

单色碳点的制备及其在油墨中的应用与性能研究

谭旭东¹, 陈思涛¹, 许馨¹, 谢雯婷¹, 范文暄², 李党委^{2*}

(1.四川宽窄印务有限责任公司, 四川 德阳 618100; 2.武汉大学 护理学院, 武汉 430072)

摘要: **目的** 通过水热合成法制备黄色荧光碳点, 开发一种在特定波长光激发下能够发出黄色荧光的碳点油墨。**方法** 以氨基苯磺酸和邻苯二胺为前驱体, 乙醇为溶剂, 采用水热合成法制备黄光碳点, 并对其光学性能(如吸收光谱和荧光光谱)及结构组成(如粒径分布和晶体结构)进行详细表征。然后以制备的黄光碳点为功能材料, 聚乙烯醇为连接料, 添加适量助剂, 配制成黄光碳点油墨, 并系统评估它在不同激发光源下的光学性能、稳定性及在不同印刷基材上的印刷效果。**结果** 通过优化碳点油墨的配方和印刷工艺, 所产生的黄色荧光不仅具备高亮度和稳定性, 还能在纸基材料上呈现一致的视觉效果, 激发波长从 300 nm 向 400 nm 红移, 显示出显著的波长依赖性。**结论** 在油墨中加入荧光碳点, 既能保持碳点的荧光强度, 又能强化油墨在实际应用中的性能与效果, 在高性能光学材料、功能性油墨以及印刷防伪等领域具有广阔的应用前景。

关键词: 碳点; 油墨; 荧光; 纸基; 印刷防伪

中图分类号: TB48

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)05-0050-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.05.006

Preparation of Monochromatic Carbon Dot and Its Application and Performance in Inks

TAN Xudong¹, CHEN Sitao¹, XU Xin¹, XIE Wenting¹, FAN Wenxuan², LI Dangwei^{2*}

(1. Sichuan Kuan-Narrow Printing Co., Ltd., Sichuan Deyang 618100, China;

2. School of Nursing, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a carbon dot ink capable of emitting yellow fluorescence under the excitation of light at specific wavelengths by preparing yellow fluorescent carbon dots with a hydrothermal synthesis method. Yellow carbon dots were prepared by hydrothermal synthesis with aminobenzenesulfonic acid and o-phenylenediamine as precursors and ethanol as a solvent, and their optical properties (e.g., absorption and fluorescence spectra) and structural compositions (e.g., particle size distribution and crystal structure) were characterized in detail. Subsequently, with prepared yellow carbon dots as the functional materials and polyvinyl alcohol as the linker, appropriate amount of additives were added to formulate the yellow carbon dot inks, and their optical properties and stability under different excitation light sources as well as their printing effects on different printing substrates were systematically evaluated. By optimizing the formulation and printing process of the carbon dot inks, the resulting yellow fluorescence not only possessed high brightness and stability, but also presented a consistent visual effect on paper-based materials, with the excitation wavelength red-shift from 300 nm to 400 nm, showing a significant wavelength dependence. This study demonstrates that by adding fluorescent carbon dots to inks, both the fluorescence intensity of the carbon dots can be maintained and the performance and effect of the inks in practical applications can be enhanced. Therefore, it has a broad

收稿日期: 2024-08-09

基金项目: 横向课题 (202351062377131)

*通信作者

application prospect in the fields of high-performance optical materials, functional inks, and printing anti-counterfeiting.

KEY WORDS: carbon dot; ink; fluorescent; paper base; printing anti-counterfeiting

碳点 (Carbon Dots, CDs) 是一种新型荧光纳米材料, 粒径 $<10\text{ nm}$ 。2004 年, Xu 等在从电弧放电法的烟灰中提取单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)^[1-2]的纯化过程中发现一种新型的荧光纳米材料, 该材料可以在 365 nm 的紫外光下发出不同的荧光颜色, 被命名为碳点^[3]。自首次报道以来, CDs 就受到了广泛关注, 它的形成主要涉及 C、N、O 等元素的聚合, 不同类型的 CDs 在元素比例上差异显著^[4-7]。

在对包括 CDs 在内的量子点进行光谱测试时发现, 量子点的带隙通常位于 $2.65\sim 5.16\text{ eV}$ 。在紫外光的照射下, CDs 通常表现出显著的荧光, 光致发光现象成为其主要优势。不同制备方法和原料的多样性导致 CDs 结构差异显著, 各种类型的 CDs 展现出不同的光致发光特性, 但普适规律尚未被完全揭示。CDs 优异的荧光性能不限于基础研究, 在多个应用领域展现出巨大潜力。Liao 等^[8]利用花椒作为碳前体成功合成多色荧光碳点, 它们不仅具备稳定的光学性能和高量子产率 (Quantum Yield, QY), 还在防伪荧光油墨领域展示出广阔的应用前景。Sung 等采用废纸合成的碳量子点在 $340\sim 480\text{ nm}$ 的激发下展现出 $440\sim 540\text{ nm}$ 的主发射峰, 优异的光学性能、化学稳定性和光稳定性使其成为制备防伪油墨^[9-10]和荧光柔性膜^[11-12]的理想选择。这些研究不仅拓展了 CDs 在实际应用中的可能性, 也推动了它在高性能光学材料领域的进一步探索和应用创新^[13]。探究荧光碳点在智能印刷等前沿技术领域的应用具有巨大的潜在价值。

本文选择对氨基苯磺酸和邻苯二胺作为前驱体, 采用水热合成法成功制备了具有黄色荧光的醇溶性碳点, 即黄光碳点 (Yellow Carbon-Dots, Y-CDs), 并对其化学组成及光学性能进行系统表征。同时, 利用聚乙烯醇作为连接料, 制备具有黄色荧光的碳点油墨。荧光性能测试结果表明, 该油墨在特定波长光激发下能够发出与 CDs 一致的黄色荧光。在纸基材料上的印刷测试显示, 该油墨能够呈现黄色荧光, 使人眼清晰感知。这一性能使其在印刷防伪领域展现出广阔的应用前景。本研究不仅证明了水热合成法在制备荧光碳点方面的有效性, 还为开发新型防伪材料提供了新的思路和方法。未来可以进一步优化 CDs 的合成条件和油墨配方, 以提高其荧光效率和稳定性, 从而扩大其在实际应用中的潜力和应用范围。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 对氨基苯磺酸、邻苯二胺、乙醇、聚乙烯醇 (PVA)、羧甲基纤维素 (CMC) 和聚丙烯酸

酯 (W358A), 采自国药集团化学试剂有限公司; 有机硅消泡剂 (LY-198)、分散剂 (D-6), 采自佛山市领粤化工有限公司; 去离子水, 实验室自制。

主要仪器: 分析天平 (ME204E), 瑞士梅特勒利多; 磁力搅拌水浴锅 (SHJ-1), 常州德克仪器制造有限公司; 真空干燥箱 (DZF-6020), 上海一恒仪器有限公司; 高压反应釜 (4500 型), 美国帕尔仪器公司; 台式离心机 (Centrifuge 5424), 德国艾本德公司; 超低温冷冻干燥机 (SCIENTZ-12N), 宁波新芝生物公司; 透射电子显微镜 (JEM-2100), 日本电子公司; 荧光光谱仪 (FS5), 英国爱丁堡公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet 170-SX), 赛默飞世尔仪器有限公司。

1.2 黄光碳点的制备

通过水热法制备 Y-CDs。将 0.17 g 对氨基苯磺酸和 0.054 g 邻苯二胺溶于不同比例的乙醇, 将混合溶液在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 40 min 后转移至高温高压反应釜中, 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下持续加热 8 h , 然后通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔有机滤膜进行抽滤得到 Y-CDs 溶液。

1.3 黄光碳点油墨的制备

1) 在 2 g Y-CDs 中加入 0.8 g 分散剂和 0.02 g 消泡剂, 以 10 g W358A 为连接料, 制备成黄光碳点油墨 Y-CDs/W358A。

2) 以 PVA 为连接料, 加入 2 g Y-CDs 中, 制备成黄光碳点油墨 Y-CDs/PVA。

3) 将 2 g Y-CDs 与质量分数为 3% 的 CMC 连接料混合在一起, 制备成黄光碳点油墨 Y-CDs/CMC。

1.4 表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) 测试: 使用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet 170-SX) 对 Y-CDs 样品进行测试, 红外光谱分析 Y-CDs 的官能团和化学键种类, 扫描波数为 $200\sim 5\text{ }000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 5 cm^{-1} , 扫描 60 次。

1.4.2 透射电子显微镜测试

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 测试: 采用 TEM 观察 Y-CDs 的形貌特征, 并采用高分辨透射电镜 (JEM-2100) 进行分析, 以得到 Y-CDs 的结构信息, 同时使用 ImageJ 软件统计粒径分布。

1.4.3 荧光光谱测试

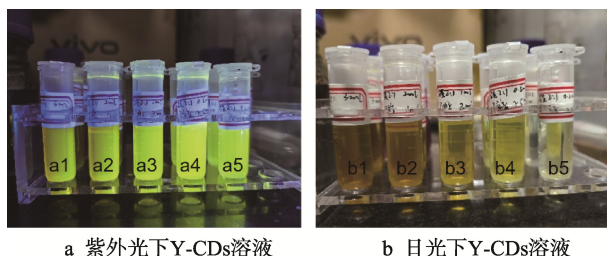
荧光光谱测试: 使用型号为 FS5 的荧光光谱仪将 $2\sim 5\text{ mL}$ 液体样品加入比色皿, 在多个不同波长的激

发光下测量 Y-CDs 的荧光发射光谱。测试条件设定为激发狭缝宽度 5 nm, 发射狭缝宽度 5 nm, 停留时间 0.3 s。在此条件下, 收集并分析 200~800 nm 的荧光发射光谱。为验证 Y-CDs 光学性能实验的可靠性, 将所得数据进一步通过 MATLAB 软件处理, 并将 Y-CDs 的色度坐标标注在色品图中, 以直观展示其荧光特性。

2 结果与讨论

2.1 碳点的形貌分析

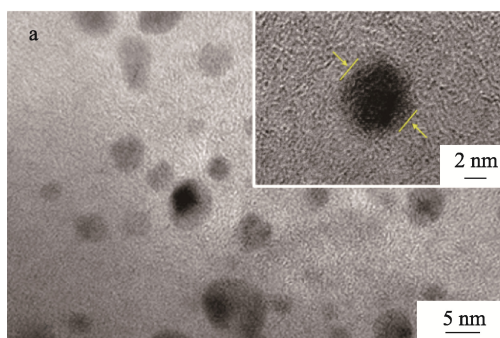
不同光照条件下的 Y-CDs 溶液如图 1 所示。图 1a 中的 5 个试管被标记为 a1—a5, 试管中的液体呈现黄绿色, 并且在紫外光照射下发出显著的荧光。随着 Y-CDs 浓度的降低和乙醇溶剂比例的增加, 荧光的亮度逐渐增强。当 0.5 mL Y-CDs 与 2.5 mL 乙醇混合时, 荧光强度达到一个平衡值, 此时, 荧光强度达到最大。图 1b 中的 5 个试管被标记为 b1—b5, 试管中的液体随着 Y-CDs 浓度的稀释由较深的棕色逐渐变为浅黄色。综合比较 2 组荧光强度, 发现 a4 的荧光亮度最强, 显示出在实际应用中的巨大潜力。通过实验结果可以确定最佳的 Y-CDs 和溶剂配比, 以实现最强的荧光性能, 从而为其在荧光领域应用提供有力支持。



注: a1 和 b1 为 3 mL Y-CDs; a2 和 b2 为 2 mL Y-CDs, 1 mL 乙醇; a3 和 b3 为 1 mL Y-CDs, 2 mL 乙醇; a4 和 b4 为 0.5 mL Y-CDs, 2.5 mL 乙醇; a5 和 b5 为 0.2 mL Y-CDs, 2.8 mL 乙醇

图 1 不同光照条件下的 Y-CDs 溶液

Fig.1 Y-CDs solution under different light conditions



从微观角度研究 Y-CDs 的结构。通过 TEM 测试发现, Y-CDs 是能够均匀分散在乙醇溶液中的碳纳米点, TEM 图像清晰显示了它的形态和分布。使用 ImageJ 软件对粒径分布进行统计分析, 结果显示其粒径主要集中在 2~6 nm, 进一步计算得出 Y-CDs 的平均粒径为 4.64 nm。这表明所合成的 Y-CDs 具有良好的尺寸均一性和分散性, 为其在各种应用中的性能提供了可靠的基础。Y-CDs 的 TEM 图像和粒径分布柱状图见图 2。

2.2 碳点的红外光谱分析

通过研究 Y-CDs 的 FTIR, 能够深入了解其可能的结构及官能团组成, FTIR 图像如图 3 所示。 1457 cm^{-1} 处的吸收峰与苯环的振动吸收峰一致, 767 cm^{-1} 处的吸收峰代表苯环中 4 个相邻氢, 与前体邻苯二胺的基本骨架相吻合。 3077 、 1018 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表氨基中 N—H 和 C—N 的伸缩振动吸收峰, 表明 Y-CDs 中含有氨基官能团。对照标准红外特征峰谱图, 1639 、 1457 和 1261 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应酰胺基团的 C=O、N—H 和 C—N, 表明 Y-CDs 可能含有酰胺基团。 1639 、 1589 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表肽键结构中的 C=O 和 C—N, 可能是酰胺基团脱水缩合形成。 1018 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于原料对氨基苯磺酸中的 S=O, 而 1261 、 1018 cm^{-1} 处的吸收峰可能代表产物中 S=O 转化为 C=S, 表明其中存在亚磺酰基。 929 cm^{-1} 处的吸收峰可能表明产物中含有硫代异氰酸酯 N=C=S。综合分析 FTIR 光谱数据, 可以推测合成的 Y-CDs 表面可能含有氨基、酰胺基、硫代异氰酸酯、亚磺酰基等多种官能团, 进一步表明 Y-CDs 的化学组成较复杂^[14-16]。

2.3 碳点的荧光光谱分析

以乙醇为溶剂配制 5 种不同浓度的 Y-CDs 溶液, 配比详见 2.1 节。在加入 0.5 mL Y-CDs 和 2.5 mL 乙醇后, 溶液的荧光强度达到最高值, 这表明在此稀释比例下 Y-CDs 的荧光性能得到最佳发挥, 可能是由于它在较高稀释倍数下分散更均匀, 减少了聚集现象, 从

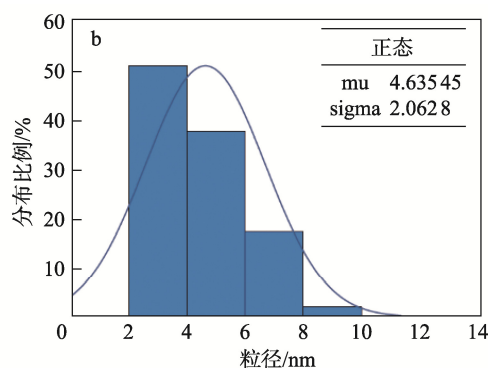


图 2 Y-CDs 的 TEM 图像 (a), 粒径分布柱状图 (b)

Fig.2 TEM image of Y-CDs (a) and histogram of particle size distribution (b)

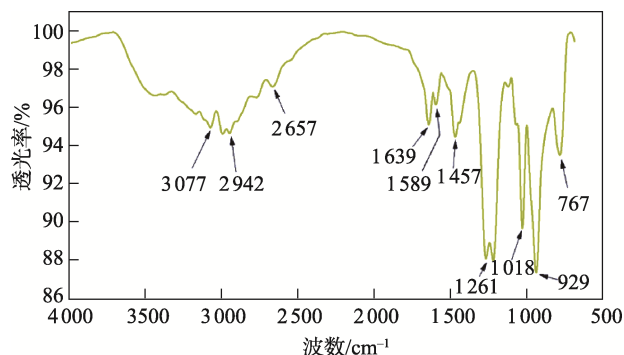


图 3 Y-CDs 的 FTIR 图像

Fig.3 FTIR images of Y-CDs

而提高了荧光效率。这一结果也说明在应用中选择适当的稀释比例对于优化 Y-CDs 的光学性能至关重要。5 种不同浓度 Y-CDs 溶液的荧光强度曲线和 a4 配比下的荧光发射光谱如图 4 所示。

图 4a 中, 曲线 a4 和 a5 存在 2 个发射峰可能与以下因素有关。首先, 不同的 CDs 可能具有不同的电子结构, 导致其在不同能级之间跃迁, 产生多个发射峰; 其次, 在高浓度下, CDs 的聚集可能引起能量转移, 进而形成多个发射峰; 再次, 溶剂环境的变化可能影响 CDs 的荧光特性, 导致发射峰变化; 最后, 制备过程中可能引入杂质导致不同的发射峰^[17]。

图 4b 中, 当激发波长从 340 nm 增至 400 nm 时, 所制备的 Y-CDs 的荧光发射光谱在 550~600 nm 出现明显的红移现象, 表明它具有显著的激发波长依赖性。研究表明, Y-CDs 的这一特性主要归因于 2 个关键因素: 一方面, CDs 本质上是由不同尺寸的碳纳米粒子混合而成, 不同尺寸的粒子对光的响应不同; 另一方面, 荧光 CDs 表面存在不同缺陷, 在不同激发波长下, 这些缺陷会依次占据主导地位, 导致 CDs 发出不同波长的光。在 380 nm 激发波长下存在 2 个发射峰, 可能与 CDs 的电子结构、激发态跃迁及聚集效应有关^[18-19]。

当激发波长处于 300~340 nm 时, Y-CDs 的发射

峰几乎不随激发波长的变化而变化, 荧光强度随着激发波长的增大呈现先增大后减小的趋势。当激发波长为 380 nm 时, Y-CDs 的荧光强度最大, 峰值对应的波长为 575 nm, 这表明 380 nm 是 Y-CDs 的最佳激发波长, 后续实验中可选择此波长, 以确保获得最大的荧光强度。通过详细分析 Y-CDs 的荧光发射光谱, 可以更好地理解其光学性能, 从而为其在实际应用中的优化提供理论支持, 同时也为进一步研究和开发基于 Y-CDs 的荧光材料奠定基础。

2.4 碳点油墨的荧光光谱分析

为确保荧光性能测试的准确性和一致性, 对实验用纸基材料的规格作出以下规定: 白度为 90%~95%, 确保高反射率以减少背景干扰; 光泽度为 10%~15%, 选择低光泽度以降低环境光反射的影响; 厚度为 100~120 μm , 确保均匀性和稳定性; 在 300~600 nm 无明显荧光响应, 避免自发荧光干扰测量。

首先将 Y-CDs 溶液分别与聚乙烯醇 (PVA)、羧甲基纤维素 (CMC) 和聚丙烯酸酯 (W358A) 直接混合, 然后将制备的 Y-CDs/W358A、Y-CDs/CMC 和 Y-CDs/PVA 样品分别滴涂在纸基上, 观察其荧光表现。实验结果显示, 这些样品在紫外光照射下均呈现鲜艳的黄色荧光, 而且 Y-CDs/PVA 样品的荧光强度显著高于其他 2 种样品。这表明 PVA 作为溶剂能够更有效地增强 Y-CDs 的荧光性能, 可能是由于其良好的成膜性和均匀的分散效果, 使 Y-CDs 在纸基上形成更稳定的荧光层。当 Y-CDs 溶液单独滴在纸基上时, 荧光发射峰约位于 520 nm。混合 W358A 后, 荧光发射峰略微蓝移至约 510 nm, 这表明在 W358A 的影响下, Y-CDs 的荧光特性发生变化。根据 Liu 等^[20]和 Song 等^[21]的研究, CDs 的荧光特性受溶剂和基材的影响, 蓝移通常与分子间相互作用和环境效应有关; Skaltas 等^[22]和 Wang 等^[23]指出, 溶剂效应对 CDs 的光物理性质具有显著影响, 因此推测这种变化可能是 Y-CDs 与 W358A 在纸基上的相互作用引起。

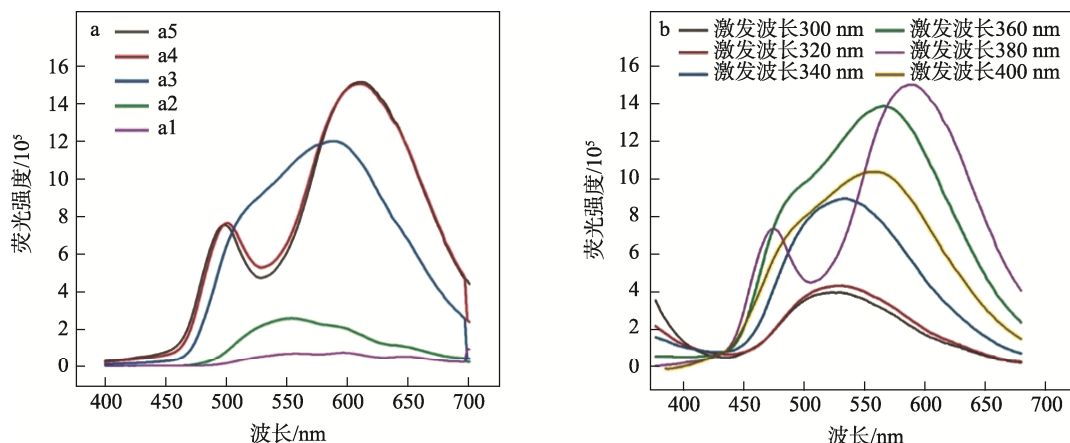


图 4 5 种不同浓度 Y-CDs 溶液的荧光强度曲线 (a), a4 配比下的荧光发射光谱 (b)

Fig.4 Fluorescence intensity curves (a) of 5 Y-CDs solutions of different concentrations and fluorescence emission spectra (b) at a4 ratio

使用 2 g Y-CDs 和 0.8 g 分散剂、0.02 g 消泡剂以及 10 g W358A 作为连接料, 通过 100 目丝网进行印刷。实际应用中在比较常见的 365 nm 紫外光下照射时, 印刷样品呈现清淡的绿色荧光, 表明所制备的油墨在光激发下表现出预期的荧光特性, 证明其在特定应用领域(如防伪印刷等)具有潜在的实际应用价值。Y-CDs/W358A 在纸基上风干前后的荧光效果如图 5 所示。相比较风干前的纸基, 印刷 Y-CDs/W358A 的纸基风干后呈现出光泽, 亮度显著增加。

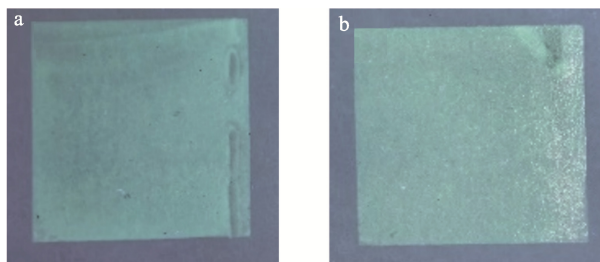


图 5 Y-CDs/W358A 在纸基上风干前 (a) 后 (b) 的荧光效果

Fig.5 Fluorescence effects of Y-CDs/W358A after air drying on a paper base shown in (a) and (b)

对比 Y-CDs 在纸基上干燥后以及 Y-CDs/W358A 印刷在纸基上的荧光发射光谱, 可以观察到明显的荧光特性变化, 见图 6~7。Y-CDs 的荧光发射峰位于 569 nm, 而在纸基上干燥后则蓝移至 522 nm; 使用 W358A 作为连接料印刷后的油墨样品, 荧光发射峰进一步蓝移至 513 nm, 并且半峰宽变窄(图 6)。研究者推测, 522 nm 到 513 nm 的变化可能源于 W358A 中基团对 Y-CDs 表面的修饰效应, 改变了发光位点的分布(图 7), 进而增加了表面态发射(低能量发射)与本征态发射(高

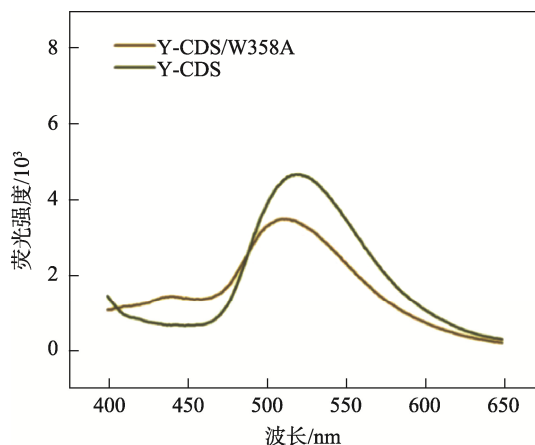


图 6 Y-CDs 在纸基上干燥后以及 Y-CDs/W358A 印刷在纸基上的荧光发射光谱

Fig.6 Fluorescence emission spectra of Y-CDs after drying on paper base and Y-CDs/W358A printed on paper base

能量发射)的比例, 导致荧光发射光谱轻微蓝移。当 CDs 溶液中存在溶剂时, 颜色表现为黄色; 溶剂挥发后分子间的氢键被破坏, 颜色变为黄绿色, 这种刺激响应基质可以使印刷制品具有双层防伪作用。

Y-CDs/PVA 在多激发光下的荧光发射光谱和 Y-CDs/CMC 的荧光发射光谱如图 8 所示。Y-CDs/PVA 在多种激发光下的荧光发射光谱显示了其在不同激发波长下的荧光特性变化, 随着激发波长从 300 nm 增至 400 nm, 它的荧光发射峰逐渐红移, 从最初的 560 nm 延伸至 620 nm。红移现象表明制备的 Y-CDs/PVA 在光激发条件下具有显著的波长依赖性, 对于调控和优化 Y-CDs 在荧光标记和传感器等应用中的性能具有重要的理论和实际意义。

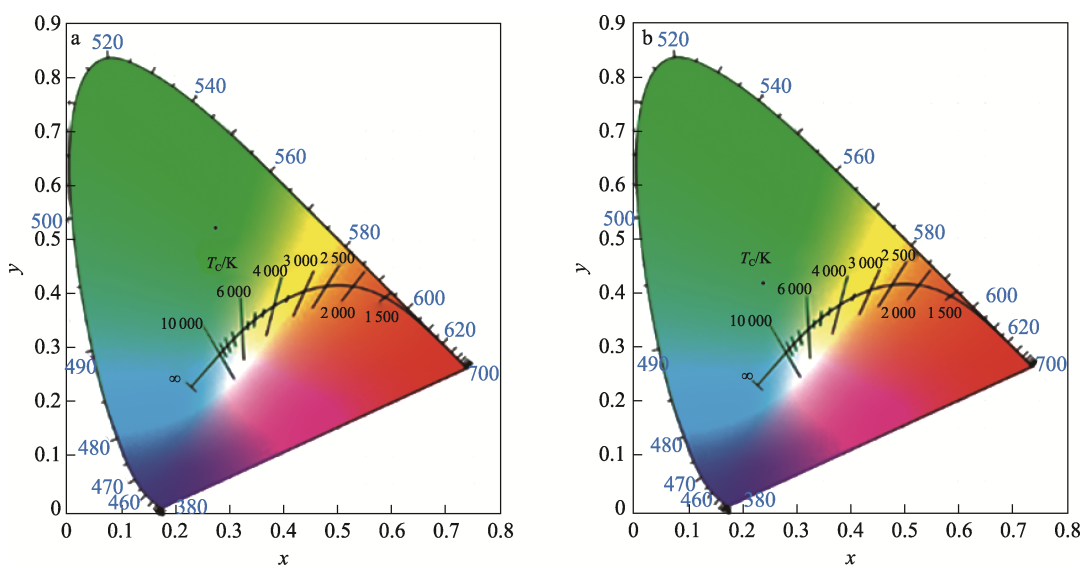


图 7 Y-CDs 在纸基上干燥后的色坐标 ($x=0.2735$, $y=0.5214$) (a), Y-CDs/W358A 印刷到纸基后的色坐标 ($x=0.2385$, $y=0.418$) (b)

Fig.7 Color coordinate ($x=0.2735$, $y=0.5214$) (a) and color coordinate ($x=0.2385$, $y=0.418$) (b) after Y-CDs /W358A is printed on the paper base

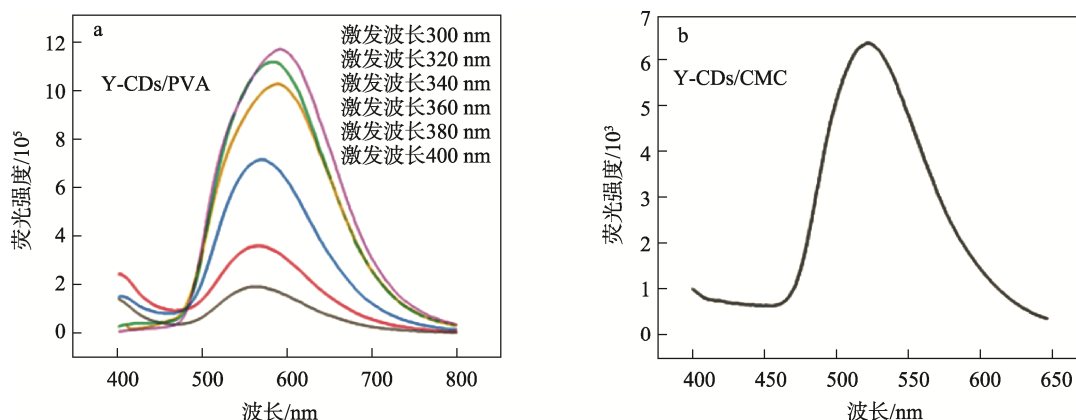


图 8 Y-CDs/PVA 在多激发光下的荧光发射光谱 (a), Y-CDs/CMC 的荧光发射光谱 (b)
Fig.8 Fluorescence emission spectra of Y-CDs/PVA under multiple excitation light (a) and fluorescence emission spectra of Y-CDs/CMC (b)

Y-CDs/CMC 以 3% CMC 为连接料, 通过 100 目丝网印刷施加在纸基上后, 在 365 nm 紫外光的照射下, 呈现明亮且持久的淡黄色荧光。荧光特性不仅强化了油墨在视觉上的显著性, 还表明 Y-CDs 在光激发条件下仍具有稳定性能, 为其在印刷防伪和荧光标记领域的广泛应用奠定了坚实的技术基础, 为未来开发更多定制化应用提供了可能性。

3 结语

通过水热合成法, 成功制备了具有黄色荧光的醇溶性碳点 Y-CDs, 并全面表征了其化学组成和光学性能。制备的 Y-CDs 表现出与 CDs 一致的荧光特性, 特别是在纸基材料上的印刷测试中显著增强了黄色荧光的视觉感知。实验结果显示, 添加连接料和助剂并未改变 Y-CDs 的最佳激发波长和荧光颜色, 使得油墨在特定波长光照射下呈现肉眼可观测到的黄色荧光; Y-CDs/PVA 样品的荧光发射峰随着激发波长从 300 nm 向 400 nm 红移, 显示出显著的波长依赖性, 对其在荧光标记和传感器应用中的性能调控具有重要意义, 同时表明它在印刷防伪领域具有广泛的应用前景。未来的研究可以进一步优化合成条件和油墨配方, 以提升荧光效率和稳定性, 拓展它在实际应用中的潜力和范围。

参考文献:

- [1] 白炳林, 杜桑, 李明佳, 等. 基于水相剥离的单壁碳纳米管薄膜透光和导电特性研究[J]. 化工学报, 2024, 75(7): 2680-2687.
BAI B L, DU S, LI M J, et al. Light Transmission and Conductive Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films Based on Aqueous Phase Exfoliation[J]. Journal of Chemical Engineering, 2024, 75(7): 2680-2687.
- [2] NOVIKOV I V, RAGINOV N I, KRASNIKOV D V, et al. Fast Liquid-Free Patterning of SWCNT Films for Electronic and Optical Applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149733.
- [3] 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.
- [4] PARK S J, PARK J Y, CHUNG J W, et al. Color Tunable Carbon Quantum Dots from Wasted Paper by Different Solvents for Anti-Counterfeiting and Fluorescent Flexible Film[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123200.
- [5] RU Y, WATERHOUSE G I N, LU S Y. Aggregation in Carbon Dots [J]. Aggregate, 2022, 3(6): e296.
- [6] TAO S, FENG T, ZHENG C, et al. Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(17): 5182-1588.
- [7] KHAN M E, MOHAMMAD A, YOON T. State-of-the-Art Ddevelopments in Carbon Quantum Dots (CQDs): Photo-Catalysis, Bio-Imaging, and Bio-Sensing Applications[J]. Chemosphere, 2022, 302: 134815.
- [8] LIAO S, LONG X, MA Y, et al. Synthesis of Multicolor Fluorescent Carbon Dots from Zanthoxylum Bungeanum and Their Application in Fluorescent Anti-Counterfeiting Ink[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2023, 445: 115066.
- [9] 王秋菊, 郭群, 周腾飞, 等. 紫外荧光防伪油墨在胶印应用中的注意事项[J]. 印刷技术, 2022(3): 34.
WANG Q J, GUO Q, ZHOU T F, et al. Considerations on the Application of Ultraviolet Fluorescent Anti-Counterfeiting Ink in Offset Printing[J]. Printing Technology, 2022(3): 34.

- [10] 刘宇航, 丁文伟, 臧志通. 光致发光型防伪油墨[J]. 中国包装, 2023, 43(4): 8-11.
- LIU Y H, DING W W, ZANG Z T. Photoluminescent Anti-Counterfeiting Ink[J]. Chinese Packaging, 2023, 43(4): 8-11.
- [11] 邵轩, 刘盛铭, 梅治国, 等. 纳米纤维素/乙基纤维素超细泡孔柔性膜的制备[J]. 化工新型材料, 2023, 51(增刊 2): 352-356.
- SHAO X, LIU S M, MEI Z G, et al. Preparation of Nanocellulose/Ethylcellulose Ultrafine Vesicular Flexible Membranes[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(Sup. 2): 352-356.
- [12] 汪秋桐, 潘凯. 柔性白色荧光纳米纤维膜的制备方案[C]// 中国复合材料学会, 2017: 1.
- WANG Q T, PAN K. Preparation Scheme of Flexible White Fluorescent Nanofiber Membrane[C]// Chinese Society for Composite Materials, 2017: 1.
- [13] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2010, 49(38): 6726-6744.
- [14] 张佰发, 王英骥. 基于碳点的荧光探针设计策略与传感应用[J]. 化学分析计量, 2024, 33(6): 127-136.
- ZHANG B F, WANG Y J. Design Strategy and Sensing Application of Fluorescent Probes Based on Carbon Dots[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(6): 127-136.
- [15] 刘红英, 黄成, 戴大响, 等. 一步法水热合成枸杞荧光碳点及对 Fe^{3+} 的灵敏检测[J]. 分析化学, 2018, 46(10): 1610-1617.
- LIU H Y, HUANG C, DAI D X, et al. One Step Hydrothermal Synthesis of Fluorescent Carbon Point of Lycium Barbarum and Sensitive Detection of Fe^{3+} [J]. Analytical Chemistry, 2018, 46(10): 1610-1617.
- [16] 赫春香, 代鑫, 李玉莹, 等. 邻氨基酚-邻苯二胺共聚物/PVC 膜电极直接电位法测定高酸度[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2019, 42(2): 210-214.
- HE C X, DAI X, LI Y Y, et al. Determination of High Acidity by Potentiometric Analysis with O-Aminophenol-co-Phenylenediamine Copolymer/PVC Electrode[J]. Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition), 2019, 42(2): 210-214.
- [17] DING H, LI X H, CHEN X B, et al. Surface States of Carbon Dots and Their Influences on Luminescence[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(23): 231101.
- [18] CUI L, REN X, SUN M T, et al. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications[J]. Nanomaterials, 2021, 11(12): 3419.
- [19] XU X K, MO L Q, LI Y D, et al. Construction of Carbon Dots with Color-Tunable Aggregation-Induced Emission by Nitrogen-Induced Intramolecular Charge Transfer[J]. Advanced Materials, 2021, 33(49): e2104872.
- [20] LIU C, ZHAO Z, ZHANG R L, et al. Strong Infrared Laser Ablation Produces White-Light-Emitting Materials via the Formation of Silicon and Carbon Dots in Silica Nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(15): 8266-8272.
- [21] SONG X P, ZHAO S Y, XU Y, et al. Preparation, Properties, and Application of Lignocellulosic-Based Fluorescent Carbon Dots[J]. ChemSusChem, 2022, 15(8): e202102486.
- [22] SKALTSAS T, STERGIU A, CHRONOPOULOS D D, et al. All-Carbon Nanosized Hybrid Materials: Fluorescent Carbon Dots Conjugated to Multiwalled Carbon Nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(16): 8550-8558.
- [23] WANG M Z, ZHU H J, LIU B X, et al. Bifunctional Mn-Doped N-Rich Carbon Dots with Tunable Photoluminescence and Oxidase-Mimetic Activity Enabling Bimodal Ratiometric Colorimetric/Fluorometric Detection of Nitrite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(39): 44762-44771.