

文章编号: 1000-7032(2021)08-1141-14

抗聚集诱导荧光猝灭的固态发光碳纳米点: 制备、光物理性质及应用

曲彦霏^{1,2}, 李 迪^{3*}, 曲松楠^{4*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 吉林大学材料科学与工程学院 汽车材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130012;

4. 澳门大学应用物理与材料研究所 教育部联合重点实验室, 中国 澳门 999078)

摘要: 碳点由于其低毒性、易制备、良好的光稳定性及可调的发光等特性有望成为一类理想的新型固态发光材料。然而, 由于聚集诱导荧光猝灭(ACQ)效应的存在, 使得碳点在固态发光领域的发展受到了限制, 因此制备具有抗ACQ效应的固态发光碳点是碳点研究领域的一个重要方向。本文根据固态发光碳点研究的最新进展, 从碳核、表面态调控、超分子及聚合物交联增强发光方面分类总结了具有抗ACQ效应固态发光碳点的制备方法及其光物理性质, 探讨了其实现固态发光的物理机制。此外, 还介绍了该类碳点在固态发光领域的应用进展, 并对固态发光碳点的发展现状和所面临的问题进行了讨论。

关键词: 碳点; 聚集诱导荧光猝灭; 固态发光; 发光二极管

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210174

Solid-state Luminescent Carbon Dots Resistant to Aggregation-induced Fluorescence Quenching: Preparation, Photophysical Properties and Applications

QU Yan-fei^{1,2}, LI Di^{3*}, QU Song-nan^{4*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Automobile Materials, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

4. Joint Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macau 999078, China)

* Corresponding Authors, E-mail: dili@jlu.edu.cn; artqusongnan@163.com

Abstract: Because of their low toxicity, easy preparation, good photostability and color-tunable photoluminescence, carbon dots are expected to be a new kind of ideal solid-state photoluminescent materials. However, due to the aggregation-induced fluorescence quenching(ACQ) effect, the development of carbon dots in the field of solid-state photoluminescence is limited. Preparing solid-state emissive carbon dots featuring anti-ACQ ability is an important topic in the field of carbon dot

收稿日期: 2021-05-04; 修订日期: 2021-05-18

基金项目: 优秀青年科学基金项目(港澳)(61922091); 国家自然科学基金(61975200); 吉林省科技发展计划(20170101191JC, 20180101190JC, 20170101042JC); 澳门大学资助项目(SRG2019-00163-IAPME); 吉林大学中央高校基本科研业务费资助项目

Supported by NSFC's Excellent Young Scientists Fund(HK & Macau)(61922091); National Natural Science Foundation of China(61975200); Jilin Province Science and Technology Research Projects(20170101191JC, 20180101190JC, 20170101042JC); Fund from The University of Macau(SRG2019-00163-IAPME); The Fundamental Research Funds for the Central Universities, JLU

research. On basis of the latest progress in the study of solid-state emissive carbon dots, this review summarizes the synthesis and photophysical properties of these carbon dots with anti-ACQ ability in terms of core/surface state controlling and supramolecular/polymer crosslink-enhanced emission, and discusses the physical mechanisms for the occurrence of the solid-state emission. Moreover, the application progress of these carbon dots in the field of solid-state photoluminescence is introduced, and the current situation and problems they faced are discussed.

Key words: carbon dots; aggregation-induced fluorescence quenching; solid-state luminescence; light emitting diode

1 引 言

自 2004 年 Xu 等^[1]首次发现带有荧光特性的碳纳米粒子以来,碳纳米点(碳点,CDs)就由于其低毒性、易制备、良好的光稳定性及可调的发光等特性受到了广泛的关注,在能源、催化、光电器件、生物医疗和信息加密等多个领域都有很好的应用前景。碳点通常被认为是粒径在 10 nm 以下,由具有类石墨烯堆积结构的碳核和表面的官能团(例如羟基、羰基、羧基和胺基等)组成。碳点的合成主要分为自上而下法和自下而上法。前者主要是利用物理方法对石墨、碳纳米管等材料进行刻蚀;而后者主要是用化学方法利用小分子化合物前体进行化学反应得到碳点,通常采用的方式有微波加热法、水热法、溶剂热法等^[2-5]。自下而上法是目前常用的碳点合成方法,相较于自上而下法,其表面具有更丰富的官能团,且可以通过控制前体化合物、溶剂、反应温度、时间、反应体系酸碱度等方式使生成的碳点结构发生变化,从而影响其物理化学性质。

目前常用的发光材料有稀土材料、有机材料、无机半导体材料等。然而,稀土材料存在储量有限;有机发光材料制备复杂、光稳定性较差;高品质的半导体发光材料制备工艺较为苛刻;无机半导体量子点材料通常含有重金属元素(镉、铅),存在潜在毒性问题。碳点原料来源广泛,制备方法简单,成本低,具有良好的生物相容性和环境相容性,有潜力开发为稳定、高效的新型发光材料。近些年随着研究的深入,碳点在溶液相中的荧光发射已经覆盖从紫外到整个可见光波段,乃至近红外波段^[6-7],且有很多发光连续可调的碳点的相关报道^[8-10],各波段发光的荧光量子效率(PLQY)也在不断提高(蓝光-绿光 PLQY > 90%;红光 PLQY > 60%;近红外 PLQY > 40%)^[10-12]。

但是多数碳点在聚集态由于粒子间相互作用会产生能量转移、表面电子跃迁和碳核间 π - π 相互作用等非辐射跃迁方式,使得本身在溶液相中具有荧光特性的碳点在聚集态时发生荧光猝灭,这种现象被称为聚集诱导荧光猝灭效应(ACQ)^[13-14]。由于 ACQ 效应的存在,使得具有固态发光特性的碳点的研究相对缓慢,限制了碳点体系在固态发光方向的应用。目前常用的抑制 ACQ 效应的方法是将碳点分散至聚合物、无机盐、金属有机框架(MOF)材料等固态基质中^[15-18]。例如,Qu 课题组将碳点分别分散在淀粉、Ba₂SO₄、NaSiO₃等基质中获得绿光发射($\lambda_{em} = 515$ nm)的碳点@淀粉、碳点@Ba₂SO₄复合荧光粉以及发光覆盖蓝光-红光区($\lambda_{em} = 448 \sim 638$ nm)的系列碳点@Na-SiO₃复合荧光粉^[19-21];Wang 等^[22]将碳点分散在 Zn-MOF 材料中获得了发光覆盖整个可见区的白光发射($\lambda_{em} = 400 \sim 700$ nm)的碳点@MOF 复合物;Bhunia 等^[23]将碳点掺杂入聚二甲基硅氧烷(PDMS)中制得了绿光($\lambda_{em} = 525$ nm)、黄光($\lambda_{em} = 560$ nm)和橙光($\lambda_{em} = 585$ nm)发射的碳点@PDMS 复合物。但是,这种方法存在碳点可能分布不均、重复性差、稳定性差、负载率低等问题。同时当碳点分散浓度小时,由于发光中心数量有限而降低了荧光发射强度;而当碳点浓度增大时,碳点粒子间距离减小,ACQ 效应重新出现,会导致碳点的 PLQY 降低甚至完全猝灭。故而合成自身具有抗 ACQ 效应的固态发光碳点引起了研究者的广泛关注,并得到了快速发展。目前,研究人员通过改变碳点的组成、结构、表面性质或粒子间作用方式,可以获得发射波段从蓝光逐渐红移至绿光、黄光乃至红光波段的一系列固态发光碳点。本综述立足于抗聚集诱导荧光猝灭的固态发光碳点,总结其制备方法及光物理性质,探究其发光机制和抗 ACQ 机理,并简述该类碳点在固

态发光领域的应用进展。

2 抗聚集诱导荧光猝灭碳纳米点的制备方法及其光物理性质

碳点的结构和发光机理尚不清晰,目前广泛接受的研究结果表明碳点的发光主要来源于碳核发光和表面态发光;此外,调控碳点纳米粒子之间的组装、相互作用方式同样可以调控其发光特性。在研究碳点发光特性的同时,如何克服 ACQ 效应

是制备固态荧光碳点要解决的另一个主要问题。已有的研究表明,碳点 ACQ 效应的产生主要是由于粒子在一定的距离内产生的能量传递或电子非辐射跃迁,为了抑制这两种物理过程,科研人员提出了多种解决方式,本文将碳点实现抗 ACQ 效应的手段归类为碳核调控、表面态调控、超分子交联增强和聚合物交联增强 4 个方面(图 1),并分别讨论其制备方法、光物理性质和聚集态发光机制。

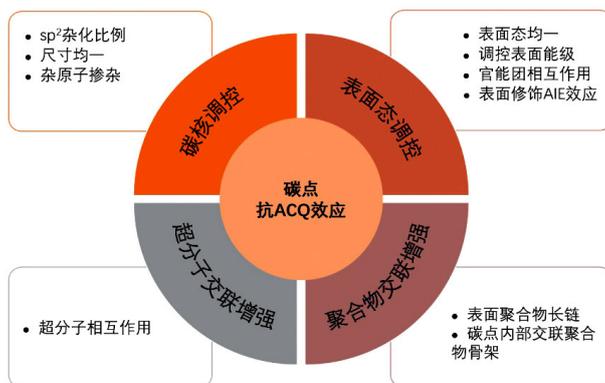


图 1 碳点的抗 ACQ 效应

Fig. 1 Anti-ACQ effect of carbon dots

2.1 碳核调控

在碳核作为荧光发射主导的碳点中, sp^2 杂化域的存在直接与碳点的荧光特性相关联,但与此同时,大量 sp^2 杂化域的存在也使得碳点在聚集态粒子间的 $\pi-\pi$ 相互作用更强,电子非辐射跃迁导致碳点聚集态荧光猝灭。将大尺寸的 sp^2 杂化域进行“分割”可以减弱/抑制 $\pi-\pi$ 相互作用,从而阻止非辐射跃迁的产生。Li 等^[24] 用邻苯二甲酸氢钾、叠氮化钠和偏硼酸钾为原料,甲醛为溶剂进行微波加热反应得到了碳核为类金刚石结构固态发光碳点,其吸收峰位为 232 nm 和 270 nm,两个吸收峰分别源自于碳核内 C=C 键和芳香环的 $\pi-\pi^*$ 能级跃迁。其溶液态和固态的荧光发射峰位都在 ~ 413 nm,通过 XPS 和拉曼光谱表征证明了碳点中存在大量 sp^3 结构,极大地削弱了 $\pi-\pi$ 相互作用的影响,抑制 ACQ 效应。其固态的 PLQY 可以达到 67.7%,相较于溶液相中的 73% 降低很少。Yoo 等^[25] 以柠檬酸尿素为原料,通过调控尿素与柠檬酸的质量比,经微波加热法分别合成了固态下的绿光发射碳点(u -CDs, $m_{\text{柠檬酸}}:m_{\text{尿素}}=1:8$)和固态荧光猝灭碳点(c -CDs, $m_{\text{柠檬酸}}:m_{\text{尿素}}=8:1$)。在固态下, u -CDs 发射峰位于 530

nm, PLQY 为 1.3%。当原料中尿素比例较大时,所合成的碳点碳核内 sp^2/sp^3 的比值较低,碳核结晶度较低,碳点内含氧和含氮基团的增加能够抑制 sp^2 结构的生长,进而抑制 ACQ 效应。与此同时,通过减少反应时间的方式同样可以降低碳核内 sp^2/sp^3 的比值,使得原料中尿素比例较低时($m_{\text{柠檬酸}}:m_{\text{尿素}}=8:1$)所合成的碳点实现固态荧光,进一步证明了 sp^3 结构与 ACQ 效应的关联性。

当碳点的发光来源于碳核时,碳核的共轭尺寸决定了吸收/发射峰位,一般情况下,随着碳核尺寸增大,碳点的吸收/发射峰位红移。在粒子尺寸分布较宽的碳点体系中,聚集态时不同粒径、不同发光带隙的粒子之间易发生能量转移,导致荧光猝灭,因此,合成尺寸均一的碳点有利于抑制 ACQ 效应。Zhou 等^[26] 以柠檬酸、尿素和氯化钙为原料,在水溶液中进行真空梯度加热反应,在 140 °C 的条件下合成了具有 450 nm 蓝光发射的分子荧光团,当反应温度逐步升高到 250 °C 时,分子荧光团碳化形成碳点,其发射波长红移至 520 nm。其在溶液和固态时的 PLQY 为 72% 和 65%。随着核磁共振碳谱 sp^2 碳特征区间($1.427 \times 10^{-4} \sim 1.252 \times 10^{-4}$)特征峰的

出现以及酰胺基和羰基特征峰 (1.568×10^{-4} , 1.625×10^{-4}) 的减弱, 对应于发射光谱中 520 nm 处发射强度增加而 450 nm 处发射强度的减弱, 证明了绿光碳点的发光来源于碳核 sp^2 结构。在真空膨化和原位烧结过程中, 碳核生长受到限制, 所制备的碳点粒径小而均一, 避免了聚集态中碳点间的能量传递, 抑制了 ACQ 效应。

在碳点结构中引入杂原子, 利用杂原子本身不同的电子排布方式对碳点的电子结构和能带进行调控是另一种抑制 ACQ 效应的有效策略。Niu 等^[27] 以苯三酚和硼酸为原料通过直接加热法制备了硼掺杂的红色荧光碳点, 该碳点具有很宽的吸收和发射峰, 强度最大的发射峰位于 620 nm 处。该碳点的发光中心实际上是分布于碳点中以硼为中心的结构, 当硼掺杂含量从 0.39% 增加到 4.71% 时, 其 PLQY 也对应地由 5.63% 增加到 18.2%; 但当碳点中硼含量继续增加时, 其 PLQY 由于 ACQ 效应反而降低。Choi 等^[28] 以柠檬酸、乙二胺、硼酸为原料微波加热合成硼氮共掺杂碳点 (BN-CDs); 作为对比, 在相同条件下以柠檬酸和乙二胺为原料合成了氮掺杂碳点 (N-CDs)。在水溶液中 350 nm 激发下 BN-CDs 和 N-CDs 的发射峰都位于 ~ 450 nm, PLQY 分别为 80.8% 和 40.2%。在聚集态下, BN-CDs 粉末 PLQY 为 67.6%, N-CDs 粉末 PLQY 仅为 1%。N-CDs 的吸收光谱在 420 nm 具有肩峰并伴有长波长区拖尾, 同时发射峰位具有激发波长依赖特性。与 N-CDs 不同, BN-CDs 在 420 nm 以后的长波长区无吸收, 且荧光发射峰位不具有激发波长依赖性。由于 N-CDs 和 BN-CDs 具有几乎相同的尺寸分布, 因此, N-CDs 长波长区吸收和激发波长依赖特性来源于表面态。如图 2(a), 结构、组成、光谱分析以及理论计算证明了硼原子掺杂有利于 BN-CDs 碳核中石墨化结构的形成, 使表面态更均一、表面缺陷更少, 因此, BN-CDs 比 N-CDs 具有更好的发光性能。Shen 等^[29] 以硼酸和乙二胺为原料通过水热反应制备了硼掺杂碳点。在水溶液中, 碳点具有激发波长依赖的发光, 最大发射波长为 430 nm ($\lambda_{ex} = 340$ nm), PLQY 为 22%。在固态下发光不猝灭, PLQY 为 18%。硼原子本身缺电子的特性可以抑制碳点表面电子给体和受体相互作用引起的分子间电荷转移; 同时, 碳点表面 B—OH 形成的氢键和表面负电

荷 (Zeta 电位 -25 mV) 的斥力, 可以有效地阻止发光中心的聚集。上述因素使碳点克服了 ACQ 效应, 实现固态发光。

2.2 表面态调控

由于碳点具有丰富的表面官能团或荧光分子, 碳点表面物理化学特性聚集态中纳米粒子间的表面相互作用是影响其固态发光的重要因素。例如, 相邻纳米粒子间表面能级的空间交叠可以引起新的表面态吸收和表面电子的非辐射跃迁^[30], 造成荧光猝灭。因此, 通过调控碳点表面官能团性质及聚集态碳点相互作用等表面态调控方法, 可以抑制 ACQ 效应。

通过表面官能团的合理选择和后处理, 获得表面化学环境均一的碳点可以抑制碳点聚集引起的新的表面态吸收及无辐射跃迁, 提高碳点固态 PLQY。Li 等^[31] 用聚乙烯醇 (PVA) 作为唯一原料, 用氢氧化钠加速碳化和聚合反应, 采用水热法制备了表面仅含有羟基的在固态下为黄绿色荧光发射的碳点。420 nm 激发下发射峰位于 540 nm 且具有激发波长依赖性。反应流程如图 2(b), PVA 长链分子规则交联形成片状结构, 片状结构之间再进一步相互反应形成相互交叉的环形碳点产物, 由于其表面态所含官能团仅有羟基, 避免了表面态之间不同基团形成电子给体受体, 同时其独特的环形结构也相互支撑, 增加了碳点之间的距离, 两种因素共同使得其具有抗猝灭特性。Zhou 等^[32] 用柠檬酸和氨水通过微波加热制得在溶液中具有蓝光发射且固态荧光猝灭的碳点 (CDs), 将该碳点用双氧水进行处理, 得到了溶液中具有蓝光发射 ($\lambda_{em} = 435$ nm, PLQY 17%) 的碳点 (ox-CDs)。ox-CDs 固态下具有无激发波长依赖的发光特性, 发射峰位在 525 nm 和 450 nm 激发下 PLQY 为 25%。双氧水处理没有明显改变碳点的尺寸, 而是使碳点的表面发生氧化: 使表面电荷分布更均匀 (给电子官能团 (N—H) 减少, 吸电子官能团 (C=O/COO, Pyridinic N) 增加, 同时获得宽带隙的表面能级结构。碳点吸收光谱的变化可以证明这个结论。CDs 溶液中, 表面态吸收峰位于长波长区 (450 nm 肩峰及长波长拖尾), 在聚集态下, 相邻碳点表面态能级的空间交叠形成窄带隙, 进而在长波长区形成宽吸收和无辐射跃迁通道, 造成固态荧光猝灭。氧化处理后, ox-CDs 表面带隙展宽, 溶液吸收光谱中氧化官能团

吸收峰(300 nm 前短波长区)明显增强,450 nm 以后的吸收明显减弱。聚集态下,相邻碳点表面能级交叠形成宽的吸收带隙,激发态电子通过辐射跃迁去活,实现 ox-CDs 固态发光(图2(c))。Tao 等^[33]以柠檬酸三钠和二硫脲为原料用水热法合成了碳点,在溶液相中发射峰位为 440 nm(激发波长 350 nm),PLQY 为 7.6%;在固态下发射峰位为 495 nm(激发波长 420 nm),PLQY 为 29.2%。碳点在溶液中非浓度依赖的激发和发射光谱以及单指数衰减的荧光寿命证明了其单一的发光中心。在固态下,碳点激发和发射峰位明显红移,且荧光

寿命呈双指数衰减,表明聚集态中表面官能团相互作用可能引起碳点组装,表面态交叠形成新的发光中心;同时,通过与表面无 Na^+ 的碳点对比, Na^+ 修饰可以在碳点表面形成大量的羧酸钠官能团,抑制 π - π 堆积从而有利于碳点的固态发光。Zhao 等^[34]利用氯化铝、柠檬酸和尿素通过微波加热反应制得了 PLQY 高达 72.7% 的固态绿色发射碳点($\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$),铝离子由于与酰胺具有较强的配位能力而在碳点表面形成交联聚合物,其空间位阻效应有效地阻止了碳点聚集导致的 ACQ 效应。

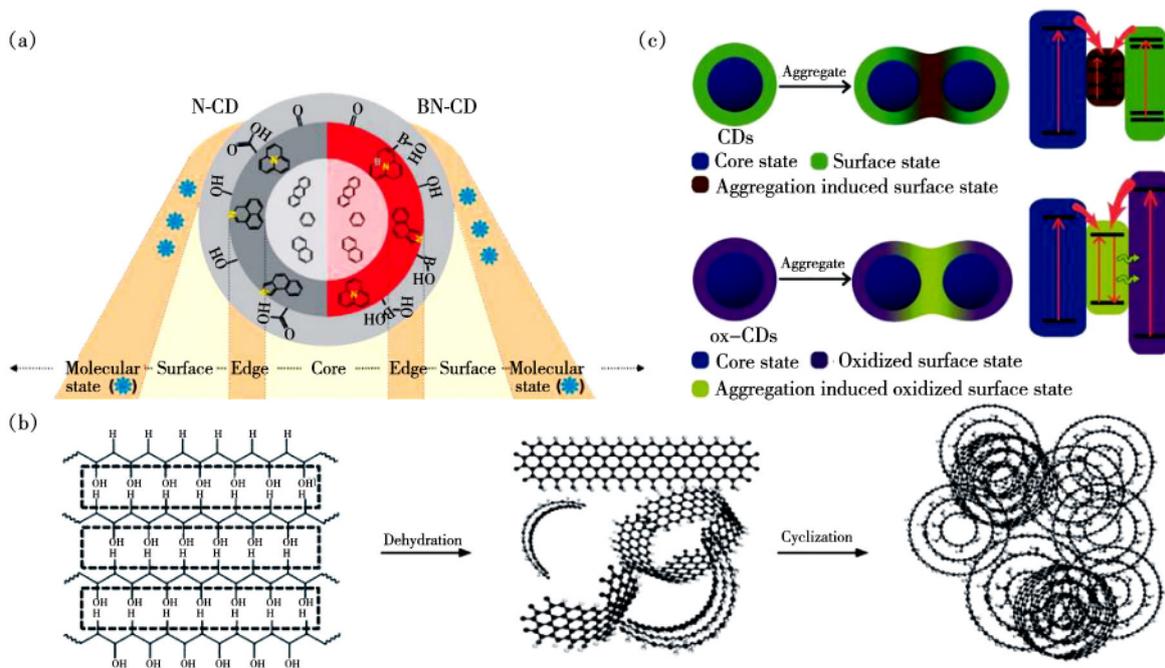


图2 (a) N-CD 和 BN-CD 结构示意图^[28]; (b) 形成碳点和纯羟基表面态示意图^[31]; (c) CD(上)和 ox-CD(下)处于分散和聚集状态示意图,右侧的框显示了聚集态 CD 可能的能带结构和猝灭过程以及聚集态 ox-CD 的重组过程^[32]。

Fig. 2 (a) Structure of N-CD and BN-CD^[28]. (b) Schematic strategy proposed to form CDs and pure hydroxy surface states^[31]. (c) CDs(up) and ox-CDs(down) in dispersed and aggregated states, frames on the right show possible band-energy structures and quenching processes of CDs in the aggregated state and recombination processes of ox-CDs in the aggregated state^[32].

通常情况下,荧光分子相互靠近会产生 ACQ 效应,而与之相反,Tang 等^[35]于 2001 年报道了在稀溶液中没有荧光发射,而在聚集态具有荧光特性的有机分子。这类分子一般具有可旋转的单键,聚集态下使分子内运动(例如振动和转动)受限,降低分子内运动造成的无辐射跃迁,表现出荧光增强的现象,这种荧光特性被称之为聚集诱导发光(AIE)。Yang 等^[36]根据 AIE 分子的结构特性制备了具有 AIE 特性的碳点。如图 3(a),三聚

氰胺与二硫代水杨酸在乙酸中经溶剂热反应生成表面具有可旋转的二硫单键的碳点。当分散在溶液中时,碳点展现出来自碳核的蓝光发射($\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 467 \text{ nm}$),由于表面对称的杂环结构可围绕二硫键旋转消耗了吸收的光能,使得表面态发光猝灭。在聚集态下,碳点形成 J-聚集体,其碳核的蓝光由于 π - π 堆积而猝灭;同时表面二硫键的分子内旋转受到抑制,碳点展现出来自表面态的红光发射($\lambda_{\text{ex}} = 559 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 621 \text{ nm}$)。

2.3 超分子交联增强固态发光

碳点丰富的表面官能团可以实现多种超分子相互作用,包括氢键、静电相互作用等。在聚集态碳点中,纳米粒子之间的超分子相互作用可以影响纳米粒子的堆积结构及聚集体的能级和电子分布,进而调控碳点的固态发光性能。

Meng 等^[37]通过碳酸胍和磷酸二氢钾在二氯甲烷中溶剂热反应制备了在水溶液中具有蓝光发射的碳点。该碳点溶液的荧光发射具有浓度依赖特性,如图 3(b)~(c),从稀溶液到固态,碳点的发光峰位从 450 nm 红移到 550 nm,PLQY 从 21.9% 降低到 11%。碳点的固体粉末具有极宽的发射峰,覆盖整个可见区(400~750 nm,半峰宽 200 nm),呈暖白光发射(色坐标: 0.48, 0.43)。红外和核磁共振氢谱证明碳点表面的羰基和氨基在聚集过程中形成氢键,进而诱导碳点形成大尺寸的固态聚集体并产生暖白光发射。Feng 等^[38]以对氨基水杨酸和柠檬酸为原料进行水热反应,

通过调控反应溶液的 pH 分别合成了溶液中具有蓝光(pH = 2.1)和黄绿光(pH = 1.0)发射的碳点。在固态下,两种碳点发光红移,分别具有黄光和橙红光发射,PLQY 分别为 1.04% 和 0.42%。作者推测在固态下,碳点通过超分子相互作用(氢键、静电相互作用及部分 $\pi-\pi$ 相互作用)形成密堆积结构,诱发原本在溶液中由于振动或转动能量损耗而猝灭的窄带隙发光团在聚集态下发光,从而实现超分子交联增强的窄带隙固态发光。Meng 等^[39]以对苯二乙腈和对苯二甲醛为原料,用溶剂热法通过控制反应条件合成了聚集态下具有蓝光($\lambda_{em} = 474$ nm)、绿光($\lambda_{em} = 530$ nm)和红光($\lambda_{em} = 630$ nm)发射的碳量子环,其 PLQY 分别为 38%、46% 和 30%。随着碳化程度的提高,碳量子环尺寸增大,其发光峰位从蓝光红移至红光区。带状 π -共轭片层边缘—CN 基团间的斥力诱导环状结构的形成,进而有效抑制了聚集态下 $\pi-\pi$ 相互作用,实现高效固态发光。

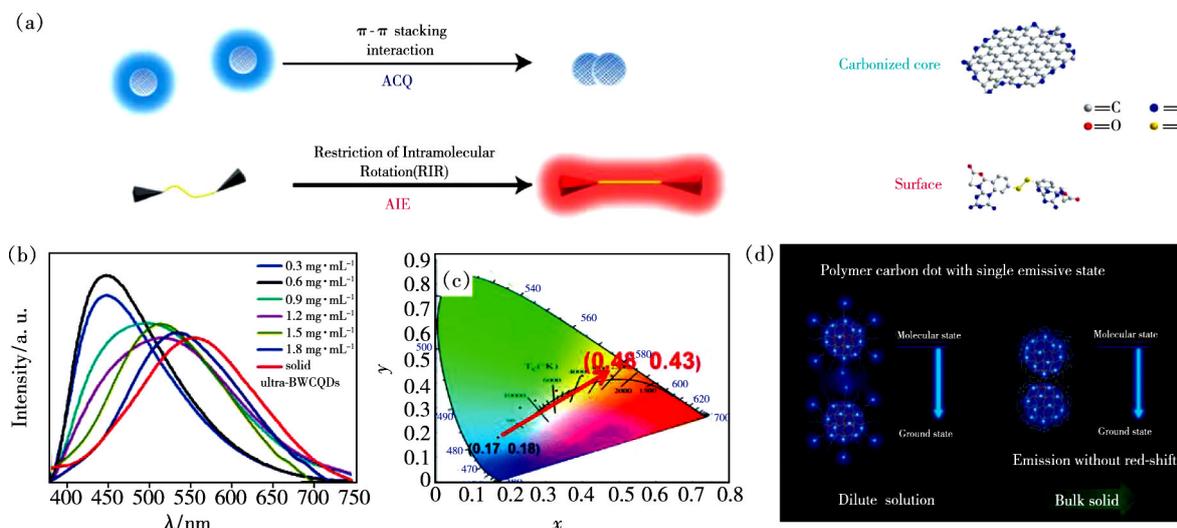


图 3 (a) 碳点的核和表面的发光原理和推测的结构(发光边缘的颜色表示其荧光的颜色)^[36];不同浓度下碳点的荧光光谱(b)和 CIE 坐标(c)^[37]; (d) 聚合物碳点示意图及其具有发光颜色一致性的固态发光机理^[45]。

Fig. 3 (a) Fluorescence principle and proposed structure of CD's core and surface(the colors of glowing edges represent the color of their fluorescence)^[36]. Fluorescence spectra(b) and CIE color coordinates(c) of the CDs at different concentrations^[37]. (d) Schematic illustration of polymer carbon dot and its mechanism for solid-state luminescence with the emission color consistency^[45].

2.4 聚合物交联增强固态发光

Yang 课题组^[40-44]制备了系列聚合物碳点并提出了聚合物交联增强发射实现碳点固态发光的方法。在碳点制备过程中,原料通过脱水缩合、交联及碳化过程形成聚合物网络结构,这些聚合物骨架可以作为一种“基质”分散碳点内部及表面

的发光中心(碳核内的 sp^2 结构、表面的官能团或分子态生色团),从而避免 ACQ 效应,实现高效固态发光。

Kwak 等^[45]将柠檬酸和二亚乙基三胺(DETA)溶解在水中低温(70 °C)加热形成了具有交联聚合物骨架结构的碳点。如图 3(d),该碳点具

有单一的分子态荧光发射中心,其溶液和固态的发射峰位一致,均为 434 nm,PLQY 分别为 68.2% 和 62.7%,其单一的发光中心分散于形成碳点骨架的聚合物网络结构中,既避免了 ACQ 效应,又抑制了聚集态中不同发光中心的共振能量转移带来的固态发射红移。Shao 等^[46]用马来酸和乙二胺通过微波加热经脱水缩合、交联、聚合及部分碳化形成具有聚合物网络结构的碳点。该碳点具有浓度依赖的发光特性,稀溶液发射波长为 460 nm,PLQY 为 18.9%,随着浓度的增大溶液发射波长逐渐红移,PLQY 逐渐降低,在固态下具有红光发射($\lambda_{em} = 625$ nm),PLQY 为 8.5%。该碳点的发光并非来自于 $\pi-\pi$ 共轭结构,而是一些非共轭的特殊官能团,固态下,聚合物网络结构阻止发光中心的聚集,同时非共轭的发光团避免了 $\pi-\pi$,进而抑制了 ACQ 效应。Liu 等^[47]以柠檬酸和支链聚乙烯亚胺(b-PEI)为原料通过水热反应制得了固态下绿光发射($\lambda_{em} = 510$ nm)的碳点,450

nm 激发下 PLQY 为 26%。b-PEI 作为氮源和表面钝化剂的同时,聚集态下其骨架和支链结构可以分离并固定发光中心,抑制表面电子跃迁和共轭内核的 $\pi-\pi$ 相互作用。Chen 等^[48]首先以 PVA 作为碳源。EDA 作为氮源,通过水热法合成了固态下具有绿光发射($\lambda_{em} = 525$ nm)的碳点,PLQY 为 35%;并用不同含氮化合物作为氮源制备了具有不同发光特性的氮掺杂固态发光碳点,碳点氮含量的不同使得其发射波长不同,而表面的 PVA 长链结构阻止了发光中心的直接接触,从而抑制了 ACQ 效应。

综上所述,碳点的发光主要来源于碳核和表面态的共同作用,碳核的石墨化结构和表面基团不同导致的能级结构不同使得碳点具有不同的光学性质^[49]。而与之相对应,固态发光碳点抑制 ACQ 效应的手段也包括对碳点碳核和表面态结构的调控,通过控制碳核 sp^2 结构的尺寸与比例、调节表面态能级和减少表面缺陷态等方式实现碳

表 1 固态发光碳点原料、固态时的光学性质和抑制 ACQ 效应机理

Tab. 1 Raw materials, optical properties in solid state and mechanisms of anti-ACQ effect of solid-state emissive carbon dots

反应物	发光峰位/nm (固态)	荧光量子效率/% (固态)	抑制荧光猝灭机理
邻苯二甲酸氢钾/叠氮化钠/偏硼酸钾	413	67.7	sp^3 结构分隔 sp^2 结构 ^[24]
柠檬酸/尿素	530	1.3	抑制 sp^2 结构生长 ^[25]
柠檬酸/尿素/氯化钙	520	72	碳点尺寸均一 ^[26]
苯三酚/硼酸	620	18.2	含硼发光中心分散于碳核 ^[27]
柠檬酸/乙二胺/硼酸	450	67.6	硼掺杂增加石墨化结构 ^[28]
硼酸/乙二胺	430	18	硼掺杂抑制电荷转移 ^[29]
PVA	540	—	表面态单一及独特支撑结构 ^[31]
柠檬酸/氨水	525	25	氧化表面结构改变表面能级 ^[32]
柠檬酸三钠/二硫脲	495	29.2	表面官能团相互作用及羧酸钠官能团抑制 $\pi-\pi$ 堆积 ^[33]
柠檬酸/尿素/氯化铝	550	72.7	表面含铝交联聚集体 ^[34]
三聚氰胺/二硫代水杨酸	621	5.96	表面官能团 AIE 效应 ^[36]
碳酸胍/磷酸二氢钾	550	11	氢键 ^[37]
氨基水杨酸/柠檬酸	530/590	1.04(pH=2.1)/0.42(pH=1.0)	超分子相互作用 ^[38]
对苯二乙腈/对苯二甲醛	474/530/630	38/46/30	环状结构抑制 $\pi-\pi$ 堆积 ^[39]
柠檬酸/DETA	434	62.7	形成交联聚合物骨架 ^[45]
马来酸/乙二胺	625	8.5	形成聚合物网络 ^[46]
柠檬酸/b-PEI	510	26	聚合物骨架及表面长支链结构 ^[47]
PVA/EDA	525	35	表面 PVA 长链结构 ^[48]

点的固态发光。此外,通过超分子相互作用和聚合物交联分隔碳点或碳点内部发光中心也可以达到抗 ACQ 效应的目的。表 1 总结了上文介绍的固态发光碳点的合成原料、固态下的光物理性质和抑制 ACQ 效应的机理。多种多样的抗 ACQ 效应策略也可以为今后合成固态发光碳点所借鉴,从而使得固态发光碳点领域的成果更加丰富多样。

3 固态发光碳点的应用

碳点在克服了 ACQ 效应后拓宽了其在固态发光领域的应用范围,包括照明、光通讯及信息加密等。而相较于通过基质掺杂获得的固态荧光碳点体系,具有自身抗猝灭特性的固态荧光碳点性质更加稳定,发光更加均匀,排除了掺杂比例因素的影响,可重复性更强。以下将对已报道的该类碳点的应用进行总结。

3.1 固态发光器件

3.1.1 发光二极管

作为新型发光材料,固态发光碳点可以作为转光层应用于光致发光器件。将碳点覆盖至不同发光的 LED 芯片上制得各色的 LED 器件不止需要碳点具备合适的激发及发射波长,还要求碳点具有良好的光稳定性和热稳定性。所制得的 LED 器件性能通常通过相关色温(CCT)、色度图

(CIE)、显色指数(RA)和发光效率来衡量。目前碳点作为转光层制备 LED 器件一方面可以与其他发光材料混合,配合碳点本身发光和 LED 芯片的激发光制得具有较高显色指数的白光 LED(WLED)^[50-51];另一方面可以利用其发光可调性质,覆盖在 LED 芯片上制得多种颜色的 LED 发光器件^[52]。Zhu 等^[53]将颜色梯度变化的固态荧光碳点(图 4(a))作为转光层涂敷在 460 nm 芯片上制备了从冷白至暖白的一系列 LED 发光器件(图 4(b)),CIE 坐标由(0.285,0.286)变化为(0.453,0.412)(图 4(c)),色温从 9 579 K 变化至 2 752 K,发光效率 19~51 lm·W⁻¹,在连续工作 40 h 后其发光仍几乎没有变化,碳点荧光粉在器件中具有良好的稳定性。Kwak 等^[45]以柠檬酸和 DETA 为原料,用加热法和溶剂热法合成了荧光非浓度依赖的碳点(PCD),在溶液相和固态时 PCD 的发射峰为 434 nm,溶液相中 PLQY 为 68.2%,固态时为 62.7%,且发光不具有激发波长依赖性。由于 PCD 具有抗 ACQ 特性,将其掺杂入 PVA 中覆盖于 LED 发光芯片表面时,随着在 PVA 中掺杂的 PCD 比例增大,如图 4(d),所制得的 LED 亮度也会增加,其中 PCD 的 CIE 坐标由(0.166,0.121)变化至(0.260,0.354),发光效率随碳点掺杂量的增加从 3.11 lm·W⁻¹增加至 12.78 lm·W⁻¹。Meng 等^[37]制备的碳点由于在固态时

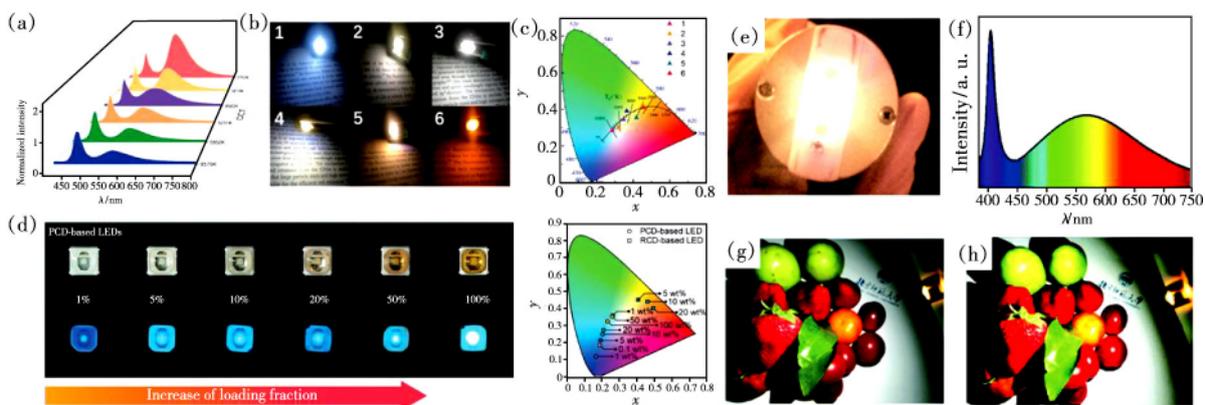


图 4 (a) 基于 CD 的 6 个 WLED 发射光谱; (b) 具有可调 CCT(从冷白光到暖白光)的 6 个 WLED 照片; (c) 6 个 WLED 的 CIE 色度图^[53]; (d) 具有不同 PCD 负载量的 LED 照片(左)和 CIE 色度图(右)^[45]; (e) 基于碳点的暖光 WLED 照片; (f) 碳点 LED 荧光光谱; 在商用暖白光 LED(g) 和基于碳点的暖白光 LED(h) 照射下的水果颜色照片^[37]。

Fig. 4 (a) Emission spectra of the CD-based six WLEDs. (b) Photographs of six WLEDs with adjustable CCTs (from cold white to warm white light). (c) CIE chromaticity diagram of the six WLEDs presented in (a)^[53]. (d) Photographs (left) and color gamut (right) of LED fabricated using PCD with different loading fractions^[45]. (e) Photograph of the warm WLED using CDs as phosphor. (f) Emission spectrum of the LED. Fruit colors under the commercial warm WLED lamp (g) and under the CD-based warm WLED lamp (h)^[37].

具有良好的白光发光特性, 故而可将其直接覆盖在紫外 LED 芯片上获得白光 LED 器件。图 4(e)、(f) 分别展示了器件的实物图和发光谱图, 其 CIE 坐标位于 (0.42, 0.38), 色温为 3 032 K, 属于暖白光, 显色指数 91。图 4(g)、(h) 分别为商用 LED 和碳点 LED 照射水果的照片, 相较于商用 LED (CRI 约为 85), 碳点 LED 更能真实地反映出水果的实际颜色, 且当施加电流从 20 mA 增加至 120 mA 时, 碳点 LED 的 CCT 和 CRI 数值

变化很小, 表现出良好的稳定性。

电致发光二极管经过快速的发展目前正逐步代替液晶显示器并可用作照明或者背光源。碳点可作为发光层应用于电致发光器件^[54-56]。由于 ACQ 效应, 通常将碳点掺杂在主体材料中制备发光层, 以非掺杂碳点作为发光层的电致发光器件性能较差^[57-59]。如图 5(c)~(h), Yuan 等^[60]以柠檬酸和不同二氨基萘为原料, 通过控制反应时间和原料结构合成了系列蓝光-红光(430~604

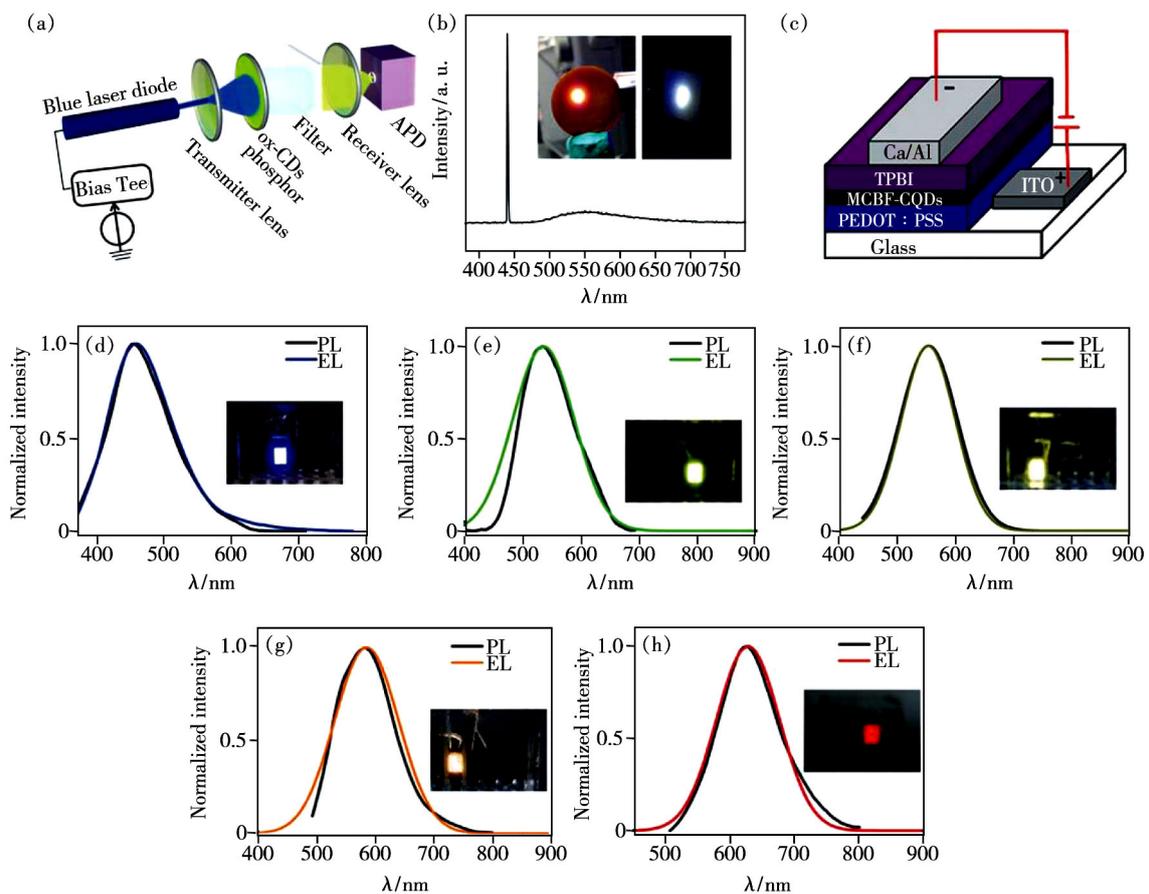


图 5 (a) 小信号频率响应和数据传输测量示意图; (b) 使用蓝色激光二极管(峰值为 442 nm)和 ox-CDs 荧光粉产生的白光光谱。插图: 将 ox-CD 掺入环氧树脂并产生白光(右)的照片^[32]; (c) 器件结构包括 ITO/PEDOT:PSS(阳极)、MCBF-CQDs(发射层)、TPBi(ETL)和 Ca/Al(阴极); 蓝光发射碳点(d)、绿光发射碳点(e)、黄光发射碳点(f)、橙光发射碳点(g)和红光发射碳点(h)薄膜的归一化 PL 光谱和相应的 EL 光谱。(d)~(h) 插图中的照片显示了单色 LED 的蓝光、绿光、黄光、橙光和红光发射的特写视图^[60]。

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the small-signal frequency-response and data transmission measurements. (b) Spectrum of the white light generated using blue laser diode (spike at 442 nm) and ox-CDs phosphor. Inset: photograph of plate that dope ox-CDs into the epoxy resin (left), and generated white light (right)^[32]. (c) Device structure comprising ITO/PEDOT:PSS (anode), MCBF-CQDs (active emission layer), TPBi (ETL), and Ca/Al (cathode). The normalized PL spectra and the corresponding output EL spectra of the thin films of blue luminescent carbon dots (d), green luminescent carbon dots (e), yellow luminescent carbon dots (f), orange luminescent carbon dots (g), and red luminescent carbon dots (h). The photographs in the insets of (d)~(h) display the close-up view of the surface emission from blue, green, yellow, orange, and red emission of monochrome LEDs^[60].

nm) 发射碳点 (MCBF-CQDs), 其溶液 PLQY 随着波长增大由 75% 降低至 12%。以聚(3,4-乙撑二氧吩噻): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 为空穴注入层、MCBF-CQDs 为发光层、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBI) 为电子传输层 (ETL) 构筑器件, 实现了非掺杂碳点的电致发光 (EL), 发射峰位为 455 ~ 628 nm, 与相应碳点薄膜的发光峰位一致。器件最大亮度为 $136 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ (蓝光碳点器件)。

3.1.2 可见光通讯

可见光通讯 (VLC) 是快速无线数据通讯领域新兴的一项技术。目前快速无线数据通讯领域常用的宽带射频 (RF) 和微波通信技术的发展受到带宽和频谱拥塞效应的限制, 而 VLC 具有不受限制的通信频谱, 且能源效率更高, 安全性更强, 具有很好的发展潜力^[61-62]。目前常用在 VLC 中的白光 LED (WLED) 主要使用稀土材料, 其长荧光寿命使得其制得的 WLED 带宽被限制在几个 MHz 内, 碳点的荧光寿命较短, 可用于制备适合 VLC 使用的 WLED, 实现高调制带宽和高数据传输速率。Zhou 等^[32] 用图 5(a) 所示装置对固态绿光发射碳点 ox-CDs 进行了信号频率响应测试。低功率 450 nm 蓝色激光二极管 (34.5 mA) 发射的蓝光经发射镜准直后激发 ox-CDs 产生如图 5(b) 所示蓝绿混合的白光, 白光经滤光片滤去蓝光后由接收镜汇聚, 其光信号由雪崩式光电二极管 (APD) 转换为电信号收集。测得所得白光 CIE 坐标为 (0.34, 0.37), 色温为 5 240 K。滤光片前后白光和绿光的带宽分别为 285 MHz 和 120 MHz, 传输速率 435 Mbps。基于该碳点制得的 VLC 其光电转换的数据传输误码率 (BER) 在 350 Mbps 下只有 3.6×10^{-3} , 在 425 Mbps 仅有 3.3×10^{-3} , 远低于无错误操作所需的前向纠错阈值 (FEC)。Liu 等^[47] 用所制得的绿光发射碳点进行信号频率响应测试, 得到传输带宽为 55 MHz, 最大传输速率为 181 Mbps, 证明了固态荧光碳点在 VLC 领域的应用前景。

3.2 信息加密

信息加密技术要求物质在不同的环境条件下表现出不同的特性, 该特性变化应易于被观察, 如形态变化、颜色变化、发光性质变化等, 同时要兼具稳定性保证信息在传递过程中不会丢失。碳点

的发光特性随物理、化学环境 (温度、湿度、pH、极性等)、激发波长等因素而变化, 可在外界条件变化的情况下表现出不同的发光特性; 其中, 具有磷光和延迟荧光发射的碳点可在照射后保持长余辉特性, 在信息加密领域具有很好的应用潜力。Yang 等^[36] 制备的具有 AIE 效应的固态发光碳点在分散态下用 365 nm 紫外光激发为蓝色荧光。254 nm 紫外激发无荧光, 而由于其疏水性, 碳点在水中聚集, 该状态下 254 nm 激发显红色荧光。基于这种发光特征可设计如图 6(b) 的信息双重加密方式。首先准备“SCAUSCNU”样式的滤纸字母串, 使用碳点处理字母“SC”、“US”和“NU”, 待碳点干燥后再分别将三组字母中的“C”、“S”和“U”用蜡密封; 将该字母串置于 365 nm 紫外光照射下只会呈现无意义的字符串, 而在 254 nm 紫外光照射下字符串干燥时同样无法观察到信息, 只有将字符串经过水处理后用 254 nm 紫外光照射才能得到正确的“SUN”密码。除了在不同条件下具有不同荧光特性的碳点, 具有磷光长余辉特性的碳点同样是很好的制作信息加密的材料。Tao 等^[43] 分别利用乙二醇和乙醇胺与聚丙烯酸水热反应制得了两种室温下具有不同波长固态磷光发射的碳点 PCD_{SI-1} 和 PCD_{SI-2}, 利用两种碳点进行了如图 6(a) 的信息加密应用展示。在 365 nm 紫外照射下两种碳点与其他荧光物质 (荧光涂料和其他固态荧光碳点) 共同显示蝴蝶和“Just Love U”图案, 而当关闭紫外灯后则会展示变化的蝴蝶图案和“JLU”图案。

指纹作为刑事案件中重要的证据和线索, 其检测和提取对于案件的取证和侦破都起着极为重要的作用。指纹显影要求所用的荧光物质在各种表面都可以均匀分散, 且能够准确反映出指纹的各种细节。碳点由于其在固态一般呈粉末状、毒性低易制取、且一般可被紫外光激发等优点在指纹显影和采集领域具有应用潜力^[63-64]。Niu 等^[27] 制备的红光碳点可由紫外光激发, 分别将该碳点撒在具有指纹的玻璃、金属箔和塑料表面对指纹进行显影, 可以清晰地显示出指纹的交叉、岛、分叉、核心、疤痕等细节; 并且在紫外光照射 1 h 后其荧光发射仍不会衰减, 证明其具有很好的稳定性, 展示了其在指纹显影领域的应用潜力。

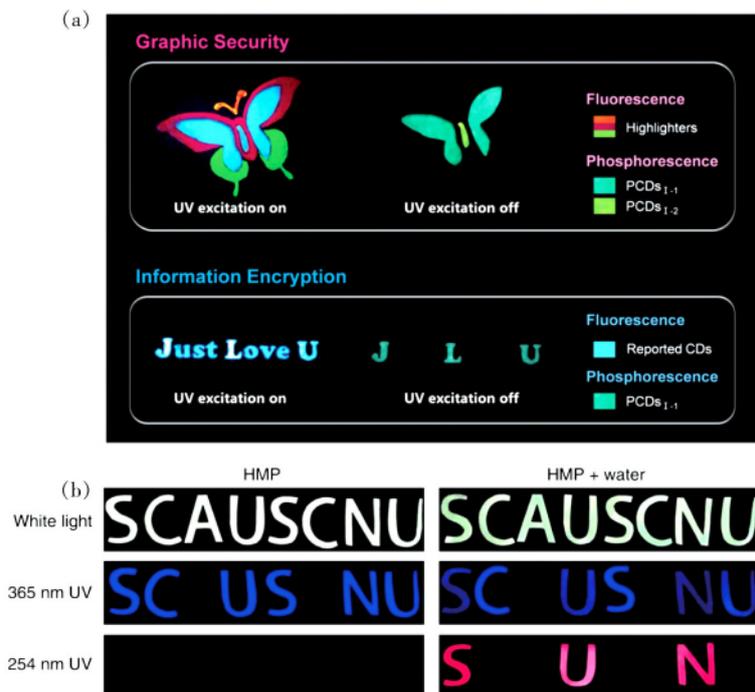


图 6 (a) 图形安全和信息加密照片^[43]; (b) 将 HMP 用作双重加密徽章^[36]。

Fig. 6 (a) Photographs of graphic security and information encryption^[43]. (b) HMP utilized as a dual-encryption badge^[36].

4 总结与展望

本文针对碳点聚集态荧光猝灭现象,总结了具有抗 ACQ 效应固态发光碳点的制备方法、光物理性质及其在固态发光领域的应用,并探讨了碳点实现固态发光的物理机制。已有的研究进展通过碳核、表面态调控、超分子、聚合物交联增强等方法实现了碳点从蓝光至红光区的高效固态发光,证明了固态发光碳点在发光器件、信息加密等领域的应用潜力。目前,抗 ACQ 效应的固态发光碳点研究仍处于起步阶段,为成为理想的固态发光材料,该类碳点在研究中仍有很多问题有待解决: (1) 碳点的结构和内在发光机理仍需要深入探索,了解其结构与发光性质的内在联系,得出普适性的碳点发光机理以实现碳点的可控合成; (2) 对导致碳点产生

ACQ 现象的结构特点和物理机制仍需要更深入明确的认识,以此为基础探索更多抗 ACQ 效应方法,丰富固态发光碳点材料体系并调控其发光性质; (3) 与稀土、量子点等固态发光材料相比,碳点的物理化学性质仍需要进一步优化,通过将碳点与手性光学^[65]、聚集诱导发光等领域相结合,将碳点的物理化学性质进一步优化,丰富碳点的发光特性,以期获得具有实际应用价值的高性能碳点固态发光材料,突破碳点在现有应用(例如高品质光致/电致发光器件)中的不足,使其在医学、催化和能源等方向具有更大的应用空间。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210174>.

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.*, 2015, 126(40): 12736-12737.
- [2] LIU Y, XIAO N, GONG N Q *et al.* One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes [J]. *Carbon*, 2014, 68: 258-264.
- [3] BA X X, ZHANG L, YIN Y L *et al.* Luminescent carbon dots with concentration-dependent emission in solution and yellow emission in solid state [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, 565: 77-85.

- [4] TOMSKAYA A E ,EGOROVA M N ,KAPITONOV A N *et al.* Synthesis of luminescent N-doped carbon dots by hydrothermal treatment [J]. *Phys. Stat. Solidi (B)* ,2018 255(1) : 1700222-1-5.
- [5] HAN S J ,CHEN X P ,HU Y P *et al.* Solid-state N P-doped carbon dots conquer aggregation-caused fluorescence quenching and couple with europium metal-organic frameworks toward white light-emitting diodes [J]. *Dyes Pigment.* ,2021 , 187: 109090-1-6.
- [6] 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) : 1905050-1-7.
- [7] QU S N ,ZHOU D ,LI D *et al.* Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp²-domain controlling and surface charges engineering [J]. *Adv. Mater.* ,2016 28(18) : 3516-3521.
- [8] WANG L ,LI W T ,YIN L Q *et al.* Full-color fluorescent carbon quantum dots [J]. *Sci. Adv.* ,2020 6(40) : eabb6772-1-9.
- [9] HU T T ,WEN Z Q ,WANG C *et al.* Temperature-controlled spectral tuning of full-color carbon dots and their strongly fluorescent solid-state polymer composites for light-emitting diodes [J]. *Nanoscale Adv.* ,2019 ,1 ,1413-1420.
- [10] 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(1) : 1704740-1-8.
- [11] DING H ,WEI J S ,ZHANG P *et al.* Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths [J]. *Small* ,2018 ,14(22) : 1800612-1-10.
- [12] YUAN F L ,HE P ,XI Z F *et al.* Highly efficient and stable white LEDs based on pure red narrow bandwidth emission triangular carbon quantum dots for wide-color gamut backlight displays [J]. *Nano Res.* ,2019 ,12(7) : 1669-1674.
- [13] WANG H J ,HOU W Y ,HAO Y W *et al.* Novel yellow solid-state fluorescent-emitting carbon dots with high quantum yield for white light-emitting diodes [J]. *Spectroc. Acta A-Mol. Biomolec. Spectr.* ,2020 250: 119340-1-8.
- [14] ZHANG K Y ,SHI Y A ,JIA Y *et al.* Tunable dual fluorescence emissions with high photoluminescence quantum yields modulated by Na ion dispersion method for purely solid state N-doped carbon dots [J]. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* ,2020 397: 112548-1-7.
- [15] YUAN F L ,WANG Y K ,SHARMA G *et al.* Bright high-colour-purity deep-blue carbon dot light-emitting diodes *via* efficient edge amination [J]. *Nat. Photonics* ,2020 ,14: 171-176.
- [16] XIE Z ,WANG F ,LIU CY. Organic-inorganic hybrid functional carbon dot gel glasses [J]. *Adv. Mater.* ,2012 24(13) : 1716-1721.
- [17] WANG Y ,KALYTCHUK S ,WANG L Y *et al.* Carbon dot hybrids with oligomeric silsesquioxane: solid-state luminophores with high photoluminescence quantum yield and applicability in white light emitting devices [J]. *Chem. Commun.* ,2015 , 51(14) : 2950-2953.
- [18] 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(1) : 206-1-13.
- [19] 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.
- [20] ZHOU D ,ZHAI Y C ,QU S N *et al.* Electrostatic assembly guided synthesis of highly luminescent carbon-nanodots@ BaSO₄ hybrid phosphors with improved stability [J]. *Small* ,2017 ,13(6) : 1602055-1-10.
- [21] 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.
- [22] WANG A W ,HOU Y L ,KANG F W *et al.* Rare earth-free composites of carbon dots/metal-organic frameworks as white light emitting phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C* ,2019 7(8) : 2207-2211.
- [23] BHUNIA S K ,NANDI S ,SHIKLER R *et al.* Tuneable light-emitting carbon-dot/polymer flexible films prepared through one-pot synthesis [J]. *Nanoscale* ,2016 8(6) : 3400-3406.
- [24] LI H Y ,ZHANG Z X ,DING J *et al.* Diamond-like carbon structure-doped carbon dots: a new class of self-quenching-resistant solid-state fluorescence materials toward light-emitting diodes [J]. *Carbon* ,2019 ,149 342-349.
- [25] YOO H J ,KWAK B E ,KIM D H. Self-quenching origin of carbon dots and the guideline for their solid-state luminescence [J]. *J. Phys. Chem. C* ,2019 ,123(44) : 27124-27131.
- [26] ZHOU D ,JING P T ,WANG Y *et al.* Carbon dots produced *via* space-confined vacuum heating: maintaining efficient

- luminescence in both dispersed and aggregated states [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2019, 4(2): 388-395.
- [27] NIU X Q, SONG T B, XIONG H M. Large scale synthesis of red emissive carbon dots powder by solid state reaction for fingerprint identification [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(6): 1953-1956.
- [28] CHOI Y, KANG B, LEE J *et al.* Integrative approach toward uncovering the origin of photoluminescence in dual heteroatom-doped carbon nanodots [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(19): 6840-6847.
- [29] SHEN C, WANG J, CAO Y *et al.* Facile access to B-doped solid-state fluorescent carbon dots toward light emitting devices and cell imaging agents [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(26): 6668-6675.
- [30] LI D, HAN D, QU SN *et al.* Supra-(carbon nanodots) with a strong visible to near-infrared absorption band and efficient photothermal conversion [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(7): e16120-1-8.
- [31] LI X M, LIU Y L, SONG X F *et al.* Intercrossed carbon nanorings with pure surface states as low-cost and environment-friendly phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(6): 1759-1764.
- [32] ZHOU Z J, TIAN P F, LIU X Y *et al.* Hydrogen peroxide-treated carbon dot phosphor with a bathochromic-shifted aggregation-enhanced emission for light-emitting devices and visible light communication [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(8): 1800369-1-8.
- [33] TAO Y F, LIN J, WANG D Y *et al.* Na⁺-functionalized carbon dots with aggregation-induced and enhanced cyan emission [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 588: 469-475.
- [34] ZHAO Y Y, HE B C, LIU E S *et al.* Aluminum-based surface polymerization on carbon dots with aggregation-enhanced luminescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(19): 4530-4536.
- [35] TANG B Z, ZHAN X W, YU G *et al.* Efficient blue emission from siloles [J]. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11(12): 2974-2978.
- [36] YANG H Y, LIU Y L, GUO Z Y *et al.* Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 1789-1-11.
- [37] MENG T, YUAN T, LI X H *et al.* Ultrabroad-band red sufficient solid white emission from carbon quantum dot aggregation for single component warm white light emitting diodes with a 91 high color rendering index [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(46): 6531-6534.
- [38] FENG T L, ZENG Q S, LU S Y *et al.* Color-tunable carbon dots possessing solid-state emission for full-color light-emitting diodes applications [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2): 502-510.
- [39] MENG T, WANG Z F, YUAN T *et al.* Gram-scale synthesis of highly efficient rare-earth element-free red/green/blue solid-state bandgap fluorescent carbon quantum rings for white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int.*, 2021, 60: 1-7.
- [40] ZHU S J, SONG Y B, SHAO J R *et al.* Non-conjugated polymer dots with crosslink-enhanced emission in the absence of fluorophore units [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(49): 14626-14637.
- [41] TAO S Y, ZHU S J, FENG T L *et al.* Crosslink-enhanced emission effect on luminescence in polymers: advances and perspectives [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(25): 9826-9840.
- [42] ZHU S J, WANG L, ZHOU N *et al.* The crosslink enhanced emission(CEE) in non-conjugated polymer dots: from the photoluminescence mechanism to the cellular uptake mechanism and internalization [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(89): 13845-13848.
- [43] 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.
- [44] TAO S Y, FENG T L, ZHENG C Y *et al.* Carbonized polymer dots: a brand new perspective to recognize luminescent carbon-based nanomaterials [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(17): 5182-5188.
- [45] KWAK B E, YOO H J, KIM D H. Quenching-resistant polymer carbon dot preserving emission color consistency in solid-state [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1900932-1-9.
- [46] SHAO J R, ZHU S J, LIU H W *et al.* Full-color emission polymer carbon dots with quench-resistant solid-state fluorescence [J]. *Adv. Sci.*, 2017, 4(12): 1700395-1-8.
- [47] LIU E S, LI D, ZHOU X J *et al.* Highly emissive carbon dots in solid state and their applications in light-emitting devices and visible light communication [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, 7(10): 9301-9308.
- [48] CHEN Y H, ZHENG M T, XIAO Y *et al.* A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(2): 312-318.
- [49] AI L, YANG Y S, WANG B Y *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspec-

- tives [J]. *Sci. Bull.*, 2021 66(8): 839-856.
- [50] ZHANG X Q, YANG H Y, WAN Z J *et al.* Self-quenching-resistant red emissive carbon dots with high stability for warm white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020 8(15): 2000251.
- [51] GE M, HUANG X, NI J X *et al.* One-step synthesis of self-quenching-resistant biomass-based solid-state fluorescent carbon dots with high yield for white lighting emitting diodes [J]. *Dyes Pigment.*, 2021 185: 108953-4-7.
- [52] CHANG Q, DING Y M, CHENG S *et al.* Quench-resistant and stable nanocarbon dot/sheet emitters with tunable solid-state fluorescence *via* aggregation-induced color switching [J]. *Nanoscale*, 2019 11(5): 2131-2137.
- [53] ZHU J Y, BAI X, CHEN X *et al.* Spectrally tunable solid state fluorescence and room-temperature phosphorescence of carbon dots synthesized *via* seeded growth method [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019 7(9): 1801599-4-7.
- [54] KWON W, KIM Y H, LEE C L *et al.* Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite [J]. *Nano Lett.*, 2014 14(3): 1306-1311.
- [55] KIM J K, BAE S, YI Y J *et al.* Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes [J]. *Sci. Rep.*, 2015 5: 11032-4-11.
- [56] XU J C, MIAO Y Q, ZHENG J X *et al.* Carbon dot-based white and yellow electroluminescent light emitting diodes with a record-breaking brightness [J]. *Nanoscale*, 2018 10(23): 11211-41221.
- [57] WANG F, CHEN Y H, LIU C Y *et al.* White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence [J]. *Chem. Commun.*, 2011 47(12): 3502-3504.
- [58] XU J C, MIAO Y Q, ZHENG J X *et al.* Ultrahigh brightness carbon dot-based blue electroluminescent LEDs by host-guest energy transfer emission mechanism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018 6: 1800181-4-5.
- [59] ZHANG XY, ZHANG Y, WANG Y *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013 7(12): 11234-41241.
- [60] 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): 1604436-4-6.
- [61] PATHAK P H, FENG X T, HU P F *et al.* Visible light communication networking and sensing: a survey potential and challenges [J]. *IEEE Commun. Surv. Tutor.*, 2015 17(4): 2047-2077.
- [62] SAJJAD MT, MANOUSIADIS PP, OROFINO C *et al.* Fluorescent red-emitting BODIPY oligofluorene star-shaped molecules as a color converter material for visible light communications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015 3(4): 536-540.
- [63] PENG D, LIU X, HUANG M J *et al.* A novel monodisperse SiO₂@C-dot for the rapid and facile identification of latent fingerprints using self-quenching resistant solid-state fluorescence [J]. *Dalton Trans.*, 2018 47(16): 5823-5830.
- [64] WANG H J, YU T T, CHEN H L *et al.* A self-quenching-resistant carbon dots powder with tunable solid-state fluorescence and their applications in light-emitting diodes and fingerprints detection [J]. *Dyes Pigment.*, 2018 159: 245-251.
- [65] RU Y, SUI L, SONG H Q *et al.* Rational design of multicolor-emitting chiral carbonized polymer dots for full-color and white circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021 60(25): 14091-44099.



曲彦霏(1996-),男,吉林白山人,硕士研究生,2018年于吉林大学获得学士学位,主要从事固态发光碳纳米点材料及应用方面的研究。
E-mail: 846523613@qq.com



曲松楠(1981-),男,吉林长春人,博士,教授,博士研究生导师,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事碳基发光材料及应用方面的研究。
E-mail: artqusongnan@163.com



李迪(1984-),女,辽宁营口人,博士,副教授,2012年于吉林大学获得博士学位,主要从事碳纳米点发光特性及应用方面的研究。
E-mail: dili@jlu.edu.cn