

荧光碳点及其水凝胶的研究进展

魏 来¹ 涂小进¹ 徐 宗¹ 余 磊¹ 王建颖²

(1.武汉软件工程职业学院环境与生化工程学院,武汉市药物增溶工程技术研究中心,武汉 430205;
2.湖北大学材料科学与工程学院,武汉 430062)

摘 要 荧光碳点及其水凝胶材料由于其优异性质如生物相容性、发光稳定性等在光电器件、传感器和显示器等领域起到了重要作用。综述了荧光碳点及其荧光水凝胶材料的研究进展。详述了荧光碳点的两类制备方法:自上而下和自下而上制备法;3 种碳点基水凝胶:碳点/小分子凝胶剂复合凝胶、碳点/天然高分子复合凝胶和碳点/合成高分子复合凝胶。最后,探讨了该领域亟待解决的问题,并进行了展望。

关键词 碳点,水凝胶,荧光,进展

Progress on fluorescent CDs and their hydrogel

Wei Lai¹ Tu Xiaojin¹ Xu Zong¹ Yu Lei¹ Wang Jianying²

(1.School of Environmental and Biochemical Engineering,Wuhan Vocational College of Software and Engineering,Wuhan Pharmaceutical Solubilization Engineering Technology Research Center,Wuhan 430205;2.School of Material Science and Technology,Hubei University,Wuhan 430062)

Abstract Carbon dots (CDs) and their fluorescent hydrogels play an important role in the optoelectronic devices, sensors, and displaying field owing to unique properties, including biocompatibility and photoluminescence stability. Advances on study of CDs and their fluorescent hydrogels were summarized. Two kinds of preparation methods, including bottom-up method and top-down method, and three kinds of CDs-based hydrogels, such as CD/nanogel composites, CDs/natural macromolecules composite, CDs/synthetic polymers composite, were discussed in detail. Finally, the perspective of key problem and development of novel fluorescent hydrogels materials was proposed.

Key words carbon dots, hydrogel, fluorescent, progress

2004 年, Xu 等^[1] 在采用电泳法对单壁碳纳米管(SWCNTs)进行分离和纯化过程中无意间发现了一种粒径很小的球形碳纳米颗粒,并通过荧光测试检测到这种球形碳纳米颗粒具有较强的荧光性质。2006 年, Sun 等^[2] 提出了一种通过表面钝化方法产生具有荧光发射增强的碳点的合成路线并首次对这些球形纳米颗粒命名为“碳点”。碳点是一种粒径很小(小于 10nm)的球形碳纳米级荧光材料,不仅像许多传统半导体量子点一样具备良好的光学性能(荧光发射尺寸相关性、抗光漂白性及上转换荧光发射等),还具备许多自身的优点:具有优异的水分散性、毒性小、良好的荧光稳定性等。这些优异的特性使得碳点在医疗诊断、药物传输、细胞成像、催化、检测及光电材料领域有着非常广阔的应用前景^[3-5]。

碳点制备方法一般可分为两大类:自上而下和自下而上合成法。在此基础上,由这一新型的荧光物质碳点和水凝胶基质结合制备而得的水凝胶是一类新型的纳米复合荧光水凝胶材料,由于其具有生物相容性、降解性、刺激响应性以及荧光特性等特点,大大扩展了其在探针^[6-7], 形状记忆^[8-9], 开关^[10-11] 和生物检测^[12-14] 等方面的应用范围。

1 荧光碳点的制备方法

制备碳点的方法可以分为两大类:自上而下制备合成法和自下而上制备合成法^[15]。自上而下法是将粒径大的碳材料分离成小的颗粒,而后对碳颗粒表面进一步修饰,从而提高其荧光性能,但此种方法难以将碳骨架彻底粉碎成纳米级别的颗粒,产率

基金项目:湖北省科技厅自然科学基金(2019CFB825);湖北省教育厅自然科学基金(Q20161010)

作者简介:魏来(1980-),女,博士,讲师,主要从事新型化工环保材料研究。

相对较低。主要包括以下方法:电弧法^[1]、激光刻蚀法^[16-17]、电化学法^[18-21]等。自下而上法则是直接对碳源进行碳化,并对碳纳米颗粒进行改性、钝化等处理后获得荧光碳点,其中有多步的化学反应,包括化学氧化以及聚合反应,主要有以下几种方法:微波法、燃烧法、水热合成法等。

1.1 电弧法

碳点的首次制备方法即为电弧法。2004年,Xu等^[1]在做稀硝酸处理电弧实验时,利用电泳法对悬浮液进行分离时无意间得到一种粒径很小的球形碳纳米颗粒,并通过荧光检测到这种碳纳米颗粒具有较强的荧光性质。所制备的碳纳米颗粒在测试条件下可呈现出3条不同电泳条带,与此同时,在366nm紫外光激发下可分别发出绿色、黄色和橙色这3种不同的荧光。

1.2 激光刻蚀法

激光刻蚀法主要是通过用激光束对碳靶进行强烈照射,进而纳米碳颗粒会从碳靶上脱落下来,得到一种纳米级的碳纳米颗粒—碳点。2006年,Sun等^[2]首次利用激光刻蚀法制备了一种新型荧光碳点。在Ar以及水蒸汽的环境下,用铷:镱激光刻蚀石墨粉,硝酸氧化后用聚乙二醇1500(PEG1500)钝化,除杂取上清液,得到粒径为5nm左右的强荧光的颗粒,并命名为碳点。在激光刻蚀法中,用于制备碳靶的碳原材料比较容易获取,由于制备而得的碳颗粒粒径达不到纳米级别,在后续处理过程离心分离中容易被离心去除,造成此方法制备碳点的产率很低,不能满足正常需求。在此基础上,Cao等^[16]利用激光刻蚀法制备了荧光碳点并利用聚合物对其表面进行了改性,从而增强了其荧光发射性能。Yang等^[17]采用聚乙二醇(PEG)作为钝化剂对激光刻蚀法得到的荧光碳点进行表面改性,并将其与传统无机半导体CdSe/ZnS量子点应用于细胞毒性进行对比,发现荧光碳点具有优异的生物相容性以及荧光成像能力,从而在生物医疗应用中具有巨大潜力。

1.3 电化学法

电化学法主要是使用直流电源在一定范围的电流密度与适当的电解液中,以铂丝和石墨棒分别作为阳极和阴极制备合成碳点^[18-20]。2007年,Zhou等^[21]利用电化学法首次制备出了碳点。在实验制备操作过程中,采用高氯酸四丁铵(0.1mol/L)的乙腈溶液作为电解液,以多壁碳纳米管(MWCNTs)为

工作电极,同时,铂作为对电极,Ag/AgClO₄为参比电极,通过循环伏安法制备了发射蓝光荧光的碳点,量子产率为6.4%,碳点粒径为2.8nm。近年来,由于可以通过调控电流以及电压来控制合成的碳点粒径,大大提升了电化学氧化法的发展空间^[22]。另外,由于制备成本低廉、可操作性高、产量大等优点都是其能够进一步发展的基础。但是此方法美中不足之处就是制备的碳点的荧光产率都很低,例如:2011年,Bao等^[23]利用碳纤维束作工作电极,铂和银线分别用作对电极和参考电极,电解法制备的碳点荧光量子产率仅有1%左右,进而,Li等^[24]利用电解碱性溶液的方法制备出的碳点荧光量子产率则可达12%左右。

1.4 微波法

微波法采用合适的碳的前驱物或者加入些许化学添加物,通过在微波炉内短时间微波处理而制备碳点的方法。相比于其他制备方法,由于制备流程简单、合成时间短,成为碳点制备的常规方法之一。2009年,Zhu等^[25]将一些特定的碳水化合物和聚乙二醇200(PEG200)的混合水溶液混合,然后,在500W微波加热条件下处理可制得一种新型碳点。此方法可通过改变微波处理时间来调制碳点的某些荧光特性。2012年,Qu等^[26]将柠檬酸和尿素在水中均匀混合,然后,在750W微波加热条件下处理一定时间可制备一种深棕色的固体,紧接着,将上述的深棕色固体在真空干燥箱内以60℃处理1h左右后可制备一种荧光量子产率为14%左右的碳点。

1.5 燃烧法

燃烧法是早期制备碳点的主要方法之一,在2007年,Liu等^[27]将蜡烛燃尽的余灰在浓硝酸存在条件下进行回流实验,然后,调节溶液的pH,使用透析等方法制备而得的碳点荧光量子产率仅有1%左右。随后,对制备工艺进行改良,将得到的悬浮液静置在丙酮中,离心去除沉淀物,可得到粒径不同的碳点。改变离心力的大小,得到碳点的粒径也不一样,转速减慢的条件下可得到大粒径的碳点;相反,加快转速则可得到粒径较小的碳点。粒径较小的碳点在紫外光照射下可发射出绿色荧光,其量子产率可达10%左右。

1.6 水热合成法

水热合成法是通过将合适的碳的前驱物溶解或分散在水中,随后放入高压反应釜中在高温高压条件下反应制备碳点,是目前研究最为广泛的一种可

大量制备碳点的方法。Zhang 等^[28]首次报道了水热合成法获得碳点,使用一步法制得,将抗坏血酸溶解在水和乙醇的混合溶剂里面,置于反应釜内 180℃ 反应 4h,最后可得到尺寸为 2nm 的碳点,但是量子产率只有 6.79%。历经科研工作人员的研究和不断努力,水热合成法制备荧光碳点的理论和实践得到突飞猛进的发展。例如:Dong 等^[29]利用 L-半胱氨酸和柠檬酸混合置于水热反应釜内,在 200℃ 下反应 3h 制备出了一种荧光量子效率高达 73% 的荧光碳点。Zhu 等^[30]利用柠檬酸和乙二胺作为前驱物通过水热合成法制备了一种高产率(58%)、高荧光效率(80%)的荧光碳点。2014 年, Li 等^[31]以无水柠檬酸和乙二胺为原料,加入螯合剂氢氧化镁,在反应釜中 200℃ 反应 3h,经过过滤以及透析等除杂步骤,可得到粒径为 1~2nm 的碳点,量子产率高达 83%。

2 碳点基荧光水凝胶

2.1 碳点/小分子凝胶剂复合凝胶

近年来,一些低分子量凝胶剂可以通过自身相互作用并自组装成纤维网络结构从而得到一种基于小分子的水凝胶。由于小分子凝胶剂的多功能性、可逆性,制备工艺简单等优点,引起了国内外学者的强烈兴趣。而将碳点与上述小分子凝胶剂进行结合从而可以得到一种新型的碳点/小分子凝胶剂复合凝胶成为此领域的研究热点之一。Cayuela 等^[32]将碳点引入到基于 5-氨基水杨酸的低分子量盐凝胶中,从而得到一种新型混合碳点基荧光水凝胶。碳点在其中起到了交联剂的作用从而增强其凝胶化过程,重要的是,碳点的引入使此复合荧光凝胶的荧光强度得到显著增强。此外,此复合荧光凝胶可以对重金属 Pb^{2+} 进行检测。在此基础上,Cayuela 等^[33]通过简单混合碳点和小分子凝胶剂制备了基于碳点的水凝胶传感器,并用于检测重金属 Ag^+ 离子。此复合荧光凝胶不仅具有很好的荧光强度,碳点的引入还显著提高了此凝胶对金属离子的选择性, Ag^+ 检测限达到 $0.55\mu\text{g/mL}$ 。这些由无毒的小分子凝胶和碳点组成的新型凝胶具有很好的生物相容性并为其在医学方面的应用,如诊断、药物活化或缓慢释放等领域奠定了基础。

2.2 碳点/天然高分子复合凝胶

除了小分子凝胶剂以外,碳点还可与天然高分子进行结合从而制备出碳点/天然高分子复合凝胶,

其在生物检测及药物输送等方向具有很大的应用前景。最近,Konwar 等^[34]通过使用壳聚糖上的正电荷和碳点上的负电荷之间的静电相互作用制备了一种新型的壳聚糖-碳点纳米复合水凝胶薄膜,与单一的壳聚糖水凝胶薄膜相比,其表现出较好的热稳定性和较强的机械强度。Bhattacharya 等^[35]将一种两亲性碳点引入到抗坏血酸基水凝胶中从而制备了一种新型的抗坏血酸基荧光水凝胶,此水凝胶可用作检测活性氧(ROS)的传感器。其检测机制为,活性氧诱导抗坏血酸氧化,从而导致水凝胶网络塌陷,进而导致荧光碳点聚集以及荧光淬灭。此复合荧光水凝胶表现出很好的灵敏度并用于细胞中活性氧的检测。除此之外,Gogoi 等^[36]首先利用天然产物-壳聚糖合成了一种荧光碳点,进而将此荧光碳点与琼脂糖进行混合从而制备了一种新型的碳点基琼脂糖水凝胶,利用水凝胶基质中的碳点,对各种重金属离子(Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} 和 Mn^{2+})进行检测,重要的是,此复合荧光水凝胶薄膜可以用作重金属离子的膜分离平台。

2.3 碳点/合成高分子复合凝胶

碳点通过非共价物理填充到水凝胶基质中形成的碳点/合成高分子复合水凝胶是目前碳点基复合荧光水凝胶的主要制备方式。王朝阳课题组等^[37]将碳点加入到聚乙烯醇(PVA)水凝胶中通过反复冻融法制备碳点基 PVA 水凝胶。由于碳点具有纳米级的尺寸和丰富的表面活性基团使得碳点成为 PVA 结晶理想的成核剂,加入碳点的 PVA 水凝胶可形成致密均匀的网络,大大提高了水凝胶的机械性能。在此基础上,王朝阳课题组等^[38]通过碳点和水凝胶基质之间的非共价相互作用(氢键相互作用等)将碳点作为物理交联剂引入聚丙烯酰胺(PAM)中从而得到一种新型的碳点基 PAM 复合水凝胶。这种基于碳点的 PAM 水凝胶的力学性能得到明显改善,断裂强度可达 200kPa,而断裂伸长率可高达 3700%,在溶胀平衡态,断裂伸长率还可保持在 650%。在此基础上,本课题组^[39]利用碳点易于表面修饰的特点将碳点进行共价改性处理,以改性碳点作为共价交联中心,采用紫外光聚合法制备了一种具有良好机械性能的高强度荧光聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶。通过荧光分光光度计测得碳点基荧光水凝胶薄膜的荧光性质与碳点水溶液的荧光性质相似并且在较长时间内趋于稳定。此外,可以通过控制碳点的含量来改变荧光水凝胶薄膜的荧光

强度,随着碳点含量的增加,荧光强度随之递增。更重要的是,可以通过改变含水量和碳点含量来调节荧光水凝胶的机械性能。通过力学性能测试测得具有1%碳点含量的荧光水凝胶在10%含水量条件下拉伸应力可达到12MPa左右。通过扫描电镜(SEM)表征了经冷冻干燥处理的荧光水凝胶,发现其内部具有相对有序的“阶梯”状结构。这一有序的微观结构将对其力学性能起到至关重要的作用。

3 结语与展望

首先详细探讨了荧光碳点的各种制备方法,诸如电化学法、激光刻蚀法、微波法及水热合成法等。制备方法的不同造成碳点结构与特性也会呈现出多样性。例如电化学法是将石墨棒或其他碳材料作为工作电极在强酸性电解液中通过电化学腐蚀法制备出碳点,由于制备成本低廉、可操作性高、产量大等优点都是其能够进一步发展的基础。但是电化学法最大的缺点是制备的碳点荧光产率很低,使其应用受到很大局限。激光刻蚀法主要是通过对碳靶进行激光束强烈照射,进而将纳米碳颗粒从碳靶上剥落下来得到一种纳米级的碳颗粒—碳点。在激光刻蚀法中,制备碳靶所使用的碳材料各式各样,但大部分制得的碳颗粒粒径达不到纳米级,在后续处理过程的离心步骤中沉降并被弃去,使其制备碳点的产率较低;除此之外,该方法制备的碳点粒径十分不均匀,纯度也相对较低;微波法是采用合适的碳的前驱物或者加入些许化学添加物,通过在微波炉内一定时间的微波处理而制备碳点的方法。相较于其他制备方法,微波法使碳点的合成步骤大大简化,逐渐演变成为制备碳点的主流方法,但反应太过剧烈、后续产物纯度不够。水热合成法则是通过将合适的碳的前驱物放入反应釜中在高温高压的条件下水热制备碳点,这种方法制备过程简单、碳点产率较高,通过水热法制备可将碳源和胺类协同作用以得到量子效率高的碳点。

在此基础上,大多数荧光水凝胶是通过在化学交联过程中将各种荧光物质嵌入到水凝胶基质中而形成的,它们的荧光性质会受到荧光物质在不同苛刻化学环境下泄漏的影响。荧光水凝胶并没有有效解决自身结构的不均匀性和缺少能量耗散机制,力学性能、恢复性和自愈性较差的问题。迄今为止,为了提高荧光水凝胶的综合性能赋予荧光水凝胶更多的功能以满足不同应用领域的需求,需要研究人员

们关注并研发具有特殊性能的新型荧光水凝胶的制备方法。因此,在未来开发出具有良好综合性能(包括无毒、机械强度高、荧光稳定)的新型水凝胶将具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [2] Sun Y, 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.
- [3] Wang X, Cao L, Yang S T, et al. Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(31): 5310-5314.
- [4] Cao L, Wang X, Meziani M, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11318-11319.
- [5] Zhao Q, Zhang Z, Huang B, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite [J]. *Chemical Communications*, 2008, 41(41): 5116-5118.
- [6] Wada A, Tamaru S, Ikeda M, et al. MCM-enzyme-supramolecular hydrogel hybrid as a fluorescence sensing material for polyanions of biological significance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(14): 5321-5330.
- [7] Wang D, Liu T, Yin J, et al. Stimuli-responsive fluorescent poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels labeled with phenylboronic acid moieties as multifunctional ratiometric probes for glucose and temperatures [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 2282-2290.
- [8] Hao M, Peng X, Gu J, et al. Self-healable macro-/microscopic shape memory hydrogels based on supramolecular interactions [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(82): 12277-12280.
- [9] Guo W, Lu C, Orbach R, et al. pH-stimulated DNA hydrogels exhibiting shape-memory properties [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 73-78.
- [10] Kim S, Hwang I, Gwon S, et al. Photoregulated optical switching of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel in aqueous solution with covalently attached spironaphthoxazine and D- π -A type pyran-based fluorescent dye [J]. *Dyes and Pigments*, 2010, 87(2): 158-163.
- [11] Bat E, Lin E, Saxer S, et al. Morphing hydrogel patterns by thermo-reversible fluorescence switching [J]. *Macromolecular Rapid Communication*, 2014, 35(14): 1260-1265.
- [12] Generalova A, Sizova S, Zdobnova T, et al. Submicron polymer

- particles containing fluorescent semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS for bioassays[J]. *Nanomedicine*, 2011, 6(2): 195-209.
- [13] Tokuda T, Takahashi M, Uejima K, et al. CMOS image sensor-based implantable glucose sensor using glucose-responsive fluorescent hydrogel[J]. *Biomedical Optics Express*, 2014, 5(11): 3859-3870.
- [14] Li L, Yan B, Yang J, et al. Novel mussel-inspired injectable self-healing hydrogel with anti-biofouling property[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1294-1299.
- [15] Baker S. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726-6744.
- [16] Cao L, Wang X, Meziani M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11318-11319.
- [17] Yang S T, Wang X, Wang H, et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(42): 18110-18114.
- [18] Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [19] Lu J, Yang J, Wang J, et al. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(8): 2367-2375.
- [20] Zheng L, Chi Y, Dong Y, et al. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4564-4565.
- [21] Zhou J, Booker C, Li R, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(4): 744-745.
- [22] Zhang B, Liu C, Liu Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(28): 4411-4414.
- [23] Bao L, Zhang Z, Tian Z, et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(48): 5801-5806.
- [24] Li H, He X, Kang Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [25] Zhu H, Wang X, Li Y, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties[J]. *Chemical Communications*, 2009(34): 5118-5120.
- [26] Qu S, Wang X, Lu Q, et al. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(49): 12381-12384.
- [27] Liu H, Ye T, Mao C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(34): 6473-6475.
- [28] Zhang B, Liu C, Liu Y. A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 10(28): 4411-4414.
- [29] Dong Y, Pang H, 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.
- [30] Zhu S, Meng Q, Wang L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14): 3953-3957.
- [31] Li F, Liu C, Yang J, et al. Mg/N double doping strategy to fabricate extremely high luminescent carbon dots for bioimaging[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3201-3205.
- [32] Cayuela A, Kennedy S, Soriano M, et al. Fluorescent carbon dot-molecular salt hydrogels[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(11): 6139-6146.
- [33] Cayuela A, Soriano M, Kennedy S, et al. Fluorescent carbon quantum dot hydrogels for direct determination of silver ions[J]. *Talanta*, 2016, 151: 100-105.
- [34] Konwar A, Gogoi N, Majumdar G, et al. Green chitosan-carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 238-245.
- [35] Bhattacharya S, Sarkar R, Nandi S, et al. Detection of reactive oxygen species (ROS) by a carbon-dot-ascorbic acid hydrogel[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 89(1): 830-836.
- [36] Gogoi N, Barooah M, Majumdar G, et al. Carbon dots rooted agarose hydrogel hybrid platform for optical detection and separation of heavy metal ions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3058-3067.
- [37] Hu M, Gu X, Hu Y, et al. PVA/Carbon dot nanocomposite hydrogels for simple introduction of Ag nanoparticles with enhanced antibacterial activity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(11): 1352-1362.
- [38] Hu M, Gu X, Hu Y, et al. Low chemically cross-linked PAM/C-dot hydrogel with robustness and superstretchability in both as-prepared and swelling equilibrium states[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(8): 3174-3183.
- [39] Wang J Y, Ma X F, Wei L, et al. Construction of high-strength p(HEMA-co-AA) fluorescent hydrogels based on modified carbon dots as chemically crosslinkers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296: 745-752.