

文章编号: 1000-7032(2021)08-1314-09

生物基碳点制备及其在 LED 器件上的应用

王 琴^{1,2}, 杨 雯^{1,2}, 庄镜儒^{1,2}, 李 靖³, 杨培志^{1*}, 汪正良^{3*}

(1. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500;

3. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以大麦苗为碳源, 采用一锅热解法成功获得碳点(CDs), 并对其硼、氮及混合掺杂体系进行了研究。该类型碳点在水溶液中表现出很强的紫外光区宽带吸收, 并产生独特的近紫外光和蓝光双发射光学特性; 单掺硼及硼氮共掺的 CDs 粉体表现出良好的固体发光特性, 在蓝光区具有较强激发并产生明亮的绿光发射。将这两种 CDs 作为荧光粉与蓝光 GaN 芯片结合, 制作出 LED 器件, 表现出良好的发光性能。通过 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红粉的引入可得到高效、高显色性的白光 LED。

关键词: 碳点; 大麦苗; 发光性能; LED 器件

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210159

Preparation and Application of Bio-based Carbon Dots for LED Chips

WANG Qin^{1,2}, YANG Wen², ZHUANG Jing-ru², LI Jing³, YANG Pei-zhi^{1*}, WANG Zheng-liang^{3*}

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education,

Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

3. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

* Corresponding Authors, E-mail: pzhyang@hotmail.com; wangzhengliang@foxmail.com

Abstract: Carbon dots(CDs) were successfully prepared by the one-pot pyrolysis method using the barley seedling as carbon source. The boron, nitrogen and mixed doping system of CDs were studied. The solution of CDs exhibits broad absorption in the UV region. Two emission bands can be observed in the near UV and blue regions. It is worth to note that CDs powder doped with B and co-doped with B and N can be effectively excited by the blue light and emit bright green light. The LED devices were fabricated by combining such two kinds of CDs powder, which exhibit excellent luminescent properties. Using commercial $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ as red components, white LEDs with high luminous efficiency and color rendering index can be obtained.

Key words: carbon dots; barley seedling; luminescent properties; LED devices

收稿日期: 2021-04-30; 修订日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257); 国家自然科学基金-云南联合基金(U1702254); 云南省高校科技创新团队支持计划资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(U1802257); The Joint Funds of The National Natural Science Foundation of China-Yunnan Provinces(U1702254); The Program for Innovative Research Team(in Science and Technology) in University of Yunnan Province

1 引言

0D 结构碳纳米材料——碳点 (CDs) 是一种准球形形貌的纳米颗粒^[1-2], 具有高发光性、良好的生物相容性、低毒性和低成本等特点, 在光电子、储能、光伏、生物医学、农业等领域具有广阔的应用前景^[3-5]。2004 年, 人们在制备单壁碳纳米管的副产物中发现了碳点^[6], 并在 2006 年首次被成功合成^[7]。Liu 等在 2007 年报道了利用蜡烛燃烧的煤烟制备碳点, 并发现其有彩色荧光效应, 这标志着碳点的合成原料首次从无机材料扩展到了有机、生物质材料^[8]。碳点的制备方法通常分为两大类: “自上而下”法和“自下而上”法^[9]。“自上而下”法是采用石墨、石墨烯、碳纳米管和富勒烯等无机碳材料作为碳源, 利用激光消融、电化学、电弧放电、化学氧化法等方法, 获得碳点^[10-11]。但该方法制备过程复杂, 反应条件苛刻, 通常涉及高温、高压, 难以实现规模生产, 其表面性质的改性、掺杂需要进一步处理, 大多需要多步合成^[12-13]。“自下而上”法通常以有机碳源为原料, 采用水热、微波、热解等方法处理得到碳点, 由于生物基材料本身富含氮、磷、硫等元素及各种含氧官能团, 经过对原料的筛选, 可一步合成目标掺杂的碳点, 其过程简化, 反应条件简单, 易实现规模化生产, 也对生物质的利用和废弃物处理提供了新的思路^[14-16]。碳点最引人关注的是其光致发光特性^[17-18]。虽然迄今碳点的光致发光机理尚未完全清楚, 但大多认为碳点表现出的光致发光行为是由于碳原子以 sp^2 杂化共轭 π 域和 sp^3 杂化态组成, 其中, $C=C$ 键具有 sp^2 杂化共轭 π 域, 其 $\pi-\pi^*$ 跃迁能够捕获短波长光子, 通常是在紫外光区 (260 ~ 320 nm) 表现出明显的光学特征吸收峰, 还可延伸到可见光范围^[19]。通常认为碳点中的 sp^2 共轭 π 域是荧光发射的固有中心, 同时, 碳点的 sp^2 共轭 π 域还有可能被 sp^3 杂化碳态 (如 $C-OH$, $C-NH_2$ 等) 包围。因此, 除了 sp^2 共轭 π 域电子-空穴对 ($e-h$) 的复合, 碳点核心和表面态之间的非辐射电子跃迁也可促进碳点的荧光发射^[20-23]。

目前, 荧光碳点主要为单峰发射^[24-25], 且大多只在液体溶液中表现出良好的光致发光效应, 当其以固体形式存在时, 由于团聚引起的荧光猝灭, 导致难以直接获得高效的荧光碳点粉体^[26]。

目前主流方法是将碳点分散于无机介质或者高分子介质中, 使其能以固态形式应用于 LED 器件中^[27-28]。本文采用生物质材料为碳源, 采用一锅热解法制备出碳点和掺杂碳点, 该类碳点具有双发射荧光和固态发光特性; 探讨了其结构与发光行为间的关系。将所得碳点直接应用于 LED 器件, 简化了器件制作工艺, 为开发固态荧光材料提供了一种环保、简便的新思路。

2 实验

2.1 荧光碳点的制备及表征

主要试剂及原料: 硼酸 (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 尿素 (分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 乙醇 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 硫酸奎宁 (分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 大麦苗 (中国安徽); $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (深圳英特美光电有限公司)。

主要仪器: 样品红外光谱、紫外-可见吸收光谱和光电子能谱 (XPS) 分别用傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher, IS10)、紫外-可见分光光度计 (美国安捷伦, Agilent HP8453E) 和 X 射线光电子能谱仪 (美国赛默飞 K-Alpha+) 进行测试。样品的激发和发射光谱通过荧光分光光度计 (美国瓦里安技术有限公司, Cary Eclipse FL 1011M003) 进行测试。粉体量子产率通过附带积分球的荧光分光光度计 (日本日立, F7000) 进行测试。

制备方法: 本文采用一锅热解法制备大麦苗基碳点 (RM-CDs) 及其掺杂碳点, 分别为硼掺杂大麦苗基碳点 (RMB-CDs)、氮掺杂大麦苗基碳点 (RMN-CDs)、硼氮双掺大麦苗基碳点 (RMBN-CDs), 工艺流程如图 1 所示。具体实验方法如下:

前处理: 取一定质量的大麦苗, 用蒸馏水洗净晒干后, 用粉碎机粉碎成粉末, 以备后续使用。

一锅法制备碳点: 以制备 RMBN-CDs 为例, 称取 0.60 g 硼酸倒入 50 mL 烧杯中, 加入 25 mL 蒸馏水, 使其溶解; 再加入 0.60 g 尿素和 2.00 g 预先制备的大麦苗粉末, 超声 10 min; 倒于 50 mL 坩埚中, 放入烘箱 240 °C 热解 15 min, 冷却至室温后备用。

碳点的后处理: 取上述粉末转移至离心管中, 按 30 mL/0.20 g 的比例用去离子水溶解, 放入高速离心机中以 11 000 r/min 离心 10 min。取上层清液, 得到碳点原液。将碳点原液过滤、透析分离和冷冻干燥处理后, 得到碳点粉体, 经计算产率约为 6%。

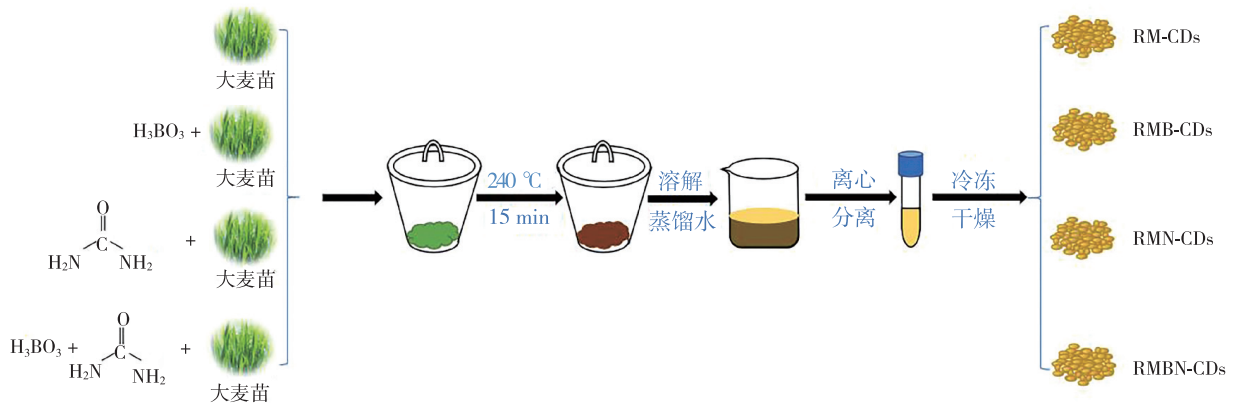


图 1 生物基碳点—锅热解法制备流程示意图

Fig. 1 Process diagram of one-pot pyrolysis preparation method for bio-based carbon dots

2.2 LED 器件制作及性能分析

对于单一碳点基 LED 器件制作,是先将碳点粉体均匀混合于环氧树脂 AB 胶中,再均匀涂敷在 GaN 蓝光 LED 芯片上,将其置于烘箱中固化,即得 LED 器件。对于白光 LED 器件制作,工艺与上述流程相似,不同之处在于碳点中加入了适量的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 商用红粉。采用 LED 光谱测试仪(杭州虹谱光电科技有限公司, HSP6000)对 LED 器件性能进行测试。

3 结果与讨论

3.1 荧光碳点的组成

采用紫外-可见分光光度计和傅里叶变换红外光谱仪对 RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 等 4 种碳点的吸收光谱和表面官能团进行了测试分析;采用 XPS 对 RMBN-CDs 进行了分析,结果如图 2 所示。图 2(a)为 4 种碳点的吸收光谱,由图可知,碳点在 220 nm 附近表现出明显的光学特征吸收峰,可归因于其 C=C 键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,能捕获短波长光子^[21];在 280 nm 附近出现肩峰,可归因于表面官能团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[22];值得注意的是,在更长波长 400 nm 附近也会有吸收峰,特别是硼掺杂和硼氮共掺的碳点表现尤为明显,预示其表面态极可能捕获激发态能量,实现特征发光^[20]。

图 2(b)为 4 种碳点的红外光谱图,由图可知,3 400 cm^{-1} 附近有明显的吸收带,可归因于—OH 的拉伸,表明这类碳点富含—OH 官能团,亲水性强;2 800 cm^{-1} 及 776 cm^{-1} 附近表现

出 N—H/C—H 的伸缩振动,但吸收带并不明显。1 600, 1 400, 1 050 cm^{-1} 附近为化学键 C=O、C—C/C=C 和 C—O 的特征吸收,而 2 024 cm^{-1} 附近的 C≡C 的特征吸收峰则不明显,表明这类碳点的碳核核心主要靠 C≡C 及 C=C 键组成。当有 N 掺杂时,1 600 cm^{-1} 处的吸收峰变宽,从图中可看出, RMN-CDs 与 RM-CDs 峰形明显不同,这是由于 RMN-CDs 含有 C—NH₂ 后,峰型被拉宽。同理, RMBN-CDs 的峰型也有适当变宽,而 RMB-CDs 与 RM-CDs 相似,表明它们在 1 600 cm^{-1} 处的峰更多的是由单纯 C—C/C=C 的吸收振动引起。说明 N 掺杂后,有更多的 C—NH₂ 存在。在 RMB-CDs 体系中,1 191 cm^{-1} 和 670 cm^{-1} 处出现掺 B 之后的特征峰,可归因于 C—B 和 B—O 键伸缩振动。

图 2(c)为 RMBN-CDs 的全扫描 XPS 光谱及各元素含量分布图,可知 C1s、O1s、B1s、N1s、P1s 和 S1s 的原子百分比分别为 43.99%、31.43%、14.30%、9.71%、0.43% 和 0.12%。其中,如图 2(d)、(e)、(f) 所示, C1s 高分辨率光谱在 284.8、286.3、288.1 eV 处有 3 个峰^[23], 分别表示 C 元素以 C=C/C—C、C—O、C=O 组成; B1s 高分辨率光谱在 192.6 eV 和 193.6 eV 处有两个响应峰, 分别表示 B 元素以 BCO₂ 和 B₂O₃ 形式存在^[24]; N1s 高分辨率光谱显示 N 元素以 N—C₃ (399.6 eV) 和 C—NH₂ (400.7 eV) 形式存在^[25]。样品中还含有极少量的 P 和 S, 源于生物基材料大多含有 P、S, 但由于含量极少, 在此不进行专门讨论。从图 2 可看出, XPS 的分析结果与红外光谱分析结果相吻合。

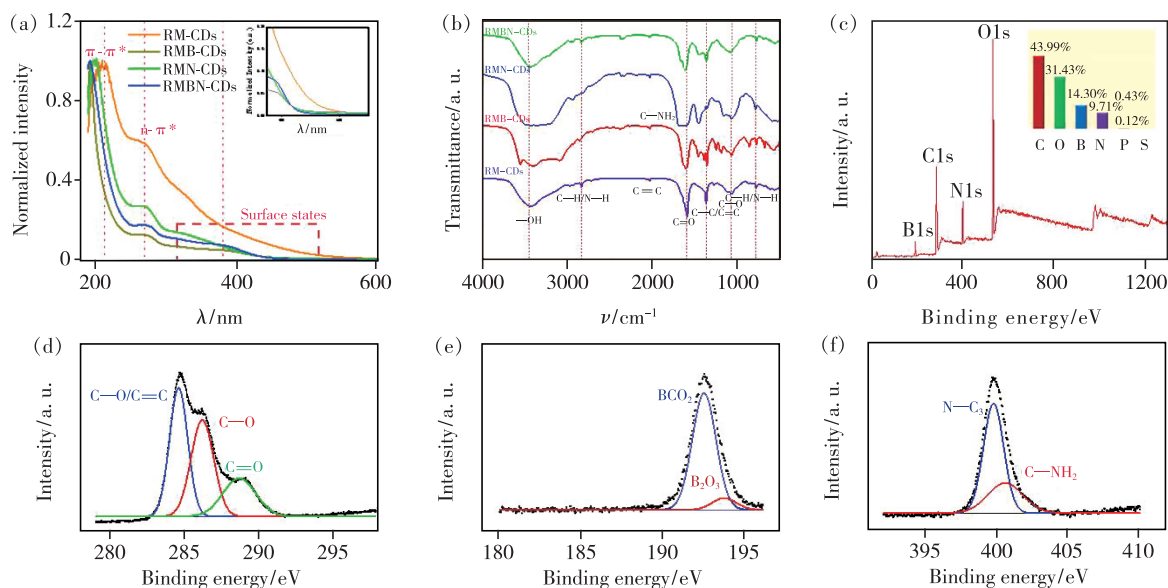


图 2 (a) RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 水溶液的紫外-可见吸收光谱(插图为 350 ~ 700 nm 部分放大图像);(b) RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 的红外光谱;(c) RMBN-CDs 的 XPS 全谱(各元素含量分析图);(d) RMBN-CDs C1s 高分辨率光谱;(e) RMBN-CDs B1s 高分辨率光谱;(f) RMBN-CDs N1s 高分辨率光谱。

Fig. 2 (a) Absorption spectra of RM-CDs, RMB-CDs, RMN-CDs and RMBN-CDs in distilled water, illustrated with a partially enlarged image at 350 – 700 nm. (b) FT-IR spectra of RM-CDs, RMB-CDs, RMN-CDs and RMBN-CDs. (c) Full-scan XPS spectra of RMBN-CDs. (d) High resolution XPS spectra of RMBN-CDs for C1s. (e) High resolution XPS spectra of RMBN-CDs for B1s. (f) High resolution XPS spectra of RMBN-CDs for N1s.

3.2 液体荧光碳点的光致发光性质分析

图 3(a) 为 RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 4 种碳点的水溶液照片,在紫外光照射下表现出明亮的蓝光发射,这表明样品对紫外光具有良好的吸收。图 3(b) 为 4 种碳点水溶液的激发光谱,可见样品在 260 ~ 400 nm 之间的紫外光区表现宽带激发。为此进一步研究了碳点在不同波长光激发下的发光性能,结果如图 3(c) ~ (f) 所示。从图中可以看出,当激发波长能量较高时,4 种碳点都出现了双峰发射特征,其中掺硼的 RMB-CDs 和 RMBN-CDs,350 nm 附近的发射比其他两种更为明显。本文利用间接测定法^[19],对 4 种碳点的液态荧光量子效率进行了测定,结果分别为 RM-CDs: 5%, RMB-CDs: 11%, RMN-CDs: 8% 和 RMBN-CDs: 13%。从上面的数据可以看出,掺硼和硼氮共掺的碳点液体荧光量子效率会稍高一些。虽然碳点的光致发光机理目前并没有一个定论,但从电子能级的角度来看^[21],在常温下,碳点中成键电子大多处于基态 S_0 ,在最低振动能级。当受到光激发时,会吸收其特征频率相一致的光子,部分处于 S_0 基态的电子会跃迁到更高的电子激发态

(S_1, S_2),这就产生了紫外-可见光谱的吸收峰,这时的电子具有较大动能。处于 S_2 中各振动能级的电子通过内转化、振动弛豫等非辐射跃迁方式到达 S_1 ,最终受激发的电子将从 $S_1 \rightarrow S_0$,这个过程可伴随着光子发射,产生荧光。生物基碳点通常也借鉴有机染料分子轨道模型来解释^[29],它以 sp^2 杂化碳核为中心,被表面官能团包围。如前通过对样品的紫外-可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱及 XPS 全谱图(各元素含量分析图)分析可知,本文所制备的碳点富含 $C=C$,证明 sp^2 共轭 π 域为其荧光发射的固有中心,产生 $\pi-\pi$ 跃迁。由于生物基碳点本身含有一定的 N、O、S 等元素,会在碳核外围形成表面官能团,经过掺杂后,表面官能团种类和数量更加丰富,由此产生另一类特征吸收,归因于表面官能团的 $n-\pi$ 跃迁^[30-31]。本文所制备的碳点中,当硼元素引入后,从 XPS 中可知,多了一些 B—C 和 B—O 键,从物理学的角度来看,附着在碳点表面/边缘上新的官能团和杂原子诱导了新的表面/缺陷态进入碳点体系,从而调整碳点中的电子结构和响应的光电子跃迁通道^[32-33],表现出更优异的发光特性,因此产生了明显的双发射现象。

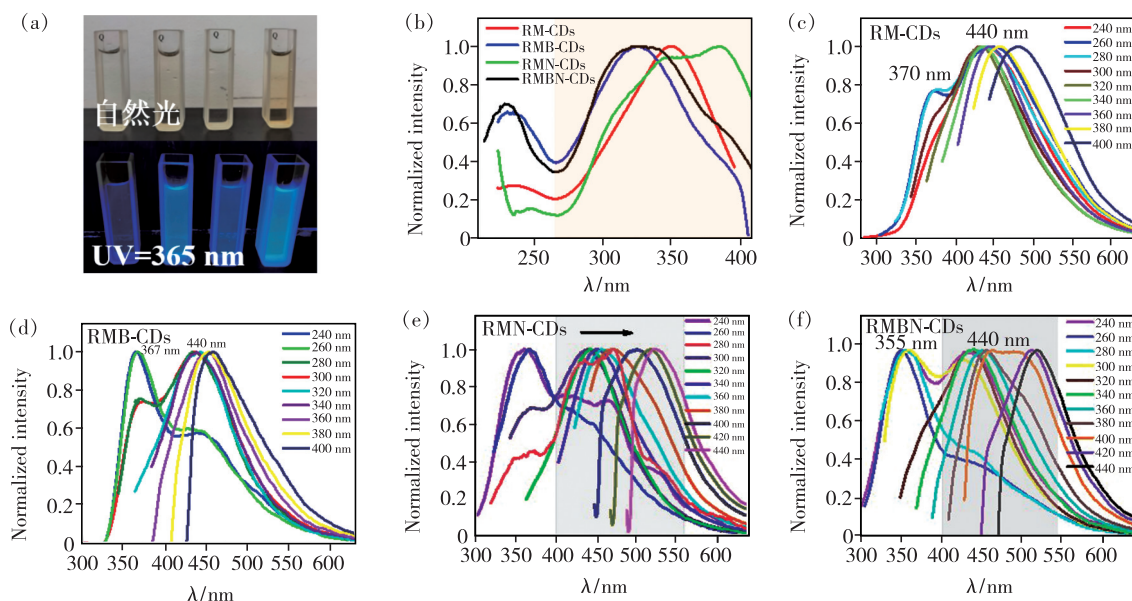


图 3 (a) 碳点水溶液在自然光和紫外光下的照片, 从左到右依次为 RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs; (b) 碳点水溶液的激发光谱 (监测波长为 440 nm); (c) ~ (f) 碳点水溶液在不同波长光激发下的发射光谱。

Fig. 3 (a) Pictures of CDs solution under natural light and UV light, from left to right, they are RM-CDs, RMB-CDs, RMN-CDs and RMBN-CDs. (b) Excitation spectra of the CDs solution (monitoring at 440 nm). (c) - (f) Emission spectra of CDs solution excited by different wavelength light.

3.3 固体荧光碳点的光致发光性质分析

将 RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 4 种碳点进行冷冻干燥后, RM-CDs 和 RMN-CDs 粉体在紫外光和蓝光下没有明显的荧光发射, 为此重点讨论 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 粉体的发光性能。图 4(a) 为 RMB 和 RMBN 粉体的激发光谱, 这两种碳点表现出类似的激发光谱。样品最强激发带位于蓝光区, 与其液体荧光光谱相比, 出现了明显的红移, 这可能是由于粉体发生了严重的 π - π 聚集现象, 这种聚集过程引发了能级突变^[34]。样品在可见光下呈现淡黄色, 这也意味着 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 粉体对蓝光具有很强的吸收。该宽带激发可以与蓝光 GaN 芯片的发射完美匹配, 这意味着 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 在蓝光 LED 上具有潜在的应用。图 4(b) 为 RMB-CDs 在不同激发波长下的发射光谱。随着激发波长的增加, 样品的主发射峰位于 500 nm 左右, 没有观察到发射峰位置的明显移动。样品在 678 nm 处也存在较弱的发射。与 RMB 发射光谱相比, RMBN 粉体的主发射峰稍稍有点红移, 位于 506 nm 左右 (图 4(c))。样品的发射峰并未随激发波长的变化而改变, 但发光强度不同。当激发波长为 440 nm 时, 样品的绿光发射强度最大。在蓝光照射下, RMB-CDs 和 RMBN-CDs 粉体均能发

射出明亮的绿光。由图 4(d) 可以看出, 随着温度升高, RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体的发射强度在缓慢下降。值得一提的是, 经过硼、氮共同修饰后, RMBN-CDs 粉体在 240 °C 时的发射强度约为初始值的 95%。这表明这两种荧光碳点粉体具有很好的热稳定性。此外, 这两种碳点粉体量子效率分别为 5% 和 7%, 与文献报道结果相近^[35-37]。

通过对样品固态发光与液态发光性能的对比, 可以看到 4 种样品只有两种样品有固态发光, 且双发射现象也随之消失。目前, 研究人员并没有就固态碳点发光给出一个确切的解释和方案, 通常从液态到固态, 碳点荧光猝灭有以下 3 种解释^[26]: (1) 一些碳点的结构天生容易受到分子转动/振动的影响, 这可能导致电子处在激发态的能量耗散, 从而产生荧光猝灭效应。(2) 当碳点聚集时, 由于 π - π 的相互作用, 使得能量在粒子间传递, 这种能量共振转移在形成固体粉末聚集态时会尤为突出, 导致有部分甚至全部激子以非辐射跃迁方式回到基态, 从而影响固态碳点的荧光性质。(3) 碳点 (特别是生物基碳点) 通常含有许多含氧官能团, 氧具有较强的三重态猝灭能力。本文中的 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 以固态粉末形式仍能发光, 可能是由于杂原子硼改变了碳点的结构, 丰富了碳点表面环境, 使激发态回到基态的

路径增多,当碳点聚集时,这类表面官能团捕获了一定的能量,以光子形式释放,避免全部激子都以

非辐射跃迁回到基态,从而与液态相比,只产生了部分荧光猝灭,仍具有固态发光特性^[7,38-39]。

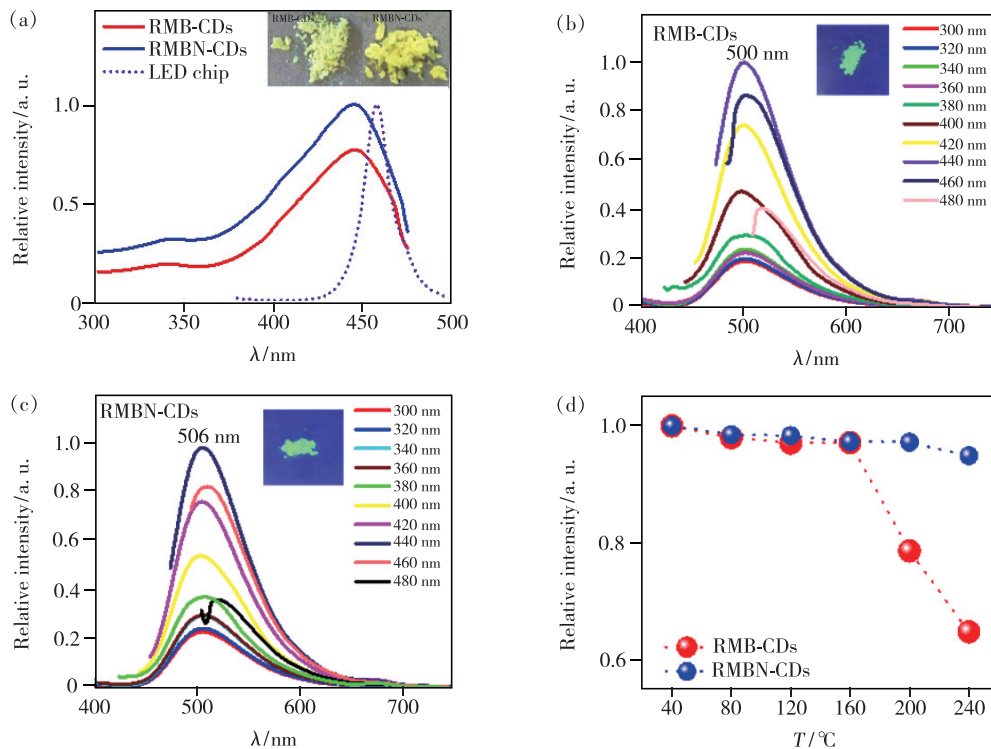


图 4 (a) RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体的激发光谱(监测波长 500 nm)(插图为 RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体在自然光条件下的拍摄图);(b) RMB-CDs 粉体在不同波长光激发下的发射光谱(插图为 RMB-CDs 粉体在 365 nm 光照下的拍摄图);(c) RMBN-CDs 粉体在不同波长光激发下的发射光谱(插图为 RMBN-CDs 粉体在 365 nm 光照下的拍摄图);(d) RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体在不同温度下的相对发射强度。

Fig. 4 (a) Excitation spectra of RMB-CDs powder and RMBN-CDs powder by monitoring at 500 nm (the illustration shows the pictures of RMB-CDs powder and RMBN-CDs powder under natural light conditions). (b) Emission spectra of RMB-CDs powder excited by different wavelength light (the illustration shows the image of RMB-CDs powder under 365 nm light). (c) Emission spectra of RMBN-CDs powder excited by different wavelength light (the illustration shows the image of RMBN-CDs powder under 365 nm light). (d) Temperature-dependent emission intensity of RMB-CDs powder and RMBN-CDs powder.

3.4 固体荧光碳点在 LED 器件上的应用

鉴于 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 粉体在蓝光激发下表现出优异的发光性能,初步将其应用于蓝光 GaN 芯片上。图 5 (a)、(b) 为利用 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 粉体所制作的 LED 器件在不同电流驱动下的发光光谱。图中较强的蓝光发射为 GaN 芯片的发射峰,从 500 ~ 750 nm 的宽峰对应于碳点吸收芯片所产生的黄绿光发射。由于碳点在红光区域的发射较弱,导致两种发光器件的发光偏冷光(见图 5 插图)。随着器件驱动电流的升高,器件的发射光谱形状并无明显变化,这也间接证明 RMB-CDs 和 RMBN-CDs 具有较好的热稳定性。对比图 5(a) 和图 5(b),可发现 RMBN-CDs 粉体 LED 器件黄绿光成分比 RMB-CDs 粉体器件的黄绿光发射更为饱满,更有利

于 LED 的发光性能。两种 LED 器件相关光电参数如表 1、2 所示。从表中可见,随着电流增大,器件的流明效率(LE)逐渐下降,但对应的光辐射功率(LF)则明显上升。对比两种器件的色坐标(CIE)可知,RMBN-CDs 粉体 LED 具有更好的 CIE 坐标值($x = 0.298$, $y = 0.407$)。

为了进一步提高上述 LED 器件的红光发射强度,将商用 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红色荧光粉引入上述两种 LED 器件中,它们的电致发光光谱如图 5(c) 所示。图中 600 ~ 650 nm 之间的窄带红光发射起源于 Mn^{4+} 的 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 能级跃迁。 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的引入明显提高了器件的显色指数($Ra: 80.7, 84.4$)。在 20 mA 电流驱动下,两种器件表现出很强的白光发射,其 CIE 值分别为(0.267, 0.314)、(0.285, 0.330),上

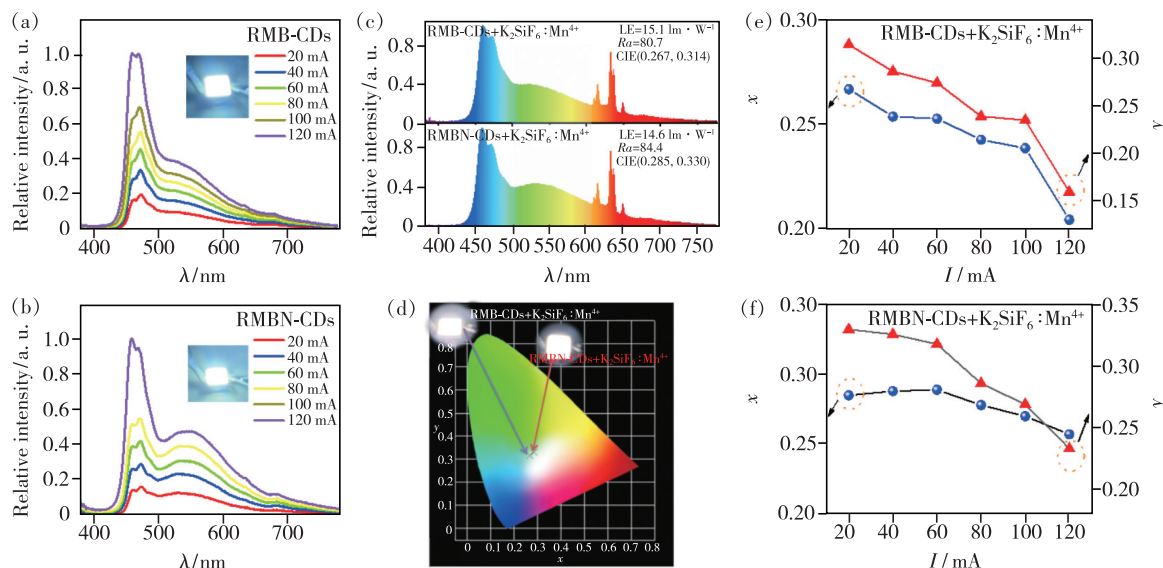


图 5 (a) ~ (b) RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体 LED 器件在不同电流驱动下的发光光谱(插图为 LED 器件的点亮图); (c) RMB-CDs 粉体和 RMBN-CDs 粉体分别与 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 混合后制作的白光 LED 器件在 20 mA 电流驱动下的发光光谱; (d) 上述白光 LED 器件色坐标图及点亮照片; (e) ~ (f) RMB-CDs 粉体 LED 器件和 RMBN-CDs 粉体 LED 器件在不同电流驱动下的 CIE 坐标变化图。

Fig. 5 (a) - (b) Luminescent spectra of LED devices based on RMB-CDs powder and RMBN-CDs powder under different currents, respectively (luminance photographs of that two LEDs). (c) Luminescent spectra of white LEDs by combining RMB-CDs powder or RMBN-CDs powder with $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ under the 20 mA current, respectively. (d) CIE coordinates and luminance photographs of that two white LEDs. (e) - (f) CIE coordinate change diagram of white LED devices made by RMB-CDs powder or RMBN-CDs powder under different current driving conditions, respectively.

表 1 RMB-CDs 粉体 LED 器件在不同电流下的光电参数

Tab. 1 Photoelectric parameters for the LED based on RMB-CDs powder under different currents

I/mA	CIE(x, y)	Ra	LE/($lm \cdot W^{-1}$)	LF/mW
20	0.259, 0.353	65.1	10.1	1.8
40	0.258, 0.346	66.3	7.8	3.1
60	0.257, 0.343	66.9	6.9	4.2
80	0.257, 0.340	67.4	6.2	5.2
100	0.252, 0.326	68.9	5.9	6.3
120	0.239, 0.294	71.0	6.2	8.4

表 2 RMBN-CDs 粉体 LED 器件在不同电流下的光电参数

Tab. 2 Photoelectric parameters for the LED based on RMBN-CDs powder under different currents

I/mA	CIE(x, y)	Ra	LE/($lm \cdot W^{-1}$)	LF/mW
20	0.298, 0.407	64.2	12.2	1.9
40	0.300, 0.401	66.4	10.5	3.6
60	0.301, 0.386	69.5	9.3	5.1
80	0.297, 0.380	70.4	8.8	6.5
100	0.291, 0.359	72.9	8.0	7.8
120	0.276, 0.325	76.6	7.3	9.3

述两种白光 LED 的 CIE 色坐标值随着电流的增加而下降(图 5(e)、(f))。

4 结 论

本文以大麦苗为碳源,采用一锅热解法成功获得碳点,并对其硼、氮及混合掺杂体系进行研究,获得了 RM-CDs、RMB-CDs、RMN-CDs 和 RMBN-CDs 4 种碳点。

该类型碳点在水溶液中表现出很强的紫外光区宽带吸收,其中, RMN-CDs 和 RMBN-CDs 不同于其他两种碳点。4 种荧光碳点水溶液在蓝光区和绿光区均表现出难得的双峰发射,其中 RMN-CDs 和 RMBN-CDs 的双峰发射现象更加明显,表明硼的掺杂丰富了表面官能团,赋予了碳点更多的表面陷阱,使激发态回到基态的途径变多,从而产生了双峰发射现象。值得注意的是, RMN-CDs 和 RMBN-CDs 还表现出不常见的固态发光,在不同激发波长下,均出现 506 nm 左右的发射。利用这一特性,将 RMN-CDs 和 RMBN-CDs 粉体分别与商用 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红色荧光粉制作出白光 LED 器件。在 20 mA 电流驱动下,两种固态白光 LED 器件的流明

效率分别为 15.1 lm/W 和 14.6 lm/W; 显色指数高达 80.7 和 84.4。这些研究结果为生物基碳点的制备及其在 LED 领域的应用提供了新思路。

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.20210159>.

参 考 文 献:

- [1] CHANDRA S, DAS P, BAG S, *et al.* Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4):1533-1540.
- [2] LUO P G, YANG F, YANG S T, *et al.* Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(21):10791-10807.
- [3] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, 等. 氮掺杂碳点的合成与应用 [J]. *发光学报*, 2019, 40(5):557-580.
QU S N, SUN M H, TIAN Z, *et al.* Synthesis and application of nitrogen-doped carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(5):557-580. (in Chinese)
- [4] ZHAI F, FENG Y Y, ZHOU K, *et al.* Graphene-based chiral liquid crystal materials for optical applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8):2146-2171.
- [5] LING Y C, YUAN Z, TIAN Y, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(2):305-311.
- [6] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(40):12736-12737.
- [7] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [8] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, 46(34):6473-6475.
- [9] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, 49(38):6726-6744.
- [10] LU J, YANG J X, WANG J Z, *et al.* One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8):2367-2375.
- [11] PAN D Y, ZHANG J C, LI Z, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(6):734-738.
- [12] MING H, MA Z, LIU Y, *et al.* Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property [J]. *Dalton Trans.*, 2012, 41(31):9526-9531.
- [13] ANANTHANARAYANAN A, WANG X W, ROUTH P, *et al.* Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe³⁺ sensing [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(20):3021-3026.
- [14] ZHANG J, YUAN Y, LIANG G L, *et al.* Scale-up synthesis of fragrant nitrogen-doped carbon dots from bee pollens for bioimaging and catalysis [J]. *Adv. Sci.*, 2015, 2(4):1500002-1-6.
- [15] GORYACHEVA I Y, SAPELKIN A V, SUKHORUKOV G B. Carbon nanodots: mechanisms of photoluminescence and principles of application [J]. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 2017, 90:27-37.
- [16] LIU S, TIAN J Q, WANG L, *et al.* Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(15):2037-2041.
- [17] GE L, GE J C, LIU W M, *et al.* Tunable multicolor carbon dots prepared from well-defined polythiophene derivatives and their emission mechanism [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2):729-734.
- [18] WANG Y F, HU A G. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(34):6921-6939.
- [19] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. *Nano. Res.*, 2015, 8(2):355-381.
- [20] WANG Y, KALYTCHUK S, ZHANG Y, *et al.* Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(8):1412-1420.

- [21] AI L, YANG Y S, WANG B Y, *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives [J]. *Sci. Bull.*, 2021, 66(8): 839-856.
- [22] 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.
- [23] ZHANG Y Q, LIU X Y, FAN Y, *et al.* One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15281-15287.
- [24] 朱盼盼. 多发射碳点的合成及其在可视化传感中的分析应用 [D]. 重庆: 西南大学, 2019.
ZHU P P. *Synthesis of Multi-emission Carbon Dots and Their Analytical Application in Visual Sensing* [D]. Chongqing: Southwest University, 2019. (in Chinese)
- [25] 周婉. 碳点的制备及其荧光和磷光性质的研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2018.
ZHOU W. *Preparation of Carbon Dots and Their Fluorescence and Phosphorescence Properties* [D]. Guangzhou: South China Agriculture University, 2018. (in Chinese)
- [26] XU A L, WANG G, LI Y Q, *et al.* Carbon-based quantum dots with solid-state photoluminescent: mechanism, implementation, and application [J]. *Small*, 2020, 16(48): 2004621.
- [27] ZHOU W, ZHUANG J L, LI W, *et al.* Towards efficient dual-emissive carbon dots through sulfur and nitrogen co-doped [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32): 8014-8021.
- [28] SONG X Q, GUO Q Y, CAI Z L, *et al.* Synthesis of multi-color fluorescent carbon quantum dots and solid state CQDs@SiO₂ nanophosphors for light-emitting devices [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(14): 17387-17394.
- [29] MENG W X, BAI X, WANG B Y, *et al.* Biomass-derived carbon dots and their applications [J]. *Energy Environ. Mater.*, 2019, 2(3): 172-192.
- [30] YANG Y H, CUI J H, ZHENG M T, *et al.* One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(3): 380-382.
- [31] YIN J Y, LIU H J, JIANG S Z, *et al.* Hyperbranched polymer functionalized carbon dots with multistimuli-responsive property [J]. *ACS Macro Lett.*, 2013, 2(11): 1033-1037.
- [32] ZHENG M, LIU S, LI J, *et al.* Integrating oxaliplatin with highly luminescent carbon dots: an unprecedented theranostic agent for personalized medicine [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(21): 3554-3560.
- [33] DONG Y Q, WANG R X, LI H, *et al.* Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing [J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2810-2815.
- [34] 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.
- [35] HE J L, HE Y L, CHEN Y H, *et al.* Solid-state carbon dots with red fluorescence and efficient construction of dual-fluorescence morphologies [J]. *Small*, 2017, 13(26): 1700075-1-10.
- [36] JIANG K, WANG Y H, GAO X L, *et al.* Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong-lifetime room-temperature-phosphorescent carbon dots by microwave irradiation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57(21): 6216-6220.
- [37] FENG X Y, JIANG K, ZENG H B, *et al.* A facile approach to solid-state white emissive carbon dots and their application in UV-excitable and single-component-based white LEDs [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 725-1-5.
- [38] LIU J J, LI R, YANG B. Carbon dots: a new type of carbon-based nanomaterial with wide applications [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2020, 6(12): 2179-2195.
- [39] LI H L, ZHANG Y W, WANG L, *et al.* Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(3): 961-963.



王琴(1985 -),女,重庆人,硕士,高级实验师,2011年于中山大学获得硕士学位,主要从事低维材料、光电材料的开发与应用的研究。

E-mail: wqin@foxmail.com



杨培志(1966 -),男,云南大理人,博士,研究员,博士研究生导师,1999年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光电材料与器件、低维材料及新型太阳能电池的研究。

E-mail: pzhyang@hotmail.com