



发光碳量子点的合成、性质和应用

张川洲^a 谭辉^a 毛燕^{a,b} 李刚^a 韩冬雪^{b*} 牛利^b

(^a吉林省产品质量监督检验院 长春 130022; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 基于碳量子点具有良好的水溶性、化学惰性、低毒性、易于功能化和抗光漂白性等优异性能,碳量子点和其它的碳纳米材料(如富勒烯、碳纳米管和石墨烯等)同样引起了研究者广泛的关注。碳量子点可以通过很多较为廉价的一步法进行大规模的制备,包括化学氧化法、超声法、微波法和激光烧蚀法等。本文主要介绍了不同碳量子点的合成方法,以及依赖于碳量子点尺寸和波长等性质的发光性能,并且讨论了碳量子点在生物成像、光催化、能量转换/储存、光电子、光限幅和传感器等方面的应用。

关键词 碳量子点, 荧光, 量子点, 纳米粒子

中图分类号: O652

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)04-0367-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20462

在过去的20年间,鉴于量子点(Quantum dots, QDs)特殊的性质,尤其是QDs相对于有机染料而言,容易调节的光学性质和抗光降解性质,使QDs得到了广泛的关注^[1]。如果量子点可以克服造价昂贵、合成条件严格和众所周知的高毒性(如CdSe和CdTe量子点)等缺点,则有望广泛地应用于生物传感^[2]和生物成像^[3]领域。因此,很多的研究均围绕着合成毒性更低的其它材料QDs来进行,这些替代材料的QDs,如硅纳米粒子^[4]、碳量子点^[5]均具有优异的光学性质。

碳量子点(carbon dots, C-dots)是一类尺寸在10 nm以下的新型碳纳米材料,是在电泳法制备单壁碳纳米管(SWCNTs)的纯化过程中被Xu等首次发现的^[6]。当使用凝胶电泳法来处理SWCNTs悬浮液时,出乎研究人员的预料,悬浮液含有3种纳米材料,其中一个在电泳图上能产生高发光的快速移动带;研究还发现,这种含碳材料可以分出一部分具有尺寸相关荧光性质的成分,继续分析这类未知荧光材料的性质,研究人员断定这类材料将成为很有价值的纳米材料^[6]。从C-dots被发现开始,就引起了很多研究小组的广泛关注,研究人员希望能探索出C-dots光物理性质的机理,发现更好的合成线路,拓宽其应用领域等。

值得一提的是,近期发现C-dots可以在近红外光(near-infrared, NIR)下激发,在NIR光谱区域内发射荧光^[7],由于生物组织可以透过NIR光,因此,该发现将对C-dots应用于活体生物纳米技术领域起到非常重要的作用。另外,在水溶液中,C-dots的荧光可以有效地被电子受体或者电子给体所猝灭,这说明C-dots既是电子给体,也是电子受体^[8]。C-dots的光引发电子转移性质将使其广泛地应用于光能量转换、光伏设备和相关领域^[9],并且也可作为纳米探针来检测离子^[10]。

本文将介绍C-dots研究领域的一些最新成果,主要包括C-dots的合成、表面功能化、发光性质和应用等方面。

1 合成方法

C-dots的合成方法可以分为两大类:化学法和物理法。化学法包括电化学法^[11]、氧化法^[12-13]、微波

2012-10-15 收稿,2012-11-05 修回

国家自然科学基金(21205112)、吉林省科技发展计划项目(201215091)资助

通讯联系人:韩冬雪,副研究员; Tel:0431-85262425; Fax:0431-85262800; E-mail: dxhan@ciac.jl.cn; 研究方向:纳米结构材料和生物传感

法^[14]和模板法^[15]等;物理法包括电弧放电法^[6]和激光烧蚀法^[16]等。

1.1 化学法

Zhou 等^[11]首先报道了用电化学法合成 C-dots。在电化学池中,以碳纸上通过化学气相沉积法(CVD)制得的多壁碳纳米管(MWCNTs)作为工作电极,铂丝作为对电极,Ag/AgClO₄作为参比电极,含0.1 mol/L四丁基高氯酸铵的乙腈溶液作为电解液(实验前先除氧),在-2.0 ~ +2.0 V之间循环施加扫速为0.5 V/s的电势,可以观察到溶液由无色变为黄色,最后再变为深棕色,表明C-dots从MWCNTs上剥离下来了,并且在溶液中的量越来越多。然后,蒸发掉乙腈,将得到的含有C-dots的固体重新分散在水中,通过透析的方式去除残留的电解质盐,得到粒径在(2.8 ± 0.5) nm的C-dots。

Liu 等^[12]使用燃烧蜡烛煤烟的方法制备了量子产率为2.0%的C-dots;Bourlinos 等^[13]通过热解不同的柠檬酸铵盐来合成C-dots,其中柠檬酸单元作为碳源;Peng 等^[17]报道了一种简单的水溶液法来合成C-dots,采用糖类作为碳源,先将糖类通过浓硫酸脱水制得含碳的前体,再使用硝酸将这些含碳的前体破裂成单个的碳粒子,最后,用氨基端基的化合物来对碳粒子进行钝化得到发荧光的C-dots;Qiao 等^[18]使用活性炭作为碳源,报道了一种简单、有效地合成光致发光C-dots的方法,该法可以省略合成含碳前体这一步,合成的C-dots量子产率达12.6%;Wang 等^[19]报道了一种一步法合成油溶性高荧光的C-dots,该法在热非配位溶剂中通过碳化碳前体得到C-dots,制得的C-dots量子产率高达53%,并且该法可以通过改变反应溶剂和配位稳定剂来合成水溶性的C-dots,量子产率可达到17%。

大多数的氧化法制备C-dots均需要表面钝化过程来增加合成的C-dots的量子产率,通常这些方法比较耗时,需要价格昂贵的碳源或者是严格的合成条件,这些均严重地局限了发光C-dots的实际应用。Wang 等^[14]报道了一种简单、经济和绿色的一步微波法来合成C-dots,这种制备方法仅需要碳源(甘油、乙二醇、葡萄糖和蔗糖等)和少量的无机离子,可以在短短几分钟内完成。该方法的优点是不需要表面钝化试剂,并且合成的C-dots的发光强度在pH值4.5~9.5的生理和病理pH值范围内没有变化。

在合成C-dots的过程中,同时控制C-dots的形貌和分散性是有一定难度的。鉴于介孔硅球(mesoporous silica, MS)高表面积、大孔体积、均匀的孔尺寸分布和可控的孔尺寸,MS被认为是合成各种纳米粒子的理想载体^[20]。Zong 等^[15]报道了一种新颖、简单的制备亲水C-dots的方法。该方法使用MS球作为纳米反应器,柠檬酸作为碳前驱体,制得的C-dots量子产率达23%,可以发射出强的蓝色荧光,并且表现出良好的上转换荧光性质。

1.2 物理法

在纯化电弧放电煤烟制得的SWCNTs时,Xu 等^[6]分离出了一种未知的荧光碳材料。为了增加该碳材料的亲水性,用3.3 mol/L HNO₃来氧化电弧处理过的煤烟以引入羧基功能基团,然后使用NaOH溶液(pH=8.4)来提取沉淀物得到稳定的黑色分散液,该分散液通过凝胶电泳法进行分离,得到SWCNTs、短的管状碳和一个快速移动的高荧光材料带,也就是C-dots。

Hu 等^[16]报道了一种一步合成荧光C-dots的方法。该方法通过对石墨粉末悬浮液(聚乙烯乙二醇,PEG,作为溶剂)进行聚焦激光辐射得到C-dots。具体是使用一个脉冲的Nd:YAG激光来辐射石墨或者碳黑的水合二胺、二乙胺或者PEG200N的分散液2 h,并且使用超声来辅助合成的碳纳米粒子的分散。在激光辐射之后,采用离心的方法沉淀剩余的碳粉末部分,而C-dots则分散在上层溶液中,制得的C-dots平均尺寸为3 nm,晶格间距在0.20~0.23 nm之间。Sun 等^[21]采用了两步法制备C-dots,将量子产率增至10%,第一步是采用激光烧蚀法处理含碳样品,第二步是采用二胺端基的低聚乙二醇钝化第一步得到的纳米粒子。

2 发光性质

C-dots通常情况下在UV区域内表现出强的光学吸收,并且该吸收还延伸至可见光谱区。电化学氧化MWCNTs制得的C-dots在270 nm处有吸收峰^[11],由活性炭经一步超声法合成的C-dots在250~300 nm区域有吸收峰^[22],有机硅烷作为配位剂合成的高发光C-dots在360 nm处有1个吸收峰^[23],Peng 等^[17]报道的简单水溶液法合成的C-dot,在使用4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺(TTDDA)钝化后,吸收

由 350 nm 增至 550 nm。

无论是从基础研究的角度,还是从实际应用的角度考虑,尺寸相关的光发光性质均是 C-dots 一个非常重要的性质。目前,关于 C-dots 的发光机理并没有被彻底地研究清楚,辐射的激子重组被认为是一种可能的机理^[21]。Peng 等^[17]认为,C-dots 在钝化之后发光强度增强,是因为钝化稳定了 C-dots 表面的能量带隙,使它们可以被激发。不同的碳源和硝酸处理会得到不同尺寸和不同表面能量带隙的 C-dots,这不仅可以解释 C-dots 的多色光致发光,还可以解释 C-dots 在不同波长的激发下可以发出不同颜色的光。除了辐射的激子重组机理之外,从碳纳米管中发现的从 N 到 C 的电荷转移机理也被认为是一种可能的机理^[24]。

Liu 等^[25]报道了一种使用表面活性剂修饰的硅球作为载体的水溶液线路来合成多色光致发光的 C-dots,合成的 C-dots 为无定形结构、大小在 1.5 ~ 2.5 nm 的球形粒子,并且具有很好的生物相容性,在宽的 pH 值范围内(pH 值 5 ~ 9)均具有高发光效率。PEG1500N 作为钝化试剂来钝化合成的 C-dots,在 365 nm 光的激发下,C-dots 溶液发出强的蓝色荧光,发射光谱较宽,并且与激发波长相关,从 430 nm(紫色)到 580 nm(黄色)。由于氧化的 C-dots 和 PEG1500N 在 UV/Vis 范围内均不发光,因此,C-dots 的多色发光可能是由于 C-dots 表面的能量带隙在表面钝化之后变得稳定而发光^[21]。

Krysmann 等^[26]通过在不同温度下热解柠檬酸-乙二胺(CA-EA)前体,系统地研究了 C-dots 的形成机理。在 180 °C 下热解,通过 CA-EA 脱水得到强发光和高量子产率的碳纳米粒子,发光主要是源于有机官能团;在 230 °C 下热解,逐渐形成碳核,光致发光来源于含酰胺基的分子荧光团和碳核;在更高的温度 300 和 400 °C 下热解,荧光强度随着碳核的形成而增强。简而言之,在低的热解温度下,分子荧光团是主要的发光源,而在更高的热解温度下形成碳核,C-dots 的光致发光行为主要取决于 C-dots 的合成条件。

Zhang 等^[27]报道了一种一步水热法合成含 N 的 C-dots,该 C-dots 随着含 N 量的不同表现出可调变的上转换光发光性质,从蓝色、蓝绿色、黄绿色到黄色。从元素分析和光电子能谱来看,随着反应时间的增长,N 的掺杂量是增加的,在相同的激发波长下,同样的样品随着 N 掺杂量的增加,发射峰移向更高的波长。

C-dots 另一个重要的性质就是上转换荧光性质。上转换发光是指在长波长激发光的激发下体系发出短波长光子的现象,即辐射光子能量大于所吸收的光子能量,这属于反 Stokes 现象。下转换发光或 Stokes 现象,是指传统的光致发光现象,在短波长激发源的激发下,体系发射出较长波长光子的现象,所有的发光材料均遵从 Stokes 定律。Jia 等^[28]通过一步法合成了具有上转换荧光性质的 C-dots,并解释 C-dots 的上转换荧光性质可能是由于多光子过程,即同时吸收 2 个或多个光子,使得在较激发波长更短的波长处吸收光。实验结果显示,C-dots 在近红外区激发,荧光发射光谱的峰固定在 540 nm 处,几乎不随激发波长的变化而移动。因此,C-dots 有望用于双光子荧光显微镜进行细胞成像研究。Wang 等^[29]报道了一种通过三聚氰胺和丙三醇一步反应得到富含 N 元素 C-dots 的方法,该法合成的 N 原子掺杂的 C-dots 表现出多光子上转换荧光性质。由于 N 原子掺杂在碳环结构中,加快了分子内的电子转移速率,所以,与没有掺杂的 C-dots 相比较,N 原子掺杂的 C-dots 有更大的双光子剖面,可用于替代染料敏感太阳能电池中的有机染料,用于捕获近红外光能量。

3 应用

CdSe、CdTe 等半导体 QDs 及其相关的核壳纳米粒子均广泛地应用于光学成像实验,但是 QDs 中的重金属离子对生物体健康和环境的负面影响,限制了半导体 QDs 在活体研究领域的应用。然而,C-dots 具有低毒性和可调的发光性质,这些优异的特质使其在生物成像方面可以得到广泛的应用。Cao 等^[30]首先报道了 C-dots 在生物成像方面的应用,用聚 N-丙酰基乙基酰亚胺-乙烯亚胺(PPEI-EI, EI 约占 20%)来钝化合成的 C-dots,使用双光子荧光显微镜来研究 C-dots 在细胞成像领域的应用,选择人体乳腺癌细胞 MCF-7 来作为研究的载体^[31]。将 MCF-7 细胞在 37 °C 的 C-dots 缓冲液中浸泡后,在 800 nm 脉冲激光的激发下,MCF-7 细胞在荧光显微镜下表现出强发光性质。C-dots 可以用来标记 MCF-7 的细胞

膜和细胞质,并且 C-dots 从细胞膜外到细胞质内的迁移是与温度相关的,在 4 °C 时,基本上观察不到 C-dots 的迁移。

C-dots 在光催化领域也有广泛的应用。具有电子给体性质的光激发 C-dots 可以用于催化还原反应。Wang 等^[8]通过光激发 C-dots 和 AgNO₃的水溶液,可将 Ag⁺还原成 Ag,通过快速增长的 Ag 表面等离子吸收峰来确认 Ag 的生成。Ming 等^[32]报道了一种一步电化学法合成 C-dots,该法环境友好,合成的 C-dots 主要是多层石墨烯氧化物,具有较高的光转换发光性质,表现出类似过氧化物酶的功能,并且在可见光下对甲基橙降解有光催化活性。另外,可以通过简单水热方法与 TiO₂一起合成新型的、具有高可见光光催化活性的光催化剂 TiO₂/C-dots。

研究者成功制备了基于 C-dots、性能更优异的光电设备,相对于无 C-dots 的设备,有 C-dots 的光电设备具有更高的光电流,这主要是由于 C-dots 可以为电荷分离和电子转移提供有效的界面和通道^[33-34]。C-dots 修饰的光电极可以在 808 nm 的 NIR 激光下产生光电流,并可作为新型的太阳能电池掺杂材料,光电转化的光可以从紫外区延伸至近红外区^[35]。

Guo 等^[36]报道了采用一步热解过程将环氧基修饰的聚苯乙烯(PS)光子晶体化学分解,制备多色荧光 C-dots 的方法。通过改变热解温度,从 200、300 到 400 °C,可以直接得到在 UV 激发下发出蓝色、橙色和白色光的 C-dots,并且制得的 C-dots 量子产率高达 47%,在水和大多数有机溶剂中均有良好的溶解性。所以,Guo 等^[36]探索了基于 C-dots(将 C-dots 作为一种新型的荧光粉)的蓝光、橙光和白光的光致发光光电二极管(LED),开拓了一种新型的、环境友好的光电子设备领域。

C-dots 也被用于光限幅领域,光限幅是指当材料被激光照射时,在低强度激光照射下材料具有高透过率,而在高强度激光照射下具有低透过率。Xie 等^[37]报道了一种有机-无机混合功能化的 C-dots 凝胶玻璃,使用有机多元酸和硅烷采用一步法制备硅烷预功能化的 C-dots,然后通过水解、自凝结或者与硅烷杂化多凝结合成硅烷功能化的 C-dots 凝胶。这种材料表现出非常好的光致发光性质(硅烷预功能化的 C-dots,量子产率 47%;硅烷功能化的 C-dots 凝胶,量子产率 88%)和宽波段的光限幅性质。Hu 等^[38]通过激光烧蚀碳黑的聚乙烯乙二醇悬浮液同时合成了 C-dots 和碳纳米笼(carbon nanocages, CNCs),在 532 nm 激光的照射下,利用 Z-扫描技术考察了 C-dots、CNCs 和它们混合物的光限幅性质,实验结果显示,C-dots 和 CNCs 混合液(PEG500N 作为溶剂)表现出较碳黑、发光的 C-dots 和 CNCs 更强的光限幅响应,发光的 C-dots 有助于增强 CNCs 悬浮液的光限幅效应。

另外,C-dots 在离子传感器领域也有广泛的应用。Lu 等^[39]使用柚子皮作为碳源,用水热法合成了量子产率为 6.9%的水溶性 C-dots,该 C-dots 可以作为免标记、高灵敏和选择性检测 Hg²⁺的荧光探针,检测限达 0.23 nmol/L。Hg²⁺可以猝灭 C-dots 的荧光,猝灭的机理可能是由于 Hg²⁺结合在 C-dots 的表面,通过有效的电子或者能量转移过程促进非辐射电子/空穴重组,C-dots 的荧光可以通过加入强的 Hg²⁺螯合剂半胱氨酸恢复,该 Hg²⁺检测方法也可以用于湖水实际样品的检测。Dong 等^[40]报道了一种 Cu²⁺的荧光检测方法,该方法使用树枝状聚乙烯亚胺(BPEI)修饰的 C-dots 作为荧光探针检测 Cu²⁺,Cu²⁺可以被 BPEI-C-dots 表面的氨基基团捕获,并在 C-dots 的表面形成吸附复合物,通过内滤效应引起 C-dots 荧光的迅速猝灭。该检测方法的检测限达 6 nmol/L,检测的线性范围为 10 ~ 1100 nmol/L,并能用于河水实际样品的检测。

4 展 望

C-dots 是纳米材料领域一个备受关注的发光材料,现今还需要发展更环保(采用价格低廉的可再生资源作为碳源)、简单易行的合成路线,并对 C-dots 的发光机理进行更深入的基础研究。鉴于 C-dots 较其它传统重金属 QDs 具有无毒性的优势,C-dots 将在活体研究和环境领域得到非常广泛的应用;近期的研究表明,C-dots 具有光引发电子转移的行为,说明 C-dots 在电池技术、光伏设备、光捕获材料等领域均有潜在的应用价值;C-dots 的表面可以通过合理的设计进行多种功能化修饰,从而影响其光电性质;通过对 C-dots 进行合适的掺杂、化学调控,有望将其应用于磁共振成像、磁数据存储和电池电极等领域。未来,我们可以预想,一旦研究人员对 C-dots 的发光机理有了更深的理解,C-dots 将会更广泛地应用于

各个领域,如有机光电二极管、分离膜、显示器、药物传输和疾病治疗等。

参 考 文 献

- [1] Bruchez M, Moronne M, Gin P, *et al.* Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels[J]. *Science*, 1998, **281** (5385):2013-2016.
- [2] Peng H, Zhang L, Kjällman T H M. DNA Hybridization Detection with Blue Luminescent Quantum Dots and Dye-Labeled Single-Stranded DNA[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129** (11):3048-3049.
- [3] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, *et al.* Quantum Dots for Live Cells, *in Vivo* Imaging, and Diagnostics[J]. *Science*, 2005, **307** (5709):538-544.
- [4] Warner J H, Hoshino A, Yamamoto K, *et al.* Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44** (29):4550-4554.
- [5] Baker S N, Baker G A. Luminescent Carbon Nanodots; Emergent Nanolights[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49** (38):6726-6744.
- [6] Xu X, Ray R, Gu Y, *et al.* Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126** (40):12736-12737.
- [7] 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.
- [8] Wang X, Cao L, Lu F, *et al.* Photoinduced Electron Transfers with Carbon Dots[J]. *Chem Commun*, 2009, (25):3774-3776.
- [9] Li Y, Hu Y, Zhao Y, *et al.* An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics[J]. *Adv Mater*, 2011, **23** (6):776-780.
- [10] Zhou L, Lin Y, Huang Z, *et al.* Carbon Nanodots as Fluorescence Probes for Rapid, Sensitive, and Label-free Detection of Hg^{2+} and Biothiols in Complex Matrices[J]. *Chem Commun*, 2012, **48** (8):1147-1149.
- [11] Zhou J, Booker C, Li R, *et al.* An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes MWCNTs[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129** (4):744-745.
- [12] Liu H, Ye T, Mao C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46** (34):6473-6475.
- [13] Bourlins A B, Stassinopoulos A, Anglos D, *et al.* Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots[J]. *Small*, 2008, **4** (4):455-458.
- [14] Wang X, Qu K, Xu B, *et al.* Microwave Assisted One-step Green Synthesis of Cell-permeable Multicolor Photoluminescent Carbon Dots without Surface Passivation Reagents[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21** (8):2445-2450.
- [15] Zong J, Zhu Y, Yang X. Synthesis of Photoluminescent Carbogenic Dots Using Mesoporous Silica Spheres as Nanoreactors[J]. *Chem Commun*, 2011, **47** (2):764-766.
- [16] Hu S L, Niu K Y, Sun J, *et al.* One-step Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles by Laser Irradiation[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19** (4):484-488.
- [17] Peng H, Travas-Sejdic J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates[J]. *Chem Mater*, 2009, **21** (23):5563-5565.
- [18] Qiao Z A, Wang Y, Gao Y, *et al.* Commercially Activated Carbon as the Source for Producing Multicolor Photoluminescent Carbon Dots by Chemical Oxidation[J]. *Chem Commun*, 2010, **46** (46):8812-8814.
- [19] Wang F, Pang S P, Wang L, *et al.* One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots in Noncoordinating Solvents[J]. *Chem Mater*, 2010, **22** (16):4528-4530.
- [20] Yokoi T, Karouji T, Ohta S, *et al.* Synthesis of Mesoporous Silica Nanospheres Promoted by Basic Amino Acids and Their Catalytic Application[J]. *Chem Mater*, 2010, **22** (13):3900-3908.
- [21] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128** (24):7756-7757.
- [22] Li H, He X, Liu Y, *et al.* Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles Directly from Active Carbon *via* a One-step Ultrasonic Treatment[J]. *Mater Res Bull*, 2011, **46** (1):147-151.
- [23] Wang F, Xie Z, Zhang H, *et al.* Highly Luminescent Organosilane-Functionalized Carbon Dots[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, **21** (6):1027-1031.
- [24] Riggs J E, Guo Z, Carroll D L, *et al.* Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122** (24):5879-5880.
- [25] Liu R, Wu D, Liu S, *et al.* An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48** (25):4598-4601.
- [26] Krysmann M J, Kelarakis A, Dallas P, *et al.* Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual

- Photoluminescence Emission[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **134**(2):747-750.
- [27] Zhang Y Q, Ma D K, Zhuang Y, *et al.* One-pot Synthesis of N-doped Carbon Dots with Tunable Luminescence Properties [J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(33):16714-16718.
- [28] Jia X, Li J, Wang E. One-pot Green Synthesis of Optically pH-sensitive Carbon Dots with Upconversion Luminescence[J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(18):5572-5575.
- [29] Wang C, Wu X, Li X, *et al.* Upconversion Fluorescent Carbon Nanodots Enriched with Nitrogen for Light Harvesting[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(31):15522-15525.
- [30] Cao L, Wang X, Meziani M J, *et al.* Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(37):11318-11319.
- [31] Lu Q, Moore J M, Huang G, *et al.* RNA Polymer Translocation with Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2004, **4**(12):2473-2477.
- [32] Ming H, Ma Z, Liu Y, *et al.* Large Scale Electrochemical Synthesis of High Quality Carbon Nanodots and Their Photocatalytic Property[J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(31):9526-9531.
- [33] Fang Y, Guo S, Li D, *et al.* Easy Synthesis and Imaging Applications of Cross-Linked Green Fluorescent Hollow Carbon Nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(1):400-409.
- [34] Mueller M L, Yan X, McGuire J A, *et al.* Triplet States and Electronic Relaxation in Photoexcited Graphene Quantum Dots [J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(7):2679-2682.
- [35] Shen J, Zhu Y, Yang X, *et al.* One-pot Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots Surface-passivated by Polyethylene Glycol and Their Photoelectric Conversion under Near-infrared Light[J]. *New J Chem*, 2012, **36**(1):97-101.
- [36] Guo X, Wang C F, Yu Z Y, *et al.* Facile Access to Versatile Fluorescent Carbon Dots toward Light-emitting Diodes[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(21):2692-2694.
- [37] Xie Z, Wang F, Liu C. Organic-Inorganic Hybrid Functional Carbon Dot Gel Glasses[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(13):1716-1721.
- [38] Hu S, Dong Y, Yang J, *et al.* Simultaneous Synthesis of Luminescent Carbon Nanoparticles and Carbon Nanocages by Laser Ablation of Carbon Black Suspension and Their Optical Limiting Properties[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(5):1957-1961.
- [39] Lu W, Qin X, Liu S, *et al.* Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions[J]. *Anal Chem*, 2012, **84**(12):5351-5357.
- [40] Dong Y, Wang R, Li G, *et al.* Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions[J]. *Anal Chem*, 2012, **84**(14):6220-6224.

Synthesis and Properties of Luminescent Carbon Dots and Its Applications

ZHANG Chuanzhou^a, TAN Hui^a, MAO Yan^{a,b}, LI Gang^a, HAN Dongxue^{b*}, NIU Li^b

(^aJilin Product Quality Supervision Test Institute, Changchun 130022, China;

^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Similar to other carbon nano-materials, such as fullerenes, carbon nanotubes and graphene, carbon dots (C-dots) have inspired intensive research attention according to their superior solubility in water, chemical inertness, low toxicity, easy functionalization and resistance to photobleaching. C-dots can be produced inexpensively through lots of one-step approaches on a large scale such as simple chemical oxidation reactions, ultrasonic treatment, microwave method and laser ablation strategy, *etc.* In this review, we mainly introduced different synthesis approaches of C-dots, size- and wavelength-dependent luminescence emission property, *etc.* Furthermore, applications of C-dots in photocatalysis, energy conversion/storage, bioimaging, optoelectronics, optical limiting, sensors, *etc.* were also discussed.

Keywords carbon dots, fluorescence, quantum dots, nanoparticles