

# 有机酸中电解制备荧光碳点的性能及应用研究

杨建梅,王思玉,翁文婷\*,谢晓兰,孙丽丹  
(泉州师范学院化工与材料学院,福建泉州 362000)

**摘要:**在小分子有机酸电解液中,以高纯石墨棒为工作电极,通过一步电解刻蚀法剥落制备荧光性碳纳米颗粒(carbon dots, CDs)。通过分析不同电解液制得碳点溶液的光谱性质,探究碳点可能的发光机理。实验结果表明,相同条件下电解得到的碳点的发光性能受有机酸底液类型影响明显,不同底液制得的碳点可能具有不同表面结构基团,从而推测此方法制备碳点的发光机理为表面态发光。半胱氨酸碳点(cysteine carbon dots, CECDs)具有较高的荧光量子产率和较好的光稳定性,并且呈现出不同于有机荧光染料分子的光谱依赖性。基于银离子对碳点荧光信号的猝灭作用,可将其作为荧光探针检测银离子的含量。荧光猝灭率( $F_0/F$ )与银离子浓度在 $1.00 \times 10^{-8} \sim 2.30 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,相关系数为0.990 9。

**关键词:**电解刻蚀法;有机酸;荧光性碳点;银离子

**中图分类号:** O657.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)10-0239-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.050

## Performance and application of fluorescent carbon dots prepared by electrolytic method in organic acid electrolyte

YANG Jian-mei, WANG Si-yu, WENG Wen-ting\*, XIE Xiao-lan, SUN Li-dan

(College of Chemical Engineering and Material Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** Fluorescent carbon dots (CDs) are obtained through one-step electrolytic etching method with high-purity graphite rods as working electrodes in organic acids electrolytes. The optically stimulated luminescence emission mechanism of CDs is explored by researching the optical properties of carbon dots solutions prepared in different electrolytic solutions. Under the same electrolysis conditions, the luminescent properties of the carbon dots are significantly affected by the type of organic acid electrolyte. Experimental results indicate that CDs prepared by different base solutions may have different surface structure groups. Therefore, it can be inferred that surface luminescence is the luminescence mechanism of carbon dots by this method. Cysteine carbon dots (CECDs) prepared in the cysteine solution owns higher fluorescence quantum yield and better light stability, and shows spectral dependence that differs from organic fluorescent dye molecules. Silver ions ( $\text{Ag}^+$ ) can quench the fluorescence signals of CECDs, which can be used as a fluorescent probe to detect the content of  $\text{Ag}^+$ . The fluorescence quenching rate ( $F_0/F$ ) of CECDs shows a good linear relationship with the concentration of silver ion in the range of  $1.00 \times 10^{-8} \sim 2.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  with a correlation coefficient of 0.990 9.

**Key words:** electrolytic etching method; organic acid; fluorescent carbon dots; silver ions

碳元素是自然界最丰富的元素之一,同时也是生命体最重要的组成元素之一。因此碳材料具有其他材料不可比拟的生物相容性。2006年Sun等<sup>[1]</sup>基于激光消融碳靶物的多步处理方法,得到发光性能较好的荧光碳纳米粒子,并首次称其为碳点(carbon dots, CDs)。CDs不仅具有传统半导体量子点所具有的光学性能,并且还兼具低毒、化学惰性和良好的生物相容性等优点,在光电子器件、生物检测和医药领域有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。经过研究者的

不懈努力,碳点的制备方法取得积极进展。与其他方法相比,电化学方法制备碳点有独特的优势:一方面,此方法较容易控制电沉积过程中的主要推动力—过电位,工艺灵活,技术难度小,可以控制反应产物的尺寸及形态<sup>[3]</sup>;另一方面,整个操作过程是在常温常压操作,避免了因高温条件下材料内部可能产生的热应力<sup>[4]</sup>。

电解法制得的荧光碳点表面一般都具有碳的含氧基团(羟基、羧基),但是获得的碳点发光性能各

收稿日期:2019-12-29;修回日期:2020-07-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21502104);福建省自然科学基金项目(2018Y0073);泉州市高层次人才项目(2020C034R);福建省大学生创新创业项目(S201910399059)

作者简介:杨建梅(1996-),女,本科生;翁文婷(1979-),女,博士,副教授,研究方向为发光碳纳米材料及光谱分析,通讯联系人,wendywwt@163.com。

异。Hou 等<sup>[5]</sup>将柠檬酸钠和尿素混合电解液一步电化学碳化制备出荧光碳点。需要对碳点进行进一步的化学修饰,这提供了简单性和成本效率的优点,实现对  $\text{Hg}^{2+}$  分析的高选择性、高灵敏检测。Li 等<sup>[6]</sup>通过电化学方法制备了尺寸为 1.2~3.8 nm 的一系列 CDs,研究表明,发光性能随碳点的尺寸变化敏感。中心尺寸小的碳点(1.2 nm)发射紫外光,中等尺寸的碳点(1.5~3 nm)展示可见光发射(400~700 nm)和较大中心尺寸碳点(3.8 nm)具有近红外发射。Niu 等<sup>[7]</sup>在各种氨基酸底液中通过简单的三电极法制得粒径为 0.12 nm 的氮掺杂碳量子点(N-CQDs),其中基于天冬氨酸的 N-CQD 表现出最高的 46.2% 的荧光量子产率(QY)。

研究表明,电解液是制备不同性能碳点的关键因素。这可以从碳点的发光机理上解释。从广义上来说,碳点是指至少有一维尺寸小于 10 nm 的类球形的纳米粒子,内核可形成类石墨烯的纳米碳晶型或者非晶态结构,外层碳壳主要以碳原子或掺杂原子的功能基团构成<sup>[8-9]</sup>。根据实验的结论,研究者们已经提出 3 种可能的碳点发光机制:量子限域效应、表面状态机制和碳核/分子态理论<sup>[10]</sup>。其中表面状态发光机制是指碳点表面上的不同官能团具有不同的能级并导致一系列发射缺陷。通过表面氧化或钝化改性会导致更多的表面缺陷,从而导致碳点具有不同的发光行为。Dong 等<sup>[11]</sup>证明了控制表面氮掺杂钝化程度可制备具有光谱激发依赖性(EDE)和激发不依赖性(EIE)属性的 2 类 CDs,碳点的 EIE 特性只有当氨基完全覆盖表面时才能具备。Wang 等<sup>[12]</sup>进一步研究表明,碳点的表面状态完全被氨基钝化后导致单一的能级和高光致发光量子产率(PLQY)。Ding 等<sup>[13]</sup>通过改变试剂来合成一系列碳点,得到结论是发光波段的红移和碳点表面氧化程度有直接的关系。因此,有必要对不同电解底液中制备碳点的发光特性进行系统对比,探讨不同电解液刻蚀碳棒所制得碳点的不同发光特性的合理解释。

本文中以石墨棒为碳源,在不同有机酸电解液中,采用电解刻蚀法制备具有稳定荧光性能的碳纳米溶液。整个操作简便环保,不存在烦琐的纯化过程。通过 UV、TEM、Zeta 粒度仪和荧光光谱考察该荧光碳点探针的可能形貌和表面状态。实验结果表明,碳点的发光特性随电解液分子结构的变化而改变。可推测电解刻蚀过程中形成的碳点表面具有电解液分子结构中的特征基团,碳点的荧光发射机理

为表面态发光。结构中含有氨基的 CECDs 可与银离子形成配位螯合物,导致荧光信号猝灭,可作为荧光探针应用于银离子的含量检测。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);Cary eclipse 荧光分光光度计(安捷伦公司);UV-2401 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);FLS920 荧光光谱仪(英国 Edinburgh Instruments);TECNAI G2 Spirit TWIN 场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司);Zeta 电位及粒径分析仪(美国布鲁克海文仪器公司)。

光谱纯石墨棒(>99%,北京电碳厂);硝酸银( $\text{AgNO}_3$ );邻苯二甲酸氢钾(potassium hydrogen phthalate, KHP);柠檬酸(citric acid, CA);L-半胱氨酸( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_2$ );乙二胺四乙酸二钠盐(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA);草酸(oxalic acid, OA)购自上海阿拉丁试剂有限公司;其余试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 溶液的配制

用电子天平准确称量药品,精确至小数点后 4 位。用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节溶液所需 pH,并用超纯水定容至 100 mL 的容量瓶中,配制成 0.10 mol/L 的储备溶液,之后可以根据需要将储备液进行稀释,配制成不同浓度的溶液,作为电化学电解液。

#### 1.2.2 荧光碳点的制备

用 1 000 目和 3 000 目金相砂纸打磨直径为  $\Phi=5$  mm 的石墨棒表面至光滑,截取 15 cm 作为工作电极,以 1 cm×1 cm 的铂片电极作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。将三电极放置在 0.01 mol/L 的不同类型的有机酸电解底液中,采用恒电位法进行电流-时间曲线扫描,设置不同电解时间和电压,并设定采样间隔为 0.1 s,静置时间为 2 s。制备流程如图 1 所示。所得碳点根据电解液类型分别记录为半胱氨酸碳点(CECDs)、邻苯二甲酸氢钾碳点(KHPCDs)、草酸碳点(OACDs)、柠檬酸碳点(CACDs)、乙二胺四乙酸碳点(EDTACDs)。电解过程中溶液由无色渐变为微黄色的碳点溶液,转移至 500 Da 透析袋中透析 2 d,去除原料后,进行性能表征和光谱测试。

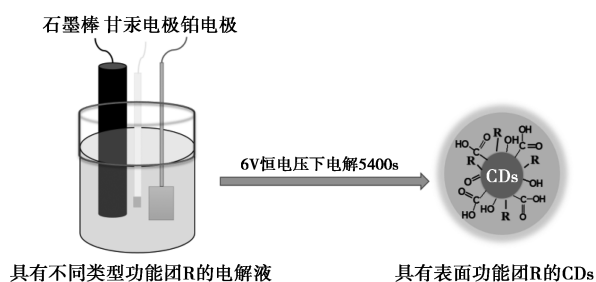


图1 电解法合荧光碳点 CDs 的示意图

### 1.2.3 碳点的结构形貌表征

将碳点溶液透析去除原料后,采用 Zeta 电位仪表征团簇表面电荷状态和水合粒径,采用 He-Ne 激光器激发。另取 10  $\mu\text{L}$  液体滴到铜网的多孔碳膜上,采用透射电子显微镜观察碳点形貌,设置加速电压为 40~120 kV,放大倍率为 10~50 万倍。所得图像使用 Nano Measure 软件进行数据分析处理。

### 1.2.4 光谱的测定方法

移取适量碳点溶液于石英比色皿中,测试碳点溶液在 200~600 nm 处的紫外吸收曲线。设置光谱扫描间隔为 2.0 nm,以透析袋外溶液为空白对照进行基线扫描。在荧光光谱仪上采用不同激发波长进行荧光光谱扫描,光电倍增管电压为 400 V,激发/发射狭缝为 5.0 nm/5.0 nm,扫描速度为 1 200 nm/min 的条件进行测定。在 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测试荧光量子产率和荧光寿命曲线,采用 nF920 纳秒灯为激发光源,基于非线性最小二乘函数,使用双指数函数对荧光寿命的曲线进行拟合<sup>[14]</sup>。荧光寿命平均值的计算方法如下:

$$T_{\text{average}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$$

式中, $A_1$ 、 $A_2$  分别为第 1、2 个过程的时间分辨衰减权重; $\tau_1$ 、 $\tau_2$  分别为第 1、2 个过程的平均荧光寿命。

### 1.2.5 CECDs 溶液的荧光性质实验

(1) 抗盐性能:准确移取 1 mL 碳点溶液至 10 mL 比色管中,加入 5 mL pH = 8.40 的 Tris-HCl 缓冲溶液,再分别加入不同浓度的氯化钠溶液,定容摇匀后测定其荧光光谱,考察体系荧光受不同盐浓度环境影响的情况。

(2) 抗光漂白性:准确移取制备的碳点溶液置于 360 nm 光源下照射,每隔一定的时间测其荧光光谱,考察体系的荧光强度受光源辐射的变化情况。

(3) 波长依赖性:选择间隔 10 nm 激发波长从 300 nm 变化至 420 nm 考察碳点溶液的荧光发射光谱受激发波长的影响情况。

### 1.2.6 碳点探针对金属离子的响应实验

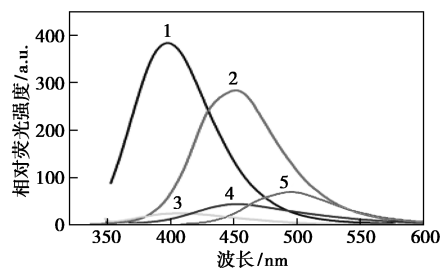
分别取碳点溶液 1 mL 置于 10 支 10 mL 的比色

管,加入不同量的金属离子和 5 mL 缓冲溶液,以水定容至 10 mL,混匀后进行荧光光谱扫描。加入金属离子前后,碳点溶液的荧光强度为  $F_0$  和  $F$ ,以两者的比值表示荧光猝灭情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解液类型的优化

按照实验方法,在不同类型的溶液中电解石墨棒制备 CDs 溶液。实验结果如图 2 所示,荧光激发发射光谱的实验数据如表 1 所示。荧光光谱的最佳发射峰波长主要覆盖在 400~500 nm。随着有机酸小分子结构中所含的羧酸根个数的减少,同等条件下制备的碳点的荧光发射峰位置发生红移,而且斯托克斯(stokes)位移随之增大。同属于双羧酸结构,当分子结构中含有刚性苯环结构,KHP CDs 的发射峰却明显不同于 OACDs,发射峰位置蓝移回 450 nm,相应的斯托克斯位移也变小。这可能是由于石墨本身具有大量共轭结构和刚性的平面结构,电解剥离下来的量子点周围包裹着同样具有苯环结构的 KHP 分子更稳定,有利于荧光信号的产生。当有机酸分子底液改为结构中含有氮、硫原子掺杂的半胱氨酸时,虽然只是一元羧酸,但是氨基团使得



1—胱氨酸;2—邻苯二甲酸氢钾;3—乙二胺四乙酸二钠盐;  
4—柠檬酸;5—草酸

图2 不同类型电解液中制备的 CDs 的荧光光谱

表1 不同电解液制备 CDs 的荧光性质

电解液类型	最佳激发 波长/nm	最佳发射 波长/nm	斯托克斯 位移/nm	相对荧光 强度/a. u.
草酸(OA)	302	495	193	69
邻苯二甲酸氢钾 (KHP)	320	453	133	284
柠檬酸(CA)	358	452	94	44
乙二胺四乙酸二钠 盐(EDTA)	330	406	76	24
胱氨酸(Cys)	325	398	73	383

CECDs 的荧光发射信号明显增强了近 5 倍。发射峰位置蓝移回 400 nm, 相应的 Stokes 位移也最小。可见, 从二元酸到多元酸再变化到氮硫氨基酸电解液, 不同分子结构的有机酸具有不同的酸度系数, 影响着电解液的酸碱性不同, 进一步影响制备出来碳点溶液的发光性能。

### 2.2 CECDs 的电解条件优化

基于 2.1 的实验结果, 优化 CECDs 的制备条件, 实验结果如图 3 所示。电解液的 pH 只影响碳点的荧光强度, 而电解液的浓度却能影响到荧光发射峰的位置, 可推测碳棒上石墨表层的碳核片段的剥离过程是受电解液的酸碱度所调控的。由于半胱

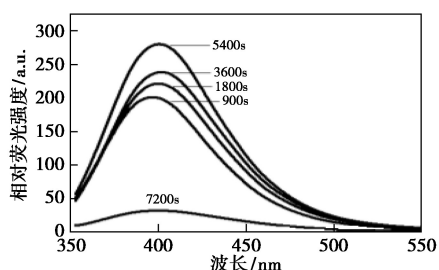
氨酸在中性和酸性条件下溶解性差, 当 pH 大于 7.0 以上, 分子结构呈去质子化状态, 有利于在电解刻蚀过程中, 分子官能团作用于碳纳米颗粒表面形成发光碳点, 导致碳点溶液的荧光强度增强。pH 在 9.0 时荧光强度最高, 当 pH 大于 10.0, 过碱的条件下氨基的氢键作用受影响导致体系荧光强度反而下降<sup>[15-16]</sup>。当碳核剥落后, 电解液分子进一步作用在碳核外层形成特征基团, 此过程则受到电解液分子数量(浓度)的影响, 在特定浓度值下达到制备发光碳点的最佳条件。

碳点溶液的荧光强度随着电解电压或时间的增加先增后降, 原因是碳棒表面剥落下来的碳点颗粒逐渐增多, 之后电解刻蚀的石墨表面变得粗糙, 剥落下来的碳碎片无法形成适合发光的碳点。达到最大值后, 过量碳点之间由于团聚自猝灭作用导致碳点溶液荧光强度下降。最终表明, 以 pH = 9 的 0.01 mol/L 半胱氨酸溶液为电解液, 电解电压为 6 V, 电解时间 5 400 s 时, 是制备荧光碳点的最佳条件。

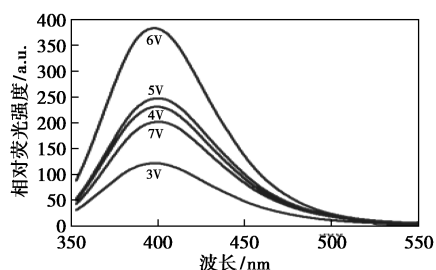
### 2.3 CECDs 碳点的性能表征

#### 2.3.1 CECDs 的光谱特性

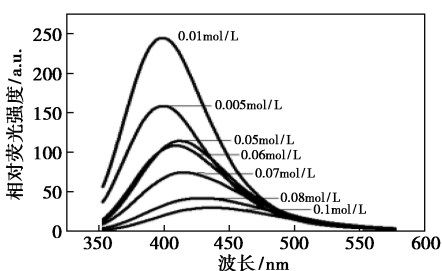
按实验方法准确移取纯化后的碳点溶液, 于光谱仪上测绘紫外光谱和荧光光谱, 结果如图 4(a) 所示。CECDs 溶液在 305 nm 处出现明显的紫外吸收峰。在 325 nm 波长激发下, 400 nm 处有最大的荧光发射峰, 荧光发射光谱和激发光谱呈镜像对称。体系的荧光量子产率为 5.82%。荧光寿命的分析可以进一步探究碳点的荧光发射状态, 结果如图 4(b)



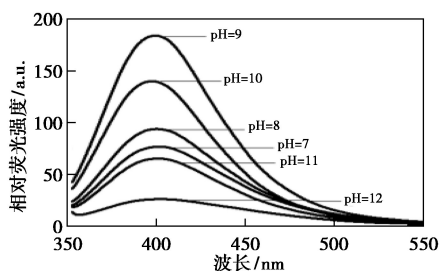
(a) 电解时间的影响



(b) 电解电压的影响

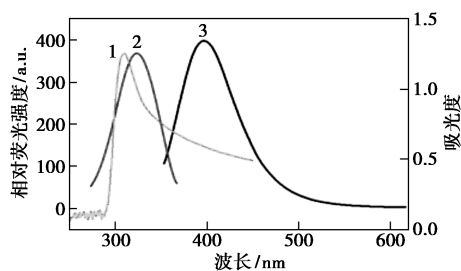


(c) 电解液浓度的影响



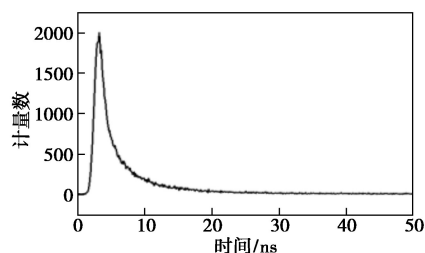
(d) 电解液 pH 的影响

图 3 不同电解条件下制备的碳点的荧光光谱



1—吸收光谱; 2—激发光谱; 3—发射光谱

(a) 荧光光谱



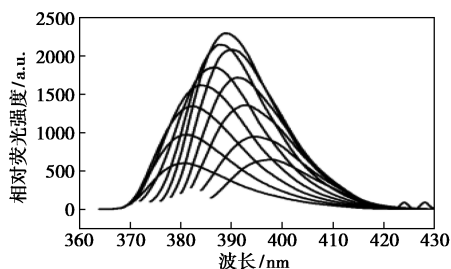
(b) 荧光寿命曲线

图 4 CECDs 碳点溶液的光学特性

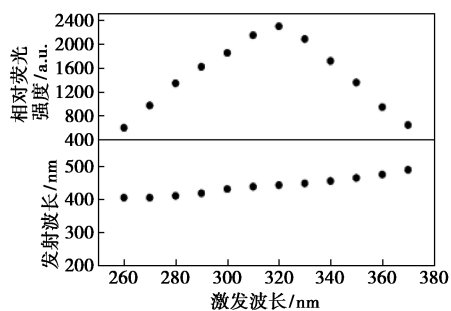
所示。采用双指数方程拟合寿命衰减曲线,实验测得2个荧光寿命值分别为1.121 5、5.581 8 ns,平均荧光寿命为4.065 ns。双指数衰减结果验证了CECDs碳点为碳核态和表面态同时存在的发光机理<sup>[13,17]</sup>。

### 2.3.2 CECDs的发光性能

按实验方法,考察CECDs溶液的发光性能,结果表明,碳点溶液几乎没有光漂白性,在0.01~0.1 mol/L NaCl溶液的浓度范围内显示出优异的抗盐能力。考察碳点溶液在不同激发波长下的荧光光谱的变化,结果如图5所示,不同激发波长对碳点进行荧光光谱扫描,荧光发射峰位置呈现先蓝移后红移的改变,但是对应的荧光强度先增后降,在最佳激发为320 nm时达到最高。这种激发光谱依赖性质和表面态发光碳点的发光特性是一致的<sup>[8]</sup>。



(a) 不同激发波长下的荧光发射光谱

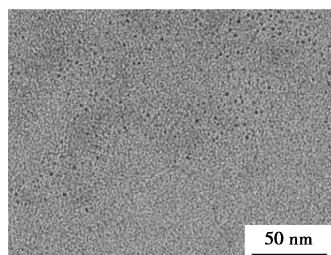


(b) 荧光强度(上)和发射峰位置(下)随激发波长的变化

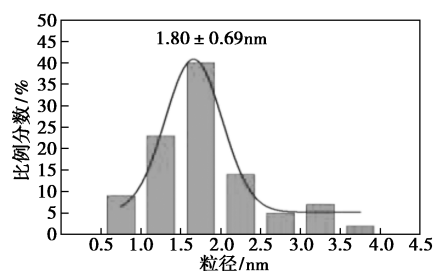
图5 CECDs的激发波长依赖性实验

### 2.3.3 CECDs的形貌表征

通过透射电镜表征其形貌,结果如图6所示,粒径大小从0.60~3.91 nm呈均匀分布,平均粒径约为1.80 nm。CECDs在弱碱性溶液中的Zeta电位为



(a) 透射电镜谱图



(b) 粒径分布直方图

图6 CECDs的透射电镜表征

-7.21 mV,水合粒径增大为4.564  $\mu\text{m}$ ,说明碳点表面带负电荷且亲水性能好。

## 2.4 应用研究

### 2.4.1 CECDs对金属离子的响应

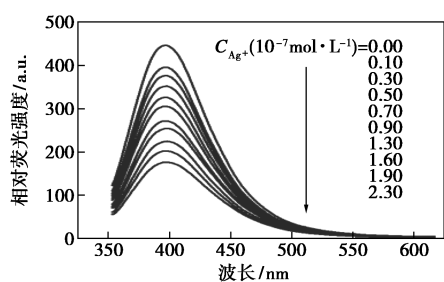
研究表明,金属离子对CECDs有猝灭效应,这可能是因为碳点表面掺杂的N和S原子容易和过渡态金属离子形成配位结构,导致荧光信号猝灭。按照实验方法,研究常见的金属离子的响应情况,结果如表2所示。加入 $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L的不同金属离子,能与N原子形成配位作用的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 都会猝灭碳点溶液的荧光信号。猝灭程度( $F_0/F$ )越大,表示该金属离子与碳点之间的络合能力越强,其中银离子响应最明显。

表2 不同金属离子对CECDs的荧光响应

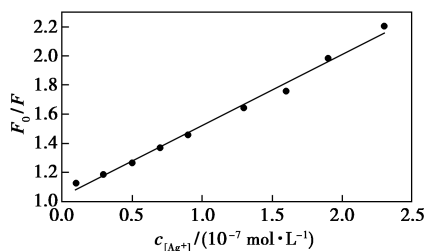
金属离子	$F_0/F$	金属离子	$F_0/F$
$\text{Zn}^{2+}$	0.402	$\text{Pb}^{2+}$	2.628
$\text{Al}^{3+}$	0.179	$\text{Fe}^{3+}$	2.861
$\text{Ni}^{2+}$	0.938	$\text{Cu}^{2+}$	4.920
$\text{Mn}^{2+}$	0.519	$\text{Ag}^+$	6.800
$\text{Hg}^{2+}$	0.935	$\text{Cr}^{3+}$	3.198
$\text{Co}^{2+}$	1.191		

### 2.4.2 标准工作曲线

按实验方法,在含有碳点的pH=6.86的混合磷酸盐缓冲溶液中,加入一系列不同浓度的硝酸银标准溶液,于荧光分光光度计上测定荧光强度,计算 $\text{Ag}^+$ 对碳点的荧光猝灭程度,结果如图7所示。在 $1.00 \times 10^{-8} \sim 2.30 \times 10^{-7}$  mol/L范围内,荧光猝灭程度与加入的银离子浓度呈现良好的线性关系,线性方程为 $F_0/F = 4.8924 \times 10^6 C_{[\text{Ag}]} + 1.032$ ,相关系数 $R = 0.9909$ 。平行测定10次不加入银离子的空白溶液 $F$ 值,算出标准偏差 $SD = 0.01172$ ,检出限 $QL = 3SD/K$ , $K$ 为标准曲线的斜率,计算得检出限 $QL = 7.18 \times 10^{-9}$  mol/L。



(a) 加入不同浓度银离子后碳点溶液的荧光光谱



(b) 标准工作曲线

图 7 CECDs 对银离子溶液响应

### 3 结论

本研究是关于电化学恒电位法制备荧光性碳点的研究。以邻苯二甲酸、乙二胺四乙酸二钠、草酸、柠檬酸和半胱氨酸为不同的电解液,研究从一元羧酸至四元羧酸结构的变化对制得的碳点的荧光性能的影响,推测 CDs 为电解液分子包裹碳碎片形成的碳核表面态的发光机理。以石墨棒为碳源在相同电解条件下制得的荧光碳点溶液中,以氮硫掺杂结构的半胱氨酸碳点 CECDs 的荧光强度最强。该碳点表面呈负电荷性质,碳点溶液的最佳激发/发射波长为 325 nm/400 nm。双指数拟合后平均荧光寿命为 4.065 ns,荧光量子产率为 5.82%,其水溶液具有稳定的抗光漂白性和抗盐性能。CECDs 可以和过渡金属离子形成配合物导致荧光猝灭,其中银离子的响应信号最明显。基于此,建立一种测定银离子的荧光猝灭法,Ag<sup>+</sup>浓度与荧光猝灭程度在  $1.00 \times 10^{-8} \sim 2.30 \times 10^{-7}$  mol/L 的范围内线性关系较好,相关系数  $R=0.9909$ ,检出限为  $Q_L=7.18 \times 10^{-9}$  mol/L。

### 参考文献

- [1] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128 (24): 7756–7757.
- [2] Miao P, Han K, Tang Y, *et al.* Recent advances in carbon nanodots: Synthesis, properties and biomedical applications [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 1586–1595.
- [3] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, *et al.* Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite [J]. *Chemical Communications*, 2008, (41): 5116–5118.
- [4] Zheng L Y, Chi Y W, Dong Y Q, *et al.* Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (13): 4564–4565.
- [5] Hou Y, Lu Q, Deng J, *et al.* One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 866: 69–74.
- [6] Li H T, He X D, Kang Z H, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(26): 4430–4434.
- [7] Niu F, Xu Y, Liu J, *et al.* Controllable electrochemical/electroanalytical approach to generate nitrogen-doped carbon quantum dots from varied amino acids: Pinpointing the utmost quantum yield and the versatile photoluminescent and electrochemiluminescent applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 239–251.
- [8] Zuo P L, Lu X H, Sun Z G, *et al.* A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots [J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(2): 519–542.
- [9] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, *et al.* Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11(14): 1620–1636.
- [10] Zhu S J, Song Y B, Zhao X H, *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective [J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 355–381.
- [11] Dong Y Q, Pang H C, 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.
- [12] Wang H Y, Lu Q J, Hou Y X, *et al.* High fluorescence S, N co-doped carbon dots as an ultra-sensitive fluorescent probe for the determination of uric acid [J]. *Talanta*, 2016, 155: 62–69.
- [13] Ding H, Yu S B, Wei J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 484–491.
- [14] Wang L, Zhu S J, Wang H Y, *et al.* Unraveling bright molecule-like state and dark intrinsic state in green-fluorescence graphene quantum dots via ultrafast spectroscopy [J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(3): 264–271.
- [15] Tan X, Li Y, Li X, *et al.* Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2544–2546.
- [16] 翁文婷, 韩吉玉, 雷健. 电解刻蚀法制备荧光碳点探针用于测定芦丁片中芦丁 [J]. *分析试验室*, 2018, 37(11): 13–18.
- [17] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, *et al.* Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: From preparation to luminescence mechanism [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(48): 5801–5806. ■