

# 红色荧光碳点:合成、性质与应用

朱培元 李振华 朱志军 唐建国

(青岛大学 材料科学与工程学院、杂化材料研究院,山东 青岛 266071)

**摘要** 近年来,碳点作为一类新型的光致发光纳米材料正在迅速发展.众所周知,碳点的合成方法简单,且具有良好的水溶性、高稳定性、低毒性等特性,在某些方面甚至优于传统的半导体量子点,特别是红色荧光的碳点以其优异的光学特性引起了广泛关注.该综述总结了最近几年来有关红色荧光的碳点的研究成果,讨论当下面临的问题并提出对未来的展望.我们希望通过探讨光致发光机理,设计使用特定的前体、合成方法、异原子掺杂和表面处理等使碳点发出特殊的红光并应用于生物成像、光电学、传感等领域.

**关键词** 碳点;红色荧光;制备;应用

**中图分类号** O6-1

**文献标识码** A

## 1 研究前言

碳点(CDs)一般是指粒径小于 10 nm 的碳纳米颗粒,由于其优异的光学特性、合成路线简单、原材料来源广泛和广阔的发展前景而备受关注<sup>[1]</sup>.与有机染料<sup>[2]</sup>和传统半导体量子点(QDs)<sup>[3]</sup>相比,红色荧光的 CDs(R-CDs)不仅有良好水溶性及抗光漂白性的优点,而且具有较低的毒性和较好的生物相容性特点,这归因于 R-CDs 的表面通常有许多官能团,如羰基、羟基、羧基等.良好水溶性、生物相容性以及低毒性这些特性使得 R-CDs 在生物细胞、体内成像等相关生物医学应用中具有独特优势.最近几年有大量的关于 R-CDs 广泛应用于生物细胞成像、生物体内成像、癌症诊断和治疗这些生物医学等领域的报道<sup>[4-7]</sup>. CDs 的制备方法有很多,均归类于“自下而上”小分子融合合成路线和“自上而下”的大的碳基材料分解路线两种方法.通过使用精心设计的小分子前体和制备工艺,可以得到具有特定尺寸、形状和性能的 CDs,使得“自下而上”的方法成为制备 CDs 的常用方法,主要的方法有水热处理<sup>[8]</sup>、溶剂热处理<sup>[9,10]</sup>、微波辅助处理<sup>[11,12]</sup>等.

从发现 CDs 至今,已经有许多有关高效制备 CDs 及其在各个领域应用的报道.这些报道大多数是关于可见光区(400-700 nm)中蓝光、绿光发射的 CDs<sup>[13,14]</sup>,而对于 R-CDs 的报道却相对较少.又因为长波长的 R-CDs 在生物医学成像方面有着无可替代的地位<sup>[15]</sup>,对于 R-CDs 研究值得进一步深入.虽然目前为止 CDs 的发光中心尚不确定,但是我们可以通过选择特殊原材料,采用不同的合成方式,控制合成路径,来探究 CDs 尺寸、形状、表面状态等因素对红光发射的影响.

本文整理了最近有关 R-CDs 的报道,基于已经取得的研究成果,探究 R-CDs 的光致发光(PL)机理,期望总结出长波长荧光发射一般规律.从含有不同官能团的原材料出发,控制合成路径,为合成新型的、具有更高 QY 的 R-CDs 提供一些线索.

## 2 荧光机理

R-CDs 是 CDs 大家族中一员,其荧光机制和 CDs 并无二致.这些纳米颗粒由内部碳核和表面的许多官能团组成,周围电子受激后从最高被占据分子轨道(HOMO)轨道跃迁至最低未被占据的分子轨道(LUMO).最终在去激发过程中返回基态 HOMO,在这个过程中会产生荧光(图 1).尽管近年来人们对 CDs 的光学特性进行了广泛的研究,并取得了很大的进展,但其可调谐 PL 特性背后的机制仍然是一个备受争议的问题.

收稿日期:2019-04-15

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21804074);山东省自然科学基金项目(ZR2018BB051)资助

通讯作者:朱志军,男,汉,博士,副教授,研究方向:新型碳基材料、电化学,E-mail:zhuzhijun@qdu.edu.cn.

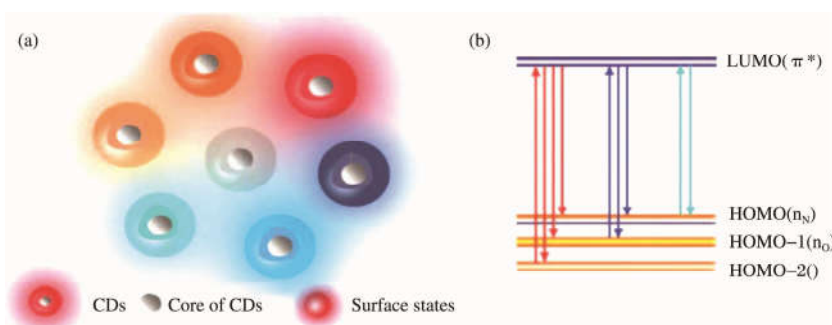


图1 (a) 多种颜色的 CDs 的结构示意图;(b) 多种颜色的 CDs 的能级分布和电子跃迁机理图<sup>[16]</sup>

CDs 发光中心位于内部的  $sp^2$  共轭结构或纳米颗粒复杂的外部表面状态,亦或两者同时作用目前尚无定论. Eda 的团队<sup>[17]</sup> 利用内部完全由  $sp^2$  共轭结构和表面几乎无官能团的氧化石墨烯薄片来研究 CDs 的发光中心. 在紫外线照射下,由几个单层组成氧化石墨烯薄膜发射出蓝色荧光. 通过还原处理这些薄膜来适当地控制  $sp^2$  簇的浓度,可以观察到红色和近红外荧光. 由此他们认为  $sp^2$  共轭结构是 CDs 的发光中心, $sp^2$  共轭结构存在电子跃迁,能带隙由  $sp^2$  区域的大小、形状和比例决定的. 如果说决定 CDs 荧光发射波长的是  $sp^2$  结构域的大小、形状和比例,那么在保证表面状态相同的情况下,增加  $sp^2$  共轭结构,降低能带隙,促使 CDs 的发射光谱红移是可能实现的.

然而,也有许多报道认为发光中心位于 CDs 富含官能团的表面缺陷状态<sup>[18,19]</sup>. 例如 Bao 的团队通过电化学蚀刻碳纤薄膜来制备尺寸分布较窄的 CDs,经过不同周期电化学氧化这些尺寸相近的 CDs,来研究 CDs 表面氧化相关的发光特性. 结果表明 CDs 的表面状态是荧光发射的关键所在,对于表面氧化程度较高的 CDs,可以观察到红移发射. 他们认为较高的表面氧化程度会产生更多的表面缺陷,从而捕获更多的激子,这些俘获激子的跃迁导致了红移发射. 他们的劳动成果为探究 CDs 荧光机制打开了新的窗口,也为我们制备红光发射的 CDs 提供了新的方向.

在过去的几年中,越来越多的证据表明,CDs 的发射既来自于 CDs 核内  $sp^2$  共轭结构产生的固有带隙,也来自于外部表面状态<sup>[20]</sup>. Wang 的团队<sup>[21]</sup> 采用可控脱水缩合和脱氢平面化法(DCDP)制备了 R-CDs(图 2),他们在乙醇溶液中对 1,3-二羟萘和  $KIO_4$  进行溶剂热处理获得 CDs 溶液,然后通过硅胶柱层析纯化获得平均尺寸为 5.0 nm,发射波长峰值位于 628 nm 处,QY 为 53% 的 R-CDs 溶液. 研究结果表明强烈荧光是 R-CDs 内部  $sp^2$  高共轭性结构和外部向外伸展的羟基官能团导致的. 值得注意的是,这种 R-CDs 的吸收与发射光谱的重叠很小,是有利于高效荧光发射的.

虽然这些理论系统地描述了 CDs 的荧光机理,但也只是限定某些特定的现象的解释. 荧光发射的确切起源仍然存在争议,迫切需要进行更多的研究来描绘一幅更加清晰的荧光发射机理图



图2 R-CDs 的制备及生长机理示意图<sup>[21]</sup>

### 3 碳源

距第一次发现光至发光的 CDs 已经过去十几年了,已经有大量的关于 CDs 的报道,其中关于 R-CDs 的报道也不乏少数. 这些报道中有关制备 CDs 所使用的碳源从天然材料到化学材料应有尽有. 其中天然材料

来源广泛、资源丰富,这些源于生活的天然材料被研究者们熟练的应用于 CDs 的合成,但是大多数得到的是短波长如蓝色、绿色荧光的 CDs<sup>[22]</sup>,关于 R-CDs 的制备却鲜有报道.这也证实了 R-CDs 的制备不易,这方面的研究还有待深入.接下来将简介几篇关于天然材料制备 R-CDs 的报道. Ding 的团队<sup>[23]</sup>通过加热无浆柠檬汁的乙醇溶液合成了 R-CDs. 该团队通过溶剂热处理方式(190 °C, 12 h) 获得 R-CDs 的暗棕色溶液,其中平均直径为 4.6 nm,发射波长峰值位于 631 nm 处,最佳激发波长位于 533 nm 处, QY 达到 28% 并表现出对激发波长不依赖的特性. 他们在数据分析的基础上,认为这种 R-CDs 由核内的大  $\pi$  共轭域和表面的非晶区组成. 再结合紫外可见光吸收光谱分析得知,存在 C=O/C=N、C-O 键  $n-\pi^*$  的跃迁,而非简单的 C=C 键  $\pi-\pi^*$  的跃迁,这种独特的吸收特性赋予 R-CDs 长波长发射特性(图 3a). 相似地, Jiang 的团队采用一步碳化处理法(100 °C)以甘蔗渣为起始原料,在  $H_2SO_4$  和  $H_3PO_4$  混合液中合成 R-CDs 原溶液. 最后经过分离、提纯,再分散于  $H_3PO_4$  溶液中获得 R-CDs 溶液,荧光发射波长峰值位于 630 nm 处,吸收波长峰值位于 372 nm 处.(图 3b) 基于数据分析他们认为这种 R-CDs 颗粒内部主要由  $sp^2$  类石墨烯碳结构组成,表面存在含有 C=C、C-C、C-O 和 C=O 官能团,这些官能团是通过纤维素、半纤维素、木质素、淀粉和糖碳化处理形成的,这些特殊的内部结构和表面状态与发射波长及 QY 息息相关.

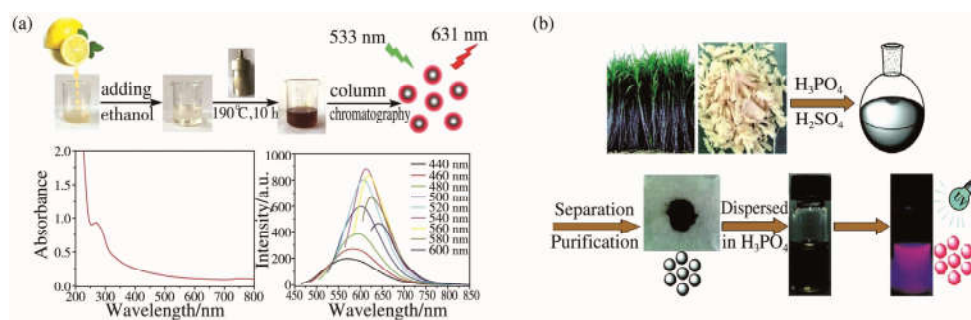


图 3 (a) 以柠檬汁为原料经溶剂热处理制备 R-CDs 的工艺说明以及紫外可见光吸收光谱和荧光光谱<sup>[23]</sup>;

(b) 甘蔗渣中提取物合成 R-CDs 的工艺示意图<sup>[24]</sup>

关于以化学药品为起始原料制备 R-CDs 报道相对较多,这可能与这些化学药品更纯净、易操控和重复性好有关. Tan 的团队<sup>[25]</sup>以对苯二胺( $p$ -PDA)水溶液为原料在酸性环境中合成了 R-CDs,如图 4(a). 他们采用水热处理的方法(200 °C, 2 h),在  $HNO_3$  存在的情况下于高压反应釜中制得了红色荧光 N-CDs,平均尺寸为 3.46 nm, QY 为 15.8%,发射光谱呈现对激发波长不依赖的特性.

此外芳香环的特殊共轭结构决定了其优异的发光特性, Jiang 的团队<sup>[26]</sup>使用苯二胺的同分异构体:邻苯二胺( $o$ -PDA)、间苯二胺( $m$ -PDA)和对苯二胺作为前体在乙醇溶液中分别制备了三种 CDs(分别命名为  $o$ -CDs、 $m$ -CDs 和  $p$ -CDs),在单波长紫外光激发下,  $m$ -CDs、 $o$ -CDs 和  $p$ -CDs 在溶液中发出明亮而稳定的蓝、绿和红光,相应的 QY 分别为 4.8%、10.4% 和 20.6%,如图 4(b). 他们测得了  $m$ -CDs、 $o$ -CDs 和  $p$ -CDs 的平均尺寸分别为 6.0、8.2 和 10.0 nm 以及氮含量分别为 3.69%、7.32% 和 15.57%. 通过数据分析,他们认为 CDs 制备过程中存在分子间环化以及缩合反应,这三种 CDs 的 PL 特性不同是由这些差异造成的. 但要解决这一问题,还需要进行更深入的研究.

在苯二胺的同素异构体中,也有关于  $o$ -PDA 作为原始材料制得 R-CDs 的报道. Liu 的团队<sup>[27]</sup>使用水热处理法制备了高效红色发射氮掺杂碳化聚合物点(CPDs). 这种 R-CDs 拥有很高的 QY,其中在水溶液中为 10.83% 和乙醇溶液中为 31.54%,如图 4(c). 他们认为在高温高压下,  $o$ -PDA 分子在  $HNO_3$  溶液中存在的硝化、还原、质子化、氧化聚合、碳化反应,可能形成具有共轭  $\pi$  系统骨架的 CPDs,这些共轭  $\pi$  系统和氢键是吸收和发射波长的红移的主要原因.

此外,常见的含羧基和羟基的柠檬酸也被广泛用于 R-CDs 的合成. 很早之前,研究者们发现氮原子掺杂合成的 CDs 通常产生明亮的荧光. 于是氮元素掺杂合成 CDs 备受研究者们青睐. 与其他元素相比,氮元素容易获得,氮掺杂是一种有效的方法. Ding 的团队<sup>[28]</sup>使用柠檬酸和乙二胺为前体甲酰胺为溶剂,通过溶剂热处理冷却后,使用滤膜(0.22  $\mu m$ ) 去除大颗粒,加入丙酮沉淀得到固态 R-CDs. PL 发射光谱波长峰值位于 627 nm, QY 达到了 53%(对于目前的已知的 R-CDs 来说是非常突出的). 与其它以柠檬酸为原始材料合成的 CDs 相比,氮含量高 30%,而且石墨化程度更高. 无独有偶,最近 Gao 团队<sup>[29]</sup>采用柠檬酸与中性红为原料经水热处理制备了 R-CDs,在水溶液和固体中均显示红色荧光. 其 R-CDs 溶液的 QY 为 12.1%,具有良好的抗光漂白性.

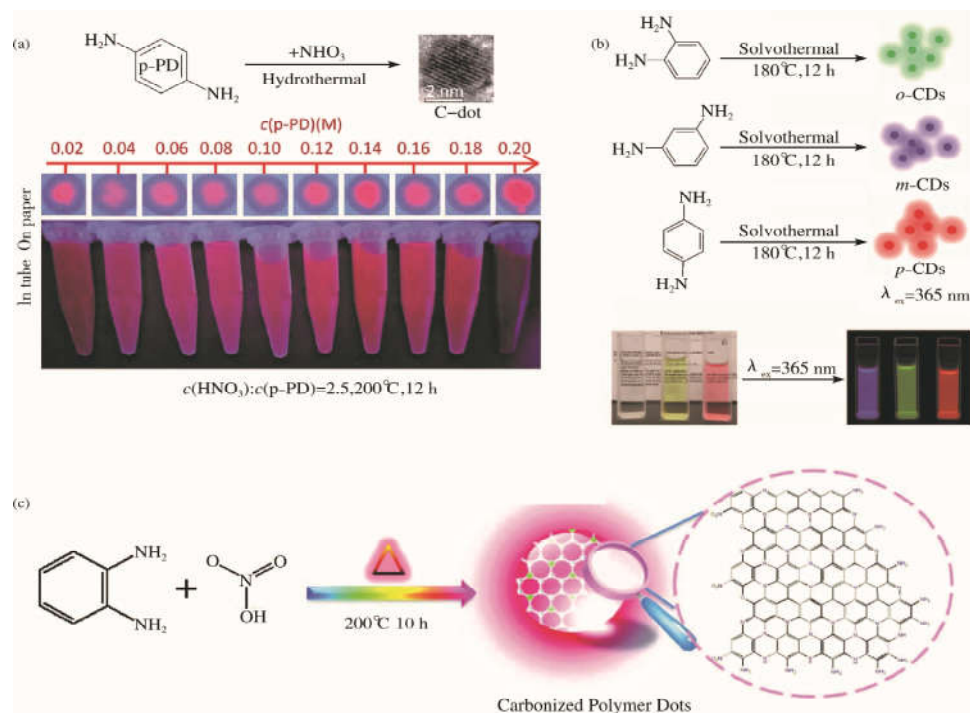


图 4 (a)R-CDs 合成原理图以及 365 nm 紫外光照射下 R-CDs 水溶液在滤纸和试管中荧光照片<sup>[25]</sup>; (b) 三种不同的苯二胺异构体合成 *m*-CDs、*o*-CDs 和 *p*-CDs 原理图, 以及日光(左)和紫外 365 nm(右)照射下三种不同的 CDs 荧光照片; (c) 在 HNO<sub>3</sub> 的存在下推测出共轭芳香族苯骨架 CPDs 的可能形成机理图<sup>[27]</sup>

综上所述,原始材料对于制备 R-CDs 具有重要作用,碳源氮源的复杂性决定了合成 R-CDs 多样性. 虽然,CDs 从 2004 年被发现至今十几年过去了,各种荧光的 CDs 发展的较为成熟,但是相对相对于短波长发射的 CDs,R-CDs 处于种类较少状态. 因此我们期望可以通过寻找特殊的前体来制备 R-CDs 以及一些特定的方式来提高 QY.

## 4 合成策略

### 4.1 合成方式

CDs 合成一般可分为两大类:“自上而下”和“自下而上”的制备方式. 前者是通过化学、电化学或物理方法将较大的碳结构分解或分裂成较小的纳米级碳结构<sup>[30,31]</sup>,如通过减小石墨、石墨烯、氧化石墨烯薄片或碳纳米管等具有完美 sp<sup>2</sup> 共轭结构的材料的尺寸;后者则通过有机小分子热解和碳化或发生小范围内的聚合生成碳纳米颗粒<sup>[32]</sup>. 这种方法可以利用设计前体和制备工艺来控制 CDs 的结构、形状、尺寸,从而使其发出独一无二的荧光. 同时,“自下而上”制备 CDs 的方法因其成本较低、效率较高适用于大规模生产,在实际应用中占据领导地位. 如 Yuan 的团队使用高度对称间苯三酚(PG)制备了六元环化的三角形结构的 CDs(T-CDs),三角形结构量子产率高达 54%-72%,通过控制反应时间、硅胶柱层析法纯化制得红色荧光的 T-CDs(图 5).

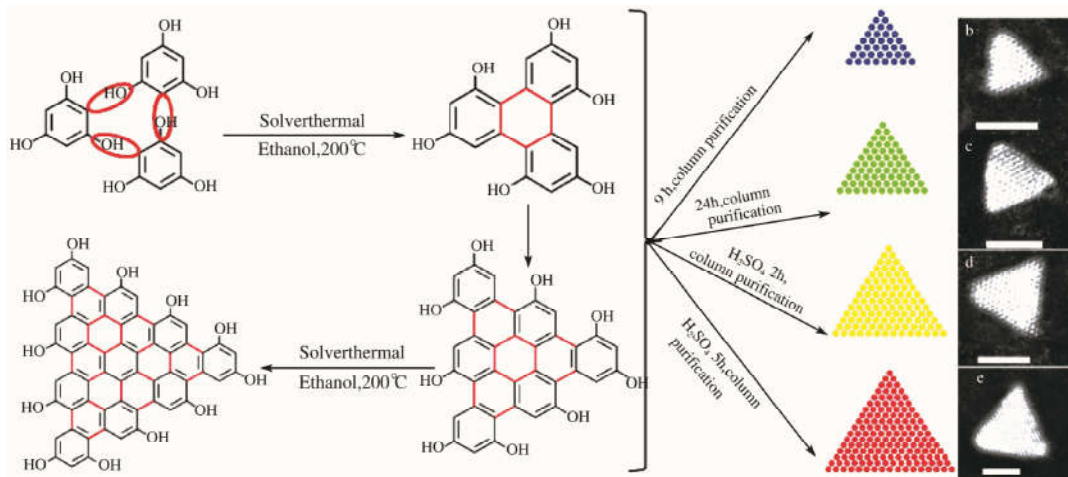


图 5 窄带宽发射三角形 CDs 制备及生长机理示意图以及经像差校正后的 HAADF-STEM 图像

#### 4.2 反应条件

许多报道表明,不仅制备 CDs 前体的选择对其荧光特性有着重要的影响,而且反应条件也是 CDs 拥有特殊波长和 QY 的决定性因素.这些反应条件包括溶剂、反应时间、温度、pH 等,尤其是溶剂的选择对合成独一无二的 CDs 意义重大.

Ding 的团队<sup>[32]</sup>报道了一篇由溶剂控制合成可调谐发射 CDs 的方法,他们使用了四种不同的溶剂(甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙醇和硫酸溶液)对 L-谷氨酸和 *o*-PDA 的前体进行溶剂热处理(210 °C, 10 h),制得了最大发射波长为 443、515、544、571、594、640、715 和 745 nm 的 CDs(图 5).他们又对蓝色荧光 CDs(B-CDs)、绿色荧光 CDs(G-CDs)、黄色荧光 CDs(Y-CDs)和红色荧光 CDs(R-CDs)进行深入研究并发现溶剂在溶解热条件下控制了 CDs 的脱水和碳化过程.他们认为溶剂影响了碳核中 C=C 和 C=N 的含量,从 B-CDs 到 R-CDs 石墨化程度越来越高,相应碳核中氮掺杂芳香环含量逐渐增加,sp<sup>2</sup> 共轭结构区域逐渐增大.另一方面,这些 CDs 表面具有丰富的极性官能团(O-H/N-H、C=O/C-O),经溶剂脱水反应后,氧和碳的原子含量比从 19.78%(B-CDs)下降到 7.37%(R-CDs),氮掺杂多芳香族结构的含量却逐渐提高.此外,当 PL 发射颜色从蓝色转移到红色时,它们的粒径逐渐增加(1.8、3.1、5.2 和 7.6 nm).最终,他们认为纳米颗粒大小和石墨态氮含量协同控制着 CDs 发射波长及 QY,而这些因素又是由溶剂控制前体的脱水和碳化过程确定的.因此溶剂的选择对合成 R-CDs 的意义重大.

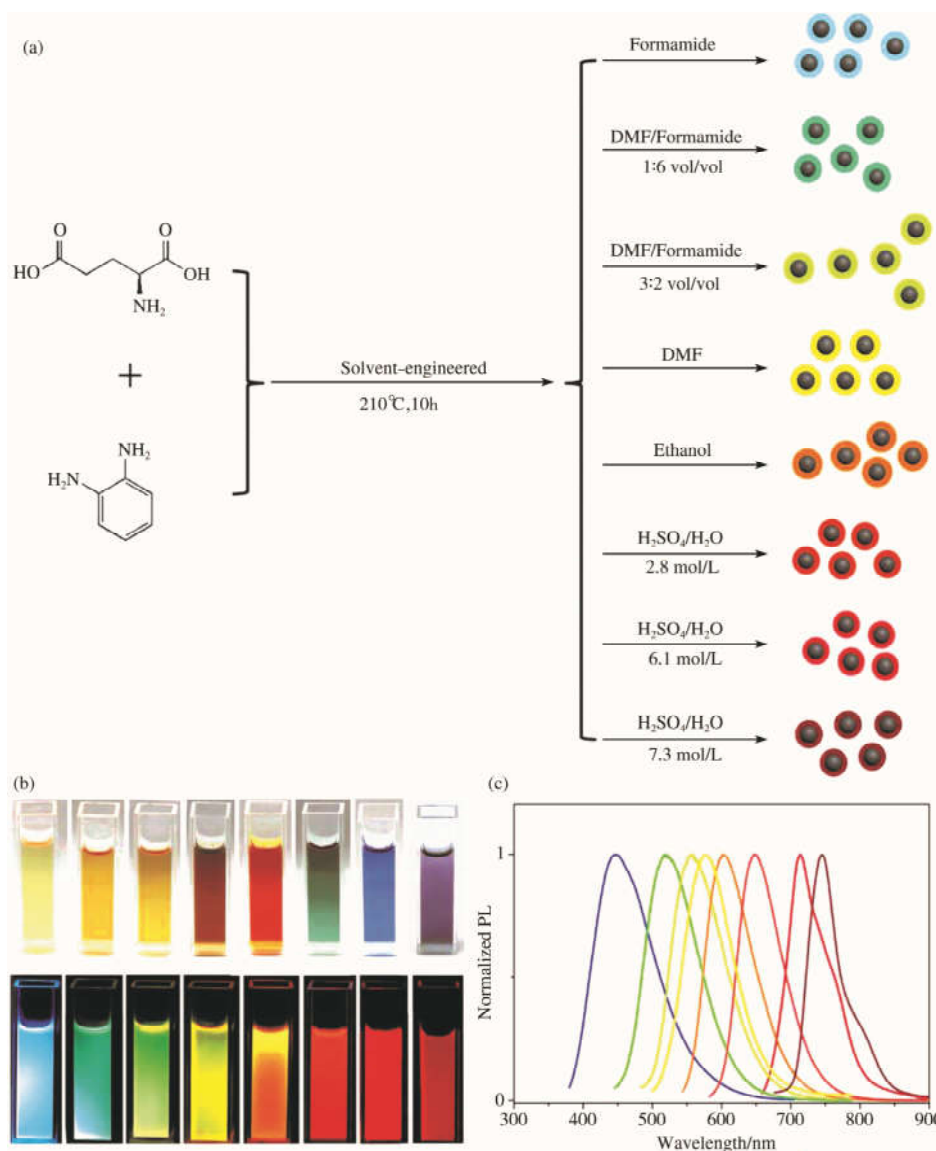


图5 (a) L-谷氨酸和邻苯二胺为原料,采用溶剂工程方法合成多色荧光 CDs;(b)日光(上)和紫外线(下)照射下的 CDs 溶液的照片;(c)上述样品在 365 nm 激发下的发射光谱图<sup>[33]</sup>

相似的,Zhu 的团队<sup>[34]</sup>使用柠檬酸和尿素为前体,通过在水热处理(180 °C, 8 h)条件下改变反应溶剂,

合成了不同颜色荧光发射的 CDs. 在此过程中,他们分别使用水、乙醇、DMF 作为反应溶剂,制得 B-CDs、G-CDs、R-CDs,激发波长分别在 320、460、560 nm 处,相应的 QY 为 34%、19% 和 47%. 由此可见控制溶剂也是合成 R-CDs 一种简便易行的方法.

### 4.3 异原子掺杂

近年来,由异原子掺杂合成的 CDs 独特的荧光性质优而备受关注. 关于研究掺杂 N、S、F、O 以及金属离子等异原子制备高效的 R-CDs 方法的报道越来越多. 其中 N 掺杂已成为制备特殊荧光的 CDs 最常用、最有

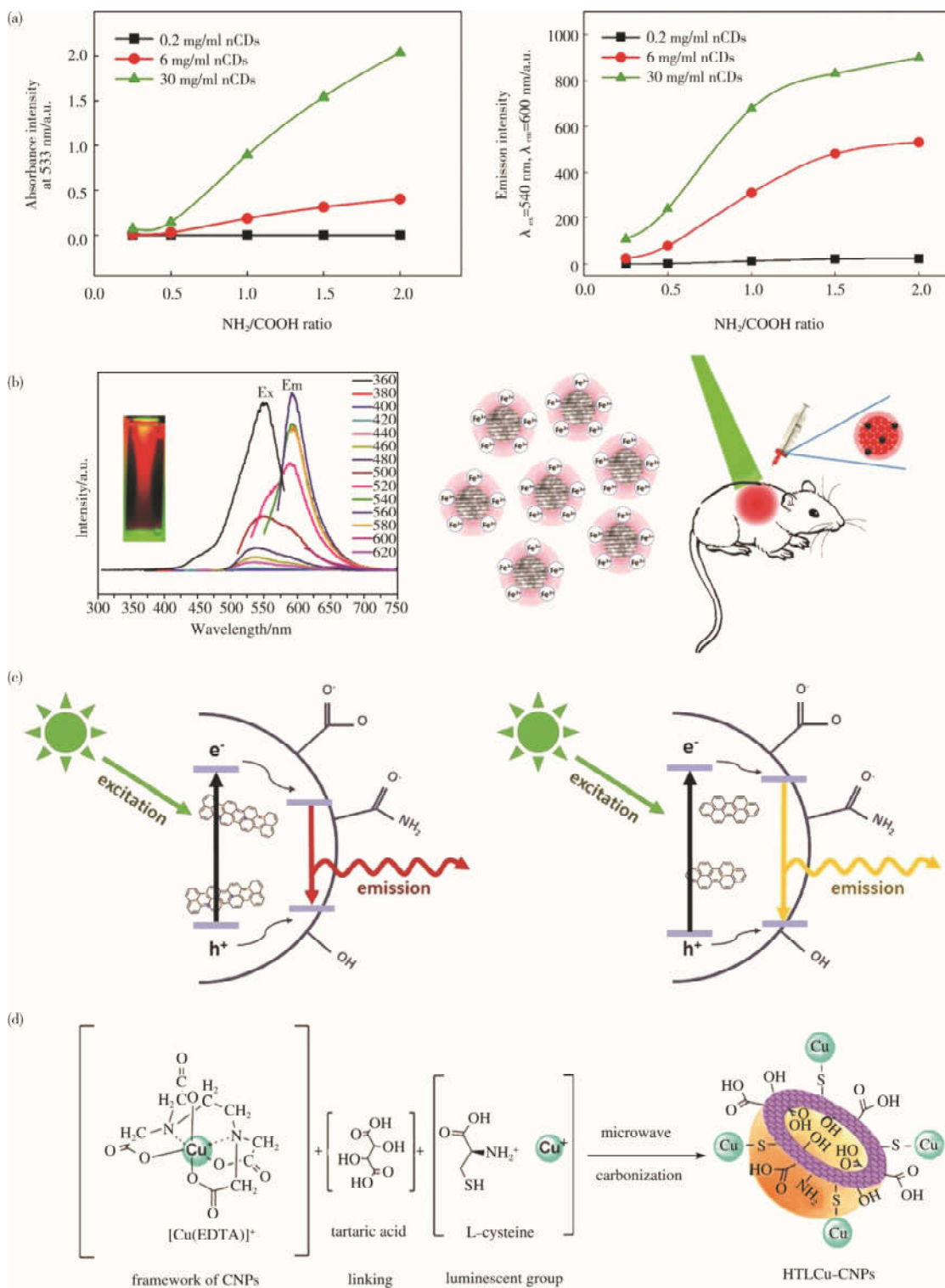


图 6 (a) 不同浓度、不同胺酸比的掺氮 CDs 的吸收和发射光谱<sup>[35]</sup>; (b) 在不同的激发波长激发下的发射光谱图以及在 594 nm 发射下的激发光谱图以及生物成像示意图<sup>[36]</sup>; (c) 氟掺杂后红移 PL 发射机理示意图,由于氟掺杂导致的  $\pi$  电子体系范围的增大,缩小了  $\pi-\pi^*$  跃迁的能隙,导致表面态的能隙变小<sup>[37]</sup>. (d) 合成 HTLCu-CNPs 的原理图<sup>[39]</sup>

效的方法, Karakoc,ak 的团队<sup>[35]</sup> 研究出了以柠檬酸和乙二胺为原料,采用微波热解法制备氮掺杂 R-CDs 的方法,如图 6(a). 他们通过优化热解时间、胺胺摩尔比和反应物浓度,使得荧光效率最大化. 其中胺分子作为表面钝化剂和氮掺杂前体. 基于数据分析,他们认为增加氨基和羧基比率会促进 C-N 键的形成,CDs 中含氮量的增加是其深红色荧光发射的至关重要的因素.

Miao 的团队<sup>[36]</sup> 提出了一种利用 S 和 N 元素掺杂效应合成红色发光 CDs(S,N-CDs) 的简便方法,如图 6(b). 他们根据能带隙理论(窄带隙会导致长波长发射),S 的电负性比 O 或 N 更低,掺杂 S 可以进一步缩小 N 掺杂 CDs 的带隙. 基于这些理论,他们设计将噻吩、吡咯环、-SCN 等新官能团引入 CDs 中,于是使用柠檬酸和硫脲为前体在丙酮中水热处理(160 °C, 8 h),制得 S,N-CDs 最大激发波长和发射波长分别为 560 nm 和 610 nm. 红色发射的 S,N-CDs 具有较高的 QY(在乙醇中为 29%,在水中为 22%) 和较长的荧光寿命(12.9 ns),结果表明  $sp^2$  结构与噻吩和吡咯单元的共轭作用导致了 CDs 的激发波长和发射波长发生明显的红移. 这些独特的光学特性为制备 R-CDs 提供新的思路.

最近 Yang 的团队<sup>[37]</sup> 通过 F 元素的掺杂制备了荧光光谱红移的 CDs,他们采用微波辅助处理法以柠檬酸、尿素和氟化钠为前体制备了 R-CDs,如图 6(c). 他们通过对比其他条件相同情况下的掺氟和不掺氟 CDs,发现掺氟的样品在 530 nm 激发波长的激发下,CDs 的发射光谱发生了红移. 基于数据分析,他们推断出掺氟 CDs 由表面的非晶区和碳核的高晶区组成,掺氟导致 CDs 表面含有更多的含氧官能团以及碳化过程中减少了内部碳核  $sp^2$  层间距. 他们首次揭示了氟掺杂导致 CDs 核中  $\pi$  电子系统的范围增大,从而导致 PL 发射发生红移.

此外,金属离子的掺杂也能用于 R-CDs 的制备,Dong 的团队<sup>[38]</sup> 报道了一篇  $Eu^{3+}$  修饰的 R-CDs. 他们采用微波辅助法以聚乙二醇(PEG400)、 $EuCl_3$  溶液为原料,在氩气氛围下微波加热(200 °C, 20 min) 制得不透明的悬浮液,经离心和洗涤后得到黄色粉末. 这些粉末在 300 nm 激发波长的激发下,表现出强烈的红色荧光,其发射波长峰值位于 615 nm 处. Fan 的团队<sup>[39]</sup> 也报道了一篇关于  $Cu^+$  掺杂的 R-CDs 的制备的文章,他们从结构、连接剂、发光官能团等方面设计了具有均匀尺寸的  $sp^2$  共轭结构的 CDs 高效合成策略. 他们采用微波辅助热解 N-(2-羟乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸(HEDTA)、酒石酸、半胱氨酸和  $CuCl$  溶液制备 R-CDs(图 6d). 最终他们制备了以  $[Cu(EDTA)]^+$  复合物为  $sp^2$  结构区域的框架,酒石酸作为发光基团和骨架之间或骨架之间的链接剂, $Cu^+$  复合物作为红色发光基团的自组装空心球体结构的 CDs(HTLCu-CNPs),发射波长峰值位于 620 nm 处(激发波长为 380 nm). 经有机硅烷功能化后,QY 达到 47%.

由此可见,异原子掺杂对于合成 R-CDs 有着重大意义. 这些异原子来自于碳源或通过小分子形态加入 CDs 中,改变其原有的内部结构或表面官能团,从而可以改变 CDs 的发射波长,提高荧光发射的 QY;再者控制异原子的浓度也可以有效的控制荧光发射波长. 元素掺杂的种类和含量是制备 R-CDs 的至关重要的因素,也为 R-CDs 的制备提供了巨大空间.

## 5 应用

在生物成像领域,由于生物组织在短波长区域的自身荧光和光散射特性,以及能量低的长波长光能够更深入穿透生物体和生物组织光损伤小的优点,使得良好水溶性、生物相容性和低毒性的 R-CDs 广泛的应用于生物医学的成像领域<sup>[40-43]</sup>. 例如 Tao 的团队<sup>[42]</sup> 通过将制备的 R-CDs 注入雌性小鼠体内,观察三个月的时间,证实了这种 R-CDs 对小鼠没有任何明显毒副作用,并记录了小鼠活体荧光成像图,如图 7(a). 在光电学方面,R-CDs 制成的荧光粉也广泛应用于 LEDs 领域,如把 R-CDs 荧光粉和发射紫外光或蓝光的芯片混合,在芯片光源激发下发出红光荧光;将红色的 CDs 荧光粉与蓝色、绿色的 CDs 荧光粉以一定比例混合可以制得白色发光的 LEDs(WLEDs)<sup>[44,45]</sup>. Zhai 的团队<sup>[45]</sup> 使用柠檬酸和尿素分别制备了 R-CDs 和 G-CDs 荧光粉并把红色荧光粉嵌入 PVP 中作为颜色转换层,制作出显色指数为 92 的高显色指数 WLEDs,如图 7(b). 此外,在传感领域,R-CDs 应用于离子、分子以及 pH 的检测等<sup>[46,47]</sup>. Li 的团队<sup>[47]</sup> 使用柠檬酸和硫脲制备了带有苯基硼酸标记的红色荧光的 S,N-CDs,他们利用这种 R-CDs 对于  $Fe^{3+}$  的高度敏感性用于快速检测 PC12

细胞中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 如图 7(c).

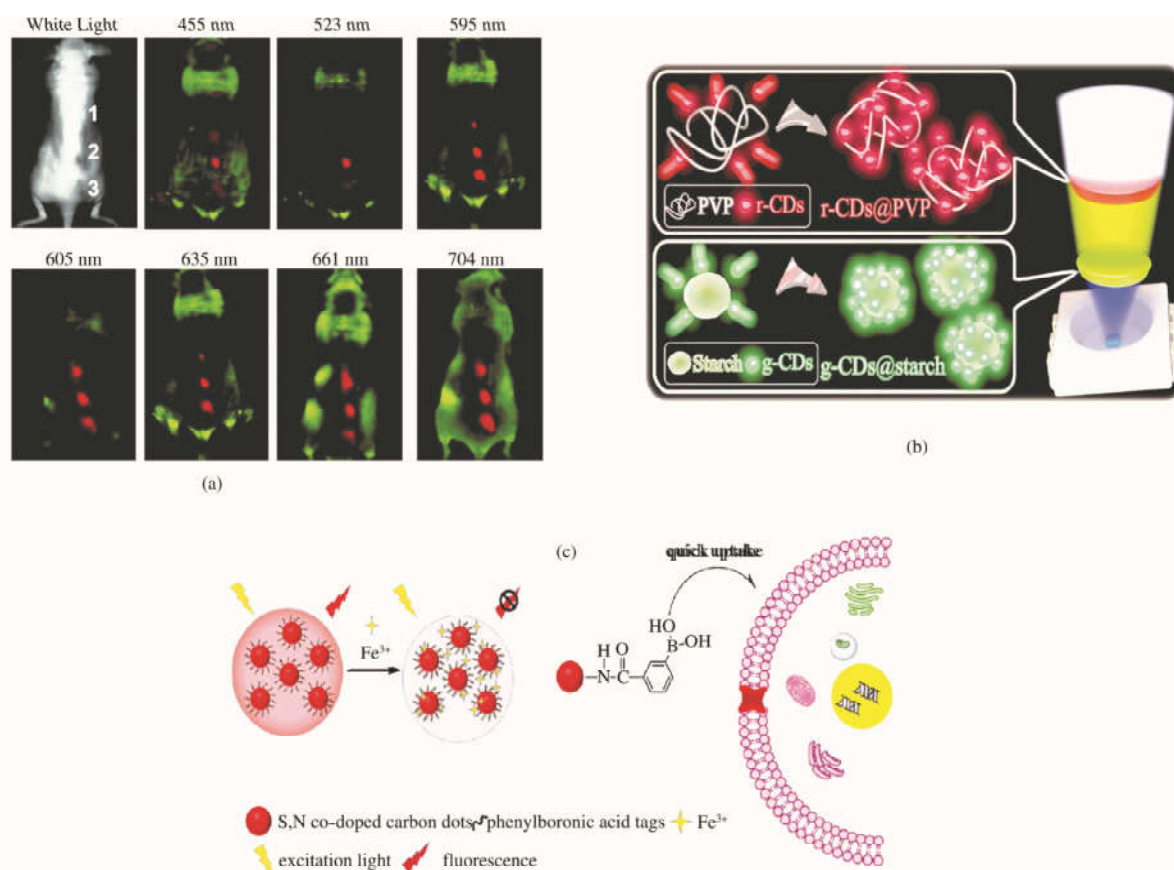


图 7 (a) 在 455、523、595、605、635、661 和 704 nm 不同激发波长下小鼠体内荧光成像,红色和绿色分别代表 CDs 和组织自身荧光的荧光信号;(b) 使用 CDs 基荧光粉制备 WLEDs 原理图;(c) 掺杂 S,N 的 R-CDs 快速检测  $\text{Fe}^{3+}$  示意图

## 6 总结和展望

本文总结了最近几年关于 R-CDs 的报道,研究前人的科研成果,试图寻找制备 R-CDs 的一般规律.在已有理论的基础上,我们期望从选择制备 R-CDs 合适的原材料开始,应用简单的合成方法,精准控制反应条件来寻找制备 R-CDs 的方法.虽然目前 CDs 的发光中心尚无定论,但是我们从 R-CDs 本身结构出发,其中包括碳核  $\text{sp}^2$  共轭区域的大小和表面状态复杂程度均会影响电子跃迁能带隙,进而影响发射波长;再者,较高的表面氧化程度会导致更多的表面缺陷,从而捕获更多的激子,也意味着 QY 的提高.此外,R-CDs 具有高光稳定性、生物相容性、生物穿透性和生物组织光损伤小的特点,优于传统的广泛应用于各种生物成像的重金属基半导体量子点,这使 R-CDs 可能成为这些半导体量子点的替代品.虽然在过去的十几年里对 R-CDs 的研究取得了重大进展,但是同时也面临着许多挑战,如 R-CDs 种类相对较少以及 QY 普遍较低.这些因素严重制约了 R-CDs 在生物成像、光电学、传感等领域的应用,需要更深入的研究来合成新种类的 R-CDs 以及更高 QY 的 R-CDs.此外,由于 R-CDs 的性质对尺寸、边缘结构、化学官能团和异原子掺杂剂高度敏感,还需要研究出系统的合成方法,进而得到经济、便捷的制备方法.

当然,R-CDs 拥有良好的发展前景,在未来几年里,R-CDs 作为新兴的生物兼容型、环境友好型、能源清洁型的纳米材料将会在传感和生物成像等领域将会迅速发展.

## 参 考 文 献

- [1] Patel K D, Singh R K, Kim H W. Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics[J]. Materials Horizons, 2019, 6(3): 434-469.
- [2] 侯怡宁, 申铜飞, 岳巧丽. 基于色素为荧光探针检测洗衣粉中的磷酸根[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2016, 29(4): 14-18.
- [3] 赵丹, 聂聪奎.  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  共掺杂荧光粉  $\text{K}_3\text{Gd}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  的制备和多色发光性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(4): 85-89.

- [4] Arppe R, Carro-Temboury M R, Hempel C, et al. Investigating dye performance and crosstalk in fluorescence enabled bioimaging using a model system[J]. *PLoS One*, 2017, 12(11): e0188359.
- [5] Chen J, Wei J S, Zhang P, et al. Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(22): 18429-18433.
- [6] Ge J, Jia Q, Liu W, et al. Red-emissive carbon dots for fluorescent, photoacoustic, and thermal theranostics in living mice[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(28): 4169-4177.
- [7] Li C, Liu Y, Wu Y, et al. The cellular uptake and localization of non-emissive iridium(III) complexes as cellular reaction-based luminescence probes[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(4): 1223-1234.
- [8] Guo L, Ge J, Liu W, et al. Tunable multicolor carbon dots prepared from well-defined polythiophene derivatives and their emission mechanism[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 729-734.
- [9] Liu Q, Guo B, Rao Z, et al. Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2436-41.
- [10] Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(39): 5333-5338.
- [11] Li L L, Ji J, Fei R, et al. A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14): 2971-2979.
- [12] Zhu H, Wang X, Li Y, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2009(34): 5118-5120.
- [13] Bhunia S K, Nandi S, Shikler R, et al. Tuneable light-emitting carbon-dot/polymer flexible films prepared through one-pot synthesis[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3400-3406.
- [14] Dong Y, Chen Y, You X, et al. High photoluminescent carbon based dots with tunable emission color from orange to green[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3): 1028-1032.
- [15] Karthik S, Saha B, Ghosh S K, et al. Photoresponsive quinoline tethered fluorescent carbon dots for regulated anticancer drug delivery[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(89): 10471-10473.
- [16] Zhang Y, Yuan R, He M, et al. Multicolour nitrogen-doped carbon dots: tunable photoluminescence and sandwich fluorescent glass-based light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(45): 17849-17858.
- [17] Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(4): 505-509.
- [18] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(48): 5801-5806.
- [19] Wang Y, Li Y, Yan Y, et al. Luminescent carbon dots in a new magnesium aluminophosphate zeolite[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(79): 9006-9008.
- [20] Shamsipur M, Barati A, Karami S. Long-wavelength, multicolor, and white-light emitting carbon-based dots: Achievements made, challenges remaining, and applications[J]. *Carbon*, 2017, 124: 429-472.
- [21] Wang Z, Yuan F, Li X, et al. 53% efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(37): 126-130.
- [22] Shen J, Shang S, Chen X, et al. Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe<sup>3+</sup> sensing and cell imaging[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 76: 856-864.
- [23] Ding H, Ji Y, Wei J S, et al. Facile synthesis of red-emitting carbon dots from pulp-free lemon juice for bioimaging[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(26): 5272-5277.
- [24] Jiang B P, Zhou B, Shen X C, et al. Selective probing of gaseous ammonia using red-emitting carbon dots based on an interfacial response mechanism[J]. *Chemistry*, 2015, 21(52): 18993-18999.
- [25] Tan C, Su X, Zhou C, et al. Acid-assisted hydrothermal synthesis of red fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe(III)[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(65): 40952-40956.
- [26] Jiang K, Sun S, Zhang L, et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(18): 5360-5363.
- [27] Wang J, Zhang F, Wang Y, et al. Efficient resistance against solid-state quenching of carbon dots towards white light emitting diodes by physical embedding into silica[J]. *Carbon*, 2018, 126: 426-436.
- [28] Ding H, Wei J S, Zhong N, et al. Highly efficient red-emitting carbon dots with gram-scale yield for bioimaging[J]. *Langmuir*, 2017, 33(44): 12635-12642.
- [29] Gao W, Song H, Wang X, et al. Carbon dots with red emission for sensing of Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, and Pd<sup>2+</sup> and their bioapplications in vitro and in vivo[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(1): 1147-1154.
- [30] Vazquez-Nakagawa M, Rodriguez-Perez L, Herranz M A, et al. Chirality transfer from graphene quantum dots[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(4): 665-668.
- [31] Yuan F, Ding L, Li Y, et al. Multicolor fluorescent graphene quantum dots colorimetrically responsive to all-pH and a wide temperature

- range[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11727-11733.
- [32] Ding H, Wei J S, Zhang P, et al. Solvent-controlled synthesis of highly luminescent carbon dots with a wide color gamut and narrowed emission peak widths[J]. *Small*, 2018, 14(22): e1800612.
- [33] Yuan F, Yuan T, Sui L, et al. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2249-2253.
- [34] Zhu J, Bai X, Bai J, et al. Emitting color tunable carbon dots by adjusting solvent towards light-emitting devices[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(8): 085705.
- [35] Karakoçak B B, Liang J, Kavadiya S, et al. Optimizing the synthesis of red-emissive nitrogen-doped carbon dots for use in bioimaging[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3682-3692.
- [36] Miao X, Yan X, Qu D, et al. Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theranostics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(22): 18549-18556.
- [37] Yang W, Zhang H, Lai J, et al. Carbon dots with red-shifted photoluminescence by fluorine doping for optical bio-imaging[J]. *Carbon*, 2018, 128: 78-85.
- [38] Dong H, Kuzmanoski A, Wehner T, et al. Microwave-Assisted polyol synthesis of water dispersible red-emitting Eu(3+)-modified carbon dots[J]. *Materials (Basel)*, 2016, 10(1): 163-168.
- [39] Fan Y, Guo X, Zhang Y, et al. Efficient and stable red emissive carbon nanoparticles with a hollow sphere structure for white light-emitting diodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(46): 31863-31870.
- [40] Ko H Y, Chang Y W, Paramasivam G, et al. In vivo imaging of tumour bearing near-infrared fluorescence-emitting carbon nanodots derived from tire soot[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(87): 10290-10292.
- [41] Pramanik A, Jones S, Pedraza F, et al. Fluorescent, magnetic multifunctional carbon dots for selective separation, identification, and eradication of drug-resistant superbugs[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(2): 554-562.
- [42] Tao H, Yang K, Ma Z, et al. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite[J]. *Small*, 2012, 8(2): 281-290.
- [43] Wang Y, Meng Y, Wang S, et al. Direct solvent-derived polymer-coated nitrogen-doped carbon nanodots with high water solubility for targeted fluorescence imaging of glioma[J]. *Small*, 2015, 11(29): 3575-3581.
- [44] Sun C, Zhang Y, Sun K, et al. Combination of carbon dot and polymer dot phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(28): 12045-12050.
- [45] Zhai Y, 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.
- [46] Guo R, Zhou S, Li Y, et al. Rhodamine-functionalized graphene quantum dots for detection of Fe(3+) in cancer stem cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(43): 23958-23966.
- [47] Li C, Wang Y, Zhang X, et al. Red fluorescent carbon dots with phenylboronic acid tags for quick detection of Fe(III) in PC12 cells[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 526: 487-496.

## Red-light Emissive Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications

ZHU Pei-yuan LI Zhen-hua ZHU Zhi-jun TANG Jian-guo

(Institute of Hybrid Materials, School of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract** In recent years, carbon dots as a new type of photoluminescent nanomaterials are developing rapidly. It is well known that carbon dots has good simple synthesis route, water solubility, high stability, low toxicity, and other properties, which are even better than conventional semiconductor quantum dots in some aspects. In particular, red-light emissive carbon dots has attracted wide attention due to their excellent optical properties. This review summarizes the research results of red-light emissive carbon dots in recent years, discusses the current challenges and prospects for the future. We hope that by discussing the mechanism of photoluminescence, we can design and use specific precursors, synthesis methods, heteroatom doping, surface treatment and other methods to emit special red light and apply it to bioimaging, optoelectronics, sensing and other fields.

**Key words** carbon dots; red fluorescence; synthesis; applications