

## 基于镉的 MOF/染料复合材料的制备及荧光性能研究

刘明珠<sup>1,2</sup>, 牛传文<sup>1,2</sup>, 张欢欢<sup>3</sup>, 邢彦军<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 3. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200030)

**摘要:** 采用常温原位一步法, 以 Cd 为金属离子, 间苯二甲酸和苯并咪唑为配体制备 Cd 基发光金属有机骨架(MOF)材料, 然后分别与钙黄绿素(CA)、罗丹明 B(RhB)、结晶紫(CV)组装得到一系列荧光可调的 MOF/CA、MOF/CA+RhB、MOF/CA+CV 和 MOF/CA+RhB+CV 四种复合材料。探讨了染料初始添加量、比例对 MOF/染料复合材料荧光性能的影响。结果表明, 随 CA 添加量的增加, 四种复合材料中 CA 特征荧光强度先增后减, 且呈现红移。添加量不变的 RhB 或 CV 荧光峰位置虽保持不变, 但荧光强度随 CA 量的增加而增强, 表明 MOF 和染料间存在能量转移。以 Cd-MOF 为平台, 通过调控三种染料摩尔配比制备得到具有白荧光的 MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV 复合材料, 其色度坐标为(0.335, 0.321), 与理论白光坐标(0.333, 0.333)接近。

**关键词:** MOF; 染料; 复合材料; 荧光; 白光

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Luminescence Properties of Cd-based MOF/Dye Composites

LIU Mingzhu<sup>1,2</sup>, NIU Chuanwen<sup>1,2</sup>, ZHANG Huanhuan<sup>3</sup>, XING Yanjun<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** A series of tunable-luminescence MOF/CA, MOF/CA+RhB, MOF/CA+CV and MOF/CA+RhB+CV composite light-emitting materials were prepared by combining calcein (CA), rhodamine B (RhB), crystal violet (CV) with MOF using Cd as metal ion, isophthalic acid and benzimidazole as ligand by the one-step method at room temperature. The influence of the initial addition amount and ratio of dyes on the fluorescence properties of MOF/Dye composites was discussed. With the increase of CA amount, the characteristic fluorescence emission intensity of CA increased firstly and then decreased accompanied with red-shift. Although the position of the characteristic fluorescence emission wavelength of RhB or CV remained unchanged due to the unchanged addition amount, the characteristic fluorescence emission intensity of CA changed like CA. MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV composite with white light emission was further prepared by adjusting the molar ratio of dyes using MOF as a platform. Its chromaticity coordinate (0.335, 0.321) was close to the ideal white light coordinate (0.333, 0.333).

**Key words:** MOF; dye; composite; fluorescence; white light

发光材料的研究备受瞩目, 尤其是白光发光二极管(WLED)在照明、显示及可见光通信(VLC)上的

收稿日期: 2019-12-18; 收到修改稿日期: 2020-02-02

基金项目: 国家科技支撑计划项目(ID2012BAK30B03); 中央高校基本科研业务费专项资金(2232013A3-05)

National Science and Technology Ministry (ID2012BAK30B03); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232013A3-05)

作者简介: 刘明珠(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: mingzhu@163.com

LIU Mingzhu (1993-), female, Master candidate. E-mail: mingzhu@163.com

通讯作者: 邢彦军, 教授. E-mail: yjxing@mail.dhu.edu.cn

XING Yanjun, professor. E-mail: yjxing@mail.dhu.edu.cn

应用广泛<sup>[1]</sup>, 至今已开发出多种白光发光材料, 包括量子点<sup>[2]</sup>、聚合物<sup>[3]</sup>、钙钛矿<sup>[4]</sup>和金属有机材料等。在这些材料中, 发光金属有机骨架(MOF)材料作为一种新型发光材料, 因其结构的多样性、金属节点和有机配体的多项选择性、以及孔洞的可调节性而备受关注<sup>[5]</sup>, 成为化学传感器和发光器件中具有前景的多功能材料<sup>[6]</sup>。

目前已经报道的基于 MOF 的白光发光材料, 通常掺杂稀土元素(RE)实现白光发射<sup>[7-8]</sup>。但近来因稀土材料的高成本<sup>[9]</sup>、稀土离子类型的限制, 越来越多的研究者将有机荧光染料封装在 MOF 孔内<sup>[10-11]</sup>, 制备具有丰富发光特性的 MOF/Dye 复合材料<sup>[12]</sup>。同时, 虽然有机染料的热稳定性较低, 但当染料被 MOF 包覆后热分解温度比纯染料高, 表明 MOF 包覆在一定程度上减少了染料的热分解损失<sup>[13]</sup>。由于 MOF 孔洞的可装载性、有机荧光染料种类的多样性, 以及 MOF 通道对染料分子的隔离可有效防止因聚集引起的猝灭(ACQ)<sup>[14-15]</sup>等特点, 使白光发射 MOF/Dye 复合材料的制备具有更多的选择性。同时, 有机荧光染料分子较高的量子产率、简单的化学调谐能力和快速的辐射发射率也极大地推动了 MOF/Dye 复合材料的发展。

本研究采用常温原位一步合成法, 以 Cd 为金属离子, 间苯二甲酸和苯并咪唑为配体, 将其与多组分荧光染料进行组装。通过调控三种染料的摩尔比, 制备具有白光发射的 MOF/CA+RhB+CV 复合材料。研究结果将为组装白光发射材料提供参考。

## 1 实验方法

### 1.1 材料

硝酸镉( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、间苯二甲酸、苯并咪唑和钙黄绿素(简称 CA)均购于国药集团化学试剂有限公司; 醋酸钠购于上海凌风化学试剂有限公司; 罗丹明 B(RhB)和结晶紫(CV)购于 Adamas。实验用水均为蒸馏水。

### 1.2 Cd 基双配体 MOF 的合成

在参考文献[16]的基础上, 以水作为溶剂, 在常温常压下合成 Cd 基双配体 MOF 材料: 将四水硝酸镉水溶液(0.32 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )加入到间苯二甲酸、苯并咪唑、醋酸钠的水溶液中(0.16 g m-BDC、0.06 g BIM、0.574 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), 在常温条件下搅拌反应 30 min 后, 静置 1 h, 然后离心, 用乙醇、蒸馏水依次清洗, 最后冷冻干燥, 得到白色固体粉末。

### 1.3 MOF/Dye 复合材料的合成

将硝酸镉和染料混合水溶液, 加入到含有间苯二甲酸及苯并咪唑配体的水溶液中, 搅拌反应 30 min, 室温静置 1 h, 离心, 蒸馏水洗涤, 冷冻干燥得到粉末。

各样品编号及染料用量见表 1, 其中, CA 添加量以 CA 与制备 MOF 时  $\text{Cd}^{2+}$  添加量的摩尔比表示。载有染料的 MOF 样品为染料 CA 时, 表示为 MOF/CA; 多组分染料, 如 CA+RhB, 表示为 MOF/CA+RhB。次

表 1 样品编号及染料添加量

Table 1 Sample abbreviation and dye addition amount

Sample	CA addition ( $\text{mol}/1 \times 10^{-3} \text{ mol Cd}^{2+}$ )	Addition ratio	
		CA/RhB	CA/CV
MOF/CA-1	$1.25 \times 10^{-7}$	—	—
MOF/CA-2	$2.50 \times 10^{-7}$	—	—
MOF/CA	MOF/CA-3(MOF/CA <sub>10</sub> )	$5.00 \times 10^{-7}$	—
	MOF/CA-4	$1.00 \times 10^{-6}$	—
	MOF/CA-5	$2.00 \times 10^{-6}$	—
MOF/CA+RhB	MOF/CA <sub>5</sub> +RhB	$2.5 \times 10^{-7}$	5 : 1
	MOF/CA <sub>10</sub> +RhB	$5.0 \times 10^{-7}$	10 : 1
	MOF/CA <sub>20</sub> +RhB	$1.0 \times 10^{-6}$	20 : 1
MOF/CA+CV	MOF/CA <sub>5</sub> +CV	$2.5 \times 10^{-7}$	—
	MOF/CA <sub>10</sub> +CV	$5.0 \times 10^{-7}$	—
	MOF/CA <sub>20</sub> +CV	$1.0 \times 10^{-6}$	—
	MOF/CA <sub>1</sub> +RhB+CV	$5.0 \times 10^{-8}$	1 : 1
	MOF/CA <sub>3</sub> +RhB+CV	$1.5 \times 10^{-7}$	3 : 1
MOF/CA+RhB+CV	MOF/CA <sub>5</sub> +RhB+CV	$1.5 \times 10^{-7}$	5 : 1
	MOF/CA <sub>10</sub> +RhB+CV	$5.0 \times 10^{-7}$	10 : 1
	MOF/CA <sub>20</sub> +RhB+CV	$1.0 \times 10^{-6}$	20 : 1

级编号中, 数字下标表示染料的添加摩尔比, 如 MOF/CA<sub>5</sub>+RhB+CV 表示制备过程中, CA、RhB 和 CV 的添加摩尔比为 5:1:1。MOF/CA-3 中 CA 的添加量与 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB、MOF/CA<sub>10</sub>+CV 或 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV 中 CA 的添加量相同。

### 1.4 表征

使用 D/MAX-2500VB+/PC 型 X 射线衍射仪 (Rigaku, 日本) 对粉末的晶体结构进行测定, 测试条件为 Cu 靶、40 kV 和 200 mA, 扫描速度为 20 (°)/min, 波长为 0.15406 nm。使用 TM-1000 型扫描电子显微镜 (HITACHI, 日本) 对粉末表面形态进行表征。使用 FS-5 型荧光光谱仪 (英国) 测试样品的荧光激发和发射光谱。在 WFH-204B 型手持紫外灯照射 (365 nm) 下, 使用 A7m3 型索尼相机拍摄粉末光学照片。由荧光发射光谱, 在 CIE1931 标准色度系统中依据公式  $X = \int_{380}^{780} \bar{x}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$ 、 $Y = \int_{380}^{780} \bar{y}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$ 、 $Z = \int_{380}^{780} \bar{z}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$  和  $x = \frac{X}{X+Y+Z}$ 、 $y = \frac{Y}{X+Y+Z}$  计算样品的 CIE 色度坐标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MOF 和 MOF/Dye 的结构及形貌分析

MOF 及 MOF/Dye 复合材料的 XRD 图谱 (图 1)

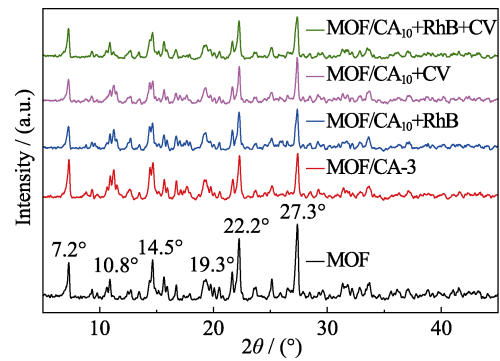


图 1 MOF 及复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of MOF and composite materials

显示, 无论 MOF 是否与染料进行组装, MOF 的 XRD 衍射峰的位置和形状均未观察到明显变化。MOF 及 MOF/Dye 均在  $2\theta=7.2^\circ$ 、 $10.8^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $19.3^\circ$ 、 $22.2^\circ$  和  $27.3^\circ$  处有明显的衍射峰。此外, 在 MOF/Dye 复合材料的 XRD 图谱中, 均未观察到明显的染料特征衍射峰, 说明 MOF 对染料的包覆不影响其晶型结构, 且对染料进行了成功包覆<sup>[16-17]</sup>。

图 2(a) 的 SEM 照片显示 MOF 材料为不规则的立体块状聚集形成的规则球形。MOF/Dye 形貌与 MOF 形貌基本一致 (图 2(b~e)), 说明染料的引入对 MOF 形貌并不产生影响。这也说明染料是被吸附进入 MOF 骨架中, 而非吸附在 MOF 的表面。其中 MOF、MOF/CA-3、MOF/CA<sub>10</sub>+RhB、MOF/CA<sub>10</sub>+CV 和 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV 微球的最大直径分别为 ~20.7、~19.1、~17.7、~20.7 和 ~18.5 μm。

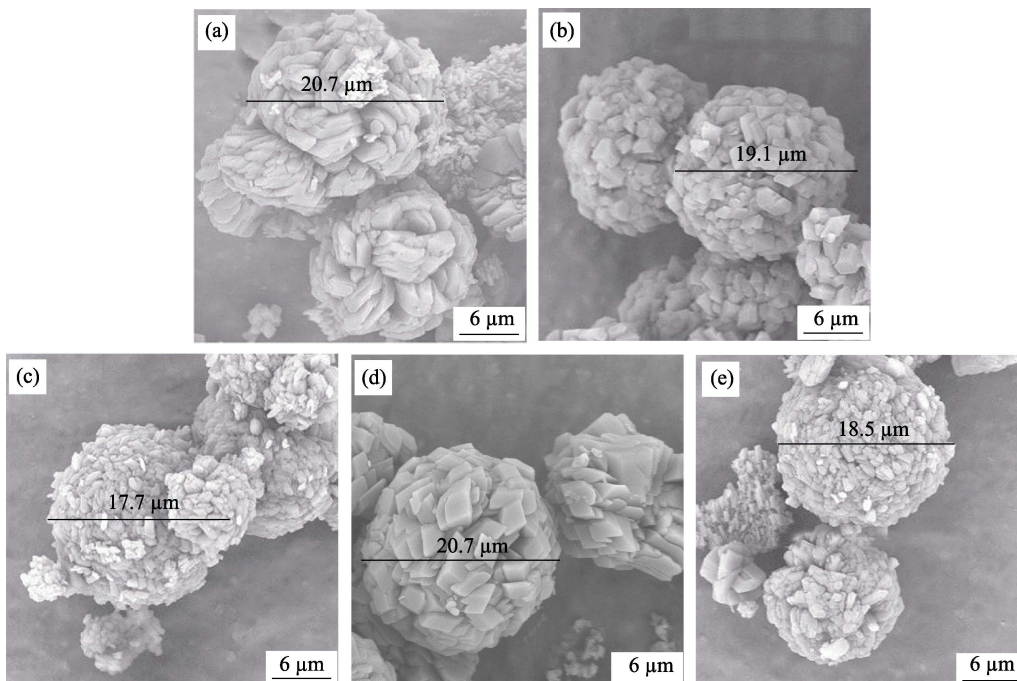


图 2 MOF 及 MOF/Dye 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of MOF and MOF/Dye

(a) MOF; (b) MOF/CA-3; (c) MOF/CA<sub>10</sub>+RhB; (d) MOF/CA<sub>10</sub>+CV; (e) MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV

## 2.2 MOF/CA 复合材料的荧光发光特性分析

为了了解 CA 与 MOF 间的相互作用, 通过添加不同量的 CA 制备一系列 MOF/CA 复合材料(表 1), 并测定纯 MOF 和 MOF/CA 的荧光发射光谱。328 nm 光激发下, 纯 MOF 显示蓝光荧光(364 nm, 图 3(a))。365 nm 紫外光照射时, 也可观察到微弱蓝光(图 3(b))。紫外光停止照射后, 可观察到 MOF 配体间苯二甲酸具有的超长绿色磷光。

图 4(a)为 MOF 和 MOF/CA 的荧光发射图谱。随 CA 添加量的增加, 330 nm 紫外激发下 MOF/CA 在 364 nm 处的荧光强度逐渐变弱, CA 特征荧光发射强度先增强, 在 MOF/CA-3 中达到最大, 之后逐渐变弱。这是因为 CA 浓度过大时, 染料在 MOF 内部出现聚集, 由单分子状态变为二或多聚体, 导致荧光减弱<sup>[16]</sup>。同时, CA 荧光峰从 531 nm 红移至 558 nm, 这可能是由于 MOF 与 CA 间能量传递或染料聚集所致<sup>[12, 18]</sup>。

随 CA 添加量增加, MOF/CA 的 CIE 色度坐标从浅绿色(0.311, 0.497)过渡到黄色(0.417, 0.561)区域(图 4(b))。在 365 nm 紫外光下, 样品荧光颜色从绿光变化到黄光(图 4(c))。

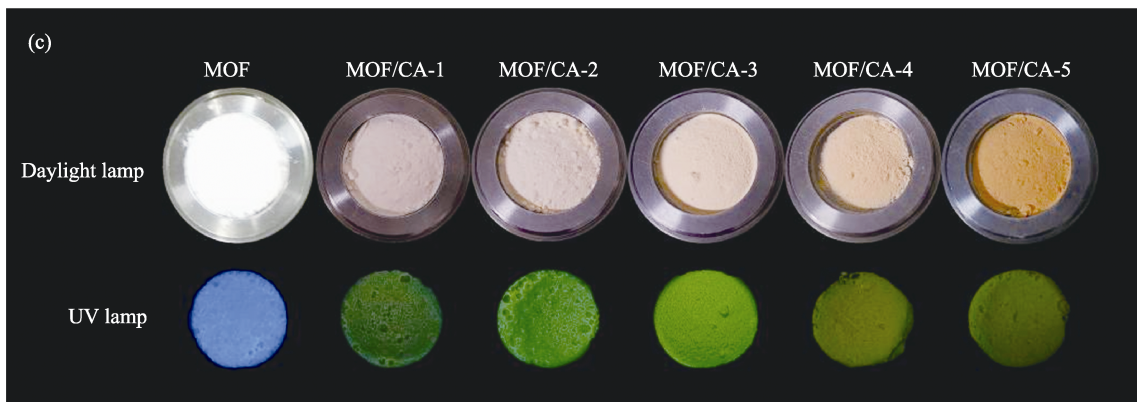
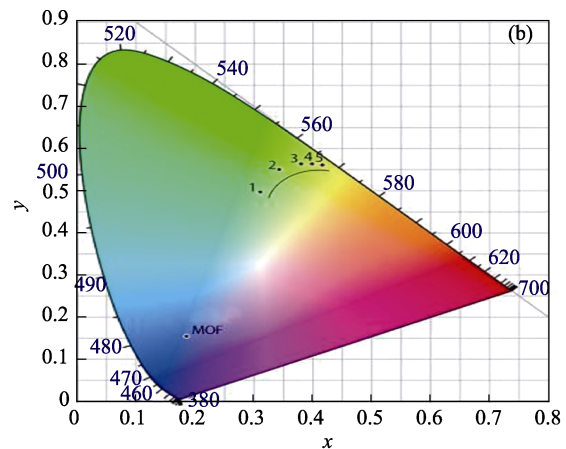
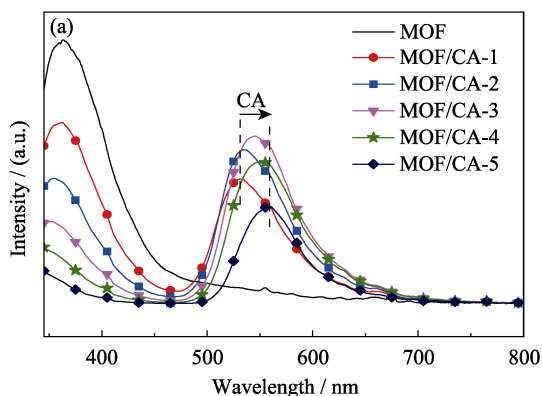


图 4 MOF 和 MOF/CA 的荧光发射图谱(a); CIE 色度图(b), 日光和紫外光下光学照片(c)  
Fig. 4 Fluorescence emission spectra of MOF and MOF/CA (a); CIE chromaticity diagram (b)( where 1: MOF/CA-1; 2: MOF/CA-2; 3: MOF/CA-3; 4: MOF/CA-4; 5: MOF/CA-5) and optical photos under daylight and UV light at 365 nm (c)

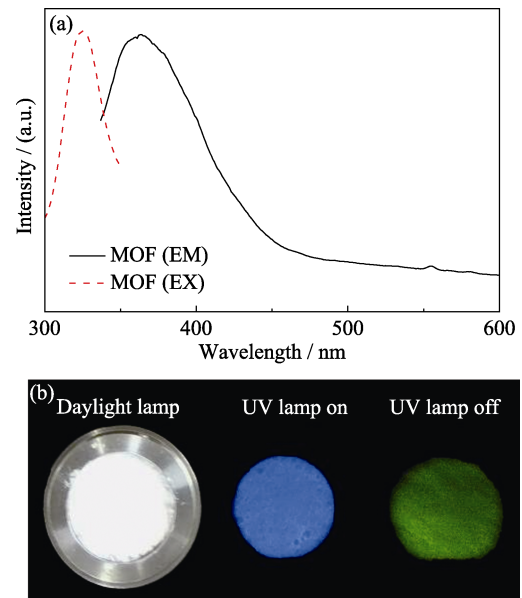


图 3 MOF 的激发光谱和荧光发射光谱(a)以及光学照片(b)  
Fig. 3 Excitation spectrum and fluorescence emission spectrum (a), and optical photo of MOF (b)

## 2.3 MOF/CA+RhB 的荧光发光特性分析

保持 RhB 量不变, 改变 CA 的添加量, 制备 MOF/CA+RhB(表 1), 测定荧光发射光谱。从图 5(a)

可以看出: 在 330 nm 激发下, 三种 MOF/CA+RhB 均明显呈现 MOF、CA、RhB 的特征荧光发射。随 CA 添加量的增加, 荧光强度逐渐增强, 但不呈线性增强。当 CA 添加量由 5:1 增至 10:1 时, 荧光强度增强明显, 当 CA 添加量增至 20:1 时, 荧光强度增强不明显。同时, CA 荧光峰从 525 nm 红移到 535 nm。与 CA 荧光增强不同, 由于能量转移所致<sup>[18]</sup>, MOF 在 364 nm 处的荧光强度随 CA 添加量增加逐渐减弱。三种样品中 RhB 添加量不变, RhB 荧光峰 (588 nm) 位置保持不变; 在 CA 添加量为 5:1 和

10:1 时, RhB 荧光强度不变, 增至 20:1 时, 强度减弱。

随 CA 添加量增加, 样品 CIE 色度坐标由红橙色(0.499, 0.436)向橙黄色(0.490, 0.479)过渡(图 5(b)), 说明调控 CA 添加量可控制荧光发射中的黄色。日光下样品呈现深浅不一的橙色, 365 nm 紫外光下显示为橙黄色(图 5(c))。

### 2.4 MOF/CA+CV 的荧光发光特性分析

保持 CV 量不变, 增加 CA 的添加量, 制备 MOF/CA+CV(表 1), 测定荧光发射光谱。从图 6(a)

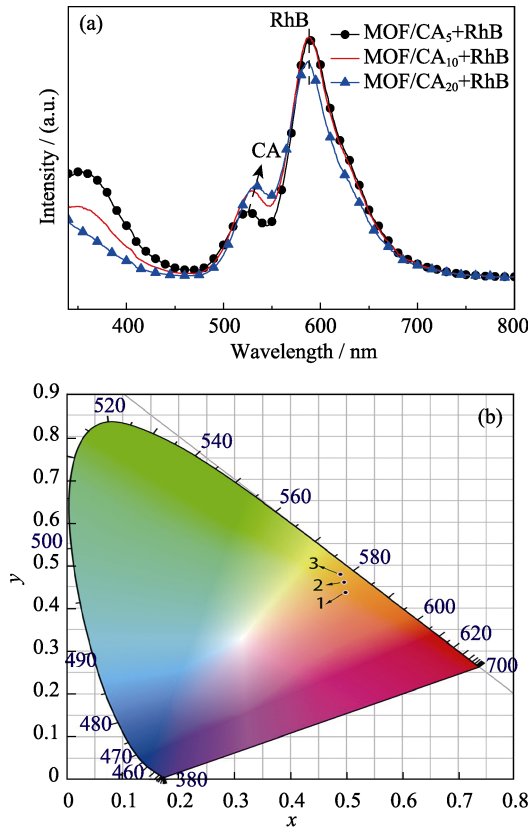


图 5 MOF/CA+RhB 的荧光发射光谱(a), CIE 色度图(b), 日光和 365 nm 紫外光下的光学照片(c)  
Fig. 5 Fluorescence emission spectra of MOF/CA+RhB (a), CIE chromaticity diagram (b) (where 1: MOF/CA<sub>5</sub>+RhB; 2: MOF/CA<sub>10</sub>+RhB; 3: MOF/CA<sub>20</sub>+RhB) and optical photos under sunlight and UV light at 365 nm (c)

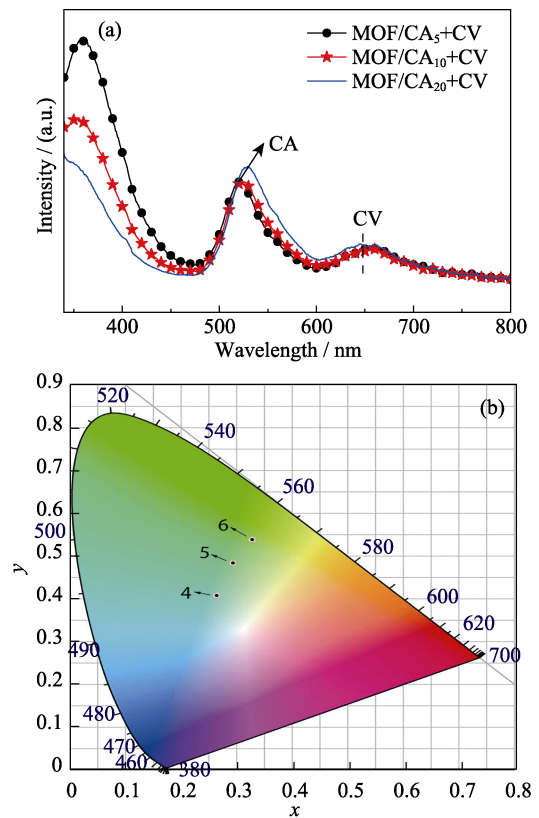


图 6 MOF/CA+CV 的荧光发射光谱(a), CIE 色度图(b), 日光和 365 nm 紫外光下光学照片(c)  
Fig. 6 Fluorescence emission spectra of MOF/CA+CV (a), CIE chromaticity diagram (b)(where 4: MOF/CA<sub>5</sub>+CV; 5: MOF/CA<sub>10</sub>+CV; 6: MOF/CA<sub>20</sub>+CV) and optical photos under sunlight and UV light at 365 nm (c)

可以看出: 在 330 nm 激发下, 三种 MOF/CA+CV 的荧光光谱均出现 MOF、CA 和 CV 的特征荧光发射。随 CA 添加量的增加, MOF 特征荧光峰强度逐渐减弱, CA 特征荧光强度逐渐增强, 荧光发射峰从 520 nm 红移到 530 nm, CV 特征荧光增强不太明显。

随 CA 添加量的增加, MOF/CA+CV 的 CIE 色度坐标依次为浅青色、青绿色和绿色(图 6(b))。365 nm 紫外光下, MOF/CA<sub>5</sub>+CV 粉末颜色近似于白光(图 6(c)), 与 CIE 图中青色不同(图 6(b), 编号 4)。这是因为光谱色度测定是在 330 nm 下被激发, 而光学照片中(图 6(c))粉末的发光在 365 nm 下激发。

## 2.5 MOF/CA+RhB+CV 的荧光发光特性分析

保持 RhB 和 CV 添加量不变, 改变 CA 添加量, 制备得到 MOF/CA+RhB+CV(表 1)。从图 7(a)可以看出: CA 荧光发射随 CA 添加量的增加逐渐红移, 荧光波长位置由 509 nm 红移至 529 nm。添加量不变的 RhB 和 CV 的荧光发射峰位置几乎不变。此外, 在 MOF/CA+RhB+CV 中, 随 CA 添加量的增加, MOF 本征荧光发射峰强度逐渐变弱。CA 荧光强度逐渐增强, 在 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV 中达到最大后减弱。这是由于随 CA 添加量的增加, CA 在 MOF 骨

架内部开始出现聚集, 由单分子状态变为多分子聚集, 从而导致荧光减弱。

在 RhB 添加量不变, 当 CA 添加量增加时, RhB 荧光峰强度先增后减, 在 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV 中达到最大。这可能是因为 MOF 或 CA 单独将能量传递给 RhB, 或是 MOF 与 CA 共同作用将能量传递给 RhB 所致<sup>[13,19]</sup>。同时, 添加量不变的 CV 也呈现出与 RhB 相似的变化, 荧光强度也是 MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV 的最大。

对 MOF/CA+RhB+CV 中特征荧光峰强度变化进行了计算, 见表 2。特征荧光峰强度变化  $R$  计算方式,

以  $R_{\text{MOF}}$  为例:  $R_{\text{MOF}} = \frac{I_{\text{MOF in MOF/CA}_x\text{+RhB+CV}}}{I_{\text{MOF in MOF/CA}_1\text{+RhB+CV}}}$ 。从表 2

中可知, 随 CA 添加量增加, 特征荧光峰强度变化  $R_{\text{MOF}}$  逐渐降低,  $R_{\text{CA}}$ 、 $R_{\text{RhB}}$  和  $R_{\text{CV}}$  呈现先增后减的趋势。由于 RhB 或 CV 的添加量不变, RhB 或 CV 的荧光强度变化与 CA 的添加量密切相关。

随 CA 添加量的增加, MOF/CA+RhB+CV 的 CIE 色度坐标从黄色向白色、再到蓝紫色方向变化(图 7(b))。其中, MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV 坐标值为(0.335, 0.321),

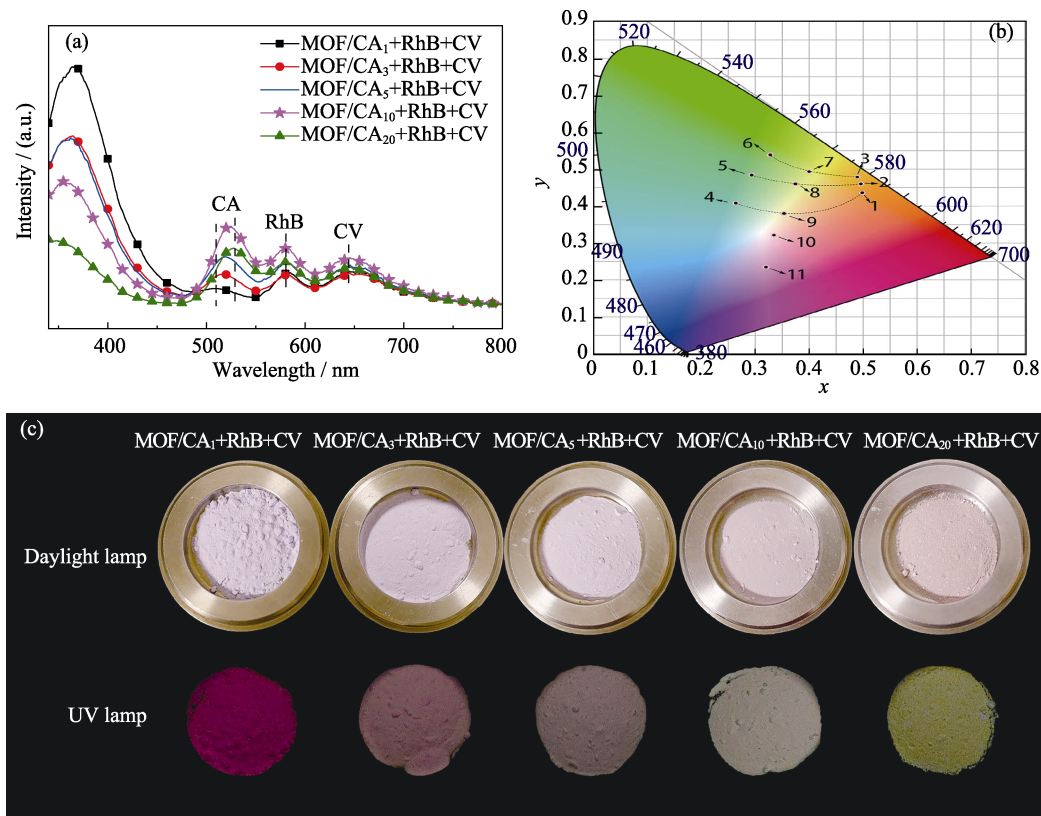


图 7 MOF/CA+RhB+CV 的荧光发射光谱(a), CIE 色度图(b), 日光和 365 nm 紫外光下光学照片(c)

Fig. 7 Fluorescence emission spectra of MOF/CA+RhB+CV (a), CIE chromaticity diagram (b), where 7: MOF/CA<sub>20</sub>+RhB+CV; 8: MOF/CA<sub>10</sub>+RhB+CV; 9: MOF/CA<sub>5</sub>+RhB+CV; 10: MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV; 11: MOF/CA<sub>1</sub>+RhB+CV; 1, 2, 3 are CIE chromaticity coordinates of MOF/CA+CV in Fig. 6(b), and optical photos under sunlight and UV light at 365 nm (c)

表 2 MOF/CA+RhB+CV 中特征荧光峰强度的变化(R)

Table 2 Changes of intensity of characteristic fluorescence peaks(R)in MOF/CA+RhB+CV

Sample	Changes of intensity of characteristic fluorescence peak R			
	$R_{\text{MOF}}$	$R_{\text{CA}}$	$R_{\text{RhB}}$	$R_{\text{CV}}$
MOF/CA <sub>1</sub> +RhB+CV	1.00	1.00	1.00	1.00
MOF/CA <sub>3</sub> +RhB+CV	0.71	1.79	0.92	0.95
MOF/CA <sub>5</sub> +RhB+CV	0.70	2.70	1.28	1.17
MOF/CA <sub>10</sub> +RhB+CV	0.52	4.31	1.69	1.38
MOF/CA <sub>20</sub> +RhB+CV	0.28	3.15	1.30	1.12

与理论白光坐标(0.333,0.333)接近。在日光和 365 nm 紫外光下, 样品颜色也逐渐变化(图 7(c))。但因激发波长不同, 365 nm 紫外光照射下, MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV 并不呈现白色(图 7(c))。

### 3 结论

通过调控染料的初始添加量及摩尔比, 本研究采用常温原位一步法制备了一系列荧光可调的四种复合材料 MOF/CA、MOF/CA+RhB、MOF/CA+CV 和 MOF/CA+RhB+CV。研究表明, 染料聚集诱导荧光减弱或猝灭, MOF 与染料间存在能量转移。随 CA 添加量的增加, 四种复合材料中 MOF 的特征荧光强度逐渐减弱, CA 特征荧光强度先增后减, 且荧光发射波长呈现单一红移。RhB 或 CV 添加量不变, 虽然 RhB 或 CV 的荧光发射峰位置保持不变, 但它们的荧光强度随 CA 添加量的增加而增强。以 MOF 为平台, 利用染料间、MOF 与染料间的能量转移和色光三原色的发光原理制备得到 MOF/CA+RhB+ CV。其中, MOF/CA<sub>3</sub>+RhB+CV 的色度坐标为(0.335, 0.321), 与理论白光坐标接近。

### 参考文献:

- [1] MONDAL T, MONDAL S, BOSE S, *et al.* Pure white light emission from a rare earth-free intrinsic metal-organic framework and its application in a WLED. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(3)**: 614–621.
- [2] DING Y, ZHENG J, WANG J, *et al.* Direct blending of multicolor carbon quantum dots into fluorescent films for white light emitting diodes with an adjustable correlated color temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(6)**: 1502–1509.
- [3] YING L, HO C L, WU H, *et al.* White polymer light-emitting devices for solid-state lighting: materials, devices, and recent progress. *Advanced Materials*, 2014, **26(16)**: 2459–2473.
- [4] WANG A, GUO Y, ZHOU Z, *et al.* Aqueous acid-based synthesis of lead-free tin halide perovskites with near-unity photoluminescence quantum efficiency. *Chemical Science*, 2019, **10(17)**: 4573–4579.
- [5] ZHOU Z, LI Q, HAN Y, *et al.* A highly connected (5,5,18)-c trinodal MOF with a 3D diamondoid inorganic connectivity: tunable luminescence and white-light emission. *RSC Advances*, 2015, **5(118)**: 97831–97835.
- [6] WANG A, HOU Y L, KANG F, *et al.* Rare earth-free composites of carbon dots/metal-organic frameworks as white light emitting phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(8)**: 2207–2211.
- [7] LI H, LIU H B, TAO X M, *et al.* Novel single component tri-rare-earth emitting MOF for warm white light LEDs. *Dalton Transaction*, 2018, **47(25)**: 8427–8433.
- [8] YOUSAF A, ARIF A M, XU N, *et al.* A triazine-functionalized nanoporous metal-organic framework for the selective adsorption and chromatographic separation of transition metal ions and cationic dyes and white-light emission by Ln<sup>3+</sup> ion encapsulation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(29)**: 8861–8867.
- [9] YIN J, ZHANG G, PENG C, *et al.* An ultrastable metal-organic material emits efficient and broadband bluish white-light emission for luminescent thermometers. *Chemical Communications*, 2019, **55(12)**: 1702–1705.
- [10] CHEN Y, YU B, CUI Y, *et al.* Core-shell structured cyclodextrin metal-organic frameworks with hierarchical dye encapsulation for tunable light emission. *Chemistry of Materials*, 2019, **31(4)**: 1289–1295.
- [11] SAMANTA D, VERMA P, ROY S, *et al.* Nanovesicular MOF with omniphilic porosity: bimodal functionality for white-light emission and photocatalysis by dye encapsulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(27)**: 23140–23146.
- [12] CUI Y, SONG T, YU J, *et al.* Dye encapsulated metal-organic framework for warm-white led with high color-rendering index. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(30)**: 4796–4802.
- [13] CAI H, LU W, YANG C, *et al.* Tandem Förster resonance energy transfer induced luminescent ratiometric thermometry in dye-encapsulated biological metal-organic frameworks. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7(2)**: 1801149–1801156.
- [14] WANG J, ZHANG Y, YU Y, *et al.* Spectrally flat white light emission based on red-yellow-green-blue dye-loaded metal-organic frameworks. *Optical Materials*, 2019, **89**: 209–213.
- [15] WANG Z, WANG Z, LIN B, *et al.* Warm-white-light-emitting diode based on a dye-loaded metal-organic framework for fast white-light communication. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(40)**: 35253–35259.
- [16] LIU J, ZHUANG Y, WANG L, *et al.* Achieving multicolor long-lived luminescence in dye-encapsulated metal-organic frameworks and its application to anticounterfeiting stamps. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(2)**: 1802–1809.
- [17] WEN Y, SHENG T, ZHU X, *et al.* Introduction of red-green-blue fluorescent dyes into a metal-organic framework for tunable white light emission. *Advanced Materials*, 2017, **29(37)**: 1700778.
- [18] WANG Z, ZHU C Y, MO J T, *et al.* White-light emission from dual-way photon energy conversion in a dye-encapsulated metal-organic framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **131(29)**: 9854–9859.
- [19] TAO H, LI S, XU M, *et al.* Fluorospectrophotometric determination of trace amount of cobalt in TCM. *PTCA(B. Chem. Anal.)*, 2013, **49(04)**: 413–416.