

# 绿色荧光碳点的合成、荧光机制和图案化

杨春圆, 陈昊, 张攀, 李府楨, 袁伟雄,  
郭佳壮, 王彩凤, 陈苏

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程全国重点实验室, 南京 210009)

**摘要** 以水杨酸和乙二胺为前驱体, 经过水热法处理并利用透析与柱色谱纯化, 制备了具有绿色荧光的碳点(G-CDs1)。G-CDs1的发射波长为518 nm, 荧光量子产率为22.3%。结构表征结果表明, G-CDs1具有石墨化碳核和丰富的表面官能团(—OH, —COOH和—NH<sub>2</sub>等)。进行了对比实验, 即通过水热处理水杨酸, 得到了具有蓝色荧光的碳核, 再与乙二胺反应, 也得到了绿色荧光碳点(G-CDs2)。通过对比发现, G-CDs2与G-CDs1具有一致的荧光特性和结构特征, 从而揭示了“碳核-荧光团”协同发光机制: 乙二胺通过缺陷钝化或表面反应生成绿色荧光团, 与碳核共同贡献荧光。基于此, 进一步开发了G-CDs1/聚乙烯吡咯烷酮(G-CDs1/PVP)荧光油墨复合材料, 并实现了图案化打印, 所打印的图案具有明亮的绿色荧光。该研究为碳点的可控合成、荧光机理和功能化应用研究提供了更多的理论基础。

**关键词** 碳点; 绿色荧光; 水杨酸; 荧光机制; 图案化打印

中图分类号 O657.3; TB383; O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250093

## Synthesis, Fluorescence Mechanism and Patterning of Green-emissive Carbon Dots

YANG Chunyuan, CHEN Hao, ZHANG Pan, LI Fucheng, YUAN Weixiong,  
GUO Jiazhuang\*, WANG Caifeng, CHEN Su\*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,  
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract** In this study, green-emissive carbon dots (G-CDs1) were prepared using salicylic acid and ethylenediamine as precursors through a hydrothermal method, followed by purification *via* dialysis and column chromatography. G-CDs1 exhibited an emission wavelength of 518 nm and a photoluminescence quantum yield (PLQY) of 22.3%. Structural characterization revealed that G-CDs1 possess a graphitic carbon core and abundant surface functional groups (—OH, —COOH, —NH<sub>2</sub>). Comparative experiments were designed: first, blue-emissive carbon cores were obtained by hydrothermally treating salicylic acid alone; then, these cores were reacted with ethylenediamine to produce green-emissive carbon dots (G-CDs2). Comparative analysis showed that G-CDs2 and G-CDs1 shared identical fluorescence properties and structural features, revealing a “carbon core-fluorophore” synergistic emission mechanism, where green-emissive fluorophores were generated through defect passivation or

收稿日期: 2025-03-31. 网络首发日期: 2025-05-19.

联系人简介: 陈苏, 男, 博士, 教授, 主要从事纳微宏无机-有机分子组装功能材料方面的研究. E-mail: chensu@njtech.edu.cn

郭佳壮, 男, 博士, 讲师, 主要从事碳点的合成及应用方面的研究. E-mail: JZGJZGuo@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFC2104600)、中国博士后科学基金会博士后项目(批准号: GZC20231112)和江苏高校优势学科建设工程(PAPD)资助。

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFC2104600), the Postdoctoral Fellowship Program of CPSF, China(No.GZC20231112) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China(PAPD).

surface reaction with ethylenediamine, jointly contributing to the fluorescence emission together with the carbon core. Consequently, a G-CDs1/polyvinylpyrrolidone (PVP) fluorescent ink composite was developed, enabling printed patterns with bright green fluorescence. This research contributes to the development of controllable synthesis, fluorescence mechanism, and applications of carbon dots.

**Keywords** Carbon dots; Green fluorescence; Salicylic acid; Fluorescence mechanism; Patterned printing

作为一种尺寸通常小于10 nm的“零维”碳基荧光纳米材料<sup>[1]</sup>,碳点(CDs)因其优异的光学特性<sup>[2]</sup>、良好的水溶性<sup>[3]</sup>、高生物相容性<sup>[4]</sup>以及广泛的原料来源<sup>[5]</sup>,在生物成像<sup>[6]</sup>、光电器件<sup>[7]</sup>、光催化<sup>[8]</sup>、离子检测<sup>[9]</sup>、荧光图案化<sup>[10]</sup>和防伪<sup>[5]</sup>等领域展现出应用潜力。目前,制备CDs的原料非常广泛,包括石墨<sup>[11]</sup>、甲鱼壳<sup>[12]</sup>、柠檬酸<sup>[13]</sup>、乙二胺<sup>[14]</sup>、聚乙二醇<sup>[15]</sup>、水杨酸<sup>[16]</sup>和硫脲<sup>[17]</sup>等。其中,天然药物成分水杨酸凭借其苯环结构、多官能团、易于聚合碳化成核及方便表面官能化等优势,成为制备CDs的理想前驱体<sup>[18]</sup>。此外,CDs的制备方法多种多样,包括电化学合成法<sup>[19]</sup>、水热/溶剂热法<sup>[20]</sup>、微波法<sup>[14]</sup>、化学合成法<sup>[21]</sup>以及磁热法<sup>[22]</sup>等。其中,水热/溶剂热法作为最常用的策略之一,其高温高压环境可促使前驱体达到活化能,引发热解、聚合、脱水及脱氨等反应,从而获得具有优异荧光性能的CDs<sup>[23]</sup>。然而,该方法在合成过程中不仅会生成不同尺寸的CDs,还会伴随大量副反应产生小分子(包括荧光团)<sup>[24]</sup>,这极大地增加了CDs光学性质解析的复杂性。

目前,关于碳点的发光机制研究尚未形成统一定论,科研人员已相继提出多种可能的发光机理,主要包括碳核共轭 $\pi$ 域<sup>[25]</sup>、表面/边缘态<sup>[26]</sup>、载流子陷阱<sup>[27]</sup>、表面荧光团<sup>[28]</sup>、交联增强发射效应<sup>[29]</sup>或超分子电荷转移等<sup>[14]</sup>等。然而,对CDs粗产物进行系统的分离纯化,或许应该是揭示其真实发光机制的关键步骤。如, Song等<sup>[30]</sup>以柠檬酸和乙二胺为原料通过水热法合成CDs后,采用柱色谱分离,发现CDs中存在一种蓝色荧光分子IPCA,研究表明该分子是CDs高荧光效率的主要来源。类似地, Kasprzyk等<sup>[31]</sup>在柠檬酸-尿素体系制备的绿色荧光CDs中,通过透析分离出小分子荧光团HPPT,证实溶液荧光主要源自HPPT,而非CDs本身。以上研究均表明,CDs的荧光可能并非完全来自碳核本身,而可能由残留的小分子主导。然而,当前多数研究对CDs的纯化处理仍不充分。Essner等<sup>[32]</sup>对550多篇关于荧光CDs的研究进行了统计分析,发现超过一半(>50%)未采用透析处理,其中12%未进行任何纯化,20%仅使用离心或过滤(无法有效去除小分子)。这一现象表明,在CDs制备过程中可能残留大量未去除的荧光分子,若未严格分离,将严重干扰对CDs本征荧光性质的正确理解。

本文以水杨酸和乙二胺为前驱体,通过优化的水热法反应条件,制备了荧光CDs,经透析与柱色谱分离纯化后,得到发射波长为518 nm,荧光量子产率(PL QY)为22.3%的绿色荧光CDs(G-CDs1)。结构表征结果表明,G-CDs1表面富含羟基、羧基和氨基基团。为阐明形成机制,设计了两步水热合成策略:先由水杨酸制备蓝色荧光碳核,再与乙二胺反应获得第二种绿色荧光碳点(G-CDs2)。通过对比研究发现,G-CDs2与G-CDs1具有一致的结构和光学特性,由此揭示了“碳核-荧光团”协同发光机制:水杨酸碳化形成石墨化碳核后,乙二胺通过缺陷钝化或表面反应生成绿色荧光团,二者协同作用产生独特荧光性能。基于G-CDs1的特性,进一步开发了G-CDs1/聚乙烯吡咯烷酮(G-CDs1/PVP)荧光油墨复合材料,实现了2D结构的图案化打印。本研究不仅建立了G-CDs1的可控合成方法,更重要的是通过多步反应设计阐明了G-CDs1的形成过程与发光机制,为CDs的结构设计与功能化应用提供了理论基础和实践指导。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

水杨酸和乙醇(优级纯),上海凌峰化试剂有限公司;乙二胺(分析纯)和浓盐酸(工业级),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(化学纯)上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量:1300000),上海麦克林生化科技股份有限公司;100-200目硅胶粉,青岛鼎康硅胶有限公司;去离子水(电阻率:18.2 M $\Omega$ ·cm)。

Varian Cary Eclipse 型荧光分光光度计(美国安捷伦科技公司); A590 型紫外-可见分光光度计(翱艺仪器(上海)有限公司); 配备有 445 nm 皮秒脉冲发光二极管光源及积分球的 Edinburgh FLS 980 型光谱仪(英国爱丁堡仪器公司); JEOL JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社); Bruker AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国布鲁克 AXS 有限公司); AXIS SUPRA 型(AI/K $\alpha$  射线源, 能量步长 0.100 eV) X 射线光电子能谱分析仪(XPS, 英国 Kratos Analytical Ltd.); ZWL 型光电比色电测仪(杭州中为光电技术有限公司); Nicolet 6700 红外光谱仪(FTIR, 美国赛默飞世尔科技公司)。

## 1.2 实验过程

**1.2.1 G-CDs1 的一步法合成** 将 0.138 g 水杨酸和 0.06 g (67  $\mu$ L) 乙二胺(二者摩尔比为 1:1) 均匀混入 10 mL 去离子水中, 超声分散 5 min 后转移至配有 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 200  $^{\circ}$ C 水热反应 5 h, 待冷却到室温后, 得到 G-CDs 粗产物; 用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜将粗产物过滤, 以除去大颗粒, 接着用截留分子量为 1000 Da 的透析袋透析 1 d(换两次水); 将透析袋内所得样品用柱色谱分离(洗脱剂为乙醇), 最终得到具有绿色荧光的 G-CDs, 并分散在水中用于进一步表征。

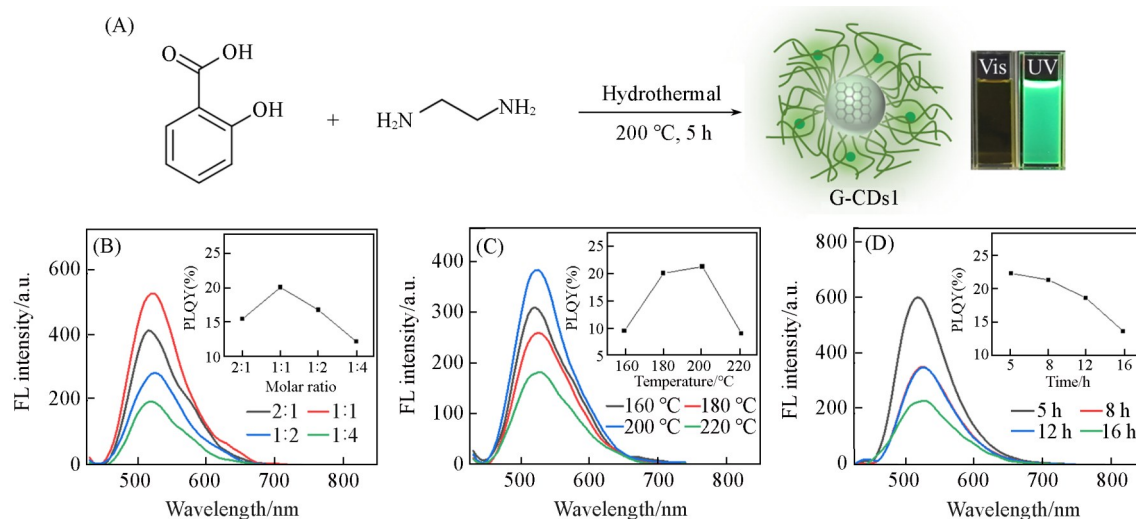
**1.2.2 G-CDs2 的两步法合成** 将 0.138 g 水杨酸均匀混入 10 mL 去离子水中, 转移至配有 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 200  $^{\circ}$ C 水热反应 5 h, 待冷却到室温后, 得到具有蓝色荧光的 CDs 粗产物; 经 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤与截留分子量为 1000 Da 的透析袋透析后, 将纯化后的蓝色荧光 CDs (0.05 g) 与 0.06 g (67  $\mu$ L) 乙二胺均匀混入 10 mL 去离子水中, 于 200  $^{\circ}$ C 水热反应 5 h, 待冷却到室温后, 经柱色谱分离得到 G-CDs, 并分散在水中用于进一步表征。

**1.2.3 G-CDs1/PVP 荧光油墨的制备及其图案化应用** 将 0.05 g G-CDs1 溶于 10 mL PVP 水溶液中(质量分数 15%), 搅拌 1 h 使混合物分散均匀, 将混合物吸入 20 mL 注射器中, 并安装上 24g 型号针头, 用以调节打印线条粗细; 将提前用 AutoCAD 设计好的图案导入控制 3D 纺丝打印设备运行的电脑, 调节微流泵注射速度为 3 mL/h, 同时运行程序并进行打印。此外, 该荧光油墨还可灌装至圆珠笔内, 通过书写形成荧光字迹。

## 2 结果与讨论

### 2.1 G-CDs1 的合成

如图 1(A) 所示, 通过在 200  $^{\circ}$ C 下水热处理水杨酸和乙二胺的混合物 5 h, 对粗产物进行过滤、透析及柱色谱分离后, 制备了 G-CDs1。G-CDs1 可以很好地分散在水溶液中, 并表现出绿色荧光。对



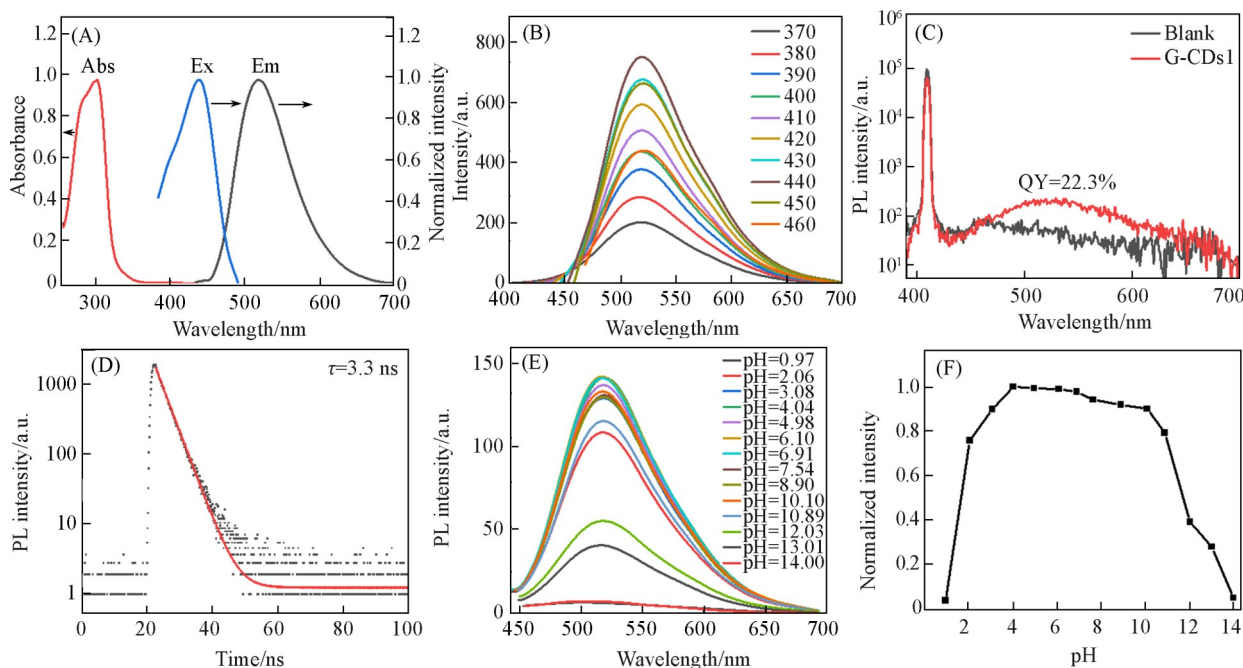
**Fig. 1** Schematic diagram of the preparation process of G-CDs1 and photographs of G-CDs1 under day-light(Vis) and 365 nm ultraviolet(UV) light(right)(A), PL intensity and PLQYs(inset) of G-CDs1 in aqueous solution prepared with different molar ratios of salicylic acid to ethylenediamine(B), different reaction temperature(C) and different reaction time(D)

G-CDs1的合成、光学性质和结构表征以及其图案化3D打印应用进行了研究。

为了获得具有良好荧光性能的G-CDs1,对反应条件进行了筛选,包括水杨酸与乙二胺的摩尔比、反应时间以及反应温度.为了探究前驱物的最佳比例,在固定反应温度为200 °C、反应时间为5 h的条件下,合成了4组G-CDs1,水杨酸与乙二胺的摩尔比分别为2:1,1:1,1:2和1:4[图1(B)].实验结果表明,当水杨酸与乙二胺的摩尔比为1:1时,制备的G-CDs1的PL QY达到最大值(20.1%).随后,考察了反应温度(160,180,200,220 °C)和反应时间(5,8,12,16 h)对G-CDs1的PL QY的影响,结果表明,在反应温度为200 °C,反应时间为5 h时,可以获得具有最佳荧光性能的G-CDs1[图1(C)和(D)].基于此,最终确定了制备G-CDs1的反应条件:反应温度为200 °C,反应时间为5 h,水杨酸与乙二胺的摩尔比为1:1.所制备的G-CDs1产率为34.5%,制备1 g样品所需成本经核算约为12元(表S1,见本文支持信息).

## 2.2 G-CDs1的光学特性

图2(A)示出了在优化反应条件下制备的G-CDs1水溶液的光学性质.可见,G-CDs1的吸收峰位于302 nm,可归因于C=C键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁<sup>[33]</sup>,而424 nm处弱的吸收峰可归因于表面荧光团的 $n-\pi^*$ 跃迁<sup>[16]</sup>;相应地,G-CDs1的激发光谱在440 nm附近显示出激发带.G-CDs1的荧光发射光谱显示,荧光发射峰位置对激发波长没有依赖性[图2(B)],随着激发波长从390 nm增加到460 nm,荧光发射波长固定在518 nm.在最佳激发条件下,测得G-CDs1水溶液的PLQY为22.3%[图2(C)].为了理解G-CDs1的荧光动力学衰减过程,测量了时间分辨的荧光衰减图[图2(D)].衰减曲线可以用单指数函数很好地拟合,所得寿命为3.3 ns,表明G-CDs1的荧光中心与衰减路径比较单一<sup>[34]</sup>,说明其荧光可能主要来自于表面态或碳核态的发射,而非多个复合过程.此外,G-CDs1表现出一定范围的pH稳定性,在pH为3~11时,荧光强度保持几乎不变,但在pH<3或>11时,荧光强度剧烈下降[图2(E)和(F)].



**Fig. 2** Absorption(Abs), PL excitation(Ex) and PL emission(Em) spectra of G-CDs1(A), PL emission spectra of G-CDs1 measured from different excitation wavelengths(B), PL emission spectra of blank(black line) and G-CDs1 (red line) used for measuring the PLQY(C), time-resolved fluorescence decay curve of G-CDs1, the data were collected at an emission peak of 518 nm( $\lambda_{ex}$  = 445 nm)(D), PL spectra(E) and intensity variation(F) of the G-CDs1 as a function of pH

## 2.3 G-CDs1的结构表征

利用透射电子显微镜(TEM)验证了G-CDs1的形成,并研究了其形貌.由图3(A)可见,制备的G-CDs1样品由纳米粒子组成,粒子均匀分散,没有聚集.高分辨TEM图像表明,G-CDs1具有晶形,并

显示出明显的晶格条纹, 条纹间距为0.24 nm, 归属于石墨烯(100)面的 $d$ 间距<sup>[35]</sup>. 对粒径分布数据进行了统计分析和高斯拟合, 结果表明G-CDs1的平均粒径为1.66 nm[图3(B)]. G-CDs1的XRD图谱在 $2\theta=18.3^\circ$ 处有明显的峰[图3(C)], 归属于石墨结构的(002)面. 该值大于石墨的标准层间距(0.335 nm), 可能是由于边缘官能团的空间位阻或 $sp^3$ 杂化碳导致的晶格畸变所致<sup>[34]</sup>. 上述结果表明, G-CDs1具有一定的石墨化程度.

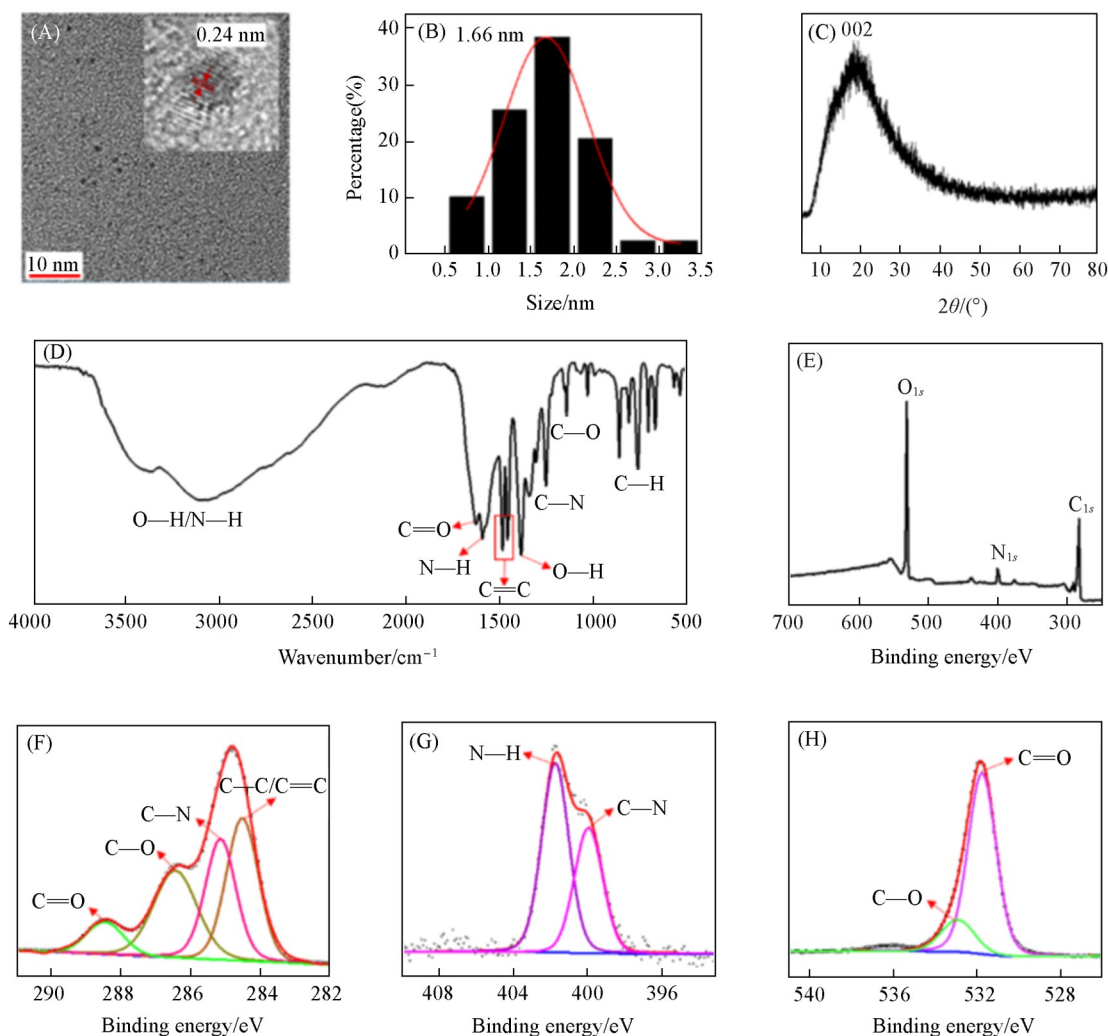
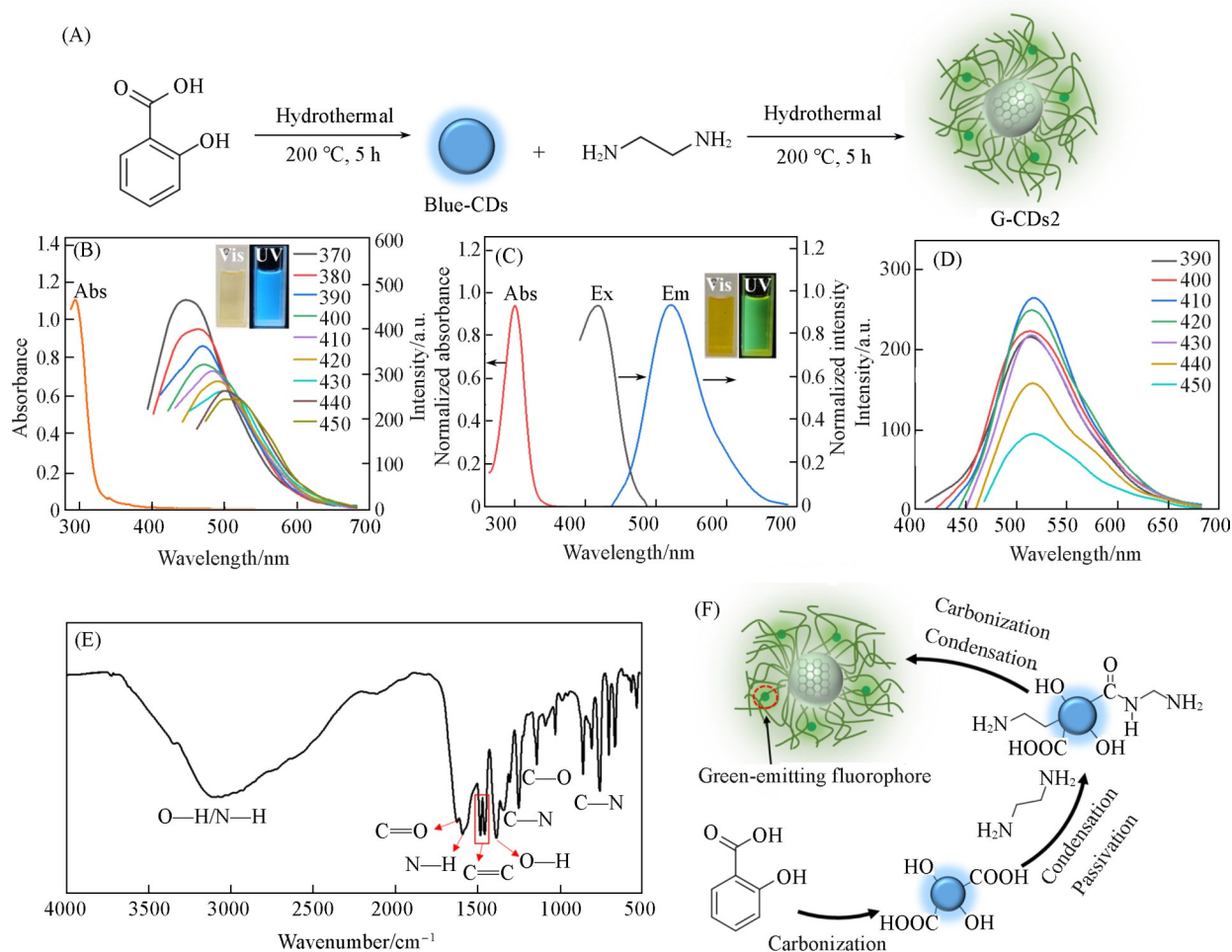


Fig. 3 TEM and high-resolution TEM image(A), particle size distribution(B), XRD pattern(C), FTIR spectrum(D), XPS survey(E), and high-resolution XPS C<sub>1s</sub>(F), N<sub>1s</sub>(G), and O<sub>1s</sub>(H) spectra of G-CDs1

利用FTIR和XPS光谱对G-CDs1的表面结构进行了表征. FTIR光谱显示, 在 $3086\text{ cm}^{-1}$ 处有一个吸收带, 归属于O—H和/或N—H的伸缩振动.  $1631$ ,  $1252$ ,  $1144$ 和 $763\text{ cm}^{-1}$ 处的峰应分别归属于C=O, C—N, C—O和C—H的伸缩振动[图3(D)];  $1590$ 和 $1384\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于N—H和O—H的弯曲振动. 此外,  $1486$ 和 $1457\text{ cm}^{-1}$ 处的C=C的振动强度表明存在石墨碳. XPS全谱显示了 $284$ ,  $401$ 和 $531\text{ eV}$ 处的三个峰, 表明G-CDs1主要包含C, N和O元素(对应的原子含量分别为 $55.6\%$ ,  $7.3\%$ 和 $37.1\%$ )[图3(E)]. 高分辨率XPS C<sub>1s</sub>谱显示了C—C/C=C( $284.6\text{ eV}$ ), C—N( $285.2\text{ eV}$ ), C—O( $286.3\text{ eV}$ )和C=O( $288.4\text{ eV}$ )的信号峰[图3(F)]<sup>[36]</sup>. N<sub>1s</sub>谱表明N以C—N( $400.0\text{ eV}$ )和N—H( $401.8\text{ eV}$ )的形式存在[图3(G)]<sup>[23]</sup>. 高分辨率O<sub>1s</sub>谱由 $531.8$ 和 $532.9\text{ eV}$ 处的两个信号峰组成, 表明存在C=O和C—O键[图3(H)]<sup>[37]</sup>. 这些结果与FTIR表征结果一致, 表明G-CDs1的石墨状碳核上接枝了丰富的表面基团, 包括羟基、羧基和氨基基团等.

## 2.4 G-CDs1的荧光机理

为了探究G-CDs1绿色荧光的来源,将制备G-CDs1的步骤拆成两步,并制得G-CDs2.如图4(A)所示,首先以水杨酸为前驱体,于200 °C水热处理5 h,经分离提纯后得到具有蓝色荧光的CDs;然后,以该CDs为母核,与乙二胺在相同条件下反应,经分离提纯后获得G-CDs2.蓝色荧光CDs的吸收峰位于294 nm,可归因于键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁<sup>[33]</sup>,而350~500 nm之间的吸收带可归因于表面缺陷态跃迁<sup>[15]</sup>.该CDs的PL光谱显示出激发依赖的PL发射峰,这之前大多数报道的自上而下法制备的CDs具有相似的荧光性质[图4(B)]<sup>[38]</sup>.G-CDs2的吸收光谱(302和427 nm)、激发光谱(438 nm)与发射光谱(518 nm)几乎与G-CDs1一致,表明G-CDs2与G-CDs1可能有相似的结构与荧光中心[图4(C)和(D)].而G-CDs2水溶液的PLQY为16.3%,比G-CDs1略有降低,可能由于长时间的反应使碳核过度碳化,表面缺陷增多,从而影响其荧光性能(图S1,见本文支持信息)<sup>[39]</sup>.同样,G-CDs2的FTIR光谱与<sup>1</sup>H NMR谱的峰位置和结构几乎与G-CDs1的一致[图4(D),图S2见支持信息],这进一步表明G-CDs2与G-CDs1结构的相似性以及表面结构的一致性.此外,测定了G-CDs2的XPS光电子能谱全谱以及高分辨率XPS C<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub>和O<sub>1s</sub>谱(图S3,见本文支持信息),结果表明其主要包含C, N和O 3种元素(对应的相对元素含量分别76.43%, 5.06%和18.51%).然而,G-CDs2的碳含量与表面官能团的含量与G-CDs1具有较大的差



**Fig. 4** Schematic diagram of the preparation process of G-CDs2(A), Abs and Em spectra of blue PL emissive CDs(insets: photographs of blue PL emissive CDs in water under Vis and 365 nm UV light)(B), Abs, Ex and Em spectra of G-CDs2(insets: photographs of G-CDs2 in water under Vis and 365 nm UV light)(C), PL emission spectra of G-CDs2 measured from different excitation wavelengths(D), FTIR spectrum of G-CDs2(E), the proposed evolutionary process of G-CDs1 and the relationship between green-emitting fluorophore and G-CDs1(F)

异,这可能归因于G-CDs2的两步法导致反应时间过长(G-CDs1的2倍),易造成碳核过度碳化和表面缺陷增加.基于以上结果,推断了G-CDs1的荧光形成机制与演化过程.如图4(E)所示,在G-CDs1的制备过程中,水杨酸在水溶液中进行碳化反应,形成含有缺陷和多种表面官能团的石墨化碳核.随后,这些缺陷被乙二胺的表面钝化,同时表面官能团与乙二胺发生缩合等反应生成绿色分子荧光团.这些荧光团可能通过附着、钝化或共价连接的方式固定在碳核上,最终使G-CDs1产生绿色荧光发射<sup>[24]</sup>.整体而言,前驱体在水中经历复杂反应,形成富含表面官能团的石墨化碳核结构,并与分子荧光团通过不同方式结合,这种荧光团与碳核之间的协同作用,构成了G-CDs1特殊荧光性能的结构基础.该分步合成策略为CDs的可控合成、机理研究提供了一种有效的方法.

## 2.5 2D结构图案化打印

G-CDs1比G-CDs2具有以下优势:(1)在制备方法上,采用一步合成法于5 h完成反应,与G-CDs2的两步法相比,既缩短了2/3反应时间,又可避免中间处理环节的杂质引入;(2)在结构上,G-CDs2的两步法导致反应时间过长,易造成碳核过度碳化和表面缺陷增加;(3)在性能上,G-CDs1的量子产率为22.3%,优于G-CDs2(16.3%).此外,采用5W,365 nm的紫外光持续照射G-CDs1和G-CDs1/PVP荧光油墨6 h后,G-CDs1的荧光性能仅能保持约15%,而荧光油墨仍能维持在约40%.这得益于PVP聚合物对G-CDs1进行的表面钝化,表面能陷阱引起的发射在表面钝化后会变得更稳定<sup>[40]</sup>,有效地提高了其稳定性(图S4,见本文支持信息).基于G-CDs1良好的光学性能、丰富的表面官能团和优异的水溶性,将G-CDs1与PVP水溶液均匀混合,得到了G-CDs1/PVP荧光油墨,利用PVP的溶剂挥发固化特性,该油墨可实现结构图案化打印<sup>[41]</sup>.将G-CDs1/PVP复合物荧光油墨吸入注射器后,通过电脑控制自动化纺丝打印仪器运行[图4(A)],成功打印出“卡通蛇”图案[图4(B)].此外,G-CDs1/PVP复合物荧光油墨也可作为荧光墨水[图4(C)],书写出“碳点和高等学校化学学报”字体[图4(D)和(E)],这些图案在紫外光下均呈现明亮的绿色荧光.

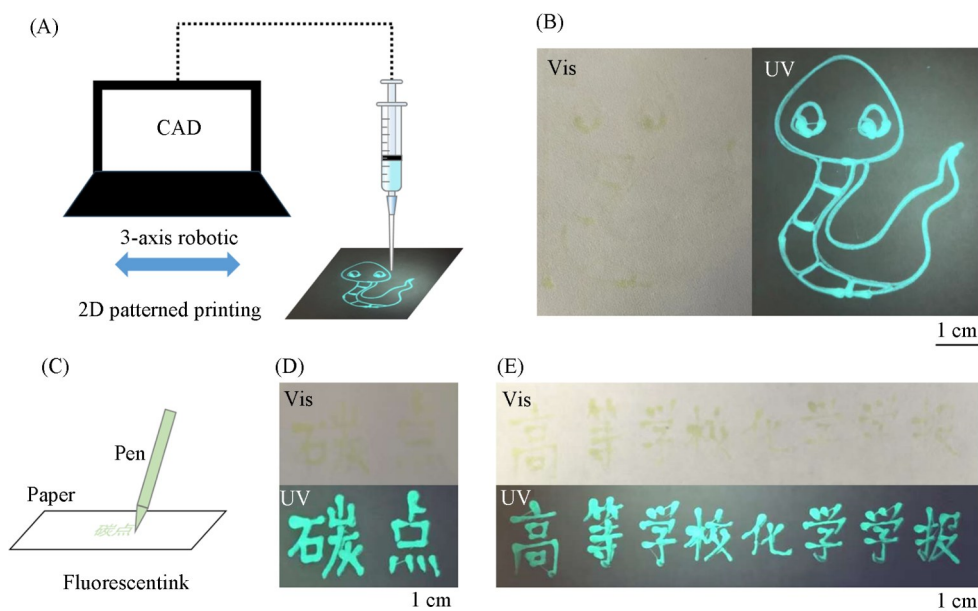


Fig. 5 Schematic illustration of the 3D spinning printing process(A), photographs of the printed patterns taken under Vis and 365 nm UV light(B), schematic illustration of the handwriting process using G-CDs1/PVP fluorescent ink(C), photographs of handwriting patterns taken under Vis and 365 nm UV light(D, E)

## 3 结 论

以水杨酸和乙二胺为前驱体,通过一步水热合成策略,制备了具有绿色荧光的碳点G-CDs1.通过

优化反应条件, 可以获得具有良好光学性能的 G-CDs1, 包括 518 nm 的荧光发射、22.3% 的 PLQY 和 3.3 ns 的单指数衰减寿命. 结构表征证实 G-CDs1 具有石墨化碳核和丰富的表面官能团(如羟基、氨基和羧基). 通过将一步水热合成策略拆分为两步进行了对比研究, 得到的 G-CDs2 与 G-CDs1 具有一致的光学与结构性质, 从而揭示了 G-CDs1 的形成过程与荧光机制, 即水杨酸首先碳化形成石墨化碳核, 乙二醇钝化碳核的缺陷或与其表面基团反应生成绿色荧光团, 其与碳核协同作用赋予 G-CDs1 独特的荧光性能. 基于此, 制备了 G-CDs1/PVP 复合物荧光油墨, 并应用于 2D 结构图案化打印. 本研究为绿色荧光碳点的可控合成、结构-性能关系解析及功能化应用提供了新思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/>.

### 参 考 文 献

- [1] Yu Y., Zeng Q. S., Tao S. Y., Xia C. L., Liu C. M., Liu P. Y., Yang B., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(12), 2207621
- [2] Guo J. Z., Lu Y. S., Xie A. Q., Li G., Liang Z. B., Wang C. F., Yang X. N., Chen S., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(20), 2110393
- [3] Shi M. C., Gao Q., Rao J., Lv Z. W., Chen M. X., Chen G. G., Bian J., Ren J. L., Lu B. Z., Peng F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *146*(2), 1294—1304
- [4] Shen J. L., Gu H. B., He Z., Lin W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, *62*(8), 3622—3634
- [5] Wu Y. F. S., Chen X., Wu W., *Small*, **2023**, *9*(10), 2206709
- [6] Zhang Q., Wang R. Y., Feng B. W., Zhong X. X., Ostrikov K. K., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 6856
- [7] Zhao B., Ma H., Jia H. Y., Zheng M. Y., Xu K. X., Yu R. N., Qu S. N., Tan Z. A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2023**, *62*(22), e202301651
- [8] Liu J., Liu Y., Liu N. Y., Han Y. Z., Zhang X., Huang H., Lifshitz Y., Lee S. T., Zhong J., Kang Z. H., *Science*, **2015**, *347*(6225), 970—974
- [9] Xu X. H., Wang L., Ling P. C., Ma T. F., Shi L., Wang H., Lu Y. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(09)136—145(徐小花, 王莉, 林鹏程, 马天锋, 石琳, 王欢, 芦永昌. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(09) 136—145)
- [10] Zhu S. J., Meng Q. N., Wang L., Zhang J. H., Song Y. B., Jin H., Zhang K., Sun H. C., Wang H. Y., Yang B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*(14), 3953—3957
- [11] Yang S. W., Sun J., Li X. B., Zhou W., Wang Z. Y., He P., Ding G. Q., Xie X. M., Kang Z. H., Jiang M. H., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(23), 8660—8667
- [12] Guo J. Z., Li H., Ling L. T., Li G., Cheng R., Lu X., Xie A. Q., Li Q., Wang C. F., Chen S., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*(3), 1566—1572.
- [13] Martindale B. C. M., Hutton G. A. M., Caputo C. A., Reisner E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(18), 6018—6025
- [14] Vallan L., Urriolabeitia E. P., Ruiperez F., Matxain J. M., Canton-Vitoria R., Tagmatarchis N., Benito A. M., Maser W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(40), 12862—12869
- [15] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H. F., Luo P. G., Yang H., Kose M. E., Chen B. L., Veca L. M., Xie S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(24), 7756—7757
- [16] Annamalai K., Annamalai A., Ravichandran R., Jeevarathinam A., Annamalai P., Valdes H., Elumalai S., *New J. Chem.*, **2023**, *48*(1), 216—227
- [17] Li X. J., Zheng M. D., Wang H. J., Meng Y., Wang D., Liu L. L., Zeng Q. H., Xu X. W., Zhou D., Sun H. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *609*, 54—64
- [18] Paterson J. R., Lawrence J. R., *An International Journal of Medicine*, **2001**, *94*(8), 445—448
- [19] Zheng L. Y., Chi Y. W., Dong Y. Q., Lin J. P., Wang B. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(13), 4564—4565
- [20] Shi Y. X., Zhang Y., Wang Z. B., Yuan T., Meng T., Li Y. C., Li X. H., Yuan F. L., Tan Z. A., Fan L. Z., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 3043
- [21] Mueller M. L., Yan X., McGuire J. A., Li L. S., *Nano Lett.*, **2010**, *10*(7), 2679—2682
- [22] Zhu Z. J., Cheng R., Ling L. T., Li Q., Chen S., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*(8), 3099—3105
- [23] Guo J. Z., Zhang P., Zhu L. L., Chen H., Shen H. X., Wang C. F., Chen S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2024**, *63*(20), 9050—9057
- [24] Han X., Xia C. L., Wu H., Xie Y. D., Li R., Sui B. W., Yu Y., Wang B., Yang B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202422822
- [25] Yuan T., Yuan F. L., Sui L. Z., Zhang Y., Li Y. C., Li X. H., Tan Z. A., Fan L. Z., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2023**, *62*(20), e202218568
- [26] Zhang B. H., Wang B. Z., Ushakova E. V., He B. C., Xing G. C., Tang Z. K., Rogach A. L., Qu S. N., *Small*, **2022**, *19*(31), 2204158
- [27] Xiao L., Wang Y., Huang Y., Wong T., Sun H. D., *Nanoscale*, **2017**, *9*(34), 12637—12646

- [28] Li P. F., Xue S. S., Sun L., Zong X. P., An L., Qu D., Wang X. Y., Sun Z. C., *Light: Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 298
- [29] Wang B. Y., Lu S. Y., *Mater.*, **2022**, *5*(1), 110—149
- [30] Song Y. B., Zhu S. J., Zhang S. T., Fu Y., Wang L., Zhao X. H., Yang B., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*(23), 5976—5984
- [31] Kasprzyk W., Swiergosz T., Bednars S., Walas K., Bashmakova N. V., Bogdal D., *Nanoscale*, **2018**, *10*(29), 13889—13894
- [32] Essner J. B., Kist J. A., Polo-Parada L., Baker G. A., *Chem. Mater.*, **2018**, *30*(6), 1878—1887
- [33] Arul V., Edison T. N., Lee Y. R., Sethuraman M. G., *J. Photochem. Photobiol., B*, **2017**, *168*, 142—148
- [34] Yuan F. L., Yuan T., Sui L. Z., Wang Z. B., Xi Z. F., Li Y. C., Li X. H., Fan L. Z., Tan Z. A., Chen A. M., Jin M. X., Yang S. H., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*(1), 2249
- [35] Miao X., Qu D., Yang D. X., Nie B., Zhao Y. K., Fan H. Y., Sun Z. C., *Adv Mater.*, **2018**, *30*(1), 1704740
- [36] Ding H., Wei J. S., Zhang P., Zhou Z. Y., Gao Q. Y., Xiong H. M., *Small*, **2018**, *14*(22), 1800612
- [37] Wang B. Y., Yu J. K., Sui L. Z., Zhu S. J., Tang Z. Y., Yang B., Lu S. Y., *Adv. Sci.*, **2020**, *8*(1), 2001453
- [38] Baker S. N., Baker G. A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*(38), 6726—6744
- [39] Sun H. Z., Yang G. D., Yang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(02)349—365(孙海珠, 杨国夺, 杨柏. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(02) 349—365)
- [40] Chen B. B., Liu M. L., Li C. M., Huang C. Z., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, *270*: 165—190
- [41] Dong T., Zhao J., Li G., Li F. C., Li Q., Chen S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(33), 39748—39754

(Ed.: F, K)