

文章编号: 1000-7032(2024)12-1922-16

光致发光气凝胶研究进展

陈秀梅, 李惺宇, 袁 泽*, 谢小吉*

(南京工业大学 柔性电子(未来技术)学院&先进材料研究院, 江苏 南京 211816)

摘要: 光致发光气凝胶结合了气凝胶和发光材料的特性, 是一类新型发光多孔材料。它具有比表面积大、孔隙度高、结构灵活、光学性质可控等特点, 在传感、光电器件等领域有广泛的应用前景。本综述聚焦光致发光气凝胶, 总结了该气凝胶的制备方法, 根据发光中心的分类对该气凝胶进行系统介绍, 探讨了该气凝胶在传感、光电器件等领域的应用, 最后对该气凝胶面临的挑战及未来的研究趋势进行了展望。

关键词: 光致发光; 气凝胶; 稀土; 纳米晶

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240210

Research Progress in Photoluminescent Aerogels

CHEN Xiumei, LI Xingyu, YUAN Ze*, XIE Xiaoji*

(School of Flexible Electronics(Future Technologies) & Institute of Advanced Materials(IAM),
Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

* Corresponding Authors, E-mail: iamzyuan@njtech.edu.cn; iamxjie@njtech.edu.cn

Abstract: Photoluminescent aerogels, possessing the combined features of aerogels and luminescent materials, are a novel type of porous luminescent materials. Photoluminescent aerogels are characterized by unique properties, such as large specific surface area, high porosity, flexible structure, and controllable optical properties, and thus hold wide promise for diverse applications, particularly in sensing and optoelectronic devices. Focusing on photoluminescent aerogels, this review summarizes the preparation methods of aerogels, systematically introduces the aerogel according to the classification of luminescent centers, and discusses the application of the aerogel in the fields of sensing and optoelectronic devices. Finally, challenges and perspectives of photoluminescent aerogels are discussed.

Key words: photoluminescence; aerogel; rare earth; nanocrystal

1 引 言

光致发光材料在光激发下能产生特定波长的发射, 在包括激光、显示、照明和防伪等诸多领域被广泛应用^[1-7]。光致发光通常涉及光激发、能量传递、光发射等过程^[8], 由于其对外界环境和材料内部结构都很敏感, 因而光致发光材料还可用于无接触、无损伤的传感和材料精细结构的探测^[9-13]。在众多光致发光材料中, 发光气凝胶独具特色, 它既拥有光致发光性能, 还兼具气凝胶的特点, 在检测等应用中极具潜力^[14-16]。值得一提的

是, 发光气凝胶不仅具有光致发光材料和气凝胶各自的特点, 还可弥补两种材料各自的不足。例如, 对于气凝胶, 发光材料的引入丰富了其种类, 可赋予其多元的光学性质, 实现气凝胶在光学传感、发光二极管(LED)等领域的应用^[15, 17-18]。对于发光材料, 将其固定在气凝胶骨架中可提高其固态下的分散性, 进而抑制常见的发光材料聚集诱导猝灭效应^[19]; 同时, 气凝胶骨架对发光材料有保护作用, 可提高发光材料的稳定性^[18, 20-21]。

1931年, Kistler等采用超临界干燥技术去除

收稿日期: 2024-09-13; 修订日期: 2024-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(52072172, 22105098)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52072172, 22105098)

湿凝胶中的液体,首次合成了稳定的二氧化硅气凝胶^[22]。随后,气凝胶作为一种质量轻、密度小(可达 $1.2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$)、疏松多孔(孔隙度可大于98%)的材料,因其大的比表面积、丰富的孔结构等特性在催化、分离等领域受到诸多关注^[14,16,23-24]。基于该合成策略,一系列发光气凝胶被相继开发^[25-28]。近年来,随着纳米合成及自组装研究的深入,纳米材料自组装法制备气凝胶逐渐发展,给发光气凝胶带来了新的机遇。利用“自下而上”法制备的发光气凝胶不仅具有特殊的空间结构和纳米材料的光学性质,还具备良好的结构和性能可调性^[29-30]。进一步地,将其他功能纳米材料与发光纳米材料通过自组装锚定在同一气凝胶中,可赋予发光气凝胶更多的功能^[31]。虽然目前已有不少关于发光气凝胶合成与应用的报道,但相关综述性文献较少。

本文主要综述发光气凝胶的合成与应用研究进展,介绍发光气凝胶的合成方法及其优缺点,总结常见的发光气凝胶及应用,并展望了其未来的研究方向。

2 发光气凝胶的合成

目前,常见的发光气凝胶合成策略可根据气凝胶的骨架来源和形成方式分为两大类:分子前驱体溶胶凝胶化和预制备纳米晶自组装^[29,32]。

2.1 分子前驱体溶胶凝胶化

分子前驱体溶胶凝胶化策略通常使用高活性分子前驱体作为原料,经过水解-缩聚反应后得到溶胶,然后进一步缩聚、交联形成三维网络结构(即凝胶),最后通过超临界干燥得到气凝胶^[23-24,29]。如图1所示,利用该方法制备发光气凝胶时,发光材料可在反应的不同阶段加入,因而该方法可细分为共凝胶法和凝胶后处理法。

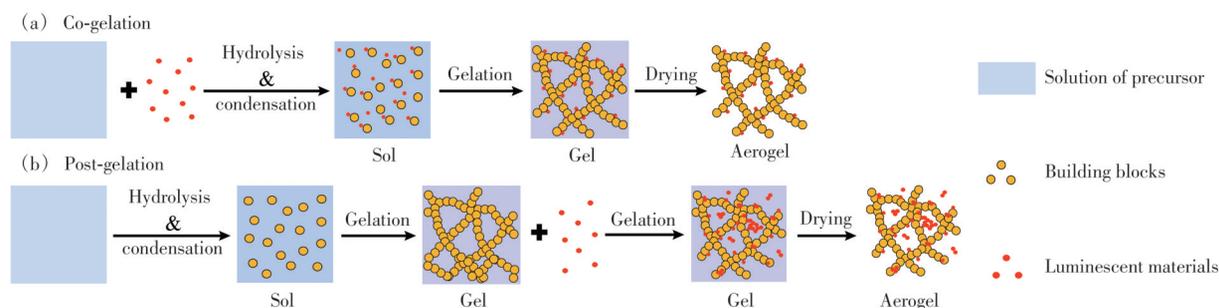


图1 共凝胶法(a)和凝胶后处理法(b)制备发光气凝胶示意图

Fig. 1 Illustrations of the preparation of photoluminescent aerogels by co-gelation(a) and post-gelation(b) methods

共凝胶法将发光材料与气凝胶前驱体混合后进行凝胶化,在前驱体水解-缩聚的过程中发光材料被掺杂到凝胶骨架中,如图1(a)。该方法的优点是发光材料的种类及其在气凝胶中的浓度和分布可调,为气凝胶性质调控带来了便利。但该方法也存在一些缺陷。例如,它要求加入的发光材料浓度不能太高,因为过高的浓度会导致气凝胶机械性能下降、孔隙度降低、透明度降低^[23,25],减弱气凝胶的发光强度及稳定性。同时,凝胶化过程经历多步化学反应,可能破坏发光材料^[33]。此外,一般前驱体的水解-缩聚反应极快且难以控制,导致气凝胶骨架形成(即凝胶化过程)难以调控,进而会影响气凝胶结构性质(如孔隙度)的调节^[29];同时,快的水解-缩聚反应可能导致发光材料分布不均,影响气凝胶发光性质(如发光强度、颜色)的调节。

为解决上述问题,科研人员在共凝胶法的基

础上进行了改进。例如,为减慢水解-缩聚反应速度,发展了环氧化物加成法。该方法用无机金属盐和环氧化物进行凝胶化。环氧化物作为质子清除剂可与质子结合,缓慢升高反应体系pH,进而引发速度较慢的无机盐水解-缩聚反应,形成网络结构,最终得到气凝胶^[29-30]。需要指出的是,该方法主要用于制备过渡金属和主族金属氧化物气凝胶,通常要求金属的氧化态为三价及以上^[34]。尽管如此,环氧化物加成法在一定程度上实现了溶胶-凝胶过程的可控,拓展了气凝胶的种类。

与共凝胶法不同,凝胶后处理法首先经过前驱体的水解-缩聚、老化等过程得到凝胶骨架,然后再引入发光材料(利用凝胶吸附发光材料),最终得到发光气凝胶,如图1(b)。由于发光材料在成胶后引入,该方法可有效避免凝胶过程对发光材料的影响^[33],还可同时引入多种发光材料,调控气凝胶的光学性能。但在该方法中,发光材料一

般通过扩散作用进入气凝胶,其在气凝胶中的含量和分布无法精确控制^[17]。此外,发光材料与气凝胶骨架的相互作用较弱,易造成发光中心的流失^[35],影响负载效率及发光强度。

分子前驱体溶胶凝胶化策略常用于稀土离子掺杂的氧化物发光气凝胶和复合发光气凝胶的制备,包括量子点(QDs)、有机染料和稀土配合物复合发光气凝胶等。该方法可合成具有灵活网络结构、力学性能稳定的发光气凝胶,通过调控水解-缩聚反应,可实现气凝胶性质的调节。但是,该方法仍面临诸多挑战。例如,分子前驱体溶胶凝胶化方法制得的发光气凝胶大多难以实现发光中心高效、可控的发光。尽管高温退火处理可缓解该问题^[29,36-39],但退火可能导致气凝胶结构坍塌,影响发光气凝胶的孔隙度,同时还可能使发光中心脱落,降低发光效率。此外,在气凝胶中引入染料、QDs、稀土掺杂纳米晶等发光材料虽然可丰富其性质、提高发光性能,但存在发光材料掺杂量有限、发光材料与基质之间的作用力弱、掺杂不均匀等问题^[18,25,35]。因此,利用分子前驱体溶胶凝胶化策略制备稳定性高、发射强的发光气凝胶仍存在挑战。

2.2 预制备纳米晶自组装

预制备纳米晶自组装法是在一定条件下将预先合成好的发光纳米晶胶体溶液去稳定化来制备发光气凝胶的方法^[29,35-36],如图2。该方法将溶胶与凝胶过程分开,先制备稳定分散的纳米晶胶体溶液作为溶胶,随后对溶胶去稳定化使纳米晶自组装形成湿凝胶,最后去除溶剂得到三维网状气凝胶。该方法可有效解决分子前驱体溶胶凝胶化策略面临的如发光材料掺杂量有限等问题。

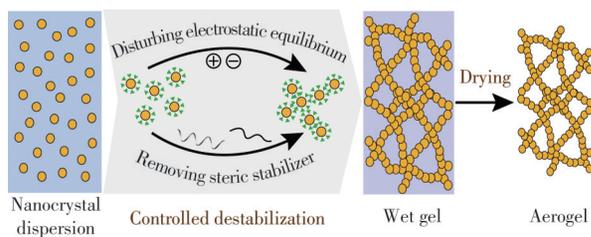


图2 预制备纳米晶自组装制备发光气凝胶示意图

Fig. 2 Illustration of the self-assembly of pre-synthesized nanocrystals to prepare photoluminescent aerogels

在该方法中,胶体溶液的去稳定化十分关键,其直接决定了气凝胶的机械性能和孔隙度。目前常用的去稳定化策略主要是破坏静电平衡和破坏空间位阻平衡^[35]。前者通常用于极性溶剂中分散

纳米晶的去稳定化,通过改变胶体溶液的溶剂组成或纳米晶的表面性质,调控纳米晶之间的静电相互作用,使其发生自组装;后者通常用于非极性溶剂中分散纳米晶的去稳定化,通过选择性地去除纳米晶表面的部分配体破坏纳米晶之间的位阻效应,使纳米晶自组装得到凝胶结构。

预制备纳米晶自组装法常用于纯的金属硫化物化合物QDs发光气凝胶和金属氧化物纳米材料发光气凝胶的制备。与分子前驱体溶胶凝胶化策略相比,由于发光纳米晶具有高度可设计性,预制备纳米晶自组装法制备的发光气凝胶性质更丰富,可控性更高^[36]。通过改变纳米晶形貌和组成等,即可调控气凝胶的性质。更重要的是,预制备纳米晶自组装法直接使用发光纳米晶作为构筑单元,可方便地制备纯发光材料、自支撑发光气凝胶,因而所得气凝胶的发光强度高、发光稳定性好^[36]。然而,该方法将溶胶凝胶过程分开,制备过程相对繁琐,且凝胶过程对纳米晶的形貌、表面性质等要求较高^[40]。此外,该方法制备的发光气凝胶的机械性能相对较差^[41-43],给后续的实际应用带来了挑战。

3 发光气凝胶的常见种类

根据发光中心的不同,发光气凝胶可分为缺陷发光材料气凝胶、低维量子材料发光气凝胶、稀土发光气凝胶和有机染料复合发光气凝胶等。

3.1 缺陷发光材料气凝胶

缺陷发光材料气凝胶的发光中心通常为氧缺陷。最常见的缺陷发光材料气凝胶是SiO₂发光气凝胶, SiO₂既是发光材料又是支撑骨架。1997年, Ayers等通过溶胶凝胶法合成了SiO₂气凝胶并对其进行高温退火处理,然后在还原气体(H₂或NH₃)氛围下微波加热气凝胶使其部分还原产生缺陷中心,得到SiO₂发光气凝胶。该发光气凝胶可被300~360 nm的紫外光激发,产生400~600 nm的光发射,可用于气体传感^[44]。然而, SiO₂发光气凝胶的缺陷发光很弱且发光波长不可调,限制了其进一步发展。

为提高SiO₂发光气凝胶的发光强度, Muralidharan等将稀土离子Sm³⁺、Nd³⁺、La³⁺掺杂到SiO₂发光气凝胶中^[45]。他们发现稀土离子的引入可产生不饱和配位,使基质更容易被激发产生激子(电子或空穴);这些激子能与缺陷中心相互作用,增加缺陷中心的辐射跃迁几率,从而增强缺陷发光。他们还发现,稀土离子的4f-4f跃迁叠加可增强

SiO₂气凝胶的缺陷发光。此外,有研究表明,将 ZnO 纳米颗粒负载在 SiO₂气凝胶中也可获得发光气凝胶^[46-49]。ZnO 纳米颗粒是一种基于缺陷发光的材料,负载于 SiO₂气凝胶中后,可产生更多氧空位,表现出比块状 ZnO 更强的发光。

缺陷发光材料气凝胶制备简单,但所得气凝胶的发光强度很低、可调性差,相关研究大多比较早,近年来鲜有新的进展。

3.2 低维量子材料发光气凝胶

相比于基于缺陷发光材料的气凝胶,基于低维量子材料的发光气凝胶有更高的发光强度和灵活的发光可调性。该类气凝胶的发光来自激子复合,受量子限域效应影响,可通过改变发光中心的尺寸,形貌等调节发光^[26]。目前,以 QDs、量子线等作为发光中心的低维量子材料发光气凝胶均有研究,其中以 QDs 为发光中心的发光气凝胶最为常见。

QDs 是最典型的准零维量子发光材料之一,其电子空穴对的运动在三维空间都受到限制,因此具备明显的尺寸依赖发光特性。基于 QDs 的发光气凝胶根据组成主要可分为两种:QDs 复合发光气凝胶和纯 QDs 发光气凝胶。

QDs 复合发光气凝胶是将 QDs 负载到气凝胶骨架中形成的复合材料,常用的负载方式有直接负载^[18,27,50]、前驱体混合^[51]、化学气相沉积^[52]等。例如,Cao 等通过化学气相沉积法将 Si 沉积到 SiO₂气凝胶表面,并对其进行高温退火,得到了红光发射的 Si QDs/SiO₂发光气凝胶^[52]。Sorensen 等使用配体交换将 3-aminopropyltriethoxysilane 修饰到 CdSe-ZnS QDs 表面,并将该 QDs 与 SiO₂气凝胶的前驱体混合,制得了具有绿光(2.5 nm QDs)和红光(6.0 nm QDs)发射的 CdSe-ZnS QDs/SiO₂发光气凝胶^[26]。2022 年,Abdelmonem 等将 CdSe/CdS 纳米棒与亚麻籽粘液混合,制得了复合发光气凝胶,在紫外光辐照下发射红光^[53]。与甲苯和水中的纳米棒相比,该气凝胶的最大发射峰出现红移(~600 nm 移至 628 nm),这可能是由于该气凝胶中纳米棒不均质,出现了自吸收导致的。

QDs 复合发光气凝胶的两个基本组成部分是气凝胶骨架和 QDs。最常用的气凝胶骨架是 SiO₂气凝胶,其优异的机械性能可赋予复合材料高稳定性,其高透明度可降低气凝胶骨架对 QDs 发光的影响^[26]。近来,纳米纤维素、氧化石墨烯、聚酰亚胺等材料也被用作气凝胶骨架负载 QDs,制备

QDs 复合发光气凝胶^[18,20,50,54-58]。对于 QDs,较为常用的是碳量子点(CQDs)。CQDs 的制备方法简单、原料价廉且来源广泛、发光性质可调,且相较于金属化合物 QDs 的毒性低、绿色环保,因此常被用于制备 QDs 复合发光气凝胶^[59-60]。例如,Yuan 等通过水热法制得水溶性 CQDs,将其与纤维素纳米纤丝通过化学交联结合,再通过自由基聚合制备了发光气凝胶^[61]。该发光气凝胶结合了 CQDs 的发光特性和纤维素纳米纤丝气凝胶的强吸附特性,可用于重金属离子吸附与检测。Wu 等在 CQDs 表面修饰氨基配体,通过氨基与纤维素骨架上的羧基发生缩聚反应,将 CQDs 牢固地结合在气凝胶骨架中,获得了结构稳定的发光气凝胶^[55]。

近年来,钙钛矿量子点(PQDs)因其高量子产率、窄发射峰、宽发光范围等特点被用于构筑 QDs 复合发光气凝胶。需要指出的是,常见的 PQDs 对温度、空气、光照和湿度都很敏感,将其封装在气凝胶中可有效缓解以上问题。2019 年,You 等利用凝胶后处理法将 CH₃NH₃PbBr₃ PQDs 引入到超疏水 SiO₂气凝胶粉末中,得到发光气凝胶^[50]。所得气凝胶不仅具有超轻的密度、超疏水的性质,并且其发光具有较高的湿度稳定性和热稳定性。随后,全无机 CsPbBr₃ PQDs 也被成功引入疏水介孔 SiO₂气凝胶中,如图 3^[18]。得益于气凝胶基质超疏水的性质,该复合发光气凝胶在水中浸泡 14 d 后可保留初始发光强度的一半。除了 SiO₂,PQDs 还可复合入其他超疏水的凝胶基质中^[21]。进一步研究表明,通过掺杂 Ca²⁺、Pr³⁺等离子提高 PQDs 的量子产率,可提高所得复合发光气凝胶的量子产率^[20,58];在气凝胶骨架上原位生长 PQDs,可提高 PQDs 的分散性,进而可优化复合发光气凝胶的性能^[20]。

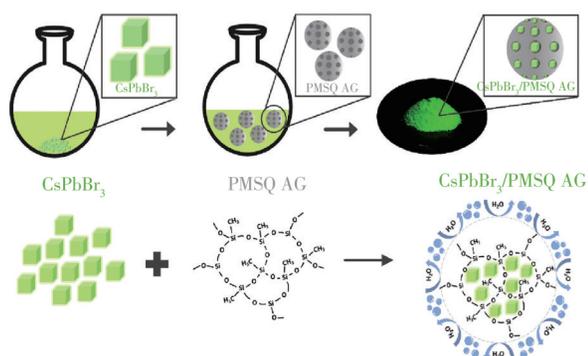


图 3 疏水二氧化硅气凝胶封装 CsPbBr₃ PQDs 示意图^[18]
Fig. 3 Illustration of the process of encapsulating CsPbBr₃ PQDs in hydrophobic silica aerogels^[18]

纯 QDs 发光气凝胶通常由预制备纳米晶自组法制得^[62-68], QDs 既是骨架又是发光中心, 因此该气凝胶的发光中心浓度高、发光强。目前, 已报道的纯 QDs 发光气凝胶主要是金属硫属化合物 QDs 气凝胶。Mohan 等在 2004 年首次制备了纯 CdS QDs 发光气凝胶^[62]。他们先通过反胶束法合成 CdS 纳米晶, 再使用 H_2O_2 部分氧化 CdS 表面的配体进行凝胶化, 最后通过超临界干燥法去除湿凝胶中的溶剂, 得到介孔结构的自支撑 CdS 气凝胶。随后, 以 CdSe、ZnS、PbS 等纳米晶为组装单元的发光气凝胶陆续被报道^[63]。然而, 由于表面缺陷带来的发光猝灭, 这些气凝胶的发光强度都不高。为了解决这一问题, Arachchige 等在 CdSe 纳米晶表面包覆 ZnS 壳层抑制表面缺陷^[64], 得到

高强度发光的 CdSe/ZnS 气凝胶。另一方面, QDs 的组装方式也会影响气凝胶的发光。例如, Sánchez-Paradinas 等发现, 一维棒状 CdSe/CdS 纳米晶以尖端相连的方式组装时, 可形成大型网络结构(图 4(a)~(d)), 有效降低纳米晶间的相互作用, 显著提高气凝胶的发光效率^[65]。然而, QDs 大多在有机溶剂中制备, 在凝胶化(组装)前需对其进行配体交换, 而有机配体会影响 QDs 的激子传递, 进而减弱气凝胶的发光等性能。鉴于此, 研究者利用无机离子修饰的 QDs 制备了气凝胶^[14,31,41,66-67], 如图 4(e)~(f)^[14]。该气凝胶为激子传递带来了便利, 在光催化还原 CO_2 的过程中表现出优于 QDs 粉末的催化性能, 但发光极弱^[14]。

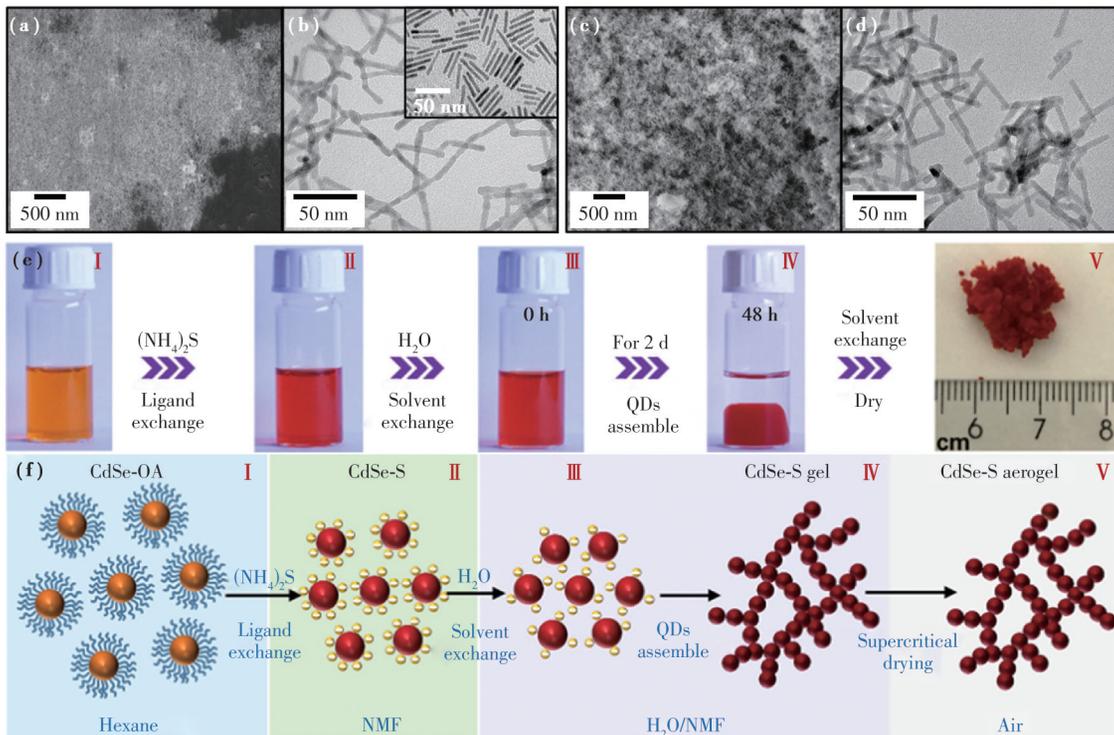


图 4 CdSe/CdS 纳米棒制备的干凝胶的扫描(a)和透射电镜(b)图, (b)中插图是纳米棒的透射电镜图; CdSe/CdS 纳米棒制备的气凝胶的扫描(c)和透射电镜(d)图^[65]; 基于无机离子修饰 CdSe 的气凝胶制备流程(e)和机理示意图(f)^[14]

Fig. 4 SEM(a) and TEM(b) images of CdSe/CdS nanorod-based xerogel. Inset in (b) is the TEM image of the nanorods. SEM (c) and TEM (d) images of CdSe/CdS nanorod-based aerogel^[65]. Process of preparing aerogels using inorganic ion-modified CdSe(e) and corresponding schematic illustration(f) of the proposed gelation mechanism^[14]

除了 QDs, 量子线和量子阱也可用于构建发光气凝胶。例如, Duque 等将典型的量子线材料单壁碳纳米管(SWNTs)与 SiO_2 气凝胶前驱体溶液混合, 通过共凝胶法制备了 SWNTs/ SiO_2 复合气凝胶^[42]。该气凝胶具有大的比表面积及多孔结构, 不仅保持 SWNTs 的光学性质, 还避免了 SWNTs 易聚集成束而影响其性能的问题。不久之后, Ostojic

等报道了通过生物分子的定向组装制备自支撑 SWNTs 发光气凝胶的方法; 所得气凝胶基本保持了 SWNTs 的发光性质, 但发射峰出现了蓝移, 这可能是 SWNTs 在气凝胶中独特的自悬浮性质导致的^[43]。2016 年, Naskar 等首次利用荧光量子阱的组装制备了自支撑多孔发光气凝胶^[28]。他们用 H_2O_2 处理 CdSe 和 CdSe/CdS 量子阱使其表面配体

被部分氧化而发生组装,得到量子阱发光气凝胶。该气凝胶的荧光量子产率高达 10.3%,且具有较大的比表面积(219 m²/g)。

低维量子发光材料的引入使发光气凝胶的发光强度及发光可调性得到质的突破。其中,复合气凝胶通常有良好的机械和发光稳定性,但由于发光材料的负载量有限,该复合气凝胶难以实现最优的发光性能。纯的低维量子发光材料气凝胶具有高量子产率,但是机械性能通常较差。

3.3 稀土发光气凝胶

稀土发光材料种类丰富,且其发光稳定性高、发射峰窄、可实现不同模式的发光。稀土发光材料通常以客体的形式与气凝胶骨架复合,形成复合发光气凝胶。按稀土发光材料的不同,稀土发光气凝胶主要包括稀土离子掺杂发光气凝胶、稀土配合物发光气凝胶及稀土纳米晶发光气凝胶。

在早期研究中,研究人员通常将稀土离子(如 Eu³⁺)直接掺杂到 SiO₂ 气凝胶中,获得稀土发光气凝胶^[38-39,69-73]。然而, SiO₂ 气凝胶中富含羟基,会猝灭稀土离子的发光。为解决该问题, Eid 等通过环氧化物加成法及 900 °C 高温退火得到了稀土氧化物为基质的 Y₂O₃:Eu 气凝胶,该气凝胶表现出强的 Eu³⁺ 发光^[70]。随后,基于 Gd₂O₃、Tb₂O₃ 等稀土氧化物的发光气凝胶也陆续被报道^[71-72,74-75]。此外,具有与稀土氧化物相同金属价态和相似晶体结构、有利于高浓度稀土掺杂的 Al₂O₃ 也是常用气凝胶基质, Al₂O₃:Eu、Al₂O₃:Eu/Tb、Al₂O₃:Tb/Gd 等发光气凝胶相继被开发^[38-39]。2023 年,研究人员首次测量了由环氧化物加成法制得的 Al₂O₃-Eu、Al₂O₃-Tb、Y₃Al₅O₁₂-Eu(YAG-Eu)和 YAG-Tb 发光气凝胶的量子产率,并研究了量子产率与退火温度的关系^[76]。他们发现,550 °C 以上高温退火后所得的气凝胶可在紫外光辐照下产生 Eu³⁺ 与 Tb³⁺ 的特征发射,且退火温度越高气凝胶的量子产率越高;其中 1 000 °C 下退火的 Al₂O₃-Tb 气凝胶量子产率最高,可达 25.5%±1.1%。2019 年, Kiselev 等首次以 ZrO₂ 和 HfO₂ 为基质, Yb³⁺ 和 Er³⁺ 为掺杂离子,得到了具有上转换发光的气凝胶^[73]。稀土离子掺杂发光气凝胶制备相对简单,但须经过高温退火才能实现高强度发光,而退火会导致掺杂的稀土离子发生聚集或脱落,影响气凝胶的发光均匀性和稳定性。

将稀土配合物复合到气凝胶中,也可得到稀土发光气凝胶。例如, Stan 等将 Tb³⁺ 的配合物通

过共凝胶法嵌入 SiO₂ 气凝胶中,制备了 Tb³⁺ 配合物发光气凝胶^[77]。与配合物溶液相比,该气凝胶的激发与发射峰位置保持不变,但强度稍有减弱,这可能因为凝胶内部的配合物难以被激发导致。2017 年, Gutzov 等通过凝胶后处理的方法制得 Eu³⁺ 配合物/SiO₂ 发光气凝胶,其在 355 nm 光激发下,能发射出强烈的红光^[33]。最近,也有报道表明将稀土离子和过渡金属离子的二元金属配合物通过共价作用连接在气凝胶基质中,可制备复合发光气凝胶^[78]。类似地,稀土金属有机框架也可复合到气凝胶中制备发光气凝胶^[79]。与稀土离子掺杂发光气凝胶相比,稀土配合物(金属有机框架)发光气凝胶因有机配体的“天线效应”可呈现出更高强度的发光,但稀土配合物的稳定性相对较差,在特殊环境(高温、长时间光辐照)下可能出现发光猝灭。

近年来,具有稳定晶体结构、高发光稳定性、便捷发光可调性等优点的稀土纳米晶被开发出来^[80],其也可作为发光中心构筑稀土纳米晶发光气凝胶。将稀土纳米晶制成气凝胶,不仅可使稀土纳米晶获得气凝胶的特性,在固态时保持其纳米小尺寸效应,还有利于其加工成型和后续应用。目前,稀土纳米晶大多以客体的形式嵌入到气凝胶基质中形成发光气凝胶。2018 年, Odziomek 等合成了 Y₃Al₅O₁₂:Ce 纳米晶(YAG:Ce)并通过共凝胶化得到 YAG:Ce/SiO₂ 复合气凝胶^[25]。他们发现, YAG:Ce 纳米晶在 SiO₂ 基质中分布相对均匀,但存在部分团聚(图 5);纳米晶的掺杂会导致 SiO₂ 气凝胶的透明度降低,从而影响发光性质。Li 等将 NaYF₄:Yb/Ho 和 NaYF₄:Yb/Tm 纳米晶复合到 SiO₂、TiO₂ 等气凝胶基质中^[40,81-83],得到上转换发光气凝胶并用于光催化,但所得气凝胶也存在复合不均质等问题。为了克服这一缺陷,研究者们尝试开发无需气凝胶骨架的纯稀土纳米晶发光气凝胶。

2016 年, Cheng 等首次以 Y₂O₃:Tb/Eu 纳米片为骨架,制备了纯稀土纳米晶发光气凝胶。该气凝胶不仅发光均匀、多孔,还具有大的比表面积,展现出很强的染料吸附能力^[84]。然而,氧化物并不利于稀土离子发光,与其相比氟化物是更好的基质材料。2018 年, Odziomek 等首次制备了纯 GdF₃ 自支撑气凝胶^[85]。同时,他们发现,在制备过程中将 YAG 纳米晶溶胶与 GdF₃ 纳米晶溶胶混合后, YAG 和 GdF₃ 粒子自组装形成三维网络结构,可得到多组分复合发光气凝胶(图 6),且所得气凝胶中各组分的分布均匀。

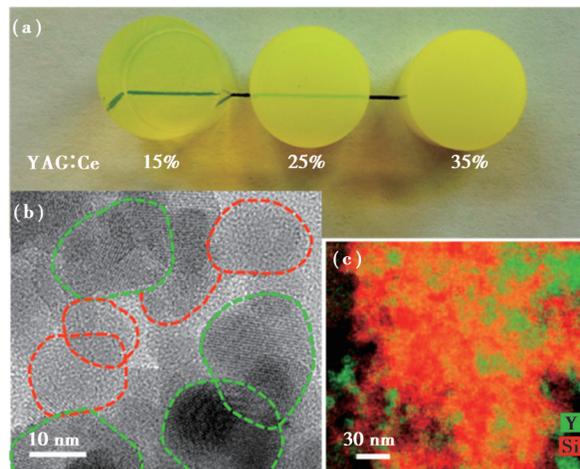


图 5 (a)掺杂不同 YAG:Ce 量的 YAG:Ce/SiO₂ 复合气凝胶的照片;(b)复合气凝胶的透射电镜图(红圈:SiO₂,绿圈:YAG);(c)复合气凝胶中 Si 和 Y 的元素分布图^[25]

Fig. 5 (a)Photos of YAG:Ce/SiO₂ composite aerogels with different concentrations of YAG:Ce. (b)TEM image of the composite aerogel(red cycles: silica; green cycles: YAG). (c)Elemental mapping of Si and Y elements in the aerogel^[25]

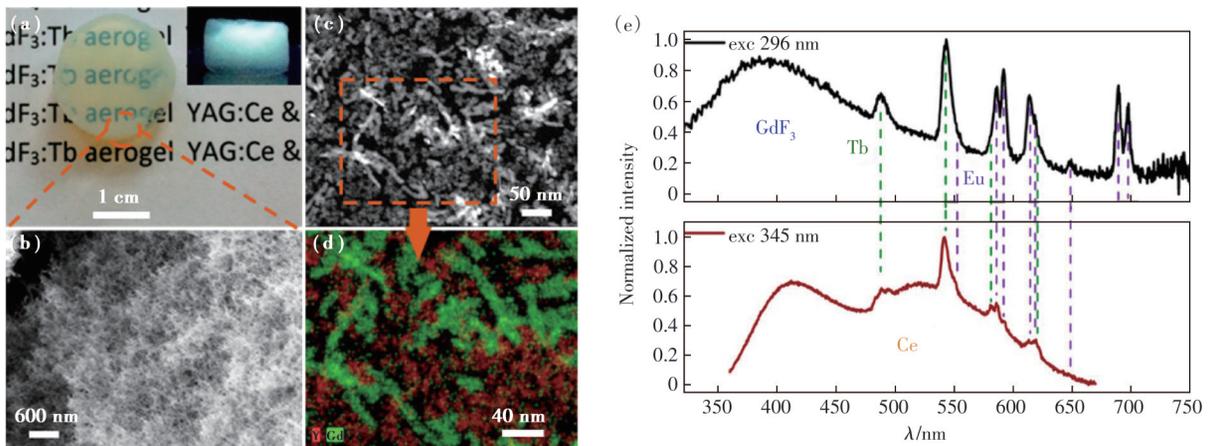


图 6 YAG:Ce-GdF₃:Tb-GdF₃:Eu 复合气凝胶表征。(a)日光和紫外(插图)光下的照片;(b)扫描电镜图;(c)扫描透射电镜图;(d)钇(红色)和钆(绿色)元素的分布图;(e)发光光谱^[85]

Fig. 6 Characterization of YAG:Ce-GdF₃:Tb-GdF₃:Eu aerogels. (a)Photos under daylight and UV light(inset). (b)SEM image. (c)STEM image. (d)Elemental mapping of yttrium(red) and gadolinium(green). (e)Emission spectra^[85]

2024 年, Du 等通过水热法制备了直径小于 1 nm 的 EuOOH 和 TbOOH 纳米线, 随后将其组装得到了发光气凝胶^[86]。在紫外光激发下, EuOOH 和 TbOOH 组装所得的气凝胶分别发射红光与绿光, 对应 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的特征发射。将两种纳米线按不同比例混合可调节气凝胶的发光颜色; 同时, 得益于纳米线的柔性, 可制得不同形状的气凝胶。值得一提的是, 稀土发光通常来自单个离子, 稳定的环境对于稀土发光非常重要。因此, 基于稀土纳米晶的发光气凝胶可具有更好的发光性质, 有望成为该领域未来的研究重点。

3.4 有机染料复合发光气凝胶

有机染料种类丰富、发光可调性高、可修饰性

强, 是用于构筑发光气凝胶的一类重要材料。同时, 有机染料具有多样的官能团, 可与气凝胶基质生成共价键, 形成发光气凝胶后可减少发光中心渗漏、提高发光稳定性^[19]。例如, Leventis 等发现 N-(3-trimethoxysilylpropyl)-2,7-diazapyrenium bromide(DAP)分子的 Si(OCH₃)₃ 与 SiO₂ 表面的硅醇(Si—OH)能形成共价键, 两者结合制备的 DAP/SiO₂ 气凝胶具有蓝光发射的特性^[19]。有趣的是, DAP 固体粉末并不发光, 而 DAP/SiO₂ 气凝胶的发光性质与 DAP 乙醇溶液相同。这表明 DAP 分子被均匀分散在气凝胶中, 也表明有机染料复合发光气凝胶相较于有机染料固体具有光学性质上的优势。类似地, Rodembusch 等将五种硅烷化的苯

唑染料分别与四乙氧基硅烷前驱体通过溶胶凝胶法形成混合凝胶,经超临界干燥后得到了在蓝光、绿光、黄光区域均有发射的 SiO₂ 复合发光气凝胶^[87]。最近,有研究者使用 3D 打印技术合成了 Kevlar 气凝胶,随后将其浸泡在罗丹明 B 溶液中负载罗丹明 B,实现了气凝胶的光功能化^[88]。

将有机染料复合到气凝胶中一方面可丰富发光气凝胶的种类和性质,另一方面也可提高有机染料的发光、传感等性能。但是,目前有机染料复合发光气凝胶的报道仍然较少。

3.5 其他发光气凝胶

其他发光材料,如纳米发光纤维等,也可用于制备发光气凝胶。例如, Qin 等将有机分子或发光晶体作为掺杂剂,与发光纤维的前驱体溶液混合后采用合适的方法(例如静电纺丝)进行纺丝,然后将纺丝所得的膜超声后得到纳米发光纤维溶液,最后将溶液冷冻干燥制备了发光纳米纤维气凝胶。发光纳米纤维气凝胶中发光材料分布均匀,因此气凝胶的发光均匀。更重要的是,发光纤维气凝胶的发射强度甚至高于用于制备气凝胶的纳米纤维簇^[89-90]。最近,基于杂化发光多孔聚合物的发光气凝胶也被开发出来^[91]。该发光气凝胶通过将杂化发光多孔聚合物共价交联到壳聚糖气凝胶上获得,在 490 nm 激发下可发射橙红色光,最大发射峰位于 634 nm,量子产率~6%,与制成气凝胶前的聚合物接近。

4 发光气凝胶的应用

发光气凝胶是三维多孔的网络结构材料,具有密度低、表面积高、孔隙度丰富等特点。同时,

发光中心的多样性赋予发光气凝胶可控的发光性质(发光波长、强度、寿命等)。因此,发光气凝胶是光学传感等应用的理想候选材料。此外,气凝胶基质的保护作用可提高发光材料的稳定性,有利于其在 LED 等领域的应用。

4.1 光学传感

发光气凝胶可提供大的可接触面积,使发光中心与检测物充分作用,因此基于发光气凝胶的光学传感具有灵敏度高、响应时间短、选择性好等优点^[92-94]。同时,发光气凝胶的种类丰富,可根据待测物选择发光中心,实现高效的光学传感。基于发光气凝胶的光学传感主要包括气体和金属离子传感等。

发光气凝胶的气体传感根据传感的气体种类可分为无机气体传感和有机气体传感。目前,发光气凝胶已实现对无机气体 O₂、NO₂、SO₂ 等气体的传感。在气体传感的过程中,发光气凝胶的多孔、分级结构可使发光材料与气体充分反应,提高响应速度。以 DAP 分子为例,其发光对 O₂ 浓度敏感,可被 O₂ 猝灭^[19];将 DAP 分子复合到 SiO₂ 气凝胶中得到的 DAP/SiO₂ 发光气凝胶对 O₂ 的响应在 15 s 内达到平衡,而相同组成的 DAP/SiO₂ 干凝胶在通气 1 min 后仍未达到平衡。2013 年, Wang 等将 CQDs/SiO₂ 复合发光气凝胶用于 NO₂ 检测,如图 7^[95]。其检测机制主要是 NO₂ 与 CQDs 接触后抑制 CQDs 表面电子和空穴的再结合,即 NO₂ 猝灭 CQDs 的发光。在 O₂、N₂ 和 SO₂ 等常见气体作为干扰气的测试中,该气凝胶表现出良好的选择性。这些研究证明了发光气凝胶在气体传感方面的应用潜力。

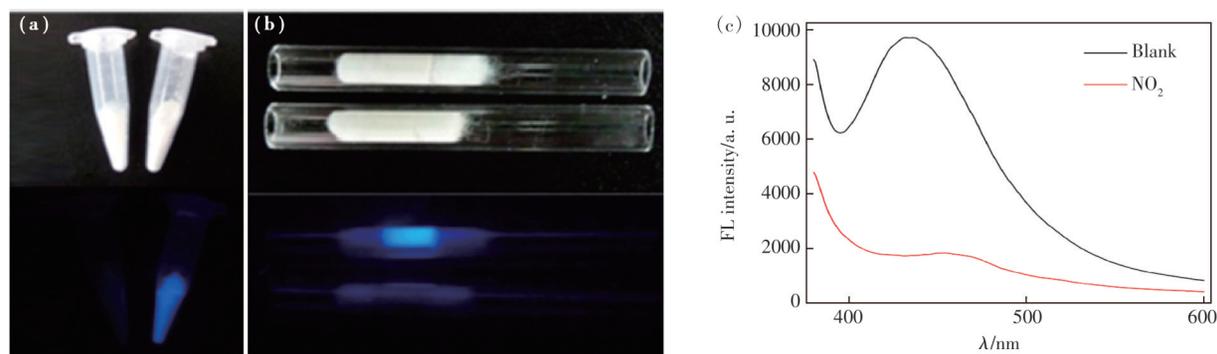


图 7 (a) CQD/SiO₂ 气凝胶(右)和纯 SiO₂ 气凝胶(左)在可见光和 365 nm 紫外光下的照片;(b)通 NO₂ 前(上)后(下),CQD/SiO₂ 气凝胶在可见光和 365 nm 紫外光下的照片;(c) CQD/SiO₂ 气凝胶暴露于 N₂ 和 0.1% NO₂ 的荧光光谱^[95]

Fig. 7 (a) Photos of CQD/SiO₂ (right) and blank-SiO₂ aerogels (left) under daylight and 365 nm UV light. (b) Photos of CQD/SiO₂ aerogels without (top) and with (bottom) passing NO₂ under daylight and 365 nm UV light. (c) Fluorescence spectra of the CQD/SiO₂ aerogels exposed to N₂ and 0.1% NO₂^[95]

除了无机气体,发光气凝胶还可用于有机气体的传感^[96-98]。2019年, Ma等利用CQDs/SiO₂复合发光气凝胶实现了对苯胺气体的检测^[98]。无苯胺时, CQDs在360 nm光激发下产生439 nm的发光;引入苯胺后,苯胺与CQDs相互作用,抑制CQDs电子和空穴的辐射复合,导致荧光猝灭。该气凝胶对苯胺表现出高的灵敏度和良好的选择性。他们发现,只有苯胺可明显猝灭CQDs的发光,而丙酮、甲苯、苯乙烯等干扰气对传感几乎没有影响。发光气凝胶也可用于甲醛及其他挥发性有机化合物等有害气体的检测^[96-97]。2016年, Takeshita等报道了一种Chitosan/YVO₄:Eu³⁺复合发光气凝胶用于甲醛气体的快速检测^[96]。与上述检测原理不同, Chitosan/YVO₄:Eu³⁺对甲醛的响应主要由于甲醛与气凝胶的氧化还原反应。当甲醛存在时, YVO₄:Eu³⁺中的V⁵⁺被还原成V⁴⁺,其发光被猝灭。该气凝胶的发光猝灭现象对甲醛气体的浓度有依赖性,且响应速度较快(~2 000 s)。然而,当YVO₄:Eu³⁺纳米晶被固定在干凝胶中时,其发光猝灭对甲醛浓度不敏感,且响应速度很慢(>8 000 s)。这是因为气凝胶中的YVO₄:Eu³⁺暴露非常充分,可与甲醛直接产生作用;而干凝胶中的YVO₄:Eu³⁺被密封装在内部,很难与甲醛接触发生反应。

有害气体,如低分子量胺类,易被人的皮肤和呼吸道吸收,少量进入人体就会引起中毒症状,因此基于发光气凝胶的高灵敏度、高选择性的有害气体传感不仅具有科研价值,对社会安全也极具意义。发光气凝胶在气体传感上的潜力已经被初步证实,然而相关研究仍在起步阶段,用于气体传感的新发光气凝胶有待开发,如何实现更快、更灵敏、更具选择性的气体检测还有待解决。此外,目前可检测的气体种类还很有限。

类似地,发光气凝胶也可用于金属离子传感。2020年, Song等将CQDs与纤维素气凝胶复合,制得复合蓝光发光气凝胶,并将该气凝胶用于Cr³⁺的检测和吸附^[59]。当将该气凝胶加入含有Cr³⁺的水溶液中后,其蓝光发射被猝灭。同时,该气凝胶的网状骨架结构可有效吸附检测离子;当溶液的pH = 6时,该气凝胶表现出最佳的吸附性能。同年, Yuan等将氨基修饰的CQDs交联到纤维素纳米纤丝上,制备了CQDs/纤维素复合发光气凝胶用于溶液中Cr⁶⁺的检测^[61]。检测过程中, Cr⁶⁺在静电作用下会快速扩散到CQDs周围,使CQDs的发

光猝灭,进而实现对Cr⁶⁺的传感。该研究还发现,复合气凝胶中的CQDs不仅可检测Cr⁶⁺,其表面的氨基还可富集Cr⁶⁺,提高气凝胶的Cr⁶⁺检测与吸附性能^[61]。

2023年, Xu等将Tb和卟啉基配体构建的金属有机框架嵌入琼脂糖中制得发光气凝胶用于Cu²⁺的检测^[79]。在360 nm光激发下,该气凝胶发射出470 nm和648 nm的光;当Cu²⁺存在时,648 nm处发光减弱,而470 nm发射强度不变。据此,他们构建了基于这两个发射强度比率的比率型Cu²⁺传感器。该传感器对1~200 μmol/L范围内Cu²⁺有线性响应,检测限可达到50 nmol/L,低于许多已报道的Cu²⁺传感器。这些结果表明,发光气凝胶在金属离子检测和水体净化方面具有一定的潜力。

此外,发光气凝胶还可用于检测其他物质^[97,99]。例如,2018年, Odziomek等将YAG:Ce/SiO₂发光气凝胶用于检测废液中的放射性物质β-particles^[25]。β-particles的能量极易在流体中消散,通常难以检测,而该发光气凝胶的多孔性和大的表面积可有效捕获该放射性物质,进而可结合液体闪烁测量技术实现对β-particles的检测。Aghajamali等证明,硅纳米晶/SiO₂复合发光气凝胶可检测爆炸性硝基芳香化合物^[99]。从理论上来说,通过引入不同的发光材料,发光气凝胶可用于不同物质的检测。最近,温度敏感、pH敏感的发光气凝胶也被相继开发^[15,17,100]。我们认为,引入对环境变化敏感的发光中心,再结合气凝胶的特性,发光气凝胶在光学传感上的应用还大有可为。

总的来说,发光气凝胶是极具应用潜力的光学传感材料,其传感性能优于结构紧密的一般固体材料(如荧光粉、干凝胶),且其形状、尺寸可定制的特点有利于在实际应用中的加工与成型。然而,发光气凝胶应用于光学传感时还面临一些挑战。首先,目前发光气凝胶大多用于气体传感,很少用于液体传感,这是因为液体可能使气凝胶的结构坍塌。因此,发光气凝胶的机械强度需要进一步提高。另一方面,高的机械强度可实现发光气凝胶在光学传感中的循环使用。其次,目前报道使用的发光气凝胶多为复合型,发光材料含量较低且种类相对单一,发光强度不高,不利于痕量物质的检测。因此,发光气凝胶的种类有待进一步拓展,发光亮度需要进一步提高,以满足不同的传感需求。

4.2 发光二极管

LED被广泛用于照明、显示等领域,将光致发光材料与LED结合可制备不同发光颜色的LED。为制备所需LED,通常要求所用发光材料的量子产率高、发射峰窄、发光稳定。发光气凝胶的基质通常比较稳定、发光中心可调,且基质还可保护发光中心,为LED的制备提供了新材料。

目前,用于制备LED的发光气凝胶主要是基于PQDs的复合发光气凝胶,可为荧光粉转换型LED提供绿光和红光发射。例如,Li等将CsPbBr₃ PQDs溶液与超疏水无机气凝胶混合,通过搅拌获得了AeroPQD复合发光气凝胶,其量子产率高达75.6%,且在水中264 h后仍可发射出强的绿光^[21]。随后,他们将该绿光气凝胶和商用红光荧光粉分散到硅胶中,再注射到蓝光LED芯片上得到了白光LED(WLED)。该WLED的照明效率为59.8 lm/W,比相同方法制备的PQD WLED高11.8%;在温度25 °C、湿度75%的环境下放置7 d后,该WLED仍然保持了高照明效率和稳定的白光发射,如图8。这些结果说明,气凝胶可保护发光材料,提升材料性能。

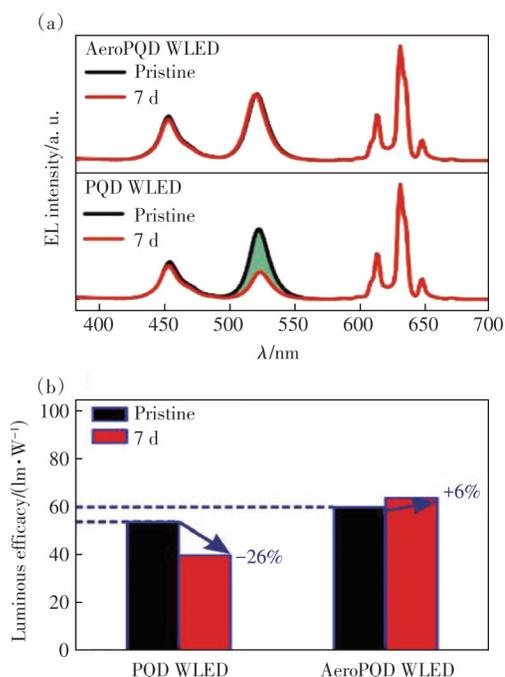


图8 AeroPQD和PQD WLEDs在25 °C和75%湿度下老化7 d前后的电致发光光谱(a)和照明效率(b)^[21]

Fig. 8 Electroluminescence (EL) spectra (a) and luminous efficacies (b) of AeroPQD and PQD WLEDs before and after aging for 7 d at 25 °C and humidity of 75%^[21]

随后,研究者对PQDs气凝胶进行了进一步优化。Zhao等在SiO₂凝胶骨架上原位合成了CsPbX₃ PQDs (X = Cl, Br, I, Cl/Br, Br/I),得到了具有单分散PQDs的气凝胶^[20]。同时,他们通过掺杂Pr³⁺提高气凝胶的发光稳定性,掺杂后的气凝胶在95%湿度或紫外光照射下放置30 d后量子产率基本不变。同年,有研究者在PQDs中掺杂Ca²⁺来增强PQDs气凝胶的量子产率,提高LED的效率^[58]。当掺杂40% Ca²⁺后,绿光CsPbBr₃的量子产率提高到72.3%(未掺杂为30.6%),红光CsPbBrI₂的量子产率提高到78.7%(未掺杂为40.7%)。值得一提的是,在之前的研究中红光大多来自商用荧光体,而在该工作中绿光和红光均来自PQDs气凝胶;且所得WLED具有较高的照明效率(92.4 lm/W),连续工作72 h后,发光光谱没有明显改变,其色坐标也变化很小。

上述研究表明,发光气凝胶在LED中有较好的应用前景,气凝胶基质对发光中心的保护作用可延长LED的使用寿命,但要将其实际应用还需要克服许多问题。例如,目前用于LED的发光气凝胶主要利用PQDs的发光,所得LED在长时间使用后照明效率和显色指数均有下降,因此发光气凝胶的发光稳定性需进一步提高。同时,LED工作时温度会上升,而目前对发光气凝胶在不同温度下的发光性能研究较少,后续需要深入研究。此外,这些研究也提示发光气凝胶在与LED应用相似的领域也有较好的潜力。例如,最近有研究显示,将PQDs/SiO₂复合发光气凝胶与聚合物混合后制得的薄膜可用于宽色域背光显示器,且该薄膜在蓝色背光环境下的色坐标参数与商用膜接近^[101]。但是,目前相关报道较少,有待进一步研究。

5 总结与展望

光致发光气凝胶结合了气凝胶与光致发光材料特性,在两者的协同作用下,其在光学传感、光电器件等领域具有良好的应用前景。本文总结了发光气凝胶的制备策略、常见种类及其性质与应用。溶胶凝胶法的出现与发展为发光气凝胶的合成奠定了基础;预制备纳米晶自组装法则进一步丰富了发光气凝胶的种类与性质,这种自下而上的合成策略为调控气凝胶的组分与功能带来便利。合成策略的发展扩充了发光气凝胶的种类,缺陷发光材料气凝胶、QDs气凝胶、稀土发光气凝胶、有机染料复合气凝胶等陆续被开发

出来,它们优异的物理化学性质可在包括气体传感、光电器件等领域大显身手。值得一提的是,发光气凝胶的气凝胶骨架对发光材料的性能特别是稳定性有提升作用。因此,若将更多发光性能优异的发光材料耦合到气凝胶中,我们相信发光气凝胶可实现在宽色域显示器、光伏器件等更多光电器件中的应用,其应用亦可拓展到生物成像、闪烁体、信息加密与防伪、光学编码等更多领域。

尽管潜力巨大,发光气凝胶的研究仍然面临诸多挑战。例如,(1)在材料制备上:分子前驱体溶胶凝胶化策略制备的气凝胶种类局限在氧化物,性质较为单一,且大多需要退火处理,可能会导致骨架坍塌;预制备纳米晶自组装法虽然更加灵活,但是组装的过程、形成的结构、孔隙度都难以控制,且组装大多需要表面配体协助,会降低发光中心的可及性。(2)在材料种类上:目前,气凝胶的发光中心种类有限,大多为量子点材料或氧

化物,前者对温度、湿度、光照较为敏感,而后者性质相对单一,不利于实际应用;尽管稀土发光材料的引入一定程度缓解了以上问题,但相关研究仍处于起步阶段,大量稀土发光材料还未被用于气凝胶的制备,多色、可控、高效的稀土发光气凝胶仍有待研究。(3)在材料应用上:发光气凝胶的应用目前主要集中在光学传感和LED;众所周知,发光材料种类非常庞大,尤其是近年来纳米发光材料的研究得到很大发展,应用相当广泛,如何将这些应用迁移到发光气凝胶中值得思考。

综上,未来的发光气凝胶研究需集中在制备方法优化、材料种类拓展及应用扩充上。我们相信,最终可获得性质稳定、结构可控、发光可调的发光气凝胶,并实现其在更多领域的应用。

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.20240210>

参 考 文 献:

- [1] WEI J H, LIAO J F, ZHOU L, *et al.* Indium-antimony-halide single crystals for high-efficiency white-light emission and anti-counterfeiting [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(34): eabg3989.
- [2] SUN T Y, CHEN B, GUO Y, *et al.* Ultralarge anti-Stokes lasing through tandem upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 1032.
- [3] 鹿文昕, 赵云鹭, 殷轶雯, 等. 用于宽色域液晶显示器的反射型高光效率彩色滤光片 [J]. *液晶与显示*, 2023, 38(12): 1653-1663.
LU W X, ZHAO Y L, YIN S W, *et al.* Reflective high-efficiency color filters for wide color gamut LCD [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2023, 38(12): 1653-1663. (in Chinese)
- [4] 马子婷, 张先哲, 戴鹏鹏, 等. 宽带近红外荧光粉 $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的发光特性研究及近红外LED器件应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2158-2167.
MA Z T, ZHANG X Z, DAI P P, *et al.* Luminescence properties of $\text{KScP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ broadband near-infrared phosphor and application of near-infrared LED device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2158-2167. (in Chinese)
- [5] 朱建华, 周起成, 郝丽萍, 等. WO_3 纳米片自供能紫外探测器的制备与性能 [J]. *光学精密工程*, 2023, 31(13): 1871-1879.
ZHU J G, ZHOU Q C, HAO L P, *et al.* Fabrication and photoelectric properties of self-powered ultraviolet detector based on WO_3 nanosheets [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2023, 31(13): 1871-1879. (in Chinese)
- [6] 李锡正, 龙章文, 杨勇, 等. 基于稀土离子掺杂的动态防伪与加密荧光材料的研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(4): 641-654.
LI X Z, LONG Z W, YANG Y, *et al.* Research progress of dynamic anti-counterfeiting and encryption fluorescent materials based on rare earth ion doping [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2023, 41(4): 641-654. (in Chinese)
- [7] 刘翠翠, 林楠, 马晓宇, 等. 多变量 Si 杂质诱导 InGaAs/AlGaAs 量子阱混杂研究 [J]. *中国光学(中英文)*, 2023, 16(6): 1512-1523.
LIU C C, LIN N, MA X Y, *et al.* InGaAs/AlGaAs quantum well intermixing induced by Si impurities under multi-variable conditions [J]. *Chin. Opt.*, 2023, 16(6): 1512-1523. (in Chinese)
- [8] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer, 1994.

- [9] LIU J H, ZHANG W, ZHOU C M, *et al.* Precision navigation of hepatic ischemia-reperfusion injury guided by lysosomal viscosity-activatable NIR-II fluorescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(30): 13586-13599.
- [10] MENG W Q, SEDGWICK A C, KWON N, *et al.* Fluorescent probes for the detection of chemical warfare agents [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52(2): 601-662.
- [11] 李如雪, 黄明玥, 周 珊, 等. 基于双发射碳点的荧光探针构建及对水中铜离子的检测 [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 1872-1880.
LI R X, HUANG M Y, ZHOU P, *et al.* Construction of fluorescence probe based on carbon dots dual emission strategy and ratio detection of copper ions in water [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1872-1880. (in Chinese)
- [12] 张雁, 朱克松, 吴锋, 等. Sm³⁺掺杂 Y₂O₃ 荧光材料的发光性能及荧光温度传感特性 [J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(6): 1029-1038.
ZHANG Y, ZHU K S, WU F, *et al.* Luminescence properties and optical temperature sensing characteristics of Sm³⁺ doped Y₂O₃ phosphors [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2023, 41(6): 1029-1038. (in Chinese)
- [13] FU H H, FENG R, JIANG F L, *et al.* Exploring the surface-to-volume ratio in ultrasmall nanocrystals using the optical probe of Eu³⁺ ion [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(93): 14725-14728.
- [14] JIANG G C, WANG J, LI N Y, *et al.* Self-supported three-dimensional quantum dot aerogels as a promising photocatalyst for CO₂ reduction [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(6): 2687-2695.
- [15] ZHANG M, XUE J, ZHU Y, *et al.* Multiresponsive white-light emitting aerogel prepared with codoped lanthanide/thymidine/carbon dots [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(19): 22191-22199.
- [16] YANG J, LI Y, ZHENG Y Y, *et al.* Versatile aerogels for sensors [J]. *Small*, 2019, 15(41): 1902826.
- [17] MARTÍN-PACHECO A, DEL RÍO CASTILLO A E, MARTÍN C, *et al.* Graphene quantum dot-aerogel: From nanoscopic to macroscopic fluorescent materials. Sensing polyaromatic compounds in water [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(21): 18192-18201.
- [18] HSIEH Y T, LIN Y F, LIU W R. Enhancing the water resistance and stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dots for light-emitting-diode applications through encapsulation in waterproof polymethylsilsequioxane aerogels [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(52): 58049-58059.
- [19] LEVENTIS N, ELDER I A, ROLISON D R, *et al.* Durable modification of silica aerogel monoliths with fluorescent 2,7-diazapyrenium moieties. Sensing oxygen near the speed of open-air diffusion [J]. *Chem. Mater.*, 1999, 11(10): 2837-2845.
- [20] ZHAO C, LI Y K, YE W G, *et al.* Ligand-free CsPbBr₃ perovskite quantum dots in silica-aerogel composites with enhanced stability for w-LED and display by substituting Pb²⁺ with Pr³⁺ or Gd³⁺ ions [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(10): 2102200.
- [21] LI Z T, SONG C J, LI J S, *et al.* Highly efficient and water-stable lead halide perovskite quantum dots using superhydrophobic aerogel inorganic matrix for white light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 5(2): 1900941.
- [22] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. *Nature*, 1931, 127(3211): 741.
- [23] AEGERTER M A, LEVENTIS N, KOEBEL M M, *et al.* *Aerogels Handbook* [M]. New York: Springer, 2011.
- [24] TAKESHITA S, ZHAO S Y, MALFAIT W J, *et al.* Chemistry of chitosan aerogels: Three-dimensional pore control for tailored applications [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, 60(18): 9828-9851.
- [25] ODZIOMEK M, CHAPUT F, DUJARDIN C, *et al.* Design and application of high optical quality YAG:Ce nanocrystal-loaded silica aerogels [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(38): 32304-32312.
- [26] SORENSEN L, STROUSE G F, STIEGMAN A E. Fabrication of stable low-density silica aerogels containing luminescent ZnS capped CdSe quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(15): 1965-1967.
- [27] WANG H Q, QIAN H, LUO Z X, *et al.* ZCIS/ZnS QDs fluorescent aerogels with tunable emission prepared from porous 3D nanofibrillar bacterial cellulose [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2019, 224: 115173.
- [28] NASKAR S, MIETHE J F, SANCHEZ-PARADINAS S, *et al.* Photoluminescent aerogels from quantum wells [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(7): 2089-2099.
- [29] RECHBERGER F, NIEDERBERGER M. Synthesis of aerogels: From molecular routes to 3-dimensional nanoparticle assembly [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2017, 2(1): 6-30.
- [30] GASH A E, TILLOTSON T M, SATCHER JR J H, *et al.* Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III)

- oxide monoliths from Fe(III) salts [J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13(3): 999-1007.
- [31] LIYANAGE D, SPERA D Z, SARKAR R, *et al.* CdSe/Ag hybrid aerogels: Integration of plasmonic and excitonic properties of metal-semiconductor nanostructures *via* sol-gel assembly [J]. *Adv. Photonics Res.*, 2021, 2(9): 2100084.
- [32] ALWIN S, SAHAYA SHAJAN X. Aerogels: Promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications [J]. *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2020, 9(2): 7.
- [33] GUTZOV S, DANCHOVA N, KIRILOVA R, *et al.* Preparation and luminescence of silica aerogel composites containing an europium(III) phenanthroline nitrate complex [J]. *J. Lumin.*, 2017, 183: 108-112.
- [34] GASH A E, TILLOTSON T M, SATCHER JR J H, *et al.* New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 285(1-3): 22-28.
- [35] ZIEGLER C, WOLF A, LIU W, *et al.* Modern inorganic aerogels [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(43): 13200-13221.
- [36] MATTER F, LUNA A L, NIEDERBERGER M. From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation [J]. *Nano Today*, 2020, 30: 100827.
- [37] XIONG S B, YE Z M, LIU Z G, *et al.* Supercritical drying preparation and fractal structure of blue luminescent silica aerogel [J]. *Mater. Lett.*, 1997, 32(2-3): 165-169.
- [38] GAO B Y, MA Y S, MEI J, *et al.* Functional nanocomposite wet gels and aerogels induced by transition/lanthanide metal ions coordination [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 331: 597-605.
- [39] CAO J Y, MAO L Q, GAO B Y. Sensitization mechanism of alumina aerogels: Introducing Gd³⁺ as a sensitizing ion to enhance the luminescence intensity of Tb³⁺ [J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(41): 11270-11275.
- [40] LI F C, KITAMOTO Y. Fabrication of NIR-responsive NaYF₄:Yb, Tm/anatase TiO₂ composite aerogel [C]. *AIP Conf. Proc.*, 2018, 1929(1): 020004.
- [41] ZÁMBÓ D, SCHLOSSER A, RUSCH P, *et al.* A versatile route to assemble semiconductor nanoparticles into functional aerogels by means of trivalent cations [J]. *Small*, 2020, 16(16): 1906934.
- [42] DUQUE J G, HAMILTON C E, GUPTA G, *et al.* Fluorescent single-walled carbon nanotube aerogels in surfactant-free environments [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(8): 6686-6694.
- [43] OSTOJIC G N, HERSAM M C. Biomolecule-directed assembly of self-supported, nanoporous, conductive, and luminescent single-walled carbon nanotube scaffolds [J]. *Small*, 2012, 8(12): 1840-1845.
- [44] AYERS M R, HUNT A J. Visibly photoluminescent silica aerogels [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 217(2-3): 229-235.
- [45] MURALIDHARAN M N, RASMITHA C A, RATHEESH R. Photoluminescence and FTIR studies of pure and rare earth doped silica xerogels and aerogels [J]. *J. Porous Mater.*, 2009, 16(6): 635-640.
- [46] MO C M, LI Y H, LIU Y S, *et al.* Enhancement effect of photoluminescence in assemblies of nano-ZnO particles/silica aerogels [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(8): 4389-4391.
- [47] LORENZ C, EMMERLING A, FRICKE J, *et al.* Aerogels containing strongly photoluminescing zinc oxide nanocrystals [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 238(1-2): 1-5.
- [48] GAO Y P, SISK C N, HOPE-WEEKS L J. A sol-gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(24): 6007-6011.
- [49] EL MIR L, AMLOUK A, BARTHOU C, *et al.* Synthesis and luminescence properties of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composite based on nanosized zinc oxide-confined silica aerogels [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2007, 388(1-2): 412-417.
- [50] YOU X, WU J J, CHI Y W. Superhydrophobic silica aerogels encapsulated fluorescent perovskite quantum dots for reversible sensing of SO₂ in a 3D-printed gas cell [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(8): 5058-5066.
- [51] SHEN J, WANG J, ZHOU B, *et al.* Photoluminescence of fullerenes doped in silica aerogels [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 225: 315-318.
- [52] CAO W Q, HUNT A J. Photoluminescence of chemically vapor deposited Si on silica aerogels [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(18): 2376-2378.
- [53] ABDELMONEM A M, ZÁMBÓ D, RUSCH P, *et al.* Versatile route for multifunctional aerogels including flaxseed mucilage and nanocrystals [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2022, 43(7): 2100794.

- [54] QURAIISHI S, PLAPPERT S F, GRIEBER T, *et al.* Chemical versus physical grafting of photoluminescent amino-functional carbon dots onto transparent nematic nanocellulose gels and aerogels [J]. *Cellulose*, 2019, 26(13-14): 7781-7796.
- [55] WU B L, ZHU G, DUFRESNE A, *et al.* Fluorescent aerogels based on chemical crosslinking between nanocellulose and carbon dots for optical sensor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(17): 16048-16058.
- [56] ZHAO P, JIN B, YAN J, *et al.* Fabrication of recyclable reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride quantum dot aerogel hybrids with enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(56): 35147-35155.
- [57] BAI Y J, YI X B, LI B, *et al.* Constructing porous polyimide/carbon quantum dots aerogel with efficient photocatalytic property under visible light [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 578: 151993.
- [58] HE Z Y, LIANG X J, XIANG W D. High-efficiency Ca^{2+} doping all-inorganic nanocrystals (CsPbBr_3 and $\text{CsPbBr}_1\text{I}_2$) encapsulated in a superhydrophobic aerogel inorganic matrix for white light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 427: 130964.
- [59] SONG Z H, CHEN X Q, GONG X C, *et al.* Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 100: 109642.
- [60] JING L M, YANG S, LI X, *et al.* Effective adsorption and sensitive detection of Cr^{6+} by degradable collagen-based porous fluorescent aerogel [J]. *Ind. Crops Prod.*, 2022, 182: 114882.
- [61] YUAN H M, YANG G H, LUO Q Y, *et al.* A 3D net-like structured fluorescent aerogel based on carboxy-methylated cellulose nanofibrils and carbon dots as a highly effective adsorbent and sensitive optical sensor of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. *Environ. Sci. : Nano*, 2020, 7(3): 773-781.
- [62] MOHANAN J L, BROCK S L. A new addition to the aerogel community: Unsupported CdS aerogels with tunable optical properties [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 350: 1-8.
- [63] MOHANAN J L, ARACHCHIGE I U, BROCK S L. Porous semiconductor chalcogenide aerogels [J]. *Science*, 2005, 307(5708): 397-400.
- [64] ARACHCHIGE I U, BROCK S L. Highly luminescent quantum-dot monoliths [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(7): 1840-1841.
- [65] SÁNCHEZ-PARADINAS S, DORFS D, FRIEBE S, *et al.* Aerogels from CdSe/CdS nanorods with ultra-long exciton lifetimes and high fluorescence quantum yields [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(40): 6152-6156.
- [66] SAYEVICH V, CAI B, BENAD A, *et al.* 3D assembly of all-inorganic colloidal nanocrystals into gels and aerogels [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(21): 6334-6338.
- [67] GILL S K, HOPE-WEEKS L J. Monolithic aerogels of silver modified cadmium sulfide colloids [J]. *Chem. Commun.*, 2009, (29): 4384-4386.
- [68] SEKIGUCHI S, NIKURA K, IYO N, *et al.* pH-dependent network formation of quantum dots and fluorescent quenching by Au nanoparticle embedding [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(11): 4169-4173.
- [69] TILLOTSON T M, SUNDERLAND W E, THOMAS I M, *et al.* Synthesis of lanthanide and lanthanide-silicate aerogels [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, 1(3): 241-249.
- [70] EID J, PIERRE A C, BARET G. Preparation and characterization of transparent Eu doped Y_2O_3 aerogel monoliths, for application in luminescence [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351(3): 218-227.
- [71] ZHANG H D, LI B, ZHENG Q X, *et al.* Synthesis and characterization of monolithic Gd_2O_3 aerogels [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354(34): 4089-4093.
- [72] WORSLEY M A, ILSEMANN J, GESING T M, *et al.* Chlorine-free, monolithic lanthanide series rare earth oxide aerogels via epoxide-assisted sol-gel method [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019, 89(1): 176-188.
- [73] KISELEV G O, KISELEVA A P, ILATOVSKII D A, *et al.* Upconversion metal (Zr, Hf, and Ta) oxide aerogels [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(56): 8174-8177.
- [74] GARCÍA RAMÍREZ V M, GARCÍA MURILLO A, DE J CARRILLO ROMO F, *et al.* A new ultrafine luminescent La_2O_3 : Eu^{3+} aerogel [J]. *Gels*, 2023, 9(8): 615.
- [75] KAMENEVA S V, YOROV K E, KAMILOV R K, *et al.* Epoxide synthesis of binary rare earth oxide aerogels with high molar ratios (1:1) of Eu, Gd, and Yb [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2023, 107(3): 586-597.
- [76] METZKOW N, KLEMMED B, GEORGI M, *et al.* Photoluminescence properties of lanthanide-doped alumina and YAG

- aerogels [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(34): 16995-17001.
- [77] STAN C S, MARCOTTE N, SECULA M S, *et al.* A new photoluminescent silica aerogel based on *N*-hydroxysuccinimide-Tb(III) complex [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, 69(1): 207-213.
- [78] YOROV K E, KOTTSOV S Y, BARANCHIKOV A E, *et al.* Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: The first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019, 92(2): 304-318.
- [79] XU Q, GUO X Y, HOU C T, *et al.* A multifunctional Tb-porphyrin aerogel for ratiometric fluorescent sensing of Cu(II) and photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2023, 37(9): e7211.
- [80] ZHENG B Z, FAN J Y, CHEN B, *et al.* Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(6): 5519-5603.
- [81] AMLOUK A, EL MIR L, KRAIEM S, *et al.* Luminescence of TiO₂: Pr nanoparticles incorporated in silica aerogel [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, 146(1-3): 74-79.
- [82] LI F C, WADA H, KITAMOTO Y. NIR-responsive upconversion nanoparticles/anatase TiO₂ composite aerogel [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57(2S2): 02CC03.
- [83] LI F C, KITAMOTO Y. Fabrication of UCNPs/TiO₂ aerogel photocatalyst to improve photocatalytic performance [C]. *AIP Conf. Proc.*, 2017, 1807(1): 020013.
- [84] CHENG W, RECHBERGER F, NIEDERBERGER M. Three-dimensional assembly of yttrium oxide nanosheets into luminescent aerogel monoliths with outstanding adsorption properties [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2467-2475.
- [85] ODZIOMEK M, CHAPUT F, LEROUGE F, *et al.* From nanoparticle assembly to monolithic aerogels of YAG, rare earth fluorides, and composites [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(15): 5460-5467.
- [86] DU Y X, LIU D, DU R, *et al.* Sub-1 nm nanowire aerogels [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, DOI:10.1002/adfm.202413651.
- [87] RODEMBUSCH F S, CAMPO L F, STEFANI V, *et al.* The first silica aerogels fluorescent by excited state intramolecular proton transfer mechanism (ESIPT) [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15(15): 1537-1541.
- [88] CHENG Q Q, LIU Y, LYU J, *et al.* 3D printing-directed auxetic Kevlar aerogel architectures with multiple functionalization options [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(28): 14243-14253.
- [89] QIN Z, ZHAO S K, FANG X H, *et al.* Flexible, ultra-light, and 3D designed white-light-emitting nanofiber aerogel [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(6): 2109240.
- [90] VILLARREAL A, BARBOSA R, BOSE S, *et al.* Color tunable aerogels/sponge-like structures developed from fine fiber membranes [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(6): 2716-2725.
- [91] WANG Q Z, UNNO M, LIU H Z. Ultrafast and highly selective gold recovery with high capture capacity from electronic waste by upconversion of a silsesquioxane-based hybrid luminescent aerogel [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12(10): 5679-5691.
- [92] HAN T Y, LAM J W Y, ZHAO N, *et al.* A fluorescence-switchable luminogen in the solid state: A sensitive and selective sensor for the fast “turn-on” detection of primary amine gas [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(42): 4848-4850.
- [93] DE SILVA A P, GUNARATNE H Q N, GUNNLAUGSSON T, *et al.* Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches [J]. *Chem. Rev.*, 1997, 97(5): 1515-1566.
- [94] 程晓红, 阮志军, 钟志成, 等. 基于香豆素的荧光传感器及其对次氯酸根的快速检测 [J]. *发光学报*, 2018, 39(8): 1182-1191.
- CHENG X H, RUAN Z J, ZHONG Z C, *et al.* Rapid-responsive fluorescent probes based on coumarin dye for sensitive detection of hypochlorite [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(8): 1182-1191. (in Chinese)
- [95] WANG R X, LI G L, DONG Y Q, *et al.* Carbon quantum dot-functionalized aerogels for NO₂ gas sensing [J]. *Anal. Chem.*, 2013, 85(17): 8065-8069.
- [96] TAKESHITA S, TAKEBAYASHI Y, NAKAMURA H, *et al.* Gas-responsive photoluminescence of YVO₄: Eu³⁺ nanoparticles dispersed in an ultralight, three-dimensional nanofiber network [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(23): 8466-8469.
- [97] DOLAI S, BHUNIA S K, JELINEK R. Carbon-dot-aerogel sensor for aromatic volatile organic compounds [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 241: 607-613.

- [98] MA Y S, CHEN X, BAI J L, *et al.* Highly selective fluorescence chemosensor based on carbon-dot-aerogel for detection of aniline gas [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, 100: 64-69.
- [99] AGHAJAMALI M, IQBAL M, PURKAIT T K, *et al.* Synthesis and properties of luminescent silicon nanocrystal/silica aerogel hybrid materials [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(11): 3877-3886.
- [100] YAO Q H, BROCK S L. Optical sensing of triethylamine using CdSe aerogels [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(11): 115502.
- [101] CHEN Z P, ZHAO J L, ZENG R S, *et al.* High efficiency fluorescent perovskite quantum dots encapsulated in superhydrophobic silica aerogel for wide color gamut backlight displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 133195.



陈秀梅(1996-),女,山东临沂人,博士,2024年于南京工业大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂纳米发光材料的合成与应用研究。

E-mail: iamxmchen@126.com



谢小吉(1987-),男,江苏泰州人,博士,教授,博士生导师,2014年于新加坡国立大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料等无机功能材料的可控合成和应用研究。

E-mail: iamxjie@njtech.edu.cn



袁泽(1993-),男,江苏兴化人,博士,副教授,硕士生导师,2019年于南京工业大学获得博士学位,主要从事稀土基荧光纳米材料及金属有机框架纳米材料的可控合成和应用研究。

E-mail: iamzyuan@njtech.edu.cn