

# 一种具有室温磷光的碳量子点基复合材料\*

刘 武,解荣军

(厦门大学 材料学院,福建 厦门 361005)

**摘 要:** 碳量子点的荧光性能已被广泛研究,但很少有人关注碳量子点的磷光现象和机理。通过静电自组装法将带负电荷的碳量子点作为发光中心和核心先后吸引活性  $\text{Ba}^{2+}$  和活性  $\text{SO}_4^{2-}$ ,使碳量子点固定在所生成的  $\text{BaSO}_4$  基质中,形成一种新型的同时具有优异室温磷光和荧光的碳量子点基复合材料(记作  $\text{CQDs}@ \text{BaSO}_4$ )。该材料在激发波长为 365 nm 下显示出的长磷光寿命为 281 ms,平均寿命为 251 ms,并且在水和酸碱溶液中都具有稳定的室温磷光发射现象。同时研究了磷光现象的机理,该材料室温磷光归因于碳量子点表面的其表面所含芳香羰基化合物的三重态和  $\text{BaSO}_4$  分子有效的刚化这些芳香族羰基基团,从而抑制非辐射钝化途径产生室温磷光。基于该材料磷光性能的优点,成功将其制成防伪印泥材料,探讨其在磷光防伪上的应用。

**关键词:** 碳量子点;室温磷光;荧光;复合材料;防伪

中图分类号: O6140

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2018.08.001

## 0 引 言

在碳纳米材料中,富勒烯、碳纳米管和石墨烯广受欢迎,一种新形式的纳米碳—碳量子点凭借独特的优点正在被大量深入的研究<sup>[1]</sup>。最近,碳量子点由于其优异的性能,例如高的光稳定性,低毒性,制备过程绿色环保以及优越的光学性能等,引起了高度的关注<sup>[2]</sup>。然而,大多数研究工作都集中在碳点的荧光性能及相关应用方面<sup>[3-10]</sup>,只有极少数的文章对碳点的磷光现象有报道<sup>[11-12]</sup>。碳点的室温磷光已经越来越多的应用在传感、生物成像、防伪和数据安全方面<sup>[11,13-14]</sup>。众所周知,室温磷光通常来源于无机物或者金属配合物,然而这些物质由于具有毒性,对环境有潜在的危害性以及高成本等问题从而严重的限制它们的应用<sup>[15-17]</sup>。与无机磷光材料相比,有机磷光材料是比较少见的,因为电子在不含金属的有机材料中具有高度的结合的特性,使得它们的运动严重受到束缚,从三重态发射的动力也严重不足<sup>[18]</sup>。

因此非常有必要寻找新的有关碳量子点的室温磷光材料。近些年报道碳点的室温磷光的文章很少,而且基本都局限在将碳点固定在有机物基质中,例如聚乙烯醇,聚氨基甲酸酯等,或者是在极低的温度(77 K)下实现碳点磷光<sup>[11,19-21]</sup>。让人高兴的是最近出现了将碳点与无机物——明矾复合而成的具有优良室温磷光现象的复合材料的报道<sup>[22]</sup>,但是这种室温磷光材料的耐水性极差,分散在水中其磷光便消失。振奋人心的是前不久,无脱氧剂存在条件下的水溶性碳量子点在纯水溶液中的磷光现象的第一次被检测到,但美中不

足的是它的磷光寿命极短只有  $160 \mu\text{s}$ <sup>[23]</sup>。因此,开发一种新颖的室温磷光碳点材料的制备方法,提高其磷光寿命和对不同溶剂的耐受能力,仍然是一个迫切需要解决的难题。

为了实现这个目标,提出了一种通过静电组装作用,旨在提高室温磷光碳点材料的磷光寿命和稳定性的制备方法。首先,选中表面带负电荷的碳量子点,然后加入  $\text{BaCl}_2$  溶液, $\text{Ba}^{2+}$  通过静电作用被吸引到带负电荷的碳点表面。同样,通过添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, $\text{SO}_4^{2-}$  也可以通过静电作用被碳量子点表面吸附的  $\text{Ba}^{2+}$  所吸引,导致  $\text{BaSO}_4$  分子以碳点为核心不断的生长,并进一步结合形成具有室温磷光纳米  $\text{CQDs}@ \text{BaSO}_4$ (图 1(a)),同时提出该材料中可能的一种新的能级结构(图 1(b))。其中  $\text{BaSO}_4$  基质提供了一种环保、低成本、高稳定的构架,从而使制备出的无机复合材料具有良好的耐水抗酸碱性能和长的使用寿命。 $\text{BaSO}_4$  是一种理想的基质材料,与碳点复合后在 365 nm 紫外光光激发下可以观察到优良的室温磷光发射现象。无机盐的复合物粉末,如硫酸钡,从未被用作基质材料使有机材料在空气、水以及酸碱中表现出持续的室温磷光现象。究其原因,磷光现象来源于碳点表面的芳香羰基化合物的三重态和  $\text{BaSO}_4$  基质通过刚化这些芳香羰基从而有效的减少了能量在旋转或振动状态下的损失,从而抑制非辐射钝化途径。这种方法制备的复合材料的磷光发射峰为 520 nm,长寿命为 281 ms,平均寿命为 251 ms,  $\text{BaSO}_4@ \text{CQDs}$  的磷光发射机理示意图如图 1(b) 所示。简单的制作方法,使我们相信,在未来会有更多新的基质材料将被用在

\* 基金项目:国家自然科学基金国际(地区)合作与交流资助项目(51561135015);国家自然科学基金面上资助项目(51572232)  
收到初稿日期:2018-03-12 收到修改稿日期:2018-05-17 通讯作者:解荣军, E-mail: rjxie@xmu.edu.cn  
作者简介:刘 武 (1990-),男,湖北洪湖人,在读硕士,师承解荣军教授,从事发光材料与器件研究。

获得更好性能的碳点的室温磷光材料上。

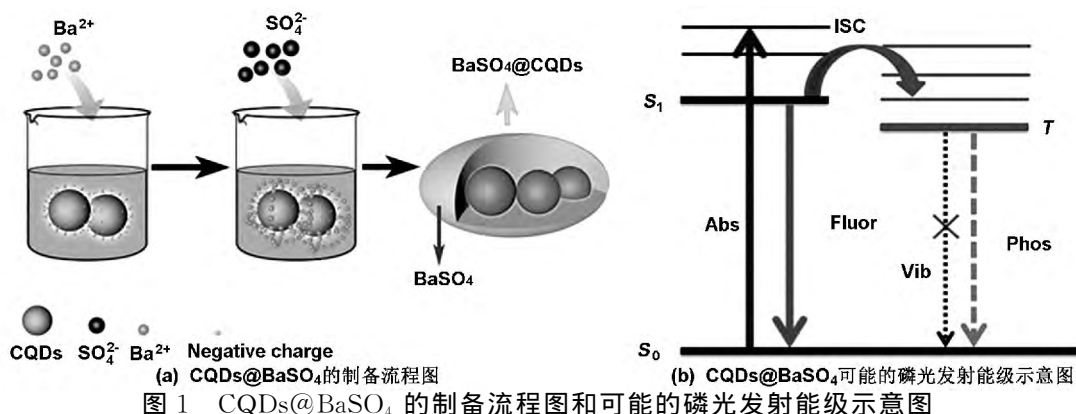


图1 CQDs@BaSO<sub>4</sub>的制备流程图和可能的磷光发射能级示意图

Fig 1 Schematics of the fabrication and schematic illustration of possible phosphorescent emission energy structures of Ba CQDs@BaSO<sub>4</sub>

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)、尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)和硝酸(HNO<sub>3</sub>)均购于国药化学试剂(上海)有限公司。丙烯酸树脂、丙二醇甲醚醋酸酯、无水乙醇、乙酸乙酯、氯化钡(BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)和硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)均购于阿拉丁试剂(中国)有限公司。所有试剂均为分析纯,使用无需进一步纯化。实验用水为实验室自制去离子水。

### 1.2 表征仪器

TEM, JEM-2100, 日本 JEOL; zeta 电位仪, 多角度粒度分析仪 173Plus, 美国 Brookhaven 公司; EDS-SU-70 热场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; X-ray diffraction 分析仪, D8-A25, 德国 Bruker AXS 公司; FT-IR 光谱仪, Nicolet 10 美国 Nicolet 公司; 紫外-可见分光光度计, UV-3600 plus, 日本 Hitachi 公司; 荧光光谱仪, F-4600, 日本 Hitachi 公司; 光纤光谱仪, QE PRO, 中国海洋光学公司; 荧光分光光度计, 英国 Edinburgh 公司; Canon 相机, EOS 5D Mark II。

### 1.3 碳量子点的制备和提纯

称取 3 g 柠檬酸和 6 g 尿素置于烧杯中, 加入 20 mL 去离子水搅拌至混合均匀; 将混合液置于 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 180 °C 加热 6 h; 反应后的产物冷却至室温得到棕色的碳量子点初始溶液; 将初始溶液倒入离心管中置于离心机处于时长 10 min 和转速为 8 000 r/min 条件下离心处理两次, 得到初步提纯的碳量子点溶液; 使用截留分子量为 3.0 kD 的透析袋对初步提纯的碳量子点溶液进行避光 24 h, 去除其中残留的小分子杂质获得最终碳量子点溶液用于测试、表征和制备室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub>。

### 1.4 室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的制备

称取二水合氯化钡 2.44 g 置于烧杯中, 加入 1.5 mL 碳量子点溶液和 8.5 mL 去离子水搅拌 5 min

左右待 Ba<sup>2+</sup> 充分被碳量子点吸附, 边搅拌边缓慢加入 10 mL 1 mol/L 的硫酸钡溶液, 在 5 min 6 000 r/min 的条件下将混合溶液离心处理, 移走上层清液得到淡黄色的沉淀物, 将其置于真空干燥箱中在 50 °C 下干燥, 最终得到室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub>。

### 1.5 室温磷光防伪印泥材料的制备

称取 0.2 g 丙烯酸树脂、0.2 g 丙二醇甲醚醋酸酯、2.5 g 无水乙醇、0.5 g 乙酸乙酯和 0.4 g BaSO<sub>4</sub>@CQDs 粉末置于烧杯中搅拌均匀, 超声处理 5 min, 最终得到室温磷光防伪印泥。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳量子点的化学组成与形貌

不同原料或方法合成的碳量子点在官能团、形貌、尺寸以及性质等具有显著差异。因此, 首先对本文制备的碳量子点所含的官能团进行测试和表征。结果如图 2 所示。碳量子点的紫外-可见吸收光谱(图 2(a))中, 230 nm 吸收峰是由于 C=C 键中 π-π\* 的转变, 335 nm 吸收峰归因于 C=O 键中 n-π\* 的转变<sup>[11]</sup>。然而芳香羰基官能团的单线态和三线态能级相距较近并且能够进行有效的自旋-轨道耦合, 因而易于导致电子的系间窜越发生<sup>[11]</sup>, 因此判断碳量子点的磷光发射是源于其表面的芳香羰基官能团。而且, 众所周知的是多环芳烃是一类可以通过室温磷光法直接测定的化合物<sup>[24]</sup>。

碳量子点的 FT-IR 光谱图(图 2(b))中, 特征峰 1 658 cm<sup>-1</sup> 可归因于芳香羰基化合物中的 C=O 键的伸缩振动, 在 1 040 cm<sup>-1</sup> 特征峰则是对称点 C-O 键的伸缩振动, 1 392 和 2 930 cm<sup>-1</sup> 两处特征峰分别对应于 C-H 键和 C=O 键的伸缩振动, 1 216 cm<sup>-1</sup> 处特征峰属于 C-O-C 键的伸缩振动, 在 3 050~3 550 cm<sup>-1</sup> 范围内特征峰是 O-H 键和 N-H 键的伸缩振动。碳量子点的 XPS 谱图(图 2(c)-(f))可进一步证明 C-O 键和 C=O 键的存在, 图 2(c) 在 284.0, 400.0 和 530.6 eV 3 个峰分别证明碳量子点由 C、N 和 O 3 种

元素组成。C1s的XPS谱图(图2(d))曲线可拟合由5个峰组成,分别是石墨态C=C键(sp<sup>2</sup>C)(284.6 eV), sp<sup>3</sup>C(285.4 eV), C-N键(285.6 eV), C-O键(286.7 eV)和C=O键(288.6 eV)<sup>[25-28]</sup>。O1s的XPS谱图(图2(e))曲线由两个峰拟合组成,分别是C=O键(530.7 eV)和C-O-C键或C-O-H键(531.9 eV)<sup>[29-30]</sup>。N1s的

XPS谱图(图2(f))显示3个峰分别是C-N-C(399.8 eV), N-(C)3(400.3 eV)和N-H键(401.8 eV),表明C-N-C或N-(C)3和N-H属于掺杂进入碳量子点的氮元素的结合形式<sup>[31]</sup>。这在图2(b)中, 1561 cm<sup>-1</sup>处吸收峰C=N键伸缩振动可以得到充分证明。

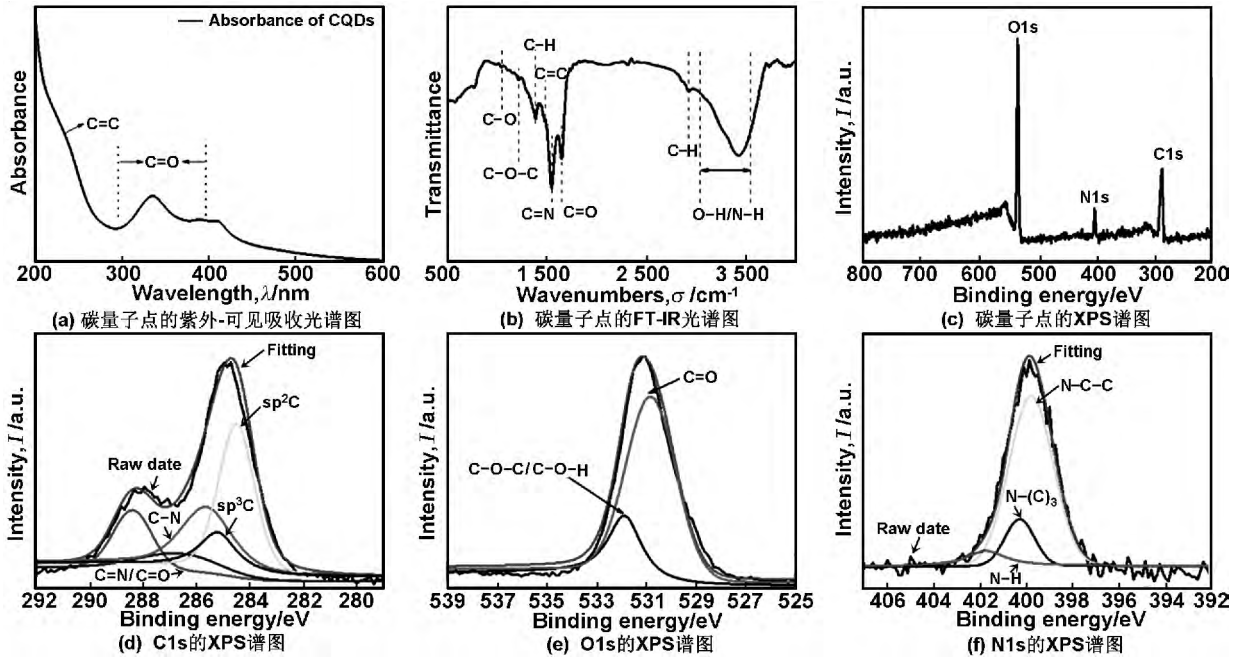
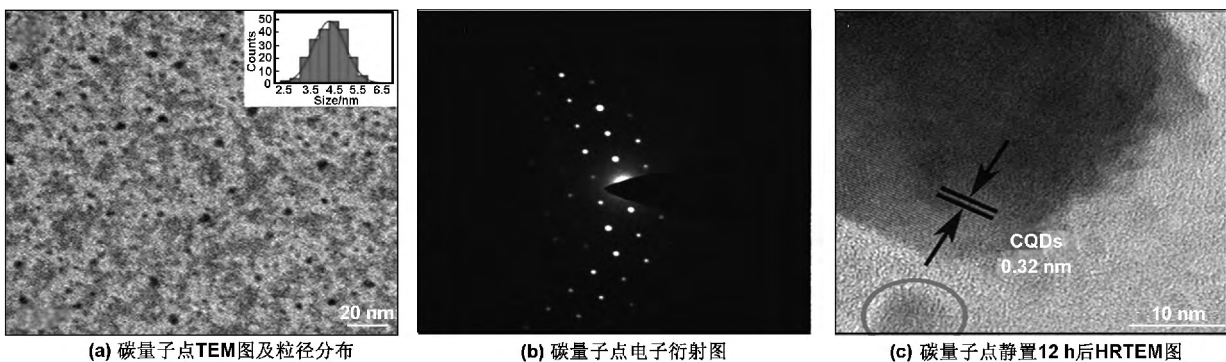


图2 碳量子点的紫外-可见吸收光谱图、FT-IR光谱图、XPS谱图、C1s、O1s和N1s的XPS谱图

Fig 2 Absorption spectrum of CQDs dispersed in water, FT-IR spectra of CQDs, XPS spectrum of CQDs, XPS spectrum of C1s, O1s and N1s

碳量子点的TEM表征如图3所示,平均粒径为4.8 nm(图3(a)),图3(b)为对应的电子衍射图。由于本文所制备的碳量子点在静置数小时后会发小范围的聚集现象,这不仅是研究碳量子点的临界聚集猝灭尺寸的一个铺垫,也让碳量子点的高分辨TEM表征

变得相对容易。图3(c)为碳量子点静置12 h后的高分辨TEM图,可以看出碳量子点的晶格间距为0.32 nm,并且非晶碳量子点<sup>[32]</sup>(图3(c)红色圆圈)和晶态碳量子点同时存在。



(a) 碳量子点TEM图及粒径分布 (b) 碳量子点电子衍射图 (c) 碳量子点静置12 h后HRTEM图

图3 碳量子点TEM图及粒径分布、电子衍射图和点静置12 h后HRTEM图

Fig 3 TEM image and size distribution, electron diffraction pattern of carbon quantum dots and HRTEM image of carbon quantum dots after 12 h of stasis

### 2.2 CQDs@BaSO<sub>4</sub>的形貌与化学组成

BaSO<sub>4</sub>@CQDs的形貌TEM表征和化学组成如图4所示。从CQDs@BaSO<sub>4</sub>粉末的TEM图(图4(a),(b))和SEM图(图4(c))可以看出其粒径大致在60~400 nm范围内。图4(b)可以清楚的看到碳量子点和BaSO<sub>4</sub>晶体的晶格间距分别为0.32和0.21 nm,

这样图3(c)中显示的碳量子点的晶格间距吻合。CQDs@BaSO<sub>4</sub>粉末的SEM图(图4(d))表明C元素和N元素的存在,从而进一步证明碳量子点被BaSO<sub>4</sub>基质包覆成功。从EDS的原子比例组成分析可知,其中N元素占比1.65%,C元素占2.06%,O元素占64.7%,S元素占16.07%,Ba元素占15.52%。通过手

册查询相应元素的相对原子质量并经计算得到 N 元

素在 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末中的质量比超过 1.3%。

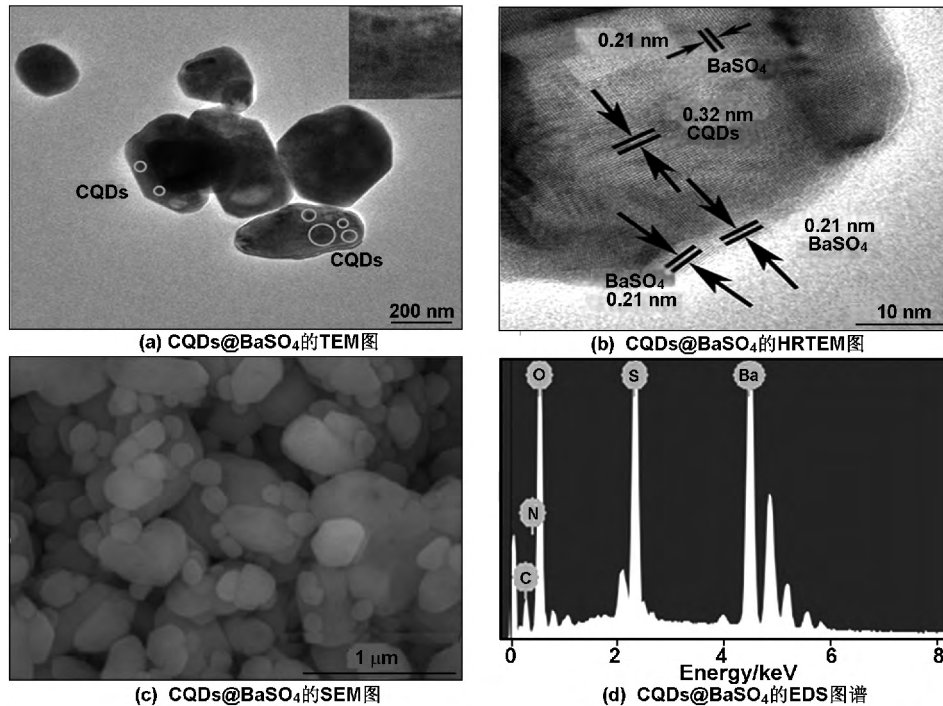


图 4 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的 TEM 图、HRTEM 图、SEM 图和 EDS 图谱

Fig 4 TEM, HRTEM, SEM and EDS pattern of CQDs@BaSO<sub>4</sub>

### 2.3 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 和碳量子点的荧光性能及 zeta 电位

碳量子点溶液的 zeta 电位经检测为 -38 mV。加入 BaCl<sub>2</sub> 溶液后 Ba<sup>2+</sup> 被碳量子点吸附后的 zeta 电位为 +4.28 mV, 表明 Ba<sup>2+</sup> 被成功的吸附在碳量子点表面。在最后加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液后, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被 Ba<sup>2+</sup> 吸引同时吸附在碳量子点表面后形成以碳量子点为核心的 CQDs@BaSO<sub>4</sub>。而 BaSO<sub>4</sub> 是无荧光发射现象的。图 5 为 CQDs@BaSO<sub>4</sub> (图 5(a)) 和碳量子点的荧光光

谱图(图 5(b)), 可以看出在激发波长均为 365 nm 时, 碳量子点的荧光发射峰为 450 nm 与 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的荧光发射峰基本一致, 表明被 BaSO<sub>4</sub> 包覆后的碳量子点的荧光性能几乎没有变化。而且 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的荧光量子效率 (16.9%) 比碳量子点的量子效率 (12.6%) 有轻微的提高, 原因有可能是 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 相比于碳量子点溶液在电子跃迁过程中能量损失更少<sup>[25]</sup>。

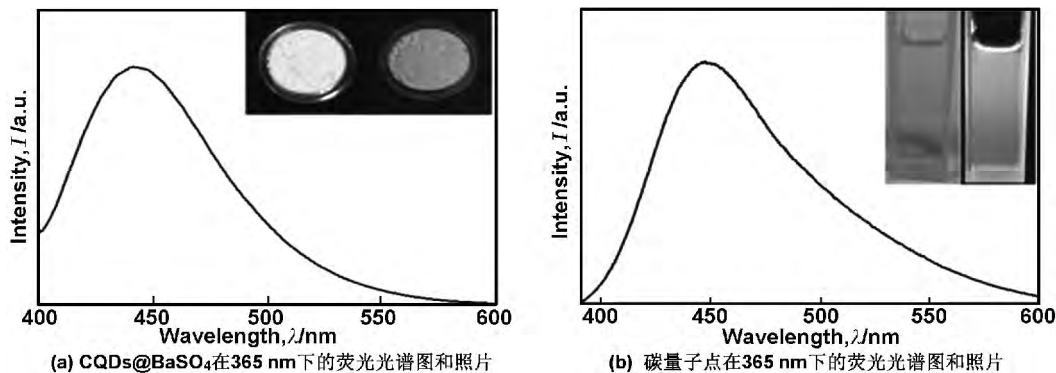


图 5 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 在 365 nm 下的荧光光谱图和照片(插图)和碳量子点在 365 nm 下的荧光光谱图和照片(插图)

Fig 5 PL emission spectrum image of CQDs@BaSO<sub>4</sub> and CQDs under sunlight (left) and under UV light (365 nm) (right)

### 2.4 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 和纯 BaSO<sub>4</sub> 的 XRD 分析与 FT-IR 光谱分析

通过对 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 和纯 BaSO<sub>4</sub> 的 XRD 分析如图 6(a) 所示, 进一步表明被碳量子点通过静电自组装形成的是 BaSO<sub>4</sub> 分子。CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的 FT-IR 光

谱分析如图 6(b) 所示, 图中 882 和 1 668 cm<sup>-1</sup> 两处的特征峰分别为 C—O 键和 C=O 键的伸缩振动, 进一步证明碳量子点作为核心成功的被 Ba<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2+</sup> 通过静电作用所形成的 BaSO<sub>4</sub> 分子包覆。

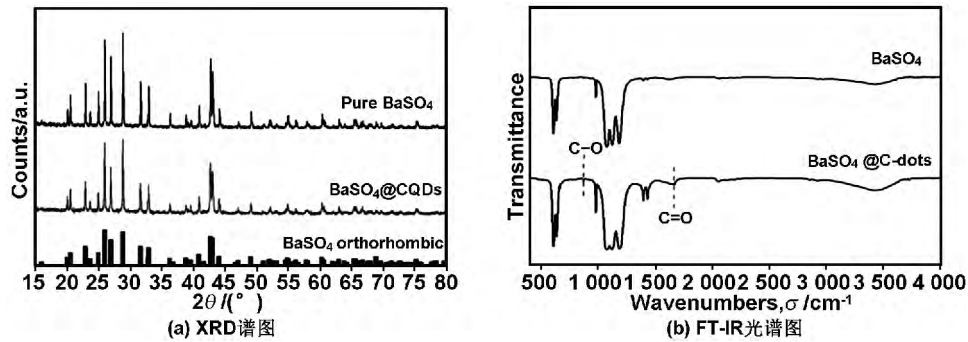


图 6 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 与纯 BaSO<sub>4</sub> 的 XRD 谱图以及 FT-IR 光谱图

Fig 6 XRD patterns and FT-IR spectra of bare BaSO<sub>4</sub> (black line) and CQDs@BaSO<sub>4</sub>

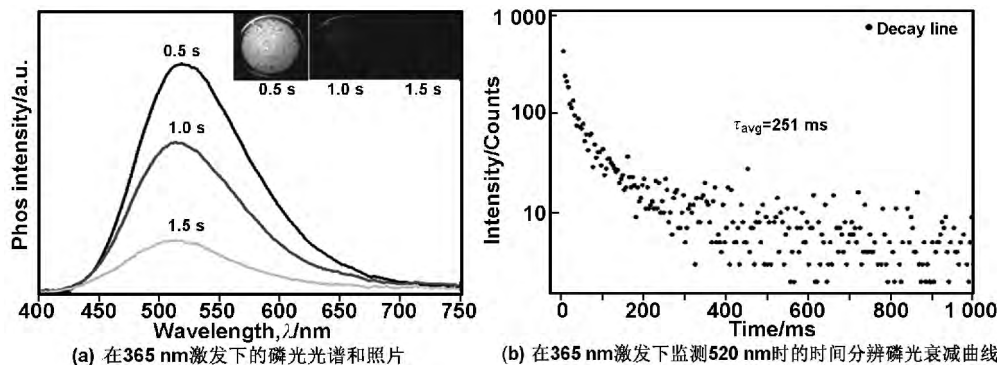
2.5 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的磷光性能

CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末在紫外光激发下,当关掉紫外光后肉眼可以看到持续几秒钟的绿色室温磷光现象。CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末的磷光光谱图如图 7(a)所示,CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末在 365 nm 激发下的磷光发射波长为 520 nm。将相拍摄频率设置为 0.5 s 连续拍摄 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末在 365 nm 激发下的磷光照片如图 7(a)插图所示。CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末的时间分辨磷光衰减图谱如图 7(b)所示,可以用 3 次指数函数拟合得到 3 个磷光寿命如表 1 所示,分别为 281 ms

(56.6%),64.4 ms(38.8%)和 12.2 ms(4.6%)。这表明 BaSO<sub>4</sub>@CQDs 粉末磷光发射有多种不同的电子跃迁过程发生,这种情况归因于碳量子点所含的芳香羧基处在各种不同的化学环境当中。根据如下方程(1)<sup>[11,32]</sup>

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum \alpha_i \tau_i^2}{\sum \alpha_i \tau_i} \quad (1)$$

可以计算出 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 粉末在 365 nm 激发下的平均磷光寿命为 251 ms。



(a) 在 365 nm 激发下的磷光光谱和照片

(b) 在 365 nm 激发下监测 520 nm 时的时间分辨磷光衰减曲线

图 7 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 在 365 nm 激发下的磷光光谱和照片和激发下监测 520 nm 时的时间分辨磷光衰减曲线

Fig 7 The phosphorescence emission spectra of CQDs@BaSO<sub>4</sub> under excitation of 365 nm and time-resolved phosphorescence spectrum of CQDs@BaSO<sub>4</sub> monitored at 520 nm with 365 nm excitation

表 1 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的磷光寿命在 365 nm 激发下监测波长为 520 nm 时的拟合结果

Table 1 Fitting results of the phosphorescence lifetimes of the CQDs@BaSO<sub>4</sub> at 520 under 365 nm excitation

B <sub>1</sub> /%	τ <sub>1</sub> /ms	B <sub>2</sub> /%	τ <sub>2</sub> /ms	B <sub>3</sub> /%	τ <sub>3</sub> /ms	τ <sub>avg</sub> /ms
4.64	12.164	38.79	64.422	56.57	281.044	251

2.6 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 在水和酸碱溶液中的光学性能

在 BaSO<sub>4</sub> 基质的保护下,365 nm 激发下室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 分别在水、pH 值 = 1 的 HNO<sub>3</sub> 中和 pH 值 = 13 的 NaOH 溶液中的磷光发射和荧光发射照片如图 8 所示,可以看出 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 相比与明矾<sup>[22]</sup>基质具有优异的耐水抗酸碱性能。

2.7 室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 应用于防伪印泥

通常公文印章所用的红色印泥没有磷光发射现象,因此基于 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 具有独特室温磷光特性,

制备出一种新型的防伪印泥。用于一些比较重要的涉秘文件可以增加其造假难度,同时还增强信息防护能力。将设计制作好的印章配合该新型防伪印泥盖印在一张谱图的 A4 纸张上,停止紫外光手电筒照射后,可以清楚的看见印章上的基本信息,实际应用效果如图 8 所示。图 9(a)为日光灯下的效果图,图 9(b)-(d)为 365 nm 激发停止后,将相机连续拍照频率设置为 0.5 s 条件下拍摄的防伪印泥的磷光发射效果图。

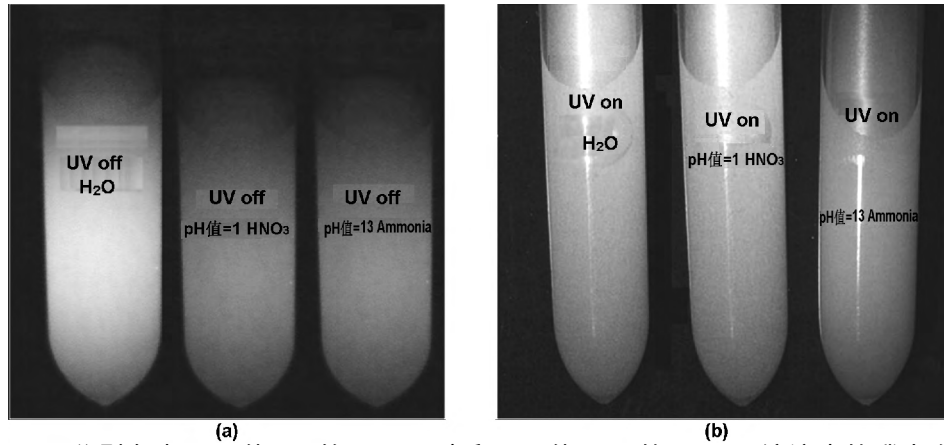


图 8 CQDs@BaSO<sub>4</sub> 分别在水、pH 值=1 的 HNO<sub>3</sub> 中和 pH 值=13 的 NaOH 溶液中的磷光发射照片;CQDs@BaSO<sub>4</sub> 分别在水、pH 值=1 的 HNO<sub>3</sub> 中和 pH 值=13 的 NaOH 溶液中的荧光发射照片

Fig 8 Phosphorescence image and fluorescence image of CQDs@BaSO<sub>4</sub> RTP composite materials in water, in HNO<sub>3</sub> with pH of 1, and in NaOH with pH of 13, respectively

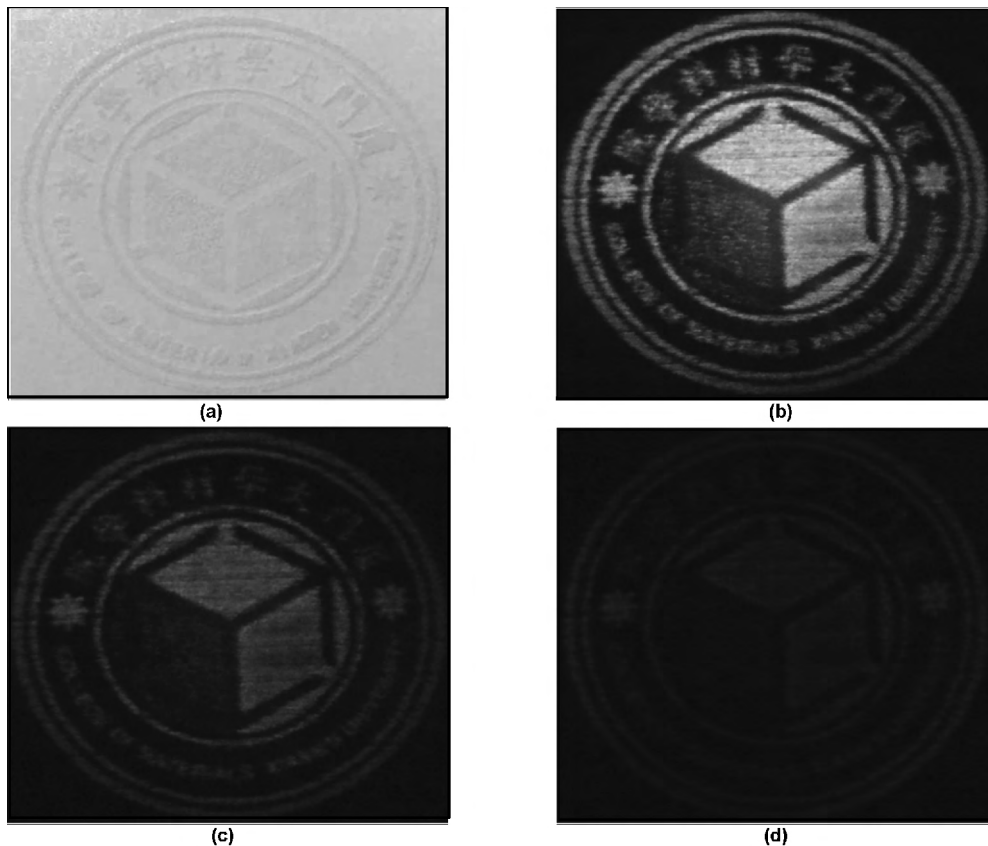


图 9 防伪印泥在日光灯下的效果图, 365 nm 激发停止后相机曝光时间分别为 0.5, 1.0 和 1.5 s 下的磷光效果图  
Fig 9 The photograph of printed on paper under sunlight; phosphorescence photographs under 365 nm UV with exposure time of 0.5, 1.0 and 1.5 s

### 3 结 论

采用一步水热法制备的碳量子点平均粒径为 4.8 nm, 含有丰富的 C=O、C—O 和 C=N 等官能团, 最大紫外吸收波长为 335 nm。在 365 nm 激发下, 碳量子点的最大荧光发射波长为 450 nm, CQDs@BaSO<sub>4</sub> 的最大磷光发射波长为 520 nm, 长磷光寿命为 281 ms, 平均磷光寿命为 251 ms。其磷光发射现象根本原因是源于碳量子点上的芳香羰基官能团的单线态

和三重态间的能量比较接近并且系统内部存在有效的自旋轨道耦合<sup>[18,33-34]</sup>。但碳量子点在溶液状态下的三重态不是其最佳状态, 因此这种状态下只有荧光能被观察到。于是利用静电自组装法成功的制备出优异的耐水抗酸碱溶液的室温磷光 CQDs@BaSO<sub>4</sub>, 并将其用在防伪印泥。我们合理的推断 BaSO<sub>4</sub> 基质起到了刚化碳量子点表面 C=O 键和 C=N 键的作用, 抑制了碳量子点的非辐射钝化途径, 并且将碳量子点之间彼此隔离分散防止了聚集猝灭。相信碳量子点基材料

在光电器件、数据安全和高级防伪等领域有着巨大的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Baker S. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [2] Lim S Y, Shen W, Gao Z Q, Carbon quantum dots and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 362-381.
- [3] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14): 3953-3957.
- [4] Sahu S, Behera B, Maiti T K, et al. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8835-8837.
- [5] Wang X, Cao L, Yang S T, et al. Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(31): 5310-5314.
- [6] Jaiswal A, Ghosh S S, Chattopadhyay A. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol) [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(3): 407-409.
- [7] Zhai X Y, Zhang P, Liu C J, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(64): 7955-7957.
- [8] Dong X W, Su Y J, Geng H J, et al. Fast one-step synthesis of N-doped carbon dots by pyrolyzing ethanolamine [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(36): 7477-7481.
- [9] Dong Y Q, Zhou N N, Lin X M, et al. Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(21): 5895-5899.
- [10] Su Y J, Xie M M, Lu X N, et al. Facile synthesis and photoelectric properties of carbon dots with upconversion fluorescence using arc-synthesized carbon by-products [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(10): 4839-4842.
- [11] Deng Y H, Zhao D X, Chen X, et al. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(51): 5751-5753.
- [12] Yan X, Chen J L, Su M X, et al. Phosphate-containing metabolites switch on phosphorescence of ferric ion engineered carbon dots in aqueous solution [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(43): 22318-22323.
- [13] He Y, Wang H F, Yan X P. Exploring Mn-doped ZnS quantum dots for the Room-temperature phosphorescence detection of enoxacin in biological fluids [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(10): 3832-3837.
- [14] Zhao Q, Huang C H, Li F Y. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2508-2524.
- [15] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics [J]. *Science*, 2005, 307(5709): 538-544.
- [16] Mao X J, Zheng H Z, Long Y J, et al. Study on the fluorescence characteristics of carbon dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, 75(2): 553-557.
- [17] Sotelo-Gonzalez E, Roces L, Garcia-Granda S, et al. Influence of  $Mn^{2+}$  concentration on  $Mn^{2+}$ -doped ZnS quantum dot synthesis: evaluation of the structural and photoluminescent properties [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9156-9161.
- [18] Bolton O, Lee K, Kim H J, et al. Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(3): 205-210.
- [19] 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.
- [20] Li Q J, Zhou M, Yang Q F, et al. Efficient room-temperature phosphorescence from nitrogen-doped carbon dots in composite matrices [J]. *Chemical Communications*, 2016, 28(22): 8221-8227.
- [21] 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]. *Chemical Communications*, 2015, 51(100): 17768-17771.
- [22] Yan X, Chen J L, Su M X, et al. Phosphate-containing metabolites switch on phosphorescence of ferric ion engineered carbon dots in aqueous solution [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(43): 22318-22323.
- [23] Dong X W, Wei L M, Su Y J, et al. Efficient long lifetime room temperature phosphorescence of carbon dots in a potash alum matrix [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(12): 2798-2801.
- [24] Castillo A S, Carretero A S, Fernández J C, et al. Heavy atom induced room temperature phosphorescence: a tool for the analytical characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 516(1): 213-220.
- [25] Sun M Y, Qu S N, Hao Z D, et al. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076-13081.
- [26] Chien C T, Li S S, Lai W J, et al. Tunable photoluminescence from graphene oxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(27): 6662-6666.
- [27] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism [J]. *Advanced Materials*, 2011,

- 23(48): 5801-5806.
- [28] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films [J]. *Advanced Functional Mater*, 2009, 19(16): 2577-2583.
- [29] Al-Mashat L, Shin K, Kalantar-zadeh K, et al. Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16168-16173.
- [30] Petit C, Seredych M, Bandoz T J. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9176-9185.
- [31] Fleutot S, Dupin J C, Renaudin G, et al. Intercalation and grafting of benzene derivatives into zinc-aluminum and copper-chromium layered double hydroxide hosts: an XPS monitoring study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(39): 17564-17578.
- [32] Yu C Y, Xuan T T, Chen Y W, et al. A facile, green synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from oatmeal for cell imaging [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(37): 9514-9518.
- [33] Ghosh Y, Mangun M D, Casson J L, et al. New insights into the complexities of shell growth and the strong influence of particle volume in nonblinking "giant" core/shell nanocrystal quantum dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(23): 9634-9643.
- [34] Yuan W Z, Shen X Y, Zhao H, et al. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 6090-6099.
- [35] Al-Attar H A, Monkman A P. Room-temperature phosphorescence from films of isolated water-soluble conjugated polymers in hydrogen-bonded matrices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(18): 3824-3832.

## A carbon quantum dots matrix composite with room temperature phosphorescence

LIU Wu, XIE Rongjun

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Although the fluorescence performance of carbon quantum dots (CQDs) has been extensively studied, few people pay attention to the phosphorescence phenomenon and the mechanism of CQDs. The carbon quantum dots are fixed in the barium sulfate matrix by electrostatic self-assembly. The carbon quantum dots, as the core attraction active ion, provides the luminescence center for the room temperature phosphor composite material. The obtained materials (named CQDs@BaSO<sub>4</sub>) are not only scattered in the water to show unexpected room temperature phosphorescence emission, but also steadily dispersed in acid/alkali phosphorescence. Under excitation of 365 nm, the long phosphorescence lifetime of CQDs@BaSO<sub>4</sub> composite material is 281 ms and the displayed average lifetime of phosphorescence is 251 ms. The phosphorescence mechanism were studied. The triplet state of aromatic carbonyl compounds on the surface of carbon dots and the fact that BaSO<sub>4</sub> molecular can effectively rigidize these aromatic carbonyl radical groups suppress phosphorescence of the composite in the non-radiative passivating route. Based on the advantage of the phosphorescent materials performance, its anti-counterfeiting inkpad material was successfully made and its application in the phosphorescence anti-counterfeiting was also discussed.

**Key words:** carbon quantum dots; room temperature phosphor; fluorescence; composite; anti-counterfeiting