

# pH 响应氮掺杂碳点的制备及其光学性能调控

董健胜, 庄子恒, 殷允杰\*

(江南大学 纺织科学与工程学院 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 以色氨酸和邻苯二胺为前驱体、无水乙醇和去离子水为溶剂, 采用溶剂热法制备了氮掺杂碳点 (N-CDs), 考察了  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺})$  和反应时间对制备 N-CDs 量子产率的影响。通过 FTIR、XRD、TEM、XPS 和 TGA 对 N-CDs 进行了表征和测试。利用荧光光谱、量子产率测定和荧光寿命测试探究了 N-CDs 的光学性能。结果表明, 当  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 1.5 : 1.0$ 、反应时间 6 h 时, 制备的 N-CDs 具有最高的量子产率 (13.95%); N-CDs 呈球形结构, 平均粒径为  $(3.65 \pm 0.26)$  nm, 表面富含氨基、羟基、羧基及羰基等极性官能团。N-CDs 的最大激发波长和最大发射波长分别为 535 和 601 nm, 在 535 nm 处的绝对量子产率高达 21.39%。N-CDs 乙醇溶液在酸性条件下展现蓝色荧光, 在碱性条件下则呈现粉色但无荧光, 表现出对 pH 敏感的颜色和荧光响应性。

**关键词:** 碳点; 氮掺杂; 色氨酸; pH 响应; 荧光; 功能材料

**中图分类号:** O657.3; TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0804-07

## Preparation of pH-responsive nitrogen-doped carbon dots and their optical properties regulations

DONG Jiansheng, ZHUANG Ziheng, YIN Yunjie\*

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped carbon dots (N-CDs) were synthesized *via* solvothermal method using tryptophan and *o*-phenylenediamine as precursors, absolute ethanol and water as solvents, and characterized by FTIR, XRD, TEM, XPS and TGA. The effects of  $n(\text{tryptophan}) : n(\text{o-phenylenediamine})$  and reaction time on quantum yield of N-CDs were evaluated, while the optical characteristics of N-CDs were analyzed through fluorescence spectroscopy, quantum yield test, and fluorescence lifetime assessment. The results demonstrated that the N-CDs synthesized under the conditions of  $n(\text{tryptophan}) : n(\text{o-phenylenediamine})$  ratio = 1.5 : 1.0 and reaction time 6 h exhibited the optimal quantum yield (13.95%). The N-CDs possessed a spherical structure with an average diameter of  $(3.65 \pm 0.26)$  nm and a surface enriched in polar functional groups, including amino, hydroxyl, carboxyl, and carbonyl groups. The maximum excitation and emission wavelengths of N-CDs were 535 and 601 nm, respectively, with an absolute quantum yield of 21.39% at 535 nm. The ethanol solution of N-CDs displayed blue fluorescence under acidic conditions and a pink hue without fluorescence under alkaline conditions, indicating pH-sensitive color and fluorescence changes.

**Key words:** carbon dots; nitrogen doping; tryptophan; pH-response; fluorescence; functional materials

在当今快速发展的科学技术领域中, 氮掺杂碳点 (N-CDs) 已成为一种引人注目的纳米材料, 其具有独特的光电性质、优异的生物相容性、低毒性及制备简单等优点, 已在多个领域, 尤其在光电、生物成像和传感器领域中展现出巨大的应用潜力<sup>[1]</sup>。

STRAUSS 等<sup>[2]</sup>尝试通过不同的方法解析其化学结构和光致发光机制。

色氨酸是一种生物生长必需的氨基酸, 在众多生物体中普遍存在, 其在制备具有荧光性质的 N-CDs 方面已受到关注。色氨酸通过热裂解或炭化

方法能转化为具有高量子产率的荧光碳点<sup>[3]</sup>。这一转化过程不仅效率高, 且操作简便。元素掺杂是一种用于增强材料性能既有效又便捷的策略。特别是, N-CDs 在材料表面极性调节、电子吸收特性调变及环境和生物体潜在风险控制等方面表现优异, 已在化学和生物传感应用中获得了广泛关注<sup>[4]</sup>。值得注意的是, 许多 N-CDs 显示出固有的 pH 敏感光致发光特性<sup>[5]</sup>, 在 pH 传感器应用中, 特别是在复杂生物系统活动中的精确监测方面具有巨大潜力<sup>[6]</sup>。目前, pH 传感应用主要侧重于 N-CDs 的荧光指示剂技术<sup>[5,7]</sup>, 而功能性 N-CDs 研究相对较少, 对 N-CDs 在荧光 pH 感应机制方面的认识不够深入。因此, 研究和开发具有多信号响应特性的 N-CDs, 对扩展其在 pH 传感器领域的应用至关重要。

本文拟以邻苯二胺和色氨酸为反应前体, 通过溶剂热法来制备具有 pH 依赖性的 N-CDs。阐明 N-CDs 的 pH 响应机制, 以期为高性能传感器的设计、现有 N-CDs 的性能优化提供参考, 为未来的材料创新和环境监测、临床诊断及相关领域的实际应用提供科学基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

邻苯二胺 (CP)、浓盐酸 (质量分数为 38%, AR)、无水乙醇 (GR), 国药集团化学试剂有限公司; 色氨酸, AR, 北京百灵威科技有限公司; 实验用水均为去离子水, 自制。

FEI Talos F200 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; D2 PHASER 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Lambda 950 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪、皮秒脉冲激光器 (EPL), 英国 Edinburgh 仪器公司; TGA2 型热重分析仪 (TGA), 瑞士 Mettler Toledo 公司。

### 1.2 N-CDs 的制备

首先, 按  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 1.5 : 1.0$ , 将 0.187 g 邻苯二胺和 0.528 g 色氨酸溶解于 20 mL 无水乙醇中; 随后, 加入 1 mL 浓盐酸和 4 mL 去离子水, 并对混合溶液进行超声处理, 以确保完全溶解后转移到内衬为聚四氟乙烯的高压釜中, 在 180 °C 下反应 6 h; 反应完成, 待反应釜自然冷却至室温后, 用滤膜 (0.22 μm) 过滤粗品水溶液, 以去除杂质和团聚颗粒, 将所得溶液在透析袋 (500 Da) 中

充分透析 3 d, 以去除部分副产物和未完全反应的前体; 最后, 经 -50 °C 冷冻干燥 48 h 得到黑色 N-CDs 粉体。其制备过程示意图如图 1 所示。

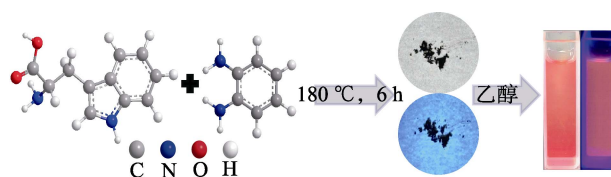


图 1 N-CDs 的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of N-CDs

固定色氨酸质量为 0.528 g, 调整  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 2.0 : 1.0, 1.0 : 1.0, 1.0 : 1.5, 1.0 : 2.0$ , 在其他条件不变的情况下, 考察  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺})$  对制备的 N-CDs 量子产率的影响。

在  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 1.5 : 1.0$ , 其他条件不变的情况下, 考察反应时间 (4、8、10、12 h) 对制备的 N-CDs 量子产率的影响。

### 1.3 表征方法与性能测试

TEM 测试: 将 N-CDs 在无水乙醇中分散并经 5 min 的超声处理, 工作电压 200 kV。XRD 测试: 扫描范围 10°~90°, 扫描速率 5 (°)/min。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 透射模式, 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。UV-Vis 吸收光谱测试: 扫描波长范围 200~600 nm。荧光发射光谱测试: 激发波长 535 nm。激发光谱测试: 发射波长 600 nm。荧光寿命测试: 以 375 nm-EPL 为激发光来监测 600 nm 处的发射, 扫描波长范围 568~753 nm。荧光量子产率测试: 反应完成后进行过滤, 得到了 N-CDs 乙醇溶液, 将该溶液用无水乙醇稀释 30 倍, 以测量其绝对量子产率, 选择 535 nm 作为激发光来监测 600 nm 处的荧光。TGA 测试: 氮气氛围, 样品 4~6 mg, 温度范围 30~800 °C, 升温速率 10 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N-CDs 制备条件考察

#### 2.1.1 $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺})$ 对 N-CDs 量子产率的影响

图 2 为不同  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺})$  制备的 N-CDs 乙醇溶液的量子产率。

从图 2 可以看出, 随着  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺})$  的减小, 量子产率呈现先增大后减小的趋势。在  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 1.5 : 1.0$  时, 量子产率达到最大 (13.78%)。结果表明, 色氨酸的适当增加能显著提升 N-CDs 的量子产率。原因可能是, 在 N-CDs 制备过程中, 色氨酸和邻苯二胺可能参与不同的化学反应, 导致 N-CDs 表现出不同的表面状态和光电

性质。色氨酸的增加促进了更多荧光团的形成或改善了 N-CDs 的结构, 进而增强了其光致发光性能; 邻苯二胺的添加可能促进了较多的氮掺杂或形成了特定的结构缺陷, 这些变化均可能对 N-CDs 的量子产率产生影响。色氨酸作为一种含氮的氨基酸, 能提供碳和氮源, 有助于形成氮掺杂的碳点; 邻苯二胺则可能促进结构的稳定化和增强量子点的荧光性质。 $n(\text{色氨酸}):n(\text{邻苯二胺})=1.5:1.0$  可能有助于实现这些效果的最佳平衡, 形成稳定的碳核心结构, 并促进合适的表面形态的形成。

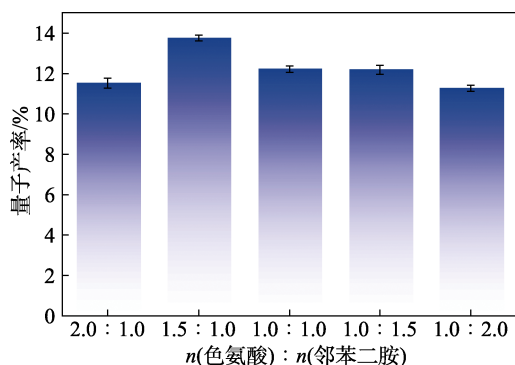


图 2  $n(\text{色氨酸}):n(\text{邻苯二胺})$  对 N-CDs 乙醇溶液量子产率的影响

Fig. 2 Effect of  $n(\text{tryptophan}):n(\text{o-phenylenediamine})$  on quantum yield of N-CDs ethanol solutions

### 2.1.2 反应时间对 N-CDs 量子产率的影响

图 3 为不同反应时间制备的 N-CDs 乙醇溶液的量子产率。

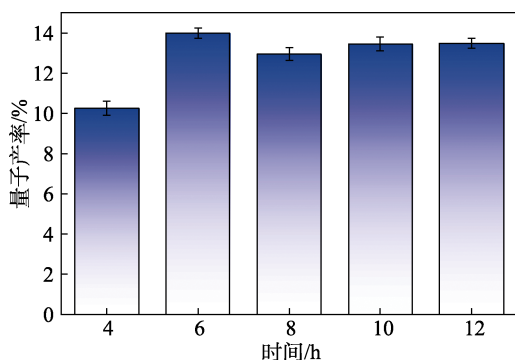


图 3 不同反应时间制备 N-CDs 乙醇溶液的量子产率

Fig. 3 Effect of different reaction time on quantum yield of N-CDs ethanol solutions

从图 3 可以看出, 量子产率随着反应时间的延长先增加后趋于稳定。当反应时间为 4 h 时, 量子产率为 10.28%, 当反应时间增至 6 h 时, 量子产率显著增至 13.95%, 在此期间, 延长反应时间有利于 N-CDs 的高效形成。当反应时间继续延长至 8 h 时, 量子产率下降至 12.87%, 过长的反应时间导致

N-CDs 的过度生长或聚集, 进而影响量子产率。当反应时间继续延长至 10 和 12 h 时, 量子产率又较反应时间 8 h 时略有提升, 分别达到 13.42% 和 13.50%, 此时量子产率趋于饱和。原因可能包括但不限于原料的转化率、反应动力学的限制及碳点的表面形态和结构变化<sup>[8]</sup>。在 6 h 的反应时间内, 前体物质可充分反应, 形成尺寸分布均匀的 N-CDs。时间过短可能导致反应不完全, 形成不稳定或尺寸不均一的 N-CDs; 而时间过长则可能导致 N-CDs 的过度生长或聚集。

### 2.2 N-CDs 的光学性质分析

图 4 为 N-CDs 粉末和乙醇溶液在紫外光激发前后实物图。

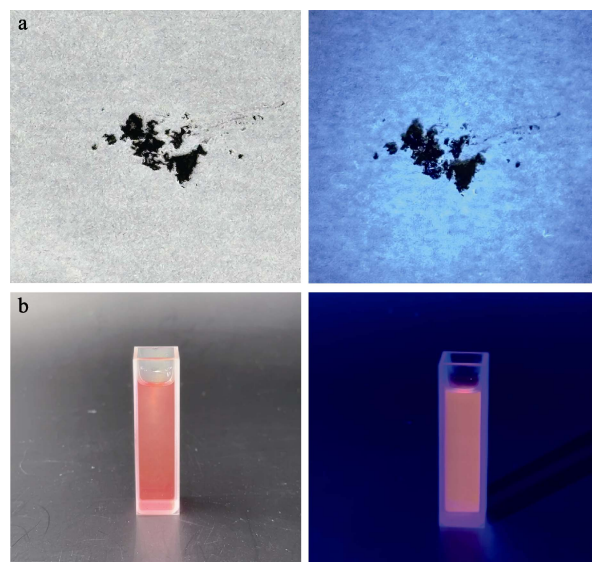


图 4 N-CDs 粉末 (a) 和 N-CDs 乙醇溶液 (b) 在紫外光激发前 (左)、后 (右) 实物图

Fig. 4 Physical appearance of N-CDs powder (a) and N-CDs ethanol solution (b) before (left) and after (right) ultraviolet light excitation

从图 4a 可见, N-CDs 粉末呈现黑色, 在紫外光的激发下, N-CDs 粉末未展现出任何荧光反应。从图 4b 可见, N-CDs 的乙醇溶液在紫外光激发前后分别显示出红色和红色荧光。在溶液中, 乙醇分子与 N-CDs 之间的相互作用促进了它们的荧光发射; 然而, 在固态下, N-CDs 的紧密堆积可能导致能量以非辐射形式耗散。此外, 溶剂的存在减少了溶液中 N-CDs 之间的相互作用, 进而避免了荧光猝灭。

图 5 为 N-CDs 的 UV-Vis 吸收光谱。

从图 5 可见, N-CDs 位于 284 和 536 nm 处的吸收峰分别归属于 N-CDs 核中  $C sp^2$  的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[9]</sup> 和  $C-O/O=C-O$  或  $C-N/C=N$  键  $n-\pi^*$  跃迁<sup>[10]</sup>, 这也是 N-CDs 乙醇溶液呈现出红色的原因。

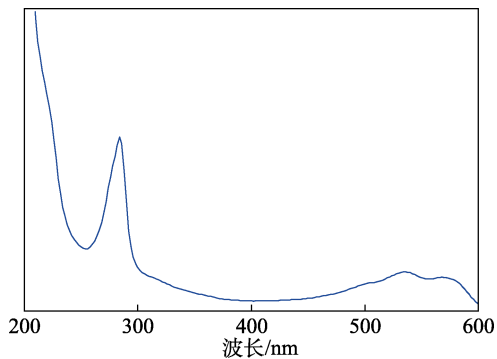


图5 N-CDs的UV-Vis吸收光谱  
Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum of N-CDs

图6为N-CDs光致发光光谱。

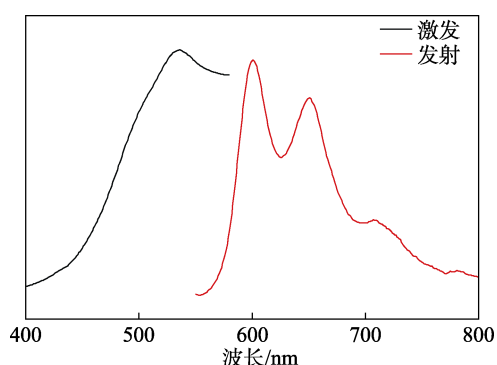


图6 N-CDs的激发和发射光谱  
Fig. 6 Excitation and emission spectra of N-CDs

从图6可以看出, N-CDs的最大激发波长和最大发射波长分别为535和601 nm, 斯托克斯位移(66 nm)较大, 有助于在成像时将激发光区与发射光区分开, 从而提高成像的质量和对比度, 使目标物质更容易从背景中辨识出来。

图7为N-CDs瞬时光致发光衰减曲线。

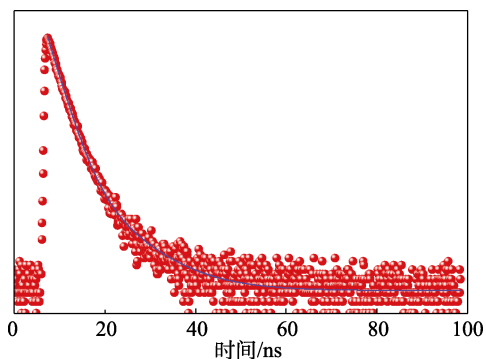


图7 N-CDs的瞬时光致发光衰减曲线  
Fig. 7 The transient photoluminescence decay curve of N-CDs

从图7可以看出, N-CDs具有两个显著的荧光寿命成分, 短寿命成分的寿命为2.48 ns ( $\tau_1$ ), 而长寿命成分的寿命为7.49 ns ( $\tau_2$ ), 表明其荧光衰减行

为具有复杂性。较短的荧光寿命可能与N-CDs表面缺陷有关, 较长的荧光寿命可能由于N-CDs内部结构较慢的辐射复合过程, 表明在紫外光的激发下, N-CDs能在ns级时间内以536 nm的波长发射荧光。在此过程中, 光子携带的能量被转移至荧光分子, 导致分子被激发, 并使分子外层的价电子经历能级跃迁。随后, 伴随着非辐射跃迁, 部分能量以热量或其他形式散失, 而另一部分则通过辐射跃迁的方式释放, 这一过程称为荧光。

图8为N-CDs绝对荧光量子产率, 经测定, 在最大激发波长535 nm下N-CDs的绝对量子产率为21.39%。

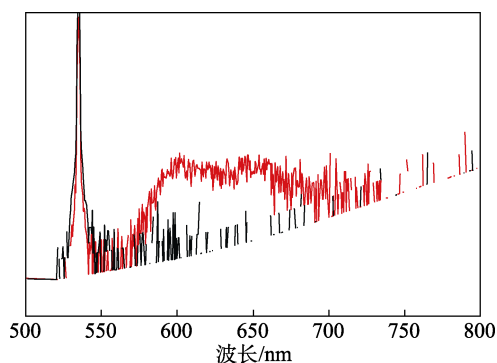


图8 N-CDs的绝对荧光量子产率  
Fig. 8 Absolute fluorescence quantum yield of N-CDs

### 2.3 N-CDs的表征

图9为N-CDs的TEM图。

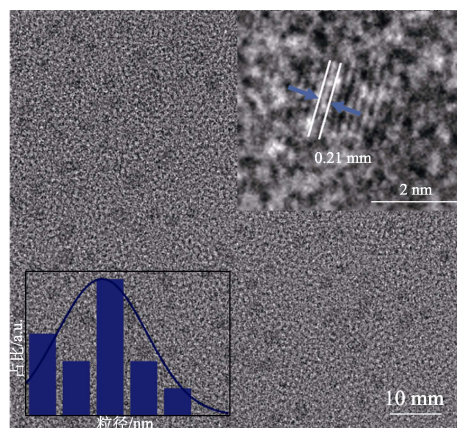


图9 N-CDs的TEM图  
Fig. 9 TEM image of N-CDs

从图9可以看出, N-CDs呈单分散状态, 并且具有均匀的尺寸分布, 平均粒径为 $(3.65 \pm 0.26)$  nm (左下插图)。N-CDs表现出的典型的0.21 nm晶格条纹(右上插图), 这与石墨烯的(100)面晶格间隔保持一致<sup>[11]</sup>。

图10为N-CDs的XRD谱图。



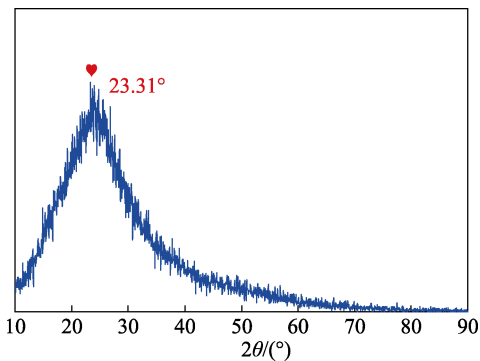


图 10 N-CDs 的 XRD 谱图  
Fig. 10 XRD pattern of N-CDs

从图 10 可见, N-CDs 在  $2\theta=23.31^\circ$  处有 1 个特征衍射峰, 表明 N-CDs 中存在无定形的无序碳结构<sup>[12]</sup>。

图 11 为 N-CDs 的 FTIR 谱图。

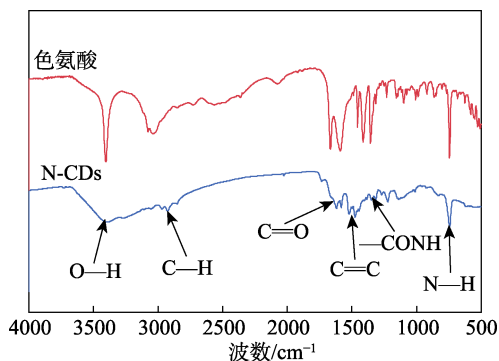


图 11 N-CDs 的 FTIR 谱图  
Fig. 11 FTIR spectrum of N-CDs

从图 11 可以看出, N-CDs 含有多种极性官能团, 包括 O—H、N—H、C—O、C=O 和—COOH 等, 这些官能团可提升其在极性溶剂中的溶解性。3401  $\text{cm}^{-1}$  处为—OH 的振动吸收峰, 与色氨酸相比, N-CDs 在此处的吸收峰变宽, 这一变化可能起源于氢键交互作用<sup>[13]</sup>。在 1346  $\text{cm}^{-1}$  出现的新吸收峰归属于—CONH 的拉伸振动<sup>[13]</sup>。此外, 在色氨酸到 N-CDs 的转变过程中, 1625  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 键的拉伸振动吸收峰的强度显著减小, 而在 1523  $\text{cm}^{-1}$  处 C=C 键的拉伸振动吸收峰强度增强, 表明多环结构是通过脱水聚合反应形成的<sup>[14]</sup>。

图 12 为 N-CDs 的 TGA 曲线。

从图 12 可以看出, 在 30~130  $^\circ\text{C}$  区间, N-CDs 的质量损失主要是结合水的蒸发引起的; 130~220  $^\circ\text{C}$  的质量损失是由 N-CDs 的部分热解引起; 220~470  $^\circ\text{C}$  的质量损失则可能因为与 N-CDs 共价结合的物质或碳核的活性部分损失导致。残留的成分是具有高稳定性能的多芳族结构。

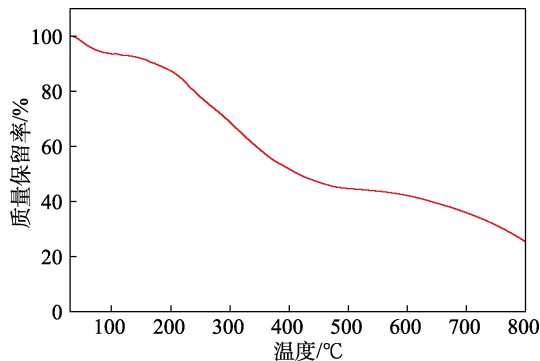


图 12 N-CDs 的 TGA 曲线  
Fig. 12 TGA curve of N-CDs

图 13 为 N-CDs 的 XPS 全谱。

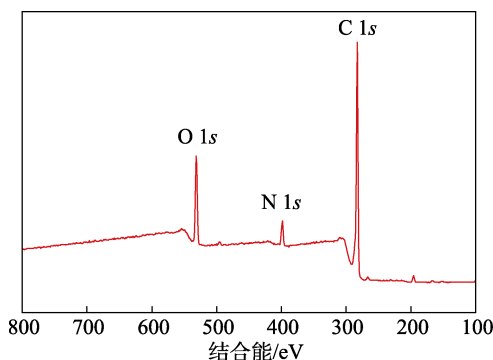


图 13 N-CDs 的 XPS 全谱  
Fig. 13 XPS full spectrum of N-CDs

从图 13 可见, N-CDs 主要由 C、N 和 O 元素构成。

图 14 为 N-CDs 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图。

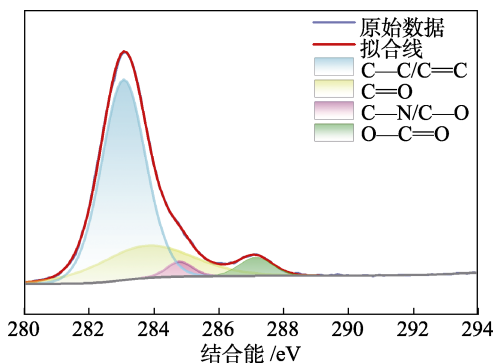


图 14 N-CDs 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图  
Fig. 14 High-resolution XPS C 1s spectra of N-CDs

从图 14 可以看出, 4 个显著的峰位于结合能 283.08、283.79、284.80 和 287.15 eV 处, 分别对应于碳原子的不同化学环境, 即 C—C/C=C、C=O、C—O/C—N 和 O—C=O, 表明 N-CDs 表面具有复杂的官能化结构, 涵盖了石墨化碳、氮杂质掺杂和氧化物。

图 15 为 N-CDs 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图。

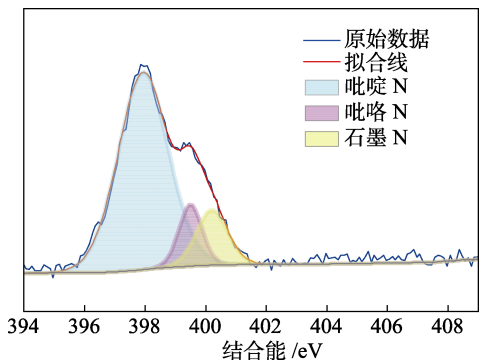


图 15 N-CDs 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图  
Fig. 15 High-resolution XPS N 1s spectra of N-CDs

从图 15 可以看出, 3 个峰位于结合能 397.98、399.98 和 400.48 eV 处, 分别对应于吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N, 揭示了氮原子在 N-CDs 中以不同化学状态存在, 这可能对其电子特性及在催化和生物医学领域的应用潜力产生积极影响。

图 16 为 N-CDs 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图。

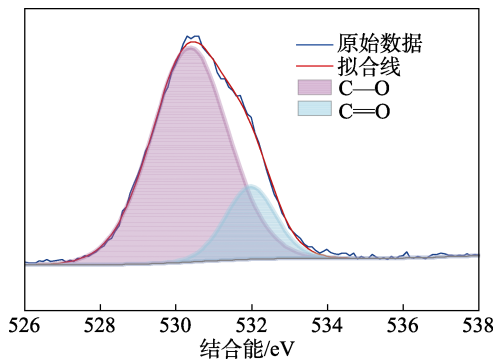


图 16 N-CDs 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图  
Fig. 16 High-resolution XPS O 1s spectra of N-CDs

从图 16 可以看出, 两个主要的峰分别位于结合能 530.38 和 531.98 eV 处, 归属于 C=O 和 C—O 的氧化状态, 进一步证明了 N-CDs 表面的氧化程度及氧含量对其属性的潜在影响。

### 2.4 N-CDs 的 pH 感应性能

图 17 为 N-CDs 乙醇溶液在不同 pH 条件下, 经日光和紫外光照射后的照片。



图 17 不同 pH 的 N-CDs 溶液在日光条件下 (a) 和紫外光激发下 (b) 的照片  
Fig. 17 Photos of N-CDs solutions at different pH under daylight conditions (a) and upon ultraviolet light excitation (b)

从图 17 可以看出, 随着溶液 pH 的增加, N-CDs 乙醇溶液在日照条件下的颜色从蓝色逐渐向红色过渡 (图 17a), 在紫外光照射条件下荧光亮度显著减弱 (图 17b)。这一现象可能与溶液 pH 对 N-CDs 表面态及其电子结构的影响有关。

图 18 为 N-CDs 乙醇溶液在不同 pH 环境中的 Zeta 电位。

从图 18 可以看出, 在 pH 逐渐升高的过程中, N-CDs 的 Zeta 电位经历了从正值向负值的转变, 并

且 Zeta 电位的绝对值降低。这是因为, N-CDs 表面的  $-NH_3^+$  和  $-COOH$  在碱性条件下脱质子为  $-NH_2$  和  $-COO^-$ , 转变原理如图 19 所示。且在碱性条件下, N-CDs 表面电荷的绝对值下降, 这种情况导致 N-CDs 粒子间的排斥力减弱, 从而导致 N-CDs 的聚集, 随之而来的 N-CDs 之间的直接  $\pi-\pi$  相互作用和能量转移诱导了 N-CDs 的荧光猝灭<sup>[7]</sup>。此外, 碱性环境可能促进了非辐射复合过程, 这也是抑制荧光产生的一个重要因素。

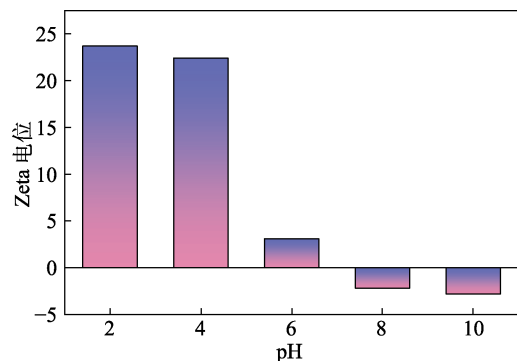


图 18 N-CDs 乙醇溶液在不同 pH 中的 Zeta 电位

Fig. 18 Zeta potential of N-CDs ethanol solution at different pH

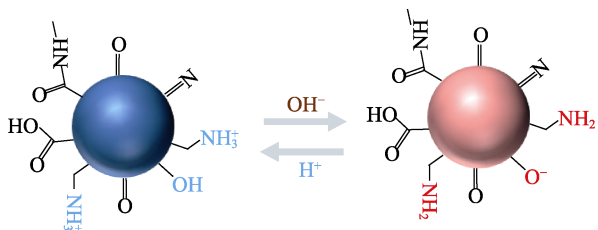


图 19 N-CDs 表面的基团在不同 pH 中转变机理示意图

Fig. 19 Schematic diagram of mechanism of transformation of functional groups on the surface of N-CDs at different pH

图 20 为 N-CDs 乙醇溶液的可逆变色图。



图 20 N-CDs 乙醇溶液的可逆变色图

Fig. 20 Reversible color change chart of N-CDs ethanol solution

从图 20 可以看出, N-CDs 乙醇溶液在 pH=2 下显示为蓝色, 并伴有蓝色荧光。随着 NaOH 的逐渐添加, 溶液的颜色转变为红色, 同时保留强度有所减弱的蓝色荧光; 当向溶液中加入盐酸时, 溶液的 pH 再次降低, 溶液颜色恢复到最初的蓝色, 并且仍展现蓝色荧光。此现象展示了 N-CDs 溶液对 pH 变化的高度敏感性, 并且能通过调节溶液的 pH 来实现颜色的可逆变化。

### 3 结论

(1) N-CDs 的最佳制备条件为:  $n(\text{色氨酸}) : n(\text{邻苯二胺}) = 1.5 : 1.0$ 、反应时间 6 h, 在此条件下制备的 N-CDs 量子产率为 13.95%。

(2) N-CDs 的最大激发波长为 535 nm, 最大发射波长为 601 nm, 斯托克斯位移为 66 nm, 535 nm 波长处的绝对量子产率可以达到 21.39%, 展现出良好的光学特性。

(3) N-CDs 为球形结构, 平均粒径为  $(3.65 \pm 0.26)$  nm, 并具有 0.21 nm 的典型晶格条纹。N-CDs 表面富含—OH 和—COOH 等极性基团。

(4) N-CDs 对环境 pH 具有明显的颜色和荧光双模式反应特性, 并且具有可逆性。

制备的 N-CDs 具有优异的光学性能, 展现了在数据加密、防伪标识和 pH 传感等领域的应用潜力, 为后续 N-CDs 的研究和应用提供了重要的科学依据和理论支持。

### 参考文献:

- [1] DING Z J (丁志杰), CHENG L J (程禄军), WEI J M (魏居孟), *et al.* Synthesis of carbon dots fluorescent probe and its application in determination of rutin content[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 719-724, 733.
- [2] STRAUSS V, MARGRAF J T, DOLLE C, *et al.* Carbon nanodots: Toward a comprehensive understanding of their photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 17308-17316.
- [3] RU Y, SUI L Z, SONG H Q, *et al.* Rational design of multicolor-emitting chiral carbonized polymer dots for full-color and white circularly polarized luminescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(25): 14091-14099.
- [4] BAI Y L, ZHAO J J, WANG S L, *et al.* Carbon dots with absorption red-shifting for two-photon fluorescence imaging of tumor tissue pH and synergistic phototherapy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35365-35375.
- [5] WANG W J, XIA J M, FENG J, *et al.* Green preparation of carbon dots for intracellular pH sensing and multicolor live cell imaging[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(44): 7130-7137.
- [6] SUN Y Q, WANG X J, WANG C, *et al.* Red emitting and highly stable carbon dots with dual response to pH values and ferric ions[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 83.
- [7] SHANGGUAN J F, HE D G, HE X X, *et al.* Label-free carbon-dots-based ratiometric fluorescence pH nanoprobes for intracellular pH sensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(15): 7837-7843.
- [8] SONG Y B, ZHU S J, ZHANG S T, *et al.* Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(23): 5976-5984.
- [9] ZHU Z, LIU C L, SONG X M, *et al.* Carbon dots as an indicator of acid-base titration and a fluorescent probe for endoplasmic reticulum imaging[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4(4): 3623-3629.
- [10] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31738-31744.
- [11] LI W D, LIU Y, WU M, *et al.* Carbon-quantum-dots-loaded ruthenium nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen production in alkaline media[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1800676.
- [12] CHEN A L, LI R J, ZHONG Y J, *et al.* A novel chiral fluorescence probe based on carbon dots-copper(II) system for ratio fluorescence detection of gatifloxacin[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131602.
- [13] WEI Y Y, CHEN L, WANG J L, *et al.* Investigation on the chirality mechanism of chiral carbon quantum dots derived from tryptophan[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(6): 3208-3214.
- [14] YUAN F L, YUAN T, SUI L Z, *et al.* Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2249.