

文章编号: 1000-7032(2024)04-0534-23

长波长发射碳点合成、调控及应用研究进展

陈劲良, 曲 丹*, 赵雯辛, 安 丽, 孙再成*

(北京工业大学 化学与生命科学学院, 环境科学与工程学院, 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: 近年来,随着碳点在合成路线、反应机理、光学性质等方面的发展,大量的工作聚焦于红光或近红外光等长波长发射的碳点。长波长是指发射范围在 600~1 800 nm 的红色或近红外光谱区,相比短波长碳点,其具有深组织穿透、较小自荧光、长荧光寿命以及光损伤小等特点,能够进一步应用在生物医学治疗、光电子以及光学器件制备等领域。因此,深入探究长波长发射碳点的设计和合成对于其发展和广泛应用具有重要意义。本文综述了近年来长波长发射碳点的研究进展,从碳源选择和光学性质调控两个方面介绍了长波长发射碳点的设计与制备。选择氨基较多的脂肪族化合物和具有共轭结构的芳香化合物,以及通过调控有效共轭长度、表面修饰和杂原子掺杂等方法来调控其光学性质。最后,阐述了长波长碳点在生物医学、LED 光学器件和加密防伪等一些领域的最新研究和未来的挑战。

关键词: 长波长发射; 碳点; 光学性质; 应用

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230335

Research Progress on Synthesis, Regulation and Applications of Long-wavelength Emission Carbon Dots

CHEN Jinliang, QU Dan*, ZHAO Wenxin, AN Li, SUN Zaicheng*

(Center of Excellence for Environmental Safety and Biological Effects, Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, College of Environmental Science and Engineering, College of Chemistry and Life Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

* Corresponding Authors, E-mail: danqu@bjut.edu.cn; sunzc@bjut.edu.cn

Abstract: In recent years, with the development of carbon dots in terms of synthesis routes, reaction mechanisms, and optical properties, a large amount of work has focused on carbon dots that emit long wavelengths such as infrared or near-infrared. Long wavelength refers to the red or near-infrared spectral region whose emission range is 600–1 800 nm. Compared with short-wavelength carbon dots, they have the characteristics of deep tissue penetration, less autofluorescence, long fluorescence lifetime and less light damage, and can be further applied in the fields of biomedical treatment, optoelectronics and optical device preparation. Therefore, in-depth exploration of the design and synthesis of long-wavelength emitting carbon dots is of great significance for their development and wide application. This article reviews the research progress of long-wavelength carbon dots in recent years, and introduces how to prepare long-wavelength carbon dots from two aspects: carbon source selection and control of optical properties. For example, choose some aliphatic compounds containing more amino groups and aromatic compounds with conjugated structures. And its optical properties can be controlled through changing the effective conjugation length, surface modification, and heteroatom doping. Finally, the latest research and future challenges of long-wavelength carbon dots in some fields such as biomedicine, LED optics, encryption and anti-counterfeiting are introduced.

收稿日期: 2023-12-29; 修订日期: 2024-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(22272003, 22301013); 国家自然科学基金重点项目(21936001, 21801092); 北京市卓越科学家计划(BJJWZYJH01201910005017); 武汉工程大学等离子体化学与新材料湖北省重点实验室开放基金
Supported by National Natural Science Foundation of China(22272003, 22301013); Key Project of The National Natural Science Foundation of China(21936001, 21801092); Beijing Outstanding Young Scientists Program(BJJWZYJH01201910005017); Fund of Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology

Key words: long-wavelength emission; carbon dots; optical properties; application

1 引言

碳点(CDs)自从2004年被Xu发现后,由于其可调光致发光、低毒性、良好的生物相容性、高量子产率以及独特的物理化学性质,一直是近年来的研究热点之一^[1-2],其在传感、光电子、光催化、生物医学等领域得到了蓬勃的发展,如图1所示。随着研究的不断深入,研究人员根据核壳结构将CDs分为石墨烯量子点(GQDs)、碳量子点(CQDs)和碳聚合物点(CPDs)^[3-4]。通过两种合成方法,即“自上而下”和“自下而上”,可以很容易地从各种碳前驱体制备CDs,如图2所示。前者主要是将大的碳材料切割、碎化成纳米级别的颗粒,而后者是指在水热、溶剂热、微波热等条件下,将有机小分子通过脱水和碳化来合成CDs^[5-6]。通常所报道的CDs具有蓝绿色发射(发射波长小于600 nm),且仅在紫外线范围内表现出强吸收,导致了其在组织穿透、量子产率、自荧光干扰以及对组织和皮肤损伤等方面的劣势,从而极大地限制了其在生物医疗、白色发光器件等领域的应用。而长波长碳点^[7]是指发射波长范围在红色或近红外光谱区(600~1 800 nm),其具有深层组织穿透、长荧光寿命、极小自荧光、良好的成像对比度和空间分辨率以及对细胞组织较小的光损伤等一系列优点^[8],能够克服蓝绿光发射碳点的缺点,进一步能够应用在生物成像、靶向治疗、药物递送、光学器件、光催化等众多领域。因此,合成具有在长波长发射的碳点,对未来CDs的制备和应用具有重

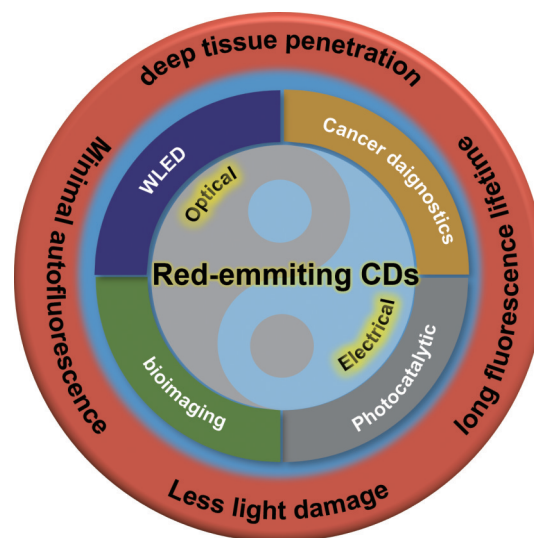


图1 红色发射CDs的优势与应用示意图

Fig.1 Schematic diagram of the advantages and applications of red-emitting CDs

要的意义^[9-10]。

长波长碳点也可被定义为红色或近红外发射碳点(R/NIR-CDs)^[11],近年来,更多的研究者聚焦于提高R/NIR-CDs的吸收和发射波长^[12],将其用于各种生物技术以及发光材料^[13]。虽然目前的发光机理尚未明确,但通过选择合适的碳源、优化反应条件、杂原子掺杂以及表面功能化等手段已经制备出一些长波长发射的R/NIR-CDs^[14-15]。且量子产率(PLQY)也在不断提高,目前已经制备出量子产率高达86%的红色荧光碳量子点^[16]。此外,研究人员已开展了更多探索R/NIR-CDs发光特征起源的工作,确定其发光机理,从而更好地指导所

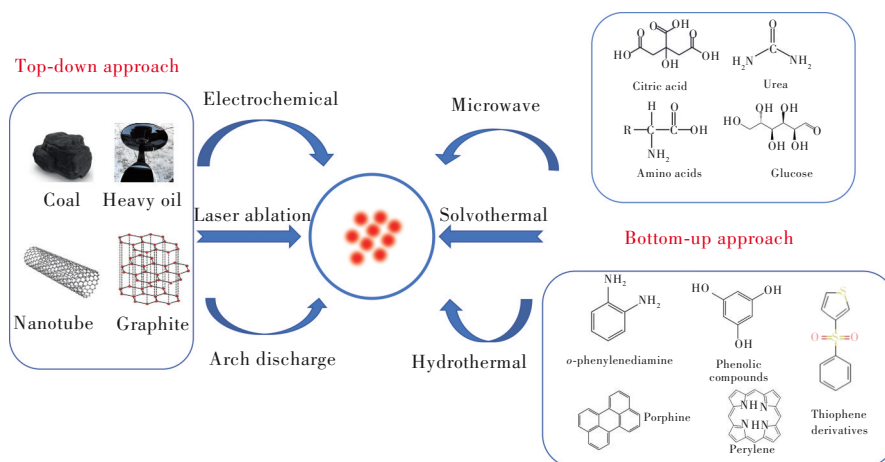


图2 红色发射CDs的碳源选择

Fig.2 Selection of carbon sources for red-emitting CDs

需光学性质 CDs 的合理设计。然而, R/NIR-CDs 仍然存在量子产率低、水溶性差、半峰全宽 (FWHM) 较宽以及激发依赖性强等缺点^[17], 限制了其在生物医学和光学器件领域的应用^[18-20]。

虽然已经报道了许多关于 CDs 的合成以及其在生物医学、光催化、光电子等方面的应用^[21], 但很少有人将 R/NIR-CDs 的制备和光致发光 (PL) 的调控进行系统和全面的综述。本篇综述将介绍 R/NIR-CDs 开发的最新进展, 从碳源的选择以及光学性质调控两方面介绍如何制备 R/NIR-CDs, 并讨论其 PL 机制和发光机理。最后介绍了 R/NIR-CDs 在生物成像、传感、药物递送、发光二极管 (LED) 和荧光加密防伪等领域的应用进展以及未来的潜在发展和挑战。我们希望这篇综述能够给研究者提供如何选择碳源和如何进行有效的调控方面的思路, 并激发人们对进一步探索新型长波长碳点合成的兴趣, 从而拓宽其在生物医学和

光学相关领域的应用。

2 长波长发射 CDs 的合成

2.1 块状碳材料

大块的碳材料由于受到量子尺寸效应的限制, 带隙无法跃迁或者跃迁到紫外区域之外, 因此无法产生荧光。而随着技术的进步, 较大的碳有机材料, 例如煤、氧化石墨烯、碳纳米管等可被用作 CDs 的前驱体材料, 通过自上而下的方法进行剥离或碎化形成 CDs。当然, 也可通过条件的改变和功能化的修饰, 进而得到长波长发射的 R/NIR-CDs。如图 3(a) 所示, Ma 等^[22]将工业中不受欢迎的重油作为前驱体, 通过和三种不同的沥青质油混合, 制备出不同波长发射的碳点, 最大发射波长达到 610 nm, 且具有较高的量子产率。煤基腐殖酸 (CBHA) 除含有丰富的含氧基团外, 还含有更多的芳香碳, 因此, CBHA 是组装荧光 CDs 的

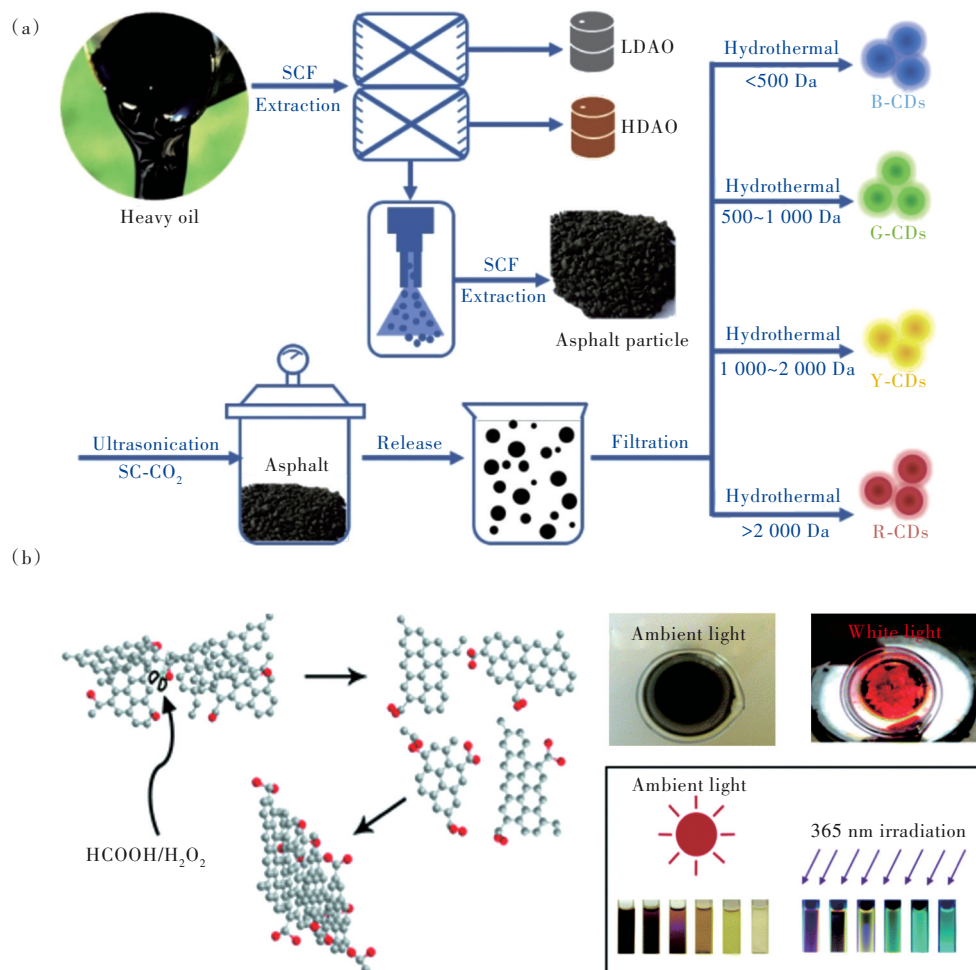


图 3 (a) 不同发射波长 CDs 的合成路线^[22]; (b) 煤沥青 CDs 的制备示意图^[24]

Fig.3 (a) Synthesis route of CDs with different emission wavelengths^[22]. (b) Schematic diagram of preparation of coal pitch CDs^[24]

理想模块。Song^[23]在O₂气氛下通过N,N-二甲ethyl酰胺(DMF)溶剂热处理,以CBHA为原料合成CPDs。随着浓度的增加,CPDs可以产生自聚集,且荧光发射从蓝色区域转移到红色区域,最大发射波长达到638 nm。Hu等^[24]以煤沥青为碳源,开发了一种简单、节能的大规模合成CDs的方法(图3(b))。煤沥青中含有类似烟灰结构的小尺寸晶畴,因此可以用甲酸和H₂O₂的混合溶液作为氧化剂,将煤沥青剥离生成CDs。在溶液中获得CDs随其浓度的变化呈现出不同的形态,随着浓度的增加,发射波长可达到630 nm,从而在整个可见光谱范围内产生可调谐的PL发射。

2.2 有机小分子

有机小分子因含各种杂原子以及丰富的极性官能团,是通过自下而上方法制备CDs的良好先驱材料,且制备出的CDs较纯净,分离更加简单。一般通过燃烧、水热、微波热合成等方法使得有机

前体经过脱水、聚合和碳化等复杂过程,最终形成碳纳米颗粒,其结构和组分接近前驱体,同时还可保留前驱体材料的相关性质,以便用于后续的相关应用中。目前已经开发了许多小的有机分子来合成CDs,但它们中绝大多数只发蓝绿光,阻碍了其在生物学中的应用。值得注意的是,一些具有R/NIR或多色发射的CDs是由具有特定官能团的小有机分子制备的,如常见的柠檬酸(CA)、氨基酸和糖类脂肪族类含氮化合物。

柠檬酸是制备CDs最广泛的原料之一,其含氧官能团可与含氨基的有机分子结合,形成氮类的相关物质,以氨基、酰胺、吡啶氮、吡咯氮以及石墨氮等形式存在碳核或CDs表面。由于含氮量的不同和碳化程度会导致CDs粒径的改变,降低最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的带隙,从而导致CDs吸收和发射光谱的明显红移。因此,可使用柠檬酸和具有不

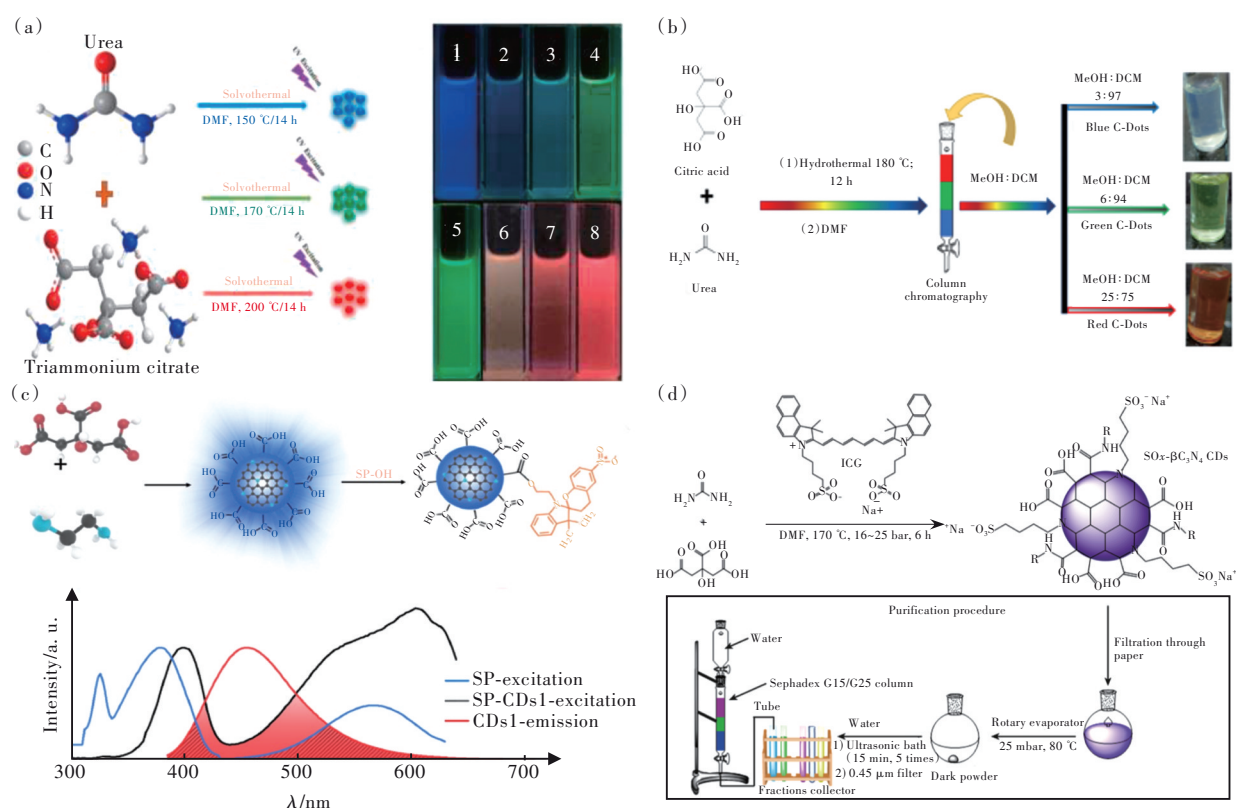


图4 (a)B-CDs、G-CDs和R-CDs的制备路线示意图及8个CDs样品在乙醇溶液中365 nm激发下的光学图像和对应的PL发射光谱^[27];(b)C-Dots(蓝色、绿色和红色发光)的制备示意图^[28];(c)SP-CDs的组装示意图及PL光谱^[29];(d)柠檬酸和尿素为碳源、吖啶菁绿用作双齿硫氧化物供体的CDs制备示意图^[30]

Fig.4 (a)Schematic diagram of the preparation route of B-CDs, G-CDs and R-CDs and optical images and corresponding PL emission spectra of 8 CD samples under 365 nm excitation in ethanol solution^[27]. (b)C-Dots (blue, green and red luminescence) preparation schematic^[28]. (c)Schematic diagram of the assembly and PL spectra of SP-CDs^[29]. (d)Schematic diagram of the preparation of CDs using citric acid and urea as carbon sources and indocyanine green as the bidentate sulfide oxide donor^[30]

同氨基的有机小分子来合成具有 R/NIR 或多色发射的 CDs。2015 年, Lin 团队^[25]首次报道了利用柠檬酸和甲酰胺为碳源, 通过改变反应时间和温度, 发生进一步的碳化化和酰胺化, 从而制备出能够长波长发射的多色 CDs。Sun^[26]课题组同样也利用柠檬酸和尿素在 N, N-二甲基甲酰胺中合成了全光谱上多色发射的 CDs。如图 4(a) 所示, Luo 团队^[27]用柠檬酸三铵和尿素为碳源, 通过改变温度来调控碳化程度和表面官能团从而实现全彩发光的碳点。Mondal^[28]将柠檬酸和尿素作为碳源和氮

源, 合成了三种不同的 C-Dots (蓝色、绿色和红色发光), 并通过硅胶柱色谱法将它们分离 (图 4(b))。首次探索了不同发射 C-Dots 的激发态载流子动力学, 以利用稳态、超快时间分辨吸收和发射技术找到其荧光的起源。如图 4(c) 所示, Ai 等^[29]将柠檬酸作为碳源, 通过对 CDs 表面进行化学修饰, 设计了光响应螺吡喃功能化的 CDs。SP-CDs 组装体显示出 630 nm 的荧光发射波长, PL 波长可以通过外部光开关进行控制, 且发射颜色从蓝色到红色实现了可逆转变。最近, Mauro 等^[30]报道了一种合成十克量级 N, S

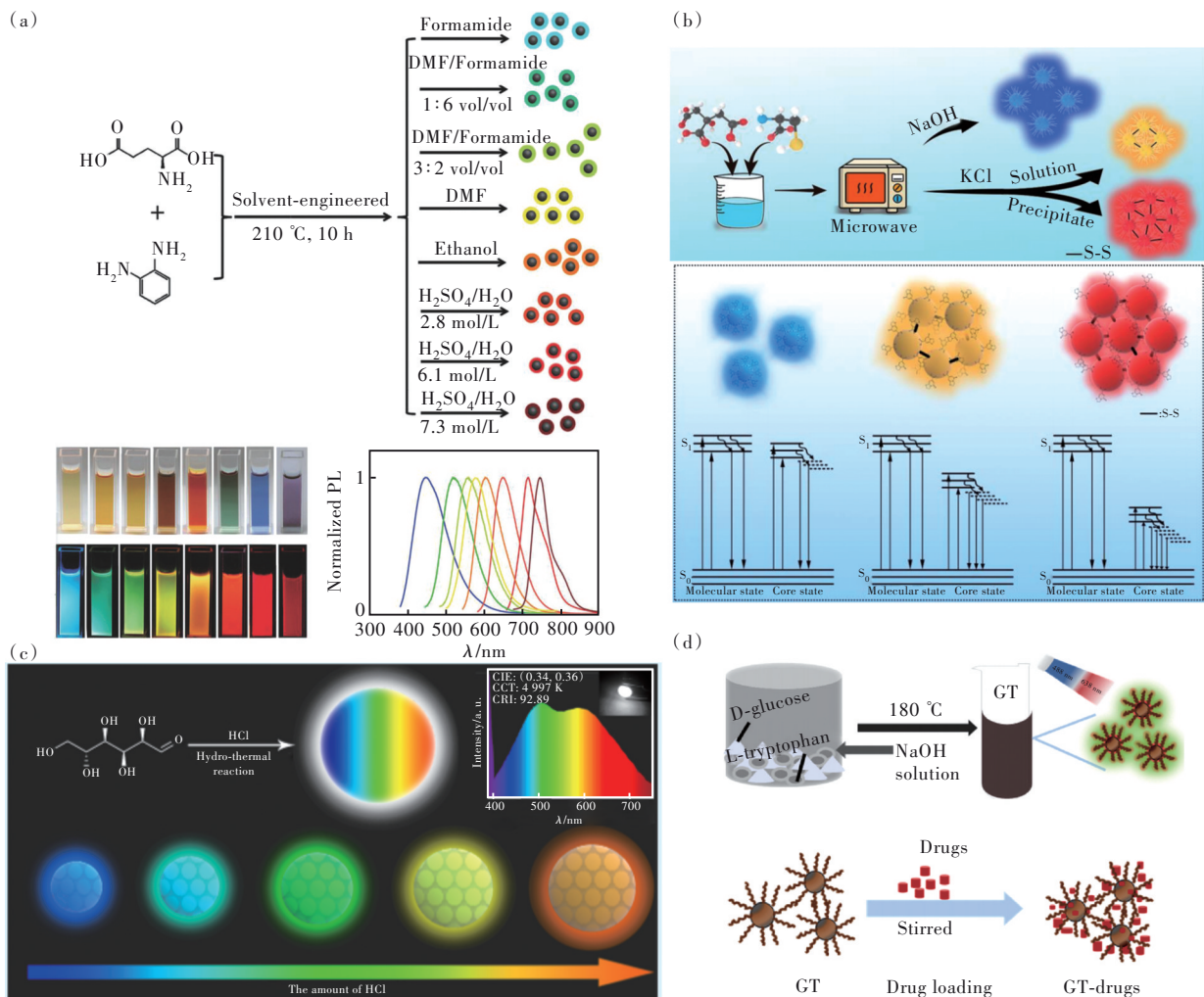


图 5 (a)L-谷氨酸和邻苯二胺作碳源, 制备不同发射波长 CDs 的路线示意图及在自然光和 365 nm 激发下的光学图像以及对应的 PL 发射光谱^[31]; (b)SFM-CDs 的合成及不同波长吸收和发射示意图^[32]; (c)单一的葡萄糖作为碳源, 通过改变加入盐酸的量, 制备不同粒径和发射波长 CDs 示意图^[33]; (d)CDs(GT) 的制备以及其局部递送药物和细胞成像示意图^[36]

Fig.5 (a) L-glutamic acid and o-phenylenediamine are used as carbon sources, schematic diagram of the preparation route of CDs with different emission wavelengths, optical images under natural light and 365 nm excitation, and corresponding PL emission spectra^[31]. (b) Synthesis of SFM-CDs and schematic diagram of absorption and emission at different wavelengths^[32]. (c) A schematic diagram of the preparation of CDs with different particle sizes and emission wavelengths by changing the amount of hydrochloric acid added using single glucose as a carbon source^[33]. (d) A schematic diagram of the preparation of CDs(GT) and its local delivery of drugs and cell imaging^[36]

掺杂 CDs 的高效方案(图 4(d)),以柠檬酸和尿素为碳源,吡啶菁绿用作双齿硫氧化物供体,实现了窄尺寸分布和多色发射,以及拥有高近红外(NIR)光热转换效率等优异性能,且能够在癌细胞中选择性产生活性氧(ROS)。

氨基酸是人体必需的营养物质,被广泛用作制备 CDs 的前驱体。如图 5(a),Xiong 课题组^[31]将 L-谷氨酸和邻苯二胺作为碳源,通过在不同溶剂中加热来控制碳化 and 脱水过程,从而改变粒径和石墨氮的含量,调控出不同发射波长的 CDs。Lu 课题组^[32]以柠檬酸和 L-半胱氨酸(L-cys)作为碳源和杂原子(S和N)掺杂源,通过一步微波法合成了具有不同发射波长的 CDs(图 5(b)),其最强发射峰分别位于 425, 550, 640 nm, 对应的荧光量子效率分别为 54.68%、17.93%、2.88%。

除了氨基酸外,糖类作为人体能量的来源,也被广泛用于 CDs 的制备中。如图 5(c)所示, Huo^[33]将生物友好型的葡萄糖和叶酸作为碳源,制备出三种不同发射波长的碳点,且在不同激发波长下,标记的 HeLa 细胞和斑马鱼幼鱼的体外和体内

CLSM 图像显示出多色发射(蓝、绿、红)。Zhao^[34]用单一的葡萄糖作为碳源,通过改变加入盐酸的量来调控 CDs 的粒径和石墨化程度从而实现多色发射,应用于不同颜色的 LED。Naumov 等^[35]通过单步水热法从盐酸氨基葡萄糖合成了 N-GQDs 和 NS-GQDs 两种碳点,在可见光和近红外波段都表现出稳定荧光,且量子产率高达 60%。他们认为激发依赖的可见荧光归因于尺寸依赖的带隙,且近红外发射可能来自发射缺陷状态。GQDs 的这些有利特性被用来开发用于有机发光器件的激子复合层,该器件在可见光中表现出光致发光和电致发光。Yang^[36]将内源性 L-色氨酸和 D-葡萄糖作为碳源,通过水热法合成了一种新型的多色发射荧光 CDs (GT),可以穿透血脑屏障进行脑成像和局部给药(图 5(d))。细胞成像实验验证了其体外成像能力。

2.3 芳香族化合物

除了柠檬酸、尿素等脂肪族化合物被用作合成 R/NIR-CDs 的碳源,芳香族化合物也是被广泛应用于制备 R/NIR-CDs 的前驱体之一,尤其是含

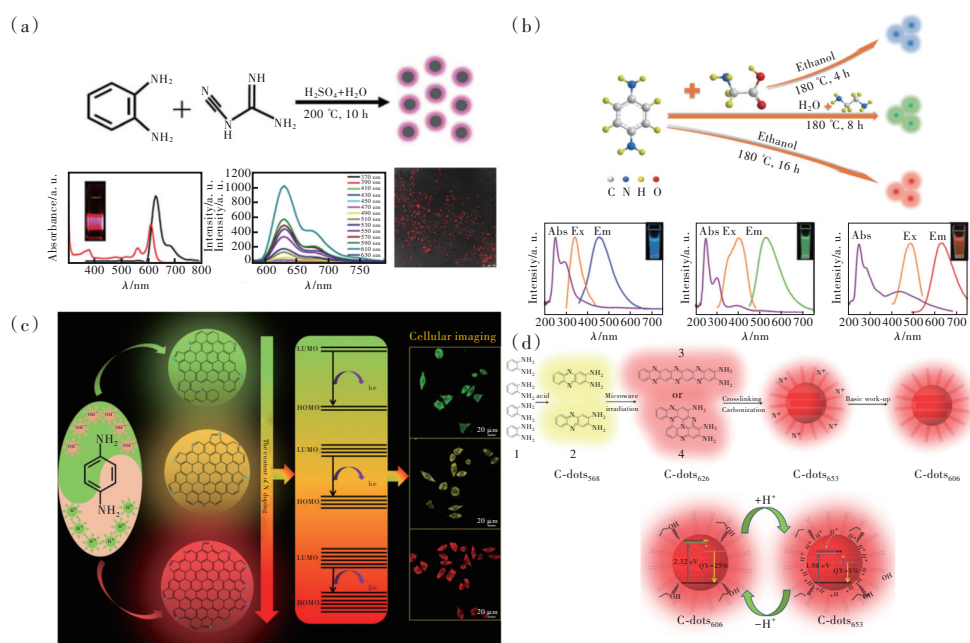


图 6 (a)双氰胺和对苯二胺作碳源,制备出红色 CDs 的路线示意图及在 365 nm 激发下的光学图像以及对应的 PL 发射光谱和细胞成像^[41]; (b)B-CDs、G-CDs 和 R-CDs 的制备示意图及 PL 光谱^[42]; (c)对苯二胺作为碳源,调节前驱体的 pH,制备出绿、黄、红色 CDs 示意图^[43]; (d)高量子产率 NIR-CDs 的制备和其质子化-去质子化提高量子产率机理图^[44]

Fig.6 (a) Schematic diagram of the route to prepare red CDs using dicyandiamide and p-phenylenediamine as carbon sources and optical images under 365 nm excitation as well as corresponding PL emission spectra and cell imaging^[41]. (b) Schematic diagram of the preparation of B-CDs, G-CDs and R-CDs and PL spectra^[42]. (c) P-phenylenediamine is used as a carbon source to adjust the pH of the precursor to prepare green, yellow and red CDs^[43]. (d) Preparation of high quantum yield NIR-CDs and its mechanism diagram of protonation-deprotonation to improve quantum yield^[44]

有多环或含有一R—NH—、—OH、—R—S—H等官能团的化合物。聚苯环的芳香族前体通过脱水 and 碳化后产生了大量共轭的 sp^2 结构域, 共轭 sp^2 结构域可以降低 HOMO 和 LUMO 之间的带隙, 有助于在红外或近红外激发和发射^[37-38]。由于芳香胺、酚类和聚噻吩衍生物等的可选择和确定的结构, 是主要的芳香族前驱体, 刚性 π 共轭骨架结构的存在以及表面—R—NH—、—OH、—R—S—H等官能团的钝化对 CDs 的 π 共轭体系中诱导电荷转移和激发态的形成以及 p 型和 n 型载流子的形成起着至关重要的作用^[39]。因此, 它有助于缩小 CDs 的光学带隙, 在红或近红外区域产生高荧光量子产率。

自 2015 年 Lin^[40] 课题组第一次使用对苯二胺制备出红色 CDs 后, 芳香胺前体被广泛用于红光碳点的制备中。如图 6(a) 所示, Yang 等^[41] 将双氰胺和对苯二胺在硫酸中水热处理得到在 680 nm 处发射的红色碳点, 其对甲基蓝有良好的选择性且具有良好的细胞成像能力。Cai 等^[42] 用对苯二胺作为单体, 通过与不同的改性剂(如氨基乙酸)进行环化, 采用简单的一锅溶剂热法合成了蓝色、绿色和红色发射 CDs(图 6(b)), 红色碳点的量子产率(QY)可达 24.7%, 且在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中具有良好的分散性, 可进一步应用于 LED 中。Yuan 等^[43] 仅通过对苯二胺作为碳源, 调节前驱体的 pH, 就制备出绿色、黄色和红色碳点(图 6(c)),

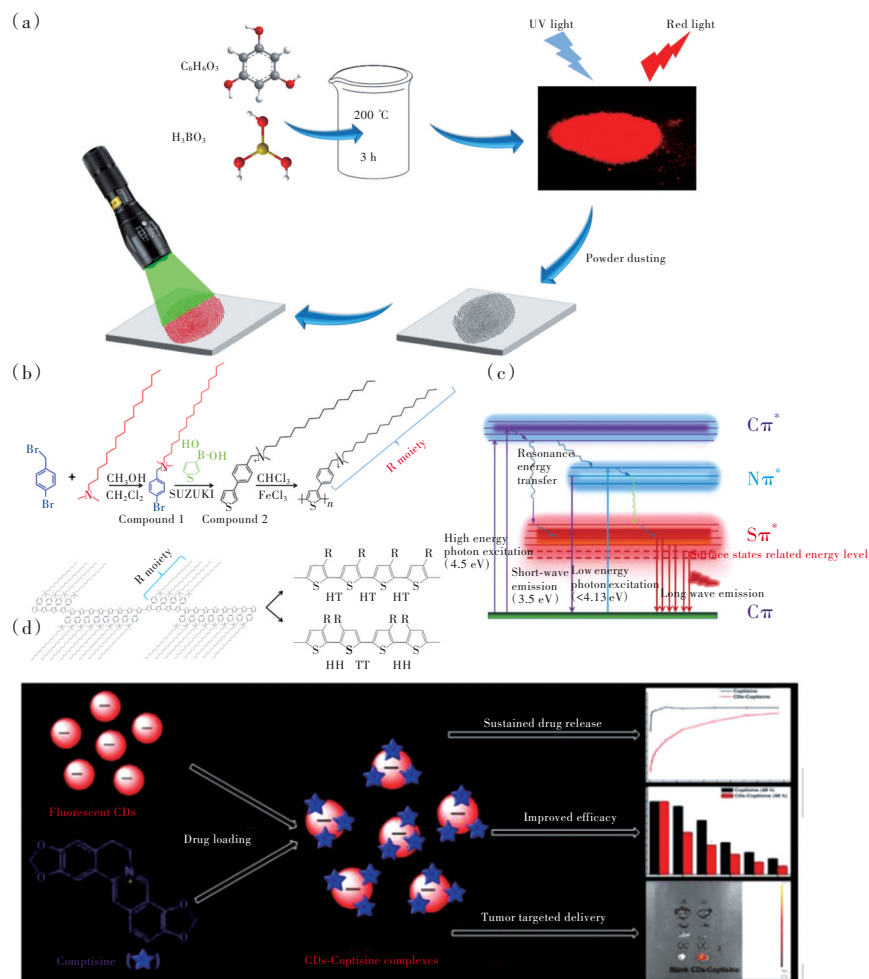


图 7 (a)间苯三酚和硼酸制备出硼掺杂的红色 CDs 及其用于指纹识别示意图^[47];通过改变烷基链长短来制备不同发射波长 CDs 示意图(b)及其 PL 发射改变机理(c)^[48]; (d)带负电的荧光 CDs($\lambda_{em}=608$ nm)及其负载 coptisine 进行抗癌治疗示意图^[49]

Fig.7 (a)Schematic diagram of boron-doped red CDs prepared by phloroglucinol and boric acid and used for fingerprint identification^[47]. Schematic diagram of preparation of CDs with different emission wavelengths by changing alkyl chain length(b) and its schematic diagram mechanism of PL emission change(c)^[48]. (d)Schematic diagram of negatively charged fluorescent CDs($\lambda_{em} = 608$ nm) and their loaded coptisine for anti-cancer treatment^[49]

并证明在碱性条件下合成的碳点更具抗氧化能力。因为对苯二胺前体上的氨基在酸性条件下更容易被激活,从而促进长波发射。Ji^[44]通过邻苯二胺制备出 NIR-CDs,且每克 NIR-CDs 的成本低至 0.1 美元,并阐明了 NIR-CDs 的形成过程和其中的关键中间体(图 6(d))。他们证明 NIR-CDs 的光学性质可以通过一个简单的质子化-去质子化过程可逆地调整,去质子化可使光致发光量子产率提高 3 倍。

除了苯二胺一类的芳香胺类化合物外,许多具有苯环结构和其他官能团的芳香化合物也有助于 R/NIR-CDs 的合成,例如一些酚类、噻吩类、二氢卟吩^[45]等化合物也被常用作碳源。Wang^[46]通过调节对羟基苯、邻羟基苯、间羟基苯和乙醇的比例,通过水热法合成了从蓝色到红色的多色 CDs,且证明了表面氮的含量和粒径的大小可调节 CDs 的光学性质。如图 7(a)所示,Niu 等^[47]用间苯三酚和硼酸制备出硼掺杂的红色 CDs,固体粉末表现出较强的红光发射且固体荧光没有经典的聚集诱导猝灭效应,可将其用于指纹检测当中。Zhou^[48]将含有共轭结构的聚噻吩衍生物作为前驱体,通

过水热法制备出一种掺杂的晶体 CDs(图 7(b)),其最大荧光发射波长为 700 nm。基于详细的表征和分析,他们发现烷基链的长度有规律地影响最终产物的发射波长(图 7(c)),这在分子结构水平上设计具有特定发光波段的 CDs 提供了一种新的方法。如图 7(d)所示,Ren^[49]以噻吩-苯基丙酸聚合物为原料,通过水热法制备了带负电的荧光 CDs($\lambda_{em}=608$ nm),并成功装载了生物利用度较差的带正电的抗癌物质 coptisine。聚合物制备的红发射 CDs 可以作为一种集治疗和成像功能于一体的新型给药系统,在未来的临床应用中具有很大的潜力。

3 长波长发射 CDs 的光致发光规律

了解光致发光的机制是设计和合成具有所需光学性能的 CDs 的关键。然而,由于 CDs 在结构和组成上的多样性和复杂性,CDs 的 PL 机制尚未研究清楚,还没有一个明确的机理,但目前大量的研究表明其大多数取决于颗粒尺寸、表面官能团、石墨化程度、杂原子掺杂等。因此,我们将从这几方面讨论如何调控及优化 CDs 的光学特性,如图 8 所示。

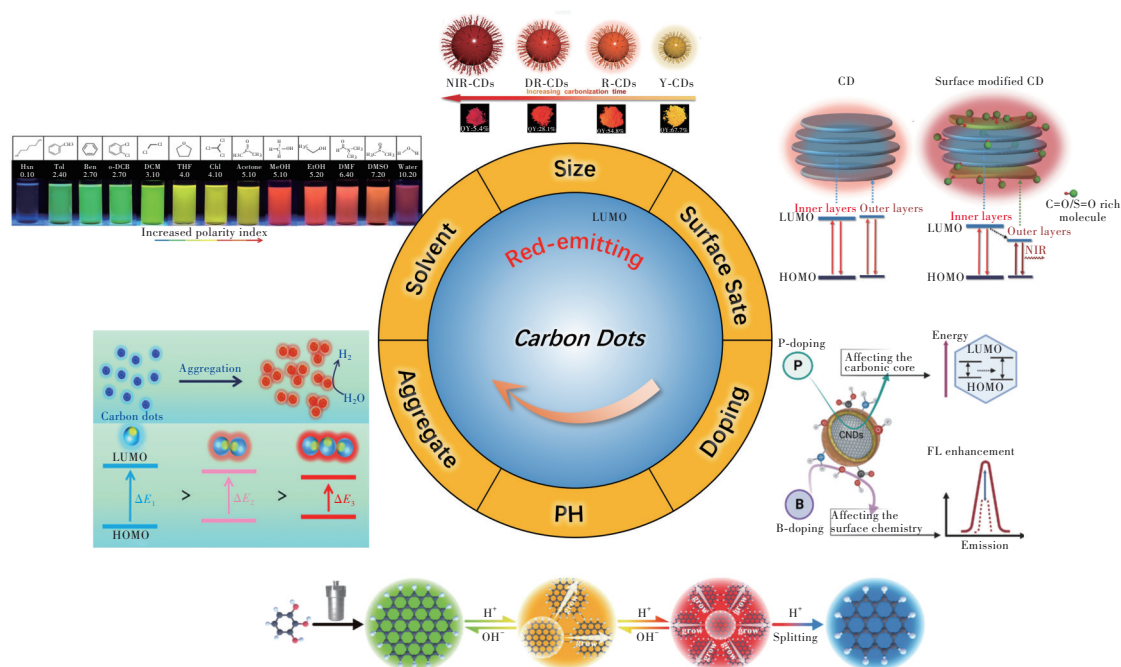


图8 红色发射碳点光学性质的调节方法^[50-55]

Fig.8 Methods for adjusting the optical properties of red-emitting carbon dots^[50-55]

3.1 共轭结构域

部分学者认为 CDs 具有和传统半导体量子点一样的量子尺寸效应,不同尺寸的 CDs 具有不同

宽度的带隙,因此通过颗粒尺寸的增加,CDs 的带隙会变窄,发射光谱向更长的波长移动,从而导致发射波长红移。例如,2019年 Zhu^[56]以二甲基甲

酰胺为溶剂,聚乙烯吡咯烷酮、尿素和种子 CDs 为碳源,在溶剂热反应下合成了蓝色、绿色、黄色和橙色强固态 PL 的 CDs(图 9(a))。通过改变种子 CDs 的用量和反应时间来控制得到 CDs 的粒径,从而决定了 CDs 核内 π 共轭畴的范围,以及较大颗粒时石墨氮掺杂量的增加,实现不同颜色的光学性能。如图 9(b)所示, Xu^[50]通过控制苯和 1,3-二氨基丙烷的碳化反应,改变反应时间并加入硫酸作为催化剂和脱水剂,合成了多色 CDs。实验和分子动力学结果表明, CDs 表面丰富的聚合物链可以有效地抑制固态中 π - π 堆积效应的共轭 sp^2 碳核。此外,固态 PL 发射的红移归因于 sp^2 碳晶体团簇的扩大导致的带隙缩小,说明了制备的 CDs 的量子尺寸效应,且这些 CDs 的量子产率显著提高,达到 67.7%,是固态 CDs 的最高值。Xiong^[57]课题组以柠檬酸、对苯二胺和(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷为碳源,在单一体系中,通过调节其生长过程,高产率地制备出在表面具有硅烷

修饰的、并且在整个可见光区(438~633 nm)可以高效发射的固态荧光碳点(图 9(c))。Si-CDs 的粒径和石墨 N 含量只需通过控制对苯二胺的量就可以在较宽的范围内进行调节。这是利用单因素变量法实现可调谐全色固态荧光碳点的首次报道。如图 9(d)所示, Liu 等^[58]利用休克尔规则和第一性原理理论通过调节共轭原子的数量,设计并构建了一系列多色高效碳纳米点(CNDs)发射体。通过调整共轭尺寸和空间位阻效应实现了对 CNDs 的发光颜色调控。在此基础上,通过原位钠盐限域策略,氰酸钠基质与 CNDs 形成了多个离子键和刚性网络约束 CNDs 发光体的振动或转动,稳定了产生的三重态激子,减少了其能量耗散途径。所制备出的 CNDs 在室温下具有全色磷光性质,寿命在毫秒到秒范围,磷光波长可从 300 nm 调至 800 nm,覆盖整个紫外至近红外光谱区域。Chen 课题组^[59]通过理论计算和实验验证, sp^2 共轭结构域可以调控 CDs 的荧光波长,在密度泛函理论

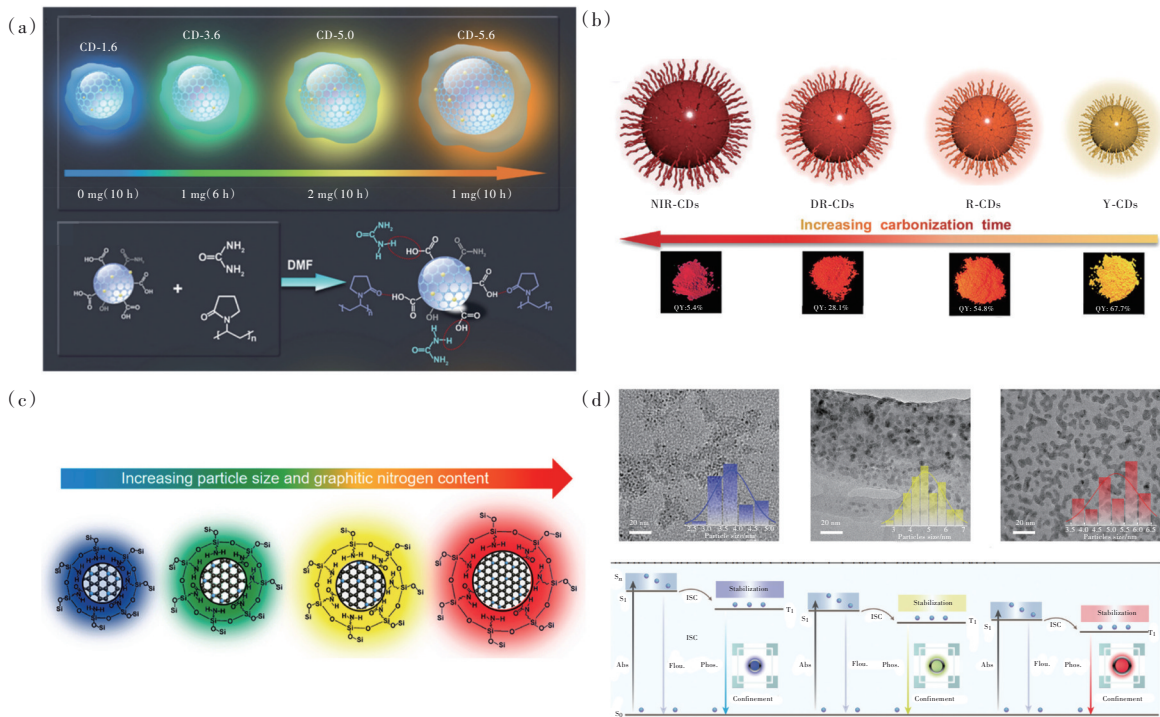


图 9 (a)四种不同尺寸的 CDs 及其 π 共轭结构域的不同程度受不同种子 CDs 数量和反应时间的影响示意图^[56]; (b)从黄色(570 nm)到近红外光(721 nm)可调 CDs 制备工艺示意图,以及 Y-CDs、R-CDs、DR-CDs 和 NIR-CDs 在 365 nm 紫外光下的光学图像^[50]; (c)全彩色固态 CDs 制备示意图^[57]; (d)CNDs 不同发光的 TEM 和带隙改变示意图^[58]

Fig.9 (a) Schematic diagram of how the different degrees of CDs and their π -conjugated domains of four different sizes are affected by the number of different seed CDs and reaction time^[56]. (b) Schematic diagram of the preparation process of CDs adjustable from yellow (570 nm) to near-infrared light (721 nm), and optical images of Y-CDs, R-CDs, DR-CDs and NIR-CDs under 365 nm UV light^[50]. (c) Schematic diagram of the preparation process of full-color solid-state CDs^[57]. (d) TEM of different luminescence of CNDs and band gap change diagram^[58]

(DFT)计算中设计了四种结构,探讨 sp^2 共轭结构域的增加对CDs荧光波长的影响。

3.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂也是目前调控CDs化学形成和光学特性的常用手段之一。当N、S、P、B、F等非金属原子掺杂后,碳核中会产生n型或p型载流子,导致电子结构改变,改变带隙,从而改变光学性质。而以氨基、吡啶、吡咯、石墨N等形式的N掺杂是诱导CDs波长红移的最普遍的掺杂方式^[60]。

N可作为给电子基团,可引入到CDs的碳核中,形成D- π -A模式,扩大 sp^2 结构域,促进波长的红移。如图10(a)所示,Deng等^[61]用芳香型1,8-萘二胺和邻苯二胺为碳源和氮源,硼酸为硼源,采用一步固态反应合成了B/N-CQDs。所设计的B/N-CQDs具有618 nm的长发射波长、明亮稳定的荧光以及特定的溶酶体靶向特性,使其适合于活细胞溶酶体成像和活性跟踪应用,且通过B掺杂剂在B/N-CQDs中对溶酶体靶向性起到关键作用。Li等^[62]

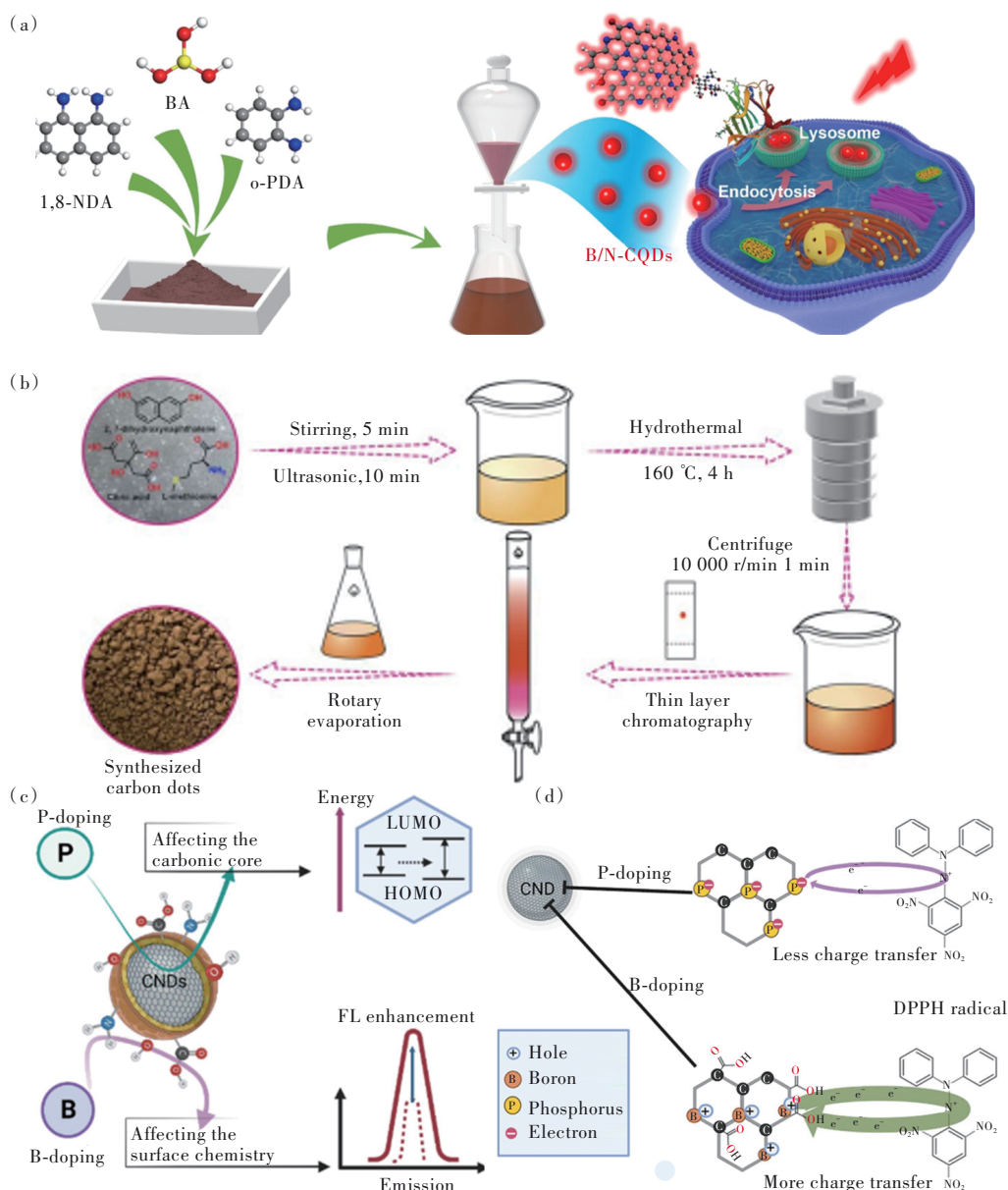


图10 (a)B、N掺杂制备红色B/N-CQDs及其应用示意图^[61]; (b)S、N掺杂制备红光碳点示意图^[62]; (c)B、P掺杂促进CNDs发光改变示意图^[52]; (d)杂原子掺杂导致电子转移和分布改变机理示意图^[52]

Fig.10 (a)Schematic diagram of B, N doping to prepare red B/N-CQDs and its application^[61]. (b)Schematic diagram of S, N doping to prepare red-emitting carbon dots^[62]. (c)Schematic diagram of B, P doping to promote the luminescence change of CNDs^[52]. (d)Schematic diagram of the mechanism of electron transfer and distribution changes caused by heteroatom doping^[52]

以萘酚、柠檬酸和蛋氨酸为前驱体,通过溶剂热合成工艺的一步处理,合理地构建了红光发射 CDs (图 10(b)),其中红光发射性能主要是因为继承了萘酚的共轭结构,通过蛋氨酸进行 S、N 掺杂,使得在 CDs 表面保留了氨基、羟基、羧基和甲硫基,以增强荧光稳定性、发射波长和量子产率。除了 N 和 S 原子掺杂外,还有许多其他的杂原子也可改变 CDs 的发光性质。Azami 等^[52]选择 B 和 P 原子作为 CDs 结构中的杂原子,并研究了这两个杂原子对光学行为的影响(图 10(c))。掺杂 P 的 CDs 呈现出轻微的蓝移发射,这是由碳核的作用引起的,随后 HOMO 和 LUMO 之间的能隙增加。B 掺杂的 CDs 呈现出发射波长红移,由表面官能团如 $-\text{NO}_3$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 键及较少的 $\text{C}-\text{C}$ 键引起的红色发射。结果表明,P 掺杂主要影响 CDs 的碳核结构,而 B 掺杂主要影响 CDs 的表面官能团(图 10(d))。同时, F 和 Cl 原子也能够调控 CDs 的光学性质。Wang 等^[63]同时引入含有 F 和氨基的前驱体制备了深红色发射 F 掺杂碳量子点(F-CD),在 636 nm 处实现最大发射。此外,F-CDs 不仅对 ClO^- 具有高灵敏度,而且还表现出出色的线粒体靶向性。所制备的 F 掺杂碳量子点在高度特异性线粒体标记和细胞成像中具有巨大潜力。Bi 等^[64]报道了氟、氮、硫共掺杂 F,S,N-CDs,氟缺陷诱导产生固态红色荧光,其发射波长达到 676 nm,荧光量子产率为 4.17%。作为对照,未掺杂氟的 CDs 在固态中没有荧光,这主要是由于 F,N,S-CD 的表面或边缘存在 F 诱导的缺陷陷阱。Zhang 等^[65]以 1,2-二氨基苯和氯仿为原料,采用共掺杂的策略,一步水热法合成了全彩分布的 NCl-CQDs。他们发现,掺杂杂原子颗粒大小和含量的变化会导致 PL 光谱红移。Li 等^[66]报道了一种基于 N 和 Cl 共掺杂 R-CDs,发射波长达到 650 nm,其不仅对茶多酚表现出灵敏的识别性,还具有出色的溶酶体靶向性。除非金属杂原子掺杂外,也有许多研究者将金属原子进行掺杂,进一步促进碳点在生物医学方面的应用。例如,Wang 课题组^[67]以多巴胺盐酸盐和邻苯二胺为碳源, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂,通过简便的一锅水热法开发出在 900~1 200 nm 荧光发射和 pH 值之间具有良好线性关系和高量子产率(QY=1.27%)的 Fe 掺杂 CDs(Fe-CDs),可作为体内 NIR-II 生物成像的有效探针,用于无创监测小鼠消化过程中的体内胃 pH 值变化。

3.3 表面修饰

表面修饰是指对材料表面进行改变,从而使其物理、化学性质发生变化。这种修饰可能涉及材料的表面形貌、成分或结构。最常见的是将 CDs 表面的一 COOH 、一 NH_2 、一 OH 等官能团功能化,在 HOMO 和 LUMO 之间产生新的能级,改变 CDs 的电子结构,从而导致 PL 从可见光区转移到红外或近红外光区。除了对表面官能团的功能化,也可通过改变表面电荷或连接结构确定的小分子等方式改变 CDs 的荧光性质。

例如,Li 等^[51]通过聚乙烯吡咯烷酮将 CDs 进行表面修饰(图 11(a)), $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键附着在表面,增加其氧化度,外层和内层的非共轭反应产生了离散能级,导致最低未占分子轨道能级的降低,并产生红移吸收带,CDs 发射红光。如图 11(b)所示,Lu 课题组^[68]将柠檬酸作为碳源、三(羟甲基)甲基氨基甲烷(给电子基团)、甲酰胺(氮掺杂)制备 R-CDs,且用聚乙二醇覆盖在 R-CDs 的表面,从而形成核壳状结构,减少缺陷,限制了 R-CDs 表面基团的振动,从而减少了不必要的非辐射能量损失,所制备的 R-CDs 颗粒较小,仍保持亮红色发射。而且 65.5% 的 PLQY 是脂肪族 R-CDs 中最高的,并且优于大多数大的芳香族共轭 R-CDs。Gao^[69]报道了一种简单的溶剂热方法,通过 S 掺杂和水工程的新型 PL 调谐策略,制备了具有从绿色到红色的可调谐 PL 的 CDs(图 11(c))。通过 S 掺杂可以显著提高石墨氮的含量,导致荧光从绿色变为黄色;另一方面,水工程能够产生羧基并提高表面氧化程度,通过表面功能化,进一步促进 PL 从黄色向红色转变。所制备的 PL 可调谐 CDs 在荧光膜、LED、生物成像探针和高灵敏度探测器等各种应用中具有多功能性。大量的 N 以胺或酰胺的形式存在于蓝色/绿色 CDs 中,而石墨 N 主要存在于黄色/红色发射 CDs 中。作为一种给电子元素,CDs 结构中石墨 N 的数量增加可以在 HOMO 和 LUMO 之间产生中间态,从而导致明显的红移吸收和发射。Zhong 团队^[70]通过酸化传统邻苯二胺 CDs 制备过程中产生的反应沉淀物,制备了具有双光子近红外发射的 NIR-CDs(图 11(d))。通过对表面氨基官能团的质子化显著改变了荧光团的分子状态,引起表面电荷分布和内能带结构的显著变化。其中,质子化的氨基官能团增加了颗粒表面的 Zeta 电位,提高了颗粒间的斥力,将大块

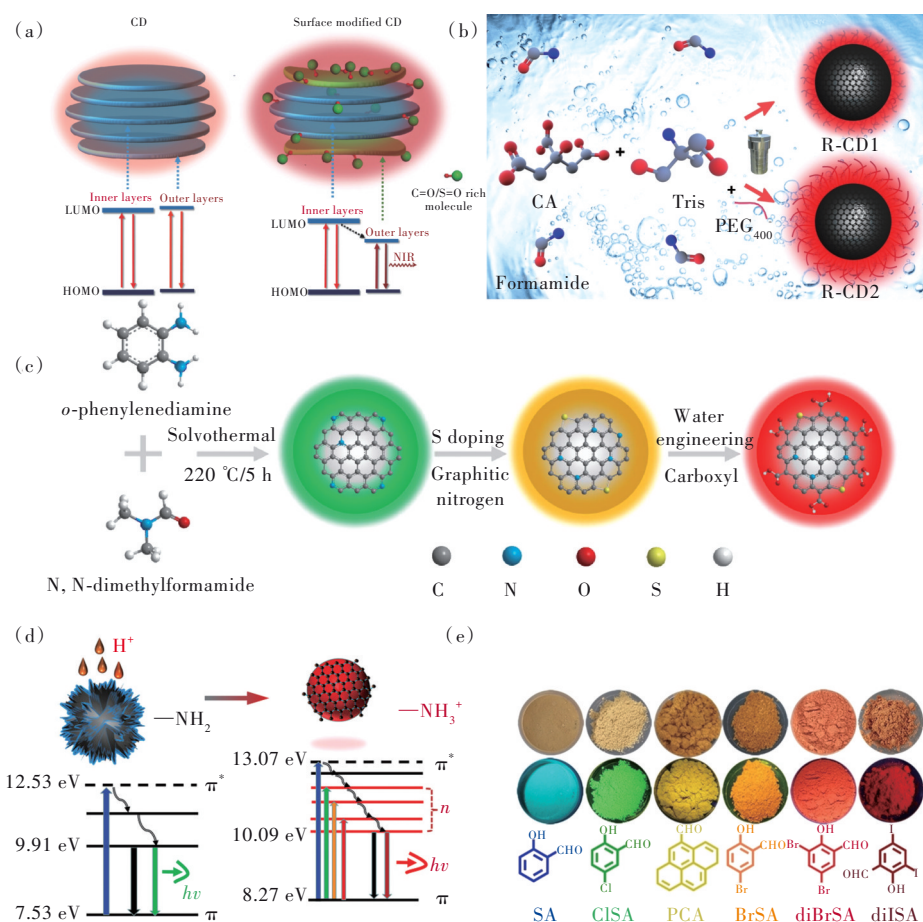


图 11 (a)表面修饰作用导致 CDs 带隙改变而促进发射波长红移机理示意图^[51]; (b)高量子产率 R-CDs 制备示意图^[68]; (c)水工程进行表面功能化制备多色 CDs 示意图^[69]; (d) CDs 表面质子化促进带隙的降低机理示意图^[70]; (e)通过官能团不同的配体功能化实现多色 CDs 机理图^[72]

Fig.11 (a) Schematic diagram of the mechanism that surface modification causes the band gap of CDs to change and promote the red shift of the emission wavelength^[51]. (b) Schematic diagram of the preparation of high quantum yield R-CDs^[68]. (c) Surface functionalization by water engineering to prepare multicolor CDs schematic diagram^[69]. (d) Schematic diagram of the mechanism of CDs surface protonation promoting the reduction of band gap^[70]. (e) Mechanism diagram of realizing multi-color CDs through functionalization of ligands with different functional groups^[72]

沉淀物分散成纳米级的 CDs。同时,质子化氨基通过在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁间隙之间插入无数个 n 轨道能级,显著改变了 CDs 的内部能带结构。这有效地缩小了光子跃迁的间隙距离,最终在 622 nm 处诱导单光子近红外发射和 629 nm 处诱导双光子近红外发射。同时,Zhou^[71]使用 DFT 和 TDDFT 计算揭示了电荷转移与氨基官能化 CDs 的光致发光之间的关系,发现电荷转移与氨基的空穴贡献有明显的相关性,为制备长波长发射的 CDs 提供了理论依据。而 Ai 等^[72]将 CDs 通过结构精确的水杨醛功能化,在紫外光激发下实现了多色固态荧光特性(图 11(e))。配体和碳核之间形成的分子内和分子间氢键促进了聚集态的激子辐射,并进一步改变包覆配体上的官能团,可以实现从蓝光到

深红光的连续全色 SSF-CDs。

3.4 其他因素

除了以上三种因素外,pH、溶剂、浓度以及聚集等都会影响碳点的光学性质。如图 12(a)所示,Tang^[53]报道了将邻苯三酚进行一步溶剂热处理,获得具有由 pH 变化引起的显色位移(从蓝色到深红色发射)的明亮 CDs。并且 CDs 表现出良好的可逆 pH 响应,加入酸后可将初始的绿色发光瞬间转变为高色纯度的深红色发光,并增强了亮度,再加入碱又可恢复至绿色发光,实现了荧光的可逆调节。丰富的氢键将 CDs 网络交联,最终将量子产率从 11.3% 提高到 16.0%。Zhang 等^[54]报道了将蔗糖和亚硝酸钠作为前体,在室温下制备出光活性 CDs。研究发现,CDs 可通过相互之间

总而言之,量子尺寸效应、表面功能化修饰、杂原子掺杂都是改变CDs发射波长的常用方法,但对其光学性质的改变往往不是单一因素形成的。目前的分析手段对CDs结构表征和理论计算分析,可发现这些因素在对CDs结构和组成改变上,都有相互重叠的作用,这也导致对CDs光学性质的改变往往是多种作用协同的结果。包括通过pH、溶剂、浓度等条件的改变也离不开上述作用的协同。因此,抛开其他因素讨论单一因素的影响是一项巨大的挑战,需要我们继续去探索CDs的具体结构和发光机制,以便有利于我们更好地设计所需光学性质的碳点。

4 长波长发射CDs的应用

4.1 传感

荧光传感因其高灵敏度、高选择性、高特异度和易于使用等优点,广泛应用于环境中生物分子或金属阳离子的鉴定。在基于CDs的传感器中,由于长波长碳点的高信噪比和相当的穿透深度,在目标化合物的定量和定性检测方面表现出显著的进步。

如图13(a)所示,Lan等^[77]利用他们开发的红色发射碳点在两分钟内通过比色法和荧光光谱法选择性和灵敏地检测了含水污染物 Au^{3+} 。此外,CDs通过表面的硫醚基团与 Au^{3+} 之间的氧化还原反应选择性地将 Au^{3+} 还原为 Au^0 。因此,CDs可以有效地检测和提取 Au^{3+} ,而不受其他金属离子的干扰。Nag等^[78]从硝酸和氨基苯甲酸的混合物中制备出红光碳点,可在水中实现对铟(In^{3+})和钯(Pd^{2+})的双传感(图13(b))。当检测到 In^{3+} 时,CDs的荧光强度被猝灭,呈现出“关闭”的荧光响应,并伴有红移。Zhao等^[79]研制了一种pH依赖性红色荧光N、P共掺杂碳点,用于毒性染料孔雀石绿(MG)的快速、灵敏和视觉检测。该方法已成功地应用于水和鱼样品中MG的测定,并且制备了一种荧光水凝胶试剂盒,用于MG的目测分析,为水环境和鱼类产品中MG的监测提供了新的思路(图13(c))。Sun等^[80]采用一锅反相微乳液表面印迹法制备了基于碳点的光敏印迹聚合物,并开发了一种光传感平台,该平台与智能手机应用程序集成在一起,可以实时检测拟除虫菊酯(图13(d))。

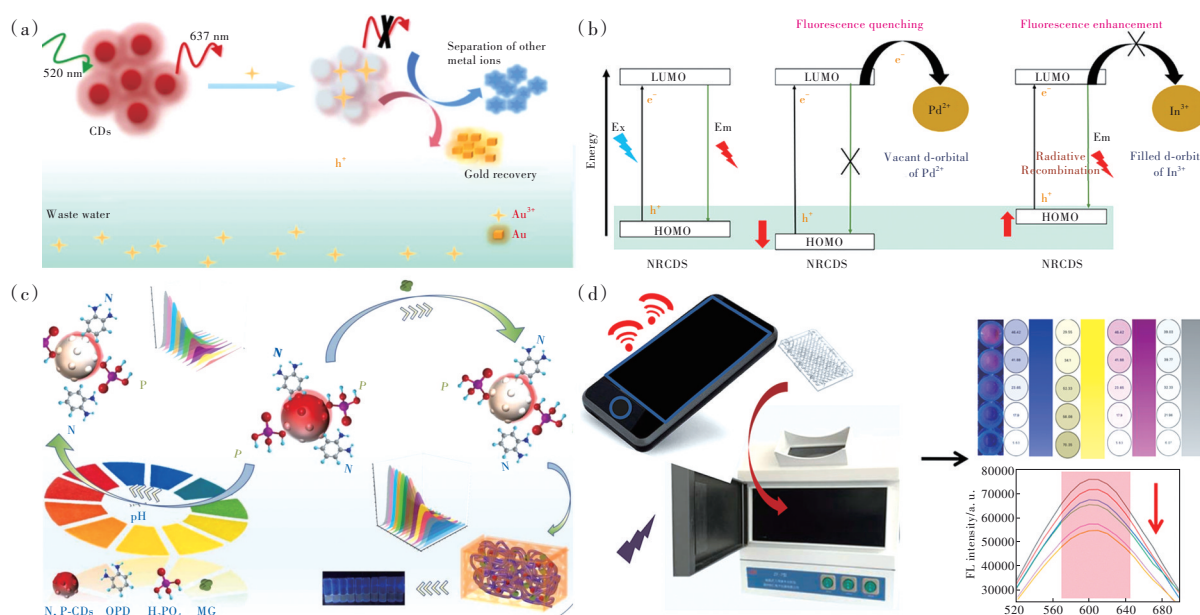


图13 (a)在520 nm波长激发下,发射波长为637 nm的红色荧光碳点用于检测废水中的 Au^{3+} ,且 Au^{3+} 可通过氧化还原反应回收^[77]; (b)红色碳点、二价钯混合红碳点和三价铟混合碳点的荧光猝灭机理^[78]; (c)红光碳点用于检测有毒染料孔雀石绿和pH值示意图^[79]; (d)基于智能手机信号输出端的红色荧光碳点用于茶叶中高效氟氯氰菊酯农药的识别^[80]

Fig.13 (a) Under 520 nm wavelength excitation, red fluorescent carbon dots with an emission wavelength of 637 nm are used to detect Au^{3+} in wastewater, and Au^{3+} can be recovered through redox reactions^[77]. (b) Fluorescence quenching mechanism of red carbon dots, divalent palladium mixed red carbon dots and trivalent indium mixed carbon dots^[78]. (c) Schematic diagram of red carbon dots used to detect toxic dye malachite green and pH value^[79]. (d) Smartphone-based red fluorescent carbon dots at the signal output end are used to identify the pesticide cyhalothrin in tea^[80]

高效氯氟氰菊酯是一种拟除虫菊酯类农药,可与碳点的光传感纳米材料表面的一NH₂基团相互作用,实现定点吸附。并且利用便携式UV灯箱与智能手机结合,将添加拟除虫菊酯类杀虫剂后的荧光变化转化为特定值,实现了现场可视化和快速检测。

4.2 生物医学

由于R/NIR-CDs克服了蓝绿光碳点的一些缺点,长波长发射提供了深组织穿透、最小的自荧光、良好的成像对比度和空间分辨率,对生物样品的光损伤可以忽略不计,提高了光稳定性,减少了对细胞和组织的背景和辐射损伤,可实现在体内光学成像、动态检测、肿瘤治疗、药物递送的目标^[45],因此被广泛应用于生物医疗方面。如图14(a)所示,Jiang等^[81]利用R-CDs对RNA的更高

亲和力,探索R-CDs监测氧化应激期的RNA颗粒动力学,实现体内的动态检测,并研究了细胞内的相分离过程。使用中性红和左氧氟沙星作为前体微波合成的CDs在RNA的存在下显示出红色荧光增强。左氧氟沙星的含氮杂环有助于对RNA的选择性,其有助于CDs的RNA结合亲和力,其羧基有助于通过酰胺化反应将RNA附着在CDs表面。Wang^[82]报道了一种以苯二胺为碳源的红色碳点,建立了荧光纳米热测量装置,用于感知活细胞中的温度(图14(b))。水中的R-CDs在15℃时几乎无荧光,但随着温度的升高,R-CDs的荧光强度逐渐增强,最终增强因子大于21倍。由于其良好的生物相容性和对外界温度的“智能”响应,纳米温度计可用于生物介质温度变化的传感。如图14(c)所示,Wu等^[83]使用乙二胺四乙酸和邻苯

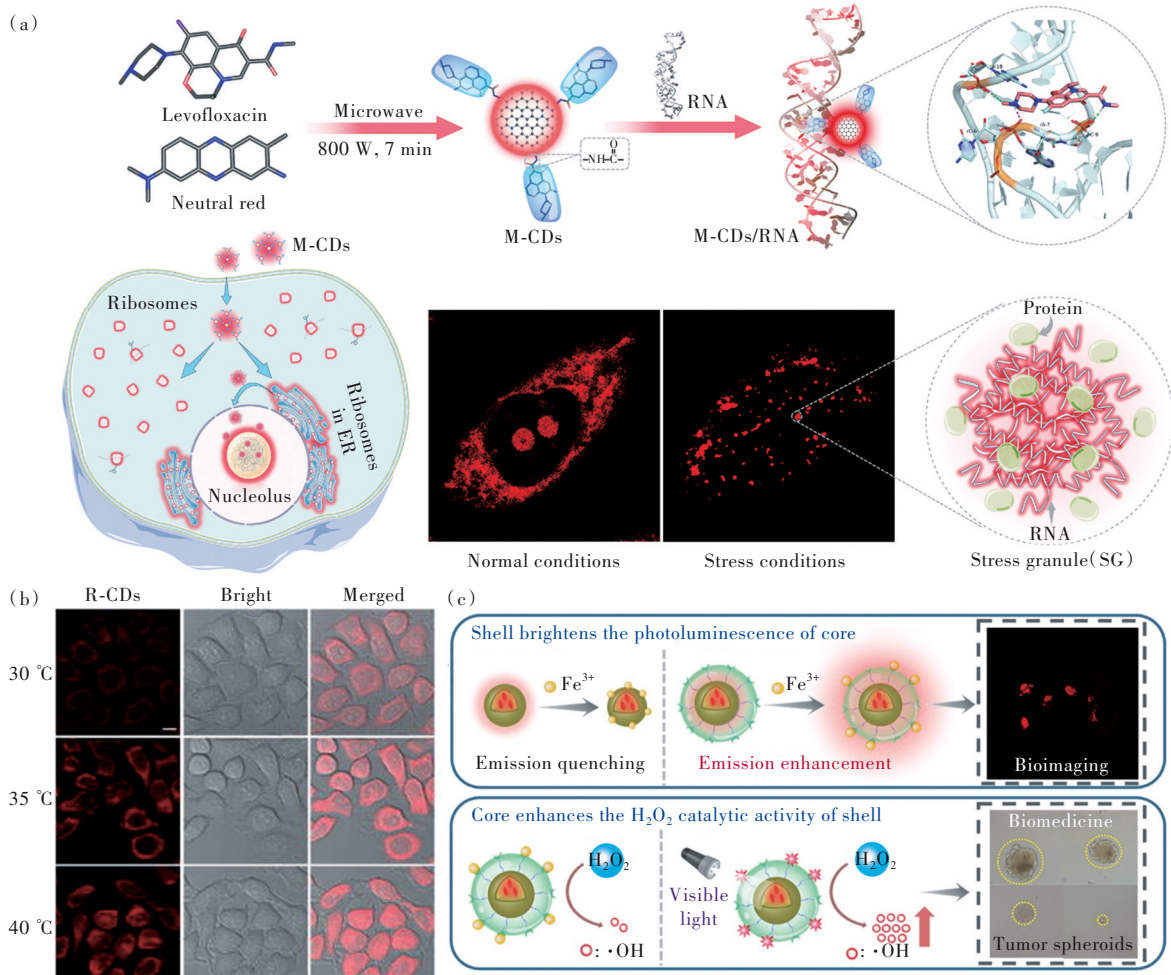


图 14 (a)M-CDs 的合成、结构及与 RNA 结合示意图^[81]; (b)R-CDs 的 PL 光谱及细胞中不同温度感知示意图^[82]; (c)EDTA-CDs 的制备及其纳米平台建立示意图^[83]

Fig.14 (a) Schematic diagram of the synthesis, structure and binding of M-CDs to RNA^[81]. (b) Schematic diagram of the PL spectrum of R-CDs and different temperature sensing in cells^[82]. (c) Schematic diagram of the preparation of EDTA-CDs and the establishment of its nanoplatform^[83]

邻苯二胺设计了一种 Fe 修饰的 R-CDs 纳米平台。邻苯二胺负责提供结构骨架和 R-CDs 发色团,乙二醇四乙酸在 R-CDs 表面引入羧基,作为 Fe^{3+} 离子沉积的锚定位点。纳米平台显示出将 H_2O_2 转化为毒性 $\cdot\text{OH}$ 的催化能力,并对癌细胞产生光调节的细胞毒性。使用 R-CDs 开发智能纳米催化药物在未来具有很好的潜力。

4.3 光学器件

LED 是一种固态光源,由放置在反射表面上的半导体芯片或器件组成,通电时,它们会发光。LED 可用于多种设备,包括显示器背光、通信、医疗服务、标牌和一般照明。CDs 由于具有优异的光学性能、高光稳定性、低成本和易于合成及近年来开发的多色调谐性,其作为发光二极管而受到关注。如图

15(a)所示,Kumari^[84]采用溶剂控制的方法,以1,2,4-三氨基苯和三聚氰胺为原料,分别在丙酮、水和二甲基甲酰胺中合成了绿色、橙色和红色发射碳点(G-、O-和R-CDs)。将其分散在有机溶剂中制备出荧光薄膜,且荧光固体薄膜已被用于开发单色和白色发光二极管。此外,所有合成的CDs都作为碳前体通过熔盐法产生室温磷光(RTP)。Guan团队^[85]将邻苯二胺和乙二醇混合后合成了一种新型的可调色荧光CDs,固态CDs@silica可以在521~600 nm范围内实现多色发射(图15(b))。该研究还演示了制备的CDs的浓度诱导组装,组装后的CDs表现出明显的量子约束效应,可以在不破坏光学性质的情况下转变为固体形态,成功地实现了单组件太阳能模拟CDs基WLED。

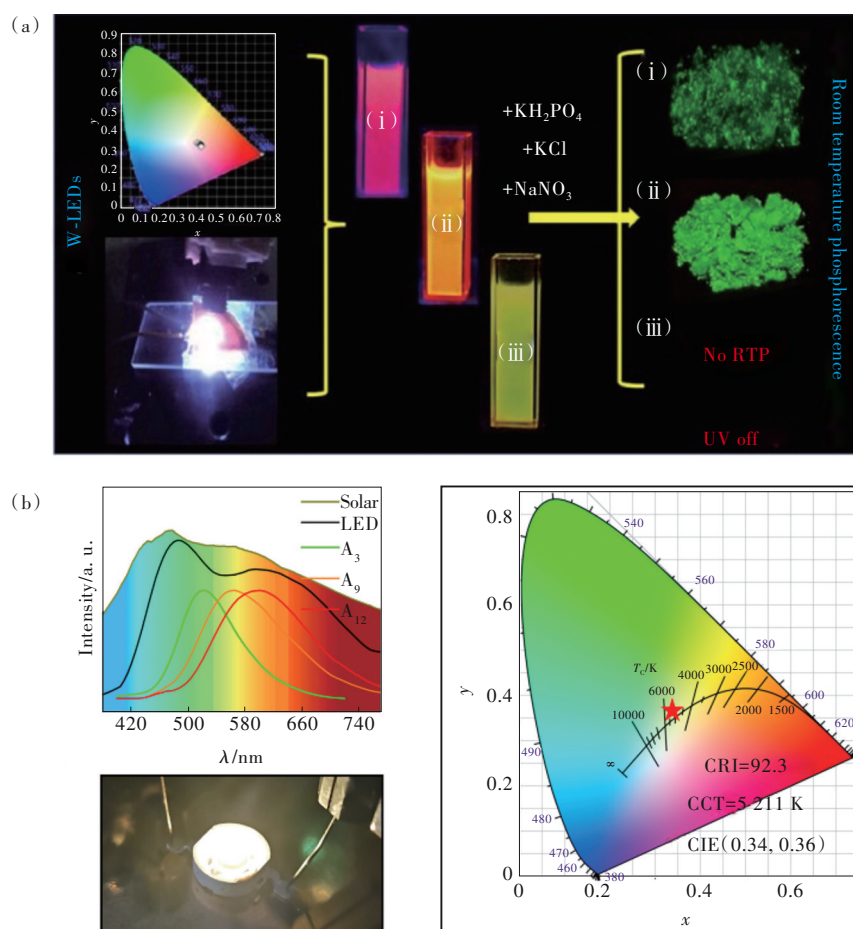


图 15 (a)采用多色CDs制备荧光薄膜和LED器件示意图^[84];(b)CDs@silica单组件太阳能模拟WLED示意图^[85]

Fig.15 (a) Schematic diagram of multi-color CDs preparing fluorescent films and LED devices^[84]. (b) Schematic diagram of CDs@silica single-component solar simulation WLED^[85]

4.4 光学防伪和加密

由于CDs通常具有丰富的极性基团和表面电荷,因此它们可以很好地分散在水和普通有机溶剂中,以获得用于防伪印刷的油墨。而CDs具有

难以复制的安全特性,如激发波长依赖性PL、可调荧光、紫外光和特殊化学物质诱导的可切换荧光、pH和温度依赖性荧光、可见光和近红外双发射等,可以很好地用于提高安全水平,目前越来越

多地用于光学防伪和加密领域的探索。

Wang^[86]报道了一种用于制备具有热激活荧光的多色 CDs 的简单前体导向策略, CDs 的发射波长可以通过选定的前体很容易地从 460 nm 调整到 654 nm。将两种或三种 CDs 简单混合后, 实现了全色范围的荧光发射, 成功制备出基于 CDs 的荧光油墨。如图 16(a) 所示, 喷墨印刷的所有图案都表现出热诱导的荧光增强。在此基础上, 将 CDs 与加热诱导“关闭”的荧光材料相结合, 可以实现多维和多级加密。这些结果表明, 具有更高安全性的热致变色和光致变色 CDs 在数据存储和加密方面具有广阔的应用前景。Lu^[87]的团队通过有机硅烷在多色 CDs 水溶液中水解形成二氧化硅包覆 CDs 的复合结构, 水热反应促进二氧化硅与 CDs 之间的交联, 形成大量的 Si—O—C 共价键, 最后煅烧处理使得 Si—O—C 键转化为更具刚

性的 Si—C 键, 同时引起包覆的二氧化硅塌缩, 这种刚性的共价键功能化的包覆结构使得 CDs@SiO₂ 复合物产生了多色磷光。基于复合材料优异的磷光性能, 它们被用来构建一个数字加密和存储系统, 如图 16(b) 所示, 可以获得不少于 18 种信息的加密和存储。Chen^[88]采用一种环保、低成本的溶剂热法合成了具有双发射发光和 RTP 特性的碳点(E-CCDs)。E-CCDs 在有机溶剂中分散良好时呈蓝色荧光, 加水后呈红色荧光, 且具有较长的磷光寿命, 利用其磷光特性可完美地复制人类指纹。将 E-CCDs 溶解在乙醇中, 并喷在滤纸上, 当引入水时, 纸张呈现明亮的红色; 当再次喷洒乙醇时, 颜色恢复为蓝色发射(图 16(c))。此外, 在关闭 365 nm UV 后, 图案仍然发出绿色磷光。上述例子有力地表明, E-CCDs 可以作为智能材料应用于先进的防伪领域。

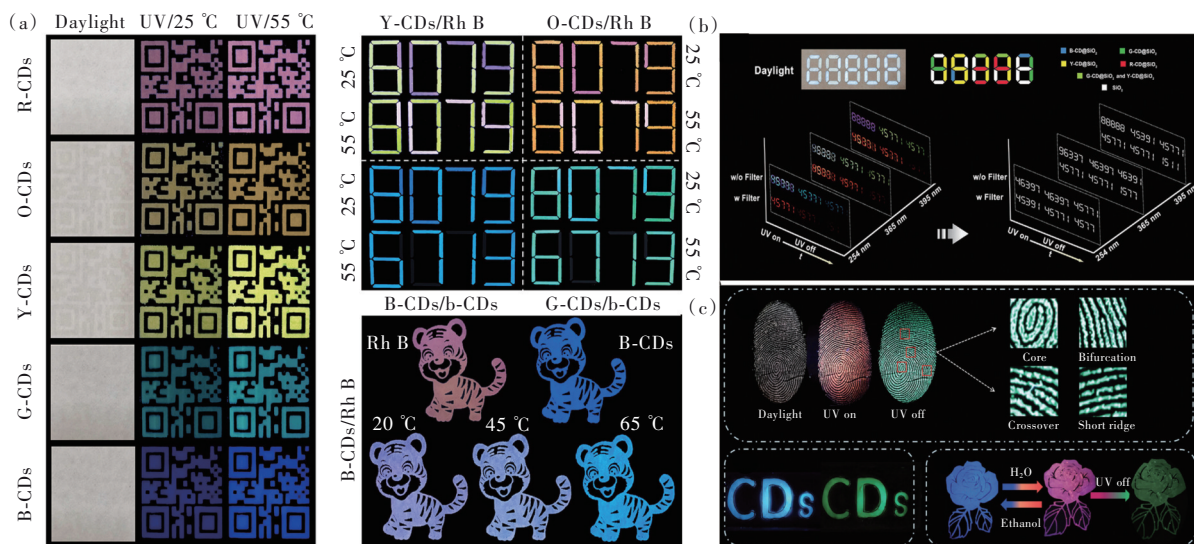


图 16 (a)多色 CDs 在二维码加密和安全数字加密以及不同温度下老虎图案的光学图片^[86]; (b)基于四种复合材料的三维信息存储和加密系统示意图^[87]; (c)E-CCDs 油墨在日光和紫外线下的照片, 以及 E-CCDs 粉末染色的潜在指纹(紫外线关闭)照片, 喷涂水和乙醇前后在 E-CCDs 溶液上绘制的图案^[88]

Fig.16 (a)Multi-color CDs in QR code encryption and secure digital encryption and optical picture of the tiger pattern at different temperatures^[86]. (b)Schematic diagram of three-dimensional information storage and encryption system based on four composite materials^[87]. (c)Photos of E-CCDs ink under daylight and UV light, as well as photos of latent fingerprints(UV turned off) of E-CCDs powder dyeing, patterns drawn on E-CCDs solutions before and after spraying with water and ethanol^[88]

4.5 人工光合作用

除了在工业及生物学中的应用外, CDs 在农业中也具有其独特的作用。CDs 由于其生物相容性、光漂白性、合成方法简单、细胞毒性低等特点, 在提高太阳能收集和光合效率方面受到了人们的广泛关注。将 CDs 对植物进行一定的修饰, 能够将光能转化为化学能, 并将能量提供

给叶绿体, 加速电子传导机制, 从而促进植物的光合作用。

Li 课题组^[89]将天然槲皮素制成的聚集诱导发射碳点包覆在叶绿体上, 制备出一种新型的生物基光学杂合体, 提高了光合效率。除了捕获更大范围的光外, 叶绿体复合物还可以加速光系统的电子传递速率, 并在天然叶绿体的基础上增强光

合作用(图 17(a))。在这项研究中,他们开发了一种易于制备的纳米工程策略,利用可持续光收集的 CDs 来增强叶绿体的太阳能转换。如图 17(b)所示,Lei 等^[90]提出一种通过杂交光合系统来利用植物阳光的技术。他们以谷胱甘肽和甲酰胺为原料,制备出红光碳点(FR-CDs)。作为光收集材料,其可以将 UV-A 转化为远红光,从而有效地直接被叶绿体利用和吸收产生艾默生效应。该团队表示,将罗马生菜中提取的离体叶绿体表面包被 FR-CDs,构建杂交光合系统,从而能够在体内

和体外提高光合速率。所构建的杂交光合系统可以提高 ATP 的产量、电子传递速率和植株的鲜重和干重。Zhuang 等^[91]将碳点与 NaYF₄:Yb,Er 结合,实现了增强的上转换红光发射。所制备的 NaYF₄:Yb,Er@CDs 纳米复合材料可增强水培绿豆的吸水能力,促进其生长。实验表明,将纳米复合材料溶液喷洒在绿豆幼苗叶片表面,并在阳光下放置两周后,其根/茎长和湿/干重明显增加(图 17(c))。这种促进作用归因于纳米复合材料将近红外辐射转化为红光的能力,有利于植物的光合作用。

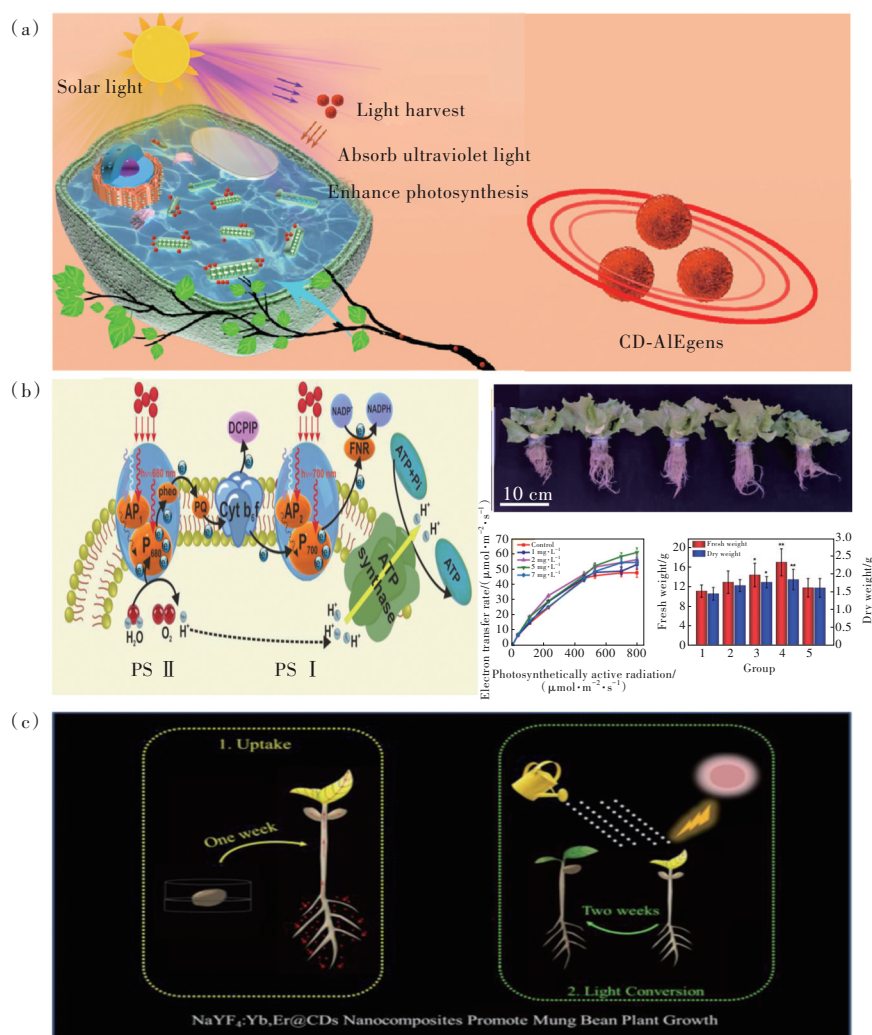


图 17 (a)聚集诱导的碳点辅助光合作用增强示意图^[89]; (b)FR-CDs 更有效地捕获光以提高光合活性的机制说明^[90]; (c)阳光下 NaYF₄:Yb,Er@CDs 纳米复合材料在绿豆幼苗中的光转换效果示意图^[91]

Fig.17 (a) Schematic illustration of aggregation-induced enhancement of carbon point-assisted photosynthesis^[89]. (b) Description of the mechanism by which FR-CDs captures light more efficiently to improve photosynthetic activity. (c) Schematic diagram of light conversion effect of NaYF₄:Yb,Er@CDs nanocomposites under sunlight in mung bean seedlings^[91]

5 结 论

近年来,人们的研究主要偏向于长波长发射

的 R/NIR-CDs,除了 CDs 的固有性能外,R/NIR-CDs 还具有高穿透深度、广泛吸收、生物降解和抗光漂白效果等一系列优点。因此,R/NIR-CDs 可

被广泛应用于生物医学、光学器件和防伪、能源催化等相关领域。基于以上优点和广泛的应用范围,我们概述了 R/NIR-CDs 的制备方式和正在进行的应用研究。本篇综述主要讨论了 R/NIR-CDs 的合成路线、前驱体的选择、光学性质的调控方法及其目前在传感、生物医学、光学器件、光学加密和防伪、人工光合作用领域的应用,以促进其合成、创新和探索其他应用的未来研究。尽管有关 R/NIR-CDs 的合成和生物医学应用的相关研究在短时间内快速增长,但这些报道的 R/NIR-CDs 在实际应用中仍面临着巨大的挑战:

(1) 制备成本高、耗时长及纯化技术有限等极大地限制了其实际应用。因此,经济高效的碳源和快速的合成分离技术是未来几年大规模制备环保红色碳点的方向,需要我们进一步研究和探索。

(2) 红光碳点的长波长发光机理不具有普适性,不同体系的红光碳点的发光机理区别较大,难以统一,因此需要借助现代先进的分析技术和计算机模拟进行进一步分析。例如,可通过构建理论计算模型探索 CDs 结构和性能之间的关系,定制更精确的计算协议,明确不同类型 CDs 的形成,拓宽 CDs 的应用领域;同时,随着机器学习、深度学习、神经网络、人工智能和高通量筛选技术的不断成熟和广泛应用,将为 CDs 的构效关系提供更深刻的见解。

(3) 水溶液中具有高荧光效率的红光碳点对

于体内应用,特别是生物成像和光疗,是非常需要的,因为它们具有最小的光损伤和组织吸收,自发荧光对生物组织的干扰可忽略不计,以及深部组织穿透。但目前所制备的红光碳点的水溶性较差,且量子产率不高,需要进行更深入的研究。

(4) 高量子产率的红外及近红外区发射碳点因其在生物医学领域的优异作用而受到广泛关注,但是目前报道极少,研究人员可以选择最佳的前驱体、合成技术和配体功能化制备远红外发射碳点。

(5) CDs 的某些特性可应用于实际,例如废水处理 and 化学转化的替代催化剂。因此,必须考虑 CDs 在放大操作中的功效,开发从工艺或废水流中回收 CDs 的技术,以降低生产成本并避免无意中向环境释放 CDs,产生无法预测的污染。

(6) 尽管绝大多数的研究强调 CDs 的生物相容性和无毒性,但很少有报道记录 CDs 在环境中持续存在的长期后果或它们是否会造成交外的反污染,这些问题还需要我们进一步去论证。

通过上述努力,我们相信长波长发射碳点必将成为碳基纳米材料的重点发展对象,同时进一步促进其在生物成像、生物传感和生物治疗以及光学器件等领域的应用。

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.20230335>.

参 考 文 献:

- [1] SEMENIUK M, YI Z H, POURSORKHABI V, *et al.* Future perspectives and review on organic carbon dots in electronic applications [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6224-6255.
- [2] 张震, 曲丹, 安丽, 等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1125-1140.
ZHANG Z, QU D, AN L, *et al.* Preparation, luminescence mechanism and application of fluorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1125-1140. (in Chinese)
- [3] 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]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(23): 1901316.
- [4] 孟维雪, 杨柏, 卢思宇. 从碳点到碳化聚合物点: 发展和挑战 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1075-1094.
MENG W X, YANG B, LU S Y. From carbon dots to carbonized polymer dots: development and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1075-1094. (in Chinese)
- [5] LIU M L, CHEN B B, LI C M, *et al.* Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications [J]. *Green Chem.*, 2019, 21(3): 449-471.
- [6] DING H, ZHOU X X, WEI J S, *et al.* Carbon dots with red/near-infrared emissions and their intrinsic merits for biomedical applications [J]. *Carbon*, 2020, 167: 322-344.
- [7] LI C, HUANG J M, YUAN L W, *et al.* Recent progress of emitting long-wavelength carbon dots and their merits for visualization tracking, target delivery and theranostics [J]. *Theranostics*, 2023, 13(9): 3064-3102.

- [8] WARJURKAR K, PANDA S, SHARMA V. Red emissive carbon dots: a promising next-generation material with intracellular applicability [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2023, 11(37): 8848-8865.
- [9] REDONDO-FERNANDEZ G, CIGALES CANGA J, SOLDADO A, *et al.* Functionalized heteroatom-doped carbon dots for biomedical applications: a review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2023, 1284: 341874.
- [10] BENNER D, YADAV P, BHATIA D. Red emitting carbon dots: surface modifications and bioapplications [J]. *Nanoscale Adv.*, 2023, 5(17): 4337-4353.
- [11] LV A M, CHEN Q, ZHAO C, *et al.* Long-wavelength (red to near-infrared) emissive carbon dots: Key factors for synthesis, fluorescence mechanism, and applications in biosensing and cancer theranostics [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(12): 3653-3664.
- [12] MANDAL T, MISHRA S R, SINGH V. Comprehensive advances in the synthesis, fluorescence mechanism and multifunctional applications of red-emitting carbon nanomaterials [J]. *Nanoscale Adv.*, 2023, 5(21): 5717-5765.
- [13] RAN Z, LIU J K, ZHUANG J L, *et al.* Multicolor afterglow from carbon dots: preparation and mechanism [J]. *Small Methods*, 2024, 8(1): 2301013.
- [14] LI J R, GONG X. The emerging development of multicolor carbon dots [J]. *Small*, 2022, 18(51): 2205099.
- [15] 徐冀健, 曲丹, 安丽, 等. 红光/近红外发射碳点制备、光学调控与应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(12): 1837-1851.
XU J J, QU D, AN L, *et al.* Preparation, optical control and application of red/near infrared emitting carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12): 1837-1851. (in Chinese)
- [16] JIA H R, WANG Z B, YUAN T, *et al.* Electroluminescent warm white light-emitting diodes based on passivation enabled bright red bandgap emission carbon quantum dots [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(13): 1900397.
- [17] ZHAO B, MA H Y, ZHENG M Y, *et al.* Narrow-bandwidth emissive carbon dots: a rising star in the fluorescent material family [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(1): 88-114.
- [18] WEI Z T, LU W Y, WANG X M, *et al.* Harnessing versatile dynamic carbon precursors for multi-color emissive carbon dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(6): 1932-1967.
- [19] 南福春, 薛小矿, 葛介超, 等. 红光/近红外光响应碳点在肿瘤治疗中的应用进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1155-1171.
NAN F C, XUE X K, GE J C, *et al.* Recent advances of red/near infrared light responsive carbon dots for tumor therapy [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1155-1171. (in Chinese)
- [20] 刘俊, 张熙荣, 熊焕明. 荧光碳点在指纹检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1095-1113.
LIU J, ZHANG X R, XIONG H M. Application of fluorescent carbon dots in fingerprint detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1095-1113. (in Chinese)
- [21] GUAN X W, LI Z X, GENG X, *et al.* Emerging trends of carbon-based quantum dots: nanoarchitectonics and applications [J]. *Small*, 2023, 19(17): 2207181.
- [22] MA J F, ZHANG L Z, CHEN X, *et al.* Mass production of highly fluorescent full color carbon dots from the petroleum coke [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(4): 1532-1536.
- [23] SONG S C, WANG Z C, PAN C X, *et al.* Achieving full-color emission in coal-based humic acid derived carbon dots through intradot aggregation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(27): 10124-10131.
- [24] MENG X, CHANG Q, XUE C, *et al.* Full-colour carbon dots: from energy-efficient synthesis to concentration-dependent photoluminescence properties [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(21): 3074-3077.
- [25] PAN L L, SUN S, ZHANG A D, *et al.* Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multi-color cellular imaging and multidimensional sensing [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(47): 7782-7787.
- [26] 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.
- [27] CHANG Q Y, ZHOU X J, XIANG G T, *et al.* Full color fluorescent carbon quantum dots synthesized from triammonium citrate for cell imaging and white LEDs [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 193: 109478.
- [28] GHORAI N, BHUNIA S, BURAI S, *et al.* Ultrafast insights into full-colour light-emitting C-dots [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(42): 15812-15820.
- [29] AI L, LIU H M, LIU R, *et al.* Dual sensitivity of spiropyran-functionalized carbon dots for full color conversions [J]. *Sci. China Chem.*, 2022, 65(11): 2274-2282.

- [30] MAURO N, UTZERI M A, SCIORTINO A, *et al.* Decagram-scale synthesis of multicolor carbon nanodots: self-tracking nanoheaters with inherent and selective anticancer properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(2): 2551-2563.
- [31] 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.
- [32] XU J, LI J K, WANG C L, *et al.* Preparation and application of solvent-modulated self-doped N-S multicolour fluorescence carbon quantum dots [J]. *Luminescence*, 2020, 35(1): 34-42.
- [33] HUO F, KANG Z, ZHU M G, *et al.* Metal-triggered fluorescence enhancement of multicolor carbon dots in sensing and bioimaging [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 94: 363-370.
- [34] ZHAO Y N, OU C L, YU J K, *et al.* Facile synthesis of water-stable multicolor carbonized polymer dots from a single un-conjugated glucose for engineering white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(25): 30098-30105.
- [35] HASAN M T, GONZALEZ-RODRIGUEZ R, RYAN C, *et al.* Photo-and electroluminescence from nitrogen-doped and nitrogen-sulfur codoped graphene quantum dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(42): 1804337.
- [36] YANG S Y, CHEN Z Q, ZHOU P, *et al.* Carbon dots based on endogenous nutrients with visible and NIR fluorescence to penetrate blood-brain barrier [J]. *Carbon*, 2023, 202: 130-140.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] LIU Z Z, LU X F, LIU M L, *et al.* Blue, yellow, and red carbon dots from aromatic precursors for light-emitting diodes [J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 2957.
- [40] 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.
- [41] HU Y, YANG Z, 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.
- [42] CAI W, ZHANG T, XU M, *et al.* Full color carbon dots through surface engineering for constructing white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(8): 2212-2218.
- [43] 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 Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8(23): 8585-8592.
- [44] JI C Y, HAN Q R, ZHOU Y Q, *et al.* Phenylenediamine-derived near infrared carbon dots: the kilogram-scale preparation, formation process, photoluminescence tuning mechanism and application as red phosphors [J]. *Carbon*, 2022, 192: 198-208.
- [45] LI Z X, PEI Q, ZHENG Y H, *et al.* Carbon dots for long-term near-infrared afterglow imaging and photodynamic therapy [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 467: 143384.
- [46] WANG Y, SU Q, YANG X. Exploration of the synthesis of three types of multicolor carbon dot originating from isomers [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(80): 11312-11315.
- [47] NIU X Q, SONG T B, XIONG H M. Large scale synthesis of red emissive carbon dots powder by solid state reaction for fingerprint identification [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(6): 1953-1956.
- [48] HUANG D P, ZHOU H F, WU Y Q, *et al.* Bottom-up synthesis and structural design strategy for graphene quantum dots with tunable emission to the near infrared region [J]. *Carbon*, 2019, 142: 673-684.
- [49] REN W, DAN F C, LI S M, *et al.* Red emissive carbon dots prepared from polymers as an efficient nanocarrier for coptisine delivery *in vivo* and *in vitro* [J]. *ChemMedChem*, 2021, 16(4): 646-653.
- [50] XU B, LI J, ZHANG J, *et al.* Solid-state fluorescent carbon dots with unprecedented efficiency from visible to near-infrared region [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(4): 2205788.
- [51] LI D, JING P T, SUN L H, *et al.* Near-infrared excitation/emission and multiphoton-induced fluorescence of carbon dots [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(13): 1705913.
- [52] AZAMI M, WEI J J, VALIZADEHDERAKHSHAN M, *et al.* Effect of doping heteroatoms on the optical behaviors and

- radical scavenging properties of carbon nanodots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(15): 7360-7370.
- [53] TANG L, AI L, SONG Z Q, *et al.* Acid-triggered aggregation of carbon dots shifted their emission to give unexpected deep-red lasing [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(34): 2303363.
- [54] ZHANG Q, ZHANG Y, SHI H, *et al.* Dynamic aggregation of carbon dots self-stabilizes symmetry breaking for exceptional hydrogen production with near-infrared light [J]. *Aggregate*, 2024, 5(1): e424.
- [55] ALAŞ M Ö, GENÇ R. Solvatochromic surface-passivated carbon dots for fluorometric moisture sensing in organic solvents [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(8): 7974-7987.
- [56] 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.
- [57] HU G Z, WANG Y, ZHANG S, *et al.* Rational synthesis of silane-functionalized carbon dots with high-efficiency full-color solid-state fluorescence for light emitting diodes [J]. *Carbon*, 2023, 203: 1-10.
- [58] SONG S Y, LIU K K, MAO X, *et al.* Colorful triplet excitons in carbon nanodots for time delay lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2212286.
- [59] BAI H Y, JIN X L, CHENG Z, *et al.* Highly efficient regulation strategy of fluorescence emission wavelength *via* designing the structure of carbon dots [J]. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2023, 6(2): 62.
- [60] MIAO S H, LIANG K, ZHU J J, *et al.* Hetero-atom-doped carbon dots: doping strategies, properties and applications [J]. *Nano Today*, 2020, 33: 100879.
- [61] DENG Y X, LONG Y Y, SONG A L, *et al.* Boron dopants in red-emitting B and N co-doped carbon quantum dots enable targeted imaging of lysosomes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(13): 17045-17053.
- [62] YANG Z, LI H, XU T T, *et al.* Red emissive carbon dots as a fluorescent sensor for fast specific monitoring and imaging of polarity in living cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11(6): 2679-2689.
- [63] CHENG B R, CAO L, LI C, *et al.* Fluorine-doped carbon quantum dots with deep-red emission for hypochlorite determination and cancer cell imaging [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, doi: 10.1016/j.ccl.2023.108969.
- [64] 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, 32(11): 3646-3651.
- [65] ZHANG D Y, CHAO D Y, YU C Y, *et al.* One-step green solvothermal synthesis of full-color carbon quantum dots based on a doping strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(37): 8939-8946.
- [66] CAO L, ZHU T T, ZAN M H, *et al.* Red emissive N, Cl-doped carbon dots for detection of tea polyphenols and lysosomal imaging at the cellular level [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2022, 370: 132424.
- [67] CI Q, WANG Y Y, WU B, *et al.* Fe-doped carbon dots as NIR-II fluorescence probe for *in vivo* gastric imaging and pH detection [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(7): 2206271.
- [68] ZHANG Y Q, SONG H Q, WANG L, *et al.* Solid-state red laser with a single longitudinal mode from carbon dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(48): 25514-25521.
- [69] GAO D, ZHANG Y S, LIU A M, *et al.* Photoluminescence-tunable carbon dots from synergy effect of sulfur doping and water engineering [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 388: 124199.
- [70] ZHANG Q, WANG F Q, WANG R Y, *et al.* Activating one/two-photon excited red fluorescence on carbon dots: emerging $n \rightarrow \pi$ photon transition induced by amino protonation [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(11): 2207566.
- [71] CAO N J, WANG Q, ZHOU X G, *et al.* Where is the best substitution position for amino groups on carbon dots: a computational strategy toward long-wavelength red emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(40): 14444-14452.
- [72] AI L, SONG Z Q, NIE M J, *et al.* Solid-state fluorescence from carbon dots widely tunable from blue to deep red through surface ligand modulation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(12): e202217822.
- [73] WEI S Q, LI H Y, YIN X H, *et al.* Revealing graphitic nitrogen participating in $p-\pi$ conjugated domain as emissive center of red carbon dots and applied to red room-temperature phosphorescence [J]. *New J. Chem.*, 2021, 45(47): 22335-22343.
- [74] GAO D, LIU A M, ZHANG Y S, *et al.* Temperature triggered high-performance carbon dots with robust solvatochromic effect and self-quenching-resistant deep red solid state fluorescence for specific lipid droplet imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 415: 128984.
- [75] DING Z Z, SHEN C L, HAN J F, *et al.* *In situ* confining citric acid-derived carbon dots for full-color room-temperature

- phosphorescence [J]. *Small*, 2023, 19(31): 2205916.
- [76] WU J, LEI J H, HE B C, *et al.* Generating long-wavelength absorption bands with enhanced deep red fluorescence and photothermal performance in fused carbon dots aggregates [J]. *Aggregate*, 2021, 2(6): e139.
- [77] LI X C, HU Q, YANG K, *et al.* Red fluorescent carbon dots for sensitive and selective detection and reduction of Au³⁺ [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2022, 371: 132534.
- [78] PAWAR S, KAJA S, NAG A. Red-emitting carbon dots as a dual sensor for In³⁺ and Pd²⁺ in water [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(14): 8362-8372.
- [79] ZHAO N, SONG J Q, YE H, *et al.* A pH-dependent N, P co-doped carbon dots as fluorescent probe for malachite green assay and its visual application based on fluorescent hydrogel kit [J]. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2023, 221: 112985.
- [80] ZHU X C, YUAN X Y, HAN L X, *et al.* A smartphone-integrated optosensing platform based on red-emission carbon dots for real-time detection of pyrethroids [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, 191: 113460.
- [81] JIANG L, CAI H, ZHOU W W, *et al.* RNA-targeting carbon dots for live-cell imaging of granule dynamics [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2210776.
- [82] WANG Q, TANG Z H, LI L H, *et al.* Highly efficient red-emitting carbon dots as a “turn-on” temperature probe in living cells [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 280: 121538.
- [83] WU X Y, YU F, HAN Y F, *et al.* Enhanced chemodynamic and photoluminescence efficiencies of Fe-O₄ coordinated carbon dots *via* the core-shell synergistic effect [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(1): 376-386.
- [84] KUMARI R, KUMAR A, NEGI K, *et al.* Multicolor-emissive carbon dots for white-light-emitting diodes and room-temperature phosphorescence [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(2): 918-929.
- [85] CHEN M J, GUAN L, MA H T, *et al.* Spectral regulation of carbon dots and the realization of single-component solar-simulated white light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(8): 2730-2738.
- [86] WANG C, HUANG J F, HE Y M, *et al.* Preparation of multicolor carbon dots with thermally turn-on fluorescence for multidimensional information encryption [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, 35(1): 108420.
- [87] ZHANG Y Q, LI M Y, LU S Y, *et al.* Rational design of covalent bond engineered encapsulation structure toward efficient, long-lived multicolored phosphorescent carbon dots [J]. *Small*, 2023, 31(19): 2206080.
- [88] DING L, JIN X L, GAO Y C, *et al.* Facile preparation strategy of novel carbon dots with aggregation-induced emission and room-temperature phosphorescence characteristics [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(5): 2202349.
- [89] XIAO D M, JIANG M Y, LUO X F, *et al.* Sustainable carbon dot-based AIEgens: promising light-harvesting materials for enhancing photosynthesis [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(11): 4139-4145.
- [90] LI D N, LI W, ZHANG H R, *et al.* Far-red carbon dots as efficient light-harvesting agents for enhanced photosynthesis [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(18): 21009-21019.
- [91] XU X K, LI W, HU C F, *et al.* Promoting the growth of mung bean plants through uptake and light conversion of NaYF₄: Yb, Er@CDs nanocomposites [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8(26): 9751-9762.



陈劲良(1994-),男,甘肃武威人,博士研究生,2022年于兰州理工大学获得硕士学位,主要从事碳点的光学性质研究。

E-mail: cjl19941006@163.com



孙再成(1973-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,博士生导师,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研究。

E-mail: sunzc@bjut.edu.cn



曲丹(1988-),女,黑龙江安达人,博士,教授,博士生导师,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研究。

E-mail: danqu@bjut.edu.cn