

引用格式: QIN Zhen-xing, CUI Jun-chao, WEN Ming, *et al.* Synthesis of High-efficiency Fluorescent Carbon Dots for the Detection of Metal Ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, **49**(6):0616001

秦振兴, 崔俊超, 温明, 等. 高效荧光碳点的制备及其对金属离子的检测研究[J]. 光子学报, 2020, **49**(6):0616001

# 高效荧光碳点的制备及其对金属离子的检测研究

秦振兴, 崔俊超, 温明, 王文海, 张清梅, 张瑞, 李晋红

(太原科技大学 应用科学学院 物理系, 太原 030024)

**摘要:** 采用氮和硫元素共掺杂的水热法合成了一种发蓝光的碳点, 经过一系列的光学和微观结构表征分析, 发现氮和硫元素可以通过杂原子掺杂和表面官能团的形式充分参与到碳点中, 这决定了所制备的蓝光碳点拥有最高 54.27% 的量子产率. 由于其高效荧光, 该碳点可以用作传感探头检测金属离子, 且对  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  具有高灵敏度和选择性, 通过 Stern-Volmer 方程拟合发现, 随着离子浓度的变化, 两种金属离子不同的淬灭机制和检测极限为在实践中有效检测和区分  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  提供了一种可行的新方法.

**关键词:** 硫氮共掺杂碳点; 高量子产率; 表面态; 金属离子检测; 淬灭机制

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204906.0616001

## Synthesis of High-efficiency Fluorescent Carbon Dots for the Detection of Metal Ions

QIN Zhen-xing, CUI Jun-chao, WEN Ming, WANG Wen-hai,  
ZHANG Qing-mei, ZHANG Rui, LI Jin-hong

(Department of Physics, School of Applied Sciences, Taiyuan University of Science and Technology,  
Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A carbon dots with blue light was synthesized by the N and S co-doped hydrothermal method. After a series of optical and micro-structural characterizations, N and S elements could be sufficiently doped by means of the heteroatom and functional groups on the surface of the carbon dots, which decided as-prepared carbon dots to emit blue color fluorescence with the highest quantum yield of 54.27%. Owing to the strong fluorescence, the as-prepared carbon dots can be used as a sensing probe for the detection of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Fe}^{3+}$  with high sensitivity and selectivity. Both ions possessed different quenching mechanism and limit of detection with the variation of the ionic concentration through the fitting by Stern-Volmer equation, providing a new approach for efficient detection of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Fe}^{3+}$  for the application.

**Key words:** S, N-codoped CDs; High quantum yield; Surface state; Metal ion detection; Quenching mechanism

**OCIS Codes:** 160.4236; 260.2510; 300.2140; 280.4788

## 0 引言

碳点(Carbon Dots, CDs)是一种新型的荧光纳米材料, 近年来因其在光学性能、抗光漂白性能和生物相容性等方面的优势引起了人们的广泛关注. 因此, 利用 CDs 的应用研究报道较多, 涉及光催化、离子检测、生物传感、细胞标记等多个领域<sup>[1-3]</sup>. 然而, 这种材料的研究仍存在一些悬而未决的问题, 如光致发光

基金项目: 山西省重点研发计划(No. 201903D321111), 国家自然科学基金(Nos. 51502189, 11705124, 11704274), 山西省优秀青年基金(No. 201801D211006), 山西省"1331 工程"重点创新团队(No. 1331 KIRT), 山西省研究生教育创新项目(No. 2019SY501)

第一作者: 秦振兴(1982-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为碳量子点发光调控及应用. Email: qinzx@tyust.edu.cn

收稿日期: 2020-01-08; 录用日期: 2020-04-02

<http://www.photon.ac.cn>

(Photoluminescence, PL)的起源、荧光量子产率的决定因素等,这些都严重阻碍了该种材料的发展和应用.目前研究表明利用杂原子掺杂的方法去改变 CDs 表面化学性质和电子性质,可以有效地提高 CDs 的光致发光性能<sup>[4-5]</sup>,这不仅利于推动 CDs 形成过程的理论研究,更为 CDs 材料的合成提供了有针对性的实际应用指导.其中,氮元素(N)掺杂获得了巨大的成功,有报道用三(羟甲基)氨基甲烷作为 N 元素掺杂剂获得了荧光量子产率(Quantum Yield, QY)高达 99%的 CDs<sup>[6]</sup>.随着不断发展,也有采用了双元素共掺杂的方法来改善 CDs 的光学性能,尤其是硫元素(S)和氮元素(N)共掺杂,即 S, N-CDs<sup>[7]</sup>.在提高 CDs 发光性能的同时,一方面极大地丰富了制备高效发光 CDs 的原材料种类,如生物类的嘌呤等;另一方面,含硫官能团的引入可以提供给这种纳米材料更多的可能性,如,由于 Ag<sup>+</sup>和含硫官能团(-SH, =S 等)间强的亲和力,随着 Ag<sup>+</sup>的加入(低浓度时),S, N-CDs 的荧光会发生新奇的增强现象<sup>[8]</sup>,这为检测诸如此类的金属离子提供了思路.

目前,已经开发出多种类型的荧光 CDs 材料来检测 Hg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等金属离子<sup>[9-11]</sup>.其中,对 Fe<sup>3+</sup>和 Ag<sup>+</sup>的检测研究颇多.作为最具毒性的贵金属离子之一,Ag<sup>+</sup>在工业、电子领域的使用最为普遍,所以对工业废弃物中 Ag<sup>+</sup>的检测一直是一个热点问题.最近,一些利用 CDs 材料的荧光特性检测该离子的报道中展示了复杂的光淬灭现象,它似乎与-OH, -COOH, -SH 和-NH<sub>2</sub>等基团都能通过能量转移或者电荷转移的方式发生作用<sup>[12-13]</sup>.而由于与血液密切相关,生物和医学领域都把 Fe<sup>3+</sup>的监测作为重要的研究课题,并且在利用荧光碳点检测 Fe<sup>3+</sup>的研究中,也出现了不同的淬灭机制<sup>[14-15]</sup>.可以看出,利用新型发光材料碳点的发光特性,尤其是 S, N-CDs,对 Fe<sup>3+</sup>和 Ag<sup>+</sup>这些金属离子检测的应用研究仍是一个需要深入探讨的课题.这里,我们选取 S 和 N 元素掺杂剂 4-氨基苯硫酚和常用碳源材料柠檬酸,利用一锅水热法制备了蓝色荧光碳点,记为 B-CDs,最高绝对荧光量子产率 QY=54.27%.其“不依赖激发”的发光特性,为该碳点对 Fe<sup>3+</sup>和 Ag<sup>+</sup>金属离子的荧光淬灭机制研究奠定了基础,而两种金属离子差异的淬灭规律为利用此碳点材料在未知溶液(如,水体,工业废气物等)中检测这两种金属离子提供了实验技术支持.

## 1 实验

### 1.1 化学药品和试剂

4-氨基苯硫酚(4-Aminothiophenol, 4AT, 纯度 $\geq 98\%$ )和柠檬酸(citric acid, CA, 纯度 $\geq 99.5\%$ )试剂从阿拉丁化学有限公司(中国)购买,实验前没有进行提纯.所需的金属离子溶液通过对应盐的超纯水稀释制得,包括 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NaCl、LiNO<sub>3</sub>、MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O、KCl、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、AgNO<sub>3</sub>和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,这些从多家化工厂包括阿拉丁化学有限公司(中国)和天津光复科技发展有限公司等购置.所有试剂至少具有分析级,使用前也没有进一步纯化.

### 1.2 B-CDs 的制备

对于 CA:4AT=5:1(摩尔比),0.21 g 的 CA 和 21  $\mu$ L 的 4AT 在 20 mL 的纯水中溶解.室温下超声搅拌得到澄清溶液后,将其倒入不锈钢反应釜的聚四氟乙烯内胆中,160  $^{\circ}$ C 下加热 3 h.自然冷却至室温,得到含有淡黄色颗粒沉淀的溶液,然后在 16 000 rpm 的转速下离心 10 min 以除去这些较大的颗粒.离心后,取其上清液得到近乎无色透明的 CDs 溶液.为了获得粉末态碳点,透析 12 h 后进行冻干实验,约 24 h 后取出密封保存.

### 1.3 B-CDs 的表征

形貌和结构表征:透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEM-2100, JEOL, Japan)及高分辨率的透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)图像采集的工作电压为 200 kV.傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)测试使用一个 ATR-IR 式分光计(EQUINOX 55, Bruker, Germany),波长范围为 450~4 000 cm<sup>-1</sup>.X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测试使用 PHI-5000C ESCA 系统设备(PerkinElmer Inc., USA),其 X 射线通过 Al K $\alpha$  射线进行激发.

发光性能表征:紫外可见吸收光谱使用 UH-3900 紫外/可见光分光光度计(Hitachi, Japan),扫描范围为 200~800 nm.光致发光(Photoluminescence, PL),荧光量子产率和荧光寿命测试采用稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS-1000, Edinburgh Instruments),以检测发光机制.所有的光学测量都在室温下进行.

### 1.4 金属离子的荧光检测

为了获得所制备 CDs 对金属离子的选择特性,分别制备了 13 种金属离子(1.1 节中所述)浓度为 1 mmol/L 的水溶液.各取 1 mL 金属离子溶液分别与 2 mL 相同的 CDs 溶液混合.静置 30 min 后,离心取上清液采集这些碳点溶液(加入了不同金属离子)的荧光光谱并记录对应的荧光强度.同样地,分别配制不同  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的水溶液,之后每个浓度各取 20  $\mu\text{L}$  与 2 mL 所制备的 CDs 溶液混合.同样静置 30 min 后,离心收集上层清液,采集相应碳点溶液的荧光光谱.

## 2 结果与讨论

实验表明,在合成发光碳点的过程中,温度、时间和摩尔比例都能影响最终合成碳点的发光性能和形貌结构的形态.图 1 为 B-CDs 在不同合成条件下的 PL 光谱.通过比较可以发现,在  $\text{CA}:4\text{AT}=5:1$ ,  $160^\circ\text{C}$

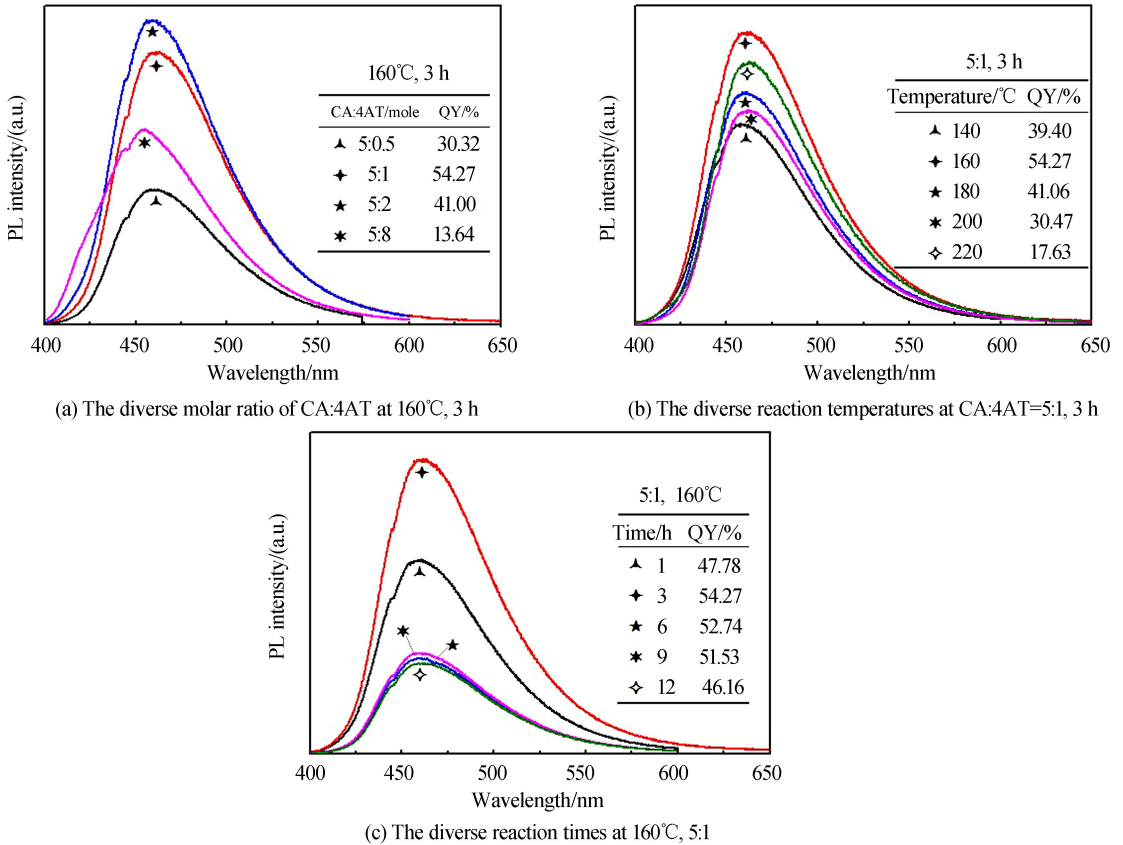


图 1 不同反应条件下碳点的发射光谱(插表为相应碳点的荧光量子产率)

Fig.1 PL spectra of the CDs prepared at diverse reaction conditions (the insert tables show the corresponding QYs of CDs)

下加热 3 h 获得的碳点拥有最高的荧光量子产率,  $\text{QY}=54.27\%$ . 所以,选择该条件下制备的碳点进行发光特性和形貌结构的表征.

### 2.1 B-CDs 的发光特性

如图 2(a) 所示,溶液态 B-CDs 的紫外可见吸收光谱有一个肩峰出现在 248 nm 处,这归因于芳香烃类结构  $\text{sp}^2$  畴或  $\text{C}=\text{N}$  键的  $\pi-\pi^*$  跃迁,经常出现在氮元素或硫氮元素共掺杂的碳点中<sup>[16,17]</sup>,这表明了氮原子掺杂对碳点光吸收的促进.此外,强吸收一直蓝移到 200 nm 处都未出现与芳香烃类碳核态关联的  $\pi-\pi^*$  跃迁,显然此碳点碳核态吸收会小于 200 nm.对于由碳点表面态/缺陷态( $n-\pi^*$  跃迁)决定的高效发光,往往在 300~400 nm 的范围内出现吸收峰<sup>[18]</sup>,然而这里没有出现.在紫外光 (365 nm) 照射下,图 2(a) 插图中可以清楚地观察到 B-CDs 溶液的蓝色发光,PL 的激发光谱在 397 nm 处存在峰值,对应发射光谱在 463 nm 处出现单一发射峰.为了进一步了解 CDs 荧光的起源,图 2(b) 展示了不同激发波长 ( $\lambda_{\text{ex}}=340\sim 440$  nm, 间隔 10 nm) 激发下 B-CDs 溶液的发射光谱.随着激发波长的增大, B-CDs 溶液的发射极大值保持在同一位置,且发射强度在此范围内的变化趋势与激发光谱强度的变化趋势一致,这种现象称为“不依赖激发的发射”.在碳点发光机理的研究中也经常出现:柠檬酸参与制备的碳点中,前期出现的有机荧光团<sup>[19]</sup>;类石墨结构的碳

点中,硫和或氮掺杂到 $\pi$ -聚集结构内部的碳核态发光<sup>[20]</sup>等等.一般来讲,缺陷/表面态决定的碳点发光,因为这种发光往往表现为“依赖激发的发射”<sup>[21]</sup>,即多种缺陷/表面态对应有多种能态,随着激发光的变化,碳点的发射能级也会相应调整.但考虑到原材料结构的简洁和芳香烃类结构 $sp^2$ 畴或 $C=N$ 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的存在,无法排除由 $C=N$ 键类表面官能团决定的单一表面态的形成,这同样可以出现“不依赖激发的发射”.当然,我们无法排除硫元素掺杂的存在.此外,利用时间相关的单光子计数(TCSPC)技术来探测B-CDs溶液的荧光寿命,其荧光衰减曲线仅用单指数函数即可拟合,荧光寿命为10.05 ns,一般认为是表面态或分子态寿命特征<sup>[22-23]</sup>.因此,根据B-CDs的发光行为,可假设起初先形成了一些荧光中间体(如分子荧光团),之后通过脱水和聚合反应,导致氮(如 $-NH_2$ )和或硫(如 $-SH$ )掺杂进入 $\pi$ -聚集结构去形成碳核,而碳核表面的 $C=N$ 键类表面官能团决定的表面态成为碳点发光的诱因.

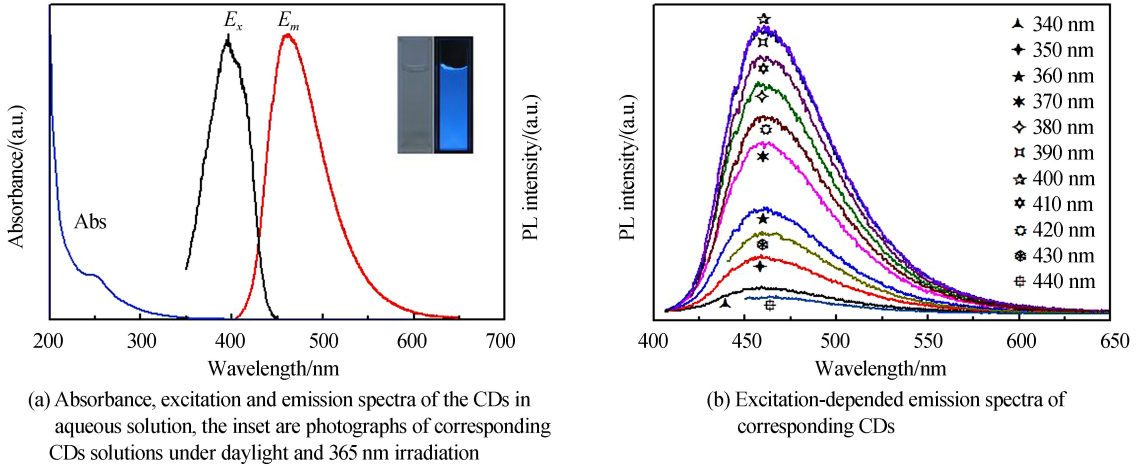


图2 碳点在最佳发光时的光谱表征

Fig.2 Spectroscopic characterization of B-CDs at optimal fluorescence

## 2.2 B-CDs的形貌结构

如图3(a)所示,利用透射电镜观察了合成的B-CDs的形态特征.可以看出,该碳点近似球形,高度分散,分布均匀,粒径分布在3.0~6.5 nm范围内.插图为单个碳点的局部放大情况,可以计算出间距为0.21 nm的清晰晶格结构,这与石墨的(100)衍射面一致,说明反应过程中B-CDs的石墨化.图3(b)为该碳点的红外光谱,其中 $2\ 700\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 处宽的吸收带是由于O-H/N-H/C-H键的拉伸振动所致.依序,考虑到原材料中丰富的-SH官能团, $2\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰应为S-H的拉伸振动峰.此外,在 $1\ 000\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 的频谱范围内出现了COOH, $C=O/C=N$ 拉伸振动,氨基的CONH基团弯曲振动, $C-N$ 和 $C-O$ 拉伸振动等碳点纳米材料典型的吸收峰.在小于 $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的区域内,也出现了来自碳核内部的 $C-N/C-C/S-C$ 的振动信号,这些为材料经由硫和氮掺杂聚合成芳香烃类结构的碳点提供了有力的证据.碳点的XPS光谱能够明确碳点中各元素的含量和表面官能团分布,图3(c)~(f)为B-CDs的XPS光谱.从图3(c)可以看出,碳点由C、O、N和S四个元素组成,对应的含量依次为74.26%、24.22%、1.27%和0.24%.具体来讲,图3(d)中高分辨率的 $C1s$ 光谱显示了以284.6 eV、286.1 eV、287.3 eV和288.3 eV为中心的四个结合能峰,分别属于 $C-C$ 、 $C-N/C-S$ 、 $C-O$ 和 $C=N/C=O$ .尽管信号微弱,图3(e)中的 $N1s$ 的光谱在398.8 eV和399.7 eV处可分解为两个峰,分别属于N-H和吡咯/吡啶氮的基团.图3(f)中 $S2p$ 的光谱信号最为微弱,这和其最小的元素含量有关,按照一般的分峰方法,尝试对该光谱分解为161.7 eV、162.2 eV和168.1 eV,前两个对应由于自旋轨道劈裂( $S2p_{3/2}$ 和 $S2p_{1/2}$ )的 $C-S-C$ 共价键的噻吩型结构<sup>[24]</sup>,后者对应 $C-SO_x-C$  ( $x=2, 3, 4$ ).通过以上分析,可以看出碳点内部多数部分形成了 $\pi$ -聚集的类石墨结构(S和N掺杂),表面具有丰富的官能团,这些构成了碳点材料发光的结构基础.另外,在不同pH条件下,碳点几乎保持稳定.

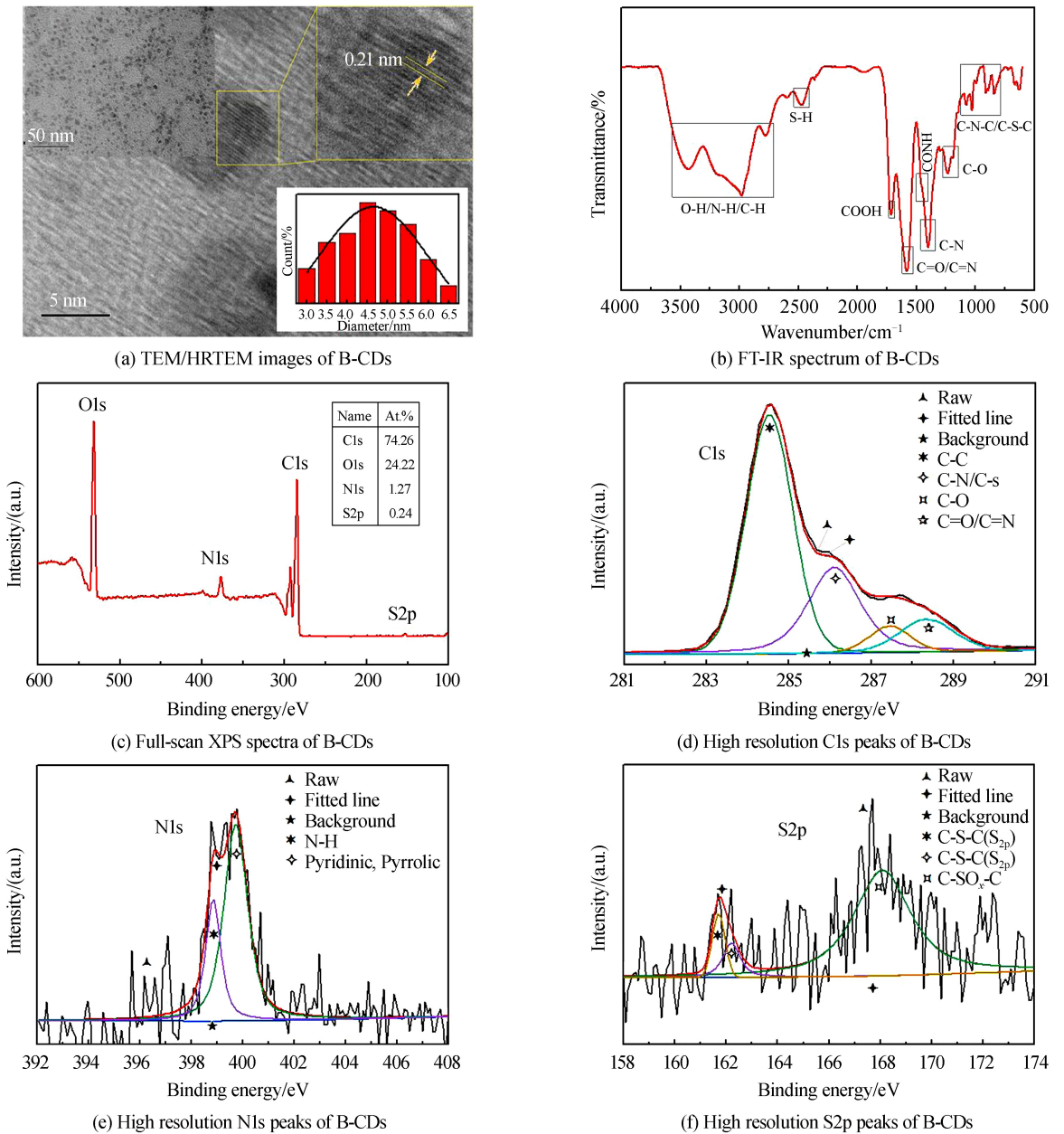


图3 碳点在最佳发光时的形貌结构表征

Fig.3 Morphologic structure characterization of B-CDs at optimal fluorescence

### 2.3 B-CDs 对金属离子的荧光淬灭

鉴于 B-CDs 的光学性能非常优异,能够探测不同金属离子的荧光选择性.从图 4(a)可以看出,加入  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  后,B-CDs 溶液的荧光强度相对于加入其他金属离子的溶液淬灭程度最大,特别是对  $\text{Fe}^{3+}$  的淬灭几乎消失在  $x$  轴中,这意味着 B-CDs 可以用来检测  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$ .然而,两种离子是否在检测中会形成干扰;实际检测中,更低金属离子浓度时,是否有着相同的淬灭效果,这些问题,都需要深入的分析.图 4(b)中,在 2 mL 的碳点溶液中各自加入了 20  $\mu\text{L}$  的 0.005 mol/L 的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ag}^+$  后,相较于  $\text{Fe}^{3+}$ ,加入  $\text{Ag}^+$  的碳点溶液却发生了明显的吸收峰红移现象,这意味着在低浓度下加入  $\text{Ag}^+$  对碳点溶液的淬灭效果更佳.如图 4(c),通过荧光寿命分析得到,随着金属离子的加入碳点的荧光寿命由单寿命变成了两个.其中短寿命的  $\tau_1$ ,可能是由于原材料在形成碳点的过程中出现的分子级发色团的荧光<sup>[22]</sup>.显然,随着碳点的淬灭,这种物质和碳点共同组成发光源头.而碳点表面态的发光,由于金属离子的影响,寿命特征也发生了明显的变化.因此,探索不同浓度下两种离子的淬灭机制间的差异是利用 B-CDs 在实际应用中能够检测这些离子的当务之急.

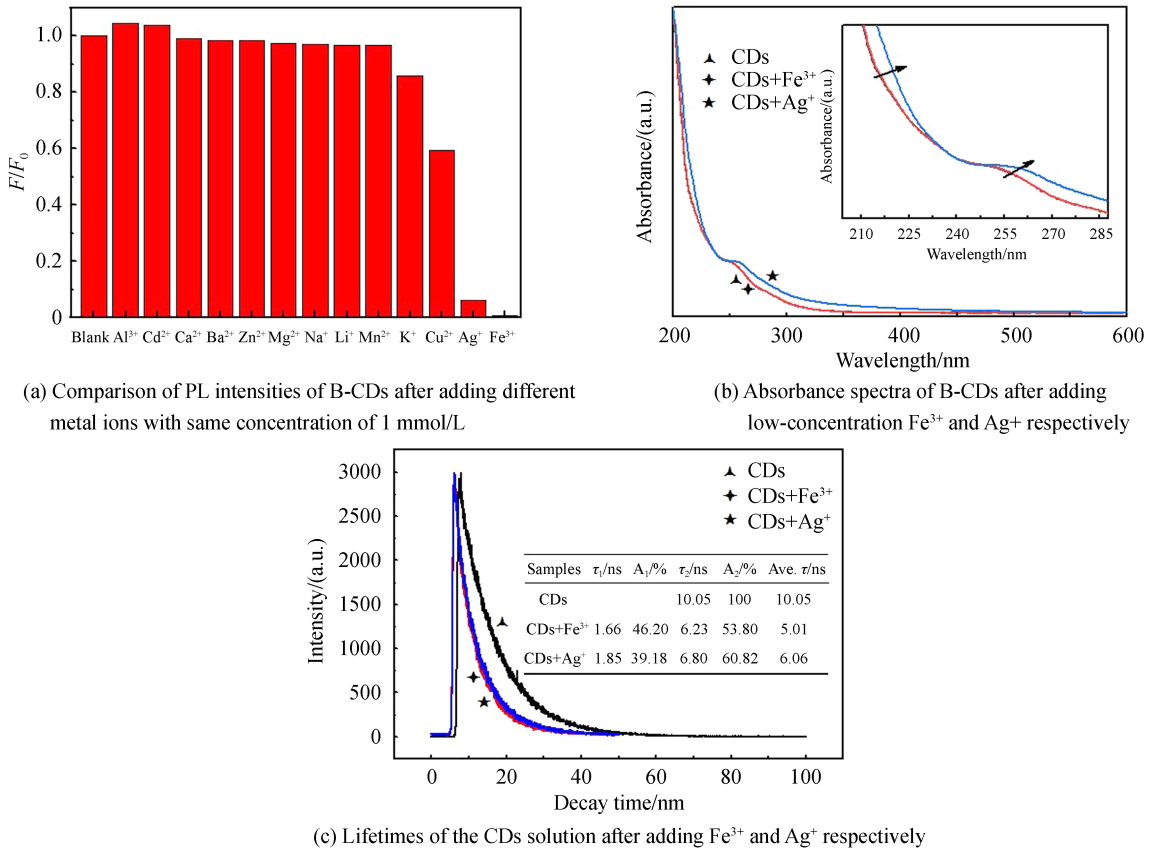


图 4 Fe<sup>3+</sup> 和 Ag<sup>+</sup> 对 B-CDs 溶液的荧光猝灭效应

Fig.4 Fluorescence quenching effect of Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> towards the CDs solution

图 5 和图 6 为不同浓度下 Ag<sup>+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 对 B-CDs 的淬灭强度和淬灭规律. 荧光猝灭机理一般分为静态猝灭和动态猝灭, 其中, 动态猝灭常采用的是 Stern-Volmer 方程<sup>[25]</sup>

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 C = 1 + K_{sv} C \quad (1)$$

式中,  $F_0$  和  $F$  分别是添加金属离子前后碳点溶液的荧光强度,  $k_q$  是双分子猝灭速率常数,  $\tau_0$  是没有加入猝灭剂前荧光发色团的寿命,  $C$  是猝灭剂的浓度,  $K_{sv}$  是 Stern-Volmer 猝灭常数. 从图 5(a) 中可以看出, 随着 Ag<sup>+</sup> 的浓度从 0.000 03 mol/L 增加到 1 mol/L 的过程中, 碳点溶液的 PL 强度逐渐减弱, 最后近乎消失. 图 5(b) 进一步显示了碳点溶液猝灭前后 PL 强度比  $F_0/F$  和离子浓度  $C$  之间的关系. 通过 Stern-Volmer 方程在整个浓度范围内拟合得到了  $y = 0.026 0x + 1.065 0$  ( $R = 0.9985$ ) 的线性方程. 由于  $\tau_0 = 10.05$  ns, 计算得到  $k_q = 2.6 \times 10^9$  L · mol<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>, 这个结果显然低于反应分子扩散常数  $K_{dif}$  的极限 ( $K_{dif} = 2.0 \times 10^{10}$  L ·

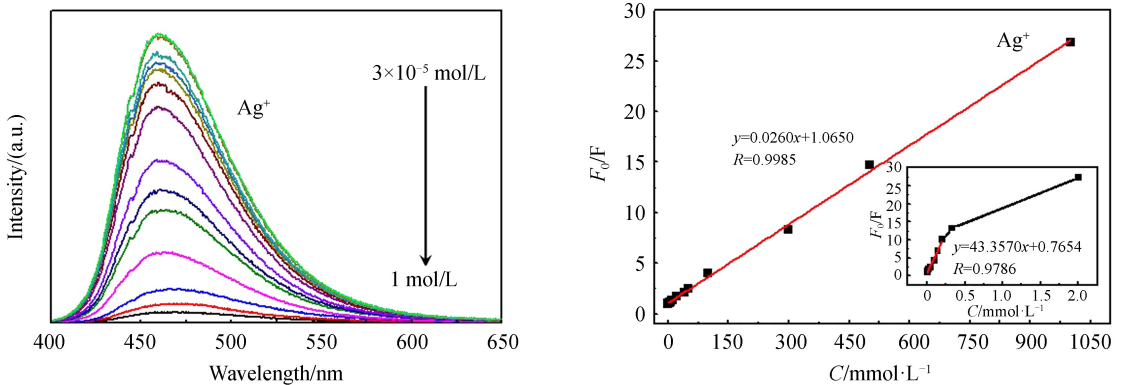


图 5 Ag<sup>+</sup> 对 B-CDs 溶液的荧光猝灭机理

Fig.5 Fluorescence quenching mechanism of Ag<sup>+</sup> towards the CDs solution

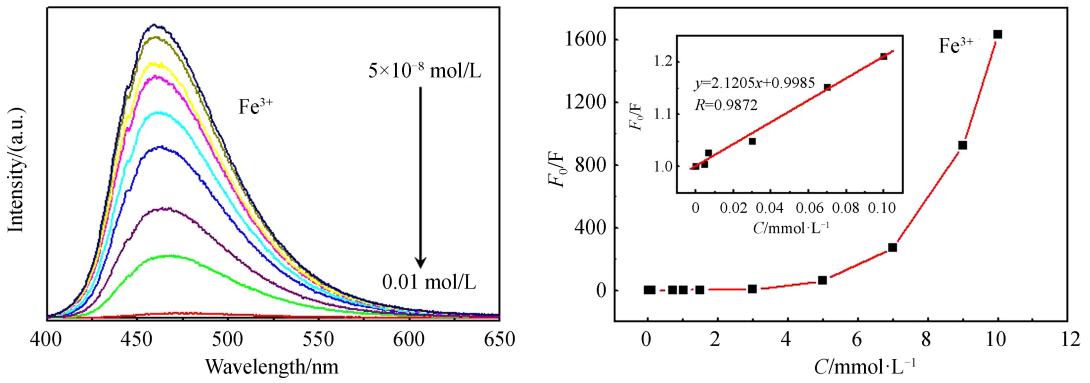


图6  $\text{Fe}^{3+}$  对 B-CDs 溶液的荧光淬灭机制  
Fig.6 Fluorescence quenching mechanism of  $\text{Fe}^{3+}$  towards the CDs solution

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>,再次说明了动态淬灭的合理性.然而,如图5(b)插图所示,低浓度时  $\text{Ag}^+$  对碳点溶液的淬灭规律并不一致,这种“向下弯曲”可能是由于碳点表面官能团与  $\text{Ag}^+$  亲和能力不同所导致<sup>[27]</sup>.同样利用 Stern-Volmer 方程拟合得到了  $y = 43.3570x + 0.7654$  ( $R = 0.9786$ )的线性关系.显然,该碳点对低浓度  $\text{Ag}^+$  检测的线性范围大大压缩.对于  $\text{Fe}^{3+}$  的淬灭,图6(a)显示了随着浓度从 0.005 mmol/L 到 10.0 mmol/L,碳点溶液的 PL 强度逐渐减弱,尤其是较大浓度时,PL 淬灭强度增大.通过图6(b)中  $F_0/F$  和  $C$  的关系可以明显看出,两者之间完全不符合线性关系.尽管低浓度时  $\text{Fe}^{3+}$  对碳点的淬灭变化缓慢,然而,低浓度时(0~0.1 mmol/L)利用 Stern-Volmer 方程拟合得到: $y = 2.1205x + 0.9985$  ( $R = 0.9872$ ).显然,淬灭的线性范围仍旧很小,计算获得其检测极限为  $5.94 \mu\text{mol/L}$  远远大于  $\text{Ag}^+$  的结果.另外,拟合表明高浓度时  $\text{Fe}^{3+}$  对碳点的淬灭符合静态淬灭的线性关系(但截距不是 1),所以,对于整个过程的超线性变化,高浓度时动态和静态淬灭共同存在将最为合理.以上结果说明,两种金属离子对碳点有着完全不同的淬灭过程,低浓度时, $\text{Ag}^+$  淬灭显著,高浓度时, $\text{Fe}^{3+}$  更为显著.这些实验结果为该碳点检测两种离子提供了有力的实验支持和应用基础.

### 3 结论

本文通过调整前驱体的反应条件,实现了一种简单制备 S 和 N 元素掺杂碳点的工艺.在最佳条件下,CDs 溶液可以发出高量子产率的蓝色荧光.通过发光特性和形貌结构分析,由碳点表面的 C=N 类官能团形成的表面或缺陷态主导了该种碳点的发光,其他官能团为该发光碳点的应用提供了可能.在对金属离子检测的研究中, $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}^{3+}$  均能淬灭碳点,但淬灭机理并不相同,这为该碳点在实际应用中对两种离子的鉴别提供了一种行之有效的方法.

### 参考文献

- [1] LI H, HE X, KANG Z, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(26): 4430-4434.
- [2] ZHANG X, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(12): 11234-11241.
- [3] PAN L, SUN S, ZHANG A, *et al.* Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(47): 7782-7787.
- [4] LIU Q, GUO B D, RAO Z Y, *et al.* Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(6): 2436-2441.
- [5] ZHENG M, XIE Z G, QU D, *et al.* On-off-on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium(VI) and ascorbic acid based on the inner filter effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(24): 13242-13247.
- [6] ZHANG Y, LIU X, FAN Y, *et al.* One-step microwave synthesis of n-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(33): 15281-15287.
- [7] DONG Y, PANG H, YANG H B, *et al.* Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(30): 7800-7804.
- [8] SHEN L M, CHEN Q, SUN Z Y, *et al.* Assay of biothiols by regulating the growth of silver nanoparticles with C-dots as reducing agent[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, **86**(10): 5002-5008.
- [9] LI L, YU B, YOU T, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for highly selective and sensitive detection of Hg

- (II) ions[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **74**(15): 263-269.
- [10] ZONG J, YANG X, TRINCHI A, *et al.* Carbon dots as fluorescent probes for "off-on" detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and L-cysteine in aqueous solution[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **51**(15): 330-335.
- [11] JU J, CHEN W. Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **58**(15): 219-225.
- [12] GUO Y, WANG Z, SHAO H, *et al.* Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions[J]. *Carbon*, 2013, **52**: 583-589.
- [13] ZHANG Y, CUI P, ZHANG F, *et al.* Fluorescent probes for "off-on" highly sensitive detection of  $\text{Hg}^{2+}$  and L-cysteine based on nitrogen-doped carbon dots[J]. *Talanta*, 2016, **152**: 288-300.
- [14] ZHENG H, ZHENG P, ZHENG L, *et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by c60/nitrogen plasma with excitation-independent blue photoluminescence emission for sensing of ferric ion [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(51): 29613-29619.
- [15] BATIR G G, GEDIKLI S, ARIK M. Pyronin b-graphene oxide-based turn-on fluorescent sensors for  $\text{Fe}^{3+}$  in an aqueous medium; synthesis and living cell application[J]. *ChemistrySelect*, 2017, **2**(33): 10889-10894.
- [16] MEHTA V N, JHA S, BASU H, *et al.* One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **213**(5): 434-443.
- [17] WANG Y, KALYTCHUK S, ZHANG Y, *et al.* Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**(8): 1412-1420.
- [18] WANG J, ZHANG P, HUANG C, *et al.* High performance photoluminescent carbon dots for in vitro and in vivo bioimaging: effect of nitrogen doping ratios[J]. *Langmuir*, 2015, **31**(29): 8063-8073.
- [19] RECKMEIER CJ, SCHNEIDER J, SUSHA AS, *et al.* Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(2): A312-A340.
- [20] DANG D K, SUNDARAM C, NGO Y-L T, *et al.* One pot solid-state synthesis of highly fluorescent N and S co-doped carbon dots and its use as fluorescent probe for  $\text{Ag}^{+}$  detection in aqueous solution[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, **255**: 3284-3291.
- [21] ZHAI X, ZHANG P, LIU C, *et al.* Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, **48**: 7955-7957.
- [22] GAO F, MA S, LI J, *et al.* Rational design of high quality citric acid-derived carbon dots by selecting efficient chemical structure motifs[J]. *Carbon*, 2017, **112**: 131-141.
- [23] HU X, AN X, LI L. Easy synthesis of highly fluorescent carbon dots from albumin and their photoluminescent mechanism and biological imaging applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016, **58**: 730-736.
- [24] YUAN Y, JIANG J, LIU S, *et al.* Fluorescent carbon dots for glyphosate determination based on fluorescence resonance energy transfer and logic gate operation[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2017, **242**: 545-553.
- [25] GONG A, ZHU X, HU Y, *et al.* A fluorescence spectroscopic study of the interaction between epristeride and bovin serum albumin and its analytical application[J]. *Talanta*, 2007, **73**: 668-673.
- [26] WANG G K, HOU H M, WANG S L, *et al.* Exploring the interaction of silver nanoparticles with lysozyme: Binding behaviors and kinetics[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2017, **157**: 138-145.
- [27] ALGARRA M, CAMPOS B B, RADOTIC K, *et al.* Luminescent carbon nanoparticles: effects of chemical functionalization, and evaluation of  $\text{Ag}^{+}$  sensing properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**: 8342-8351.

**Foundation item:** The Key Research and Development Projects of Shanxi Province (No.201903D321111), the National Natural Science Foundation of China (Nos.51502189, 11705124, 11704274), the Foundation of the Outstanding Young Scholars of Shanxi Province (No. 201801D211006), the Fund for Shanxi "1331 Project" Key Innovative Research Team (No.1331 KIRT), Shanxi Graduate Education Innovation Project (No.2019SY501)