

碳量子点的合成及应用研究进展

叶晓阁¹, 李冬娜^{1,2}, 王召霞², 黄煜琪², 马晓军¹

(1.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.浙江大胜达包装股份有限公司, 杭州 311215)

摘要:碳量子点(CQDs)作为一种新型的纳米材料,因其独特的光学性质、优异的生物相容性和环境稳定性而广泛应用于各个领域,其合成方法主要包括自上而下法和自下而上法。本文主要对碳量子点的发展来源、合成方法和应用研究进展进行概述,并对其未来发展方向进行了展望。目前,CQDs研究面临合成流程复杂且条件严苛、荧光机制不确定、固态下极易发生荧光猝灭等难题。在今后的研究中,可以尝试改良实验条件或设计新路线,从而优化CQDs的合成方法;通过化学修饰或物理手段引入功能基团、掺杂元素,从而改善表面性质,并兼顾环境友好与生物相容性;应积极探索其在新能源、催化、生物医学等领域新应用,强化多学科合作,协同攻克CQDs合成、性能调控及应用开发难题。

关键词:碳量子点;合成方法;生物相容性;应用进展

碳在自然界中分布广泛,约占地壳元素总含量的0.027%。该元素以单质和化合物两种主要形式存在,其单质形态呈现多样化的结构特征:包括一维结构的碳纳米管、二维结构的石墨烯,以及三维结构的金刚石和石墨等。随着科技的进步,包括碳基纳米材料在内的各种新型碳材料不断涌现。其中,碳量子点(CQDs)是一类具有荧光性能的零维碳纳米材料,一般直径小于10 nm,形状为准球形^[1]。CQDs具有独特的光致发光特性和水溶性好、细胞毒性低、易表面官能化等优点。其光致发光特性使得CQDs在生物传感、离子检测、光电催化、食品质量分析和防伪等领域得到了广泛应用^[2],因此受到研究学者们的特别关注,被认为是一种非常有前景的材料。

理论上,几乎所有含碳的物质都可以作为碳源用于制备CQDs,比如含碳小分子物质、碳靶、碳纳米管、石墨和生物质大分子资源等。其中,生物质大分子资源的储量丰富,天然可再生,但当前对生物质废弃物的有效利用率却很低。重要的是,生物

质废弃物的碳含量高,若以其为碳前驱体,通过一定流程便可以制备生物质CQDs^[3]。相比于传统量子点,生物质CQDs的荧光更加稳定,且具有优异的生物相容性。除此之外,发展生物质CQDs可以节约生产成本,同时实现对废弃物的高值化利用。因此,利用生物质废弃物制备CQDs的研究受到普遍关注^[4]。目前,研究人员已经制备了多种生物质CQDs,但由于荧光强度较弱、量子产率和得率相对较低,限制了其规模化生产及应用。所以,还需要进一步通过调整水热碳化条件,利用合适的改性方法对CQDs表面进行功能化改性,从而制备高荧光强度、高量子产率和高得率的CQDs。

1 碳量子点的发展概述

CQDs主要由碳、氢、氧三种元素组成,且其表面通常含有羧基和羟基官能团活化位点,如图1所示。CQDs是于2004年被偶然发现的,XU等^[5]在研究制备单壁碳纳米管的过程中,从粗烟尘中分离出了两种新型纳米材料,其中一种颗粒状混合物因能

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(32301527);中国博士后基金项目(2024M752169);杭州市萧山区重大科技计划项目(2023112);山西省高等学校科技创新项目(2023L392)

作者简介:叶晓阁(1998—),硕士研究生;通信作者:李冬娜,副教授,hrilenary510@tust.edu.cn;王召霞,高级工程师,wzx@sdgroup.cn。

发出荧光而受到关注,从而发现了这种有趣的纳米材料。2006年,SUN等^[6]采用激光消蚀石墨靶,并用聚乙二醇对其表面进行钝化处理,最终获得了直径约为5 nm的高光致发光性能的荧光纳米粒子,并首次正式称其为CQDs。

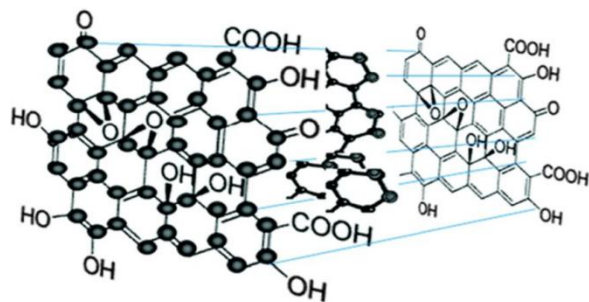


图1 碳量子点的结构图^[1]

国内外科学家进行了大量实验,以制备具有优异荧光性能和可广泛应用的CQDs,并取得了一定成果^[7]。但是,利用不同类型碳源、不同的合成方法制备的CQDs,其结构和荧光性能还有很大不同。相比有机小分子,利用生物质废弃物为碳源,不仅可以降低合成CQDs的成本,还可以变废为宝,实现废弃物的高值化利用,减少环境污染。当前,元素掺杂已成为合成高荧光性能碳量子点(CQDs)的重要策略,常用掺杂元素有氮、硫和磷等^[8]。元素掺杂后合成的CQDs,光致发光性能得到明显改善,但对其准确的发光机理尚不清楚^[9]。

2 碳量子点的来源

CQDs前驱体的种类众多。理论上,合成CQDs的碳源可以是自然界中所有含碳的物质。常用碳源有柠檬酸、氨基酸、葡萄糖等简单小分子物质^[10],还有玉米秸秆发酵物、废弃果皮、碱木质素等复杂生物质大分子^[11],二者都可以用来制备具有强荧光性能的CQDs,多数研究人员目前依旧使用含碳小分子化合物作为碳源。虽然可再生生物质资源备受关注,是有机小分子碳源的潜在替代品,但生物质的成分复杂,导致反应过程的可控性低,热解过程需要的能耗大;而且,以生物质为碳源制备的CQDs表现出低量子产率和弱荧光强度,这使得生物质CQDs在实际应用中受到巨大限制。因此,在以生物质为碳源时,通过添加改性剂或者掺杂元素对CQDs表面进行功能化改性以制备多功能的CQDs,不仅能提高CQDs的荧光性能、扩大其应用

范围,还可以实现更高的经济效益。近年来,高效利用生物质大分子制备CQDs依旧是广大研究者们关注的热点。

2.1 含碳小分子碳源

以含碳小分子物质作为碳源的优势是小分子物质所含元素的种类及其分子结构较明确,且小分子物质经水热反应易分解。所以,以含碳小分子物质为碳源更容易对CQDs的发光机理进行探究,进而使得其发光性质有更好的可控性。以含碳小分子物质为碳源的研究已有很多,例如,TAM等^[12]以小分子柠檬酸(CA)为碳源,添加氨水,通过自下而上的一步水热技术合成了一种氮元素掺杂的石墨烯量子点(N-GQDs)。由于引入了氮原子,N-GQDs呈现亮绿色发光,量子产率高达30.7%,且N-GQDs可以作为荧光探针用于检测 Fe^{3+} 。SHARMA等^[13]以药用植物大花马利筋(*Calotropis gigantea*)叶片提取物为碳源,采用微波辅助绿色合成法成功制备了碳量子点(CQDs)。该方法具有环保、低成本及操作简便等优势,所合成的CQDs尺寸分布为2.7~10.4 nm,荧光量子产率达到4.24%,表面呈负电性(Zeta电位为-13.8 mV),且富含 sp^2 和 sp^3 杂化碳结构。通过优化荧光染色技术,该CQDs在细胞定位及生物污染监测中表现出优异的性能,为生物成像和环境监测领域提供了新的研究工具和技术思路。除此之外,JANUS等^[14]提出了一种CQDs表面修饰方法,其以葡萄糖为前体,偶联罗丹明衍生物,制备了具有优异发光性能和良好抗氧化活性的CQDs,量子产率高达17%,且对L929小鼠成纤维细胞无细胞毒性。CQDs表现出优异的光稳定性和可调性能,在医学和药学领域具有广阔的应用前景,可用于生物成像、细胞标记等。

2.2 含碳大分子碳源

含碳大分子物质主要可分为石墨及其衍生物、大分子生物质及线性聚合物。早期使用的碳前驱体一般来源于石墨类的衍生物,例如碳纳米管、碳靶以及石墨烯等,这些前驱体的共同特点是具有高度共轭的碳结构,能够在CQDs中形成晶格条纹,从而赋予其特殊的物理化学性质;但由于石墨自身的惰性,对其改性较为困难,产量难以提高。然而,大分子生物质材料作为一种绿色、廉价、可持续和可再生的碳源,在可扩展的CQDs生产中脱颖而出。由于生物质的种类丰富且来源广泛,废弃生物质的

成本低于绝大多数其他碳前驱体(小分子物质和大分子碳)。不同类型的生物质原料,如各种植物叶片、草、水果、稻壳、咖啡渣和木炭已被用于制备CQDs^[7]。据报道^[15],以植物叶片为原料可以在不使用任何钝化剂、还原剂、氧化剂或有机溶剂的情况下生产CQDs,使绿色生产成为可能。这是因为生物质结构中已经存在各种官能团,与致密有序的单组分石墨烯或碳纳米管相比,更容易分解。

LU等^[16]采用低成本的柚皮废料为碳源,首次报道了通过水热法制备具有良好水溶性荧光碳纳米粒子(CPs)的方法,随后其以CPs作为荧光传感器对重金属 Hg^{2+} 进行了检测实验。结果表明:该传感系统可实现对 Hg^{2+} 的特异性选择,检测限低至 4.61×10^{-5} mg/L。LIU等^[17]以竹叶为碳源,采用水热法首次成功合成了高量子产率的CQDs,采用静电吸附法将聚乙烯亚胺(BPEI)包覆在CQDs表面后,以得到的BPEI-CQDs为荧光探针可实现对 Cu^{2+} 有特异性选择,且 Cu^{2+} 检测限(LOD)低至0.73 mg/L,动态范围为0.021~4.23 mg/L。可见,BPEI-CQDs对环境水样中 Cu^{2+} 的分析具有巨大潜力。

除此之外,VELMURUGAN等^[18]以新鲜番石榴叶提取物为碳前驱体,采用水热法制备蓝色荧光CQDs。实验表明:在激发波长为350 nm和450 nm的紫外光下,CQDs表现出明亮的蓝色荧光发射。并且,质量浓度为80 $\mu\text{g/mL}$ 的CQDs对水源性致病细菌大肠杆菌和伤寒沙门氏菌的生长有抑制作用。

3 碳量子点的合成方法

近年来,随着研究的逐渐深入,已经发现了大量制备具有显著光致发光特性的CQDs的方法。合成CQDs的方法以不同的碳源为基础,主要可以分为自上而下(Top-down)法和自下而上(Bottom-up)法两大类(参见图2),其中自上而下法主要通过物理或化学手段将大尺寸的碳结构粉碎成纳米级颗粒,而自下而上法则基于有机小分子作为前驱体,通过化学反应制备CQDs^[19]。

3.1 自上而下法

通过自上而下法制备CQDs的前驱体通常是二维或三维大尺寸且含有碳原子 sp^2 杂化的碳材料,如石墨烯、石墨酸、碳纤维和碳纳米管等。这些材料在较强的加热条件下,如电弧放电、电化学氧化、强酸刻蚀(硝酸、硫酸)和激光烧蚀等,能够将大块的

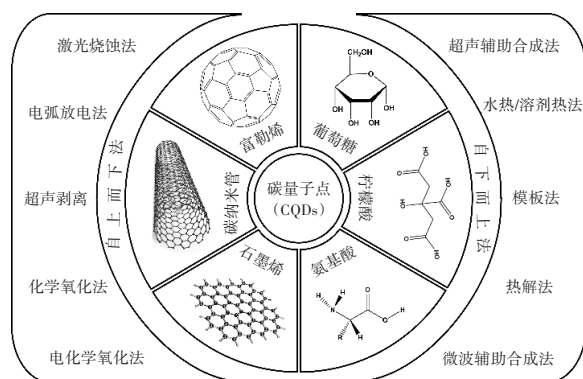


图2 碳量子点的合成方法

碳材料剥离成粒径为几十纳米的荧光CQDs。但这类方法的缺点是原材料消耗大,反应条件严格,设备精度要求高,制备的CQDs存在复杂的杂质,难以纯化;还存在无法调控CQDs尺寸和产率低等问题。

ZHANG等^[20]用富勒烯碳烟(FCS)作为碳前驱体,采用自上而下的方法,在浓 HNO_3 和 H_2SO_4 的混合酸中回流,成功地将FCS转化为CQDs。结果表明:与用其他原料通过类似方法制备的CQDs相比,用FCS制备的CQDs具有较高的荧光量子产率,达3%~5%;且在很宽的pH值范围内具有高度的光稳定性,对高离子强度和长期紫外线照射表现出良好的抵抗力。LIMOSANI等^[21]通过自上而下法合成氮掺杂碳量子点(N-CQDs),其是以富勒烯(C60)为前驱体,利用过氧化氢(H_2O_2)和氨水(NH_4OH)在碱性条件下通过羟基自由基氧化切割制备的。通过调控反应时间(40 min和15 h)可实现对碳量子点尺寸和表面官能团的控制:反应15 h获得的N-CQDs尺寸更小,为 $2.81\text{nm} \pm 0.02\text{ nm}$;表面氨基($-NH_2$)功能化更显著,量子产率提升至10%。该材料对水溶液中的 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 表现出高选择性荧光猝灭效应,并在生物成像中展现出优异的细胞核穿透能力,可高效标记HEK-293细胞核,且细胞存活率超过98%。此外,CUI等^[22]提出了一种基于双光束脉冲激光烧蚀技术的高效合成策略,以低成本碳布为前驱体,成功制备出量子产率达35.4%的碳量子点(CQDs)。该材料具有形貌均一、光稳定性优异及与激发波长无关的光致发光特性,有效解决了传统制备方法中存在的耗时长、污染高和产率低问题,为光致发光机制探索及高效细胞生物成像应用开辟了新途径,同时为纳米材料绿色合成提供了创新性理论支撑。

3.2 自下而上法

自下而上法是指以含碳小分子物质作为碳源,通过直接水处理、微波辅助和燃烧等制备尺寸较小的荧光CQDs的过程。此方法的优点是,可通过改变制备条件来调控CQDs的粒径,以获得具有优良荧光效果的CQDs。其中,水热法是指在一定温度和压力下将碳源的小分子高温脱水、聚合和碳化制备CQDs^[23]。水热碳化技术具有工艺简单、环境友好等优良特点。另外,农林废弃物、餐厨废弃物和城市生活垃圾等生物质废弃物资源的含碳量高(质量分数为45%~55%),且资源丰富,是制备纳米碳材料的理想资源^[24]。因此,可以以生物质废弃物为碳源,通过水热碳化技术制备荧光CQDs。通过一步水热法制备荧光CQDs,是目前最具有经济价值的研究之一,广受研究者关注。

PANDIYAN等^[25]以甘蔗渣浆(工业废弃物)为碳源,采用水热技术绿色制备了量子产率高达17.98%的生物质高荧光CQDs,其单分散性良好,粒径在0.75~2.75 nm范围,具有优异的水溶性和蓝色荧光特性。通过Z扫描技术分析发现,该CQDs具有优异的非线性吸收(β)、非线性折射率(n_2)以及三阶非线性光学极化率(χ^3)性能,满足光开关应用条件。ATCHUDAN等^[26]以废弃物香蕉皮为碳源和氮源,通过水热法制备了CQDs,实验中无任何钝化剂或添加剂,所合成的CQDs具有荧光性能优异、水分散性好、低毒性、生物相容性优异和抗光漂白性能显著的优势。该研究实现了高荧光强度多功能碳基纳米材料的低成本、绿色环保和可持续的合成,具有潜在的应用价值。ALAM等^[27]以卷心菜为碳源,采用一步绿色低温炭化法制备了具有上下转换发光特性的CQDs。研究表明:由卷心菜提取的CQDs具有优异的光学特性,在水性介质中表现出良好的溶解度和稳定性,其尺寸小而均匀,表面含有丰富的羟基官能团和颗粒间的静电斥力。纯化的CQDs在较高浓度(500 $\mu\text{g/mL}$)下对HaCaT细胞(一种永生的非致癌人类角质细胞)表现出较低的细胞毒性,并且能够实现细胞成像,为生物成像领域的进一步研究提供了可靠的基础。

4 碳量子点的应用

CQDs因具有优异的水溶性、低细胞毒性、高光致发光性能、荧光发射波长可调及良好的生物相容

性等优点,可作为众多材料的替代品,应用于细胞标记、生物成像、离子检测、光电催化、药物释放、荧光油墨以及信息保护等领域(图3)。其在众多领域中具有强大的应用潜力,是研究者们广泛关注和研究的对象。

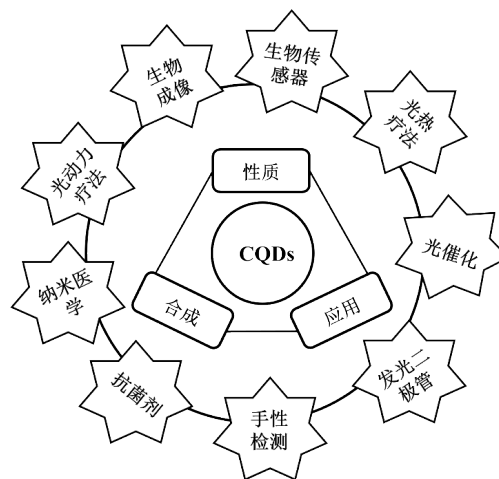


图3 碳量子点的基本应用^[28]

4.1 生物成像

CQDs具有光致发光和低细胞毒性等特性,可用于对细胞进行染色,应用于细胞标识、生物成像^[29]等领域。与市场上常见的染色材料相比,CQDs因其卓越的荧光稳定性、简便的制备流程以及低廉的成本而备受瞩目。

ANPALAGAN等^[30]通过对比烘烤法与水热法,以白面包、全麦面包和多谷物面包为碳源,开发了一种高效节能的CQDs绿色合成方法。研究表明:两种方法合成的CQDs均展现出低细胞毒性(细胞存活率超过95%)、良好的水溶性和光稳定性;其中,采用烘烤法制备的CQDs具有更窄的尺寸分布范围。此外,合成的CQDs无须表面修饰或掺杂,即可对人类及小鼠结肠癌细胞实现高效荧光成像,并成功穿透核膜滞留于细胞质内,显示出在活体细胞动态示踪与靶向药物递送中的潜在应用价值。

JANUS等^[31]提出了一种环保、以废弃生物质材料为原料的合成方法,成功制备了既具有生物相容性又无细胞毒性的CQDs,量子产率可达14%。研究进一步显示,这些CQDs能够有效地穿透细胞膜并在细胞质中发出荧光,从而实现细胞染色。值得注意的是,所制备的CQDs对纤维细胞无毒,可进行细胞成像。与商用染料相比,CQDs具有优异的荧光

稳定性,其在生物医学领域具有广阔的应用前景。

KUMAR等^[32]以2-氨基对苯二甲酸为碳/氮双源前体、1,2-乙二胺为表面钝化剂,采用一锅溶剂热法成功制备了氮掺杂碳量子点(CQDs)ATA100。该材料通过协同掺杂策略实现了38%的荧光量子产率,并展现出优异的光稳定性及生物相容性。其超小粒径(<5 nm)与氮掺杂诱导的能带调控特性,赋予(CQDs)ATA100可调的荧光发射。且细胞摄取实验表明,ATA100在A549癌细胞中的荧光强度是正常软骨细胞的2.6倍,证明了其作为高效生物成像剂的潜力。

4.2 荧光传感

CQDs的荧光强度对外界环境极为敏感,一旦与其他物质发生化学反应,其荧光强度就会发生变化。这种独特的性质使得CQDs有望成为定量检测某些物质的荧光传感器。通常,基于CQDs的荧光传感器主要包括以下几类:离子传感、pH响应、温湿度传感^[33]。

LIU等^[34]创新性地以菊科植物飞机草(*Eupatorium odoratum* L.)粉末为碳源,通过一步水热法成功制备出量子产率达20.36%的碳量子点(CQDs),首次构建了基于该CQDs的荧光传感平台并用于人工甜味剂的检测。所合成的CQDs在370 nm激发波长下表现出444 nm的荧光发射和典型的“开-关”型荧光响应特性。该传感器对阿斯巴甜、纽甜和三氯蔗糖三种人工甜味剂表现出优异的选择性识别能力,检测限分别为4.24、6.88、7.66 $\mu\text{mol/L}$,显著低于食品安全国家标准GB 2760—2014中规定的食品甜味剂检测限,为食品添加剂安全监测提供了高效的新型分析方法。

目前,大量基于植物源制备的CQDs已被用于物质检测^[35]。其中,ZHAO等^[36]以松木为原料制备了具有良好荧光特性的磷掺杂CQDs(P-CQDs),发现P-CQDs的荧光强度会随着水样中 Fe^{3+} 的浓度改变而变化,最终证实了P-CQDs能选择性地检测水样中的 Fe^{3+} 。

生物质中荧光团的含量有限,导致所获得的CQDs荧光强度较弱,且量子产率通常小于20%^[37]。于是,YANG等^[38]以生物质材料木质素基废弃物为碳前驱体,通过优化水热法制备了可发射绿色荧光的镁、氮掺杂的CQDs(Mg, N-CQDs)。得益于Mg和N元素的存在,Mg, N-CQDs的量子产率显著提升至

46.38%。此外,Mg, N-CQDs在pH 2.2~12.0范围内表现出独特的pH响应特性:随着溶液pH值的增大,其发射波长逐渐红移,溶液荧光颜色从蓝色渐变至黄色,且在pH 5.4时呈现出高灵敏度转折点,这种宽域、高分辨的pH响应特性使其可以作为复杂环境中的高效pH检测探针。

4.3 光电催化

自1972年本田和藤岛发现并将二氧化钛(TiO_2)作为光催化剂以来,人们一直致力于开发能在可见光照射下有效发挥作用的光催化剂^[39]。目前,使用较多的光催化剂主要包括金属氧化物^[40](如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 BiVO_4),金属硫族化合物(如 ZnS 、 CdS 、 MoS_2)以及氮化物,尤其是石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)^[41]。然而,大多数含有金属成分光催化剂在进行降解污染物反应过程中可能会释放出金属离子,从而对水体造成二次污染。另外,硫化物的稳定性较差,易发生光腐蚀。尽管氧化物在水溶液中具有较好的稳定性且成本较低,但大多数金属氧化物的带隙较宽^[42]。CQDs因其高光致发光性能、优异的生物相容性、良好的水分散性、丰富的电子供体和受体以及可控的表面状态而备受关注。同时,成本低、制备方便且无二次污染的特点,使得CQDs在开发无毒、高效和稳定的光催化剂方面具有巨大的应用潜力,例如在光催化分解水制氢和降解污染物等领域。此外,探索并优化其光催化性能也是进一步扩展CQDs应用领域的重要途径。

ZHOU等^[43]通过微波介导合成CQDs,并将CQDs分为3种不同粒径,研究了粒径对催化降解污染物的影响。研究发现:CQDs首次显示出与粒径大小相关的光催化活性。未处理的CQDs可以驱动光催化反应,通过减小颗粒尺寸可以进一步提高其催化性能。这是因为小尺寸CQDs上O元素的含量相对较高,表面富含O元素的CQDs在电子结构中引入了更多的杂质能级,从而缩小了 $n-\pi^*$ 带隙。带隙减小能有效减少电子跃迁的能量,最终使其具有较高的光催化活性。

YU等^[44]制备了一系列CQDs修饰的 UiO-66 金属有机骨架凝胶(MOG)复合材料(CQDs/ UiO-66 MOG),并研究了其对甲苯的降解过程。CQDs的引入有效提高了对光的利用率,促进了光诱导电子与空穴的分离,有利于活性自由基的产生,能在可见光下有效降解甲苯。此外,得益于复合材料的分级

孔结构和CQDs提供的新吸附位点,加入0.5%CQDs的复合材料对甲苯吸附量达到29.06 $\mu\text{mol/g}$,其对甲苯的降解效率比原始UiO-66 MOG提高了4.4倍。该研究为骨架凝胶材料的优化和低浓度流动态甲苯的降解提供了新思路。

4.4 信息保护和防伪

为了杜绝假冒产品,确保正品产品的不可复制性和易识别性,对商品防伪技术的要求已变得更加严格。在过去的几十年里,人们研究了各种防伪技术,如印刷发光材料、磁响应复合材料和等离子体防伪标签^[45]。其中,印刷发光材料因具有操作方便、分辨率高、印刷速度快和设计多样性等特点,被广泛应用于各种商品的防伪^[46]。然而,传统发光材料在防伪技术中的发射性能可以通过打印替代品或混合不同荧光材料来模仿,导致其防伪性能较差^[47]。因此,开发具有高隐蔽性和高可靠性的高效发光材料是杜绝假冒伪劣的最佳途径。CQDs因其优异的光致发光特性、丰富的原材料来源和低廉的成本,在防伪和信息保护等领域具有广阔的应用前景,被广泛认为是开发防伪材料的理想材料之一。

PARK等^[48]报道了使用传统的溶剂热法,将废纸在不同溶剂(水、乙醇和2-丙醇)中加热,合成了具有低毒、独特光学性能和优良化学稳定性等优点的CQDs。实验中还利用CQDs的光学性能制备了防伪油墨和荧光柔性薄膜,可应用于信息保护、柔性识别等领域。GUO等^[49]以食物残渣和龟壳为碳前驱体,通过简单绿色的热解工艺合成了高荧光生物质CQDs。结果表明:合成的CQDs具有多样化的表面官能团,荧光量子效率可达45%。CQDs在水和各种有机溶剂中具有良好的分散性,制备的荧光油墨可用于喷墨印刷图案,具有单信号防伪功能。实验中还制备了具有明显结构色和荧光颜色优势的聚羧酸酯(CPC)/CD纳米复合材料,构建了具有光致发光和结构颜色依赖性的CPC/CD图案薄膜,该研究具有多信号防伪应用前景。

5 总结与展望

碳量子点(CQDs)对环境友好,可利用生物质、化石燃料及其衍生物等多种碳源制备,其生产过程绿色环保,成本效益高。凭借优异的光学与化学特性,CQDs已在发光二极管(LED)、光催化、生物成像、电化学传感、电池技术等领域展现出广泛的应

用前景。此外,CQDs具有低毒性和良好的生物相容性,这使其在生物标记方面具备潜在应用价值。值得一提的是,CQDs能够负载其他功能组分,进而获得新的性质,如催化活性、磁性等。

然而,目前的CQDs研究面临一系列难题。一方面,其合成流程复杂且条件严苛,限制了CQDs的规模化制备及广泛应用。另一方面,尽管已知CQDs的发光特性与结构缺陷、表面状态密切相关,但其电子跃迁和能量转换的具体途径仍未明晰,荧光机制尚不明朗。值得注意的是,固态下的CQDs极易发生荧光猝灭现象,这主要归因于聚集引发的非辐射能量转移以及 π - π 相互作用的增强,严重阻碍了其在光电器件等领域的实际应用。

因此,为推动CQDs在各领域广泛应用,应在合成、改性及生产等方面深入研究与探索。首先,通过改良实验条件或设计新合成路线,优化CQDs合成方法,以扩大应用范围。不仅如此,还需采用化学修饰或物理手段改善其表面性质,引入特定功能基团或掺杂其他元素,同时确保环境友好性及生物相容性。此外,鉴于CQDs独特的物理化学性质,应积极探索其在新能源、催化、生物医学等领域的新应用,强化材料科学、物理学、化学与生物学等多学科合作,发挥各学科优势,协同攻克CQDs在合成、性能调控及应用开发中的关键科学问题。随着材料科学与纳米技术的发展,未来有望开发出更高效、可调控且低成本的CQDs合成方法。

参考文献:

- [1] NAMDARI P, NEGAHDARI B, EATEMADI A. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: an updated review[J]. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 2017, 87: 209-222.
- [2] HONG W T, YANG H K. Anti-counterfeiting application of fluorescent carbon dots derived from wasted coffee grounds[J]. *Optik*, 2021, 241: 166449.
- [3] ZHU L L, SHEN D K, WU C F, et al. State-of-the-art on the preparation, modification, and application of biomass-derived carbon quantum dots[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2020, 59(51): 22017-22039.
- [4] DUAN C, ZHOU Y, SHAN G G, et al. Bright solid-state red-emissive BODIPYs: facile synthesis and their high-contrast mechanochromic properties[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2019, 7(12): 3471-3478.

- [5] XU X Y, RAY R, GU Y L, 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.
- [6] 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.
- [7] PERUMAL S, ATCHUDAN R, EDISON T N J I, et al. Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: a mini-review[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(4): 105802.
- [8] JIANG H, ZHONG Y, TIAN K X, et al. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A over N, S-doped carbon quantum dot-modified MIL-101(Fe) heterostructure composites under visible light irradiation by persulfate[J]. *Applied surface science*, 2022, 577: 151902.
- [9] ANWAR S, DING H Z, XU M S, et al. Recent advances in synthesis, optical properties, and biomedical applications of carbon dots[J]. *ACS applied bio materials*, 2019, 2: 2317–2338.
- [10] JAMILA G S, SAJJAD S, LEGHARI S A K, et al. Glucose derived carbon quantum dots on tungstate-titanate nanocomposite for hydrogen energy evolution and solar light catalysis[J]. *Journal of nanostructure in chemistry*, 2022, 12(4): 611–623.
- [11] WANG R B, XIA G J, ZHONG W T, et al. Direct transformation of lignin into fluorescence-switchable graphene quantum dots and their application in ultrasensitive profiling of a physiological oxidant[J]. *Green chemistry*, 2019, 21(12): 3343–3352.
- [12] TAM T V, TRUNG N B, KIM H R, et al. One-pot synthesis of N-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for Fe³⁺ ions detection[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2014, 202: 568–573.
- [13] SHARMA N, SHARMA I, BERA M K. Microwave-assisted green synthesis of carbon quantum dots derived from *Calotropis gigantea* as a fluorescent probe for bioimaging[J]. *Journal of fluorescence*, 2022, 32(3): 1039–1049.
- [14] JANUS L, RADWAN-PRAGLOWSKA J, PIATKOWSKI M, et al. Smart, tunable CQDs with antioxidant properties for biomedical applications: ecofriendly synthesis and characterization[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 736.
- [15] RAVEENDRAN V, BABU A R S, RENUKA N K. Mint leaf derived carbon dots for dual analyte detection of Fe(III) and ascorbic acid[J]. *RSC advances*, 2019, 9(21): 12070–12077.
- [16] LU W B, QIN X Y, LIU S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions[J]. *Analytical chemistry*, 2012, 84(12): 5351–5357.
- [17] LIU Y S, ZHAO Y N, ZHANG Y Y. One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2014, 196: 647–652.
- [18] VELMURUGAN P, KUMAR R V, SIVAKUMAR S, et al. Fabrication of blue fluorescent carbon quantum dots using green carbon precursor *Psidium guajava* leaf extract and its application in water treatment[J]. *Carbon letters*, 2022, 32(1): 119–129.
- [19] WANG X, FENG Y Q, DONG P P, et al. A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application[J]. *Frontiers in chemistry*, 2019, 7: 671.
- [20] ZHANG Q H, SUN X F, RUAN H, et al. Production of yellow-emitting carbon quantum dots from fullerene carbon soot[J]. *Science China materials*, 2017, 60(2): 141–150.
- [21] LIMOSANI F, BAUER E M, CECCHETTI D, et al. Top-down N-doped carbon quantum dots for multiple purposes: heavy metal detection and intracellular fluorescence[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(9): 2249.
- [22] CUI L, REN X, WANG J, et al. Synthesis of homogeneous carbon quantum dots by ultrafast dual-beam pulsed laser ablation for bioimaging[J]. *Materials today nano*, 2020, 12: 100091.
- [23] XU T T, YANG J X, SONG J M, et al. Synthesis of high fluorescence graphene quantum dots and their selective detection for Fe³⁺ in aqueous solution[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2017, 243: 863–872.
- [24] HAILE A, GELEBO G G, TESFAYE T, et al. Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials[J]. *Bioresources and bioprocessing*, 2021, 8: 1–22.
- [25] PANDIYAN S, ARUMUGAM L, SRIRENGAN S P, et al. Biocompatible carbon quantum dots derived from sugarcane industrial wastes for effective nonlinear optical behavior and antimicrobial activity applications[J]. *ACS omega*, 2020, 5(47): 30363–30372.
- [26] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, SHANMUGAM M, et al. Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging[J]. *Physica E: low-dimensional systems and*

- nanostructures, 2021, 126: 114417.
- [27] ALAM A M, PARK B Y, GHOURI Z K, et al. Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down-and up-conversion photoluminescence properties: excellent imaging agent for biomedical applications[J]. Green chemistry, 2015, 17(7): 3791–3797.
- [28] ANWAR S, DING H Z, XU M S, et al. Recent advances in synthesis, optical properties, and biomedical applications of carbon dots[J]. ACS applied bio materials, 2019, 2(6): 2317–2338.
- [29] BHUNIA S K, SAHA A, MAITY A R, et al. Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes[J]. Scientific reports, 2013, 3(1): 1473.
- [30] ANPALAGAN K, KARAKKAT J V, JELINEK R, et al. A green synthesis route to derive carbon quantum dots for bioimaging cancer cells[J]. Nanomaterials, 2023, 13(14): 2103.
- [31] JANUS L, RADWAN-PRAGLOWSKA J, PIATKOWSKI M, et al. Facile synthesis of surface-modified carbon quantum dots (CQDs) for biosensing and bioimaging[J]. Materials, 2020, 13(15): 3313.
- [32] KUMAR M, SHRESTHA B B, CHINNATHAMBI S, et al. Bio-inspired nitrogen-doped carbon quantum dots: a green route for bioimaging and nano-biosensing[J]. Industrial crops and products, 2025, 227: 120817.
- [33] NIE Y J, LAI W Q, ZHENG N, et al. Multifunctional room-temperature phosphorescent carbon dots for relative humidity determination and information encryption[J]. Talanta, 2021, 233: 122541.
- [34] LIU J, DU H Y, JIANG Y Q, et al. A label-free *Eupatorium odoratum* L. CQDs-based fluorescence sensor as a “turn-on” type for effective detecting of artificial sweetener[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2023, 34(17): 1337.
- [35] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, PERUMAL S, et al. Betel-derived nitrogen-doped multicolor carbon dots for environmental and biological applications[J]. Journal of molecular liquids, 2019, 296: 111817.
- [36] ZHAO S Y, SONG X P, CHAI X, et al. Green production of fluorescent carbon quantum dots based on pine wood and its application in the detection of Fe^{3+} [J]. Journal of cleaner production, 2020, 263: 121561.
- [37] MENG W, BAI X, WANG B, et al. Biomass-derived carbon dots and their applications[J]. Energy & environmental materials, 2019, 2(3): 172–192.
- [38] YANG X X, HOU S Y, CHU T T, et al. Preparation of magnesium, nitrogen-codoped carbon quantum dots from lignin with bright green fluorescence and sensitive pH response[J]. Industrial crops and products, 2021, 167: 113507.
- [39] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37–38.
- [40] CHEN X Q, WU Z S, LIU D D, et al. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes[J]. Nanoscale research letters, 2017, 12: 143.
- [41] NASERI A, SAMADI M, POURJAVADI A, et al. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(45): 23406–23433.
- [42] JAFARI T, MOHARRERI E, AMIN A S, et al. Photocatalytic water splitting: the untamed dream: a review of recent advances[J]. Molecules, 2016, 21(7): 900.
- [43] ZHOU Y Q, ZAHRAN E M, QUIROGA B A, et al. Size-dependent photocatalytic activity of carbon dots with surface-state determined photoluminescence[J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 248: 157–166.
- [44] YU J J, WANG X, CHEN L, et al. Enhanced adsorption and visible-light photocatalytic degradation of toluene by CQDs/ $\text{UiO}-66$ MOG with hierarchical pores[J]. Chemical engineering journal, 2022, 435: 135033.
- [45] CUI Y, HEGDE R S, PHANG I Y, et al. Encoding molecular information in plasmonic nanostructures for anti-counterfeiting applications[J]. Nanoscale, 2014, 6(1): 282–288.
- [46] YOU M L, ZHONG J J, HONG Y, et al. Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications[J]. Nanoscale, 2015, 7(10): 4423–4431.
- [47] YOON B, HAM D Y, YARIMAGA O, et al. Inkjet printing of conjugated polymer precursors on paper substrates for colorimetric sensing and flexible electrochromic display[J]. Advanced materials, 2011, 23(46): 5492–5497.
- [48] 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.
- [49] GUO J Z, LI H, LING L T, et al. Green synthesis of carbon dots toward anti-counterfeiting[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2019, 8(3): 1566–1572.

(下转第37页)