

# 氮掺杂碳纳米点的研究进展

李迪<sup>1\*</sup>, 孟李<sup>1,2</sup>, 曲松楠<sup>3\*</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学与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;

3. 澳门大学应用物理与材料研究所教育部联合重点实验室, 澳门 999078)

**摘要:**碳纳米点由于具有独特的发光特性、良好的生物相容性、低毒性、良好的光稳定性等特性在近年来被广泛关注。这些特性使其在光电器件、可见光通讯、肿瘤治疗、生物成像等领域拥有潜在的应用价值。受到原料和合成方法的影响,碳纳米点材料体系多种多样。本文将系统地综述本课题组近年来以柠檬酸和尿素为主要原料合成的氮掺杂碳纳米点及其物理化学性质,探讨碳纳米点能带调控的方法及原理,并介绍碳纳米点的应用研究进展。

**关键词:**碳纳米点;氮掺杂;发光材料

中图分类号:TP383.1; O482.31

文献标志码:A

doi:10.37188/CO.2020-0035

## Research progress on nitrogen-doped carbon nanodots

LI Di<sup>1\*</sup>, MENG Li<sup>1,2</sup>, QU Song-nan<sup>3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Joint Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Taipa, Macau 999078, China)

\* Corresponding author, E-mail: lidi15@ciomp.ac.cn; songnanqu@um.edu.mo

**Abstract:** In recent years, carbon nanodot (CDs) have been widely researched due to their unique luminescent properties, good biocompatibility, low toxicity and high photostability. These characteristics invite po-

收稿日期:2020-03-06; 修订日期:2020-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 61975200); 吉林省科技发展计划(No. 20170101191JC, No. 20180101190JC, No. 20170101042JC); 中科院青年创新促进会(No. 2018252); 优秀青年科学基金项目(港澳)(No. 61922091); 澳门大学资助项目(No. SRG2019-00163-IAPME)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.61975200); Jilin Province Science and Technology Research Projects (No. 20170101191JC, No. 20180101190JC, No. 20170101042JC); the Youth Innovation Promotion Association of CAS (No. 2018252); NSFC's Excellent Young Scientists Fund (HK & Macau) (No. 61922091); Funded by University of Macau (No. SRG2019-00163-IAPME)

tential applications in optoelectronic devices, visible light communication, tumor therapy, biological imaging and other fields. There are a variety of CDs according to the different starting materials and synthesis routes. In this paper, we will systematically review nitrogen-doped CDs synthesized from citric acid and urea as the main precursor materials in our group in recent years, discuss their physicochemical properties, explore the methods and principles of CDs energy band regulation, and introduce the application progress of CDs.

**Key words:** carbon nanodots; nitrogen doping; photoluminescent materials

## 1 引言

2004 年, Xu 等首次发现了带有荧光特性的碳纳米颗粒<sup>[1]</sup>, 碳点开始进入人们的视线并快速成为碳基纳米材料领域的研究热点。碳点是一种尺寸一般小于 20 nm, 以碳为主体的 0 维纳米材料, 主要由碳核和表面丰富的羟基、羧基、氨基等官能团组成, 具有优异的光学特性、良好的生物相容性、低毒性且制备成本低<sup>[2-8]</sup>, 在光电器件<sup>[9]</sup>、可见光通讯<sup>[10]</sup>、肿瘤治疗<sup>[11]</sup>、生物成像<sup>[12-13]</sup>等领域具有潜在的应用价值。利用不同的原料和方法可以制备结构和性能各异的碳点。碳点的制备方法多种多样, 主要分为自上而下法<sup>[14]</sup>和自下而上法<sup>[15]</sup>。其中, 自上而下法主要是采用激光消融<sup>[16]</sup>、化学刻蚀<sup>[17]</sup>、电弧放电<sup>[1]</sup>等技术将碳点从石墨、碳纳米管等碳材料上剥离下来。自下而上法是以具有不同官能团的小分子作为前驱体, 利用水热法<sup>[18]</sup>、微波法<sup>[19]</sup>等制备方法将前驱体脱水碳化得到碳点。自上而下法制备的碳点产率低, 荧光量子效率(PL QY)低, 需要通过聚合物表面钝化提高荧光量子效率。而自下而上法制备的碳点表面含有丰富的官能团, 不需要进一步钝化即可实现较高荧光量子效率的发光<sup>[20]</sup>。

根据碳点的结构和性质可以将其分为石墨烯量子点和碳纳米点<sup>[21]</sup>。石墨烯量子点的碳核由单层或少量石墨烯片层组成, 碳核边缘或层间缺陷内具有明显的石墨烯晶格和化学基团。石墨烯量子点具有各向异性, 呈盘状, 横向尺寸(约 2~20 nm)大于高度。它的主吸收峰位于~230 nm( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 肩峰位于~300 nm( $\sigma \rightarrow \pi$ ), 具有尺寸相关的本征态发光和表面/缺陷态发光。碳纳米点的碳核为结

晶与无定型碳簇组成的准球形结构, 表面具有官能团, 直径一般小于 10 nm。其吸收峰位于紫外区(约 260~350 nm)且延展到可见光区, 发光一般来源于与尺寸相关的本征态发光、表面/缺陷态发光和分子态发光。碳纳米点一般通过自下而上法制备, 原料体系丰富, 制备过程较为简单, 光学特性易于调控。受到原料, 合成方法和后处理手段的影响, 碳纳米点材料体系多种多样, 了解影响其光物理性质的因素是制备高效率发光碳纳米点的前提。杂原子掺杂通过改变化学和电子结构来改变碳纳米点的性能。由于氮原子与碳原子大小相匹配且来源广泛, 氮掺杂碳纳米点受到越来越多的关注。在自下而上合成法中, 尿素、乙二胺和苯二胺等含氮前驱体常用作制备氮掺杂碳纳米点, 所制备的碳纳米点中常见的氮掺杂种类包括吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氨基氮。一般认为, 氮掺杂可以调控碳纳米点的发光带隙, 增强其光致发光性能, 并改变碳纳米点的反应活性<sup>[22]</sup>。围绕氮掺杂的碳纳米点, 本课题组近年来以柠檬酸和尿素为主要原料, 制备了一系列发光覆盖蓝光-近红外区的碳纳米点, 系统地探究了碳纳米点能带调控方法及其结构与性质的关系, 并开发了碳纳米点在光电器件、生物成像、肿瘤治疗、防伪、能源等领域的应用。本文将对近年来本课题组开发的氮掺杂碳纳米点的研究进展展开综述。

## 2 氮掺杂碳纳米点的合成

### 2.1 蓝光发射碳纳米点的合成

早期碳纳米点的合成大都集中在蓝绿光波段。本课题组 Li 等以廉价且对环境友好的柠檬酸为碳源, 以尿素为氮源, 通过水热法(160 °C, 6 h)

合成了具有蓝光发射的碳纳米点( $\lambda_{em} = 443$  nm, PL QY = 35.6%)<sup>[23]</sup>。本课题组 Qu 等以柠檬酸为碳源, 氨水为氮源, 通过简单快捷的微波合成法脱水碳化得到蓝光发射的水溶性碳纳米点(CDs), 如图 1(a)所示<sup>[24]</sup>。该碳纳米点尺寸分布在 1~60 nm 之间, 表面富含酰胺基, 羟基和羧基等亲水性基团, 具有良好的水溶性。在 360 nm 激发下, CDs 发射峰位于 436 nm, 荧光量子效率为 22%。CDs 表现出尺寸导致的激发波长依赖的发光特性

(图 1(b))。通过离心分离, 得到尺寸在 1~7 nm 的碳纳米点(CDs-S)和 10~60 nm 的碳纳米点(CDs-L)。其中, CDs-S 发射峰位于 436 nm, 荧光量子效率为 39%, CDs-L 发射峰位于 545 nm, 荧光量子效率为 13% (如图 1(c)~1(d)彩图见期刊电子版)。高粘度溶剂和聚合物基体作为表面钝化剂可以提高 CDs-S 荧光量子效率, 将其与商用胶水复合后, 荧光量子效率高达 90%。

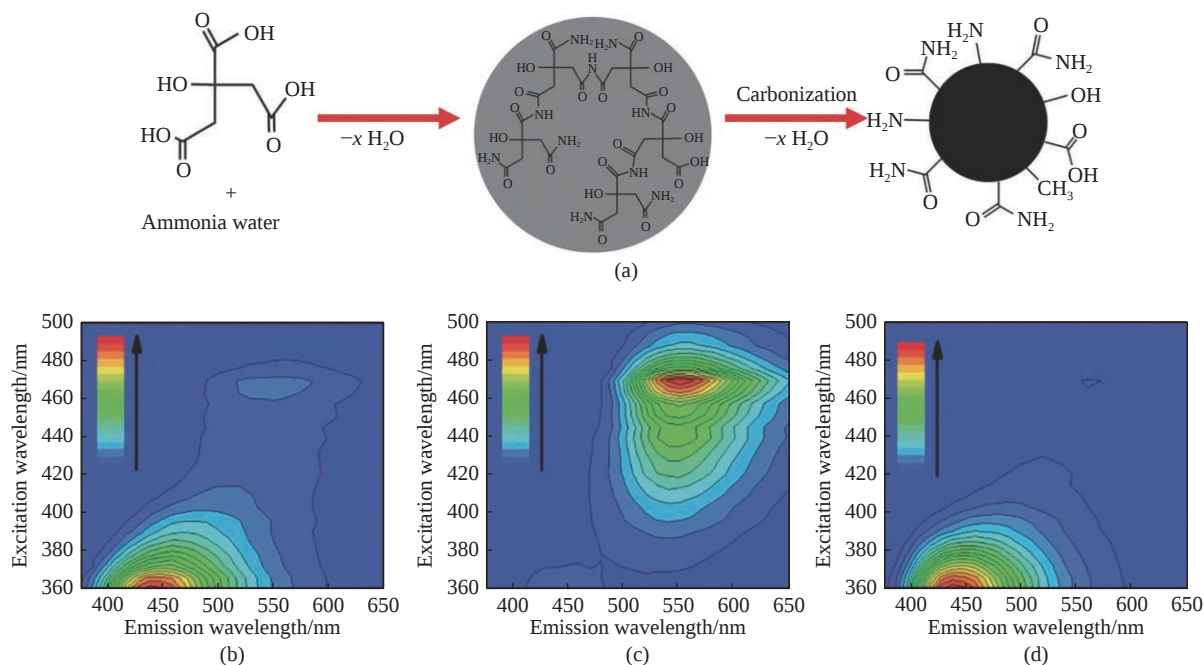


图 1 (a)一种可能的 CDs 合成示意图; (b) CDs、(c) CDs-L 和(d) CDs-S 的激发-发射谱图<sup>[24]</sup>

Fig. 1 (a) A possible growth mechanism of the CDs; excitation-emission matrices for (b) CDs, (c) CDs-L and (d) CDs-S<sup>[24]</sup>

## 2.2 绿光发射碳纳米点的合成

本课题组 Qu 等使用柠檬酸为碳源, 尿素为氮源, 通过简单快捷的一步微波法合成了绿光发射氮掺杂碳纳米点(g-CDs)<sup>[25]</sup>。如图 2(a)所示, g-CDs 尺寸分布在 1~5 nm 之间, 表面富含羧基和酰胺基等亲水性官能团, 如图 2(b)所示, 具有良好的水溶性, 水溶液中荧光量子效率为 14%。如图 2(c) (彩图见期刊电子版)所示, g-CDs 的吸收峰位于 270 nm, 340 nm 和 405 nm, 在 340~500 nm 的激发下具有激发波长依赖的发光特性, 且在 420 nm 激发下发射最强( $\lambda_{em} = 540$  nm)。将 g-CDs 涂抹在商业拭镜纸上, 其荧光量子效率提高到

40% (图 2(d)彩图见期刊电子版)。本课题组 Qu 等发现碳纳米点的光学性质可以通过增加氮掺杂含量来调控。通过增加尿素含量提高了氮掺杂量和  $sp^2$  C 含量, 当尿素与柠檬酸的质量比为 0.2 : 1 时, 由微波法制备出的碳纳米点(CDs-1)的最大发射峰在蓝光区, 当尿素与柠檬酸的质量比提高到 2 : 1 时, 相同方法制备的碳纳米点(CDs-2)最大吸收峰红移 84 nm, 最大发射峰位于绿光区, 乙醇水溶液中荧光量子效率从 15% 提高到 36%, 并在 CDs-2 的乙醇水溶液中观测到绿光波段的放大自发辐射现象<sup>[26]</sup>。

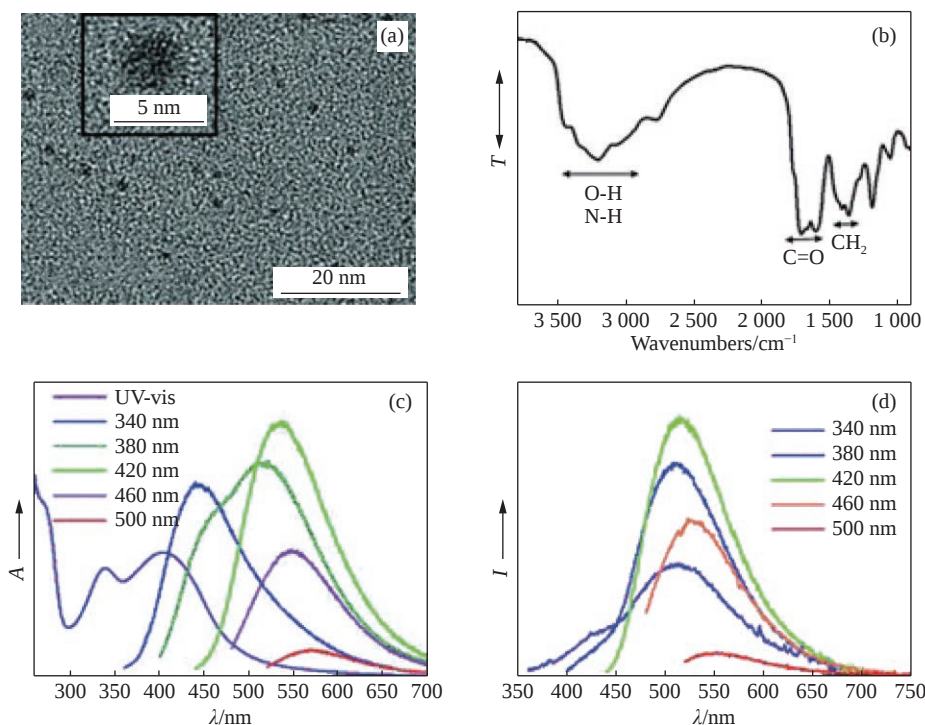


图 2 (a) g-CDs 的透射电镜图; (b) g-CDs 的傅立叶变换红外光谱图; (c) g-CDs 溶液的吸收光谱和在不同波长激发下的发射光谱; (d) g-CDs 涂在商用拭镜纸上, 在不同波长激发下的发射光谱<sup>[25]</sup>

Fig. 2 (a) TEM image of synthesized g-CDs; (b) Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of g-CDs; (c) UV/Vis absorption and PL spectra of a dilute aqueous solution of g-CDs at various excitation wavelengths; (d) PL spectra of g-CDs-coated commercially available lens paper at various excitation wavelengths<sup>[25]</sup>

### 2.3 红光发射碳纳米点的合成

理论计算表明, 通过调节  $sp^2$  域的大小可以改变碳纳米点的发光带隙<sup>[27]</sup>。共轭  $sp^2$  域的增大有利于红光发射, 然而大尺寸的颗粒通常意味着大的表面积和更多的表面缺陷, 导致发光效率降低。故红光发射碳纳米点的制备要比蓝光、绿光发射碳纳米点的制备困难得多。本课题组 Qu 等以柠檬酸和尿素为前驱体, 以 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 通过溶剂热法制备具有大  $sp^2$  域的橙光发射碳纳米点(CD)<sup>[28]</sup>, 图 3(a)(彩图见期刊电子版)为碳纳米点可能的生长机理图。将 CD 首先通过氢氧化钠处理, 得到了表面金属阳离子钝化的碳纳米点(CD1)。结果表明, 表面金属阳离子钝化可以有效减少吸收和发射光谱的重叠, 减少自吸收, 从而增大有效橙光发射, 使 CD1 的荧光量子效率达到 46%, 如图 3(b)(彩图见期刊电子版)所示。作为对比, 我们将 CD1 进行酸化处理, 脱去表面金属阳离子, 制备了 CD2, 所制

备的 CD2 荧光量子效率为 6%。如图 3(c)(彩图见期刊电子版)所示, 紫外-可见吸收谱表明 CD1 和 CD2 的最大吸收峰都位于 540 nm, 表明两种碳纳米点中都存在较大的共轭  $sp^2$  域, 但 CD2 长波长吸收带拖尾比 CD1 宽得多, 导致自吸收较大, 从而降低了荧光量子效率。

### 2.4 近红外吸收及近红外发光碳纳米点的合成

实现碳纳米点的长波长吸收和发射一直以来都是个挑战。本课题组 Li 等用柠檬酸和尿素经水热法合成蓝光发射碳纳米点(CDs), 并在潮湿的空气中诱导 CDs 聚集形成具有强近红外吸收和高近红外光热转换效率的超级碳纳米点(supra-CDs)<sup>[23]</sup>。图 4(a)为 supra-CDs 聚集和近红外吸收原理的模型, 图 4(b)为 CDs 和 supra-CDs 的吸收光谱。CDs 具有电正性氨基和电负性的羧基、吡啶氮等表面官能团, 可以诱导 CDs 产生两个表面能级。单个 CDs 的表面电荷是空间分立的, 因此表面能级间的电子跃迁是禁阻的; 潮湿的环

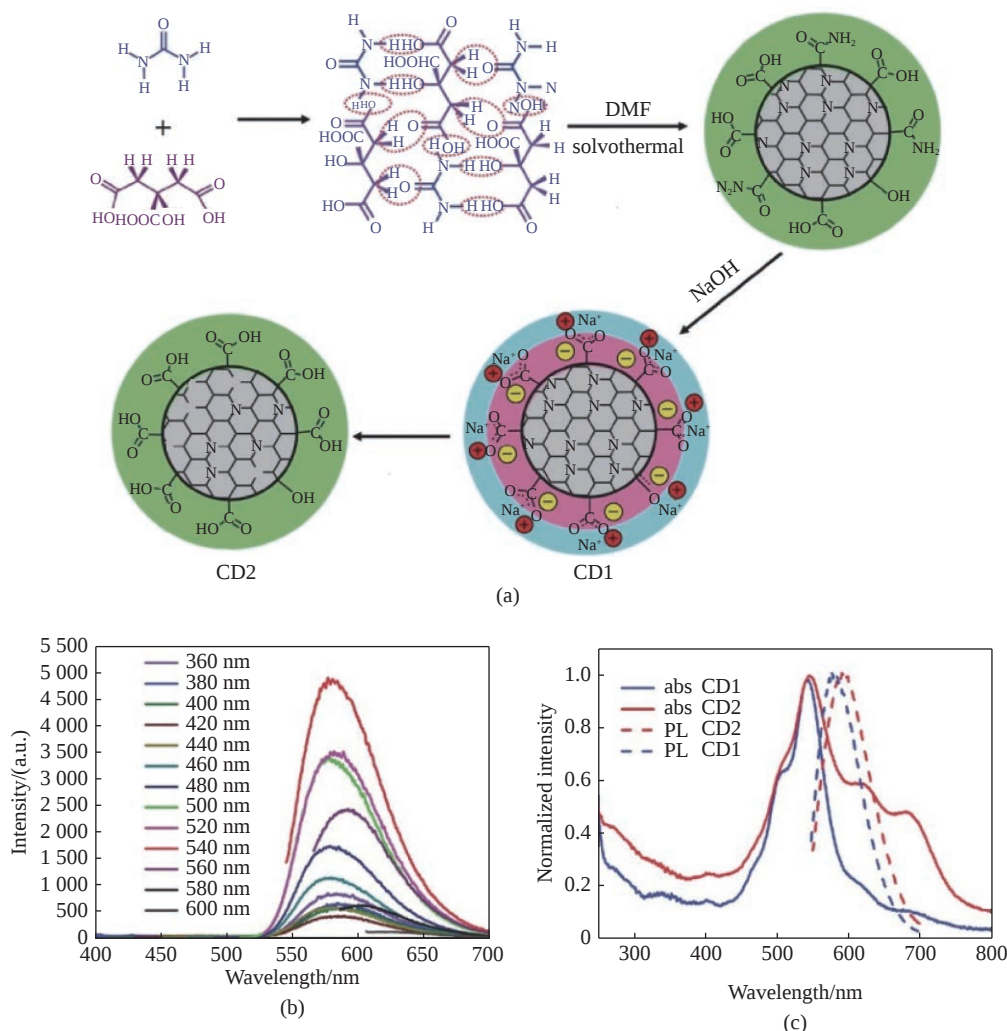


图3 (a)一种可能的CD1和CD2形成机制示意图;(b)CD1在不同激发波长下的发射光谱;(c)CD1和CD2乙醇溶液的吸收光谱和540 nm激发下的光谱<sup>[28]</sup>

Fig. 3 (a) A possible growth mechanism for CD1 and CD2; (b) PL spectra of CD1 at various excitation wavelengths; (c) UV-Vis absorption spectra and PL spectra (540 nm excitation) of CD1 and CD2 dilute ethanol solution<sup>[28]</sup>

境给予了CDs平移和转动自由度,相邻的CDs通过氢键和可能的静电相互作用形成聚集体,从而实现聚集体内相邻CDs表面能级的空间交叠和电子跃迁,在可见-近红外区形成了独立的强吸收峰。从图4(c)可以看出supra-CDs在470~1000 nm具有强吸收带,最大吸收峰位为700 nm。如图4(c)所示,使用732 nm激光照射浓度为100 mg/mL的supra-CD分散体10 min,当功率密度从0.5 W/cm<sup>2</sup>增加到2 W/cm<sup>2</sup>时,supra-CDs水分散液的温度增加了16.1~55.5 °C,光热转换效率为52%。良好的近红外光热转换性能和水中的

高分散性使supra-CDs在生物医学领域具有潜在的应用价值。

本课题组Bao等以柠檬酸和尿素为原料,以二甲基亚砜为溶剂和硫掺杂源,采用溶剂热法制备了新型具有近红外发射( $\lambda_{em} = 720$  nm)的碳纳米点,并推测硫掺杂对碳纳米点的长波长吸收及近红外发射具有重要作用<sup>[29]</sup>。与氧化石墨烯相比,该碳纳米点红光至近红外区域具有宽而强的吸收带,最大吸收波长为600 nm,在655 nm激光照射下,同时具有光热转换特性(光热转换效率为59%)和近红外发光特性。

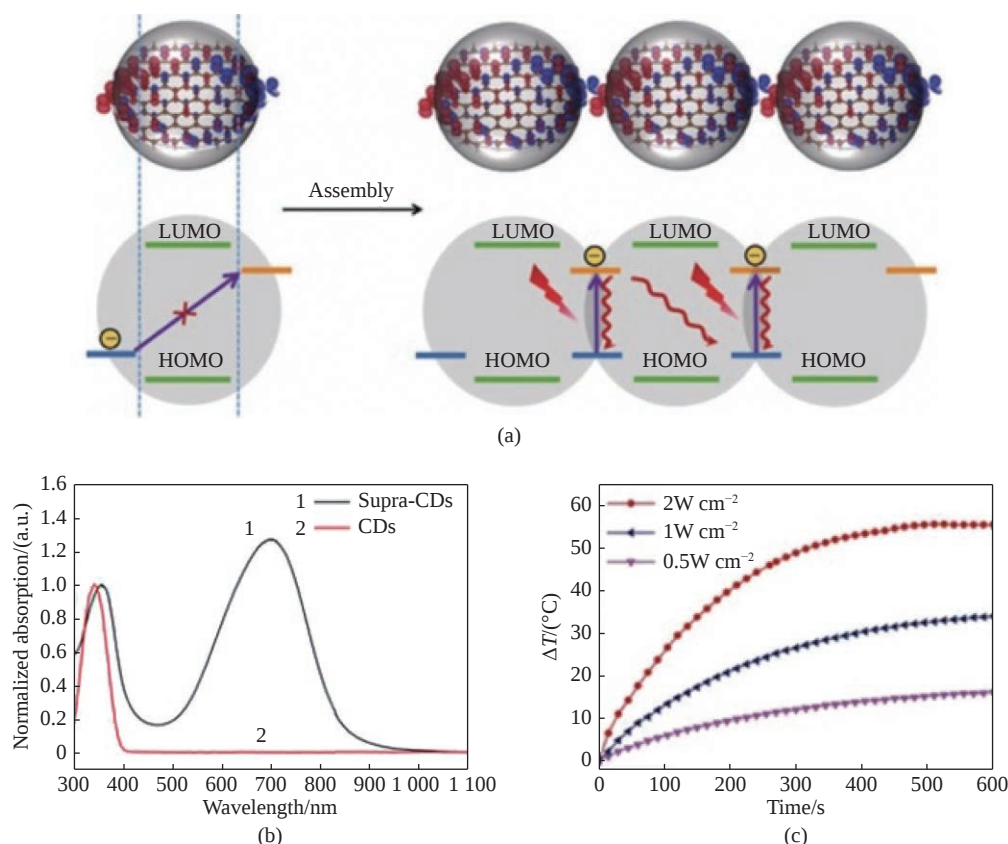


图 4 (a) Supra-CDs 结构, 能级, 吸收原理和光热效应示意图; (b) CDs 和 supra-CDs 的吸收光谱; (c) supra-CDs 水分散体 (0.1 mg/mL) 在不同功率密度 732 nm 激光照射下的光热图像<sup>[23]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic representations of the structure, energy alignment, absorption principle and photothermal effect in supra-CDs; (b) absorption spectra of CDs and supra-CDs; (c) photothermal profile of supra-CDs aqueous dispersions (0.1 mg/mL) irradiated by 732 nm laser with different power densities<sup>[23]</sup>

本课题组 Li 等通过碳纳米点的表面修饰, 利用富含电子受体基团亚砷/羰基的分子或聚合物修饰红光发射碳纳米点, 实现了碳纳米点的近红外吸收和增强近红外荧光<sup>[30]</sup>。如图 5(a) 和 5(b) 所示, 红光发射 CDs 在水溶液中的主要吸收峰在 540 nm 并且延伸至近红外区域, 在 561 nm 激发下, 发射峰位于 624 nm, 荧光量子效率为 6%。作为对比, 分析了 CDs 在 DMSO 中的吸收光谱和荧光光谱, 如图 5(a) 和 5(c) 所示, CDs 在 DMSO 中的主吸收峰红移至 619 nm, 并且在 715 nm 处出现一个新的吸收峰, 在 561 nm 激发下发射峰位红移至 640 nm, 荧光量子效率为 26%。由于 CDs 具有近红外吸收峰 (715 nm), CDs 的 DMSO 溶液在 732 nm 近红外光激发下, 可实现近红外发射 ( $\lambda_{em} = 760$  nm, PL QY=10%), 而 CDs 水溶液在相同近红外光激发下几乎没有发射。X-射线衍射

(XRD, 图 5(d))、X-射线光电子能谱 (XPS, 图 5(e)~5(g))、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征说明经碳纳米点 DMSO 处理后, DMSO 分子中的 S=O 基团通过部分氧化和氢键与 CDs 中 N-、O-掺杂的碳基片层及表面 N-H 基团作用, 破坏了共轭内核的堆积结构, 提高表面元素氧化态, 导致层状碳基内核外片层与核内共轭结构分离, 并降低了外片层 LUMO 能级, 使 DMSO 处理后的 CDs 在近红外波段产生新的发光带隙, 从而实现了近红外吸收和发射。此外, 由于 CDs 具有近红外吸收峰, 我们使用飞秒脉冲激光作为激发源, 研究了 CDs 的多光子诱导荧光特性。如图 5(h) (彩图见期刊电子版)~5(i) 所示, 可见, CDs 的 DMSO 溶液中, 1400 nm 的飞秒激光激发下产生两个发射带 (峰值为 654 nm 和 768 nm), 其强度随激光功率的增加而非线性增加, 在 654 nm 处的发射为

三光子激发过程, 而 768 nm 处的发射为双光子激发过程。这是碳纳米点第一次在 NIR-II 激光激

发下同时实现双光子诱导的近红外发射和三光子诱导的红光发射。

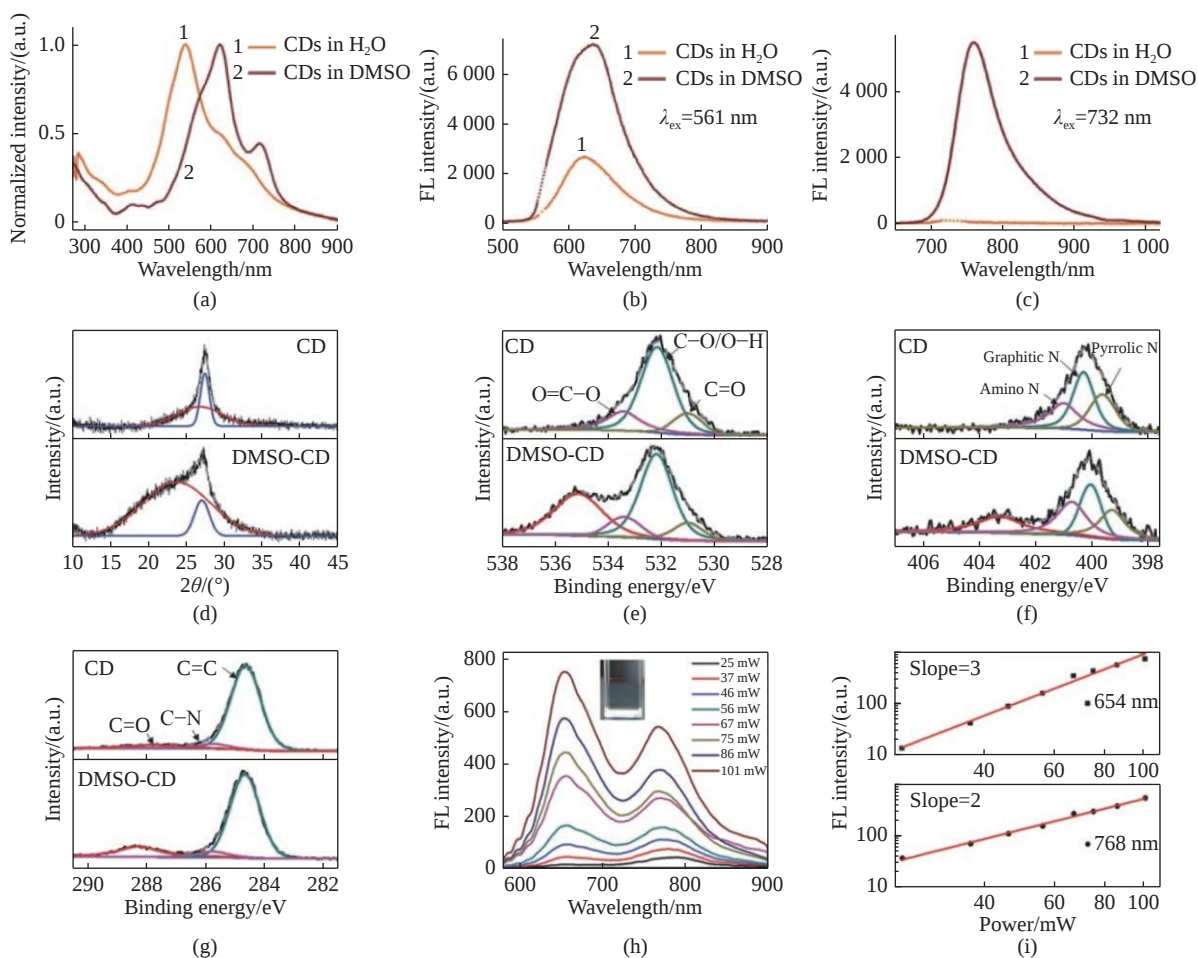


图5 (a) CDs 在水中和 DMSO 中的吸收光谱; CDs 在水中和 DMSO 中在 (b) 561 nm 和 (c) 732 nm 波长激光激发下的荧光光谱; (d) CDs 和 DMSO-CDs 的 XRD 图; 高分辨 XPS 谱: C 1s (e), N 1s (f), O 1s (g); (h) 在 1400 nm 激发下与入射强度相关的多光子激发的荧光光谱; (i) 1400 nm 激发下发射的能量依赖关系<sup>[30]</sup>

Fig. 5 (a) Absorption spectra of CDs in H<sub>2</sub>O and DMSO; fluorescent spectra of CDs in H<sub>2</sub>O and DMSO under excitation of a (b) 561 nm and (c) 732 nm laser; (d) XRD profiles of bare CDs and DMSO-CDs; (e-g) high-resolution XPS spectra C 1s (e), N 1s (f), O 1s (g); (h) fluorescence spectra of multiphoton excitation associated with incident intensities at 1400 nm excitation; (i) power dependence of emission at 1400 nm excitation<sup>[30]</sup>

碳纳米点的近红外上转换发光(UCPL)在荧光成像应用中十分重要, 它避免了斯托克斯荧光对背景的干扰, 从而在荧光成像中提供了更高的信噪比<sup>[31-32]</sup>。本课题组 Li 等使用微波辅助法在 DMF 中对红光 R-CDs 进行剥离, 制备出一种新型近红外吸收/发射碳纳米点(NIR-CDs, 图 6(a))<sup>[33]</sup>, NIR-CDs 具有单层或少量类石墨烯片层堆积结构, 这种结构增强了 DMF 中电子受体羰基与内核石墨烯片层的接触面积, 使 NIR-CDs 主吸收峰

位于 724 nm, 并且延伸至 800~850 nm(图 6(b))。在 808 nm 连续激光激发下, NIR-CDs 具有 760~800 nm 的上转换发射和 820~860 nm 的下转换发射(图 6(c))。如图 6(d)~6(e)所示, 当 NIR-CDs 的 DMF 溶液从室温加热到 387 K 时, 上转换发射强度增强, 发光峰位逐渐蓝移, 在 387 K 时蓝移至 765 nm。相反, 当溶液从室温冷却到 213 K 时, 上转换发射逐渐消失, 下转换发射逐渐增强, 在 213 K 时, 下转换发射( $\lambda_{em}=825$  nm)占主导。

温度和激发强度相关的发光光谱及瞬态吸收光谱证实了 NIR-CDs 的 UCPL 来源于热活化激发态电子跃迁。不同于其它碳纳米点体系中报道的多光子吸收过程,这种热活化上转换发光在碳纳米

点中首次被发现,这种上转换发光使用连续激光器激发即可实现,不需要昂贵的飞秒激光器作为激发光源。

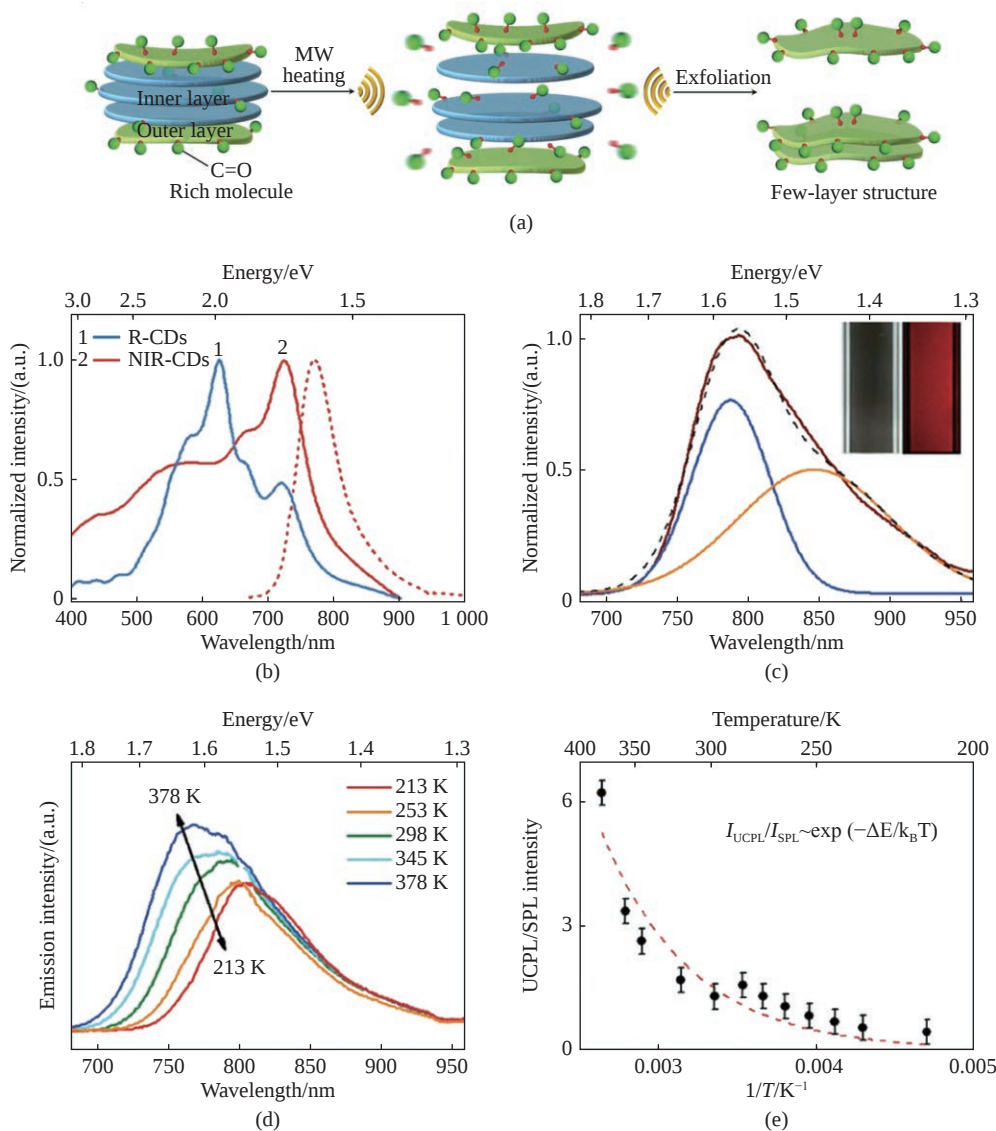


图 6 (a)R-CDs 经微波辅助剥离形成 NIR-CDs 示意图;(b)R-CDs 和 NIR-CDs 的吸收光谱(实线)和 NIR-COS 在 DMF 中的发射光谱(虚线);(c)NIR-CDs 在 808 nm 激光激发下的上转换发射光谱;(d)NIR-CDs 在 DMF 中加热和冷却过程中的温度相关发射光谱;(e)上转换光致发光和下转换光致发光的发射强度比的温度依赖性<sup>[33]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the formation process of NIR-CDs through the microwave-assisted exfoliation of R-CDs; (b) absorption spectra (solid lines) of R-CDs and NIR-CDs, and PL spectra of NIR-CDs (dashed line) in DMF; (c) UCPL spectrum of NIR-CDs in DMF under 808 nm laser excitation; (d) typical temperature dependent emission spectra of NIR-CDs in DMF during the heating and cooling processes; (e) temperature dependence of the integrated emission intensity ratio of UCPL and SPL bands<sup>[33]</sup>

## 2.5 固态发光碳纳米点的合成

氮掺杂碳纳米点在分散体系中具有显著的发

光特性,由于缺乏实现碳纳米点所需的结构、尺寸均一可控的系统制备方法,使得碳纳米点在聚

集状态下由于荧光共振能量转移、粒子间表面电荷转移以及  $\pi-\pi$  相互作用等产生严重的荧光淬灭<sup>[34-35]</sup>, 这极大地限制了碳纳米点在固态发光领域的应用。本课题组采取将碳纳米点分散在基质中及表面修饰等方法来克服碳纳米点的聚集诱导荧光淬灭。本课题组 Sun 等将绿光发射 g-CDs 分散在淀粉颗粒上, 制备了 g-CDs@starch 复合物荧光粉<sup>[36]</sup>。淀粉是一种无毒环保型材料, 表面含有大量的羟基, g-CDs 表面含有大量的羧基和酰胺基等官能团, 可以通过氢键作用吸附在淀粉上。g-CDs 在淀粉表面的有效分散可以抑制 g-CDs 的非辐射跃迁和聚集引起的荧光淬灭。淀粉基质既不竞争吸收激发光, 也不吸收 g-CDs 的发射光, g-CDs@starch 复合物的荧光量子效率为

50%。本课题组 Zhai 等通过在氯化钠(NaCl)晶体中嵌入绿光发射碳纳米点, 以一种方便、低成本和环保的方式制备了绿光发射 CDs@NaCl 复合荧光粉, CDs@NaCl 复合荧光粉表现出良好的光稳定性, 荧光量子效率为 25%<sup>[37]</sup>。然而 CDs@NaCl 复合荧光粉耐水性较差。为了解决这一问题, 本课题组 Zhou 等人利用带负电荷的碳纳米点依次通过表面静电吸附  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 有序地组装成荧光量子效率为 27% 的 CDs@BaSO<sub>4</sub> 复合物荧光粉<sup>[38]</sup>, 合成的复合物荧光粉具有良好的热稳定性和光稳定性, 以及对强酸、强碱和常见有机溶剂的耐受性。该方法普遍适用于表面带负电荷的碳纳米点, 可以实现不同颜色的固态发光, 如图 7(a)(彩图见期刊电子版)所示。

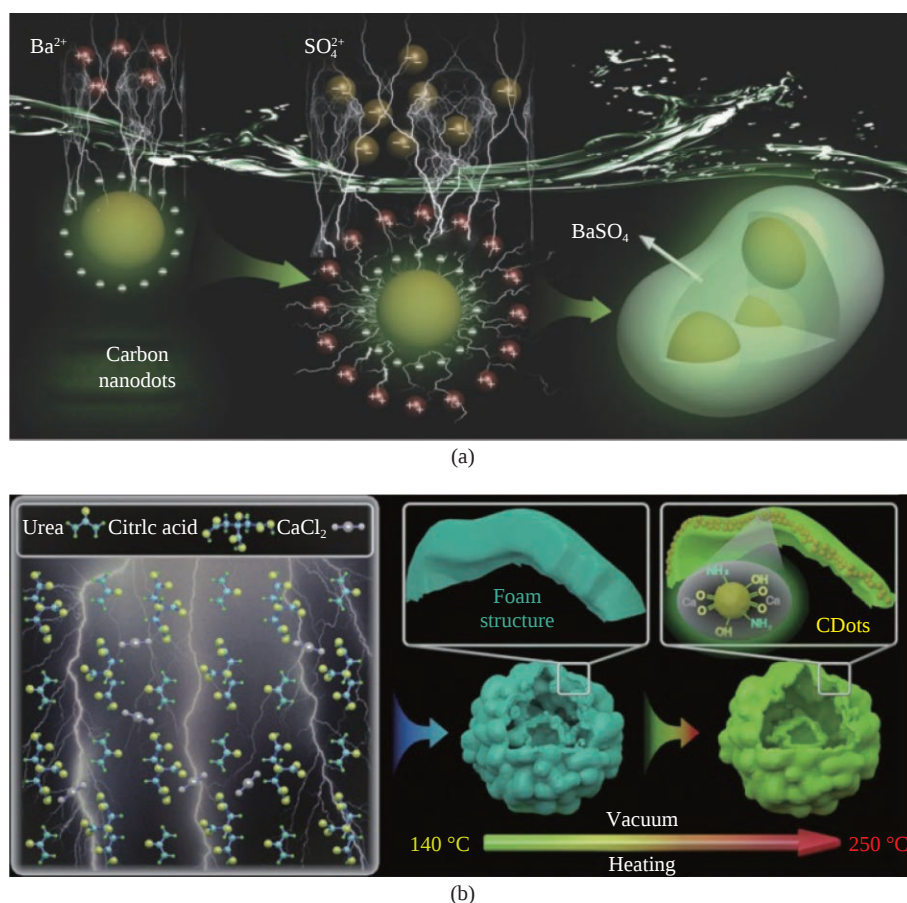


图 7 (a)合成 CDs@BaSO<sub>4</sub> 荧光粉的机理图<sup>[38]</sup>; (b)通过真空加热法合成 CDs 生长机理示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic diagram of fabrication of CDs@BaSO<sub>4</sub> hybrid phosphor<sup>[38]</sup>; (b) schematic diagram of growth mechanism of CDs synthesized by vacuum heating method<sup>[40]</sup>

将碳纳米点分散在基质中比较复杂耗时, 而且碳纳米点的负载量一般很低, 当碳纳米点载负

量增加时, 其荧光量子效率将显著降低。本课题组开展了无聚集诱导荧光淬灭碳纳米点的研究。

Liu 等以柠檬酸为碳源,以枝化聚乙烯亚胺(b-PEI)为氮源和表面钝化剂,使用一步水热法合成了新型固态绿光发射氮掺杂碳纳米点,聚合物(b-PEI)骨架可以提供较大的空间位阻以分散发光中心,克服了粒子间表面电荷转移和  $\pi-\pi$  的相互作用,从而实现纯碳纳米点较为有效的固态发光 (PL QY = 26%)<sup>[39]</sup>。另外,本课题组 Zhou 等使用过氧化氢表面处理碳纳米点<sup>[10]</sup>,使碳纳米点表面官能团氧化且化学结构趋于一致,从而抑制表面因聚集诱导产生的吸收谱带,克服了聚集诱导荧光淬灭,实现荧光量子效率为 25% 的固态发光。本课题组 Zhou 等以柠檬酸、尿素和氯化钙为前驱体材料,使用空间限域的真空加热法合成了固态发光的碳纳米点,首先,使柠檬酸、尿素和  $\text{CaCl}_2$  在 120 °C 真空加热条件下形成膨化泡沫,在温度低于 200 °C 时,柠檬酸和尿素在空间受限的泡沫壁中形成蓝光发射分子,在加热至 250 °C 后,蓝光发射分子在空间限域的条件下进一步碳化形成绿光发射 CDs(图 7(b))<sup>[40]</sup>。纯化后,所得 CDs 具有均匀的粒径,在乙醇溶液中发出明亮绿光,荧光量子效率高达 72%,而在密集薄膜中也同样保持高荧光量子效率(PL QY=65%)。

### 3 氮掺杂碳纳米点的应用

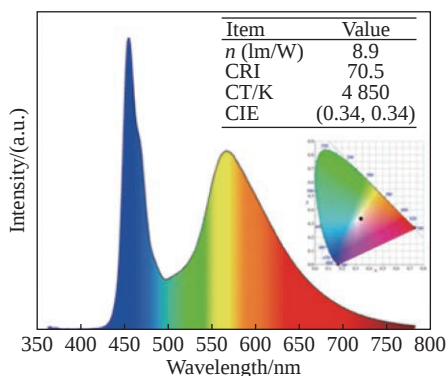
#### 3.1 氮掺杂碳纳米点在白光发光二极管中的应用

荧光粉在照明行业,尤其是白光发光二极管(WLEDs)领域的需求量很大<sup>[41]</sup>。目前商用荧光粉大多以稀土材料为主,然而,稀土材料在开采和精炼过程存在严重的环境不友好问题,并且作为

一种不可再生资源,可能面临供应短缺<sup>[42]</sup>。因此,开发环保、可持续生产的高效荧光粉十分必要。近年来,碳纳米点荧光粉由于具有可调控荧光发射,低毒性,制备简单等特点受到了人们的关注。本课题组 Sun 等利用具有良好光学性能的绿光发射 g-CDs@starch 荧光粉作为铟镓氮 LED 芯片的颜色转换层,制备了国际照明委员会(CIE)色度坐标为(0.26, 0.33)的冷白光发射 LED<sup>[36]</sup>。为了获得不同色温的 LED,本课题组 Zhou 等利用静电组装修备的绿光发射 CDs@BaSO<sub>4</sub> 复合物荧光粉与聚二甲硅氧烷(PDMS)按不同比例(从 3:1 到 0.1:1)混合,涂覆在铟镓氮 LED 芯片上,实现了不同色温的 LED<sup>[38]</sup>。其中 CDs@BaSO<sub>4</sub> 复合物荧光粉与 PDMS 比例为 2:1 时,得到 CIE 坐标为(0.34, 0.39),色温为 5002 K,显色指数(CRI)为 72,发光能效为 21 lm/W 的 WLED。本课题 Liu 等利用柠檬酸与 b-PEI 通过一步水热法制备的固态发光碳纳米点作为光转换层,制备了 CIE 坐标为(0.34, 0.34)的正白光发射 LED,如图 8(a)(彩图见期刊电子版)所示,其色温为 4850 K, CRI 为 70.5<sup>[39]</sup>。

同时,为提高 WLED 的 CRI,本课题组 Zhai 等将 g-CDs@starch 复合物和红光发射碳纳米点@聚乙烯吡咯烷酮(r-CDs@PVP)复合物作为光转换层,先后涂覆在蓝光发射铟镓氮 LED 芯片上,制备了 CIE 坐标为(0.33, 0.33), CRI 为 92 的 WLED<sup>[43]</sup>,如图 8(b)(彩图见期刊电子版)所示。

此外,为解决传统蓝光发射铟镓氮 LED 芯片对人眼有害的问题,本课题组 Tian 等以柠檬酸和尿素为原料,调节水,甘油和 DMF 的比例作为溶剂,通过溶剂热法得到蓝光碳纳米点(B-CDs),绿



(a)



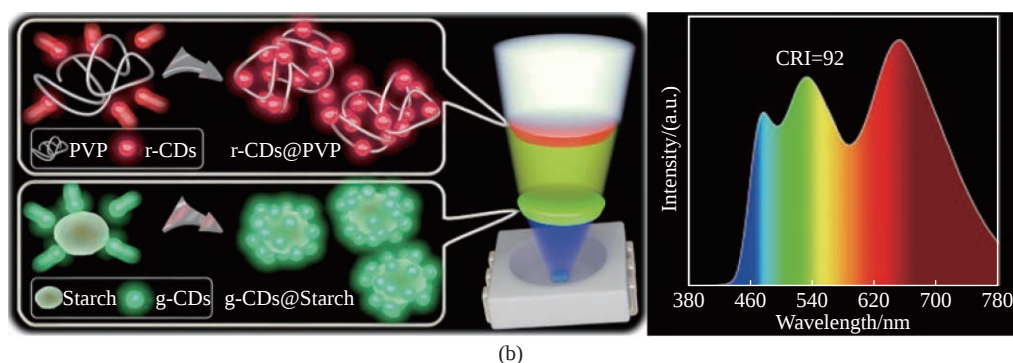


图8 (a)基于以柠檬酸和 b-PEI 为原料合成的 CDs 荧光粉的 WLED<sup>[39]</sup>; (b)基于 g-CDs@starch 和 r-CDs@PVP 荧光粉的 WLED<sup>[43]</sup>

Fig. 8 (a) WLED of CDs phosphor fabricated by citric acid and b-PEI<sup>[39]</sup>; (b)WLED based on g-CDs@starch and r-CDs@PVP phosphor<sup>[43]</sup>

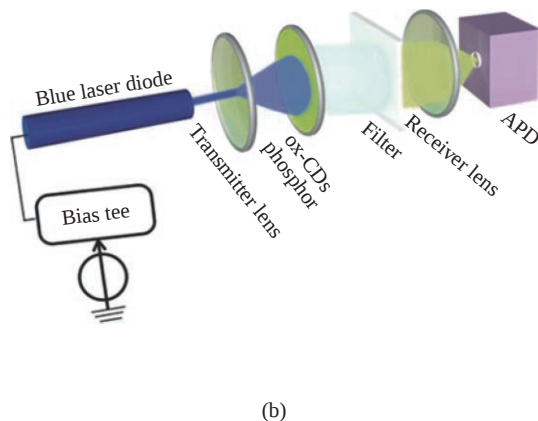
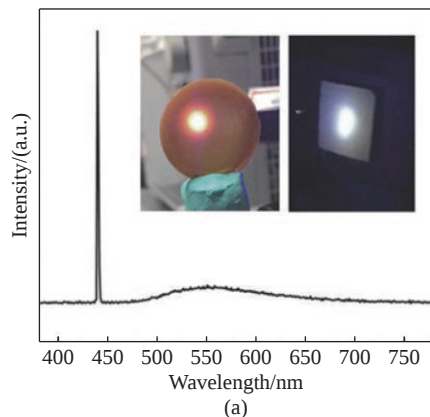
光碳纳米点(G-CDs)和红光碳纳米点(R-CDs)。将 B-CDs, G-CDs 和 R-CDs 按照 10 : 10 : 1 的质量比与硅酸钠混合后进行微波脱水固化, 制备了固态白光发射碳纳米点@硅酸钠荧光粉 W-CDs, 以 W-CDs 作为紫外发射铟镓氮 LED 的光转换层, 制备了 CIE 坐标为(0.32, 0.33), 色温为 6109 K, CRI 为 88 的正白发射 LED<sup>[44]</sup>。

### 3.2 氮掺杂碳纳米点在光通讯中的应用

随着快速无线数据通信需求的迅速增长, 现有的宽带射频/微波无线技术由于带宽和频谱拥塞的限制, 面临着巨大的压力。使用发光二极管(LEDs)或激光进行照明和无线数据传输的可见光通信技术(VLC)由于能效高、通信频谱不受管制、环境友好、安全性高和无射频干扰等优点, 有望作为代替技术<sup>[45]</sup>。因此, 开发一种基于无毒材料、高荧光量子效率和短发光寿命的 VLC 荧光粉具有重要意义。稀土荧光粉已经成功应用于

VLC, 然而这些材料存储有限, 同时荧光寿命长, 而长寿命会限制 VLC 的固有系统带宽<sup>[46]</sup>。

针对上述问题, 本课题组 Zhou 等采用荧光寿命仅有 6 ns 的双氧水处理的碳纳米点(ox-CDs)作为光转换层, 实现白光发射(图 9(a)), 使用图 9(b)所示的实验装置进行小信号频率响应测试, 确定 ox-CDs 光转换层发光的调制带宽, 实现了调制带宽高达 285 MHz 和数据传输速率约为 435 Mbps 的 VLC 系统(图 9(c)~9(d)彩图见期刊电子版)<sup>[10]</sup>。此外, 本课题组 Liu 等使用荧光寿命为 4 ns 的固态发光碳纳米点作为光转换层, 实现了调制带宽为 55 MHz 和数据传输速率约 181 Mbps 的 VLC 系统<sup>[33]</sup>。本课题组 Tian 等使用 W-CDs 荧光粉作为光转换层, 用紫外光激发实现了调制带宽为 75 MHz 和数据传输速率约 224 Mbps 的高性能 VLC 系统。



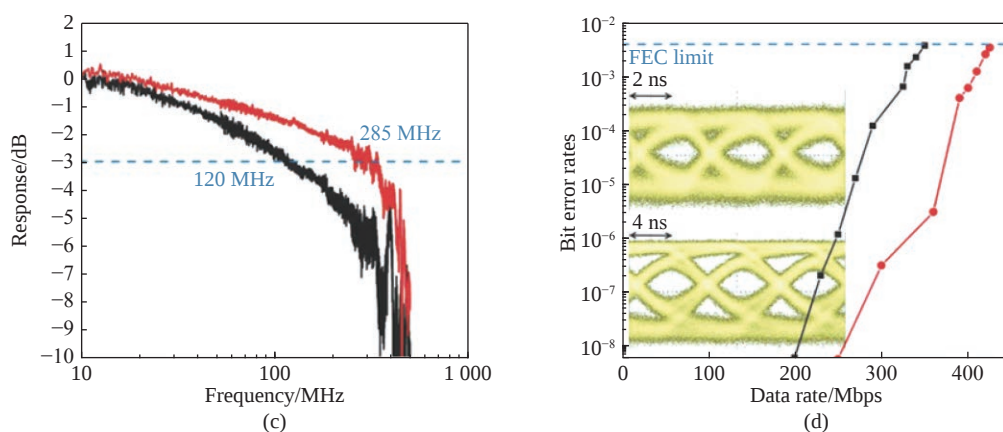


图 9 (a)使用蓝光激光二极管和 ox-CDs 荧光粉产生的白光光谱;(b)小信号频率响应和数据传输测量原理图;(c)ox-CDs(黑线)和蓝色激光与 ox-CDs 组成的白光源(红线)的频率响应;(d)ox-CDs(黑线)和白光(红线)的 OOK 线在不同数据速率下的误码率<sup>[10]</sup>

Fig. 9 (a) White light spectrum generated by blue laser diode and ox-CDs phosphor; (b) schematic diagram of small-signal frequency response and data transmission measurements; (c) frequency responses of the ox-CDs (black line) and white-light (red line) source combining the blue laser and ox-CDs; (d) BER of OOK of ox-CDs (black line) and white-light (red line) at different data rates<sup>[10]</sup>

### 3.3 氮掺杂碳纳米点在信息加密中的应用

光学数据加密在文件安全、数据存储和防伪等应用中起着重要的作用<sup>[47]</sup>。本课题组 Zhang 等以柠檬酸和尿素制备绿光发射碳纳米点(CDs-g),以柠檬酸和氨水制备蓝光发射碳纳米点(CDs-b)。由于碳纳米点的表面官能团具有亲水性,故所制备碳纳米点在水和乙醇中可以分散,在甲苯中会聚集。在甲苯中分别加入 CDs-g 和 CDs-b 的乙醇溶液可以诱导形成两种聚集诱导荧光淬灭的超级碳纳米点(supra-CDs-g 和 supra-CDs-b)。利用双色超级碳纳米点的形成与破坏来控制荧光淬灭与恢复,可以实现多重加密。如图 10(a)所示,将图像喷水打印在 supra-CDs-b 涂层纸上,该图像处的 supra-CDs-b 在水中可分散形成 CDs-b,在紫外光激发下显现蓝光。“CIOMP”符号是用 supra-CDs-g 甲苯溶液手写上去的,在全面积喷水处理之后,原图像融合在背景中,而手写的“CIOMP”符号在紫外光激发下发出明亮的绿光。这种碳纳米点多重荧光加密具有成本低、制备方便、环境友好等优点,在防伪、信息加密等领域具有实现多级加密的巨大潜力<sup>[48]</sup>。

近年来,室温磷光材料作为一种数据加密介

质,能够发出持久磷光而消除背景干扰,引起了人们的关注<sup>[49]</sup>。本课题组 Tian 等将原始的蓝光碳纳米点 CD-1 和 CD-1 经 200 °C 热处理后获得的碳纳米点 CD-2 分别与聚乙烯醇(PVA)复合形成 CD-1@PVA 和 CD-2@PVA。观察发现,CD-1@PVA 薄膜只有在 200 °C 热退火后才能观察到磷光,而 CD-2@PVA 薄膜在 150 °C 热退火后就能观察到磷光。热处理产生磷光的原因: (1)CD 中三线态淬灭剂(氧气)减少; (2)通过 CD 与 PVA 的化学键联,使 CD 表面及周围官能团的振动/转动引起的能量耗散被抑制。利用两种复合材料产生磷光的热处理温度不同,实现了热处理控制的多级数据加密。在此基础上,本课题组 Bao 等利用绿光发射碳纳米点与 PVA 复合,经 200 °C 热处理后制备了具有室温磷光发射特性的 CD@PVA 复合物,喷水处理后,CD@PVA 磷光淬灭,荧光未发生明显变化,其发光机理如图 10(b)所示。当水分子渗透到 CDs@PVA 复合材料中,导致复合物刚性结构被破坏,CDs 表面基团振动造成的无辐射跃迁增强,同时增加了磷光淬灭剂渗透的可能性,从而降低了复合物的磷光强度。在 100 °C 热退火后,复合物的刚性骨架逐步恢复,非辐射跃

迁被限制, 磷光信号又被恢复。基于这种磷光信号的开关, 通过水处理和后续不同温度下的分步

热退火, 实现了对磷光信号的控制, 从而实现多重数据加密<sup>[50]</sup>。

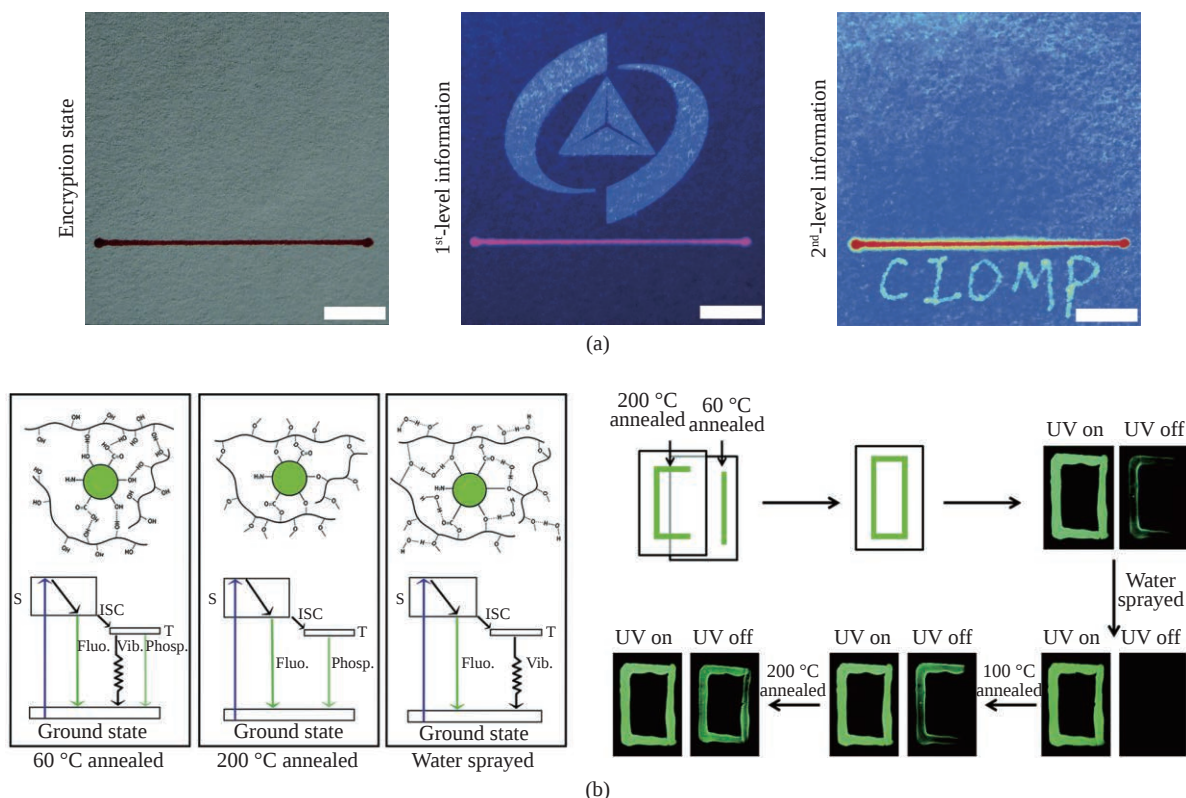


图 10 (a)使用 supra-CDs 喷水打印实现的数据加密照片<sup>[48]</sup>; (b)CD@PVA 复合材料在 60 °C 退火、200 °C 退火和水雾喷涂后的发光机制示意图及经水雾喷涂、60 °C 和 200 °C 退火的 CD@PVA 复合材料进行多重信息加密的示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 10 (a) Data encryption photograph obtained by supra-CDs water-jet printing<sup>[48]</sup>; (b) schematic diagram of luminescence mechanism of CD@PVA composites with annealing temperature of 60 °C and 200 °C, and after water spraying, and corresponding multiple data encryption graph<sup>[50]</sup>

### 3.4 氮掺杂碳纳米点在生物成像中的应用

碳纳米点制备成本低, 具有高生物相容性和良好的发光特性, 应用在生物成像领域具有独有的优势。近红外区(700~1700 nm)是光激发活体成像及治疗的理想光学窗口, 为了实现理想的组织穿透深度, 需要激发及发射光都位于近红外区<sup>[51-52]</sup>。由于碳纳米点难以实现近红外区的吸收及发射, 碳纳米点在活体荧光成像中的应用仍面临困难。本课题组 Li 等使用含有吸电子基团 C=O 的 PVP 修饰碳纳米点, 修饰后的 C=O 基团作用于 CDs 外层和边缘, 外层与内核的共轭结构遭到破坏, 而表面元素氧化态升高, 降低了表面 LUMO 能级, 从而实现了碳纳米点在近红外光激发下的近红外发射<sup>[30]</sup>。利用碳纳米点 PVP 复合

物(CD/PVP)水溶液作为荧光成像试剂实现了在小鼠胃部、皮下及血液循环过程中的活体近红外荧光成像, 如图 11(a) (彩图见期刊电子版)所示。本课题组 Li 等使用上转换发光碳纳米点 NIR-CDs 为成像试剂, 实现小鼠活体近红外上转换荧光成像。通过皮下注射 NIR-CDs, 在 808 nm 连续激光激发下, 可以观察到明亮的 UCPL 荧光<sup>[33]</sup>。本课题组 Bao 等将硫氮共掺杂近红外发射 CDs 尾静脉注射到 H22 荷瘤小鼠的体内, 图 11(b)为其近红外荧光成像照片, 碳纳米点经尾静脉注射入小鼠体内 3 h 后可被动靶向富集于肿瘤部位, 且可经肾脏代谢由尿液排出体外<sup>[29]</sup>。体内 CDs 的被动靶向如图 11(c) 所示。

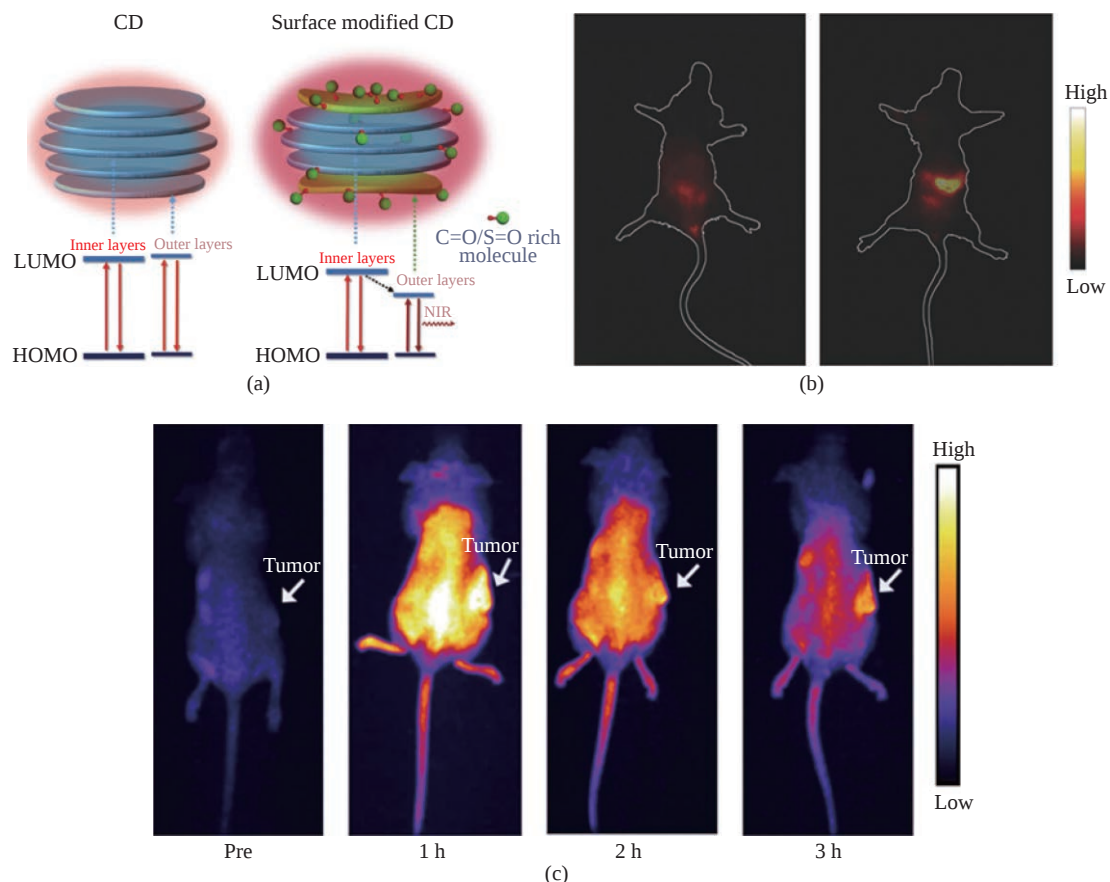


图 11 (a)未经处理的 CDs 和富含 C=O 分子修饰的 CDs 的结构和能级对比示意图; (b)CD/PVP 水溶液灌胃前后小鼠活体荧光成像<sup>[30]</sup>; (c)体内 CDs 的被动靶向: 注射 CDs 后小鼠尸体在不同时间点的近红外荧光成像<sup>[29]</sup>

Fig. 11 (a) Schematic of structure and energy level alignments of nontreated CDs and CDs modified with C=O-rich molecules; (b) in Vivo NIR fluorescent images of a mouse before and after gavage injection of CDs in PVP aqueous solution<sup>[30]</sup>; (c) passive targeting of CDs in vivo: NIR fluorescence images of mouse bodies after intravenous injection of CDs at various time points<sup>[29]</sup>

### 3.5 氮掺杂碳纳米点在肿瘤治疗中的应用

癌症致死率很高, 一直严重威胁着人类的健康。目前治疗癌症的主要方法包括手术切除、放疗、化疗等, 这些方法也存在明显的副作用如身体功能紊乱, 免疫力下降, 器官和组织损伤等。光热治疗(PTT)作为一种新型技术, 因其非侵入式、非电离性和对组织伤害小等特点而受到越来越多的关注。如图 12 所示, 光热转换特性可以使纳米材料在近红外光源照射下产生足够的热量, 从而消灭肿瘤细胞, 对肿瘤的靶向作用不会损伤周围组织<sup>[53]</sup>。由于碳纳米点可实现高效率的近红外光热转换, 有潜力作为新型光热转换试剂, 应用于肿瘤的光热治疗。

本课题组 Bao 等使用光热转换效率为 59% 的硫氮共掺杂 CDs, 成功完成小鼠肿瘤的光热治疗<sup>[29]</sup>。CDs(0.2 ml, 1000  $\mu\text{g/ml}$ )经尾静脉注射后富集于小鼠肿瘤部位后, 用 655 nm( $1 \text{ W/cm}^2$ )波长的激光照射肿瘤部位, 3 min 后肿瘤区温度迅速上升到 55  $^{\circ}\text{C}$ , 延长治疗时间到 5 min, 肿瘤部位温度可达到 59~71  $^{\circ}\text{C}$ , 足以对肿瘤组织造成不可逆损伤(图 13(a)~13(b))。图 13(c)为不同治疗条件下活鼠体内 H22 肿瘤的生长情况, 治疗组肿瘤在 8 天内逐渐萎缩消失, 小鼠存活 3 个月以上且肿瘤无复发。对照组(注射 PBS 有光照; 注射 CDs 无光照)小鼠肿瘤仍快速生长, 平均存活时间为 14~18 天(图 13(d)), 证明 CDs 可以作为有效

的光热转换试剂实现肿瘤的光热治疗。本课题组 Bao 等使用近红外区具有强吸收和良好光热转换特性(光热转换效率 52%)的 supra-CDs 作为光

热转换试剂,成功应用于肿瘤光热治疗和光声成像<sup>[54]</sup>。

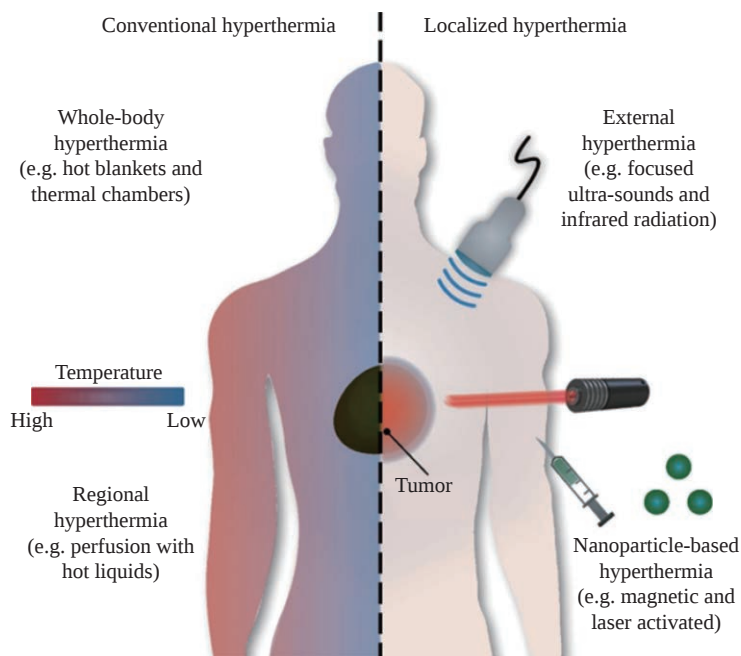


图 12 传统热疗法和基于纳米粒子靶向肿瘤的光热疗法<sup>[53]</sup>

Fig. 12 Representation of the conventional thermal therapy and photothermal therapy based on nanoparticles<sup>[53]</sup>

### 3.6 氮掺杂碳纳米点在锂离子电池中的应用

近年来锂离子电池已经成为人们生活中必不可少的产品。锂离子电池阳极是否具有好的电化学性能,是获得高功率密度和能量密度的关键<sup>[55]</sup>。为提升锂离子电池阳极电化学性能,人们致力于合成高比表面积的碳基材料,以缩短锂离子的迁移路径<sup>[56]</sup>。除此以外,氮掺杂可以通过提高反应活性来改善电化学性能,从而提高碳材料的电导率<sup>[57]</sup>。基于此,本课题组 Zhang 等首次通过合成富氮碳纳米点来制备高氮掺杂三维多孔碳骨架(N-PCFs)<sup>[58]</sup>。图 14 显示了氮掺杂 N-PCFs 可能的形成机理。其中,冻干导致了 CDs 的松散堆积,200 °C 加热后,CDs 之间可能发生交联,这可以防止 CDs 的崩塌并保持 CDs 的介空间,800 °C 加热过程中交联的 CDs 进一步碳化,形成具有自支撑三维结构的 N-PCFs。得益于自支撑多孔结构的特点,N-PCFs 组装的锂离子电池具有高氮掺杂(19 atom%),高比表面积(483.7 m<sup>2</sup>/g)和丰富的微/中孔,锂离子在 N-PCFs 中可快速扩散和吸附。

经各项测试发现,基于 N-PCFs 正极材料的锂离子电池具有高可逆容量,优异的倍率性能和循环稳定性(1000 次循环后,在 0.1 A g<sup>-1</sup> 下为 1437 mAh/g,在 2 A g<sup>-1</sup> 下为 840 mAh/g),在锂离子存储中具有潜在的应用价值。

## 4 总结与展望

碳纳米点作为新兴的纳米发光材料,具有良好的发光特性、低毒性、易于制备和生物相容性高等特点,被广泛地运用在光电器件、可见光通讯、信息加密、肿瘤治疗、生物成像等领域。氮掺杂可以有效调控碳纳米点发光带隙、提高荧光量子效率,并改变碳纳米点的反应活性。在氮掺杂碳纳米点取得迅速进展的同时,也应该看到其所存在的问题。首先,碳纳米点的形成机理、精准结构和发光机制等原理性问题仍不明确,对于碳纳米点的可控合成和物理化学性质调控尚缺乏系统的理论基础和明确的指导方法。其次,碳纳米点体系的有效纯化和可控宏量制备仍面临技术难

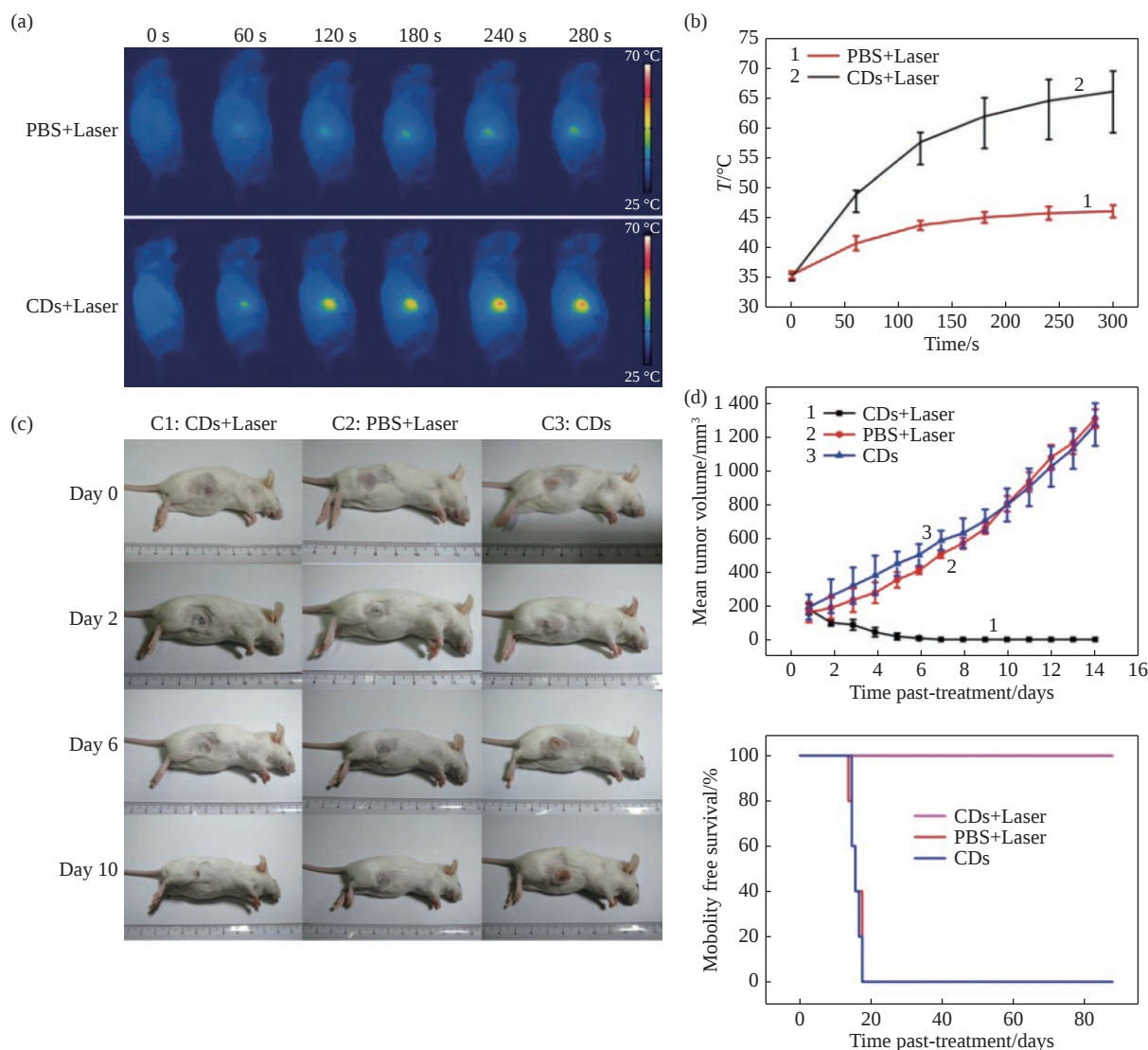


图 13 (a)静脉注射 CDs 的小鼠在不同时间点用  $1 \text{ W/cm}^2$  的  $655 \text{ nm}$  激光照射下的红外热成像图; (b)小鼠肿瘤部位随照射时间变化的温度变化曲线; (c)经不同条件治疗后活鼠体内 H22 肿瘤发展情况图; (d)小鼠 H22 肿瘤生长曲线及各组治疗后的生存率<sup>[29]</sup>

Fig. 13 (a) IR thermal images of mice with intravenous CDs injected at different times under irradiation at the tumor region by  $655 \text{ nm}$  laser at  $1 \text{ W/cm}^2$ ; (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<sup>[29]</sup>

题。这些问题限制碳纳米点的性能优化和应用突破。因此,开展碳纳米点的可控合成及有效纯化,明确碳纳米点的形成机制、结构及发光机理,深入揭示碳纳米点结构与物理化学性质的关系对于优化碳纳米点性能并突破其应用限制具有重要意义,这将是碳纳米点未来研究的重要方向之一。例如,通过研制具有本征态带边发射的碳纳米点,提高碳纳米点结晶度和结构均一度,调控碳纳米

点的能级结构,可以改善碳纳米点电致发光器件的电荷注入、载流子传输及复合效率,进而提高器件性能,突破碳纳米电致发光效率低的问题,使碳纳米点在电致发光领域具有良好的应用前景。另外,具有本征态强吸收及高效电荷分离特性的碳纳米点,通过带隙调控及提高结晶度,有望在光电探测器,尤其是紫外探测器(纳米点的  $\pi-\pi^*$  跃迁对应紫外光响应)中得到良好的应用。

图 14 CDs 和随后合成的 N-PCFs 的示意图<sup>[58]</sup>Fig. 14 Schematic diagram of growth mechanism for the CDs and subsequently synthesized N-PCFs<sup>[58]</sup>

## 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [2] MEHTA A, MISHRA A, BASU S, *et al.*. Band gap tuning and surface modification of carbon dots for sustainable environmental remediation and photocatalytic hydrogen production-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109486.
- [3] 康倩文, 张国, 柴瑞涛, 等. 基于碳纳米点荧光增强检测铝离子[J]. *分析化学*, 2019, 47(12): 1901-1908.  
KANG Q W, ZHANG G, CHAI R T, *et al.*. Synthesis of carbon nanodots for detection of aluminum ion with fluorescence enhancement[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(12): 1901-1908. (in Chinese)
- [4] XU X W, ZHANG K, ZHAO L, *et al.*. Aspirin-based carbon dots, a good biocompatibility of material applied for bioimaging and anti-inflammation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 32706-32716.
- [5] 钟青梅, 黄欣虹, 覃庆敏, 等. 以碳量子点为过氧化物模拟酶的葡萄糖测定方法[J]. *分析化学*, 2018, 46(7): 1062-1068.  
ZHONG Q M, HUANG X H, QIN Q M, *et al.*. Determination of glucose based on carbon quantum dots as peroxidase mimetic enzyme[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(7): 1062-1068. (in Chinese)
- [6] CHEN A Y, LIANG W B, WANG H J, *et al.*. Anodic electrochemiluminescence of carbon dots promoted by nitrogen doping and application to rapid cancer cell detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 1379-1385.
- [7] 邓帅, 李雨珊, 段延芳, 等. 荧光碳点在脊椎类模式动物斑马鱼中的活体成像与毒理学研究[J]. *发光学报*, 2015, 36(4): 485-490.  
DENG SH, LI Y SH, DUAN Y F, *et al.*. Fluorescent imaging and toxicology study of carbon dots in transparent zebrafishes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(4): 485-490. (in Chinese)
- [8] XIONG Y, SCHNEIDER J, RECKMEIER C J, *et al.*. Carbonization conditions influence the emission characteristics and the stability against photobleaching of nitrogen doped carbon dots[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(32): 11730-11738.
- [9] YUAN F L, LI SH H, FAN Z T, *et al.*. Shining carbon dots: synthesis and biomedical and optoelectronic applications[J]. *Nano Today*, 2016, 11(5): 565-586.
- [10] ZHOU ZH 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]. *Advanced Science*, 2018, 5(8): 1800369.
- [11] ARDEKANI S M, DEGHANI A, HASSAN M, *et al.* Two-photon excitation triggers combined chemo-photothermal therapy via doped carbon nanohybrid dots for effective breast cancer treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 651-662.
- [12] SHI Y P, PAN Y, ZHONG J, *et al.* Facile synthesis of gadolinium (III) chelates functionalized carbon quantum dots for fluorescence and magnetic resonance dual-modal bioimaging[J]. *Carbon*, 2015, 93: 742-750.
- [13] 姜杰, 李士浩, 严一楠, 等. 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1567-1574.
- JIANG J, LI SH H, YAN Y N, *et al.* Preparation of N-doped fluorescent carbon dots with high quantum yield for *in-vitro* bioimaging[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(12): 1567-1574. (in Chinese)
- [14] YAN X, CUI X, LI L SH. Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(17): 5944-5945.
- [15] 李俊芬, 王冬秀, 李鹏霞, 等. 一步水热法合成荧光碳点检测锰(VII)[J]. *分析化学*, 2019, 47(5): 731-738.
- LI J F, WANG D X, LI P X, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of carbon dots for detection of manganese (VII)[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(5): 731-738. (in Chinese)
- [16] KANG S H, MHIN S, HAN H, *et al.* Ultrafast method for selective design of graphene quantum dots with highly efficient blue emission[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38423.
- [17] DONG Y Q, PANG H CH, REN SH Y, *et al.* Etching single-wall carbon nanotubes into green and yellow single-layer graphene quantum dots[J]. *Carbon*, 2013, 64: 245-251.
- [18] 杜方凯, 张慧, 谭学才, 等. 基于氮掺杂石墨量子点/硫化镉纳米晶电化学发光传感器检测硫化氢[J]. *分析化学*, 2020, 48(2): 240-247.
- DU F K, ZHANG H, TAN X C, *et al.* Detection of hydrogen sulfide based on nitrogen-doped graphene quantum dots/cadmium sulfide nanocrystals electrochemiluminescence sensor[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(2): 240-247. (in Chinese)
- [19] 邹小波, 史永强, 郑悦, 等. 基于荧光共振能量转移的金纳米粒子/碳量子点荧光纳米探针检测精氨酸[J]. *分析化学*, 2018, 46(6): 960-968.
- ZOU X B, SHI Y Q, ZHENG Y, *et al.* Detection of arginine by AuNPs/CQDs nanoprobe based on fluorescence resonance energy transfer effect[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(6): 960-968. (in Chinese)
- [20] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, 等. 氮掺杂碳点的合成与应用[J]. *发光学报*, 2019, 40(5): 557-580.
- QU S N, SUN M H, TIAN ZH, *et al.* Synthesis and application of nitrogen-doped carbon dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(5): 557-580. (in Chinese)
- [21] ZHU SH J, SONG Y B, ZHAO X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective[J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 355-381.
- [22] ZHAI X Y, ZHANG P, LIU CH J, *et al.* Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(64): 7955-7957.
- [23] 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: Science & Applications*, 2016, 5(7): e16120.
- [24] QU S N, SHEN D ZH, LIU X Y, *et al.* Highly luminescent carbon-nanoparticle-based materials: factors influencing photoluminescence quantum yield[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, 31(11): 1175-1182.
- [25] QU S N, WANG X Y, LU Q P, *et al.* A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 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]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2689-2695.
- [27] SK M A, ANANTHANARAYANAN A, HUANG L, *et al.* Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34): 6954-6960.
- [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]. *Advanced Materials*, 2016, 28(18): 3516-3521.
- [29] 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: Science & Applications*, 2018, 7(1): 91.
- [30] LI D, JING P T, SUN L H, *et al.*. Near-infrared excitation/emission and multiphoton-induced fluorescence of carbon dots[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1705913.
- [31] ZHU X J, SU Q Q, FENG W, *et al.*. Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(4): 1025-1039.
- [32] CHEN G Y, QIU H L, PRASAD P N, *et al.*. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(10): 5161-5214.
- [33] LI D, LIANG CH, USHAKOVA E V, *et al.*. Thermally activated upconversion near-infrared photoluminescence from carbon dots synthesized via microwave assisted exfoliation[J]. *Small*, 2019, 15(50): 1905050.
- [34] CHEN Y H, ZHENG M T, XIAO Y, *et al.*. A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 312-318.
- [35] OYAMA Y, YOSHIKAWA S, WATANABE S, *et al.*. Molecular design of novel non-planar heteropolycyclic fluorophores with bulky substituents: convenient synthesis and solid-state fluorescence characterization[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006, 4(18): 3406-3409.
- [36] SUN M Y, QU S N, HAO ZH D, *et al.*. Towards efficient solid-state photoluminescence based on carbon-nanodots and starch composites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 13076-13081.
- [37] ZHAI Y CH, ZHOU D, JING P T, *et al.*. Preparation and application of carbon-nanodot@NaCl composite phosphors with strong green emission[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 165-171.
- [38] ZHOU D, ZHAI Y CH, 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.
- [39] LIU E SH, LI D, ZHOU X J, *et al.*. Highly emissive carbon dots in solid state and their applications in light-emitting devices and visible light communication[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9301-9308.
- [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 Horizons*, 2019, 4(2): 388-395.
- [41] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2015, 308(5726): 1274-1278.
- [42] LIM S H, KO Y H, RODRIGUEZ C, *et al.*. Electrically driven, phosphor-free, white light-emitting diodes using gallium nitride-based double concentric truncated pyramid structures[J]. *Light: Science & Applications*, 2016, 5(2): e16030.
- [43] ZHAI Y CH, WANG Y, LI D, *et al.*. Red carbon dots-based phosphors for white light-emitting diodes with color rendering index of 92[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 281-288.
- [44] TIAN ZH, TIAN P F, ZHOU X J, *et al.*. Ultraviolet-pumped white light emissive carbon dot based phosphors for light-emitting devices and visible light communication[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(8): 3489-3494.
- [45] ELGALA H, MESLEH R, HAAS H. Indoor optical wireless communication: potential and state-of-the-art[J]. *IEEE Communications Magazine*, 2011, 49(9): 56-62.
- [46] CHUN H, CHIANG C J, MONKMAN A, *et al.*. A study of illumination and communication using organic light emitting diodes[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2013, 31(22): 3511-3517.
- [47] MERUGA J M, CROSS W M, MAY P S, *et al.*. Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(39): 395201.
- [48] ZHANG X T, LI D, ZHOU D, *et al.*. Dual-encryption based on facilely synthesized supra-(carbon nanodots) with water-induced enhanced luminescence[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 79620-79624.
- [49] XU H, CHEN R F, SUN Q, *et al.*. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3259-3302.
- [50] BAO X, USHAKOVA E V, LIU E SH, *et al.*. On-Off switching of the phosphorescence signal in a carbon dot/polyvinyl alcohol composite for multiple data encryption[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(30): 14250-14255.

- [51] HONG G S, ANTARIS A L, DAI H J. Near-infrared fluorophores for biomedical imaging[J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2017, 1(1): 0010.
- [52] PANSARE V J, HEJAZI S, FAENZA W J, *et al.*. Review of long-wavelength optical and NIR imaging materials: contrast agents, fluorophores, and multifunctional nano carriers[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(5): 812-827.
- [53] FERNANDES N, RODRIGUES C F, MOREIRA A F, *et al.*. Overview of the application of inorganic nanomaterials in cancer photothermal therapy[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(11): 2990-3020.
- [54] XU G Y, BAO X, CHEN J Q, *et al.*. In vivo tumor photoacoustic imaging and photothermal therapy based on supra-(carbon nanodots)[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(2): 1800995.
- [55] ZHANG Q F, UCHAKER E, CANDELARIA S L, *et al.*. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [56] ZHANG X L, YANG H, GUO J L, *et al.*. Nitrogen-doped hollow porous carbon nanospheres coated with MnO<sub>2</sub> nanosheets as excellent sulfur hosts for Li-S batteries[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(47): 475401.
- [57] WANG R H, XU CH H, SUN J, *et al.*. Three-dimensional Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes/nitrogen-doped graphene aerogels: nucleation mechanism and lithium storage properties[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7171.
- [58] ZHANG X T, ZHANG ZH Y, HU F, *et al.*. Carbon-dots-derived 3D highly nitrogen-doped porous carbon framework for high-performance lithium ion storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9848-9856.

#### 作者简介:



李 迪(1984—),女,辽宁营口人,副研究员,2007年、2012年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事碳纳米点发光特性及应用方面的研究。E-mail: lidi15@ciomp.ac.cn



孟 李(1995—),男,新疆鄯善人,硕士研究生,2017年于吉林大学获得学士学位,主要从事固态发光碳纳米点材料及应用方面的研究。E-mail: mengli9528@163.com



曲松楠(1979—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,2004年、2009年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事碳基发光材料及应用方面的研究。E-mail: songnanqu@um.edu.mo