2427 ~ 2435

doi: 10.7503/cjcu20190481

碳纳米点@聚丙烯酸钠复合材料的 制备及在发光二极管中的应用

吴子杰^{1,2}, 李 鑫^{1,2}, 李志伟^{1,2}, 李 迪¹, 翟阅臣^{1,2}, 周 鼎¹, 曲松楠³

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,发光学及应用国家重点实验室,长春 130033; 2. 中国科学院大学,北京 100049;

3. 澳门大学应用物理及材料工程研究院, 澳门 999078)

摘要 将绿光碳纳米点(g-CDs)水溶液与聚丙烯酸钠(PAAS)复合,制备了具有高荧光量子效率的(g-CDs@PAAS)复合材料.PAAS 因具有大量羧基基团而具有强吸水性,能与g-CDs表面大量的羧基、羟基及氨基基团产生氢键作用,使g-CDs在复合材料中维持单分散状态,有效地克服了g-CDs在固态下因聚集而引发的荧光猝灭问题.这种复合方法操作简单,制备过程中原材料无损失,g-CDs负载量高达30%的发光复合材料的荧光量子效率为52%.此外,g-CDs@PAAS复合材料具有良好的热稳定性、光稳定性和耐有机溶剂等特点,可作为颜色转换层应用于白光发光二极管.

关键词 碳纳米点;聚丙烯酸钠;发光复合材料;发光二极管

中图分类号 0613.7; 0632.6; 0649 文献标志码 A

白光发光二极管(WLED)作为一种新兴的照明光源,具有节能、工作寿命长、功耗低、响应时间快和体积小等优点^[1-3].目前,商用WLED通常由蓝光InGaN芯片与颜色转换层组成^[4].颜色转换层中的发光材料是WLED的重要组成部分,决定了WLED的色坐标、色温、显色指数及发光效率等性能指标^[5-8].目前用于WLED的发光材料主要有稀土荧光粉和半导体量子点等^[9].但稀土荧光粉的制备能耗高,而且稀土的开发利用对环境具有潜在的危害;半导体量子点(QDs)作为一种新型的荧光材料,在WLED中得到了广泛的应用.通常高荧光量子效率的QDs含有重金属元素,对生物体有较大的毒性危害^[10-12].因此,开发出一种低毒性、低成本和绿色环保的新型发光材料具有重要的科学意义和应用价值^[13].

近年来,碳纳米点(CDs)因具有低毒性、发光连续可调、制造成本低、良好的生物相容性和光稳定性等特性而成为最重要的发光材料之一[14-31],在生物传感器[32]、生物成像[33,34]、光学器件[35]及药物运输[36]等领域具有重要应用,尤其在发光二极管(LED)领域展现出巨大的潜在应用价值[37].CDs 在聚集态时会发生聚集诱导荧光猝灭,阻碍了 CDs 作为颜色转换层在 LED 中的应用[38-43].为了解决这一问题,使 CDs 在固态时依然能够保持其分散状态,人们尝试用氯化钠晶体[44]、淀粉[45]和蒙脱土[46]等有机和无机分散质材料来分散 CDs.但基于氯化钠晶体和蒙脱土分散质的复合材料中 CDs 的负载量较低,导致其在应用于 LED 时需要较多的复合材料才能有效对芯片发出的蓝光进行转换,而基于淀粉分散质的复合材料,其热稳定性有待提高.在制备这些复合材料的过程中,CDs 水溶液中的 CDs 不能完全被利用,导致原材料的浪费,因此寻找合适的分散质,研发一种高效稳定的复合材料势在必行.

聚丙烯酸钠(PAAS)是一种无毒无害且稳定性好的高分子材料^[47],其含有大量亲水基团(羧基基团),具有非常强的吸水性,遇水解离后,分子链延展,使其表面积增大,展现出作为分散基质的优

收稿日期: 2019-09-09. 网络出版日期: 2019-12-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51602304)资助.

联系人简介:周 鼎,男,博士,副研究员,主要从事荧光纳米材料及其光电器件研究. E-mail: zhouding@ ciomp.ac.cn

势^[48,49]. 本文以绿光碳纳米点(g-CDs)水溶液和粉末状 PAAS 为原料, 通过混合和脱水处理后得到了绿光碳纳米点与聚丙烯酸钠的复合材料(g-CDs@ PAAS).

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素(纯度 99%),上海麦克林生化科技有限公司;柠檬酸(纯度 99%)、聚丙烯酸钠和氨水(质量分数 25%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;环氧树脂(质量分数 98%),北京奥斯邦生物技术有限公司;渗析膜(截留分子量 1000),上海源叶生物科技有限公司.

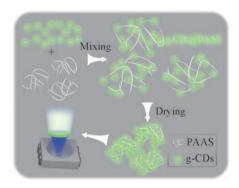
F-7000 型分光光度计,日本日立公司;UV-3010 PC 型分光光度计,日本岛津公司;FLS920 型光谱仪,英国爱丁堡仪器公司;H-800 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM),日本日立公司;JSM-6700F 型场发射扫描电镜(SEM),日本电子株式会社;D5005 型 X 射线衍射仪,西门子中国有限公司;Inca X-Max型 X 射线能谱仪,英国牛津仪器公司;C2+荧光显微镜,尼康仪器(上海)有限公司;CEL-M350型汞灯(功率密度为1.6 W/cm²),北京中教金源科技有限公司;FD-1A-50 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司.

1.2 实验过程

参照文献[50]方法,采用微波法制备 g-CDs. 在 20 mL 去离子水中加入 3 g 柠檬酸和 6 g 尿素,搅拌至形成无色透明溶液;将混合溶液于 650 W 微波炉中加热 5 min,在加热过程中混合溶液的状态由无色透明的液体逐渐变为褐色液体,最后变为深褐色固体;将深褐色的固体重新溶解在去离子水中,以 8000 r/min 的转速离心 2 次,每次 5 min,除去沉淀,保留上层清液,用渗析膜渗析 72 h 以去除溶液中未反应的柠檬酸和尿素;将渗析后的溶液置于冷冻干燥机中,在小于 20 Pa 的真空条件下冻干处理 10 h,得到 g-CDs 粉末.

合成路线如 Scheme 1 所示.

参照文献[51]方法,采用微波法制备 b-CDs. 将 20 mL 氨水与 3 g 柠檬酸混合,搅拌至柠檬酸完全溶解;将混合溶液在 650 W 的微波炉中加热 5 min,在加热过程中,液体由无色逐渐变为棕色,最后得到深棕色糖稀状固体.将固体重新溶解在去离子水中,以 8000 r/min 的转速离心 2 次,每次 5 min,除去大颗粒沉淀并保留上层清液,用 1000 分子量的渗析膜渗析 48 h 以去除未反应的氨水和柠檬酸;对渗析后的溶液放于冷冻干燥机中,在小于 20 Pa 的真空条件下冻干处理 10 h,得到 b-CDs 粉末.



Scheme 1 Schematics of g-CDs@PAAS composites preparation for WLED

将 45 mg g-CDs 粉末溶于 90 mL 去离子水中,超声振动 5 min,使 g-CDs 充分溶解,然后将 g-CDs 水溶液倒入装有 3 g PAAS 的烧杯中,搅拌 10 min,使 g-CDs 与 PAAS 混合均匀,在搅拌过程中,PAAS 不断吸水膨胀,表面积增大,g-CDs 通过氢键作用结合到 PAAS 表面上,PAAS 由白色粉末状逐渐变为黄色;将充分搅拌后的样品放于 80 ℃的烘箱中干燥 10 h,将样品烘干,得到 g-CDs@ PAAS 复合材料.通过改变 g-CDs 与 PAAS 的投料比,可以制备出不同 g-CDs 负载量的复合材料.按照类似的方法,将一定量的 b-CDs 溶解在去离子水中后,与 PAAS 以一定的质量比混合,即可得到 b-CDs@ PAAS 复合材料.

将 g-CDs@ PAAS 复合材料与环氧树脂按质量比 2:5混合,充分搅拌,将样品置于真空烘箱中以低于 10 Pa 的真空条件处理,除去样品中的空气,最后将混合好的样品倒入不同形状的模具中,于 80 $^{\circ}$ 烘箱中干燥 1 h. 样品固化并脱模后即可得到不同形状的体相材料.

采用未封装的商用 InGaN 蓝光芯片制备 WLED, 其工作电压为 3.0 V, 发光波长为 440 nm. 将

g-CDs@PAAS复合材料与环氧树脂按照一定比例混合,放于真空烘箱中以低于 10 Pa 的真空条件处理除去多余空气,将混合物填充到 InGaN 蓝光芯片中,将封装好的 WLED 于 80 ℃ 固化 1 h,得到以g-CDs@PAAS复合材料为颜色转换层的 WLED. 通过调节 g-CDs@PAAS 复合材料与环氧树脂的比例,可以制备不同色坐标和色温的 WLED.

2 结果与讨论

2.1 g-CDs 水溶液的荧光性质

以柠檬酸和尿素为原料,采用微波法制备 g-CDs^[43]. 在微波的作用下柠檬酸和尿素通过脱水缩合连接在一起,形成 g-CDs. 由图 S1(见本文支持信息)可见, g-CDs 水溶液在室光下为淡黄色,表明其在蓝光波段有吸收,与 g-CDs 水溶液的紫外-可见吸收光谱吻合,其吸收峰位于 405 nm 处;在紫外光照射下, g-CDs 水溶液发出明亮的绿光,其荧光发射峰位于 532 nm 处.

2.2 g-CDs@PAAS 复合材料的合成与荧光性质表征

为避免 g-CDs 的聚集诱导荧光猝灭,采用 PAAS 作为分散质与 g-CDs 进行复合. 由于 PAAS 中含有大量羧基基团,而 g-CDs 表面具有羧基、羟基和氨基等基团,使 g-CDs 能与 PAAS 产生氢键作用,进而维持 g-CDs 在复合材料中的单分散状态,避免荧光猝灭(见 Scheme 1). 当 g-CDs 水溶液与 PAAS 粉末的质量比分别为 3:1,6:1,30:1和60:1时,可以制备出不同 g-CDs 负载量的 g-CDs@ PAAS 复合材料(图 S2,见本文支持信息). 这些不同负载量的 g-CDs@ PAAS 复合材料在紫外光照射下都具有相同的绿色荧光,说明不同配比不会改变所负载 g-CDs 的发光特性,即这些 g-CDs@ PAAS 复合材料具有相同的荧光行为. 但当 g-CDs 的负载量过低时,复合材料在后续的 LED 应用中不能够完全转换芯片所发出的蓝光,而当 g-CDs 的负载量过高时,复合材料中的 g-CDs 之间会存在小部分聚集,影响复合材料的发光性质,因此我们选择 g-CDs 水溶液与 PAAS 粉末的质量比为 30:1时合成的复合材料,进行后续的实验研究.图 1(A)示出 g-CDs 水溶液与 PAAS 粉末实物照片. g-CDs 水溶液与 PAAS 按质量比 30:1混合后,体系吸水膨胀同时颜色变黄[图 1(B)],表明 g-CDs 在混合过程中吸附到 PAAS 的表面.材料经过脱水处理后,得到 g-CDs 负载量为 30%的 g-CDs@ PAAS 复合材料[图 1(C)].在室温自然光照下,

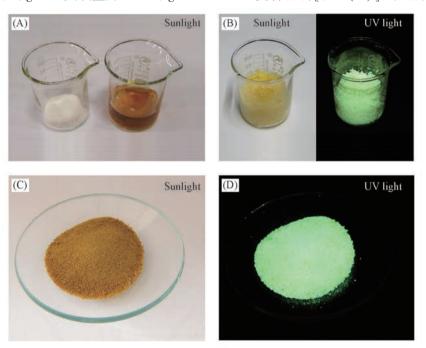
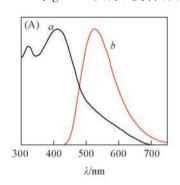


Fig.1 Optical images for illustrating the preparation process of g-CDs@PAAS composites

(A) Images of PAAS powders(left) and g-CDs aqueous solution(right) under sunlight; (B) after mixing the PAAS powders and g-CDs aqueous solution, the images of the mixtures under sunlight(left) and UV light(right); (C) after removing the solvent, the images of the g-CDs@ PAAS composites under sunlight(C) and UV light(D).

复合材料为深黄色粉末;在紫外光照射下,g-CDs@ PAAS 复合材料发出明亮的绿光[图 1(D)].相比之下,纯 PAAS 在紫外光照射下并没有观察到荧光现象(图 S3,见本文支持信息),表明 g-CDs@ PAAS 复合材料中的绿色荧光源自于 g-CDs,同时也说明 g-CDs 复合到 PAAS 表面,并处于单分散状态,实现了 g-CDs 的固态发光.另外,g-CDs 具有光激发依赖性,g-CDs@ PAAS 也表现出光激发依赖性.图 S4(见本文支持信息)得出 g-CDs@ PAAS 在显微镜下的荧光照片,通过改变激发光的颜色,复合材料的荧光颜色也随之改变.在紫外光的照射下,复合材料发出青绿光;在蓝光照射下,会发出黄绿光;在绿光的照射下,会发出红光.图 2(A)为 g-CDs@ PAAS 复合材料的漫反射吸收谱和荧光发射谱.可以看出,g-CDs@ PAAS 的吸收峰位于 405 nm 处,同时在 405 nm 光激发下,复合材料的荧光发射峰位于 530 nm 处[图 2(A)和(B)],两者均与 g-CDs 水溶液的吸收峰峰位和荧光发射峰峰位吻合(图 S1,见本文支持信息),证明 PAAS 与 g-CDs 形成了复合材料.



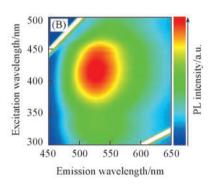


Fig.2 Diffuse reflection absorption(a) and PL emission(b) spectra(A) and excitation-emission maps(B) of g-CDs@PAAS composites

g-CDs@PAAS 复合材料具有 52%的荧光量子效率,高于 g-CDs 水溶液的荧光量子效率(14%),这主要是因为PAAS 中的羧基基团与 g-CDs 表面的羧基、羟基及氨基基团产生氢键作用,使 g-CDs 能够

在复合材料中维持单分散状态,有效地克服了g-CDs在固态下因聚集而引发的荧光猝灭问题,并且 PAAS 对 g-CDs 表面进行了有效钝化,减少了g-CDs在发光过程中的非辐射过程^[44],这也可以从荧光寿命曲线中得到进一步印证. 从图 3 和表 1 可以看出, g-CDs@ PAAS 的荧光寿命(11.06 ns)比g-CDs水溶液(6.48 ns)的荧光寿命长,说明 g-CDs在复合材料中的能量损失比溶液中的小,降低了非辐射速率,提高了荧光量子效率. 此外,这种复合方法不只局限于 g-CDs, b-CDs 也可以与 PAAS 进行复合. 由图 S5(见本文支持信息)可见,按照同样

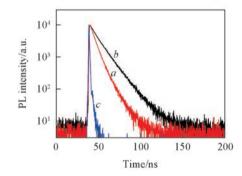


Fig.3 Luminescence lifetime decay curves of g-CDs solution(a), g-CDs@PAAS composites(b) and IRF(c)

的制备流程, b-CDs 与 PAAS 按照一定的比例混合后, 烘干研磨, 即可得到 b-CDs@ PAAS. 在紫外光的照射下, 它可以发出明亮的蓝光. 说明这种制备方法具有广泛的适用性.

Table 1 Comparison of the PL lifetime of g-CDs solution and g-CDs@PAAS composites

Sample	$ au_1/\mathrm{ns}$	A ₁ (%)	$ au_2/\mathrm{ns}$	A ₂ (%)	$ au_{ m ave}/ m ns$	X ²
g-CDs solution	5.03	74.8	10.81	25.2	6.48	1.2
g-CDs@ PAAS	3.98	15.3	12.34	84.7	11.06	1.3

2.3 g-CDs@PAAS 复合材料的形貌与结构表征

图 4(A)给出 g-CDs@ PAAS 的 HRTEM 照片. 可以看出, g-CDs 均匀分散在 PAAS 中, 没有发生聚集, 且 g-CDs 有明显的晶体结构, 晶格间距分别为 0.24 和 0.21 nm, 分别对应石墨结构中的(110)和(100)晶面^[38]. 图 4(B)给出 g-CDS@ PAAS 的 SEM 照片. 可以看出 g-CDs@ PAAS 为颗粒状结构. 图 4

(C)给出 g-CDs@ PAAS 的 EDS 元素分析谱. 可以看到, 复合材料由 C, N, O 和 Na 元素组成; C 和 O 元素来自于 g-CDs 和 PAAS, N 元素来自于 g-CDs, Na 元素来自于 PAAS. 由于 g-CDs 本身不含有 Na 元素, PAAS 本身也不含有 N 元素, 所以 N 元素和 Na 元素的同时存在进一步表明 g-CDs 和 PAAS 形成复合材料. 图 4(D)为 g-CDs@ PAAS 的 XRD 谱图,由于 PAAS 是无定型的聚合物,因而可以看到复合材料中 g-CDs 的衍射峰. 以上结果表明, g-CDs 和 PAAS 能够复合形成 g-CDs@ PAAS 复合材料.

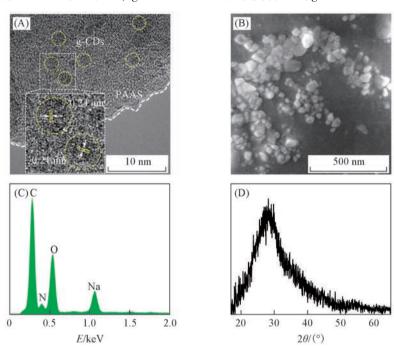


Fig.4 HRTEM image(A), SEM image(B), EDS pattern(C) and XRD pattern(D) of g-CDs@PAAS composites

2.4 g-CDs@PAAS 复合材料的稳定性

基于 PAAS 的保护, g-CDs@ PAAS 复合材料展现出良好的稳定性. 图 5(A)给出 g-CDs@ PAAS 的光稳定性测试结果. 在室温环境下,用紫外灯(汞灯,15 W,装有波长为 450 nm 的短波通滤光片,功率密度为 1.6 W/cm²)作为光源,将商用荧光染料(荧光素钠)与制备的复合材料作对比. 可见,商用荧光素钠的荧光强度在紫外光的连续照射下,衰减的速率非常快. 在前 5 min,商用荧光素钠的荧光强度降低了 20%; 20 min 后,荧光强度降低到 50%以下;当连续照射 60 min 后,荧光强度降低到原来的 20%.相反,在整个测试过程中,g-CDs@ PAAS 的荧光强度始终保持稳定,经过紫外光连续照射 60 min 后,其荧光强度几乎保持不变,说明 g-CDs@ PAAS 复合材料具有良好的光稳定性.

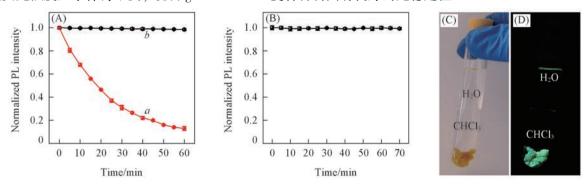


Fig.5 Evaluation of the photostability(A), the thermal stability(B), resistance to chloroform(C) and UV light(D) of g-CDs@PAAS composites

a. Fluorescent dye; b. g-CDs@PAAS.

商用 LED 在工作电压下的温度约为 85 $\mathbb{C}^{[52]}$, 为了确定 g-CDs@ PAAS 在 LED 中的应用潜力,测试了 g-CDs@ PAAS 复合荧光粉在 110 \mathbb{C} 条件下的荧光强度随时间的变化. 由图 5(B)可见,在加热 70 min 后, g-CDs@ PAAS 复合材料的荧光强度几乎没有变化,表明 g-CDs@ PAAS 复合材料具有良好的热稳定性. 此外, g-CDs@ PAAS 复合材料在有机溶剂中也可以稳定存在. 将复合材料放置在氯仿溶剂中静置 24 h,然后观察其状态变化情况. 由图 5(C)和(D)可见, g-CDs@ PAAS 复合材料不溶于氯仿,在紫外光照射下,复合材料在氯仿中依然可以发出绿光,且荧光量子效率不变. 由此可见, g-CDs@ PAAS 复合材料具有良好的有机溶剂稳定性,这为复合材料与商用 LED 封装材料的共混提供了保证.

图 6(A)示出采用 g-CDs@ PAAS 与环氧树脂封装材料制备出的不同形状的体相材料. 在紫外光照射下,体相材料会发出绿光[图 6(B)],其发射谱与 g-CDs@ PAAS 在紫外光照射下的发射谱一致[图 6(C)和图 2(A)],表明复合材料的发光性质不会受到封装材料的影响. 因此本文制备出的 g-CDs@ PAAS 复合材料可以作为颜色转换层材料应用到 WLED 中.

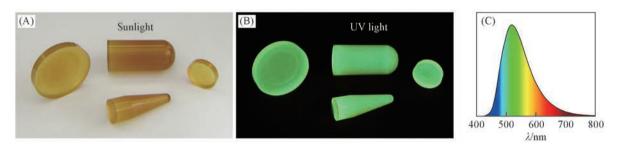


Fig.6 Images(A, B) and PL emission spectrum(C) of luminescent bulk materials composed of g-CDs@PAAS composites and epoxy-silicone resin

2.5 基于 g-CDs@PAAS 复合材料的 WLED

所用的蓝光芯片为未封装的 InGaN 蓝光芯片,发射波长为 450 nm(图 S6,见本文支持信息).将 g-CDs@ PAAS复合材料与环氧树脂按照一定的质量比混合后,搅拌均匀,真空处理除去混合材料中的

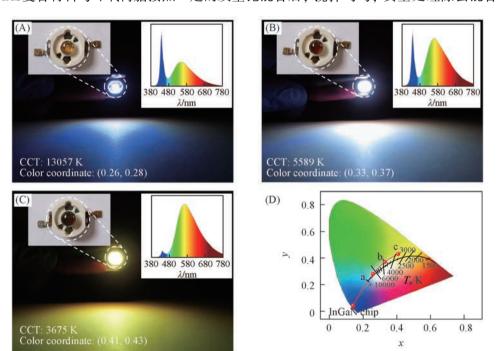


Fig.7 Images(A—C) and CIE chromaticity diagram(D) of working WLEDs with different CIE coordinates and color temperatures

m(g-CDs@PAAS): m(epoxy-sclicone); (A) 1:5; (B) 2:5; (C) 3:5. Insets in (A—C) are the corresponding optical images and emission spectra. (D) m(g-CDs@PAAS): m(epoxy-silicone); a. 1:5; b. 2:5; c. 3:5.

空气,然后将混合材料填充到未封装的 InGaN 芯片上,于 80 ℃ 固化 1 h,即可得到 WLED. 由图 7 (A)~(C)可见,通过调节 g-CDs@ PAAS 复合材料与环氧树脂的质量比,可以制备出不同色坐标和色温的 WLED. 这主要是因为 g-CDs 的紫外-可见吸收光谱与其自身的荧光发射光谱有部分重叠(图 S1),所以由 InGaN 芯片发出的蓝光在激发颜色转换层后得到的复合光在沿着光传播的方向上存在重复吸收过程,即复合光中短波长高能量的发射光会被复合材料再吸收^[43]. 颜色转换层中 g-CDs@ PAAS 复合材料的比例越多,其重复吸收现象越明显,峰位红移越大. 这一现象从图 7 插图 WLED 的发射谱也可以得到印证. 随着复合材料的比例提高,发射谱红移现象明显,WLED 的色温越低. 图 7(B)为 g-CDs@ PAAS 与环氧树脂的质量比为 2:5时制备的 WLED,其色坐标为(0.33,0.37),色温为 5589 K. g-CDs@ PAAS 与环氧树脂的质量比为 1:5时,得到色坐标为(0.26,0.28),色温为 13057 K 的冷白 WLED[图 7 (A)]. g-CDs@ PAAS 与环氧树脂的质量比为 3:5时,得到色坐标为(0.41,0.43),色温为 3675 K 的暖白 LED[图 7(C)].

3 结 论

通过 g-CDs 表面上羧基、羟基和氨基等基团与 PAAS 中羧基基团之间的氢键相互作用,制备了 g-CDs@ PAAS复合发光材料.制备方法简单,且所用原料无浪费,进而实现 g-CDs 在复合材料中的高负载量(30%).同时 PAAS 作为分散基质,使得 g-CDs 在 g-CDs@ PAAS 中保持单分散状态,避免了 g-CDs 的聚集诱导荧光猝灭问题,复合材料的荧光量子效率可以达到 52%.此外,本文中制备出的复合材料具有良好的光稳定性、热稳定性和溶剂稳定性.基于以上优点,使得制备出的 g-CDs@ PAAS 复合材料可以用作 WLED 中的颜色转换层,通过调整 g-CDs@ PAAS 与封装材料的质量比,可以得到不同色坐标和色温的 WLED.这种复合材料的合成方法可以拓展碳纳米点研究方向,为发光碳纳米点的进一步应用奠定良好的基础.

支持信息见 http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20190481.

参考文献

- $[\ 1\]$ Grandjean N., Butté R., Nat. Photonics, $\textbf{2011},\ 5(\ 12)$, 714---715
- [2] Huang X. Y., Nat. Photonics, 2014, 8(10), 748-749
- [3] Liu B. Q., Wang L., Gao D. Y., Zou J. H., Ning H. L., Peng J. B., Cao Y., Light; Sci. Appl., 2016, 5(8), e16137
- [4] Dai P. P., Li C., Zhang X. T., Xu J., Chen X., Wang X. L., Jia Y., Wang X. J., Liu Y. C., Light: Sci. Appl., 2016, 5(1), e16024
- [5] Pust P., Weiler V., Hecht C., Tucks A., Wochnik A. S., Henss A. K., Wiechert D., Scheu C., Schmidt P. J., Schnick W., Nat. Mater., 2014, 13(9), 891—896
- [6] Li X. F., Budai J. D., Liu F., Howe J. Y., Zhang J. H., Wang X. J., Gu Z. J., Sun C. J., Meltzer R. S., Pan Z. W., Light: Sci. Appl., 2013, 2(1), e50
- [7] Dai Q. Q., Duty C. E., Hu M. Z., Small, 2010, 6(15), 1577—1588
- [8] Wang L., Xie R. J., Li Y. Q., Wang X. J., Ma C. G., Luo D., Takeda T., Tsai Y. T., Liu R. S., Hirosaki N., Light; Sci. Appl., 2016, 5(10). e16155
- [9] Lim S. H., Ko Y. H., Rodriguez C., Gong S. H., Cho Y. H., Light; Sci. Appl., 2016, 5(2), e16030
- [10] Jang E., Jun S., Jang H., Lim J., Kim B., Kim Y., Adv. Mater., 2010, 22(28), 3076—3080
- [11] Adam M., Gaponik N., Eychmuller A., Erdem T., Soran-Erdem Z., Demir H. V., J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7, 4117—4123
- [12] Abe S., Joos J. J., Martin L. I. D. J., Hens Z., Smet P. F., Light: Sci. Appl., 2017, 6(6), e16271
- [13] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H. F., Luo P. G., Yang H., Kose M. E., Chen B. L., Veca L. M., Xie S. Y., J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(24), 7756—7757
- [14] Gong N. Q., Ma X. W., Ye X. X., Zhou Q. F., Chen X. A., Tan X. L., Yao S. K., Huo S. D., Zhang T. B., Chen S. Z., Teng X. C., Hu X. X., Yu J., Gan Y. L., Jiang H. D., Li J. H., Liang X. J., Nat. Nanotechnol., 2019, 14(4), 379—387
- [15] Song Y. B., Zhu S. J., Xiang S. Y., Zhao X. H., Zhang J. H., Zhang H., Fu Y., Yang B., Nanoscale, 2014, 6(9), 4676—

- 4682
- [16] Jiang B. P., Yu Y. X., Guo X. L., Ding Z. Y., Zhou B., Liang H., Shen X. C., Carbon, 2018, 128, 12-20
- [17] Chen J., Wei J. S., Zhang P., Niu X. Q., Zhao W., Zhu Z. Y., Ding H., Xiong H. M., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(22), 18429—18433
- [18] Liu M. L., Chen B. B., Li C. M., Huang C. Z., Green Chem., 2019, 21(3), 449-471
- [19] Yang X. D., Yang X., Li Z. Y., Li S. Y., Han Y. X., Chen Y., Bu X. Y., Su C. Y., Xu H., Jiang Y. N., Lin Q., J. Colloid Interface Sci., 2015, 456, 1—6
- [20] Zhao P., Li X. P., Baryshnikov G., Wu B., Ågren H., Zhang J. J., Zhu L. L., Chem. Sci., 2018, 9(5), 1323—1329
- [21] Zhang Y. J., Yuan R. R., He M. L., Hu G. C., Jiang J. T., Xu T., Zhou L., Chen W., Xiang W. D., Liang X. J., Nanoscale, 2017, 9(45), 17849—17858
- [22] Liu J. C., Wang N., Yu Y., Yan Y., Zhang H. Y., Li J. Y., Yu J. H., Sci. Adv., 2017, 3(5), e1603171
- [23] Zhu A. W., Qu Q., Shao X. L., Kong B., Tian Y., Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51(29), 7185—7189
- [24] Liu C., Bao L., Tang B., Zhao J. Y., Zhang Z. L., Xiong L. H., Hu J., Wu L. L., Pang D. W., Small, 2016, 12(34), 4702—4706
- [25] Wang Y. F., Hu A. G., J. Mater. Chem. C, 2014, 2(34), 6921—6939
- [26] Jiang K., Sun S., Zhang L., Lu Y., Wu A. G., Cai C. Z., Lin H. W., Angew. Chem., Int. Ed., 2015, 54(18), 5360—5363
- [27] Ge J. C., Jia Q. Y., Liu W. M., Guo L., Liu Q. Y., Lan M. H., Zhang H. Y., Meng X. M., Wang P. F., Adv. Mater., 2015, 27(28), 4169—4177
- [28] Ding H., Yu S. B., Wei J. S., Xiong H. M., ACS Nano, 2016, 10(1), 484—491
- [29] Guo X., Wang C. F., Yu Z. Y., Chen L., Chen S., Chem. Commun., 2012, 48(21), 2692—2694
- [30] Liu R. L., Wu D. Q., Liu S. H., Koynov K., Knoll W., Li Q., Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48(25), 4598—4601
- [31] Liu J., Xiong R. H., Brans T., Lippens S., Parthoens E., Zanacchi F. C., Magrassi R., Singh S. K., Kurungot S., Szunerits S., Bove H., Ameloot M., Fraire J. C., Teirlinck E., Samal S. K., Rycke R., Houthaeve G., De Smedt S. C., Boukherroub R., Braeckmans K., Light; Sci. Appl., 2018, 7, 47
- [32] Zheng D. W., Li B., Li C. X., Fan J. X., Lei Q., Li C., Xu Z. S., Zhang X. Z., ACS Nano, 2016, 10(9), 8715—8722
- [33] Xu X. W., Zhang K., Zhao L., Li C., Bu W. H., Shen Y. Q., Gu Z. Y., Chang B., Zheng C. Y., Lin C. T., Sun H. C., Yang B., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(48), 32706—32716
- [34] Qu D., Zheng M., Li J., Xie Z. G., Sun Z. C., Light; Sci. Appl., 2015, 4(12), e364
- [35] Fernando K. A., Sahu S., Liu Y., Lewis W. K., Guliants E. A., Jafariyan A., Wang P., Bunker C. E., Sun Y. P., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7(16), 8363—8376
- [36] Xiao L., Sun H. D., Nanoscale Horiz., 2018, 3(6), 565-597
- [37] Li X. M., Rui M. C., Song J. Z., Shen Z. H., Zeng H. B., Adv. Funct. Mater., 2015, 25(31), 4929-4947
- [38] Zhou D., Jing P. T., Wang Y., Zhai Y. C., Li D., Xiong Y., Baranov A. V., Qu S. N., Rogach A. L., Nanoscale Horiz., 2019, 4(2), 388—395
- [39] Wang Y., Kalytchuk S., Wang L. Y., Zhovtiuk O., Cepe K., Zboril R., Rogach A. L., Chem. Commun., 2015, 51 (14), 2950—2953
- [40] Kwon W., Do S., Lee J., Hwang S., Kim J. K., Rhee S. W., Chem. Mater., 2013, 25(9), 1893—1899
- [41] Chen Y. H., Zheng M. T., Xiao Y., Dong H. W., Zhang H. R., Zhuang J. L., Hu H., Lei B. F., Liu Y. L., Adv. Mater., 2016, 28 (2), 312—318
- [42] Sun C., Zhang Y., Kalytchuk S., Wang Y., Zhang X. Y., Gao W. Z., Zhao J., Cepe K., Zboril R., Yu W. W., Rogach A. L., J. Mater. Chem. C, 2015, 3(26), 6613—6615
- [43] Zhou D., Zhai Y. C., Qu S. N., Li D., Jing P. T., Ji W. Y., Shen D. Z., Rogach A. L., Small, 2017, 13(6), 1602055
- [44] Zhai Y. C., Zhou D., Jing P. T., Li D., Zeng H. B., Qu S. N., J. Colloid Interface Sci., 2017, 497, 165—171
- [45] Sun M. Y., Qu S. N., Hao Z. D., Ji W. Y., Jing P. T., Zhang H., Zhang L. G., Zhao J. L., Shen D. Z., Nanoscale, 2014, 6(21), 13076—13081
- [46] Zhai Y. C., Shen F. Z., Zhang X. T., Jing P. T., Li D., Yang X. D., Zhou D., Xu X. W., Qu S. N., J. Colloid Interface Sci., 2019, 554, 344—352
- [47] Liu M. Z., Guo T. H., J. Appl. Polym. Sci., 2001, 82(6), 1515—1520
- [48] Hua F. J., Qian M. P., J. Mater. Sci., 2001, 36(3), 731—738
- [49] Ogawa I., Yamano H., Miyagawa K., J. Appl. Polym. Sci., 1993, 47(2), 217—222
- [50] Zhou D., Li D., Jing P. T., Zhai Y. C., Shen D. Z., Qu S. N., Rogach A. L., Chem. Mater., 2017, 29(4), 1779—1787
- [51] Qu S. N., Shen D. Z., Liu X. Y., Jing P. T., Zhang L. G., Ji W. Y., Zhao H. F., Fan X. W., Zhang H., Part. Part. Syst. Charact.,

2014, 31(11), 1175—1182

[52] Zou H. Y., Liu M., Zhou D., Zhang X., Liu Y., Yang B., Zhang H., J. Phys. Chem. C, 2017, 121(9), 5313—5323

Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots@Polyacrylate Sodium Composites with High Loading Fraction and Their Application in Light-Emitting Diodes[†]

WU Zijie^{1,2}, LI Xin^{1,2}, LI Zhiwei^{1,2}, LI Di¹, ZHAI Yuechen^{1,2}, ZHOU Ding^{1*}, QU Songnan³

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

- 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
- 3. Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macau 999078, China)

Abstract Luminescent materials have wide application prospects in many fields, and hence they have drawn increasing attention. In this work, carbon dots(g-CDs) and polyacrylate sodium(PAAS) were used as raw materials. By combining g-CDs aqueous solution with PAAS, a luminescent composites(g-CDs@PAAS) was obtained. Because the PAAS has a large number of carboxyl group and strong water imbibition thereof, while there are lots of carboxyl, hydroxyl and amino groups on g-CDs surface, leading to the combination of PAAS with g-CDs through hydrogen bonding interaction. In the as-prepared composites, g-CDs maintain monodisperse, which effectively overcomes the aggregation-induced solid-state luminescence quenching of g-CDs. This synthetic method is simple to operate and has no loss of raw materials during the preparation. The loading g-CDs fraction in g-CDs@PAAS is up to 30%, and its photoluminescence quantum yields could achieve 52%. In addition, the g-CDs@PAAS composites have good thermal stability, photostability, and organic solvent resistance. These advantages ensure that g-CDs@PAAS composites can be used as the color conversion layer in the manufacturing of white light-emitting diode.

Keywords Carbon dot; Polyacrylate sodium; Luminescent composite; Light-emitting diode

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51602304).