

## 红光碳点:发光机理、调控及应用探究

王欢,徐晶,黄昱清,周鸿磊,方学林,李慧珺,王现英,杨俊和

引用本文:

王欢, 徐晶, 黄昱清, 等. 红光碳点:发光机理、调控及应用探究[J]. 发光学报, 2020, 41(12): 1579–1597. WANG Huan, XU Jing, HUANG Yu-qing, et al. Red Emissive Carbon Dots: Photoluminescence Mechanism, Modulation and Application Research[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1579–1597.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJL.20200276

## 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

## ZnSe:Cu/CdS核壳量子点的合成及光学性能研究

Synthesis and Photoluminescent Properties of ZnSe: Cu/CdS Core/Shell Quantum Dots 发光学报. 2013, 34(6): 686-691 https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0686

## 兼具磁共振响应的碳量子点光致发光材料的构筑和性能

Preparation and Properties of Carbon Quantum Dots-photoluminescence Materials with Magnetic Resonance Response 发光学报. 2015(8): 861-867 https://doi.org/10.3788/fgxb20153608.0861

## 聚合物/碳量子点复合EL器件及光谱移动机理

Polymer/Carbon Quantum Dots Composite EL Devices and Tunable Spectra Mechanism 发光学报. 2016, 37(7): 823-828 https://doi.org/10.3788/fgxb20163707.0823

#### 发光碳纳米点的带隙调控及应用

Luminescent Carbon Dots: Bandgap Modulation and Applications 发光学报. 2019, 40(6): 691-712 https://doi.org/10.3788/fgxb20194006.0691

## 红枣碳量子点"关-开"型荧光探针检测芦丁的研究

Synthesized of Carbon Quantum Dots from Red Dates and as A"Off-On"Fluorescence Probe for High Sensitive Detection of Rutin 发光学报. 2018, 39(4): 600-607 https://doi.org/10.3788/fgxb20183904.0600

文章编号:1000-7032(2020)12-1579-19

# 红光碳点:发光机理、调控及应用探究

王 欢<sup>1†</sup>,徐 晶<sup>2†</sup>,黄昱清<sup>1</sup>,周鸿磊<sup>1</sup>,方学林<sup>1</sup>,李慧珺<sup>1\*</sup>,王现英<sup>1</sup>,杨俊和<sup>1</sup>

2. 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心化学发明审查部 高分子化学室,江苏 苏州 215000)

**摘要**: 红色荧光碳点(简称红光碳点,R-CDs)具有成像对比度好、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、FWHM 较宽且需要蓝绿光激发的缺陷,达不到 实际应用需求。因此,进一步明确红光碳点发光机制、实现高荧光量子产率(PL QY)激发非依赖红光具有十 分重要的意义。本文首先阐述了量子限域效应、表面状态、聚集效应等因素对碳点红光发射性质的作用机 制;其次分析了红光碳点制备过程中前驱体、溶剂类型等的调控机制,并简要介绍了红光碳点在发光二极管 及生物成像中的应用现状;最后,针对红光碳点的制备方法、性能调控及发展方向进行了展望。

**关 键 词:** 红色荧光; 碳点; 荧光机理; 制备手段 中图分类号: 0482.31 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20200276

## Red Emissive Carbon Dots: Photoluminescence Mechanism, Modulation and Application Research

WANG Huan<sup>1†</sup>, XU Jing<sup>2†</sup>, HUANG Yu-qing<sup>1</sup>, ZHOU Hong-lei<sup>1</sup>,

FANG Xue-lin<sup>1</sup>, LI Hui-jun<sup>1\*</sup>, WANG Xian-ying<sup>1</sup>, YANG Jun-he<sup>1</sup>

(1. Material Science and Engineering School, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China;

2. Polymer Chemistry Department, Chemistry Invention Examination Department, Jiangsu Center for Patent Examination

Cooperation of The Patent Office of The State Intellectual Property Office, Suzhou 215000, China) \* Corresponding Author, E-mail; huijunli0701@126.com

**Abstract**: Due to the advantages of excellent imaging contrast and high spatial resolution, red emissive carbon dots(R-CDs) have attracted intensive attention. However, most of the reported R-CDs exhibited low photoluminescence quantum yield(PL QY), wide half peak-width(FWMH), and excitation-dependence property(excited mainly by blue or green light), which limits practical applications. Therefore, it is of great importance to furtherly elucidate the PL mechanism of R-CDs and achieve excitation-independent PL property as well as high PL QY. In this paper, the PL influencing factors of red emission including the quantum confinement effect, surface states and aggregation behaviors have been explained. Then, the regulatory mechanism of different reaction conditions such as the precursor and reaction reagent is investigated in details. Besides, we have briefly introduced the current applications of R-CDs in the fields of light emitting diodes and bio-imaging. Finally, attempts to realize the state-of-the-art performance of R-CDs is prospected.

Key words: red emission; carbon dots; photoluminescence mechanism; synthetic method

基金项目:国家自然科学基金(51702212);上海市晨光计划(19CG52);上海理工大学医工交叉项目资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (51702212); Chenguang Scholar Project of Shanghai Education Commission(19CG52); Interdisciplinary Project of Materials & Medical Science at USST

†:共同贡献作者

收稿日期: 2020-09-14;修订日期: 2020-10-27

## 1引言

碳点(Carbon dots, CDs)具有优异的抗光漂 白性、良好的生物相容性、低毒性及合成方法简单 等特点,近年来在光电、生物医药及传感等领域备 受关注<sup>[1-2]</sup>。CDs 一般指尺寸小于 10 nm 且具有 荧光发射性质的碳粒子,通常包括石墨烯量子点 (Graphene quantum dots, GQDs)和碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)<sup>[3]</sup>。GQDs 内部结晶度 更高,层数更少(少于4层,一般为1~2层);而 CQDs内部含有大量无定形碳,形态上也更接近 球形。GQDs 和 CQDs 均由含有  $sp^2$  碳的纳米晶 核和表面官能团组成,而碳核表面环氧基、氨基和 羧基等官能团的存在可相应调节 CDs 在不同溶 剂中的溶解性并对其光学性质产生较大影响。 CDs 结构组成与反应前驱体、分散溶剂等制备条 件密切相关,通过控制不同的反应条件能有效调 控 CDs 的形状、尺寸、表面官能团、杂原子掺杂情 况等,进而获得具有从深紫外到近红外区域荧光 发射甚至双光子上转换荧光性质的 CDs<sup>[4]</sup>。

图 1 为 2004 年首次发现 CDs 以来的研究成 果数量年度柱状图(于 2020 年 7 月 11 日在 ISI Web of Science 上获得)。从图中可以看出, CDs 相关研究成果逐年递增(灰色柱状图)。尽管研 究者对 CDs 的合成、发光机理及性能调控都进行 了较多深入探讨,但已报道 CDs 的最优荧光发射 峰大多集中在蓝绿发光区域。自2014年至今,红 光碳点的研究成果一直呈大幅增长(红色柱状 图),这说明红光碳点的研究价值获得了越来越 多的认可,主要与红光碳点应用的重要性有极大 关系。例如,基于 CDs 的白色发光二极管(White light emitting diode, WLEDs) 如果缺乏高荧光量子 产率(Photoluminescence quantum yield, PL QY)窄 带红光碳点,将很难实现色温和亮度的精准调 控<sup>[5]</sup>;另外,在生物成像时若使用蓝绿色荧光 CDs,一方面无法避免生物组织自荧光的干扰,另 一方面由于光子散射和光吸收水平高也无法获取 大的组织穿透深度。综合来看,目前红光碳点的 制备体系未见成熟,且该波段发光机理缺乏系统 全面的分析,这就使得 CDs 在相关领域的应用极 大受限。为实现红光发射,研究者在制备条件的 调控方面做了诸多尝试,比如控制前驱体类型、分 散溶剂及合成参数等。值得注意的是,报道中一

部分红光碳点是由自身荧光激发依赖性产生的, PL QY 普遍较低。因此,进一步明确红光碳点发 光机制,对实现高 PL QY 激发非依赖红光具有十 分重要的意义。



图 1 2004 年至今 CDs 相关研究结果的年度数量柱状图 (于 2020 年 7 月 11 日在 ISI Web of Science 获得)

Fig. 1 Histogram of research results numbers of CDs from 2004 to 2020 obtained from ISI Web of Science on July 11, 2020.

基于以上分析,本文首先阐述了量子限域效应、 表面状态、聚集效应等因素对碳点红光发射性质的 作用机制,其次分析了红光碳点制备过程中前驱体、 溶剂类型等的调控机制,最后简要介绍了红光碳点 在 WLEDs 和生物成像中的应用现状。通过综述已 报道红光碳点的理论和实验结果,本文针对红光碳 点基础研究中的薄弱环节提出相应的完善策略,希 望有助于推动其在生物学、光学等领域的应用研究。

## 2 红光发射机理

CDs 红光发射可通过两种方式实现:一种是 基于激发依赖特性(发射波长随激发波长改变而 改变)的红光,目前已报道的部分蓝/绿光 CDs 可 在较长波长激发下发射红光,这种激发依赖特性 是实现 CDs 红光发射的一种重要途径,但其荧光 强度会随波长增加而急剧降低,红光 PL QY 普遍 较低;另一种是激发非依赖性红光发射,其峰值集 中在 600 nm 以上,有的甚至接近近红外区(700~ 900 nm)。这种发光由 CDs 自身结构或聚集态决 定,一般可通过改变几何尺寸大小及表面化学态 或引入缺陷能级、生色团等来调控其能带结构,进 而实现较高 PL QY 且稳定的红光发射。接下来 本文将从 CDs 红光发射机理出发,分别讨论量子 限域效应、表面状态、聚集效应等因素在红光发射 中的影响机制。

#### 2.1 量子限域效应

CDs 内核是由 sp<sup>2</sup> 共轭结构组成的无定形纳 米晶。对于共轭内核结构完整且表面缺陷较少的 CDs来说,量子限域效应促使其发射波长连续可 调。量子限域效应认为,当纳米材料几何尺寸逐 渐减小到小于或等于其激子波尔半径时,材料的 电子能级会由准连续态变为离散分布形式。这表 明当 CDs 尺寸越小,其光生电子和空穴受量子限 域效应影响越大,最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 与最高占据 分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HO-MO)间带隙越宽,这将导致荧光发射光谱峰位逐 渐蓝移。相反地,CDs内核尺寸越大,带隙宽度越 窄,荧光发射峰位置将越红移。图 2 中, Eda 等<sup>[6]</sup> 曾用密度泛函理论对 CDs 共轭尺寸和带隙关系 进行了计算。结果表明,由1个苯环组成的 CDs 带隙为7 eV,当苯环数量增加至 20 个(尺寸增 加), CDs 带隙降低至2 eV。Peng 等<sup>[7]</sup>通过理论



- 图 2 通过密度泛函理论计算得到的 π-π\* 跃迁能带与芳 香环数目(N)的变化关系图<sup>[6]</sup>
- Fig. 2 Energy gap of  $\pi$ - $\pi^*$  transitions calculated based on DFT as a function of the number of fused aromatic rings<sup>[6]</sup>

计算,推断 CDs 荧光来源于 sp<sup>2</sup> 结构共轭 π 电子 的量子限域效应,且容易受 sp<sup>2</sup> 纳米簇的尺寸、边 缘结构及形状影响。





图 3 (a) 红光碳点的 sp<sup>2</sup> 结构 HRTEM 图; (b) 在 360 nm 激光激发下, 不同氧化时间 CDs 的归一化光致发光光谱; (c) 窄 带宽荧光发射 T-CDs 的合成图<sup>[9-10]</sup>。

Fig. 3 (a) sp<sup>2</sup> domains of R-CDs. (b) Normalized photoluminescence spectra of oxidized CDs treated by different hours under 360 nm laser excitation. (c) Synthesis of narrow bandwidth emission T-CDs<sup>[9-10]</sup>.

制石墨等原料在剥离过程中的剪切力度或时间来 实现,进而获得大尺寸 CDs 红光发射<sup>[8]</sup>。Yang 等<sup>[9]</sup>使用电化学法在  $K_2S_2O_8$  溶液中剥落石墨棒 制备了红光碳点。在剥落过程中, $K_2S_2O_8$  产生的 活性  $SO_4^-$  可作为"剪刀"将石墨片层裁剪成尺寸 3 nm 左右且具有完整 sp<sup>2</sup> 内核结构的 CDs(如图 3(a))。表征结果显示,其红光发射来源于石墨 sp<sup>2</sup>域  $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁。随后,他们利用 30% 过氧化氢 水溶液破坏 C ==C 键并扩展共轭结构缺陷,如图 3(b)。随着氧化时间增加, CDs 荧光发射峰逐渐 从红光蓝移至蓝光区域,这进一步证明了 sp<sup>2</sup> 共 轭结构的尺寸和完整性可影响 CDs 本征发光。

为更好地拓展 sp<sup>2</sup> 共轭结构、获得高效红光 发射,研究者还利用一些带有苯环的芳香族前驱 体进行脱水碳化以延伸共轭结构。2018年, Yuan 等<sup>[10]</sup>通过在乙醇或硫酸中回流热处理间苯三酚 合成了三角形 CDs(T-CDs), 如图 3(c)。表征显 示,T-CDs 呈现几乎没有缺陷的石墨烯晶体结构, 尺寸分布均匀,颜色纯度高,且具有非常窄的 FWHM(仅为29~30 nm), PL OY 高达54%~72%。 从图 3(c)中可观察到,随着尺寸从 1.9 nm 增加 到 2.4,3.0,3.9 nm, T-CDs 发射峰也从蓝光区域 逐渐红移至绿光、黄光和红光区域,这直接表明了 量子限域效应与荧光发射波长的关系。由于所合 成的 T-CDs 发射峰带宽窄,其还被用作 LED 的有 源发射层。制备的 LED 器件色纯度高、稳定性 好,性能可与传统量子点基 LED 相媲美。在众多 芳香族前驱体中,不可忽视的一类还有萘及其衍 生物。萘及其衍生物是一类可用于构建较大共轭 sp<sup>2</sup>结构的理想有机小分子前驱体。Yuan 等<sup>[11]</sup> 用二氨基萘和柠檬酸(Citric acid, CA)在浓硫酸 中水热制备出了全色发光 CDs. 其荧光发射波长 最高达到 604 nm。作者认为,二氨基萘可被视为 带有氨基的刚性共轭碳骨架,在浓硫酸作用下能 直接碳化成尺寸合适、缺陷较少的 sp<sup>2</sup> 碳内核, 这是 CDs 出现红光发射的主要原因。基于此, Wang 等<sup>[12]</sup>设计采用了可控顺序的脱水缩合和 平面脱氢法,使用1,3-二羟基萘和 KIO<sub>4</sub>在乙醇 中水热并通过硅胶柱层析对产物进行纯化,制 备了 628 nm 发射的高 PL QY 红光碳点,其 PL QY可达53%。这一结果证明结构完整的 sp<sup>2</sup> 结构对于提高 PL QY 具有重要作用。随后,他 们制作了紫外泵浦 CDs 基 WLEDs,其显色指数

(Color rendering index, CRI)为97,高于传统量 子点基 WLEDs。

由此可见,在红光调控过程中,量子限域效应 是最常见的荧光发射机制。当然,在 CDs 制备过 程,特别是自上而下剥离过程中,强氧化剂的使用 往往会增加表面缺陷的产生几率。因此,我们也 发现相关文献中 CDs 红光 PL QY 较低,且不同批 次制备的 CDs 其红光 PL QY 会出现明显差异。

#### 2.2 表面态

在共轭π结构尺寸合适且比较完整的情况 下,红光碳点荧光发射主要受量子限域效应影响。 但实际情况中,大部分红光碳点表面均存在如环 氧基、羟基和羧基等含氧官能团,这些官能团会在 CDs 共轭结构边缘引入缺陷,进而诱发另一种荧 光发射机理——表面态发射机理<sup>[13]</sup>。表面态荧 光发射的作用机制是:表面氧化引入表面缺陷,并 在带隙中引入新能级;缺陷位点能级捕获光生电 子或空穴,接着激子在缺陷位点发生复合产生荧 光。因此,通过调控 CDs 表面态也是实现有效红 光发射的重要路径之一<sup>[14-15]</sup>。

Xiong 课题组<sup>[16]</sup>报道了以对苯二胺和尿素为 前驱体(图4(a)),通过水热法制备、硅胶柱层析 分离获得的 CDs。其荧光发射峰范围从 440 nm 到 625 nm,表现出激发非依赖特性,PL QY 约为 24%。由于制备的多色 CDs 尺寸相似,作者认为 CDs 荧光发射并不受量子限域效应影响。他们发 现,随着 CDs 表面羧基含量和氧化程度增加,荧 光发射峰值逐渐红移。因此,作者提出表面氧化 程度可影响 CDs 光致发光性能,诱导红光发射。 Sun 等<sup>[17]</sup> 通过微波辅助法使用 CA 和甲酰胺制备 了发射峰为640 nm 的红光碳点,其光学特性具有 很高的 pH 敏感性,荧光激发和发射峰峰位随 pH 增加(2~12)逐渐蓝移且峰强显著增加。他们认 为,位于 CDs 表面的羧基和氨基会引入新的能 级,并最终导致与表面态有关的发射。Hu 等<sup>[18]</sup> 也报道了类似红光机理,他们通过控制反应前驱 体和脱水反应,合成了系列具有可调荧光的全色 CDs。各种表征结果显示, CDs 荧光从蓝色右移 至红色主要归因于 C—OH 和 C—O—C 基团的增 加。如图4(b),随着 CDs 中含氧基团数目的增 加,n-π\*之间形成了大量与环氧基/羟基相关的 局域电子态,这些新缺陷能级的出现是长波发射 的主要原因。

此后,研究人员对 CDs 表面态诱导其荧光红 移机制进行了深入研究,比如通过修饰电子受体基 团提高表面氧化程度。Li 等<sup>[19]</sup>利用富含亚砜/羰 基的聚合物修饰 CDs 表面,成功制备了具有近红外 吸收和发射的 CDs,这些 CDs 在二甲基亚砜溶液中 混合搅拌一定时间后,可发射 715 nm 荧光。其他 非质子极性分子如 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、 2-甲基-2 吡咯烷酮和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)也可 提供与 CDs 边缘结合的电子受体基团,以提高 CDs 表面氧化程度、降低石墨片层共面性及层间作用。 这些途径主要通过降低碳点 LUMO 位置(如图 4(c)所示)来减小带隙,进而产生荧光红移。



- 图 4 (a) 不同氧化程度 CDs 可调荧光示意图;(b) 不同表面含氧基团 CDs 的可调荧光发射图;(c) 未经处理 CDs(左) 和 富含 S = O/C = O 分子修饰 CDs(右)的结构和能级对比示意图<sup>[16,18-19]</sup>。
- Fig. 4 (a) Model for the tunable PL of CDs with different degree of oxidation. (b) Illustration of the tunable PL emission from CDs containing different O-related surface groups. (c) Schematic of structure and energy level alignments of nontreated CDs(left) and CDs modified with S = O/C == O-rich molecules(right) affects the carbon dot edge and band gap<sup>[16,18-19]</sup>.

一些聚合物的表面钝化作用也可以有效促进 荧光红移。朱金阳等<sup>[20]</sup>首先将尿素和 CA 在 DMF 溶剂中热处理制备了蓝光 CDs, 接着利用十 六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰蓝光 CDs,促使 CDs 荧光发生红移,变成绿光和红光。Zeta 电位 显示, CDs 表面连接了双层 CTAB 分子, 这种双层 结构中一头是 CTAB 的季胺基团与 CDs 表面相 连,另一头是 CTAB 的亲水基团与水分子作用。 这种修饰方法不仅可以减少原始蓝光 CDs 表面 发生的非辐射跃迁,还可使得 CDs 具有良好水分 散性,有效防止自猝灭或自吸收的发生。表征结 果显示,长波荧光机制是通过本征态受激发电子 的能量转移来实现的,因为 CTAB 与原始 CDs 表 面连接后会在一定程度上抑制表面基团的非辐射 振动和旋转,本征态与表面态之间的能量传递被 激活,从而实现长波长发射。

由此可见, CDs 荧光发射波长确实与表面态 密切相关。但在某些报道中, 部分含氧官能团也 会充当非辐射陷阱去猝灭荧光, 而这些官能团又 很难被修饰或钝化。这意味着表面态的引入实则 在 CDs 表面嫁接了大量激子非辐射复合中心, 也 就解释了为什么部分 CDs 在长波长区域 PL QY 较低的现象。基于此, 在合成长波长发射 CDs 时, 我们应综合考虑不同因素间的协同效应。

#### 2.3 荧光生色团

除了改性或钝化 CDs 的表面结构外,在碳核 结构上连接特殊有机荧光生色团也是实现红光发 射的重要方式,这种影响机制常见于自下而上法 制备红光碳点。如前所述,表面态是通过化学基 团和碳核的协同杂交作用形成的荧光发射中心, 而荧光生色团通过连接在碳核结构上直接形成荧 光发射中心。在较高反应温度下,前驱体分子首 先脱水形成具有共轭结构的碳核,然后在较低反 应温度下可在碳核上连接特定有机荧光团。与表 面态相比,荧光生色团诱导红光表现出较强荧光 发射和较高 PL QY。

Yan 等<sup>[21]</sup>提出了两种策略来系统性调控 CDs 带隙,一种利用量子限域效应,通过将 CDs 与 共轭聚芳环分子缩合来扩大 sp<sup>2</sup> 共轭结构以实现 长波长发射;另一种则是利用表面修饰作用,在溶 剂热条件下利用羧基和氨基间的缩合反应,在前 体 CDs 共轭结构边缘连接了 P-茴香胺、4-(三氟 甲氧基)苯胺和 4-(三氯甲氧基)苯胺分子(如图 5(a))。结果表明,引入化学基团的供电子能力 越强,越易实现长波长发射。Kwon等<sup>[22]</sup>也有相 似发现,见图5(b),他们使用了6-氨基喹啉、4-甲 氧基苯胺和4-(甲硫基)苯胺三种苯胺衍生物来 修饰CDs。这些苯胺衍生物结构中均包含胺基, 修饰后 CDs 氮含量增加了5%~10%,且 FWHM 急剧缩小。这可归因于 CDs 和苯胺衍生物能级 之间相互作用形成的非固有能级的影响。

#### 2.4 聚集效应

上述 CDs 在溶液中显示红色荧光,但在聚 集态下极易发生聚集诱导猝灭(Aggregation-induced quenching, ACQ)<sup>[23]</sup>,这是由于碳核容易 发生 π-π 堆叠<sup>[24]</sup>。相比之下,有一类特殊 CDs 在聚集状态下也会显示荧光发射,该现象由唐 本忠院士课题组命名为聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)<sup>[25]</sup>。AIE 分子上存在 一些转子基团,使得分子在分散态时会发生转 子转动,将入射光子能量消耗掉,不显示荧光; 而当其以聚集态存在时,转子转动将会受限,使 入射光子能量以辐射跃迁方式表现出来<sup>[26]</sup>。另 外,转子存在还可避免碳核 π-π 堆叠从而有效 防止 ACQ 的发生。

研究者也探索过 AIE 在 CDs 荧光发射增强 中的影响<sup>[27]</sup>。Gao 等<sup>[28]</sup>报导了 5'-三磷酸腺苷诱 导 Coo制备 CDs 时聚集诱导荧光增强的现象。Liu 等<sup>[29]</sup>在由单宁酸水热制备的 CDs 中添加四氢呋 喃观察到 AIE 现象。进一步地, Yang 等<sup>[30]</sup> 使用 三聚氰胺和二硫代水杨酸作为前驱体,在乙酸溶 液中制备出具有蓝色液体荧光和红色固体荧光的 疏水 H-CDs。如图 5(d) 和 5(e),当 H-CDs 分散 在四氢呋喃溶液中时,液体呈现蓝色荧光,滴加水 后. 疏水作用导致 H-CDs 聚集并发出红色荧光。 蓝色荧光的猝灭是由于受到碳核 π-π 堆积的影 响,红色荧光出现则是由于表面分子键的分子内 旋转受限所致(如图5(c))。由于这种可逆的 "开-关"荧光,作者设计了发光油墨,用于高级防 伪和双重加密。Lin 等<sup>[31]</sup>也观察到了掺磷 CDs 中的聚集红移现象。通过改变溶液浓度,可以在 455~595 nm 范围内调节 P-CDs 发射波长。结果 显示,掺磷 CDs 在聚集状态下粒径增大,拓展了 共轭体系,引起发射峰红移。CDs 的 AIE 现象为 构建新的生物传感、生物成像和防伪器件提供了 更多可能性。



- 图 5 (a)将 CDs 与多芳环共轭来扩大 π 共轭体系或与供电子基团共轭引入中间 n 轨道使能隙变窄;(b)CDs 和苯胺衍 生物的化学结构示意图;(c)H-CDs 核心和表面结构及荧光原理示意图;(d)在日光下(上)和 365 nm 紫外线下 (下),水体积比(0%~90%)变化时 H-CDs 溶液照片;(e)随水比例变化的 H-CDs 溶液的光致发光光谱<sup>[20-21]</sup>。
- Fig. 5 (a) Illustration of bandgap narrowing by enlarging π-conjugated system via conjugating CDs with poly aromatic rings or by introducing intermediate n-orbital via conjugating with electron-donating groups. (b) Schematic illustration of the chemical structure of GQDs and aniline derivatives. (c) Fluorescence principle and proposed structure of H-CD's core and surface. (d) Photographs of the as-prepared H-CD solution by varying volume ratios of water(from 0 to 90%) under sunlight(top) and 365 nm ultraviolet radiation(bottom). (e) PL emission spectra of the as-prepared H-CDs solution with different ratios of water<sup>[20-21]</sup>.

#### 3 红光碳点的制备

目前报道的碳点研究成果涉及了几百种合成 手段和上千种前驱体<sup>[32]</sup>。然而,只有一小部分 CDs可实现红光发射,这说明红光碳点制备具有 很高难度和壁垒。制备红光碳点的主要方法为自 上而下法(切割或剥离大尺寸的碳材料)和自下 而上法(有机小分子脱水、脱氨或直接键合碳 化)。自上而下法制备 CDs 的红光发射通常是量 子限域效应导致的,在合成时会采用强酸和强氧 化剂等苛刻的反应条件,且获得的红光 PL QY 一 般较低。相比之下,在自下而上法中,或者对自上 而下合成 CDs 的进一步修饰过程中,小分子前驱 体和分散溶剂对制备的红光碳点的荧光性能具有 十分重要的作用,甚至是决定性作用。本部分着 重阐述了自下而上法制备红光碳点,并总结红光 发射规律。

#### 3.1 前驱体

合成红光碳点最常用前驱体如 CA、氨基酸、 糖类等,大多含有羟基和羧基<sup>[33]</sup>,它们易脱水形 成缺陷较少的 sp<sup>2</sup> 碳核;另一种常用前驱体是带 有苯环的小分子芳香结构,如苯二胺和萘,它们本 身具有平面式刚性结构,能够形成较大尺寸 sp<sup>2</sup> 共轭结构,有利于调控碳点的发射波长;另外,使 用染料分子(如尼罗蓝、中性红和香豆素等)作为 前驱体制备高 PL QY 红光 CDs 也是常用方法之一。部分前驱体中含有的一定数量杂原子如 N<sup>[34]</sup>、S和O等,可在 CDs 电子结构中引入杂质能级,进而调控带隙实现红光发射。

#### 3.1.1 柠檬酸

在众多前驱体中,CA 结构特殊(碳链上具有 羟基和多个羧基),是自下而上法制备 CDs 最常 用前驱体之一。Qu 等<sup>[35]</sup>首次使用 CA 作为前驱 体合成 CDs。在碱性(NaOH)反应条件下, CA 分 子自组装成片状结构,随后通过分子间脱羟基缩 合反应,形成碳核纳米晶,其表面具有未反应的羧 基和羟基。但这种合成方法获得的 CDs 显示蓝 色荧光且 PL QY 较低(约为10%)。为了提升 PL QY 及研究 N 掺杂对 CDs 的影响,他们之后使用 了一系列含氮有机物(例如尿素)制备 CDs。结 构表征证明水热条件促进了—NH,和—COOH之 间酰胺键的形成,而酰胺和—COOH 基团间会发 生分子内水解,最终导致石墨烯骨架中掺入吡咯 N。通过优化反应条件,他们使用 CA 作为碳源、 乙二胺(EDA)作为 N 源,进一步获得了 N 掺杂 CDs,所获 CDs 表现出激发非依赖蓝光发射,并具 有单指数寿命衰减。在此基础上,越来越多的研 究者尝试使用含有氨基的前驱体如 EDA、甲酰 胺、尿素、硫脲和 DMF 等进行 N 掺杂,以制备红 光到近红外发射 CDs<sup>[36]</sup>。



图 6 (a) CDs 荧光发射照片;(b) 不同激发波长下 CDs 的荧光光谱;(c) 不同反应温度和 CA/尿素量比合成 CDs 的最大发射峰<sup>[37,39]</sup>。

Fig. 6 (a) FL emission photographs of the CDs. (b) FL spectra of the CDs under different excitation wavelengths. (c) Maximum emission peaks of CDs at different molar ratios of CA to urea and different reaction temperatures<sup>[37,39]</sup>.

在已报道氮源中,尿素与甲酰胺最常被用于 和 CA 发生溶剂热反应合成红光碳点,其中甲酰 胺不仅可以作为氮源,还可在溶剂热过程中作 为溶剂。通过使用 CA 和甲酰胺作为前驱体, Lin 的团队<sup>[37]</sup>首次提出微波辅助法(160 ℃加热 1 h) 制备 CDs, 这些 CDs 发射峰在 330~600 nm 范围内变化(如图6(a)、(b)所示)。表征结果 证实了所制备 CDs 中 C-N/C-O 等化学键占 比较高是长波长发射的主要原因。2017年, Ding 等<sup>[38]</sup>使用 CA 在甲酰胺和 EDA 中通过溶 剂热法合成了 PL OY 约为 53% 的红光碳点,其 发射峰集中在 627 nm,为激发非依赖性红光发 射。Miao 等<sup>[39]</sup>通过调整 CA/尿素比例与反应 温度(140~200 ℃)来控制石墨化和表面功能 化,成功制备了一种全色发射 CDs。如图 6(c), 当CA/尿素的量比超过0.7时(200℃时),发射 峰红移至630 nm。红光碳点的石墨化程度和羧 基含量均高于蓝光和绿光 CDs. 后两者反应时前 驱体 CA/尿素比例较低。Hola 等<sup>[40]</sup>利用尿素和 CA 在甲酰胺溶液中制备了全色 CDs,并使用柱 层析法将混合 CDs 分离成蓝光、绿光、黄光和红 光组分。表征显示石墨氮会在未掺杂系统的 HOMO-LUMO 间隙内产生中间能隙状态,从而 导致光吸收发生明显的红移,进而产生红色 荧光。

3.1.2 芳香族小分子

芳香族小分子化合物作为碳源,已多次被 报道用于制备长波长荧光碳点。最常见的比如 苯二胺的三种异构体:邻苯二胺(*o*-phenylenediamine, *o*-PDA)<sup>[41]</sup>、间苯二胺(*m*-phenylenediamine, *m*-PDA)<sup>[42]</sup>和对苯二胺(*p*-phenylenediamine, *p*-PDA)<sup>[16]</sup>,其中 *o*-PDA 和 *m*-PDA 较易形 成 CDs, 而 *p*-PDA 合成高荧光量子产率红光碳点 仍存在挑战。

Lin 的课题组<sup>[43]</sup>使用 o-PDA、m-PDA 和 p-PDA 这 3 种同分异构体合成了三色 CDs,分别命 名为 o-CDs,m-CDs 和 p-CDs(如图 7(a)所示), 它们在紫外光下分别显示出绿、蓝、红光发射。 这 3 种碳点组成元素完全一致,但 p-CDs 相比其 他两种表现出吸收红移。与大多数报道不同的 是,这些 CDs 荧光量子产率随发射峰红移而增 加,文中归因于粒径和含氮量不同。随后,大量 研究开始利用苯二胺系列分子作为前驱体制备 长波长发射 CDs。Yang 的课题组<sup>[44]</sup>选择使用 o-PDA 和多巴胺在稀乙醇溶液中水热合成红光碳 点,其发射波长为710 nm, PL QY 约为26.28%。 Liu 等<sup>[45]</sup>利用2,5-二氨基甲苯硫酸盐(DATS) 通过溶剂热法合成了红光碳点。DATS 结构与 p-PDA 非常相似,只在苯环上多了一个甲基。因 此,当激发光波长高于460 nm 时,两种前驱体 制备的 CDs 表现出几近相同的荧光发射(约603 nm,该发射峰与前面提到的 p-PDA 相似)。

萘作为另一种常用的芳香族小分子前驱体,在溶剂热条件下可形成尺寸较大且缺陷较少的共轭 sp<sup>2</sup> 簇。Yu 的课题组<sup>[46]</sup>在室温条件下使用萘和钠,在乙腈中获得了荧光发射在 588 nm 处且激发非依赖的氮掺杂 CDs,作者认为该 CDs 的荧光特性归因于荧光官能团的分子状态,即 CDs 表面或内部的芳香碳环。由以上例子可知,含苯环的芳香结构对红光碳点制备来说意义重大。



图 7 (a) *o*-PDA、*m*-PDA 和 *p*-PDA 合成多色 CDs 示意 图;(b)氰基染料制备 CDs 示意图<sup>[43,47]</sup>。

Fig. 7 (a) Schematic preparation of CDs with different colors from o-PDA, m-PDA and p-PDA. (b) Schematic preparation of CDs with cyanogen dyes<sup>[43,47]</sup>.

此外,芳香族小分子中还有一类特殊的常 用于制备长波长 CDs 的前驱体——染料分子。 大多数商业染料分子在最佳激发波长处表现出 强吸收,但其稳定性较差、容易被氧化漂白、具 有一定生物毒性且容易污染环境,因此,研究人 员提出使用红色/近红外激发染料分子作为前 驱体合成红光碳点,常用的有酞菁锌、甲酚紫和 中性红。在合成过程中,染料分子固有共轭电 子结构可能被部分保留,有利于制备出与染料 前驱体分子具有相似激发发射但稳定性大大增 强且环境友好的红光碳点。如图7(b), Zheng 等[47]利用疏水性氰基染料和聚乙二醇分子合成 了具有红色激发(720 nm)和近红外发射(820 nm)的CDs。与氰基染料相比,红光碳点不仅保 留了近红外光谱的吸收和发射,还表现出优良 的耐光性和亲水性,这些特点使其在肿瘤成像 等生物应用中扮演着重要角色。中性红由于其 较完整的共轭结构而具有优异光学性能。Gao 等<sup>[48]</sup>利用 CA 和中性红(量比为1000:1)通过 水热法合成了高稳定性红光碳点,其在 632 nm (激发光波长为530 nm)处表现出最优发射。此 外, Jia 等<sup>[49]</sup>使用锰酞菁通过水热法制备了最高 荧光发射峰为745 nm 的红光碳点,作者认为产 生长波长发射的原因在于芳族结构的J聚集。 这种红光碳点还可用来驱动细胞产生有毒10,,

以实现光动力疗法杀死肿瘤。因此,选择合适的 染料分子作为前驱体是一种有效的红光碳点制备 方法,不仅能够保证合成长波长激发和发射的 CDs,其荧光稳定性也将大大提高。

#### 3.2 溶剂

众所周知,溶剂热/水热法是自下而上制备 CDs的常用方法,使用这种方法合成红光碳点时, 不可忽视溶剂性质对前驱体脱水及碳化程度的影 响。在 CDs研究早期,使用较多的溶剂是水。水 溶液中制备的 CDs大多发射蓝色荧光<sup>[50]</sup>,这是因 为水极性高,不利于共轭荧光中心的形成。之后 研究者们发现,DMF 和甲酰胺等低极性溶剂更易 产生具有较大共轭 sp<sup>2</sup>尺寸和较窄能带的 CDs<sup>[51]</sup>,这两者都有利于产生长波长发射。

3.2.1 有机溶剂

前驱体在非极性溶剂中分散性较好,脱水和 碳化程度更高,更易合成长波长发射 CDs。如图 8(a),Tian 等<sup>[52]</sup>以 CA 和尿素为前驱体,分别在



- 图 8 (a)以水、甘油和 DMF 为溶剂 CDs 的生长机理示意图;(b)o-PDA 和 *l*-谷氨酸合成多色 CDs 示意图;(c)以 TNP 为 前驱体、DMF 或乙醇为主溶剂、H<sub>2</sub>O 或乙酸为辅助溶剂合成 CDs 示意图;(d)p-PDA 和硝酸合成红光碳点示意图 及在 365 nm 紫外光照射下,CDs 水溶液在滤纸上(上)和离心管中(下)的光致发光照片<sup>[52,54:55,58]</sup>。
- Fig. 8 (a) Schematic diagram of the growth mechanism of CDs with water, glycerol and DMF as solvents. (b) Schematic diagram of o-PDA and l-glutamic acid synthesis of multicolor CDs. (c) Schematic diagram of synthesizing CDs with TNP as the precursor, DMF or ethanol as the main solvent, and H<sub>2</sub>O or acetic acid as the auxiliary solvent. (d) Schematic diagram of the synthesis of red light carbon dots by p-PDA and nitric acid. PL photos of CDs aqueous solution on filter paper (top) and centrifuge tube(bottom) under 365 nm ultraviolet light irradiation<sup>[52,54-55,58]</sup>.

水、甘油和 DMF(相同反应条件下)中使用溶剂热 法合成了发射峰在 448~638 nm 的荧光 CDs。粒 径最大、脱水碳化程度最高、荧光发射波长最长的 CDs 在 DMF 溶剂中合成,其次分别在甘油和水溶 剂中合成。与极性溶剂(水)相比, DMF 中合成 CDs 的氧/碳相对原子比较少。Zhu 等<sup>[53]</sup>也得出 过相似结论,他们将 CA 和尿素溶于 DMF 中制备 出红光碳点,而相同条件下在水和乙醇中只能得 到蓝光和绿光 CDs。这些结果说明 DMF 在溶剂 热反应中相比水和乙醇更易促进前体脱水和碳 化,促使碳点 sp<sup>2</sup> 共轭结构更加完整,从而引起光 吸收峰和荧光发射峰的红移。

除了溶剂极性对碳点荧光峰红移的影响外, 溶剂中异质元素比如 N、S、O 的存在也会影响发 射峰红移。其中,含N溶剂可为CDs提供表面N 原子掺杂,进而诱导缺陷发射。甲酰胺、DMF等 由于结构式中含 N 且极性较低, 倍受研究者们青 睐。Xiong 的课题组<sup>[54]</sup>以 o-PDA 和 l-谷氨酸为前 驱体,通过改变溶剂(甲酰胺、甲酰胺与 DMF 混 合液、DMF、乙醇、硫酸)得到系列荧光可调的 CDs,荧光发射峰在443~745 nm(如图8(b))。 从表征可知,随着 CDs 荧光红移,其结构中 N 含 量增多、0含量减少。如图8(c),Zhan等<sup>[55]</sup>提出 了一种分子融合策略,通过改变反应溶剂(DMF、 乙醇、乙酸或其混合物)来合成荧光发射可调的 CDs。当前驱体分子为1,3,6-三硝基芘时,DMF (或乙醇)溶剂可促使前驱体融合形成窄带隙 CDs,诱导红光发射;而乙酸作为溶剂时则产生了 FWHM 相对较宽的蓝光和绿光 CDs。

除了在合成过程中使用溶剂调控发射波长 外,将 CDs 直接溶于不同溶剂也可观察到荧光变 化。Chao 等<sup>[56]</sup>用 o-PDA 制备出 CDs 后,将其分 别溶于四氢呋喃、丙酮、DMF、甲醇和乙二醇中,溶 液显示出不同荧光。随着溶剂极性增加,在单一 激发波长下,最大发射峰从 512 nm 逐渐红移到 565 nm,导致荧光颜色由青变为橙色。作者认为 溶剂极性能够影响 CDs 的表面态进而影响其荧 光发射。

3.2.2 酸类

除了有机溶剂外,酸也是溶剂热法中的常用 溶剂,它们在实现 CDs 长波长发射方面具有极其 重要的作用。为了研究酒石酸对荧光发射的影 响,Jiang 等<sup>[57]</sup>在不添加任何酸情况下,先对 *m*- PDA 和 o-PDA 进行溶剂热处理,制备出具有绿色 或黄色发光的 CDs,然后在反应介质中加入酒石 酸得到了红光碳点;在他的另一项研究中<sup>[43]</sup>,也 发现了不添加任何酸对 p-PDA 进行溶剂热处理, 只能制备得到绿色或黄色发光 CDs,如果在反应 介质中加入硝酸则可得到红光碳点。Tan 等<sup>[58]</sup> 以 p-PDA 水溶液为原料,在硝酸辅助下合成了具 有较宽可见激发带且 PL QY 为 15.8% 的红光碳 点(如图 8(d))。荧光发射光谱显示其在红色区 域(600 nm 和 680 nm)表现出激发波长非依赖荧 光发射,分析结果表明 CDs 表面羧基、酯基和羟 基导致了红光发射,且适当增加酸用量可以增强 其荧光。即在水热过程中,酸性环境能够提高前 驱体碳化程度并增大其共轭 sp<sup>2</sup> 结构尺寸,促使 荧光发射峰红移。

硝酸在水热过程中同样可以作为催化剂加速 反应速度,通过亲电相互作用与前驱体发生反应, 另外还能够提供掺杂 N 调控 CDs 带隙和荧光。 为了证明硝酸对 CDs 长波长发射的重要性,Liu 等<sup>[59]</sup>用 o-PDA 作为碳源,对比了硝酸、硫酸和磷 酸的影响。结果显示硝酸中合成得到了发射峰在 630 nm、荧光量子产率为 31.54% 的高效红光碳 点,硫酸和磷酸作为溶剂时则未获得红光碳点。 为了明确硝酸的作用机制,在其他条件不变情况 下,作者用盐酸代替硝酸来探究 H<sup>+</sup>的影响,用 NaNO<sub>3</sub> 代替硝酸来探究 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的影响。后续表征 显示,若要合成红光碳点,H<sup>+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 必须同时存 在。作者认为高剂量硝酸会引入氢键,使得碳点 共轭结构更加完整,碳核尺寸更大,进而得到红光 碳点。

此外,研究者发现可通过改变反应介质的 pH 值来调节 CDs 光致发光特性,同时利用质子化与 去质子化作用制备具有"开-关"功能的荧光探 针。Galande 等<sup>[60]</sup>研究了氧化石墨烯的 pH 依赖 性荧光,他们认为这类材料中存在特殊荧光团,这 些荧光团的激发态在酸性介质中能够被质子化, 使得其在酸性条件下的荧光发射峰从 500 nm 红 移至 680 nm。Feng 等<sup>[61]</sup>也通过改变反应介质的 pH 值来调整 CDs 的荧光发射性质。他们使用氨 基水杨酸和 CA 在不同 pH 条件下制备了两种荧 光 CDs,其发射峰分别在 540 nm(B-CDs)和 600 nm(YG-CDs),后者反应环境的 pH 较小。结构表 征显示,两种 CDs 碳核具有不同的 sp<sup>2</sup> 共轭结构, 长波 CDs(YG-CDs)的C == C和 C == O 含量均高于 B-CDs,碳核具有更高的碳化度。作者认为,反应 前不同的溶剂 pH 可能影响溶液中前驱体化学基 团的存在形式(如氨基和羧基的质子化状态)。 一般情况下,水热 pH 值越低,化学基团越易质子 化,而质子化状态能提高产物的碳化程度、扩大 sp<sup>2</sup> 共轭结构,最终促进荧光发射峰红移。除了 上述酸外,硫酸在加速脱水及提高 CDs 石墨化程 度方面也发挥了关键作用<sup>[10]</sup>,可实现 CDs 共轭尺 寸和荧光性质可调。

## 表1 各种前驱体和溶剂制备 CDs 的光学参数概述

Tab. 1 Summarized optical parameters and applications of the CDs from various precursors and preparation methods

柠檬酸 $CA(\bar{k}\bar{k},\bar{\zeta},\bar{\Box}\bar{k})$ $\bar{k}(NaOH)$ $450 \sim 510$ $10 \sim 94$ $[35]$ CA甲酰胺(160 °C,1 h) $330 \sim 600$ $11.9 \sim 26.2$ $[37]$ CA,乙二胺甲酰胺(180 °C,4 h) $627$ $53$ $[38]$ CA, $\bar{k}\bar{k}$ DMF(140 ~ 200 °C,12 h) $430 \sim 630$ $12.9 \sim 52.6$ $[39]$ CA, $\bar{k}\bar{k}$ 甲酰胺(160 °C,12 h) $460/510/550/630$ $4.0 \sim 13.3$ $[40]$ CA, $\bar{k}\bar{k}$ 基离子水(160 °C,4 h) $448$ $[52]$ 甘油(160 °C,4 h) $550$ DMF(160 °C,4 h) $638$ CA, $\bar{k}\bar{k}$ $\bar{k}\bar{a}\bar{\beta}$ - $\bar{k}$ (180 °C,8 h) $442$ $19 \sim 47$ CA, $\bar{k}\bar{k}$ $\bar{k}\bar{a}\bar{\beta}$ - $\bar{k}$ (180 °C,8 h) $545$ DMF(180 °C,8 h) $545$ DMF(180 °C,8 h) $545$	Cla.	Precursor	Solvent	Emission peak/nm	PL QY/%	Ref.
CA甲酰胺(160 ℃,1 h)330~60011.9~26.2[37]CA,乙二胺甲酰胺(180 ℃,4 h)62753[38]CA,尿素DMF(140~200 ℃,12 h)430~63012.9~52.6[39]CA,尿素甲酰胺(160 ℃,12 h)460/510/550/6304.0~13.3[40]CA,尿素去离子水(160 ℃,4 h)448[52]甘油(160 ℃,4 h)550550DMF(160 ℃,4 h)638550CA,尿素去离子水(180 ℃,8 h)44219~47CA,尿素大离子水(180 ℃,8 h)545DMF(180 ℃,8 h)545500	柠檬酸	CA(尿素、乙二胺)	水(NaOH)	450 ~ 510	10 ~94	[35]
CA,乙二胺    甲酰胺(180 ℃,4 h)    627    53    [38]      CA,尿素    DMF(140~200 ℃,12 h)    430~630    12.9~52.6    [39]      CA,尿素    甲酰胺(160 ℃,12 h)    460/510/550/630    4.0~13.3    [40]      CA,尿素    東离子水(160 ℃,4 h)    448    [52]      甘油(160 ℃,4 h)    550    [53]      DMF(160 ℃,4 h)    638    [53]      CA,尿素    去离子水(180 ℃,8 h)    442    19~47      乙醇(180 ℃,8 h)    545    [50]		CA	甲酰胺(160℃,1h)	330 ~ 600	11.9 ~26.2	[37]
CA,尿素    DMF(140~200 ℃,12 h)    430~630    12.9~52.6    [39]      CA,尿素    甲酰胺(160 ℃,12 h)    460/510/550/630    4.0~13.3    [40]      CA,尿素    去离子水(160 ℃,4 h)    448    [52]      甘油(160 ℃,4 h)    550    550      DMF(160 ℃,4 h)    638    [53]      CA,尿素    去离子水(180 ℃,8 h)    442    19~47    [53]      乙醇(180 ℃,8 h)    545    DMF(180 ℃ 8 h)    545		CA,乙二胺	甲酰胺(180 ℃,4 h)	627	53	[38]
CA, 尿素 甲酰胺(160 ℃, 12 h) 460/510/550/630 4.0~13.3 [40] CA, 尿素 去离子水(160 ℃, 4 h) 448 [52] 甘油(160 ℃, 4 h) 550 DMF(160 ℃, 4 h) 638 CA, 尿素 去离子水(180 ℃, 8 h) 442 19~47 [53] 乙醇(180 ℃, 8 h) 545		CA,尿素	DMF(140 ~ 200 °C, 12 h)	430 ~ 630	12.9 ~ 52.6	[39]
CA, 尿素 去离子水(160℃,4 h) 448 [52] 甘油(160℃,4 h) 550 DMF(160℃,4 h) 638 CA, 尿素 去离子水(180℃,8 h) 442 19~47 [53] 乙醇(180℃,8 h) 545		CA,尿素	甲酰胺(160 ℃,12 h)	460/510/550/630	4.0~13.3	[40]
甘油(160 ℃,4 h) 550 DMF(160 ℃,4 h) 638 CA,尿素 去离子水(180 ℃,8 h) 442 19~47 [53] 乙醇(180 ℃,8 h) 545 DMF(180 ℃ 8 h) 620		CA.尿素	去离子水(160 ℃,4 h)	448		[52]
DMF(160 ℃,4 h)  638    CA,尿素  去离子水(180 ℃,8 h)    Z醇(180 ℃,8 h)  545    DMF(180 ℃ 8 h)  545			甘油(160 ℃,4 h)	550		
CA,尿素    去离子水(180 ℃,8 h)    442    19~47    [53]      乙醇(180 ℃,8 h)    545      DMF(180 ℃ 8 h)    620			DMF(160 °C,4 h)	638		
乙醇(180 °C, 8 h) 545 $DMF(180 °C , 8 h)$ 620		CA,尿素	去离子水(180 ℃,8 h)	442	19 ~47	[53]
DMF(180 % 8 b) 620			乙醇(180 ℃,8 h)	545		
			DMF(180 °C,8 h)	620		
	芳香族	o-/m-/p-PDA	乙醇(180 ℃,12 h)	435/535/604	4.8~26.1	[43]
小分子 <i>o</i> -PDA,多巴胺 去离子水(180℃,8h) 710 26.28 [44]	小分子	o-PDA,多巴胺	去离子水(180 ℃.8 h)	710	26.28	[44]
o-PDA, <i>l</i> -谷氨酸 甲酰胺(210 °C,10 h) 443 41~54 [54]		o-PDA, l-谷氨酸	甲酰胺(210 ℃,10 h)	443	41 ~ 54	[54]
甲酰胺/DMF 515			甲酰胺/DMF	515		
DMF 571			DMF	571		
硫酸 715			硫酸	715		
1,3,6-三硝基芘 DMF/去离子水 = 2:1 460 6 [55]		1,3,6-三硝基芘	DMF/去离子水 = 2:1	460	6	[55]
乙醇/乙酸 = 450:1 517 47.1			乙醇/乙酸=450:1	517	47.1	
乙醇 581 59.0			乙醇	581	59.0	
DMF(230 °C,12 h) 620 27.4			DMF(230 °C,12 h)	620	27.4	
o-PDA 去离子水(180 ℃,12 h) 512~565 7.7~38.3 [56]		o-PDA	去离子水(180 ℃,12 h)	512 ~ 565	7.7 ~38.3	[56]
(溶解于四氢呋喃,丙酮,DMF,			(溶解于四氢呋喃,丙酮,DMF,			
甲醇,乙二醇)			甲醇,乙二醇)			
<i>m</i> -PDA/o-PDA(TA) 乙醇(180 °C,12 h) 435/510/535/608 4.8/10.4/28.22/22 [57]		<i>m</i> -PDA/ <i>o</i> -PDA(TA)	乙醇(180 ℃,12 h)	435/510/535/608	4.8/10.4/28.22/22	[57]
<i>p</i> -PDA 氢氟酸(200 °C,2 h) 600~680 11.5 [58]		<i>p</i> -PDA	氢氟酸(200℃,2h)	600 ~ 680	11.5	[58]
磷酸(180 ℃,2 h) 11.7			磷酸(180℃,2h)		11.7	
硝酸(200 ℃,2 h) 15.8			硝酸(200 ℃,2 h)		15.8	
o-PDA 硝酸(200 °C,10 h) 630 10.83/31.54 [59]		o-PDA	硝酸(200 ℃,10 h)	630	10.83/31.54	[59]
2,5-二氨基甲苯硫酸盐 乙醇(150 ℃,12 h) 603 9 [45]		2,5-二氨基甲苯硫酸盐	乙醇(150 ℃,12 h)	603	9	[45]
萘,钠,乙二醇二甲醚  乙腈(旋转蒸发)  588  [46]		萘,钠,乙二醇二甲醚	乙腈(旋转蒸发)	588		[46]
染料 氰基染料,聚乙二醇 乙醇(160 ℃,2 h) 820 5.7 [47]	染料	氰基染料,聚乙二醇	乙醇(160 ℃,2 h)	820	5.7	[47]
分子 中性红,CA 去离子水(180℃,4 h) 632 12.1 [48]	分子	中性红,CA	去离子水(180 ℃.4 h)	632	12.1	[48]
锰酞菁 无水乙醇(180 ℃,24h) 745 [49]		锰酞菁	无水乙醇(180 ℃,24h)	745		[49]

注:Cla. 表示 Classification; Ref. 表示 References; TA 表示酒石酸。

#### 4 红光碳点的应用

红光碳点在光电器件<sup>[62-65]</sup>、生物成像<sup>[8]</sup>、生 物传感<sup>[66]</sup>、载药<sup>[67]</sup>、加密防伪<sup>[30,68-69]</sup>和光催 化<sup>[4,18,70-71]</sup>等领域应用非常广泛,本节将简要介绍 CDs 在发光二极管及生物领域的应用现状。

#### 4.1 红光碳点用于白光二极管

在发光二极管中,WLED 由于高发光效率、高 亮度和节能等优点,已成为未来固态光源的有力 竞争者<sup>[72-75]</sup>。当前商用 WLED 一般是将黄光稀 土磷光体涂敷在蓝光 InGaN 芯片上制作而成。 磷光体为颜色转换层,将 InGaN 芯片蓝色发射转 换为其他发射颜色,然后将残留未被吸收的蓝光 和磷光体发射混合成白光<sup>[74]</sup>。尽管这种磷光体 是高效的光转换材料,但它们在生产过程中不可 避免地存在原料价格昂贵和高能耗等缺点。于是 研究者将目光投向原材料来源广泛、价格便宜且 稳定性良好的 CDs。CDs 可用于电致发光荧光 粉、有机发光体掺杂剂、带隙调谐器或彩色转换器 等。但是,要达到与目前传统稀土或无机量子点 基 WLED 相近的性能,还需要解决两大难题—— 色纯度和发光效率。

色纯度需要制备出窄带发射(一般用发射光

谱的 FWHM 衡量) CDs。发射峰窄的 CDs 不仅可 以为显示器或照明器件提供鲜艳色彩,还可以提 供更好的信噪比,并最大程度减少成像应用中的 串扰。前文提到的红光 T-CDs 就具有很窄的 FWHM,作者通过第一性原理计算发现,刚性三角 形结构、完美碳核结晶和较少羧基含量是 CDs 窄 带发射的主要原因<sup>[10]</sup>。如图 9(a)、(b)所示,T-CDs 被用作发光二极管的有源层,进而制备出最 大亮度为 4 762 cd · m<sup>-2</sup>、电流效率为 5.11 cd · A<sup>-1</sup>的 LED。关于窄带 CDs 的制备方法,多数报 道都证明其最重要的实现途径是使用高度共轭前 体来制备<sup>[22]</sup>或后处理修饰 CDs<sup>[76]</sup>;合成或后处 理时也要尽量减少表面羧基数量<sup>[77]</sup>。前者有利 于增加结晶度和实现刚性结构,后者可减少吸电 子羧基引起的局部畸变和表面缺陷。

发光效率也是非常重要的影响因素。在 CDs 基 WLED 中添加高 PL QY 的红光成分可获得暖 调 WLED(CRI 为 2 000 ~ 3 500 K),其显示出较 高 CRI 和色温,且色纯度不会随着工作电流变化 而时刻变化,还能够避免芯片发出过多蓝光对人 眼视网膜造成伤害<sup>[78]</sup>。Fan 课题组<sup>[12]</sup>将蓝光、绿 光及 PL QY 为 53% 的红光 CDs,分别分散在 PVP 和聚甲基丙烯酸甲酯中获得了三基色荧光粉,通

![](_page_13_Figure_10.jpeg)

- 图 9 (a) ~ (b)基于 CDs 的 LED 器件及其能级示意图;(c)基于双色 CDs 的 WLED 制备示意图;(d)基于双色 CDs 的 WLED 下不同颜色笔帽的图像;(e)工作中的 WLED 的 CIE 色度图;(f)日光下不同颜色笔帽的图像;(g)工作中的 WLED 的发射光谱<sup>[10,78]</sup>。
- Fig. 9 (a) (b) LED device based on CDs and its energy level diagram. (c) Schematic diagram of WLED preparation based on two-color CDs. (d) Images of different color caps under WLED based on two-color CDs. (e) CIE chromaticity diagram of WLED at work. (f) Images of pen caps of different colors in daylight. (g) Emission spectrum of WLED at work<sup>[10,78]</sup>.

过调整3种荧光粉的配比制备得到了CRI为97、 在20 mA 驱动电流下发光效率高达31.3 lm · W<sup>-1</sup>的高性能暖白色 LED。其发光效率可与目前 稀土及无机半导体量子点基 WLED 相媲美,且价 格存在极大优势。Yuan 等<sup>[11]</sup>成功制备了蓝色、 红色及白色 LED,证明了 CDs 可作为光致 LEDs 的活性发光层。WLED 表现出非常好的稳定性, 最大亮度为2050 cd · m<sup>-2</sup>, 电流效率为1.1 cd · A<sup>-1</sup>,在色度图上坐标为(0.30,0.33),其性能几 乎与传统半导体量子点 WLED 性能相当。该 WLED 不含空穴传输层结构,作者认为其发光机 理是空穴和电子分别通过 PEDOT: PSS 的空穴注 入层和 TPBI 的电子传输层注入 CDs 活性发光 层,电子和空穴在发光层进行辐射复合实现发光。 Zhai 等<sup>[78]</sup>则将绿光碳点嵌入淀粉、红光碳点嵌入 PVP 制备荧光粉,并按照荧光峰位从大到小顺序 依次沉积在 InGaN 芯片上制备 WLED。由于 PVP 的保护作用,荧光粉可长期维持强发光。如图 9(c)、(g)所示,在WLED中,InGaN芯片的蓝光 发射(450 nm)首先激发淀粉层发绿光(532 nm), 接着绿光激发 PVP 层发红光,最终产生宽光谱发 射,获得 CIE 为(0.33,0.33)、CRI 为 92 的 WLED。 作者对比了在制备的 WLED 和日光下不同颜色笔 帽图像,可以发现两种场景中笔帽显示出几乎相同 的颜色(如图9(d)、(f))。

#### 4.2 红光碳点用于生物应用

红光碳点一直是生物检测和治疗领域的热门 选择,可用作荧光探针、光热治疗试剂等。例如, 高效红光发射可有效避免生物组织自吸收、生物 分子自荧光、潜在光损伤以及较低组织渗透等缺 点,进而实现更佳的成像效果<sup>[79-80]</sup>。

Liu 等<sup>[76]</sup>在丙酮中利用红豆杉叶溶剂热合成 FWHM 仅为 20 nm 的近红外发射 CDs,并通过硅 胶柱层析法进行纯化。在 413 nm 激发下,深红色 发射 CDs 的 PL QY 高达 59%,在 660 nm 激发下 PL QY 为 31%。其在深红光区具有很强的光吸 收和发射能力、毒性低且生物相容性好,作为单光 子和双光子生物成像探针时可通过小鼠肾脏系统 和肝胆系统迅速排出。如图 10(a)所示,在 640 nm 激发下(发射 705 nm),作者评估了 CDs 在裸 鼠体内的成像性能。静脉注射 CDs 后 0.25 h 和 0.5 h,在小鼠体内可见清晰明亮的荧光,循环 24 h 后荧光信号变得微弱,表明深红碳点可以在成 像后迅速从小鼠体内排出。另外,他们在注射后

![](_page_14_Figure_8.jpeg)

- 图 10 (a)不同时间静脉注射 CDs 仰卧裸鼠体内成像(I:胸腔区域,Ⅱ:肝脏区域,Ⅲ:小肠区域,Ⅳ:大肠区域,V:膀胱 区域);(b)不同时间通过静脉注射 CDs 裸鼠器官离体实时成像;(c)近红外发射 CDs 用于核仁成像、药物传递和 光热光谱分析癌症治疗示意图;(d) Mn-CDs 组装体作为酸性 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 驱动增氧器以增强抗癌效率示意图<sup>[76,17,49]</sup>。
- Fig. 10 (a) In vivo imaging of supine nude mice with intravenous injection of CDs at different time points (I : thoracic region, II : area of liver, III : area of small intestine, IV : area of large intestine, V : bladder region). (b) Real-time *ex vivo* imaging of nude mice with intravenous injection of CDs at different time points. (c) Schematic diagram of prepared near-infrared emission CDs for nucleolus imaging, drug delivery and photothermal spectroscopy for cancer treatment. (d) Schematic illustration of the Mn-CD assembly as an acidic  $H_2O_2$ -driven oxygenerator to enhance the anticancer efficiency of in a solid tumor<sup>[76,17,49]</sup>.

不同时间点收集了器官荧光成像,如图 10(b),图 像显示 CDs 主要聚集在肝、肺和肾中,而在脑、心脏和睾丸中可忽略不计。

Jia 的课题组<sup>[81]</sup>使用高度共轭芳族胺——三 (4-氨基苯基) 胺作为前体并引入氧化自由基试 剂,合成了超窄 FWHM 的红光碳点。其荧光发射 为615 nm,PL QY 高达 84%,而发射光谱 FWHM 只有 27 nm。随后,他们使用合成的 CDs 作为上 转换光致发光探针进行近红外双光子生物成像实 验。与传统单光子成像方法相比,利用近红外光 子激发双光子荧光成像可以渗透到更深生物组织 中。在1 100 nm 荧光激发下,使用 CDs 作为探 针,对肿瘤球体成像深度可超过 200 µm;而在单 光子激发下,穿透深度只有 100 µm。

除了最传统的生物成像,红光碳点在递送药 物和肿瘤治疗<sup>[82]</sup>方面也大放异彩。Sun 等<sup>[17]</sup>制 备的发射峰为 640 nm 红光碳点在单光子和双光 子模式下都能使富含 RNA 的细胞核染色。此外, 它还可以与异硫氰酸荧光素配合,并将其带入活 细胞,这意味着红光碳点可作为载体,将不能或几 乎不能直接进入活细胞的药物直接输送至病灶, 如图 10(c) 所示。由于具有高光热转换效率,红 光碳点在体外光热癌症治疗中同样表现优异。如 图 10(d), Jia 等<sup>[49]</sup>发现制备的磁荧光 Mn-CDs 可 以有效产生单线态氧(<sup>1</sup>0,),以及高度催化 H,0, 生成氧气,用于光动力治疗癌症(富氧条件会抑 制肿瘤生长,产氧速率越快治疗效果越好)。进 一步地,作者采用自组装法制备出一种用于近红 外荧光(最大峰值在745 nm)成像的智能造影剂。 以上特性使 Mn-CDs 不仅可以作为酸性 H<sub>2</sub>O, 驱 动产氧器来提高缺氧实体肿瘤中的氧浓度,以增 强治疗效果,还能同时进行双峰荧光/加权磁共振 成像。

除此之外,红光碳点可用于制作各种光学探 针以检测活细胞中的金属离子、阴离子、pH 值和 生物分子等,某些疏水 CDs 可到达蛋白质内部以 示踪肽链展开轨迹进而揭示肽链构象对于蛋白质 功能的影响<sup>[30]</sup>。

## 5 总结和展望

本文综述了国内外近年来红光碳点在制备、 发光机理及光电器件、成像等应用方面的研究进 展,主要总结了量子限域效应、表面态、聚集效应 等在红光调控方面的作用机制,以及红光碳点合 成过程中前驱体和溶剂的重要性。尽管 CDs 在 长波段发射峰调控方面取得了重要成果,但红光 碳点仍存在荧光量子效率低、FWHM 较宽且需要 蓝绿光激发的缺陷,制备量子效率高、FWHM 窄、 生物相容性好的深红光/近红外光碳点是目前亟 需解决的难题。

首先,红光碳点合成手段在绿色、可重复、规 模化、低成本等方面仍存在一定壁垒。迄今为止, 多数报道的红光碳点仍面临着耗时或者耗能问 题,有些试剂不仅昂贵还具有一定毒性,这导致后 处理手段繁琐低效,并进一步限制了红光碳点的 实际发展。因此,使用生物质材料作为前驱体或 利用一些可持续方法来绿色批量化制备红光碳点 将是未来重点发展的方向之一。

其次,目前文献报道的红光碳点发光机理还 不够系统全面。由于制备方法本身的局限性,大 多数机理引入了粒径、表面态、异质原子掺杂等多 重影响因素。在应用层次,红光碳点相比其他探 针而言,由于其表面基团的丰富性,会更易受外界 电解质影响,从而降低自身灵敏性和选择性。因 此,探究一种尺寸、结构、成分、表面态等均匀分布 红色碳点的制备方法是解决以上问题的有效途 径。如何通过先进实验手段来精准调控 CDs 的 结构组成以深入探索其发光机理迫在眉睫。

综上所述,红光碳点由于其优异的光电特性, 在未来几年里,会在光电器件、生物成像、生物传 感、载药、加密防伪和光催化等领域具有重要应用 价值。

#### 参考文献:

 <sup>[1]</sup> LI X M, RUI M C, SONG J Z, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review
 [J]. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(31):4929-4947.

<sup>[2]</sup> LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications [J]. Chem. Soc. Rev., 2015, 44(1): 362-381.

- [3] ZHENG X T, ANANTHANARAYANAN A, LUO K Q, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications [J]. Small, 2015,11(14):1620-1636.
- [4] 贺平,袁方龙,王子飞,等. 基于碳量子点的光电器件应用新进展 [J]. 物理化学学报, 2018,34(11):1250-1263.
  HE P, YUAN F L, WANG Z F, et al.. Growing carbon quantum dots for optoelectronic devices [J]. Acta Phys. Chim. Sinica, 2018,34(11):1250-1263. (in Chinese)
- [5] QU S N,ZHOU D,LI D, et al. Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp<sup>2</sup>-domain controlling and surface charges engineering [J]. Adv. Mater., 2016,28(18):3516-3521.
- [6] EDA G,LIN Y Y,MATTEVI C, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide [J]. Adv. Mater., 2010,22(4):505-509.
- [7] SK M A, ANANTHANARAYANAN A, HUANG L, et al. Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots [J]. J. Mater. Chem. C, 2014,2(34):6954-6960.
- [8] LYU B, LI H J, XUE F F, et al. Facile, gram-scale and eco-friendly synthesis of multi-color graphene quantum dots by thermal-driven advanced oxidation process [J]. Chem. Eng. J., 2020,388:124285.
- [9] TAN X Y, LI Y C, LI X H, et al. Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform [J]. Chem. Commun., 2015,51(13):2544-2546.
- [10] YUAN F L, YUAN T, SUI L Z, et al. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs [J]. Nat. Commun., 2018,9(1):2249.
- [11] YUAN F L, WANG Z B, LI X H, et al. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. Adv. Mater., 2017,29(3):1604436.
- [12] WANG Z F, YUAN F L, LI X H, et al. 53% Efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes [J]. Adv. Mater., 2017,29(37):1702910.
- [13] 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.
- [14] LONG Y M,ZHOU C H,ZHANG Z L, et al. Shifting and non-shifting fluorescence emitted by carbon nanodots [J]. J. Mater. Chem., 2012,22(13):5917-5920.
- [15] BAO L,ZHANG Z L,TIAN Z Q, et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism [J]. Adv. Mater., 2011,23(48):5801-5806.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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):1705913-1-8.
- [20] 朱金阳. 碳纳米点发光性质调控及其在发光二极管中的应用 [D]. 长春:吉林大学, 2019.
  ZHU J Y. Modulation on The Luminescent Properties of Carbon Dots and Their Applications in Light-emitting Diodes [D].
  Changchun: Jilin University, 2019. (in Chinese)
- [21] YAN Y B, CHEN J, LI N, *et al.*. Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4):3523-3532.
- [22] KWON W, KIM Y H, KIM J H, et al.. High color-purity green, orange, and red light-emitting diodes based on chemically functionalized graphene quantum dots [J]. Sci. Rep., 2016,6(1):24205.
- [23] XU M H, HE G L, LI Z H, et al. A green heterogeneous synthesis of N-doped carbon dots and their photoluminescence applications in solid and aqueous states [J]. Nanoscale, 2014,6(17):10307-10315.
- [24] HONG Y N, LAM J M Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission [J]. Chem. Soc. Rev., 2011, 40(11):5361-5388.
- [25] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. Chem. Commun., 2001,(18):1740-1741.

- [26] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. Chem. Rev., 2015,115(21):11718-11940.
- [27] JIA X F, LI J, WANG E K. Cu nanoclusters with aggregation induced emission enhancemen [J]. Small, 2013,9(22): 3873-3879.
- [28] GAO M X, LIU C F, ZHU L W, et al. A surfactant-assisted redox hydrothermal route to prepare highly photoluminescent carbon quantum dots with aggregation-induced emission enhancement properties [J]. Chem. Commun., 2013,49(73): 8015-8017.
- [29] LIU Z X, WU Z L, GAO M X, et al. Carbon dots with aggregation induced emission enhancement for visual permittivity detection [J]. Chem. Commun., 2016,52(10):2063-2066.
- [30] YANG H Y, LIU Y L, GUO Z Y, et al. . Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission [J]. Nat. Commun. , 2019,10(1):1789.
- [31] LI Y, LIN H C, LUO C H, et al. Aggregation induced red shift emission of phosphorus doped carbon dots [J]. RSC Adv., 2017,7(51):32225-32228.
- [32] SHARMA V, TIWARI P, MOBIN S M. Sustainable carbon-dots: recent advances in green carbon dots for sensing and bioimaging [J]. J. Mater. Chem. B, 2017,5(45):8904-8924.
- [33] SHI X X, MENG H M, SUN Y Q, et al. Far-red to near-infrared carbon dots: preparation and applications in biotechnology [J]. Small, 2019, 15(48): 1901507.
- [34] HU Y L, GENG X, ZHANG L, et al. Nitrogen-doped carbon dots mediated fluorescent on-off assay for rapid and highly sensitive pyrophosphate and alkaline phosphatase detection [J]. Sci. Rep., 2017,7(1):5849-1-9.
- [35] QU D, ZHENG M, ZHANG L G, et al. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots [J]. Sci. Rep., 2014,4(1):5294-1-9.
- [36] GAO D,ZHAO H,CHEN X, et al. Recent advance in red-emissive carbon dots and their photoluminescent mechanisms [J]. Mater. Today Chem., 2018,9:103-113.
- [37] 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.
- [38] DING H, WEI J S, ZHONG N, et al. . Highly efficient red-emitting carbon dots with gram-scale yield for bioimaging [J]. Langmuir, 2017, 33(44): 12635-12642.
- [39] 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.
- [40] HOLÁ K, SUDOLSKÁ M, KALYTCHUK S, et al. . Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots [J]. ACS Nano, 2017, 11(12):12402-12410.
- [41] SONG L, CUI Y Y, ZHANG C F, et al. Microwave-assisted facile synthesis of yellow fluorescent carbon dots from o-phenylenediamine for cell imaging and sensitive detection of Fe<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. RSC Adv., 2016,6(21):17704-17712.
- [42] ZHAI H Y, ZHENG B Z, YANG F, et al. Synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from Setcreasea purpurea boom and its application for Br<sub>2</sub> detection [J]. Anal. Methods, 2018,10(1):151-157.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] LIU J J, DONG Y Y, MA Y X, et al. One-step synthesis of red/green dual-emissive carbon dots for ratiometric sensitive ONOO<sup>-</sup> probing and cell imaging [J]. Nanoscale, 2018,10(28):13589-13598.
- [46] YANG C H, ZHU S J, LI Z L, et al. Nitrogen-doped carbon dots with excitation-independent long-wavelength emission produced by a room-temperature reaction [J]. Chem. Commun., 2016,52(80):11912-11914.
- [47] ZHENG M, LI Y, LIU S, et al. One-pot to synthesize multifunctional carbon dots for near infrared fluorescence imaging and photothermal cancer therapy [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016,8(36):23533-23541.
- [48] 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.

- [49] JIA Q Y, GE J C, LIU W M, et al. A magnetofluorescent carbon dot assembly as an acidic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-driven oxygenerator to regulate tumor hypoxia for simultaneous bimodal imaging and enhanced photodynamic therapy [J]. Adv. Mater., 2018, 30(3):1706090-1-8.
- [50] ZHU Z J,ZHAI Y L,LI Z H, et al. Red carbon dots: optical property regulations and applications [J]. Mater. Today, 2019,30:52-79.
- [51] WANG H, SUN C, CHEN X R, et al. Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots [J]. Nanoscale, 2017,9(5):1909-1915.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] ZHAN J, GENG B J, WU K, et al. A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence [J]. Carbon, 2018,130:153-163.
- [56] CHAO D Y, LYU W, LIU Y B, et al. Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(28):7527-7532.
- [57] JIANG K, FENG X, GAO X, et al. Preparation of multicolor photoluminescent carbon dots by tuning surface states [J]. Nanomaterials, 2019,9(4):529-1-12.
- [58] TAN C L, SU X Y, ZHOU C, et al. Acid-assisted hydrothermal synthesis of red fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe(II) [J]. RSC Adv., 2017,7(65):40952-40956.
- [59] LIU J J, LI D W, ZHANG K, et al. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped conjugated carbonized polymer dots with 31% efficient red emission for *in vivo* imaging [J]. Small, 2018, 14(15):1703919-1-10.
- [60] GALANDE C, MOHITE A D, NAUMOV A V, et al. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide [J]. Sci. Rep., 2011,1:85.
- [61] FENG T L, ZENG Q S, LU S Y, et al. Color-tunable carbon dots possessing solid-state emission for full-color light-emitting diodes applications [J]. ACS Photonics, 2018,5(2):502-510.
- [62] SHAO T L, WANG G D, AN X T, et al. A reformative oxidation strategy using high concentration nitric acid for enhancing the emission performance of graphene quantum dots [J]. RSC Adv., 2014,4(89):47977-47981.
- [63] WANG Z,LIU Y,ZHEN S, et al. . Gram-scale synthesis of 41% efficient single-component white-light-emissive carbonized polymer dots with hybrid fluorescence/phosphorescence for white light-emitting diodes [J]. Adv. Sci. , 2020,7(4): 1902688.
- [64] YUAN T, MENG T, HE P, et al. Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications [J]. J. Mater. Chem. C, 2019,7(23):6820-6835.
- [65] LIU D H, LI H J, LYU B, et al. Efficient performance enhancement of GaN-based vertical light-emitting diodes coated with N-doped graphene quantum dots [J]. Opt. Mater., 2019,89:468-472.
- [66] CAI Q Y, LI J, GE J, et al. A rapid fluorescence "switch-on" assay for glutathione detection by using carbon dots-MnO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. Biosens. Bioelectron., 2015,72:31-36.
- [67] LIU C J, ZHANG P, ZHAI X Y, et al. Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence [J]. Biomaterials, 2012,33(13):3604-3613.
- [68] 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.
- [69] SARKAR S, SUDOLSKÁ M, DUBECK Ý M, et al. . Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption [J]. J. Phys. Chem. C, 2016,120(2):1303-1308.
- [70] SUN X, LI H J, OU N Q, et al. Visible-light driven TiO<sub>2</sub> photocatalyst coated with graphene quantum dots of tunable nitrogen doping [J]. Molecules, 2019,24(2):344-1-13.
- [71] HAN M, ZHU S J, LU S Y, et al. . Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: classification, mechanism and

applications [J]. Nano Today, 2018, 19:201-218.

- [72] ZHU J Y, BAI X, ZHAI Y, et al. Carbon dots with efficient solid-state photoluminescence towards white light-emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2017,5(44):11416-11420.
- [73] 崔博,冯晓婷,张峰,等. 碳量子点荧光材料在白光 LED 中的应用 [J]. 新型炭材料, 2017,32(5):385-401. CUI B, FENG X T, ZHANG F, et al.. The use of carbon quantum dots as fluorescent materials in white LEDs [J]. New Carbon Mater., 2017,32(5):385-401. (in Chinese)
- [74] PUST P, WEILER V, HECHT C, et al. Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]: Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material [J]. Nat. Mater., 2014,13(9):891-896.
- [75] HE P, SHI Y, MENG T, et al. . Recent advances in white light-emitting diodes of carbon quantum dots [J]. Nanoscale, 2020, 12(8):4826-4832.
- [76] 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.
- [77] HUANG L, ZHU Y W, ZHANG X J, et al. . HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band red emitting phosphor K<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>F<sub>6</sub>: xMn<sup>4+</sup> for warm white light-emitting diodes [J]. Chem. Mater., 2016,28(5):1495-1502.
- [78] ZHAI Y C, WANG Y, LI D, et al. Red carbon dots-based phosphors for white light-emitting diodes with color rendering index of 92 [J]. J. Colloid Interface Sci., 2018, 528:281-288.
- [79] 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.
- [80] 吕春祥,李利平. 荧光碳点的制备及其肿瘤诊断和治疗中的应用研究进展 [J]. 新型炭材料, 2018,33(1):12-18. LÜ C X,LI L P. Progress in research on the preparation of carbon dots and their use in tumor theranostics [J]. New Carbon Mater., 2018,33(1):12-18. (in Chinese)
- [81] LIU Y F, GOU H L, HUANG X, et al. Rational synthesis of highly efficient ultra-narrow red-emitting carbon quantum dots for NIR-II two-photon bioimaging [J]. Nanoscale, 2020,12(3):1589-1601.
- [82] SUN S, CHEN J Q, JIANG K, et al. Ce<sub>6</sub>-modified carbon dots for multimodal-imaging-guided and single-NIR-laser-triggered photothermal/photodynamic synergistic cancer therapy by reduced irradiation power [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(6):5791-5803.

![](_page_19_Picture_15.jpeg)

**王欢**(1996 -),女,陕西西安人,硕 士研究生,2019年于西安石油大学 获得学士学位,主要从事荧光碳纳 米材料方面的研究。 E-mail: 18700938317@163.com

![](_page_19_Picture_17.jpeg)

徐晶(1987 -),男,江苏盐城人,硕 士,助理研究员,2012 年于江南大 学获得硕士学位,主要从事功能材 料的研究和化学领域专利审查 工作。

E-mail: xujing050201@163.com

![](_page_19_Picture_20.jpeg)

**李慧珺**(1990 - ),女,安徽合肥人,博 士,讲师,2016 年于复旦大学获得博 士学位,主要从事碳纳米材料研究及 应用开发。 E-mail: huijunli0701@126.com