

应用于白光 LED 的碳点荧光粉的研究进展

邱汉迅, 张 争, 王园迟

(上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 介绍了碳点的光学性质, 从实现碳点固态发光方式的角度出发, 对复合和单组分碳点荧光粉的合成方法及优缺点进行了归纳总结, 并系统地综述了固态发光碳点荧光粉的研究进展。探讨了碳点在 LED (发光二极管) 中的应用情况, 并提出了该领域存在的问题及发展方向。

关键词: 碳点; 制备方法; 光学性质; 固态发光; 荧光粉

中图分类号: TB 34 **文献标志码:** A

Research progress on carbon dots phosphor applied in light-emitting diode devices

QIU Hanxun, ZHANG Zheng, WANG Yuanchi

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The optical properties of carbon dots were introduced, and then, from the perspective of achieving carbon dot solid-state luminescence, the synthesis methods, advantages and disadvantages of composite and single-component carbon dots phosphors were summarized and the research advances of solid-state luminescence carbon dots phosphors were systematically reviewed. The applications of carbon dots in LEDs were discussed, and the problems and development directions in this field were proposed.

Keywords: carbon dots; synthesis; optical property; solid-state luminescence; phosphor

碳点 (carbon dots, CDs) 作为一种新兴的碳材料, 自 2006 年被发现以来, 因其优良的荧光特性一直受到广泛的关注^[1]。碳点是一种新型 0 维碳纳米材料, 尺寸通常小于 10 nm, 由碳核和其表面官能团组成, 主要含有 C, H, O 元素, 并且常常伴有 B, N, P, S 等杂原子掺杂^[2-4]。相较于有毒的传统的半导体量子点, 碳点具有优良的荧光特性、低毒性、制备成本低廉和良好的生物相容性, 使

CDs 在生物医学^[5-6]、化学传感^[7-8] 和光电子领域^[9-10] 具有潜在的应用前景。目前, CDs 的发光波长已经覆盖从紫外到近红外的范围^[6, 11], 有部分 CDs 的荧光光谱覆盖了整个可见光并直接发出白光^[12-13]。此外, 荧光量子产率 (quantum yield, QY) 为 99% 的蓝色碳点已经被制备, 这已经与传统的发光材料性能相近^[14]。自 2010 年开始, CDs 在光电子领域得到应用。光电子领域主要包括发光二极管

收稿日期: 2020-04-20

基金项目: 上海市科委自然科学基金资助项目 (18ZR1426300)

第一作者: 邱汉迅 (1977-), 男, 副教授。研究方向: 新型碳材料。E-mail: hxqiu@usst.edu.cn

(LED)、光电催化及太阳能电池等。其中, LED 作为第四代照明, 因其能耗低、寿命长而受到广泛关注。目前, 照明能源消耗占全球能源消耗的 22%, 高效的 LED 可以减少一半的能源消耗^[15]。商用白光 LED 制备主要有两种方式: 蓝光芯片与黄色荧光粉; 紫外芯片与 RGB(红、绿、蓝)三基色荧光粉。常用的荧光粉主要为昂贵的稀土荧光粉或有毒的 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 量子点, 因此, 寻找新的替代品是一个亟需解决的问题。若要将 CDs 作为发光材料应用于照明和显示领域, CDs 不仅需要具有液态发光性质, 而且还需要具备固态发光性质。然而, 在液态下具有较好荧光性能的 CDs, 在固态下易发生聚集, 产生荧光淬灭, 导致在 LED 领域上难以应用。因此, 制备出稳定性高的荧光粉是非常必要的。本文介绍了碳点的光学性质、制备方法, 重点阐述了近年来碳点荧光粉的研究进展, 为碳点在白光 LED 应用领域的发展

提供一些参考。

1 碳点的光学性质

目前, 研究者们已经合成出不同的发光颜色的碳点, 其在紫外-可见光吸收、荧光光谱方面都有着一些相似的特点, 但也存在着许多不同。

1.1 紫外-可见吸收

通常, 碳点在紫外区(230~300 nm)有较强吸收能力, 这是由于碳点有着较大的 sp^2 共轭结构和丰富的表面官能团。230 nm 处的宽吸收峰通常是基于芳香结构的 $\text{C}=\text{C}$ 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而 300 nm 处的吸收一般是基于 $\text{C}=\text{O}$ 键或其他相关基团的 $n-\pi^*$ 跃迁。除了紫外区的吸收, 碳点也在可见光出现吸收, 特别是长波长碳点。如图 1 所示, 随着发射波长的红移, 碳点在可见光区域出现新的吸收, 不同颜色的碳点出现了不同的可见光吸收^[16]。

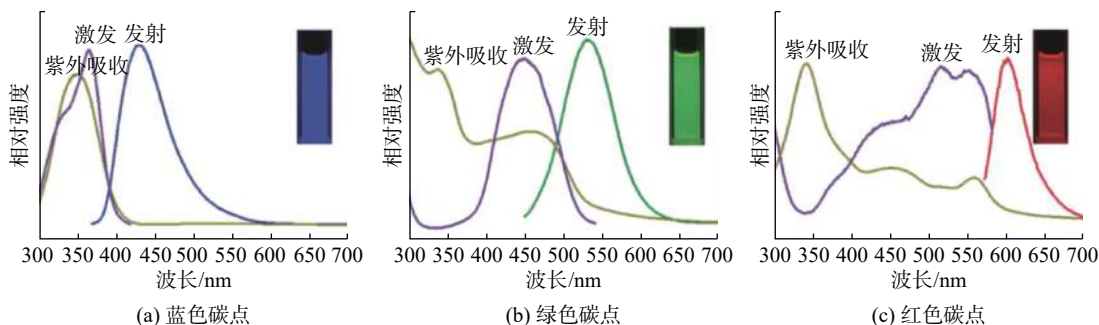


图 1 不同碳点的紫外-可见与荧光光谱^[17]

Fig.1 UV-vis fluorescence spectra of different carbon dots^[17]

1.2 荧光性能不同

碳点作为一种新型发光材料, 因其优异的荧光性能受到了广泛的关注。传统量子点和稀土元素发光材料都具有较小的半峰宽, 但碳点常常都具有较大的半峰宽, 这可能与碳点表面丰富的官能团以及碳点的纯度和结晶度有关, 这一特点有利于碳点在白光 LED 器件的应用。除此之外, 碳点也表现出一些其他的荧光性能。

1.2.1 上转换性能

上转换发光是反斯托克定律的一种现象, 在长波长光激发下, 会发射出短波长的光。由于长波长的激发光源, 特别是近红外光源, 具有对生物组织损害小、散射能力较弱、自发荧光干扰小、空间分辨率高等特点, 使上转换发光在生物成像领域能够得到很好的应用。如图 2(a)所示, Zhang 等^[17]用咖啡豆合成出来具有上转换发光的

碳点, 用 633 nm 的长波长光激发, 发射出蓝光, 成功地应用在细胞成像上。 λ_{ex} 为激发波长。Lu 等^[11]用能形成大共轭 sp^2 的多巴胺和邻苯二胺合成了近红外发光碳点, 用 800 nm 的长波长光激发后, 能发射出 710 nm 的荧光, 将其应用在小鼠的活体成像中。但是, 具有上转换发光性质的碳点的发光原理尚未明确, 需要进一步研究。

1.2.2 溶剂效应

碳点表面具有丰富的官能团, 且这些基团对碳点的发光性能有一定的影响, 因此, 对溶剂有较强的依赖性。溶剂的极性和 pH 会对碳点的发射波长和荧光强度产生影响。如图 2(b)所示, Yang 等^[18]通过微波辅助固相合成出的碳点, 通过调节分散相中水和乙醇的比例, 可以使碳点的发射波长发生变化。此外, 不同 pH 碳点溶液的荧光强度存在差异, 并根据这个性质制备了 pH 传感器, 检

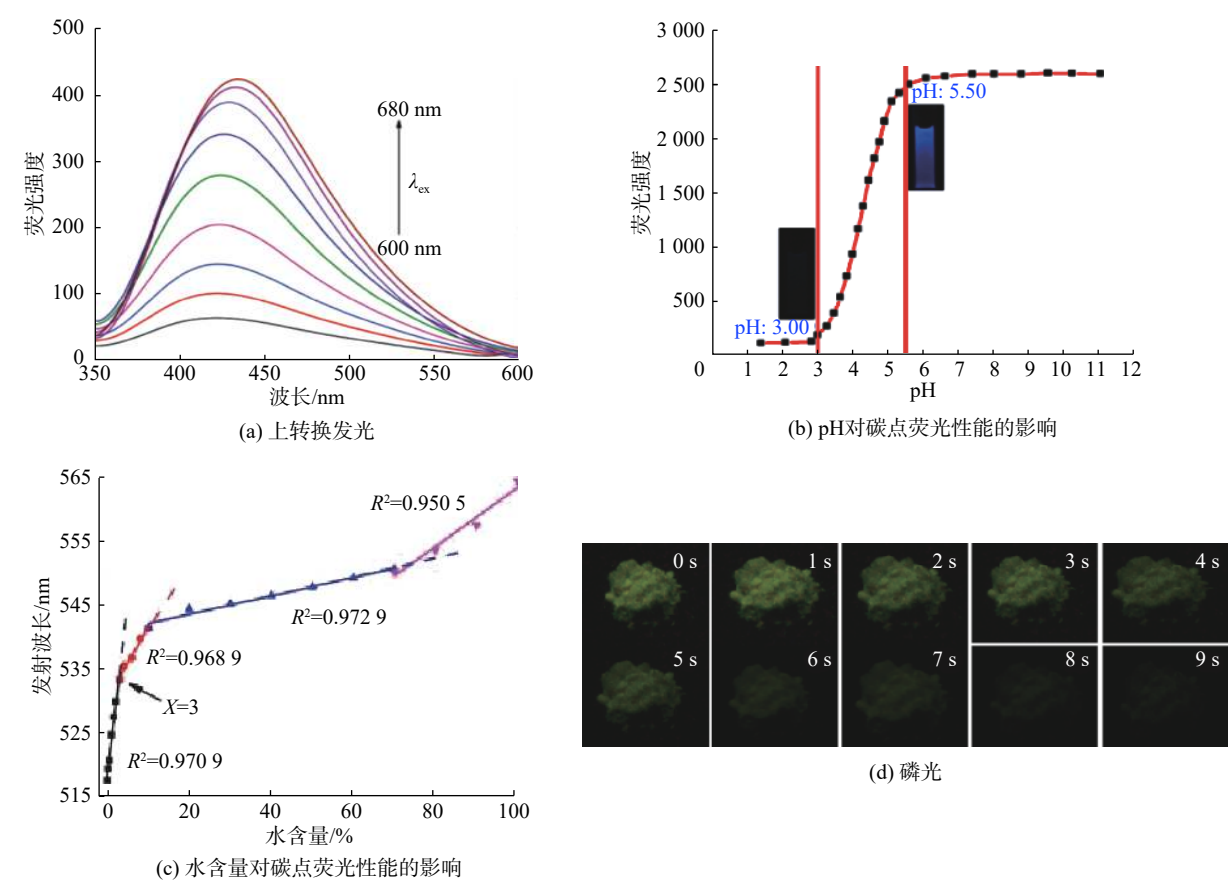


图2 碳点的其他性能^[18, 20-22]
Fig.2 Other properties of CDs^[18, 20-22]

测范围为 3.4~5.2。如图 2(c) 所示, Chao 等^[19] 制备的溶剂依赖性碳点, 碳点的荧光性能随着溶液中的水含量的变化而发生变化, 根据此性能制备出了检测水含量的比率计。图 2(c) 中, R^2 为决定系数, $X=3$ 指横坐标为 3。碳点的溶剂效应使碳点在化学传感领域有了较大的应用前景。

1.2.3 磷光性质

大部分荧光材料, 当入射光消失, 发射光便会立即消失。但也有些荧光物质, 其荧光寿命较长, 可达到毫秒级, 甚至长达几秒, 这种长余辉发光现象便称为磷光。近年来, 碳点作为一种新型荧光材料, 在研究其荧光性能时, 其磷光性质也逐渐被发现。通常, 碳点在水溶液中具有较好的荧光性能, 但由于溶液中的水分子和溶解的氧对三线态的淬灭作用, 致使碳点在液态溶液中几乎没有磷光现象出现。但是, 研究人员在研究固态发光碳点时, 发现碳点的又一个性质, 便是磷光现象。目前, 随着对碳点磷光性能研究的深入, 荧光寿命已从最初几毫秒增加到几秒。如图 2(d) 所示, Qi 等^[20] 合成出的碳点在 365 nm 紫

外光激发下, 平均荧光寿命达 750 ms。但是, 具有磷光性能的碳点在制备方法以及应用上仍存在一定困难, 需要研究人员继续探索研究。

2 碳点荧光粉

荧光粉作为一种发光材料, 常用于 LED 器件中。目前, 发光二极管以其体积小、寿命长、能耗低等优点, 在照明和显示领域有着广泛的应用。荧光粉是 LED 的一个重要组成部分, 其材料通常是昂贵的稀土荧光粉或有毒的 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 量子点, 研究人员一直在努力寻找低成本和环保的替代品。碳点作为一种新型发光材料, 由于其优异的发光性能, 近年来, 在 LED 领域受到了广泛的关注。而碳点的固态聚集导致的荧光淬灭是碳点在固态发光应用中的一大难题, 制约了碳点的大规模 LED 商业化应用。目前, 为了防止碳点出现固态荧光淬灭, 大部分研究人员采用将碳点负载到基质的复合方法, 少部分能够实现单组分固态发光。近年来, 有关固态发光碳点荧光粉的报道

虽有所增加, 但大部分都需要相对严格的工艺或后处理。因此, 开发一种简易制备高性能碳点荧光粉的新方法是非常必要的。

2.1 复合碳点荧光粉

为了避免碳点因固态易聚集而产生荧光淬灭, 研究人员发现, 将碳点与基质复合可以有效防止荧光淬灭, 从而实现固态发光。与碳点复合的基质可以分为有机物和无机物两大类。其中, 有机物基质较为常见。有机物在固态下可以很好地分散碳点, 使碳点之间保持一定的距离, 从而起到防止碳点自淬灭的作用, 常使用的方法是分散混合后干燥。无机物基质通过碳点嵌入晶体而防止聚集诱导的荧光淬灭现象发生, 常用的方法有蒸发结晶、静电诱导组装等。

2.1.1 有机基质

a. 淀粉。

近年来, 研究人员通过将 CDs 与淀粉颗粒相结合, 使 CDs 分散, 制备出一种新型的环境友好型荧光粉。淀粉是一种天然高分子, 是一种碳水化合物。淀粉自身具备优良的吸附性能, 很容易与一些有机小分子通过氢键相互缔合形成结晶性复合体沉淀。淀粉基质既不吸收激发光, 也不吸收 CDs 的发射光, 从而不影响碳点的荧光性能。如图 3(a) 所示, Sun 等^[21] 将 CDs 和淀粉按照一定比例在水溶液中机械搅拌 24 h 后过滤、干燥, 得到了量子产率接近 50% 的荧光粉, 并且成功地应用到了 LED 器件上。作者认为淀粉颗粒表面含有大量的羟基, 可以有效地吸收 CDs, CDs 表面通过氢键作用被大量的羧基和酰胺基功能化。由于

CDs 在淀粉颗粒表面有效分散, 使 CDs 之间能够保持一定的距离, 抑制了 CDs 的非辐射衰变过程和聚集引起的光致发光猝灭。Cao 等^[22] 以邻苯二胺作为前驱体, 通过水热法合成出了黄色碳点, 并将碳点与淀粉按照不同比例混合制备得到黄色荧光粉, 得到了量子产率为 66.9% 的荧光粉。淀粉作为碳点荧光粉的一种复合基质, 其成本低廉、环境友好, 并且荧光粉的复合制备过程易操作, 淀粉是一种较有潜力的基质材料。

b. PVA 与 PVP。

聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是有机合成高分子材料, 由于其透光性好、成膜性好等特点, 常用作碳点发光薄膜的基体材料^[23-24]。近年来, 有研究人员将 PVP 或 PVA 与碳点复合制备出荧光粉。如图 3(b) 所示, Zheng 等^[25] 在 LED 封装过程中, 为了避免碳点的荧光聚集淬灭, 向碳点溶液中添加 PVA 或 PVP, 形成胶体滴加到芯片上。Wang 等^[26] 以间萘二酚和 KIO₃ 为前驱体, 通过溶剂热法得到碳点溶液, 并通过柱色谱方法进行分离提纯, 得到了量子产率为 53% 的红色碳点。将红色碳点与 PVP 的乙醇溶液超声混合 1 h 后, 40 °C 下真空干燥 24 h 得到固体, 经过研磨得到红色荧光粉。并结合蓝、绿荧光粉制备得到显色指数高达 97 的白光 LED 器件。这项工作为探索低成本、环保、高性能的碳点基 LED 提供了新的途径。

c. 聚合物微球。

聚合物微球是通过聚合反应得到的粒径均一的小球, 常作为制备介孔材料的模板, 也是微胶囊封装常用的材料。常见的聚合物微球有聚甲基

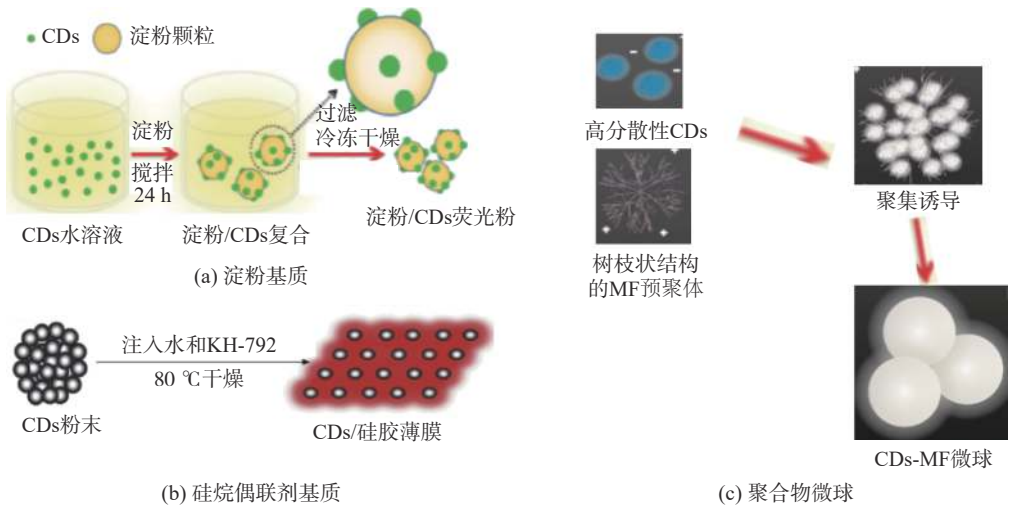


图 3 有机基质^[14, 23, 30]

Fig.3 Organic matrix^[14, 23, 30]

丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚硅氧烷(PSI)、三聚氰胺-甲醛(MF),这些有机微球具有较好的光学性质、稳定性,并且其粒径大小可控、表面具有丰富官能团。目前,已有研究人员成功地将碳点封装在微球中避免碳点固态聚集诱导的荧光淬灭现象发生。Wu等^[13]首先将CDs与MF预聚物通过静电相互作用,再通过酸催化 and 加热使MF预聚体发生聚合,将CDs封装在微球内部。如图3(c)所示,制备得到的微球粒径均匀,尺寸为 $(2.0 \pm 0.08) \mu\text{m}$ 。碳点与三聚氰胺-甲醛复合后的发射光谱范围变宽,通过改变碳点的浓度来改变微球的发光性能。Hu等^[27]以PSI为基质,将碳点封装在微球中,得到了三色的荧光粉。三色CDs@PSI相较于CDs水溶液具有优异的光稳定性、高热稳定性及优异的荧光性能等,在白光LED领域的应用有较大前景。聚合物微球作为碳点荧光粉的基质近年来得到应用,由于聚合物微球种类众多且相应合成方法多样,其研究前景非常广阔。

d. 硅烷偶联剂与硅胶。

为了克服固态碳点自淬灭的问题,Wang等^[28]提出了一种将固态碳点物理嵌入到硅烷偶联剂中的新方法。如图3(b)所示,作者将硅烷偶联剂

KH-792与CDs水溶液混合,80℃干燥后制备了CDs/KH-792复合材料,其量子产率高达41.72%。并提出了光致发光在固态CDs中淬灭和在CDs/Silica复合材料中恢复的机理。Feng等^[29]用硫代水杨酸和乙二胺制备的蓝色碳点与硅胶混合后,涂覆到芯片上,制得白光LED。得到的白光LED表现出较好的性能,对应的色温为5227 K,色坐标(0.34, 0.38),属于白色色域。Xu等^[30]以柠檬酸钙和尿素为前驱体,通过微波法制备得到的碳点与硅胶混合后,经旋转蒸发得到绿色荧光粉,制备方法简单。

2.1.2 无机基质

除了常见的有机物基质,无机物也可以作为碳点复合的基质。无机物相较于有机物基质具有天然的热稳定性,但存在耐溶剂性差等问题。碳点与无机物基质复合的主要方法为结晶和静电诱导。如图4(a)所示,Fan等^[31]通过在室温下蒸发硼掺杂碳点与硼砂混合的水溶液,得到了绿色荧光晶体,证明了固态发光可能是硼掺杂碳点与周围介质产生了特殊的相互作用。如图4(b)所示,Zhou等^[32]通过将碳点与二氧化硅复合得到凝胶,该复合凝胶具有19.2%碳点负载率以及大于40%的量子产率,并且具有很好的光稳定性,但其热

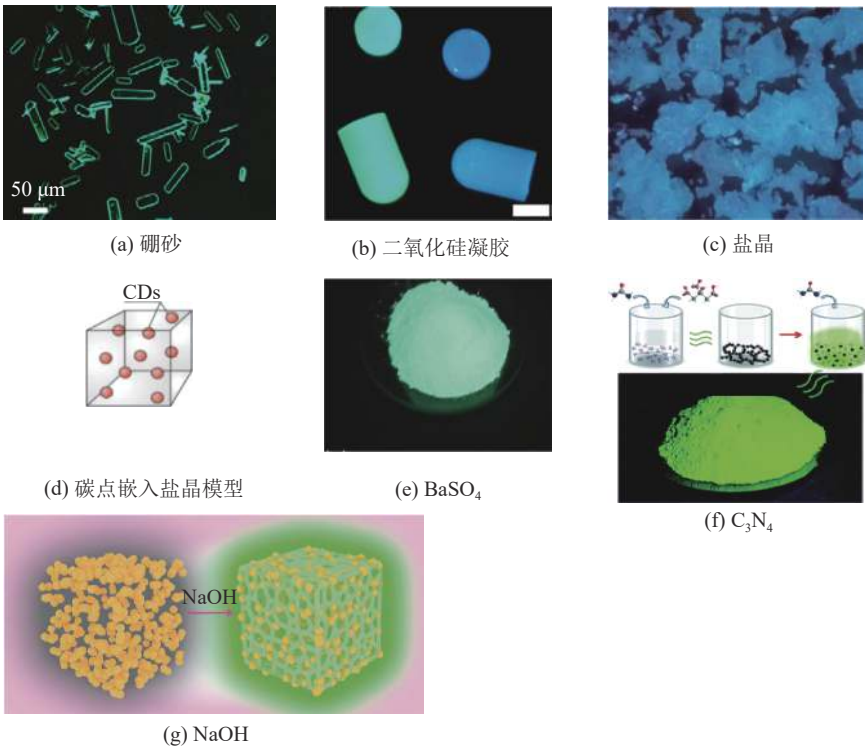


图4 无机基质^[33-38]

Fig.4 Inorganic matrix^[33-38]

稳定性较差。如图 4(c)和 4(d)所示, Kim 等^[33]提出了 CDs 嵌入盐晶体的方法, 有效地保护材料不受热降解的影响, 同时又不损害其光学性能, 这具有重要的意义。碳点嵌入盐晶后, 在 250 h 的暴晒后, NaCl 晶体保护的碳点能剩余 70% 的荧光强度, 而 KRr 晶体保护的碳点可在 80 ℃ 加热 250 h 后能剩余 80% 的荧光强度。与二氧化硅相比, 由于嵌入盐基, 其光、热降解率分别降低了 15 倍、6 倍。这证明了盐晶基体可以很好地提高碳点的光、热稳定性。但盐晶耐溶解、耐酸和耐碱性能差, 导致其在应用上有一定难度。如图 4(e)所示, Zhou 等^[34]使用了一种简易、低成本的静电组装诱导合成方法, 将 CDs 和 BaSO₄ 复合制备得到荧光粉。制备的碳点的 Zeta 电位为-32 mV, 通过碳点自带的负电吸引 Ba²⁺, 使碳点带正电, 然后再与 SO₄²⁻ 发生反应, 形成 BaSO₄ 保护基质。如图 4(f)所示, Meng 等^[35]将微波加热柠檬酸与尿素制备得到的碳点再与尿素进行热分解, 形成了碳点/C₃N₄ 的复合荧光粉。当碳点的负载率达到 1% 时, 荧光粉量子产率高达 62%。如图 4(g)所示, Wei 等^[36]也以柠檬酸和尿素为前驱体, 在前驱体的水溶液中逐渐加入 NaOH, 微波加热 3 min 后, 经乙醇洗涤除杂, 干燥后得到绿色碳点荧光粉。作者认为, 通过引入 NaOH, 可能提高了碳点的结晶度, 而高结晶度可以阻碍缺陷的形成。此外, NaOH 还通过酰胺水解酯键将 CDs 簇分解成一个个小单元, 使碳点间具有更大的空间距离。

空间距离较大、缺陷含量较低的 CDs 可以避免彼此之间的共振能量转移以及与缺陷中心的相互作用, 从而实现在固态下的高荧光性能。

无论是有机还是无机基质, 采用复合方式实现碳点固态发光的机制都是通过控制碳点间的距离以及减少碳点的聚集而实现的。近年来, 研究人员已经研究出多种高荧光性能的复合碳点荧光粉, 但仍然都存在一些问题, 需要进一步研究。

2.2 单组分碳点荧光粉

目前, 大多数制备得到的碳点在固态都存在聚集诱导的荧光淬灭现象, 这可能是由强 $\pi-\pi$ 键的分子间相互作用引起的。尽管一步制备得到单组分固态发光的碳点存在一定的困难, 但仍有研究人员制备出了固态发光的荧光碳点。

如图 5(a)所示, Li 等^[37]以 PVA 为前驱体, 通过构建相对纯净的表面态, 减少碳点之间的相互作用, 实现了固态和液态下的稳定发光。如图 5(b)所示, Chen 等^[38]也以聚乙烯醇为前驱体、乙二胺为氮源, 反应后经冷冻干燥制备了固态发光碳点。作者认为, 碳点表面丰富的 PVA 分子可以防止石墨化核发生 $\pi-\pi$ 相互作用, 使碳点间的聚集减少, 避免了荧光淬灭的发生。同时, Feng 等^[39]认为聚合物前驱体可通过形成交联聚合物网络结构而使合成的 CDs 自分散, 这削弱了 CDs 之间的相互作用力, 从而减弱聚集诱导的荧光淬灭。Qu 等^[40]也使用小分子碳源柠檬酸和聚合物聚醚酰亚胺(PEI)制备得到固态发光绿色碳点, 量子产率达到了 26%。

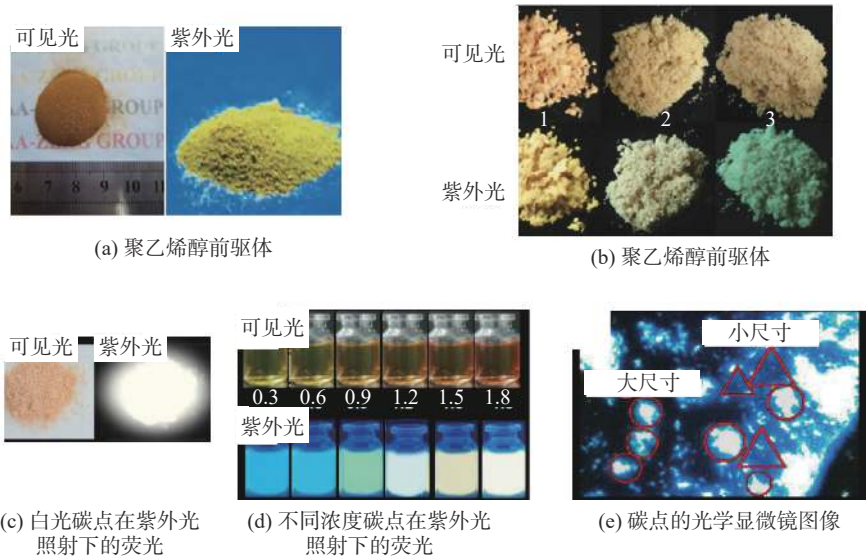


图 5 单组分碳点荧光粉^[39-40, 42]

Fig.5 Single component carbon dots phosphor^[39-40, 42]

作者认为,支化 PEI 不仅是 CDs 的氮源,而且是表面钝化剂,避免了聚合诱导的荧光淬灭,这一结果将启发使用其他支化聚合物来制备固体发光 CDs。

通常认为,碳点的固态发光淬灭是由于碳点间发生的聚集。最近有研究人员发现,聚集诱导效应可以使碳点的发射光红移或者光谱范围变宽。Meng 等^[41]首先报道了受碳点聚集影响的超宽固体白光发射,光谱范围覆盖了整个可见光区域。如图 5(c)—5(e)所示,随着碳点质量浓度的增加(0.3~1.8 mg/mL),碳点水溶液的荧光由蓝到黄、红、白发生红移,光谱范围逐渐增大。此外,其制备的碳点在固态下荧光为白色。作者认为,随着碳点溶液质量浓度的增大,氢键使碳点发生聚集、粒径变大,聚集的碳点尺寸达到 2 μm ,并且随着碳点溶液质量浓度的增加,碳点聚集的尺寸也逐渐增加。Feng 等^[42]也报道了一种制备白光碳点的方法。通过微波辅助加热的方法制备出了蓝色荧光的碳点溶液,干燥得到固体粉末。在紫外光的激发下,固体粉末发出白色荧光,具有非常宽的荧光光谱,几乎覆盖了整个可见光范围。

虽然有研究表明,随着溶液质量浓度的增加,碳点出现红移和光谱范围增大的现象,并在固态下实现了白色发光,但量子产率都出现了明显的减弱,因此,需进一步深入研究。

3 总结与展望

介绍了碳点作为发光材料的光学性质,总结了近年来碳点荧光粉的发展。碳点是一种具有优良光电性能的新型发光材料,在液相中显示出优异的荧光性能,但因其在聚集态时产生荧光淬灭而限制了其在 LED 上的应用。近年来,该领域虽取得了一些突破,但仍有很多问题亟需解决,例如:a.单组分的固态发光碳点目前虽有报道,仍存在产率低、荧光性能弱及稳定性差等问题;b.长波长的高性能碳点荧光粉制备难度仍然很大,目前多为绿色;c.通过将碳点与基质复合获得固态发光碳点,用来复合的基质存在光稳定性差、热稳定性差、耐溶剂性差等问题。

此外,目前能够制备出多色碳点荧光粉的方法都存在产率低的问题。若碳点要应用于 LED,宏量制备也是一个重要因素。目前单组分固态发光碳点的产率以及量子产率都较低,不利于宏量

制备。而与基质复合的荧光粉常表现出高产率、高量子产率,在碳点的宏量制备上更有前景。此外,碳点表面丰富的官能团以及碳核的缺陷使其具有发射峰可调、光谱宽的性能,相较于稀土荧光粉和半导体量子点,碳点已经制备出白色荧光粉,这可以极大地缩减工艺成本。

参考文献:

- [1] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756–7757.
- [2] HU Q, GAO L, RAO S Q, et al. Nitrogen and chlorine dual-doped carbon nanodots for determination of curcumin in food matrix via inner filter effect[J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 195–202.
- [3] ZHANG J, WANG J B, FU J P, et al. Rapid synthesis of N, S co-doped carbon dots and their application for Fe^{3+} ion detection[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(2): 41–49.
- [4] ALIZADEH N, SALIMI A, HALLAJ R. A strategy for visual optical determination of glucose based on a smartphone device using fluorescent boron-doped carbon nanoparticles as a light-up probe[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(1): 14–23.
- [5] SHAMSIPUR M, MOLAEI K, MOLAABASI F, et al. Facile preparation and characterization of new green emitting carbon dots for sensitive and selective off/on detection of Fe^{3+} ion and ascorbic acid in water and urine samples and intracellular imaging in living cells[J]. *Talanta*, 2018, 183: 122–130.
- [6] JIANG K, SUN S, ZHANG L, et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(18): 5360–5363.
- [7] 张筱喆, 张文君, 张祖星, 等. 掺氮高荧光碳点的一步法制备及对痕量 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的选择性检测[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(1): 1–6.
- [8] RAO L S, TANG Y, LI Z T, et al. Efficient synthesis of highly fluorescent carbon dots by microreactor method and their application in Fe^{3+} ion detection[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 81: 213–223.
- [9] ZHAO K X, ZHENG X, ZHANG H J, et al. Multi-color fluorescent carbon dots with single wavelength excitation for white light-emitting diodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 613–619.
- [10] ZHENG J X, LIU X H, YANG Y Z, et al. Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white

- light-emitting diodes[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(3): 276–288.
- [11] LU S Y, SUI L Z, LIU J J, et al. Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1603443.
- [12] WU H, CHEN Y, DAI X Y, et al. In situ photoconversion of multicolor luminescence and pure white light emission based on carbon dot-supported supramolecular assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(16): 6583–6591.
- [13] WU Y S, ZHANG H, PAN A Z, et al. White-light-emitting melamine-formaldehyde microspheres through polymer-mediated aggregation and encapsulation of graphene quantum dots[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(2): 1801432.
- [14] ZHANG Y Q, LIU X Y, FAN Y, et al. One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15281–15287.
- [15] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1274–1278.
- [16] MIAO X, QU D, YANG D X, et al. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704740.
- [17] ZHANG W Y, JIA L H, GUO X F, et al. Green synthesis of up-and down-conversion photoluminescent carbon dots from coffee beans for Fe^{3+} detection and cell imaging[J]. *Analyst*, 2019, 144(24): 7421–7431.
- [18] YANG S H, CHEN X, LIU S Q, et al. Microwave-assisted solid-phase synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles and its application in intracellular pH sensing[J]. *Talanta*, 2018, 186: 80–87.
- [19] CHAO D Y, LYU W, LIU Y B, et al. Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(28): 7527–7532.
- [20] QI H T, ZHANG H Q, WU X M, et al. Matrix-free and highly efficient room-temperature phosphorescence carbon dots towards information encryption and decryption[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2020, 15(8): 1281–1284.
- [21] SUN M Y, QU S N, HAO Z D, et al. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076–13081.
- [22] CAO M M, XIA C, XIA J F, et al. A yellow carbon dots-based phosphor with high efficiency for white light-emitting devices[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 206: 97–104.
- [23] WANG Y L, ZHAO Y Q, ZHANG F, et al. Fluorescent polyvinyl alcohol films based on nitrogen and sulfur co-doped carbon dots towards white light-emitting devices[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(10): 8710–8716.
- [24] XU L, ZHANG Y S, PAN H Q, et al. Preparation and performance of radiata-pine-derived polyvinyl alcohol/carbon quantum dots fluorescent films[J]. *Materials*, 2019, 13(1): 67–76.
- [25] ZHENG X G, WANG H L, DING G Q, et al. Facile synthesis of highly graphitized nitrogen-doped carbon dots and carbon sheets with solid-state white-light emission[J]. *Materials Letters*, 2017, 195: 58–61.
- [26] WANG Z F, YUAN F L, LI X H, et al. 53% efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(37): 1702910.
- [27] HU G Q, SUN Y Q, ZHUANG J L, et al. Enhancement of fluorescence emission for tricolor quantum dots assembled in polysiloxane toward solar spectrum-simulated white light-emitting devices[J]. *Small*, 2020, 16(1): 1905266.
- [28] WANG J L, ZHANG F, WANG Y L, et al. Efficient resistance against solid-state quenching of carbon dots towards white light emitting diodes by physical embedding into silica[J]. *Carbon*, 2018, 126: 426–436.
- [29] FENG X T, ZHANG F, WANG Y L, et al. Luminescent carbon quantum dots with high quantum yield as a single white converter for white light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(21): 213102.
- [30] XU M H, HE G L, LI Z H, et al. A green heterogeneous synthesis of N-doped carbon dots and their photoluminescence applications in solid and aqueous states[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10307–10315.
- [31] FAN Z T, LI Y C, LI X H, et al. Surrounding media sensitive photoluminescence of boron-doped graphene quantum dots for highly fluorescent dyed crystals, chemical sensing and bioimaging[J]. *Carbon*, 2014, 70: 149–156.
- [32] ZHOU D, LI D, JING P T, et al. Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1779–1787.
- [33] KIM T H, WANG F, MCCORMICK P, et al. Salt-embedded carbon nanodots as a UV and thermal stable fluorophore for light-emitting diodes[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 154: 1–7.
- [34] 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.