学

报

文章编号: 1000-7032(2019) 05-0557-24

### 氮掺杂碳点的合成与应用

曲松楠<sup>1\*</sup>,孙铭鸿<sup>12</sup>,田 震<sup>12</sup>,鲍 鑫<sup>12</sup>,周正杰<sup>12</sup>,周 鼎<sup>1</sup>,李 迪<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室,吉林长春 130033;2. 中国科学院大学,北京 100049)

**摘要**: 碳纳米点(碳点)是一种新型的纳米发光材料,具有优异的发光性能、良好的生物相容性、低毒性、水溶性好和表面易功能化等特性,在光电器件、生物成像、光热治疗等领域展现了潜在应用价值。然而,合成碳点的前驱体材料多种多样,合成方法各有不同,导致其发光机理复杂多样。本文主要针对使用柠檬酸作为碳源、尿素或氨水作为氮源,采用微波和溶剂热的合成方法制备的氮掺杂碳点,探索碳点的发光机理和抑制碳点聚集诱导荧光猝灭的方法,并进一步研究碳点在固态照明、可见光光通讯、生物成像和光热治疗等领域的应用前景。

关 键 词: 氮掺杂碳纳米点; 发光机理; 固态照明; 生物成像; 光热治疗 中图分类号: 0482.31 文献标识码: A **DOI**: 10.3788/fgxb20194005.0557

#### Synthesis and Application of Nitrogen-doped Carbon Dots

QU Song-nan<sup>1\*</sup>, SUN Ming-hong<sup>1,2</sup>, TIAN Zhen<sup>1,2</sup>, BAO Xin<sup>1,2</sup>, ZHOU Zheng-jie<sup>1,2</sup>, ZHOU Ding<sup>1</sup>, LI Di<sup>1</sup>

( 1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
 \* Corresponding Author, E-mail: quan@ ciomp. ac. cn

Abstract: Carbon nanodots( carbon dots) are a new type of nano-luminescent materials , which have such characteristics as excellent luminescence performance , good biocompatibility , low toxicity , good water solubility and easy surface functionalization , and have shown potential application value in the fields of optoelectronic devices , biological imaging and photothermal therapy. However , there are a variety of precursor materials for the synthesis of carbon nanodots , and the synthesis methods are different , leading to the complex and diverse luminescence mechanisms. This article mainly aims at preparing of nitrogen doped carbon nanodots by using citric acid as a carbon source or ammonia and urea as nitrogen source and solvent and microwave thermal methods , exploring the luminous mechanism of the carbon and inhibition of carbon accumulation induced fluorescence quenching method , and further research points of carbon in solid state lighting , visible in the field of optical communication , biological imaging and treatment of field application prospect.

Key words: nitrogen doped carbon nanodots; luminescence mechanism; solid lighting; biological imaging; heat

treatment

基金项目: 国家自然科学基金(51602304); 中国科学院优秀青年科学家计划(20170101191JC); 中国科学院青年创新促进会 (20170101042JC); 吉林省科学技术研究项目(20160520008JH 20150519003JH)资助

2019年5月

收稿日期: 2019-02-20; 修订日期: 2019-03-18

Supported by National Natural Science Foundation of China(51602304); Outstanding Young Scientists Program of Chinese Academy of Sciences(20170101191JC); Youth Innovation Promotion Association of CAS(20170101042JC); Jilin Province Science and Technology Research(20160520008JH 20150519003JH)

#### 1 引 言

2004 年 Xu 等<sup>[1]</sup>在纯化由电弧放电法制备的单 壁碳纳米管的过程中,首次分离出一种荧光碳纳米 颗粒。2006 年 Sun 等<sup>[2]</sup>利用表面钝化 获得了荧光 性能较好的碳纳米颗粒,并命名为"碳纳米点"。碳 纳米点是一种主要由碳、氢、氢、氮等元素组成的粒 径一般小于10 nm、表面经过有机物钝化处理、一般 具有类似石墨或石墨型氮化碳层状结构 亦有部分 为无定型碳或氧化石墨结构的纳米颗粒。目前 碳 纳米点的制备方法主要分为自下而上法和自上而下 法<sup>[3-4]</sup>。自下而上法是以有机小分子或含有有机分 子的生物质等为前驱物结合多种技术,如模板 法<sup>[5-6]</sup>、热解法<sup>[7-2]</sup>、微波法<sup>[13-4]</sup>、溶剂热法<sup>[15-6]</sup>、燃烧 法等将有机分子或含有有机分子的生物质碳化后, 经过分离纯化得到发光碳纳米点 这种方法产率高, 但所得到的碳纳米点发光大都在蓝绿光区域。自上 而下法是把原来不发光的、大的块体碳材料,如石 墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等 利用多种技术如激 光烧蚀[17-49]、电化学[20-24]、电弧放电[1]等制备尺寸更 小的发光碳纳米点 然而这类方法所得的碳纳米点 副产物多 产率较低 发光也大都在蓝绿光区域。

碳纳米点作为一种新型发光材料 由于其具有 光稳定性好、耐光漂白、无毒、生物相容性好、廉价、 易于大规模合成等优点 在生物成像、传感、能源存 储、光电器件等领域具有广阔的应用前景。 然而 月 前大多数报道中的高荧光量子效率的碳纳米点发光 位于蓝光波段 而发光位于长波长区域的高荧光量 子效率的碳纳米点报道较少。由于无论在照明显示 还是生物成像等领域 长波长发光都是不可缺少的, 因此探索碳纳米点在长波长区域的高效发光对于推 动碳纳米的应用与发展具有重要意义。目前 制备 碳纳米点的前驱体多种多样 制备方法也不尽相同, 导致碳纳米点的发光机理复杂多样 如何有效地调 节碳纳米点的发光还是该领域的难题。此外,由于 制备方法的限制 导致制备出的碳纳米点尺寸不均 一 因而碳纳米点的能级也不一样 造成碳纳米点在 固相时 能级间发生能量传递 最终出现聚集诱导猝 灭效应 固态下的碳纳米点荧光较弱或几乎完全猝 灭 严重限制了碳纳米点在固态照明领域的应用。 因此 如何实现碳纳米点高效固态发光具有重要研 究意义。

本文总结了本课题组近年来采用柠檬酸作为碳

源、尿素或氨水作为氮源 在碳纳米点能隙调控、可 见区-近红外发光和固态发光等方面的研究成果以 及在固态照明、可见光通讯、光泵激光、信息加密、生 物成像和光热治疗等领域的应用探索。白色发光二 极管(WLEDs)作为新兴的照明光源具有许多有竞争 力的优势 如节能、工作寿命长、低功耗、快速响应时 间、紧凑的尺寸等 在现实生活中有着非常广泛的应 用。近红外光不仅对生物体的伤害较小,而且对生 物表皮的穿透作用要比可见光强得多,它可以十分 轻松地穿透生物表皮进入生物体内,是作为生物成 像和光热治疗最具实用价值的光。因此,研发出高 效固态发光的荧光粉和在近红外光谱区高效吸收和 发射的碳纳米点对促进固态照明、可见光通讯、生物 成像和光热治疗等领域的应用具有重要意义。

#### 2 氮掺杂碳纳米点的合成与性能研究

 3.1 绿光氮掺杂碳纳米点的合成 掺杂和表面修饰是提高纳米材料尤其是碳纳



- 图 1 (a) 不同激发波长下氮掺杂碳纳米点稀水溶液的吸 收光谱和 PL 光谱;(b) 氮掺杂碳纳米点涂抹在可 购买到的商业拭镜纸上的 PL 光谱。
- Fig. 1 (a) Fluorescence spectra excited by various wavelengths of the rat urine after drinking the carbon nanodots water solution for five weeks. (b) Fluorescence spectra excited by various wavelengths of the rat urine after stopping drink the carbon nanodots water solution for five weeks.

米点发光性能和调节能隙宽度的有效手段。此前 我们使用柠檬酸和柠檬酸作为前驱体 通过一种简单、低成本、一步微波法合成了一种表面带有 羧基和酰胺基等官能团的绿光氮掺杂的水溶性荧 光碳纳米点(g-CDs)<sup>[25]</sup>。该氮掺杂碳纳米点水溶 液的吸收峰集中在 270,340,405 nm 处,并且在 340~500 nm 的激发下在 440~570 nm 的范围内 表现出了激发依赖的光致发光特性。在 420 nm 激发下在 540 nm 处表现出了最强的发射(图1),并且拥有 14% 的光致发光量子效率(PLQY)。

2.2 橙红光碳纳米点的合成

发光碳纳米点是近十年兴起的新型纳米发光 材料,其无毒、发光性能好、生物相容性好、原料广 泛等优点,引起国际上广泛的关注。该领域发展 面临的瓶颈是缺少调控碳纳米点发光带隙的手段 和增强其荧光量子效率的方法。目前,碳纳米点 在蓝光和绿光波段已实现较为高效的发光,但在 可见光区长波长波段,特别是橙光到红光波段,缺 少高效率发光的碳纳米点。目前 国际上报道的 碳纳米点在橙光到红光波段的最高荧光量子效率 为 24%。本课题组自 2012 年以来主要开展碳纳 米点带隙可调控的高效发光和激光工作,研制出 在绿光波段高效本征发光的碳纳米点[25] 率先实 现碳纳米点在绿光波段的光泵激光<sup>[26]</sup>,成功研制 出具有喷水荧光打印功能的超碳纳米点<sup>[27]</sup>等一 系列原创性工作。本课题组在前期工作的基础之 上,进一步发展了调控碳纳米点发光带隙的方 法<sup>[28]</sup> 通过调控尿素和柠檬酸组装体的缩聚程 度,以 DMF 为溶剂的溶剂热反应,使碳纳米点的 吸收谱带拓展到绿光波段 通过进一步的金属阳 离子钝化表面缺陷态处理,实现碳纳米点(CND1) 在橙红光波段荧光量子效率高达 46% 的荧光发 射。为了进一步了解金属阳离子功能化的影响, 还制备了非金属阳离子功能化的碳纳米点 (CND2) 然而该碳纳米点的 PL 强度比 CND1 要 弱得多(图2)。



- 图 2 (a) CND1 和(b) CND2 在不同激发波长下的 PL 光谱; (c) CND1 和 CND2 稀释乙醇溶液的紫外可见吸收光谱和 PL 光谱(540 nm 激发); (d) 580 nm 发射时 CND1 和 CND2 (540 nm 激发) 的时间分辨荧光光谱。
- Fig. 2 PL spectra of CND1 (a) and CND2 (b) at different excitation wavelengths. (c) Time resolved luminescence decay curves collected at 580 nm for CND1 and CND2 (540 nm excitation) (IRF, instrument response function). (d) UV-vis absorption spectra and PL spectra (540 nm excitation) of CND1 and CND2 dilute ethanol solution.

2.3 可见光波段全谱段氮掺杂碳纳米点的合成
 目前 制备碳纳米点的前驱体多种多样 制备方
 法也不尽相同 并且碳纳米点的发光机理尚不明确,

导致还没有明确的方法来调节碳纳米点的发光。本 课题组的田等<sup>[29]</sup>通过选取不同的溶剂调节溶剂热 过程中反应原料柠檬酸和尿素的脱水碳化程度进 而调节所制备碳纳米点的发光带隙。选取水(CDotwater)、甘油(CDot-glycerol)、DMF(CDot-DMF)及它 们的混合溶剂,合成出了从蓝到红的荧光纳米碳纳 米点。利用不同溶剂对前驱体材料柠檬酸和尿素的 脱水碳化程度的不同影响,调节所制备碳纳米点的



碳核尺寸 碳核尺寸增大意味着 sp<sup>2</sup> 共轭域增大 ,从 而导致长波长区域吸收增强 ,荧光发射红移。根据 能带调控理论 ,通过控制溶剂热反应中的溶剂混合 比例 可以实现荧光发射位于450~640 nm 之间任意 波段的氮掺杂碳纳米点(图 3)。



- 图 3 (a) 3 种溶剂混合物合成的 CDots 溶液在日光(上) 和紫外光(下)下(样品 A、B、C、D、E、F、G)的照片;(b)它们在 375 nm 激发下相应的 PL 光谱。
- Fig. 3 (a) Photographs of the CDots solutions synthesized a three-solvent mixture (samples A, B, C, D, E, F, G) under daylight(top) and UV light(bottom). (b) Corresponding PL spectra at 375 nm excitation.

# 2.4 近红外吸收和发射碳纳米点的合成 本课题组的李等<sup>[30]</sup>利用水热法制备的碳纳米 点 把该碳纳米点置于潮湿的空气(60%的湿度) 中 在几天内(60%的湿度下为7 d) 颜色逐渐由黄

变黑。黑色粉末可以分散在水中,而后通过透析和 冷冻干燥得到深蓝色的超碳纳米点(图4(a))。因 碳纳米点单元具有表面电荷分布不均的特性,通过 氢键作用和可能的静电相互作用形成组装体,从而



- 图 4 碳纳米点(左)和超碳纳米点(右)在固体(a)、溶液(b)和紫外光照射下(c)的照片;碳纳米点和超碳纳米点的吸收 光谱(d)和 340 nm 激发下的 PL 光谱(e)。
- Fig. 4 Optical images of CNDs (left) and supra-CNDs (right) in the solid state(a), in solution(b), under UV irradiation (c). (d) Absorption spectra (normalized at the absorption maxima in the UV region) of CND and supra-CND. (e) Fluorescence spectra of CND and supra-CND ( $0.28 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) excited at 340 nm.

实现组装单元间表面能级的空间交叠和电荷转 移 构建出一种新型的具有强近红外吸收带  $(\lambda_{abs} = 700 \text{ nm})$ 和高效率近红外光热转换(高达 53%)的超级碳纳米点组装体(图4(d))。良好 的光热性能、水中的高分散性和低毒性使这种超 碳纳米点具有潜在的生物医学应用前景。

通过对红光碳纳米点(r-CDs)表面进行吸电 子基团修饰及对碳基内核层有序结构的无序化调 控,使层状碳基内核外片层与核内共轭结构分离, 在近红外波段产生新的发光带隙,获得了在近红 外光激发下具有高效近红外发射的碳纳米点 (NIR-CDs) 荧光量子效率可达到 10%<sup>[31]</sup>。以二 甲基亚砜(DMSO)修饰的碳纳米点为例,在 715 nm 处的 NIR-I 区域形成了吸收带,在近红外光的 激发下于 760 nm 处产生了有效的近红外发射。 近红外激发和发射对碳纳米点实现生物体内荧光 成像具有重要意义。此外,在 NIR-II波段(1 000 ~ 1 700 nm)的飞秒脉冲激光的激发下,DMSO 中的 碳纳米点同时实现了双光子和三光子诱导荧光 (图 5)。



图 5 与入射强度相关的多光子激发的荧光光谱: (a) 1200 nm 激发(插图: 1 200 nm 和 22 mW 激发的照片) 和(c) 1 400 nm 激发(插图: 1 400 nm 和 46 mW 激发的照片);发射的功率依赖性(对数坐标): (b) 1 200 nm 激发和(d) 1 400 nm 激发。

Fig. 5 Fluorescence spectra obtained for multiphoton excitation associated with incident intensities at 1 200 nm excitation( inset: photograph showing excitation at 1 200 nm and 22 mW) (a) and 1 400 nm excitation( inset: photograph showing excitation at 1 400 nm and 46 mW) (c). Power dependence of emission( shown on logarithmic scales) at 1 200 nm excitation (b) and 1 400 nm excitation( d).

#### 2.5 氮掺杂碳纳米点发光机制研究

人们利用方位角偏振光激发单个碳纳米点, 观察到哑铃状图案,证实其发光来自于一个固定 的偶极。具有偏振发光特性的碳纳米点,有希望 应用于偏振调制的超分辨荧光显微成像。然而碳 纳米点的发光来源尚存在争议,特别是其各项异 性的发光起因尚不清楚,极大地限制了碳纳米点 的发展及应用。为了提高碳纳米点的荧光量子效 率,通常在合成过程中用氮、氧等元素掺杂,这些 掺杂原子极有可能会导致碳纳米点各项异性的发 光。因此,研究掺杂碳纳米点各项异性发光的来 源,有助于我们认识其发光机理。本课题组景 等<sup>[32]</sup>利用偏振相关的瞬态吸收光谱,观察到碳纳 米点各项异性的基态漂白(GSB)与受激发射 (SE)的信号以及碳纳米点偶极与溶剂分子偶极 相互作用的动力学过程,证明了碳纳米点中的确 存在固定的偶极中心。当偏振的飞秒泵浦光激发 碳纳米点,会在碳纳米点中产生一个电子-空穴对 (偶极) 打破了碳纳米点与极性溶剂分子在基态 时的平衡 碳纳米点周围的极性溶剂分子通过转 动以适应碳纳米点中偶极的变化 ,使体系的能量 降低 ,导致发射峰红移 ,这种现象称为溶剂化过 程 ,如图 6 所示。实验中 ,我们观察到碳纳米点受 激发射峰随时间的红移过程 ,经过分析水的溶剂 化时间常数约为1 ps,改变溶剂中水的比例及黏度,溶剂化过程的时间常数通常在1~20 ps 的范 围变化。证明了碳纳米点偶极与极性溶剂分子偶 极之间的相互作用。碳纳米点各项异性的发光特 性预示其在偏振发光二极管、超分辨成像等领域 具有潜在的应用价值。



- 图 6 (a) 碳纳米点在水中的俯视图 TA 数据(magic angle) 黑色实线表示的是 SE 峰的移动; (b) 碳纳米点在水中泵浦脉 冲后静态吸收(黑色实方块)、PL(黑色空方块)、1 ps 延迟的 TA 谱(黑色实线); (c) 在不同波长 500~600 nm 的水 溶液中探测到碳纳米点的 TA 动力学曲线; (d) 将水中碳纳米点的相关函数绘制为时间函数(插图: 溶剂化动力学 原理图,箭头表示偶极子的方向); (e) 分散在水和乙醇(25%、50% 和 75%) 水溶液中,碳纳米点在 500 nm 和 600 nm 处的 TA 动力学曲线; (f) 不同溶剂中碳纳米点的相关函数绘制为时间函数。
- Fig. 6 (a) Top-view TA data (magic angle) of CDots in water. The black solid line shows the shift of SE peak. (b) Static absorption (black solid squares), PL (black empty squares), and TA spectra delayed 1 ps after pump pulse (black solid line) of CDots in water. (c) TA kinetic traces of CDots in water probed at different wavelengths ranging from 500 to 600 nm. (d) The correlation function plotted as a function of time for CDots in water. Inset: a schematic illustration of solvation dynamics. Arrows represent the directions of dipoles. (e) TA kinetic traces of CDots probed at 500 and 600 nm, dispersed in water and ethanol (25%, 50% and 75%) aqueous solutions. (f) Correlation functions plotted as a function of time for CDots in functions plotted as a function of time for CDots in functions plotted as a function.

此外,景等<sup>[33]</sup> 通过微波法合成具有溶剂依赖 特性和压致变色的氮掺杂碳纳米点。在水溶液 中,该碳纳米点的荧光发射峰随着压力的增加逐 渐蓝移;而在 DMF 溶剂中,该碳纳米点的荧光发 射峰随着压力的增加发生红移(图7)。景等将该 碳纳米点的蓝移和红移的压致变色反应分别归因 于高压下原溶剂诱导变化的表面化学结构和增加 的 π-π<sup>\*</sup> 共轭程度。

 2.6 氮掺杂碳纳米点固态发光材料的合成 固态碳纳米点因聚集而出现荧光猝灭,阻碍 了碳纳米点在固态照明等领域的应用。通常,要 想实现碳纳米点的固态发光,需要寻找一种基质, 将碳纳米点分散进去。淀粉是一种绿色、环保、可 以通过植物光合作用再生的有机质。在我们之前 的工作中,孙等<sup>[34]</sup>提供了一种通用的技术,将绿 光碳纳米点(g-CDs)嵌入到淀粉中,合成出了一 种基于绿光碳纳米点的发光量子效率(PLQY)高 达50%的荧光粉(g-CDs@starch),该方法同样也 可以用于蓝光碳纳米点(b-CDs)复合荧光粉 (b-CDs@starch)的合成。g-CDs@starch 复合荧光粉



- 图 7 (a) 水和(b) DMF 作为 PTM 的碳纳米点在大气压 和高压(25 GPa) 下的荧光照片;(c) 水和(d) DMF 中碳纳米点的 PL 光谱随大气压升高至 25 GPa 的 变化;碳纳米点在水和 DMF 中的 PL 峰值(e) 和积 分强度与压力的关系(f)。
- Fig. 7 Fluorescent photographs of CDs with (a) water and (b) DMF as PTM under atmospheric pressure and high pressure (25 GPa). PL spectra evolution of CDs in (c) water and (d) DMF with increasing pressure from atmospheric pressure to 25 GPa. (e) PL peak and (f) integrated intensity of CDs with water or DMF vs. pressure.

的 PL 强度还表现出了明显的温度依赖特性,PL 强度随着温度的升高明显降低。随着温度的升 高,非辐射复合中心的活化可能是导致荧光粉因 热而发生荧光猝灭的主要原因。该复合荧光粉的 热稳定性测试(图8)表明,在不同的温度下表现 出的仅仅是 PL 强度和发射峰位置的变化。然 而,在某一特定温度下(不论低温(90 K)还是高 温(300 K)),该荧光粉都能保持比较稳定的 PL 强度。这说明该荧光粉是可以作为温度传感器, 尤其是低温传感器的潜在材料。

另外,濯等<sup>[35]</sup>通过将红光碳纳米点(r-CDs) 嵌入到聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中,成功地制备了 基于红光碳纳米点的荧光粉(r-CDs@PVP),并且 r-CDs@PVP和g-CDs@starch这两种荧光粉都表 现出了非常好的光稳定性,即使在紫外光下照射 100 h,二者的 PL 强度依然能够保持在90%以上 (图9)。

然而,有机的聚合物基质制备的碳纳米点荧 光粉热稳定性较差,我们又尝试选择无机物分散 基质。本课题组的翟等<sup>[36]</sup>通过一种简单的方式, 将我们之前工作中用柠檬酸和尿素以微波辅助的 方法合成的绿光碳纳米点(g-CDs)嵌入到 NaCl 晶体中,合成出了光致发光量子效率高达25%的 绿色荧光g-CDs@ NaCl 复合荧光粉,防止了碳纳 米点的聚集,实现了碳纳米点的固态发光。为了 克服 NaCl 分散基质不耐水的问题,周等<sup>[37]</sup>选择



- 图 8 g-CDs@ starch 复合荧光粉在 90 ~ 370 K(在 405 nm 激发下) 温度范围内的温度依赖性的 PL 光谱(a)、PL 峰(b) 和 FWHM(c);(d) g-CDs@ starch 复合荧光粉在 90 ~ 370 K(在 405 nm 激发下) 温度范围内的热稳定性。
- Fig. 8 Temperature-dependent PL spectra(a), PL peak(b), and FWHM(c) of the starch/g-CD phosphors (mass ratio: 70:1) at the temperature ranging from 90 to 370 K (excitation at 405 nm). (d) Thermal stability performances of the starch/g-CD phosphors (mass ratio: 70:1) during holding at the temperature of 90 and 370 K for 2 h in air.



- 图 9 (a) 紫外光下 g-CDs@ starch 荧光粉(黑色曲线)、r-CDs@ PVP 荧光粉(红色曲线)和荧光染料(蓝色曲线)的 PL 强 度衰减曲线; (b) 蓝光下经过 495 nm 滤光片后 g-CDs@ starch 荧光粉与环氧硅树脂组成的发光体材料和绿色光及 (c) 绿光下经过 550 nm 滤光片后 r-CDs@ PVP 荧光粉与环氧硅树脂组成的发光体材料的照片。
- Fig. 9 (a) PL intensity decay curves of g-CDs@ starch phosphors (black curve), r-CDs@ PVP phosphors (red curve) and fluorescent dye (blue curve) under UV light. Images of luminescent bulk materials which are composed of (b) g-CDs@ starch phosphors and epoxy-silicone resin under blue light with a 495 nm filter (long pass), and (c) r-CDs@ PVP phosphors and epoxy-silicone resin under green light with a 550 nm filter (long pass). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



- 图 10 g-CDs、g-CDs@ BaSO₄ 杂化荧光粉与工业荧光素钠的热稳定性比较。(a) 初始 g-CDs 的 TGA 热像图 (a) 中的插 图是纯 g-CND 粉体在 300 ℃下加热 30 min 后的照片; (b) 温度由 20 ℃逐步升高到 300 ℃(红色圆圈) 和样品在 300 ℃下保存 30 min 后 ,冷却至室温(黑色方块) 过程的 PL 强度变化; (c) g-CND@ BaSO4 复合荧光粉和(d) 荧光 素钠随温度变化的荧光图像。
- Fig. 10 Comparison of the thermal stability among g-CND, g-CND@ BaSO4 hybrid phosphors, and commercial fluorescein sodium.
  (a) TGA thermogram of the initial g-CND. Insets in (a) are photographs of pure g-CND powders after being heated at300 °C for 30 min.
  (b) Variation of the *in situ* measured PL intensity of the g-CND@ BaSO4 hybrid phosphors *versus* temperature. The temperature is increased from 20 to 300 °C in steps of 20 °C (red circles); after storing the sample at 300 °C for 30 min , it is cooled down to room temperature (black squares). Solid lines are solely provided as a guide to the eye. Fluorescence images of (c) the g-CND@ BaSO4 hybrid phosphors , and (d) fluorescein sodium *versus* temperature. The scale bar is 100 µm.

采用微波辅助合成的表面带有负电荷的绿光碳纳 米点。在溶液中加入 BaCl<sub>2</sub>之后,Ba<sup>2+</sup>离子被碳 纳米点的负电荷吸引到碳纳米点的表面。同样, 在加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>后,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子因 Ba<sup>2+</sup>离子的静电 吸引而被吸附到碳纳米点表面,与 Ba<sup>2+</sup>离子结合 生成 BaSO<sub>4</sub>包覆在碳纳米点表面,形成了 CDs@ BaSO<sub>4</sub>复合荧光粉。该荧光粉不仅在 450 nm 的 激发下具有 27% 的荧光量子效率,而且还表现出 了惊人的热稳定性(图 10(b))。虽然,在 300 ℃ 的高温下,由于高温诱导荧光猝灭导致其 PL 强 度比在 20 ℃时低了 45%;但是,当冷却到室温 后,其 PL 强度仍然能够恢复到 90% 以上,即便温 度在 20 ℃和 300 ℃之间循环多次 g-CDs@ BaSO<sub>4</sub> 复合荧光粉的 PL 强度依然可以恢复到 88%。

田等选择廉价易得的水玻璃作为分散基质, 将其与溶剂热制备的碳纳米点混合,通过微波辅助法一步制得高效碳纳米点荧光粉。水玻璃,又称为液态硅酸钠,可以与碳纳米点水溶液均匀混合。在微波作用下,水玻璃迅速脱水固化,形成稳定的 SiO<sub>2</sub> 网络状结构,可以作为良好的分散基质,游离的 Na<sup>+</sup>可以形成金属阳离子钝化,提高碳纳米点的荧光量子效率,因此所制备的实现全谱 段碳纳米点在各自最优激发下的荧光量子效率均 达到 30%, 要高于其各自在水溶液下的荧光量子 效率。

除此之外,为了获得较高的基质对碳纳米点 的负载率和荧光量子效率 周等<sup>[38]</sup>通过碳纳米点 触发的二氧化硅凝胶过程克服了碳纳米点的聚集 诱导固态发光猝灭。碳纳米点表面带有大量羟基 能够引发正硅酸乙酯水解,可原位包覆二氧化硅, 正硅酸四乙酯(TEOS) 与碳纳米点的凝胶化反应 有效地抑制了碳纳米点之间的聚集碰撞。研究中 发现 ,当碳纳米点乙醇溶液浓度较低时 ,得到的是 碳纳米点@二氧化硅复合纳米粒子。由于碳纳米 点在复合纳米粒子中负载率较低,呈单分散状态, 虽然其荧光量子效率较高,但是荧光强度很弱。 当增加碳纳米点乙醇溶液浓度时,虽然令复合材 料中负载率增加,但是由于制备过程中碳纳米点 之间相互碰撞几率增大 导致聚集 使得最终获得 的复合纳米粒子的荧光效率下降。但在高浓度的 碳纳米点乙醇溶液中,由于碳纳米点能在短时间 内引发正硅酸乙酯水解 使碳纳米点在尚未聚集 时 即在碳纳米点表面原位复合二氧化硅 进而形 成凝胶 使碳纳米点良好地分散在干燥的凝胶中, 获得了 19.2% 负载率和 41% 荧光量子效率的荧 光粉。同时,这种制备方法也适用于表面同样具 有丰富羟基的蓝光碳纳米点,进而得到高荧光亮 度的蓝光碳纳米点@二氧化硅复合凝胶。



#### 图 11 不同加热温度下的吸收光谱(a)和 PL 光谱(b); (c) 220 ℃加热得到的氮掺杂碳纳米点 PL 光谱在 长时间紫外光照射下 PL 强度随时间的变化。

Fig. 11 UV-vis absorption spectra (a) and PL emission spectra (b) of dilute aqueous solutions obtained by dissolving the foams synthesized by the vacuum heating method at different temperatures, as indicated. (c) Variations of the PL intensities of the two deconvoluted peaks (located at 450 and 520 nm) of the 220 °C -heated sample (whose PL spectrum is shown by a blue line in (b)) under UV light (15 W mercury lamp equipped with a 450 nm short wave pass filter) as a function of UV irradiation time. 本课题组周等<sup>[39]</sup>利用过氧化氢溶液对以柠 檬酸与尿素为原材料、微波法合成的原本固态荧 光猝灭的碳纳米点进行氧化处理。该方法不同于 被较多报道的将碳纳米点掺杂进入例如 PVA 或 无机盐等基质的方法,处理后的碳纳米点获得宽 带隙的表面能级结构,抑制了碳纳米点聚集态下 表面态的无辐射跃迁过程,获得固态下荧光量子 效率 25% 的黄绿光碳纳米点( ox-CDs) 。

碳纳米点激发依赖的光致发光特征已经被认 为是其独特的特性,并且被认为是碳纳米点中存 在的许许多多的发光中心引起的,这些发光中心 不仅可以是碳纳米点石墨域的内核也可以是分子 荧光团。在我们课题组的周等<sup>[40]</sup>的一项工作中, 通过空间受限的真空加热方式成功地制备出了在 分散和聚集状态下都能显示出有效发光的氮掺杂 碳纳米点,在120℃的真空加热下柠檬酸、尿素和 CaCl<sub>2</sub>的混合物形成了膨胀的泡沫。当温度升高 到 250 ℃时,蓝光发射的分子类型的荧光体首先 形成,然后转化成具有统一尺寸的绿光发射的氮 掺杂碳纳米点。该工作不仅制备出了一种在溶液 和薄膜中都保持很高的荧光量子效率(65% ~ 75%)的氮掺杂碳纳米点,还克服了氮掺杂碳点 因聚集而引起的荧光猝灭。该工作结果表明,在 不同加热温度下合成出来的粉末水溶液一致显示 出以330~406 nm 为中心的两个吸收峰,当加热 温度在140~250 ℃变化时,两个吸收峰强度比逐 渐减小,相应地以450 nm 和520 nm 为中心的发 射峰强度比也随温度的升高而减小,最终在250 ℃的高温下只剩下520 nm 处的一个发射峰(图 11) 这说明来自于分子荧光团的蓝光发射已经 全部转化为来自于碳纳米点内核的绿色荧光。

#### 3 氮掺杂碳纳米点的应用

## 3.1 基于氮掺杂碳纳米点荧光粉的 LED 照明 器件

将 g-CDs@ starch 复合荧光粉分散在甲苯中, 然后滴在 450 nm 发射的蓝光 GaN 芯片上,在自 然干燥后用透明环氧硅树脂封装。我们以该方法 制造出了在最优工作电流 50 mA 下工作的具有 CIE 坐标(0.26 0.33)的白光 LED。以红光碳纳



- 图 12 (a) 荧光显微镜照片(绿光激发);(b) 紫外灯下淀粉/CND1 荧光粉的荧光图像;(c) 在日光下拍摄的基于淀粉/ CND1 荧光粉与绿色淀粉/g-CDs 荧光粉混合而制造的 WLED;(d) WLED 工作时发出的暖白光照片和(e) 对应的 发射光谱;(f) WLED 的 CIE 坐标。
- Fig. 12 Fluorescence image of the starch/CND1 phosphors under fluorescence microscope (green light excitation) (a) and a UV lamp(b). (c) Photograph of WLED, which is fabricated by integrating starch/CND1 phosphors and green starch/CND-based LED, is taken at sunlight. (d) Photograph of the working WLED with warm white emission. (e) Corresponding emission spectrum. (f) Color coordinate of the WLED.

米点(r-CDs) 与淀粉复合,研制出了基于碳纳米 点的橙红光荧光粉,并以此实现基于碳纳米点的 暖白光 LED 照明器件(图 12)。该工作突破了碳 纳米点在可见区长波长波段难于实现高效发光的 难题,将推动碳纳米点在生物医疗及光电器件领 域中的应用。

在复合荧光粉中由于分散基质的存在,g-CDs@NaCl复合荧光粉具有良好的光稳定性和结 构稳定性。因此,基于g-CDs@NaCl复合荧光粉 实现了具有可调色温和 CIE 坐标的 WLEDs(图 13(a))。在此基础上将g-CDs@starch和r-CDs@ PVP这两种荧光粉依次沉积在 InGaN 芯片上,以 减小光致发光(PL)的发射波长。在该 WLEDs 原 型中,InGaN 芯片的蓝光(450 nm)首先激发 g-CDs@starch 荧光粉发出 532 nm 的绿光,然后 r-CDs@PVP荧光粉被激发出红光,多种颜色的光

相互混合获得了广范围光谱的发射,并且实现了 CRI 值高达 92 的 WLEDs(图 13(b))。使用 CDs @ BaSO<sub>4</sub> 复合荧光粉和聚二甲基硅氧烷(PDMS) 的混合物作为 LED 的光转换层 ,通过调节二者的 混合比例,可以控制g-CND中的PL重吸收,并获 得具有不同 CIE 坐标的 LED(图 13(c))。当 CDs @ BaSO<sub>4</sub> 和 PDMS 的比例达到 2:1时 实现了 CIE 坐标、色温、显色指数、光辐射效力和发光效率分 别为(0.34 0.39)、5 002 K、72、21 lm/W 和 11% 的暖白光。另外,使用 g-CDs@ silica 与 PDMS 混 合物为光转换层沉积在 InGaN LED 芯片上的 LED 具有最大发射中心分别在 450 nm 和 558 nm 并且发射覆盖到了长波长光所在的整个光谱 区。这类 LED 具有以下参数: CIE 坐标(0.33, 0.34); 色温 5 603 K; 显色指数 79; 光辐射效力 28 lm/W.



- 图 13 (a) 基于 g-CDs@ NaCl 复合荧光粉的 WLED; (b) 基于 g-CDs@ starch 和 r-CDs@ PVP 荧光粉的 WLED; (c) 基于 g-CDs@ BaSO<sub>4</sub> 复合荧光粉的 WLED; (d) 基于碳纳米点的多色 LED。
- Fig. 13 (a) WLED based ong-CDs@ NaCl composite phosphors. (b) WLED based on g-CDs@ starch and r-CDs@ PVP phosphors. (c) WLED based on g-CDs@ BaSO<sub>4</sub> composite phosphor. (d) Fullcolor LED based on carbon nanodots.

利用合成出来的可见光波段的全彩色荧光碳 纳米点,我们首次采用微波辅助加热法,使用硅酸 钠作为基质材料,克服了碳纳米点固态下聚集诱 导荧光猝灭的问题,成功制备出荧光发射从蓝到 红的碳纳米点复合材料(荧光量子效率在30%以 上),并以此实现了基于碳纳米点的多色 LED 以 及白光 LED 照明器件(图13(d)),所制备的碳纳 米点白光 LED 显色指数达到了 82.4。该工作提 出了一种系统地调控碳纳米点发光带隙的方法, 以及一种实现碳纳米点固态发光的新方法,将推 动碳纳米点在生物医疗及光电器件领域中的 应用。

3.2 氮掺杂碳纳米点荧光粉用于可见光通信

利用 ox-CDs 这种可固态发光的碳纳米点的 特性 作为颜色转换层应用于发光二极管照明光 源(LEDs) 中 通过调节复合材料的比例可以实现 不同色温的白光 LEDs。并且利用其较短的荧光 寿命(~6 ns) 将其作为光转换层 应用于可见光 通信领域 实现了带宽为 285 MHz、信号传输速率 为 435 Mbps 的可见光通信(图 14)。



- 图 14 (a) 基于 ox-CDs 荧光粉的下转换 WLED 发射光谱(插图提供了设备的特性);(b) 不同颜色的笔帽用基于 ox-CDs 荧光粉的 WLED 照明的照片;(c) 小信号频率响应及数据传输测量原理图;(d) 蓝色激光二极管(峰值 442 nm) 和 ox-CDs 荧光粉产生的白光光谱(插图:将 ox-CDs 涂入环氧树脂(左)并产生白光(右)的印版照片);(e) ox-CDs (黑线)和白光(红线) 源结合蓝色激光和 ox-CDs 的频率响应 ,虚线对应于系统的 3 dB 带宽;(f) 使用 ox-CDs(黑线)和白光(红线)的 OOK 不同数据速率下的 BER ,虚线表示 FEC 阈值 3.8 × 10<sup>3</sup>。
- Fig. 14 (a) Emission spectrum of a down-conversion WLED based on the ox-CDs phosphor. The inset provides characteristics of the device. (b) Photograph of pen caps with different colors illuminated with an ox-CD-based WLED. (c) Schemat-ic diagram of the small-signal frequency-response and data transmission measurements. (d) Spectrum of the white light generated using blue laser diode (spike at 442 nm) and ox-CDs phosphor. Inset: photograph of plate that dope ox-CDs into the epoxy resin (left), and generated white light (right). (e) Frequency response of the ox-CDs (black line) and white-light (red line) source combining the blue laser and ox-CDs. The dotted line corresponds to the -3 dB bandwidth of the system. (f) BER at different data rates using OOK of the ox-CDs (black line) and white-light (red line). The dash line represents the FEC threshold of  $3.8 \times 10^{-3}$ . Inset: eye diagrams *versus* data rates of the ox-CDs-converted light at 150 Mbps , and white light at 300 Mbps.

#### 3.3 氮掺杂碳纳米点绿光波段光泵激光

碳纳米点进一步发展所必须解决的问题是要揭 示其发光机理。目前 碳纳米点发光机理存在很大 争议,一些人认为是本征发光,另一些人认为是表面 态发光。已报道的具有蓝光发射的碳纳米点具有明 显的吸收谱带,发光动力学研究和理论计算结果证 实其蓝光发射为本征发光,并可以实现蓝光波段的 激光<sup>[26]</sup>。一些报道的具有绿光发射的碳纳米点则 没有明显的吸收谱带,绿光谱段的荧光寿命长于蓝 光谱段的荧光寿命,被认为是表面缺陷发光<sup>[41]</sup>。在 我们的实验中 随着氮元素掺杂含量的增加,可以得 到具有纯绿光发射的碳纳米点<sup>[26]</sup>。该碳纳米点在 深蓝光波段表现出明显的吸收谱带,并且该碳纳米 点的吸收谱带和发射谱带重叠最小,自吸收少,这有 利于光增益。该碳纳米点的激发态过程依赖于溶剂 环境 在乙醇和水的混合溶剂中,可进一步降低光损 耗 提高荧光量子效率,并观测到放大自发辐射现 象。以该碳纳米点制备的基于平型腔结构的光泵浦 激光器件实现了绿光波段碳纳米点激光(发散角小 于 2 mrad)(图 15)。



- 图 15 (a) 不同功率密度下绿光碳纳米点归一化的发射光谱; (b) 绿光碳纳米点发射峰强度和 FWHM 对泵浦光功率密度的依赖关系; (c) 在比色皿表面反射测量到的反射光谱; (d) 碳纳米点的激光光谱和阈值曲线; (e) 碳纳米点的激光远场光斑; (f) 碳纳米点的激光强度随偏振方向变化的曲线; (g) 工作在激发功率为 274 kW/cm<sup>2</sup> 下的基于碳纳米点的激光器的高分辨率发射光谱; (h) 碳纳米点与有机激光染料在相同强度激光照射下 发光峰强度随时间变化的曲线。
- Fig. 15 (a) Normalized emission spectra of CNP2 ethanol aqueous solution (6 mg  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>) under various optically pumped pulse densities. (b) Pumping density dependence of output peak intensity ( ) and FWHM value (  $\cdot$ ) of CNP2 ethanol aqueous solution (6 mg  $\cdot$  m<sup>-1</sup>). (c) Measured reflectance spectra of the fabricated mirrors on a cuvette. (d) Emission spectra of the operating CNP-based laser device at the excitation power of 274 kW  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>( inset shows the dependence of the spectral peak intensity on the pumping density). (e) Far-field output beam profile at the excitation power of 274 kW  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>. (f) Relationship between the emission intensity and the polarization angle at the excitation power of 274 kW  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>( angle between collection polarizer and the pumping laser beam). (g) High-resolution emission spectra of the operating CNP-based laser device at the excitation power of 274 kW  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>( inset shows a portion of the same spectrum under higher resolution). (h) Plots of PL intensity of C545T ethanol solution(0.1 mg  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>) and CNP2 ethanol solution(0.1 mg  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>) *versus* irradiation time under a laser beam irradiation( $\lambda = 355$  nm , pulse width 1 ns , 200 Hz repetition rate , 75  $\mu$ J output) at room temperature.
- 3.4 氮掺杂碳纳米在信息加密及防伪中的应用 所制备的绿光碳纳米点(g-CDs)表面带有大量 的羧基、酰胺基等官能团 可使碳纳米点对生物质表 现出较强的亲和力,能够选择性地分散吸附在生物

产品(如纸、皮肤、羽毛等)上,并表现出激发波长依赖的、增强的荧光发射。利用该性质,可快速、准确 地鉴别生物制品和化工制品(图16(c)~(h))。利 用所制备碳纳米点激发波长依赖的特性,与有机染

#### 料(无激发波长依赖特性)配合,可在生物制品上构

筑具有信息加密的图形(图16(a)、(b))。



- 图 16 碳纳米点墨水与商用有机绿光墨水在纸上书写的数字在蓝光(a) 和绿光(b) 激发下的荧光图片;棉纤维(上) 与 尼龙纤维(下) 未沾染碳纳米点的光学照片(c)、蓝光(e) 和绿光(g) 激发下的荧光照片;棉纤维(上) 与尼龙纤维 (下) 沾染碳纳米点的光学照片(d)、蓝光(f) 和绿光(h) 激发下的荧光照片。
- Fig. 16 Fluorescent images on commercially available paper of characters composed from C-dot aqueous solutions and commercially available green fluorescent ink captured in exciter filter BP 450 480 nm, BA 515 nm, exposure time 50 ms( a) and exciter filter BP 510 550 nm, BA 590 nm, exposure time 150 ms( b). Optical image( c) , and fluorescent images captured in exciter filter BP 450 480 nm, BA 515 nm, exposure time 50 ms( e) and exciter filter BP 510 550 nm, BA 590 nm, exposure time 50 ms( e) and exciter filter BP 510 550 nm, BA 590 nm, exposure time 50 ms( e) and exciter filter BP 510 550 nm, G) of adjacent cotton threads and nylon fibers that do not have a C-dot coating. Optical image( d) , and fluorescent images captured with exciter filter BP 450 480 nm, BA 515 nm, exposure time 150 ms( f) and exciter filter BP 510 550 nm, BA 590 nm, exposure time 150 ms( h) of adjacent cotton threads and nylon fibers that have a C-dot coating.



- 图 17 (a) 纯化的 v-CDot 乙醇溶液和 (b) 传统 CDot (m-CDots) 乙醇溶液的激发-发射三维图; (c) 时间分辨的 PL 衰减曲线: v-CDots(黑色)和 m-CDots(红色); (d) 使用 v-CDots、m-CDots 和市售绿色荧光染料在纸上书写的加密信息。
- Fig. 17 Excitation-emission maps of the purified v-CDot ethanol solution(a) and m-CDot ethanol solution(b). (c) Time resolved PL decay curves of v-CDots(black) and m-CDots(red). (d) Fluorescence images of characters written on paper using v-CDots, m-CDots, and commercially available green fluorescent organic ink(see text for details).

由于 v-CDot 只有一个发光中心,而 m-CDots 是激发依赖的,同时它们的光稳定性要好于有机 染料,所以作者将其用于信息加密。首先如图 17 采用各种墨水进行书写各个部分,然后再用蓝 光激发,看到 888 三个数字,之后用绿光激发, 就只能看到具有激发依赖的 m-CDots 的红光 (345),接下来再用强紫外猝灭掉有机染料的光, 再用蓝光激发,就只能看到由碳点发出的绿光了 (999)。

除此之外,我们将微波法制备的绿光碳纳米 点与 PVA 复合,在经过高温热处理后,得到具有 室温磷光发射的复合材料。通过对碳纳米点进行 高温预处理,使制备的碳纳米点/PVA 复合材料 的磷光发射具有不同温度响应特性,并提出一种 基于温度控制的碳纳米点/PVA 复合材料用于磷 光信息加密的方法(图 18)。





Fig. 18 (a) Three overlapping patterns written with CzA@ PVA("CIOMP"), CD-2@ PVA("CD"), and CD-4@ PVA ("ots") composite. (b) Photographs of the combined patterns realized with the mentioned three kinds of composites after annealing at 80, 150, 200 °C (from top to bottom), under UV light excitation (left) and after switching UV light off (right).

在我们之前的工作<sup>[25]</sup>基础上,利用溴代十二 烷对该氮掺杂碳纳米点进行表面修饰,并且该氮 掺杂碳纳米点在甲苯中自组装而成"超级碳 点"<sup>[27]</sup>。由于聚集导致其荧光猝灭,"超级碳点" 发射出极弱的光致荧光。这种"超级碳点"遇水 会分解成独立的小尺寸碳点,进而会导致其光致

荧光增强,同时,这种"超级碳点"的纸复合物会 产生快速的水诱导光致发光增强现象。基于该现 象,可以利用这种复合纸作为无墨打印纸进行喷 水打印实现信息储存和加密(图19),通过在这种 复合纸上按压指纹,可以精确地采集指纹上的激 活状态的汗孔分布(图20)。



- 图 19 (a,b) 在可见光(a) 和可见兼紫外光(b) 照射下用纯水墨盒和 HP-46 三色墨盒打印在"超级碳点"复合纸上的照 片(标尺为1 cm);(c) 纯水墨盒打印在"超级碳点"复合纸上紫外辐照照片(标尺为1 cm);(d) 紫外光照射下喷 水前后用"超级碳点"甲苯溶液作为墨水书写字母 C 的照片(标尺为5 mm);(e) 用"超级碳点"甲苯溶液作为墨 水书写的水诱导荧光增强和用商用荧光笔书写的字母 C 的光稳定性测试照片。
- Fig. 19 (a, b) Photographs of printed image of supra-CDs coated paper using purely water-filling (3 mL) and HP 46 tricolor cartridges under daylight (a) and under UV and daylight (b) (scale bar is 1 cm). (c) Photographs of printed image of supra-CDs coated paper only using purely water-filling (3 mL) cartridges under a UV lamp (scale bar is 1 cm). (d) A handwritten image of "C" on commercially available filter paper with a supra-CDs toluene solution filled fountain pen before and after water-spraying treatment under UV excitation (scale bar is 5 mm). (e) Photostability of water induced luminescent image of "C" written with supra-CDs toluene solution (left) and luminescent image of "C" written with commercially available highlighter pen (right) (scale bar is 1 mm).

#### 3.5 氮掺杂碳纳米点的生物毒性研究

无毒是一类材料能够在现实生活中应用的前 提条件。与半导体量子点相比,碳纳米点具有低 细胞毒性和优异的生物相容性等优点。此前,我 们报告了一种简单、低成本的一步法微波合成方 法,研制出了在绿光波段高效本征发光的水溶性 碳纳米点(g-CDs)<sup>[25]</sup>,以及它们作为新型生物相 容性荧光油墨的应用。并且,对该碳纳米点进行 了动物和植物实验。动物试验中,20 只大白鼠平 均分成两组,其中一组只饮用所制备的氮掺杂碳 纳米点水溶液(0.7 mg/mL),另一组作为参照组 饮用普通水。实验中,饮用 5 周氮掺杂碳纳米点 水溶液后的大白鼠都能够存活,其外观、活动状况 与参照组的大白鼠没有明显区别。在饮用氮掺杂 碳纳米点水溶液的大白鼠的尿液中,检测到了所 制备氮掺杂碳纳米点的荧光信号(图 21(a))。 大白鼠停止饮用氮掺杂碳纳米点水溶液,并改为 饮用普通水5周后,在其尿液中未检测到所制备 氮掺杂碳纳米点的荧光信号(图 21(b)),表明所 制备的氮掺杂碳纳米点可经泌尿系统代谢体外。 植物试验中,将绿豆种子浸泡到所制备的氮掺杂 碳纳米点水溶液(1.5 mg/mL)中,绿豆种子正常 发育,并生长成为具有荧光特性的豆芽(图 21(c))。以上实验证明,所制备的氮掺杂碳纳米 点对动物体和植物体无毒或低毒,可安全地应用 到日常生活中。



- 图 20 (a) "超级碳点"复合纸上用手指按压留下的指纹汗孔荧光照片(标尺为 5 mm); (b) 为了得到后续更好的叠加图片,使用 Photoshop 处理后的(a) 图中标示区域放大的荧光照片(标尺为 2 mm); (c) 对比度增强荧光亮点叠加在数码指纹图像上的照片(标尺为 2 mm); (d) 是(c) 中标示区域的放大图(标尺为 0.5 mm); (e,f) 取自同一施主的两张独立的对比度增强荧光亮点指纹汗孔荧光图像,为了对比,使用 Photoshop 处理成红色(e) 和蓝色(f)(标尺为 2 mm); (g) 是(e) 和(f) 叠加图(标尺为 2 mm); (h) 是(g) 标示区域的放大图。
- Fig. 20 (a) Photograph of a fingerprint image printed onsupra-CD-coated paper (scale bar is 5 mm). (b) Fluorescence micro-scope images of the magnified fingerprint area marked in (a) using a Photoshop programme for a better subsequently superimposed image (scale bar is 2 mm). (c) Superimposed image of contrast-enhanced luminescent dots on a digital fingertip image (scale bar is 2 mm). (d) Magnified image of the marked area in (c) (scale bar is 0.5 mm). (e, f) Two independently printed contrast-enhanced luminescent microscope fingerprint images deposited by same donor. The red (e) and blue (f) coloured images are intentionally generated using a Photoshop programme for comparison purposes (scale bar is 2 mm). (g) Superimposed images displayed in (e) and (f) (scale bar is 2 mm). (h) Magnified image in the marked area in (g) (scale bar is 0.5 mm).
- 3.6 近红外吸收和发射碳纳米点用于生物成像 发光碳纳米点具有无毒、优异的生物相容性, 在生物医疗领域具有重大的应用前景。生物组织 对近红外光(700~1700 nm)的吸收和散射较弱, 在近红外区进行活体荧光成像可以有效提高组织 穿透深度并降低自荧光干扰 对其临床应用具有 重要意义。但是,现有的碳纳米点吸收和发射谱 带主要位于紫外-可见区 ,还不能实现在近红外区 的高效吸收和高荧光量子效率近红外发光 ,这严 重限制了碳纳米点在生物荧光成像特别是活体近 红外荧光成像中的应用。然而,利用 NIR-CDs 在 近红外区表现出的优越的光学特性,在活体小鼠 胃内成功使用经聚吡咯烷酮(PVP)修饰的碳纳米 点进行了近红外荧光成像。这项工作第一次展示 了具有近红外吸收及发光特性的碳纳米点应用在 近红外荧光成像(图 22)。
- **3.7** 近红外发射碳纳米点的被动靶向高效光热 疗法

由于红外光对生物体表皮有着很强的穿透作

用。因此,一直以来将具有近红外吸收和发射的 发光材料应用于生物领域都是科研中的一大热点 课题。本课题组的鲍鑫等<sup>[42]</sup>通过溶剂热法,以柠 檬酸和尿素为原料,以DMSO为溶剂,合成了具 有高光热转换效率的近红外发光碳纳米点。同时 该碳纳米点可实现光声成像,且在生物体内可富 集于肿瘤部位。由于该碳纳米点中掺杂了硫元 素,所以对比此前报道的红光碳纳米点,吸收波长 实现了红移,在655 nm的激发光下,得到了发光 中心位于720 nm 左右的荧光,并延展到近红外 区。该碳纳米点具有较高的光热转换效率,在 655 nm 波长的激光照射下,该近红外发光碳纳米 点的光热转换效率可达到59%,是目前已报道的 碳纳米点的最高值。

光热疗法是近年来新兴的一种肿瘤治疗方法,优点是对身体其他部位影响很小,且不会引起 肿瘤的扩散。光热疗法需要具有较高光热转换效 率的纳米材料对肿瘤实施治疗。该碳纳米点具备 近红外吸收和发射,同时具有较高的光热转换效



- 图 21 (a) 大白鼠饮用氮掺杂碳纳米点水溶液 5 周后的尿液在不同波长激发下的荧光光谱;(b) 大白鼠停止饮用氮掺杂 碳纳米点水溶液 5 周后的尿液在不同波长激发下的荧光光谱;(c) 在氮掺杂碳纳米点水溶液中生长的豆芽在不 同波长光照射下的照片(从左至右:白光、紫外光、蓝光、绿光)。
- Fig. 21 (a) Fluorescence spectra excited by various wavelengths of the rat urine after drinking the carbon nanodots water solution for five weeks. (b) Fluorescence spectra excited by various wavelengths of the rat urine after stopping drink the carbon nanodots water solution for five weeks. (c) Photos of the bean sprouts growing in the carbon nanodots water solution under various light irradiation (from left to right: white , UV , blue , green).



- 图 22 (a) CD/PVP 薄膜的吸收和 PL 光谱; (b) 用 CD/PVP 书写的 "CIOMP"在日光(上) 和在 732 nm 激发下并且经过 800 nm 的滤光片之后(下) 的照片; 碳纳米点在 PVP 水溶液中灌入小鼠胃前(c) 和后(d) 的近红外荧光成像。
- Fig. 22 (a) Absorption and PL spectra of CD/PVP film (signal of 732 nm laser was removed and replaced with dots). (b) Photograph of characters "CIOMP" written by using CD/PVP ink in daylight (upper) and a fluorescence image through an 800 nm long pass optical filter under excitation of a 732 nm laser (lower). (c,d) *In vivo* NIR fluorescence images of a mouse before (c) and after (d) gavage injection of CDs in PVP aqueous solution. (Ex: 671 nm, Em: 750 nm long pass optical filter/200 ms)



- 图 23 红外发射碳纳米点的细胞毒性和生物分布。(a) HeLa 细胞在不同浓度(0~1000 μg•mL<sup>-1</sup>)的碳纳米点水溶液 中培养 24 h 的相对生存情况;(b) 培养在 PBS 溶液和碳纳米点的水溶液中的 HeLa 细胞在 655 nm 激光照射下的 共聚焦显微镜图像(标尺: 200 μm);(c) 没注射和注射碳纳米点水溶液(0.2 mL, 1000 μg•mL<sup>-1</sup>)的小鼠的主要 器官在不同时间点的近红外荧光成像(左) 和在相应的时间点采集的小鼠尿液在明场和近红外荧光成像照片。 使用具有氙灯激发的 Fluor Vivo Model-300 体内光学成像系统获取 NIR 荧光图像。激发波长为 639~713 nm ,荧 光收集波长为 714~780 nm。
- Fig. 23 Cytotoxicity and biodistribution of the CDs. (a) Relative cell viabilities of HeLa cells that were incubated with aqueous CD solution at various concentrations ( $0 1000 \ \mu g \cdot mL^{-1}$ ) for 24 h. (b) Confocal fluorescence images of HeLa cells that were incubated in PBS solution and aqueous CD solution ( $200 \ \mu g \cdot mL^{-1}$ ) after irradiation by the 655 nm laser at 1 W  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> for 10 min; scale bar: 200  $\mu$ m. (c) NIR fluorescence images of dissected major organs from mice without and with intravenous injection of aqueous CD solution ( $0.2 \ mL$ ,  $1000 \ \mu g \cdot mL^{-1}$ ) after various time points (left) and bright field and NIR fluorescence images of urine that was collected at the corresponding time points (right). The NIR fluorescence images were acquired using a Fluor Vivo Model-300 *in vivo* optical imaging system with xenon lamp excitation. The excitation wavelength was 639 713 nm and the fluorescence collection channels were 714 780 nm.

率,有潜力应用于生物诊疗领域。通过前期的 MTT 毒性检测,发现该碳纳米点对于 Hela 细胞、 4T1 细胞和 HepG2 细胞均没有明显的毒性(图 23)。随后进行的细胞光热实验结果表明在较低

功率密度(1 W/cm<sup>2</sup>)的655 nm 激光照射下,Hela 细胞全部死亡,细胞光热实验的结果为活体 肿瘤的光热治疗提供了可能。在随后进行的碳 点在活体内的毒性检测,发现小鼠经过静脉注 射碳纳米点溶液后肾脏的荧光明显增强。同 时,小鼠尿液中也检测到了荧光成分,且荧光在 5 h内基本消失,从中可以推测出大部分碳纳米 点短时间内经过尿液代谢出体外。将该碳纳米 点通过尾部静脉注射到身体已经种植了肿瘤的 小鼠体内后,通过荧光成像,发现一部分碳纳米 点富集于肿瘤部位,并在3h达到顶峰(图24)。 并且光声成像进一步证明了这一点。基于碳纳 米点对肿瘤的靶向作用,以及较高的光热转换 效率,我们首次实现了基于碳纳米点静脉注射 的活体光热治疗(图25)。



- 图 24 近红外发射碳纳米点在生物体内的被动靶向。(a)静脉注射碳纳米点水溶液(0.2 mL 1 000 μg•mL<sup>-1</sup>)后 在不同时间点小鼠身体的 NIR 荧光图像;(b)在注射后各种时间点从小鼠解剖的 H22 肿瘤的 NIR 荧光;(c)在注射后3 h 从小鼠解剖的主要器官和 H22 肿瘤的 NIR 荧光;(d)静脉注射碳纳米点水溶液后,在不同时间点小鼠体中4T1 肿瘤的 PA MAP 图像和 B-scan PA 图像。
- Fig. 24 Passive targeting of CDs in vivo. (a) NIR fluorescence images of mouse bodies after intravenous injection of CDs (0.2 mL, 1 000 μg mL<sup>-1</sup>) at various time points. (b) NIR fluorescence of H22 tumors that were dissected from mice at various postinjection time points. (c) NIR fluorescence of major organs and H22 tumors that were dissected from mice at 3 h postinjection. (d) PA MAP images and B-scan PA images of 4T1 tumors in mice after intravenous injection with CDs at various time points.



- 图 25 以近红外发射碳纳米点为基础的静脉注射光热疗法。(a)1 W/cm<sup>2</sup> 的 655 nm 激光在通过静脉注射碳纳米点水溶 液的小鼠肿瘤区域照射 10 60 ,120 ,180 240 300 s 的红外热图像;(b) 小鼠肿瘤部位的温度作为照射持续时间的 函数;(c) 在各种治疗条件下在活鼠中记录 H22 肿瘤发展的照片;(d) 小鼠 H22 肿瘤的肿瘤生长曲线和治疗后组 的存活率;(e) PTT 之后的小鼠和对照组小鼠的心脏、肝脏、脾脏、肺和肾脏的苏木素伊红(H&E) 染色切片,比例 尺: 50 μm。
- Fig. 25 Photothermal therapy via intravenous injection based on CDs. (a) IR thermal images of mice with intravenous CDs injected at 10,60,120,180,240,300 s under irradiation at the tumor region by 655 nm laser at 1 W/cm<sup>2</sup>. (b) Temperature at mouse tumor sites as a function of the irradiation duration. (c) Photographs that document H22 tumor development on several days in live mice under various treatment conditions. (d) Tumor growth curves of H22 tumors in mice and survival rates of the groups after therapy. (e) Hematoxylin and eosin (H&E) -stained slices of heart , liver , spleen , lung , and kidney tissues of mice after PTT and control treatments. Scale bar: 50 μm.

#### 4 结 论

发光碳纳米点作为近年来一种新型的纳米发 光材料,因其低毒性、生物相容性、光稳定性和热 稳定性较好、易于合成等优点,在照明、光通信和 生物等领域表现出巨大的潜力。目前,虽然碳纳 米点的合成方法多种多样,并且在全可见光波段 发光取得了许许多多的进展,然而如何实现碳纳 米点的高效率发光尤其是固态下的高效发光以及 在生物领域最具应用价值的近红外区的吸收和发 射,仍然存在着诸多挑战。此外,碳纳米点的发光 机理仍然不是很清晰,设计可行严谨的实验进一 步探索碳纳米点的发光机理可为提高碳纳米点的 发光量子效率、实现碳纳米点发射光谱半峰宽的 窄化以促进碳纳米点在光通信、显示等领域的应 用提供理论依据。

总之,通过优化合成工艺,我们在碳纳米点的 高光热转化效率、高固态发光效率<sup>[43-41]</sup>、高光稳 定性、高热稳定性以及基于碳纳米点的高效复合 荧光粉等方面取得了一定的成果,并且通过表面 修饰使碳纳米点可以与特定靶向分子或药物分子 结合形成具有快速、精确检测荧光信号的碳纳米 点基探针和载体<sup>[45]</sup>,借助先进的生物成像技术, 对小鼠皮下肿瘤进行光热治疗,为碳纳米点在生 物学领域研究提供了重要方向,为疾病的诊断和 治疗提供了一种新技术、新方法。

#### 参考文献:

- [1] XU X Y ,RAY R ,GU Y L et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2004 ,126(40): 12736-12737.
- [2] SUN Y P ZHOU B ,LIN Y ,et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. J. Am. Chem. Soc. ,2006 ,128(24):7756-7757.
- [3] BAKER S N ,BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2010 49(38):6726-6744.
- [4] YAN X CUI X LI L S. Synthesis of large stable colloidal graphene quantum dots with tunable size [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2010 ,132(17): 5944-5945.
- [5] 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]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2009 48(25):4598-4601.
- [6] BOURLINOS A B ,STASSINOPOULOS A ,ANGLOS D ,et al. Photoluminescent carbogenic dots [J]. Chem. Mater., 2008 20(14):4539-4541.
- [7] GUO X ,WANG C F ,YU Z Y et al. Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes [J]. Chem. Commun. , 2012 48(21): 2692-2694.
- [8] MAO L H ,TANG W Q ,DENG Z Y ,et al. Facile access to white fluorescent carbon dots toward light-emitting devices [J]. Ind. Eng. Chem. Res. , 2014 53(15):6417-6425.
- [9] MOON B J ,OH Y ,SHIN D H et al. Facile and purification-free synthesis of nitrogenated amphiphilic graphitic carbon dots [J]. Chem. Mater., 2016 28(5):1481-1488.
- [10] XU H, YANG X P, LI G et al. Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples [J]. J. Agric. Food Chem., 2015 63(30):6707-6714.
- [11] BALDOVI H G ,VALENCIA S ,ALVARO M et al. . Highly fluorescent C-dots obtained by pyrolysis of quaternary ammonium ions trapped in all-silica ITQ-29 zeolite [J]. Nanoscale, 2015 7(5): 1744-1752.
- [12] STAN C S ,ALBU C ,COROABA A et al. One step synthesis of fluorescent carbon dots through pyrolysis of N-hydroxysuccinimide [J]. J. Mater. Chem. C ,2015 3(4):789-795.
- [13] XU M H ,XU S S ,YANG Z et al. . Hydrophilic and blue fluorescent N-doped carbon dots from tartaric acid and various alkylol amines under microwave irradiation [J]. Nanoscale , 2015 7 (38): 15915-15923.
- [14] 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 *b*(21):17704-17712.
- [15] 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):1604436-1-6.

- [16] 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):2249-1-11.
- [17] YANG S T ,WANG X ,WANG H F ,et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents [J]. J. Phys. Chem. C ,2009 ,113(42):18110-18114.
- [18] RUSSO P ,HU A M ,COMPAGNINI G et al. Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots [J]. Nanoscale , 2014 6(4): 2381-2389.
- [19] RUSSO P ,LIANG R ,JABARI E et al. . Single-step synthesis of graphene quantum dots by femtosecond laser ablation of graphene oxide dispersions [J]. Nanoscale , 2016 8(16): 8863-8877.
- [20] NIU F S XU Y H LIU M L et al. Bottom-up electrochemical preparation of solid-state carbon nanodots directly from nitriles/ionic liquids using carbon-free electrodes and the applications in specific ferric ion detection and cell imaging [J]. Nanoscale, 2016 8(10):5470-5477.
- [21] ZHENG L Y ,CHI Y W ,DONG Y Q *et al.*. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2009 ,131(13):4564-4565.
- [22] MING H MA Z LIU Y *et al.*. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property [J]. *Dalton Trans.*, 2012 41(31):9526-9531.
- [23] SHIH C C ,CHEN P C ,LIN G L ,et al. Optical and electrochemical applications of silicon-carbon dots/silicon dioxide nanocomposites [J]. ACS Nano , 2015 9(1): 312-319.
- [24] LI H T ,HE X D ,KANG Z H et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2010 49(26):4430-4434.
- [25] QU S N ,WANG X Y ,LU Q P et al. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , 2012 51(49):12215-12218.
- [26] QU S N ,LIU X Y ,GUO X Y et al. Amplified spontaneous green emission and lasing emission from carbon nanoparticles [J]. Adv. Funct. Mater. , 2014 24(18): 2689-2695.
- [27] LOU Q QU S N JING P T *et al.*. Water-triggered luminescent "nano-bombs" based on supra-( carbon nanodots) [J]. Adv. Mater. , 2015 27(8):1389-1394.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] LI D ,HAN D ,QU S N et al. Supra-(carbon nanodots) with a strong visible to near-infrared absorption band and efficient photothermal conversion [J]. Light Sci. Appl. , 2016 5: e16120-1-8.
- [31] 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.
- [32] JING P T ,HAN D ,LI D *et al.*. Origin of anisotropic photoluminescence in heteroatom-doped carbon nanodots [J]. Adv. Opt. Mater. ,2017 5(8):1601049-1-7.
- [33] JING P T ,HAN D ,LI D ,et al. . Surface related intrinsic luminescence from carbon nanodots: solvent dependent piezochromism [J]. Nanoscale Horiz. , 2019 A(1): 175-181.
- [34] SUN M Y ,QU S N ,HAO Z D et al. . Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites [J]. Nanoscale ,2014 6(21):13076-13081.
- [35] 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.
- [36] ZHAI Y C ZHOU D JING P T et al. Preparation and application of carbon-nanodot@ NaCl composite phosphors with strong green emission [J]. J. Colloid Interface Sci., 2017 497:165-171.
- [37] ZHOU D ZHAI Y C ,QU S N ,et al. Electrostatic assembly guided synthesis of highly luminescent carbon-nanodots@ BaSO<sub>4</sub> hybrid phosphors with improved stability [J]. Small , 2017 ,13(6):1602055.
- [38] ZHOU D ,LI D ,JING P T ,et al. Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process [J]. Chem. Mater. , 2017 29(4): 1779-1787.
- [39] ZHOU Z J ,TIAN P F ,LIU X Y ,et al. . Hydrogen peroxide-treated carbon dot phosphor with a bathochromic-shifted ,

aggregation-enhanced emission for light-emitting devices and visible light communication [J]. Adv. Sci., 2018 5(8): 1800369-1-8.

- [40] ZHOU D JING P T ,WANG Y et al. Carbon dots produced via space-confined vacuum heating: maintaining efficient luminescence in both dispersed and aggregated states [J]. Nanoscale Horiz., 2019 A(2): 388-395.
- [41] LIU F JANG M H ,HA H D *et al.*. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2013 25(27): 3657-3662.
- [42] BAO X, YUAN Y, CHEN J Q et al. . In vivo theranostics with near-infrared-emitting carbon dots—highly efficient photothermal therapy based on passive targeting after intravenous administration [J]. Light Sci. Appl., 2018, 7(1):91-11.
- [43] 娄庆,曲松楠. 基于超级碳点的水致荧光"纳米炸弹" [J]. 中国光学, 2015 8(1):91-98.
  LOU Q QU S N. Water triggered luminescent "nano-bombs" based on supra-carbon-nanodots [J]. Chin. Opt., 2015, 8(1):91-98. (in Chinese)
- [44] TIAN Z ,LI D ,USHAKOVA E V et al. Multilevel data encryption using thermal-treatment controlled room temperature phosphorescence of carbon dot/polyvinylalcohol composites [J]. Adv. Sci. , 2018 5(9): 1800795.
- [45] 于淑娟 陈宽 汪丰 等. 壳聚糖基聚合物碳点荧光材料合成及其自组装载药应用 [J]. 中国光学,2018,11(3): 420-430.

YU S J ,CHEN K ,WANG F *et al.*. Synthesis of chitosan-based polymer carbon dots fluorescent materials and application of self-assembled drug-loading [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(3):420-430. (in Chinese)



曲松楠(1981 -),男,吉林长春人, 博士,研究员,教授,2009年于吉林 大学获得博士学位,主要从事发光 碳纳米点能带调控与应用的研究。 E-mail: qusn@ ciomp. ac. cn