文章编号:1000-7032(2021)12-1837-15

# 红光/近红外发射碳点制备、光学调控与应用

徐冀健,曲 丹\*,安 丽,汪夏燕,孙再成\*

(北京工业大学化学与生物系绿色催化与分离北京市重点实验室环境安全与生物效应中心,北京 100124)

**摘要:** 红光/近红外发射碳点(简称 R/NIR-CDs)具有生物相容性好、空间分辨率高等优势,受到了研究者们 的广泛关注。但目前报道的红光碳点往往存在荧光量子效率低、半峰宽较宽且具有激发波长依赖的缺陷,限 制了其在生物医学领域的应用。因此,合成制备高荧光量子产率(PLQY)、半峰宽窄且激发非依赖的红光/近 红外发射碳点具有十分重要的意义。本文首先阐述了近年来几种具有代表性的典型前驱体及其合成碳点, 总结了尺寸效应、杂原子掺杂、表面态等高效的碳点光学调控理论,并简要介绍了红光/近红外发射碳点在生 物成像、疾病治疗及白光发光二极管中的应用现状。最后,针对红光/近红外发射碳点的发光机理、制备方法 中面临的问题与挑战进行了展望。

关 键 词:碳点;红光/近红外发射;光学调控;生物成像;LED
 中图分类号:0482.31
 文献标识码:A
 DOI: 10.37188/CJL.20210302

# Preparation, Optical Control and Application of Red/Near Infrared Emitting Carbon Dots

XU Ji-jian, QU Dan\*, AN Li, WANG Xia-yan, SUN Zai-cheng\*

 (Center of Excellence for Environmental Safety and Biological Effects, Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, Department of Chemistry and Biology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)
 \* Corresponding Authors, E-mail: danqu@ bjut. edu. cn; sunzc@ bjut. edu. cn

Abstract: Red/near-infrared emitting carbon dots(marked as R/NIR-CDs) have the advantages of good biocompatibility and high spatial resolution, which had attracted the attention of researchers. However, the currently reported red carbon dots often have the defects of low fluorescence quantum efficiency, wide full width at half-maximum and excitation wavelength dependence, which limit their application in the biomedical field. Therefore, it is of great significance to synthesize carbon dots with high photoluminescence quantum yield(PLQY), narrow half-width and excitation-independent red/near-infrared emission. This article first describes several representative typical precursors and their synthesized carbon dots in recent years, and then summarizes several efficient regulation methods for the optical properties of CDs such as size effect, heteroatom doping, surface state, *etc*, and briefly introduces the application of red/near infrared emitting carbon dots in bioimaging, disease treatment and white light emitting diodes. Finally, the problems and challenges faced in the luminescence mechanism and the preparation method of red/near-infrared emitting carbon dots are prospected.

收稿日期: 2021-09-16;修订日期: 2021-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(21805004,21671011,21872001,51801006,21625501);北京市自然科学基金(2192005);北京市教委项目 (KM201910005016);北京市卓越科学家计划(BJJWZYJH01201910005017)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21805004,21671011,21872001,51801006,21625501); Natural Science Foundation of Beijing Municipality(2192005); Beijing Municipal Science and Natural Science Fund Project(KM201910005016); Beijing Outstanding Young Scientist Program(BJJWZYJH01201910005017)

Key words: carbon dots; red/NIR emission; optical control; bioimaging; LED

# 1引言

碳点自 2004 被研究人员发现[1] 以来已成为 一种新兴的碳基材料,由于具有独特的化学和物 理特性、较高的抗光漂白性能、良好的生物相容性 以及低毒性等优良性质引起了研究者的极大兴 趣。从微观结构上来看,碳点通常被认为是一组 直径小于10 nm 的超小、具有光致发光性质的碳 纳米结构,包括石墨烯量子点(GQDs)、碳量子点 (CQDs)、碳纳米点(CNDs)和聚合物点<sup>[2]</sup>。尽管 拥有这些优越的物理化学性质,但是目前大多数 的碳点仅能在蓝光区域表现出发射,与传统量子 点相比发射效率相对较低,因此碳点的应用受到 了限制。例如在生物成像方面蓝绿光的发射不能 深入穿透组织<sup>[3]</sup>.还可能受生物自体荧光干扰。 因此,合成具有强红光/近红外(NIR)发射的碳点 已被公认为是在大多数领域促进碳点实际应用的 关键<sup>[4]</sup>。基于大多数合成出的碳点都只有蓝绿 光发射的原因,碳点领域研究者们一直希望设计 合成出红光碳点。Hao 通过调控激发波长可将碳 点荧光发射调控至 650 nm 处<sup>[5]</sup>, Qu 报道了拥有 三种原色发光最长发射可达 650 nm 的红光碳 点<sup>[6]</sup>, Pan 也得到了量子产率 26.2% 的红光碳 点<sup>[7]</sup>。但这些报道中的碳点存在激发依赖发射 现象,这种激发依赖发射得到的荧光强度很弱,量 子产率低。Lin 课题组以芳香类化合物作为前驱 体合成得到的碳点克服了这些缺点[8],以对苯二 胺为前驱体合成的碳点在 604 nm 有无激发波长 依赖的红光发射:Ou 课题组也通过选择合适反应 溶剂得到红光发射可达 638 nm 的全彩色碳点体 系<sup>[9]</sup>:Lu 同样利用苯二胺将碳点的荧光发射拓展 至近红外区域<sup>[10]</sup>。这些工作为红光/近红外发射 碳点的合成研究提供了新的思路。此后涌现了许 多红光/近红外发射碳点的新工作新进展。本文 主要介绍和总结了这些 R/NIR-CDs 的前驱体、光 学调控机理以及实际应用的最新进展。

近年来,红光/近红外发射碳点文章数量稳步增长,极大地推进了其研究进程。针对前文所提到的 大多数红光碳点具有激发波长依赖的发射、荧光量 子产率(PLQY)不高并且随着波长的增加强度迅速 下降等问题<sup>[11]</sup>,如何合理控制前驱体、探索总结发 光红移的光致发光机理并加以应用尤为重要。本文 侧重于阐述最近几年来 R/NIR-CDs 的典型前驱体 及其合成碳点,总结其光学调控的方法、荧光发光机 理以及生物与医药学等方面应用的最新进展。最 后,提出了红光碳点未来研究面临的主要挑战和展 望。针对目前 R/NIR-CDs 研究中的薄弱环节提出 相应完善制度,希望有助于推动碳点在生物学、医药 学等领域的应用研究。

2 典型红光/近红外发射碳点合成 制备前驱体

## 2.1 柠檬酸

在众多前驱体中,柠檬酸(CA)由于在结构上 具有多个羟基和羧基,在碳点合成过程中既可以 使得碳点表面获得羧基羟基等官能团,又可以与 其他前驱体成环或自身闭环增加有效共轭长度, 因而是自下而上法制备碳点最常用前驱体之 一[12]。而尿素作为最常见的氮掺杂氮源,常用于 与 CA 溶剂热生成红色荧光碳点。Miao 从 CA 和 尿素出发,通过改变反应温度和 N, N-二甲基甲酰 胺(DMF)中 CA/尿素的比例合成了多色发射 CDs<sup>[13]</sup>。通过控制反应条件(图1)如提高反应温 度和 CA/尿素比,可以分别得到蓝绿红三色碳点。 当温度为 200 ℃、CA 和尿素的量比大于 0.7 时可 以得到荧光量子效率 12.9%、发射位于 630 nm 的红光碳点。作者认为较高的温度与 CA/尿素比 提高了碳点的石墨化程度和羧基含量,这使得碳 点发光由蓝绿变为红色。



图 1 不同柠檬酸/尿素量比和不同反应温度下碳点的最 大发射峰<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Maximum emission peak of CDs under different citric acid/urea molar ratio and different reaction temperature<sup>[13]</sup> 2020年,Su同样使用柠檬酸和尿素经溶剂热 法合成了富氮碳点<sup>[14]</sup>。将得到的碳点采用表面 电荷工程处理(用氢氧化钠和盐酸溶液处理),使 其具有红光发射性能,具有单发射中心和激发波 长依赖性的光学特性。其在555 nm 的激发波长 下,最大发射波长为605 nm。XRD 数据在27.1° 处出现了一个尖峰,对应于石墨结构的(002)面, 这表明 CDs 核心部分的高共轭 sp<sup>2</sup>域占据了主要 位置。

同年,Shen 同样也以柠檬酸、尿素和 DMF 为 原料,采用溶剂热法合成碳点<sup>[15]</sup>。将柠檬酸和尿 素以1:2的比例分散在 DMF 溶剂中,在烘箱中 160℃加热4h。反应后得到的碳点溶液离心处 理去除固体。将上清液溶于乙醇并继续离心三 次,干燥后最终得到碳点粉末,其最大激发-发射 中心分别位于 594 nm 和 654 nm,该深红色碳点 量子产率为22%。其 FTIR 数据(图2)证明了柠 檬酸-尿素体系碳点表面存在丰富的羧基、羟基、 氨基等官能团。这与之前的许多报道一致<sup>[16-17]。</sup>





除了使用尿素以外,研究者还使用其他氮源 与柠檬酸反应来合成碳点。Li最近使用硫脲与 柠檬酸、二甲基甲酰胺溶剂热合成表面富含酰胺 等基团的碳点<sup>[18]</sup>,将制得的碳点分两步分别与氢 氧化钠溶液和盐酸溶液混合收集沉淀,最终得到 非金属阳离子功能化碳点(h-CDs),其在550 nm 的激发下,在610 nm 处有很强的红光发射(荧光 量子产率为24.0%)。在其紫外-可见光谱中发 现了540 nm 处的可见特征峰,这表明碳点中存在 大尺寸的共轭 sp<sup>2</sup> 结构域。这些研究表明,调控 共轭 sp<sup>2</sup> 结构域和表面电荷工程都有利于碳点发 射红移。

#### 2.2 苯二胺类

众所周知,自下而上制备 CDs 的最常用方法

就是溶剂热/水热法,在 CDs 研究早期,前驱体使 用较多的是一些有机小分子,如前文提到的柠檬 酸-尿素体系。经过对这些实验结果的分析,研究 者们普遍得出提高碳点中的有效共轭长度可以促 进碳点发射红移。芳香类有机分子中先天具有很 好的共轭结构,经过反应后其共轭结构很有可能 得到保留,这样就极大地提高了碳点中的有效共 轭长度。苯二胺类作为芳香类有机分子中的典型 代表近年来被广泛用于合成 R/NIR-CDs 的实验 之中。

## 2.2.1 对苯二胺

对苯二胺作为红光碳点前驱体的最著名例子 是 Jiang 于 2015 年报道的<sup>[8]</sup>,采用 3 种苯二胺同 分异构体,即邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺溶剂 热合成多色碳点,分别发出明亮的绿光、蓝光和红 光(图 3)。在元素组成完全一致的前提下,对苯 二胺相比于其他两种同分异构体发射红移明显且 量子效率最高。



图 3 由 3 种不同的苯二胺异构体制备的碳点<sup>[8]</sup>

Fig. 3 CDs prepared from three different phenylenediamine isomers<sup>[8]</sup>

2020年,Jiao将对苯二胺溶于超纯水中<sup>[19]</sup>, 通过加入一定量的磷酸和氨水来调节溶液的 pH 值,在200℃下反应8h。结果表明,随着前驱体 溶液由碱性向酸性转变,光致发光的波长有一定 的红移趋势。分别以 R-CDs、Y-CDs和G-CDs表 示酸性、中性、碱性条件下合成的发射红色、黄色 和绿色荧光的碳点。在365 nm 紫外照射下,R-CDs、Y-CDs、G-CDs的最佳激发波长和发射波长 分别位于516/615 nm、370/560 nm和361/515 nm,并伴有红色、黄色和绿色光致发光。同年, Dong等报道了使用对苯二胺、柠檬酸和植酸的混 合物,以甲酰胺为溶剂,采用溶剂热方法于180 ℃ 温度下加热4h,制得红光发射碳点<sup>[20]</sup>,在590 nm 的激发下在620 nm 处有红光发射。作者将淀粉 与该碳点以40:1的比例在甲醇溶液中搅拌混合 后得到的 R-CDs/淀粉继承了原碳点的荧光性质, 并且拓宽了吸收光谱,具有很好的实际应用潜力。 2.2.2 邻苯二胺

虽然在 Jiang 的实验中邻苯二胺只有较强的 绿光发射,但经过研究者的不断探索与努力,许多 以邻苯二胺作为前驱体的红光碳点被报道。 Wang最近用邻苯二胺合成出了一系列多色碳 点<sup>[21]</sup>。其中将邻苯二胺和硫酸水热反应得到了 红光碳点,其最大发射位于635 nm 处。相对于其 他短波长发射碳点,红光发射碳点同样需要相对 最高的加热温度(200 ℃ 6 h),与其他红光碳点报 道一致。同年,Hu将双氰胺和邻苯二胺在酸性条 件下用水热法制得了高效红光双发射碳点<sup>[22]</sup>。 所得碳点在 630 nm 和 680 nm 处表现出非激发依 赖双发射(图4),在水中量子产率为30.2%。值 得注意的是,邻苯二胺、双氰胺和 H,SO4 都有助于 形成具有高效红色双发射的 CDs。在没有邻苯二 胺的情况下,只能得到蓝色荧光产物。如果在合成 过程中不加入双氰胺,合成的 CDs 也不会发出红色 荧光,这与之前报道的邻苯二胺和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系的 结果一致。此外,他还研究了H,SO,在红色双发 射 CDs 形成过程中的作用。在合成过程中如果没 有 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 合成的 CDs 显示黄色荧光, 因此, 可以认 为邻苯二胺、双氰二胺、氢离子和硫酸根离子共同 作用制备了具有高效红色双发射的 CDs。过硝酸 氧化活性炭得到了平均直径为5 nm 的具有绿色荧 光的碳点,同时用硼氢化钠后处理还原碳点发现其 荧光量子产率从 2% 提高到了 11%,作者分析认 为,化学还原增加了碳点上羟基的数量,同时减少



图 4 非激发依赖双发射邻苯二胺碳点光致发光光谱<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Non-excitation-dependent dual emission o-phenylenediamine CDs photoluminescence spectra<sup>[22]</sup>

了羰基的数量,从而增加了表面态发光,提高了荧 光量子产率。酸氧化法制备碳点方法简单,实验 设备要求较低,但是制备碳点的产率普遍偏低,分 离较为困难,并且一般需要对碳点进行后处理 钝化。

# 2.3 其他典型前驱体

除了使用以上几种有机小分子作为前驱体 外,近年来研究人员也常常使用一些较为复杂的 含有共轭结构的大分子合成红光碳点。合成过程 中,这些前驱体中固有共轭电子结构可能被部分 保留,有利于使得制得的碳点有效共轭长度增加, 发射红移。有些还可能保留原前驱体一些化学性 质,有利于碳点的实际应用<sup>[23]</sup>。He 采用一步水 热法制备红光碳点。将柠檬酸和红花碱 T 溶于 高纯水中,170℃加热6h合成出最大发射波长为 595 nm 的碳点<sup>[24]</sup>。红花素 T 是一种中草药提取 成分,含有苯环共轭结构。因此该碳点具有很好 的生物相容性。

Zhang在2020年设计使用二硫代水杨酸和 三聚氰胺溶剂热得到了在高温和强蓝光照射下具 有较高的热稳定性和光稳定性的红光碳点<sup>[25]</sup>,具 有无激发波长依赖 620 nm 的红光发射。XPS 表 征显示前驱体的氮和硫元素成功进入了碳点。在 溶剂热条件下,二硫代水杨酸和三聚氰胺发生水 解,形成纳米级石墨核,经过水解和酰胺化反应碳 点表面含有大量疏水基团。这样的处理使得碳点 表面态更加稳定,有效提高了其热稳定性和光稳 定性。

与此同时,以生物质作为前驱体合成红光/近 红外发射碳点的工作近年来也引起了碳点研究人 员的注意,其中具有代表性的是 2020 年 Liu 在 Advance Materials 上发表的以红豆杉干叶为原料 合成深红色发射碳点<sup>[26]</sup>。CDs 在紫外光激发下 有很强的深红色荧光,并在 673 nm 处出现与激 发无关的发射峰,其半高宽(FWHM)仅 20 nm,是 目前发表的红光/近红外发射碳点文章中最窄的。 由于碳点原料为天然物质,因此具有低毒性和良 好的生物相容性,这也有利于其在生物与医学中 的应用。

# 3 红光/近红外发射碳点光学调控

#### 3.1 尺寸效应

经过多年的实验探索,碳点研究者们发现许

多因素如颗粒大小、杂原子掺杂、表面态等,可以 有效地对红色 CDs 的光学性质起到调控作用。 与传统量子点 PL 性质的尺寸量子化效应不同, 在某些情况下,CD 粒子的总体尺寸会影响碳核 中共轭域的尺寸,而共轭域的尺寸会影响其 PL 性质<sup>[27]</sup>。

2017年, Ehrat 以柠檬酸和乙二胺为前驱物 合成 CDs 并详细探究了该碳点的内部结构和光 学性质<sup>[28]</sup>。作者设计了不同实验,分别在特定的 时间内停止加热取出产物进行性质表征,发现碳 点会在前 30 min 内体积迅速增大,而后体积基本 无太大变化。但是,随着加热时间的延长碳点内 部结构变化很大。随着时间的推移,芳香结构域 出现并且尺寸不断增大,作者推断这导致了所合成 碳点获得额外的吸收和长波长发射。这一发现提供 了一种灵活的方法,改变碳点的体积从而改变其发 光性质,获得红光发射碳点。2019年,Rogach小组 构思合成出了一种"种子碳点"[29],用柠檬酸、尿素 和 DMF 作为反应物合成"种子",再通过控制碳点种 子的数量密度和反应时间,制备了一系列最大发射 可达 596 nm 的固态荧光碳点(图 5)。作者将碳点发 光红移归因于碳点颗粒中 π-共轭域的大小变化,以 及大颗粒中石墨氮掺杂量的增加。并用理论模型证 明了碳点的发光性质与粒子尺寸相关。



- 图 5 通过控制种子数量和反应时间得到不同大小和不 同程度的 π-共轭结构域 CDs 示意图,光环代表 CDs 的 PL 颜色<sup>[29]</sup>。
- Fig. 5 By controlling the number of seeds and the reaction time, a schematic diagram of  $\pi$ -conjugated domain CDs of different sizes and degrees is obtained. The halo represents the PL color of the CDs<sup>[29]</sup>.

2020年, Wang 以邻苯二胺前驱体, 通过与不同的酸溶剂热法制备了从蓝色到红色的可调荧光

碳点<sup>[21]</sup>。这种反应条件下产生的碳点表面吸电 子基团的增长使其光致发光发生红移,粒子尺寸 明显增大。利用理论计算得到的能带能量随着碳 点尺寸的增大逐渐从 2.76 eV 减小到 1.88 eV,进 一步证明了碳点的尺寸效应。同时,通过紫外光 电子能谱法确定了最高已占据分子轨道(HOMO) 能级,根据光带隙能量和 HOMO 能级得到最低的 未占据分子轨道(LUMO)。从图中可以看出,随 着碳点尺寸的增加,带隙明显减小,发光向红光区 域移动。

由此可见,在红光调控过程中,增大碳点的尺 寸是卓有成效的常见的光学调控方法。但是,尺 寸效应的应用不是单纯增加碳点尺寸,还需要与 其他因素相结合形成协同效应。

# 3.2 杂原子掺杂

大量报道指出,杂原子(包括非金属原子和 金属离子)的掺入会显著改变碳点的结构和电子 性质,有目的性地选择使用特定杂原子进行掺杂 可以有效控制碳点的 PL 特征和调节其发射 波长<sup>[30]</sup>。

#### 3.2.1 非金属原子掺杂

在碳点的非金属掺杂的报道中,N 元素掺杂 无疑是最多的,这是由于 N 元素天生具有的一系 列性质的优势决定的。N 元素原子半径与 C 元素 相近、其电子构型独特且电负性较大,这些性质使 得用 N 元素来改变碳点电子密度从而改变其内 部电子结构成为可能。近年来,研究者对于这方 面的工作进行了大量的研究。

2016年, Hola 将尿素和 CA 在甲酰胺溶液中 进行热处理<sup>[31]</sup>, 然后根据表面电荷差异进行柱层 析分离, 制备了具有全色发射的 CDs。将得到的 蓝、绿、黄、红发射的 CDs分别记为 b-CDs、g-CDs、 y-CDs 和 r-CDs。N 以胺/酰胺的形式存在于 g-CDs 和 b-CDs中, y-CDs和 r-CDs中以石墨 N 为主 (图6)。CDs 结构中石墨氮的增加会在 HOMO 和 LUMO 之间产生中间隙态, 导致吸收和发射红移。

同年,Guo将两种聚噻吩衍生物(一种含有羧基,另一种含有季铵盐)以不同比例混合后在氢氧化钠中水热法制得6种碳点<sup>[32]</sup>,这6种碳点的 荧光发射峰从482 nm 一直到680 nm。作者从这个系列碳点的多种表征中发现,随着含有季铵盐的聚噻吩衍生物在原料中比例上升,碳点的发光红 移并且其N含量呈现出明显的增加(由 <0.3%增加

至 3%)。作者推断这是由于季铵盐引入的 N 的 掺杂效应使得碳点表面态趋于均匀,能级降低继 而发射红移。

2018年, Permatasari 通过微波辅助水热处理 CA和尿素设计了富吡咯-N的CDs,得到几种发 光性质不同的碳点<sup>[33]</sup>。对其中3种碳点即550 nm发射(CDs-550)、650 nm弱发射(CDs-650L) 和650 nm强发射(CDs-650)进行XPS分析。 CDs-550主要含有石墨N(80.3%),而CDs-650L 和CDs-650主要含有吡啶N(64.4%和70.9%)。 结果表明,红光发射的CDs-650L和CDs-650富含 吡咯 N, 吡咯 N 浓度随吸收峰强度的增大而增加, 大量的吡咯 N 会使电子密度增大, 使电子波通过 碳点表面传播, 最终使电子穿透电子跃迁禁带。 2020年, Wang使用邻苯二胺合成了绿色碳点(G-CDs), 还用邻苯二胺和 4-氨基苯酚制备 N 掺杂碳 点(M-CDs)<sup>[34]</sup>, 经过分析比较, M-CDs 的光致发 光量子产率(32.5%)比 G-CDs(6.1%)高得多。 通过对两种 CDs 结构和组成的分析可得 N 掺杂 的 M-CDs 中吡咯氮和氨基氮比例更高, 因此具有 更长的发射波长和更高的 QYs。高比例的吡咯氮 和氨基氮还使碳点溶剂化变色位移更大。



图 6 b-CDs(a)、g-CDs(b)、y-CDs(c)和 r-CDs(d)的高分辨率 N1s XPS 谱<sup>[31]</sup>。 Fig. 6 High resolution N1s XPS spectra of b-CDs(a), g-CDs(b), y-CDs(c) and r-CDs(d)<sup>[31]</sup>.

除了使用 N 元素掺杂外还有许多非金属元 素被掺入碳点以改善碳点的发光性质,使得其荧 光发射红移,比较有代表性的有 B 元素和 S 元 素。2019年,Pang 以甲酚紫和硼酸为原料<sup>[35]</sup>,水 热合成了红色发射型硼氮共掺杂碳点(BN-CDs)。 BN-CDs 具有良好的光稳定性、低细胞毒性,最大 激发/发射波长为 520/616 nm,量子产率为 18%。 在该 BN-CDs 中,硼的含量高达 27.4%,远远高于 之前报道的大多数用 B 原子修饰的 CDs。作者认 为 B 原子掺杂可以有效改善 CDs 的光学性能,为 碳点提供更多可用的官能团,因此可以获得具有 优异光学性能的长波长发射 CDs。2020年,Gao 报道了使用邻苯二胺和 DMF 溶剂热制得绿色碳 点,而后通过 S 元素掺杂得到的碳点的发光红移 至 550~575 nm 处。作者表征了两种碳点后发现 S 掺杂能显著增加石墨 N 的含量,导致荧光从绿 色向黄色转移。而后作者又使用水工程使得碳点 表面产生羧基,提高表面氧化程度,从而进一步促 进其 PL 由黄色向红色的移动(至 625 nm 处)。 除此之外,许多工作也报道了 F 元素的掺杂可以 有效地改善碳点的荧光性质。Ding 发现 F 元素 掺杂诱导 CDs 的表面和边缘形成 C—F 键<sup>[36]</sup>,这 使得溶液态下的 CDs 发射红移和荧光量子产率 增加。并且 F 元素诱导的缺陷在势阱捕获激子 从而使电荷优先聚集在缺陷周围,在缺陷周围激 子重组产生红色固态荧光。值得注意的是,这项 工作是首次报道固体 CDs 具有 676 nm 的长波长 荧光发射,是碳点固态红色荧光的一大突破性 进展。

3.2.2 金属离子掺杂

与非金属杂原子相比,金属离子可以与亲电子基团螯合,调节 CDs 的 PL 行为<sup>[37]</sup>。金属离子的引入可以向 CDs 贡献电子,从而改变 CDs 内部的电子环境,改善碳点电荷密度和可调电子能级。

稀土离子的掺杂对 CDs 的发射波长和强度 有显著的调节作用。2018年,Yang 通过碳点与七 水氯化镧微波辐射加热将 La<sup>3+</sup>引入 CDs 的内部 结构<sup>[38]</sup>,有效调节 CDs 的荧光性质,提高 CDs 的 性能,从而导致红移发射。作者推断发射的增强 和红移是由于 CDs 核中 La—O 键的形成,导致局 部结构改变,能量间隙缩小,电荷转移增加。

同时期也有研究者使用过渡金属离子掺杂改 善碳点荧光性质。2019年,Yu课题组使用2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)与醋酸锰(II)四水合物合 成了锰掺杂碳点(CDs@MnAPO-CJ50),研究表 明.作为能量受体的杂原子决定了复合材料的荧 光发射<sup>[39]</sup>。根据晶体场理论,不同的晶体场会导 致不同的分裂,从而导致分裂能级之间的能量间 隔不同。在 Mn<sup>2+</sup>离子的情况下,未填充的三维电 子层中有5个d电子和16个不同能级的静电项。 据报道,八面体 Mn<sup>2+</sup>离子通常具有红色发射,众 所周知,供体和受体之间的距离是能量转移(ET) 的关键因素。原位点阵合成方法导致 CDs 紧密 嵌入晶体基质的间断纳米空间中。CDs 与基体之 间的氢键相互作用使得 CDs 与框架中的 Mn<sup>2+</sup>离 子之间的距离非常近,从而有利于碳点-矩阵能量 转移(CMET)的发生。通过该理论设计合成的碳 点在 620 nm 有很强的红光发射。由此可见,金属 离子经过合理的设计以恰当的方式掺杂进入碳点 可以卓有成效地提高碳点的荧光发射性质,将原 来碳点的最大发射波长提高到红光区域。

#### 3.3 表面态修饰

很多研究都指出碳点的表面有着丰富的官能 团,这些官能团对于碳点 PL 性质有着重要的影 响,有研究者认为碳点的 PL 中心就位于碳点表 面。从发光机理上来说,不同的表面态意味着不 同的能级,这导致了许多电子跃迁的可能性和不 同的 PL 性质。因此,使用合理的方法修饰碳点 表面态也是调节碳点 PL 发射至长波长区域的重 要手段。

2015年,Xiong 课题组选择尿素和对苯二胺 水热法制得碳点<sup>[40]</sup>,经过硅胶柱层析纯化后,获 得 8 种不同荧光发射的碳点,它们的发射峰从 440~625 nm,几乎覆盖整个可见光区域。这些碳 点前驱体、溶剂、合成方法、粒子大小完全相同,但 是荧光性质却天差地别。作者使用多种表征手段 分析这些碳点后发现不同的只是表面态,这些碳 点表面氧化程度不同(表 1)。因此作者认为,随 着碳点表面态氧化程度的增加(碳氧双键和羧基 比例提高),带隙逐渐减小,碳点发射显著红移。

表 1 对 4 种典型 CDs 样品的 C1s 光谱进行 XPS 数据分 析<sup>[40]</sup>

Tab. 1 XPS data analysis of C1s spectra of four typical CDs samples  $^{[40]}$ 

Sample	C <b>=</b> C∕	C−N∕	C = 0	СООН
	С—С	C-0		
А	76.19%	17.52%	3.21%	3.08%
В	73.76%	19.12%	2.88%	4.24%
С	70.11%	21.07%	2.45%	6.37%
D	67.05%	21.75%	2.90%	9.30%

近年来对于表面态的研究也有了新的进展, Nguyen 以1,2,4,5-苯四羧酸和2,7-二氨基芴溶 剂热法合成 CDs<sup>[41]</sup>,通过与 Xiong 相同的硅胶柱 层析法分离出不同极性的碳点,实验数据表明,表 面态氧化程度增大导致碳点上具有光学活性的缺 陷变多。这样的缺陷越多越会增加具有更小能量 隙的缺陷的概率,从而产生红光发射。控制含氧 缺陷的数量是调控的关键。作者认为表面的氧化 缺陷数量与发射波长红移成正相关。

2020年,Kundelev 对碳点的发光机理进行了 理论计算分析<sup>[42]</sup>,假设附着在碳点表面的多环芳 烃(PAHs)分子状亚基决定碳点的光学性质。这 些多环芳烃亚基有3种典型的偶联类型,分别是 非相互作用的单体、非共价结合的二聚体、以及与 2、3或4个碳键结合的共价结合的二聚体。当自 由单体被共价键桥中心取代时,碳点的发射峰变 宽、出现红移但同时发射强度减弱。这一理论研 究结果表明,设计合成表面具有许多弱相互作用 发射中心的碳点是实现其高效红色光致发光的有 效途径,也是通过表面态调控碳点发射红移的又 一典型案例。

# 4 红光/近红外发射碳点最新应用

红光/近红外发射碳点的应用近年来得到了显 著的扩展,其在化学传感<sup>[43-44]</sup>、抗菌<sup>[45]</sup>、生物传 感<sup>[46-47]</sup>、生物医学<sup>[48-49]</sup>、荧光成像<sup>[50-51]</sup>、光伏器 件<sup>[52-53]</sup>、光催化<sup>[54]</sup>等方面的应用都受到了广泛的关 注。本文主要介绍红光/近红外发射碳点在生物成 像、疾病治疗和制作 WLEDs 方面的最新进展。

#### 4.1 生物成像

目前生物成像使用的多为有机染料和传统量子 点,与这两种材料相比,使用碳点应用于生物成像具 有明显的优势,其优异的光稳定性和良好的生物相 容性极大地提升了其在生物传感方面的潜力。

2019年,Hua 以对苯二胺和镍离子(Ni<sup>2+</sup>)为 原料<sup>[55]</sup>,制备了具有最高 QY 的 Ni-pPCDs,金属 离子在合成过程中起到了类似催化剂的作用。该 碳点拥有不依赖激发的发射(约在 605 nm)、极性 敏感性和核糖核酸响应性。用 Ni-pPCDs(5 μg/ mL)处理活细胞 30 min,然后得到了 552 nm 激 发、660 nm 损耗的免洗受激发射损耗荧光电镜 (STED)图像。细胞及其核仁放大的共聚焦和 STED 图像如图 7 所示。这是首次报道的在免洗 情况下通过红色发光 CDs 实现核仁的超分辨率 成像,显示了 CDs 在精确生物成像和核仁相关研 究方面的巨大应用潜力。



图 7 (a) STED 图像; (b) Ni-pPCDs 染色的代表性 A549 细胞共聚焦图像<sup>[55]</sup>。

Fig. 7 (a) STED image. (b) Confocal image of a representative A549 cell stained by Ni-pPCDs<sup>[55]</sup>.

2020年,Sun使用 N-苯基-邻苯二胺成功制备了 具有良好生物相容性的主发射带位于远红色区域的 苯基碳点<sup>[56]</sup>。采用 CCK-8 法评价了苯基碳点的细 胞毒性。结果表明,即使在 80 μg/mL 的浓度下,细 胞存活率也在 95%以上。作者还进一步研究了苯基 碳点在 HeLa 细胞中的通透性,发现40 s 就可以观察 到细胞内有明显的荧光,碳点的通透性也达到了生 物成像要求。用二硫苏糖醇(DTT)刺激细胞,实时 监测活细胞极性的变化。以苯基-CDs 染色的 HeLa 细胞为对照组,同时以苯基碳点染色 HeLa 细胞与 5 mmol/L DTT 孵育为实验组。与对照组相比,实验组 的荧光强度明显降低到对照组的 60% (图 8),细胞 在 DTT 刺激下由梭形变为不健康圆形。这些结果可 以归因于溶酶体极性的改变。结果表明,该碳点可 用于实时监测溶酶体极性的变化。



图 8 (a)~(h)不同时间 40 μg·mL<sup>-1</sup>苯基 CDs 处理 HeLa 细胞的 CLMS 图像(0~12 min);(i) HeLa 细胞与苯基 CDs 孵育 0~12 min(λ<sub>ex</sub> = 530 nm, λ<sub>em</sub> = 550~650 nm)对应的荧光强度(统计细胞数量:10)。比例尺:25 μm<sup>[56]</sup>。

Fig. 8 (a) – (h) CLMS images of HeLa cells treated with 40  $\mu$ g · mL<sup>-1</sup> phenyl-CDs at different time(0 – 12 min). (i) Corresponding fluorescence intensities of HeLa cells incubated with phenyl-CDs for 0 – 12 min( $\lambda_{ex} = 530$  nm,  $\lambda_{em} = 550 - 650$  nm) (statistical quantity of cells; 10). Scale bar; 25  $\mu$ m<sup>[56]</sup>.

同年, Jiang 将柠檬酸尿素在氟化铵辅助作用 下溶剂热制得 UV-Vis-NIR 全范围响应型氟和氮 掺杂 CDs(N-CDs-F),其多光子吸收截面大于传 统有机化合物<sup>[57]</sup>。此外,N-CDs-F在体内外均表 现出明亮的深红色至近红外荧光。作者分别向小 鼠腹腔注射 1mg/mL 的 N-CDs-F 和未掺杂 CDs (柠檬酸尿素碳点)。与未掺杂的 CDs 相比(图 9(a)),注射了 N-CDs-F 的小鼠腹部在 510 nm 激 发下显示出强烈的红色荧光,说明 N-CDs-F 可以 有效进入小鼠的皮肤和组织(图 9(b))。基于 N-CDs-F的近红外吸收/发射特性和较低的体外细 胞毒性,研究者还利用近红外激光进一步研究其 体内相容性和生物分布。在水溶液中分别注射 N-CDs-F 和未掺杂 CDs 的小鼠被 735 nm 激光刺 激。注射 N-CDs-F 的小鼠腹腔显示出强烈的红色 荧光(图 9(d)), 而注射了未掺杂 CDs 的小鼠则 没有显示任何荧光信号(图9(c))。因此,这些 结果表明 N-CDs-F 具有较强的组织穿透能力,可 以作为一种有效的近红外发光探针用于体内 成像。



- 图 9 CDs(a)和 N-CDs-F(b)(λ<sub>ex</sub> = 510 nm, λ<sub>em</sub> = 630 nm)皮下注射处理的裸鼠体内荧光图像;皮下注射CDs(c)和 N-CDs-F(d)(λ<sub>ex</sub> = 735 nm, λ<sub>em</sub> = 785 nm)的裸鼠体内近红外荧光图像。色条表示荧光强度<sup>[57]</sup>。
- Fig. 9 CDs(a) and N-CDs-F(b) ( $\lambda_{ex} = 510 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 630 \text{ nm}$ ) *in vivo* fluorescence images of nude mice treated by subcutaneous injection. NIR fluorescence images of nude mice injected subcutaneously with CDs(c) and N-CDs-F(d) ( $\lambda_{ex} = 735 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 785 \text{ nm}$ ). The color bars indicate the fluorescence intensity<sup>[57]</sup>.

# 4.2 疾病治疗

红光碳点在早期研究中就因其先天具有强的

组织穿透性、优异的生物相容性和光学稳定性而 被认为是一种新兴的用于先进生物医学应用的纳 米材料。近年来对于将碳点应用于疾病治疗方面 的研究层出不穷<sup>[58]</sup>。

2020年, Geng 以1,3,6-三硝基芘(TNP)这一 独特前驱体制得了在 NIR-Ⅱ窗口光热转换效率 很高的碳点(NIR-Ⅱ-CDs)<sup>[59]</sup>,作者改变前驱体质 量比制备了石墨N含量可控的碳点。研究结果 表明:(1)在 808 nm 和1064 nm 处的吸光度与石 墨 N 含量成正比,(2)光热 η 随石墨氮含量的增 加而显著增大。基于这些实验结果,作者推断出 该 NIR-Ⅱ-CDs 的一种独特的光热转换机制。将 其中高效的近红外吸收和光热转换归因于掺杂石 墨的 N 位作为顺磁的 F 中心。在 NIR-Ⅱ 窗口 (1064 nm)的深度组织,光热-化学疗法(Photothermal-chemo combination therapy, PCT)的疗效进 一步评估,使用包裹 10 mm 鸡乳房组织的肿瘤模 拟临床场景。将含有 NIR-Ⅱ-CDs 的药物溶液静 脉注射到 4T1 荷瘤小鼠体内,然后进行 1 064 nm 激光照射。经 PCT 治疗后,肿瘤完全根除,无复发 (图 10)。此外,治疗后小鼠体重没有明显下降,证实 了不良反应可忽略。结果表明,基于 NIR-II-CDs





NIR- II -CD/ICG/DOX/TSL(1 064 nm, 0.6 W  $\cdot\,\mathrm{c\,m^{-2}})$ 

- 图 10 不同治疗后 18 d 4T1 肿瘤小鼠的代表性照片,肿 瘤用红色圆圈标记<sup>[59]</sup>。
- Fig. 10 Representative pictures of 4T1 tumor mice 18 d after different treatments. The tumor is marked with a red circle<sup>[59]</sup>.

的 PCT 在 NIR-II 窗口具有超高光热转换效率和 脂质体的传递能力,这些优秀的性质导致了出色 的深层组织治疗效果。

除了可以通过优秀的光热转换性质进行光 热-化学治疗外,有报道还发现红光碳点可以靶向 抑制特定蛋白质以达到治疗效果。Chung 近期将 二甲基氨基丙基乙基碳酰胺与柠檬酸碳点反 应<sup>[60]</sup>,使得碳点上的羧基与 DNA 适配体上的氨 基进行化学偶联,制备 Aβ 特异性适配体功能化 碳点(Apta@CDs)。 $\beta$ -淀粉样蛋白(A $\beta$ )肽聚集 物的细胞外沉积是阿尔茨海默病(AD)脑的主要 特征。由于 Aβ 肽聚集物会加重 AD 患者的神经 病变和认知障碍,作者希望能够使碳点靶向抑制 Aβ 自组装以达到对 AD 的治疗。该工作测试了 Apta@ CDs 和 Aβ 物种脑组织之间的结合相互作 用。脑切片首先用 Apta@ CDs 染色,然后用硫黄 素 S(ThS,经典的 Aβ 聚集探针)反染。如图 11, 脑切片的荧光图像显示, ThS 阳性的 Aβ 聚集物 与 Apta@ CDs 有大量的协同作用,表明 Apta@ CDs 与嵌入 5xFAD 小鼠大脑中的 Aβ 聚集物有特



- 图 11 体内立体定向注射 Apta@ CDs(3 μL,0.8 mg・mL<sup>-1</sup>)1周后,5xFAD 小鼠冠状脑切片的示例性荧光图像。用 ThS 对脑组织进行 Aβ 染色。合并图像底部显示 ThS 阳性 Aβ 物种和 Apta@ CDs 的共定位,比例尺:0.5 mm。分别使用体视显微镜中配备的 GFP 和 RFP 滤镜对 ThS 和 Apta@ CDs 进行成像<sup>[60]</sup>。
- Fig. 11 Exemplary fluorescence images of 5xFAD mouse coronal brain slices after 1 week of stereotactic injection of Apta@ CDs( $3 \mu L$ ,  $0.8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) in vivo. The brain tissue was stained with ThS for A $\beta$ . The bottom of the merged image shows the co-localization of ThS-positive A $\beta$  species and Apta@ CDs, scale bar: 0.5 mm. The GFP and RFP filters equipped in the stereo microscope were used to image ThS and Apta@ CDs respectively<sup>[60]</sup>.

异性结合。然后研究假设该碳点通过光触发抑制 Aβ聚集在患处。为了将 Apta@ CDs 注入并将光 线传递到靶区,用 0.3 mm 厚的透明且柔韧的聚 二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜替换了小鼠部分右顶 骨,在小鼠大脑上植入了一个颅窗。研究者发现 Apta@ CD 注射和光照射均能明显降低 LED 照射 区 ThS 阳性 Aβ聚集。成像分析显示,使用 Apta @ CDs 的光调处理可使 Aβ 斑块聚集的数量和面 积减少约 40%。而在无光照条件下注射 Apta@ CDs 的对照组,Aβ斑块聚集的数量和面积仅减少 10%。实验结果表明,光触发 Aβ靶向 Apta@ CDs 拥有显著治疗能力,可以作为一种有效的纳米药 剂减少体内异常淀粉样蛋白聚集体的形成。这也 表明碳点在疾病治疗领域有着巨大的应用潜力。

## 4.3 制作 WLEDs

白色发光二极管(White light-emitting diodes, WLED)由于高发光效率、高亮度和节能优点,是 一种具有优秀发展前景的固态光源。当前商用 WLED多使用稀土材料,自然存在原料价格昂贵 和高能耗等缺点。过去基于碳点的WLEDs由于 其在红色区域的发射强度微弱而遭遇瓶颈,但是 近两年来研究者在探索强红光发射碳点方面作出 了卓有成效的努力,并取得了许多突破性的进 展<sup>[61-63]</sup>。红光区域碳点的发射效率的提升促进 了其在光电子器件应用方面的快速发展。

2019年, Yuan 利用间苯二酚为原料合成出 纯红色窄带宽发射三角形 CQDs (PR-NBE-T-CODs)<sup>[64]</sup>。该碳点具有高效红色发射(光致发光 峰在 610 nm, 量子产率达 72%, 半宽仅为 33 nm)。通过结构和光学表征以及详细的理论计算 表明,间苯二酚与间苯三酚不同,其具有较低的反 应势垒,因此更容易形成尺寸较大的三角形 CQDs,继而实现纯红色发射。图 12(a)显示了三 维分层 WLED 示意图。这种由 PR-NBE-T-CQD 薄膜外层和 PG-NBE-T-CQD 薄膜内层结合在蓝 色 LED 芯片顶部的结构使自吸收效应最小化,效 率最高。为了匹配人眼对蓝光的敏感区域,作者 选择了发射波长为 450 nm 的蓝光 LED 芯片。这 盏灯在 20 mA 的电流下发出明亮的白光。制备 的 WLEDs 的电致发光光谱 (Electroluminescence, EL) 明显由 3 个发射波段组成, 峰值分别在 450, 522,615 nm,窄 FWHM 分别为 18,32,33 nm,分别 对应蓝光 LED 芯片、PG-和 PR-NBE-T-CQDs 薄膜 的发射(图 12(b))。优化后的器件在 20 mA 电 流驱动下发光效率为 86.5 lm・W<sup>-1</sup>,坐标值为 (0.35,0.33),显色指数(CRI)为 56.9。WLEDs 的色域宽达110% NTSC标准,甚至可以与成熟的 高色纯度钙钛矿量子点和基于半导体量子点的 WLEDs 相媲美。



图 12 (a) WLED 设备原型的配置示意图和 WLED 灯在 20 mA 下运行的照片;(b)白光 LED 的 EL 光谱<sup>[4]</sup>。

Fig. 12 (a) Configuration diagram of the prototype of the WLED device and the photo of the WLED lamp running at 20 mA.
 (b) EL spectrum of white LED<sup>[64]</sup>.

2020年,Li以邻苯二胺和三异丙基乙磺酰为 前驱体采用溶剂热法合成出蓝绿红三色发射 CDs<sup>[65]</sup>。这三种碳点拥有宽的半峰宽(109~120 nm)以及较高的量子产率(最高 64%)。各项实 验表征表明,这三种 CDs 的三色发射与 sp<sup>2</sup> 共轭 域大小和石墨氮的含量有着密切的关系。碳点粒 径的增大以及石墨氮含量的增加都使得碳点发光 出现红移。由于该系列碳点具有宽粒度分布的特 点,因此这三色碳点都有着超宽带发射。作者将 三色 CDs 分散在 PVA 高透明聚合物基体中,制备 了红/绿/蓝三色 CDs 薄膜,将三色碳点薄膜与 UV-LED 芯片相结合制成了 CRI 高达 93.1~96.5





Fig. 13 CIE color coordinates of WLEDs based on tricolor  $CDs^{[65]}$ 

的 WLED。该 WLED 的相关色温(Correlated color temperature, CCT)可从冷白光(8 203 K)调至暖白 光(3 750 K)(图 13),并在 20 mA 连续工作 48 h 后, EL 强度仍有初始值的 91.2%,具有良好的光 稳定性。

# 5 总结和展望

本文综述了国内外近年来 R/NIR-CDs 的典 型前驱体、总结其光学调控的方法、荧光发光机 理以及生物与医药学等方面应用的最新进展。 主要总结了柠檬酸、苯二胺等合成红光/近红外 发射碳点的典型前驱体,以及尺寸效应、杂原子 掺杂、表面态等在光学调控方面的作用机理。 尽管碳点在红光/近红外发射调控方面取得了 长足的进步,但其仍存在荧光量子效率低、半峰 宽较宽且有激发波长依赖等明显缺陷,制备量 子效率高、半峰宽窄、无激发波长依赖的深红 光/近红外光碳点是目前亟需解决的难题。首 先,碳点的 PL 的机理仍然存在诸多争议,以碳 点荧光来源机理为例,既有碳点本征发光机理 即将荧光归属于碳点石墨烯片层结构中离域 π 电子的跃迁,也有表面缺陷态发光机理即碳点 表面的杂原子官能团破坏了碳点中的共轭结 构,进而在碳点表面形成了含氧或多环芳烃结 构从而导致荧光的产生。这些机理孰更为接近 碳点的真实荧光产生过程亦或是相辅相成,在 不同的条件下占据主体地位,目前尚不清楚。

因此,需要一种全面而综合的发光机理来指导 红光/近红外发射碳点的合成与应用。其次,红 光/近红外发射碳点合成中存在成本高、重复性 不稳定、产量较低的问题,并且大多数碳点后处 理提纯手段复杂且费时,这些问题限制了红光/ 近红外发射碳点在实际应用上的发展。因此, 在碳点合成提纯方面亟需合理高效的理论与方 法的研究探索。 诸多挑战,但是红光/近红外发射碳点由于其优 异的 PL 性质、良好的生物相容性、出色的光电 稳定性,相信会在未来生物成像、癌症治疗、加 密防伪和光电器件等领域具有出色的应用前景 与价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/ CJL.20210302.

综上所述,尽管在探索的道路上还存在着

#### 参考文献:

- XUXY, RAYR, GUYL, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments
  J. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(40): 12736-12737.
- [2] 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.
- [3] XU D, LIN Q L, CHANG H T. Recent advances and sensing applications of carbon dots [J]. Small Methods, 2020,4(4): 1900387-1-17.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] QU D, SUN Z C, ZHENG M, et al. Three colors emission from S, N co-doped graphene quantum dots for visible light H<sub>2</sub> production and bioimaging [J]. Adv. Opt. Mater., 2015, 3(3):360-367.
- [7] PAN L L, SUN S, ZHANG A D, et al. Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing [J]. Adv. Mater., 2015,27(47):7782-7787.
- [8] 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]. Angew. Chem. Int. Ed., 2015,54(18):5360-5363.
- [9] TIAN Z, ZHANG X T, LI D, et al. Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes [J]. Adv. Opt. Mater., 2017,5(19):1700416-1-9.
- [10] 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.
- [11] D'SOUZA S L, DESHMUKH B, BHAMORE J R, et al. Synthesis of fluorescent nitrogen-doped carbon dots from dried shrimps for cell imaging and boldine drug delivery system [J]. RSC Adv., 2016,6(15):12169-12179.
- [12] KUNDELEV E V, TEPLIAKOV N V, LEONOV M Y, et al. Amino functionalization of carbon dots leads to red emission enhancement [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(17):5111-5116.
- [13] 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):1704740-1-8.
- [14] SU D D, HAN X S, YAN X, et al. Smartphone-assisted robust sensing platform for on-site quantitation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using red emissive carbon dots [J]. Anal. Chem., 2020,92(18):12716-12724.
- [15] SHEN C L, ZHENG G S, WU M Y, et al. Chemiluminescent carbon nanodots as sensors for hydrogen peroxide and glucose [J]. Nanophotonics, 2020,9(11):3597-3604.
- [16] SARKAR S, SUDOLSKÁ M, DUBECKÝ M, et al. Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption
  [J]. J. Phys. Chem. C, 2016,120(2):1303-1308.
- [17] MANIOUDAKIS J, VICTORIA F, THOMPSON C A, et al. Effects of nitrogen-doping on the photophysical properties of carbon dots [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(4):853-862.

- [18] LI H X, SU D D, GAO H, et al. Design of red emissive carbon dots: robust performance for analytical applications in pesticide monitoring [J]. Anal. Chem., 2020,92(4):3198-3205.
- [19] JIAO Y, LIU Y, MENG Y T, et al. Novel processing for color-tunable luminescence carbon dots and their advantages in biological systems [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2020,8(23):8585-8592.
- [20] DONG X Y, NIU X Q, ZHANG Z Y, et al. Red fluorescent carbon dot powder for accurate latent fingerprint identification using an artificial intelligence program [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020,12(26):29549-29555.
- [21] WANG B Y, YU J K, SUI L Z, et al. Rational design of multi-color-emissive carbon dots in a single reaction system by hydrothermal [J]. Adv. Sci., 2021,8(1):2001453-1-8.
- [22] HU Y, YANG Z B, LU X, et al. Facile synthesis of red dual-emissive carbon dots for ratiometric fluorescence sensing and cellular imaging [J]. Nanoscale, 2020,12(9):5494-5500.
- [23] GAO W L, SONG H H, WANG X, et al. Carbon dots with red emission for sensing of Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, and Pd<sup>2+</sup> and their bioapplications in vitro and in vivo [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(1):1147-1154.
- [24] HE W, WENG W T, SUN X Y, et al. Multifunctional carbon dots with solid-liquid state orange light emission for vitamin B12 sensing, cellular imaging, and red/white light-emitting diodes [J]. ACS Appl. Nano Mater., 2020,3(8):7420-7427.
- [25] ZHANG X Q, YANG H Y, WAN Z J, et al. Self-quenching-resistant red emissive carbon dots with high stability for warm white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. Adv. Opt. Mater., 2020,8(15):2000251-1-10.
- [26] 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]. Adv. Mater., 2020,32(17):1906641-1-9.
- [27] RECKMEIER C J, SCHNEIDER J, SUSHA A S, et al. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping [invited] [J]. Opt. Express, 2016,24(2):A312-A340.
- [28] EHRAT F, BHATTACHARYYA S, SCHNEIDER J, et al. Tracking the source of carbon dot photoluminescence: aromatic domains versus molecular fluorophores [J]. Nano Lett., 2017,17(12):7710-7716.
- [29] ZHU J Y, BAI X, CHEN X, et al. Spectrally tunable solid state fluorescence and room-temperature phosphorescence of carbon dots synthesized via seeded growth method [J]. Adv. Opt. Mater., 2019,7(9):1801599-1-7.
- [30] 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.
- [31] HOLÁ K, SUDOLSKÁ M, KALYTCHUK S, et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots [J]. ACS Nano, 2017,11(12):12402-12410.
- [32] 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.
- [33] PERMATASARI F A, FUKAZAWA H, OGI T, et al. Design of pyrrolic-N-rich carbon dots with absorption in the first nearinfrared window for photothermal therapy [J]. ACS Appl. Nano Mater., 2018,1(5):2368-2375.
- [34] WANG H, HAYDEL P, SUI N, et al. Wide emission shifts and high quantum yields of solvatochromic carbon dots with rich pyrrolic nitrogen [J]. Nano Res., 2020,13(9):2492-2499.
- [35] PANG L F, WU H, FU M J, et al. Red emissive boron and nitrogen co-doped "on-off-on" carbon dots for detecting and imaging of mercury(II) and biothiols [J]. Microchim. Acta, 2019, 186(11):708-1-9.
- [36] DING H Z, XU J H, JIANG L, et al. Fluorine-defects induced solid-state red emission of carbon dots with an excellent thermosensitivity [J]. Chin. Chem. Lett., 2021, doi: 10.1016/j. cclet. 2021.04.033.
- [37] XU Q, SU R G, CHEN Y S, et al. Metal charge transfer doped carbon dots with reversibly switchable, ultra-high quantum yield photoluminescence [J]. ACS Appl. Nano Mater., 2018,1(4):1886-1893.
- [38] YANG S H, SUN X H, WANG Z Y, et al. Anomalous enhancement of fluorescence of carbon dots through lanthanum doping and potential application in intracellular imaging of ferric ion [J]. Nano Res., 2018,11(3):1369-1378.
- [39] WANG B L, YU Y, ZHANG H Y, et al. Carbon dots in a matrix: energy-transfer-enhanced room-temperature red phosphorescence [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019,58(51):18443-18448.
- [40] 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.
- [41] NGUYEN H A, SRIVASTAVA I, PAN D, et al. Unraveling the fluorescence mechanism of carbon dots with sub-single-

particle resolution [J]. ACS Nano, 2020, 14(5):6127-6137.

- [42] KUNDELEV E V, TEPLIAKOV N V, LEONOV M Y, et al. Toward bright red-emissive carbon dots through controlling interaction among surface emission centers [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020,11(19):8121-8127.
- [43] YAN X, SONG Y, ZHU C Z, et al. MnO<sub>2</sub> nanosheet-carbon dots sensing platform for sensitive detection of organophosphorus pesticides [J]. Anal. Chem., 2018,90(4):2618-2624.
- [44] ZHU P P, CHENG Z, DU L L, et al. Synthesis of the Cu-doped dual-emission fluorescent carbon dots and its analytical application [J]. Langmuir, 2018,34(34):9982-9989.
- [45] LIU J J, LU S Y, TANG Q L, et al. One-step hydrothermal synthesis of photoluminescent carbon nanodots with selective antibacterial activity against porphyromonas gingivalis [J]. Nanoscale, 2017,9(21):7135-7142.
- [46] TONG X, ZHU Y F, TONG C Y, et al. Simultaneous sensing γ-glutamyl transpeptidase and alkaline phosphatase by robust dual-emission carbon dots [J]. Anal. Chim. Acta, 2021,1178:338829.
- [47] ZHAO J L, LUO Q Y, RUAN Q, et al. Red/green tunable-emission carbon nanodots for smart visual precision pH sensing [J]. Chem. Mater., 2021,33(15):6091-6098.
- [48] HASSAN M, GOMES V G, DEHGHANI A, et al. Engineering carbon quantum dots for photomediated theranostics [J]. Nano Res., 2018,11(1):1-41.
- [49] TAO H Q, YANG K, MA Z, et al. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite [J]. Small, 2012,8(2):281-290.
- [50] LIU C, BAO L, TANG B, et al. Fluorescence-converging carbon nanodots-hybridized silica nanosphere [J]. Small, 2016, 12(34):4702-4706.
- [51] QU D, SUN Z C. The formation mechanism and fluorophores of carbon dots synthesized via a bottom-up route [J]. Mater. Chem. Front., 2020,4(2):400-420.
- [52] 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.
- [53] QU D, YANG D X, SUN Y K, et al. White emissive carbon dots actuated by the H-/J-aggregates and Förster resonance energy transfer [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2019,10(14):3849-3857.
- [54] LIU J, LIU Y, LIU N Y, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway [J]. Science, 2015,347(6225):970-974.
- [55] HUA X W, BAO Y W, ZENG J, et al. Nucleolus-targeted red emissive carbon dots with polarity-sensitive and excitation-independent fluorescence emission: high-resolution cell imaging and in vivo tracking [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(36):32647-32658.
- [56] SUN Y Q, QIN H Y, GENG X, et al. Rational design of far-red to near-infrared emitting carbon dots for ultrafast lysosomal polarity imaging [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020,12(28):31738-31744.
- [57] JIANG L, DING H Z, XU M S, et al. UV-Vis-NIR full-range responsive carbon dots with large multiphoton absorption cross sections and deep-red fluorescence at nucleoli and in vivo [J]. Small, 2020,16(19):2000680-1-9.
- [58] MIAO X, YAN X L, QU D, et al. Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theraonostics [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(22):18549-18556.
- [59] GENG B J, SHEN W W, FANG F L, et al. Enriched graphitic N dopants of carbon dots as F cores mediate photothermal conversion in the NIR-II window with high efficiency [J]. Carbon, 2020, 162: 220-233.
- [60] CHUNG Y J, LEE C H, LIM J, et al. Photomodulating carbon dots for spatiotemporal suppression of alzheimer's β-amyloid aggregation [J]. ACS Nano, 2020,14(12):16973-16983.
- [61] ZHANG T Y, ZHAO F F, LI L, et al. Tricolor white-light-emitting carbon dots with multiple-cores@ shell structure for WLED application [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018,10(23):19796-19805.
- [62] ZHAI Y L, ZHU Z J, ZHOU S S, et al. Recent advances in spectroelectrochemistry [J]. Nanoscale, 2018, 10(7): 3089-3111.
- [63] DING H, WEI J S, ZHANG P, et al. Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths [J]. Small, 2018, 14(22):1800612-1-10.
- [64] YUAN F L, HE P, XI Z F, et al. Highly efficient and stable white LEDs based on pure red narrow bandwidth emission

triangular carbon quantum dots for wide-color gamut backlight displays [J]. Nano Res., 2019,12(7):1669-1674. [65] LI X X, WANG Z F, LIU Y, et al. Bright tricolor ultrabroad-band emission carbon dots for white light-emitting diodes with

a 96.5 high color rendering index [J]. J. Mater. Chem. C, 2020,8(4):1286-1291.



徐冀健(1994 -),男,山西太原人, 硕士研究生,2017 年于天津大学获 得学士学位,主要从事红光碳点及 碳点相关材料的研究。 E-mail: 332485198@ qq. com



**孙再成**(1973 -),男,黑龙江绥化人, 博士,教授,博士研究生导师,1999 年 于中国科学院长春应用化学研究所获 得博士学位,主要从事具有可见光响 应的光催化体系以及荧光碳点的合成 与应用的研究。

E-mail: sunzc@ bjut. edu. cn



曲丹(1988-),女,黑龙江安达人, 博士,教授,博士研究生导师,2017 年于中国科学院长春光学精密机械 与物理研究所获得博士学位,主要 从事荧光碳点的光学性质调控及应 用的研究。

E-mail: danqu@ bjut. edu. cn