

碳点的制备研究进展

黎剑辉¹, 庄少玲²

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

(2. 深圳市人民医院, 广东 深圳 518000)

摘 要: 碳点是继富勒烯、碳纳米管及石墨烯之后最热门的碳纳米材料之一。碳点的发现之所以引起了人们极大的兴趣, 是由于碳点具有优越的水溶性, 良好的化学惰性, 低毒性, 优良的荧光特性, 良好的生物相容性, 优异的环境友好性, 抗光漂白性, 并且其容易进行功能化改性。本文对碳点的合成进行系统性阐述, 并且希望能鼓励更多的学者进入这个领域进行研究, 特别是对于碳点在生物标记、生物传感、生化分析、光电子器件、光催化及药物载体等领域的应用研究。

关键词: 碳点; 制备; 研究进展

中图分类号: TQ422⁺.2; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3401-16

碳点是一种尺寸小于 10 nm 的分散的类似球形的荧光碳纳米颗粒^[1-10]。Xu 等^[10]在对电弧放电法所制备的单壁碳纳米管进行凝胶电泳提纯的过程中分离得到一些尺寸仅为数纳米的碳纳米管碎片, 首次发现发光的碳质纳米材料。这种发光的碳质纳米材料的发现为解决当前新型荧光材料开发所面临的挑战带来新的曙光, 并且它的发现激发了人们极大的研究兴趣。Sun 等^[11]以石墨粉为碳源制备出了一种具有多色荧光发射能力的碳纳米粒子, 并首次正式将这种具有独特荧光现象的碳质纳米材料命名为“Carbon dots”, 即碳点。碳点发光范围可调、具有大的双光子吸收截面、好的光稳定性、易于功能化、低毒和生物相容性好等优点, 因此, 碳点在生物标记、生物传感、生化分析、光电子器件、光催化及药物载体等领域表现出良好的应用前景, 这也使得低毒性的碳点开始逐渐代替毒性较大的量子点。

目前, 对碳点的研究重点主要集中在寻找更快捷、更简便的制备方法以及如何做到有效地利用碳点的荧光特性, 并且研究出碳点的荧光发光机理。明确碳点的荧光发光机理就能有效地调控其荧光功能, 也就能做到高效和可控利用荧光碳点。因此, 作者撰写这篇综述的目的是提供给研究者更多关于制备碳点和利用碳点的有价值信息, 并且希望能够鼓舞更多的学者研究碳点的制备、性能及应用, 使得对碳点的研究能够更进一步。

1 制备方法

碳点的合成方法主要分为自上而下和自下而上两大类, 这种分类方法主要是基于碳源的不同。自上而下的合成方法主要是通过物理或者化学的方法将大尺寸的碳材料(如碳纳米管、石墨棒、石墨烯、碳纤维等)进行切割、氧化成小粒径的碳点, 主要包括电弧放电法、激光消融法、电化学合成法等。自下而上的合成方法主要是以小分子为前驱体, 通过一系列的化学反应最终得到碳点, 主要包括燃烧法、化学氧化法、模板法、微波法、超声法、固相合成法、溶剂热法、回流法及水热法等。

1.1 自上而下合成法

1.1.1 电弧放电法

Xu 等^[10]利用凝胶电泳法提纯电弧放电烟灰中的单壁碳纳米管时, 惊奇地分离出一种具有荧光性能的碳纳米材料。他们首先采用 3.3 mol/L HNO₃ 氧化电弧放电烟灰, 在材料表面引入羧基基团, 提高材料的水溶性。然后在 pH=8.4 的 NaOH 水溶液中萃取沉淀物, 得到一种非常稳定的悬浮液。采用凝胶电泳法分离悬浮液得到 3 类材料, 其中包括: 长纳米管、短的且不规则的管状材料及高度荧光材料。采用离心超滤管过滤设备分离高度荧光材料, 从而得到 3 种不同重均分子量的荧光材料, 它们的重均分子量分别为 3 000~10 000,

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51602245)

作者简介: 黎剑辉, 男, 1984 年生, 博士, 西安交通大学理学院, 陕西 西安 710049, E-mail: ljh1987@stu.xjtu.edu.cn

10 000~30 000 及 30 000~50 000, 且在 365 nm 激发光下它们分别发射蓝绿色、黄色及橙色荧光, 在 366 nm 激发光下测定出黄色荧光材料的荧光量子产率为 0.016。傅里叶红外光谱表明, 这些荧光材料的表面存在羧基基团。能量弥散的 X 射线分析显示, 在合成纳米管的过程中使用了催化剂, 但是荧光材料中不含金属残渣。元素分析显示, 荧光材料中的碳、氢、氮及氧的质量分数分别为 53.93%、2.56%、1.20% 及 40.33%。

Bottini 等^[12]采用原始的单壁碳纳米管和被硝酸氧化的碳纳米管为碳源, 利用电弧放电方法均制得荧光纳米粒子, 分别获得发射从蓝紫色到浅黄绿色和蓝色到浅黄绿色的荧光纳米粒子, 其荧光峰随荧光纳米粒子的分子量增加而逐渐红移, 荧光纳米粒子的光致发光具有分子量依赖性。

利用电弧放电法制备碳点, 其缺点是: 电弧放电烟灰中的成分非常复杂, 杂质较多, 难以纯化提取得到碳点, 碳点产率较低, 荧光量子产率也较低; 其优点是: 得到的碳点粒径较小, 含氧量较大, 且无须对碳点进行表面修饰就能发出荧光。

1.1.2 激光消融法

近年来, 有许多的研究者报道可用激光消融法制备碳点^[7,11,13-22]。Sun 等^[11]报道了采用激光消融的方法制备荧光碳点。首先热压石墨粉和水泥的混合物制得碳靶。氩气运载水蒸气并使得整个环境充满氩气和水蒸气, 在 900 °C 和 75 kPa 下, 采用 A Q-switched Nd:YAG 激光器(1064 nm, 10 Hz)消融碳靶制得没有荧光的样品, 使用硝酸水溶液(2.6 mol/L)回流处理没有荧光的样品 12 h, 被硝酸回流处理过的样品还是没有荧光, 最后采用 PEG_{1500N} 钝化被硝酸回流处理过的碳粒子得到样品, 此样品可观察到有明亮的荧光。该课题组使用上述碳点的制备方法, 采用聚丙烯酰胺-乙烯亚胺(PPEI-EI, EI 部分的质量分数大约为 20%)作为表面钝化剂, 制备出易溶于水的碳点^[7]。该课题组认为, 碳纳米粒子在被有机分子钝化之前可能已经掺杂了无机盐, 例如 ZnO 或者 ZnS, 从而获得较高的光致发光量子产率^[16]。该课题组根据上述碳点的制备方法做了略微的改变, 且较为严格地控制实验条件, 以 ¹³C-浓缩的炭黑作为碳源制备碳点, 从而提高碳点的荧光性能, 在 440 nm 激发光下其荧光量子产率大约为 20%^[14]。

Hu 等^[13]报道了一种简单的一步合成碳点的方法(图 1)。他们将石墨粉分别分散于水合肼、二乙醇胺或聚乙二醇(PEG_{200N}) 3 种溶剂中, 采用 Nd:YAG 脉冲激光器(波长为 1.064 μm, 功率密度为 6.0×10⁶ W·cm⁻²)辐照分散在溶剂中的石墨粉, 在激光辐照加

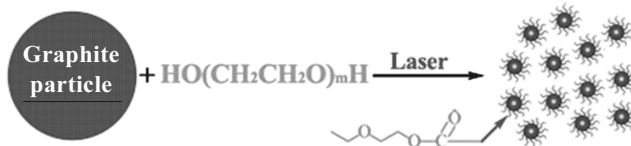


图 1 在 PEG_{200N} 溶剂中一步法合成碳点的示意图

Fig.1 Schematic diagram of one-step synthesis of carbon dots in PEG_{200N} solvent^[13]

速碳粒子运动的时候采用超声仪超声悬浮液, 在激光辐照 2 h 后获得一种均匀的黑色悬浮液, 离心分离得到一种炭黑沉淀物和一种色彩缤纷的上层清液, 在 PEG_{200N} 溶剂中得到的上层清液被命名为样品 A。以去离子水作为溶剂, 采用上述的制备过程, 制得样品 B。将样品 B 加入高氯酸(HClO₄)中煮沸, 然后和 PEG_{200N} 混合加热到 120 °C, 恒温 72 h, 冷却到室温后离心分离(6000 r/min, 40 min)制得样品 C。傅里叶红外光谱表明, 样品 B 的表面有甲基基团, 被高氯酸氧化后的样品 B 表面甲基峰消失, 样品 B 表面的甲基被氧化成了羧基, 且羧基可以跟 PEG_{200N} 反应形成羧酸盐基团负载在样品 C 表面。在紫外灯(365 nm)的照射下, 表面有羧酸盐基团的样品 A 显蓝色, 表面有甲基基团的样品 B 不显色, 表面有羧酸盐基团的样品 C 显蓝色。这些结果表明, 羧酸盐基团提供了碳点光致发光的表面状态。该制备方法的优点是工艺步骤简单, 碳点的形成和碳点的表面修饰同时完成, 并且可以通过选择合适的溶剂形成有效的发光表面状态; 其缺点是制备碳点的过程中需要昂贵的仪器设备。

Helena Gonçalves 等^[18]首先将碳靶分散于水中, 然后应用紫外脉冲激光辐照(248 nm, KrF)分散在水中的碳靶制得碳纳米粒子。对文献[13]的功能化过程进行了修改, 其功能化过程分为 3 步: (1) 20 mL 碳纳米粒子水溶液和 20 mL HNO₃(0.1 mol/L)混合回流 12 h。(2) 由(1)所形成的溶液和 20 mL PEG₂₀₀ 混合回流 28 h。(3) 由(2)所形成的溶液和 2.984 g N-乙酰-L-半胱氨酸混合回流 31 h, 制得含碳点的溶液。

Li 等^[19]采用一种非常简单的激光消融法制得可见的和可协调的光致发光碳点。他们将 0.02 g 纳米碳材料(直径小于 50 nm, 纯度大于 99%)分散于 50 mL 普通溶剂(例如乙醇、丙酮或水)中, 超声后制得悬浮液, 将 4 mL 悬浮液滴加到一个玻璃槽中用于激光辐照, 然后用石英窗盖住玻璃槽。采用一个二次谐波波长为 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器(重复率为 30 Hz, 脉冲宽度为 8 ns, 光束直径为 8 mm)没有聚焦

地辐照悬浮液, 在辐照的过程中使用磁力搅拌器搅拌悬浮液防止原始碳纳米颗粒重力沉降, 实验装置示意图见图 2。激光辐照之后离心分离(6000 r/min, 30 min)获得含碳点的上层清液。

Bagga 等^[22]将石墨靶浸泡在去离子水中, 然后采用 Nd:YAG 激光系统(1064 nm, 10 kHz)消融石墨靶制得碳点。该碳点具有可控的粘度和高的水稳定性。碳点在不同的混合溶剂(例如甘油-水, 异丙醇-水)中可形成均匀和稳定的纳米颗粒悬浮液, 纳米颗粒悬浮液的粘度范围为 0.89~12 mPa·s, 碳点表面具有足够的静电稳定性, 可避免碳点凝聚或者絮凝。

激光消融法制备碳点的缺点在于制备碳点的过程较为复杂, 所采用的仪器设备较为昂贵。合成的碳点的产率较低, 碳点的粒径不够均匀。

1.1.3 电化学合成法

自从发现碳点以来, 也有许多的研究者采用电化学合成法制备碳点^[23-35]。Zhou 等^[23]首先报道采用电化学合成法制备碳点。他们采用化学气相沉积法(CVD)在碳纸上长出多壁碳纳米管(MWCNTs), 将 MWCNTs 覆盖的碳纸剪切成合适的尺寸, 并置于一个聚四氟乙烯套中, 露出圆盘形状的表面作为电触头。化学电池的工作电极组成为: Pt 金属丝为对电极, Ag/AgClO₄ 为参比电极。化学电池的电解液为经过脱气处理的 0.1 mol/L 高氯酸四丁基铵(TBAP)的乙腈溶液。外加电压为-2.0~+2.0 V, 扫描速率为 0.5 V/s。经过多次循环充放电后, 通过观察, 发现电解液由无色变为黄色, 最后变为深褐色, 在紫外灯的照射下发出明亮的蓝色荧光(图 3a)。通过蒸发溶液中的乙腈纯化水溶性产物, 剩下的固体溶解在水中, 然后采用纤维素酯膜袋

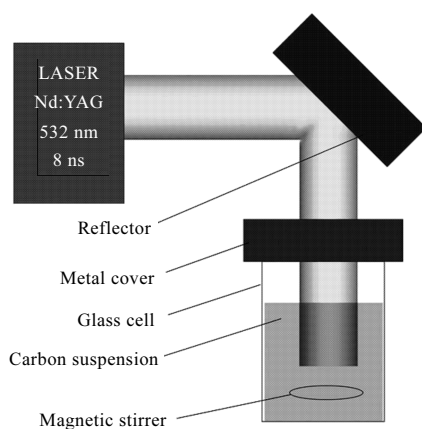


图 2 简单的激光消融法制备碳点的实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of an experimental device for preparing carbon dots by simple laser ablation^[19]

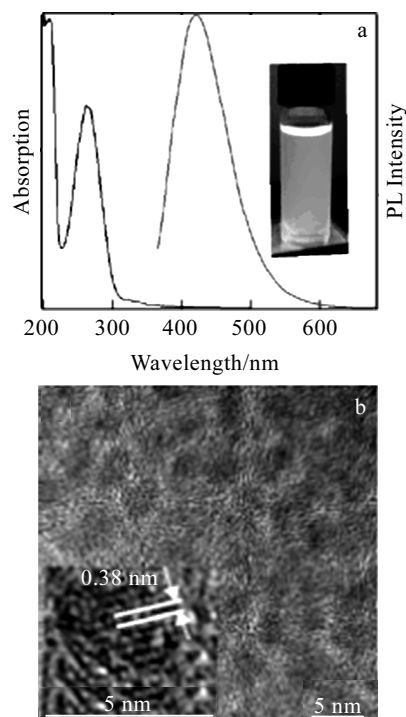


图 3 碳点溶液在紫外灯照射下的谱图; 碳点的高分辨透射电子显微镜照片

Fig.3 Spectrum of the carbon dots solution under ultraviolet light irradiation (a); HR TEM image of the carbon dots (b)^[23]

透析水溶液。这些过程除去了碳纳米晶体中大部分的电解液, TBAP。通过高分辨透射电子显微镜可观察到高密度的碳纳米晶体呈现均匀的直径为 2.8 ± 0.5 nm 的球形(图 3b)。在 340 nm 的激发光下, 其量子产率为 0.064。

Zhao 等^[24]以 Pt 金属丝为对电极, 饱和甘汞为参比电极, 0.1 mol/L NaH₂PO₄ 水溶液为电解液, 在 3 V 的电压下, 电化学氧化石墨柱制备荧光碳点。随着氧化时间的增加, 电解液由无色变为黄色, 最后变为深褐色。离心分离(28 000 r/min, 30 min)深褐色溶液除去没有荧光的沉淀物, 然后采用带有 3 种不同分子量截止膜的离心过滤器超滤上层清液, 得到的产物分子量分别为 <5 kDa, 5~10 kDa, 10~30 kDa 和 >30 kDa。分子量为 10~30 kDa 和分子量 >30 kDa 的产物没有荧光, 分子量 <5 kDa 和分子量为 5~10 kDa 的产物分别发射蓝色和黄色荧光。X 射线光电子能谱的结果表明, 具有荧光部分的产物主要含有碳和氧。高分辨透射电子显微镜可观察到碳点呈现均匀的球形, 分子量 <5 kDa 和分子量为 5~10 kDa 的碳点直径分别为 1.9 ± 0.3 和 3.2 ± 0.5 nm。

Zheng 等^[25]采用石墨棒作为工作电极, Pt 网丝作为对电极, Ag/AgClO₄ 作为参比电极, 在 pH=7.0 的磷酸缓冲溶液中制得两种类型的碳点, 它们的平均粒径分别为大约 20 nm 和大约 2 nm (图 4)。Lu 等^[26]采用高纯度石墨棒和高度取向的热解石墨 (1 cm×1 cm×1 mm) 作为阳极插入 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (或者 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓) 与水的混合溶液中, 采用含有 2 cm 缺口的 Pt 丝作为对电极, 采用 1.5~15 V 直流电源作为稳态电位制备碳点。

Li 等^[27]将乙醇/水 (100 mL, 体积比为 99.5:0.5) 的混合物与适量的 (0.2~0.4 g) NaOH 混溶制得电解液。采用石墨棒 (直径大约为 0.5 cm) 作为阳极和阴极, 采用电流密度范围为 10~200 mA·cm⁻² 的电流制备碳点。通常情况下, 碳点的生成速率为每小时大约 10 mg。该课题组先将 200 mL 乙醇与 10 mL 去离子水混合, 然后加入 8.0 g NaOH 制得电解液。采用 Pt 棒 (直径大约为 0.2 cm) 作为阳极和阴极, 采用电流密度范围为 200~260 mA·cm⁻² 的电流制备碳点^[28]。Lei 等^[29]采用碳纤维束作为工作电极, Pt 片和银丝分别作为对电极和参比电极制备碳点。

Ming 等^[30]将石墨棒插入超纯水中作为阳极, 含有 7.5 cm 缺口的石墨棒作为对电极, 两根石墨棒互相平行, 采用 15~60 V 直流电源作为稳态电位 (图 5a)。连续搅拌 120 h 后, 阳极的石墨棒已经被腐蚀, 反应器中的溶液颜色逐渐变为深黄色 (图 5b)。采用定量滤纸低速过滤溶液, 离心分离 (22 000 r/min, 30 min) 滤液除去沉淀下来的氧化石墨和石墨颗粒, 所获得的溶液为水溶性碳点。

Wang 等^[31]采用电化学合成的方法制备了绿色荧光碳点, 合成的碳点有较高的石墨结晶度, 且有较大的粒径分布范围 (1~9 nm), 碳点的平均粒径大约为 5 nm。Wang 等^[32]采用电化学方法处理 0.5 mol/L 甘氨酸的 NH₄OH 水溶液 (10 mL, 3 mol/L), 在室温下处理

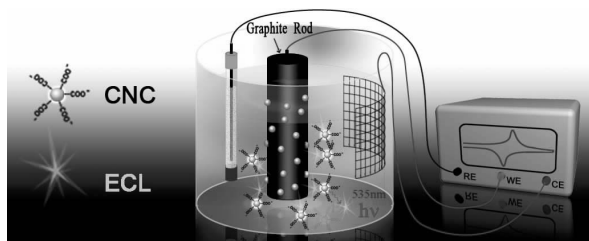


图 4 在磷酸缓冲溶液中以电化学方法制备碳点的装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of a device for electrochemical preparation of carbon dots in phosphate buffer solution^[25]

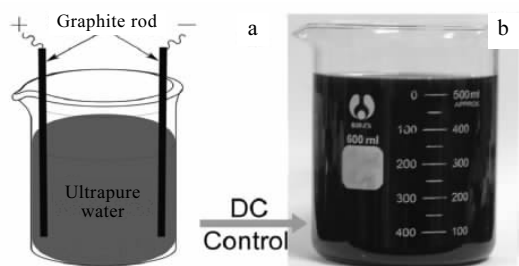


图 5 在超纯水中以电化学方法制备碳点

Fig.5 Electrochemical preparation of carbon dots in ultrapure water^[30]

2 h 制得浅黄色碳点 (图 6), 碳点拥有较窄的尺寸分布, 碳点的平均粒径为 2.4 ± 0.4 nm。

Alekseev 等^[33]将 SiC 多晶片插入 HF(48%)/乙醇 (体积比为 1:1) 的混合溶液中, 在一个 60 cm² 的聚四氟乙烯电池中以 1.4 A 电流处理 SiC 多晶片制备碳点。Tan 等^[34]在 0.01 mol/L K₂S₂O₈ 水溶液中以 +5.0 V 的电压电解石墨制备均匀的小尺寸的红色荧光碳点, 透射电子显微镜显示碳点的直径约为 3 nm。Deng 等^[35]采用电化学方法制备碳点, 以纯水作为电解液, 碳点的产率为 65.5%。通过透析获得 3 种类型的碳点, 分别为蓝紫色碳点、蓝色碳点及绿色碳点。

电化学合成法制备碳点的优势为: 可通过调节电极电势与电流密度来精确控制纳米颗粒的形成, 且制备碳点的过程中成本较低、易于操作、产量较高。

1.2 自下而上合成法

1.2.1 微波法

近年来有许多的研究者采用微波法合成了碳

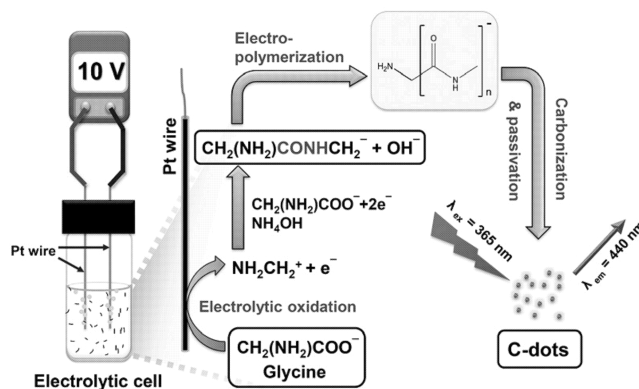


图 6 以甘氨酸为原料, 通过电化学方法制备碳点

Fig.6 Carbon dots prepared from glycine by electrochemical method^[32]

点^[36-55]。Zhu 等^[36]采用经济的和温和的微波热解法合成荧光碳点(图 7)。首先将 PEG_{200N} 和糖类(葡萄糖, 果糖等)加入去离子水中形成透明溶液, 然后将透明溶液置于 500 W 微波炉中加热 2~10 min。随着时间的推移, 溶液由无色变为黄色(样品 A), 最后变为深褐色(样品 B), 这意味着碳点已经形成。在平行空白实验中没有添加 PEG_{200N}, 在反应过程中溶液有相似的颜色变化, 但是没有被钝化过的粒子显示出弱的和不规则的光致发光。

Wang 等^[37]将 0.2 g 氧化石墨和 14 mol/L 6 mL 硝酸加入到聚四氟乙烯微波反应容器中, 然后将被密封的聚四氟乙烯微波反应容器(800 W)微波辐照加热 15~60 min, 待容器冷却到室温后, 溶液的颜色变为浅褐色, 最后通过透析获得碳点。Wang 等^[38]提出经济的和绿色的一步微波合成荧光碳点的方法。制备碳点需要碳水化合物(甘油, 乙二醇, 葡萄糖, 蔗糖等)和微量的无机离子, 反应可在几分钟内完成。此实验不需要加表面钝化剂。Chandra 等^[39]往 250 mL 烧杯中加入 1 g 蔗糖和 4 mL 水形成清液, 再往烧杯中加入 20 mL 磷酸(88%), 然后将所形成的溶液置于 100 W 微波炉中加热 3 min 40 s, 溶液由无色变为棕黑色。棕黑色溶液在冷却后于室温下加入 50 mL 去离子水, 几分钟后有棕黑色沉淀物生成, 通过离心分离(4000 r/min, 10 min)获得碳点。Liu 等^[40]将适量的 4, 7, 10-三氧-1, 13-十三烷二胺(TTDDA)与甘油、磷酸盐水溶液混合形成透明均一的溶液, 将透明均一的溶液置于 700 W 微波炉中加热不同的时间, 自然冷却至室温, 用去离子水稀释变色的溶液, 采用透析膜(截留分子量为 1000)透析溶液 4 d 除去剩余的甘油和无机盐, 最后获得包含被钝化碳点的黄褐色水溶液(图 8)。

Zhai 等^[41]及 Zhang 等^[42]以柠檬酸作为碳源, 以胺分子作为钝化剂, 采用新发展起来的微波热解法制备碳点。合成的碳点与普通的荧光半导体量子点相比, 光致发光性能大幅度提高。Wang 等^[43]从新鲜蛋壳中剥离出蛋壳膜, 然后采用大量的去离子水多次洗涤蛋壳膜除去不必要的蛋白和杂质。将干净的蛋壳膜干燥, 将干燥的蛋壳膜置于 400 °C 马弗炉中煅烧 2 h 形成蛋



图 7 微波热解法合成碳点

Fig.7 Synthesis of carbon dots by microwave pyrolysis^[36]

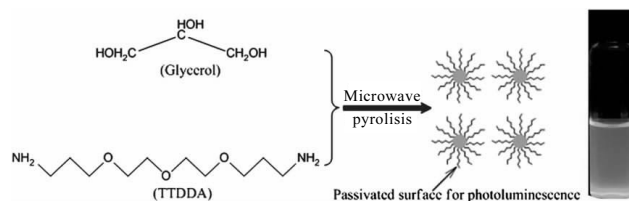


图 8 通过微波辅助热解一步合成表面被钝化的碳点

Fig.8 One-step synthesis of passivated carbon dots by microwave-assisted pyrolysis^[40]

壳膜灰烬。将 3 mg 蛋壳膜灰烬加入到 1 mol/L 5 mL NaOH 溶液中, 然后将混合溶液置于微波炉中加热 5 min, 采用去离子水稀释产物和离心分离(12 000 r/min, 10 min), 除去未反应的灰烬, 最后透析溶液 2 d, 除去多余的 NaOH 获得碳点。

Huang 等^[44]将 1.1647 g 组氨酸溶解于 30 mL 去离子水中, 将混合物超声 10 min 形成清液。然后将溶液置于微波反应器的反应锅中, 用 4 min 的时间将反应锅的温度提高到 200 °C, 反应锅恒温在 200 °C 下, 微波辐照时间分别为 10, 30 及 60 min, 然后冷却至室温, 获得褐黑色透明水溶液, 透析溶液 2 d, 除去反应过度的残渣获得碳点。Gong 等^[45]、Liu 等^[46]及 Guan 等^[47]将 3 mL 二甘醇加入到 10 mL 玻璃管中, 然后陆续往玻璃管中加入 0.5 mL 蔗糖, 100 μ L 浓硫酸及 200 mg/mL 0.5 mL GdCl₃ (将 Gd₂O₃ 溶解于盐酸中, 然后升温反应, 最后将溶剂蒸发获得 GdCl₃)。将混合物超声形成均一的溶液, 然后在微波炉(750 W, 中国格兰仕)中加热 50 s。在微波加热的过程中溶液由无色变为深褐色, 表明碳点已经形成。冷却至室温后离心分离(5000 r/min, 10 min)合成的悬浮液, 除去大的或者团聚的颗粒, 采用透析膜(截留分子量为 100~500)透析上层清液 24 h, 最后获得一种含有碳点的清澈的黄棕色水分散体。Wang 等^[48]报道了一种能够大规模合成强烈发光碳点的新方法。将邻苯二酚, 间苯二酚或者对苯二酚溶于水中, 再往水中加入少量硫酸作为催化剂, 然后采用微波加热获得碳点。获得的碳点是分散的球形的含氧的碳纳米粒子, 碳点的尺寸为 0.5~6 nm(图 9)。

Dhenadhayalan 等^[49]采用微孔水冲洗一定量的米饭(反复冲洗直到冲洗水是清澈的)除去粉尘颗粒, 然后将米饭加入到微孔水中, 搅拌 1 h 后用沃特曼滤纸过滤, 滤液(米水)用作前驱体, 将 10 mL 滤液置于微波炉(日本松下公司, NN-ST342)中加热。功率分别为 220, 550 及 800 W。微波加热时间分别为 5,

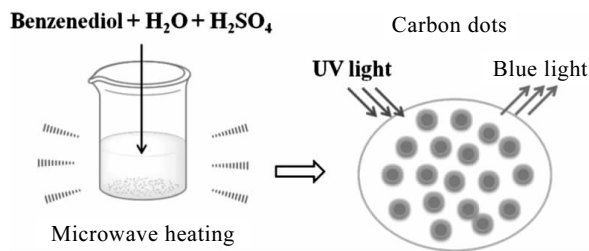


图 9 合成荧光碳点的示意图

Fig.9 Schematic diagram of the synthesis of fluorescent carbon dots^[48]

10 及 15 min。在微波加热的过程中溶液的颜色由无色变为浅褐色,表明碳点已经形成。将获得的产物分散于微孔水中,然后离心分离(10 000 r/min, 10 min)除去大尺寸的颗粒,采用透析膜(截留分子量为 3.5~5.0 kD)透析上层清液 2 d 获得碳点。Khan 等^[50]先将 99 mL 水和 1 mL 醋酸混合,然后在大力搅拌的条件下往混合液中加入 2 g 壳聚糖形成 2%壳聚糖凝胶。将 25 mL 聚乙二醇溶解于 75 mL 水中形成 25%聚乙二醇溶液。将 4.5 mL 壳聚糖凝胶与 4.5 mL 25%聚乙二醇溶液混合于烧杯中,再往烧杯中加入 1 mL 5 mol/L NaOH 溶液。将混合物置于 600 W 微波炉中微波加热 3 min,用 15 mL 去离子水稀释合成的材料,用沃特曼滤纸过滤溶液,将 1.5 mL 合成溶液离心分离(23 000 r/min, 30 min)两次除去小球,最后获得的上层清液为碳点。Jung 等^[51]采用 10 mL 去离子水稀释 1.0 g (5.2 mmol) 柠檬酸,然后与不同量的 β -丙氨酸混合,它们的量分别为 2.6, 5.2, 10.4, 15.6 及 20.8 mmol。然后将透明溶液置于 700 W 微波炉中微波加热 3 min 发生碳化和表面钝化,冷却至室温后将获得的黄褐色固体溶解于去离子水中,采用注射器式滤器(0.45 μ m)过滤除去盐和未反应的剩余物,最后采用聚丙烯酰胺脱盐塔器(截留分子量为 1800 Da)过滤溶液获得碳点(图 10)。Liu 等^[52]将 20 mL 5 mg/mL 聚乙烯亚胺水溶液置于微波炉中,然后在 180 $^{\circ}$ C 下微波辐照(200 W) 15 min 获得碳点。将 0~800 μ L 戊二醛加入到 20 mL 5 mg/mL 现配的聚乙烯亚胺水溶液中,在大力搅拌下混合物形成透明均一的溶液,将透明均一的溶液置于微波炉中,然后在 180 $^{\circ}$ C 下微波辐照(200 W) 0.5 h 获得碳点。He 等^[53]将密封容器置于微波炉中,这有利于控制温度和压力,在微波辐照下反应溶液的温度迅速提高到 200 $^{\circ}$ C,密封容器中的反应可在 5 min 内完成(图 11)。Sun 等^[54]将 m-苯二胺、正磷酸及乙二胺按照化学计量比为 1:3.2:1.6 混合在一起形成

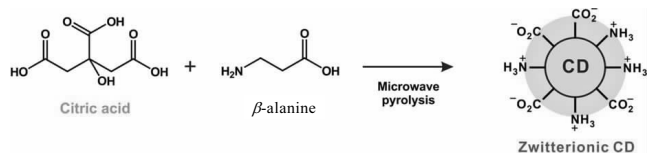
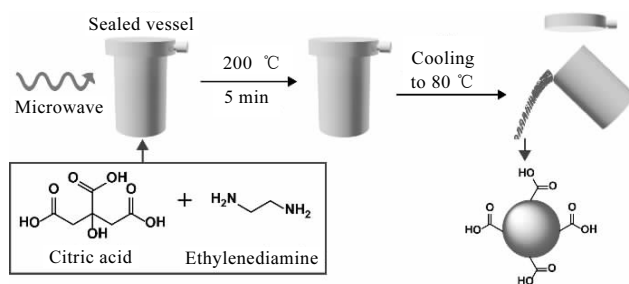
图 10 以柠檬酸和 β -丙氨酸为原料,通过微波辅助热解制备碳点的示意图Fig.10 Schematic diagram of preparation of carbon dots by microwave-assisted pyrolysis using citric acid and β -alanine as precursors^[51]

图 11 在温度可控的条件下,通过微波辅助热解制备碳点的示意图

Fig.11 Schematic diagram of preparation of carbon dots by microwave-assisted pyrolysis under temperature-controllable conditions^[53]

均一的水溶液,然后将均一的水溶液置于 800 W 微波炉中微波加热 40 s,冷却之后混合物凝固成深褐色的凝胶,将形成的凝胶溶解于或者分散于水中,通过离心分离获得碳点。

Dhenadhayalan 等^[55]将 1 g 柠檬酸溶解于 10 mL 水中,然后将所形成的溶液置于 550 W 微波炉(日本松下公司, NN-ST342)中微波加热 7 min,在微波加热的过程中溶液的颜色由无色变为浅褐色,这表明碳点已经形成。将获得的产物分散于微孔水中,然后离心分离(10000 r/min, 15 min)除去大尺寸颗粒,最后采用透析膜(截留分子量为 3.5~5.0 kD)透析上层清液获得羧基功能化的碳点。将 500 μ L 1,2-乙二胺加入到 10 mL 20 μ g/mL 羧基功能化的碳点溶液中,将混合物充分搅拌,然后将混合物在 120 $^{\circ}$ C 下回流 15 h,待获得的溶液冷却至室温后离心分离和透析获得氨基功能化的碳点。

微波具有优越的穿透能力,采用微波加热可以使分散于溶剂中的碳源材料受热更加均匀,反应时间大为缩短,因此微波法是一种十分简便快捷的荧光碳点制备方法。

1.2.2 超声法

Li 等^[56]将适量的葡萄糖加入到 50 mL 去离子水中形成 1 mol/L 透明溶液, 将 50 mL 1 mol/L NaOH 溶液或者 50 mL 36%~38% (质量分数, 下同) HCl 溶液加入到葡萄糖溶液中, 然后将混合溶液超声处理 4 h。从葡萄糖/HCl 获得的碳点原溶液于 80 °C 下干燥 4 h。从葡萄糖/NaOH 获得的 20 mL 原溶液用 HCl 调整 pH=7, 然后在搅拌的条件下逐滴加入 100 mL 乙醇, 将适量的 MgSO_4 (10%~12%) 加入到碳点溶液中, 搅拌 20 min 及储存 24 h 除去盐和水。该课题组将 4 g 活性炭加入到 70 mL 30% 过氧化氢中形成黑色悬浮液, 然后在室温下将悬浮液超声 (300 W, 40 kHz) 处理 2 h, 采用含有 25 nm 微孔的混合纤维素酯膜真空过滤稀悬浮液除去没有荧光的沉淀物, 滤液为深褐色, 这表明碳点已经形成, 从溶液中蒸发出过氧化氢, 净化水溶性产物获得碳点^[57]。

Ma 等^[58]将 2.0 g 葡萄糖加入到 40 mL 30% 氨水与 100 mL 去离子水的混合溶液中形成一种无色的悬浮液, 然后在室温下将悬浮液超声 (300 W, 40 kHz) 处理 24 h, 采用透析袋 (截留分子量为 14 400) 透析溶液获得碳点。Zhao 等^[59]在室温下将 0.05 g 石墨烯加入到 10 mL 浓硫酸与 30 mL 硝酸的混合溶液中氧化 12 h, 然后将混合溶液置于超声仪 (300 W, 80 kHz) 中超声处理 12 h, 将混合物置于安装有废气回收装置的火炉中焙烧 (350 °C, 20 min) 除去浓硫酸和硝酸, 然后采用 0.22 μm 微孔膜过滤产生的黑色悬浮液获得棕色滤液, 最后采用透析袋 (截留分子量为 3500 Da) 透析棕色滤液一夜获得碳点。

Costas-Mora 等^[60]精确称取 0.4 g 法定标准物质 (金枪鱼肌肉, 鱼蛋白质及角鲨鱼肝脏) 加入到聚丙烯离心管中, 再往离心管中加入 5 mL 5 mol/L HCl 溶液, 在室温下将悬浮液超声 (12% 声波降解振幅) 处理 4 min, 萃取之后采用聚四氟乙烯注射型滤器 (0.45 μm 孔径) 过滤上层清液获得碳点。

Zhu 等^[61]成功地研究出一种高效和绿色的荧光碳点制备方法, 以氧化石墨烯作为碳源, 没有添加任何酸, 能够在较短的反应时间内获得具有高量子产率的碳点。

超声法只是以葡萄糖、活性炭等作为碳源, 在强酸或者强碱的条件下采用超声波辅助分解碳源材料制备碳点, 此类反应操作十分简便, 但是碳点的产量不高。

1.2.3 固相合成法

Dong 等^[62]将 2 g 柠檬酸加入到 5 mL 烧杯中, 然后将烧杯置于加热罩中加热到 200 °C, 大约 5 min 后柠檬酸已经熔融, 随后液体的颜色由无色变为浅黄色,

在 30 min 时液体的颜色变为橙色, 这表明碳点已经形成。如果继续加热, 大约在 2 h 时橙色液体将最后变为黑色固体, 这表明氧化石墨烯已经形成。在大力搅拌下将获得的橙色液体一滴一滴地加入到 100 mL 10 mg/mL NaOH 溶液中, 用 NaOH 中和 pH 值为 7.0 后获得碳点水溶液。将黑色固体溶于 50 mL 10 mg/mL NaOH 溶液中, 用同样浓度的 NaOH 溶液进一步中和获得氧化石墨烯水溶液 (图 12)。

Ruan 等^[63]将 1 g 甘氨酸加入到烧瓶中, 然后加热至 280 °C 使甘氨酸碳化, 一分钟后将烧瓶从加热器中移走, 往烧瓶中加入 5 mL 去离子水, 将溶液超声 10 min 后离心分离 (10 000 r/min, 30 min) 获得上层清液, 采用透析袋 (截留分子量为 3400) 透析上层清液获得碳点。Zhang 等^[64]将 0.2 g 聚乙烯二胺和 0.4 g 柠檬酸置于玛瑙研钵中研磨成均匀的粉末, 然后将混合物置于 50 mL 聚四氟乙烯高压锅 (180 °C) 中加热 1 h, 用 10 mL 水溶解合成的深褐色混合物, 离心分离 (12 000 r/min, 10 min) 除去大的颗粒获得上层清液, 采用透析膜透析上层清液获得碳点。Liu 等^[65]在氮气气氛下将头发置于 300 °C 热源 (升温速率为 5 °C/min) 中直接热解 2 h, 冷却至室温后将深褐色产物置于研钵中研磨成较细的粉末, 在超声 (20 min) 的条件下将 0.01 g 粉末分散于水中, 然后将悬浮液离心分离 (14 000 r/min, 10 min) 除去没有荧光的沉淀物, 采用超滤膜 (200 nm) 进一步过滤合成的透明的棕色上层清液除去杂质及较大颗粒获得碳点。

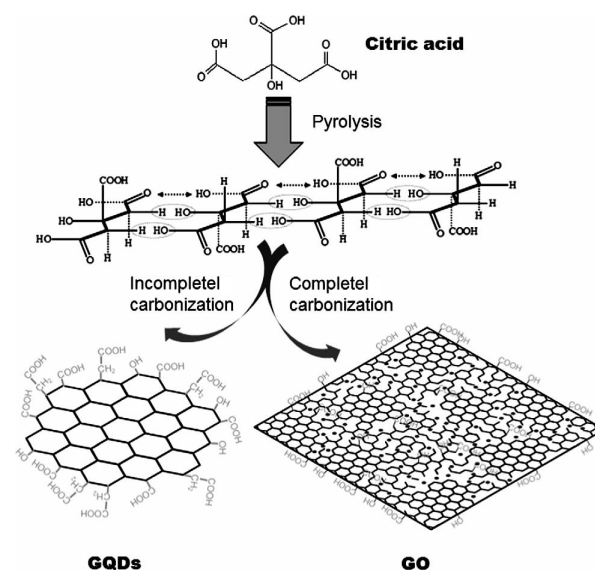


图 12 碳点和氧化石墨烯的合成示意图

Fig.12 Schematic diagram of the synthesis of carbon dots and graphene oxide^[62]

Chen 等^[66]将一定量的柠檬酸钠与 2.0 g 叶酸按照不同的质量比 (1:0, 40:1, 20:1, 10:1, 6.7:1, 5:1, 2.5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 及 0:1) 置于玛瑙研钵中充分研磨, 再将混合粉末置于玻璃管中, 然后将玻璃管置于 300 °C 油浴中加热 4 min, 用 10 mL 纯水溶解合成的黑色或者棕色固体, 最后采用聚偏二氟乙烯膜过滤溶液获得碳点 (图 13)。Xue 等^[67]将荔枝核置于一个典型的陶瓷坩埚中加热至 300 °C (升温速率为 10 °C/min) 碳化 2 h, 冷却至室温后将深黑色产物研磨成精细粉末, 在超声的条件下将 0.1 g 合成的样品加入到 10 mL 纯水中形成黑色溶液, 采用滤膜 (0.22 μm 孔径) 过滤溶液除去较大颗粒获得碳点。Fan 等^[68]将 0.126 g (1 mmol) 三聚氰胺和 0.248 g (0.67 mmol) 乙二胺四乙酸置于玛瑙研钵中研磨成均匀的粉末, 然后将混合物加入到带有盖子的氧化铝坩埚中加热 (350 °C) 1 h, 将产物溶于 30 mL 超纯水中形成棕黑色溶液, 离心分离 (8 000 r/min, 20 min) 棕黑色溶液除去大颗粒副产物, 采用透析膜 (截留分子量约为 500) 透析溶液 2 d 获得碳点。Li 等^[69]将 0.5 g 三羟甲基氨基甲烷加入到 5 mL 烧杯中, 然后将烧杯置于加热罩中加热到 230 °C, 在 30 min 后液体的颜色由无色变为紫红色, 这表明碳点已经形成, 然后将紫红色液体一滴一滴地加入到 10 mL 去离子水中, 然后在搅拌的条件下用 1 mol/L HCl 溶液中和 pH 值为 7.3 获得碳点水溶液, 采用透析袋 (截留分子量为 1000 Da) 透析合成的溶液 24 h 进一步净化碳点。Lin 等^[70]将 3 g 柠檬酸加入到 5 mL 烧杯中, 然后将烧杯置于加热罩中加热到 230 °C, 在 20 min 后液体的颜色由无色变为紫红色, 这表明碳点已经形成, 然后将紫红色液体一滴一滴地加入到 10

mL 去离子水中, 离心分离 (8 000 r/min) 除去大块杂质, 然后在 100 °C 下蒸干, 将获得的干燥粉末重新分散于 5 mL 去离子水中, 且中和 pH 值为 7.4 获得碳点水溶液。Martindale 等^[71]在空气中 180 °C 下将 100 g 柠檬酸热解 40 h 形成橙棕色的高粘度液体, 此高粘度液体为羧基包裹的碳点, 将高粘度液体溶解于水中, 然后用 NaOH 水溶液中和 pH 值为 7 制得浓缩的棕色液体, 将浓缩的棕色液体冷冻干燥得到 45 g 黄橙色粉末, 制得的碳点为球形的纳米颗粒, 碳点的平均尺寸为 6.8±2.3 nm。

固相合成法制备碳点的优势为: 如果碳源材料结构与碳点结构相似, 那么碳源材料在反应过程中结构的重排较为方便, 反应时间短, 操作简便。其缺点是: 温度不易控制, 碳源材料受热较难均匀, 温度偏高或者偏低均会导致碳点的发光性能变差。

1.2.4 溶剂热法

Wang 等^[72]将 15 mL 十八烯与 1.5 g 1-十六烷基胺加入到三颈烧瓶中混合, 在氩气流下加热至 300 °C, 然后将 1 g 柠檬酸快速加入到三颈烧瓶中, 反应不同的时间间隔用于光学与形态学的检测, 用丙酮沉淀净化 3 次, 最后得到的产物约为 0.1 g。

Wang 等^[73]将 10 mL N-(β-氨基乙基)-γ-氨基二甲基氧基硅烷加入到 100 mL 三颈烧瓶中, 脱气充氮气 5 min, 然后加热至 240 °C, 在大力搅拌下将 0.5 g 无水柠檬酸快速加入到溶液中, 混合物恒温加热 1 min, 最终产物用石油醚沉淀净化 3 次, 获得的碳点约为 2 mL。

Shi 等^[74]将柠檬酸、甘油及 4, 7, 10-三氧-1, 13-十三烷二胺混合, 然后在氩气的保护下在 200 °C 下加热 3 h 制得氨基包覆的碳点。Zhu 等^[75]将氧化石墨烯分散于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中形成浓度为 50~270 mg/10 mL 的分散液, 将氧化石墨烯/DMF 溶液超声 (120 W, 100 kHz) 处理 30 min, 然后将溶液置于 30 mL 聚四氟乙烯高压锅中, 在 200 °C 下加热 8 h, 待反应结束后用水将反应器冷却至室温或者自然冷却至室温, 产物包含了棕色的透明悬浮液和黑色沉淀物, 除去黑色沉淀物, 通过蒸发溶剂得到固体样品, 然后通过柱层析法在二氧化硅上梯度洗脱 (流动相: A 为二氯甲烷-甲醇, 体积比为 2:1; B 为水) 净化碳点, 在 A 相的洗脱下得到两批不同碳点, 随后在 B 相的洗脱下得到另外一批碳点, 最后一批碳点的产率为 50%~70%。

Zheng 等^[76]将 2.10 g (10 mmol) 柠檬酸加入到 3.5 g (约 35 mmol) 二亚乙基三胺中, 在油浴中将混合物加热到 170 °C, 在 170 °C 下恒温反应 30 min, 然后将反应瓶从油浴中移开, 自然冷却至室温, 然后将丙酮加入到反应瓶中, 通过离心分离收集沉淀物, 以水作

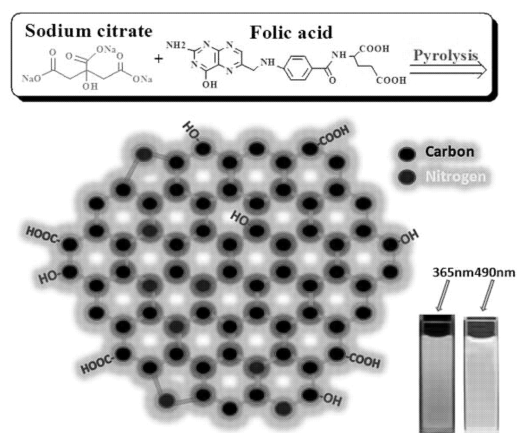


图 13 碳点的合成路线示意图

Fig.13 Schematic diagram of the synthesis route of carbon dots^[66]

为溶剂, 采用透析袋(截留分子量为 3.0 kDa)透析白色固体 2 d 除去小分子, 每隔 6 h 替换一次水, 最后将碳点溶液冷冻干燥得黄色固体。Zhou 等^[77]将四氯化碳与对苯二酚按照比例为 1:1 加入到聚四氟乙烯密封容器中, 然后在 200 °C 下加热 2 h 得到碳点。Liu 等^[78]将 540 mg 氧化石墨悬浮于 40 mL DMF 中, 然后超声(120 W, 40 kHz)处理 30 min, 将悬浮液转移至 60 mL 聚四氟乙烯高压锅中加热到 200 °C, 在 200 °C 下恒温反应 8 h, 自然冷却至室温后采用 0.22 μm 微孔膜过滤混合物获得棕色滤液, 采用旋转蒸发仪在 80 °C 及减压下浓缩棕色滤液获得干燥的碳点粉末。Lingam 等^[79]将 200 mg 购买的石墨烯纳米片(GNPs; XG 科学; M 级别; 8 μm 宽及 5~8 nm 厚)与 40 mL DMF 混合, 然后超声(功率为 40 W)处理 30 min, 将悬浮液转移至聚四氟乙烯高压锅中加热到 200 °C, 在 200 °C 下恒温反应 5 h, 随后采用 0.22 μm 聚四氟乙烯膜过滤混合物获得碳点。

Yuan 等^[80]及 Wang 等^[81]将 1 g 4, 7, 10-三氧-1, 13-十三烷二胺加入到 15 mL 甘油中形成清澈的溶液, 然后在氮气的保护下将合成的溶液加热到 220 °C, 再往热的溶液中快速加入 1 g 柠檬酸, 在 220 °C 下恒温加热 3 h 获得深褐色溶液, 自然冷却至室温后采用透析膜(截留分子量为 3500)透析深褐色溶液 48 h 获得碳点。Zheng 等^[82]以柠檬酸作为碳源, 以多烯聚胺作为钝化剂制备碳点, 碳点的平均粒径为 2.28 ± 0.42 nm。Chen 等^[83]将 20 g 蔗糖与 40 mL 油酸混合, 在氮气的气氛中及磁力搅拌下将混合物加热到 215 °C, 在 215 °C 下恒温加热 5 min, 随后将反应溶液冷却至室温, 采用离心分离除去在溶液中的松散固体网络的中间产物, 合成的溶液颜色为黄色, 以去离子水作为溶剂加入到溶液中用于合成亲水的碳纳米颗粒, 通过添加己烷和随后分离己烷几次除去在溶液中残余的油酸(油酸易溶于己烷), 含有碳纳米粒子的合成水溶液是均匀的, 将这种溶液分为 3 份(每份 3 mL), 第 1 份溶液作为制备的样品, 用去离子水稀释第 2 份溶液 9 次, 将 0.15 g NaOH 加入到第 3 份溶液中, 然后采用紫外光(50 W 卤素灯)辐照第 3 份溶液 9 h。

Jiang 等^[84]将 100 mg 1, 2, 4-苯三胺溶于 10 mL 甲酰胺中, 然后将溶液转移到聚四氟乙烯高压锅中加热到 120 °C, 在 120 °C 下恒温加热 12 h, 高压锅自然冷却至室温, 离心分离(10 000 r/min, 10 min)反应混合物除去大的颗粒, 浓缩合成的上层清液, 然后采用二氧化硅-柱层析法(二氯甲烷和甲醇作为洗脱剂)净化碳点, 在真空下除去溶剂和进一步干燥后得到黄色粉末, 黄色粉末为净化的碳点, 合成的碳点发射明亮的黄色荧光, 碳点的平均尺寸为 14.3 nm, 且碳点为单

分散。Xu 等^[85]将 4 g 一水柠檬酸、3 g 三羟甲基氨基甲烷及 8 mL 油酸加入到带有水分离器的三角烧瓶中, 在大力的磁力搅拌下加热混合物, 随着温度的增加, 一水柠檬酸及三羟甲基氨基甲烷逐渐融化, 溶液的颜色变为黄色。当温度到达 170 °C 时有大量的水产生, 在 170 °C 下恒温反应 30 min。在这期间水通过水分离器离开反应系统, 随着水离开反应系统, 反应系统的温度逐渐到达 215 °C, 在 215 °C 下保持 6 min。在这期间溶液的颜色逐渐变为棕红色, 待上层清液冷却后将液相丢弃, 在反应瓶的底部获得褐色的固体产物, 用乙醇洗涤固体产物两次, 随后用乙醚萃取几次, 这是为了除去剩余的油酸, 以去离子水作为溶剂, 采用透析膜(截留分子量为 1000)透析溶液 12 h, 然后冷冻干燥得到碳点。碳点发射的荧光为绿色或者黄色, 碳点为准球形, 碳点的直径为 1.7 ± 0.6 nm, 且碳点为单分散(图 14)。Jiang 等^[86]将邻苯二胺、间苯二胺及对苯二胺分别溶于乙醇中, 然后将所形成的溶液置于高压锅中加热至 180 °C, 在 180 °C 下恒温反应 12 h, 采用硅胶柱层析法净化溶液(图 15a), 合成的碳点能够分散于各种各样的普通溶剂中形成清液, 例如, 将邻苯二胺碳点、间苯二胺碳点及对苯二胺碳点溶于乙醇中可分别观察到清澈的无色溶液、黄色溶液及粉红色溶液, 每种溶液发射一种荧光, 发射的荧光分别为红色、绿色及蓝色(图 15b)。Wang 等^[87]将 50 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮置于 80 mL 聚四氟乙烯高压锅中, 然后加热至 200 °C, 在 200 °C 下恒温加热约 10 h, 通过真空旋转蒸发, 然后以水作为溶剂透析 3 d 除去剩余溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮和其它杂质获得碳点, 碳点的颗粒大小为 5~15 nm, 碳点的荧光量子产率为 8.4%, 在此反应中 1-甲基-2-吡咯烷酮不仅作为溶剂而且作为碳源和氮源。

Peng 等^[88]先将 27 mL 4, 7, 10-三氧-1, 13-十三烷二胺(97%)加入到圆底烧瓶中, 再往圆底烧瓶中加入 11 g 甘油, 在氮气的保护下采用沙浴加热混合物到 250 °C,

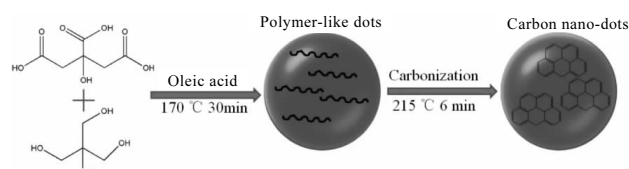


图 14 以柠檬酸及三羟甲基氨基甲烷作为碳源, 合成路线经过冷凝、聚合及碳化

Fig.14 Using citric acid and tris (hydroxymethyl) aminomethane as carbon sources, the synthesis route includes condensation, polymerization and carbonization^[85]

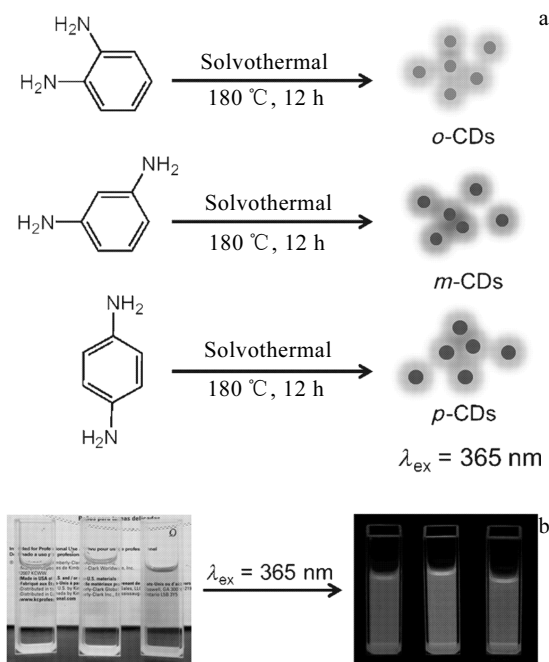


图 15 以邻苯二胺、间苯二胺及对苯二胺为碳源制备红色荧光碳点、绿色荧光碳点及蓝色荧光碳点；间苯二胺碳点、邻苯二胺碳点及对苯二胺碳点分散于乙醇中，左边为在阳光下的照片，右边为在紫外光照射 ($\lambda=365 \text{ nm}$) 下的照片

Fig.15 Red fluorescent carbon dots, green fluorescent carbon dots and blue fluorescent carbon dots are prepared from o-phenylenediamine, m-phenylenediamine and p-phenylenediamine as carbon sources (a); m-phenylene-diamine carbon dots, o-phenylenediamine carbon dots and p-phenylenediamine carbon dots are dispersed in ethanol, the left side is a photo in sunlight, and the right side is a photo under ultraviolet light irradiation ($\lambda=365 \text{ nm}$) (b) [86]

然后在 250 °C 下恒温加热 1 h，反应后将所得混合物分散于 10 mL 去离子水中，然后超声 30 min，离心分离 (8 000 r/min, 10 min) 溶液获得上层清液，以水作为溶剂，采用透析膜透析上层清液除去未反应物质获得蓝色荧光碳点，合成的碳点为准球形，碳点的直径为 2~7 nm。

溶剂热法制备碳点的优势为：分散在溶液中的碳源材料分散性较好和反应活性较高，制备碳点的反应是在封闭体系中进行，可有效地防止有毒物质的挥发以及对空气敏感的前驱体进行保护，且操作简单，易于控制。

1.2.5 回流法

Liu 等^[89]及 Kong 等^[90]将 50 mL 聚乙二醇与 10 mL

去离子水混合，然后将 3.0 g 氢氧化钠加入到混合溶液中形成清液，在 120 °C 下回流 6 h，溶液的颜色逐渐变为褐色，采用半透膜（截留分子量为 1000）透析原溶液除去杂质，最后获得含有碳点的金黄色溶液，合成的碳点为球形，碳点的直径为 3~7 nm，碳点的平均直径为 5 nm。

Jana 等^[91]将 0.5 mg 多巴胺与 1 mg 半胱氨酸加入到 25 mL 三重蒸馏水中，采用 0.1 mol/L NaOH 溶液将溶液的 pH 值调整为 12.2，然后将溶液超声处理 1 h，将混合物置于 50 mL 圆底烧瓶中回流 6 h，6 h 后获得浅黄色溶液，将溶液真空干燥获得碳点，碳点的量子产率约为 4.1%。Song 等^[92]将 2 mmol 无水柠檬酸和 10 mL 1-甲氧基-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷加入到三颈烧瓶中，将溶液充分搅拌及在油浴中加热至 140 °C，在大力搅拌下将 2 mmol 乙二醇一滴一滴加入到烧瓶中，然后将烧瓶加热及回流 4 h，离心分离收集沉淀物和用石油醚洗涤沉淀物，通过层析法分开沉淀物获得碳点。

Yin 等^[93]将 0.5 g 柠檬酸铵和 15 mL 水加入到三颈烧瓶中，然后采用油浴锅加热至 200 °C，且用回流冷凝器制造蒸汽，在高温下生成。在实验期间浓缩液体，在冷凝管出口处装上一个气球，气球有两个功能：首先是可以维持相对的封闭环境，使得 N 原子掺杂进入碳点中，其次是证明实验是在大气压下实施的。随后液体的颜色由无色变为淡黄色，然后在 0.5 h 时变为橙色，这表明碳点已经形成。最后用 10 mg/mL NaOH 溶液将获得的水溶液的 pH 值调整为 7.0 制得碳点溶液，合成的碳点的尺寸为 1~5 nm。

回流法制备碳点的优势为：分散在溶液中的碳源材料分散性较好及反应活性较高，反应系统受热均匀，且能够防止反应系统内部压强过大发生安全事故。

1.2.6 模板法

Bourlinos 等^[94]将 1 g NaY 沸石悬浮于 50 mL 水中，将 1 g 2,4-二氨基苯酚二盐酸盐溶于 5 mL 水形成溶液，然后将此溶液加入到沸石悬浮液中，将混合物搅拌 30 min，离心分离及洗涤固体。同样的交换过程再重复一次。将产生的固体重新悬浮于 50 mL 水中，将 3 g 2,4-二氨基苯酚二盐酸盐溶于 10 mL 水形成溶液，再将此溶液加入到重新得到的悬浮液中，将混合物搅拌一夜，然后离心分离，用水和丙酮彻底洗涤产物，然后风干。最后在空气中将风干的固体置于马弗炉中加热至 300 °C 氧化 2 h 制得碳点，合成的碳点装饰于沸石晶体的外表面。

Liu 等^[95]将 5 g 10%胶状的二氧化硅悬浮液加入到 10 mL 0.1 g/mL 三嵌段共聚物普朗尼克 F127 ($M_w=12600$, $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) 水溶液中，在室温下

将混合物搅拌过夜, 通过离心分离 (7000 r/min, 10 min) 除去过量的表面活性剂。表面活性剂改性的二氧化硅微球重新分散于 100 mL NaOH 水溶液 (pH=9) 中, 同时加入 6 mL 新鲜配制的甲阶段酚醛树脂作为碳前驱体, 假定甲阶段酚醛树脂吸附在 F127 上形成了甲阶段酚醛树脂/F127/SiO₂ 复合材料。在 66 °C 下将混合物搅拌 48 h, 甲阶段酚醛树脂前驱体在表面活性剂壳体上发生聚合, 离心分离 (7000 r/min, 10 min) 后在室温下干燥获得卡其色的聚合物/F127/SiO₂ 复合材料。扫描电子显微镜图像及透射电子显微镜图像证实甲阶段酚醛树脂是在二氧化硅微球的表面上发生聚合反应, 这些聚合物颗粒的直径为 10~40 nm。在氩气氛下将聚合物/F127/SiO₂ 复合材料在 900 °C 煅烧 2 h 形成碳点/二氧化硅复合材料, 在 40 °C 下用 2 mol/L NaOH 溶液刻蚀二氧化硅微球 48 h, 用 HNO₃ 中和过多的 NaOH, 以超纯水为溶剂, 采用透析膜 (截留分子量为 1000) 透析悬浮液获得溶液。由于很难完全刻蚀二氧化硅微球, 因此粗样品中还残留一些二氧化硅微球, 高速离心分离 (10 000 r/min, 30 min) 除去碳点/二氧化硅复合材料及一些大的碳纳米颗粒获得含有粗糙碳点的浅黄色悬浮液。元素分析表明, 粗糙碳点的组成 (质量分数) 为: 90.32% C, 1.36% H 及 8.34% O。将粗糙碳点悬浮液与浓硝酸混合, 然后将混合物加热回流 24 h 引入羧基基团制得氧化碳点。将 50 mg PEG_{1500N} 加入到 20 mL 氧化碳点溶液中, 然后将混合物超声 10 min 形成均匀的悬浮液, 随后将混合物加热至 120 °C, 在 120 °C 下恒温 72 h 对碳点进行钝化, 以超纯水为溶剂, 采用纤维素酯膜袋 (截留分子量为 3500) 透析悬浮液除去过量的 PEG_{1500N}, 通过 0.2 μm 聚四氟乙烯过滤后得到含有碳点的浅黄色清澈水悬浮液。元素分析表明钝化的碳点组成 (质量分数) 为: 64.65% C, 7.67% H, 26.55% O 及 1.13% N。(图 16)。

Zong 等^[96]将 100 mL 异丙醇与 90 mL 重蒸馏水混合, 然后将 1 g N-十六烷基胺加入到混合溶液中形成清液, 加入 1.4 mL 氨水, 随后加入 5.8 mL 四乙氧基硅烷。使混合物均匀和在室温下保持一夜, 通过过滤反应混合物收集产生的白色沉淀物, 用乙醇洗涤白色沉淀物 3 次, 然后用去离子水洗涤白色沉淀物 2 次, 在室温下干燥白色沉淀物。在流动的空气中 600 °C 下煅烧 6 h 除去模板, 获得介孔二氧化硅球 (气孔尺寸约为 3.60 nm)。随后将 0.4 g 介孔二氧化硅球和 0.05 g 柠檬酸加入到 1 mL NaCl, LiCl 及 KNO₃ 三者的混合溶液 (质量比为 20:5:5) 中, 采用超声振动使混合物分散, 然后在空气中 300 °C 下煅烧 2 h, 产生的黄色粉末为碳点/介孔二氧化硅。在 40 °C 下用 2 mol/L NaOH 溶液

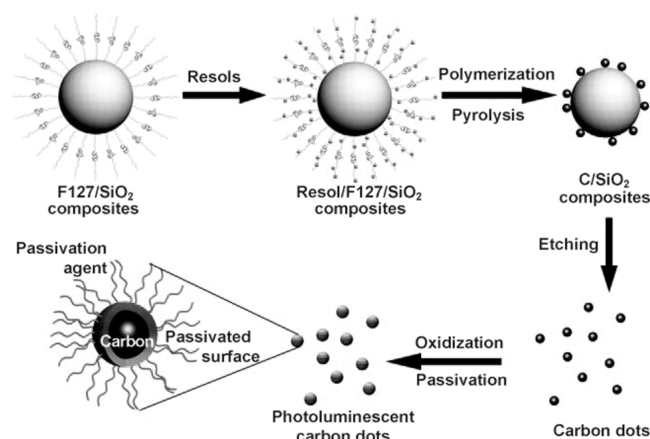


图 16 多色荧光碳点的合成示意图

Fig.16 Schematic diagram of synthesis of multicolor fluorescent carbon dots^[95]

刻蚀碳点/介孔二氧化硅 24 h 除去介孔二氧化硅球。首先用 HNO₃ 中和过量的 NaOH, 以重蒸馏水为溶剂, 采用透析膜 (截留分子量为 1000) 透析上层清液获得均匀的黄色碳点, 合成的碳点发射很强的蓝色荧光, 碳点的直径为 1.5~2.5 nm (图 17)。

Wen 等^[97]在超声的条件下将 0.2 g 氧化石墨烯分散于 10 mL 0.05 mol/L 3-(2-氨基乙基) 丙基三甲氧基硅烷的乙醇溶液中, 然后将悬浮液置于 25 mL 不锈钢高压釜中加热至 150 °C, 在 150 °C 下恒温 10 h, 经过离心分离及透析制得有机硅烷功能化的碳点。将 6 mL 正硅酸乙酯迅速加入到 80 mL 乙醇和 20 mL 氨水 (25%~28%) 的混合溶液中, 在大力搅拌下反应 1 min, 将 8 mL 有机硅烷功能化的碳点溶液及 25~250 μL 3-(2-氨基乙基) 丙基三甲氧基硅烷的混合物逐滴地加入到反应悬浮液中, 在室温下搅拌 1 h, 将 4 mL 正硅酸乙酯与 16 mL 乙醇的混合物逐滴地加入到反应悬浮液中, 继续反应 2 h, 离心分离 (9 000 r/min, 3 min) 分离出生成的二氧化硅颗粒以及用去离子水和乙醇洗涤, 在 60 °C 下将获得的固体干燥一夜制得最终产物。

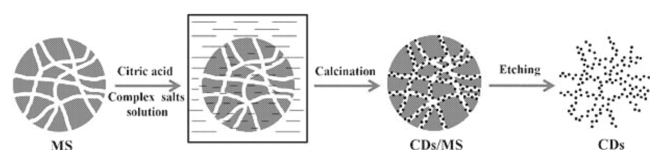


图 17 荧光碳点的合成示意图

Fig.17 Schematic diagram of the synthesis of fluorescent carbon dots^[96]

Liu 等^[98]将柠檬酸与 N-(β -2-氨基乙基)- γ -氨基三甲氧基硅烷混合加热至 234 °C 制备硅烷功能化的碳点, 硅烷功能化的碳点发射明亮的蓝色荧光, 其量子产率约为 30%。在大力的磁力搅拌及 80 °C 下, 将 0.2 g 溴化十六烷基三甲基铵溶解于 NaOH 水溶液(约为 1.5×10^{-2} mol/L)中, 将 1.3 mL 正硅酸乙酯与硅烷功能化的碳点的混合物(体积比为 12:1)迅速注入上述溶液中, 在 80 °C 下搅拌 3 h 后用去离子水洗涤直至上层清液接近中性, 将获得的泥浆重新分散于 100 mL 醋酸与乙醇的混合溶液(体积比为 5:95)中, 然后在室温下搅拌 24 h 除去溴化十六烷基三甲基铵, 用去离子水将最终产物洗涤几次, 然后在空气及室温下干燥获得碳点-二氧化硅杂化介孔球。

Wang 等^[99]在磁力搅拌及氮气保护下将 10 mL N-(β -2-氨基乙基)- γ -氨基三甲氧基硅烷加热至 240 °C, 然后将 0.5 g 无水柠檬酸迅速加入到反应瓶中, 在 240 °C 下加热 1 min, 然后逐渐冷却至室温, 用己烷洗涤粗产物两次获得碳点。在大力搅拌及 38 °C 下将 4.0 g 普朗尼克 P123 溶于 120 mL 2.0 mol/L HCl 溶液中形成均一的溶液, 然后将 9 mL 正硅酸乙酯与适量的碳点逐滴地加入到上述溶液中, 在 38 °C 下继续搅拌 24 h, 然后将混合物转移至高压锅中, 在 100 °C 下水热处理 24 h, 过滤制备的样品, 用去离子水洗涤样品, 在 60 °C 下真空干燥样品。将 50 mg 样品与 60 mg 乙酸钠加入到 5 mL 乙醇中, 然后在 92 °C 下将混合物搅拌回流 1 h, 洗涤及干燥得最终产物。

模板法制备碳点的优势为: 模板在制备碳点的过程中起到固定作用, 碳点的大小可控, 碳点的形态可控, 且可以减少碳点的团聚。其缺点为: 模板与碳点分离较难, 模板较难完全除去, 残留的模板会影响碳点的纯度及性能。

1.2.7 燃烧法

Liu 等^[5]将一片铝箔或者玻璃板置于正在燃烧的无味蜡烛上收集蜡烛烟灰, 然后将 100 mg 蜡烛烟灰与 20 mL 5 mol/L HNO₃ 混合回流 12 h, 冷却至室温后离心分离(16 000 r/min, 30 min)收集荧光碳点。或者首先用 Na₂CO₃ 中和混合物, 然后采用透析膜(截留分子量为 1000)透析混合物获得荧光碳点。合成的碳点在紫外光(312 nm)的辐照下发射黄色荧光。元素分析显示碳点中的碳、氢、氮及氧的质量分数分别为 36.79%、5.91%、9.59%及 44.66%。

Bourlinos 等^[100]在空气中 300 °C 下将 4-氨基安替吡啉(2 g, 9.8 mmol)焙烧 2 h(升温速率为 10 °C/min), 将获得的固体溶解于 10 mL CF₃CH(OH)CF₃, 然后将 40 mL 水加入到深棕色清澈胶体中产生沉淀, 将上层

清液丢弃, 用水彻底洗涤沉淀, 将沉淀重新悬浮于乙醇中和离心分离, 随后用乙醇洗涤几次, 最后剩下的固体在空气中干燥, 产物的产率为 10%, 碳点为各种各样的形状, 近球形到矩形, 粒径为 5~9 nm。

Tian 等^[101]将玻璃烧杯倒置于天然气燃烧器的火焰上, 碳烟灰收集在烧杯的内壁上。将 100 mg 碳烟灰与 10 mL 5 mol/L HNO₃ 混合回流 12 h, 冷却至室温后离心分离得到棕黄色上层清液, 用 Na₂CO₃ 中和上层清液, 以纳米纯水为溶剂, 采用透析膜透析 3 d 获得碳点。碳点分散相当均匀, 且主要为球形, 大部分碳点的粒径为 4.4~5.4 nm, 碳点的平均粒径为 4.8 ± 0.6 nm。

Ray 等^[102]将 25 mg 碳烟灰(从燃烧的蜡烛中收集)和 15 mL 5 mol/L 硝酸加入到 25 mL 三角烧瓶中混合, 在磁力搅拌及 100 °C 下回流 12 h, 待黑色溶液冷却后离心分离(3000 r/min, 10 min)析出未反应碳烟灰获得浅黄褐色上层清液, 上层清液在紫外光照射下显示绿色荧光。

Li 等^[103]从燃烧的玉米秆中收集废弃烟灰, 将 10 g 废弃烟灰和 150 mL 5 mol/L 硝酸混合, 然后在搅拌下回流 15 h, 溶液冷却及用 NaOH 中和, 离心分离(10 000 r/min, 15 min), 然后以去离子水为溶剂透析红褐色的上层清液获得 0.5 g 碳点, 碳点主要为球形, 碳点的粒径为 6~18 nm。Vinci 等^[104]从石蜡油灯的火焰中收集烟灰, 将收集到的烟灰与浓硝酸混合, 然后将混合物在油浴中加热至约 300 °C, 在此温度下恒温 24 h, 采用 1 kDa 膜透析及冷冻干燥制得碳点。

Zhang 等^[105]将硝酸锌与不同量的甘氨酸置于玛瑙研钵中研磨, 混合物充分研磨成透明液体后倒入坩埚中, 坩埚放进 160 °C 干燥箱中 4 h, 然后将坩埚放进马弗炉中加热至约 200 °C, 直到没有进一步出现烟, 然后在空气中将其加热至 600 °C, 在 600 °C 下恒温 2 h 获得碳点, 所有的碳点为球状, 改性的碳点拥有理想的分散性, 粒径为 70~80 nm。

燃烧法制备碳点的优势为: 合成的碳点无需表面钝化就能发射荧光, 碳点颗粒较为均匀。其缺点为: 碳点的荧光量子产率较低。

1.2.8 化学氧化法

Ye 等^[106]及 Fei^[107]将 300 mg 煤悬浮于 60 mL 浓硫酸和 20 mL 硝酸的混合溶液中, 随后采用杯子超声(科尔帕默, 型号 08849-00) 2 h, 在搅拌下采用油浴加热至 100 °C 或 120 °C, 在 100 °C 或 120 °C 下恒温 24 h, 溶液冷却至室温倒入装有 100 mL 冰的烧杯中, 随后往溶液中加入 3 mol/L NaOH 直到溶液的 pH 值为 7, 然后采用 0.45 μ m 聚四氟乙烯膜过滤中性混合物, 采用 1000 Da 透析袋透析滤液 5 d, 净化后通过旋转蒸发

浓缩溶液获得固体碳点, 碳点的分离产率为 20%。

Zhu 等^[108]将 1 g 纳米石墨粉末分散于 200 mL 5 mol/L HNO₃ 水溶液中及超声处理 (100 W, 40 kHz) 2 h, 然后将混合物回流 24 h, 冷却至室温后将悬浮液离心分离 30 min 获得上层清液及沉淀物, 随后将上层清液加热蒸发水和硝酸获得红褐色固体, 然后将红褐色固体溶解于 50 mL 去离子水中, 采用透析袋进一步透析最后的产品溶液 24 h 除去剩余的酸, 然后将其浓缩获得干燥的碳点, 合成的碳点分布相当均匀, 且为单分散, 碳点的直径为 3~6 nm。

Zheng 等^[109]将 0.2 g 炭黑分散于 50 mL 6 mol/L 硝酸中, 然后回流 24 h, 离心分离 (2770 r/min, 10 min) 获得上层清液, 加热上层清液形成红褐色粉末, 然后将红褐色粉末重新悬浮于去离子水中, 且用 0.22 μm 微孔膜过滤悬浮液, 通过离心过滤装置采用滤膜 (截留分子量为 3 kDa) 进一步超滤胶体溶液 40 min, 在滤液中获得强烈的荧光碳点。碳点的量子产率约为 14.3%, 碳点的平均直径约为 2.2 nm。

Choi 等^[110]将 2.00 g α -环糊精缓慢加入到 8 mL H₂SO₄ 中, 然后加入 5 mL 水溶解 α -环糊精, 大力搅拌黑色溶液 1 h, 然后用 40 mL 水稀释, 离心分离 (4000 r/min, 10 min) 溶液以及将上层清液丢弃, 用去离子水洗涤沉淀物 2 次, 将沉淀物重新悬浮于 5 mL 水和 6 mL 硝酸 (22.5 mmol/L) 的混合液中, 然后超声处理 1 h, 在氮气的保护及 120 $^{\circ}\text{C}$ 下将合成溶液回流 12 h, 然后用 K₂CO₃ 中和, 通过透析 (截留分子量为 1000) 除去过量的盐, 表面钝化后获得碳点。合成的碳点为球形, 碳点的平均直径为 4.5 $\pm$ 0.2 nm, 层面间距为 0.34 nm。

Sekiya 等^[111]将 7.50 g 石墨加入到 360 mL 浓硫酸和 120 mL 硝酸的混合溶液中, 将溶液超声处理 3 h, 且在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下将溶液搅拌 24 h, 混合物冷却至室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 后用去离子水稀释, 且用碳酸钾中和 (pH $\approx$ 5~6), 用 0.2 μm 聚四氟乙烯膜过滤水溶液, 用透析袋 (截留分子量为 2000) 透析溶液几天获得 3.78 g 碳点。

Ding 等^[112]将 5.00 g 炭黑加入到 200 mL 浓硫酸和 100 mL 浓硝酸的混合溶液中。在搅拌的条件下将混合物回流 24 h, 冷却至室温后首先用 Na₂CO₃ 粉末中和混合物, 然后用盐酸酸化至 pH 值为 1。合成的混合物加入到 300 mL 丙酮中, 接着过滤除去沉淀, 收集滤液, 通过旋转蒸发除去溶剂获得深黄色固体, 深黄色固体真空干燥得到碳点, 获得 1.90 g 碳点, 碳点产率为 38%, 合成的碳点直径为 4 nm。

Ye 等^[113]将 6 g 无烟煤分散于 225 mL 硫酸和 75 mL 硝酸的混合溶液中, 将溶液超声处理 2 h, 然后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 d, 热氧化后产生一种棕红色溶液, 然

后溶液在冰浴中冷却以及用去离子水稀释 3 倍, 以去离子水为溶剂, 采用透析袋 (截留分子量为 1000) 透析溶液 3 d 获得碳点。

Bao 等^[114]将 0.15 g 碳纤维加入到 30 mL 硝酸溶液 (5 mol/L) 中, 在充分搅拌下将溶液加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ 以及回流 48 h, 然后用 NaOH 中和溶液, 首先用 0.22 μm BIOSHARP 膜滤器过滤合成的溶液, 然后通过微孔离心过滤设备 (截留分子量分别为 30, 10 及 3 kDa) 依次超滤溶液。因此, 有效分开部分的分子量分别为 <3 kDa, 3~10 kDa 及 10~30 kDa, 进一步透析得到碳点。<3 kDa 碳点, 3~10 kDa 碳点及 10~30 kDa 碳点的直径分别为 2.7 $\pm$ 0.4, 3.3 $\pm$ 0.6 及 4.1 $\pm$ 0.6 nm。

Li 等^[115]将 9 mL 硫酸和 3 mL 硝酸的混合溶液加入到装有 250 mg 碳纳米粉末的烧瓶中, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下采用沙浴加热回流混合物 15 h, 冷却后在冰浴中用过饱和的氢氧化钠溶液中和溶液, 过滤混合物除去未反应的碳粉末, 随后用冰浴处理过饱和状态的溶液, 将反应过程中形成的盐结晶出来。将混合物再次过滤获得深棕色的上层清液, 再次重复这个步骤进一步除去过饱和的盐。将上层清液转移到一个烧杯中, 在 75~85 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发浓缩上层清液使体积减少到大约为 25 mL, 用冰浴冷却溶液除去盐晶体获得深棕色的上层清液, 滴加 15 mL 三氯甲烷萃取杂质进入有机相, 保留水相以及重复萃取步骤 2 次, 然后离心分离 (3 000 r/min, 30 min) 溶液除去沉淀物。以 4 L 去离子水作为透析剂, 用透析袋 (截留分子量为 3500) 透析溶液 5 d, 每 4~10 h 更换一次去离子水。然后在 75~85 $^{\circ}\text{C}$ 下加热浓缩溶液, 直到溶液的体积缩为约 25 mL, 最后通过旋转蒸发仪蒸发水获得 27.4 mg 黑色粉末碳点, 碳点的平均粒径为 4 nm。

化学氧化法制备碳点的优势为: 采用强酸作为氧化剂, 反应活性高, 选择性好, 碳点产率比较高。但是采用强酸作为氧化剂可能会发生安全事故。

2 结 语

1) 对荧光碳点的制备进行比较全面的阐述, 并且希望能鼓励更多的学者进入这个领域进行研究。

2) 目前碳点的应用研究还处于初步阶段, 有待进一步拓展, 特别是对于碳点在生物标记、生物传感、生化分析、光电子器件、光催化及药物载体等领域的应用研究有待深入开发。

参考文献 References

- [1] Xu Hua, Yang Xiupei, Li Gu et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*[J], 2015, 63(30): 6707

- [2] Li Sha, Guo Zhong, Zhang Yi *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(34): 19 153
- [3] Zhang Ye, Shen Yajing, Teng Xiyao *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(19): 10 201
- [4] Mao Lihua, Tang Wenqi, Deng Zhengyan *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(15): 6417
- [5] Liu Haipeng, Ye Tao, Mao Chengde. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(34): 6473
- [6] Kozak Ondrej, Datta Kasibhatta Kumara Ramanatha, Greplova Monika *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(47): 24 991
- [7] Cao Li, Wang Xin, Meziani Mohammed J *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(37): 11 318
- [8] Lin Zhen, Xue Wei, Chen Hui *et al.* *Analytical Chemistry* [J], 2011, 83(21): 8245
- [9] Costas-Mora Isabel, Romero Vanesa, Lavilla Isela *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2014, 86(9): 4536
- [10] Xu Xiaoyou, Ray Robert, Gu Yunlong *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2004, 126(40): 12 736
- [11] Sun Yaping, Zhou Bing, Lin Yi *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(24): 7756
- [12] Bottini Massimo, Balasubramanian Chidambara, Dawson Marcia I *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110(2): 831
- [13] Hu Shengliang, Niu Kaiyang, Sun Jing *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(4): 484
- [14] Yang Shengtao, Wang Xin, Wang Haifang *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(42): 18 110
- [15] Wang Xin, Cao Li, Lu Fushen *et al.* *Chemical Communications*[J], 2009, 7(25): 3774
- [16] Sun Yaping, Wang Xin, Lu Fushen *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(47): 18 295
- [17] Yang Shengtao, Cao Li, Luo Pengju G *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(32): 11 308
- [18] Gonçalves Helena, Jorge Pedro A S, Fernandes J R A *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2010, 145(2): 702
- [19] Li Xiangyou, Wang Hongqiang, Shimizu Yoshiki *et al.* *Chemical Communications*[J], 2011, 47(3): 932
- [20] Goncalves Helena M R, Duarte Abel J, Davisc Frank *et al.* *Analytica Chimica Acta*[J], 2012, 735: 90
- [21] Qin Yuancheng, Cheng Yuanyuan, Jiang Longying *et al.* *Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2015, 3(4): 637
- [22] Bagga K, McCann R, Wang M *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 447: 263
- [23] Zhou Jigang, Christina Booker, Li Ruying *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(4): 744
- [24] Zhao Qiaoling, Zhang Zhiling, Huang Bihai *et al.* *Chemical Communications*[J], 2008, 41(41): 5116
- [25] Zheng Liyan, Chi Yuwu, Dong Yongqing *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(13): 4564
- [26] Lu Jiong, Yang Jiaxiang, Wang Junzhong *et al.* *ACS Nano*[J], 2009, 3(8): 2367
- [27] Li Haitao, He Xiaodie, Kang Zhenhui *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49(26): 4430
- [28] Li Haitao, Ming Hai, Liu Yang *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2011, 35(11): 2666
- [29] Lei Bao, Zhang Zhiling, Tian Zhiquan *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(48): 5801
- [30] Ming Hai, Ma Zheng, Liu Yang *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2012, 41(31): 9526
- [31] Wang Lei, Zhu Shoujun, Wang Haiyu *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(3): 2541
- [32] Wang Chen I, Wu Weicheng, Periasamy Arun Prakash *et al.* *Green Chemistry*[J], 2014, 16(5): 2509
- [33] Alekseev Sergei, Korytko Dmytro, Iazykov Maksym *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2015, 119(35): 20 503
- [34] Tan Xiaoyun, Li Yunchao, Li Xiaohong *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(13): 2544
- [35] Deng Jianhui, Lu Qiuju, Li Haitao *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(38): 29 704
- [36] Zhu Hui, Wang Xiaolei, Li Yali *et al.* *Chemical Communications*[J], 2009, 4(34): 5118
- [37] Wang Qinlong, Zheng Huzhi, Long Yijuan *et al.* *Carbon*[J], 2011, 49(9): 3134
- [38] Wang Xiaohui, Qu Konggang, Xu Bailu *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(8): 2445
- [39] Chandra Surov, Das Pradip, Bag Sourav *et al.* *Nanoscale*[J], 2011, 3(4): 1533
- [40] Liu Changjun, Zhang Peng, Tian Feng *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(35): 13 163
- [41] Zhai Xinyun, Zhang Peng, Liu Changjun *et al.* *Chemical Communications*[J], 2012, 48(64): 7955
- [42] Zhang Lingling, Han Yujie, Zhu Jinbo *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2015, 87(4): 2033
- [43] Wang Qi, Liu Xing, Zhang Lichun *et al.* *Analyst*[J], 2012, 137(22): 5392
- [44] Huang He, Li Chunguang, Zhu Shoujun *et al.* *Langmuir* [J], 2014, 30(45): 13 542
- [45] Gong Ningqiang, Wang Hao, Li Shuai *et al.* *Langmuir* [J], 2014, 30(36): 10 933

- [46] Liu Yi, Xiao Ning, Gong Ningqiang *et al.* *Carbon*[J], 2014, 68: 258
- [47] Guan Weiwei, Gu Wei, Ye Ling *et al.* *International Journal of Nanomedicine*[J], 2014, 9(1): 5071
- [48] Wang Jun, Cheng Changming, Huang Ying *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(25): 5028
- [49] Dhenadhayalan Namasivayam, Lin King-Chuen. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 10 012
- [50] Khan Syamantak, Verma Navneet Chandra, Gupta Abhishek *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 11 423
- [51] Jung Yun Kyung, Shin Eeseul, Kim Byeong-Su. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 18 807
- [52] Liu Hongying, He Zhimei, Jiang Liping *et al.* *Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(8): 4913
- [53] He Hua, Wang Xiaojuan, Feng Zhenzhen *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2015, 3(24): 4786
- [54] Sun Xiangcheng, Brückner Christian, Lei Yu *et al.* *Nanoscale* [J], 2015, 7(41): 17 278
- [55] Dhenadhayalan Namasivayam, Lin King-Chuen, Suresh Raghupathy *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(2): 1252
- [56] Li Haitao, He Xiaodie, Liu Yang *et al.* *Carbon*[J], 2011, 49(2): 605
- [57] Li Haitao, He Xiaodie, Liu Yang *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2011, 46(1): 147
- [58] Ma Zheng, Ming Hai, Huang Hui *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2012, 36(4): 861
- [59] Zhuo Shujuan, Shao Mingwang, Lee Shuit Tong. *ACS Nano* [J], 2012, 6(2): 1059
- [60] Costas-Mora Isabel, Romero Vanesa, Lavilla Isela *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2014, 86(9): 4536
- [61] Zhu Yanhong, Wang Guangfeng, Jiang Hong *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(5): 948
- [62] Dong Yongqiang, Shao Jingwei, Chen Congqiang *et al.* *Carbon*[J], 2012, 50(12): 4738
- [63] Ruan Shaobo, Qian Jun, Shen Shun *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(17): 10 040
- [64] Zhang Haijuan, Chen Yonglei, Liang Meijuan *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2014, 86(19): 9846
- [65] Liu Sisi, Wang Caifeng, Li Chenxiong *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(32): 6477
- [66] Chen Zhao, Wang Xiaochi, Li Hua *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(29): 22 343
- [67] Xue Mingyue, Zou Mengbing, Zhao Jingjin *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2015, 3(33): 6783
- [68] Fan Xiaoqing, Feng Yang, Su Yingying *et al.* *RSC Advances* [J], 2015, 5 (68): 55 158
- [69] Li Linbo, Wang Chao, Liu Kangyu *et al.* *Analytical Chemistry*[J], 2015, 87(6): 3404
- [70] Lin Yuqing, Wang Chao, Li Linbo *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(49): 27 262
- [71] Martindale Benjamin C M, Hutton Georgina A M, Caputo Christine A *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(18): 6018
- [72] Wang Fu, Pang Shuping, Wang Long *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(16): 4528
- [73] Wang Fu, Xie Zheng, Zhang Hao *et al.* *Advance Functional Materials*[J], 2011, 21(6): 1027
- [74] Shi Wen, Li Xiaohua, Ma Huimin. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(26): 6432
- [75] Zhu Shoujun, Zhang Junhu, Tang Shijia *et al.* *Advance Functional Materials*[J], 2012, 22(22): 4732
- [76] Zheng Min, Xie Zhigang, Qu Dan *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(24): 13 242
- [77] Zhou Jin, Lin Pei, Ma Juanjuan *et al.* *RSC Advances*[J], 2013, 3(25): 9625
- [78] Liu Wenwen, Feng Yaqiang, Yan Xingbin *et al.* *Advance Functional Materials*[J], 2013, 23(33): 4111
- [79] Lingam Kiran, Podila Ramakrishna, Qian Haijun *et al.* *Advance Functional Materials*[J], 2013, 23(40): 5062
- [80] Yuan Chao, Liu Bianhua, Liu Fei *et al.* *Analytical Chemistry* [J], 2014, 86(2): 1123
- [81] Wang Yahui, Zhang Cheng, Chen Xiaochun *et al.* *Nanoscale* [J], 2016, 8(11): 5977
- [82] Zheng Min, Liu Shi, Li Jing *et al.* *Advance Materials*[J], 2014, 26(21): 3554
- [83] Chen Xifang, Zhang Wenxia, Wang Qianjin *et al.* *Carbon*[J], 2014, 79: 165
- [84] Jiang Kai, Sun Shan, Zhang Ling *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(41): 23 231
- [85] Xu Ziqiang, Lan Jiayi, Jin Jiancheng *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(51): 28 346
- [86] Jiang Kai, Sun Shan, Zhang Ling *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(18): 5360
- [87] Wang Yi, Meng Ying, Wang Shanshan *et al.* *Small*[J], 2015, 11(29): 3575
- [88] Peng Hui, Li Ying, Jiang Chunli *et al.* *Carbon*[J], 2016, 100: 386
- [89] Liu Ruihua, Liu Juan, Kong Weiqian *et al.* *Dalton Transactions* [J], 2014, 43(28): 10 920

- [90] Kong Weiqian, Liu Ruihua, Li Hao *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2014, 2(31): 5077
- [91] Jana Jayasmita, Gauri Samiran Sona, Ganguly Mainak *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2015, 44(47): 20 692
- [92] Song Yubin, Zhu Shoujun, Zhang Shitong *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(23): 5976
- [93] Yin Yuanyuan, Liu Qian, Jiang Ding *et al.* *Carbon*[J], 2016, 96: 1157
- [94] Bourlinos Athanasios B, Stassinopoulos Andreas, Anglos Demetrios *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(14): 4539
- [95] Liu Ruili, Wu Dongqing, Liu Shuhua *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(25): 4598
- [96] Zong Jie, Zhu Yihua, Yang Xiaoling *et al.* *Chemical Communications*[J], 2011, 47(2): 764
- [97] Wen Ting, Yang Baocheng, Guo Yanzhen *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(42): 23 188
- [98] Liu Yun, Liu Chunyan, Zhang Zhiying *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(12): 2881
- [99] Wang Lingzhi, Cheng Chen, Sen Tapas *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(25): 13 357
- [100] Bourlinos Athanasios B, Stassinopoulos Andreas, Anglos Demetrios *et al.* *Small*[J], 2008, 4(4): 455
- [101] Tian Lei, Ghosh Debraj, Chen Wei *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(13): 2803
- [102] Ray S C, Saha Arindam, Jana Nikhil R *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(43): 18 546
- [103] Li Yuanyuan, Luan Xua, Tong Chena *et al.* *Analytica Chimica Acta*[J], 2012, 726: 102
- [104] Vinci John C, Colon Luis A. *Analytical Chemistry*[J], 2012, 84(2): 1178
- [105] Zhang Xiaoyan, Liu Jinku, Wang Jiandong *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2015, 54(6): 1766
- [106] Ye Ruquan, Xiang Changsheng, Lin Jian *et al.* *Nature Communications*[J], 2013, 4: 2943
- [107] Fei Huilong, Ye Ruquan, Ye Gonglan *et al.* *ACS Nano*[J], 2014, 8(10): 10 837
- [108] Zhu Yirong, Ji Xiaobo, Pan Chenchu *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(12): 3665
- [109] Zheng Xin Ting, Than Aung, Ananthanaraya Arundithi *et al.* *ACS Nano*[J], 2013, 7(7): 6278
- [110] Choi Yuri, Kim Seongchan, Choi Myung-Ho *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(37): 5781
- [111] Sekiya Ryo, Uemura Yuichiro, Murakami Hideki *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(22): 5619
- [112] Ding Zicheng, Hao Zhen, Meng Bin *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 15: 186
- [113] Ye Ruquan, Peng Zhiwei, Andrew Metzger *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(12): 7041
- [114] Bao Lei, Liu Cui, Zhang Zhiling *et al.* *Advanced Materials* [J], 2015, 27(10): 1663
- [115] Li Shanghao, Wang Lingyu, Chusuei Charles C *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27(5): 1764

Research Progress of Carbon Dots Preparation

Li Jianhui¹, Zhuang Shaoling²

(1. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Shenzhen People's Hospital, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Carbon dots (CDs) are one of the most popular carbon nanomaterials after the fullerenes, carbon nanotubes and graphene. The discovery of carbon dots has caused great interest among researchers, because CDs have excellent water solubility, good chemical inertness, low hypotoxicity, good fluorescence properties, favorable biocompatibility, excellent environmental friendliness and resistance to photobleaching. Moreover, CDs are easier to modify functionally. In this review, we systematically describe the preparation of CDs, and we hope to stimulate more researchers to research in this field, especially for their potential applications in biomarkers, biological sensing, biochemical analysis, optoelectronic devices, photocatalysis and drug carrier and so on.

Key words: carbon dots; preparation; research progress