

申报 2024 年度陕西高等学校科学技术研究优秀成果公示内容

一、成果名称

刺激响应固态发光材料的基础研究及其在食品腐败检测和防伪中的应用

二、成果简介

食品和食品安全与生活息息相关。食品腐败会导致各种疾病发生，因此开发一种快速，便捷和可靠的方法用于评估食品腐败至关重要。假冒商品长期以来对公共财产造成威胁。光学材料因其高选择性、高灵敏度以及价格低廉等优势备受关注，但目前的光学材料仅限于在溶液中进行检测，这限制了在实时传感中的实际应用。除此之外，目前的发光材料普遍是单色发光，光学效果差，对外界刺激响应性差，因此，探索构建能在固体下刺激响应发射不同颜色光学材料的基础研究迫在眉睫，这些理论为提供性能良好的光学材料用于食品腐败和防伪应用提供理论依据。

项目组以小分子荧光染料和功能性无机碳材料为基础，构建各种刺激响应的固态发光材料。在这些材料的构建理论和应用上取得了显著成果，研究的主要创新点有：

一、磷酸盐刺激响应发光材料用于指纹识别和纸质文档安全应用

构建一种水溶性的、稳定的、能够磷酸盐（Pi）开启荧光的碳量子点。通过合理分子设计和控制反应条件，合成系列表面带有羟基的碳量子点，获得的碳量子点在水溶液和固态不具有荧光。通过系统分析，发现表面羟基如若被 Pi 去质子化，将触发分子内电荷转移（ICT）过程和抑制激发态质子转移（ESPT）过程，从而开启荧光。该量子点溶液喷涂的纸张在手指按压后会显示出显著的蓝色发射斑点和指纹图案。发光的指纹图像包括 3 级水平的细节（交叉、分叉、终止，以及岛孔和汗孔），展示了在文档安全中的应用潜力。该研究作为构建刺激响应发光材料奠定理论基础。

二、pH 刺激响应的多色固态荧光用于防伪和食品腐败检测应用

构建单一的基于激发态分子内质子转移（ESIPT）的分子 pH 敏感位点，并提出光致发光分子的波长和强度可以通过 pH 值调节的策略，从而提供多色发射。构建的分子具有聚集诱导发光（AIE）特性，满足用于防伪所需固态发光的基本要求。构建的分子具有刺激响应性多色发射带，人眼可以方便敏锐地捕捉到发光

的动态变化。首次实现了刺激响应发光颜色变化不仅取决于添加的刺激物的种类，而且取决于刺激的顺序。在应用中即使造假者知道材料的结构和刺激物（pH），但他不知道具体的刺激过程，信息可以仍然保持安全，提高了材料防伪的安全性。同时构建的材料是单分子的，确保合成简单，易于大规模生产和应用，最重要的是解密过程可以很容易地通过肉眼进行判断，且能在现场用智能手机配合颜色识别软件进行复核。这些研究为设计性能优越的新型固态刺激响应多色发光材料提供一定的理论基础和参考价值。

三、水和加热双刺激响应的固态多色室温延迟磷光（RTP）用于防伪应用

构建硼元素掺杂的碳量子点（BCQDs）材料，B 掺杂减少了单重态-三重态能隙，促进了更多三重态激子的产生。通过对该材料的系列分析，我们首次实现了水和加热刺激诱导的固态发光。该发光不仅取决于添加的刺激物的种类（水和加热两种刺激），而且取决于刺激的顺序，该发光是室温延迟磷光（RTP），在关闭光源条件下，肉眼仍能观察到发光。这种独有的双刺激诱导产生的室温延迟磷光（RTP）保证了存储信息的安全。此外，BCQDs 的 RTP 是完全可逆的，通过加热和空气中暴露交替处理后保持发光“开”和“关”的可逆变化，使得伪造变得困难，进一步提高了防伪安全性。通过引入其他商用荧光染料，可以观察到刺激响应的多色 RTP。硼掺杂碳点 RTP 的生成策略，以及通过多种刺激响应机制开启 RTP 为开发多个连续刺激响应开启 RTP 的材料用于动态防伪提供理论指导。

四、多刺激响应多色固态光致发光材料用于高级信息的存储和加密应用

构建具有多功能的 ESIPT 分子（BTMA），构建的分子具有不可逆和可逆反应多重位点。基于这些相互关联但又垂直正交的反应，以及多种刺激反应的特性构建机密信息存储加密。BTMA 具有 AIE 和双发射特性。BTMA 本身在固态不发光，隐藏了初始信息。不可逆和可逆的化学刺激反应在 BTMA 中正交垂直进行，从而构建信息存储和加密系统。此外借助特定算法，和可逆的和不可逆的刺激反应特征，BTMA 及其衍生物成功地实现了信息隐藏、阅读、确认和销毁等一系列过程，从而满足在各种场景中的信息存储和加密的不同需求。这项工作不仅为基于小分子的固体发光材料提供了多重刺激和多色反应的特点，也显示多种类型反应之间相互作用在构建高水平的信息防伪体系中的重要性。

通过构效关系研究，刺激响应诱导的固态多色发光机制得以揭示和论证。以上研究为刺激响应固态发光材料的开发以及在食品腐败检测和信息防伪中的应

用提供了重要的理论参考依据，研究成果主要发表在 *Chemical Engineering Journal*, *Journal of Colloid and Interface Science*, *Coordination Chemistry Reviews* 等国外重要知名期刊上。

三、代表性论文专著或知识产权（标准规范等），总数不超过 10 项，其中代表性论文专著不超过 8 篇（部）

1. Zongyan Quan, Qi Zhang, Hongjuan Li, Shiguo Sun, and Yongqian Xu*, Fluorescent cellulose-based materials for information encryption and anti-counterfeiting, *Coordination Chemistry Review*, **2023**, 493, 215287.
2. Qi Zhang, Li Yang, Yanfei Gao, Yanping Xiang, Hongjuan Li, Shiguo Sun and Yongqian Xu*, Multi-color solid-state photoluminescence from orthogonally multi-stimuli-responsive organic molecule for advanced information storage and encryption, *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 459, 141666.
3. Li Yang, Qi Zhang, Yueyue Huang, Canxia Luo, Zongyan Quan, Hongjuan Li, Shiguo Sun, Yongqian Xu*, A sequential dual-lock strategy for generation of room-temperature phosphorescence of boron doped carbon dots for dynamic anti-counterfeiting, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, 632, 129-139.
4. Qi Zhang, Li Yang, Ying Han, Zhiyu Wang, Hongjuan Li, Shiguo Sun and Yongqian Xu*, A pH-sensitive ESIPT molecule with aggregation-induced emission and tunable solid-state fluorescence multicolor for anti-counterfeiting and food freshness detection, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 428, 130986.
5. Li Yang, Qi Zhang, Ying Han, Hongjuan Li, Shiguo Sun and Yongqian Xu*, The selective deprotonation of carbon quantum dots for fluorescent detection of phosphate and visualization of latent fingerprints, *Nanoscale*, **2021**, 13, 13057-13064.
6. 徐勇前，杨历，孙世国，王军红，一种水和加热连续刺激响应的磷光碳量子点的制备及应用，授权专利，ZL202210053809.5
7. 徐勇前，张奇，杨历，孙世国，王军红，苯并噻唑衍生物在防伪和加密上的应用，授权专利，ZL202210081292.0
8. 徐勇前，杨历，一种磷酸根响应的碳量子点的制备及其用于指纹荧光识别的应用，授权专利，ZL202011272121.3
9. 徐勇前，张奇，苯并噻唑衍生物在防伪和食品检测上的应用，授权专利，ZL202011272224.X

四、主要完成人情况

姓名	排名	行政/技术职称	工作单位/完成单位
徐勇前	1	无/教授	西北农林科技大学
孙世国	2	无/教授	西北农林科技大学
李红娟	3	无/副教授	西北农林科技大学

五、主要完成单位

单位名称	排名
西北农林科技大学	1

六、完成人合作关系情况

完成人合作关系情况表					
序号	合作方式	合作者/项目排名	合作时间	合作成果	证明材料
1	论文合著、专利共申请	徐勇前，孙世国/1， 2	2020-2023	以小分子荧光染料和功能性无机碳材料为基础，构建一系列各种刺激响应的固态发光材料，	代表性论文 1-5， 专利 6-7

				并用于指纹成像，食品腐败检测和信息加密。	
2	论文合著	徐勇前，李红娟/1, 3	2020-2023	以功能化无机碳材料为基础，构建一系列各种刺激响应的固态发光材料，并用于指纹成像和信息加密。	代表性论文 1-5
3	论文合著	孙世国，李红娟/2, 3	2020-2023	以功能化无机碳材料为基础，构建一系列各种刺激响应的固态发光材料，并用于指纹成像和信息加密。	代表性论文 1-5

该成果 1 完成人徐勇前教授与第 2 完成人孙世国教授和第 3 完成人李红娟副教授为西北农林科技大学的同一个科研组，在研究成果上共同设计指导完成，共同合著成果论文发表。