



## 溶剂热法合成橙-绿双波段荧光碳点

刘睿, 沈鸿烈, 崔树松, 李树兵, 葛加伟, 江耀华

引用本文:

刘睿, 沈鸿烈, 崔树松, 等. 溶剂热法合成橙-绿双波段荧光碳点[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 379-385.

LIU Rui, SHEN Hong-lie, CUI Shu-song, et al. Solvothermal Synthesis of Orange-green Dual Emission Carbon Dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 379-385.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204104.0379>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 壳聚糖碳点的水热法制备及其对金属离子的选择性研究

Hydrothermal Preparation of Chitosan Carbon Dots and Their Selectivity to Metal Ions

发光学报. 2019, 40(3): 289-297 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194003.0289>

### 溶剂对石墨烯量子点荧光性质的影响

Effects of Solvent on Luminescent Properties of GQDs

发光学报. 2016, 37(9): 1031-1036 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163709.1031>

### 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究

Preparation of N-doped Fluorescent Carbon Dots with High Quantum Yield for In-vitro Bioimaging

发光学报. 2017, 38(12): 1567-1574 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173812.1567>

### 以醇溶剂为碳源制备碳点的荧光性能

Synthesis and Fluorescence Property of Carbon Dots with Alcohol Carbon Source

发光学报. 2018, 39(9): 1246-1251 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183909.1246>

### 水溶性CdTe量子点荧光探针的制备表征及应用

Preparation, Characterization and Application of Water-soluble CdTe Luminescent Probes

发光学报. 2013, 34(7): 829-835 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133407.0829>

文章编号: 1000-7032(2020)04-0379-07

## 溶剂热法合成橙-绿双波段荧光碳点

刘 睿, 沈鸿烈\*, 崔树松, 李树兵, 葛加伟, 江耀华

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 江苏 南京 210016)

**摘要:** 荧光碳点具有激发波长依赖的独特性质,有望基于此制备检测溶液 pH 值的荧光探针。以柠檬酸和尿素为原料、N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,采用一步溶剂热法在 200 °C 下保温 12 h 制备了一种新型的具有橙-绿双波段荧光发射性能的水溶性碳点。采用透射电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱等方法对荧光碳点的组成和形貌进行了表征,还通过荧光发射光谱和紫外-可见吸收光谱对其光学性能进行了研究。结果表明,制备的碳点粒径为 2.7~4.3 nm,表面带有大量含氧官能团,具有良好的水分散性。在 440 nm 和 540 nm 波长光激发下分别呈现绿色(500 nm)和橙色(590 nm)双波段荧光发射。合成的荧光碳点发光性能对 pH 值具有敏感性;在强碱性溶液中,590 nm 的荧光强度比水溶液中提高了 6.71 倍,同时吸收峰的蓝移使得自然光下其溶液颜色发生了明显改变,具有强碱性指示剂的作用;在 pH 值为 2~6 的酸性溶液中,500 nm 与 590 nm 发光峰强度比与 pH 值之间呈现良好的线性关系,展现了作为 pH 值比率荧光探针的应用潜力。

**关键词:** 荧光碳点; 溶剂热法; 橙-绿双波段荧光; pH 传感

中图分类号: TB34

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204104.0379

## Solvothermal Synthesis of Orange-green Dual Emission Carbon Dots

LIU Rui, SHEN Hong-lie\*, CUI Shu-song, LI Shu-bing, GE Jia-wei, JIANG Yao-hua

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

\* Corresponding Author, E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn

**Abstract:** Carbon dots (CDs) are excitation wavelength-dependent and are expected to be a new type pH fluorescent probe. CDs that exhibited bright orange-green dual fluorescence emission bands were solvothermally synthesized in one pot by heating of citric acid (CA) and urea in N, N-dimethylformamide (DMF) at 200 °C for 12 hours. The CDs were characterized through transmission electron microscope, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy for composition, phase and morphology. In addition, ultraviolet-visible absorption spectra and fluorescence spectroscopy were used to measure the optical performance for the as-prepared CDs. It was found that the diameter of the CDs ranged from 2.7 nm to 4.3 nm with oxygenous groups on their surface and the CDs had good dispersion in aqueous solution. They showed PL peaks at green (500 nm) and orange (590 nm) under excitation of 440 nm and 540 nm respectively. These kinds of CDs had sensitivity to pH since their PL intensity of 590 nm wavelength in alkaline condition was 6.71 times higher than in neutral water and the UV-Vis absorbance peak showed blue-shifted leading to the color change of the solution. Besides, PL intensity

收稿日期: 2020-01-23; 修订日期: 2020-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(61774084); 江苏省科技成果转化专项资金(BA2019047)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61774084); Special Fund of Jiangsu Province for The Transformation of Scientific and Technological Achievements(BA2019047)

ratio of 500 nm to 590 nm was linear against pH values from 2 to 6 that laid the foundation for the use of CDs in pH sensing applications.

**Key words:** fluorescent carbon dots; solvothermal method; orange-green dual fluorescence emission bands; pH sensing

## 1 引 言

碳点(Carbon dots, CDs)作为一种原料廉价、合成便捷的新型碳纳米材料,具有优良的发光性能、抗光漂白能力和良好的水溶性、化学稳定性以及生物相容性<sup>[1-5]</sup>,在分子传感、离子检测、光催化、药物载体及生物成像等研究领域取得了重要进展<sup>[6-7]</sup>。通常条件下所合成的碳点在激发时只在蓝光区域具有单一发射,而许多目前报道的具有绿、黄或更长波长荧光碳点的合成方法需具备苛刻的合成条件或复杂的分离方法,因此便捷低成本地合成具有多色发光特性的荧光碳点是扩大碳点应用的重要需求<sup>[8-9]</sup>。具有长波长发射的水溶性碳点尤其适合生物荧光成像领域的应用,长波长荧光探针相较于短波长荧光更不易被其他生物分子自发荧光干扰,具有更高的信噪比和灵敏度<sup>[10]</sup>。另外,长波长荧光具有相对更深的组织穿透性,并且相对能量较低,可以减少给生物样品带来的损伤<sup>[11]</sup>。所以,开发具有长波双波段特性的 CDs 可以有效避免短波长单发射 CDs 的缺点,对疾病检测和诊断、药物发展及治疗评估等方面具有重要意义。

监测 pH 值的变化在我们生活中有着重要作用。利用对 pH 具有不同响应的两种荧光团的比率荧光探针定性地测量 pH 值是常见的荧光监测 pH 值技术,具有抗干扰能力强的特点。碳点由于具有良好的水溶性、宽的激发谱、大的比表面积和生物相容性而成为非常有潜力的荧光探针。

本文采用溶剂热法,一步合成了具有 500 nm 和 590 nm 双波段荧光特性的水溶性碳点,对溶液的 pH 具有良好的响应能力。文中所制备的碳点尺寸均一,粒径分布在 2.7~4.3 nm 左右,具有作为 pH 传感器及比率荧光探针的潜在应用价值。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与实验用具

柠檬酸(分析纯)和 N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)购自南京化学试剂股份有限公司。尿素

(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。针式过滤器购于扬中赛锡实验仪器。透析袋来自美国联合碳化(Viskase)。

### 2.2 碳点的制备

双发射水溶性荧光碳点合成方法如下:3.152 g 柠檬酸、1.201 g 尿素溶于 20.0 mL DMF 中,搅拌并超声 10 min,待固体全部溶解后,将其倒入 50 mL 聚四氟乙烯内胆并转移至高压反应釜中,在 200 °C 恒温烘箱中保温 12 h,冷却至室温后得到棕红色溶液,表明碳点的生成。使用透析袋(MD44-1000D)透析 72 h 后,将得到的溶液进行离心处理(12 000 r/min, 30 min),取上清液用微孔滤膜(0.22 μm)过滤后,在 40 °C 下真空干燥可得黑色碳点粉末。

### 2.3 碳点对 pH 值敏感性的测试

将制备好的 CDs 固体用超纯水配制成 1.00 mg·mL<sup>-1</sup>的 CDs 溶液,然后用 HCl 和 NaOH 水溶液配制成不同 pH 值,将不同 pH 值的溶液装成等量 5.0 mL,然后向其中加入 2.0 μL CDs 溶液。充分振荡 10 min 后,测定当激发波长分别为 440 nm 和 540 nm 时的荧光发射峰的强度及位置变化,所有实验都在室温下进行。

### 2.4 测试仪器

采用紫外-可见分光光度计(UV-2550, Shimadzu, 日本)、荧光光谱仪(PTI QM40-NIR)、傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet NEXUS 670 FT-IR, 美国)、显微激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia, 英国)、透射电子显微镜(HT-7700, 日本日立公司)、X 射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250XI, 赛默飞)以及日本 Rigaku XRD Smartlab 型 X 射线衍射仪对材料的成分、结构和性能进行表征。所有测试均在常温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 荧光及紫外-可见吸收光谱

在自然光下所制备的 CDs 水溶液为浅黑色液体,在 355 nm 紫外激光照射下发出绿色荧光,在 500 nm 氙灯光源激发下发出橙色荧光。图 1

是 CDs 在水溶液中的荧光发射峰值位置与强度随激发波长变化图谱,可以看出 CDs 发射峰位置展现出明显的激发波长相依性,与文献报道过的碳点荧光性质一致<sup>[12]</sup>。同时从图 1(a)可以看出,CDs 发射峰位置随着激发波长的增加主要集中于 480 ~ 500 nm 和 580 ~ 600 nm 两个波段区间,呈现出双荧光波段发射的特点。从图 1(b)中看出当激发波长为 280 ~ 480 nm 时,CDs 荧光强度先上升后下降,最大值对应激发波长为 440 nm,相应的最大发射波长位于 500 nm 的绿光区域附近。当激发波长为 500 ~ 580 nm 时相应发射峰随之红移,发射波长均超过了 570 nm,荧光强度同样呈现先上升后下降的趋势,极大值对应激发波长为 540 nm,相应的发射波长位于 590 nm 的橙光区域。插图分别为 440 nm 和 540 nm 激发下 CDs 的荧光发射光谱。

利用紫外-可见分光光度计对所合成碳点的紫外-可见吸收光谱进行了表征,结果如图 2 所示。从图中可看出,碳点溶液在 247 nm 附近存在

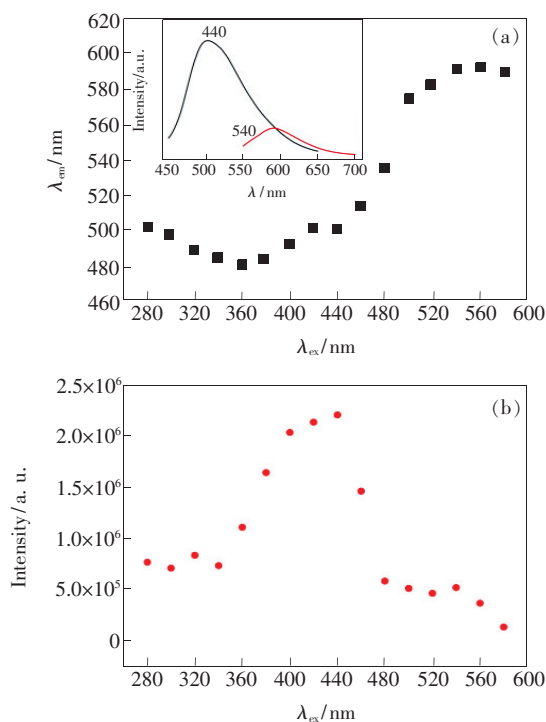


图 1 碳点的荧光发射光谱峰值随激发波长增加的位置变化(a)和强度变化(b),插图分别为发射谱为 440 nm 和 540 nm 激发下的发射谱。

Fig. 1 Photoluminescence (PL) emission spectra of CDs. (a) Emission wavelength to excitation wavelength. (b) PL intensity to excitation wavelength. Inset graph is PL spectra under excitation of 440 nm and 540 nm.

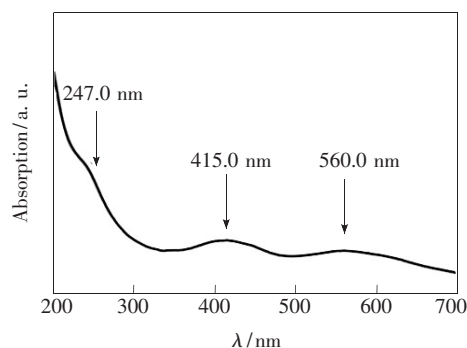


图 2 碳点水溶液紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of CDs

吸收肩,且在 415 nm 和 560 nm 两处具有明显的吸收峰,与其他文献中所报道的碳点吸收峰相一致。其中吸收肩来自于 C=C 和 C=N 的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[8]</sup>。而位于低能区的 415 nm 吸收峰与 560 nm 吸收峰则来自于碳点表面态的跃迁,分别对应于 C=N 的  $n-\pi^*$  跃迁与包含有 C—N/C=N 或 C—O 的芳香共轭结构中的  $n-\pi^*$  跃迁<sup>[13-14]</sup>。值得注意的是,560 nm 的吸收峰与橙光发射峰值对应的激发波长 540 nm 非常接近,说明橙光发射正是来自于该吸收峰对应的碳点结构<sup>[15]</sup>。

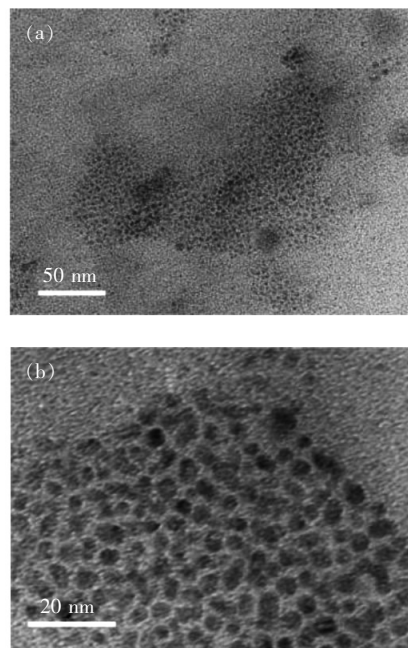


图 3 合成碳点的 TEM 图

Fig. 3 Transmission electron microscope (TEM) image of synthesized CDs

### 3.2 合成碳点的微结构与组分分析

对所合成碳点的形貌进行了表征,结果如图 3 所示。从图中可看出所合成碳点分布均匀,成

球状, 粒径大小在 2.7 ~ 4.3 nm 之间, 具有较好的分散性, 量子点尺寸大小和表面态的差异可能是造成荧光激发波长依赖现象的原因<sup>[12]</sup>。

图 4 是碳点的 XRD 和拉曼图谱。X 射线衍

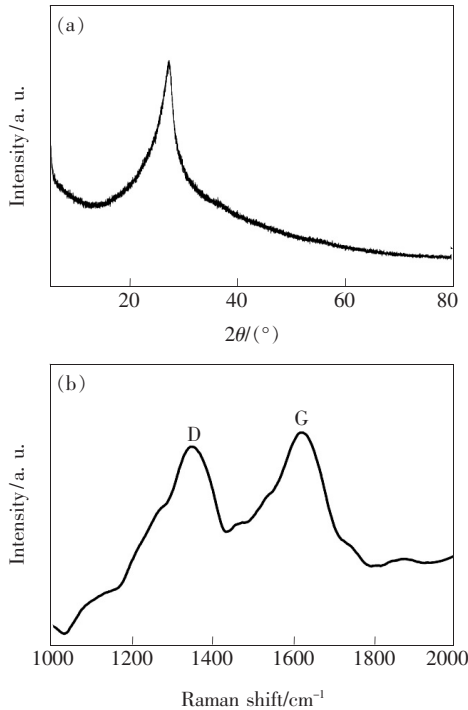


图 4 合成碳点的 XRD 图谱 (a) 和拉曼光谱 (b)

Fig. 4 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of synthesized CDs

射图表明, 碳点在 27.2° 附近有一个宽峰, 对应于典型的石墨的 (002) 晶面, 这表明碳点核心的共轭结构以非常接近于石墨的方式 ( $\approx 0.35$  nm) 进行层间堆叠, 与其他文献所报道的碳点的衍射峰位置十分接近<sup>[16]</sup>。

从拉曼图谱中可以看出代表碳材料缺陷区域的 D 峰位于  $1340\text{ cm}^{-1}$ , 代表石墨结构的  $\text{sp}^2$  杂化碳的 G 峰位于  $1605\text{ cm}^{-1}$ , D 峰和 G 峰的强度比值  $I_D/I_G$  为 1.18:1, 说明所合成的碳点具有一定的石墨化程度, 同时在边缘也存在着大量的缺陷, 呈高度的无定型态<sup>[17]</sup>。

从傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) (图 5) 可以看

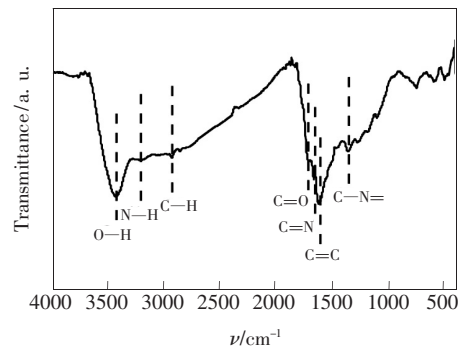


图 5 合成碳点的 FT-IR 光谱

Fig. 5 Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum of synthesized CDs

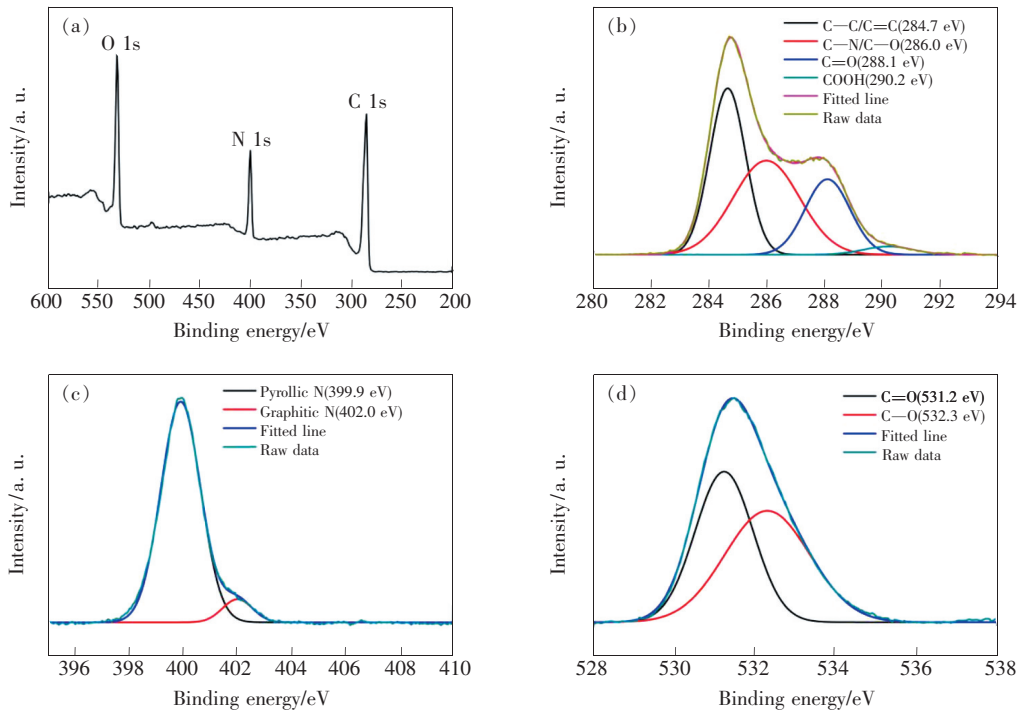


图 6 合成碳点的 XPS 全谱 (a) 及 C 1s (b)、N 1s (c)、O 1s (d) 的高分辨 XPS 谱图。

Fig. 6 XPS (a) and C 1s (b), N 1s (c), O 1s (d) spectra of synthesized CDs.



出,碳点表面有大量含O元素与N元素的极性官能团:羟基( $3432\text{ cm}^{-1}$ )、氨基( $3199\text{ cm}^{-1}$ )和羧基( $1714\text{ cm}^{-1}$ ),使得碳点具有非常好的亲水性,而 $\text{C}=\text{C}$ ( $1621\text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{C}=\text{N}$ ( $1660\text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{C}-\text{N}$ ( $1358\text{ cm}^{-1}$ )的伸缩振动峰的存在则表明在溶剂热反应过程中形成了共轭芳香结构,同时N元素掺杂进了碳核之中<sup>[18-22]</sup>。

为进一步探究碳点的成分与结构,对其进行了X射线光电子能谱(XPS)表征(图6)。从碳点的XPS全谱(图6(a))中可看出碳点主要由C、N、O三种元素组成。三种元素的原子比例分别为62.81%、15.82%和21.37%。碳点的高分辨XPS谱显示碳点的C 1s谱(图6(b))可以拟合为4个部分:位于284.7 eV处的 $\text{sp}^2\text{ C}$ ( $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ ),位于286.0 eV处的 $\text{sp}^3\text{ C}$ ( $\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{N}$ ),位于288.1 eV处的 $-\text{C}=\text{O}$ 和位于290.2 eV处的 $-\text{COOH}$ 。图6(c)是碳点的高分辨N 1s谱。N 1s谱可以拟合为两个部分:吡咯氮(399.9 eV)和石墨氮(402.0 eV)。图6(d)是碳点的高分辨O 1s谱,包含两个成分,分别是位于531.2 eV的 $\text{C}=\text{O}$ 和位于532.3 eV的 $\text{C}-\text{O}$ <sup>[23-24]</sup>。

### 3.3 对pH值的敏感性

为了进一步探究CDs的光学性质,考察了CDs的光学性能对溶液pH值的敏感性,实验结果如图7和图8所示。当激发波长为440 nm和540 nm时,分别测试了碳点溶液发光峰随pH值变化的情况,从图7(c)中可以发现CDs的两个发射峰荧光强度均随pH值的增加整体呈上升趋势。当pH值在2~5的酸性条件下,440 nm激发下碳点荧光发射峰位于515 nm左右,540 nm激发下则位于600 nm左右,均较中性条件出现了红移,呈现出pH值依赖的特点。从图8中可以发现pH=2时的吸收谱与pH=7时的吸收谱形状相似,但是吸收强度有所下降,从而造成了发射强度的下降。比较440 nm激发下500 nm的荧光强度与540 nm激发下590 nm的荧光强度以及两处荧光强度的比值与pH值的关系,发现pH值在2~6区间内,荧光强度比与pH值之间呈线性关系,线性回归方程为:

$$I_{500}/I_{590} = 60.8143 - 8.17697\text{pH}, \quad (1)$$

相关系数 $R^2 = 0.97994$ ,由此可利用碳点制备比率荧光探针半定量地检测酸性溶液的pH值,对利

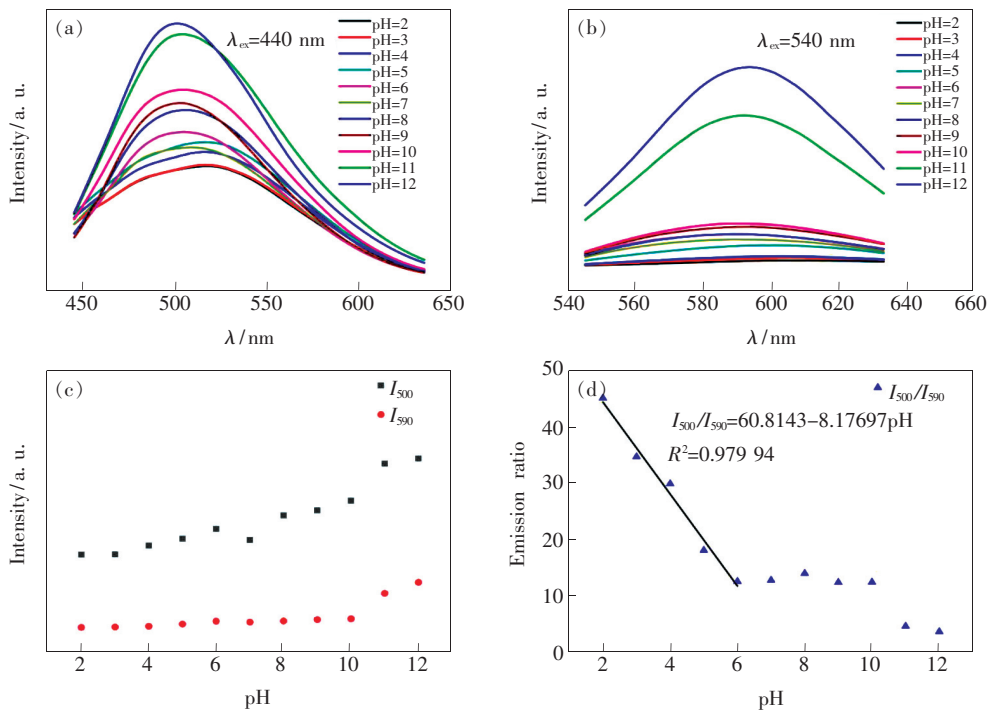


图7 合成碳点在不同pH值时的荧光发射光谱。(a)激发波长为440 nm;(b)激发波长为540 nm;(c)500 nm与590 nm的荧光强度与pH值的关系;(d)荧光强度比率与pH值的关系。

Fig. 7 PL emission spectra of synthesized CDs at different pH conditions. (a) Under excitation of 440 nm. (b) Under excitation of 540 nm. (c) PL emission intensity at different pH conditions. (d) Linear relationship with pH value of PL emission intensity at pH 2-6.

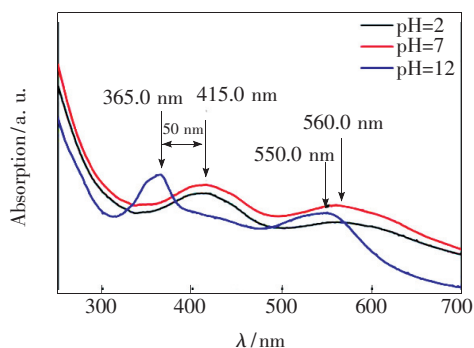


图 8 合成碳点在不同 pH 值时的紫外-可见吸收光谱  
Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of synthesized CDs at different pH conditions

用荧光生物成像来检测生物体内的 pH 值也提供了重要的参考。

另一方面,在强碱性条件(pH = 11 ~ 12)下,440 nm 和 540 nm 激发下的荧光强度均较中性条件下明显增强;pH = 12 时,440 nm 激发下最大荧光强度是 pH = 7 条件下的 1.91 倍,540 nm 激发下最大荧光强度则是 pH = 7 条件下的 6.71 倍。此外,还可以观察到自然光照下溶液外观由中性时的浅黑色变为了强碱性条件下的粉红色。从图 8 中可以发现,pH = 12 时的吸收谱与 pH = 7 时的吸收谱相比,415 nm 的吸收峰蓝移到了 365 nm,560 nm 的吸收峰蓝移到了 550 nm,同时不同波长下的吸收强度也发生了改变从而引起了溶液颜色的变化。因此所合成的碳点也具有一定强碱性指示剂的作用。

从 FT-IR、XPS 等分析结果中可知碳点表面连接有 C=N 以及氨基、羧基等官能团,因此碳点溶液随

pH 值的光学性质变化可以归因于这些基团的质子化-去质子化过程引起的表面电荷变化,例如氨基质子化后 N 元素的孤对电子不再参与碳核共轭  $\pi$  电子系统,从而引起了电子能级的改变,在其他文献中也观察到羧基接枝碳点具有类似的性能<sup>[8,25]</sup>。另一方面,在强碱性条件下,溶液中大量的氢氧根以氢键结合于碳点表面,而羟基作为供电子基团可以增强碳点荧光发射强度<sup>[26-27]</sup>。这也说明了所合成的碳点具有表面态相关的荧光机制。

## 4 结 论

通过一步溶剂法合成了具有橙光和绿光双波段发射荧光性质的 CDs。合成的 CDs 尺寸均匀,分布在 2.7 ~ 4.3 nm 之间,主要由 C、N、O 三种元素组成,表面有大量极性官能团,具有很好的水溶液分散性。CDs 在 27.2° 附近存在一个 XRD 宽峰,拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的强度比为 1.18:1,表明 CDs 表面呈高度的无定型态。发现溶液的 pH 值对 CDs 光学性能有显著的影响,CDs 在 440 nm 和 540 nm 激发下的荧光强度随 pH 值增加呈上升趋势。当 pH 值在 2 ~ 6 区间内时,碳点 500 nm 与 590 nm 处的碳点荧光强度比与 pH 值之间呈线性递减关系,有望据此制成比率荧光探针。在强碱性溶液中,500 nm 和 590 nm 的荧光强度相比水溶液中分别提高了 1.91 倍和 6.71 倍,同时吸收峰出现了一定蓝移造成自然光照下溶液颜色发生变化,具有强碱性指示剂的作用。

## 参 考 文 献:

- [1] MIAO P, HAN K, TANG Y G, *et al.*. Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 1586-1595.
- [2] SHARMA S, UMAR A, SOOD S, *et al.*. Photoluminescent C-dots: an overview on the recent development in the synthesis, physicochemical properties and potential applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 748: 818-853.
- [3] YU H J, SHI R, ZHAO Y F, *et al.*. Smart utilization of carbon dots in semiconductor photocatalysis [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(43): 9454-9477.
- [4] 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 Res.*, 2015, 8(2): 355-381.
- [5] XIAO L, SUN H D. Novel properties and applications of carbon nanodots [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2018, 3(6): 565-597.
- [6] 于淑娟, 陈宽, 汪丰, 等. 壳聚糖基聚合物碳点荧光材料合成及其自组装载药应用 [J]. *中国光学*, 2018, 11(3): 420-430.  
YU S J, CHEN K, WANG F, *et al.*. Synthesis of chitosan-based polymer carbon dots fluorescent materials and application of self-assembled drug-loading [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3): 420-430. (in Chinese)
- [7] LU S Y, SUI L Z, LIU J J, *et al.*. Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(15): 1603443-1-6.
- [8] DING H, YU S B, WEI J S, *et al.*. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence

- mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016,10(1):484-491.
- [9] 张博涵,田震,李迪,等. 发光碳纳米点的带隙调控及应用 [J]. *发光学报*, 2019,40(6):691-712.  
ZHANG B H, TIAN Z, LI D, *et al.*. Luminescent carbon dots: bandgap modulation and applications [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2019,40(6):691-712. (in Chinese)
- [10] WANG B Y, LI J, TANG Z Y, *et al.*. Near-infrared emissive carbon dots with 33.96% emission in aqueous solution for cellular sensing and light-emitting diodes [J]. *Sci. Bull.*, 2019,64(17):1285-1292.
- [11] 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):1700075-1-10.
- [12] JOVANOVIĆ S P, SYRGIANNIS Z, MARKOVIĆ Z M, *et al.*. Modification of structural and luminescence properties of graphene quantum dots by gamma irradiation and their application in a photodynamic therapy [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(46):25865-25874.
- [13] NIE H, LI M J, LI Q S, *et al.*. Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2014,26(10):3104-3112.
- [14] MIAO X, QU D, YANG D X, *et al.*. Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(1):1704740.
- [15] SUN S, ZHANG L, JIANG K, *et al.*. Toward high-efficient red emissive carbon dots: facile preparation, unique properties, and applications as multifunctional theranostic agents [J]. *Chem. Mater.*, 2016,28(23):8659-8668.
- [16] WANG J, CHENG C M, HUANG Y, *et al.*. A facile large-scale microwave synthesis of highly fluorescent carbon dots from benzenediol isomers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(25):5028-5035.
- [17] HOLÁ K, SUDOLSKÁ M, KALYTCHUK S, *et al.*. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots [J]. *ACS Nano*, 2017,11(12):12402-12410.
- [18] BAO L, LIU C, ZHANG Z L, *et al.*. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning [J]. *Adv. Mater.*, 2015,27(10):1663-1667.
- [19] 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.
- [20] CHEN J, WEI J S, ZHANG P, *et al.*. Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(22):18429-18433.
- [21] ZHU J Y, BAI X, BAI J L, *et al.*. Emitting color tunable carbon dots by adjusting solvent towards light-emitting devices [J]. *Nanotechnology*, 2018,29(8):085705.
- [22] GUO L, GE J C, LIU W M, *et al.*. Tunable multicolor carbon dots prepared from well-defined polythiophene derivatives and their emission mechanism [J]. *Nanoscale*, 2016,8(2):729-734.
- [23] FAN L L, ZHU M, LEE X, *et al.*. Direct synthesis of graphene quantum dots by chemical vapor deposition [J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2013,30(9):764-769.
- [24] HU S L, TRINCHI A, ATKIN P, *et al.*. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015,54(10):2970-2974.
- [25] XIA C, CAO M M, XIA J F, *et al.*. An ultrafast responsive and sensitive ratiometric fluorescent pH nanoprobe based on label-free dual-emission carbon dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(9):2563-2569.
- [26] ZHENG H Z, WANG Q L, LONG Y J, *et al.*. Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway [J]. *Chem. Commun.*, 2011,47(38):10650-10652.
- [27] ZHANG T X, ZHU J Y, ZHAI Y, *et al.*. A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission [J]. *Nanoscale*, 2017,9(35):13042-13051.



刘睿(1993-),男,河北保定人,硕士研究生,2017年于南京航空航天大学获得学士学位,主要从事荧光材料的研究。

E-mail: 729331591@qq.com



沈鸿烈(1958-),男,江西靖安人,博士,教授,博士研究生导师,1990年于中国科学院上海冶金研究所获得博士学位,主要从事光电材料与器件方面的研究。

E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn