

高色纯度荧光碳点的制备和应用研究进展

Research progress in preparation and application of high-color-purity fluorescent carbon dots

李亚楠^{1,2}, 刘云^{2*}, 刘春艳², 肖军平^{1*}

(1 北京科技大学 化学与生物工程学院, 北京 100083;

2 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

LI Yanan^{1,2}, LIU Yun^{2*}, LIU Chunyan², XIAO Junping^{1*}

(1 School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要:窄带宽的高色纯度发光材料在超高清显示和照明、超分辨率成像和传感、生物成像以及防伪等领域具有广泛应用。目前研究和发展的的高色纯度荧光材料主要是 II-VI 族半导体量子点、卤化物钙钛矿纳米晶等。这些材料普遍含有剧毒的过渡金属离子镉和铅等,且环境稳定性较低。与之相比,碳点具有不含重金属离子、光/化学稳定性高、毒性低和原料来源广泛的优点。因此,发展碳点基高色纯度发光材料具有重要的理论和现实意义。基于此,本文系统总结高色纯度碳点在合成与应用方面的国内外研究进展,重点讨论前驱体种类、合成方法等对碳点发光位置和发光峰色纯度的影响,以及在 LED、传感和成像等领域的研究进展。展望高色纯度碳点在规模合成、光谱特性如发光位置调制、色纯度和发光效率提升、发光机理研究以及新应用领域拓展方面所面临的机遇和挑战。

关键词:高色纯度;碳点;合成;应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000980

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2023)11-0014-09

Abstract: Narrow-band, high-color-purity luminescent materials are widely used in the fields of ultra-high-definition display and lighting, super-resolution imaging and sensing, bio-imaging and anti-counterfeiting. However, the high-color-purity fluorescent materials mainly used are II-IV semiconductor quantum dots, halide perovskite nanocrystals and so on, which generally contains highly toxic transition metal ions such as Cd and Pb. Moreover, these materials often show low environmental stability. In contrast, carbon dots have many advantages including no heavy metal ions, high photo/chemical stability, low toxicity and wide source of raw materials. Therefore, developing fluorescent carbon dots with high-color-purity has important theoretical and practical significance. Here, the research progress of the synthesis and application of high-color-purity carbon dots was reviewed; the effects of precursor, synthetic methods and some factors on the position and the full width at half maximum of the carbon dots and the application in the field of LED, sensing and imaging were discussed. Additionally, the opportunities and challenges of high-color-purity carbon dots in large-scale synthesis, optical properties including the tune of PL position, the enhancement of the fluorescent quantum yield and color purity, understanding their photoluminescence mechanism as well as developing new applications were proposed.

Key words: high-color-purity; carbon dots; preparation; application

窄带宽的高色纯度荧光材料在超高清显示和照明、超分辨率成像和传感、生物成像以及防伪等领域用途广泛。目前发展和研究的高色纯度荧光材料主要

是稀土荧光材料^[1-2]、有机大分子衍生物^[3-4]、II-VI 族 (CdSe, CdS, ZnS 等) 和 III-V 族 (InP, InAs 等) 的半导体量子点^[5-6]和卤化物钙钛矿纳米晶 CsPbX₃ (X=Cl,

Br 和 I)^[7-8]等。尽管它们具有色纯度好、量子效率 (fluorescent quantum yield, QY) 高、窄带宽发射和发光位置可调的优异特性,但稀土材料来源稀少、价格昂贵;II-VI 族和 III-V 族半导体量子点和卤化物钙钛矿纳米晶通常含有剧毒的过渡金属离子,如镉和铅等,环境危害大。这些不足限制了它们的大规模使用。与之相比,碳点具有合成原料广泛、毒性小、光/热稳定性好、环境友好以及生物相容性好的优点,可以作为上述高色纯度荧光材料的理想替代者,用于超高清显示、超分辨成像等领域。

碳点是由碳核和表面修饰层组成的尺寸小于 10 nm 的零维碳材料^[9]。依据微结构的不同,碳点可以分为碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)(由微小 sp^2 碳共轭结构的核和表面亲水性官能团组成)^[10]、石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)(边缘存在亲水性官能团的单层或多层石墨烯片)^[11]、碳化聚合物点(carbonized polymer dots, CPDs)(sp^2 碳嵌在 sp^3 碳基底上的聚合或交联产物,通常炭化程度较低)^[12]等几种类型^[13]。根据自身合成碳点的结构,不同研究者使用碳核发光(π 共轭结构)、表面态发光、发色团的分子态发光以及限域交联提升发光等来解释其发光机理^[14]。

色纯度是评估发光材料光学性能的重要因素之一。发光峰半峰宽(full width at half maximum, FWHM)越窄,色纯度越高,因此可用 FWHM 作为评价色纯度的指标之一^[15]。与发光色纯度较低的传统碳点($FWHM \geq 60$ nm)相比, $FWHM < 50$ nm 的高色纯度荧光碳点种类和数量相对很少;且在发光效率和色纯度上与 $FWHM \leq 30$ nm 甚至 20 nm 的稀土荧光材料、II-VI 族半导体量子点和卤化物钙钛矿纳米晶等相比差距显著。因此,迫切需要发展 $FWHM < 50$ nm,甚至小于 30 nm 的高 QY 荧光碳点。基于此,本文主要从高色纯度碳点的合成方法、FWHM 和峰位调制,以及应用等几个方面对高色纯度碳点的国内外研究进展进行了总结与评述。

1 合成方法

依据前驱体种类不同,碳点的合成可分为“自上而下法”和“自下而上法”两种类型^[16-17]。“自上而下法”通常以体相碳材料如石墨^[18]、碳纳米管^[19]、煤^[20]等作为前驱体,通过化学氧化、电化学氧化、激光烧蚀等方法将其刻蚀、剥离后得到碳点^[21]。为提高其 QY,通常需要对其进行表面钝化。然而,即使经过细致的粒子分级,依然很难得到荧光峰 $FWHM < 50$ nm 的高色纯

度碳点。“自下而上法”以小分子如酸^[22]、醇^[23]、酚类^[24]、胺^[25]、染料^[26]等,聚合物如聚乙二醇^[27]等,生物质如树叶、种子、水果等^[28-29]为原料,通过溶剂热、水热、微波法等途径合成碳点。大量文献表明,高色纯度碳点通常由“自下而上法”制备,即使用特定结构的有机小分子和新鲜的植物叶子等作为碳前驱体,通过水热、溶剂热、微波、中温加热和硫酸碳化法等合成(如表 1^[11-12, 30-50]所示)。为获得色纯度好的目标碳点,通常需要使用柱色谱分离技术、萃取、透析等过程对其进行分离纯化,产物收率相对较低。

2 影响高色纯度碳点发光性能的因素

广泛的研究表明,前驱体的种类、反应参数(如反应介质、温度以及时间等)、表面官能团结构变化和溶剂化效应等会对高色纯度碳点的结构产生影响,进而改变其发光位置、QY 和 FWHM。

2.1 前驱体

高色纯度碳点的合成,通常以芳香化合物如酚、芳胺、有机染料等小分子和生物质如植物叶片等为前驱体,通过溶剂热、水热、微波等过程得到碳点混合物,再结合透析、萃取、柱层析等复杂过程得到目标产物,因此,碳点收率通常较低。

2.1.1 有机小分子

间苯三酚、间苯二酚、萘二酚等酚类小分子是合成高色纯度碳点最常用的前驱体之一。可通过反应参数,如反应温度、时间和介质变化实现发光颜色从蓝色到红色的调制。2018 年, Yuan 等^[30]以间苯三酚为前驱体,使用溶剂热法结合柱色谱分离技术得到 FWHM 为 30 nm 左右、发光位置分别在 472, 507, 538 nm 和 598 nm、QY 超过 50% 的荧光碳点。此后,该课题组^[31]以间苯二酚为前驱体,采用类似的合成方法制备了发光位置在 520 nm 和 610 nm、FWHM 略大于 30 nm、QY 超过 70% 的绿色和红色荧光碳点。Yoshinaga 等^[32]在高沸点溶剂中敞口加热间苯三酚得到了发光峰 FWHM 为 30 nm 左右的蓝色和绿色荧光碳点,但其 QY 明显低于 Yuan 等使用溶剂热法合成的碳点。除单环芳烃外,多环芳烃如萘二酚也可用于合成窄带发光的荧光碳点。Kwak 等^[33]在硫酸-乙醇介质中热处理 1,3-萘二酚 2 h,结合柱色谱分离过程得到了 QY 高达 79.7%、FWHM 为 30 nm 的黄色荧光碳点。将该碳点固定在 SiO_2 基底上,可以得到发光峰 $FWHM < 40$ nm 的碳点固体粉末。He 等^[34]将 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 2,7-萘二酚溶解在乙醇中,通过高温高压反应得到粗产物。透析粗产物得到了分别在 450 nm

表 1 合成高色纯度碳点所用的前驱体、合成方法以及光谱特性
Table 1 Precursor, synthesis method and spectral properties of high-color-purity carbon dots

Precursor	Synthesis method	Fluorescence position/nm	FWHM/nm	QY/%	Reference
Phloroglucinol	Solvothermal	472	30	66	[30]
		507	29	72	
		538	30	62	
		598	30	54	
Resorcinol	Solvothermal	520	31	75	[31]
		610	33	72	
Phloroglucinol	Heated in an open system	463	40	7.2	[32]
		479	32	46	
		481	30	51	
		484	32	47	
		508	29	51	
		509	28	45	
		511	27	48	
1,3-dihydroxynaphthalene	Solvothermal	560	30	79.7	[33]
2,7-naphthalenediol and N,N-Dimethylformamide (DMF)	Solvothermal	550	43	38	[34]
o-phenylenediamine and HNO ₃	Hydrothermal	630	40	31.54	[35]
o-phenylenediamine	Solvothermal	620	24	1.9	[36]
o-phenylenediamine and L-/D-cysteine	Solvothermal	604	23.16	53.62	[37]
o-phenylenediamine	Solvothermal	595	31	34.8	[38]
o-phenylenediamine and kraft lignin	Solvothermal	623	31	16.26	[39]
o-phenylenediamine and acetic acid	Hydrothermal	308	24	20.2	[40]
o-phenylenediamine and citric acid	Hydrothermal	447	40	61	[41]
1,4-diaminonaphthalene	Solvothermal	581	30	82	[42]
1,5-diaminonaphthalene and citric acid	Solvothermal	433	35	70±10	[43]
tris(4-aminophenyl)amine	Solvothermal	615±2	27±1	84±5	[44]
Rose bengal sodium salt and branched polyethylenimine	Solvothermal	528	30	90.49	[45]
Tin(II) phthalocyanine phthalocyanine	Solvothermal	683	21	7.5	[11]
		667	30	40.6	
Ethylene glycol	H ₂ SO ₄ -induced carbonization	518	38	62.9	[46]
Glutathione and formamide	Microwave	683	30	16.8	[47]
perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride	Solvothermal	382 and 401	30	23.9	[48]
Dry taxus leaves	Solvothermal	673	20	59	[12]
Fresh mulberry leaves	Solvothermal	676	20	72.6	[49]
Fresh magnolia denudata leaves	Solvothermal	678	25	22.66	[50]

和 550 nm 处有蓝色和黄色发光的双发射碳点,其中黄色碳点的 FWHM 为 43 nm。上述研究表明,羟基芳香化合物作为前驱体时,可以通过反应参数优化实现碳点发光位置调制。

芳胺也可用于高色纯度碳点的合成,得到的主要是在长波长区域发光的荧光碳点,但 QY 较酚基碳点偏低。例如,Liu 等^[35]以邻苯二胺(o-PD)作为前驱体、水为介质,在适量硝酸存在下,通过溶剂热过程合成

了发光位置在 630 nm、FWHM 为 40 nm 的红色荧光碳点。Zhang 等^[36]在 NaSO₄ 存在下,水处理 o-PD 得到黄色荧光碳点。将该碳点质子化后,荧光峰的 FWHM 从 70 nm 降到 24 nm,发光位置从 550 nm 红移至 620 nm。Ru 等^[37]在硫酸-乙醇介质中以 o-PD 和色胺酸为混合前驱体,通过溶剂热法合成了荧光峰位于 602 nm、FWHM 为 23 nm 的红色荧光碳点。Zhang 等^[38]在氯仿介质中溶剂热处理 o-PD,得到多色荧光

碳点混合物。经柱色谱分离后得到了 FWHM 为 31 nm、发光位置 595 nm 的橙红色荧光碳点。

除 o-PD 外, 萘二胺、三(4-氨基苯基)胺等也可作为碳源, 合成高色纯度的碳点。Han 等^[42]柱色谱分离 1,4-萘二胺在乙醇介质中的溶剂热产物, 得到了 FWHM 为 30 nm, QY 高达 82% 的橙色荧光碳点。Yuan 等^[43]以 1,5-萘二胺和柠檬酸作为共同前驱体, 采用溶剂热法合成了表面有丰富含氧官能团和氨基官能团的碳点。将其在氨水-肼-乙醇溶液中进行表面氨基化后, 得到了 QY 超过 70%, FWHM 为 35 nm 深蓝色荧光碳点。Liu 等^[44]在叔丁基过氧化氢和 HCl 存在下, 溶剂热处理乙醇介质中的三(4-氨基苯基)胺, 得到了 QY 为 84%, FWHM 只有 27 nm 的红色荧光碳点。研究发现, 产物的 QY 和 FWHM 与前驱体结构密切相关; 使用对苯二胺作为前驱体时仅能得到 FWHM 为 48 nm 的红色荧光碳点。

提高有机分子的共平面性、分子刚性和共轭程度是获得窄带宽发光材料的有效途径之一。基于这一原理, 一些含有平面共轭结构的有机分子如有机染料也被用于合成高色纯度碳点。所得碳点的发光位置和 FWHM 与原料存在关联。Tong 等^[45]使用商品化有机染料孟加拉玫瑰红作为前驱体, 合成了 FWHM 约为 30 nm 的绿色荧光碳点。考虑到碳点发光位置和 FWHM 与染料本身非常接近, 因此认为, 碳点的高色纯度发光与前驱体结构密切相关。酞菁是一种分子结构高度共轭的平面分子。Wang 等^[11]在 DMF 溶剂中溶剂热处理酞菁和锡酞菁染料后, 得到了 FWHM 分别为 30 nm 和 21 nm、发光峰分别为 667 nm 和 683 nm、QY 分别为 40.7% 和 7.5% 的红色荧光碳点。

除芳香分子外, 其他有机小分子, 如乙二醇、谷胱甘肽等也可作为前驱体合成高色纯度碳点。本课题组以乙二醇作为前驱体, 通过硫酸炭化法合成了 FWHM 为 38 nm、QY 为 63% 的绿色荧光碳点^[46]。Pan 等^[47]于 160 °C 微波热处理谷胱甘肽的甲酰胺溶液, 获得了 FWHM 为 30 nm, QY 为 16.8% 的近红外荧光碳点。Wang 等^[48]以花-3,4,9,10-四羧酸二酐为前驱体, 通过溶剂热法合成了发光峰位于 400 nm、QY 为 23.9%、FWHM 为 30 nm 的高色纯度紫光碳点。

2.1.2 生物质

常规发光碳点合成, 可以使用包括动物植物组织^[51-53]、果实^[54-55]、食物^[56-57]、牛奶^[58]、果壳^[59-60]、指甲^[61]等组成和形态各异的生物质前驱体。与之不同, 高色纯度碳点的合成, 使用的主要是新鲜的植物叶片, 得到的是发光处于红外以及近红外区域的荧光碳点。例如, Yang 课题组^[12]将干燥的红豆杉叶子研磨成粉后

作为碳源, 120 °C 溶剂热处理 5 h, 结合柱色谱分离技术, 制备了 FWHM 为 20 nm 的深红色荧光碳点。Liu 等^[49]用乙醇萃取新鲜的桑叶, 150 °C 热处理萃取液得到的碳点, 其 FWHM 和发光峰位置与 Yuan 等得到的碳点类似。406 nm 激发时, 该碳点在乙醇溶液中的 QY 高达 72.6%。Qu 等^[50]将新鲜玉兰叶子清洗干净并在 50 °C 干燥 12 h, 然后将其粉碎后溶解在丙酮溶剂中合成了发光位置在 678 nm 的荧光碳点 (NMR-CDs), 它的 FWHM 为 25 nm。

2.2 合成参数

在碳点的合成过程中, 即使使用的前驱体相同, 如果反应介质、温度以及时间不同, 所得碳点的碳核或表面官能团也可能存在差异。以 o-PD 为例, 溶剂热或水热过程中使用的溶剂组成和反应时间的变化将带来碳点光谱性能的显著差异。Liu 等^[35]的研究发现, 使用硝酸水溶液作为溶剂时合成的红色荧光碳点 (CPDs-50), 其荧光峰位于 630 nm, FWHM 仅有 40 nm。而在磷酸、硫酸存在下, 则难以得到高色纯度碳点。使用 HCl, NaNO₃ 代替硝酸时, 得到的碳点 CPDs-H 和 CPDs-N, 前者仅能发出微弱的红色荧光; 后者的最佳发射则在 581 nm。这说明, H⁺ 和 NO₃⁻ 在 CPDs-50 的形成过程中起着关键作用。Xu 等^[40]在 o-PD 水溶液中加入醋酸作为共同前驱体, 通过水热过程合成的碳点粉末 (UVB-CDs), 它的荧光峰位于深紫外区 (308 nm), FWHM 仅有 24 nm。与之相比, 不加醋酸时得到的产物发光峰位于 600 nm。依据结构表征结果, 他们将 UVB-CDs 的超窄固态发光归因于醋酸引入后 sp² 共轭单元减小和 sp³ 间隔区域的形成。Zhang 等^[38]使用三氯甲烷作为溶剂, o-PD 作为前驱体, 160 °C 溶剂热处理 10 h, 结合柱色谱分离技术得到了发光峰位于 595 nm、FWHM 为 31 nm 的橙红色荧光碳点。结合结构表征, 将橙红色超窄发光归因于氯原子和石墨化碳核间的 p- π 共轭以及共轭氮原子含量的增加。Ru 等^[37]的研究发现, 使用 o-PD 和色氨酸作为共同碳源, HCl/乙醇、水和硫酸/乙醇作为溶剂, 160 °C 溶剂热处理 7 h, 得到了发光颜色分别为蓝色 (B-)、黄色 (Y-) 和红色 (R-) 的三种圆偏振发光荧光碳点 (R-L-CPD) (如图 1 所示)。但只有红色荧光碳点 (604 nm) 的 FWHM 为 23.16 nm。结构表征表明碳点表面存在丰富的含氧/含氮官能团; 随着 sp² 碳共轭结构和粒径增加, 发光位置逐渐红移。

酚也是一种合成高色纯度碳点的重要前驱体。Yuan 等^[30]的研究发现, 以间苯三酚为碳源, 乙醇为溶剂, 200 °C 下溶剂热反应 9 h 和 24 h 获得的粗产物, 通过硅胶色谱柱分离纯化后, 得到了形貌为三角形, 尺

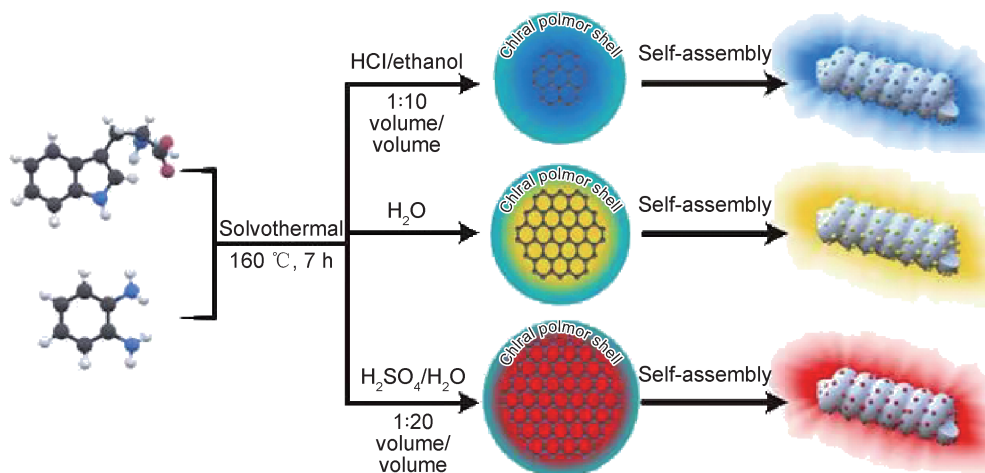


图1 具有全色圆偏振发光的多色发光手性碳化聚合物点的制备过程示意图^[37]

Fig. 1 Schematic of preparation procedure for multicolor-emitting chiral carbonized polymer dots with full-color circularly polarized luminescence^[37]

寸分别为 1.9 nm 和 2.4 nm 的高结晶度蓝色 (472 nm) 和绿色 (507 nm) 荧光碳点。它们的 FWHM 分别为 30 nm 和 29 nm, QY 分别为 66% 和 72%。向体系中加入硫酸后, 同样的温度分别反应 2 h 和 5 h, 得到的则是尺寸分别为 3.0 nm 和 3.9 nm 的黄色 (538 nm) 和红色 (598 nm) 荧光碳点。它们的 FWHM 都是 30 nm, QY 分别为 62% 和 54%。XPS, FT-IR, NMR 以及密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 碳点独特的刚性三角结构所带来的电子-声子弱相互作用是该系列碳点获得高色纯度的关键; 碳点尺寸增加则是发光位置红移的主要原因。此后, 该课题组^[31]采用相同的反应温度溶剂热处理间苯二酚 4 h 和 7 h 后得到了 FWHM 分别为 31 nm 和 33 nm、QY 分别为 75% 和 72% 的绿色 (520 nm) 和红色 (610 nm) 荧光碳点。反应时间不同导致前驱体脱水炭化程度差异, 得到了尺寸分别为 2.5 nm 和 4.4 nm 的高结晶度三角形碳点。DFT 理论计算表明, 与间苯三酚相比, 受益于较低的反应势垒, 间苯二酚更容易形成尺寸较大的三角形碳点, 进而实现长波方向的高色纯度发光。

Liu 等^[46]发现, 将乙二醇硫酸炭化温度从 140 °C 降到 80 °C 时, 所获碳点荧光峰的 FWHM 从 59 nm 降到了 38 nm, 发光位置从蓝光区域红移到了绿光区域。时间分辨荧光衰减过程考察表明, 与蓝色荧光碳点 (双指数衰减) 相比, 绿色荧光碳点的衰减曲线符合单指数方程; 且在不同荧光位置的荧光寿命几乎没有变化。这说明, 在该种碳点上很可能只存在一种微环境相同的发光中心; 激子仅能通过一种辐射衰减模式复合, 因此, 绿色荧光碳点的 FWHM 只有 38 nm, 呈现窄带发光。

2.3 表面官能团结构变化和溶剂化效应

碳点表面官能团结构以及介质的溶剂化效应、pH

值变化等也会影响碳点的光物理行为, 进而实现窄带宽的高色纯度发光。Zhang 等^[36]的研究发现, 水热处理 o-PD 得到的黄色荧光碳点的发光性能与 2,3-二胺基吩嗪的分子态发光类似。使用硫酸对其进行处理后, 碳点表面的胺基官能团发生质子化, 伴随荧光峰峰位的显著红移 (550 nm → 620 nm)。更为重要的是, FWHM 从 70 nm 降到了 24 nm。2,3-二胺基吩嗪发色团的质子化及其与碳点之间的相互作用, 是碳点发光峰红移和色纯度显著提升的主要原因。Yuan 等^[43]以 1,5-萘二胺和柠檬酸作为共同前驱体, 通过溶剂热法合成的碳点, 其表面存在丰富的含氧官能团和胺基官能团。使用氨水-胍-乙醇溶液对其处理后, 碳点表面的含氧官能团消失, 发深蓝色光, 色纯度得到明显提高, FWHM 从大于 80 nm 降到了 35 nm。结合理论计算, 他们提出消除碳点表面的含氧官能团更有利于获得窄带宽的发光。

溶剂也会对碳点的荧光色纯度和位置产生一定影响。Yoshinaga 等^[32]的研究发现, 使用间苯三酚作为碳源合成的碳点, 其荧光峰的 FWHM 随着溶剂极性的增加, 从 27 nm 增大到了 40 nm; 发光位置从 511 nm 蓝移到了 463 nm。这可能与碳点在不同溶剂中的溶剂化效应所带来的碳点表面态和粒子分散性差异等有关。从以上研究可以看出, 要获得碳点在特定波长的高色纯度发光, 除关注前驱体、反应参数等带来的碳点尺寸、核和官能团结构等的变化外, 还需对碳点与溶剂的相互作用, 以及随之而来的结构变化予以考量。

3 高色纯度碳点的应用

与目前发展的高色纯度荧光材料, 如 II-VI 族、III-

V 族半导体量子点、卤化物钙钛矿纳米晶体 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 等相比,碳点不含有毒的重金属离子,如镉离子、铅离子等,因此具有环境友好、生物危害小的优点。与稀土发光材料相比,碳点还具有原料来源广泛、成本低的优点,因此在广色域超高清显示器、超分辨成像和传感以及防伪等领域具有广泛用途。

3.1 LED 器件

国际电信联盟(International Telecommunication Union, ITU)发布的“ITU-R 推荐标准 BT. 2020”(Rec. 2020, Recommendation BT 2020)提出,下一代超高清显示器对背光源的色纯度提出了更高要求($\text{FWHM} \leq 20 \text{ nm}$)。常规碳点较低的发光色纯度($\text{FWHM} > 60 \text{ nm}$)难以满足此要求。从表 1 可以看出,高色纯度碳点的 FWHM 在 20~40 nm。以其作为发光材料更有可能获得色纯度和色彩还原度更好的 LED 器件。

以高色纯度碳点作为发光单元,构筑 LED 器件主要基于两种原理。一是作为光致发光材料在商品化的蓝色或紫色 LED 基底上制备光致发光层,实现高质量的单色和白光发光;二是作为电致发光单元直接构筑单色和白色 LED 器件。

北京师范大学的范楼珍教授课题组在这方面做出了引领性的工作。Yuan 等^[31]使用透明聚丙烯酸甲酯(PMMA)作为膜材料、高色纯度红色和绿色荧光碳点作为发光单元,在蓝光 LED 基底上构筑了红色和绿色碳点薄膜,得到白光 LED。器件的显色范围高达 110% 的国家电视委员会(National Television Systems Committee, NTSC)色域标准,足以与高色纯度的钙钛矿量子点 LED 和半导体 LED 器件的性能相媲美。在 20 mA 电流驱动下,器件的色坐标为(0.35, 0.33),流明效率为 $86.5 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,显色指数(color rendering indexes, CRI)为 56.9,且具有很好的器件稳定性。Yoshinaga 等^[32]将 FWHM 分别为 33 nm 和 35 nm 的碳点作为发光单元,聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为膜材料,在紫外 LED 基底上构筑了一层碳点基薄膜,得到了高色纯度的单色 LED 器件。与碳点在溶液中的荧光相比,器件的发光峰仅略有展宽。

高色纯度碳点也可作为发光单元构筑电致发光层,实现 LED 器件的高色纯度单色和白光发光。例如, Yuan 等^[30]将制备的高色纯度的蓝色、绿色、黄色和红色碳点分别与聚(N-乙烯基吡唑)(PVK)混合作为电致发光层,构筑的蓝光、绿光、黄光和红光 LED,发光峰 FWHM 分别为 30, 32, 38 nm 和 39 nm,实现了器件的高色纯度和高效单色发光。Yuan 等^[43]使用高色

纯度深蓝色荧光碳点作为发光单元, PVK 作为主体材料构筑了深蓝色 LED 器件。该器件的色坐标为(0.15, 0.05),与 Rec. 2020 标准中的深蓝坐标(0.131, 0.046)非常接近;最大亮度高达 $5240 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,最大外量子效率(external quantum efficiency, EQE)为 4%,超过之前报道的镉基/铅基深蓝色 LED 器件。苏州大学康振辉教授课题组^[48]使用高色纯度紫光碳点作为发光单元, PVK 作为主体材料构筑的紫光 LED 器件,中心波长位于 408 nm,最大亮度为 $1.63 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, EQE 为 0.831%,较传统钙钛矿量子点基 LED 的 EQE 更大(0.31%)。此外,它具有 $0.62 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的高电流效率,稳定的寿命($T_{50} \approx 50 \text{ h}$)以及 3.7 V 的低开启电压,为碳点在紫光 LED 领域的应用开辟了新的途径。

3.2 超分辨成像和传感

高色纯度碳点还可以应用到传感方面以实现常规碳点不能实现的应用如超分辨传感以及离子和分子的检测等。Wang 等^[11]制备了 FWHM 分别为 21 nm 和 30 nm 的两种近红外发射碳点,将其分别命名为 GQDs-Sn 和 GQDs-OH。它们的发光位置分别为 683 nm 和 667 nm;在不同激发波长下具有不同荧光寿命。根据不同类型 GQDs 获取光谱信息,依据时间“签名”特征进行超分辨率处理。在不使用光谱仪的情况下,成功将其应用于超分辨光谱和空间传感。研究发现, GQDs-Sn 的定位误差约为 1 个像素(10 nm), GQDs-OH 的定位误差约为 3 个像素(30 nm)。Qu 等^[50]将以玉兰叶为前驱体合成的高色纯度近红外碳点(NIR-CDs)与两性表面活性剂 F-127 自组装制备水溶性胶束纳米探针,可以实现水样和细胞中重金属 Pb^{2+} 的选择性检测。该探针细胞毒性很小,检测原理基于纳米探针与 Pd^{2+} 之间形成相当稳定的络合物后导致的碳点荧光猝灭效应。

3.3 生物染色剂

碳点尤其是以新鲜植物叶子作为前驱体合成的红外和近红外高色纯度荧光碳点具有毒性低、生物相容性好、生物组织穿透深度大和可有效避免背底荧光干扰等优点^[62-63],因此在生命科学、药学和医疗诊断等领域有着非常广泛的应用前景。吉林大学杨柏教授课题组^[35]的工作具有代表性,以 o-PD 为前驱体合成高色纯度红色荧光碳点(CPDs-50),并成功应用于生物活体组织的实时成像。研究发现,该碳点可通过血液循环方式进入生物体内;碳点及其代谢产物可通过肾脏系统和肝胆系统排出体外。随后,该课题组^[12]还发现,使用红豆杉叶子为前驱体合成的深红色荧光碳点,其 FWHM 仅有 20 nm,可用于老鼠内深层组织的单光子和双光子荧光成像。复旦大学的熊焕明教授

课题组^[49]使用桑叶作为前驱体合成的红色荧光碳点喂蚕,得到了可以发出明亮红色荧光的蚕茧。除上述应用外,高色纯度碳点还可用作荧光墨水,用于防伪标签制作^[33]。

4 结束语

得益于窄带宽的高色纯度发光特性和优异的光学和化学稳定性,高色纯度碳点在超高清显示和照明、超分辨成像和传感、生物成像以及防伪等众多领域具有广泛用途。尽管目前已经在高色纯度碳点制备和应用方面取得了一定进展,但仍存在一些亟待解决的问题:

(1)在合成方面,与常规碳点相比较,高色纯度碳点制备过程复杂、种类少、产量小。合成时使用的前驱体主要是芳香化合物和植物叶片等,得到的主要是长波方向发光的碳点,短波长方向的紫色、蓝色、绿色高色纯度荧光碳点则相对缺乏。合成方法主要是溶剂热/水热法。为获得高色纯度碳点通常需要使用柱色谱分离技术、透析等方法进行后续的分离和提纯,过程复杂、繁琐,难以实现目标碳点的规模制备,因此,需要发展更为简单的方法,在使用更加绿色、廉价前驱体的基础上,实现不同颜色高色纯度碳点的规模制备。

(2)碳点光谱性能需进一步提升。Rec. 2020 标准提出,下一代高清显示器的色纯度要求 $\text{FWHM} \leq 20 \text{ nm}$,使用红、绿和蓝三原色的色坐标,这对发光材料的性能提出了更高要求。目前报道的高色纯度碳点的性能与此存在着明显差距,因此需要进一步优化碳点的分离与纯化技术,在准确表征碳点结构的基础上,结合理论计算和模拟,揭示高色纯度碳点的发光机制、发光位置和 FWHM 与结构的关联关系,实现碳点发光位置的调制和色纯度、QY 的提升。

(3)与常规碳点相比,高色纯度碳点的应用还非常有限。基于其优越的光谱特性,发展高色纯度碳点的新应用领域和提高其应用性能也是该领域的重要发展方向。

参考文献

- BAI M J, LIU X H, SAKAI N, et al. General synthesis of layered rare-earth hydroxides ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) and direct exfoliation into monolayer nanosheets with high color purity [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(41): 10135-10143.
- WANG W, TAO M X, LIU Y X, et al. Photoluminescence control of UCr_4C_4 -type phosphors with superior luminous efficiency and high color purity via controlling site selection of Eu^{2+} activators [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(21): 9200-9210.
- LIU T G, CHENG C, LOU W W, et al. Ultrapure blue organic light-emitting diodes exhibiting 13 nm full width at half-maximum [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(20): 7799-7802.
- PARK H J, JANG J H, LEE J H, et al. Highly efficient deep-blue phosphorescent OLEDs based on a trimethylsilyl-substituted tetradentate $\text{Pt}(\text{II})$ complex [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(30): 34901-34908.
- LEE H, LEE S. Gram-scale synthesis of core-gradient shell $\text{CdSe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y/\text{ZnS}$ quantum dots with R/G/B emission using eco-friendly hydrolyzed cooking oils: implications for display applications [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(11): 11573-11581.
- TAYLOR D A, TEKUN J A, CHO S, et al. Importance of surface functionalization and purification for narrow FWHM and bright green-emitting InP core-multishell quantum dots via a two-step growth process [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(12): 4399-4407.
- PADHIAR M A, WANG M, JI Y, et al. Stable CsPbX_3 (Br/Cl) perovskite nanocrystal layer passivated with Al-doped CdSe for blue light-emitting diodes [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(1): 908-916.
- YANG J N, CHEN T, GE J, et al. High color purity and efficient green light-emitting diode using perovskite nanocrystals with the size overly exceeding bohr exciton diameter [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(47): 19928-19937.
- HU C, MU Y, LI M Y, et al. Recent advances in the synthesis and applications of carbon dots [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019, 35(6): 572-590.
- GUO H Z, WEN S K, LI W T, et al. A universal strategy to separate hydrophilic hybrid-light carbon quantum dots using pure water as eluent [J]. Applied Materials Today, 2020, 18: 100528-100534.
- WANG Z, DONG X Z, ZHOU S Y, et al. Ultra-narrow-bandwidth graphene quantum dots for superresolved spectral and spatial sensing [J]. NPG Asia Materials, 2021, 13(1): 1-13.
- LIU J J, GENG Y J, LI D W, et al. Deep red emissive carbonized polymer dots with unprecedented narrow full width at half maximum [J]. Advanced Materials, 2020, 32(17): 1906641-1906649.
- LIU J J, LI R, YANG B. Carbon dots: a new type of carbon-based nanomaterial with wide applications [J]. ACS Central Science, 2020, 6(12): 2179-2195.
- 刘兴华, 王军丽, 王亚玲, 等. 多色荧光碳点调控及其应用 [J]. 材料工程, 2020, 48(4): 36-45.
- LIU X H, WANG J L, WANG Y L, et al. Adjusting of multi-color fluorescence carbon dots and their application [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(4): 36-45.
- YOON H, KIM H S, KIM J, et al. Blue graphene quantum dots with high color purity by controlling subdomain formation for light-emitting devices [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(7): 6469-6477.
- ZHAI Y P, ZHANG B W, SHI R, et al. Carbon dots as new building blocks for electrochemical energy storage and electroca-

- talysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(6): 2103426-2103461.
- [17] 王林鹏, 马玉洁, 周学华, 等. 碳点的制备与应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(5): 101-112.
- WANG L P, MA Y J, ZHOU X H, et al. Progress in research on preparation and application of carbon dots[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(5): 101-112.
- [18] KWON W, KIM Y H, LEE C L, et al. Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amide cutting of tattered graphite[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1306-1311.
- [19] CHEN W, LI F S, WU C X, et al. Optical properties of fluorescent zigzag graphene quantum dots derived from multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(6): 63109-63113.
- [20] ZHANG Y T, LI K K, REN S Z, et al. Coal-derived graphene quantum dots produced by ultrasonic physical tailoring and their capacity for Cu(II) detection[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9793-9799.
- [21] WANG B Y, CAI H J, WATERHOUSE G I N, et al. Carbon dots in bioimaging, biosensing and therapeutics: a comprehensive review[J]. *Small Science*, 2022, 2(6): 2200012-2200038.
- [22] KUMARI R, PAL K, KARMAKAR P, et al. pH-responsive Mn-doped carbon dots for white-light-emitting diodes, fingerprinting, and bioimaging[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5900-5909.
- [23] SHANI B Z, SATHISH R, SUSANTA K B, et al. Resveratrol carbon dots disrupt mitochondrial function in cancer cells[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2022, 33(9): 1663-1671.
- [24] LI T Z, SHI W, E S, et al. Green preparation of carbon dots with different surface states simultaneously at room temperature and their sensing applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 591: 334-342.
- [25] CHEN Y Y, WANG C, XU Y L. Red emissive carbon dots obtained from direct calcination of 1, 2, 4-triaminobenzene for dual-mode pH sensing in living cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(17): 7210-7214.
- [26] SAINI D, AGGARWALI R, SONKER A K, et al. Photodegradation of azo dyes in sunlight promoted by nitrogen-sulfur-phosphorus codoped carbon dots[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9303-9312.
- [27] CHEN Y J, YANG Q, XU P P, et al. One-step synthesis of acidophilic highly-photoluminescent carbon dots modified by ionic liquid from polyethylene glycol[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(8): 5251-5259.
- [28] WAREING T C, GENTILE P, PHAN A N. Biomass-based carbon dots: current development and future perspectives[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15471-15501.
- [29] JINDAL S, ANAND R, SHARMA N, et al. Sustainable approach for developing graphene-based materials from natural resources and biowastes for electronic applications[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(5): 2146-2174.
- [30] YUAN F L, YUAN T, SUI L Z, et al. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2211-2249.
- [31] YUAN F L, HE P, XI Z F, et al. Highly efficient and stable white LEDs based on pure red narrow bandwidth emission triangular carbon quantum dots for wide-color gamut backlight displays[J]. *Nano Research*, 2019, 12(7): 1669-1674.
- [32] YOSHINAGA T, SHINODA M, ISO Y, et al. Glycothermally synthesized carbon dots with narrow-bandwidth and color-tunable solvatochromic fluorescence for wide-color-gamut displays[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(2): 1741-1750.
- [33] KWAK B E, YOO H J, KIM D H. Encapsulation of carbon dots in silica matrices offers narrow emission in the solid-state of printed fluorescent inks[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9497-9507.
- [34] HE F T, BAI J, CHENG Y Y, et al. Insights into fluorophores of dual-emissive carbon dots derived by naphthalenediol solvothermal synthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(9): 5207-5216.
- [35] LIU J J, LI D W, ZHANG K, et al. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped conjugated carbonized polymer dots with 31% efficient red emission for *in vivo* imaging[J]. *Small*, 2018, 14(15): 1703919-1703928.
- [36] ZHANG Q, WANG R Y, FENG B W, et al. Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6586-6599.
- [37] RU Y, SUI L Z, SONG H Q, et al. Rational design of multicolor-emitting chiral carbonized polymer dots for full-color and white circularly polarized luminescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(25): 14091-14099.
- [38] ZHANG D Y, CHAO D Y, YU C Y, et al. One-step green solvothermal synthesis of full-color carbon quantum dots based on a doping strategy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(37): 8939-8946.
- [39] GAN J, WU Y, YANG F, et al. UV-filtering cellulose nanocrystal/carbon quantum dot composite films for light conversion in glass windows[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 12552-12560.
- [40] XU J H, LIANG Q J, LI Z J, et al. Rational synthesis of solid-state ultraviolet B emitting carbon dots *via* acetic acid-promoted fractions of sp³ bonding strategy[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(17): 2200011-2200019.
- [41] CHENG T Y, CHOU F P, HUANG S C, et al. Electroluminescence and photocatalytic hydrogen evolution of S, N co-doped graphene oxide quantum dots[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 1(7): 3650-3658.
- [42] HAN Z X, NI Y Q, REN J K, et al. Highly efficient and ultra-narrow bandwidth orange emissive carbon dots for microcavity lasers[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(24): 11577-11583.
- [43] YUAN F L, WANG Y K, SHAARMA G, et al. Bright high-colour-purity deep-blue carbon dot light-emitting diodes via efficient edge amination[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(3): 171-176.
- [44] LIU Y F, GOU H L, HUANG X, et al. Rational synthesis of

- highly efficient ultra-narrow red-emitting carbon quantum dots for NIR- II two-photon bioimaging [J]. *Nanoscale*, 2020, 12 (3) : 1589-1601.
- [45] TONG L L, WANG X X, CHEN Z Z, et al. One-step fabrication of functional carbon dots with 90% fluorescence quantum yield for long-term lysosome imaging [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(9):6430-6436.
- [46] LIU Y, LIU C Y, ZHANG Z Y. Graphitized carbon dots emitting strong green photoluminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(32):4902-4907.
- [47] PAN L L, SUN S, ZHANG L, et al. Near-infrared emissive carbon dots for two-photon fluorescence bioimaging [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(39):17350-17356.
- [48] WANG X, ZHANG X Y, GU X Q, et al. A bright and stable violet carbon dot light-emitting diode [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(15):2000239-2000246.
- [49] LIU J, KONG T, XIONG H M. Mulberry leaves derived red emissive carbon dots for feeding silkworms to produce brightly fluorescent silk [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2200152-2200160.
- [50] QU Y T, LI D N, LIU J R, et al. Magnolia denudata leaf-derived near-infrared carbon dots as fluorescent nanoprobes for palladium (II) detection and cell imaging [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 178:107375-107381.
- [51] RAO H B, LIU W, HE K Q, et al. Smartphone-based fluorescence detection of Al^{3+} and H_2O based on the use of dual-emission biomass carbon dots [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(23):8857-8867.
- [52] GUO J Z, LI H, LING L T, et al. Green synthesis of carbon dots toward anti-counterfeiting [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3):1566-1572.
- [53] MOU Z H, YANG Q B, ZHAO B, et al. Scalable and sustainable synthesis of carbon dots from biomass as efficient friction modifiers for polyethylene glycol synthetic oil [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(44): 14997-15007.
- [54] TONG X, ZHU Y F, TONG C Y, et al. Simultaneous sensing γ -glutamyl transpeptidase and alkaline phosphatase by robust dual-emission carbon dots [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1178: 338829.
- [55] ATCHUDAN R, JEBAKUMAR I E, THOMAS N, et al. Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for *in vivo* bioimaging [J]. *Physica E*, 2021, 126:114417-114424.
- [56] BOOBALAN T, SETHUPATHI M, SENGOTTUVELAN N, et al. Mushroom-derived carbon dots for toxic metal ion detection and as antibacterial and anticancer agents [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6):5910-5919.
- [57] LU H Z, LI C C, WANG H H, et al. Biomass-derived sulfur, nitrogen Co-doped carbon dots for colorimetric and fluorescent dual mode detection of silver (I) and cell imaging [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(25):21500-21508.
- [58] SU R N, WANG D, LIU M, et al. Subgram-scale synthesis of biomass waste-derived fluorescent carbon dots in subcritical water for bioimaging, sensing, and solid-state patterning [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(10):13211-13218.
- [59] LU W B, QIN X Y, LIU S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury (II) ions [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(12):5351-5357.
- [60] PANDIYAN S, ARUMUGAM L, SRIRENGAN S P, et al. Biocompatible carbon quantum dots derived from sugarcane industrial wastes for effective nonlinear optical behavior and antimicrobial activity applications [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(47): 30363-30372.
- [61] TAI J Y, LEONG K H, SARAVANAN P, et al. Facile green synthesis of fingernails derived carbon quantum dots for Cu^{2+} sensing and photodegradation of 2, 4-dichlorophenol [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (1) : 104622-104631.
- [62] 邹漫, 陈叶青. 碳点在生物诊疗中的应用 [J]. *材料工程*, 2020, 48(9):59-68.
- ZOU M, CHEN Y Q. Application of carbon dots in biological diagnosis and treatment [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(9):59-68.
- [63] 张长波, 向文柔, 田丰玲, 等. 单激发双发射氮掺杂量子点的制备及其在生物成像和荧光油墨中的应用 [J]. *桂林师范大学学报 (自然科学版)*, 2022, 40(4):7-14.
- ZHANG C B, HE W R, TIAN F L, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots with single excited double emission and their applications for bioimaging and fluorescent ink [J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2022, 40 (4):7-14.

基金项目: 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放课题 (PCOM 202220); 国家自然科学基金项目 (21103209, 21273256)

收稿日期: 2022-11-21; 修订日期: 2023-08-12

通讯作者: 刘云 (1973—), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事碳基光功能材料合成和应用研究, 联系地址: 北京市海淀区中关村东路 29 号中国科学院理化技术研究所 (100190), E-mail: liuyun@mail. ipc. ac. cn; 肖军平 (1973—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为功能有机材料合成, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学化学与生物工程学院 (100083), E-mail: xiao1229@163. com

(本文责编: 高磊)