

文章编号: 2096-3424(2023)04-0305-07

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.04.002

发光碳点的结构、制备及应用

程洗洗¹, 胡玉红¹, 杨波波¹, 邹军^{1,2,3,4}, 李杨¹, 胡蓉蓉¹, 石明明¹

(1. 上海应用技术大学理学院, 上海 201418; 2. 浙江安贝新材料股份有限公司, 浙江湖州 313100;
3. 江苏派锐电子有限公司, 江苏南通 226602; 4. 天长市富安电子有限公司, 安徽滁州 239300)

摘要: 碳点 (CDs) 是目前比较受关注的一类新型碳纳米材料, 其性能优异且发光可调, 应用范围广泛。介绍了 CDs 的分类和其不同类型的结构, 归纳总结了几种主要的 CDs 制备方法和优缺点。重点探索了 CDs 在防伪、传感和发光二极管 (LED) 领域的应用研究进展, 并进行了展望。

关键词: 碳点; 结构; 制备方法; 应用

中图分类号: TQ574 文献标志码: A

Structure, preparation and application of luminescent carbon dots

CHENG Xixi¹, HU Yuhong¹, YANG Bobo¹, ZOU Jun^{1,2,3,4},
LI Yang¹, HU Rongrong¹, SHI Mingming¹

(1. School of Science, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Zhejiang New Material Ann Bell, Ltd., Huzhou 313100, Zhejiang, China; 3. Jiangsu Send Sharp Electronics, Nantong 226602, Jiangsu, China; 4. Tianchang an Electronic Limited, Chuzhou 239300, Anhui, China)

Abstract: Carbon dots (CDs) are a novel type of carbon nanomaterials that have attracted numerous attention. CD's possess excellent properties, adjustable luminescence and wide-ranging applications. The classification and different types of structures of CD's were introduced, and the advantages and disadvantages of several main preparation methods of CD's were summarized. The research progress of the application of CD's in the fields of anti-counterfeiting, sensing and light-emitting diodes (LED) was mainly explored and prospected.

Key words: carbon dots (CDs); structures; preparation methods; application

碳点 (carbon dots, CD's) 于 2004 年首次被报道, 并且此后一直受到广泛关注。CD's 是一类 0 维纳米材料, 尺寸极小, 直径一般小于 10 nm, 并且具有明显的晶格结构。CD's 表面有大量的官能团, 如

氨基、羟基等, 这使得 CD's 具有强亲水性和良好的生物相容性, 因此 CD's 易溶于水溶液中, 并且与其他材料复合时无需分离。除此之外, CD's 还具有许多优异的性能, 如低毒性、光学吸收、光致发光

收稿日期: 2022-02-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(12104311); 上海市 2022 年度“科技创新行动计划”农业科技领域项目(22N21900400, 23N21900100); 海宁市科技计划重点项目(202208)资助

作者简介: 程洗洗(1997-), 女, 硕士研究生。E-mail: 541978277@qq.com

通信作者: 杨波波(1990-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为量子点材料与器件的制备与性能。E-mail: boboyang@sit.edu.cn

引文格式: 程洗洗, 胡玉红, 杨波波, 等. 发光碳点的结构、制备及应用[J]. 应用技术学报, 2023, 23(4): 305-311.

Citation: CHENG Xixi, HU Yuhong, YANG Bobo, et al. Structure, preparation and application of luminescent carbon dots[J]. Journal of Technology, 2023, 23(4): 305-311.



(photoluminescence, PL)和高稳定性等^[1]。近几年,研究人员为了提高 CDs 的性能,不断改进其合成方法,进行结构修饰,改变其发射波长,提升其量子产率(quantum yield, QY)等。其中,对 CDs 结构进行可控修饰是提高其性能的最基本途径之一。因此,在过去的几年里,人们在对 CDs 的边缘修饰、晶格掺杂和表面官能团修饰方面做了大量的工作。高性能 CDs 的设计和制造已经取得了突破性的进展,其在各个领域的应用也在快速发展,包括生物成像^[2]、防伪^[3]、光学传感^[4]、光/电催化^[5]、发光二极管(light emitting diodes, LED)^[6]和光电转换等领域^[7]。

根据特定碳核结构、表面基团和性质进行分类,CDs 包括石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)、碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)、碳纳米点(carbon nanodots, CNDs)和碳化聚合物点(carbonized polymer dots, CPDs)等,这些不同种类 CDs 的形成取决于前体和制备过程中使用的合成方法^[8]。

1 CDs 的分类和结构

GQDs、CQDs、CNDs 和 CPDs 的形貌如图 1 所示^[8]。GQDs 是由单层或少层石墨烯片组成,横向尺寸大于高度,其边缘或层间缺陷内有明显的石墨烯晶格和化学基团,这使得它们具有量子约束效应,并且它们是各向异性的。量子限制效应除了指 GQDs 的量子尺寸限制效应,还指被石墨烯平面上的缺陷所隔离的共轭 π -域的量子约束效应。通常情况下,氧元素的增加会增加缺陷的数量,从而产生更多共轭 π -域作为荧光中心。CQDs 是球状的,表面具有晶体结构和化学基团,表现出固态发光和量子约束效应,可以通过调节 CQDs 的尺寸大小来控制其 PL 波长。CNDs 也是球形的,表面虽然有化学基团,但是没有明显的晶格,不受量子效应约束。PL 主要源自石墨碳核内的缺陷/表面状态和子域状态,因此,不同类型的 CNDs 的 PL 中心是非常不同的。CPDs 具有聚合物和碳杂化结构,丰富的表面官能团,聚合物链和碳核。换句话说,就是 CPDs 结合了聚合物点和 CDs 的结构和性能特点^[9]。

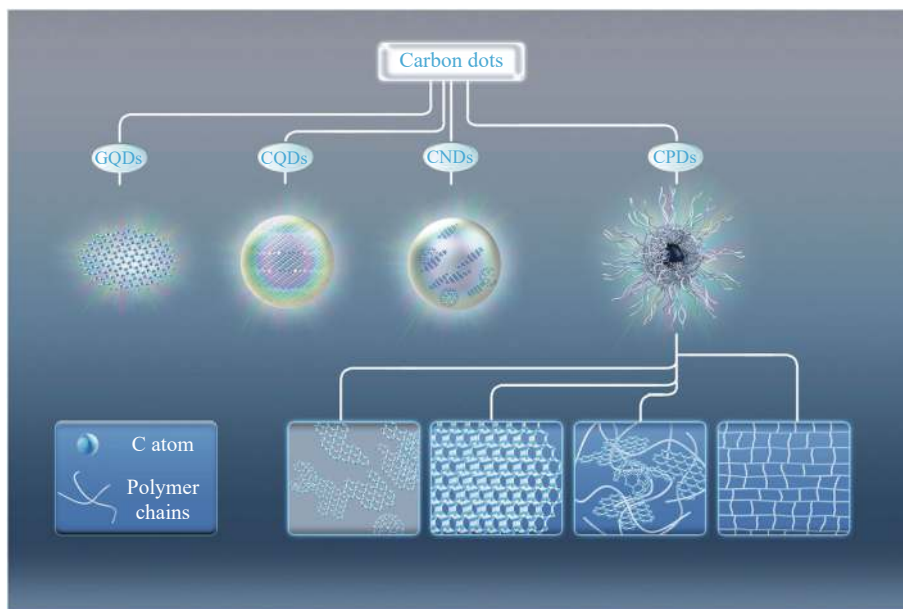


图 1 CDs 的 4 种类型^[8]

Fig. 1 Four types of CDs^[8]

2 制备方法

CDs 的合成方法可分为“自上而下”和“自下而上”2类,其中“自下而上”方法可采用的碳源更加广泛并且制得的 CDs 的 QY 更高。

2.1 自上而下方法

“自上而下”方法是将大块的碳材料(碳纤维、石墨、碳纳米管等)切割或分解成小块的碳结构,主

要包括电弧放电法、电化学法、激光烧蚀法和化学氧化法。

2.1.1 电弧放电法

首次合成 CDs 的方法就是电弧放电法。2004 年 Xu 等^[10]首次用电弧放电法合成了单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs),并利用凝胶电泳分离出了蓝绿色、黄色和橙色的荧光碳纳米颗粒。Bottini 等^[11]也用电弧放电法制备了

荧光碳纳米管,并分离出紫蓝色和蓝色至黄绿色范围内的荧光纳米颗粒。电弧放电法制备的 CDs 具有比较好的发光性能,无需进行修饰处理即可投入使用,但是该方法的反应条件不好控制且产物中的杂质较多,因此该方法的报道相对较少。

2.1.2 电化学法

电化学法通过电化学反应,腐蚀和剥离碳电极材料来合成 CDs。Zhou 等^[12]首次报道了用高氯酸四丁铵(tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)作为电解质的条件下,由多壁碳纳米管合成 CDs。由于电化学法操作较为简单,在近十年内快速发展。研究人员采用了多种碳电极材料和电解质溶液,比如以石墨棒、多壁碳纳米管、碳纤维、石墨粉等作为碳源,以氢氧化钠、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMim][BF₄])、高氯酸锂、磷酸盐缓冲溶液、过硫酸钾、超纯水等作为电解质^[8]。电化学方法设备简便,易于操作,并且采用此法合成的 CDs 易于调节粒子尺寸和发光性能,因此它比电弧放电法得到了更加广泛的运用,但是该方法的制备技术仍不够成熟,得到的产物会存在 QY 较低的情况。

2.1.3 激光烧蚀法

Sun 等^[13]首次用激光烧蚀法合成了 CDs。一开始从样品及其水悬浮液中未检测到荧光。随后样品在硝酸水溶液中处理,回流长达 12 h,此时的样品仍未检测到荧光。最后,样品与聚乙二醇(PEG_{1500N})或聚(丙酰乙基亚胺-共乙基亚胺)(PPEI-EI)反应之后,CDs 钝化,才观察到明亮的荧光。2009 年, Hu 等^[14]在有机溶剂中用激光照射碳粉一步制备荧光碳纳米聚合物(carbon nanopolymers, CNPs),并证明了在激光照射过程中,不断改进利用的有机溶剂可以改变 CNPs 的表面状态,以调整合成的 CNPs 的 PL 性质。Hu 等^[15]通过在 PEG_{1500N} 溶液中激光照射石墨薄片合成了 CDs。获得的 CDs 的发光效率与其大小有关,并且可以通过调整激光脉冲宽度来控制 CDs 的尺寸,这使得改变 CDs 的发光效率变得更加方便。Liu 等^[16]采用强红外激光烧蚀普通的有机硅胶体,产生高温和高压,使其快速加热并蒸发成等离子体状态,然后蒸汽结晶形成纳米颗粒,从而合成硅和 CQDs。激光辐照悬浮在 PEG200 中的碳玻璃粒子也可以合成荧光 CQDs,还可以通过调节激光脉冲的宽度来调整 CDs 的尺寸^[17]。但此合成路线制作工艺比较复杂,且设备昂贵,成本较高,不利于产业化。

2.1.4 化学氧化法

化学氧化处理是将大块碳的分解成纳米颗粒,

然后在其表面引入亲水基团,如羟基或羧基,得到 CDs^[18]。Liu 等^[19]用化学氧化蜡烛燃烧的烟灰制备 CNPs,采用聚丙烯酰胺凝胶电泳(polyacrylamide gel electrophoresis, PAGE)纯化荧光 CNPs。Yang 等^[20]报道了采用化学氧化法大量合成杂原子掺杂 CQDs 的方法。与纯 CQDs 相比,掺杂 N、S 和 Se 杂原子的 CQDs 的发光性能与 N、S 和 Se 的电负性呈正相关。CQDs 表面的活性杂原子会调整其电子结构,因此在用作电催化剂时具有良好的电催化活性。虽然化学氧化法设备简单,合成 CDs 的工艺简单,便于操作,但是利用此法制备的 CDs 的 QY 普遍不高,若要提高产率,还需将其进一步钝化以提高其发光性能,或者通过杂原子掺杂研究来改善其性能。

2.2 自下而上方法

“自下而上”方法通过有机小分子(柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇、尿素等)的热解或碳化最后聚合成 CDs,主要包括微波辅助加热法、热解法、水/溶剂热法和模板法。

2.2.1 微波辅助加热法

微波辅助加热法是用微波作为热源,利用微波热解碳化碳源制备 CDs。Zhu 等^[21]利用微波辅助加热聚乙二醇和糖(葡萄糖、果糖等)制备了明亮且稳定的 CNPs。Liu 等^[22]以甘油作为碳源,在钝化剂的作用下,通过微波辅助热解,在短短几分钟内即可完成 CDs 的制备。CDs 的形成和表面钝化是同时完成的,所制备的 CDs 具有良好的生物相容性和优异的多色 PL 特性。Guan 等^[23]利用叶酸分子作为碳源和氮源,采用一步微波法制备了蓝色发光氮化 CDs。Wang 等^[24]提出了一步微波辅助合成水溶性含磷 CDs 的方法,CDs 具有强烈的绿色荧光。Feng 等^[25]以天然碳源蚕蛹为原料,采用一锅法在微波热解条件下合成了高 QY(46%)且细胞毒性较低的多色(蓝色、绿色和红色)CDs。Huang 等^[26]以柠檬酸和二乙烯三胺为原料,采用一步微波快速热解法制备高荧光 N 掺杂氧化石墨烯量子点和类聚合物量子点,其单光子诱导的 PLQY 分别达到 39.8 和 74.0%,即使在日光下也能表现出较强的 PL。Jiang 等^[27]在乙醇胺和磷酸水溶液的微波辅助加热下,制备了超长寿命(寿命最长为 1.46 s)室温磷光 CDs。Liu 等^[28]以柠檬酸、L-半胱氨酸和葡聚糖为前驱体,采用一步微波加热法制备高荧光硫氮共掺 CDs。制备的 CDs 平均粒径只有 2.61 nm,具有良好的水分散性和光稳定性。微波辅助法最大的特点就是反应速度快,极大地缩短了合成

CDs 的时间,便于商业化。

2.2.2 热解法

热解法是在强酸或强碱的条件下,利用有机物作为碳源在高温下热解或碳化来合成 CDs,此方法的碳源十分广泛。Bourlinos 等^[29]将柠檬酸作为碳源合成了 CDs。Wang 等^[30]报道了一种柠檬酸在非配位溶剂中高温碳化合成强发光油溶性 CDs 的新方法,此方法合成的 CDs 的 QY 高达 53%。Zhou 等^[31]报道了一种可大规模制备 CDs 的方法,此方法利用西瓜皮作为碳源,通过低温碳化和简单过滤,合成了高质量的水溶性荧光 CDs。Wu 等^[32]将 L-谷氨酸一步热解制备的 GQDs 在紫外光、蓝光和绿光照射下分别表现出强烈的蓝色、绿色和红色发光。Zhuo 等^[33]在柠檬酸和谷胱甘肽为前体的情况下,用一种简单经济的一步法合成高 QY(约 80.3%)的水溶性 CDs。Guo 等^[34]通过一步热处理头发来合成高荧光的 CQDs,其 QY 约为 10.75%,具有良好的光稳定性。相对于微波辅助加热法而言,热解法在加热时时不是严格均匀的,这可能会导致 CDs 的发光性能变差。

2.2.3 水/溶剂热法

水/溶剂热法就是将碳源溶解在水或者有机溶剂中,再将混合好的溶液放置在高压釜中在高温条件下进行反应从而制备 CDs。Zhang 等^[35]用水热法一步制备了荧光纳米颗粒,原料为维生素 C。Yang 等^[36]在 KH_2PO_4 的存在下用水热法处理葡萄糖合成了荧光 CDs,同时调节 KH_2PO_4 的浓度就可控制 CDs 大小,进而控制 CDs 的荧光发射。Hsu 等^[37]用多种有机物通过一锅水热法合成成本低且高发光的水溶性 CDs,发现同时具有氨基和羧基的碳源可合成更高水溶性和 PL 的 CDs。Dong 等^[38]将氨基酸和柠檬酸作为碳源合成了硫氮共掺杂 CDs,硫氮共掺可以显著增加 CDs 密度并且增强荧光。Jiang 等^[39]采用不同的苯二胺异构体,通过溶剂热法制备了强烈而稳定的红色、绿色和蓝色荧光 CDs。Hola 等^[40]把尿素和柠檬酸作为碳源,在甲酰胺中进行溶剂热分解,制备了全色荧光 CDs,并发现石墨氮的掺杂会使得 CDs 红移。Lu 等^[41]通过氨基酸的水热缩合制备了具有碳晶格的 CPDs,它们具有超高的 QY(高达 89.57%)和室温铁磁性。Liu 等^[42]采用溶剂热法,以紫杉类植物叶片为原料制备了半峰全宽最窄为 20 nm 的深红色发光 CPDs,在 413 nm 激发下,其 QY 高达 59%。利用此方法可以得到 QY 较高的 CDs,并且此方法操作简单,碳源易得且种类繁多,是目前应用的最广泛

的一种方法。研究人员可以通过调整溶剂或碳源来制得光学性能更好的 CDs。

2.2.4 模板法

采用模板合成方法可获得分散性好、尺寸可控的 CDs。Kwon 等^[43]在油胺乳液胶束中通过聚丙烯酰胺的炭化合成了油胺包封的 CDs。通过改变聚丙烯酰胺的分子量可以调节 CDs 的大小,使其荧光随着尺寸的增大而发生红移。此外,沸石、硅胶球、金属-有机骨架化合物和碳酸钙微粒等也可作为硬模板合成 CDs^[44-47]。

3 发光应用

CDs 具有许多优异的性质,比如毒性低、生物相容性良好等,其在成像、传感、光电等领域有广泛的应用。

3.1 防伪油墨

CDs 是制造防伪油墨的明智之选。首先,由于 CDs 的毒性低,基于 CDs 的防伪标签可以应用于食品和生物等更多领域。更重要的是,由于 CDs 的固态荧光、室温磷光或延迟荧光材料具有不同发射波长和长寿命余辉特性,这可以提供更先进的双重甚至三重防伪应用^[7]。Yu^[3]等通过原位无溶剂热结晶法,将 Eu^{3+} 和 CDs 这 2 种发光源同时引入 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 沸石中,制备的 CDs@EuAPO-5 复合材料显示三重发光,包括粉红色、蓝色荧光以及绿色,有望用于三重发光防伪。Zhang 等^[48]采用氮杂环功能 CDs 作为发光墨水,通过丝网印刷信息或图案,以 CDs-3- Co^{2+} 复合物制成干扰点。在紫外光照射下显示蓝色荧光错误信息,移除紫外光源后显示正确的信息。

3.2 传感

CDs 已被广泛用作环境或生物系统中各种分析物的荧光探针。CDs 体积小,比表面积大,表面官能团丰富,对周围环境(如温度、离子强度、PH 等)非常敏感,因此周围环境的会导致其性质发生改变,尤其是光学性质,比如荧光增强/激活(开启)和猝灭(关闭)^[49]。基于 CDs 的复合材料作为温度传感器,当温度从 25 °C 增加到 110 °C 时在 464 nm 的发光强度降低,表现出良好的线性关系^[50]。CDs 还可用于检测 Pt^{2+} ^[51]、 Hg^{2+} ^[52]、 Fe^{3+} ^[53]、 ONOO^{-} ^[54] 和 ClO^{-} ^[55] 等阳离子和阴离子,这些阳离子和阴离子可以通过配位/静电作用或自由基反应与 CDs 表面的羧基、氨基等基团结合。Lesanif 等^[53]通过在氮掺杂 CDs 表面偶联异硫氰酸荧光素,开发了一种双光子双发射荧光多功能探针。所设

计的探针对 Fe^{3+} 离子具有超强的灵敏性,双光子激发下的检出限为 2.21 nm。

3.3 发光二极管

CDs 应用于发光二极管(LED)可作为荧光粉和发射层。前者是将紫外或者蓝色激发光源与 CDs 荧光粉集成,来实现多色白光发光二极管(white light emitting diode, WLED)。后者则是直接应用在发射层,发挥 CDs 电致发光性能(CDs 会主动发光,无需添加任何光源)。可将 CDs 作为荧光粉均匀掺杂到基体材料(如 PVA、聚苯乙烯、环氧树脂、淀粉、二氧化硅,甚至无机盐),但到目前为止,通过此方法生产高发光效率和显色指数的多色/白色发光二极管的技术仍存在挑战,固态荧光、高 QY、窄频宽的高性能 CDs 仍有待于进一步开发^[49]。基于 CDs 的电致发光 LED 的典型器件结构则主要包括阳极、空穴传递层、有源发射层、电子传递层和阴极。一般来说,活性发射层可以由纯 CDs 或 CDs/聚合物复合材料构建。电极和部分传输层材料经过热蒸发处理,而基于 CDs 的活性发射层和一些有机共轭缓冲层材料经过溶液处理^[56]。

将 CDs 直接应用于 LED 的发射层,大大简化了器件的配置。Wang 等^[57]用固态 CDs 作为发射层制作了 WLED 器件。利用 CDs 作为单发射层,可实现溶液处理倒置白色 LED^[58]。Wang 等^[59]利用聚集诱导的发光红移和展宽 CDs,成功地制备了可调谐相关色温的白色 CDs-LED,实现了一系列暖白、纯白和冷白的 CDs-LED,并沿着黑体辐射曲线依次发射。这些 LED 的最大亮度和外量子效率分别为 $1\ 414\sim 4\ 917\ \text{cd}\ \text{m}^{-2}$ 和 $0.08\%\sim 0.87\%$,几乎达到了白光 LED 的最佳性能。据了解,这是第一次通过控制 CDs 的聚集度来实现可调谐的白色电致发光 CDs-LED。电致发光 CDs-LED 的研究应得到更多的重视。

4 结 语

由于合成 CDs 的前驱体和制备方法不同,最终产出的 CDs 结构也不同。因此,根据结构进行分类,可以分为 GQDs、CQDs、CNDs 和 CPDs。制备 CDs 的方法可分为自上而下和自下而上两类,目前来看自下而上的一类的方法前景较为广阔,其碳源来源广泛,制得的 CDs 的 QY 也比较高。CDs 的应用范围广泛,其发光性能优异,将其应用在 LEDs 上可以进一步提高其性能,CDs 未来很可能将在照明和显示领域得到研究者的更多关注。

参考文献:

- [1] ZHAO B, YU R N, XU K X, *et al.* Highly efficient carbon dot-based room-temperature fluorescence-phosphorescence dual emitter [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021 (9): 15577-15582.
- [2] ZHU Z J, ZHAI Y L, LI Z H, *et al.* Red carbon dots: optical property regulations and applications [J]. *Materials Today*, 2019 (30): 52-79.
- [3] YU X W, LIU K K, ZHANG H Y, *et al.* Carbon dots-in-EuAPO-5 zeolite: triple-emission for multilevel luminescence anti-counterfeiting [J]. *Small*, 2021, 17 (46): 2103374.
- [4] WANG J Y, ZHU Y H, WANG L. Synthesis and applications of red-emissive carbon dots [J]. *The Chemical Record*, 2019, 19 (10): 2083-2094.
- [5] CATERINA T, AGATINO Z, ANDREA P, *et al.* Catalysis with carbon nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (47): 27659-27664.
- [6] LIU X H, ZHENG J X, YANG Y Z, *et al.* Preparation of N-doped carbon dots based on starch and their application in white LED [J]. *Optical Materials*, 2018, 86 (Dec.): 530-536.
- [7] 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.
- [8] XIA C L, ZHU S J, FENG T L, *et al.* Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots [J]. *Advanced Science*, 2019, 6 (23): 1901316.
- [9] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective [J]. *Nano Research*, 2015, 8 (2): 355-381.
- [10] XU X Y, ROBER R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (40): 12736-12737.
- [11] BOTTINI M, CHIDAMBARA B, MARCIA I D, *et al.* Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (2): 831-836.
- [12] ZHOU J G, CHRISTINA B, LI R Y, *et al.* An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (4): 744-745.

- [13] 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.
- [14] HU S L, NIU K Y, SUN J, *et al.* One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (4): 484-488.
- [15] HU S L, LIU J, YANG J L, *et al.* Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13 (12): 7247-7252.
- [16] LIU C, ZHAO Z, ZHANG R L, *et al.* Strong infrared laser ablation produces white-light-emitting materials via the formation of silicon and carbon dots in silica nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (15): 8266-8272.
- [17] CARLOS D B, RAFAEL T M, ALEXANDER P, *et al.* Fabrication by laser irradiation in a continuous flow jet of carbon quantum dots for fluorescence imaging [J]. *Acs Omega*, 2018, 3 (3): 2735-2742.
- [18] PENG H, JADRANKA T S. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (23): 5563-5565.
- [19] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (34): 6473-6475.
- [20] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (23): 8660-8667.
- [21] ZHU H, WANG X L, LI Y L, *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties [J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2009, 4 (34): 5118-5120.
- [22] LIU C J, ZHANG P, TIAN F, *et al.* One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (35): 13163-13167.
- [23] GUAN W W, GU W, YE L, *et al.* Microwave-assisted polyol synthesis of carbon nitride dots from folic acid for cell imaging [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, 9 (1): 5071-5078.
- [24] WANG W, LI Y M, CHENG L, *et al.* Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for cell labeling [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 2 (1): 46-48.
- [25] FENG J, WANG W J, HAI X, *et al.* Green preparation of nitrogen-doped carbon dots derived from silkworm chrysalis for cell imaging [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4 (3): 378-393.
- [26] HUANG J J, RONG M Z, ZHANG M Q. Preparation of graphene oxide and polymer-like quantum dots and their one- and two-photon induced fluorescence properties [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18 (6): 4800-4806.
- [27] JIANG K, WANG Y H, GAO X L, *et al.* Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong room temperature phosphorescent carbon dots by microwave irradiation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (21): 6216-6220.
- [28] LIU Q L, ZHANG N, SHI H Y, *et al.* One-step microwave synthesis of carbon dots for highly sensitive and selective detection of copper ions in aqueous solution [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42 (4): 3097-3101.
- [29] BOURLINOS A B, ANDREAS S, DEMETRIOS A, *et al.* Surface functionalized carbogenic quantum dots [J]. *Small*, 2008, 4 (4): 455-458.
- [30] WANG F, PANG S P, WANG L, *et al.* One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (16): 4528-4530.
- [31] ZHOU J J, SHENG Z H, HAN H Y, *et al.* Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source [J]. *Materials Letters*, 2012, 66 (1): 222-224.
- [32] WU X, TIAN F, WANG W X, *et al.* Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1 (31): 4676-4684.
- [33] ZHUO Y, MIAO H, ZHONG D, *et al.* One-step synthesis of high quantum-yield and excitation-independent emission carbon dots for cell imaging [J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 197-200.
- [34] GUO Y M, ZHANG L F, CAO F P, *et al.* Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg^{2+} [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6 (1): 35795.
- [35] ZHANG B, LIU C Y, LIU Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 2010 (28): 4411-4414.
- [36] YANG Z C, WANG M, ANNA M Y, *et al.* Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate [J]. *Chemical Communica-*

- tions, 2011, 47 (42): 11615-11617.
- [37] HSU P C, CHANG H T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (33): 3984-3986.
- [38] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (30): 7800-7804.
- [39] 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*, 2015, 127 (18): 5450-5453.
- [40] HOLA K, MARIA S, SERGII K, *et al.* Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots [J]. *ACS Nano*, 2017, 11 (12): 12402-12410.
- [41] LU S Y, SUI L Z, WU M, *et al.* Graphitic nitrogen and high-crystalline triggered strong photoluminescence and room-temperature ferromagnetism in carbonized polymer dots [J]. *Advanced Science*, 2019, 6 (2): 1801192.
- [42] 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.
- [43] KWON W, DO S G, JINUK L, *et al.* Freestanding luminescent films of nitrogen-rich carbon nanodots toward large-scale phosphor-based white-light-emitting devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (9): 1893-1899.
- [44] WANG Y Y, LI Y, YAN Y, *et al.* Luminescent carbon dots in a new magnesium aluminophosphate zeolite [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (79): 9006-9008.
- [45] BAI L Q, XUE N, WANG X R, *et al.* Activating efficient room temperature phosphorescence of carbon dots by synergism of orderly non-noble metals and dual structural confinements [J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (20): 6658-6664.
- [46] LIU J C, WANG N, YU Y, *et al.* Carbon dots in zeolites: a new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes [J]. *Advanced Science*, 2017, 3 (5): e1603171.
- [47] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (25): 4598-4601.
- [48] ZHANG C, LI T T, ZHENG Y, *et al.* Modulating triplet excited-state energy in phosphorescent carbon dots for information encryption and anti-counterfeiting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (36): 43241-43246.
- [49] 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.
- [50] YAO C X, XU Y, XIA Z G. A carbon dot-encapsulated UiO-type metal organic framework as a multifunctional fluorescent sensor for temperature, metal ion and pH detection [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (16): 4396-4399.
- [51] GAO W L, SONG H H, WANG X, *et al.* Carbon dots with red emission for sensing of Pt^{2+} , Au^{3+} , and Pd^{2+} and their bioapplications in vitro and in vivo [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (1): 1147-1154.
- [52] ZHANG M, WANG W T, YUAN P, *et al.* Synthesis of lanthanum doped carbon dots for detection of mercury ion, multi-color imaging of cells and tissue, and bacteriostasis [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 1137-1147.
- [53] LESANIF P, GURVINDER S, CHRISTINA M V, *et al.* Two-photon dual-emissive carbon dot-based probe: deep tissue imaging and ultrasensitive sensing of intracellular ferric ions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (16): 18395-18406.
- [54] LIU J J, DONG Y Y, MA Y X, *et al.* One-step synthesis of red/green dual-emissive carbon dots for ratiometric sensitive ONOO probing and cell imaging [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (28): 13589-13598.
- [55] WEI Z N, LI H Q, LIU S B, *et al.* Carbon dots as fluorescent/colorimetric probes for real-time detection of hypochlorite and ascorbic acid in cells and body fluid [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91 (24): 15477-15483.
- [56] ZHAO B, TAN Z A. Fluorescent carbon dots: fantastic electroluminescent materials for light-emitting diodes [J]. *Advanced Science News*, 2021, 8 (7): 2001977.
- [57] WANG F, CHEN Y H, LIU C Y, *et al.* White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence [J]. *Chemical Communications-Royal Society of Chemistry*, 2011, 47 (12): 3502-3504.
- [58] PAULO-MIRASOL S, MARTÍNEZ-FERRERO E, PALOMARE E. Direct white light emission from carbon nanodots (C-dots) in solution processed light emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 11315-11321.
- [59] WANG Z B, JIANG N Z, LIU M L, *et al.* Bright electroluminescent white-light-emitting diodes based on carbon dots with tunable correlated color temperature enabled by aggregation [J]. *Small*, 2021, 17 (52): 2104551.

(编辑 张永博)