

文章编号: 1000-7032(2024)08-1292-09

高显色指数白光 LED 用新型单组分固态碳点的制备

黄彩艳¹, 田蕊¹, 张朵¹, 段婷婷¹, 李爱波², 王琴^{1*},
戎梅竹^{1*}, 汪正良^{2*}

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 近年来,高显色指数白光 LED 照明需求对 LED 产业提出了新的挑战。碳点作为 21 世纪一种新型的纳米材料,因其具有制备工艺简单、稳定性高、光学可调谐及宽发射等优点,有望成为理想的高显色指数白光 LED 器件的单组分荧光粉。然而,碳点的聚集诱导荧光猝灭效应大大限制了其在固态照明上的应用发展。本文以菲啉为原料,采用微波法在温和制备工艺下合成出高效的荧光碳点,并通过掺杂技术实现该碳点的表面官能团调谐,成功地实现了一步法制备具有抗聚集诱导荧光猝灭效应的单组分固态碳点荧光粉,可应用于高显色指数白光 LED 器件,其固态量子产率高达 37%,以它为荧光粉制备的白光 LED 表现出优异的光电性能。

关键词: 固态发光; 碳点; LED

中图分类号: O482.31; TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240101

Preparation of New Single Component Solid Carbon Dots for
White LED with High Color Rendering IndexHUANG Caiyan¹, TIAN Rui¹, ZHANG Duo¹, DUAN Tingting¹, LI Aibo², WANG Qin^{1*},
RONG Meizhu^{1*}, WANG Zhengliang^{2*}

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

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

* Corresponding Authors, E-mail: wqin@foxmail.com; 41480065@qq.com; wangzhengliang@foxmail.com

Abstract: In recent years, the demand for white LED lighting with high color rendering index has posed new challenges to the LED industry. Carbon dots, as a new type of nanomaterial in the 21st century, is expected to become an ideal single component phosphor for white LED devices with high color rendering index, because of its advantages of simple preparation process, high stability, optical tunability and wide emission. However, aggregation-caused quenching (ACQ) of carbon dots greatly limits its application in solid-state lighting. In this paper, high-efficiency fluorescent carbon dots were synthesized by microwave method under mild preparation process with phenphenolline as raw material, and the surface functional group tuning of the carbon dots was realized by doping technique. One-component solid carbon dots phosphors with anti-ACQ were successfully prepared by one-step method, which can be applied to white LED devices with high color rendering index. Its solid quantum yield is as high as 37%, and the white LED prepared with it as phosphor shows excellent photoelectric performance.

Key words: solid state luminescence; carbon dots; LED

收稿日期: 2024-04-15; 修订日期: 2024-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(22165033); 云南省基础研究计划重点项目(202301AS070002, 202201AS070023); 昆明市“春城计划”高层次人才项目(2022SCP005); 大学生创新创业训练计划项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (22165033); Key Yunnan Fundamental Research Projects (202301AS070002, 202201AS070023); Spring City Plan: the High-level Talent Promotion and Training Project of Kunming (2022SCP005); College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program Project

1 引言

半导体发光二极管(LED)具有节能、环保、高效等许多优点,在照明、显示、景观等领域具有广泛应用^[1-2]。作为迄今为止最高效的人造光源,白光LED照明产业在节能降碳方面作出了巨大的贡献。预计到2025年,LED照明产品整体销量渗透率将超过85%^[3]。近年来,高显色指数白光LED照明需求对LED产业提出了新的挑战。传统白光LED制作一般是利用蓝光芯片激发黄色发光材料(俗称荧光粉)复合得到白光,蓝光成分占比过多,红光及近红外光成分严重缺失,导致光谱无法连续,对人眼具有一定伤害^[4-7]。

为了获得类似太阳光谱的LED照明光源,科研工作者利用“荧光转换技术”将蓝色LED芯片与绿光和红光的荧光粉混合,LED芯片不仅作为激发光源存在,还作为复合白光的蓝光成分存在。然而,由于在制造过程中需要将两种及以上具有不同化学组成的荧光粉进行混合,导致器件在工作时不同荧光粉的性能通常会表现出非同步衰减老化,造成最终复合白光的颜色偏移。此外,由于不同荧光粉可能需要相应的混合工艺,导致该类型的白光LED器件制备过程复杂,稳定性也相对较低。倘若能研制出一种单组分的荧光粉与蓝光LED芯片配伍,直接产生白光,这样就可以从根本上克服LED器件易颜色漂移和稳定性低等问题。

碳点作为21世纪一种新型的纳米材料,具有优异的光学特性,同时可以表现出宽带发射和多峰发射的特性^[8]。由于其表面丰富可控可调的官能团,使其带隙可调谐;再加上其制备成本低、生物相容性高,有望成为理想的高显色指数白光LED器件的单组分荧光粉^[9-10]。然而,在应用中发现,多数碳点在溶液中具有良好发光行为和高效的量子效率,但加工成固态粉末时,会产生荧光猝灭,通常认为是因为聚集诱导效应(ACQ)而产生的发光强度减弱。

目前,常用的解决方案是增加碳点颗粒间的空间位阻,将其分散于无机盐^[11]、高分子^[12]等介质中,使其能以固态形式涂覆于LED芯片上,但这不可避免地增加了制备工艺流程、降低了器件的稳定性。如能在低成本下高效合成出可应用于蓝光芯片的单一组分的碳点荧光粉,像传统稀土荧光粉一样,直接涂覆于芯片上,制备出高稳定性、高显色指数白光LED器件,这将为白光LED器件

的研发提供更好的选择^[13-14]。

本文以菲啰啉为原料,采用微波法以温和简单的制备工艺制备出高效的荧光碳点,并通过掺杂技术实现该碳点的表面官能团调谐,成功地实现了一步法制备出具有抗聚集诱导荧光猝灭效应的单组分碳点荧光粉,并对其构效关系、发光行为及器件应用进行了研究和探讨。

2 实验

2.1 试剂

菲啰啉(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、硼酸(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)、无水乙醇(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)、硫酸(分析纯,云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司)。

2.2 菲啰啉碳点(FL-CDs)和B掺杂菲啰啉碳点(B-FL-CDs)的制备

本文以菲啰啉和硼酸为原料,通过微波法制备了菲啰啉碳点(FL-CDs)和B掺杂菲啰啉碳点(B-FL-CDs)。以B-FL-CDs的制备方法为例:在锥形烧瓶中加入2.0 g菲啰啉和3.0 g硼酸,超声分散15 min。将混合物放入微波合成器,150 °C加热1 h。冷却后溶解于去离子水,高速离心、过滤、透析,取上清液冷冻干燥得到B-FL-CDs粉末。FL-CDs的制备过程与B-FL-CDs相同,只是不加入硼酸。

2.3 白光LED器件的制备

将FL-CDs和B-FL-CDs固态碳点粉末与环氧树脂混合均匀后直接涂覆在GaN LED芯片上,在150 °C下固化得到LED器件。

2.4 主要表征仪器

红外(IR)光谱、紫外可见吸收光谱和X射线光电子能谱(XPS)光谱分别在傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher, IS10)、紫外-可见分光光度计(Agilent HP8453E)和X射线光电能谱仪(Thermo-field K-AIFLa⁺)上获得。在稳态/瞬态荧光分光光度计(OmniFlu960SP,北京卓立汉光仪器有限公司)上测量光致发光激发(PLE)和光致发光(PL)光谱。碳点粉末的量子产率在附带积分球的荧光分光光度计(OmniFlu960SP,北京卓立汉光仪器有限公司)上进行测试。碳点溶液的量子产率按照比较法测定,具体来说,以硫酸奎宁作为参比,遵循文献[15]方法计算获得,在阵列光谱仪(HSP6000)上测量LED的电致发光(EL)性能。

3 结果与讨论

3.1 FL-CDs和B-FL-CDs的形貌表征

图 1(a)、(b)分别展示了 FL-CDs 和 B-FL-CDs 的透射电镜图像,两者均呈现类球形纳米结构。图 1(c)、(d)分别对应 FL-CDs 和 B-FL-CDs 的高分

辨率透射电镜图像,分析表明,FL-CDs 和 B-FL-CDs 晶格间距分别为 0.246 nm 和 0.260 nm,均与石墨烯结构(100)平面间距相似^[16-17]。图 1(e)是 FL-CDs 粒径分布图,其平均直径约为 2.2 nm。图 1(f)是 B-FL-CDs 粒径分布图,其平均直径约为 2.5 nm,两者的粒径尺寸相似。

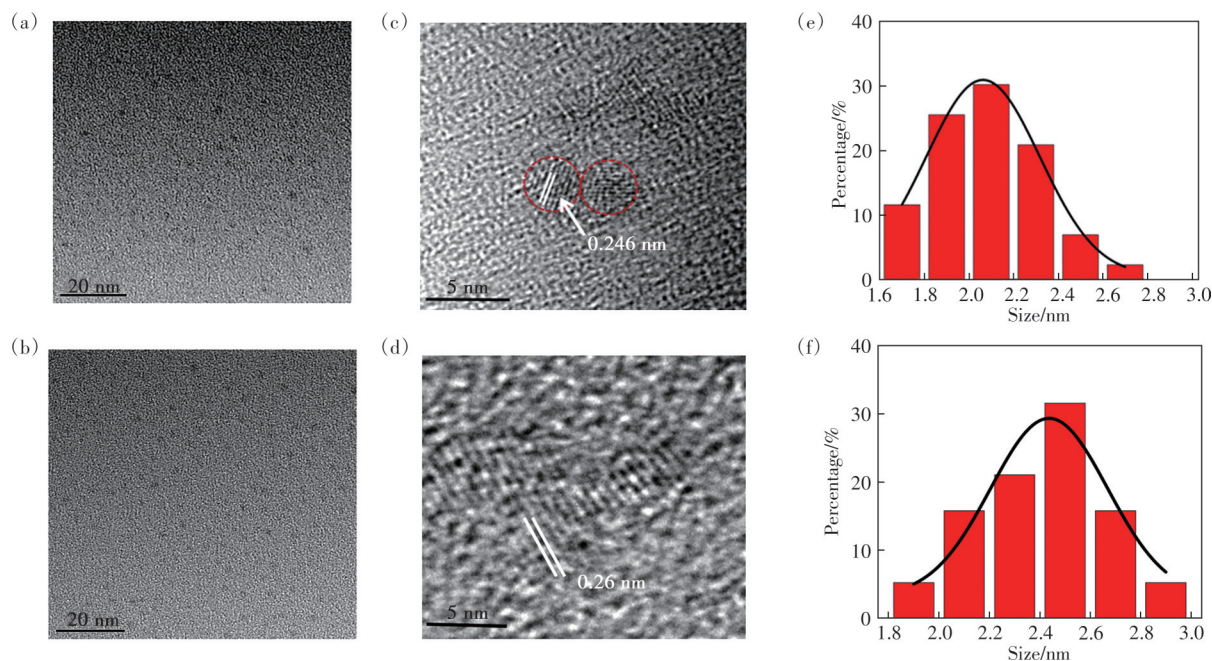


图 1 FL-CDs 和 B-FL-CDs 的形貌图。(a)~(b)FL-CDs 和 B-FL-CDs 的 TEM 图像;(c)~(d)FL-CDs 和 B-FL-CDs 的高分辨率 TEM 图像;(e)~(f)FL-CDs 和 B-FL-CDs 的粒径分布图

Fig. 1 Morphology of FL-CDs and B-FL-CDs. (a)~(b)TEM images of FL-CDs and B-FL-CDs. (c)~(d)High-resolution TEM images of FL-CDs and B-FL-CDs. (e)~(f)Particle size distribution of FL-CDs and B-FL-CDs

3.2 FL-CDs和B-FL-CDs的结构表征与分析

图 2 为 FL-CDs 和 B-FL-CDs 的结构表征,其中图 2(a)为样品的红外光谱。从图中可以看出,位于 3420 cm^{-1} 、 1620 cm^{-1} 和 1136 cm^{-1} 的吸收峰分别与 O—H/N—H、C=O 和 C—O 键的振动有关,而 3080 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 处的吸收峰分别由 C—H、C=C 和 C—N 的伸缩振动引起。 2024 cm^{-1} 处的吸收峰由 C≡C 键振动产生,证实碳核主要由 C=C 和 C≡C 构成。对比分析显示, B-FL-CDs 谱图在 1452 cm^{-1} 和 1089 cm^{-1} 处新增了吸收峰,分别对应 B—O 和 B—C 键的振动吸收^[18]。为进一步分析样品的结构,分别对 FL-CDs 和 B-FL-CDs 进行了 XPS 测试,其结果如图 2(b)~(i) 所示。从 XPS 总谱图(图 2(b))来看, FL-CDs 主要由 C、N 和 O 三种元素构成,而 B-FL-CDs 中多出了 B 原子,其四种原子(B、C、N 和 O)的占比分别为 26.69%、34.73%、4.26% 和 34.32%。FL-CDs 的 C 1s 光谱(图 2(c))进一步揭示了 C—C/C=C 键

(285.1 eV)、C—N/C—O 键(286.3 eV)和 C=O 键(286.4 eV)的存在。而在图 2(f)B-FL-CDs 的 C 1s 光谱中,除了上述键合外,还观察到了 B—C 键(283.5 eV)的存在。此外,FL-CDs 和 B-FL-CDs 的 N 1s 光谱(图 2(d)、(g))都包含 C—N 键(398.6 eV)和 N—H 键(399.3 eV)。对于 O 1s 光谱(图 2(e)), FL-CDs 含有 C=O 键(531.9 eV)和 C—O 键(532.8 eV)。而在 B-FL-CDs 的 O 1s 光谱图 2(h)中,还发现了 B—O 键(533.4 eV)。最后,通过分析 B 1s 高分辨率谱(图 2(i)),我们在 191.9 eV 和 192.7 eV 处观察到了 B—C 键和 B—O 键的特征峰,这进一步证实了 B 成功掺杂于碳点中^[19],较掺杂前相比,样品具有更加丰富的表面官能团。

3.3 FL-CDs和B-FL-CDs的光学性质

图 3(a)为 FL-CDs 与 B-FL-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱,其中 225 nm 的吸收峰可归因于 C=C 键所发生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 270 nm 的吸收峰则是由表面官能团引起的 $n-\pi^*$ 跃迁。值得注意的是,两种样品

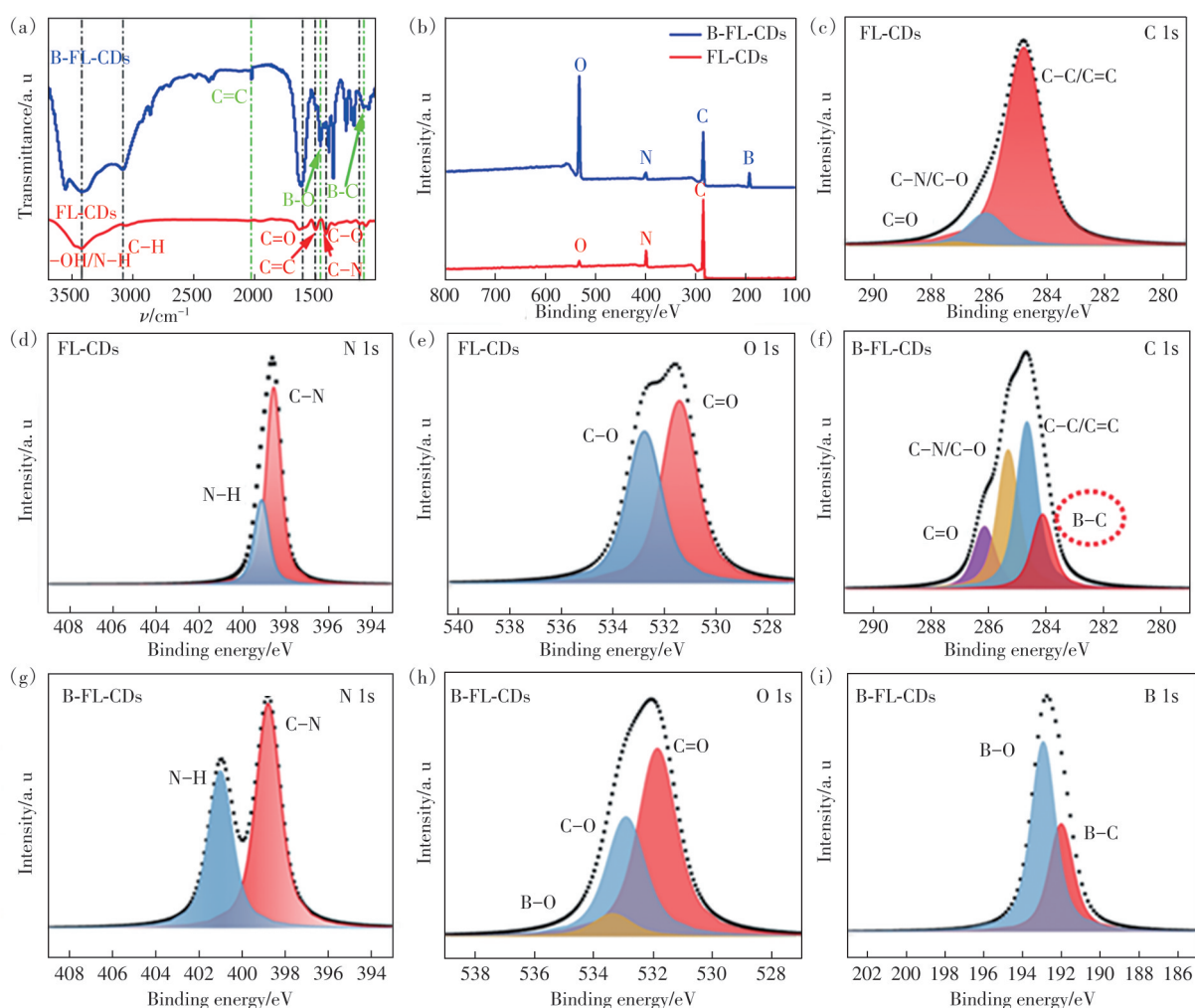


图2 FL-CDs和B-FL-CDs的结构表征。(a)FL-CDs和B-FL-CDs的FT-IR光谱;(b)FL-CDs和B-FL-CDs的XPS光谱;(c)、(f)FL-CDs和B-FL-CDs的C 1s高分辨率光谱;(d)、(g)FL-CDs和B-FL-CDs的N 1s高分辨率光谱;(e)、(h)FL-CDs和B-FL-CDs的O 1s高分辨率光谱;(i)B-FL-CDs的B 1s高分辨率光谱

Fig. 2 Structure characterization spectra of FL-CDs and B-FL-CDs. (a)FT-IR spectra of FL-CDs and B-FL-CDs. (b)XPS spectra of FL-CDs and B-FL-CDs. (c), (f)High-resolution spectra of C 1s of FL-CDs and B-FL-CDs. (d), (g)High-resolution spectra of N 1s of FL-CDs and B-FL-CDs. (e), (h)High-resolution spectra of O 1s of FL-CDs and B-FL-CDs. (i) High-resolution spectra of B 1s of B-FL-CDs

的吸收峰峰形几乎一致,说明B元素的掺杂并未改变碳点光吸收方式,即电子跃迁能带大小并没有明显改变。由图3(b)、(c)可知,FL-CDs和B-FL-CDs溶液均表现出优异的光致发光现象。如图3(b)所示,FL-CDs的发射峰随激发波长的增加呈现红移,波长范围自516 nm红移至530 nm,且在激发波长为390 nm时表现出最佳发射。而对于B-FL-CDs来说(图3(c)),其发射主峰与FL-CDs相似,在530 nm附近的发射峰强度先增加后减小,同时伴随着波长的红移,从516 nm移动至531 nm,其最佳激发波长为390 nm。与此同时,还在640 nm附近出现新的发射峰,其发射峰强度随着波长的红移而持续增强^[20-21]。为了准确评估这

两种碳点的发光性能,我们以参比法测定了两种样品的液态量子产率,分别使用1 mg/mL、2 mg/mL、3 mg/mL FL-CDs溶液和B-FL-CDs溶液进行了三组平行实验。结果显示,FL-CDs溶液的量子产率为22%,相对标准偏差为0.8234%;而B-FL-CDs溶液的量子产率则提升至46%,相对标准偏差为3.005%。这一数据表明,B的掺杂有助于提升碳点的量子效率。

图3(d)为两种碳点的激发光谱(监测波长:650 nm),其最强激发均在近紫外区域。图3(e)、(f)分别展示了FL-CDs和B-FL-CDs固态碳点在不同激发波长下的发射光谱。可以看出,FL-CDs的固态粉末呈棕色(图3(d)插图),在365 nm光照

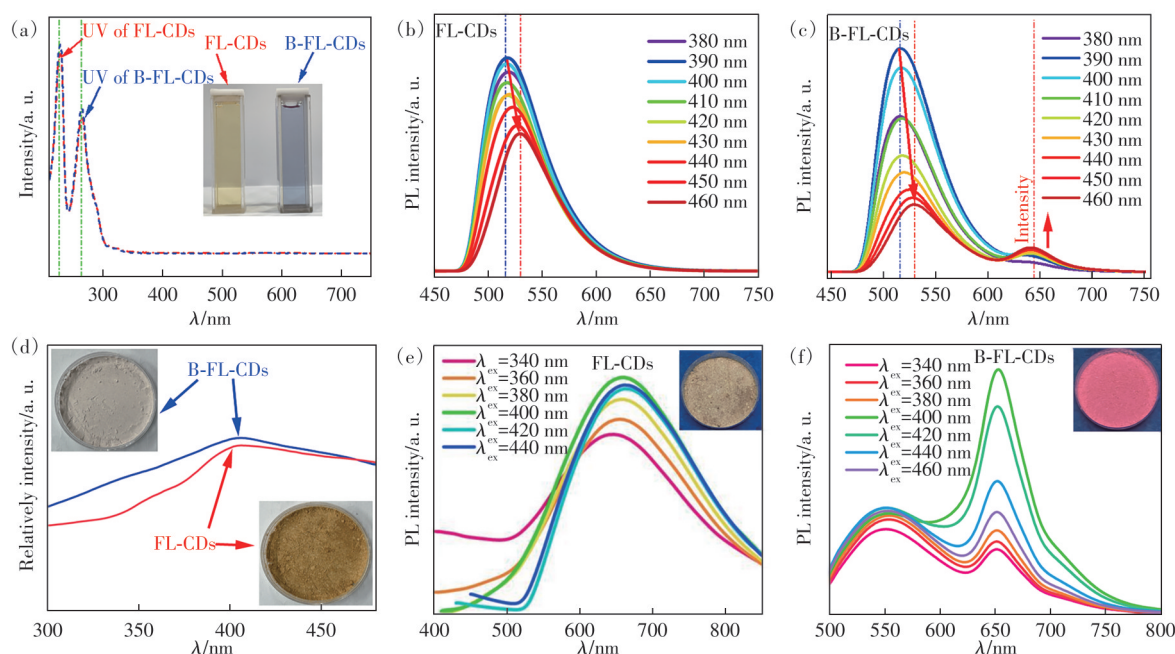


图3 FL-CDs和B-FL-CDs样品的光谱。(a)FL-CDs和B-FL-CDs溶液的UV-Vis光谱,插图为样品溶液在日照下的照片;(b)FL-CDs溶液的发射光谱;(c)B-FL-CDs溶液的发射光谱;(d)FL-CDs和B-FL-CD的固态激发光谱(监测波长为650 nm),插图为两种样品的实物图;(e)FL-CDs固态荧光光谱,插图为365 nm激发下的实物照片;(f)B-FL-CDs固态荧光光谱,插图为365 nm激发下的实物照片

Fig. 3 Spectra of FL-CDs and B-FL-CDs samples. (a)UV-Vis spectra of FL-CDs and B-FL-CDs solutions, and the illustrations are FL-CDs and B-FL-CDs solutions pictures under sun-light. (b)Emission spectra of FL-CDs solution. (c)Emission spectra of B-FL-CDs solution. (d)Excitation spectra of FL-CDs and B-FL-CDs in solid state(Monitor at wavelength of 650 nm), and the illustrations are pictures of two samples. (e)FL-CDs solid state fluorescence spectra, and the illustration is photograph of FL-CDs excited at 365 nm. (f)B-FL-CDs solid state fluorescence spectra, and the illustration is photograph of B-FL-CDs excited at 365 nm

下,呈较暗的浅褐色(图3(e)插图)。这是因为碳点聚集成固态后,粒子之间的距离缩短,造成严重的 π - π^* 堆积,发生固态下的荧光共振能量转移过程,引发强烈的自猝灭效应,碳点粉末的颜色会随之加深^[22]。而对比来看,B-FL-CDs粉末呈白色(图3(d)插图),在365 nm光照下,呈明亮的艳红色(图3(f)插图),证明B的掺杂在一定程度上削弱了ACQ效应。由图3(e)可知,FL-CDs固态碳点随激发波长从340 nm逐渐增加到440 nm时,其最大发射波长有明显的激发依赖,从644 nm红移至661 nm。发射光谱呈现出较宽的分布,主要分布在550~850 nm之间。相比于液态来说,FL-CDs在固态条件下的最大发射波长产生显著红移,这可能是因为在固态状态下存在强烈的 π - π^* 聚集现象,该聚集过程会导致能级发生突变^[23],这与许多已报道的碳点粉末相似^[24]。图3(f)为B-FL-CDs固态碳点在340~460 nm光激发下的发射光谱,可以看出有两个明显的宽峰发射,主要分别处于绿光与红光区域,其强度随着激发波长的

增加呈现出先增大后减小的趋势。为了进一步了解碳点的荧光性能,分别对FL-CDs和B-FL-CDs固态碳点进行了三次独立实验,并采用直接法测定其固体量子产率,分别为7.78%、9.65%、11.24%和34.97%、37.94%、39.65%,其平均固态量子产率分别为9%和37%。

从上述实验结果可知,B的掺杂能有效避免ACQ的产生,调节发射光谱,提升样品的发光性能。这是因为,如图4(a)所示,碳点中的成键电子最初主要占据基态 S_0 ,处于最低振动能级。当碳点受到光激发时,会选择性吸收与其特征频率相匹配的光子,使得部分处于 S_0 基态的电子跃迁至较高的电子激发态(S_1)。这一跃迁过程引发了紫外-可见光谱吸收,此时电子具备较高的动能,在激发态(S_1)中,部分电子直接发生辐射跃迁,从 S_1 返回至 S_0 ,该过程伴随着光子的发射,从而产生荧光。与此同时,少数激发态电子在 S_1 上经历振动弛豫等非辐射跃迁过程,消耗部分能量后,最终返回至 S_0 ,并伴随光子的发射,产生能量更低的荧

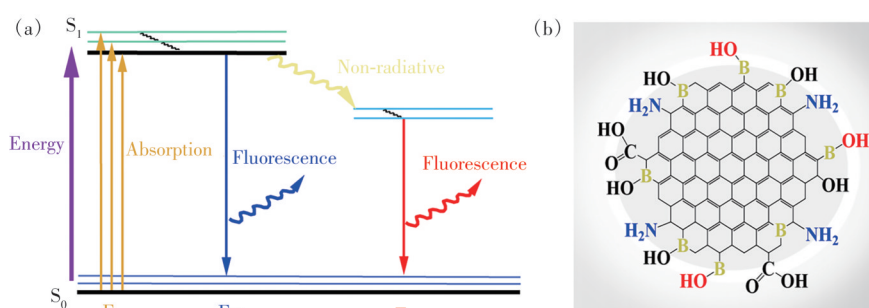


图 4 (a)B-FL-CDs 的光致发光机理; (b)B-FL-CDs 的结构示意图

Fig. 4 (a)Photoluminescence mechanism diagram of B-FL-CDs. (b)Structure diagram of B-FL-CDs

光。在本文中, B 的掺杂使得样品在 640 nm 附近产生了新的发射峰。对于该现象, 我们推测可能是由于 B 的引入使得碳点体系中新增了表面/缺陷态。通过对比两种碳点的 XPS 光谱可以发现, B-FL-CDs 中存在 B—C 和 B—O 键(如图 2(i)所示)。从物理学的角度上来看^[25], 这些附着在碳点表面/边缘的新官能团和杂原子诱导了新的表面/缺陷态进入碳点体系。杂原子 B 可能通过调整碳点中的电子结构, 丰富了表面环境^[26-27], 增加了激发态返回基态的路径多样性。当碳点发生聚集

时, 这类表面官能团能够捕获一定能量并以光子形式释放, 避免了所有激子都通过非辐射跃迁返回基态。与此同时, B 的引入产生 B—C 和 B—O 键, 增加了粒子间的空间位阻, 有效抑制了粒子间的相互作用, 避免 π - π^* 的大范围堆积, 提升了 B-FL-CDs 的抗聚集诱导荧光猝灭性能。

3.4 白光 LED 器件的性能

为得到高显色指数的白光 LED 器件, 我们将单组分 B-FL-CDs 固态粉末直接涂敷于 460 nm 的 GaN 蓝光芯片上, 组合成 LED 照明器件。如图 5(a)所

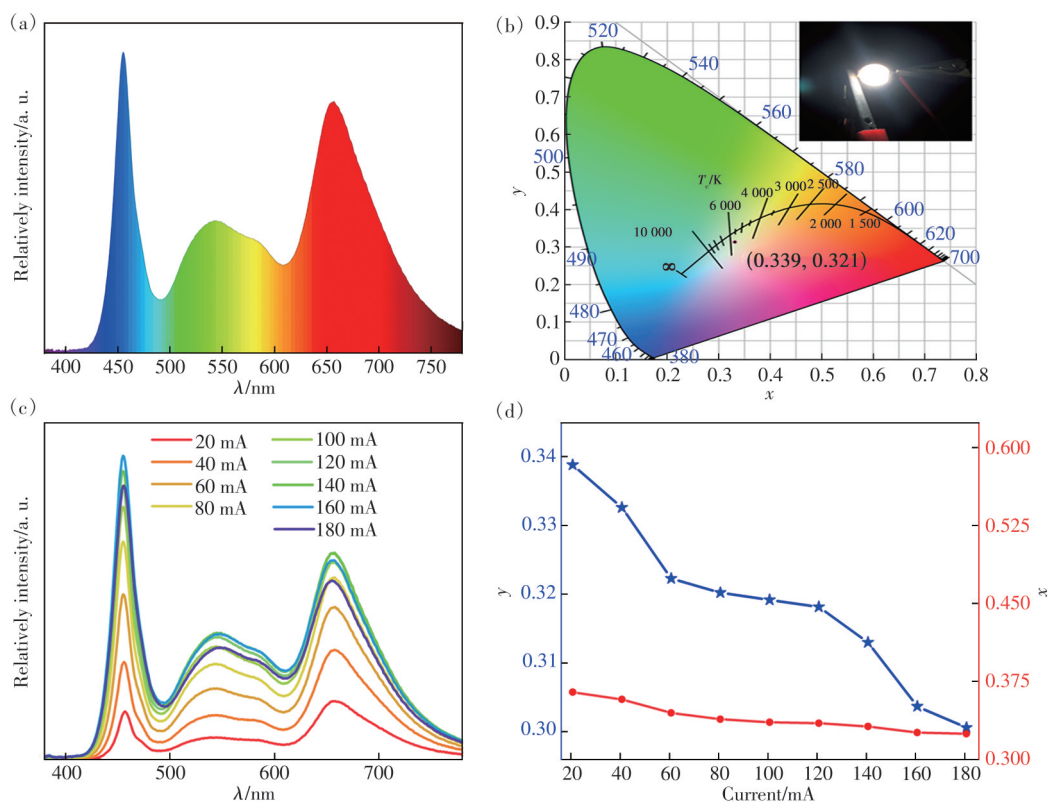


图 5 基于 B-FL-CDs 荧光粉的 LED 器件光电性能谱。(a)80 mA 下的器件光谱; (b)80 mA 下器件的 CIE 坐标(插图为器件点亮图); (c)不同电流驱动下的发光光谱; (d)不同电流驱动下的 CIE 坐标变化

Fig. 5 Photoelectric performance spectra of LED devices based on B-FL-CDs powder. (a) Luminescent spectrum of white LEDs under 80 mA. (b) CIE of white LED under 80 mA (the illustration shows the device lighting). (c) Luminescent spectra under different currents. (d) CIE coordinate change diagram under different currents

示,其器件的荧光光谱在 480~780 nm,表现出两个明显的发射峰。图 5(b)为该器件在 80 mA 下的 CIE 坐标图,其 CIE 坐标为 ($x=0.339$, $y=0.321$),表明即使在大电流下该器件仍能处于白光区域;插图为器件的点亮图,发射出明亮的白光。该器件相关光电参数:CIE 坐标、显色指数(R_a)、流明效率(LE)、光辐射功率(LF)如图 5(c)、(d)和表 1 所示,可以看出随着工作电流的不断增

表 1 以 B-FL-CDs 固态粉末作为荧光粉制作的 LED 器件在不同电流下的光电参数

Tab. 1 Photoelectric parameters for the LED based on B-FL-CDs solid state powder as fluorescent powder under different currents

电流/mA	CIE (x , y)	R_a	LE/(lm·W ⁻¹)	LF/mW
20	0.364, 0.340	80.2	10.5	2.9
40	0.585, 0.333	80.7	9.5	5.6
60	0.345, 0.323	82.2	9.7	8.5
80	0.339, 0.321	83.9	9.5	10.8
100	0.336, 0.320	85.5	8.8	12.4
120	0.335, 0.315	86.1	7.7	13.3
140	0.332, 0.314	86.1	6.9	13.7
160	0.326, 0.305	85.2	5.9	13.8
180	0.325, 0.302	84.7	4.6	12.5

大,CIE 坐标相对稳定,器件的显色指数变化不大,这说明器件不会因为电流的增大而产生色漂移等现象。上述实验结果说明以单组分 B-FL-CDs 为荧光粉所制备的白光 LED 器件显色指数高,器件稳定性较好,性能优异。

4 结 论

本文采用微波法,在温和条件下以菲啰啉为原料制备出新型碳点。通过掺杂技术,成功合成了具有高量子产率和抗 ACQ 效应的固体荧光碳点 B-FL-CDs,B 的引入使 B-FL-CDs 在 550 nm 和 650 nm 处形成两个发射中心,表现出高显色指数的白光,具有直接作为单组分荧光粉应用于白光 LED 器件上的潜力。与先前报道的以硼酸作为掺杂剂制备得到的碳点量子产率相比较(分别为 2.6%^[28]、10%^[29]和 18%^[30]),本文所报道的 B-FL-CDs 固态量子产率较高,展现出优良的荧光性能。

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.20240101>.

参 考 文 献:

[1] FU Q, ZHANG K L, LU K Z, *et al.* Recent advances in solid-state fluorescent of red carbon dots: a comprehensive review [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 971: 172688.

[2] YUAN T, YUAN F L, SUI L Z, *et al.* Carbon quantum dots with near-unity quantum yield bandgap emission for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(20): e202218568.

[3] ZHAO W Y, WEN H X, YANG X D, *et al.* Preparation and luminescent properties of KBaYSi₂O₇:RE³⁺ (RE= Dy, Eu) single-host phosphors for white LED [J]. *Mater. Lett.*, 2020, 261: 127104.

[4] China Economy Information. Analysis and prospect forecast report of China Lighting market in 2024—2029 [R]. Shenzhen: NET, 2024.

[5] 王长建, 乔旭升, 樊先平. 蓝光 LED 激发 Cr³⁺ 掺杂宽带近红外荧光粉研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(12): 1855-1870.

WANG C J, QIAO X S, FAN X P. Research progress on blue LED excited Cr³⁺ doped phosphors with broad-band near-infrared luminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1855-1870. (in Chinese)

[6] 何献国, 黄得财, 宋丽平, 等. NaAlP₂O₇:Cr³⁺ 荧光粉近红外发光特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1380-1389.

HE X G, HUANG D C, SONG L P, *et al.* Near-infrared photoluminescence properties of NaAlP₂O₇:Cr³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1380-1389. (in Chinese)

[7] 付素月, 朱烨程, 马颖珊, 等. 近紫外基白光 LEDs 用 KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ 蓝色荧光粉发光特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1078-1085.

FU S Y, ZHU Y C, MA Y S, *et al.* Luminescence properties of blue emitting phosphor KYBaSi₂O₇:Bi³⁺ for near-UV based white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1078-1085. (in Chinese)

[8] 张震, 曲丹, 安丽, 等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1125-1140.

- ZHANG Z, QU D, AN L, *et al.* Preparation, luminescence mechanism and application of fluorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1125-1140. (in Chinese)
- [9] JI C Y, XU W J, HAN Q R, *et al.* Light of carbon: recent advancements of carbon dots for LEDs [J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108623.
- [10] ZHANG X, YANG P. Role of graphitic carbon in g-C₃N₄ nanoarchitectonics towards efficient photocatalytic reaction kinetics: a review [J]. *Carbon*, 2024, 216: 118584.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 吴君, 曲松楠. 深红至近红外碳点光热特性研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 11-24.
WU J, QU S N. Research progress on photothermal property of deep red to near-infrared carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 11-24. (in Chinese)
- [14] YUE J S, YUAN F Y, QIU H X, *et al.* A review of fluorescent carbon dots: synthesis, photoluminescence mechanism, solid-state photoluminescence and applications in white light-emitting diodes [J]. *New Carbon Mater.*, 2023, 38(3): 478-492.
- [15] ANSARI L, HALLAJ S, HALLAJ T, *et al.* Doped-carbon dots: recent advances in their biosensing, bioimaging and therapy applications [J]. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2021, 203: 111743.
- [16] KUMARI A, KUMAR A, SAHU S K, *et al.* Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots using waste polyolefins residue for Cu²⁺ ion sensing and live cell imaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 254: 197-205.
- [17] DING H, YU S B, WEI J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 484-491.
- [18] WANG H, SUN C, CHEN X R, *et al.* Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(5): 1909-1915.
- [19] MA Y, CHEN A Y, HUANG Y Y, *et al.* Off-on fluorescent switching of boron-doped carbon quantum dots for ultrasensitive sensing of catechol and glutathione [J]. *Carbon*, 2020, 162: 234-244.
- [20] ZHANG X, REN Y K, JI Z, *et al.* Sensitive detection of amoxicillin in aqueous solution with novel fluorescent probes containing boron-doped carbon quantum dots [J]. *J. Mol. Liq.*, 2020, 311: 113278.
- [21] YANG Y S, LIU Z D, CHEN D, *et al.* Multifunctional N-doped graphene quantum dots towards tetracycline detection, temperature sensing and high-performance WLEDs [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2021, 405: 112977.
- [22] REN J K, STAGI L, INNOCENZI P. Fluorescent carbon dots in solid-state: from nanostructures to functional devices [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2021, 62: 100295.
- [23] 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.
- [24] ZHU J Y, BAI X, CHEN X, *et al.* Carbon dots with efficient solid-state red-light emission through the step-by-step surface modification towards light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(11): 3811-3818.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 王军丽. 高效固态发光多色碳点的制备、发光机制及应用研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
WANG J L. *Preparation, of Luminescence Mechanism and Application of High Efficiency Solid-state Carbon Dots with Multicolor Emission* [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020. (in Chinese)

- [29] CHOI Y, KANG B, LEE J, *et al.* Integrative approach toward uncovering the origin of photoluminescence in dual hetero-atom-doped carbon nanodots [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(19): 6840-6847.
- [30] FU Q, SUN S H, LU K Z, *et al.* Boron-doped carbon dots: Doping strategies, performance effects, and applications [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(7): 109136.



黄彩艳(1999-),女,广西巴马人,硕士研究生,2022年于广西民族师范学院获得学士学位,主要从事碳基纳米材料研发与应用研究。

E-mail: 1441545062@qq.com



戎梅竹(1980-),女,河北石家庄人,博士,副教授,硕士生导师,2009年于天津大学获得博士学位,主要从事催化材料及应用研究。

E-mail: 41480065@qq.com



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、光电材料的研发与应用研究。

E-mail: wqin@foxmail.com



汪正良(1977-),男,安徽东至人,博士,教授,硕士生导师,2006年于中山大学获得博士学位,主要从事无机发光材料与器件的研究。

E-mail: wangzhengliang@foxmail.com