科学通报 2024 年 第 69 卷 第 15 期: 2055 ~ 2071
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

碳点的研究进展及壳聚糖为原料的微波法制备

张岐[1,2,3], 黄燕[2*], 屈淑玉[3], 贾春满[3*], 杜金凤[1*], 张笑笑[1], 史心喆[1], 於婷[1]

1. 海南科技职业大学海南省药食同源重点实验室, 海口 571126;
2. 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013;
3. 海南大学海南省精细化工重点实验室, 海口 570228
* 联系人, E-mail: huangyan2013@ujs.edu.cn; jiachunman@hainanu.edu.cn; dujinfeng1981@hvust.edu.cn

2023-07-10 收稿, 2023-11-07 修回, 2023-11-08 接受, 2023-11-20 网络版发表
国家自然科学基金(21471069, 22161017, 21261008)和海南省高等学校科学研究项目(Hnky2018-100)资助

摘要 碳点(carbon dots, CDs)是一类具有显著特点的多功能新兴零维碳家族纳米材料, 由于其优越的光学性能、良好的生物相容性、特有的表面功能化等, 成为当今国际科技界研究热点之一. 以生物质原料为前驱体制备CDs, 因成本低廉、合成方法绿色环保, 引起了广泛的关注. 本文归纳了CDs领域的最新研究进展, 包括采用不同的前驱体分子、掺杂杂原子元素、合成方法、合成条件及所制备CDs的性能特点与适宜的应用领域; 简述了目前对CDs的分类、纳米结构和光电子机理等方面的认知; 介绍了微波技术的特点及在制备CDs中的应用, 根据已有的研究结果, 阐明了微波法制备工艺可靠、方法简单易行; 讨论了壳聚糖作为前驱体原料的优势所在: (1) 壳聚糖(chitosan, CTS)由几丁质脱乙酰化获得, 几丁质则来源于废弃虾蟹壳, 属于第二大天然可再生资源; (2) 与其他天然有机分子作为前驱体相比, CTS分子结构含氮和氧, 可以用作单一含碳、氮、氧元素的分子原料. 氮原子掺杂可显著改善CDs发光性质, 氧掺杂有利于CDs界面湿润, 增加相容性. 本文强调了壳聚糖-微波法-碳点这一产业链模式化对应的原料丰富易得、制备工艺可靠、后处理操作简单易行的特性. 最后, 提出了面临的挑战与未来大规模应用的展望.

关键词 碳点, 结构与荧光, 掺杂改性, 微波技术, 壳聚糖

自2004年Xu等人[1]发现碳点(carbon dots, CDs)以来, 这一研究领域进展极为迅速[2~5]. 这种材料除了合成方法简便与化学性能稳定外, 还具有良好的亲水性、生物相容性、生物酶模拟性、易导电性及优良的比表面积等特性, 在大多数纳米材料中脱颖而出, 并广泛应用于纳米生物医学、功能材料、光电子学、催化化学以及分子识别传感等领域中. 天然可再生大分子作为前驱体, 结合微波技术使合成变得经济廉价[6,7]. CDs/骨架支撑(或CDs@骨架支撑)复合结构材料又拓宽了其应用范围[5], 如已扩展到有毒元素检测[8]、去除水体中污染物[9]、储能装置[10,11]、模拟酶催化[12]、结合碳化氮光催化环境治理[13]、制备高性能电容器[2,14]、高性能离子电池[15]及纳米生物医学中的癌细胞定向靶点治疗和上转换无损伤细胞/组织探针等领域[2,16,17].

近年来, CDs应用范围又有所扩大, 如石油开采回注水时CDs用作管道水垢阻垢剂[18], 以及CDs具有促进豆芽快速增长的作用[19], 这意味着CDs的应用又扩展到管道水输送和农业领域. 此外, 废轮胎热解炭黑和废旧衣物织品等作为CDs前驱体[20,21], 可为原料提供充足的来源. 因此, 从丰富的前驱体原料到产品的大量需求, CDs的制备发展到需要考虑规模化生产的阶段.

引用格式: 张岐, 黄燕, 屈淑玉, 等. 碳点的研究进展及壳聚糖为原料的微波法制备. 科学通报, 2024, 69: 2055–2071
Zhang Q, Huang Y, Qu S Y, et al. Research progress of carbon dots and their preparation by the microwave method using chitosan as the raw material (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2055–2071, doi: 10.1360/TB-2023-0673

© 2023《中国科学》杂志社

1 碳点的制备方法

碳点的合成方法有很多种, 但通常可划分为“自上而下合成法”和“自下而上合成法”[2~5].

1.1 自上而下合成法

自上而下合成法(图1)主要是将大碳骨架彻底粉碎来生成CDs, 也就是使碳材料分子量由大变小, 包括弧光放电法、电化学法[6]、激光消蚀法等, 特点是通过物理或化学方法剥落大尺寸碳骨架(碳靶)成为纳米碳颗粒而得到CDs[22]. 这种方法已经制备出很多CDs产物, 并在多种应用领域显示出潜在的价值[2~5,11~13]. 但这些方法相同的弱点是产率较低, 如: (1) 弧光放电法虽然制得的CDs荧光性能较好, 但是其产率低, 仅占悬浮液的10%, 同时纯化过程复杂, 不利于产物的收集. (2) 电化学法原材料的前期处理工作繁琐耗时, 后期CDs的纯化所需透析等步骤耗时较长, 且量子产率较低. 需要指出的是, 尽管该方法有弱点, 但具有较好的均匀性, 且对碳源的利用率较高, 因此目前合成较为精细结构的CDs时, 还是多采用这种方法[2]. (3) 激光消蚀法的主要缺点是所用仪器昂贵、合成过程复杂、产率低以及杂质多等, 因此该法较少被使用.

1.2 自下而上合成法

自下而上合成法(图1)是以一些有机分子作为前驱体(碳源等, 并掺加部分杂原子N、O、B、P、S等)来合成CDs, 使小分子成为纳米级材料, 常见的方法有水热法、溶剂热法、超声振荡法、模板法以及合成极为便利的微波法. 其特点是通过一些有机小分子(或有机聚合物)作为前驱体, 通过一系列的化学反应制备CDs. 这几种方法合成过程比较简单、经济且绿色环保, 同时合成的CDs荧光量子产率较高, 是近年来使用的主流方法.

2 碳点发展进程与应用

碳材料已被应用于化学、工程、生物医学等[2,23]多学科. 自然界中存在多种形式的碳材料, 在纳米材料科学的发展中起着关键作用. 从传统的三维石墨到富勒烯[4]、一维碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)[24]、二维石墨烯等新型碳纳米材料[25,26], 新型碳材料的基础研究及其应用一直是物理、化学、材料等跨学科领域的研究热点. 例如, 石墨烯和碳纳米管可调谐机械、电子、光学和生物相容性, 在这些领域备受关注.

CDs是具有准球形形态和纳米尺度特征尺寸(0~10 nm)的纳米颗粒. CDs中的非晶和纳米晶核由石墨烯的sp^3杂化碳嵌片、氧化石墨烯片、类金刚石碳、带有石墨或涡层碳的sp^2碳组成. 2004年, CDs在制备单壁碳纳米管(single walled carbon nanotubes, SWCNTs)的副产物时被发现[1]. 从那时起, CDs的研究取得了快速进展(图2). 2006年进行了第一次合成, 该研究将表面钝化应用于CDs, 以改善其表面特性和光致发光(photoluminescence, PL)[27]. 2007年, Liu等人[28]首次报道了利用蜡烛燃烧烟尘制备小型(<2 nm)多色荧光CDs, 并将纯化后的CDs用于聚丙烯酰胺凝胶电泳. 这是首次尝试采用自下而上的方法制备CDs, 并将CDs的来源从无机材料扩展到有机材料. 2009年, CDs成功用于体内成像, 这一成果证实了CDs在生物医学上的应用[16]. 同年, 有了首例微波法制备CDs的报道[29]. 2013年, 聚合物首次被用于制造CDs, 标志着CDs合成前体的范围从有机小分子和无机碳材料扩展到聚合物, 从石墨和小分子扩展到交联聚合物材料[17]. 尽管壳聚糖早已作为修饰基团或材料, 广泛用于早期的含金属型传统量子点发光材料, 但作为直接前驱体原料制备CDs也应是属于首次. 目前, 研究人员正在追求精确控制CDs的结构和形态, 如手性CDs(由手性前体制成)和三角形CDs[2,30,31]. 此外, 作为一种新兴的纳米材料, 由于具有电荷注入/分离特性, CDs作为一种掺杂剂(电子的供体/受体)在储能和光伏领域显示出潜在的应用潜力[2,32~34].

研究表明, 在CDs结构中引入杂原子通常会使量子产率显著提升. 此外, 含N和O表面官能团的存在也可增加CDs的溶解度和光致发光性[35]. 以天然有机物作为原料, 采用微波法、水热法、酸脱水法、热解法是实验室常用的自下而上合成CDs的方法. 然而, 它们在性质、粒度、结构和产量方面可能存在显著差异. 这涉及许多因素, 除了前驱体结构性质外, 还涉及操作条件(温度、溶剂、处理时间、加热速率等)与元素成分等. 下面简述一些以常见有机小分子为原料合成CDs的技术、制备流程或工艺及应用领域.

利用微波法制备CDs最早报道于2009年, 由Zhu等人[29]以聚乙二醇(PEG)和葡萄糖、果糖加蒸馏水形成溶液, 再微波处理, 得到CDs产物. 早期认为, 微波法是利用微波照射原料, 直接对目标分子进行均匀加热. 该方法的主要优点之一是反应时间短, 通常在5~24 h.

热解法作为一种经典而简单的方法, 也被用于制

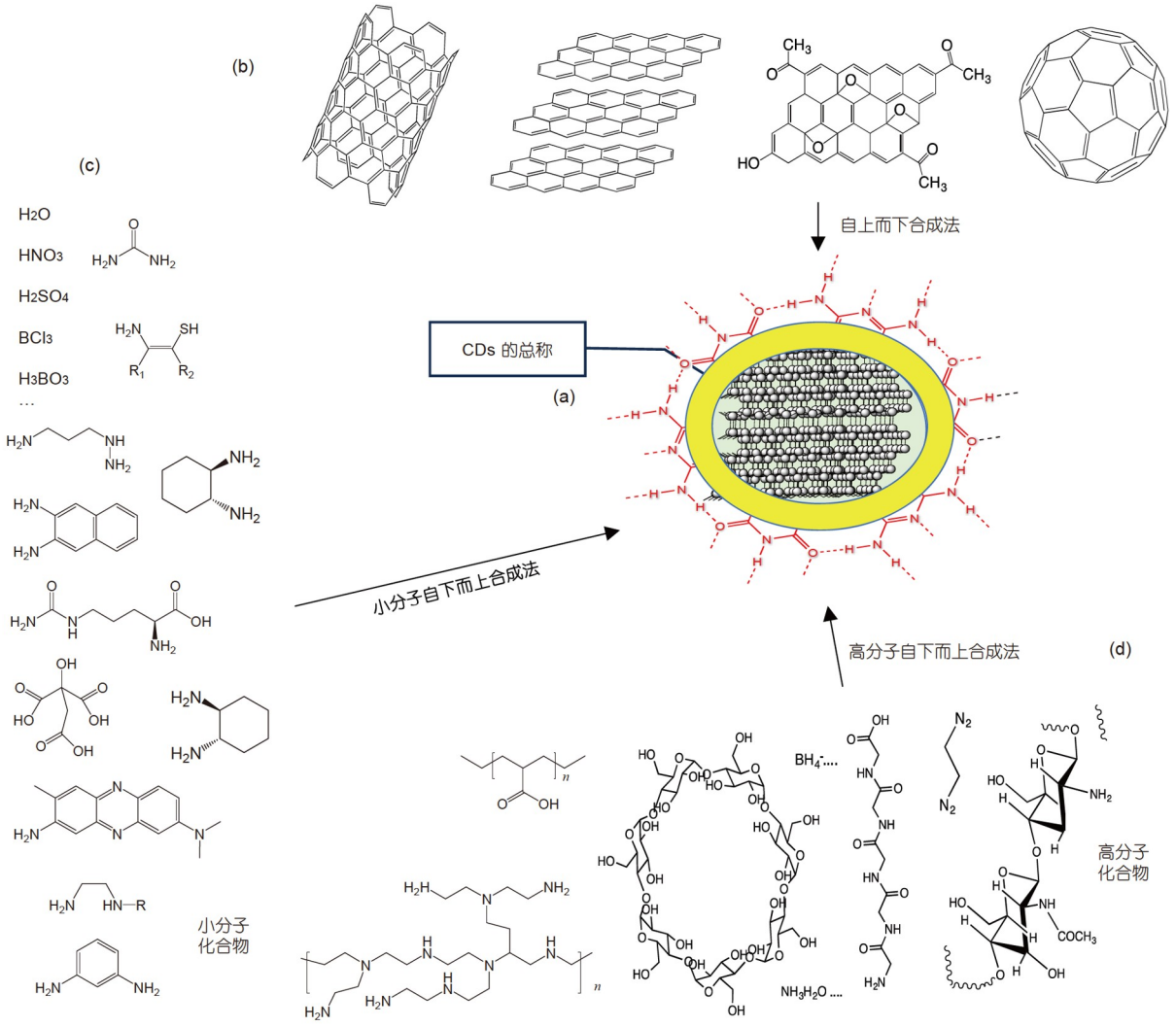

图 1 (网络版彩色)碳点的合成方法[2−5]. (a) 碳点形态示意; (b) 自上而下合成法; (c) 小分子自下而上合成法; (d) 大分子自下而上合成法

Figure 1 (Color online) Synthesis methods of CDs[2−5]. (a) Carbon quantum dots morphology; (b) top-down synthesis; (c) bottom-up synthesis of small molecules; (d) bottom-up synthesis of macromolecules

备CDs, 包括壳聚糖碳点(chitosan-carbon dots, CTS-CDs). 这种方法通过惰性气氛和高温下的降解与碳化来实现, 在加热前引入惰性气体, 除去系统中的氧气, 避免前驱体燃烧. 热解法的主要优点在于简单, 但需要较高温度, 获得的CDs粒径分布较宽, 且量子产率较低[36,37]. 通过修改工艺参数(如温度、反应时间、加热速率等), 可调整改变某些性能的CDs[38]. Horo等人[39]以低分子量CTS和丝素共混物为代表, 在惰性气氛下引入氮气流制备了CDs. 在230°C下热解3 h, 研磨后得到细粉产品可溶于水. 也有其他研究小组[40,41]在惰性气氛下采用热解法制备CTS-CDs.

水热法是优良的自下而上的方法, 已经被广泛使用, 如用水热法制备CTS-CDs, 获得所需的光致发光特性, 用于水样选择性检测, 可避免其他敏感污染物的干扰[19]. Xu等人[42]用CTS与对苯二胺结合作为碳和氮源, 分散在乙酸中, 使用更高温度和更长反应时间(220°C, 18 h). 相比之下, 纯化只需要离心和过滤, 最终在悬浮液中获得了CDs[42].

CTS-CDs用于金属离子检测、荧光磷光防伪、全固态锂离子电池、近红外红色发射光源与上转换等高端领域的研究也有许多突破性进展. Wang等人[43]采用乙二醇单酯化法制备羟基功能化碳点(H-CDs). H-CDs的尺寸分布在1~4 nm范围内, 由于电子供体羟基的增加, 其光致发光(PL)强度增强. 荧光光谱显示, H-CDs

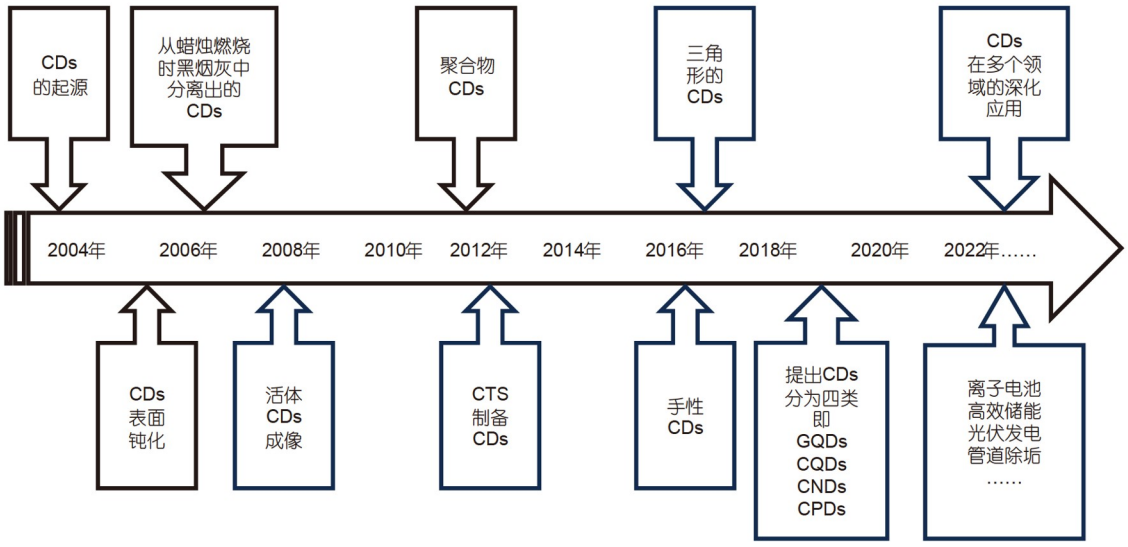

图 2 CDs发展的进程[2,3,5]
Figure 2 Milestones in the development of CDs[2,3,5]

对Fe^{3+}具有较高的灵敏度，检测限为2.56 nmol/L，优于CDs的检测限(7.4 μmol/L). 该研究证明了H-CDs浸渍纸通过荧光淬灭对Fe^{3+}具有很高的灵敏度, 具有开发高灵敏度的荧光探针潜力. Long等人[44]报道了氟氮共掺杂碳点(FNCDs)具有长寿命的三重态激发态，能发射pH稳定的蓝色荧光和pH响应的绿色自保护室温磷光(room temperature phosphorescence, RTP). FNCDs的自保护RTP是由C–N/C=N键的n-π^*电子跃迁引起的，在室温下单线态和三重态之间有很小的能隙. 此外, 点间/点内氢键和C–F键的空间保护降低了RTP在室温下被氧淬灭的几率. RTP发射表现出突出的可逆性，而蓝色荧光发射具有良好的pH稳定性. 基于这些CDs, 他们提出了一种基于时间分辨发光成像技术和复杂图案隐写技术的先进防伪数据编码/读取策略. Liu等人[45]采用溶剂热法和进一步气相氟化法制备了FNCDs的RTP, 其寿命和量子产率分别为1.14 s和8.3%. 通过比较氮掺杂碳点(NCDs)和FNCDs的结构与性能，发现FNCDs的RTP来源于π-π^*和n-π^*电子跃迁(C=N/C–N)，这可以归因于单线态和三重态之间的小能隙，减少了RTP在氧屏障情况下的淬灭. 可将制备的水性FNCDs作为信息印刷和防伪的高级安全油墨. Li等人[46]通过热解聚4-苯乙烯磺酸锂和柠檬酸制备了基于碳点(CDs)的新型Li^+导体. 大的CDs阴离子尺寸和与基体的氢键相互作用阻碍了阴离子在聚乙烯氧化物基体中的迁移, 获得了0.9446的高Li^+输运数. 此外, CDs的加入改善了SPEs的力学性能和离子电导率. 制备的SPE膜具有较高的室温离子电导率, 为2.02×10^{-4} S cm^{-1}. 用这些SPEs制造的全固态锂金属电池在60°C下表现出良好的循环稳定性，速率性能和容量保持超过1000次循环. SPEs还可以承受弯曲和扭曲等变形. Yang等人[47]以原型非芳香前体柠檬酸(CA)为原料, 在氨的辅助下, 合理合成了不同的R-CDs, 研究了它们的结构演变和光学机理. $NH_3\cdot H_2O$的加入对柠檬酸(CA)基R-CDs的合成起着关键作用，使CA基R-CDs的发射波长从423 nm移动到667 nm. 在这些系统中，六原子环导致最大的发射红移(244 nm，已知的CA基CDs). Yu等人[48]用聚丙烯酰胺与硅酸锂镁进行化学交联, 制备高交联水凝胶智能触觉传感材料, 并用碳点进行修饰. 硅酸镁锂提供了丰富的共价键, 改善了水凝胶的力学性能. 碳点的发光特性进一步拓宽了水凝胶在实现柔性电子器件方面的应用，研究结果揭示了人机交互和电子机器人皮肤的新可能性. Fu等人[49]用微波法制备了一种多色固态荧光CDs，代号缩写为SFM-CDs. 其可实现蓝色、黄色和红色荧光的相互转变. 这种优异的性能, 可以用作多色LED或白光LED荧光转换层, 呈高显色指数.

有些应用需要CDs作为刚性材料使用, 因此可与坚固的固态骨架结合制备与使用[5]. 常见的骨架有SiO_2、金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOF)、TiO_2、沸石、石墨烯、干凝胶及碳聚合物等基质. 在许多情况下，CDs/骨架或CDs@骨架纳米复合材料已

被证实可改良产品性质, 性能超过它们无骨架复合时对应的CDs, 包括增强的光响应、有效的电流密度、改善的光稳定性、抑制非辐射复合、加强电子-空穴对分离、更高量子效率、增强电子转移速率和上转换光致发光性质. 随着近年来CDs与骨架联合使用, 其应用领域又拓展到制备高性能电容器、探索储能装置[50]、光催化环境治理[51]、上转换无损伤细胞成像及组织成像[2,3,19]等应用领域.

综上所述, CDs这一领域的研究已从刚开始的认识较为粗糙、制备方法复杂、产能与量子效率低下, 步入了近年来的初步有规律可循、细致、简化、高效、应用扩展迅速, 这一领域的发展突飞猛进(图3).

经过近20年的探索, 在CDs合成与应用方面已有一些规律和经验可循. (1) 非共轭型小分子或有机高分子的CDs合成必须有碳化过程, 否则不会产生碳点. 即在一定温度和时间作用下, 前驱体经"碳化"过程形成CDs (隐含在合成制备过程中). 若没有这一过程, 可能会发生化学变化, 但不会出现CDs光电子等性能. (2) 碳化过程伴随着分子间脱水、缩合、重排等系列反应的发生(水和副产物呈现泡沫效果, 可有效分散产物, 避免相互接触, 有利于蓬松型CDs). (3) 前驱体为大分子与小分子链状脂肪烃(非共轭结构), 在合成过程中由构象变化或缠扰可生成5、6与7圆环的分子, 或经含N、B、P、S的小分子脱水去除氢键桥连键合, 可生成5、6与7圆环的分子, 有利于CDs的生成并表现出优良的光电子性能. 含N、B、P、S的小分子(如氨水、乙二胺等)掺杂桥连介入, 会提升光电子效率, 在CDs表面局部形成富电子区. 含COOH、C=O、N=O等共轭和共振的分子结构时, 有利于提升光量子产率. (4) CDs之间会产生凝聚态作用, 有增强或淬灭PL的效果, 与CDs表面的钝化和分子长链(触角)相关. 采用压力(外加压强)使CDs空间距离和粒子自身产生压缩, 可用来监测聚集态效应并用于压力调控变色发光. 对水溶性CDs(O/W、W/O), 改变pH会改变聚集状态, 引起PL改变. (5) 碳核存在电荷注入/分离特性, 具有电子供体/受体的功能, 因此多碳核的CDs有利于储能和光伏能源领域的应用. (6) 低光漂白允许长期实时成像, 因此, CDs具有取代有机染料量子点的潜力. (7) 手性CDs除在生物医药领域的高端应用外, 还可通过促进光合作用来提高生长速率, 这会增加CDs在农作物/植物领域的应用. (8) 含氧官能团(COOH)有利于电解质的润湿性, 增强界面相容性, 但量大时会有害处, 即影响稳定性、电导率、容量与循环使用寿命. 需要注意的是, CDs一般是无毒的, 但光照后产生活性氧或其他活化分子(自由基)则是有毒的, 对机体细胞有害. 但改变策略, 可以靶向导入癌症部位, 光疗在体内原位杀死癌细胞, 又是有利的.

3 碳点材料结构与光电子机理

结构与光电子性能一直是CDs探寻的重点, 目前对CDs的经验与理论探讨有了一定的进展. CDs通常被描述为零维碳纳米颗粒, 粒径小于10 nm, 呈准球形, 其颗粒表面被有机分子功能化或被聚合物及其他物质包裹[52,53]. Xia等人[3]综合了大量合成、表征、结构推测、量化模拟计算等结果, 并与对应的光电子性能对比, 发现这些CDs的共性是具有相似的sp^2/sp^3碳原子核心结构成分, 但随着前驱体、掺加元素、溶液(有些溶液所含元素会起到掺加元素的作用)等制备方法与条件的不同, 结构与性能特征差异很大. 在2015年前将CDs分为3类的基础上, 2019年根据结构和性质特点将其增加到4类[3], 如图4(a)所示, 即: (1) 石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs), 主要由横向尺寸大于高度的纳米石墨烯薄片制成的小石墨烯碎片组成; (2) 碳量子点(carbon quantum dots, CQDs), 一种具有晶体碳核的球形纳米颗粒; (3) 碳纳米点(carbon nanodots, CNDs), 一种良好碳化的纳米颗粒, 既不是晶体, 也不是聚合物; (4) 碳化聚合物点(carbonized polymer dots, CPDs), 主要由π共轭聚合物组成, 由于其粒径大而不表现出量子限制效应[3,54]. 由于合成条件不同, 导致碳化程度不同, CPDs中又可能同时或部分出现前3种CDs结构的微小亚体片段, 分布在CPDs核心中, 如图4(b)所示. 这与前驱体分子结构、掺加杂原子和碳化程度等密切有关. 这样的分类有助于揭示CDs的本质, 特别是CPDs作为一种新区分冠名的CDs材料, 具有独特的聚合物/碳杂化结构与性能.

按照Xia等人[3]对CDs的细化分类, 可以发现, 在过去合成的产物中, 有相当数量的CDs属于CPDs类型, 尤其是有机高聚物作为前驱体制备的产物(有机小分子先经缩合等机理形成高聚物, 再碳化, 或缩合/碳化同时发生). 他们认为, CPDs与传统的碳化CDs(GQDs、CQDs和CNDs)不同, 其主要性能表现为聚合物/碳杂化结构, 而非碳主体结构. 但CPDs不仅具有传统碳化CDs的优异光学性能, 而且继承了聚合物的特性. 它们具有高氧/氮含量、优异的水溶性及光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)等特性, 这归

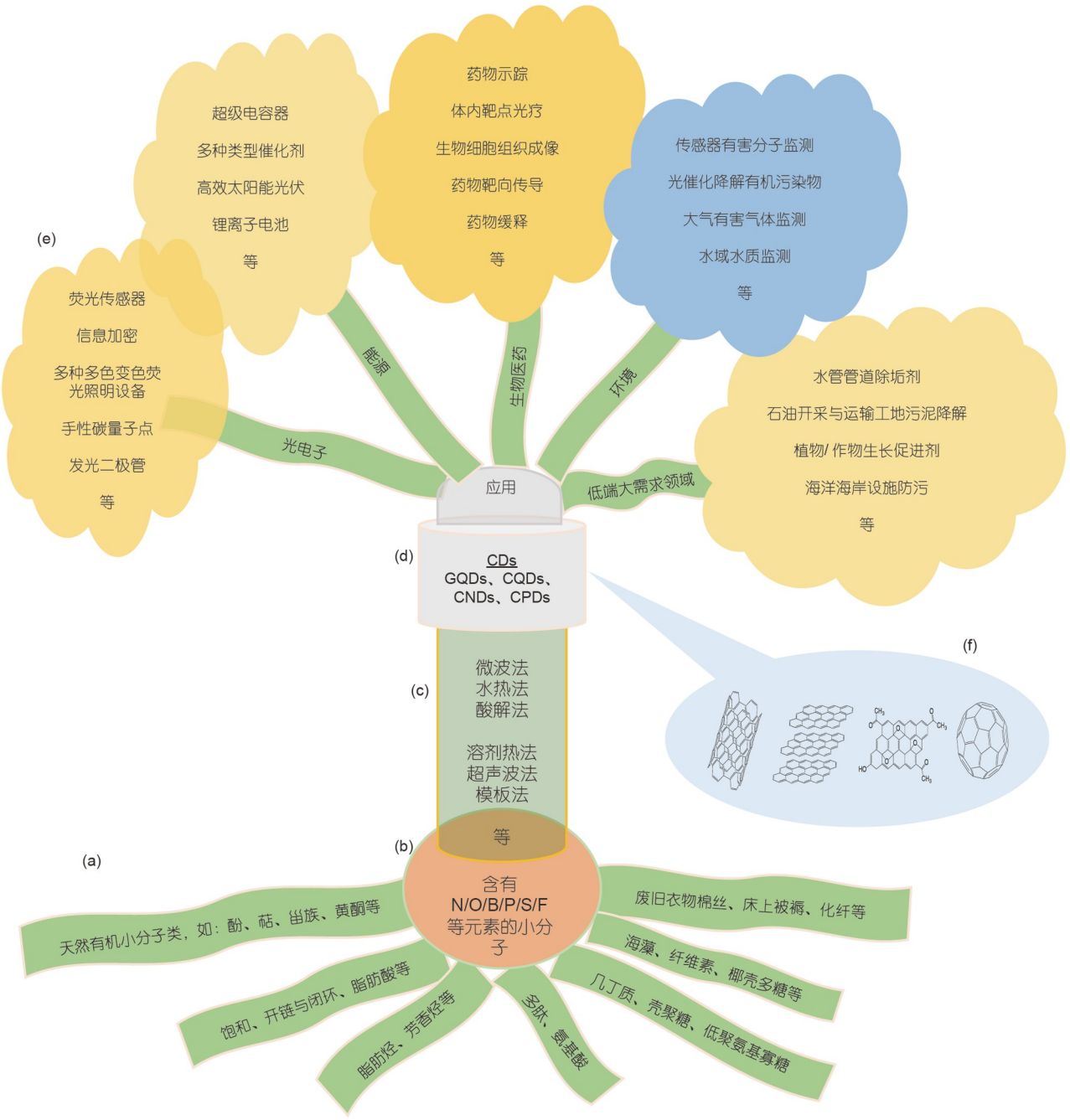

图 3 (网络版彩色)碳点制备与应用可用这个树状图来概括. (a) 前驱体原料; (b) 添加元素; (c) 制备方法; (d) 结构分类; (e) 应用领域. (a)~(e) 大树部分为自下而上合成法; (f) 插入部分为自上而下合成法

Figure 3 (Color online) CDs preparation and application can be summarized in this tree diagram. (a) Precursor raw materials; (b) added elements; (c) preparation methods; (d) structure classification; (e) application fields. (a)–(e) The large tree part is bottom-up synthesis; (f) the inserted part is top-down synthesis

功于聚合物/碳杂化结构和特殊的光致发光机理. 通常认为, CPDs是通过聚合物团簇的碳化得到的, 因此碳化程度作为评价CPDs的聚合物/碳杂化结构的重要参数, 对CPDs的性能有着重要的影响. 采用仪器分析数据(如光电子能谱等), 结合建立模型(分子或团簇)进行量化计算(如密度泛函理论等), 推算体系中最低未占轨道/最高已占轨道(lowest unoccupied orbit/highest occupied orbit, UMO/HOMO)的带隙与变化, 再与实际的实

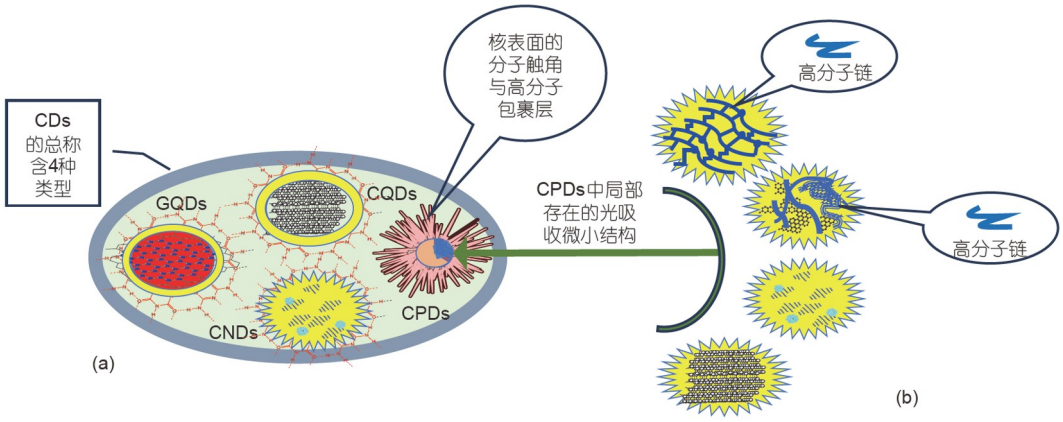

图 4 (网络版彩色)推测碳点的结构. (a) 碳点的总体存在形式, 包括GQDs、CQDs、CNDs和CPDs; (b) CPNs表面被大量分子触角和高分子链包裹, 内核则有GQDs、CQDs、CNDs的结构以微小片段形式存在(也有核内只存在交联高分子的情形), 大小不一, 与网状高分子链缠绕, 并散落在核中, 可以同时存在, 也可部分存在, 取决于前驱体分子、掺杂元素、合成方法和碳化程度[2,3,5]

Figure 4 (Color online) To predict the structure of CDs. (a) The overall existence form of CDs, including GQDs, CQDs, CNDs and CPDs; (b) the surface of CPNs is covered by a large number of molecular tentacles and polymer chains, while the core contains the structure of GQDs, CQDs, and CNDs in the form of tiny fragments (it is present of only cross-linked polymers in the nucleus), varying in size, with mesh polymer chains and scattered in the nucleus, which can exist simultaneously or partially, depending on the precursor molecules, doping elements, synthesis method, and degree of carbonization[2,3,5]

验数据对照, 可从理论上确认结构模型的合理性. 这对结构理论与性能构效关系的认知起到了极大的促进作用, 目前已经广泛用于CDs的研究中.

此外, 还可以通过聚合物或有机分子对CNDs和CQDs进行后修饰, 达到与预想相适应的应用目的. 但为了概念的延续性, 我们仍沿用“CDs”作为各种碳点的总称.

然而, 目前CDs结构与发光特性之间确切的构效关系还不明确, 也很难实现对特定需求发光分子或材料层面上有目的的设计与合成. 简单高效地制备高性能CDs的方法依然是关注的焦点之一, 而定量设计具有独特物理和化学性能的CDs仍是重大的挑战.

总之, 采用自下而上合成法制备的CDs, 不管采用哪种方法, 形成纳米结构后, 材料表面及内部应该不乏C=C–OH、C=C–NH_3^+、C=C–NH_2等不饱和基团与分子共振结构基团, 常见结构由图4示意, 这些基团引起n-π^*的跃迁(尤其吸收波长在可见光范围). 近期, 有报道认为, n-π^*跃迁(表面缺陷)是诱发CDs发光的原因[55]. 然而, n-π^*跃迁是轨道禁阻的, 其跃迁几率很小, 要达到目前CDs的荧光效率和强度还值得进一步的推测和证实. 或许表面带有孤电子对基团与内核吸光组态结构共价键接, 在n-π^*跃迁后引发表面缺陷激发电子(电子/空穴对), 进而造成内核轨道交替杂化激发跃迁, 即引发CDs中内核聚合物/碳杂化及sp^2/sp^3分子/电子组态跃迁, 使n-π^*由“禁阻”变成表观“允许”状态. n-π^*跃迁一定是诱发CPDs发光的条件之一, 或许还有一些协同诱发因素同时存在.

共轭类有机小分子化合物相互作用时能产生的发光机制很多, 共轭(共振)结构紫外光照射会发生π-π^*与n-π^*的跃迁, 产生激发荧光, 即光诱导电子转移(photo-induced electron transfer, PET). 激发波长为230~350 nm的荧光多属于这类. 多分子体系或大分子体系时, 在特定条件下还会经过荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)、分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)、激基缔合(excimer association, EX)、激发态分子内质子转移(excited state intramolecular proton transfer, ESIPT)、聚集诱导发光(aggregation induced luminescence, AIE)过程产生荧光. 目前, 通常认为, 合成CDs过程中会在材料表面衍生出大量含–NH_3^+/–COO^-/=N–/–C=N^+–/–N=O/=N^+–OH等功能基团, 且含有电荷. 这些长短不一的长链及支链上带有不饱和基团, 应当在特定构象时产生与有机共轭小分子体系发光机理相似的过程, 从而产生高强荧光, 尤其是ICT、EX、ESIPT、AIE过程. 另外, 当C=N基团π-π^*与n-π^*键接时, 也会起作用.

合成CDs材料碳化过程停留在哪个阶段极为重要, 需要进一步探索. 制备的材料表面存在大量缺陷(表面钝化), 会在光照射下发生电子转移, 这是电池储能、

高端电容器及与碳化氮结合实现光催化所需要的. 追求荧光高强度和尽可能的红外区域(上转换)激发, 是这一领域科学研究追求的目标之一. 有些研究通过引入B、P、S、F等富电子和缺电子元素, 使内核片段形成一端强推电子、另一端强吸电子的极性平面构型π-π离域大组态, 片段边缘与不饱和小分子或高分子形成p-π大组态, 取得了较好的效果. 提高单位体积的荧光效率则是另一个追求的目标, 然而, 目前似乎还没有可靠的规律可循.

4 微波协助化学反应的特点

微波化学是研究微波在化学反应中应用的新兴交叉学科, 是在对微波场中物质特性及其相互作用研究基础上发展起来的. 微波化学源于电磁场、电磁波、等离子体物理、物质结构等理论及化学分子键原理, 是利用现代化微波技术来研究物质在微波场作用下的物理和化学行为的一门科学[56].

利用微波技术制备新颖材料的研究屡见不鲜. 最早1952年, Broida等人[56]采用形成微波等离子体的方法, 以发射光谱法测定氢-氘混合气体中氘同位素的含量, 开创了微波等离子体原子发射光谱分析的新领域. 微波等离子体用于合成化学发展于20世纪60年代, 人们成功合成了金刚石、多晶硅、氮化硼等超硬材料, 也包括有机导电膜、超细纳米粉体材料、激光材料c-GaN、单重激发态$^1O_2$的合成等. 微波化学已应用于有机合成、无机合成、催化化学, 以及采油、炼油、冶金、环境污染物治理等学科领域[56]. 目前, 家用和商用微波炉频率为2450 MHz, 功率范围为300~10000 W, 但一般600~1200 W已经足够安全、方便、实用.

微波技术也是正在发展完善的一门新兴学科, 如在一定条件下, 对某些化学反应可以加速, 但对另一些反应则可能具有抑制作用, 还有的对许多特定的化学键有特定选择作用, 而这与物料性质、液/固/气体、反应物与生成物极性等密切相关. 技术原理、理论、假说涵盖了纯加热效应学说、非热效应学说及微波非线性响应的技术特点[57]; 工作条件工艺因素涵盖连续微波、脉冲微波、微波功率、微波频率、作用时间、体系温度(恒温控制)等, 这些都是制约微波化学反应的重要参数. 微波除了靠自身升温, 可进行水热合成功能外, 在化学反应中还有许多特点[58], 如Pinacol重排、脱羧、糖类的内酯化、聚合反应等. 微波化学的反应机理、技术操控、反应参数、工艺条件等, 会对研究制备性能优良专一的CDs及构效关系探索起到重要作用.

微波技术自下而上合成法极大促进了CDs的制备. 由于对原料前期加工要求不高、工艺技术可靠、操控灵活、产物分离简单(或不需要分离步骤)、生产过程安全, 未来的产业化被寄予极大的希望(图5(a))[4,59]. Sarkar等人[60]利用微波热解法合成了一种改性壳聚糖碳点(CDs), 并采用光谱法、傅里叶变换红外光谱法、紫外光谱法对其进行表征, 用于维生素D-2的检测, 取得了很好的效果. Liu等人[61]提出了微波-水热炭化方法, 缩短了反应时间, 提高了合成产率: 在30 min内制备了CTS-CDs, 合成产率达45.9%. 他们的方法可更好地控制参数, 包括温度和压力, 避免了副反应, 能够灵敏地检测Fe^{2+}[61]. Liang等人[62]报道了一种微波方法, 仅用8 min制备了RTP碳点, 用C-B异质原子化材料体现长余辉特性. 在紫外光照射下, 肉眼观察到, 灯关后8 s出现RTP磷光, 寿命约为487 ms. 这种优异的性能归因于B–C键的形成促进了系间窜越(intersystem crossing, ISC)三重态的非辐射跃迁, 前驱体为天然化合物葡萄糖和硼酸.

5 壳聚糖分子结构特点与用于CDs的特性

在小分子前驱体中掺入氮、氧等元素, 或前体分子自身含有氮、氧等元素, 会使制备的CDs发光特性增强[63], 而CTS天然长链高分子中自身含C、N、O元素. 也可根据需要, 再掺入B、P、S等杂原子元素, 以达到所需CDs性能的要求.

甲壳素(也称作几丁质, chitin)是一种来自节肢类动物外骨骼的聚合物, 主要从虾、蟹和其他甲壳类动物中回收用于商业化(图5(a)), 是仅次于纤维素的第二大丰富天然可再生聚合物资源, 由β-1,4连接的N-乙酰氨基葡萄糖单元构建的线性多糖, 难溶于普通溶剂[64].

CTS是由甲壳素脱乙酰化得到的生物直链多糖聚合物[65,66], 即D-氨基葡萄糖-N-十六烷基氨基葡萄糖的共聚物, 如图5(b)所示. 与甲壳素相比, CTS可溶于酸性介质, 如醋酸水溶液(通常使用1% V/V的醋酸), 降解后的低聚寡糖还可溶于水. 固有的生物相容性、生物降解性和凝胶形成特性使其成为优良的聚合物基质材料.

CTS自身聚合度也有许多独到的特点, 常用脱乙酰度在75%~95%之间. 一定聚合度的CTS会对植物作物有应答作用, 提升植/作物自身免疫力[67], 达到抗旱、抗冻、抗病毒侵入的目的. 而高于或低于这个聚合度,

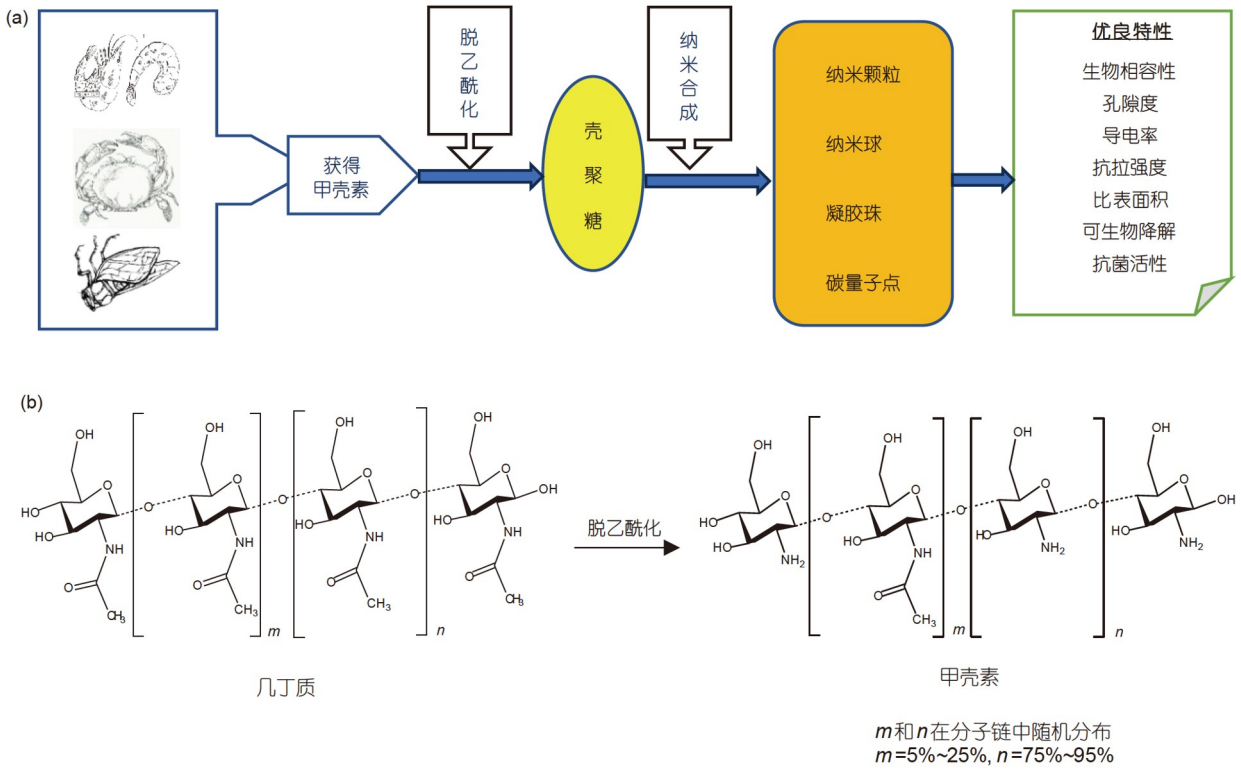

图 5 (网络版彩色)壳聚糖的获取工艺. (a) 从甲壳纲类原料到CTS-CDs等纳米材料工艺流程[4,59]. (b) 几丁质脱乙酰化得到壳聚糖[65], 很难得到100%脱乙酰化的壳聚糖产品, 通常市面产品脱乙酰化为75%~95%

Figure 5 (Color online) Chitosan acquisition process. (a) The process flow from crustacean raw materials to CTS-CDs and other nanomaterials[4,59]. (b) Chitosan is deacetylated from chitin[65]. It is difficult to get 100% deacetylated chitosan products. Usually, the market product deacetylated is 75%–95%

这种性质就不再呈现. 本课题组[68]也有相似的发现. 在制备聚合度n为6、8、20的低聚窄分子量分布CTS基核磁共振成像增强剂时, 对大鼠肝部对比实验时发现: (1) n=6时, 尾静脉注射给药, 6 min便经肾脏从尿道排出; (2) n=8时, 可在肝部存留40 min, 清晰度是对照马根维显(目前的商业医用品)的4倍, 且随后从尿道排出, 没有金属Gd^{3+}体内残留; (3) 而n=20时, 可在肝部存留约30天, 随后消失(也未见体内残留[68,69]). 这进一步说明, CTS自身具有良好的生物相容性、无毒低毒. 而精加工为低聚窄分子量分布寡糖时, 不同聚合度还有另一番奇妙之处. 低聚窄分子量分布寡糖可溶于水, 分子量分布指数小, 分子量集中, 合成尺度容易控制, 制备出的CDs分子量相对专一.

CTS分子中含有大量的氮元素[70]以及多个官能团, 包括乙酰氨基、氨基和羟基, 微波或水热等方法处理后还会出现羧基等共轭基团[71]. CTS的优异性能也在CTS基骨架材料合成的不同研究中得到证实, 包括碳球、多孔碳、纳米颗粒[72~75].

表1总结了几种典型的微波制备CTS-CDs方法[76~82]及其在生物医学和环境等领域的应用. 一般来说, 氮元素在CDs表面的存在非常重要[83,84], 因为氮在最大化量子产率方面起着关键作用. 通过这种方式, CTS-CDs呈现自掺杂氮元素, 增加了表面态缺陷, 即增强了光学和电子学性质, 包括光致发光和由于N强电子给予体而体现的电学性质[85~87].

CTS可衍生出不同的纳米固体, 最常见的制备还是CTS纳米颗粒. CTS纳米颗粒在体内外均显示出低毒性, 因此已被用于生物医学领域. 此外, CTS纳米颗粒的表面通常带正电荷, 结合它们的黏附特性, 可以黏附在黏液膜上, 实现缓释给药[84].

CTS-CDs另一个引人注目的特性是其抗菌活性[88]. Babaee等人[89]评价了CTS纳米颗粒加入活性包装塑化淀粉薄膜的效果, CTS颗粒可用作增强剂和抑菌剂. 此外, 在较高浓度(4%)的CTS纳米颗粒下, 力学性能和阻隔性能会得到增强[89]. 同样, 一些研究小组通过加入抗生素、金属颗粒或其他具有抗菌作用的化合物来增强

表 1 部分壳聚糖基碳点微波合成方法及应用[4]

Table 1 Microwave synthesis methods and applications of some chitosan-based carbon dots[4]

介质	应用	分析	参考文献
琼脂糖水凝胶	水修复	重金属离子	[76]
水溶液	检测	4-(吡啶-2-基)-3H-吡咯[2,3-c]喹啉(PPQ)	[77]
水溶液	细胞标记和药物传递	人真皮成纤维细胞	[78]
水溶液	细胞成像	人肝癌HepG 2细胞	[79]
水/醇溶液	标记和生物传感器	金属离子等	[80]
水溶液	生物成像	金黄色葡萄球菌	[81]
光交联壳聚糖基质	组织工程	软组织改善	[82]

抗菌活性. 例如, Yeamsuksawat等人[90]制备并表征了Fe_3O_4@CTS@Ag纳米颗粒, 纳米颗粒对大肠杆菌和酿酒酵母表现出优异的抗菌性能, 抑制率为100%. 因此, 合成的纳米材料可用于其他不同方面, 包括食品包装、生物、纺织和医疗应用[90]. 各种混合材料在抗菌性中发挥着重要作用, 如抑制食品中细菌生长或长期保存纸张[91,92]. 在CTS-纳米球方面, Zhao等人[93]用N,N,N-三甲基CTS制备纳米球包覆疏水姜黄素, 克服了表面正电荷引起的组织障碍, 其包封率高达90%以上, 对细胞无毒副作用. 有趣的是, 在较高浓度CTS时, 观察到姜黄素的延长释放. 因此, 调节CTS浓度是实现药物缓释的一种策略. 为了可持续发展, 科技工作者还探索了以天然产物和废弃物作为前驱体来制备这种新型纳米材料[94~98]. Ni等人[75]报道了用超声波分散的方法, 从CTS悬浮液制备CTS-CDs, 再转移到高压灭菌器中, 在200°C下微波加热10 h, 得到粉末状CDs. 本课题组[99]也利用窄分子量分布寡聚壳聚糖作前驱体(聚合度n=20, 分子量分布指数Mw/Mn=2.0), 经微波反应后, 得到水溶性很好的发光体, 蒸发溶剂得到固体. 水溶解后, 该CDs溶液显示黄褐色, 紫外光下为蓝色. 通过透射电子显微镜、X射线粉末衍射仪、元素分析仪、质谱仪、红外光谱仪进行了表征, 发现与大多数报道不同[98], 得到的CDs是平均约为80 nm长、50 nm宽、40 nm厚度的棒状体, 而不是球状体, 可能处于聚集状态. 制备的简要方式和吸收光谱如图6(a), (b)所示, 制备与后处理工作极为简单, 只要将液体常温挥发后即得到固体产物, 无需进一步透析等纯化步骤, 很适合规模化生产, 如图6(c)所示.

微波法处理多孔石墨烯可用于制备超级电容器. 以几丁质/壳聚糖为前驱体[100], 微波处理可得到太阳能电池的光敏剂. 这种光敏剂会抑制激发子重组, 有利于电荷转移. 另外, 单组分矩阵碳核具有更长的光电子寿命, 控制氧含量可调谐发光波长.

微波法由CTS为原料制备碳点的工艺和在高端领域的应用还有待深入研究. 通常得到不同特性的发光CDs, 再经与骨架材料、水溶胶、气溶胶等结合/复合, 通过共价键、氢键、范德华力作用, 用于不同的需求领域. 获得的CDs光电子性能除了前驱体结构性质外, 还涉及许多因素, 如杂原子掺加、溶剂、温度、处理时间、加热速率、微波工艺、操作条件等.

通常认为CDs是球形的, 由sp^2/sp^3杂化碳原子组成, 主要附着在氧、氢和氮上[101,102]. 在元素分析方面(C、H、N、O的百分比数值), 壳聚糖聚合单元的理论值约为C: 40.45%, H: 6.79%, N: 7.86%, O: 44.90%; Xu等人[1]的元素分析结果为C: 53.93%, H: 2.56%, N: 1.20%, O: 40.33%, 其中C含量增加(C=C共轭增加), N含量减少; 胡月芳等人[103]在氮、硫掺杂碳量子点合成及光电性能的元素分析为C: 49.76%, H: 未提供, N: 2.08%, O: 45.5%, C含量增加, N含量降低很多, 接近壳聚糖聚合单元的数值. 本课题组[99]合成的CTS-CDs为C: 37.2%, H: 8.06%, N: 5.5%, O: 未提供. C含量减少, N含量略微减少, 且X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表明无晶区存在, 属于无序CDs型, 但依然有强烈的荧光. 似乎C和N比例有增有减, 但发光效果变化不大, 这与CDs碳化过程后的亚层或内核高分子交联结构相关. 傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)也显示得到的CDs与壳聚糖单元相比, 各个特征吸收峰都存在[99], 且位置没有变化. 我们考虑较少的"sp^2/sp^3功能结构"共轭单元结构会产生光致发光, 但不会太强, 应有聚集态诱导发光的成分(形成聚集态时, 有些CDs的PL增强, 而有些会使CDs荧光淬灭[2]). 然而, 在NH_4Ac-HAc作为流动相高效液相色谱检测时, 极稀的

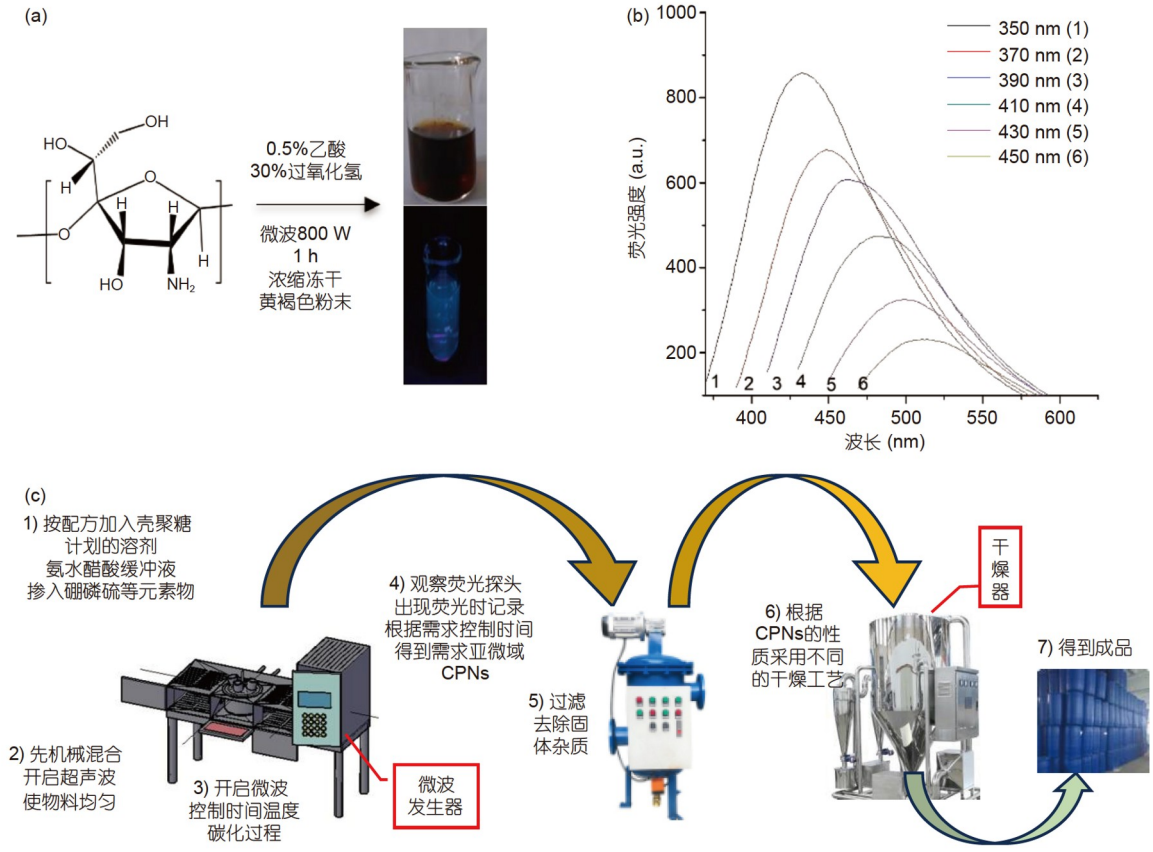

图 6 (网络版彩色)本实验室制备CDs方法示意[99]. (a) 实验室合成条件与产物; (b) 产物的吸收光谱; (c) 小型规模化制备工艺流程

Figure 6 (Color online) Schematic diagram of CDs preparation methods in our laboratory[99]. (a) Laboratory synthesis conditions and products; (b) the absorption spectrum of the product; (c) small scale preparation process

CTS-CDs仍发出极为强烈的蓝色荧光. 因此, 壳聚糖系列的CDs(CPDs或CNPs)的光电子特性有待更深入的研究.

6 结语与展望

近年来对CDs的研究取得了很大的进展, 为进一步理解CDs的性质、结构提供了一些经验规律及可用的信息和数据. 然而, 仍有许多关键问题需要解决.

6.1 合成制备方面

虽然已报道了许多制备CTS-CDs的合成方法, 然而高产量、高质量CDs的可扩展合成方法仍未见报道[2,3,104,105]. 此外, 产物性能与初始原料特性、反应条件之间的制约关系还需进一步明确. 因此, 难以按设计目标来精确控制CDs所获得的特性.

通过前面的讨论, 可以这样来理解碳家族纳米材料的合成(图7): (1) 在理想的前驱体原料、理想碳化过程时, 得到理想规则的传统碳材料; (2) 前驱体含杂原子或掺加杂原子, 碳化条件理想时(或自上而下合成法修饰制备时更易生成), 得到内核结构较为规整均一的GQDs/CQDs/CNDs; (3) 前驱体含杂原子或掺加杂原子, 碳化过程“不理想”或比较随意时, 得到CPDs类型. 注意, CPDs类型结构的光电子效应性能可能更强、更宽, 应用领域更广阔. 但怎样控制, 包括前驱体选择、杂原子添加与比例、合成条件(温度、溶液和时间)控制等, 需要进一步努力探索, 找出规律, 以获得高产量和性能为所需求的CDs. 也期待“sp^2/sp^3功能结构”这种神秘单元组成能尽快被彻底解析明了.

Oliveira等人[106]采用统计学方法, 考察了掺杂剂、合成时间和乙酸/壳聚糖之间的摩尔比对微波合成壳聚糖基CDs的量子产率和荧光强度的影响, 取得了具有很强说服力的结论[106], 意味着这一领域合成方法与产品性能效果关系研究步入了统计学分析、开展有计划指导合成的研究阶段.

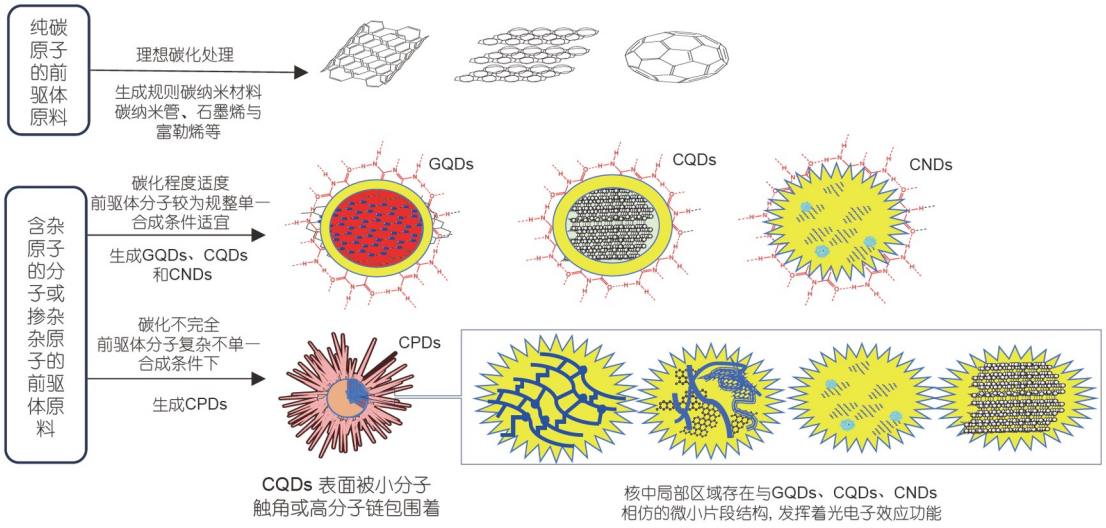

图 7 (网络版彩色)碳家族纳米材料的合成与产物结构概况
Figure 7 (Color online) Synthesis and structure overview of carbon family nanomaterials

6.2 应用方面

CDs已被证明可用于多种领域, 未来潜在需求量会很大, 但目前实现产业化还比较困难. 在生物医学等应用中, 需要进一步研究它们对不同生物的毒性和代谢途径; 在优化光-电学性质、光催化应用、环境治理等应用中, 具体结构与性能还需深入探究.

6.3 展望

我们已经注意到一些CDs新涌现的应用领域, 如: (1) 用作高效吸附剂治理供水系统的阻垢剂(利用了CDs对Ca^{2+}的尺寸和络合效应)[18,107]; (2) 对作物/植物生长的刺激作用[19], 可进一步研发成作物生长促进剂及无公害生物农药; (3) 我国废旧衣物织品量非常大, 急待妥善处理, 可处理后制备CDs. 生物质资源还有很多类型, 为前驱体提供了充足的原料[108]. 这些应用可极大地减少碳排放, 促进碳达峰与碳中和.

可见, 这一领域下游有重大的需求, 上游天然可再生和废旧材料资源丰富. 理论明确、结构清晰、制备环节工艺可靠、高效易操作的加工技术, 将使这一新兴产业链萌生并迅速发展. 随着未来产业技术工艺参数的不断完善, 包括CDs的稳定性、使用半衰期、量子效率、降解中间体与最终产物对环境影响的调查, 积累对土壤、水域、大气等环境影响情况的大数据分析与整理, 必将涌现一批新兴CDs企业及相应的专利、行业标准与国家标准.

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 Am Chem Soc, 2004, 126: 12736–12737
2 Li Z, Wang L, Li Y, et al. Frontiers in carbon dots: Design, properties and applications. Mater Chem Front, 2019, 3: 2571–2601
3 Xia C, Zhu S, Feng T, et al. Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots. Adv Sci, 2019, 6: 1901316
4 Villalba-Rodríguez A M, González-González R B, Martínez-Ruiz M, et al. Chitosan-based carbon dots with applied aspects: New frontiers of international interest in a material of marine origin. Mar Drugs, 2022, 20: 782
5 Mkhari O, Ntuli T D, Coville N J, et al. Supported carbon-dots: A review. J Lumin, 2023, 255: 119552
6 Gupta J, Das K, Tanwar A, et al. An electrochemical study of the binding interaction between chitosan and MPA-CdSe QDs for the development of biocompatible theranostic nanoprobe. J Mol Liquids, 2022, 358: 119193
7 Wu Q, Zhang S, Li S, et al. Chitosan-based carbon dots with multi-color-emissive tunable fluorescence and visible light catalytic enhancement properties. Nano Res, 2023, 16: 1835–1845

8 González G R B, Morales M M B, Martínez P M A, et al. Carbon dots-based nanomaterials for fluorescent sensing of toxic elements in environmental samples: Strategies for enhanced performance. Chemosphere, 2022, 300: 134515
9 González G R B, Sharma A, Parra S R, et al. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. J Hazard Mater, 2022, 423: 127145
10 Zhang B, Wang F, Zhou H, et al. Polymer dots compartmentalized in liposomes as a photocatalyst for *in situ* hydrogen therapy. Angew Chem Int Edit, 2018, 58: 2744–2748
11 Kumar S, Goswami M, Singh N, et al. Exploring carbon quantum dots as an aqueous electrolyte for energy storage devices. J Energy Storage, 2022, 55: 105522
12 Lopez-Cantu D O, González-González R B, Melchor-Martinez E M, et al. Enzyme-mimicking capacities of carbon-dots nanozymes: Properties, catalytic mechanism, and applications—A review. Int J Biol Macromol, 2021, 194: 676–687
13 Zhu Z, Li X, Luo M, et al. Synthesis of carbon dots with high photocatalytic reactivity by tailoring heteroatom doping. J Colloid Interface Sci, 2021, 605: 330–341
14 Strauss V, Marsh K, Kowal M D, et al. A simple route to porous graphene from carbon nanodots for supercapacitor applications. Adv Mater, 2018, 30: 1704449
15 Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications. Small, 2015, 11: 1620–1636
16 Mu X W, Jiang X, Zhang Y, et al. Sensitive ratiometric fluorescence probe based on chitosan carbon dots and calcein for alkaline phosphatase detection and bioimaging in cancer cells. Anal Chim Acta, 2021, 1188: 339163–339170
17 Sheersha P, Vaishnavi S. Connecting the dots in drug delivery: A tour d'horizon of chitosan-based nanocarriers system. Int J Biol Macromol, 2021, 169: 103–121
18 Wan C, Wang L T, Sha J Y, et al. Effect of carbon nanoparticles on the crystallization of calcium carbonate in aqueous solution. Nanomaterials, 2019, 9: 179
19 Zhang M, Hu L, Wang H, et al. One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots and their effects on mung bean plant growth. Nanoscale, 2018, 10: 12734–12742
20 González G R B, González L T, Iglesias-González S, et al. Caracterization of chemically activated pyrolytic carbon black derived from waste tires as a candidate for nanomaterial precursor. Nanomaterials, 2020, 10: 2213
21 Huang Z Y, Xing T H, He A N, et al. Research progress on resource recycling and reusing of waste textiles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 188–203 [黄智宇, 邢桐贺, 何安南, 等. 废旧纺织品的资源化循环再生利用研究进展. 科学通报, 2023, 68: 188–203]
22 Gomes M F, Gomes Y F, Moriyama A L, et al. Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors. Biomass Convers Biorefinery, 2019, 9: 689–694
23 Zhang B T, Zheng X, Li H F, et al. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. Anal Chim Acta, 2013, 784: 1–17
24 Dresselhaus M S, Dressel H G, Eklund P, et al. The Physics of Fullerene-based and Fullerene-related Materials. Dordrecht: Springer, 2000. 331–379
25 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. Nature, 2006, 442: 282–286
26 Feng W, Long P, Feng Y, et al. Two-dimensional fluorinated graphene: Synthesis, structures, properties and applications. Adv Sci, 2016, 3: 1500413
27 Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. J Am Chem Soc, 2006, 128: 7756–7757
28 Liu H, Ye T, Mao C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. Angew Chem Int Edit, 2007, 46: 6473–6475
29 Zhu H, Wang X, Li Y, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. Chem Commun, 2009, 34: 5118–5120
30 Đorđević L, Arcudi F, D'Urso A, et al. Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level. Nat Commun, 2018, 9: 3442
31 Yuan F, Yuan T, Sui L, et al. Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs. Nat Commun, 2018, 9: 2249
32 Li X, Rui M, Song J, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: A review. Adv Funct Mater, 2015, 25: 4929–4947
33 Kaur M, Kaur M, Sharma V K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review onsynthesis and applications in energy, sensors and environment. Adv Colloid Interface Sci, 2018, 259: 44–64
34 Essner J B, Baker G A. The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: A critical review. Environ Sci-Nano, 2017, 4: 1216–1263
35 Zattar A P P, Fajardo G L, de Mesquita J P, et al. Luminescent carbon dots obtained from chitosan: A comparison between different methods to enhance the quantum yield. Fuller Nanotub Carbon Nanostruct, 2021, 29: 414–422

36 Lin X, Xiong M, Zhang J, et al. Carbon dots based on natural resources: Synthesis and applications in sensors. Microchem J, 2020, 160: 105604
37 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 Environ Chem Eng, 2021, 9: 105802
38 Kang C, Huang Y, Yang H, et al. A review of carbon dots produced from biomass wastes. Nanomaterials, 2020, 10: 2316
39 Horo H, Saha M, Das H, et al. Synthesis of highly fluorescent, amine-functionalized carbon dots from biotin-modified chitosan and silk-fibroin blend for target-specific delivery of antitumor agents. Carbohydr Polym, 2022, 277: 118862
40 Liu X, Pang J, Xu F, et al. Simple approach to synthesize amino-functionalized carbon dots by carbonization of chitosan. Sci Rep, 2016, 6: 31100
41 Trung L G, Subedi S, Dahal B, et al. Highly efficient fluorescent probes from chitosan-based amino-functional carbon dots for the selective detection of Cu^{2+} traces. Mater Chem Phys, 2022, 291: 126772
42 Xu J, Qi Q, Sun L, et al. Green fluorescent carbon dots from chitosan as selective and sensitive “off-on” probes for nitrite and “on-off-on” probes for enrofloxacin detection. J Alloys Compd, 2022, 908: 164519
43 Wang Z, Long P, Feng Y, et al. Surface passivation of carbon dots with ethylene glycol and their high-sensitivity to Fe^{3+}. RSC Adv, 2017, 7: 2810–2816
44 Long P, Feng Y, Cao C, et al. Self-protective room-temperature phosphorescence of fluorine and nitrogen codoped carbon dots. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1800791
45 Liu F, Li Z, Li Y, et al. Room-temperature phosphorescent fluorine-nitrogen co-doped carbon dots: Information encryption and anti-counterfeiting. Carbon, 2021, 181: 9–15
46 Li Z, Liu F, Chen S, et al. Single Li ion conducting solid-state polymer electrolytes based on carbon quantum dots for Li-metal batteries. Nano Energy, 2021, 82: 105698
47 Yang X, Ai L, Yu J, et al. Photoluminescence mechanisms of red-emissive carbon dots derived from non-conjugated molecules. Sci Bull, 2022, 67: 1450–1457
48 Yu Y, Feng Y, Liu F, et al. Carbon dots-based ultrastretchable and conductive hydrogels for high-performance tactile sensors and self-powered electronic skin. Small, 2022, 19: 2204365
49 Fu R, Song H, Liu X, et al. Disulfide crosslinking-induced aggregation: Towards solid-state fluorescent carbon dots with vastly different emission colors. Chin J Chem, 2023, 41: 1007–1014
50 Tan W S, Fu R, Ji H, et al. Preparation of nitrogen-doped carbon using graphene quantum dots-chitosan as the precursor and its supercapacitive behaviors. Int J Biol Macromol, 2018, 112: 561–566
51 Midya L, Patra A S, Banerjee C, et al. Novel nanocomposite derived from ZnO/CdS QDs embedded crosslinked chitosan: An efficient photocatalyst and effective antibacterial agent. J Hazard Mater, 2019, 369: 398–407
52 Cao L, Meziani M J, Sahu S, et al. Photoluminescence properties of graphene versus other carbon nanomaterials. Acc Chem Res, 2013, 46: 171–180
53 Tuerhong M, Xu Y, Yin X B. Review on carbon dots and their applications. Chin J Anal Chem, 2017, 45: 139–150
54 Ding H, Zhou X X, Wei J S, et al. Carbon dots with red/near-infrared emissions and their intrinsic merits for biomedical applications. Carbon, 2020, 167: 322–344
55 Wu J, Lu Q, Wang H, et al. Passivator-free microwave-hydrothermal synthesis of high quantum yield carbon dots for all-carbon fluorescent nanocomposite films. Nanomaterials, 2022, 12: 2624
56 Jin Q H, Dai S S, Huang K M, et al. Microwave Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 1999 [金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛, 等. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999]
57 Ma S C, Yao J J, Jin X, et al. Progress for thermal and non-thermal effects of microwave chemistry (in Chinese). Chin Chem Bull, 2011, 74: 41–46 [马双忱, 姚娟娟, 金鑫, 等. 微波化学中微波的热与非热效应研究进展. 化学通报, 2011, 74: 41–46]
58 Wang Z, Yu C, Huang H, et al. Carbon-enabled microwave chemistry: From interaction mechanisms to nanomaterial manufacturing. Nano Energy, 2021, 85: 106027–106040
59 Zhu S, Song Y, Zhao X, et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. Nano Res, 2015, 8: 355–381
60 Sarkar T, Bohidar H B, Solanki P R. Carbon dots-modified chitosan based electrochemical biosensing platform for detection of vitamin D. Int J Biol Macromol, 2018, 109: 687–697
61 Liu G, Li B, Liu Y, et al. Rapid and high yield synthesis of carbon dots with chelating ability derived from acrylamide/chitosan for selective detection of ferrous ions. Appl Surf Sci, 2019, 487: 1167–1175
62 Liang R, Huo L, Yu A, et al. A micro-wave strategy for synthesizing room temperature phosphorescent materials. Chin Chem Lett, 2022, 33: 243–246
63 Wu Q, Wang L, Yan Y, et al. Chitosan-derived carbon dots with room-temperature phosphorescence and energy storage enhancement properties.

ACS Sustain Chem Eng, 2022, 10: 3027–3036
64 Jiang T D. Chitin (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2003 [蒋挺大. 甲壳素. 北京: 化学工业出版社, 2003]
65 Zheng J X. Functional Oligosaccharides (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [郑建仙. 功能性低聚糖. 北京: 化学工业出版社, 2004]
66 Du J F. Interaction of aloe-emodin and chitooligosaccharides with HAS (in Chinese). Master Dissertation. Haikou: Hainan University, 2007 [杜金凤. 芦荟大黄素、低聚壳聚糖与HAS的相互作用. 硕士学位论文. 海口: 海南大学, 2007]
67 Guo H L, Du Y G, Bai X F. Induction of plant defense response by oligosaccharide elicitors (in Chinese). Plant Physiol Newsl, 2002, (5): 475–480 [郭红莲, 杜昱光, 白雪芳. 寡糖激发子对植物防卫反应的诱导. 植物生理学通讯, 2002, (5): 475–480]
68 Huang Y, Boamah P O, Gong J, et al. Gd (III) complex conjugate of low-molecular-weight chitosan as a contrast agent for magnetic resonance/fluorescence dual-modal imaging. Carbohydr Polym, 2016, 143: 288–295
69 Zhang Q, Huang Y, Jia C M, et al. Ultrasonic/microwave combined preparation equipment for oligomerization chitosan with molecular weight distribution (in Chinese). PRC Patent, CN105218701-A, 2020-06-19 [张岐, 黄燕, 贾春满, 等. 超声波/微波联用制备低聚窄分子量分布壳聚糖的设备. 中国专利, CN105218701-A, 2020-06-19]
70 Khan A, Goepel M, Colmenares J C, et al. Chitosan-based N-doped carbon materials for electrocatalytic and photocatalytic applications. Chem Eng, 2020, 8: 4708–4727
71 Hammi N, Chen S, Dumeignil F, et al. Chitosan as a sustainable precursor for nitrogen-containing carbon nanomaterials: Synthesis and uses. Mater Today Sustain, 2020, 10: 100053
72 Guo L, Ding Y, Qin C, et al. Anchoring Mn_3O_4 nanoparticles onto nitrogen-doped porous carbon spheres derived from carboxymethyl chitosan as superior anodes for lithium-ion batteries. J Alloys Compd, 2018, 735: 209–217
73 Narasimhamurthy K, Udayashankar A C, De Britto S, et al. Chitosan and chitosan-derived nanoparticles modulate enhanced immune response in tomato against bacterial wilt disease. Int J Biol Macromol, 2022, 220: 223–237
74 Xi Y, Xiao Z, Lv H, et al. Construction of CuO/Cu-nanoflowers loaded on chitosan-derived porous carbon for high energy density supercapacitors. J Colloid Interface Sci, 2022, 630: 525–534
75 Ni Y, Zhou P, Jiang Q, et al. Room-temperature phosphorescence based on chitosan carbon dots for trace water detection in organic solvents and anti-counterfeiting application. Dyes Pigment, 2022, 197: 109923
76 Gogoi N, Barooah M, Majumdar G, et al. Carbon dots rooted agarose hydrogel hybrid platform for optical detection and separation of heavy metal ions. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 3058–3067
77 Pawar S, Togiti U K, Bhattacharya A, et al. Functionalized chitosan-carbon dots: A fluorescent probe for detecting trace amount of water in organic solvents. ACS Omega, 2019, 4: 11301–11311
78 Janus Ł, Piątkowski M, Radwan-Pragłowska J, et al. Chitosan-based carbon quantum dots for biomedical applications: Synthesis and characterization. Nanomaterials, 2019, 9: 274
79 Lu W, Gao Y, Jiao Y, et al. Carbon nano-dots as a fluorescent and colorimetric dual-readout probe for the detection of arginine and Cu^{2+} and its logic gate operation. Nanoscale, 2017, 9: 11545–11552
80 Xiao D, Yuan D, He H, et al. Microwave-assisted one-step green synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nitride dots from chitosan. Luminescence, 2013, 28: 612–615
81 Zhao L, Wang Y S, Zhao X H, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots with chitosan for fluorescent detection of Fe^{3+}. Polymers, 2019, 11: 1731
82 Feng Z, Hakkarainen M, Grützmacher H, et al. Photocrosslinked chitosan hydrogels reinforced with chitosan-derived nano-graphene oxide. Macro Chem Phys, 2019, 220: 1900174
83 Bazazi S, Hosseini S P, Hashemi E, et al. Polysaccharide-based C-dots and polysaccharide/C-dot nanocomposites: Fabrication strategies and applications. Nanoscale, 2023, 15: 3630–3650
84 Mohammed M, Syeda J, Wasan K, et al. An overview of chitosan nanoparticles and its application in non-parenteral drug delivery. Pharmaceutics, 2017, 9: 53
85 Yuvaraja G, Chen D Y, Pathak J L, et al. Preparation of novel aminated chitosan Schiff's base derivative for the removal of methyl orange dye from aqueous environment and its biological applications. Int J Biol Macromol, 2019, 146: 1100–1110
86 Sadjadi S, Koohestani F. Composite of magnetic carbon quantum dot-supported ionic liquid and Cu-BDC (CCDC no. 687690) MOF: A triple catalytic composite for chemical transformations. J Solid State Chem, 2022, 308: 122888
87 Yuan F, Li S, Fan Z, et al. Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications. Nano Today, 2016, 11: 565–586
88 Kravanja G, Primožič M, Knez Ž, et al. Chitosan-based (nano)materials for novel biomedical applications. Molecules, 2019, 24: 1960
89 Babaee M, Garavand F, Rehman A, et al. Biodegradability, physical, mechanical and antimicrobial attributes of starch nanocomposites containing chitosan nanoparticles. Int J Biol Macromol, 2021, 195: 49–58

90 Yeamsuksawat T, Zhao H, Liang J. Characterization and antimicrobial performance of magnetic Fe_3O_4@chitosan@Ag nanoparticles synthesized via suspension technique. Mater Today Commun, 2021, 28: 102481

91 Egil A C, Ozdemir B, Gunduz S K, et al. Chitosan/calcium nanoparticles as advanced antimicrobial coating for paper documents. Int J Biol Macromol, 2022, 215: 521–530

92 Duarte L G R, Picone C S F. Antimicrobial activity of lactoferrin-chitosan-gellan nanoparticles and their influence on strawberry preservation. Food Res Int, 2022, 159: 111586

93 Zhao A, She J, Manoj D, et al. Functionalized graphene fiber modified by dual nanoenzyme: Towards high-performance flexible nanohybrid microelectrode for electrochemical sensing in live cancer cells. Sens Actuat B-Chem, 2020, 310: 127861

94 González G R B, González L T, Madou M, et al. Synthesis, purification, and characterization of carbon dots from non-activated and activated pyrolytic carbon black. Nanomaterials, 2022, 12: 298

95 González G R B, Parra S R, Ramirez M R A, et al. Carbon dots as a new fluorescent nanomaterial with switchable sensing potential and its sustainable deployment for metal sensing applications. Mater Lett, 2022, 309: 131372

96 Iravani S, Varma R S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review. Environ Chem Lett, 2020, 18: 703–727

97 Bedian L, Villalba-Rodríguez A M, Hernández-Vargas G, et al. Bio-based materials with novel characteristics for tissue engineering applications—A review. Int J Biol Macromol, 2017, 98: 837–846

98 Singh A, Verma A, Singh R, et al. Combination therapy of biogenic C-dots and lysozyme for enhanced antibacterial and antibiofilm activity. Nanotechnology, 2021, 32: 085104

99 Zhang Q, Jia C M, Cao L, et al. The invention relates to a microwave method for preparing high-purity carbon quantum dots (in Chinese). PRC Patent, CN103588193-A, 2015-09-16 [张岐, 贾春满, 曹丽, 等. 一种微波法制备高纯碳量子点的方法. 中国专利, CN103588193-A, 2015-09-16]

100 Briscoe J, Marinovic A, Sevilla M, et al. Biomass-derived carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells. Angew Chem Int Edit, 2015, 54: 4463–4468

101 Zhang Y, Liu K K, Meng L Y. A review on preparation and biomedical application of fluorescent carbon dots (in Chinese). Mater Rev, 2017, 31: 126–132 [张研, 刘康恺, 孟龙月. 荧光碳量子点的制备及其在生物医用领域的研究进展. 材料导报, 2017, 31: 126–132]

102 Wang Z G, Liu S L, Pang D W. Quantum dots: A promising fluorescent label for probing virus trafficking. Acc Chem Res, 2021, 54: 2991–3002

103 Hu Y F, Zeng G, Ou S Y, et al. Synthesis of carbon and photoelectric properties of nitrogen and sulfurdoped carbon quantum dots (in Chinese). Chem Res Appl, 2022, 34: 1828–1838 [胡月芳, 曾杲, 欧世依, 等. 氮、硫掺杂碳量子点的合成及光电性能的研究. 化学研究与应用, 2022, 34: 1828–1838]

104 Zhao P, Zhu L. Dispersibility of carbon dots in aqueous and/or organic solvents. Chem Commun, 2018, 54: 5401–5406

105 Kurian M, Paul A. Recent trends in the use of green sources for carbon dot synthesis—A short review. Carbon Trends, 2021, 3: 100032

106 Oliveira B P, Bessa N U C, do Nascimento J F, et al. Synthesis of luminescent chitosan-based carbon dots for Candida albicans bioimaging. Int J Biol Macromol, 2023, 227: 805–814

107 Xu J Q. Synthesis and properties of green carbon quantum dot scale inhibitor (in Chinese). Master Dissertation. Daqing: Northeast Petroleum University, 2022 [徐渐奇. 绿色碳量子点阻垢剂的合成及性能研究. 硕士学位论文. 大庆: 东北石油大学, 2022]

108 Fang M Y, Wang B Y, Qu X L, et al. State-of-the-art of biomass-derived carbon dots: Preparation, properties, and applications. Chin Chem Lett, 2023, 15: 108423

Summary for “碳点的研究进展及壳聚糖为原料的微波法制备”

Research progress of carbon dots and their preparation by the microwave method using chitosan as the raw material

Qi Zhang[1,2,3], Yan Huang[2*], Shuyu Qu[3], Chunman Jia[3*], Jinfeng Du[1*], Xiaoxiao Zhang[1], Xinzhe Shi[1] & Ting Yu[1]

[1] *Hainan Key Laboratory of Medicine and Food Homology, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 571126, China;*
[2] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;*
[3] *Hainan Key Laboratory of Fine Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China*
* Corresponding authors, E-mail: huangyan2013@ujs.edu.cn; jiachunman@hainanu.edu.cn; dujinfeng1981@hvust.edu.cn

Carbon dots (CDs) are a novel class of multifunctional, zero-dimensional carbon nanomaterials with outstanding characteristics. Owing to their excellent optical properties, high biocompatibility, and unique surface functionalization, CDs have emerged as a focal point of research within the global scientific and technological community. The utilization of biomass raw materials as a precursor system material for preparing CDs has drawn significant attention due to the cost-effectiveness and environmentally friendly synthesis of the materials.

This review presents a comprehensive summary of the following six key aspects regarding CDs. (1) Synthesis Methods of CDs: This section presents a concise introduction to currently prevalent synthesis strategies for CDs, namely the “top-down” and “bottom-up” approaches. In addition, the advantages and disadvantages of these methods are briefly outlined. (2) Development Process and Applications of CDs: The evolution of CDs over the past two decades, their breakthroughs, and the latest development trends are briefly described. (3) Exploration of the Material Structure and Photoelectronic Mechanism of CDs: Drawing from existing research publications and literature review, this section collates the current understanding of the structural classification and photoelectronic functionality of CDs. It is deduced that the structure and properties of the products are decisively affected by various factors, such as precursor materials, incorporation of heteroatomic elements, and preparation methods, and conditions. While underscoring general synthesis principles, this section also raises questions and challenges that warrant further exploration. (4) Microwave Assisted Chemical Reaction Characteristics: Given the diverse application landscape of CDs, a large-scale preparation method is imperative. This section introduces microwave technology and its process characteristics. It posits that the microwave-based preparation process is reliable, with straightforward post-treatment steps, making it suitable for the scalable production of CDs. (5) Molecular Structure and Properties of Chitosan (CTS) for CDs: CTS, which is derived from discarded shrimp and crab shells through chitin deacetylation, is the second most abundant natural renewable resource. Emphasis is placed on the utilization of CTS as a precursor material and the employment of microwave synthesis methods to produce CDs. Many reported studies detailing the preparation of CDs from chitosan and their diverse applications are listed. The feasibility of using CTS as the precursor material, coupled with the use of the microwave synthesis method, for large-scale CDs synthesis is verified. (6) Conclusions and Outlook: Challenges and prospects for future large-scale applications of CDs are outlined and delineated.

carbon dots, structure and fluorescence, heteroatom modification, microwave technology, chitosan

doi: 10.1360/TB-2023-0673