

文章编号: 1000-7032(2023)11-1981-09

氮和硼元素共掺杂对碳点荧光的调控机制

刘子江, 苗润泽, 任卫杰, 张宇飞, 宋 凯,
孟 帅, 张 瑞, 李 坤, 秦振兴*

(太原科技大学 应用科学学院, 山西省光场调控与融合应用技术创新中心, 山西 太原 030024)

摘要: 元素掺杂对调节碳点多色发光有着至关重要的作用。然而, 目前碳点的可调荧光发射在固态下难以实现, 这是因为会发生严重的聚集诱导猝灭(AIQ)现象以及存在制备工艺繁琐等问题。本文报道了一种以间苯三酚为碳源、硼酸为硼元素掺杂剂、尿素为氮元素掺杂剂, 采用固相法, 微波一步直接制备的氮硼共掺杂固态荧光碳点。随着氮和硼元素含量的变化, 所得固态碳点的发光颜色经历黄色、绿色到蓝色的变化。表征分析发现氮和硼元素的掺杂在碳点表面形成了不同的结构和表面官能团, 随着氮和硼元素掺杂含量的提高, 其中石墨氮、N—C以及B—O/B—N基团的协同作用导致了碳点发光颜色蓝移, 且荧光发光效率增强。此外, 鉴于这些固体碳点材料呈现出优异的多色发光性能, 选择发光性能最佳的黄色、绿色和蓝色固态荧光碳点作为固态荧光粉末, 制备得到了白光发光二极管(WLED)器件。这些器件均具有优良的色度指标, 暖白光区发光和个别器件节能高效的工作特性表明这些发光材料在照明领域具有潜在应用前景。

关键词: 固态碳点; 氮硼共掺杂; 发光调控; 发光二极管

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230199

Regulations of N and B Co-doping on Carbon Dots Fluorescence

LIU Zijiang, MIAO Runze, REN Weijie, ZHANG Yufei, SONG Kai,
MENG Shuai, ZHANG Rui, LI Kun, QIN Zhenxing*

(Shanxi Center of Technology Innovation for Light Manipulations and Applications, School of Applied Science,
Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: qinzx@tyust.edu.cn

Abstract: Element doping plays an important role in regulating multicolor luminescence of the carbon dots. However, it is difficult to realize the tunable fluorescence emission of carbon dots in solid state due to serious aggregation induced quenching effect (AIQ) and complicated preparation process. Herein, a kind of nitrogen and boron elements co-doped solid-state fluorescent carbon dots was synthesized by microwave reaction using phloroglucinol as carbon source, boric acid as boron dopant and urea as nitrogen dopant. With the change of nitrogen and boron elements content, the luminescent color of the obtained solid-state carbon dots undergoes variations from yellow, green to blue. After the characterization, it was found that the doping of nitrogen and boron elements formed different structures and new functional groups on the surface of the carbon dots, in which the synergistic effect of graphitic nitrogen, N—C and B—O/B—N bonds led to a blue-shift change of luminescent colors and the increasing fluorescence quantum yields (FLQYs) with the increasing contents of nitrogen and boron dopants in these solid-state carbon dots. In addition, given that these solid-state carbon dots materials exhibited excellent multicolor luminescence properties, yellow, green and blue solid-state fluorescent carbon dots with the best luminescence performance after optimizing fabricated WLED devices with excellent chromaticity indexes. The warm-white light and energy-saving and efficient

收稿日期: 2023-09-03; 修订日期: 2023-09-14

基金项目: 山西省基础研究项目(202103021224268, 20210302123221, 202203021221146, 202203021222207); 山西省科技创新人才团队专项资助(202204051001002); 研究生教育创新项目(SY2023057)

Supported by The Fundamental Research Program of Shanxi Provinces(202103021224268, 20210302123221, 202203021221146, 202203021222207); The Special Fund for Science and Technology Innovation Teams of Shanxi Province(202204051001002); Graduate Education Innovation Project(SY2023057)

working characteristics in the some devices indicate that these carbon dots materials possess potential application in the field of lighting.

Key words: solid-state CDots; N and B co-doping; luminescence regulation; LED

1 引 言

目前,为了避免固态碳点(CDots)中存在的聚集诱导猝灭现象(AIQ)^[1],广泛使用的方法是将CDots分散在某些基质中,比如高分子聚合物、硅酸盐和淀粉等^[2-4]。通过这种物理分散来增加碳点之间的距离,从而实现固态时碳点的发光。然而,随着碳点浓度的增大,该分散作用非常有限,碳点的荧光减弱甚或猝灭现象仍旧存在^[5-6],这极大地限制了CDots的发光效率,进而阻碍了碳点在高性能光电器件中的应用。因此,一步法直接制备出固态荧光碳点是日前解决聚集诱导猝灭问题最为便捷的途径。

最近,一些研究者通过一步法直接制备得到了固态荧光碳点,主要是以硼酸作为前驱体之一,即通过硼元素(B)掺杂的途径调节荧光的颜色或者硼酸结晶,实现固态CDots的发光。如复旦大学熊焕明教授团队利用间苯三酚和硼酸作为前驱体固态法合成了620 nm的红色发光CDots,B掺杂不仅和碳点的红色发光密切相关,CDots中B的浓度更决定了发光的效率^[7]。太原理工大学刘旭光教授团队更是在上述材料基础上,引入乙二胺作为氮元素(N)掺杂剂,利用微波法合成了蓝、黄、橙三色固态碳点,其中黄色碳点的荧光量子产率(FLQYs)达到39%,通过B和N共掺杂,碳点中由B—O键形成的氢键和石墨氮两者共同调控了其高效多色发光^[8]。另外,上海交通大学邱惠斌教授团队仅仅利用柠檬酸和硼酸水热法合成了固态全色磷光CDots,高温(高于170 °C)下硼酸结晶成的B₂O₃晶体对三重态的固定作用成为CDots能够磷光发射的关键^[9]。同样,硼酸作为基质通过结晶固定三重态,并通过与不同的有机前驱体反应形成了多色磷光碳点,由于CDots中B—C键和晶体基质中B—O键诱发的系统氢键相互作用诱导了CDots多色磷光发射^[10]。更有甚者,CDots基硼酸固态复合物通过研磨改变其从高能异质态到更低能的结晶态,这使得CDots在硼酸基质中趋于均匀分布,获得了超强(FLQY=48%)的室温磷光发射^[11]。可以看出,硼酸不仅可以作为B掺杂剂

调控CDots的发光颜色,其结晶过程作为基质分散CDots的同时,对CDots的发光颜色和效率也进行了调控。然而,B掺杂,尤其是N和B的共掺杂对CDots发光的调控机制尚未清晰。而相较于其他结晶基质^[12-14],硼酸结晶作为基质对CDots发光的作用是否稳定可控也是需要深入探究的问题。

基于以上问题,且考虑到间苯三酚具有苯环的结构和丰富的羧基,有利于碳点的脱水缩合,形成大的sp²共轭结构,是优异的碳源材料,本文提出了一种以间苯三酚、硼酸和尿素为原材料,使用固态法一步微波反应直接制备固态荧光碳点的简易方法,详细地研究了N和B共掺杂以及CDots的结晶对CDots荧光性能的调节机制。研究发现,在固态CDots中同时引入N和B会产生多色荧光,这主要是因为氮和硼元素的掺杂在碳点表面形成了不同的结构和表面官能团,碳点边缘或者表面的石墨氮、N—C以及B—O/B—N基团的协同作用导致了碳点发光性能的改变。相较于前述工作^[7-11],本研究发现硼酸结晶只有在硼酸“过量”的情况下发生,且对碳点发光性能的改善似乎没有作用。而“过量”的N和B也未必对碳点的长波长发光有“过量”的积极作用。这些固态碳点作为荧光粉在封装白光发光二极管(WLED)器件应用研究中也获得了优异的色度学指标,其暖白光发光特性以及个别WLED器件在低电流下能够获得更佳的显示指数和相应色温,赋予了其节能的特性。

2 实 验

2.1 样品制备

间苯三酚(PG)、硼酸(BA)和尿素(UA)由阿拉丁化学(中国)有限公司购置。二甲基甲酰胺(DMF)等试剂购买于天津丰川化学试剂技术有限公司。所有化学试剂和溶剂使用前未做进一步纯化操作。改变PG、BA和UA的摩尔比例,将三者研磨混合均匀后放入坩埚,并将坩埚放入型号为WBFY-201(郑州探索者实验室设备有限公司)的微波化学反应器中进行微波加热。将微波化学反应器的反应功率设定为640 W,反应时间设定为5 min,反应后得到固态CDots,研磨均匀以备后续使用。

2.2 样品表征

透射电子显微镜(TEM)图像由 JEM-2100 采集;傅里叶红外光谱(FTIR)由 Nicolet iS50 采集,波段为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ (Thermo Fisher, 美国);紫外吸收光谱由日立 U-3900 紫外/可见分光光度计采集;X 射线光电子能谱(XPS)采用 PHI-5000C ESCA 系统(PerkinElmer Inc., USA),采用 Al-K α X 射线辐射获得;X 射线衍射分析光谱(X-ray Diffraction, XRD)采用美国 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪获得;荧光光谱、寿命和量子产率通过 FLS-1000 荧光分光光度计(包括积分球附件)测试得到(爱丁堡仪器,英国)。

2.3 固态碳点的 WLED 器件封装

将黄色固态碳点粉末和商用红色荧光粉($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, 主峰为 $620\sim 630\text{ nm}$)按照质量比 4:1 进行混合,然后以 1:1 的质量比与紫外固化胶混合,迅速滴在 LED 芯片(3 W, $\sim 450\text{ nm}$, San'an Optoelectronics Co., Ltd)上,固化封装了 WLED 器件,命名为 WLED-1;按照质量比为 4:1 混合所制备的绿色碳点粉末和氮化物红粉($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, 主峰 $620\sim 630\text{ nm}$),然后再以 1:1 的质量比与紫外固化胶混合,迅速滴在和前述相同的 LED 芯片上,固化封装 WLED 器件,将其命名为 WLED-2;按照质量比为 4:2:1 混合 B-CDs、硅酸盐黄粉($(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, 主峰 $550\sim 560\text{ nm}$)和氮化物红粉($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$),主峰 $640\sim 650\text{ nm}$),再以 1:1 的质量比与紫外固化胶混合,迅速滴在紫外光 LED 芯片(1 W, $\sim 365\text{ nm}$, San'an Optoelectronics Co., Ltd)上,同样固化封装 WLED 器件,命名为 WLED-3。

3 结果与讨论

3.1 碳点的多色荧光

为了分析固态碳点中 N 和 B 相关官能团含量对于荧光性能的影响,首先将 PG 与 BA 的摩尔比例固定不变,改变 UA 的摩尔比例,也就是改变 N 的含量,使两者的量比为 $\text{B}:\text{N}=x:y$ ($x=1,5,10,15,20$; $y=0.5,1,2,4,6,8,10,12$)。从图 1 中可以明显的看出, N 含量一定时,随着 B 含量增加,所制备固态 CDots 的荧光发生蓝移。同样, B 含量一定时,随着 N 元素含量增加,所制备固态 CDots 的荧光也发生了蓝移。并且,随着两种元素含量的变化,其蓝移趋势不同步。使用激发光 365 nm ,测试了这些 CDots 的发射光强度。如图 2 所示,可以看出

随着 B 和 N 含量的增加,所制备固态 CDots 的荧光强度并未呈现出有规律的变化,PG、BA 和 UA 以不同的摩尔比例制备得到的固态 CDots 可以分为黄、绿和蓝三个发光区(图 1 中用灰色实线做了区分)。依据发光强度值,在黄光区中选择 PG、BA 和 UA 的量比为 1:15:1 制备得到的黄色碳点为代表,将其命名为 Y-CDots;在绿光区中选择 PG、BA 和 UA 的量比为 1:5:4 制备得到的绿色碳点为代表,将其命名为 G-CDots;在蓝光区中选择 PG、BA 和 UA 的量比为 1:20:12 制备得到的蓝色碳点为代表,将其命名为 B-CDots。3 个固态碳点代表 3 个荧光发光区间进行后续的结构和性能分析,从而深入研究 N 和 B 共掺杂对于碳点荧光强度和发光峰位的影响作用。

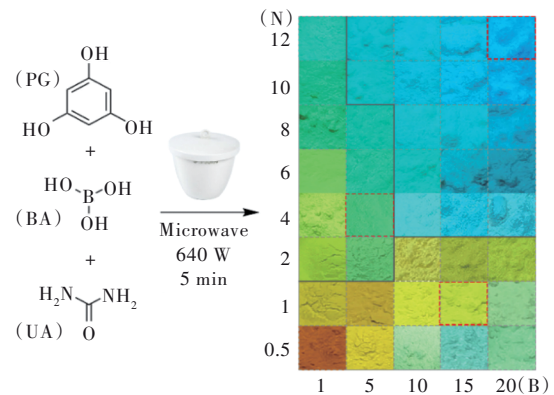


图 1 N 和 B 共掺杂一步法制备多色荧光固态碳点示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the multicolor solid-state CDots via one-step method by N and B elements co-doping

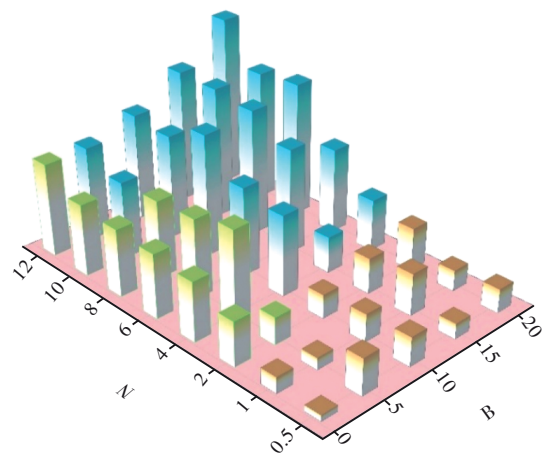


图 2 N 和 B 共掺杂一步法制备多色荧光固态碳点的峰强分布
Fig. 2 Intensity distribution of the multicolor solid-state CDots via one-step method by N and B elements co-doping

3.2 Y-、G-和B-CDots的形貌结构和发光性能

图3为选择的固态Y-、G-和B-CDots粉末的透射电子显微镜(TEM)及其高分辨(HRTEM)图像。三种碳点均呈现类球状,平均粒径分别为 (3.40 ± 0.50) , (2.40 ± 0.45) , (4.00 ± 0.50) nm,表明碳点的荧光颜色与碳点的尺寸大小没有直接关系。此外,从高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图中观察到,有明显的晶格条纹存在于三种碳点之中。Y-CDs的晶格条纹间距为0.19 nm,对应于石墨碳(100)晶面^[15];G-CDs和B-CDs的晶格条纹间距分别为0.24 nm和0.23 nm,分别对应于石墨碳(020)晶面^[16]。制备得到的三种固态荧光碳点的碳核都具有类石墨结构。

通过X射线衍射仪(XRD)表征了三种固态

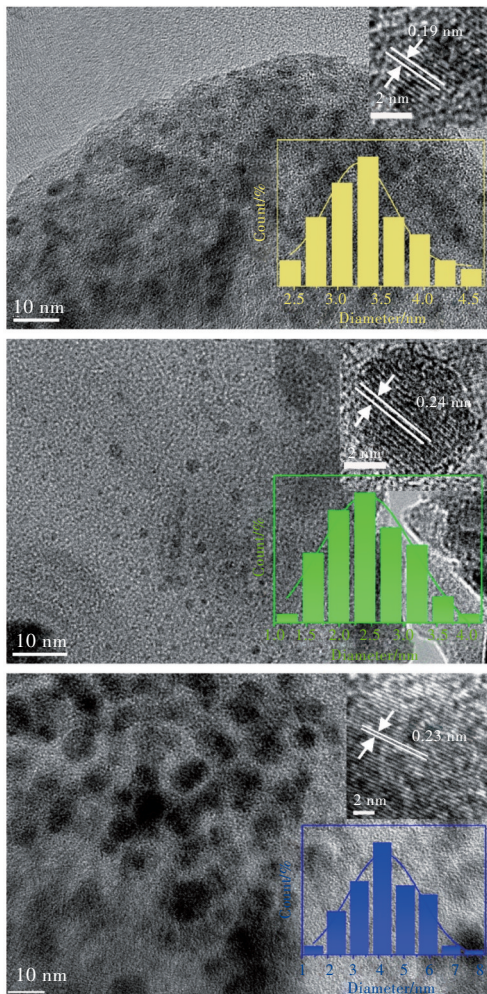


图3 Y-、G-和B-CDots的TEM、HRTEM(右上)和粒径统计直方图(右下)。

Fig.3 TEM images, HRTEM images (the inset in the top right corner), the statistical histogram of particle sizes (the inset in the lower right corner) of Y-, G- and B-CDots.

CDots的物相(图4)。由图可知,Y-CDots除呈现出和另外两种碳点相似的衍射谱外,还存在明显的衍射峰,该衍射峰经确定为硼酸结晶形成^[9,11]。而G-CDots和B-CDots均没有明显的衍射峰,而是表现出无定型结构常见的弥散峰。考虑到所选择的Y-Dots由高达15:1硼氮比的前驱体制得,因此可以推断,“过量”的硼才会导致硼酸结晶,而其对固态碳点荧光性能的影响尚未可知。三种碳点在 24° 附近均有一个鼓包型峰,这说明了其非晶结构的特性^[17-18]。

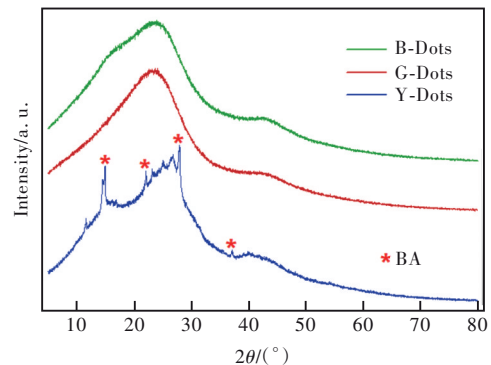


图4 Y-、G-和B-CDots的XRD谱。

Fig. 4 XRD patterns of the Y-, G- and B-CDots.

X射线光电子能谱(XPS)能够深入确定三种CDots的元素组成和表面化学状态,借此分析表面官能团对固态CDots荧光性能的影响(图S1)。表1列出了三种固态CDots中四种元素的比例。随着发光蓝移,N含量增加,而B元素含量减少。如图5所示,对三种CDots的C 1s、N 1s、O 1s和B 1s谱进行高分辨分峰拟合。C 1s精细谱中位于284.5, 285.5, 286.5, 289.2 eV的峰分别对应于C=C、C-N、C-O和O-C=O,且在291.3 eV附近的峰是Y-CDots的XPS伴峰,这是 $\pi-\pi^*$ 跃迁导致的^[8],证明Y-CDots中存在石墨氮。在O 1s光谱中,531.9, 533.0, 534.0 eV位置处的峰分别对应于C=O、C-O和O-C=O。随着发光蓝移,C=O的含量在增加,C-O和O-C=O的含量在减少,这反映了生成碳点过程中脱水缩合反应的加剧。N 1s谱由399.9, 401.0, 402.5 eV三个

表1 Y-、G-和B-CDots中的元素含量

Tab. 1 Elemental contents of Y-, G- and B-CDots

Sample	C 1s/%	N 1s/%	O 1s/%	B 1s/%
Y-CDots	36.15	3.92	38.13	21.80
G-CDots	46.67	15.29	27.32	10.71
B-CDots	48.12	16.74	26.81	8.33

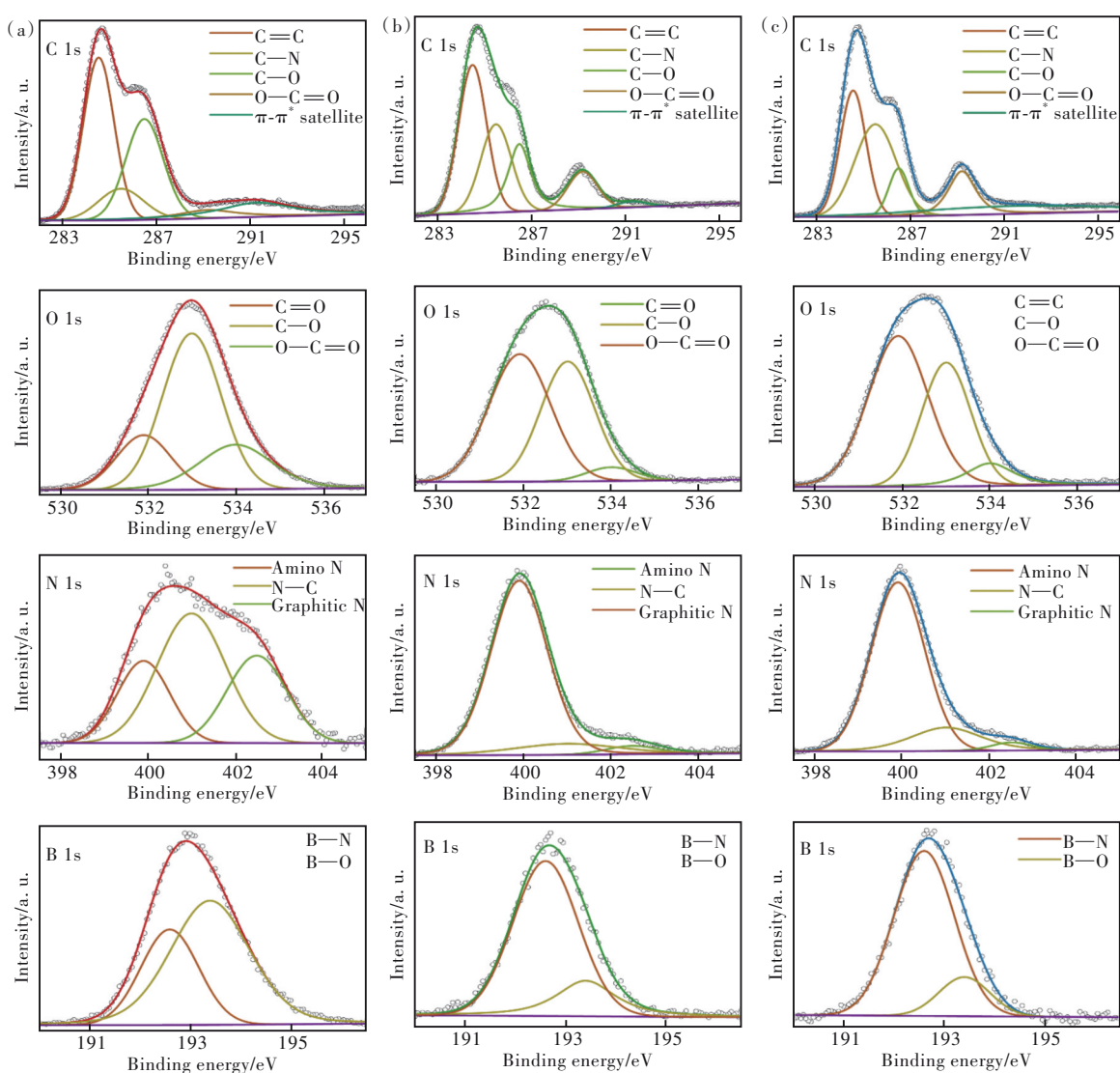


图 5 Y-(a)、G-(b) 和 B-CDots(c) 中 C 1s、O 1s、N 1s 和 B 1s 元素的分解图谱。

Fig.5 C 1s, O 1s, N 1s and B 1s high-resolution spectra of Y-(a), G-(b) and B-CDots(c).

峰值组成, 分别对应于氨基氮、N—C 和石墨氮官能团。随着发光蓝移, N—C 和石墨氮急剧减少。B 1s 谱分为 192.6 eV 和 193.4 eV 两个结合能值, 分别对应于 B—N 和 B—O。同样随着发光蓝移, B—N 增多, B—O 减少。图 S2 展示了三种固态碳点的红外光谱, 这与 XPS 分析取得了一致的结果。综上所述, 随着发光变化, N 和 B 的含量呈现出反趋势, 与 N 关联的石墨氮和 N—C 基团以及与 B 关联的 B—O 键主导了固态 CDots 荧光发光颜色的变化。

图 6(a)~(c) 展示了 B-、G-和 Y-CDots 的紫外可见光吸收光谱(Abs)、激发光谱(Ex)和发射光谱(Em)。对于吸收谱, 三者均在 270 nm 处有一个肩峰, 这可能是由于在 sp^2 杂化区域的类石墨烯碎片的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所形成的; 300~500 nm 波长区间

有强吸收, 这是由于碳纳米结构边缘 C—N、B—N 等键的 $n-\pi^*$ 跃迁所导致的。Y-CDots 在 515 nm 附近出现了一个肩峰, 这应该是碳点表面的 B—O 键所导致。在最佳激发下, 三种荧光颜色碳点的最佳发射峰依次分别为 470 nm (蓝光, $\lambda_{ex}=375$ nm)、540 nm (绿光, $\lambda_{ex}=461$ nm) 和 575 nm (黄光, $\lambda_{ex}=511$ nm), 对应的 FLQY 依次为 36%、32% 和 27%, 蓝光碳点拥有最佳的发光性能。图 S3 呈现了 Y-、G-和 B-CDots 激发和发射光谱的依赖关系。显而易见, Y-CDots 表现为激发依赖性, 这不同于另外两个颜色的碳点。

为了可以更加深入地了解所制备的固态 CDots 的发光机理, 使用时间相关单光子计数(TCSPC)技术, 测量了 Y-、G-和 B-CDots 在最佳激发下的荧光衰减过程, 然后计算荧光衰减过程中

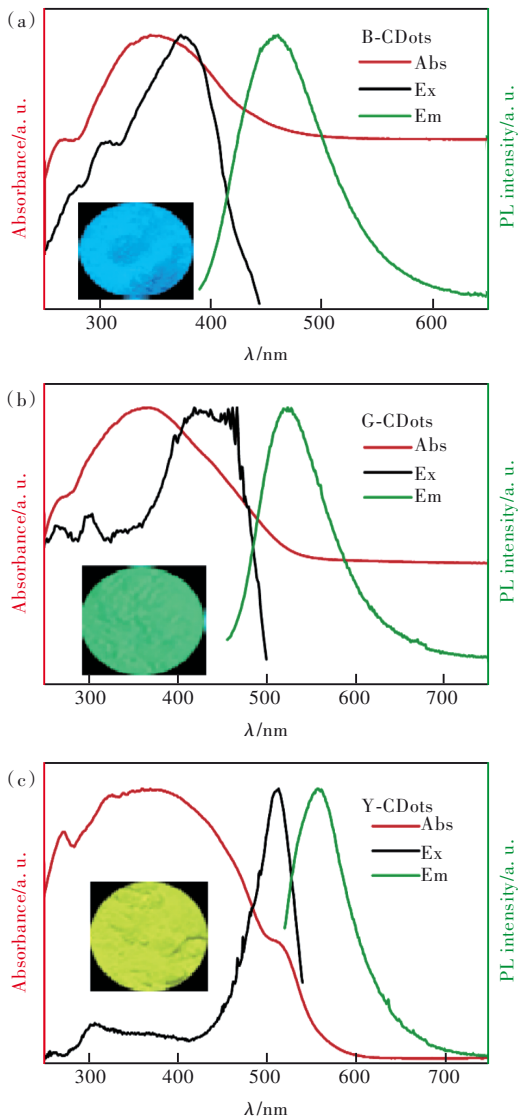


图6 B-、G-和Y-CDots的吸收、激发和发射光谱。

Fig.6 UV-Vis, excitation and emission spectra of B-, G- and Y-CDots.

的平均寿命。以非线性最小二乘分析为基础, CDs对应的荧光衰减指数可以用双指数函数 $I(t)$ 进行拟合^[19-20], 拟合公式如下:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right), \quad (1)$$

其中 τ_n 为衰减时间常数, A_n 表示 τ_n 的贡献指数。CDots的平均寿命(τ_{avg})由下列公式计算:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=0}^n A_n \tau_n^2}{\sum_{i=0}^n A_n \tau_n}, \quad (2)$$

计算得到整个荧光衰减过程的平均寿命, 结果呈现在图7, 计算结果列在表2中。可以看出, 三种荧光颜色的固态CDots都服从双指数衰减, 平均

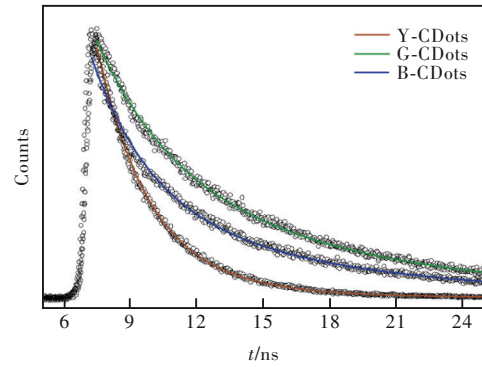


图7 Y-、G-和B-CDots的荧光衰减曲线。

Fig.7 Fluorescence attenuation curves of Y-, G- and B-CDots.

寿命依次为 3.34, 10.61, 8.99 ns。然而, Y-CDots的两个寿命值非常接近, 且应该属于短寿命的表面态发光^[21]。其中更短寿命的 τ_1 占据了主导作用, 这与图6中的吸收和激发谱结果吻合。而G-CDots和B-CDots中拟合出了约10 ns的寿命值(τ_3), 这和 sp^3/sp^2 结构共存的“碳核态”有关^[21], 且主导了两个碳点的荧光寿命。这同样符合图6中光谱的结果。结合上文的结构分析, 可得到: 所制备的固态碳点的黄色荧光由碳点表面的B—O官能团主导, 而碳核以及边缘结构强的光吸收对荧光发光作用弱; 短波长的绿色和蓝色碳点反而是由碳核以及边缘结构主导荧光发射, 尤其是蓝色发光的固态碳点, 其吸收和激发谱几乎吻合, 这可能决定了其高强度的荧光发射。

表2 三种荧光颜色碳点的寿命拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of PL attenuation curves of the CDots at emission

	τ_1/ns	$A_1/\%$	τ_2/ns	$A_2/\%$	τ_3/ns	$A_3/\%$	Ave. τ/ns
Y-CDots	2.24	73.08	4.74	26.92			3.34
G-CDots	3.52	26.08			11.38	73.92	10.61
B-CDots	2.64	28.88			9.69	71.12	8.99

3.3 碳点在WLED器件中的应用

LED器件是利用固态荧光CDs粉末取代传统荧光粉的应用之一^[22-23]。由于Y-、G-和B-CDots有着优异的发光性能以及光热稳定性(图S4), 可以将其作为固态荧光粉末封装于芯片上制成LED器件。

把三种固态碳点粉末作为荧光粉, 封装了3个白光发光二极管器件(WLED), 依次命名为WLED-1、WLED-2和WLED-3。如图8(a)所示,

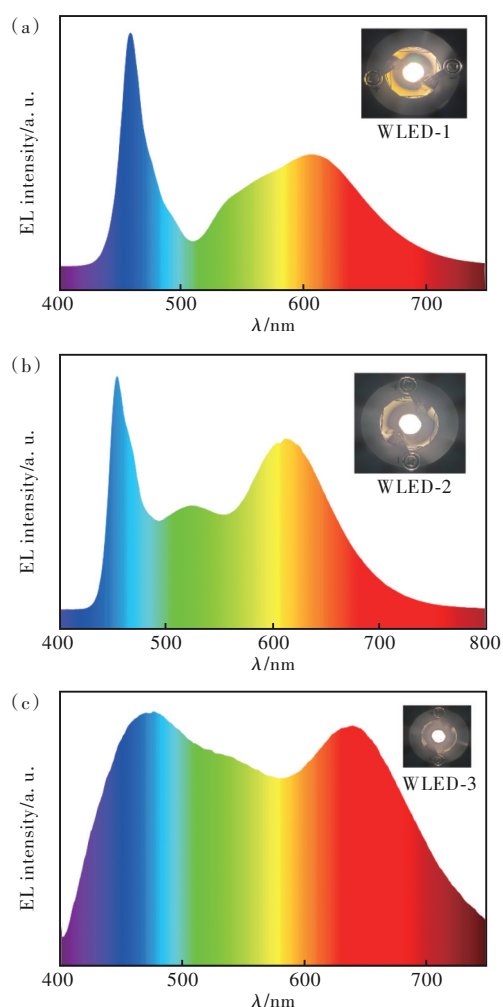


图 8 三个 WLED 器件的电致发光谱, 插图为对应的器件实物照片。

Fig.8 EL spectra of the three WLED devices and corresponding photos in the inset

WLED-1 由黄色 Y-CDots 粉末和商用红色荧光粉混合, 芯片发出的蓝光作为激发光源而产生白光, 这从电致发光的光谱中同样可以获得。如图 S5 所示, 通以电流 200 mA, 得到暖白光近似的 CIE 坐标(0.36, 0.33), 相关色温(CCT)为 4 087 K, 显色指数(CRI)是 80.4。并在 20~200 mA 的电流范围内进行了色度学测量, 测得 CIE 从 20 mA 时的(0.39, 0.38)变化到 200 mA 时的(0.36, 0.33), CRI 和 CCT 随着电流的增加逐渐增大, 这说明该 WLED 器件适宜在“大电流”下使用。如图 8(b)所示, 基于三基色混色原理, 芯片发出的蓝光不仅是激发光源, 更是三个基色之一, 加之 G-CDots 的绿色发光和商用红色荧光粉作为另外两个基色, 得到了 WLED-2 器件。如图 S6 所示, 通以电流 200 mA, 得到 CIE 坐标(0.37, 0.33), CCT 为 4 039 K, CRI 为 84。同样在 20~200 mA 的电流范围内进行

了色度学测量, CIE 从 20 mA 时的(0.38, 0.38)变化到 200 mA 时的(0.37, 0.33); 然而, 不同于 WLED-1, CRI 和 CCT 随着电流的增加却逐渐减小, 说明该 WLED 器件适宜在“小电流”下使用, 在 20 mA 的电流下获得 CCT=4 089 K, CRI=90.4。图 8(c)展示了 WLED-3 器件的实物和电致发光光谱。在芯片的紫外光激发下, B-CDots 的蓝光混合了商用荧光粉的黄色和红色发光获得白光。如图 S7 所示, 在 20 mA 的驱动电流下, WLED-3 的 CIE 坐标为(0.32, 0.33), CCT 为 5 677 K, CRI 是 85.7。同样在 20~200 mA 的电流范围内进行测试, 随着电流增大, 尽管该器件获得了最佳的色度学参数(200 mA 时 CRI=93), 但 CCT 和 CRI 呈现出截然相反的变化趋势, 这与多数基于碳点作为荧光粉封装的 WLED 器件的结果一致^[3,24-25], 为这些器件在实际应用中优化其显示指数和相对色温两个关键的色度学参数提供了可能。对比发现(如表 S1 所示), 相较于其他种类碳点制备的 WLED 器件, WLED-2 器件在低电流作用下能够在暖白光区(CCT≤4 500 K)获得最佳的显色指数, 节能的同时, 显然在三个器件中具有最佳的色度学指标参数。综上, 在确保显色能力的前提下, 考虑到照明领域对 LED 器件发暖白光的需求问题, 这些结果表明所制备的多色固态 CDots 在暖白光 WLED 器件产业领域具备潜在应用价值。

4 结 论

本文以间苯三酚为碳源、硼酸和尿素分别作为硼掺杂剂和氮掺杂剂, 采用氮硼共掺杂的方法, 通过固态法直接一步制备得到了固态荧光碳点。该方法操作简便, 无需多余的步骤, 适合大规模低成本的生产。固态碳点能够多色发光, 这源于碳点边缘及表面官能团的变化, 其中的石墨氮、N—C 以及 B—O/B—N 含量变化的协同作用更是对固态碳点发光性能的变化起主导作用。基于三种荧光颜色不同的固态碳点优良的发光性能, 结合商用荧光粉将这些碳点成功地应用于 WLED 器件, 并获得了优异的色度指标参数, 为该系列材料在 WLED 器件领域的应用提供了坚实的实验支撑。

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://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230199>.

参 考 文 献:

- [1] FENG T L, ZHU S J, ZENG Q S, *et al.* Supramolecular cross-link-regulated emission and related applications in polymer carbon dots [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(15): 12262-12277.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] CHAO D Y, CHEN J X, DONG Q, *et al.* Ultrastable and ultrasensitive pH-switchable carbon dots with high quantum yield for water quality identification, glucose detection, and two starch-based solid-state fluorescence materials [J]. *Nano Res.*, 2020, 13(11): 3012-3018.
- [5] LIU J C, WANG N, YU Y, *et al.* Carbon dots in zeolites: a new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(5): 1603171.
- [6] QU S N, SHEN D Z, LIU X Y, *et al.* Highly luminescent carbon-nanoparticle-based materials: factors influencing photoluminescence quantum yield [J]. *Part. Part. Syst. Character.*, 2014, 31(11): 1175-1182.
- [7] 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.
- [8] WANG J L, LI Q, ZHENG J X, *et al.* N, B-codoping induces high-efficiency solid-state fluorescence and dual emission of yellow/orange carbon dots [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(5): 2224-2236.
- [9] DING Y F, WANG X L, TANG M, *et al.* Tailored fabrication of carbon dot composites with full-color ultralong room-temperature phosphorescence for multidimensional encryption [J]. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2022, 9(3): 2103833.
- [10] CUI S Q, WANG B W, ZAN Y X, *et al.* Colorful, time-dependent carbon dot-based afterglow with ultralong lifetime [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 431: 133373.
- [11] LI Q J, ZHAO Z X, MENG S, *et al.* Ultra-strong phosphorescence with 48% quantum yield from grinding treated thermal annealed carbon dots and boric acid composite [J]. *SmartMat*, 2022, 3(2): 260-268.
- [12] 吕播瑞, 崔俊超, 徐文军, 等. 邻苯二甲酸结晶诱导荧光碳点制备及其在白光发光二极管中的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(4): 528-535.
- LV B R, CUI J C, XU W J, *et al.* Crystalline(phthalic acid)-induced luminescence of carbon dots for white-light-emitting diode devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4): 528-535. (in Chinese)
- [13] WANG Y C, JIANG K, DU J R, *et al.* Green and near-infrared dual-mode afterglow of carbon dots and their applications for confidential information readout [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2021, 13: 198.
- [14] 张学文, 苗润泽, 许凤利, 等. 晶相对碳点多色发光的调制及其在白光发光二极管器件中的应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 298-306.
- ZHANG X W, MIAO R Z, XU F L, *et al.* Crystalline phase-tuned multicolor luminescence of carbon dots for white-light-emitting diode devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 298-306. (in Chinese)
- [15] ZHUO K L, SUN D, XU P P, *et al.* Green synthesis of sulfur-and nitrogen-co-doped carbon dots using ionic liquid as a precursor and their application in Hg²⁺ detection [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187: 227-234.
- [16] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4738-4743.
- [17] LI S, WU M, KANG Y, *et al.* Grinding-triggered single crystal-to-single crystal transformation of a zinc(II) complex: mechanochromic luminescence and aggregation-induced emission properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(7): 4626-4633.
- [18] HUANG L L, LIU L, LI X J, *et al.* Crystal-state photochromism and dual-mode mechanochromism of an organic molecule with fluorescence, room-temperature phosphorescence, and delayed fluorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(46): 16445-16450.
- [19] FAN R J, SUN Q, ZHANG L, *et al.* Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging [J]. *Carbon*, 2014, 71: 87-93.
- [20] HU X H, AN X Q, LI L L. Easy synthesis of highly fluorescent carbon dots from albumin and their photoluminescent

- mechanism and biological imaging applications [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2016, 58: 730-736.
- [21] NGUYEN V, SI J H, YAN L H, *et al.* Electron-hole recombination dynamics in carbon nanodots [J]. *Carbon*, 2015, 95: 659-663.
- [22] GUO H Z, LIU Z K, SHEN X Y, *et al.* One-pot synthesis of orange emissive carbon quantum dots for all-type high color rendering index white light-emitting diodes [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2022, 10(26): 8289-8296.
- [23] GUO H Z, ZHANG X, CHEN Z Y, *et al.* High-energy short-wave blue light conversion films *via* carbon quantum dots for preventing retinal photochemical damage [J]. *Carbon*, 2022, 199: 431-438.
- [24] ZHAN Y, SHANG B, CHEN M, *et al.* One-step synthesis of silica-coated carbon dots with controllable solid-state fluorescence for white light-emitting diodes [J]. *Small*, 2019, 15(24): 1901161.
- [25] YANG J, LIU Y, WANG J, *et al.* Visual multiple color emission of solid-state carbon dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 7(25): 7806-7811.



刘子江(1997-),男,山西忻州人,硕士研究生,2021年于辽宁石油化工大学获得学士学位,主要从事碳纳米点发光材料的制备及应用的研究。
E-mail: 815974054@qq.com



秦振兴(1982-),男,山西长治人,博士,教授,2013年于华南理工大学获得博士学位,主要从事新型发光材料的制备及应用的研究。
E-mail: qinzx@tyust.edu.cn