Φ_{ISC} 为 ISC 的量子产率, k 为各过程相关的跃迁速率, k_F 为荧光衰减速率, k_{IC} 为 IC 从 S_1 到 S_0 的速率, k_{ISC} 为 ISC 从 S_1 到 T_n 的速率, k_P 为磷光衰减速率, k_{nr} 为三重态非辐射跃迁速率, k_q 为猝灭剂浓度积分后 T_1 的总体猝灭速率。

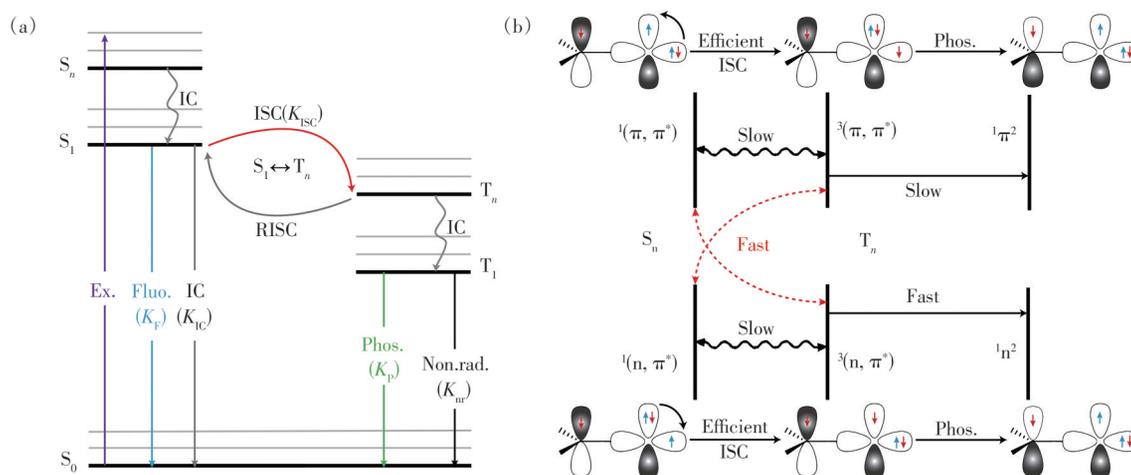


图2 (a)雅布隆斯基示意图;(b)El-Sayed 规则示意图

Fig.2 (a)Jablonski diagram. (b)El-Sayed rule diagram

一般来说, 电子自旋和电子轨道的相互作用简称自旋-轨道耦合(SOC), 会导致电子自旋翻转跃迁, 是实现 ISC 的主要驱动力, 这对三重态激子的产生和辐射湮灭有很大影响。根据 El-Sayed 规则(图 2(b)), 高效率的系间窜越发生在 $^1(n, \pi^*)$ 到 $^3(\pi, \pi^*)$ 和 $^1(\pi, \pi^*)$ 到 $^3(n, \pi^*)$ 的跃迁过程中。然而, 从 $^1(n, \pi^*)$ 到 $^3(n, \pi^*)$ 或 $^1(\pi, \pi^*)$ 到 $^3(\pi, \pi^*)$ 跃迁的 ISC 由于轨道重叠较差, 将导致低效率的 SOC。因此, 具有 $^3(n, \pi^*)$ 构型的 T_1 由于允许自旋翻转从 $^1(n, \pi^*)$ 到 $^1n^2$ 的跃迁, 可以很容易地以高 k_P 变为 S_0 ; 而具有 $^3(\pi, \pi^*)$ 构型的 T_1 由于禁止自旋翻转从 $^3(\pi, \pi^*)$ 到 $^1n^2$ 的跃迁, 其衰减速率极慢^[28-29]。

因此, 要获得具有高 RTP 效率的碳点(Φ_P), 应满足两个要求: 从最低单重态 S_1 到三重态($T_n, n \geq 1$) 的有效系间窜越, 以填充足够数量的三重态激子。ISC 基于有效的 SOC, 而有效的 SOC 可以通过引入芳香族碳基卤素和具有孤对电子的杂原子来实现。其次, 抑制或减少 T_1 的非辐射跃迁和猝

灭过程, 如结晶、聚合、基质刚性化等, 以防止三重态激子被外界环境(如氧气和湿度)猝灭^[30-32]。基于以上对碳点的磷光机理分析, 本文详细阐述了促进磷光室温磷光的主要途径。

2.1 自旋-轨道耦合

电子 $S_1 \leftrightarrow T_1$ 或 $T_1 \leftrightarrow S_0$ 的跃迁过程是自旋禁阻的, 在 T_1 态的布居情况影响着磷光量子产率^[33]。电子自旋态的混合需要磁相互作用, 而不是电子相互作用。重原子的近核磁场通过自旋-轨道耦合作用对分子的三线态和单线态产生微扰, 使这两个能级混合(图 3(a)), 从而可能发生禁阻的单线态-三线态吸收或者发射跃迁, 增加了系间窜越速率, 提高了三线态分子的布居, 磷光量子产率增加^[34-36]。这就是重原子效应(Heavy atom effect, HAE)。这种作用的结果可以看作将一些单线态特征混合到三线态中, 或者将一些三线态特征混合到单线态中。由于重原子效应, 三线态可以直接由 $T_1 \leftarrow S_0$ 吸收而布居。

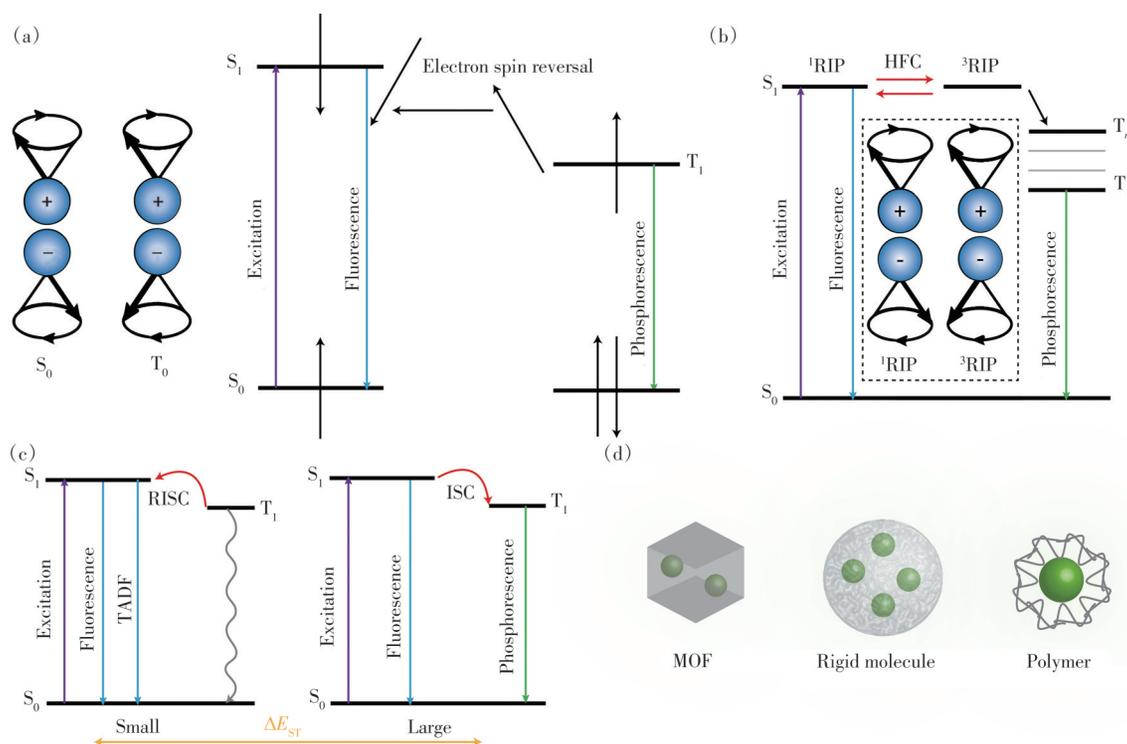


图3 (a)系间窜越(ISC)示意图;(b)超精细耦合(HFC)示意图;(c)调节能隙示意图;(d)刚性化效应示意图

Fig.3 (a)Schematic diagram of intersystem crossing (ISC). (b)Schematic diagram of hyperfine coupling (HFC). (c)Schematic diagram of adjusting energy gap. (d)Schematic diagram of rigidity effect

而杂原子的掺杂可以在材料的晶格中引入不同的电子构型和能级,这些变化可以显著影响材料的电子结构和能带结构。具体来说,杂原子的引入可能会打破原有材料的对称性,导致电子云重新分布,进而增强 SOC 效应。同时,杂原子与周围原子的轨道可能发生杂化,形成新的杂化轨道。这种轨道杂化不仅改变了电子的波函数分布,还可能增强电子的自旋-轨道相互作用,从而增加 SOC 的强度。在某些情况下,杂原子掺杂可能导致电荷在材料中重新分布,形成电荷转移复合物。这种电荷转移过程也可能影响 SOC 的强度,因为电荷的重新分布会改变电子的自旋和轨道状态,最终实现增强磷光的效果^[37-38]。

2.2 电子自旋-核自旋超精细耦合

电子自旋-核自旋超精细耦合(Hyperfine coupling, HFC)是产生 T_1 态的另一重要途径。原子核的自旋会影响其周围的磁场环境,进而与电子自旋发生相互作用。HFC 正是指这一相互作用,并且对弱的自由基离子对(RIP)而言,HFC 是 $S \rightarrow T$ 转换的主要途径。理论上,这些激子的小能隙或零能隙有利于 ^1RIP 和 ^3RIP 激子之间的自旋交换(图 3(b))。然后,内部核自旋磁场可以使两个不耦合的电子-电子自旋之间发生转换,从而导致 HFC

促进了 ISC^[39]。杂原子的掺杂一方面会改变碳点中原子核的局部磁场环境,这种变化会影响核自旋的取向和稳定性,从而影响电子自旋与核自旋之间的超精细耦合作用;另一方面,掺杂杂原子会使电子在跃迁过程中更容易与原子核发生相互作用,进而增强电子自旋-核自旋超精细耦合效应^[40]。

2.3 调节能隙

如图 3(c)所示,通过缩窄单线态-三线态能级差(ΔE_{ST})可以加速 K_{ISC} 。一种可能的策略是使用供体-受体型分子在 ISC 过程中引入中间态。在单线态和三重态中具有优势(π, π^*)特性的有机芳香分子通常具有较大的 ΔE_{ST} ,因此具有较慢的 K_{ISC} 。在加入供体或受体亚基后,产生分子内电荷转移态,作为最小化 ΔE_{ST} 的中间态,理论上加速了 K_{ISC} ^[41]。然而,当 ΔE_{ST} 值过小(例如小于 0.37 eV)时,可能会促进反向系间窜越(RISC)过程,更准确地说是导致了一种非典型的或特定的荧光现象,它可能包括但不限于热活化延迟荧光(荧光的延迟出现并非仅由热活化 RISC 引起,还可能涉及其他机制)。这可能会使三重态激子失活,从而对 RTP 发射产生负面影响。在许多室温磷光碳点中,RTP 和热活化延迟荧光共存,并且它们的比例可以调节^[42]。

2.4 刚性化效应

刚性化效应,即能够限制受激分子运动或其他化学键振动,从而减弱非辐射跃迁过程的分子环境^[43]。为了实现高效率的 RTP,已经开发了各种各样的刚性基质(图 3(d)),包括有机基质(尿素/缩二脲、环糊精、三聚氰胺和氰尿酸)、无机基质(硼酸、硅凝胶、二氧化硅、氧化铝、层状双氢氧化物和沸石)以及聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇)。刚性基质的合理选择是实现高效 RTP 的关键^[44]。

3 室温磷光碳点的合成及性能调控

正如上文所述,实现 RTP 的方法主要分为两类。一种方法是利用晶体或基质来限制分子的旋转和振动,从而获得室温磷光碳点。获得这些材料的典型方法是将碳点嵌入聚氨酯、二氧化硅、聚乙烯醇、尿素和双缩脲中,或者嵌入 NaCl 晶体、沸石框架、层状双氢氧化物(LDH)、纳米粘土等具有特定结构和性质的晶体或纳米材料中。另一种途径是通过引入杂原子(N、B、P、F等)来促进有效的系间窜越(ISC),从而获得室温磷光碳点^[45]。固相磷光碳点相关内容见补充文件。

3.1 水相室温磷光碳点

由于磷光很容易被水环境和溶解氧猝灭,大多数基于室温磷光的碳点材料都局限于固态,限制了磷光的应用。研究人员试图实现水相室温磷光碳点材料。然而,水相室温磷光碳点材料的磷光寿命过短或发光效率较低,这阻碍了其实际应用。因此,综述水相室温磷光碳点对深入探索实现水相室温磷光碳点的原因是十分有意义的。

3.1.1 基质刚性化

与固态碳点相同,基质的合理选择对于实现高效的水相室温磷光碳点至关重要^[43],SiO₂、三聚氰胺(MA)、三聚氰酸(CA)和树枝状介孔二氧化硅纳米颗粒(DMSN)^[46]都是良好的水相室温磷光碳点的基质。2018年,Zhou等提出了利用水分子在 CD 和氰尿酸(CA)之间构建氢键网络,旨在增强磷光发射(图 4(a))^[18]。CD-CA 悬浮液表现出较高的磷光寿命(687 ms),并基于其可见磷光成功应用于离子检测。我们团队通过在碳基微米棒与水分子之间构筑氢键网络,实现了水诱导的磷光增强与寿命提高(图 4(b))^[20]。与弱氢键相互作用相比,共价键固定具有更高的键能,共价键相互作用可以取代氢键相互作用来保护三重态激子,稳定碳点在水溶液中的长寿命发光^[35,47-48]。后来,我们团队又通过将 CNDs 包裹在二氧化硅包封层中制备了超长水相磷光 CNDs (WSP-CNDs@silica)^[21],CNDs 被限制在纳米空间内,与水分散体中的环境氧隔绝,限制了 CNDs 中共价键的运动。所得 WSP-CNDs@silica 的寿命和磷光量子产率分别为 1.86 s 和 11.6%。另外,Liao等制备了具有均匀形态和窄尺寸分布的 CDs@DMSNs 材料(图 4(c))^[49],DMSNs 的介孔结构在空间上有效地限制了 CDs,并且 CDs 在 DMSNs 的封闭腔中的共价固定抑制了它们的分子振动。共价锚定在 DMSNs 限制性纳米通道中的 CDs 可以保护 CDs 的三重态激子不受溶解氧的影响,在多重约束下成功实现了水相 RTP。CDs@DMSNs 材料在水溶液中的 RTP 量子产率达到 15.99%,可观测的余辉持续时间长达 9 s。

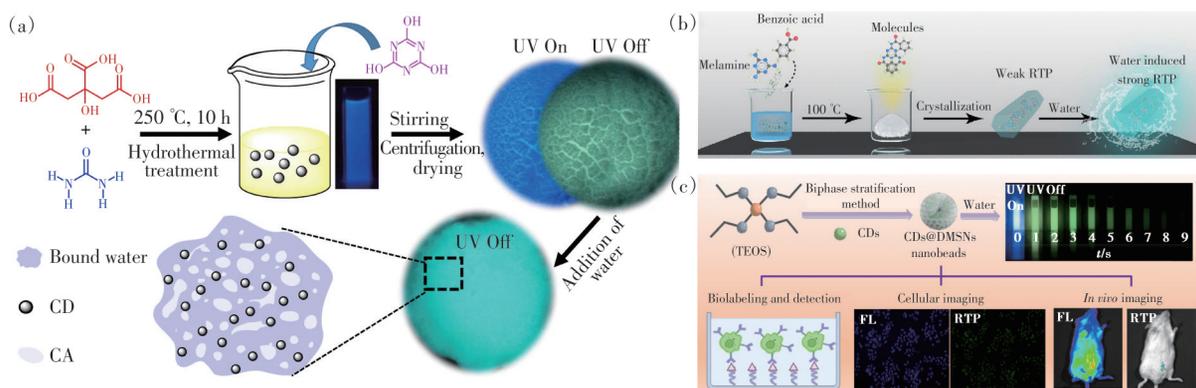


图 4 (a)制备 CD 和 CD-CA 系统示意图^[18]; (b)OMR 合成示意图^[20]; (c)CD@DMSN 一锅制备工艺示意图^[49]

Fig.4 (a)Schematic diagram for preparing CD and CD-CA systems^[18]. (b)Schematic illustration for synthesis of the OMR^[20]. (c)Schematic illustration of the one-pot preparation process of water-phase RTP CDs@DMSNs nanobeads^[49]

3.1.2 主客体络合

与氢键作用和共价键作用不同的是,主客体络合所产生的相互作用是一种特殊的非共价键形式,涉及两个或多个非共价键的协同作用(如静电相互作用、氢键作用、供-受电子相互作用和亲疏水相互作用等)。在主客体复合体中,非共价键位点汇聚的分子或离子被定义为主体,非共价键位点分开的分子或离子则称为客体,客体分子或离子一般插入到主体分子内腔里。这种作用通常是可逆的,且主体分子通常对特定的客体分子或离子具有选择性识别能力^[50-51]。此外,主客体络合可以为客体荧光粉的结构刚性提供合适的宿主环境,同时避免可能导致自猝灭过程的高浓度。当客体荧光粉浓度过大时,两个发光中心之间的距离减小,产生的能量会在不同的发光中心之间发生传递。电子跃迁产生的能量来不及以光的形式释放就被下一个激活离子或染料分子吸收,导致发光强度下降。通过主客体络合,

可以将客体荧光粉分散在宿主分子中,从而降低其局部浓度,避免浓度猝灭现象的发生^[52]。通常,具有多孔性或空腔结构、良好化学稳定性和可调性的主体基质材料,以及具有匹配尺寸和形状、适当表面官能团和优异光学性能的碳点,在适当的溶剂、温度和浓度条件下,可以形成稳定的主客体络合物^[53-54]。Zhou等提出了一种原位主客体络合策略,通过一锅法热解CA合成CNDs@CA主客体络合材料(图5(a)),磷光量子产率高达26.89%,寿命为951.25 ms^[55]。Li等原位制备了具有多色荧光和磷光的CDs复合材料,通过CDs与沸石之间的主客体相互作用,有效地稳定了CDs的磷光三重态(图5(b))。CDs与沸石之间的主客体相互作用稳定了CDs的三重态激发态,导致长寿命的余辉发射。此外,沸石基质具有独特的孔隙结构和优异的稳定性,通过温控煅烧来限制CDs的表面氧化和碳芯尺寸,从而在固体和水溶液中实现可调的RTP性能^[56]。

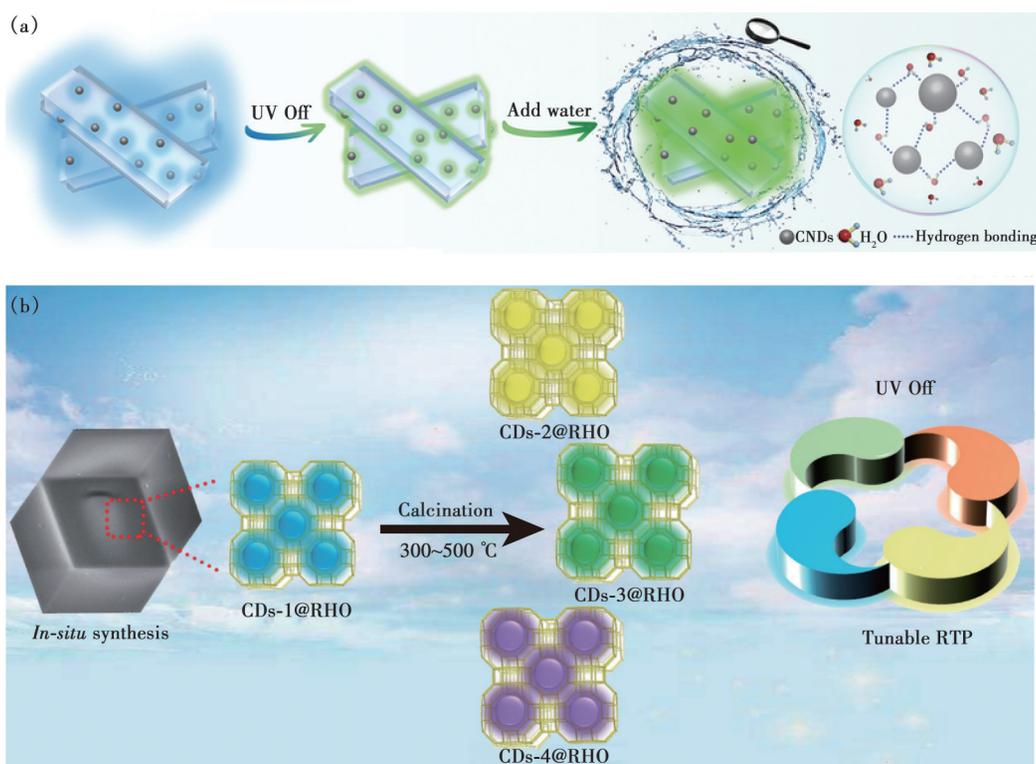


图5 (a)CNDs@CA制造过程示意图^[55]; (b)焙烧控制制备具有多色荧光和磷光的CDs@RHO复合材料示意图^[56]

Fig.5 (a) Schematic illustration of the fabrication process of CNDs@CA^[55]. (b) Schematic illustration of calcination-controlled fabrication of CDs@RHO composites with multicolor fluorescence and phosphorescence^[56]

3.1.3 强交联

可交联反应物用作前驱体,经过碳化和交联过程可以生成碳点。与传统的碳点相比,碳点的交联聚合物/碳框架可以有效地固定 T_1 。Yang等

使用二胺和多酸作为前驱体,通过一步水热处理制备了CPD,并且提出了交联增强发射(CEE)效应作为RTP机制^[57]。CEE效应对RTP的影响主要表现在三个方面。首先,由多功能前驱体的羟基、

胺基和羧基缩合形成共价交联骨架,从而抑制非辐射跃迁。其次,交联缩短了官能团之间的距离,导致电子云的丰富重叠,从而产生新的发光结构。第三,氢键导致聚合物链的高构象刚度,这阻碍了分子旋转和振动并促进了辐射跃迁过程。后来,该团队聚合了丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸(AACH₃),然后通过水热法以获得的共聚物和乙二胺(EDA)合成CPD。CPDsCH₃-1粉末由于不存在疏水性甲基,在所有CPD样品中表现出最佳的水溶性和最强的发射以及长达902.99 ms的寿命^[58]。此外,碳点可以通过分子间相互作用形成紧凑的交联三维网络框架,该网络框架可以对碳点磷光发射中心施加空间限制,限制分子运动并将其与各种外部猝灭剂隔离,从而防止磷光猝灭。Gao等以CDs和三聚氰胺为前驱体,由CDs和三聚氰胺之间的氢键相互作用形成的超分子框架中来合成M-CDs^[59]。除了将CDs锁定在网络框架中外,该网络还通过氢键捕获周围的水分子,形成结合水,从而增强CDs与水环境的相容性并稳定三重态。此外,CDs之间共价键的存在和少量的三聚氰胺进一步稳定了氢键框架和三重态,实现了水溶RTP碳点。

3.2 水相碳点室温磷光性能调节

3.2.1 波长调控

RTP的发射波长是实际应用中的一个重要参数,划定了其应用范围。因此,需要探索在水环境中开发用于高灵敏度、高分辨率生物医学分析的

长波长室温磷光碳点的新策略^[60-61]。Föster共振能量转移(FRET)是最常用的方法。我们团队通过将CNDs作为能量供体,将罗丹明B(RhB)作为能量受体嵌入亲水二氧化硅中,获得了具有红色余辉的纳米复合材料CNDs-RhB@silica^[22]。CNDs发射的磷光与RhB的吸收之间存在较大的光谱重叠,保证了有效的FRET过程(图6(a))。因此,CNDs发出的磷光光子的能量可以通过FRET过程转移到RhB,从而在水溶液中产生红色磷光。之后,我们团队将磷光覆盖大部分可见光谱,范围为400~700 nm^[23]。在水溶液中,CND呈现蓝色、绿色和红色磷光,分别持续约6,10,7 s。相应地,磷光量子产率分别为11.85%、8.6%和3.56%,肉眼很容易辨别,为实际应用奠定了坚实的基础(图6(b))。此外,将光致发光特性不同的碳点嵌入到同一基质中以获得较宽的RTP发射波长是一种方便的通用策略^[62-63]。Yang等通过将一系列使用不同前驱体合成的CDs嵌入到CA基质中,在固体和水环境中实现了全色室温磷光碳点材料^[64]。CDs@CA复合材料中的刚性氢键网络可以有效地隔离氧以抑制非辐射跃迁。Zhang等利用邻苯二胺(OPD)作为唯一的磷光发射体,通过在同一过程中仅更换溶剂制备了B-CD@SiO₂、G-CD@SiO₂、Y-CD@SiO₂和R-CD@SiO₂四种类型的复合材料^[44]。在室温下,四种材料最强的发射带分别位于465 nm、500 nm、580 nm和440 nm处,都显示出激发依赖性。

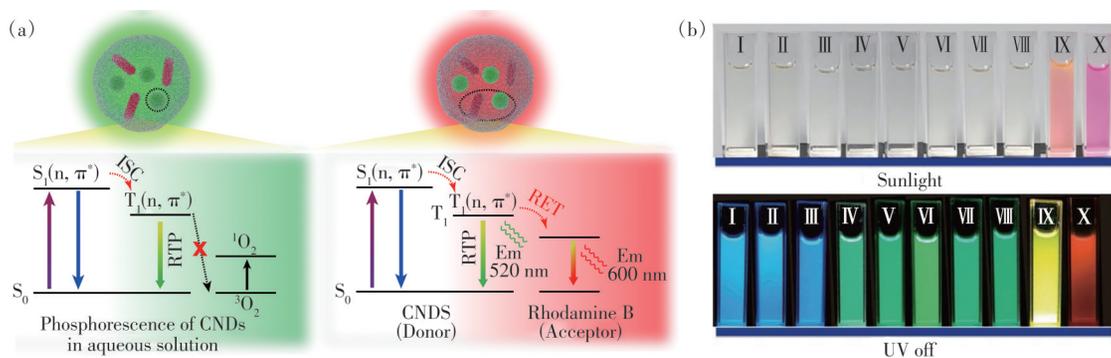


图 6 (a)CNDs和CNDs-RhB@silica的余辉机制^[22]; (b)样品 I~X在阳光和紫外线照射下的图像^[23]

Fig.6 (a) Afterglow mechanism of the CNDs and the CNDs-RhB@silica nanocomposite^[22]. (b) Image of sample I - X under sunlight and ultraviolet radiation^[23]

3.2.2 寿命调控

合理选择刚性基质对于实现长寿命磷光非常重要,Sun等通过构建具有多重约束效应的材料CDs@SiO₂取得了显著的成果,该材料具有惊人的5.72 s的寿命和21.30%的高磷光量子产率^[17]。

而我们团队通过改变碳化时间获得了一系列不同寿命的CDs(图7)。CDs的生命周期可以在130 s时达到最大值,并且寿命随着碳化时间的不断增加而缩短^[21]。此外,Feng等提出了一种简单的一步水热法,通过将聚合物碳点(PCD)限制在

二氧化硅纳米球(SNS)中,仅以正硅酸四乙酯为原料,有效地促进水相中的RTP发射。聚合物碳点-二氧化硅纳米球复合材料(PCD-SNS)在环境温度和大气下表现出长达2.19 s、肉眼近9 s的超长寿命^[65]。

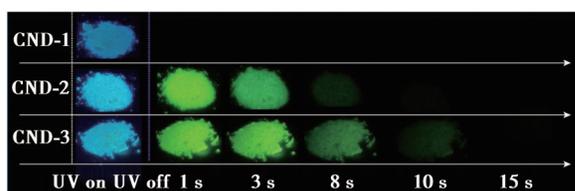


图7 CND-1、CND-2和CND-3在UV打开和关闭情况下的照片^[21]

Fig.7 The photographs of the CND-1, CND-2 and CND-3 (powder) with UV on and UV off^[21]

4 应用

基于前文提到的水相室温磷光碳点的独特特性,例如延长发射寿命、可调发射波长和无细胞毒性,其在信息加密、传感、照明与显示以及生物成像方面显示出广泛的潜在应用(表S1)。其中信息加密及照明与显示的相关内容见补充文件。

4.1 传感

室温磷光碳点尤其是水相室温磷光碳点具有较高的环境敏感性,因此在传感领域具有很大的应用前景。当室温磷光碳点与被测物质接触时,

它们之间可能发生相互作用,如化学键合、能量传递或电子转移等。这些相互作用会改变碳点的发光性质,如发光强度、光谱特征或磷光寿命等。通过检测这些发光性质的变化,可以实现对被测物质的定量分析或定性识别。此外,磷光检测避免了短寿命散射光或荧光背景的干扰,在复杂介质中提供了更高的信噪比和检测灵敏度^[66]。

Zhou等通过引入多种合理设计的氢键相互作用,在水溶液中开发了高效的室温磷光碳点^[18],CDs的悬浮液可用作检测 Fe^{3+} 的传感器(图8(a))。随着 Fe^{3+} 浓度的增加,磷光强度逐渐降低。良好的线性关系范围为0.1~0.8 mmol/L,相关系数(R^2)达到0.9891,根据标准偏差的三倍规则计算出检测限为32 $\mu\text{mol/L}$ 。此外,水相室温磷光碳点可以与生物标志物结合,通过检测碳点发光性质的变化来识别和分析生物标志物。Yang等利用蓝色长寿命CDs@CA余辉材料检测5-羟基吲哚-3-乙酸(HIAA)^[64]。如图8(b)所示,随着HIAA浓度的增加,CDs@CA的磷光猝灭效应明显。在0~0.2 mmol/L的较低浓度下,线性相关性可拟合为 $I_0/I=18.838+61.29[C]$ ($R^2=0.9995$),LOD估计为5.61 nmol/L。Zheng等利用m,p/CDs-ME的长寿命可见光激发RTP特性开发了一种高灵敏度的多巴胺检测方法^[67]。实验表明,多巴胺对m,p/CDs-ME悬浮液中的磷光进行选择性的猝灭,其线性相

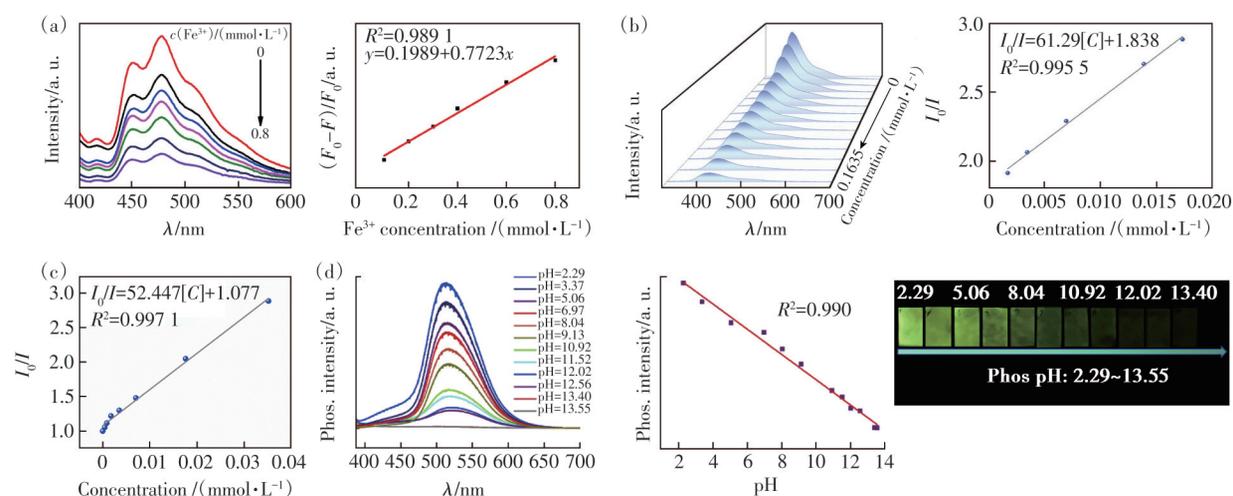


图8 (a)使用不同计算浓度的 Fe^{3+} 的CD悬浮液的磷光光谱^[18]; (b)增量添加HIAA后m,p-CDs@CA悬浮液的磷光发射光谱^[64]; (c)不同多巴胺浓度下m,p/CDs-ME悬浮液的Stern-Volmer图^[67]; (d)不同pH值下涂布在纸上的P-CDs的磷光光谱以及磷光强度与pH值的关系^[68]

Fig.8 (a) Phosphorescence spectra of CD suspensions with various calculated concentrations of Fe^{3+} ^[18]. (b) Phosphorescence emission spectra of m, p-CDs@CA suspension upon incremental addition of HIAA^[64]. (c) Stern-Volmer plot of m, p/CDs-ME suspension in different dopamine concentrations^[67]. (d) Phosphorescence spectra of P-CDs coated on paper for different pH values and plot of the phosphorescence intensity^[68]

关性在 0~0.04 mmol/L 范围内为 $I_0/I=1.077+52.447[C]$ ($R^2=0.9971$), 检测限为 0.18 $\mu\text{mol/L}$ (图 8(c)). 室温磷光碳点的发光性质对 pH 值敏感, 通过监测碳点在不同 pH 值下的发光变化, 可以实现对溶液 pH 值的准确测量。Yang 等将制备的 N 和 P 共掺杂室温磷光碳点溶于超纯水中^[68], 随着 pH 值的增加, 涂在纸上的 CDs 的磷光强度逐渐降低, 在 2.29~13.55 的 pH 范围内实现了更宽的线性响应, 表明 CDs 可能是一种很好的 pH 传感器 (图 8(d)).

4.2 生物医学

水相室温磷光碳点材料表现出优异的生物相容性、低细胞毒性和小尺寸, 再加上出色的细胞穿透能力, 使其非常适合生物应用。

Wu 等制备了一系列 N 掺杂室温磷光碳点, 发现它们的光氧化活性与其磷光量子产率密切相关^[69], 随后进一步探索了 CDs 用于光动力抗菌化疗。如图 9(a) 所示, CDs 抗菌效果远优于分子光敏剂 PB。我们团队利用 WSP-CNDs@silica 作为磷光显像剂, 在体内成像系统中进行了余辉成像,

并以生物发光模式记录图像^[21]。如图 9(b) 所示, 在小鼠背区皮下注射 WSP-CNDs@silica, 用紫外光原位激活发光 CNDs 1 min。当紫外光关闭后, WSP-CNDs@silica 的磷光信号很容易被检测到。室温磷光碳点在水溶液中主要发出蓝色和绿色磷光, 这对于生物成像应用来说并不理想, 允许深穿透的长波长 RTP 发射是生物成像中更有利的磷光形式。我们团队利用低毒性、长寿命、大穿透性的 CNDs-RhB@silica 纳米复合材料进行了体内余辉成像^[22]。如图 9(c) 所示, 将 CNDs-RhB@silica 水溶液注射到小鼠体内, CNDs-RhB@silica 在紫外灯下原位照射 5 s, 小鼠表现出强烈的自身荧光, 无法区分 CNDs-RhB@silica 标记的区域。停止激发后, 可清晰观察到 CNDs-RhB@silica 的红色余辉发射信号。Pan 等设计了带有 NIR 磷光 CD 的 NIR 发射声敏剂^[70]。CDs 材料具有较窄的带隙 (1.62 eV) 和长寿命的激发三重态 (11.4 μs), 这是在低强度超声照射下增强声动力疗法 (SDT) 的有利因素。如图 9(d) 所示, 实体瘤可以通过单次注射和单次照射完全根除。

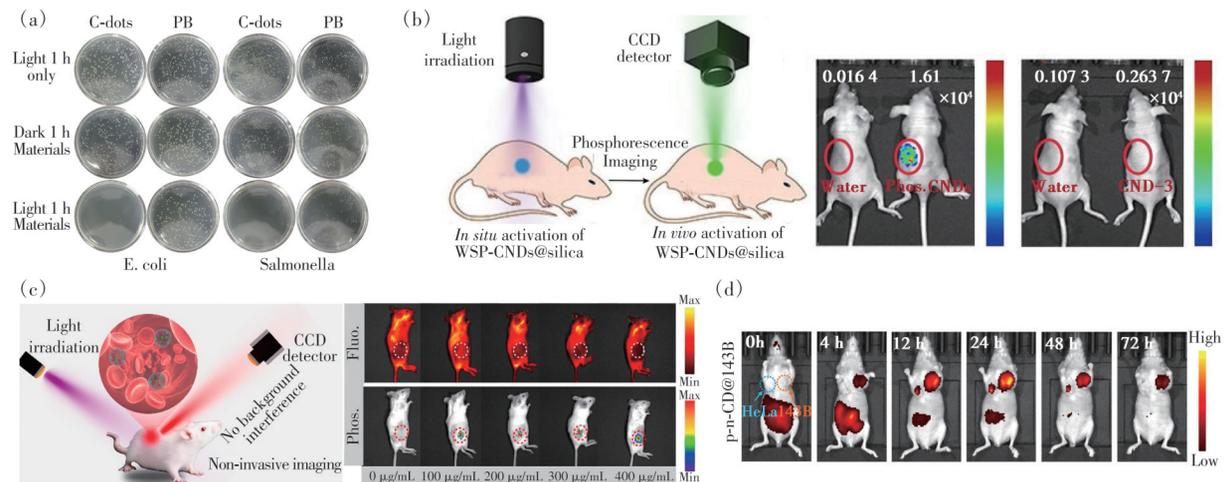


图 9 (a) 在不同条件下用 CDs 和 PB 处理细菌培养物^[69]; (b) 活小鼠中 WSP-CNDs@silica 磷光的原位激活和检测^[21]; (c) CNDs-RhB@silica 在活体小鼠中原位激活与余辉检测示意图, 以及皮下植入不同浓度 CNDs-RhB@silica 的小鼠体内荧光和磷光图像^[22]; (d) p-n-CD@143B 主要组织和肿瘤的离体 NIR 成像^[70]

Fig.9 (a) Treating bacterial cultures with CDs and PB under different conditions^[69]. (b) In live mice WSP-CNDs@silica *in situ* activation and detection of phosphorescence^[21]. (c) Schematic illustration of *in situ* activation and detection of afterglow of the CNDs-RhB@silica in living mice and *in vivo* fluorescence and phosphorescence images of mice with the subcutaneous implantation of different concentration of CNDs-RhB@silica^[22]. (d) *Ex vivo* NIR imaging of major tissues and tumors with p-n-CD@143B^[70]

5 总结与展望

本文综述了水相室温磷光碳点的研究进展, 讨论了 RTP 发光机理, 总结了水相室温磷光碳点

的几种制备策略, 如杂原子掺杂、刚性基质、主体络合和交联。这四种形式有效地增强了三重态激子的稳定性, 抑制了它们的三重态非辐射跃迁, 使碳点实现强大而稳定的 RTP 发射。此外, 本文

还总结了调节 RTP 性能的方法,重点关注发射波长和寿命等方面。最后,详细介绍了室温磷光碳点在信息加密、传感、照明与显示、生物医学等领域的应用前景。

目前,室温磷光碳点已经取得了长足的进展,逐步实现从固态磷光碳点到水相磷光碳点的过渡,打破了此前科学界对三重态激子在水中无法发光的认知,并且在多个场景中显示出明显的优势。然而,碳点固有的结构复杂性、前驱体的多样性以及合成条件的多样化,给水相室温磷光碳点的开发带来诸多需要克服的问题和挑战。水相磷光碳点的研究涉及物理、化学乃至生物等多个学科的交叉,仍需要对其进行更全面、系统和深入的研究:

(1)水相室温磷光碳点的磷光颜色主要集中在绿色和黄色。考虑到碳点前驱体的多样性,选取超共轭前驱体或超分子组装进行表面修饰可能是磷光颜色调控的可行方法。尽管已经报道了多色水相室温磷光碳点,但有效的红色和近红外磷

光的报道依然有限。同时,水相室温磷光碳点的激发光集中在紫外范围内,紫外光破坏性大,穿透率低,在生物成像应用领域受限,发展可见光或 X 射线激发是十分必要的。

(2)目前,水相室温磷光碳点的大规模制备和重要应用出口的拓展仍然面临巨大的挑战。通过结合理论计算和机器学习,探索大规模合成高质量的室温磷光碳点,并进一步探索与拓展其在信息加密、发光器件、生物成像等领域的应用,将有助于尽快形成水相磷光碳点的优势应用领域。

(3)具有动态磷光和多刺激响应的水相室温磷光碳点材料虽已有报道,但仍然相对较少。发展光、电、热、力、氧、溶剂、超声刺激响应下的磷光碳点,将有助于拓展磷光碳点在传感和探测领域的应用潜力。

本文补充文件和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.20240245>

参 考 文 献:

- [1] WANG Y S, GAO H Q, YANG J, *et al.* High performance of simple organic phosphorescence host-guest materials and their application in time-resolved bioimaging [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(18): 2007811.
- [2] LI Q J, MENG S, LI Y C, *et al.* Surface ionization-induced tunable dynamic phosphorescence colors from carbon dots on paper for dynamic multimode encryption [J]. *Carbon*, 2022, 195: 191-198.
- [3] 王俊, 张兵波. 纳米长余辉发光材料在生物医学检测、生物成像与肿瘤治疗中的研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(2): 252-268.
WANG J, ZHANG B B. Research progress of persistent luminescent nanoparticles in biomedical detection, bioimaging and tumor therapy [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(2): 252-268. (in Chinese)
- [4] WEI J B, LIANG B Y, DUAN R H, *et al.* Induction of strong long-lived room-temperature phosphorescence of *N*-phenyl-2-naphthylamine molecules by confinement in a crystalline dibromobiphenyl matrix [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(50): 15589-15593.
- [5] CHEN X K, KIM D, BRÉDAS J L. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(9): 2215-2224.
- [6] KANDPAL S K, GOUNDIE B, WRIGHT J, *et al.* Investigation of the emission mechanism in milled SrAl₂O₄:Eu, Dy using optical and synchrotron X-ray spectroscopy [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(9): 3482-3486.
- [7] FANG M M, YANG J, LI Z. Recent advances in purely organic room temperature phosphorescence polymer [J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2019, 37(4): 383-393.
- [8] DOS S. REZENDE M V, VALERIO M E G, JACKSON R A. Computer modelling of the reduction of rare earth dopants in barium aluminate [J]. *J. Solid State Chem.*, 2011, 184(8): 1903-1908.
- [9] FERMI A, BERGAMINI G, ROY M, *et al.* Turn-on phosphorescence by metal coordination to a multivalent terpyridine ligand: a new paradigm for luminescent sensors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(17): 6395-6400.
- [10] ZHANG W Z, WANG D S, YU S, *et al.* Repeatable multi-dimensional virtual network embedding in cloud service platform [J]. *IEEE Trans. Serv. Comput.*, 2022, 15(6): 3499-3512.
- [11] MAN Z W, LV Z, XU Z Z, *et al.* Excitation-wavelength-dependent organic long-persistent luminescence originating from

- excited-state long-range proton transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(28): 12652-12660.
- [12] HAN T Y, WANG Y J, MA S J, *et al.* Near-infrared carbonized polymer dots for NIR-II bioimaging [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(30): 2203474.
- [13] KANG C Y, TAO S Y, YANG F, *et al.* Aggregation and luminescence in carbonized polymer dots [J]. *Aggregate*, 2022, 3(2): e169.
- [14] ZHAI Y P, ZHANG B W, SHI R, *et al.* Carbon dots as new building blocks for electrochemical energy storage and electrocatalysis [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(6): 2103426.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] SUN Y Q, LIU S T, SUN L Y, *et al.* Ultralong lifetime and efficient room temperature phosphorescent carbon dots through multi-confinement structure design [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5591.
- [18] 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(1): 734.
- [19] 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.
- [20] LIANG Y C, SHANG Y, LIU K K, *et al.* Water-induced ultralong room temperature phosphorescence by constructing hydrogen-bonded networks [J]. *Nano Res.*, 2020, 13(3): 875-881.
- [21] 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.
- [22] LIANG Y C, CAO Q, LIU K K, *et al.* Phosphorescent carbon-nanodots-assisted Förster resonant energy transfer for achieving red afterglow in an aqueous solution [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 16242-16254.
- [23] LIANG Y C, CAO Q, DENG Y, *et al.* Triggering triplet excitons of carbon nanodots through nanospace domain confinement for multicolor phosphorescence in aqueous solution [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(7): 6534-6543.
- [24] CAO Q, LIU K K, LIANG Y C, *et al.* Brighten triplet excitons of carbon nanodots for multicolor phosphorescence films [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(10): 4097-4105.
- [25] GONG Y X, YANG J, FANG M M, *et al.* Room-temperature phosphorescence from metal-free polymer-based materials [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(2): 100663.
- [26] WANG H Y, ZHOU L, YU H M, *et al.* Exploration of room-temperature phosphorescence and new mechanism on carbon dots in a polyacrylamide platform and their applications for anti-counterfeiting and information encryption [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(15): 2200678.
- [27] ZHAI L, REN X M, XU Q. Carbogenic π -conjugated domains as the origin of afterglow emissions in carbon dot-based organic composite films [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(11): 4272-4279.
- [28] LIANG Y C, SHAO H C, LIU K K, *et al.* Visualizing motion trail via phosphorescence carbon nanodots-based delay display array [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(20): 26643-26652.
- [29] SHEN C L, LOU Q, LIU K K, *et al.* Chemiluminescent carbon dots: synthesis, properties, and applications [J]. *Nano Today*, 2020, 35: 100954.
- [30] LIANG Y C, LIU K K, WU X Y, *et al.* Lifetime-engineered carbon nanodots for time division duplexing [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(6): 2003433.
- [31] JIANG L Y, ZHANG S F, LIANG Y C, *et al.* Advancing programmable information encryption circuits through colorful phosphorescent carbon nanodots with versatile lifetimes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(31): 2401494.
- [32] JIANG L Y, ZHOU Y C, ZHANG S F, *et al.* Time division colorful multiplexing based on carbon nanodots with modifiable colors and lifetimes [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(27): 8418-8426.
- [33] SU Q, GAN L L, YANG X M. Achieving room temperature phosphorescence in aqueous phase through rigidifying the triplet state and information encryption [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 566: 150726.
- [34] FU M, LIN L Q, WANG X, *et al.* Hydrogen bonds and space restriction promoting long-lived room-temperature phosphorescence and its application for white light-emitting diodes [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, 639: 78-86.

- [35] CHEN L, ZHAO S B, WANG Y, *et al.* Long-lived room-temperature phosphorescent complex of B, N, P co-doped carbon dots and silica for afterglow imaging [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2023, 390: 133946.
- [36] SUN J, SUN Z Q, WANG Z R, *et al.* Ultra-long-lived red TADF-CDs: solid-state synthesis, time-dependent phosphorescence color and luminescent mechanism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(12): 2302542.
- [37] WU Q, WANG L, YAN Y, *et al.* Chitosan-derived carbon dots with room-temperature phosphorescence and energy storage enhancement properties [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 10(9): 3027-3036.
- [38] MANDAL S, DURAIRAJ P, KOMMULA B, *et al.* Switching between fluorescence and room temperature phosphorescence in carbon dots: key role of heteroatom functionalities [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(5): 2430-2439.
- [39] BUCK J T, BOUDREAU A M, DECARMINE A, *et al.* Spin-allowed transitions control the formation of triplet excited states in orthogonal donor-acceptor dyads [J]. *Chem*, 2019, 5(1): 138-155.
- [40] 廖子莹, 王宇辉, 郑建萍. 碳点基水相室温磷光复合材料研究进展 [J]. 化学进展, 2023, 35(2): 263-273.
LIAO Z X, WANG Y H, ZHENG J P. The research advance of carbon-dots based hydrophilic room temperature phosphorescent composites [J]. *Prog. Chem.*, 2023, 35(2): 263-273. (in Chinese)
- [41] MATSUOKA H, RETEGAN M, SCHMITT L, *et al.* Time-resolved electron paramagnetic resonance and theoretical investigations of metal-free room-temperature triplet emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(37): 12968-12975.
- [42] 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.
- [43] LI J R, WU Y Z, GONG X. Evolution and fabrication of carbon dot-based room temperature phosphorescence materials [J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14(14): 3705-3729.
- [44] ZHANG Y Q, LI M Y, LU S Y. Rational design of covalent bond engineered encapsulation structure toward efficient, long-lived multicolored phosphorescent carbon dots [J]. *Small*, 2023, 19(31): 2206080.
- [45] 李胜慧, 何雨莹, 杜友全, 等. 菠菜基多色发光碳点及手性荧光膜的制备与性能 [J]. 发光学报, 2024, 45(9): 1478-1487.
LI S H, HE Y X, DU Y Q, *et al.* Preparation and properties of spinach-based multicolor luminescent carbon dots and chiral fluorescent films [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(9): 1478-1487. (in Chinese)
- [46] YE S, JI S J, KANG M H, *et al.* Aggregated carbon dots endow them with room-temperature phosphorescence in aqueous environments: mechanisms, properties, and applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 495: 153653.
- [47] CHENG H R, CHEN S, LI M, *et al.* Ultra-stable dual-color phosphorescence Carbon-Dot@Silica material for advanced anti-counterfeiting [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 208: 110827.
- [48] PENG C X, CHEN X, CHEN M L, *et al.* Afterglow carbon dots: from fundamentals to applications [J]. *Research*, 2021, 2021: 6098925.
- [49] LIAO Z X, WANG Y H, LU Y, *et al.* Covalently hybridized carbon dots@mesoporous silica nanobeads as a robust and versatile phosphorescent probe for time-resolved biosensing and bioimaging [J]. *Analyst*, 2024, 149(5): 1473-1480.
- [50] JIANG K, WANG Y C, LIN C J, *et al.* Enabling robust and hour-level organic long persistent luminescence from carbon dots by covalent fixation [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 80.
- [51] ZHU J Y, LI C, ZHU Y S, *et al.* Long-wavelength afterglow emission with nearly 100% efficiency through space-confined energy transfer in organic-carbon dot hybrid [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(42): 13307-13314.
- [52] HIRATA S. Recent advances in materials with room-temperature phosphorescence: photophysics for triplet exciton stabilization [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(17): 1700116.
- [53] JIANG L, CAI H, ZHOU W W, *et al.* RNA-targeting carbon dots for live-cell imaging of granule dynamics [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2210776.
- [54] 张军, 王薇, 储刚, 等. 生物炭中溶解性有机质与Cu(II)的络合机制研究 [J]. 材料导报, 2021, 35(22): 22160-22165.
ZHANG J, WANG W, CHU G, *et al.* Complexation between Cu(II) and dissolved organic matter from biochar [J]. *Mater. Rep.*, 2021, 35(22): 22160-22165. (in Chinese)
- [55] LI J, ZHOU H, JIN S, *et al.* Achieving bright and long-lived aqueous room-temperature phosphorescence of carbon nitrogen dots through *in situ* host-guest binding [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(24): 2401493.
- [56] ZONG S Y, WANG B L, YIN X, *et al.* Calcination-controlled fabrication of carbon dots@zeolite composites with multicolor

- fluorescence and phosphorescence [J]. *Nano Res.*, 2022, 15(10): 9454-9460.
- [57] 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.
- [58] TAO S Y, ZHOU C J, KANG C Y, *et al.* Confined-domain crosslink-enhanced emission effect in carbonized polymer dots [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 56.
- [59] 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.
- [60] 陈劲良, 曲丹, 赵雯辛, 等. 长波长发射碳点合成、调控及应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 534-556.
CHEN J L, QU D, ZHAO W X, *et al.* Research progress on synthesis, regulation and applications of long-wavelength emission carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 534-556. (in Chinese)
- [61] 吴君, 曲松楠. 深红至近红外碳点光热特性研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 11-24.
WU J, QU S N. Research progress on photothermal property of deep red to near-infrared carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 11-24. (in Chinese)
- [62] SONG S Y, LIU K K, MAO X, *et al.* Colorful triplet excitons in carbon nanodots for time delay lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2212286.
- [63] 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.
- [64] ZHENG Y, ZHOU Q, YANG Y, *et al.* Full-color long-lived room temperature phosphorescence in aqueous environment [J]. *Small*, 2022, 18(19): 2201223.
- [65] HAO C X, BAI Y F, CHEN Z Z, *et al.* Ultralong lifetime room-temperature phosphorescence in aqueous medium from silica confined polymer carbon dots for autoluminescence-free bioimaging and multilevel information encryption [J]. *Dyes Pigm.*, 2022, 197: 109890.
- [66] LIU Y S, YANG H Y, HUANG T, *et al.* Recent advances of biomass-derived carbon dots with room temperature phosphorescence characteristics [J]. *Nano Today*, 2024, 56: 102257.
- [67] ZHENG Y, WANG Z, LIU J WH, *et al.* Long-lived room temperature phosphorescence crystals with green light excitation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(13): 15706-15715.
- [68] 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.
- [69] ZHANG J Y, LU X M, TANG D D, *et al.* Phosphorescent carbon dots for highly efficient oxygen photosensitization and as photo-oxidative nanozymes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(47): 40808-40814.
- [70] GENG B J, HU J Y, LI Y, *et al.* Near-infrared phosphorescent carbon dots for sonodynamic precision tumor therapy [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 5735.



张思凡(2000-),男,河南信阳人,硕士研究生,2021年于河南科技学院获得学士学位,主要从事碳点三重态激子的性能调控及应用研究。
E-mail: 550067758@qq.com



刘凯凯(1990-),男,山东潍坊人,博士,教授,2018年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事碳基纳米发光材料的制备与器件研究。
E-mail: liukaikai@zzu.edu.cn



梁亚川(1991-),男,河北唐山人,博士,讲师,硕士生导师,2022年于郑州大学获得博士学位,主要从事碳基纳米材料的三重态激子调控、三重态激子的发光应用、磷光生物传感研究。
E-mail: liangyc@zzuli.edu.cn