

石墨烯量子点光致发光性能及调控机制研究进展

陈良锋^{1,2}, 李永强^{1,2}, 王 杭^{1,2}, 何 朋^{1,2}, 董 慧^{1,2}, 杨思维¹, 丁古巧^{1,2}

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050;
2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 石墨烯量子点是一类重要的石墨烯衍生物, 在量子尺寸效应的作用下, 石墨烯量子点显示出与传统石墨烯截然不同的半导体特性。目前, 石墨烯量子点以其优异的光致发光特性, 高稳定性, 低生物毒性, 可调制的界面结构, 在荧光防伪材料、生物成像、肿瘤诊疗、光/电催化等领域展现出突出的优势。从石墨烯量子点光致发光特性出发, 对石墨烯量子点的带隙这一关系到该材料在各应用领域的重要基本物性进行总结, 旨在明确当前在石墨烯量子点光致发光机制研究、光致发光性能调制两大领域的研究进展与挑战。

关键词: 石墨烯量子点; 碳点; 光致发光; 碳材料

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1821-09

网络出版时间: 2022-06-02



Recent Development on Photoluminescence Performance Modulation and Mechanism Study for Graphene Quantum Dots

CHEN Liangfeng^{1,2}, LI Yongqiang^{1,2}, WANG Hang^{1,2}, HE Peng^{1,2}, DONG Hui^{1,2}, YANG Siwei¹, DING Guqiao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 20050, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Graphene quantum dot is one of the most important derivants of graphene. With the quantum size effect, graphene quantum dots show a distinct semiconductive nature, compared with intrinsic graphene. Graphene quantum dots have a high application value in fluorescent anti-counterfeiting materials, biological imaging, tumor diagnosis and treatment, and photo/electrocatalysis due to their superior photoluminescence properties, high stability, low biotoxicity, modulated interface structure. This review represented the photoluminescence properties of graphene quantum dots. The bandgap structure of graphene quantum dots, which is related to the important basic physical properties of the material in various applications was summarized. This review can provide a reference for the future studies on the photoluminescence performance modulation and mechanism of graphene quantum dots.

Keywords: graphene quantum dots; carbon dots; photoluminescence; carbon materials

作为 21 世纪初新发现的最重要的新材料之一, 以石墨烯为代表的二维材料的发现与发展, 为凝聚态物理^[1-2]、材料物理^[3]、材料化学^[4]、生物材料学^[5-6]、新能源^[7]等研究领域带来了新的发展契机。本征石墨烯薄膜是一种以 sp^2 碳为骨架构成的

零带隙二维半导体材料^[8]。然而, 研究者很快意识到, 本征石墨烯的零带隙结构阻碍了该材料在微电子领域的应用^[8]。因此, 大量的精力被投入到打开石墨烯带隙的工作中^[8]。在开展石墨烯带隙打开的尝试时, 研究者发现, 借助量子尺寸效应可打开石

收稿日期: 2022-01-13。 修订日期: 2022-01-29。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51632001)。

第一作者: 陈良锋(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨思维(1988—), 男, 副研究员;

丁古巧(1978—), 男, 研究员。

Received date: 2022-01-13. Revised date: 2022-01-29.

First author: CHEN Liangfeng (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: liangfengchen@mail.sim.ac.cn

Correspondent authors: YANG Siwei (1988—), male, Professor;

DING Guqiao (1978—), male, Professor.

E-mail: yangsiwei@mail.sim.ac.cn; gqding@mail.sim.ac.cn

石墨烯的带隙^[9–10]。2004 年, Xu 等^[11]首次证明了小尺寸石墨烯碎片可在电弧放电产物中获得, 标志着石墨烯量子点(GQDs)的发现。

作为一种具有优异光致发光性质^[12]、优异稳定性^[13]、低生物毒性^[14–15]、高催化能力^[16]的新型碳材料, 石墨烯量子点的发现推动了荧光防伪材料^[17]、生物成像^[18]、肿瘤诊疗^[19]、光/电催化^[17]、新能源^[19]等应用研究的发展。石墨烯量子点概念提出的 10 余年来, 已有数万篇相关学术论文发表^[20]。值得注意的是, 作为一种新型碳基半导体材料, 石墨烯量子点的带隙结构调制是实现该材料进一步应用研究发展的前提^[20]。作为石墨烯量子点带隙结构的基本宏观物理现象之一, 光致发光现象的相关研究及调制就显得尤为重要。鉴于此, 本文从石墨烯量子点的光致发光机制及光致发光性质调制为出发点, 对当前石墨烯量子点的相关研究进行总结。

1 石墨烯量子点的定义与分类

目前较为公认的石墨烯量子点的直接定义为横向尺寸小于 100 nm, 厚度小于 5 个原子层的石墨烯碎片^[20]。然而, 对此直接定义目前仍存在较多的分歧^[21–22]。对石墨烯量子点横向尺寸的界定, 存在着小于 10、20 nm 及 100 nm 3 种不同定义。石墨烯量子点厚度方面, 同样有 1~5、1~10、1~20 层及 1~100 层等不同的定义^[21, 23–28]。

另外, 从石墨烯量子点带隙结构本质出发, 对其进行定义是一个更接近物理学过程本质的策略^[29–30]。然而, 由于石墨烯量子点晶格及界面结构的高度复杂性, 其出现显著量子尺寸效应的横向及纵向尺寸范围难以界定^[29]。

在分类学领域, 石墨烯量子点与其他小尺寸荧光碳纳米颗粒之间的分类目前也存在着巨大的争议。目前, 主要的荧光碳纳米颗粒有石墨烯量子点、碳点、碳化聚合物点、 C_3N 量子点、 $g-C_3N_4$ 量子点等。对于这些荧光碳纳米颗粒之间的关系, Kang 等^[30]从材料组成角度出发, 认为石墨烯量子点、 C_3N 量子点可归为碳点的子集。Nekouieian 等^[29]从材料 sp^2/sp^3 碳结构比例角度出发, 认为上述石墨烯量子点、 C_3N 量子点等荧光碳纳米颗粒与碳点均为互相独立的关系。当前, 石墨烯量子点结构定义与分类领域的诸多争议为该材料研究工作的进一步开展带来了严峻的挑战。

2 石墨烯量子点的制备

石墨烯量子点的制备技术是实现石墨烯量子点

光致发光性能调制及进一步机制研究的前提。目前, 石墨烯量子点的制备策略主要分为“自上而下”^[31]和“自下而上”^[32]法。

“自上而下”法制备石墨烯量子点主要借助物理剪切、化学氧化、电化学氧化等手段对石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、碳纳米管、活性炭、炭黑等体相碳材料进行剪切^[19, 33], 实现石墨烯量子点的制备(图 1)。该策略制备获得的石墨烯量子点通常结晶性较好, 表面及晶格结构较一致。然而, 由于在体相碳材料剪切过程中的随机性, 该策略获得的石墨烯量子点尺寸分布较宽。

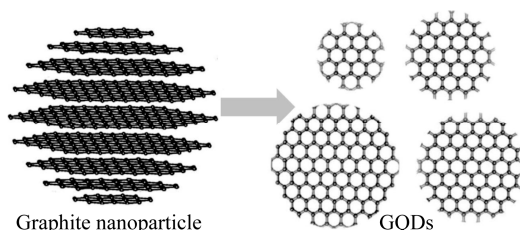


图 1 石墨烯量子点的“自上而下”法制备

Fig. 1 “Bottom-up” approach for graphene quantum dots (GQDs) preparation

“自下而上”法制备石墨烯量子点主要分为 3 类:

1) 利用有机合成方法直接合成具有明确分子结构的石墨烯量子点^[34–35]。以 Yan 等^[34]为代表的研究者利用有机合成手段直接制备了具有明确分子结构的石墨烯量子点(图 2), 为详细研究石墨烯量子点结构与其光致发光性质间的关系奠定了重要基础。值得注意的是, 该方法在石墨烯量子点制备领域受制于有机合成技术的发展, 往往难以得到能够满足系统研究多样化的石墨烯量子点结构^[36]。

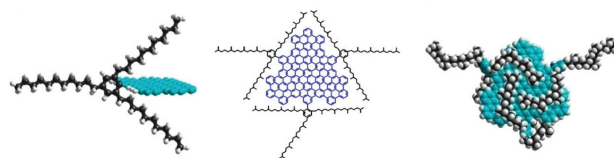


图 2 石墨烯量子点的有机合成制备^[34]

Fig. 2 Preparation of GQDs via organic synthesis^[34]

2) 利用芳香化合物(如苯二胺)或链状化合物(如柠檬酸、N, N-二甲基甲酰胺等)在水热/溶剂热条件下碳化偶联过程实现石墨烯量子点的制备^[37–41]。该方法为最常用的石墨烯量子点“自下而上”制备方案, 具有制备方法简便、产物光学性质易于调制、可实现多样化结构的石墨烯量子点制备等优点^[42–43]。然而, 该方法存在水热/溶剂热反应机制不明确, 产物结构复杂, 产物结晶性差等问题^[44–45]。

3) 利用生物质原料在水热/溶剂热条件下碳化获得石墨烯量子点^[46-47]。与利用芳香化合物或链状化合物在水热/溶剂热条件下碳化偶联制备石墨烯量子点类似, 该方案也可实现石墨烯量子点的快速制备^[48-49]。同时, 生物质材料的使用有助于降低石墨烯量子点制备过程中的原料成本。然而, 该方案的缺点也是显而易见的, 其不仅同样存在物结构复杂、产物结晶性差等问题, 同时如何减少大尺寸碳化产物的生成、简化纯化效率、提高原料利用率是该制备方法进一步发展过程中面临的重要课题^[50-52]。

3 石墨烯量子点的光致发光性能调制及机制研究

作为石墨烯量子点最重要的基本物理性质, 石墨烯量子点自发现以来, 其光致发光(荧光及磷光)性能调制及相关机制研究是该材料研究中的重要内容。本章从石墨烯量子点光致发光波长调制及机制研究, 量子产率调制及机制研究, 荧光激发波长依赖机制研究, 固态发光的实现及机制研究 4 个重要领域进行总结。

3.1 光致发光发射波长调制及机制研究

石墨烯量子点发现之初, 其光致发光发射波长大多为蓝光-绿光波段, 无法满足高功率激光器、近红外探测、生物荧光成像等应用场景在紫外、红光、近红外波段的应用需求^[53-54]。围绕上述问题, 研究者们开展了大量的相关探索, 同时对石墨烯量子点光致发光发射波长调制机制进行了系列研究^[55-56]。

紫外发光石墨烯量子点方面, Tang 等^[37]发现, 由葡萄糖水热制备的石墨烯量子点可实现发射波长为 303 nm 的深紫外荧光。该石墨烯量子点的深紫外荧光行为可归因于石墨烯量子点表面钝化层的存在。Tang 等^[57]在进一步对由葡萄糖水热制备的石墨烯量子点进行深入研究后发现, 该量子点具有深紫外-近红外的荧光发射范围, 其宽带荧光发射特性可归因于石墨烯量子点层状结构中大 π 共轭体系带来的多重荧光发射能级。Yang 等^[58]从石墨烯量子点能级的直接调制出发, 借助 Fe(III)的强吸电子诱导作用, 实现石墨烯量子点能带的大幅打开。结果表明, 石墨烯量子点通过边缘羧基与 Fe(III)的强烈配位作用, 可使其带隙从约 2.59 eV (发射波长 478 nm)大幅增加至 4.43 eV (发射波长 280 nm)。

红光-近红外发光石墨烯量子点领域, Ge 等^[59]

借助聚噻吩水热获得了发射波长为 680 nm 的氮硫共掺杂石墨烯量子点。Yang 等^[58]通过在石墨烯量子点边缘引入对溶剂环境敏感的三苯基膦, 实现了石墨烯量子点在可见光谱的全光谱调制。该量子点在水中的发射波长为 645 nm。机制研究表明, 三苯基膦基团与石墨烯量子点 π 共轭体系间的能量传递过程受到溶剂极性的强烈影响。在强极性溶剂的局域电场诱导下, 石墨烯量子点的带隙显著减小, 可实现石墨烯量子点在红光-近红外波段的发光^[58]。Gao 等^[60]利用邻苯二胺、硫脲共热制备了红光石墨烯量子点。该量子点发射波长为 655 nm, 其红色荧光发射机制可归因于量子点间的界面相互作用。

Yang 等^[8]通过 2,3-二氨基吩嗪的水热反应制备了具有明确晶格结构的 N 原子有序掺杂石墨烯量子点(C₃N 量子点)单晶。在明确的晶格结构下, 该量子点展现出显著的量子尺寸效应。大尺寸 C₃N 量子点的荧光发光波长为 920 nm。同时, C₃N 量子点的横向尺寸与其发射波长对应的光学带隙符合 Kubo 公式预测结果。该工作从侧面证明了目前多数石墨烯量子点的光致发光过程取决于其缺陷能级而非量子尺寸效应带来的本征能级。

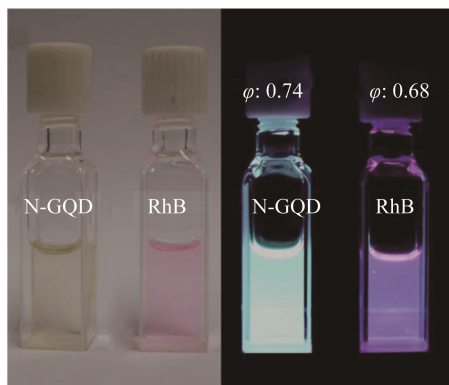
3.2 量子产率调制及机制研究

作为石墨烯量子点光致发光性能的另一项重要指标, 光致发光量子产率的提升是使石墨烯量子点进一步满足规模化实际应用的另一重要课题。石墨烯量子点发现之初, 其量子产率大多低于 10%^[61], 这一严峻的事实严重阻碍了石墨烯量子点相关应用技术的发展。为了实现石墨烯量子点量子产率的提升, 研究者在过去 8 年开展了大量的研究工作。

先前的研究中, 借助石墨烯量子点表面钝化实现了其荧光量子产率的提升^[62]。孙亚平教授团队在石墨烯量子点、碳点表面钝化及量子产率提升领域开展了大量前瞻性的探索^[62-63]。结果表明, 石墨烯量子点表面被聚乙二醇等大分子钝化后, 其量子产率得到显著提高。

另一个有效提升石墨烯量子点荧光量子产率的策略是利用异质原子掺杂在石墨烯量子点中引入具有高辐射跃迁效率的掺杂能级。杨思维等利用石墨烯量子点晶格 N 原子掺杂实现了石墨烯量子点量子产率的大幅提升。结果表明, 在晶格 N 原子导致的 $n-\pi^*$ 跃迁机制作用下, 石墨烯量子点量子产率提高至 74% (图 3), 高于部分传统荧光染料(罗丹明 B: 68%)^[50]。Xu 等^[64]通过在石墨烯量子点晶格中引入具有强电子推拉作用的 N-B-F 结构, 进一步实现石

墨烯量子点荧光量子产率的大幅提升。N-B-F 结构的引入使石墨烯量子点的 π 共轭体系中电子云发生显著极化, 石墨烯量子点量子产率大于 95%^[64]。



ϕ is fluorescence quantum yield.

图3 高量子产率石墨烯量子点水溶液在可见光及紫外光下的照片, 参照物为罗丹明水溶液^[50]

Fig. 3 Photographs of N-GQDs aqueous solution and RhB ethanol solution with the same mass concentration^[50]

在荧光染料结构设计中, 分子刚性是提升量子产率的重要手段^[20]。对于石墨烯量子点而言, 由于其大面积的 sp^2 共轭结构, 其分子刚性往往较差^[20]。因此, 通过特殊结构的引入实现石墨烯量子点碳骨架刚性的提升并提高其荧光量子产率是一个潜在的策略。

3.3 荧光激发波长依赖机制研究

激发波长依赖现象是碳基量子点特有的荧光行为^[65]。典型的激发波长依赖现象可描述为荧光发射光谱随激发波长改变而移动, 随着激发波长的改变, 发射光谱峰值位置可移动 50~100 nm^[66], 与此同时, 发射光谱的荧光强度也随激发波长的改变而变化^[67]。因此, 对于以石墨烯量子点为代表的碳基量子点材料的荧光特性, 常用“最优激发波长”及“最优发射波长”进行描述^[68]。

对于石墨烯量子点的激发波长依赖现象, 目前存在较多的诠释^[69]。主要的诠释有: 尺寸效应, 边缘态及表面态, 巨红边效应, 协同效应 4 种。

Yu 等^[56]在分析碳点及石墨烯量子点激发波长依赖现象过程中提出, 该现象可能由于溶液体系中不同尺寸石墨烯量子点带来的多重能级跃迁导致。因此, 石墨烯量子点等的荧光激发波长依赖现象可归因于量子点的尺寸效应。然而, 基于单个量子点颗粒的进一步光谱学研究发现, 单一石墨烯量子点颗粒仍存在激发波长依赖的荧光行为^[70]。

石墨烯量子点表面, 存在大量含氧官能团、异

质原子、悬挂键及晶格缺陷^[71–72]。这些表面结构使石墨烯量子点具有大量缺陷态^[73]。这些缺陷态的存在, 使石墨烯量子点展现出复杂的能带结构。在石墨烯量子点受激发后, 其价电子在石墨烯量子点能级间的跃迁过程往往是复杂且多样的^[74]。因此, 石墨烯量子点往往可以被不同波长的激发光所激发并跃迁回基态, 辐射出不同波长的光子^[75–76]。先前的研究表明, 当石墨烯量子点具有明确的晶格及表面结构, 其激发波长依赖的荧光行为常常转变为传统的激发波长非依赖荧光行为。这一实验结果间接证明了缺陷态是石墨烯量子点激发波长依赖荧光行为的一个重要潜在机制^[19, 44, 50, 77–81]。

激发波长依赖的巨红边效应解释来自于 Wu 等认为的石墨烯量子点的激发过程服从 Kasha 规则, 荧光不依赖于激发能^[82]。实验结果表明, 氧化石墨烯量子点在正戊烷等非极性溶剂中的荧光行为表现出不受激发波长影响的窄发光光谱荧光^[83]。

相比之下, 在极性溶剂中, 氧化石墨烯量子点的荧光发射光谱随激发波长发生移动^[82]。作者认为, 氧化石墨烯量子点在极性溶剂中与溶剂环境发生强烈的相互作用, 溶剂的动力学弛豫效应使氧化石墨烯量子点的荧光寿命大幅缩短, 同时荧光光谱在长波长方向发生展宽。该现象被称为“巨红边效应”^[82]。

巨红边效应很好地解释了当激发波长增加时发射红移的现象。此外, 该理论可以解释石墨烯量子点随激发波长的增加其荧光强度的降低^[82]。目前该理论并不能解释所有的石墨烯量子点激发波长依赖荧光行为^[84–92]; 无法解释石墨烯量子点与聚乙二醇复合薄膜显示出的固态下激发波长依赖的荧光行为^[93]。

目前, 尚没有一个单独的模型可以作为解释石墨烯量子点激发波长依赖现象的普适机制^[75]。事实上, 由于尺寸效应、边缘态及表面态、巨红边效应往往是在石墨烯量子点体系中共存的^[94]。另外, Kumar 等^[95]利用密度泛函方法计算了不同石墨烯量子点结构中官能团对功函数的影响。结果表明, 通过官能团的调节可实现石墨烯量子点荧光行为的调制^[72, 96]。因此, 常常将含氧官能团等对石墨烯量子点荧光行为的影响较为笼统地描述为协同作用^[97]。

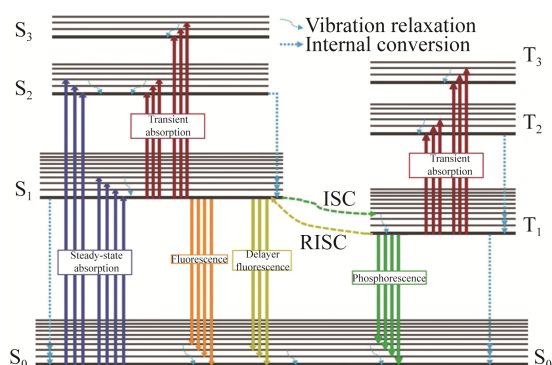
3.4 固态发光的实现及机制研究

自石墨烯量子点被报道以来, 其量子产率、发射波长调制和规模化制备技术已经取得了显著进

展, 然而绝大部分石墨烯量子点因其固相下的 π - π 相互作用会出现固态下荧光猝灭现象^[20, 98]。实现石墨烯量子点在固态下的光致发光对其在如发光二极管、防伪油墨、指纹检测等领域的应用研究具有重要意义^[99]。近年来, 研究者围绕石墨烯量子点或碳点的固态发光开展了系列工作, 取得了系列重要成果, 同时也形成了较为系统的总结性综述^[20]。

石墨烯量子点在固态下的光致发光过程按电子跃迁机制可分为固态荧光^[23, 100]、磷光^[23]及延迟荧光^[101]3 种。量子限域效应下石墨烯量子点的能级分裂, 离散能级的间距受限于石墨烯量子点尺寸与结构。前线轨道理论中, 光致发光过程主要是由荧光团前线轨道间的电子跃迁实现的^[101]。

固态荧光、磷光及延迟荧光在前线轨道理论下的跃迁过程如图 4 所示, 电子受激后由基态跃迁至第 1 激或第 2 激发态。激发态电子向基态跃迁过程常以辐射跃迁形式进行, 进而辐射出荧光。通常来说, 由于三重态能级的自旋禁阻, 激发态电子常以荧光形式跃迁至基态。然而当 T1 与 S0 能级间能级差足够小(小于 0.4 eV)时, 激发态电子发生自旋反转, 进而通过三重态跃迁至基态并辐射出磷光, 较之荧光过程, 磷光发射的波长明显红移。



ISC is inter-system crossing; RISC is reverse inter-system crossing.

图 4 石墨烯量子点的 3 种主要跃迁方式^[20]

Fig. 4 Schematic illustration of the three main emission processes of GQDs^[20]

通常地, T1 与 S1 能级之间的电子跃迁难以发生。当 T1 与 S1 之间能级差小于 0.2 eV 时, 三重态激子在热效应等的作用下, 可由 T1 能级跃迁回 S1 能级(即逆隙间穿越)。进一步地, S1 能级跃迁回 S0 能级的过程辐射出荧光, 该过程称为延迟荧光^[102]。石墨烯量子点的延迟荧光过程的发射光谱与常见荧光过程的光谱相同, 区别在于其寿命显著增长。Tetsuka 等^[98]发现了氨基化石墨烯量子点在受激后的亚秒级寿命延迟荧光行为。该过程可归因于在氨

基化石墨烯量子点的离域 p 轨道与氨基基团之间由自旋耦合导致的强烈能量共振, 进而提高了隙间穿越与逆隙间穿越效率。

当前, 实现石墨烯量子点固态发光的主要策略有: 设计石墨烯量子点结构以实现聚集诱导发光; 实现固态框架结构中石墨烯量子点的光致发光; 借助交联作用增强石墨烯量子点的固态发光。

设计石墨烯量子点结构以实现聚集诱导发光方面, 石墨烯量子点在固态下的发光可通过增强量子点结构刚性, 从而抑制非辐射跃迁来实现^[103]。一个直接的策略是在石墨烯量子点中引入扭曲且难以旋转的结构, 实现石墨烯量子点在激发态下的振动/转动能量耗散的抑制。Ai 等^[103]于 2001 年首次提出借助限制分子内运动实现了聚集诱导发光, 这一机制目前已得到广泛认可。

在石墨烯量子点领域, 该策略也得到了验证与实现。Park 等^[102]通过改变石墨烯量子点的氧化程度, 实现其 sp^2 结构扭曲程度的调制, 进而调制 T1 与 S1 能级差。该量子点表现出长寿命余辉的室温磷光发射及延迟荧光效应。进一步的理论计算结果证明, 石墨烯量子点边缘含氧官能团含量可显著影响其几何构象。在合适的含氧官能团含量作用下, 石墨烯量子点的几何构型从经典的平面构型向扭曲结构转变。上述转变使石墨烯量子点发生轨道重叠, 促进逆隙间穿越^[102]。

虽然聚集诱导发光机制在荧光染料领域获得了巨大的成功, 然而值得注意的是, 由于石墨烯量子点自身的平面结构刚性, 其相较于荧光染料在固态下更易发生 π - π 堆积, 进而导致固态下的荧光猝灭^[102]。因此, 基于聚集诱导发光的石墨烯量子点结构设计案例仍较少。

实现固态框架结构中石墨烯量子点的光致发光方面, 该策略是目前使用最多的实现石墨烯量子点固态发光的方法^[104]。目前最常规的结构设计方案是将石墨烯量子点嵌入聚合物或无机纳米颗粒机制中, 形成复合材料。在聚合物或无机纳米颗粒存在下, 石墨烯量子点间的空间位阻可有效抑制其间的共振能量转移及非辐射跃迁^[105]。同时, 复合过程不涉及对石墨烯量子点自身结构的更改, 因此, 复合材料荧光光谱显示出的能带结构往往与石墨烯量子点在溶液状态下的能带结构相同。Lou 课题组报道了利用微波辅助溶剂热法实现石墨烯量子点在柠檬酸钠中复合的策略(图 5)^[106-107]。该方法制备获得的粉体具有强烈的固态荧光。同时借助空间位阻及

NaOH 的引入, 该课题组进一步实现了低缺陷复合结构的获得, 同时大幅减少非辐射跃迁。所获得的石墨烯量子点复合材料在固态下具有强烈的固态荧光, 量子产率高达 75.9%^[106–107]。

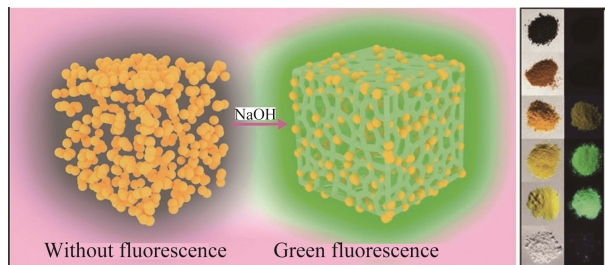


图 5 荧光氮掺杂石墨烯量子点荧光粉的原位制备过程^[107]
Fig. 5 Proposed *in situ* formation process of fluorescent nitrogen-doped GQDs phosphors^[107]

借助交联作用增强石墨烯量子点的固态发光方面, Zhao 等^[108]开展了大量具有重要意义的研究工作(图 6)。同时, 且基于前期研究结果与进一步的结构分析, 首次提出了碳化聚合物点的概念^[108]。通常来说, 当石墨烯量子点表面官能团与以聚合物为代表的基质材料间发生交联并形成交联骨架时, 聚合物基质通过共价键与石墨烯量子点发光中心结合^[109], 该结合形式可有效抑制体系的非辐射跃迁过程^[109]。

由于石墨烯量子点与高分子材料间的键合交联, 石墨烯量子点在固态下的能级显著发生变化。该过程与固态框架结构中石墨烯量子点的复合过程具有显著差异^[109]。石墨烯量子点与高分子材料间的复合过程导致的固态光致发光现象可归因于交联增强发射过程(CEE)^[109]。

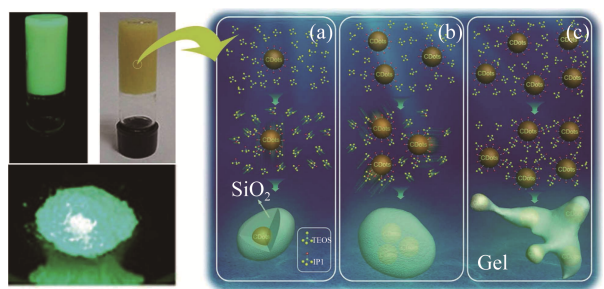


图 6 石墨烯量子点的 CEE 过程^[110]
Fig. 6 Crosslink-enhanced emission of GQDs^[110]

4 展望

作为一种具有重要应用价值的新型碳基光致发光材料, 石墨烯量子点的发现与发展为材料学及相关应用科学的发展注入了新的活力。针对石墨烯量子点最基本的特性, 目前在光致发光发射光谱调制、

量子产率、激发波长依赖、固态发光等领域的研究已取得了巨大的进展, 然而, 目前该领域的研究仍存在系列亟待解决的基本问题。

首先, 作为一种新型材料, 石墨烯量子点与其他纳米材料一样, 也面临着定义不明确、结构表征困难等一系列问题, 这些问题阻碍了石墨烯量子点光致发光行为的深层机理研究。当前围绕石墨烯量子点光致发光过程的主要机理研究大多为唯相的模型构建, 缺乏基于凝聚态物理的精确描述。在后续的研究中, 进一步实现石墨烯量子点的多样化结构精确调制是解决该问题的前提。同时, 包括基于单粒子的同步辐射、瞬态吸收光谱、瞬态顺磁共振谱等在内的谱学手段的发展也有助于该材料的深入研究。

其次, 石墨烯量子点的制备技术仍有待进一步发展。目前针对石墨烯量子点光致发光性能调制的相关制备方案的开发, 大多是基于试错法及前期经验发展而来。当前仍缺乏一个具有普适性的石墨烯量子点制备策略。随着石墨烯量子点制备技术的进一步发展及总结, 结合水热/溶剂热过程的原位测试技术及机器学习等新手段, 针对石墨烯量子点的具有普适性的制备方案在可见的时间内可以得到实现。

最后, 石墨烯量子点作为一种石墨烯衍生物, 目前与其他石墨烯产品一样, 具有高市场应用价值的实际产品仍未得到推广。作为一种具有高市场附加值的石墨烯衍生物, 无论是高端防伪技术、生物检测、发光二极管, 石墨烯量子点的市场化应用仍未获得重要突破。与其他新材料类似, 石墨烯量子点的发展仍需要研究者不懈的共同努力。

参考文献:

- [1] ESPINOSA-ORTEGA T, LUKYANCHUK I A, RUBO Y G. Magnetic properties of graphene quantum dots[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(20): 205434.
- [2] XU A L, YANG S W, LIU Z D, et al. Near-infrared photodetector based on schottky junctions of monolayer graphene/GeOI[J]. *Mater Lett*, 2018, 227: 17–20.
- [3] WEI W Y, YANG S W, WANG G, et al. Bandgap engineering of two-dimensional C₃N bilayers[J]. *Nat Electron*, 2021, 4(7): 486–494.
- [4] HE P, SUN J, TIAN S Y, et al. Processable aqueous dispersions of graphene stabilized by graphene quantum dots[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(1): 218–226.
- [5] LI J P, YANG S W, LIU Z Y, et al. Imaging cellular aerobic glycolysis using carbon dots for early warning of tumorigenesis[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(1): 2005096.
- [6] SUN J, DENG Y, LI J P, et al. A New graphene derivative: Hydroxylated graphene with excellent biocompatibility[J]. *ACS Appl*

- Mater Interfaces, 2016, 8(16): 10226–10233.
- [7] BIAN H, WANG Q, YANG S W, et al. Nitrogen-doped graphene quantum dots for 80% photoluminescence quantum yield for inorganic-CsPbI₃ perovskite solar cells with efficiency beyond 16%[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(10): 5740–5747.
- [8] YANG S W, LI W, YE C C, et al. C₃N-A 2D crystalline, hole-free, tunable-narrow-bandgap semiconductor with ferromagnetic properties[J]. Adv Mater, 2017, 29(16): 1605625.
- [9] HEINL J, SCHNEIDER M, BROUWER P W. Interplay of aharonov-bohm and berry phases in gate-defined graphene quantum dots[J]. Phys Rev B, 2013, 87(24): 245426.
- [10] CHANDRA S, PATHAN S H, MITRA S, et al. Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots[J]. RSC Adv, 2012, 2(9): 3602–3606.
- [11] XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(40): 12736–12737.
- [12] LI Y Q, XIAO Y, TAO Q, et al. Selective coordination and localized polarization in graphene quantum dots: Detection of fluoride anions using ultra-low-field NMR relaxometry[J]. Chin Chem Lett, 2021, 32(12): 3921–3926.
- [13] HU X R, ZHU W, ZHAO M H, et al. Graphene quantum dots promoted the synthesis of heavily n-type graphene for near-infrared photodetectors[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(2): 1674–1680.
- [14] LU F, YANG S W, SONG Y X, et al. Hydroxyl functionalized carbon dots with strong radical scavenging ability promote cell proliferation[J]. Mater Res Express, 2019, 6(6): 065030.
- [15] LI X M, RUI M C, SONG J Z, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: A review[J]. Adv Funct Mater, 2015, 25(31): 4929–4947.
- [16] HUANG H, YANG S, LIU Y, et al. Photocatalytic polymerization from amino acid to protein by carbon dots at room temperature[J]. ACS Appl Bio Mater, 2019, 2(11): 5144–5153.
- [17] WANG B, SONG H, QU X, et al. Carbon dots as a new class of nanomedicines: Opportunities and challenges[J]. Chem Rev, 2021, 442(1): 214010.
- [18] YANG S W, WANG X L, HE P, et al. Graphene quantum dots with pyrrole n and pyridine n: Superior reactive oxygen species generation efficiency for metal-free sonodynamic tumor therapy[J]. Small, 2021, 17(10): 2004867.
- [19] LI J P, YANG S W, DENG Y, et al. Emancipating target-functionalized carbon dots from autophagy vesicles for a novel visualized tumor therapy[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(30): 1800881.
- [20] XU A L, WANG G, LI Y Q, et al. Carbon-based quantum dots with solid-state photoluminescent: Mechanism, implementation, and application[J]. Small, 2020, 16(48): 2004621.
- [21] ZHI B, YAO X X, CUI Y, et al. Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots[J]. Nanoscale, 2019, 11(43): 20411–20428.
- [22] HE J L, HE Y L, CHEN Y H, et al. Solid-state carbon dots with red fluorescence and efficient construction of dual-fluorescence morphologies[J]. Small, 2017, 13(26): 1700075.
- [23] HE J L, HE Y L, CHEN Y H, et al. Solid-state carbon dots with red fluorescence and efficient construction of dual-fluorescence morphologies[J]. Small, 2017, 13(26): 1700075.
- [24] LI M X, CHEN T, GOODING J J, et al. Review of carbon and graphene quantum dots for sensing[J]. ACS Sens, 2019, 4(7): 1732–1748.
- [25] WANG B, LU S. The light of carbon dots: From mechanism to applications[J]. Matter, 2022, 5(1): 110–149.
- [26] 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.
- [27] ZHANG Z P, ZHANG J, CHEN N, et al. Graphene quantum dots: An emerging material for energy-related applications and beyond[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(10): 8869–8890.
- [28] HAQUE E, KIM J, MALGRAS V, et al. Recent advances in graphene quantum dots: Synthesis, properties, and applications[J]. Small Methods, 2018, 2(10): 1800050.
- [29] NEKOUEIAN K, AMIRI M, SILLANPAA M, et al. Carbon-based quantum particles: An electroanalytical and biomedical perspective[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(15): 4281–4316.
- [30] KANG Z H, LEE S T. Carbon dots: Advances in nanocarbon applications[J]. Nanoscale, 2019, 11(41): 19214–19224.
- [31] WANG G, XU A L, HE P, et al. Green preparation of lattice phosphorus doped graphene quantum dots with tunable emission wavelength for bio-imaging[J]. Mater Lett, 2019, 242: 156–159.
- [32] XU A L, HE P, HUANG T, et al. Selective supramolecular interaction of ethylenediamine functionalized graphene quantum dots: Ultra-sensitive photoluminescence detection for nickel ion in vitro[J]. Synth Met, 2018, 244: 106–112.
- [33] PAN D Y, ZHANG J C, LI Z, et al. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots[J]. Adv Mater, 2010, 22(6): 734–738.
- [34] YAN X, CUI X, LI B S, et al. Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics[J]. Nano Lett, 2010, 10(5): 1869–1873.
- [35] HUANG H G, YANG S W, LI Q T, et al. Electrochemical cutting in weak aqueous electrolytes: The strategy for efficient and controllable preparation of graphene quantum dots[J]. Langmuir, 2018, 34(1): 250–258.
- [36] ZHU J L, TANG Y F, WANG G, et al. Green, rapid, and universal preparation approach of graphene quantum dots under ultraviolet irradiation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(16): 14470–14477.
- [37] TANG L B, JI R B, CAO X K, et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5102–5110.
- [38] WU X, TIAN F, WANG W X, et al. Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using l-glutamic acid in vitro/in vivo imaging and sensing[J]. J Mater Chem C, 2013, 1(31): 4676–4684.
- [39] DENG Y H, ZHAO D X, CHEN X, et al. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots[J]. Chem Commun, 2013, 49(51): 5751–5753.
- [40] LUO Z M, QI G Q, CHEN K Y, et al. Microwave-assisted preparation of white fluorescent graphene quantum dots as a novel phosphor for enhanced white-light-emitting diodes[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(16): 2739–2744.
- [41] QIAO Z A, WANG Y F, GAO Y, et al. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation[J]. Chem Commun, 2010, 46(46): 8812–8814.
- [42] LI Y Q, DONG H, TAO Q, et al. Enhancing the magnetic relaxivity of mri contrast agents via the localized superacid microenvironment of graphene quantum dots[J]. Biomaterials, 2020, 250: 120056.
- [43] DENG X X, SUN J, YANG S W, et al. The emission wavelength

- dependent photoluminescence lifetime of the n-doped graphene quantum dots[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(24): 241905.
- [44] WANG G, GUO G L, CHEN D, et al. Facile and highly effective synthesis of controllable lattice sulfur-doped graphene quantum dots via hydrothermal treatment of durian[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(6): 5750–5759.
- [45] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2013, 52(14): 3953–3957.
- [46] YOON H, CHANG Y H, SONG S H, et al. Intrinsic photoluminescence emission from subdomained graphene quantum dots[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(26): 5255–5261.
- [47] YE R Q, XIANG C S, LIN J, et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2943.
- [48] JIANG L, DING H Z, LU S Y, et al. Photoactivated fluorescence enhancement in f,n-doped carbon dots with piezochromic behavior[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(25): 9986–9991.
- [49] AI L, YANG Y, WANG B, et al. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: Advances and perspectives[J]. *Sci Bull*, 2021, 66(8): 839–856.
- [50] SUN J, YANG S W, WANG Z Y, et al. Ultra-high quantum yield of graphene quantum dots: Aromatic-nitrogen doping and photoluminescence mechanism[J]. *Part Part Syst Charact*, 2015, 32(4): 434–440.
- [51] KIM M, KANG P W, PARK S, et al. Enhancing the luminescence of carbon nanodots in films by tailoring the functional groups through alkylamine-functionalization and reduction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(47): 26095–26101.
- [52] TANG J, ZHANG J, ZHANG Y F, et al. Influence of group modification at the edges of carbon quantum dots on fluorescent emission[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14(1): 241.
- [53] YANG Z C, WANG M, YONG A M, et al. Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(42): 11615–11617.
- [54] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 7756–7757.
- [55] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, 46(34): 6473–6475.
- [56] YU J, SONG H, LI X, et al. Computational studies on carbon dots electrocatalysis: A review[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(49): 2107196.
- [57] TANG L B, JI R B, LI X M, et al. Deep ultraviolet to near-infrared emission and photoresponse in layered N-doped graphene quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6312–6320.
- [58] YANG S W, ZHU C, SUN J, et al. Triphenylphosphine modified graphene quantum dots: Spectral modulation for full spectrum of visible light with high quantum yield[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(42): 33347–33350.
- [59] GE J C, LAN M H, ZHOU B J, et al. A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4596.
- [60] GAO D, LIU A M, ZHANG Y S, et al. Temperature triggered high-performance carbon dots with robust solvatochromic effect and self-quenching-resistant deep red solid state fluorescence for specific lipid droplet imaging[J]. *Chem Eng J*, 2021, 415: 128984.
- [61] GUO X, WANG C F, YU Z Y, et al. Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(21): 2692–2694.
- [62] CAO L, WANG X, MEZIANI M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(37): 11318–11319.
- [63] YANG S T, CAO L, LUO P G J, et al. Carbon dots for optical imaging in vivo[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(32): 11308–11309.
- [64] XU C, YANG S W, TIAN L F, et al. Fabrication of centimeter-scale light-emitting diode with improved performance based on graphene quantum dots[J]. *Appl Phys Express*, 2017, 10(3): 032102.
- [65] FANG Y X, GUO S J, LI D, et al. Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 400–409.
- [66] LI X M, ZHANG S L, KULINICH S A, et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be^{2+} detection[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 4976.
- [67] DONG Y Q, PANG H C, YANG H B, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2013, 52(30): 7800–7804.
- [68] KRYSMANN M J, KELARAKIS A, DALLAS P, et al. Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(2): 747–750.
- [69] GAN Z X, XU H, HAO Y L. Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: Consensus, debates and challenges[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15): 7794–7807.
- [70] XU Q F, ZHOU Q, HUA Z, et al. Single-particle spectroscopic measurements of fluorescent graphene quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 10654–10661.
- [71] YANG S W, SUN J, ZHU C, et al. Supramolecular recognition control of polyethylene glycol modified N-doped graphene quantum dots: Tunable selectivity for alkali and alkaline-earth metal ions[J]. *Analyst*, 2016, 141(3): 1052–1059.
- [72] LI Y, ZHAO Y, CHENG H H, et al. Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(1): 15–18.
- [73] LEE J, KIM K, PARK W I, et al. Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(12): 6078–6083.
- [74] MAO X J, ZHENG H Z, LONG Y J, et al. Study on the fluorescence characteristics of carbon dots[J]. *Spectrochim Acta A*, 2010, 75(2): 553–557.
- [75] LI Y, HU Y, ZHAO Y, et al. An Electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(6): 776–780.
- [76] WANG H, TIAN H W, WANG S M, et al. Simple and eco-friendly solvothermal synthesis of luminescent reduced graphene oxide small sheets[J]. *Mater Lett*, 2012, 78: 170–173.
- [77] YANG S W, SUN J, HE P, et al. Selenium doped graphene quantum dots as an ultrasensitive redox fluorescent switch[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(6): 2004–2011.
- [78] ZHU C, YANG S W, WANG G, et al. Negative induction effect of graphite n on graphene quantum dots: Tunable band gap photoluminescence[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(34): 8810–8816.
- [79] ZHU C, YANG S W, WANG G, et al. A new mild, clean and highly

- efficient method for the preparation of graphene quantum dots without by-products[J]. *J Mater Chem B*, 2015, 3(34): 6871–6876.
- [80] YANG S W, SUN J, LI X B, et al. Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(23): 8660–8667.
- [81] KOZAWA D, ZHU X, MIYAUCHI Y, et al. Excitonic photoluminescence from nanodisc states in graphene oxides[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(10): 1754–1759.
- [82] CUSHING S K, LI M, HUANG F Q, et al. Origin of strong excitation wavelength dependent fluorescence of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 1002–1013.
- [83] KASHA M. Characterization of electronic transitions in complex molecules[J]. *Discuss Faraday Soc*, 1950: 14–19.
- [84] LIU J, LIU X L, LUO H J, et al. One-step preparation of nitrogen-doped and surface-passivated carbon quantum dots with high quantum yield and excellent optical properties[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(15): 7648–7654.
- [85] GAN Z X, XIONG S J, WU X L, et al. Mn^{2+} -bonded reduced graphene oxide with strong radiative recombination in broad visible range caused by resonant energy transfer[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(9): 3951–3956.
- [86] DENG Y H, CHEN X, WANG F, et al. Environment-dependent photon emission from solid state carbon dots and its mechanism[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10388–10393.
- [87] LIU R L, WU D Q, LIU S H, et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(25): 4598–4601.
- [88] GAN Z X, XIONG S J, WU X L, et al. Mechanism of photoluminescence from chemically derived graphene oxide: Role of chemical reduction[J]. *Adv Opt Mater*, 2013, 1(12): 926–932.
- [89] GAN Z X, WU X L, ZHOU G X, et al. Is there real upconversion photoluminescence from graphene quantum dots?[J]. *Adv Opt Mater*, 2013, 1(8): 554–558.
- [90] SUN W, DU Y X, WANG Y Q. Study on fluorescence properties of carbogenic nanoparticles and their application for the determination of ferrous succinate[J]. *J Lum*, 2010, 130(8): 1463–1469.
- [91] CHEN X F, ZHANG W X, WANG Q J, et al. C-8-structured carbon quantum dots: Synthesis, blue and green double luminescence, and origins of surface defects[J]. *Carbon*, 2014, 79: 165–173.
- [92] SHEN L M, ZHANG L P, CHEN M L, et al. The production of pH-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging[J]. *Carbon*, 2013, 55: 343–349.
- [93] HAO Y L, GAN Z X, XU J Q, et al. Poly(ethylene glycol)/carbon quantum dot composite solid films exhibiting intense and tunable blue-red emission[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 311: 490–497.
- [94] ZHU S J, ZHANG J H, QIAO C Y, et al. Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(24): 6858–6860.
- [95] KUMAR P V, BERNARDI M, GROSSMAN J C. The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1638–1645.
- [96] ZHU S J, ZHANG J H, LIU X, et al. Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(7): 2717–2720.
- [97] WANG L, ZHU S J, WANG H Y, et al. Unraveling bright molecule-like state and dark intrinsic state in green-fluorescence graphene quantum dots *via* ultrafast spectroscopy[J]. *Adv Opt Mater*, 2013, 1(3): 264–271.
- [98] TETSUKA H, ASAH I R, NAGOYA A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(39): 5333–5338.
- [99] WANG C X, XU Z Z, CHENG H, et al. A hydrothermal route to water-stable luminescent carbon dots as nanosensors for pH and temperature[J]. *Carbon*, 2015, 82: 87–95.
- [100] ZHENG J X, WANG Y L, ZHANG F, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of solid-state carbon dots with intensive emission for white light-emitting devices[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(32): 8105–8111.
- [101] YUAN T, YUAN F L, LI X H, et al. Fluorescence-phosphorescence dual emissive carbon nitride quantum dots show 25% white emission efficiency enabling single-component WLEDs[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(42): 9801–9806.
- [102] PARK M, KIM H S, YOON H, et al. Controllable singlet-triplet energy splitting of graphene quantum dots through oxidation: from phosphorescence to TADF[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(31): 2000936.
- [103] AI L, SHI R, YANG J, et al. Efficient combination of $g-C_3N_4$ and cds for enhanced photocatalytic performance: a review of synthesis, strategies, and applications[J]. *Small*, 2021, 17(48): 2007523.
- [104] JIANG Z C, LIN T N, LIN H T, et al. A facile and low-cost method to enhance the internal quantum yield and external light-extraction efficiency for flexible light-emitting carbon-dot films[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 19991.
- [105] WANG C, CHEN Y Y, HU T T, et al. Color tunable room temperature phosphorescent carbon dot based nanocomposites obtainable from multiple carbon sources *via* a molten salt method[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(24): 11967–11974.
- [106] SHEN C L, ZANG J H, LOU Q, et al. *In-situ* embedding of carbon dots in a trisodium citrate crystal matrix for tunable solid-state fluorescence[J]. *Carbon*, 2018, 136: 359–368.
- [107] WEI J Y, LOU Q, ZANG J H, et al. Scalable synthesis of green fluorescent carbon dot powders with unprecedented efficiency[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(7): 1901938.
- [108] ZHAO W J, HE Z K, LAM J W Y, et al. Rational molecular design for achieving persistent and efficient pure organic room-temperature phosphorescence[J]. *Chem*, 2016, 1(4): 592–602.
- [109] ZHU S J, SONG Y B, SHAO J R, et al. Non-conjugated polymer dots with crosslink-enhanced emission in the absence of fluorophore units[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(49): 14626–14637.
- [110] ZHOU D, DI L, JING P T, et al. Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(4): 1779–1787.