

## 激光与光电子学进展

氮/铝共掺杂碳点的制备及在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 检测中的应用潘鹏涛<sup>1\*</sup>, 邹凡雨<sup>2</sup>, 职丽娟<sup>1</sup>, 殷俊磊<sup>1</sup><sup>1</sup>新乡学院医学院, 河南 新乡 453003;<sup>2</sup>新乡学院化学与材料工程学院, 河南 新乡 453003

**摘要** 利用一种简便的一步溶剂热法合成了氮/铝共掺杂碳点, 该碳点的水溶液在红光发射区的发光量子效率达 30%。分别通过原子力显微镜(AFM)、动态光散射(DLS)粒度分析仪、荧光光谱仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)等对其颗粒尺寸、表面化学结构及荧光性能进行了表征。所合成的氮/铝共掺杂碳点颗粒的平均直径为 6.5 nm, 在高浓度盐离子溶液、紫外光照射及温度变换下具有较强的抗漂白能力。同时, 该碳点作为一种新型的荧光探针, 可用于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的选择性识别, 检测极限为 1.3 μmol/L, 碳点荧光淬灭效率与 0.12~1 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度呈线性关系。

**关键词** 材料; 铝掺杂; 荧光; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 碳点

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0916002

## Synthesis of Fluorescent N/Al Co-Doped Carbon Dots and Its Application in Detection of Hydrogen Peroxide

Pan Pengtao<sup>1\*</sup>, Zou Fanyu<sup>2</sup>, Zhi Lijuan<sup>1</sup>, Yin Junlei<sup>1</sup><sup>1</sup>Medical College, Xinxiang University, Xinxiang, Henan 453003, China;<sup>2</sup>College of Chemistry and Materials Engineering, Xinxiang University, Xinxiang, Henan 453003, China

**Abstract** A simple one-pot solvothermal procedure was employed to synthesize N/Al co-doped carbon dots (CDs) with a red emission photoluminescence quantum yield up to 30% in aqueous solution. The particle size, surface functional groups and fluorescent properties of the as-prepared CDs were characterized by atomic force microscopy (AFM), dynamic light scattering (DLS) granulometer, fluorescence spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The average diameter of the as-prepared N/Al co-doped carbon point particles is 6.5 nm, and CD particles have strong anti-bleaching ability under the influences of high concentration salt ion solution, UV irradiation and temperature change. Meanwhile, these CDs can be developed as a novel fluorescence probe for the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a detection limit of 1.3 μmol/L. Moreover, there exists a linear correlation between the quenching efficiency of CD fluorescence and the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> within 0.12–1 mmol/L.

**Key words** materials; Al doping; fluorescence; hydrogen peroxide; carbon dots

**OCIS codes** 160.2540; 260.1560; 350.5130

收稿日期: 2020-08-04; 修回日期: 2020-09-16; 录用日期: 2020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(81702074)、新乡学院引进人才科研启动项目(33010187)

\*E-mail: panpengtao126@163.com

## 1 引言

碳点(CD)作为一种新型的荧光碳纳米材料,由于其生物相容性好、光响应范围广等优势,引起了人们的普遍关注,在化学传感和检测、生物成像以及光催化等领域得到了广泛的应用,具有极大的发展潜力。与有机荧光染料和传统的无机半导体量子点相比<sup>[1-2]</sup>,碳点具有一系列独特的优势,如原料来源广泛、表面易于功能化、光学性质稳定以及带隙可调节等<sup>[3-6]</sup>。然而,目前大部分碳点的荧光发射波长位于蓝光和绿光等短波长区,低荧光量子产率限制了碳点在生物成像和传感领域的进一步应用。目前,制备出可以在水相中高效发射红光的碳点既是热点也是难点<sup>[7-9]</sup>。

碳点的合成方法多种多样,最近的研究表明,异元素掺杂可显著影响碳点的结构,并增强碳点的光响应能力和电荷传输水平。例如氮元素掺杂的蓝色荧光碳点的量子产率可达 95% 以上<sup>[10]</sup>,S(硫)掺杂可以降低碳点的带隙等。与众多非金属异原子相比,金属离子最外层电子轨道未占满,更容易失去电子,同时也具有更大的原子半径,因此金属原子掺杂石墨烯基碳点更易改变电荷密度以及电荷传输过程。目前大多研究报道涉及的碳量子点掺杂是以非金属异原子掺杂为主,金属原子掺杂碳点的报道相对较少。Xu 等<sup>[11]</sup>通过 Cu 掺杂碳点表面的酚羟基和  $\text{Fe}^{3+}$  之间的配位,达到监测  $\text{Fe}^{3+}$  的目的。Yang 等<sup>[12]</sup>发现 Fe/N 掺杂碳点有类  $\text{H}_2\text{O}_2$  酶的作用。Cheng 等<sup>[13]</sup>通过溶剂热法一步合成了 Zn 掺杂碳点。金属/非金属异原子掺杂碳点可以显著增强碳点的光响应能力并提高电荷传输水平,且金属原子掺杂有助于形成“功能结”<sup>[14]</sup>。目前,关于金属铝掺杂的碳点报道较少<sup>[15]</sup>,而且发光局限在蓝光区。基于此,本文通过一步溶剂热法制备出了可发射蓝光和红光的氮/铝共掺杂碳量子点,同时铝的掺杂显著提高了该碳点的荧光产率。

$\text{H}_2\text{O}_2$  是一种常用的氧化剂,主要用于日常的医疗消毒及杀菌<sup>[16]</sup>。同时它也是一种重要的化学品和多种酶促反应的副产物,例如葡萄糖/葡萄糖氧化酶反应。通过检测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的水平可以监测碳水化合物等氧代谢的过程和进度,进而可以监测与碳水化合物代谢相关疾病比如糖尿病的发展过程。目前研究人员已经开发出了多种探测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的方法,比

如电导滴定法、比色法以及荧光法等<sup>[17-19]</sup>。其中,荧光测定法由于体积小、设计灵活等优势而受到人们广泛的关注。Lu 等<sup>[17]</sup>开发出基于罗丹明掺杂硅基复合 CdTe 量子点的双发射杂化荧光探针,通过监测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产生,对葡萄糖水平进行比率测定。Zhang 等<sup>[18]</sup>报道了一种通过荧光淬灭来选择性响应  $\text{H}_2\text{O}_2$  的碳量子点。Chen 等<sup>[20]</sup>开发出了以 DNA 为模板的铜纳米颗粒和嵌入剂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  荧光监测方法。但是,昂贵的化学试剂以及合成半导体基量子点时引入的重金属污染是这些工作不可避免的缺陷。本文合成的 N/Al 共掺杂碳点无需引入昂贵的设备和试剂,具有良好的生物相容性及低毒性,有望成为一种简便的监测  $\text{H}_2\text{O}_2$  的新型荧光纳米探针。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

柠檬酸(CA)、尿素(urea)、三氯化铝( $\text{AlCl}_3$ )和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。甲酰胺、乙醇和盐酸(HCl)均为优级纯,购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验过程所有溶液均采用 Millipore Milli-Q 超纯水进行配置。

HORIBA SZ-100 动态光散射(DLS)粒度分析仪用于碳点的粒径分析; Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度计用于测量碳点的吸收光谱;通过 NT-MDT Solver P47 型原子力显微镜(AFM)对样品的形貌高度剖面图进行表征;通过 Perkinelmer LS55 型荧光分光光度计测定荧光谱;通过 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)确定样品表面官能团和化学能态。

### 2.2 N/Al 共掺杂碳点的制备

称取 1 g 柠檬酸和 2 g 尿素混合,加入 10 mL 甲酰胺,超声作用 10 min 使其完全溶解。甲酰胺作为反应溶剂的优势首先是有利于氮元素在碳点中的掺杂,提高碳点的荧光性能;其次是甲酰胺中的 C=O 基团作为电子受体可调控碳点表面配体,进而影响其光学带隙,有利于碳点在红光区发射荧光。接着在上述溶液中加入称取好的 100 mg  $\text{AlCl}_3$ ,完全溶解后得到淡黄色溶液;然后将其倒入到 20 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,升温至 180 °C 后保温 12 h,自然冷却至室温后得到黑

红色碳量子点溶液。在 5000 r/min 转速下离心 3 min, 过滤掉大颗粒。考虑到该方法所合成的碳点在乙醇中的溶解度较低, 因此我们在合成溶液中加入 100 mL 乙醇并在 12000 r/min 转速下进行离心处理, 以去除掉未完全反应的副产物及溶剂。最后将红褐色沉淀放入  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中冷冻, 随后拿出并放置在真空冷冻干燥箱中干燥 24 h, 得到的粉末备用。

### 3 分析与讨论

图 1 所示为所制备 N/Al 共掺杂碳点的合成流程以及形貌尺寸表征。由图 1(b) 可以看出, 该碳点颗粒的分散性较好, 尺寸粒径比较均一, 碳点具有类石墨的层状结构, 碳点高度在 1.5 nm 左右, 接近单层氧化石墨烯的高度。由图 1(c) 可以看出, 该碳点的水合粒径主要分布在 5~8 nm 之间, 平均水合直径为 6.5 nm。

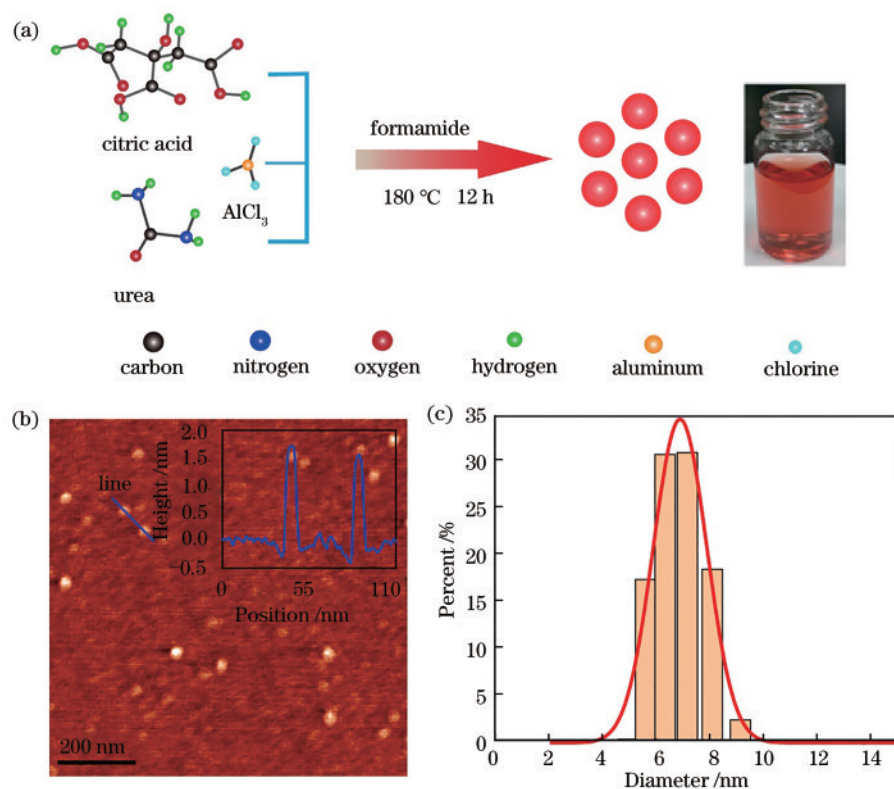


图 1 氮/铝共掺杂碳点的合成及尺寸表征。(a) 合成流程示意图; (b) AFM 表征图(插图标志线上的高度剖面图); (c) 尺寸分布

Fig. 1 Synthesis and size characterization of N/Al co-doped carbon dots. (a) Flow chart of synthesis; (b) AFM image (height profile along mark lines shown in inset); (c) size distribution

利用紫外-可见分光光度计和荧光光谱对氮/铝掺杂碳点的光学性质进行了分析和表征。图 2(a) 紫外-可见吸收谱表明, 碳点在整个可见光区有比较宽的吸收, 其中 300~400 nm 区间和 550 nm 处有两个明显的吸收带<sup>[21-22]</sup>, 前一个吸收带来源于  $sp^2$  杂化碳核结构的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁和  $n$ - $\pi^*$  跃迁, 而 550 nm 附近的吸收带来源于碳点表面富集的 C=N 化学键, 其中氮掺杂形式包含吡啶氮、吡咯氮和石墨氮等成分。由对应的图 2(b) 碳点荧光光谱可以看出明显的激发波长依赖特性, 随着激发波长的增加, 荧光峰位有一定的红移。其中, 450 nm 和 600 nm 两个荧光峰

位对应碳点的碳核吸收和表面态 C=N/C=O 官能键吸收。当激发波长为 550 nm 时, 利用积分球测得该掺杂碳点的绝对量子产率为 30%。

图 3 为氮/铝共掺杂碳点(N/Al-CDs)的 FTIR 表征, 其中  $3407\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 O—H 的伸缩振动,  $1687\text{ cm}^{-1}$  和  $1107\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应 C=O 和 C—O—C 的伸缩振动, 说明 N/Al-CDs 含有亲水基团—COOH 和—OH, 从而保证了 N/Al-CDs 在水中的良好分散性。  $3203\text{ cm}^{-1}$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 N—H 的伸缩和弯曲振动<sup>[23]</sup>,  $1393\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 C—N 键的伸缩

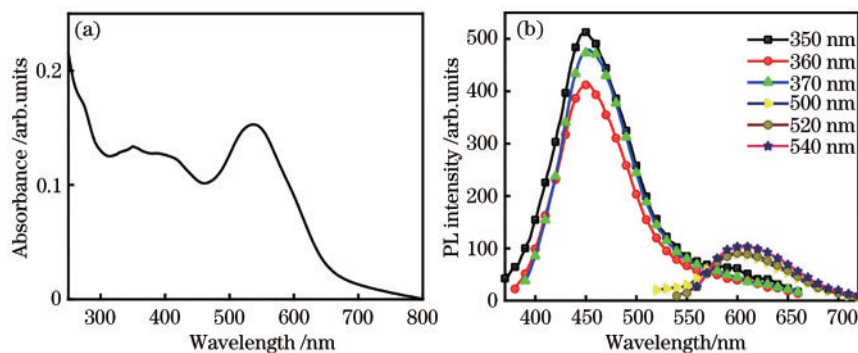


图 2 氮/铝共掺杂碳点的光学性质。(a)紫外-可见吸收光谱;(b)荧光发射谱

Fig. 2 Optical properties of N/Al co-doped carbon dots. (a) UV-vis absorption spectrum; (b) fluorescence emission spectra

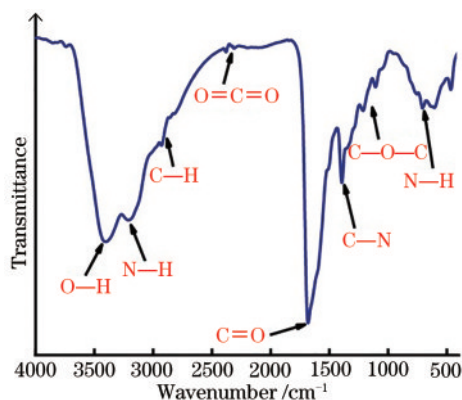


图 3 氮/铝共掺杂碳点的 FTIR 表征

Fig. 3 FTIR characterization of N/Al co-doped carbon dots

振动,说明 N 元素成功地掺杂到碳点的碳核和表面。

利用 XPS 对元素掺杂的比例和形式进行了表征,如图 4(a)所示,可以看出,所合成的碳点中含有 C、N、O 和 Al 等四种元素,且四种元素的原子数分数分别为 68.83%、7.73%、21.24% 和 2.2%。图 4(b)、(c)分别给出了定位于 76 eV 处的 Al2p 峰<sup>[15]</sup>和定位于 399.4 eV 处的 N1s 峰,说明氮和铝两种元素成功地掺杂到碳点的结构中。其中,定位于 399.4 eV 处的 N1s 峰可进一步分解为与碳杂化相关的三种类型<sup>[24]</sup>,分别为吡啶氮 C=N—C(399.5 eV)、吡咯氮 C—N(400.5 eV)和石墨氮 C—N—H

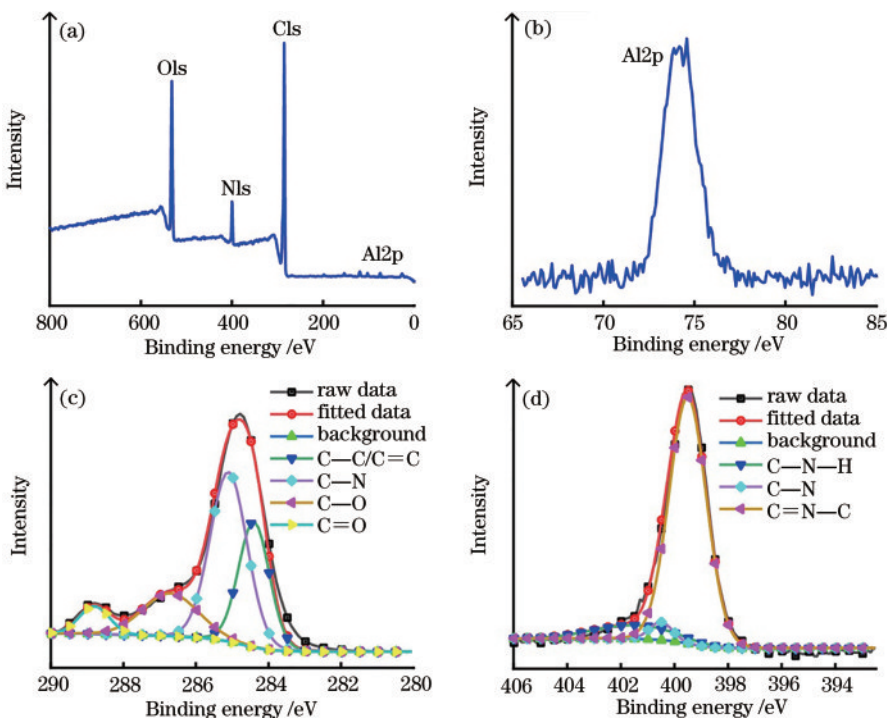


图 4 所合成碳点的 XPS 表征。(a)全谱;(b) Al2p;(c) N1s;(d) C1s

Fig. 4 XPS characterization of as-prepared carbon dots. (a) Full spectra; (b) Al2p; (c) N1s; (d) C1s

(401.5 eV), 氮元素掺杂后主要以吡啶氮的形式存在。位于 284.7 eV 处的 C1s 峰可分解为 284.4, 285.7, 286.5, 288.5 eV 四个峰, 分别对应 C—C/C=C、C—N、C—O 和 C=O 键, 如图 4(d) 所示。

为了检验所合成碳点的环境适应性和抗干扰能力, 我们测量了不同浓度的氯化钠盐溶液、不同时间的紫外光照射、不同温度以及不同 pH 值的溶液对该碳点红色荧光发射强度的影响, 结果如图 5 所示, 其中  $F$  为含有不同浓度  $H_2O_2$  时碳点的荧光强度,  $F_0$  为不含  $H_2O_2$  时碳点的荧光强度。图 5(a) 所示为碳点在紫外灯 (5 W) 照射下强度随时间的演变规律, 照射 1 h 后该碳点仍保留 91% 的荧光强

度。即使是在高浓度盐溶液 (2 mol/L NaCl) 中, 碳点的荧光几乎不受影响, 同样温度对碳点荧光的影响较小, 如图 5(b)、(c) 所示, 说明该碳点具有较强的抗干扰能力及光稳定性, 可成为一种高灵敏的选择性荧光探针。图 5(d) 显示, 该碳点荧光受 pH 影响较大, 尤其是在酸性条件下, 荧光淬灭严重。这是由于该碳点表面含有大量的胺类基团, 酸性条件下静电排斥力被削弱, 碳点之间通过静电吸引发生了团聚, 从而诱导荧光淬灭; 而在碱性条件下, 碳点的分散性能好, 同时一部分金属钠离子钝化到量子点表面, 从而减少了载流子的非辐射复合。

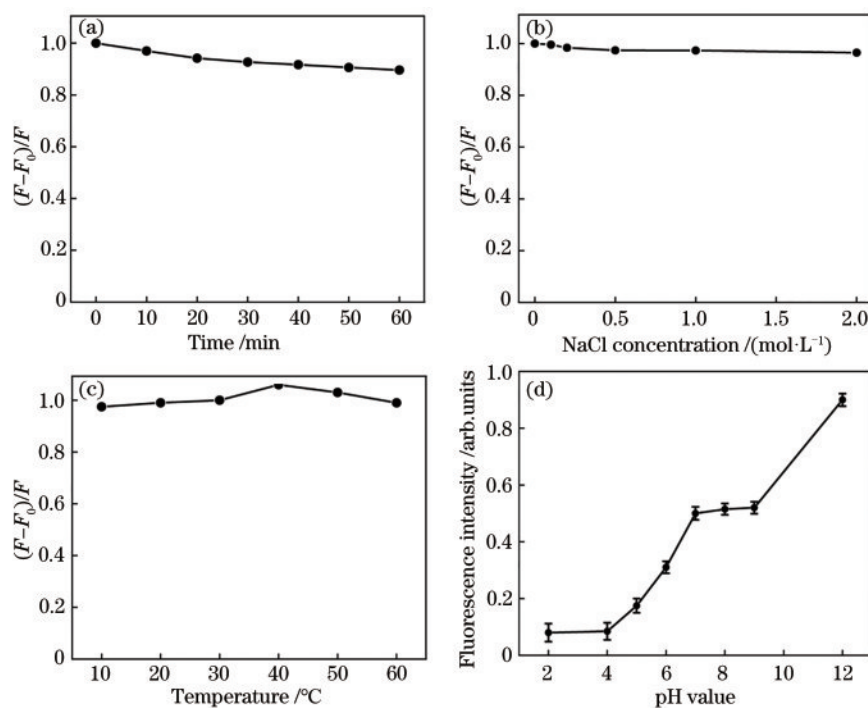


图 5 N/Al 共掺杂碳点的环境适应性。(a) 紫外光照射; (b) 氯化钠盐离子; (c) 温度; (d) pH 值

Fig. 5 Environmental adaptability of N/Al co-doped carbon dots. (a) UV-irradiation; (b) salt ion ( $Na^+$ ); (c) temperature; (d) pH value

所制备的碳点可用来检测  $H_2O_2$ 。作为一种简单的过氧化物,  $H_2O_2$  具有较弱的氧化特性, 被广泛应用在化工、造纸、环境保护、医药及纺织等各个领域。此外,  $H_2O_2$  作为信号分子, 在许多生物反应过程中扮演着重要的角色。因此  $H_2O_2$  的检测引起了人们的广泛兴趣。其中  $H_2O_2$  酶测定是检测  $H_2O_2$  的常规手段之一, 但这种方法程序繁琐而且成本高昂, 因此发展非酶检测系统测定  $H_2O_2$  显得更加重要。本文所合成的碳点细胞毒性较低。Ding 等<sup>[24]</sup> 研究表明, 基于本文相同的溶剂和方法, 所制备的碳点与宫颈癌细胞共孵育 48 h 后, 仍有大量宫颈癌

细胞保持活性。这为以后碳点检测动植物体内的  $H_2O_2$  提供了思路。进一步我们探讨了不同反应时间下  $H_2O_2$  对碳点荧光的影响, 如图 6 所示。可以看出,  $H_2O_2$  对碳点荧光的影响是一个动态淬灭的过程。随着反应时间的延长, 500~600 nm 之间的吸收带逐渐降低, 对应的红光发射强度越来越弱, 整个反应过程为 35~40 min。基于上述观察到的结果, 我们首先将不同浓度的  $H_2O_2$  与碳点混合放置 1 h, 再比较不同浓度  $H_2O_2$  对碳点荧光光谱的影响, 结果如图 7(a) 所示, 可以看出, 荧光强度随着  $H_2O_2$  浓度的增加而逐渐减小。荧光淬灭效率随  $H_2O_2$  浓

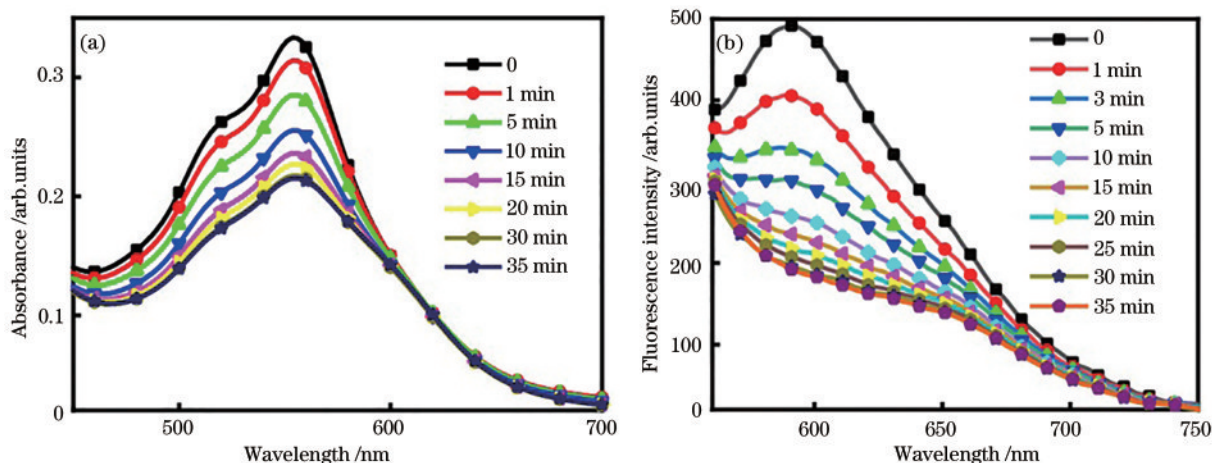


图 6 不同反应时间下  $H_2O_2$  对氮/铝共掺杂碳点荧光的影响。(a)紫外-可见吸收谱;(b)荧光发射谱  
Fig. 6 Influence of  $H_2O_2$  on fluorescence of N/Al co-doped carbon dots under different response time. (a) UV-Vis absorption spectra; (b) fluorescence emission spectra

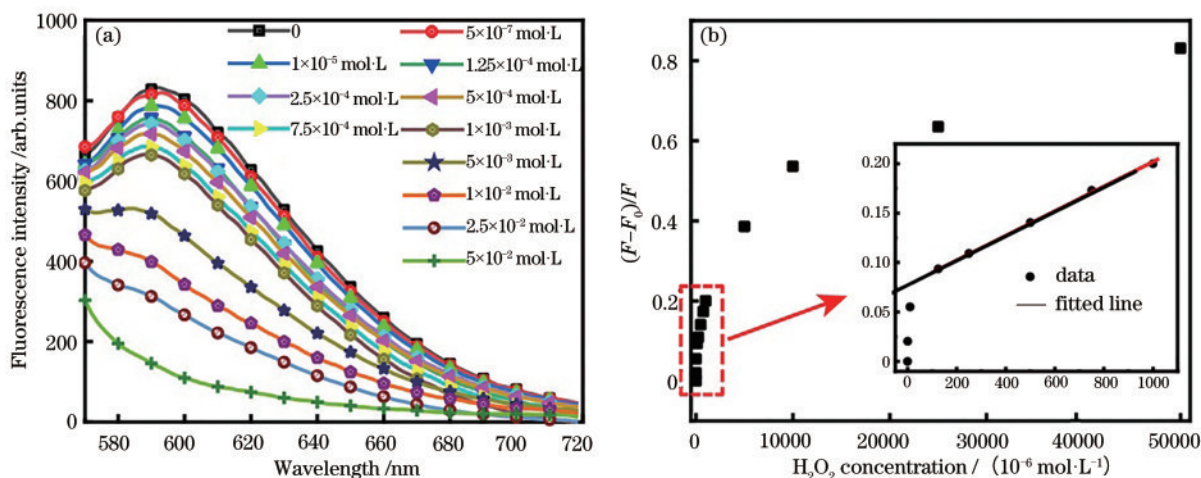


图 7 碳点荧光对  $H_2O_2$  的响应。(a)碳点荧光强度随  $H_2O_2$  浓度的变化;(b)碳点荧光淬灭效率与  $H_2O_2$  浓度的关系  
Fig. 7 Response of carbon dot fluorescence to  $H_2O_2$ . (a) Fluorescence intensity of carbon dots versus concentration of  $H_2O_2$ ; (b) quenching efficiency of carbon dots versus concentration of  $H_2O_2$

度的增加而逐渐增加,如图 7(b)所示。当  $H_2O_2$  浓度为  $0.125 \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,淬灭效率与  $H_2O_2$  浓度呈线性关系,线性相关系数为 0.996,检测极限是  $1.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时,我们将不同类型碳点<sup>[25-28]</sup>检测  $H_2O_2$  的性能参数绘制在表 1 中,其中 EDA 为乙

二胺,DMF 为二甲基甲酰胺,GSH 为谷胱甘肽,B 为硼。有趣的是, $H_2O_2$  几乎可以全部淬灭掉碳点的荧光,其中  $H_2O_2$  对 CdTe 量子点和 Si 纳米量子点的淬灭可以用电荷转移过程来进行合理的解释<sup>[29]</sup>。对于 CdTe 量子点,在 CdTe 和  $H_2O_2$  之间的

表 1 用于检测  $H_2O_2$  的各类型碳点

Table 1 Various types of carbon dots used for detection of  $H_2O_2$

Material	$H_2O_2$ concentration / ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Detection limit / ( $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Detection wavelength / nm	Method
Gelatin-CDs	0.025-50	10	410	Method in Ref. [25]
CA-EDA-CDs	0.5-50	200	446	Method in Ref. [18]
CA-urea-DMF-CDs	$5 \times 10^4$ - $25 \times 10^4$	$14 \times 10^6$	500,450	Method in Ref. [26]
GSH-CDs	20-200	400	445	Method in Ref. [27]
B-CDs	8-80	$8 \times 10^3$	440	Method in Ref. [28]
N/Al-CDs	$1.25 \times 10^2$ - $1 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	600	This work

电子转移反应过程中,会产生氧气,氧气会占据量子点的电子-空穴缺陷态,进而导致荧光淬灭。对于 Si 量子点,  $H_2O_2$  中的活性氧自由基可以捕获量子点中的导带电子,从而抑制光生电子-空穴的辐射复合过程<sup>[30]</sup>。但是水溶液中氧饱和状态下氧气对碳点的荧光影响很小,因此  $H_2O_2$  和碳点之间的电荷转移过程可能是合理解释荧光淬灭的机理。之前的研究报道已经证实,碳点的发射带和表面态的含氮官能团紧密相关<sup>[31-32]</sup>,同时碳点的这些含氮表面态对外界的物理化学刺激响应非常敏感。基于此我们认为,碳点荧光随着  $H_2O_2$  的加入而发生演变,这是由于含氮官能团与  $H_2O_2$  之间发生了电子转移,尤其是碳点表面连接的大量吡咯氮基团处于较低能级,其对应图 2(a)紫外-可见吸收谱中的 500~600 nm 吸收带。如图 8 所示,碳点溶液荧光的动态淬灭过程也是  $H_2O_2$  中羟基自由基(OH)氧化含氮基团的过程,  $H_2O_2$  可以将电子转移给欠缺电子的氮原子,从而形成稳定的 N—O 键。此外,掺杂在碳点表面的铝也会与  $H_2O_2$  发生化学反应,形成稳定的 Al—O 配位键,从而将  $H_2O_2$  的电子转移到 Al 上,最终导致碳点荧光淬灭的发生。此结果也表明,氮原子及铝原子掺杂作为电子受体,在电荷转移过程机制中扮演了至关重要的作用。此外,检测  $H_2O_2$  只是碳点的一个应用,我们还将接下来的工作中进一步研究此种类型金属/非金属双掺杂碳点复合二维层状材料石墨烯形成的范德瓦耳斯异质结在光解水及光电转换等领域中的潜在作用。

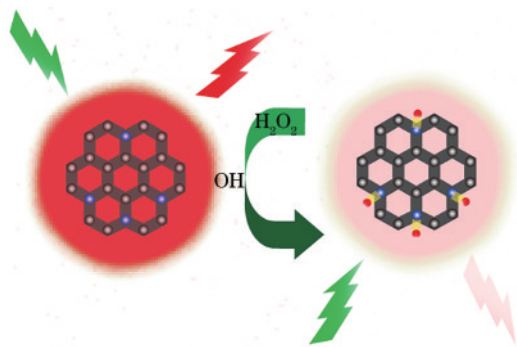


图 8 碳点检测  $H_2O_2$  的机制

Fig. 8 Detecting mechanism of  $H_2O_2$  for carbon dots

## 4 结 论

以柠檬酸为碳源,尿素为氮源,三氯化铝为铝源和催化剂,采用一步溶剂热法制备出了具有优良光

学性能的氮/铝共掺杂碳量子点,平均粒径为 6.5 nm,最大发射波长为 600 nm,荧光量子效率为 30%。基于  $H_2O_2$  对碳点荧光强度的淬灭作用,所合成的氮/铝掺杂碳点可以作为一种高效、灵敏的荧光探针并用于检测  $H_2O_2$ ,检测范围宽,检出极限较低 ( $1.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。所提方法为其他金属离子掺杂碳点的设计提供了思路,同时也进一步扩大了碳点在生化检测、光电转换以及光学成像领域的应用范围。

## 参 考 文 献

- [1] Lü Z R, Zhang Z K, Wang H, et al. Research progress on 1.3  $\mu\text{m}$  semiconductor quantum-dot lasers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701016.  
吕尊仁, 张中恺, 王虹, 等. 1.3  $\mu\text{m}$  半导体量子点激光器的研究进展[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701016.
- [2] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, et al. Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030006.  
谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 030006.
- [3] Bao L, Liu C, Zhang Z L, et al. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning [J]. Advanced Materials, 2015, 27(10): 1663-1667.
- [4] Yang Z, Li Z H, Xu M H, et al. Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobes[J]. Nano-Micro Letters, 2013, 5(4): 247-259.
- [5] Miao X, Qu D, Yang D X, et al. Photoluminescence: synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1870002.
- [6] Zhang B H, Tian Z, Li D, et al. Luminescent carbon dots: bandgap modulation and applications[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(6): 691-712.  
张博涵, 田震, 李迪, 等. 发光碳纳米点的带隙调控及应用[J]. 发光学报, 2019, 40(6): 691-712.
- [7] Wang B Y, Li J, Tang Z Y, et al. Near-infrared emissive carbon dots with 33.96% emission in aqueous solution for cellular sensing and light-emitting diodes [J]. Science Bulletin, 2019, 64(17): 1285-1292.

- [8] Lu S Y, Sui L Z, Liu J J, et al. Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1603443.
- [9] Ye X X, Xiang Y H, Wang Q R, et al. A red emissive two-photon fluorescence probe based on carbon dots for intracellular pH detection[J]. *Small*, 2019, 15(48): 1901673.
- [10] Mondal S, Yucknovsky A, Akulov K, et al. Efficient photosensitizing capabilities and ultrafast carrier dynamics of doped carbon dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (38) : 15413-15422.
- [11] Xu Q, Wei J F, Wang J L, et al. Facile synthesis of copper doped carbon dots and their application as a “turn-off” fluorescent probe in the detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(34): 28745-28750.
- [12] Yang W Q, Huang T T, Zhao M M, et al. High peroxidase-like activity of iron and nitrogen co-doped carbon dots and its application in immunosorbent assay [J]. *Talanta*, 2017, 164: 1-6.
- [13] Cheng J, Wang C F, Zhang Y, et al. Zinc ion-doped carbon dots with strong yellow photoluminescence [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(43): 37189-37194.
- [14] Wang Y, Zhang Y, Jia M Y, et al. Functionalization of carbonaceous nanodots from Mn (II)-coordinating functional knots [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(42): 14843-14850.
- [15] Jayaweera S, Yin K, Hu X, et al. Fluorescent N/Al co-doped carbon dots from cellulose biomass for sensitive detection of manganese (VII) [J]. *Journal of Fluorescence*, 2019, 29(6): 1291-1300.
- [16] Rhee S G. Cell Signaling:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a necessary evil for cell signaling [J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1882-1883.
- [17] Lu X H, Wang P P, Wang Y C, et al. A versatile dual-emission fluorescent microhybrid enabling visual detection of glucose and other oxidases-based biocatalytic systems [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1(2): 1600024.
- [18] Zhang Y M, Yang X J, Gao Z Q, et al. *In situ* polymerization of aniline on carbon quantum dots: a new platform for ultrasensitive detection of glucose and hydrogen peroxide [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(28): 21675-21680.
- [19] Feng C, Wang F, Dang Y, et al. A self-assembled ratiometric polymeric nanoprobe for highly selective fluorescence detection of hydrogen peroxide [J]. *Langmuir*, 2017, 33(13): 3287-3295.
- [20] Chen J Y, Ji X H, He Z K, et al. Smart composite reagent composed of double-stranded DNA-templated copper nanoparticle and SYBR green I for hydrogen peroxide related biosensing [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(7): 3988-3995.
- [21] Liu R, Shen H L, Cui S S, et al. Solvothermal synthesis of orange-green dual emission carbon dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 379-385.
- [22] Huang X M, Deng X. Preparation of fluorescent carbon quantum dots and its application as probe for detection of nitrate ions [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 071602.  
黄小梅, 邓祥. 荧光碳量子点制备及其作为荧光探针对  $\text{NO}_3^-$  的检测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(7): 071602.
- [23] Jayaweera S, Yin K, Ng W J, et al. Nitrogen-doped durian shell derived carbon dots for inner filter effect mediated sensing of tetracycline and fluorescent ink [J]. *Journal of Fluorescence*, 2019, 29(1): 221-229.
- [24] 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.
- [25] Wei J F, Qiang L, Ren J, et al. Fluorescence turn-off detection of hydrogen peroxide and glucose directly using carbon nanodots as probes [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(6): 1922-1927.
- [26] Shen C L, Su L X, Zang J H, et al. Carbon nanodots as dual-mode nanosensors for selective detection of hydrogen peroxide [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 1-10.
- [27] Huang Q, Zhao H W. Sensitive optical probe for hydrogen peroxide using carbon quantum dots synthesized by glutathione [J]. *Nano*, 2019, 14(7): 1950086.
- [28] Shan X Y, Chai L J, Ma J J, et al. B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection [J]. *The Analyst*, 2014, 139(10): 2322-2325.
- [29] Yang L Q, Ren X L, Meng X W, et al. Optical analysis of lactate dehydrogenase and glucose by CdTe quantum dots and their dual simultaneous detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(8): 3488-3493.
- [30] Yi Y H, Deng J H, Zhang Y Y, et al. Label-free Si quantum dots as photoluminescence probes for glucose detection [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(6): 612-614.



- [31] Qu S, Zhou D, Li D, et al. Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated  $sp^2$  domain controlling and surface charges engineering [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (18) : 3516-3521.
- [32] Mu Y, Wang N, Sun Z C, et al. Carbogenic nanodots derived from organo-templated zeolites with modulated full-color luminescence[J]. *Chemical Science*, 2016, 7 (6): 3564-3568.