

综述

三基色荧光碳点制备及呈色特性的研究进展

李洁¹, 王琪^{1*}, 郭家奇^{1,2}, 徐国彬¹, 夏轩¹, 卢应民¹

(1. 南京林业大学 轻工与食品学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘要: 碳点 (CDs) 因其优异的水溶性、低毒性和环境友好性、强发光性、荧光颜色可调性、光稳定性和耐漂白性而引起广泛关注。炭化法、水 (溶剂) 热法和微波法具有工艺简单、原材料广泛、成本较低、制备的 CDs 荧光色丰富等优点, 已成为制备方案的主流。综述了通过上述 3 种方法制备蓝、绿、红三基色 CDs 的最新研究进展; 分析了通过不同方法制备的三基色 CDs 的属性; 总结了影响 CDs 荧光呈色的主要因素, 包括前驱体种类和浓度、反应溶剂的种类及反应温度等, 指出当前在三基色 CDs 制备中面临的主要问题, 提出了精确控制 CDs 发射波长为 460、550 和 630 nm 的潜在解决方案; 从工业化应用和智能响应的角度, 对三基色 CDs 加色法合成系列荧光色的未来发展方向进行了展望。

关键词: 碳点; 三基色; 制备; 多色荧光; 呈色特性

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1525-13

Research progress on preparation and coloration characteristics of three-primary fluorescent carbon dots

LI Jie¹, WANG Qi^{1*}, GUO Jiaqi^{1,2}, XU Guobin¹, XIA Xuan¹, LU Yingmin¹

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Carbon dots (CDs) have attracted extensive attention because of their excellent water solubility, low toxicity, environmental friendliness, strong luminescence, tunable fluorescence, photostability and bleaching resistance. Carbonization, hydrothermal (solvothermal) as well as microwave method, the mainstream schemes for preparation of CDs, exhibited advantages of simple process, abundant raw materials, low cost and rich fluorescent spectra. Herein, the latest progress in the preparation of blue, green and red fluorescent CDs by the above-mentioned three methods were reviewed along with the property analyses. The main influence factors, such as type and concentration of precursor, type of reaction solvent and reaction temperature, as well as the existing problems were discussed and summarized. Meanwhile, a potential solution for accurate control of the emission wavelength at 460, 550 and 630 nm was put forward. In the end, the future development direction was proposed from the perspective of industrial application and intelligent response.

Key words: carbon dots; three-primary colors; preparation; multicolor fluorescence; coloration characteristics

碳点 (CDs) 是一类尺寸在 10 nm 以下的新兴零维碳基纳米材料^[1], 其表面各类基团和碳核的杂交协同作用使其具有多种荧光特性^[2]。2004 年, XU

等^[3]用电弧放电法偶然制备出 CDs, 因其优异的水溶性、低毒性和环境友好性而备受关注, 成为研究热点。

收稿日期: 2021-12-31; 定用日期: 2022-03-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211339

基金项目: 国家自然科学基金 (31870565)

作者简介: 李洁 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: lj15295537110@163.com。联系人: 王琪 (1971—), 女, 副教授, E-mail: wangqi@njfu.edu.cn。

2006年, SUN等^[4]首次将量子尺寸的碳纳米颗粒命名为“Carbon dots”。2010年, BAKER等^[5]将多种制备方案分为自上而下法和自下而上法两大体系, 自上而下法指将CDs从较大的碳结构中剥离或断裂出来, 包括电弧放电法^[3]、激光烧蚀法^[6]、电化学氧化法^[7-8]、酸氧化法^[9-10]; 自下而上法是指通过化学方法以小分子为原料合成CDs, 包括燃烧/炭化法^[11-12]、水(溶剂)热法^[13]、微波法^[14]、模板法^[15-16]等, 其中, 前3种方法具有工艺简单、原材料广泛、成本较低、CDs荧光色丰富等优点, 已成为制备方案的主流, 而模板法的制备较为复杂, 近5年其相关研究已少有报道。CDs之所以广受关注, 还因其具有强发光性、荧光颜色可调性、光稳定性和耐漂白性等优良的光学性能。CDs的光致发光(PL)行为使其在受到外部刺激, 如pH^[17]、温度^[18]、金属离子^[19]、激发光源^[20]等的变化时, 能够迅速做出荧光响应, 且多数变化可逆, 这种特性使CDs在生物医学领域^[21]、防伪领域^[22-23]、环境检测^[24]、生物分析^[25]、催化传感领域^[26-27]都具有一定的应用。原料来源广泛充足、制备方法多样、成本低廉的特点使CDs大规模产业化生产成为可能。图1为CDs的核壳结构示意图。

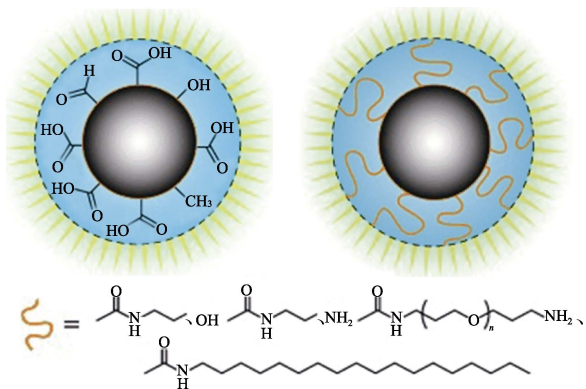


图1 CDs核壳结构示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram of core-shell structure^[5]

CDs荧光显色遵循色光加色法的呈色机理, 以特定波长的红光、绿光和蓝光为原色光源, 调整其光通量混合比例, 便能得到任何可见色光, 具有此特性的三色光被称之为色光三原色, 如460 nm蓝光、550 nm绿光、630 nm红光是一组原色光; 435.8 nm蓝光、546.1 nm绿光、700 nm红光也是一组原色光。三原色光的组合并不唯一, 但都具有通过3种基础色光获得任何所需光色的特性。如果能分别制备出荧光发射波长与色光三原色接近的荧光CDs, 那么便可将该组荧光作为三基色光, 合成出各种新型荧光色, 不仅可实现荧光色可调可控, 而且可在CDs荧光功能性应用方面实现更高价值。从

当前的研究成果来看, 蓝色和绿色荧光CDs的制备方法相对成熟, 而红色荧光CDs的合成还具有相当的难度。为了获得光色可调、量子产率(QY)较高的CDs, 国内外众多学者已经采用各种制备方案进行了大量尝试。

本文总结了制备蓝、绿、红三基色CDs的常用制备方法, 对影响CDs发射不同荧光的主要合成因素进行了分析, 并对三基色荧光CDs的功能性应用进行了展望, 以期CDs大规模产业化生产及应用提供理论支撑。

1 蓝色荧光CDs的研究

1.1 蓝色荧光CDs的制备

2007年, ZHOU等^[8]利用电化学方法从多壁碳纳米管中制备出在365 nm紫外光激发下发射明亮蓝色荧光的CDs, 但其过程复杂, 且设备要求高, 相比之下, 炭化法因操作简单和成本低廉的特点被广泛使用, 早期有较多以生物基为原材料制备CDs的研究。如图2a所示, 2012年, ZHOU等^[28]将西瓜皮在空气中220 °C低温炭化2 h, 制备了发射波长位于490 nm左右、QY为7.1%的水溶性蓝色荧光CDs溶液。但生物基原材料制备的QY通常较低, 同年, DONG等^[29]以柠檬酸为碳源、支化聚乙烯亚胺为氮源, 200 °C炭化制备出QY高达42.5%的蓝色荧光CDs, 荧光发射波长位于460 nm附近, 与标准日光三原色光中的蓝光发射波长十分接近。2018年, NAIK等^[30]通过对蔗糖的酸性炭化, 快速制备了S掺杂的CDs, 在360 nm激发波长下表现出最强的荧光发射, 发射波长在440 nm左右。2021年, TIAN等^[31]通过在220 °C下对海藻炭化2 h, 制备了最大发射波长在430 nm的蓝色荧光CDs, 通过优化炭化时间和温度, 证明了炭化温度对QY的影响大于炭化时间, CDs的炭化程度随炭化温度升高而增加^[32]。

但炭化法反应时间较长, 且涉及到的强氧化剂可能会污染环境。此时微波法逐渐走进了大众的视野, 微波法具有快速高效、实施便捷的特点, 结合了高热和微波的技术, 能量传递更均匀快速, 大大简化了合成步骤。2009年, ZHU等^[33]首次发表了微波法制备CDs的文章, 采用糖类(葡萄糖、果糖)为前驱体、聚乙二醇为表面修饰剂, 在500 W功率的微波炉中分别加热5和10 min, 得到在日光下呈黄色和深棕色的液体(如图2b所示), 该CDs的粒径分别为(2.75±0.45)和(3.65±0.6) nm, 相应地, CDs的发射波长从425 nm红移到485 nm, 最高QY为6.3%。微波法的提出极大地缩短了反应时间, 虽然

微波法的首次尝试没能获得较高的 QY, 但新方法的开辟为 CDs 的制备提供了更多的可能性, 使其成为现在除水热法外最常用的 CDs 制备方法。2012 年, ZHAI 等^[34]同样使用微波法, 以柠檬酸和 1,2-乙二胺为前驱体, 制备了系列 CDs, 当胺基和羧基物质的量比为 2:3 时, 获得了 QY 高达 30.2% 的蓝色荧光 CDs, 远高于此前其他 CDs 的 QY, 并能够和普通荧光半导体量子点相媲美, 该 CDs 直径分布在 2.2~3.0 nm 范围内, PL 发射波长在 460 nm 附近。作者还研究了胺基作为微波热解过程中的钝化剂在荧光增强中的作用机制, 采用其他胺(二乙胺、三乙胺和 1,4-丁二胺)作为钝化剂制备了相关 CDs, 测量 PL 光谱并计算相关 QY 和荧光寿命, 结果表明, 未表面修饰过的 CDs 的 QY 为 2.2%, 荧光寿命为 3.65 ns, 其余 4 种经胺分子修饰后的 CDs 的 QY 和荧光寿命都有一定的提高, 说明实验中使用的所有胺分子都在一定程度上增强了 CDs 的荧光。此后也有较多学者借鉴了 ZHAI 等^[34]研究中改变胺基和羧基物质的量比来制备 CDs^[35-36]。上述结果说明, N 元素以及含氮基团在提高 CDs 的荧光强度中有一定的作用, 胺基和羧基物质的量比也是影响 CDs 合成的重要因素。2016 年, ZHANG 等^[37]采用微波法, 以柠檬酸、三羟甲基氨基甲烷和乙醇胺为前驱体, 分别合成了 N 掺杂 CDs, 其荧光发射波长分别在 410 和 420 nm 处, QY 最高分别可达 99.3% 和 96.3%。

水热法具有前驱体范围广、反应更加充分等特点, 是制备 CDs 最常用的方法。2012 年, LU 等^[38]以柚子皮为原料, 通过水热法制备了粒径为 2~4 nm 的 CDs, 其在 365 nm 下激发呈 444 nm 蓝色荧光。2014 年, BARMAN 等^[39]以柠檬酸为前驱体, 分别以二亚乙基二胺、磷酸、硼酸为 N、P、B 杂原子的掺杂剂, 经水热法制备出粒径分布相似[(2±1) nm]、荧光发射波长均在 452 nm 左右的 3 种 CDs, QY 分别为 64%、70%、39%。2016 年, 王子儒等^[40]以柠檬酸为碳源、2,2,6,6-四甲基哌啶胺为修饰剂, 制备了在紫外光照射下发射蓝色荧光的 CDs 水溶性粉末, 其荧光发射波长为 430 nm。2019 年, WANG 等^[41]首次使用 Na₂S 为硫源、柠檬酸为碳源, 水热

法合成了 S 掺杂 CDs, 如图 2c 所示。在 345 nm 的紫外光激发下发射 445 nm 的蓝色荧光, QY 为 21.1%。2020 年, YANG 等^[42]以芦荟为碳源, FeCl₃·6H₂O 和尿素为 Cl 和 N 掺杂剂、水热法制备出 QY 为 60.52% 的 CDs, 其最佳荧光发射波长为 441 nm。

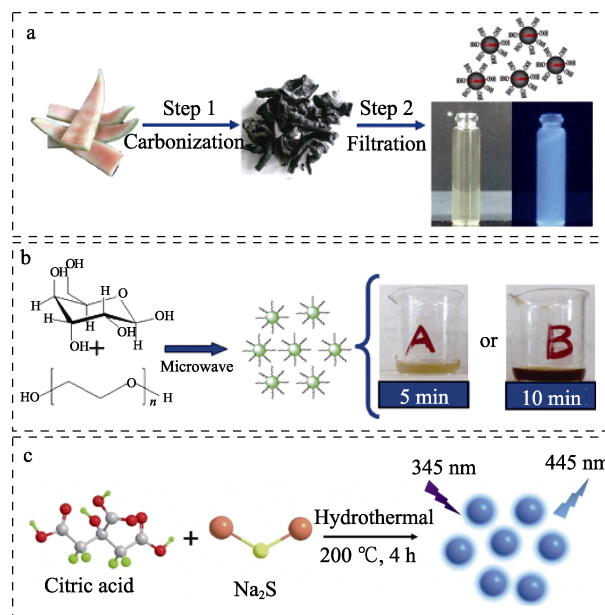


图 2 西瓜皮合成水溶性荧光 CDs 示意图^[28] (a); 微波法制备 CDs^[33] (b); 水热法制备 S 掺杂 CDs^[41] (c)
Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of water-soluble fluorescent CDs from watermelon peel^[28] (a); Preparation of CDs by microwave method^[33] (b); Preparation of S-doped CDs by hydrothermal method^[41] (c)

1.2 蓝色荧光 CDs 的合成属性

对蓝色荧光 CDs 的合成方法及相关性质进行了比较, 如表 1 所示。由表 1 可见, 制备出的大部分 CDs 的荧光发射波长集中在 430~460 nm 范围内, QY 大多都在 20% 以上, 最高可达 99.3%。其中, 2012 年, DONG 等^[29]和 ZHAI 等^[34]已制备出 QY 较高且发射波长与三原色中 460 nm 蓝光发射波长一致的 CDs。由于前驱体与合成方法的不同, 所制备 CDs 的粒径和荧光性质略有区别, 但时至今日, 蓝色荧光 CDs 的制备手段已较为成熟, 多种方法都可制备出粒径均匀、高 QY、稳定发射的荧光 CDs。

表 1 蓝色荧光 CDs 的合成方法及相关性质
Table 1 Synthetic method and related properties of blue fluorescent CDs

年份	前驱体	制备方法	尺寸/nm	最佳发射波长/nm	QY/%	参考文献
2007	多壁碳纳米管	电化学法	2.8	410	6.4	[8]
2009	酚醛树脂	模板法	1.5~2.5	430	14.7	[15]
2012	橙汁	水热法	2.5	455	26.0	[43]
2012	柠檬酸、1,2-乙二胺	微波法	2.2~3	460	30.2	[34]

续表 1

年份	前驱体	制备方法	尺寸/nm	最佳发射波长/nm	QY/%	参考文献
2012	柠檬酸、支化聚乙烯亚胺	炭化法	6.2	460	42.5	[29]
2013	甜椒	水热法	4.6	450	19.3	[44]
2013	柠檬酸、乙二胺	水热法	2~6	445	80.6	[45]
2014	柠檬酸、磷酸	水热法	2±1	452	70.0	[39]
2016	柠檬酸、2,2,6,6-四甲基哌啶胺	水热法	3.16	430	21.2	[40]
2016	碱木质素热解炭	酸氧化法	1.5~2.5	442	—	[46]
2016	柠檬酸、三(羟甲基)氨基甲烷	微波法	0.8~2.1	410	99.3	[37]
2017	1,3,6-三硝基苈、硫脲	溶剂热法	2.1	450	23.2	[47]
2019	柠檬酸、Na ₂ S	水热法	4.2	445	21.1	[41]
2020	芦荟、FeCl ₃ ·6H ₂ O、尿素	水热法	5	441	60.5	[42]
2021	墨西哥薄荷叶子	微波法	2.43±0.02	436	17.0	[14]

注：“—”表示文献未提及，下同。

2 绿色荧光 CDs 的研究

2.1 绿色荧光 CDs 的制备

2012 年, FANG 等^[48]采用炭化法合成了平均粒径 < 5 nm 的中空 CDs。该反应采用乙酸为前驱体, 利用 P₂O₅ 和水反应释放的热量促进炭化反应, 无需外界加热, 如图 3a 所示, 反应大约持续 5 min, 生成了在紫外光激发下发射 518 nm 左右的绿色荧光 CDs。2017 年, KHAN 等^[49]以柠檬酸氢二铵为碳源, 分别以尿素、L-半胱氨酸、L-谷胱甘肽、氨基酸衍生物以及谷氨酸为氮源, 将其混合研磨后在空气中 180 °C 下加热 1 h 合成了 CDs, 其中只有以尿素为氮源的 CDs 显示绿色荧光, 最佳发射波长为 537 nm, QY 高达 46.4%, 表明尿素作为氮源在 CDs 合成中具有重要作用。2020 年, YANG 等^[17]以海藻酸钠和尿素为前驱体, 通过混合研磨与固态烧结的方式在空气中 200 °C 下加热 2 h 合成了绿色荧光 CDs, 该 CDs 保留了海藻酸钠中的大部分官能团, 因此也具有优异生物相容性。但固态反应方法对前驱体的选择性较强, 长时间暴露在空气中的烧结方式也并不环保, 需要通过大量的实验筛选合适的前驱体, 确定最佳反应时间和温度。

2012 年, MITRA 等^[50]采用微波法以泊洛沙姆、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烷嵌段共聚物 (pluronicF-68) 为原料, 首次合成了具有荧光特性的疏水 CDs, 该 CDs 粒径分布在 5~20 nm 范围内, 紫外光下显示亮绿色荧光, 在 380 nm 紫外光激发下, 其 QY 为 7%。从微波法辅助加热制备 CDs 的实验中可以看出, 该方法对尺寸的控制较差, 尺寸分布范围较宽, 但操作的简便性和高效性仍是微波法被众人选择的理由。此外, 微波法的反应温度受水为反应介质的影响, 难以达到较高的水平, 可能是其制备的 CDs 大都发射蓝色荧光的原因。2014 年, LIU 等^[51]以蔗

糖为前驱体, 以高沸点溶剂二甘醇代替水, 采用微波法制备了发射波长为 517 nm 的绿色荧光 CDs, 将二甘醇换为水, 其他反应条件不变, 制备了有较弱蓝色荧光的 CDs, 证明反应溶剂的种类在微波法中的重要作用。为了制备出高 QY 以及更长发射波长的 CDs, 2019 年, 张俊莉等^[52]以活性干酵母为碳源、H₃PO₄ 为氧化剂, 采用微波法制备了产率约为 50%、发射波长在 522 nm 左右的绿色荧光 CDs, 作者还对实验进行了放大, 结果表明, 制得的 CDs 的光学性能并没有发生较为明显的变化, 可有效实现大量制备。

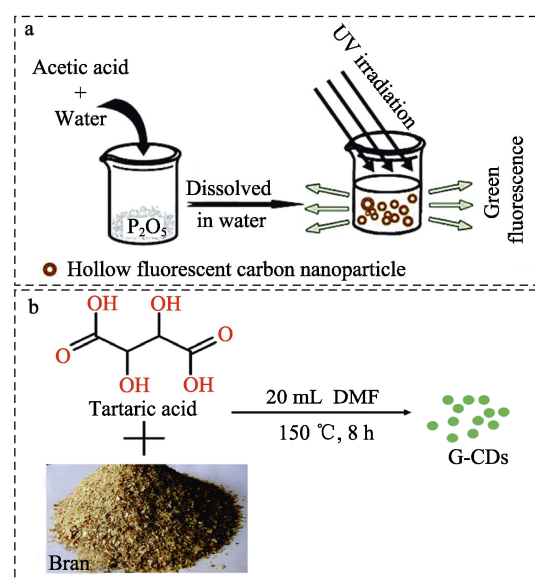


图 3 炭化法制备中空 CDs^[48] (a); 生物基原料制备高 QY 绿色荧光 CDs^[54] (b)

Fig. 3 Preparation of hollow CDs by carbonization method^[48] (a); Preparation of high-QY green fluorescent CDs from bio-based raw materials^[54] (b)

2014 年, 王莉等^[53]以葡萄糖为前驱体, 采用水热法在 180 °C 下加热 24 h, 制备了在紫外光激发下发射绿色荧光、平均粒径为 7.5 nm 的水溶性 CDs。

以生物质基为原料合成 CDs 时, 由于生物质基中的荧光基团有限, 所获得的 QY 通常较低, 但 2020 年, XU 等^[54]以酒石酸为碳源, 以含有一CH₂、C—O、C—N、C=N 和 N—H 键的麸皮 (Bran) 同时为碳源和氮源, 采用溶剂热法制备了 QY 高达 46% 的绿色荧光 CDs (G-CDs), 且其荧光发射波长为 539 nm, 与三原色中日光波长较为接近, 如图 3b 所示。

2.2 绿色荧光 CDs 的合成属性

对绿色荧光 CDs 的合成方法及相关性质进行了比较, 如表 2 所示。水 (溶剂) 热法和微波法成为制备绿色荧光 CDs 的两种主流方法, 尤其是水 (溶

剂) 热法反应合成的 CDs, 通常表现出高 QY 和均匀的粒径, 是各领域应用的首选制备方法。由表 2 可见, 制备出大部分 CDs 的荧光发射波长集中在 510~540 nm 范围内, QY 最高为 46.4%, 并没有达到一个较高的水平。其中, KHAN 等^[49]和 XU 等^[54]已制备出最佳发射波长为 537 和 539 nm 的 CDs, 与三原色中 550 nm 绿光发射波长较为接近, 但仍具有差距, 且该 CDs 的最佳激发波长均为蓝光, 不是通用紫外光。适当调整反应条件以提高 CDs 石墨化程度, 可能是获得发射波长接近 550 nm 荧光 CDs 的一种方法。

表 2 绿色荧光 CDs 的合成方法及相关性质
Table 2 Synthetic method and related properties of green fluorescent CDs

年份	前驱体	制备方法	尺寸/nm	最佳发射波长/nm	QY/%	参考文献
2009	蜡烛烟灰	硝酸氧化法	2~6	520	3.0	[9]
2010	蔗糖、浓硫酸	炭化法	1~2	500	—	[55]
2012	乙酸、水、P ₂ O ₅	炭化法	<5	518	—	[48]
2014	葡萄糖	水热法	7.5	530	—	[53]
2014	蔗糖、浓硫酸、二甘醇	微波法	5	517	2.4	[51]
2015	柠檬酸铵、NH ₃ ·H ₂ O、H ₂ O ₂	水热法	3.94	580	15.7	[56]
2015	葡萄糖胺、焦磷酸盐	水热法	4.11±1.23	500	16.8	[57]
2017	柠檬酸氢二铵、尿素	炭化法	4.6	537	46.4	[49]
2019	活性干酵母、H ₃ PO ₄	微波法	3.4	522	13.0	[52]
2020	酒石酸、麸皮	溶剂热法	4.85	539	46.0	[54]
2021	葡萄糖、浓磷酸	水热法	2~4	520	35.0	[58]
2021	红甜菜根	水热法	5~7	525	27.6	[59]

3 红色荧光 CDs 的研究

3.1 红色荧光 CDs 的制备

碳水化合物作为自然界存在最多的有机化合物, 已经成功地被用来合成发射蓝色、绿色荧光的 CDs^[60-62]。然而碳水化合物中的杂质较多、提纯困难, 易脱水形成表面缺陷较少的 CDs, 较难发射红色荧光, 通过加入强酸提高 CDs 的炭化程度可以成功制备出红色荧光 CDs。2015 年, JIANG 等^[63]以浓硫酸和浓磷酸为氧化剂, 在 100 °C 下对富含碳水化合物的甘蔗渣进行 5 h 的加热炭化, 得到了在日光下呈黑色的 CDs 颗粒, 该 CDs 溶于浓磷酸后在紫外光激发下显示红色荧光, 如图 4a 所示。用 372 nm 的紫外光去激发该 CDs 时, 在 575 和 630 nm 处都观察到发射峰, 在 630 nm 处的发射峰强度较高, 结果表明, 采用炭化法成功制备了粒径均匀且具有 QY 为 60% 的红色荧光 CDs。

2016, WANG 等^[64]将对苯二胺溶于乙醇/水的混

合溶剂中, 采用微波法 45 min 合成了 QY 为 15%、最佳发射波长为 615 nm 的 CDs。2018 年, KARAKOÇAK 等^[65]以柠檬酸为碳源、乙二胺为氮源, 采用微波热解法制备了红色荧光 CDs, 同时探究了胺/酸物质的量比、柠檬酸浓度和微波热解时间 3 个因素对 CDs 的影响, 结果表明, 胺/酸物质的量比是影响荧光发射的主要因素, 随着胺/酸物质的量比的增加, CDs 中的 N 元素含量逐渐增加, 荧光激发和发射波长都产生了红移, 当胺/酸物质的量比为 2 : 1 时, CDs 荧光发射波长位于 600 nm, QY 可达 15%。微波法制备的红色 CDs 具有简便、高效的优点, 但 QY 的提高具有局限性。

溶剂热法是红色荧光 CDs 相关文献中最常用的制备方法, 通过改变前驱体或反应溶剂的种类、用量以及反应温度和时间可获得高 QY 以及较长波长发射的红色荧光 CDs, 此方法通常也能制备多色甚至全色荧光发射的 CDs。2015 年, JIANG 等^[66]以对苯二胺为前驱体、乙醇为溶剂, 采用溶剂热法制备

了在 365 nm 紫外光激发下发射红色荧光的 CDs, 最佳发射波长为 604 nm, QY 为 20.6%。2018 年, LIN 等^[67]同样以对苯二胺为前驱体、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 采用溶剂热法制备了发射波长在 608 nm 左右的 CDs, 将 QY 提高到 40%。2017 年, WANG 等^[68]将 1,3-二羟基萘和 KIO_4 溶于乙醇, 经 10 min 超声和 1 h 溶剂热处理后, 成功制备了 QY 高达 53% 的发射红色荧光 CDs, 如图 4b 所示, 在 530 nm 波长下激发, 可以发射 628 nm 的高强度红色荧光, 且发射波长不随激发波长的变化而改变。

近年来, 还出现了将微波法与水 (溶剂) 热法相结合的制备方法, 既能缩短反应时间, 又可得到较高 QY。2021 年, LIANG 等^[69]以生活中随处可见的三叶草生物基原材料为前驱体, NaOH 为氧化剂, 采用微波-溶剂热法在微波合成器中 150 °C 下加热 1 h, 合成了平均粒径为 2.8 nm 的 CDs。在 400 nm 波长下激发, CDs 溶液在 483 和 654 nm 处表现出两个不同的发射峰, 显示出玫瑰红的荧光发射, 与 JIANG 等^[63]制备的 CDs 的荧光发射行为类似。其中 654 nm 左右的荧光发射波长不随激发波长的变化而改变, 计算得出 CDs 在水溶液和乙醇中的 QY 分别为 10.52% 和 18.16%。

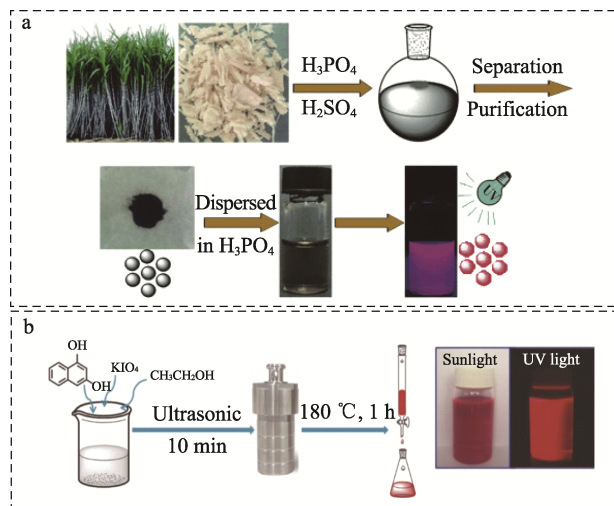


图 4 从甘蔗渣中获得 CDs 的合成过程示意图^[63] (a); 溶剂热法制备红色荧光 CDs^[68] (b)

Fig. 4 Schematic illustration of the synthetic procedure for obtaining CDs from bagasse^[63] (a); Preparation of red fluorescent CDs by solvothermal method^[68] (b)

3.2 红色荧光 CDs 的合成方法分析

红色荧光 CDs 的合成条件较蓝色与绿色荧光 CDs 的合成条件而言较为苛刻, 时常伴随着强氧化剂的参与, 最常用的溶剂热法存在反应温度更高、反应时间较长的缺点 (表 3)。在选择前驱体时, 常

选用含羧基和羟基的一元酸、二元酸、各类氨基酸和碳水化合物, WANG 等^[70]的研究还表明, 含有 sp^2 杂化结构的前驱体可以提供 CDs 在黄色以及红色波段的荧光发射, 所以多选用含苯环和环状结构的有机物来制备发射红色荧光的 CDs。制备的红色荧光 CDs 的发射波长主要集中在 600~650 nm 之间, QY 最高可达 84%。2015 年, JIANG 等^[63]制备了在 630 nm 处有明显发射峰的红色荧光 CDs, 但该 CDs 发射峰不唯一, 在 575 nm 处也存在发射峰, 发射光色不纯, 呈色准确性较差。2017 年, WANG 等^[68]制备了发射波长 628 nm 的 CDs, 与三原色中 630 nm 的红光波长非常接近, 但该 CDs 的最佳激发光波长为 530 nm, 不是通用紫外波长, 限制了该 CDs 在三基色 CDs 混合呈色时的应用领域。获取在紫外光激发下发射波长接近 630 nm 的高强度红色荧光 CDs, 不仅是三基色 CDs 制备中的重点, 更是目前研究中的难点。

近 10 年来, CDs 的主流制备方法已经由自上而下法逐渐转向了自下而上法, 制备的原料也越来越丰富。如利用果蔬 (西瓜^[28]、柚子皮^[38]、橙汁^[43]、甜椒^[44]、猕猴桃皮^[71])、毛发^[72]、甲壳^[73]、农业残渣^[74]、微生物^[52]等生物基材料均已制备出 CDs, 也有较多研究直接以氨基酸^[75-77]为碳源合成 CDs。采用不同的制备方法, 通过改变反应前驱体、温度等条件, 便能控制 CDs 的粒径、表面状态, 从而对 CDs 的荧光发射波长产生一定的影响。自 CDs 的荧光性质被发现以来, CDs 作为最有潜力的发光材料得到了广泛关注, 但大多数 CDs 只能发射从蓝色到绿色乃至橙色范围内的荧光, 红色荧光 CDs 的制备难度较大。早期研究的红色荧光大多是由发射蓝光和绿光的 CDs 在较长波长的激发下发射出来的^[78-79], 不能实现较高的 QY 和稳定的红光发射。 CDs 发射的荧光是电子跃迁激发出的高亮度可见光, 发射光子的能量与带隙宽度密切相关, 能级间隙减小会使 PL 光谱红移, CDs 红色荧光属性更显著。考虑到 CDs 的特殊尺寸及复杂结构, CDs 的荧光发射波长不仅与 CDs 的碳核尺寸^[80-81]、杂原子掺杂和表面官能团^[82]有关, 还与碳核与表面官能团共同形成的 sp^2/sp^3 共轭结构^[83-84]尺寸有关, 发射红色荧光的 CDs 不仅具有特殊的结构, 通常还需要多种因素的协同作用, 因此, 从机理角度直接调控 CDs 的光色还具有较大的难度。通过优化反应条件, 适当提高反应温度, 以具有大共轭结构且 N、O 基团含量丰富的原料为前驱体, 有机溶剂为反应载体, 或许是制备红色荧光 CDs 的可能途径。

表 3 红色荧光 CDs 的合成方法及相关性质
Table 3 Synthetic method and related properties of red fluorescent CDs

年份	前驱体	制备方法	尺寸/nm	最佳发射波长/nm	QY/%	参考文献
2013	碳水化合物、聚乙二醇二胺、浓磷酸	炭化法	4~10	600	7	[85]
2015	对苯二胺、乙醇	溶剂热法	6~10	604	20.6	[66]
2016	对苯二胺、乙醇/水	微波法	2.2~6.5	615	15	[64]
2017	1,3-二羟基萘、KIO ₄	溶剂热法	5	628	53	[68]
2018	柠檬酸、尿素	溶剂热法	2.5	620	47	[86]
2018	柠檬酸、乙二醇	微波法	4.05	600	15	[65]
2018	L-谷氨酸、邻苯二胺	溶剂热法	1.8~7.6	715	43	[87]
2019	三聚氰胺、二硫代水杨酸/乙酸	溶剂热法	6.5	620	6	[88]
2020	三(4-氨基苯基)胺	溶剂热法	4.54	615	84	[89]
2021	间苯三酚、硼酸	固态反应	2.4	620	18.2	[90]
2021	三叶草、NaOH	微波-溶剂热法	2.8	654	18.2	[69]

4 CDs 呈色特性研究

4.1 三基色荧光呈色特点

物质的颜色分为色光色和色料色两类(图 5), 将青(C)、品红(M)、黄(Y)三原色色料按一定比例混合后可得到各色颜料, 具有越混越暗的特点, 故称之为减色法混合^[91]。色料混合后, 吸收的光增加, 体现颜色的反射光或透射光减少, 从而导致色料混合后呈现的颜色明度逐渐降低, 绘画、摄影、印刷等均属于减色法成像。三原色色光是指具有固定波长组合的红光(R)、绿光(G)、蓝光(B)。3 种色光相互独立, 按照一定比例混合可以得到任何可见色光^[92]。色光三原色混合的实质是能量叠加, 色光越加越亮, 故称之为加色法混合, 电脑、电视及手机屏幕等都属于加色法成像的光学设备。与色料减色法原理不同, CDs 荧光显色与合成遵循色光加色法原理。如果能制备出在同一激发条件下发射波长分别为 460、550 和 630 nm 的蓝、绿、红三基色荧光 CDs, 便可依据色光混合原理得到所需高强度荧光色, 与图 5b 的呈色效果一致。

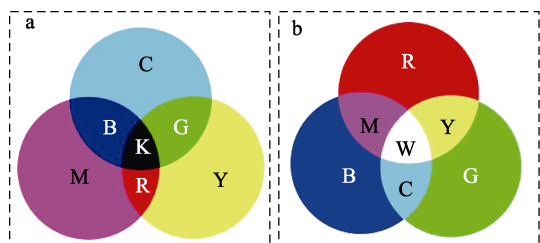


图 5 色料减色法原理(a); 色光加色法原理(b)

Fig. 5 Color subtractive method (a); Shade additive method (b)

4.2 CDs 荧光呈色的影响因素

制备 CDs 的方法多样, 已有研究表明, 各种方法都有可能制备出各色荧光的 CDs, 但如何才能制

备出指定波长的荧光 CDs 仍存在很大难度。如果能通过调整工艺条件, 制备出与色光三原色相一致的荧光三基色 CDs, 便能通过加色法原理获得所需的各种荧光色, 从而达到荧光色可调控的目的, 对于其功能性应用具有重要意义。采用同种方法制备 CDs 时, 通过调整前驱体的种类和浓度^[66-67,93]、改变反应溶剂的种类^[75]、调节反应温度等, 获得的 CDs 可以呈现多种荧光色。能够合成蓝色和绿色荧光 CDs 的前驱体种类较多, 如糖类(葡萄糖、蔗糖、淀粉、壳聚糖等)、果蔬材料和有机酸等在一定的反应条件下, 都可合成性质稳定的荧光 CDs。2019 年, YANG 等^[88]分别用乙酸、甲酸、丙酸和饱和草酸水溶液进行对比实验, 仅有乙酸可制备出发射红色荧光的 CDs, 乙酸作为前驱体在 CDs 制备中具有重要作用。尿素作为一种 N 质量分数高达 46% 且无毒易得的有机物, 相较于易燃物乙二醇(N 质量分数 46.6%) 和不溶于水的三聚氰胺(N 质量分数 66%), 是 CDs 合成中常用的前驱体。柠檬酸作为常用的有机酸, 用含有氨基或其他杂原子的前驱体与之掺杂后, 不仅能制备出蓝、绿、红单色稳定发光的 CDs, 还能通过调整反应溶剂的种类和反应温度, 制备出系列荧光色的 CDs^[70,86,94]。

4.2.1 前驱体种类与浓度的影响

2015 年, JIANG 等^[66]将等量的间苯二胺、邻苯二胺和对苯二胺与相同的乙醇混合, 在同等温度与时间条件下, 首次制备了蓝、绿、红三色荧光 CDs, 最佳发射波长分别为 435、535 和 604 nm。同年, LIU 等^[57]将葡萄糖胺与焦磷酸盐混合, 用水热法在 180 °C 下加热 10 h, 焦磷酸盐的浓度从 2.5 mmol/L 增加到 62.5 mmol/L 时, CDs 的荧光发射波长发生了从 480 nm 到 500 nm 的红移, 同时, 随着焦磷酸盐浓度的增加, CDs 的尺寸也有所增加, 有可能是造成荧光色红移的潜在因素。2018 年, LIN 等^[67]

以邻苯二胺和对苯二胺为碳源,以 DMF 为溶剂,分别改变碳源质量(0.005 和 0.05 g),采用溶剂热法,在相同的温度下反应同等时间,制备了绿色、黄色、橙色和红色 4 种颜色的 CDs,发射波长分别为 520、550、575 和 608 nm,通过增加起始材料的质量获得了较长波长的荧光发射。YAN 等^[95]研究认为,对苯二胺可能比邻苯二胺更有助于 PL 红移。由此可以推断,以胺类有机物为前驱体,调整其反应浓度,选择适当溶剂,优化反应温度、时间等条件,通过溶剂热法制备出三基色荧光 CDs 具有较大的可能性。

4.2.2 反应溶剂种类的影响

DMF 作为一种无色透明的优良溶剂,常用来溶解如 对苯二胺等在水中难溶的反应物,2018 年,ZHU 等^[86]以柠檬酸和尿素为前驱体,分别以水、乙醇和 DMF 为反应溶剂,均在 180 °C 下反应 5 h,分别制备了蓝、绿、红 3 种不同颜色的 CDs,值得注意的是,3 种 CDs 粒径大小相近且分散性良好,粒径约为 2.5 nm,而荧光发射波长分别为 442、545 和 620 nm,这与量子尺寸效应是导致不同荧光发射的观点相违背。2018 年,DING 等^[87]以邻苯二胺和 L-谷氨酸为前驱体,通过调整甲酰胺、DMF、乙醇和 H₂SO₄ 4 种反应溶剂的体积比和浓度,如图 6 所示,采用溶剂热法,在相同反应温度和时间条件下制备了 443~745 nm 的一系列波长发射可调的荧光 CDs。

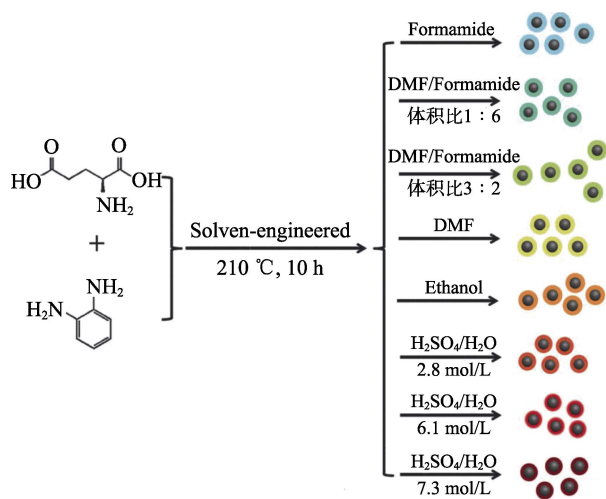


图 6 使用 L-谷氨酸和邻苯二胺作为起始材料合成多色荧光 CDs^[87]

Fig. 6 Synthesis of multicolor fluorescent CDs using L-glutamic acid and *o*-phenylenediamine as starting materials^[87]

从甲酰胺到乙醇,溶剂的沸点逐渐降低,反应过程中的蒸气压逐渐升高,从而提高了脱水 and 炭化程度,使 CDs 的粒径逐渐增加且荧光发射波长发生

红移。在水(溶剂)热法中,反应溶剂对 CDs 的光色影响较为显著。溶剂不仅是前驱体发生反应的良好场所,其沸点、极性以及含有的杂原子(如 N、O、S、P 等)都会影响 CDs 的结构,溶剂对前驱体的炭化和杂原子掺杂作用,使 CDs 中的 sp^2 共轭域尺寸发生变化,从而影响 CDs 的荧光呈色。

4.2.3 反应温度的影响

2012 年,FANG 等^[48]通过炭化法制备绿色荧光 CDs 时,意外收集到蓝色荧光 CDs,研究认为,其发光差异是由于温度不均匀而造成的石墨化程度不同,较低的反应温度降低了石墨化程度,削弱了 π 共轭范围,增加了带隙,从而生成了蓝色荧光 CDs。2013 年,SUN 等^[72]分别在 40、100 和 140 °C 下用硫酸炭化发丝蛋白,获得不同蓝色荧光 CDs,随着温度的提高,荧光发射波长从 383 nm 逐渐红移到 470 nm。2017 年,LIN 等^[94]以无水柠檬酸为碳源、尿素为氮源、DMF 为溶剂,分别在不同反应温度下加热 6 h,随着反应温度的升高,分别制备出从青色、黄色到红色的水溶性荧光 CDs,荧光发射波长在 450~650 nm 之间可调; CDs 均匀分布,粒径在 2~4 nm 之间,表明量子尺寸效应并不是引起 PL 改变的唯一原因。通过对反应条件、CDs 表面基团和元素含量的研究及表征还发现,高温会在 CDs 表面产生更多的缺陷态,更容易合成长波长发射的 CDs,而高 N 含量和高 O 含量也是 PL 红移的原因之一。

4.2.4 综合因素的影响

除了单一条件对 CDs 荧光性质的影响,在制备方案中调整多个影响因素,也能够对 CDs 的发射波长起到一定的调控作用。2015 年,HU 等^[96]在 DONG 等^[29]的研究基础上,以柠檬酸、乙二醇、柠檬酸和乙二醇的混合物分别为碳源、硼氢化钠和磷酸分别为前两种碳源的催化剂,在前驱体及辅助试剂均不相同的条件下,采用高温炭化的方法制备出 400~710 nm 系列荧光 CDs,说明任一反应条件都有可能造成荧光色的改变。2021 年,WANG 等^[70]以柠檬酸和邻苯二胺为前驱体,在相同反应时间下,通过改变反应温度和溶剂 pH,制备了在 413~635 nm 之间多色发光的 CDs。总结了蓝、绿、红荧光 CDs 的制备条件,当采用同种前驱体制备蓝、绿、红荧光 CDs 时,对应的 CDs 结构中苯环和共轭结构的含量是逐渐增加的,掺杂的 N 元素含量和 CDs 粒径尺寸也有增加趋势,有可能是造成荧光色红移的微观结构因素。虽然已经可以通过改变制备工艺合成光色可调的 CDs,但关于 CDs 的发光机制仍然存在争议,有些甚至相互矛盾,这成为精准制备固定波长三基色 CDs 的最大障碍。希望在不久的将来,通过科研工作者的不懈努力、借助更先进的实验手段与分析仪

器, 探明 CDs 荧光发光与呈色机理, 找到荧光色自主调控的方案, 准确制备出多系列的三基色荧光 CDs, 使通过加色法合成全色系荧光材料成为可能, 并可为其他类量子点光学性质的研究提供理论参考。

4.3 三基色荧光功能性应用

常见的荧光材料有荧光蛋白^[97]、半导体量子点荧光材料^[98]、有机荧光材料^[99]、稀土配合物^[100]等。但就目前的研究情况来看, CDs 是在低成本条件下最有可能制备出三基色荧光的物质。三基色 CDs 荧光依据格拉斯曼色彩混合定律可以实现在全色域范围内的荧光可调, 极大地优化并拓宽了其应用功能。制备生物相容性良好的 CDs, 结合其特殊性质, 对光电器件、防伪、检测等领域都具有重要意义, 混合后的 CDs 进一步扩大了色域, 可与助剂混合制备出无毒无害的织物染料、印刷油墨、涂布剂等工业原料, 设计在各类包装图案上增强其视觉感受和防伪性能, 还可用于墙纸、舞台背景、户外广告等, 表现出特殊的艺术效果。

4.3.1 光电材料

2015 年, JIANG 等^[66]将不同体积比的红、绿、蓝三色 CDs 与适量聚乙烯醇 (PVA) 混合, 如图 7a 所示, 首次制备了在紫外光下显示多种荧光色的 CDs/PVA 复合薄膜, 发掘了 CDs 在制备全色发射柔性材料中的潜力, 未来或许可以制备出柔性全彩显示器等光电器件。2018 年, DING 等^[87]制备了在紫外光下发射高亮度白光的 CDs 溶液和薄膜, 如图 7b 所示, 且该薄膜的国际照明委员会 (CIE) 色坐标为

(0.33, 0.33), QY 为 39%, 结果表明, 发射的是彩度为 0 的纯白光。制备在通用紫外光 365 nm 激发下发射红、绿、蓝三基色的 CDs, 不仅可合成白光, 还可简单合成多色荧光, 这对光学器件的制备, 如精确调控发光二极管的色温与亮度具有重要意义。

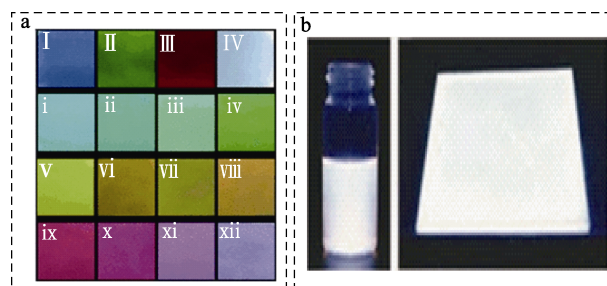


图 7 三基色 CDs 混合在紫外光下呈现多色荧光^[66] (a) 和高强度白光^[87] (b)

Fig. 7 Multi-color fluorescence^[66] (a) and high-intensity white light^[87] (b) presented by mixture of three primary color CDs under ultraviolet light

4.3.2 油墨防伪

将 CDs 与其他材料复合, 如海藻酸钠、聚乙二醇、环氧硅胶等, 还可制备高亮度全色发光的油墨和发光体。现有的荧光防伪油墨大多是利用 CDs 自身的激发波长依赖性、pH 响应性、金属离子猝灭性和温度响应等特性达到防伪目的。2020 年, YANG 等^[17]制备了具有 pH、温度和激发波长依赖 3 种响应特性的 CDs 水溶性荧光油墨, 将其应用于喷墨印刷, 在相同承印物上打印出马头图案, 如图 8 所示。

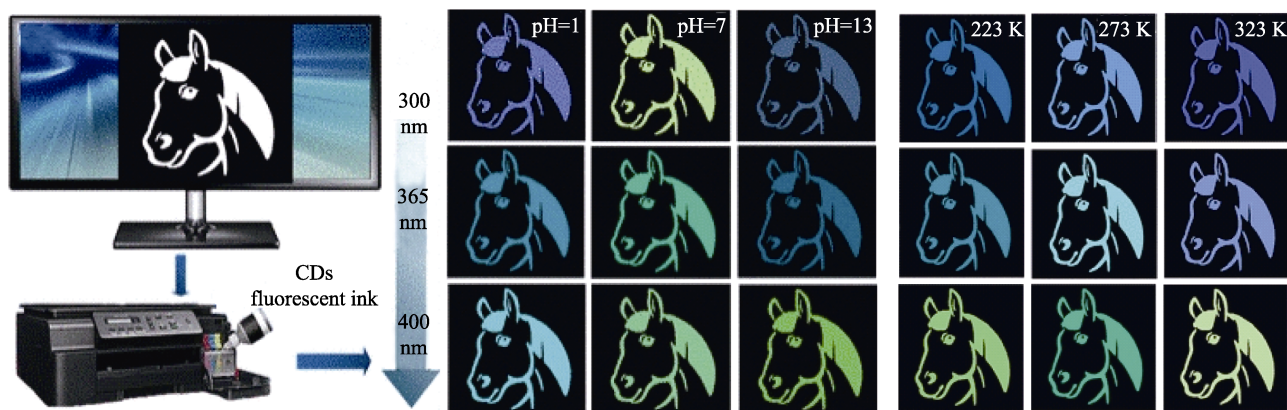


图 8 CDs 喷墨印刷油墨防伪示意图^[17]

Fig. 8 Schematic diagram of anti-counterfeiting of CDs inkjet printing^[17]

该图案在不同的条件下显示不同的颜色, 可隐藏大量加密信息, 有望用于高级加密, 但仍可以看出, 该 CDs 油墨在外界刺激变化不明显时整体发射光色变化也不明显, 如 365 nm 激发下的马头图案在温度为 223、273 和 323 K 时分别显示深青色、青色和浅紫色, 整体光谱变化不大, 只是荧光强度发生

了变化。倘若能将三基色 CDs 加色法应用于喷墨印刷中, 结合 CDs 的任一响应特性, 就可以使印刷图案在较小刺激下发生明显的光色或者图像变化, 这对高端油墨防伪领域具有重大意义^[101]。

4.3.3 环境检测

基于对部分化合物和金属离子的响应特性,

CDs 还常应用于环境监测领域。2021 年, FU 等^[24]将 CDs 用于检测广泛存在于水、土壤、食品和饲料中的四环素, 结果表明, 当四环素浓度从 0 增加到 600 $\mu\text{mol/L}$, CDs 在检测到不同浓度四环素时会发生从无色到红色的可视化荧光变色, 具有较高的探测灵敏度。鉴于当前国家对环保要求的提升, 对生存环境中有害物质的检测越来越重视, 利用三基色荧光 CDs 制备出生物相容性好、无毒无害、高亮度、高显色性的荧光监测设备, 可进一步提高化合物响应的高效性和准确性, 并有望实现对多种有毒物质的同时检测。

5 结束语与展望

尽管国内外有关 CDs 荧光色调控技术已取得了一定成果, 以 460 nm 蓝光、550 nm 绿光、630 nm 红光的三原色光为参考, 部分研究成果制备了与之相同或接近的荧光 CDs, 但仍存在着制备机制不明确、实验结果存在偶然性、方案可控性差等诸多缺点。已有结果表明, 能够合成出 QY 较高的蓝基色荧光 CDs 的方法相对较多, 炭化法和微波法均已制备了荧光发射波长为 460 nm 的 CDs。水(溶剂)热法是合成绿色和红色荧光 CDs 的常用方法, 已制备出发射波长为 539 nm、QY 为 46% 的绿色荧光 CDs, 与 550 nm 已较为接近。采用溶剂热法也合成了 630 nm 红色荧光 CDs, 但该 CDs 存在着非紫外光激发、光色不纯、制备时间长和 QY 低等问题, 致使无法获得在相同紫外光激发条件下发射高强度蓝、绿、红三基色荧光的 CDs。精确控制 CDs 的发射波长是国际性难题, 通过先进的实验手段和物理模型从机理角度实现对 CDs 光学特性的控制仍需要较长时间的探索。国内在 CDs 荧光色调控方面的研究较多, 但较少涉及三基色合成方面, 通过调整 CDs 制备中的多种影响因素, 选择合适的前驱体及制备方法, 不仅能获得与三原色光波长一致的荧光 CDs, 还能混合得到系列荧光色。目前, 国内外针对 CDs 的研究还多限于实验室阶段, 如何通过绿色环保的方式, 采用廉价易得的原料大量制备出 QY 高且光色纯的 CDs, 也是当前研究的难点之一。合成蓝、绿、红三基色荧光 CDs, 利用加色法原理获得可见光波段发色的荧光 CDs, 可用于制备新型量子点特种油墨、功能性染料、荧光涂布剂等工业材料, 扩大 CDs 的应用领域, 提高其商用价值。结合 CDs 对温度、pH、激发光源等外部刺激的荧光响应特性, 在当前飞速发展的科技社会中, CDs 还可作为一种新型智能响应材料在不同行业发挥更大价值。

参考文献:

- [1] YU J K, YONG X, TANG Z Y, *et al.* Theoretical understanding of structure-property relationships in luminescence of carbon dots[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(32): 7671-7687.
- [2] WANG L, LI W T, YIN L Q, *et al.* Full-color fluorescent carbon quantum dots[J]. *Science Advances*, 2020, 6(40): eabb6772.
- [3] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [4] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [5] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [6] CAO L, WANG X, MEZIANI M J, *et al.* Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11318-11319.
- [7] LU J, YANG J X, WANG J Z, *et al.* One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8): 2367-2375.
- [8] ZHOU J G, BOOKER C, LI R Y, *et al.* An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(4): 744-745.
- [9] RAY S C, SAHA A, JANA N R, *et al.* Fluorescent carbon nanoparticles: Synthesis, characterization, and bioimaging application[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(43): 18546-18551.
- [10] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(34): 6473-6475.
- [11] BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLOS D, *et al.* Photoluminescent carbogenic dots[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(14): 4539-4541.
- [12] BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLOS D, *et al.* Surface functionalized carbogenic quantum dots[J]. *Small*, 2008, 4(4): 455-458.
- [13] PERUMAL S, ATCHUDAN R, EDISON T, *et al.* Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: A mini-review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105802.
- [14] ARCHITHA N, RAGUPATHI M, SHOBANA C, *et al.* Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Mexican mint extract for Fe^{3+} detection and bio-imaging applications[J]. *Environmental Research*, 2021, 199: 111263.
- [15] LIU R L, WU D Q, LIU S H, *et al.* An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(25): 4598-4601.
- [16] XIE Y D, KOCAEFE D, CHEN C Y, *et al.* Review of research on template methods in preparation of nanomaterials[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 2302595.
- [17] YANG X C, LI Q L, TANG M, *et al.* One stone, two birds: pH- and temperature-sensitive nitrogen-doped carbon dots for multiple anticounterfeiting and multiple cell imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 20849-20858.
- [18] CHEN P A, PENG H J, ZHANG Z L, *et al.* Facile preparation of highly thermosensitive N-doped carbon dots and their detection of temperature and 6-mercapotopurine[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 171: 106835.
- [19] YAN R H, GUO Z Z, CHEN X F, *et al.* Red-emissive carbon nanodots for highly sensitive ferric(III) ion sensing and intracellular imaging[J]. *Analyst*, 2021, 146(21): 6450-6454.

- [20] YE C Q, XU L, CHEN S R, *et al.* Controllable excitation-dependent fluorescence triggered by the increasing graphitic nitrogen in carbon dots and its application in multi-analyte detection[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 184: 108772.
- [21] GE G L, LI L, WANG D, *et al.* Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(33): 6553-6575.
- [22] MUTHAMMA K, SUNIL D, SHETTY P. Carbon dots as emerging luminophores in security inks for anti-counterfeit applications—An up-to-date review[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 23: 101050.
- [23] MONDAL T K, SAHA S K. Facile approach to synthesize nitrogen- and oxygen-rich carbon quantum dots for pH sensor, fluorescent indicator, and invisible ink applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(24): 19669-19678.
- [24] FU Q, LONG C C, QIN L F, *et al.* Fluorescent and colorimetric dual-mode detection of tetracycline in wastewater based on heteroatoms-doped reduced state carbon dots[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 283: 117109.
- [25] CHAHAL S, MACAIRAN J R, YOUSEFI N, *et al.* Green synthesis of carbon dots and their applications[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(41): 25354-25363.
- [26] ZHAO J L, LUO Q Y, RUAN Q, *et al.* Red/green tunable-emission carbon nanodots for smart visual precision pH sensing[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(15): 6091-6098.
- [27] SOHAL N, MAITY B, BASU S. Recent advances in heteroatom-doped graphene quantum dots for sensing applications[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(41): 25586-25615.
- [28] ZHOU J J, SHENG Z H, HAN H Y, *et al.* Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source[J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1): 222-224.
- [29] DONG Y Q, WANG R X, LI H, *et al.* Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing[J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2810-2815.
- [30] NAIK V M, GUNJAL D B, GORE A H, *et al.* Quick and low cost synthesis of sulphur doped carbon dots by simple acidic carbonization of sucrose for the detection of Fe^{3+} ions in highly acidic environment[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 88: 262-268.
- [31] TIAN H, JU G X, LI M T, *et al.* Fluorescent "on-off-on" sensor based on N, S co-doped carbon dots from seaweed (*Sargassum carpophyllum*) for specific detection of Cr(VI) and ascorbic acid[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(57): 35946-35953.
- [32] XIA C L, ZHU S J, FENG T L, *et al.* Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(23): 1901316.
- [33] ZHU H, WANG X L, LI Y L, *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties[J]. *Chemical Communications*, 2009, (34): 5118-5120.
- [34] ZHAI X Y, ZHANG P, LIU C J, *et al.* Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(64): 7955-7957.
- [35] SHI Y P, PAN Y, ZHANG H, *et al.* A dual-mode nanosensor based on carbon quantum dots and gold nanoparticles for discriminative detection of glutathione in human plasma[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2014, 56: 39-45.
- [36] JIA X, HAN Y, PEI M L, *et al.* Multi-functionalized hyaluronic acid nanogels crosslinked with carbon dots as dual receptor-mediated targeting tumor theranostics[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 391-397.
- [37] ZHANG Y Q, LIU X Y, FAN Y, *et al.* One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15281-15287.
- [38] LU W B, QIN X Y, LIU S, *et al.* Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(12): 5351-5357.
- [39] BARMAN M K, JANA B, BHATTACHARYYA S, *et al.* Photophysical properties of doped carbon dots (N, P, and B) and their influence on electron/hole transfer in carbon dots-nickel(II) phthalocyanine conjugates[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(34): 20034-20041.
- [40] WANG Z R (王子儒), ZHANG G H (张光华), GUO M Y (郭明媛). Preparation and optical properties of N-doped carbon dots as light stabilizer[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2016, 37(6): 655-661.
- [41] WANG C J, WANG Y B, SHI H X, *et al.* A strong blue fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of mercury(II) based on sulfur doped carbon quantum dots[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 232: 145-151.
- [42] YANG X P, XU J, LUO N, *et al.* Cl co-doped fluorescent carbon dots as nanoprobe for detection of tartrazine in beverages[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125832.
- [43] SAHU S, BEHERA B, MAITI T K, *et al.* Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8835-8837.
- [44] YIN B D, DENG J H, PENG X, *et al.* Green synthesis of carbon dots with down- and up-conversion fluorescent properties for sensitive detection of hypochlorite with a dual-readout assay[J]. *Analyst*, 2013, 138(21): 6551-6557.
- [45] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, *et al.* Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14): 3953-3957.
- [46] LI W (李伟), TONG G B (佟国宾), WANG M R (王梦茹), *et al.* Preparation of the alkaline lignin pyrolytic based carbon quantum dots/TiO₂ composite photocatalyst[J]. *Journal of Forestry Engineering (林业工程学报)*, 2016, 1(5): 84-88.
- [47] SHEN C, GE S Y, PANG Y Y, *et al.* Facile and scalable preparation of highly luminescent N, S co-doped graphene quantum dots and their application for parallel detection of multiple metal ions[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(32): 6593-6600.
- [48] FANG Y X, GUO S J, LI D, *et al.* Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 400-409.
- [49] KHAN W U, WANG D Y, ZHANG W, *et al.* High quantum yield green-emitting carbon dots for Fe(III) detection, biocompatible fluorescent ink and cellular imaging[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14866.
- [50] MITRA S, CHANDRA S, KUNDU T, *et al.* Rapid microwave synthesis of fluorescent hydrophobic carbon dots[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(32): 12129-12131.
- [51] LIU Y, XIAO N, GONG N Q, *et al.* One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobe[J]. *Carbon*, 2014, 68: 258-264.
- [52] ZHANG J L (张俊莉), ZHAO X W (赵雪微), JIA J (贾晶), *et al.* Rapidly macroscopic preparation of green luminescent carbon dots for cell imaging[J]. *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition) (山西大学学报: 自然科学版)*, 2019, 42(1): 195-201.
- [53] WANG L (王莉), LYU T (吕婷), RUAN F T (阮枫萍), *et al.* Synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles by hydrothermal method[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2014, 35(6): 706-709.
- [54] XU J, WANG C L, LI H Z, *et al.* Synthesis of green-emitting carbon quantum dots with double carbon sources and their application as a fluorescent probe for selective detection of Cu^{2+} ions[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(5): 2536-2544.
- [55] ZHANG J C, SHEN W Q, PAN D Y, *et al.* Controlled synthesis of

- green and blue luminescent carbon nanoparticles with high yields by the carbonization of sucrose[J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(4): 591-593.
- [56] CUI Y Y, ZHANG C F, SUN L M, *et al.* Simple and efficient synthesis of strongly green fluorescent carbon dots with upconversion property for direct cell imaging[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, 32(5): 542-546.
- [57] LIU S Y, ZHAO N, CHENG Z, *et al.* Amino-functionalized green fluorescent carbon dots as surface energy transfer biosensors for hyaluronidase[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6836-6842.
- [58] JALILI R, IRANI-NEZHAD M H, KHATAEE A, *et al.* A ratiometric fluorescent probe based on carbon dots and gold nanocluster encapsulated metal-organic framework for detection of cephalixin residues in milk[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 262: 120089.
- [59] HASHEMI N, MOUSAZADEH M H. Green synthesis of photoluminescent carbon dots derived from red beetroot as a selective probe for Pd²⁺ detection[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2021, 421: 113534.
- [60] HILL S, GALAN M C. Fluorescent carbon dots from mono- and polysaccharides: Synthesis, properties and applications[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2017, 13: 675-693.
- [61] PENG H, TRAVAS-SEJDIC J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(23): 5563-5565.
- [62] WANG D, ZHU L, MCCLEESE C, *et al.* Fluorescent carbon dots from milk by microwave cooking[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(47): 41516-41521.
- [63] JIANG B P, ZHOU B, SHEN X C, *et al.* Selective probing of gaseous ammonia using red-emitting carbon dots based on an interfacial response mechanism[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(52): 18993-18999.
- [64] WANG C X, JIANG K L, WU Q, *et al.* Green synthesis of red-emitting carbon nanodots as a novel "turn-on" nanothermometer in living cells[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(41): 14475-14479.
- [65] KARAKOÇAK B B, LIANG J, KAVADIYA S, *et al.* Optimizing the synthesis of red-emissive nitrogen-doped carbon dots for use in bioimaging[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3682-3692.
- [66] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(18): 5360-5363.
- [67] LIN S, CHENG Y Z, LIN C, *et al.* Carbon nanodots with intense emission from green to red and their multifunctional applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 212-219.
- [68] 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]. *Advanced Materials*, 2017, 29(37): 1702910.
- [69] LIANG C Z, XIE X B, ZHANG D D, *et al.* Biomass carbon dots derived from *Wedelia trilobata* for the direct detection of glutathione and their imaging application in living cells[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(28): 5670-5681.
- [70] WANG B Y, YU J K, SUI L Z, *et al.* Rational design of multi-color-emissive carbon dots in a single reaction system by hydrothermal[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(1): 2001453.
- [71] ATCHUDAN R, CHANDRA K S, GANGADARAN P, *et al.* Tunable fluorescent carbon dots from biowaste as fluorescence ink and imaging human normal and cancer cells[J]. *Environmental Research*, 2021, 204(Part D): 112365.
- [72] SUN D, BAN R, ZHANG P H, *et al.* Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties[J]. *Carbon*, 2013, 64: 424-434.
- [73] YANG Y H, CUI J H, ZHENG M T, *et al.* One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(3): 380-382.
- [74] AFONSO A G, AQUINO F T, DALMONICO G M L, *et al.* Green synthesis of carbon nanodots from agro-industrial residues[J]. *Carbon Letters*, 2021, 32: 131-141.
- [75] 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.
- [76] PEI S P, ZHANG J, GAO M P, *et al.* A facile hydrothermal approach towards photoluminescent carbon dots from amino acids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 439: 129-133.
- [77] KIM Y, KIM J. Synthesis of carbon dots via hydrothermal reaction for selective detection of serotonin[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(9): 5365-5368.
- [78] LI H T, HE X D, KANG Z H, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [79] LI H T, HE X D, LIU Y, *et al.* One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 605-609.
- [80] LIU S, TIAN J Q, WANG L, *et al.* A general strategy for the production of photoluminescent carbon nitride dots from organic amines and their application as novel peroxidase-like catalysts for colorimetric detection of H₂O₂ and glucose[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(2): 411-413.
- [81] WANG L, WANG Y L, XU T, *et al.* Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5357.
- [82] TANG L B, JI R B, CAO X K, *et al.* Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5102-5110.
- [83] ZHU S J, ZHANG J H, QIAO C Y, *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6858-6860.
- [84] MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Wet chemistry route to hydrophobic blue fluorescent nanodiamond[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4594-4595.
- [85] BHUNIA S K, SAHA A, MAITY A R, *et al.* Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1473.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] YANG H Y, LIU Y L, GUO Z Y, *et al.* Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1789.
- [89] 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.
- [90] 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]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(6): 1953-1956.
- [91] MATSUSHIRO N, OHTA N. Theoretical analysis of subtractive color mixture characteristics[J]. *Color Research and Application*, 2003, 28(3): 175-181.
- [92] TRAVIS R. New method for observing, demonstrating, and teaching additive color mixture[J]. *Color Research and Application*, 2021, 46(5): 954-960.