

【材料科学 / Materials Science】

荔枝壳掺氮源合成用于LED下转换的碳量子点

李安宇¹, 巩靖伟², 张齐艳^{1, 2, 3, 4, 5}, 黄双武^{1, 2, 3, 4, 5}

1) 深圳大学材料学院, 广东深圳 518060; 2) 深圳大学电子与信息工程学院, 广东深圳 518060; 3) 深圳大学微电子研究所, 广东深圳 518060; 4) 深圳大学广东省功能材料界面工程研究中心, 广东深圳 518060; 5) 深圳大学射频异质异构集成全国重点实验室, 广东深圳 518060

摘要: 碳量子点(carbon dots, CDs)常用作发光二极管(light-emitting diode, LED)显示屏的颜色转换材料, 然而由于CDs对水、氧气和化学试剂的耐受性低, 在LED下转换涂层中的应用常受到限制. 以荔枝壳为碳源, 采用水热合成法制备CDs, 并通过添加尿素、氨水和三聚氰胺掺杂氮元素, 以调节CDs的发光颜色. 使用水溶性聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)作为CDs的固相分散基质, 获得具有良好荧光性和生物相容性的CDs-PVA薄膜. 通过透射电子显微镜、荧光光谱等方法对CDs的形貌、结构和物理化学性质进行研究. 结果表明, 制备出的CDs在紫外光激发下产生了多色荧光, 表现出优异的光稳定性, 并具有较高的绝对量子产率, 最高可达7.20%. 研究结果可为LED下转换提供潜在的应用价值.

关键词: 荧光材料; 氮掺杂碳量子点; LED下转换; 荔枝壳; 聚乙烯醇; 量子产率; 水热合成法

中图分类号: TB383.1; TQ127.11 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3724/SP.J.1249.2025.02146

Nitrogen-doped carbon dots synthesized from lychee exocarp for LED down-conversion applications

LI Anyu¹, GONG Jingwei², ZHANG Qiyang^{1, 2, 3, 4, 5}, and HUANG Shuangwu^{1, 2, 3, 4, 5}

1) College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

2) Department of Electronics and Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

3) Institute of Microelectronics, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

4) Guangdong Research Center for Interfacial Engineering of Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

5) State Key Laboratory of Radio Frequency Heterogeneous Integration, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: Carbon dots (CDs) materials are commonly used as color conversion materials for light-emitting diode (LED) display. However, their poor resistance to water, oxygen and chemical reagents limits their applications in LED down-conversion coatings. To facilitate further processing and enhance their application, it is essential to encapsulate CDs with a solid substrate to preserve the original optical properties of CDs. In this study, lychee exocarp was used as the carbon source to prepare CDs via a solvothermal method. The as-synthesized CDs were deliberately doped with various nitrogen sources, including urea, ammonia and melamine (MA), to regulate the color emission behavior of CDs. Additionally, a widely-used water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) was applied serving as

Received: 2024-04-27; **Revised:** 2024-12-07; **Accepted:** 2024-12-19; **Online (CNKI):** 2025-03-06

Foundation: National Natural Science Foundation of China (52203096); Shenzhen Science and Technology Program (RCBS20221008093110036, ZDSYS20220527171402005)

Corresponding author: Professor HUANG Shuangwu (mark_huang@szu.edu.cn)

Citation: LI Anyu, GONG Jingwei, ZHANG Qiyang, et al. Nitrogen-doped carbon dots synthesized from lychee exocarp for LED down-conversion applications [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2025, 42(2): 146-153. (in Chinese)



the solid phase dispersion matrix for the CDs, resulting in CDs/PVA films with excellent fluorescence and biocompatibility. The morphological, structural, and physicochemical properties of the nitrogen-doped CDs were systematically investigated using transmission electron microscopy (TEM), fluorescence (FL) spectrum, and other methods. The synthesized CDs exhibit multi-color fluorescence upon UV excitation and demonstrate outstanding photostability. The absolute quantum yield of the CDs is relatively high, reaching up to 7.20%. This research results suggest that the synthesized CDs have potential applications in LED down-conversion.

Key words: fluorescent material; nitrogen doped carbon dots; LED down-conversion; lychee exocarp; polyvinyl alcohol; quantum yield; solvothermal method

发光二极管(light-emitting diode, LED)是全球新一代的绿色节能照明光源. LED波长下转换是由近紫外或蓝色LED发出的高能短波长光被下转换材料吸收, 并以低能长波长的可见光重新发射的过程. 用于LED下转换的材料主要有稀土磷光材料^[1]、半导体量子点材料^[2]及其他荧光材料等^[3-4]. 磷光材料在微米尺度上容易聚集, LED的色彩转换效率受限; 半导体量子点含有镉、铬等重金属, 对环境和人体易产生严重危害; 传统的荧光粉需要在1 000 °C左右的温度下煅烧, 且煅烧过程中需要较多稀土元素参与^[5-6]. 因此, 成本效益高、制备条件简单、环境友好、易于功能化和多光子激发能力强的碳量子点(carbon dots, CDs)成为发光纳米材料的首选.

CDs的光致发光机理、发射颜色调控以及激发波长依赖性一直存在争议^[7]. 在现有假设中, 表面态控制发射机制受到广泛认可, 认为CDs表面形貌(如缺陷)和官能团对激发依赖性荧光产生了主要影响. 为了调控发射颜色, 提高光致发光量子产率(quantum yield, QY), 研究者们尝试在CDs中掺杂氮和磷等元素^[8-10]. 谢艳亭^[11]以乙二胺为氮源, 通过一步水热法合成了高QY的氮掺杂CDs. 含氮基团的掺入可以改变CDs的表面状态, 使表面活性位点失活, 从而提高QY.

水热合成法与包括荔枝壳在内的生物质材料前体为简单、低成本、生态可持续地合成CDs提供了可能性^[12-13]. 然而, CDs虽然在溶液中分散良好, 却在干燥过程中易因 π - π 键的堆叠或过量的荧光共振能量转移, 而引发聚集猝灭, 阻碍了其在LED照明领域的应用^[14-15]. 为了解决这一问题, 研究人员将CDs与固体衬底如聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)等结合, 实现了稳定的固态荧光发射^[16]. MA等^[17]通过微波辅助硅酸钠热解制备荧光粉, 并将其与PVA薄膜组装, 制成了暖白光发光LED.

在CDs的LED下转换应用中, 关键因素在于获

得更优越的发光性能, 并抑制CDs的固态发光猝灭. 本研究探索了一种可持续、低成本、绿色的以荔枝壳为碳源合成CDs的方法, 通过氮掺杂调节CDs发光颜色, 并提高QY; 在PVA中加入氮掺杂CDs形成固态薄膜, 探索氮掺杂CDs对LED下转换应用的影响.

1 实验

1.1 材料与设备

将成熟荔枝果实的外壳进行干燥和粉碎后获得荔枝壳粉. 三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、尿素、氨水和PVA均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 以上试剂均为分析纯, 无特别说明时均未提纯处理, 所有溶液均由去离子水(Millipore, direct-Q3超纯水系统)配制.

实验设备有: 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM; JEM-F200, 日本JEOL公司生产)、荧光光谱仪(FS5, 英国Edinburgh公司生产)、紫外可见分光光度计(UV-visible spectrophotometer, UV-Vis; UV-8000T, 上海元析仪器有限公司生产)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR; Tensor 27, 德国Bruker公司生产)、Zeta电位分析仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90, 英国Malvern公司生产)、X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; ESCALAB 250XI, 美国Thermo Scientific公司生产)和X射线衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD; MiniFlex600, 日本Rigaku公司生产).

1.2 制备方法

1.2.1 CDs的制备

以荔枝壳粉末为碳源, 采用水热法一步合成多色荧光染料. 首先, 将500 mg荔枝壳粉末和200 mg三聚氰胺溶解在60 mL去离子水中, 将溶液转移至100 mL特氟龙反应釜, 加热至180 °C并保持10 h.

冷却至室温后, 将混合液用 1.1×10^4 r/min 离心机离心 15 min, 收集离心上清液. 为了进一步除去离心机未去除的残留杂质, 使用由聚四氟乙烯膜制成的一次性 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤器进行过滤. 之后, 将获得的溶液在 4°C 下保存以备后用, 所得溶液标记为 CD1. 最后将溶液放置于 -40°C 冻干机中冷冻干燥, 以获得固态 CD1.

分别用 200 mg 尿素和 20 mL 氨水(体积分数为 25% ~ 28%)代替三聚氰胺, 用同样的方法获得 CD2 和 CD3.

1.2.2 CDs-PVA 薄膜的制备

取 2 g PVA 粉末添加到 20 mL 去离子水中, 在 80°C 下加热搅拌使之完全溶解. 再取 2 mL CDs 样品 (15 mg/mL) 与 PVA 水溶液混合并倒入玻璃培养皿, 在 45°C 下干燥 10 h, 由此制备 CDs-PVA 薄膜.

1.3 光学显示和下转换 LED 性能实验

将 CDs/PVA 薄膜(含有不同氮源)置于商用紫外 LED 灯下 (365 nm, 8 W) 灭菌 48 h, 再分析其在 LED 灯管应用中的光学和下转换性能.

2 结果与讨论

2.1 CDs 的结构分析

2.1.1 CDs 的微观形貌和粒径分布分析

对无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 通过 TEM 进行分析, 结果见图 1. 由图 1 可见, 所制备的 CDs 呈球形, 但在某些情况下呈不规则分散或聚集状态. 值得注意的是, 4 种类型 CDs 的粒径均小于 10 nm, 符合量子点的定义. 同时, 通过快速傅里叶变换确定晶格间距为 0.21 nm. 另外, 通过 FFT 衍射图确定无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 的单晶结构, 并通过 HR-TEM 观察到了一致的晶格间距, 这与 CDs 内部石墨结构的石墨(100)晶面有关, 这种石墨结构在碳量子点材料中是普遍存在的^[18].

测定的无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 的颗粒直径分布见图 2. 由图 2 可见, 虽然无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 的颗粒直径集中在 1 ~ 7 nm, 但具体分布却略有不同, 平均颗粒直径分别为 2.41、2.09、4.59 和 2.86 nm. 在合成碳量子点的过程中, 不同的氮源(或不加氮源)对应形成不同的颗粒直径, 氮源的成分对粒径产生了较大影响. 在水热反应釜内升温热解的过程中, 不同氮源会形成不同的中间产物, 从而形成不同的化学环境, 这

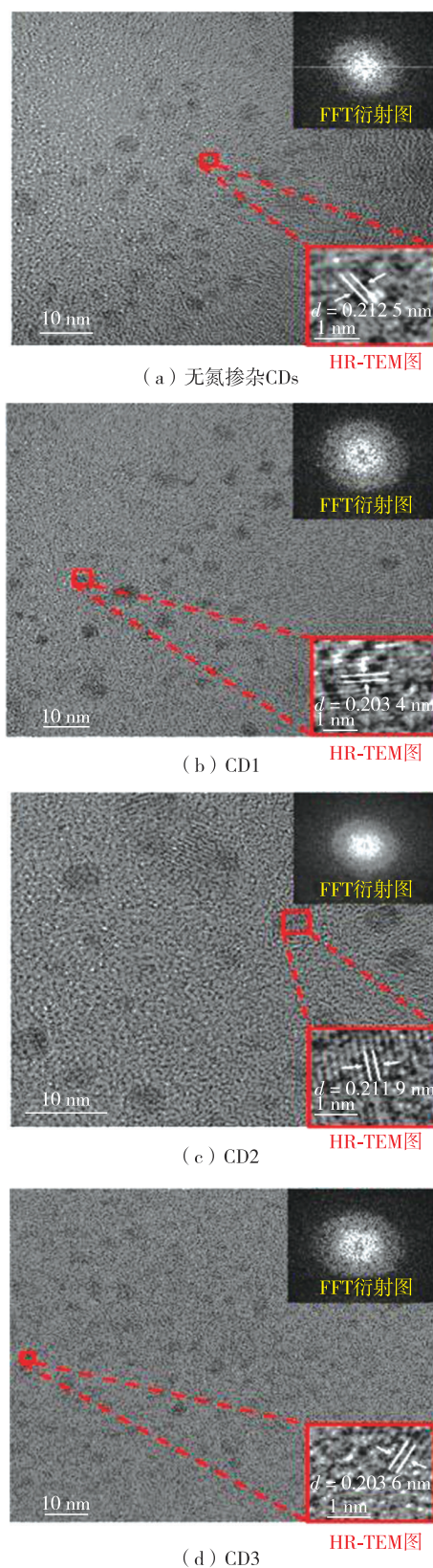


图 1 不同 CDs 的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of (a) CDs without N doping, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3.

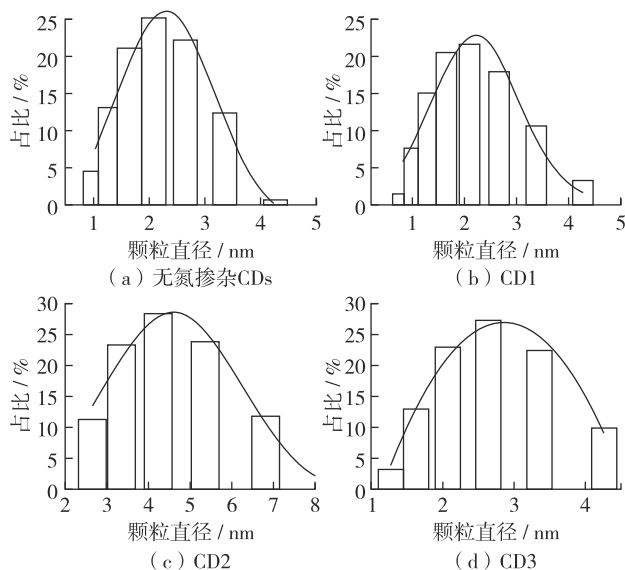


图2 不同CDs的颗粒直径分布

Fig. 2 Particle diameter distribution of (a) CDs without N doping, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3.

可能会影响CDs的生长速率、表面官能团以及表面缺陷等, 最终影响尺寸。

CDs发射波长受量子尺寸效应控制, 由于不同的CDs具有不同的粒径, 受激发后将产生不同的荧光发射波长。现有研究表明, 随着粒径减小, CDs的带隙会增大, 这将导致其受激发后产生的荧光发射波长蓝移^[19]。说明在实验组中, 通过粒度仪测定出的粒径最小的CD1(添加三聚氰胺作为氮源)在紫外灯照射下或将发射出偏蓝光。另外在紫外灯照射下, 粒径最大的CD2(添加尿素作为氮源), 其受激发后产生的荧光发射波长可能会红移而变成绿光, 展现跟CD1不一样的多色发射效果。

2.1.2 CDs的结晶度分析

测定的无氮掺杂CDs、CD1、CD2和CD3的XRD图谱结果见图3。由图3可见, 无氮掺杂CDs、CD1、CD2和CD3分别在 $2\theta = 23.1^\circ$ 、 25.1° 、 22.0° 和 23.5° 附近出现明显的宽衍射峰, 这对应于石墨碳的(002)峰, 与碳量子点的石墨化碳核有关^[20]。

值得注意的是, CD1的XRD图像中出现了三聚氰胺的固有结晶结构, 在 $2\theta = 13.2^\circ$ 、 14.9° 、 17.8° 、 22.1° 、 26.3° 、 27.1° 、 28.9° 、 29.8° 、 33.4° 和 38.3° 处出现的衍射峰, 分别对应于三聚氰胺的(100)、(011)、($\bar{1}10$)、(111)、(102)、($\bar{1}21$)、(112)、(013)、(211)和($\bar{1}31$)。CD2相对来说碳化程度较高, 结晶度较低, 而在CD3中却有一些结晶度出现, 这可能是由于氨水在合成过程中

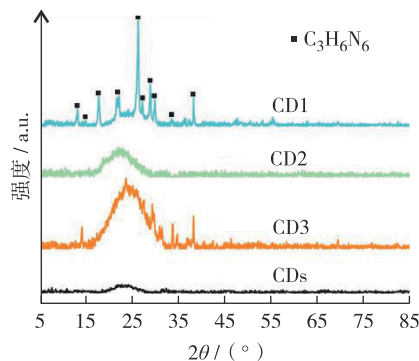


图3 各CDs的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of difference CDs.

形成了铵盐结晶体^[21]。

2.1.3 CDs的Zeta电位分析

一般来说, CDs的Zeta电位绝对值处于30 mV附近时较稳定。测定的无氮掺杂CDs、CD1、CD2和CD3的Zeta电位结果见图4。由图4可见, 除了CD2的Zeta电位绝对值为21 mV, 其余CDs的Zeta电位绝对值都在25~30 mV。推测这是由基团上的羧基和羟基携带的负电荷影响导致的, 由于高度亲水的羟基和羧基的存在, CDs在溶液中表现出良好的稳定性。

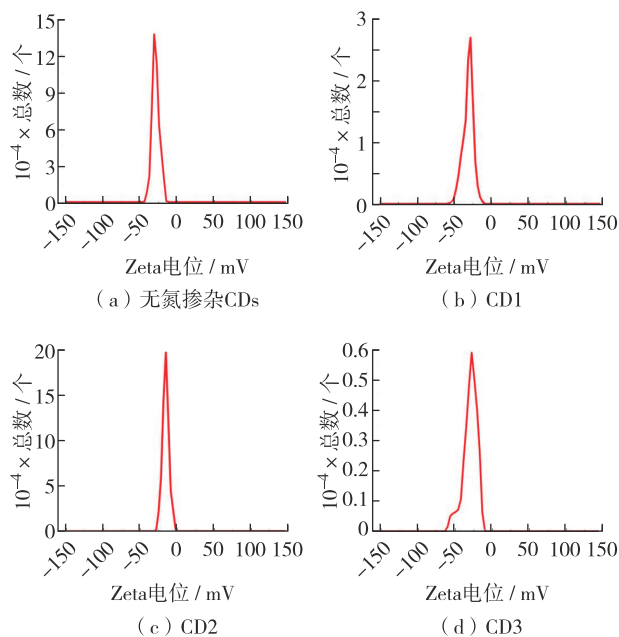


图4 Zeta电位图

Fig. 4 Zeta potentials of (a) CDs without N doping, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3.

2.2 CDs的光谱分析

2.2.1 CDs的光致发光特性分析

为了全面分析CDs的光学性质, 分别对无氮掺

杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 进行了紫外可见吸收光谱和荧光光谱测试, 结果见图 5. 由图 5 可见, 无氮掺杂 CDs 的最佳激发波长为 360 nm, 最大发射波长出现在 460 nm 处. 而 CD1、CD2 和 CD3 的最佳激发波长分别为 340、400 和 370 nm, 相应的最大发射波长分别出现在 450、500 和 474 nm 处. 在图 5 的插图中, CD1 和 CD3 在紫外灯照射下发出量子点典型的蓝色光, 而 CD2 则发出绿色光. 从具体的发射波长看, 相对于无氮掺杂 CDs, CD1 的最大发射波长产生了蓝移, CD2 和 CD3 的发射波长产生了红移. 但 CD3 的红移程度小于 CD2, 因此在紫外灯照射下也仍然呈蓝色发光. 综上, 实验得到的波长结果与 TEM 分析一致, 印证了 CDs 发射波长与尺寸之间的关系.

无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 在不同激发波长下的发射光谱结果, 请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S1. 图 S1 揭示了荧光发射光谱的激发相关性. 尽管无氮掺杂 CDs 和 CD1 的荧光颜色很相似, 但它们的最大发射波长略有不同, 可能是氮掺杂对 CDs 表面态修饰造成的影响. 值得注意的是, CD2 表现出绿光发射, 可能是因为尿素没有类似于三聚氰胺的碳环结构. 相比起尺寸效应, 前驱体中的共轭结构可以更好地调节带隙, 改变发射颜色^[22]. 与其他 CDs 类似, CD3 的荧光发射光谱随着激发波长的增加出现了红移, 最大发射峰出现在 474 nm 处. 因此 CD3 在紫外光下产生的荧光呈明艳的蓝色. 根据这种依赖于激发波长的荧光光谱, 可以开发 LED 和 UV 管的下转换策略.

2.2.2 CDs 的 pH 敏感特性分析

在不同 CDs 溶液中缓慢添加盐酸水溶液 (0.1 mol/L HCl), 将 pH 值调节至 2.07, 再缓慢添加氢氧化钠溶液 (0.1 mol/L NaOH), 将 pH 值升至 11.79, 记录各 CDs 的 pH 依赖性荧光光谱, 结果请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S2. 由图 S2 可见, 当 pH 值从酸性变为碱性时, CDs 的发射波长随之发生变化, 这可能是由含氧官能团的质子化或去质子化引起的. 此外, 绝对荧光量子产率也用于表征 CDs 的荧光性质. 结果发现, 分散在蒸馏水中的无氮掺杂 CDs、CD1、CD2 和 CD3 的绝对荧光量子产率分别为 1.72%、6.74%、7.20% 和 5.48%, 这说明氮元素修饰后提高了量子产率.

2.2.3 CDs 的基团和化学键分析

为了探明 CDs 中存在哪些化学基团和化学键,

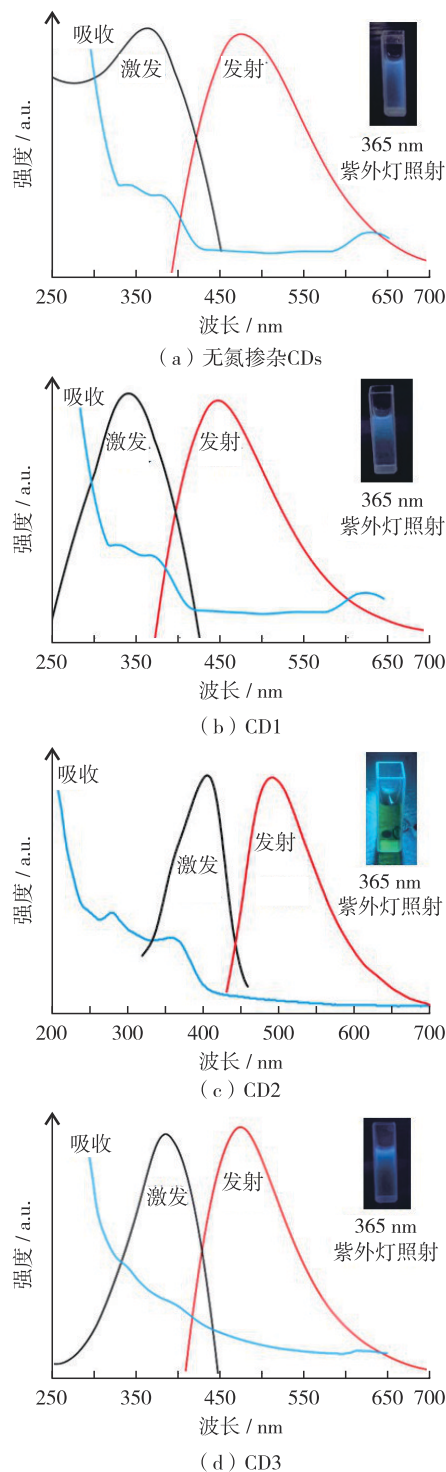


图 5 不同 CDs 的紫外、最佳荧光激发和发射光谱

Fig. 5 UV, optimal FL excitation and emission spectra of (a) CDs without N doping, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3. Inset: photographs of different CDs under 365 nm UV light.

进行了 FT-IR 光谱测试, 结果见图 6. 图 6 中 3450 cm^{-1} 和 1024 cm^{-1} 处出现的拉伸带表明, CDs 中存在 O—H (或 N—H) 和 C—OH 键, 让 CDs 具有良好的溶解性. 除了无氮掺杂 CDs, 其余样品均在 2183

cm^{-1} 处观察到C—N的伸缩振动带. 在1 103、1 535和1 648 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于—OH、C=N和C=O键的收缩^[3]. 这些化学键表明氮元素被成功掺杂到了各CDs的表面.

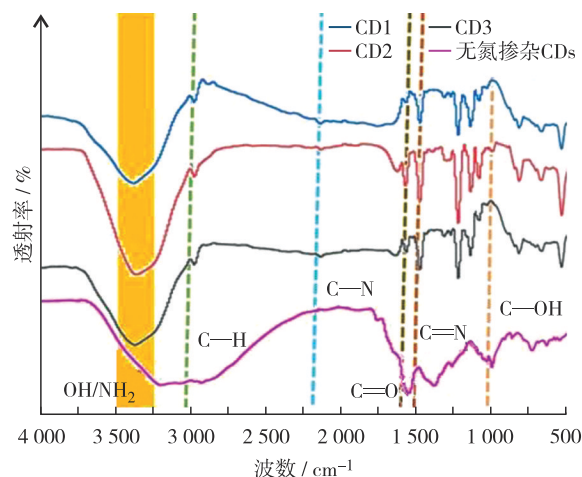


图6 不同CDs的FT-IR光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of each CDs.

样品的XPS全谱结果见图7. 由图7可见, 4种CDs在284.6、399.1和532.4 eV处均出现了峰, 表明都含有C、N和O元素. 通过计算CDs中C、N和O元素的原子比, 可以得出无氮掺杂CDs、CD1、CD2和CD3的氮原子质量分数分别为2.90%、3.58%、7.20%和6.23%. 这表明随着氮含量的增加, CDs的荧光发射逐渐红移, 氮含量可能也影响着CDs的光学性能.

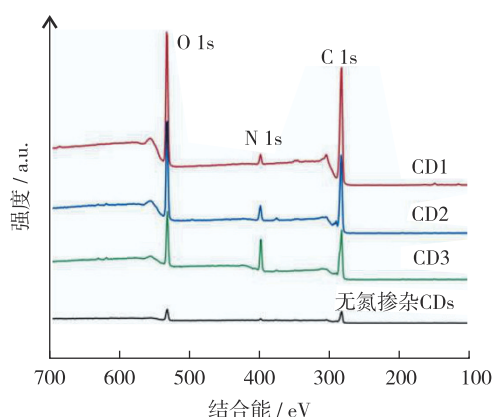


图7 不同CDs的XPS全谱

Fig. 7 XPS full spectra of each CDs.

高分辨率N 1s光谱结果见图8. 由图8可见, 399.5 eV和401.0 eV处出现了两个峰, 分别对应C—N和N—H键, 这也可以说明氮原子成功掺杂于CDs中^[23].

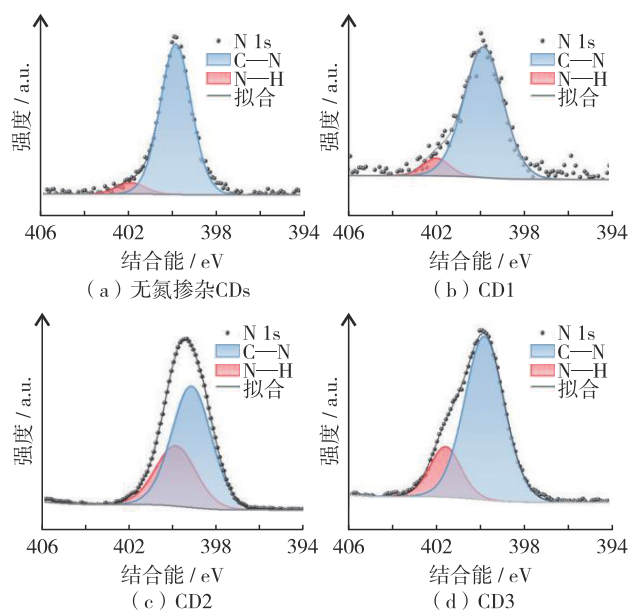


图8 不同CDs的高分辨率N 1s光谱

Fig. 8 High resolution N 1s spectrum (a) N-doped free CDs, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3.

2.2.4 CDs/PVA薄膜荧光发射分析

在商用紫外LED灯管(365 nm, 8 W)照射下拍摄的CDs/PVA薄膜照片结果见图9. 由图9可见, 当普通的PVA薄膜接受照射时, 颜色没有变化, 说明PVA薄膜在紫外区域中呈透明状. 而当制备出的CDs/PVA薄膜接受灯管照射时却发出了不同颜色的荧光, 且CD2的荧光呈现最好. 该结果也表明荧光光谱中CD2具有最高的量子产率(7.20%).

此外, 无氮掺杂CDs、CD1、CD2和CD3发射

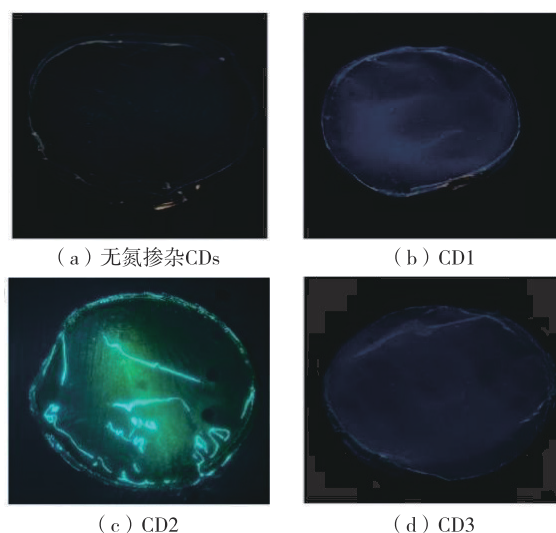


图9 不同CDs-PVA薄膜在紫外LED灯管照射下的照片
Fig. 9 Photographs of (a) CDs without N doping, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3 PVA films under UV LED tube.

荧光的颜色在 CIE 坐标系中的结果见图 10, 与荧光测试结果一致.

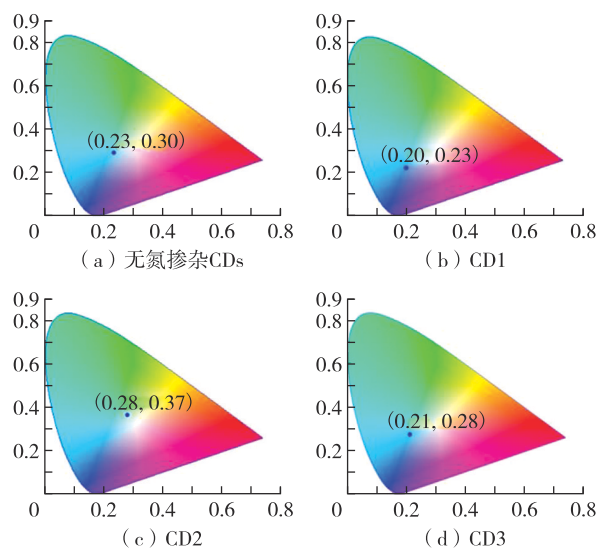


图 10 不同 CDs 的 CIE 坐标

Fig. 10 CIE coordinates of (a) N-doped free CDs, (b) CD1, (c) CD2, and (d) CD3.

结 语

以荔枝壳为碳源掺杂氮元素, 合成了结合 PVA 的 CDs, 并对使用不同氮源合成出的 CDs 进行了测试, 发现掺杂氮元素改善了 CDs 的发光特性. 其中, 添加尿素的 CDs 具有 7.20% 的量子产率, 是未添加氮元素 CDs 量子产率的 4 倍; 颗粒平均直径为 4 nm 的准圆形 CDs 在紫外线照射后表现出绿色和蓝色荧光, 具有优异的光稳定性, 水中溶解度极高; 氮掺杂 CDs 表现出了比无氮掺杂 CDs 更优越的发光特性, 使用不同氮源成功合成了不同发射颜色的 CDs, 且发射波长具备 pH 值依赖性. 为避免 CDs 聚集猝灭, 可将 CDs 与 PVA 结合形成薄膜, 应用于 LED 下转换中.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52203096); 深圳市科技计划资助项目(RCBS20221008093110036, ZDSYS20220527171402005)

作者简介: 李安宇(3033861743@qq.com), 深圳大学硕士研究生. 研究方向: 电催化材料、新型发光材料.

引 文: 李安宇, 巩婧伟, 张齐艳, 等. 荔枝壳掺氮源合成用于 LED 下转换的碳量子点[J]. 深圳大学学报理工版, 2025, 42(2): 146-153.

参考文献 / References:

[1] 颜欢. PEI-ZnS: Mn²⁺ 量子点室温磷光检测肝素和

NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺, Tm³⁺ 纳米粒子的合成[D]. 天津: 南开大学, 2015.

YAN Huan. PEI-ZnS: Mn²⁺ Quantum dots for room temperature phosphorescent detection of heparin and synthesis of NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺, Tm³⁺ nanoparticles [D]. Tianjin: Nankai University, 2015. (in Chinese)

[2] 宋长坤, 黄晓莹, 陈英鑫, 等. 半导体单量子点的分子束外延生长及调控[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(6): 982-996.

SONG Changkun, HUANG Xiaoying, CHEN Yingxin, et al. Modulation of semiconductor single quantum dots using molecular beam epitaxy [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2023, 52(06): 982-996. (in Chinese)

[3] YANG Xin, LI Xue, WANG Boyang, et al. Advances, opportunities, and challenge for full-color emissive carbon dots [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(2): 613-625.

[4] 李冰石, 姜婷婷. 聚集诱导发光在生物/化学传感器的应用[J]. 深圳大学学报理工版, 2014, 31(1): 88-95.

Li Bingshi, Jiang Tingting. The application of aggregation induced emission as bio/chemosensors [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2014, 31(1): 88-95. (in Chinese)

[5] HAN Zhixia, WANG Kai, DU Fanglin, et al. High efficiency red emission carbon dots based on phenylene diisocyanate for trichromatic white and red LEDs [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(36): 9631-9635.

[6] 刘敏, 褚绥红, 陈进, 等. 白光 LED 用稀土荧光量子点材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(10): 250-253, 257.

LIU Min, CHU Suihong, CHEN Jin, et al. Research progress on rare earth fluorescent quantum dot materials for white LEDs [J]. New Chemical Materials, 2023, 51(10): 250-253, 257. (in Chinese)

[7] 张培, 柴鑫毅, 李少君, 等. 硫醇-烯交联增强碳量子点发光效率机理研究[J]. 发光学报, 2023, 44(11): 1990-2001.

ZHANG Pei, CHAI Xinyi, LI Shaojun, et al. Investigation on mechanism of enhanced luminescence efficiency of carbon quantum dots through thiol-ene cross-linking [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2023, 44(11): 1990-2001. (in Chinese)

[8] KALAIYARASAN G, JOSEPH J. Efficient dual-mode colorimetric/fluorometric sensor for the detection of copper ions and vitamin C based on pH-sensitive amino-terminated nitrogen-doped carbon quantum dots: effect of

- reactive oxygen species and antioxidants [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(19): 2619-2633.
- [9] ZHANG Hanqiang, HUANG Yihong, HU Zhibiao, et al. Carbon dots codoped with nitrogen and sulfur are viable fluorescent probes for chromium(VI) [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184 (2): 1547-1553.
- [10] DING Ziyu, XING Qingguo, FAN Yiran, et al. Polyacrylic acid complexes to mineralize ultrasmall europium-doped calcium phosphate nanodots for fluorescent bioimaging [J]. *Materials & Design*, 2022, 221 (2): 111-123.
- [11] 谢艳亭. 高荧光量子产率碳量子点的高产调控[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- XIE Yanting. High-yield regulation of high fluorescence quantum yield carbon quantum dots [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [12] 王桂巧. 丙氨酸二乙酸碳量子点的制备及其在离子检测中的应用[D]. 山东大学, 2024.
- WANG Guiqiao. Preparation of alanine diacetic acid carbon quantum dots and its application in ion detection [D]. Jinan: Shandong University, 2024. (in Chinese)
- [13] 曹慧群, 林碧玉, 张晟洁, 等. 水热法制备锰锌铁氧体/碳纳米管磁性材料[J]. *深圳大学学报理工版*, 2013, 30(1): 12-16.
- CAO Huiqun, LIN Biyu, ZHANG Shengjie, et al. Hydrothermal synthesis carbon nanotubes coating with $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ magnetic materials [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2013, 30(1): 12-16. (in Chinese)
- [14] SUPCHOCKSOONTHORN P, HANCHAINA R, SINOY M C A, et al. Novel solution- and paper-based sensors based on label-free fluorescent carbon dots for the selective detection of pyrimethanil [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 564: 150372.
- [15] YANG Yixia, HUO Danqun, WU Huixiang, et al. N, P-doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for carbendazim detection based on fluorescence resonance energy transfer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 274: 1701150.
- [16] WU Shuangshuang, LI Wei, ZHOU Wan, et al. Large-Scale One-step synthesis of carbon dots from yeast extract powder and construction of carbon dots/PVA fluorescent shape memory material [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(7): 150-160.
- [17] MA Panpan, SUN Xiaobo, PAN Wei, et al. Green and orange emissive carbon dots with high quantum yields dispersed in matrices for Phosphor-Based white LEDs [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3151-3161.
- [18] SAHOO N K, JANA G C, AKTARAET M N, et al. Carbon dots derived from lychee waste: Application for Fe^{3+} ions sensing in real water and multicolor cell imaging of skin melanoma cells [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 108: 110429.
- [19] 刘兴华, 王军丽, 王亚玲, 等. 多色荧光碳点调控及其应用[J]. *材料工程*, 2020, 48(4): 36-45.
- LIU Xinghua, WANG Junli, WANG Yaling, et al. Adjusting of multicolor fluorescence carbon dots and their application [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48 (4): 36-45. (in Chinese)
- [20] LI Xiaoxiao, LIU Xutong, SU Yuhang, et al. Green synthesis of carbon quantum dots from wasted enzymatic hydrolysis lignin catalyzed by organic acids for UV shielding and antioxidant fluorescent flexible film [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115568.
- [21] TAYLOR J C, SABINE T M. Isotope and bonding effects in ammonium oxalate monohydrate, determined by the combined use of neutron and X-ray diffraction analyses [J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, 28: 3340-3351.
- [22] YANG Lijuan, LIU Shaochi, QUAN Tian, et al. Sulfuric-acid-mediated synthesis strategy for multi-colour aggregation-induced emission fluorescent carbon dots: Application in anti-counterfeiting, information encryption, and rapid cytoplasmic imaging [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612(1): 650-663.
- [23] DOMENA J B, FERREIRA B C L B, CILINGIR E K, et al. Advancing glioblastoma imaging: Exploring the potential of organic fluorophore-based red emissive carbon dots [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650 (1): 1619-1637.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】



补充材料