

氮化碳量子点的合成、光学性质及应用研究进展

窦 雪, 陈劲良, 安 丽, 孙再成, 曲 丹*

(北京工业大学 化学与生命科学学院, 北京 100124)

摘要: 石墨氮化碳量子点(g-C₃N₄ QDs)由于其独特的物理化学特征,而受到广泛关注。这类材料在结构与形貌以及光电性能等方面表现出显著优势。它具有易于化学功能化、性能可调控、生物相容性良好及在不同介质中具有良好的分散性等特点,这使其在光催化、生物医药、传感、生物成像、太阳能电池等领域显示出了良好的应用前景。本文综述了g-C₃N₄ QDs的合成、光学性质和应用,并对合成策略优化、功能化设计及应用拓展进行展望。

关键词: 氮化碳量子点; 合成; 光学性质; 应用

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260089

CSTR: 32170.14.CJL.20260089

Research progress on synthesis, optical properties and applications of carbon nitride quantum dots

DOU Xue, CHEN Jinliang, AN Li, SUN Zaicheng, QU Dan*

(College of Chemistry and Life Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

* Corresponding Author, E-mail: danqu@bjut.edu.cn

Abstract: Graphene carbon nitride quantum dots (g-C₃N₄ QDs) have attracted widespread attention due to their unique physical and chemical characteristics. These materials show remarkable advantages in structure, morphology and photoelectric performance. They are characterized by facile chemical functionalization, tunable properties, good biocompatibility and excellent dispersibility in various media, which endow them with promising application prospects in photocatalysis, biomedicine, sensing, bioimaging, solar cells and other fields. This paper reviews the synthesis, optical properties and applications of g-C₃N₄ QDs, and prospects the optimization of synthetic strategies, functional design and application expansion.

Keywords: Carbon nitride quantum dots; Synthesis; Optical properties; Application

1 引 言

近几十年来,工业的迅猛发展对生态环境与可持续发展构成了严峻挑战。随着技术进步,可持续发展已成为光电子学、生物医学、光化学、能量收集等领域的核心准则^[1-3]。在此背景下,结合

太阳光与光诱导材料技术成为极具前景的研究方向。TiO₂、钙钛矿、CdSe、PbTe、Co₃O₄等半导体材料光响应性能优异,是光介导材料领域的潜力候选材料^[4-8]。此类材料吸光产生激发电子,可实现光能转化利用。适宜的带隙、宽吸收范围、长载流子寿命与高效抑制电荷复合是它们关键的特征。

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22272003, 22301013, 22579008, 22502012); 国家重点研发计划(2023YFB3810800); 北京市卓越科学家计划(BJJWZYJH01201910005017); 北京市自然科学基金(2262002)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22272003, 22301013, 22579008, 22502012), National Key R&D Program of China (2023YFB3810800), Beijing Outstanding Young Scientists Program (BJJWZYJH01201910005017), Beijing Natural Science Foundation (2262002).

相关研究虽已十分丰富,但在多种应用中进一步推广仍受限制,核心问题在于部分材料金属组分存在潜在毒性,且合成过程依赖稀缺资源^[9]。因此,开发能够替代传统材料、同时兼具优异性能和绿色制备优势的新型材料,成为当前研究的重要方向^[10]。

由碳、氮原子构成的聚合物氮化碳(C_3N_4),近十年受到科研人员广泛关注^[11]。1834年,Liebig^[12]首次合成由仲氮原子连接的三均三嗪单元构成的线性聚合物,并将其命名为“melon”,该发现是碳氮化物研究的开端。但直至近年,这类聚合物的巨大潜力才被充分发掘,研究滞后主要源于其自身特性:在多种介质中不溶、化学惰性强、稳定性高,且结构尚不明确。1996年,Teter和Hemley^[13]提出 α - C_3N_4 、 β - C_3N_4 、立方相 C_3N_4 、准立方相 C_3N_4 与 g - C_3N_4 五种 C_3N_4 结构,此后,研究者针对 g - C_3N_4 的均三嗪、三嗪、七嗪(三均三嗪)等结构展开深入研究。实验和理论研究表明,基于三均三嗪的 g - C_3N_4 较均三嗪 g - C_3N_4 稳定能低约 30 kJ mol^{-1} ,因此三均三嗪单元为单层 g - C_3N_4 基本结构单元的观点得到广泛认同^[14,15]。尿素^[16],硫脲^[17],双氰胺^[18]和三聚氰胺^[19]等多种无金属富氮前驱体被用于合成二维堆叠 g - C_3N_4 。其中,450-650 °C条件下(空气或惰性气氛)的热缩合反应是目前最常用、工艺最成熟的核心制备方法^[20-21]。前驱体种类与热处理条件可显著调控产物理化特性,进而得到孔隙率、光吸收、光致发光、表面电荷及带隙等性能可调的功能材料^[22-23]。

然而, g - C_3N_4 自身存在比表面积小、量子产率低等缺点,严重制约其在光电、生物医学、光催化等领域的实际应用。为攻克这类短板,科研人员针对其纳米结构与形貌开展大量调控研究,成功制备出纳米片、纳米管、纳米棒等多种形貌。同时通过杂原子或金属原子掺杂对体相 g - C_3N_4 进行改性,从而实现材料性能优化^[24-28]。体相 g - C_3N_4 尺寸缩减至10 nm时,极小的粒径会引发显著的量子限域效应与边缘效应,进而赋予材料独特的光学与电子性能,最终形成具备典型量子限域特性的量子点^[29]。相较于体相 g - C_3N_4 , g - C_3N_4 QDs拥有更宽的带隙,同时具备独特的光物理特性与杰出的光生载流子迁移效率^[30]。因此, g - C_3N_4 QDs被广泛用于光催化、生物医学、光电子、传感等领域^[31-34]。

g - C_3N_4 QDs具有可功能化修饰与掺杂、性能可调、分散性与生物相容性优良等优势,应用前景广阔。相较于传统碳基量子点,其结构含氮、氢原子,兼具富电子特性、碱性表面基团与氢键作用位点,是功能材料领域的潜力候选。受显著的量子限域效应与边缘效应调控, g - C_3N_4 QDs具备区别于其他碳基纳米材料的独特光学与物理特性,其光致发光量子产率远高于碳纳米点和石墨烯量子点,凭借这类优异的光电特性,成为相关领域极具应用前景的替代材料^[35-37]。除此之外, g - C_3N_4 QDs还兼具优良生物相容性、低毒性、高化学稳定性、适配生物分子的尺寸与稳定的光致发光性能,核心应用优势突出,不仅可用于制备太阳能电池、光电探测器、发光二极管(LED)等高性能光电子与能源器件,在生物医学工程、催化、传感等领域也展现出广泛的应用潜力^[34,38-44]。

近年来,随着 g - C_3N_4 QDs领域的快速发展,已有部分综述工作对其进行了总结。例如,Wang等人^[45]综述了 g - C_3N_4 QDs的不同合成途径及其直接用作光催化剂降解有机污染物的研究。Goren等人^[46]则聚焦于其在废水中光降解有害污染物的环境应用。然而,现有综述多集中于合成方法或单一环境应用,缺乏对该材料光学性质、多领域应用(如生物传感、医学成像、光电器件)及当前关键瓶颈的系统整合与深入剖析。

为此,本综述在以下方面体现出创新性。首先,系统梳理了自上而下与自下而上两类核心合成策略,并全面介绍了 g - C_3N_4 QDs的光学性质。其次,不仅涵盖光催化有机污染物降解,还拓展至生物传感、荧光成像与载药、光电器件等交叉领域。最后,深入分析了合成可扩展性、光吸收范围、环境稳定性及生物相容性等关键瓶颈,并展望了绿色合成、构效关系解析及多学科应用的发展方向。因此,本综述旨在为相关研究者提供更为系统、前沿且具有前瞻性的参考。

2 氮化碳量子点的合成

g - C_3N_4 QDs的合成路线有两种主要策略,包括自上而下和自下而上。采用自上而下策略时, g - C_3N_4 QDs的合成始于通过热聚合煅烧产生体相 g - C_3N_4 结构(图1)。然后进行多步后续处理,例如水热处理^[29,47-49]、超声处理^[34,50-51]和蒸发-冷凝水解技术^[30,52],以产生二维纳米片、一维纳米线或纳米带,最后是零维量子点。对于自下而上的方法,可以

使用固相反应^[53-55]、微波辅助溶剂热路线^[56, 57]或化学气相沉积(CVD)^[58]来制备 g-C₃N₄ QDs。此外,对

自上而下和自下而上合成方法的优缺点进行比较描述(表1)。

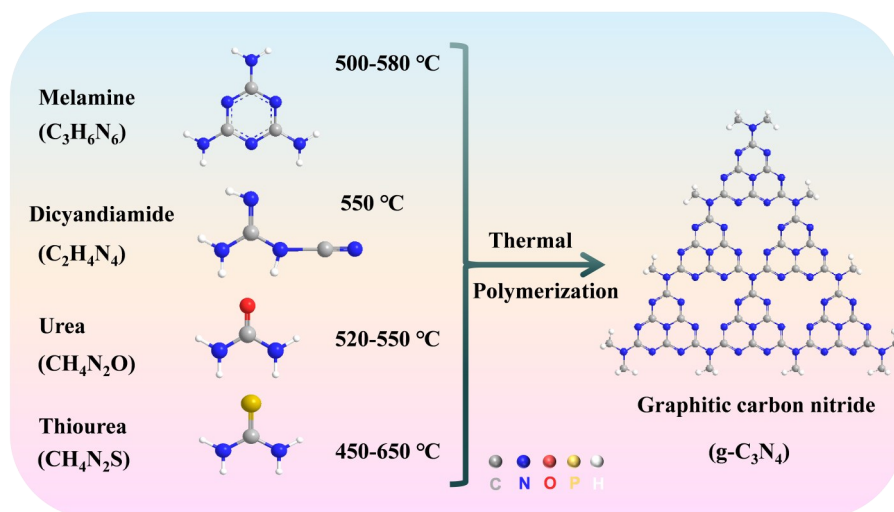


图1 不同前驱体的体相 g-C₃N₄ 合成路线

Fig. 1 The synthesis routes of g-C₃N₄ with different precursor phases

表1 比较不同 g-C₃N₄ QDs 合成方法的优缺点

Tab. 1 Comparison of the merits and demerits of different g-C₃N₄ QDs synthesis approaches

合成方法	方法	优点	缺点	文献
自上而下	水热法	步骤少、成本低	产率低、能耗高、量子产率一般、高压反应釜体积受限, 批次间稳定性需优化	[29, 48-49]
	超声法	操作简便、程序简单	产率低, 耗时长、产物尺寸极不均匀, 缺陷多, 量子产率较低、不适宜大规模生产	[34, 50-51]
	蒸发-冷凝/水解法	纯度高、能较好控制粒径	条件苛刻、形貌难控、产率极低、不适合规模化	[30, 52]
固相法	单步、高产率、高量子产率、可根据前体调节荧光特性	条件苛刻、产物团聚严重、可尝试规模化, 但均匀性控制是挑战	[54-55]	
自下而上	微波辅助水/溶剂热法	合成步骤简单、成本低、产物尺寸均匀, 量子产率较高	对前驱体浓度和溶剂极性敏感, 参数需精细优化、中等规模可行, 需专用微波反应器, 设备投资较大	[56-57]
	化学气相沉积法	结晶度高、基底可控	能耗高且需进一步进行分离纯化	[58]

2.1 自上而下法

2.1.1 水热法

水热法操作简便、绿色环保且成本低廉, 近年来已被广泛用于各类纳米材料的合成, 碳基量子点也包含其中^[59-62]。水热体系可借助高温高压将 g-C₃N₄ 逐步剥离为零维量子点。与其他合成技术类似, 在水热反应前联用多种预处理手段, 是制备 g-C₃N₄ QDs 的常用策略。2014年 Wang^[29]首次报道了水热法合成 g-C₃N₄ QDs 的路线, 他们先通过热蚀刻将体相 g-C₃N₄ 剥离为纳米片, 再利用酸处理得到纳米带, 最后在 200 °C、pH=5 的条件下水热反应得到 g-C₃N₄ QDs(图 2a)。在助催化剂(Pt)和牺牲剂(三乙醇胺)的存在下, 将其用于 H₂ 的析出。研究结果显示, 体相 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ QDs-g-

C₃N₄ 复合物的 H₂ 的速率分别为 48.05 和 109.96 mmol h⁻¹。Li 等人^[47]采用两步法制备 g-C₃N₄ QDs: 先用硝酸与硫酸的混合液超声处理, 再于 80 °C 下水热反应 4 小时, 所得悬浮液经透析纯化后得到纯 g-C₃N₄ QDs, 其粒径约为 20 nm。

一步水热法也可用于 g-C₃N₄ QDs 的合成。Zhan 等人^[48]将体相 g-C₃N₄ 分散于浓 KOH 及乙醇混合溶液中, 在高压釜内 180 °C 下水热反应 16 小时(图 2b)。KOH 的引入可使 K⁺和 OH⁻嵌入体相 g-C₃N₄ 层间, 有效促进层间剥离, 所得 g-C₃N₄ QDs 的平均粒径为 3.3 nm。研究者们也通过水热路线实现 g-C₃N₄ QDs 与多种纳米材料的复合。例如, Zhang 等人^[49]采用 Wang^[29]的制备方法制得 g-C₃N₄ QDs, 并将其电沉积于三维 TiO₂ 纳米管阵列

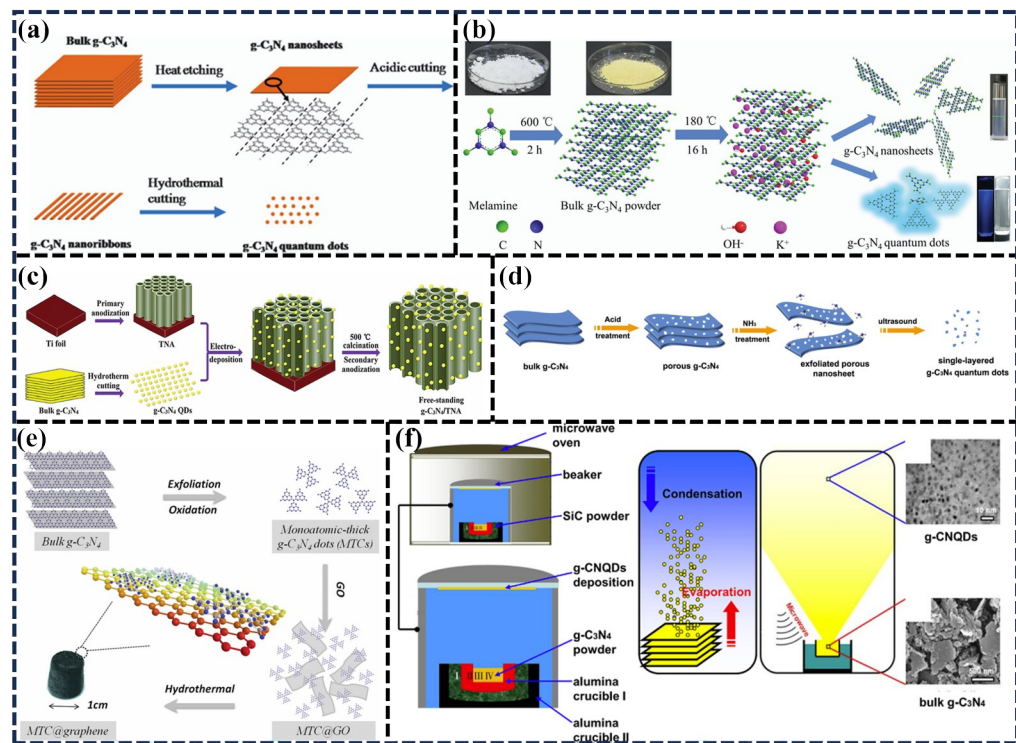


图 2 (a)热蚀刻和酸切割预处理水热合成 $g-C_3N_4$ QDs^[29]; (b)在 KOH 存在下通过乙醇热处理的 $g-C_3N_4$ QDs 合成^[48]; (c) 3D $g-C_3N_4$ /TNA 的合成示意图^[49]; (d)超声法制备单层 $g-C_3N_4$ QDs 的示意图^[34]; (e)通过超声制备 $g-C_3N_4$ QDs 示意图^[50]; (f)制造设备、蒸发-冷凝过程和运输过程中 $g-C_3N_4$ QDs 的分布图示^[52]

Fig. 2 (a) Hydrothermal synthesis of $g-C_3N_4$ QDs with heat etching and acid cutting pretreatments^[29]. (b) Illustrative representation of $g-C_3N_4$ QDs synthesis via ethanol thermal treatment in the presence of KOH^[48]. (c) Illustrative representation of the production procedure of 3D $g-C_3N_4$ /TNA^[49]. (d) Schematic illustration of the ultrasonication route to produce single-layered $g-C_3N_4$ QDs^[34]. (e) Synthetic protocol for the $g-C_3N_4$ QDs preparation via ultrasonication route^[50]. (f) Illustration of the fabrication device, the evaporation-condensation process, and distribution of $g-C_3N_4$ during the transport process^[52]

(TNA)上,构建出 3D $g-C_3N_4$ /TNA 复合体系,该体系可用于可见光下的光催化制氢反应(图 2c)。

2.1.2 超声法

超声波可在液相介质中产生交替的低压与高压波,促使微小真空气泡不断生成并随即溃灭。此类空化效应会形成高速冲击射流,进而产生强劲的流体剪切力。因此,可充分利用超声波携带的能量,将体相三维 $g-C_3N_4$ 逐步剥离为二维纳米片、一维纳米线或纳米带,最终制得零维石墨相氮化碳量子点。与水热法相似,超声处理技术通常会与其他预处理手段联用,从而实现体相 $g-C_3N_4$ 的剥离,制备得到 $g-C_3N_4$ QDs。将体相 $g-C_3N_4$ 转化为多孔 $g-C_3N_4$ 的流程为:首先采用强氧化性酸对其进行氧化处理,随后在高温高压条件下剥离得到多孔纳米片,再通过超声水浴处理将纳米片破碎为量子点,最终经离心与透析完成纯化。基于这一思路,Zhang 等人^[34]采用硫酸与硝酸的混合溶液分解体相 $g-C_3N_4$,再将悬浮在溶液中的氧化

产物进行水热处理,制得多孔 $g-C_3N_4$ 纳米片。随后将纳米片置于水中超声处理,最终得到 $g-C_3N_4$ QDs(图 2d)。初始状态下,所得 $g-C_3N_4$ QDs 的粒径分布在 2-6 nm 之间,厚度约 0.35 nm,此外,该单层 $g-C_3N_4$ QDs 表面带有负电荷,这使得 $g-C_3N_4$ QDs 分散液在数周内仍具有优异的稳定

Wang 等^[50]采用硫酸与硝酸钠对 $g-C_3N_4$ 进行氧化,生成链状结构中间体,随后用高锰酸钾对该中间体进一步氧化,得到小尺寸片状 $g-C_3N_4$,然后加入过氧化氢和冰水终止氧化反应,最后经超声处理制得 $g-C_3N_4$ QDs(图 2e)。该方法制备的量子点粒径相对偏大,可达 31 nm。将制得的 $g-C_3N_4$ QDs 与氧化石墨烯混合,经水热处理后成功制备可用于氧还原反应的复合水凝胶基催化剂。

Wang 等^[51]报道了另一个通过超声处理合成 $g-C_3N_4$ QDs 的研究,为优化量子点性能,该团队以三聚氰胺和氟化铵为前驱体,先制备氟掺杂体相 $g-C_3N_4$,再通过超声剥离得到氟掺杂 $g-C_3N_4$ QDs。

研究核心创新为采用乙二醇替代纯水作分散介质,乙二醇具备双重作用:既可作为自由基清除剂捕获掺杂纳米片中的活性碳、氮自由基,避免纳米片堆叠。又能凭借其粘性抑制量子点团聚,保证粒径均一。最终制得的氟掺杂量子点在乙二醇体系中粒径为 1.5-2.0 nm,且荧光强度较未掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 大幅提升。

2.1.3 蒸发-冷凝/水解

除上述方法外,蒸发-冷凝及水解技术也可用于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的制备^[30,52]。例如, Yin 等^[52]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 SiC 的混合物置于坩埚内用微波炉加热 5 分钟(图 2f),通过离心处理除去大尺寸颗粒,得到纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs。在蒸发-冷凝过程中, SiC 颗粒能够提供充足的振动动能,促进 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层状结构断裂,形成微小碎片,进而用于后续量子点的制

备。所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 结晶度优异、荧光性能突出,且粒径分布相对集中。上述优势使蒸发-缩聚法成为规模化制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的可行方案。

2.2 自下而上法

2.2.1 固相法

固相合成是指固体反应物之间发生化学反应,它伴随着原有化学键断裂与新化学键形成。与制备体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 所需的高温($>450\text{ }^\circ\text{C}$)相比,固相法可在相对温和的温度下合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs。Zhou 等^[53]报道了一种高荧光性能 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的制备方法。他们以尿素和柠檬酸钠为前驱体,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 1 小时即可制得目标产物(图 3a)。合成的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 粒径为 2.6-5.5 nm,量子产率高达 42%。该研究表明,通过改变两种反应物的摩尔比,可实现对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 荧光发射的调控。

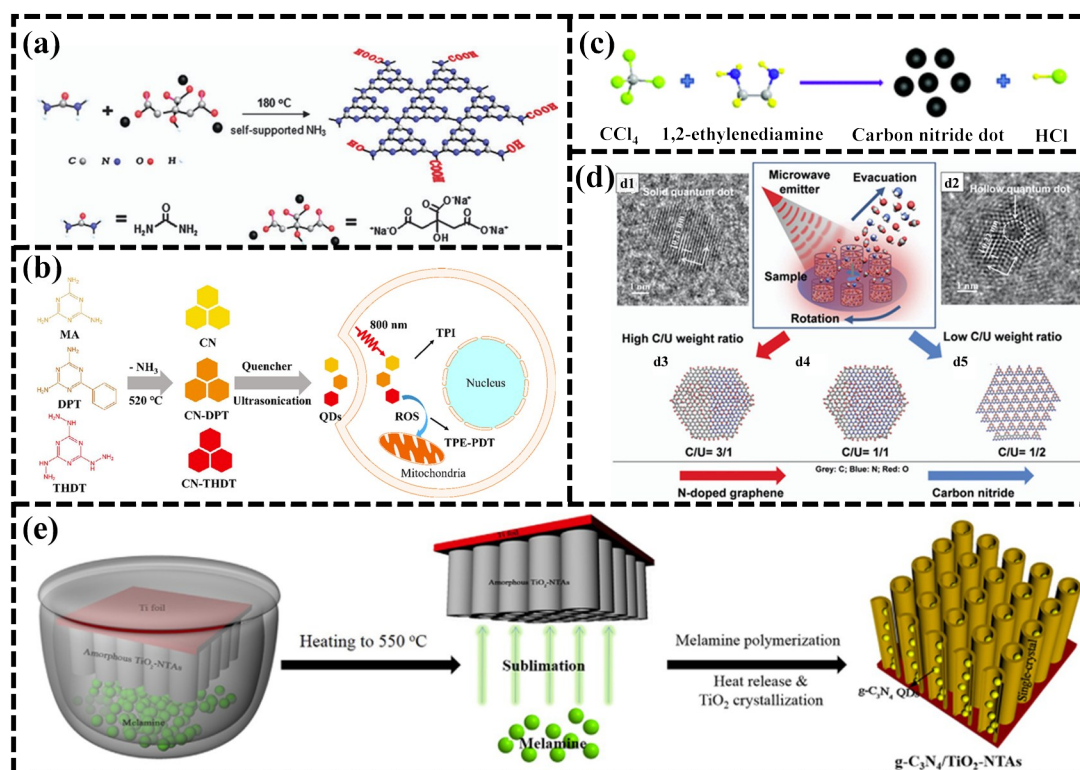


图 3 (a)利用固相反应自下而上形成高荧光 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的机制^[53]; (b)通过固态反应制备三个 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 作为双功能纳米平台用于乳腺癌中的双光子成像(TPI)和双光子激发光动力学^[55]; (c)通过微波辅助途径从 CCl_4 和 1,2-乙二胺(EDA)制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的过程示意图^[56]; (d)分子动力学软件模拟的不同柠檬酸/尿素重量比的 SPMA 过程中产生的二维原子结构的图示^[57]; (e)化学气相沉积法制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs/ TiO_2 -NTA 图示^[58]

Fig. 3 (a) Formation mechanism by bottom-up route of highly fluorescent $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs using a solid-state reaction^[53]. (b) Illustration of the Preparation via solid-state reaction of Three $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs as Dual-Functional Nanoplateforms for two-photon imaging (TPI) and two-photon excited photodynamic therapy (TPE-PDT) in breast cancer^[55]. (c) Illustration of the formation process of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs by microwave assisted route from CCl_4 and 1,2-ethylenediamine (EDA)^[56]. (d) Illustrative representation of two-dimensional atomic structures produced during SPMA process with different citric acid/urea weight ratios simulated by molecular dynamics software^[57]. (e) Illustrative representation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs/ TiO_2 -NTAs operatory procedure via CVD technique^[58]

在另一项工作中, Wu等人^[55]将三聚氰胺与精心筛选的单体(氰尿酸氯、4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三胍基-1,3,5-三嗪)进行共聚,设计并制备出具有独特双光子催化产生活性氧化物(ROS)能力的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs (CN、CN-DPT、CN-THDT)(图 3b)。其在水分散体系中动态光散射(DLS)测试所得的流体力学粒径约为 200 nm。该数值偏大源于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在水溶液中发生团聚,其 TEM 下观测的单个颗粒尺寸仍处于量子点典型尺寸范围(<10 nm),具备明显量子尺寸效应。此外,体外细胞毒性评价结果表明,该类 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 具有优异的生物相容性,可用于肿瘤细胞的成像与治疗。

2.2.2 微波辅助法

微波照射可有效断裂碳氮前驱体中的化学键,再依托反应过程释放的热量,快速驱动聚合或碳化反应,助力 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 高效生成,同时,微波辐射能够提供均匀的热能供给,从根源上保障合成量子点的尺寸分布均一。凭借出色的成本效益与优异的合成效果,微波辅助溶剂热法在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 制备方面得到了学界的广泛认可。

Liu等人^[56]对四氯化碳与1,2-乙二胺的混合物进行微波加热,成功制备出具有光致发光性能的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,其粒径为 2-4 nm(图 3c)。该研究具有开创性意义,其通过对四氯化碳与乙二胺进行回流加热或溶剂热加热,成功实现了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的制备。此外,已有文献报道,采用微波辅助溶剂热法制备粒径分布均匀的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,该方法可选用单一或两种有机前驱体,如甲酰胺、壳聚糖、盐酸胍、乙二胺四乙酸、叶酸、柠檬酸盐、尿素或硫脲等^[63-66]。

在另一项工作中, Pandey等^[57]用固相微波辅助加热技术,在 250 °C 下反应 5 分钟,通过调控柠檬酸与尿素等前驱体的比例,实现了氮掺杂石墨烯量子点(GQDs)与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的可控合成。如图 3d 所示,所得量子点的原子比例、表面官能化程度与原子结构均显著受柠檬酸/尿素比例的影响。当柠檬酸与尿素的质量比为 1:3 时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 粒径约为 3.5 nm,量子产率可达 26.3%。

2.2.3 化学气相沉积法

准化学气相沉积技术是将基底固定在坩埚上,并在坩埚底部放入含碳、氮元素的前驱体。将坩埚置于炉内加热时,前驱体发生升华,并在基底

上分解形成量子点,从而一步直接实现基底与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 复合材料的合成。已有文献报道通过准化学气相沉积法以 TiO_2 纳米管阵列($\text{TiO}_2\text{-NTA}$)为基底合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs^[58]。Li等人^[58]以三聚氰胺为原料,在 550 °C 下热处理数小时,成功合成 $\text{TiO}_2\text{-NTAs/g-C}_3\text{N}_4$ QDs 复合材料(图 3e)。三聚氰胺热解是制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的经典方法。而在化学气相沉积过程中,前驱体分解产生的小分子会直接聚合形成量子点,同时, $\text{TiO}_2\text{-NTA}$ 基底能够有效抑制量子点进一步聚集成宏观颗粒或纳米片。

3 氮化碳量子点的光学性质

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 凭借独特的电子能带结构、显著的量子限域效应与丰富的表面/缺陷态,展现出特异的光学响应行为,成为生物传感、活体成像、光催化与光电器件的核心材料基础。其光学性能由本征电子结构、尺寸效应、表面官能团及缺陷类型共同决定,主要包括光吸收、光致发光、化学发光及上转换光致发光。

3.1 光学吸收

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 具备从紫外区延伸至可见光区的宽光谱吸收特性,其吸收边界与带隙宽度由量子限域效应主导调控^[40]。体相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为层状共轭结构,当尺寸被剪裁至 10 nm 以下的量子点尺度时,电子与空穴的运动被强限域在零维微区,载流子的空间受限效应使连续能带转变为离散的量子化能级,材料本征带隙显著变宽。因此,随 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 尺寸减小,光吸收边呈现明显蓝移,激子束缚能大幅提升,光生载流子的分离与跃迁行为随之改变。这一量子尺寸依赖的吸收特性,是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 实现宽光谱光能捕获与能级匹配的关键,对光催化、光电器件的能量转换效率具有决定性作用。

3.2 光致发光

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的光致发光(PL)具有典型斯托克斯位移特征,其发射行为并非单一机制主导,而是由本征跃迁、量子限域效应、表面态与缺陷态共同调控。从本征结构来看, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的共轭三均三嗪骨架存在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 与 $n \rightarrow \pi^*$ 两种本征电子跃迁,是光致发光的基础来源。受量子限域效应调控,量子点尺寸越小,本征带隙越宽,发射波长越短,呈现显著的尺寸依赖发射特性。更为关键的是,表面态与缺陷态是决定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 发光强度与量子产率的核心因素,合成过程中引入的氨基、

羟基等表面官能团,以及氮空位、碳掺杂、边缘畸变等结构缺陷,会在带隙内形成中间缺陷能级,可作为载流子复合的发光中心,显著提升辐射复合概率。多数情况下, $g-C_3N_4$ QDs的强荧光主要来源于缺陷态诱导的辐射复合,而非本征跃迁。此外,表面氢键、电荷俘获态也可调控载流子弛豫路径,影响荧光强度与稳定性。目前其精确发光机理仍在完善中,但尺寸效应、表面/缺陷态、本征跃迁三者的协同作用,已成为调控其光致发光行为的公认核心机制^[67-70]。

3.3 化学发光

化学发光是一类颇具研究价值的化学反应,该反应由两种及以上化学物质相互作用引发,过程中会产生电磁辐射。当反应产物由高能状态回落至初始基态时,便会向外释放光信号。在现代分析领域中,化学发光作为一类重要的检测手段,具有设备简单、灵敏度高、检测对象广泛、无背景光干扰等突出优势。在 $g-C_3N_4$ QDs体系中,处于激发态的 $g-C_3N_4$ QDs能够介导电子与空穴的高效转移,待其回归基态时,便会产生化学发光信号。研究表明,通过不同方法合成的 $g-C_3N_4$ QDs均适用于化学发光相关应用。这类材料发光强度高、光学稳定性优异,凭借这一核心特性,在多个领域展现出极高的应用价值^[71-72]。

3.4 上转换光致发光

上转换光致发光是 $g-C_3N_4$ QDs最具应用潜力的光学特性之一。上转换光致发光(UCPL)是指材料受到低能量、长波长的光激发,发射出高能量、短波长光的现象,属于反斯托克斯发光^[73]。其内在机制以多光子吸收为核心,并由量子限域效应与缺陷中间能级协同增强。

在光激发下,受量子限域效应调控, $g-C_3N_4$ QDs的电子能级呈现离散化特征,为多光子有序跃迁提供稳定的能级平。多光子吸收基本原理:多光子吸收是半导体量子点典型的非线性光学过程,与单光子吸收仅需吸收一个光子即可完成能级跃迁不同, $g-C_3N_4$ QDs可在高强度近红外光激发下,同时或依次吸收两个及以上低能量长波长光子,电子通过累积光子能量跨越带隙,从基态逐步跃迁至高能激发态,无需严格满足单光子能级匹配条件^[74]。其中双光子吸收是 $g-C_3N_4$ QDs上转换发光的主导机制,属于二阶非线性光学过程,仅在激光聚焦区域产生发光信号,具备高度空间选

择性。同时,表面缺陷在带隙中形成的中间能级,可作为电子跃迁的“阶梯”,大幅降低多光子吸收的能垒,显著提升上转换发光效率。高能级激发态电子回落至基态并发生辐射复合,最终发射出能量远高于激发光子的短波长光子。目前,多光子激发与缺陷辅助能级跃迁协同作用机制,已被广泛用于解释 $g-C_3N_4$ QDs的上转换发光行为^[75-77]。

Wang等^[29]通过热化学刻蚀工艺将块状 $g-C_3N_4$ 裁剪得到了 $g-C_3N_4$ QDs,其显示出强烈的蓝光荧光和上转换光致发光性能,用波长为705-862 nm的近红外光照射 $g-C_3N_4$ QDs会产生350-600 nm的辐射,在440 nm处有最强上转换光致激发峰(图4 a-b)。在使用波长为600 nm截止滤波片的条件下,在块状 $g-C_3N_4$ 上负载 $g-C_3N_4$ QDs,光解水析氢实验发现负载有 $g-C_3N_4$ QDs的两组 $g-C_3N_4$ 都有氢生成,佐证了 $g-C_3N_4$ QDs具有UCPL性能,因为波长小于600 nm的可见光可直接激发 $g-C_3N_4$,而波长大于600 nm的长波光通过 $g-C_3N_4$ QDs的上转换辐射出较短波长的光,也可以激发 $g-C_3N_4$ 产生更多的电子-空穴,从而拓展半导体材料对光的吸收利用。Chen等^[44]也发现了 $g-C_3N_4$ QDs的UCPL特性(图4 c-d)。

相较于传统单光子荧光成像,基于上转换发光的生物成像可使用近红外光(700-900 nm)作为激发源,一方面近红外光的组织穿透深度显著提升,可突破紫外/可见光仅能实现浅层成像的限制,实现深层组织与活体原位监测。另一方面近红外激发可有效避免生物组织自身的自发荧光干扰,大幅降低背景信号、提高成像信噪比。同时近红外光光毒性更低、对量子点的光漂白作用更弱,可实现长时间、低损伤的活体荧光成像,为肿瘤深层组织成像、活体动态监测等生物医学应用提供了理想解决方案^[75-76]。

$g-C_3N_4$ QDs所具备的宽光谱光学吸收、可调谐光致发光、高效化学发光及独特上转换光致发光等核心光学特性,是其得以在多领域展现应用价值的关键基础。宽光谱吸收与上转换发光特性使其可充分利用可见光乃至近红外光,为光催化与光电器件提供高效光能转化前提。可调谐且稳定的荧光发射为生物成像、荧光传感提供高信噪比信号输出。同时,化学发光特性则赋予其无背景干扰的高灵敏检测能力。正是上述光学性能与材料本身低毒、生物相容、易修饰的优势相结合,

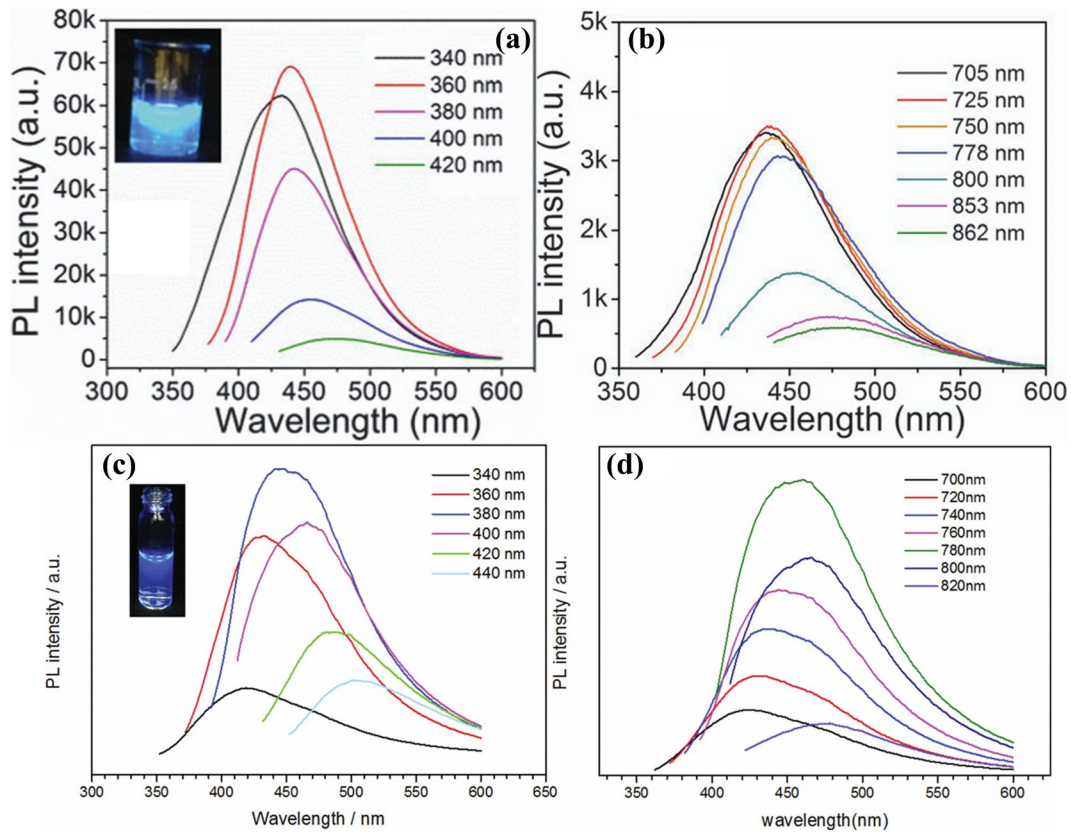


图4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs在不同激发波长下的荧光谱图^[29, 44]

Fig. 4 Photoluminescence (PL) spectra of CNQDs at different excitation wavelengths^[29, 44]. Wavelength/nm: (a) 340-420, (b) 705-862, (c) 340-440, (d) 700-820

使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在光催化、生物医药、传感检测及太阳能电池、发光二极管等领域展现出不可替代的应用潜力,为后续多场景应用开发提供了核心支撑。

4 氮化碳量子点的应用

4.1 光催化

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 具有半导体特性且可吸收可见光,作为光敏剂与仅响应紫外光的宽禁带光催化剂复合,能提升光催化过程的太阳能利用效率。其良好的水溶性与化学稳定性,便于规模化制备复合材料。此外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 与其他半导体复合所形成的异质结能够抑制电子-空穴复合,提高电荷分离效率。目前,多种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 基复合光催化剂已被制备并用于析氢、环境修复及有机污染物光降解等领域。

无机半导体常用于与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 复合以制备出二元或三元光催化剂,包括二硫化钼 (MoS_2)、四氧化三铁 (Fe_3O_4)、钒酸铋 (BiVO_4)、钨酸铋 (Bi_2WO_6)、钛酸铋 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 等^[38-39, 78-80]。例如, Zarei 等人^[79]以 MoS_2 纳米片为基底负载 Fe_3O_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,

构建了一种高效的 $\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 三元光催化剂。他们考察了所制备材料对甲基橙 (MO) 染料的光催化降解性能。该研究探索了不同的反应时间、pH 值、初始染料浓度及光催化剂用量对光降解效率的影响。实验结果表明,实现 MO 最高去除效率的最优条件为:初始 pH=4、反应时间 20 min、MB 初始浓度 10 mg/L、催化剂用量 10 mg。在该条件下,MO 的去除效率可达 99.7%,对应的降解速率常数为 0.285 min^{-1} ,该研究中甲基橙的最高去除效率为 99.5%,速率常数为 0.263 min^{-1} 。

Li 等^[38]构建了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 和 BiPO_4 纳米晶体的二元复合材料,以扩展 BiPO_4 的有效光响应范围。他们以 MO 作为目标污染物评估材料的可见光光催化性能。结果表示, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs/ BiPO_4 在 180 分钟内表现出约 92% 的降解效率,降解速率常数为 0.0135 min^{-1} (图 5a)。该值显著大于由 BiPO_4 纳米晶体 (降解效率不足 10%) 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (降解效率为 75%,降解速率常数为 0.0079 min^{-1}) (图 5b)。他们认为由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的 CB 和 VB 边缘电势比 BiPO_4 的更负,电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的 CB 向

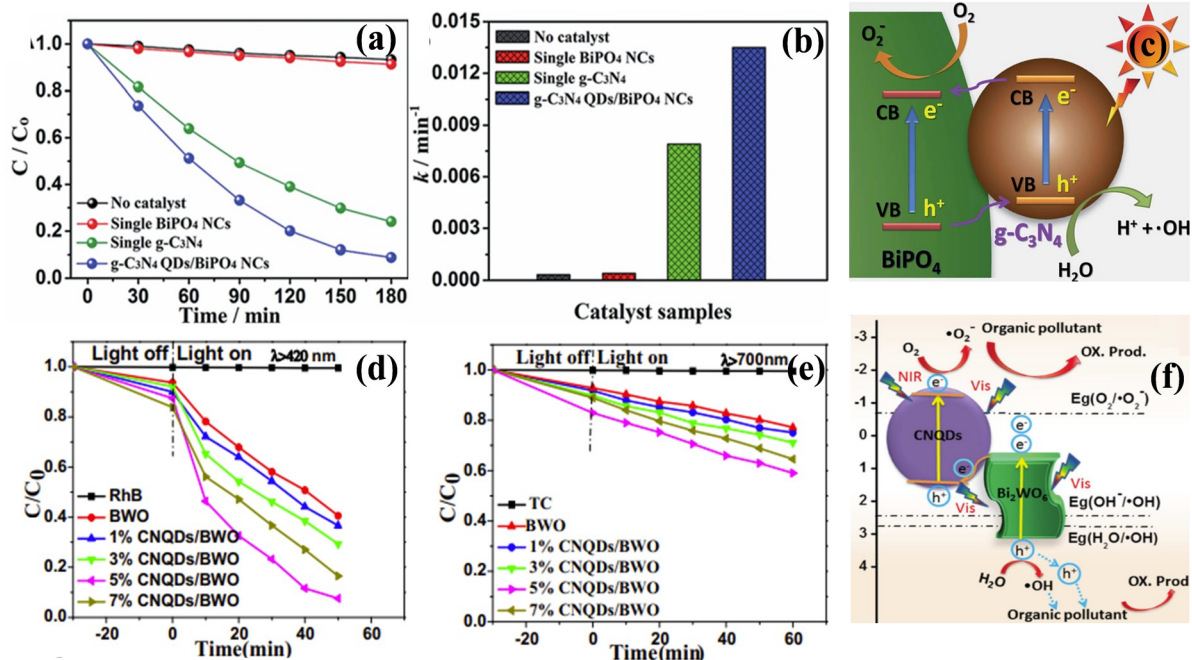


图5 (a-b) $g-C_3N_4$ 、 $BiPO_4$ 和 $g-C_3N_4$ QDs/ $BiPO_4$ 光催化降解 MO 及相应 k ; (c) $g-C_3N_4$ QDs/ $BiPO_4$ 界面光生电子-空穴对的分离和传输机制^[38]; (d-e) 不同的 $g-C_3N_4$ QDs/ $BiWO_6$ 样品在可见光照射下的光诱导降解 RhB 及在近红外光照射下的光诱导降解 TC; (f) $g-C_3N_4$ QDs/ Bi_2WO_6 在太阳光照射下的 Z 型异质结机制示意图^[39]

Fig. 5 (a-b) Photocatalytic degradation of MO and corresponding k $g-C_3N_4$ QDs/ $BiPO_4$. (c) Mechanism of separation and transport of photogenerated electron-hole pairs at the $g-C_3N_4$ QDs/ $BiPO_4$. (d-e) Photo-induced degradation of RhB under visible light irradiation and TC under NIR light irradiation with different $g-C_3N_4$ QDs/ $BiWO_6$ samples. (f) Z-scheme mechanism $g-C_3N_4$ QDs/ Bi_2WO_6 under wide spectrum light irradiation^[39]

$BiPO_4$ 的导带转移。 $BiPO_4$ 上的光生空穴转移到 $g-C_3N_4$ 上, 从而增加电荷分离效率并降低光生电子-空穴复合的可能(图 5c)。

Zhang 等^[39] 通过将 $g-C_3N_4$ QDs 结合到超薄 Bi_2WO_6 纳米片上, 制备了一种 Z 型异质结光催化剂。在可见光和近红外光照射下, 该复合催化剂对罗丹明 B(RhB) 和四环素(TC) 的光催化降解活性均大幅提升, 其中 $g-C_3N_4$ QDs 的引入显著提高了 Bi_2WO_6 纳米片的光催化降解活性。 $g-C_3N_4$ QDs 负载量为 5% 的复合催化剂(5% $g-C_3N_4$ QDs/ Bi_2WO_6), 在所有样品中表现出最高的光催化活性(图 5d)。在近红外光照射下, 5% $g-C_3N_4$ QDs/ Bi_2WO_6 对 TC 的降解效率显著高于纯 Bi_2WO_6 纳米片, 降解效果约为后者的两倍(图 5e)。 $g-C_3N_4$ QDs/ Bi_2WO_6 光催化降解有机污染物的机理如图 5f 所示。在光的照射下, Bi_2WO_6 的 CB 中的光生电子向 $g-C_3N_4$ QDs 的最高占据分子轨道(HOMO)转移。该过程有效抑制光生载流子复合, 位于 $g-C_3N_4$ QDs 最低占据轨道(LUMO)的电子和 Bi_2WO_6 价带的空穴促进 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 等活性氧物种生成, 进而进攻并降解有机污染物。

$g-C_3N_4$ QDs 在光催化领域的可作为高效光敏剂拓宽基体光响应范围, 量子尺寸效应加速光生载流子迁移, 异质结结构显著降低电子-空穴复合率, 且无金属毒性、制备成本较低, 适配水体污染物降解与光催化制氢等场景。然而, 纯 $g-C_3N_4$ QDs 光吸收范围局限于紫外-短波长可见光, 对太阳光利用率有限。复合催化剂的界面结合力不足, 长期使用易出现结构坍塌与活性衰减。规模化制备时难以保证量子点尺寸均一性, 影响催化性能稳定性。未来将聚焦杂原子掺杂、界面工程调控优化 $g-C_3N_4$ QDs 能带结构, 拓宽光吸收至近红外区。发展多级结构复合策略, 提升催化剂稳定性与可回收性。结合理论计算明晰载流子转移机制, 定向设计高效、稳定的宽光谱响应光催化体系。

4.2 生物医药

$g-C_3N_4$ QDs 无金属掺杂, 生物安全性更高, 表面易修饰, 可实现低细胞毒性, 并对特定细胞器具有靶向选择性。因此其在生物医学领域的应用正受到广泛关注。 $g-C_3N_4$ QDs 可实现对激发波长的调控, 且具有较高的光致发光量子产率, 非常适用

于生物成像领域。它能够在对活体组织损伤极小的前提下获得高质量成像。此外,其粒径分布小于 20 nm,稳定性与生物相容性优异,依托共轭电子结构和丰富的表面活性基团,还可作为靶向分子和抗癌药物的高效纳米载体。因此,与碳基量子点材料相似^[81,82], $g-C_3N_4$ QDs 作为其中的重要一员,是一种非常有前途的临床生物材料。研究人员对 $g-C_3N_4$ QDs 在药物载体、疾病治疗等生物学领域的潜在应用开展了大量研究。

在生物成像方面, $g-C_3N_4$ QDs 凭借强荧光、高抗光漂白性、可调发射波长,成为细胞及活体成像的理想探针。其中,双光子荧光(TPF)成像凭借低光毒性、深组织穿透、高时空分辨率等优势,在活体长期监测中更具临床价值。当前用于 TPF 的传统有机染料与量子点多含重金属,限制了其在体应用。而 $g-C_3N_4$ QDs 为无金属碳氮结构,在近红外激发下可产生强双光子荧光,且粒径小、易穿透细胞膜。Zhang 等人^[34]等人通过改进液相剥离法制备单层 $g-C_3N_4$ QDs,粒径约 4 nm,荧光量子产率高、光学稳定性好。研究表明,在紫外光照射下, $g-C_3N_4$ QDs 可发射出蓝色荧光,相比之下,在 780 nm 红光激光激发下, $g-C_3N_4$ QDs 则发射出强烈的绿光(图 6a, b),该过程机理如图 6c 所示, $g-C_3N_4$ QDs 具有较大的双光子吸收截面,当受到近红外飞秒激光(如 800 nm)激发时,量子点同时吸收两个低能光子,跃迁至激发态,随后发射出波长更短(如 450-550 nm)的荧光。由于双光子激发仅发生在焦点处,且近红外光在生物组织中的散射和吸收较弱,因而实现了低光毒性、高空间分辨率和深组织穿透(可达数百微米)的成像效果。

此外,Yang 等人^[83]提出了在 ROS 爆发前精准偶联前驱体的策略,在活细胞内直接合成荧光量子点,其建立的细胞内可控合成范式为无金属量子点在细胞水平上的原位制备与功能调控提供了重要启示。随着长波长发射与掺杂改性研究推进, $g-C_3N_4$ QDs 在深度活体成像、肿瘤早期诊断中具备更大应用潜力。

在药物递送与疾病治疗方面, $g-C_3N_4$ QDs 的共轭骨架与丰富表面位点可通过 π - π 作用、静电作用、氢键高效负载药物,实现靶向递送与刺激响应释放。Liu 等人^[40]将 $g-C_3N_4$ QDs (CNQD) 嵌入碳纳米片(CN)构建了无金属多功能平台 CNQD-CN,可用于近红外成像引导的光化学联合疗法

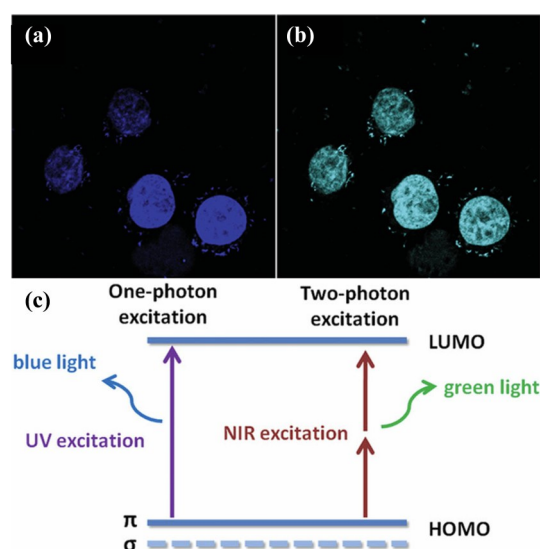


图 6 (a-b) $g-C_3N_4$ QDs 染色的 HepG2 细胞单光子和双光子共聚焦荧光图像;(c) $g-C_3N_4$ QDs 单光子与双光子激发荧光机理示意图^[34]。

Fig. 6 (a-b) One-photon and two-photon confocal fluorescent images of HepG2 cells co-stained with $g-C_3N_4$ QDs. (c) Scheme of one-photon and two-photon excited fluorescence of $g-C_3N_4$ QDs^[34]

(图 7a)。CNQD-CN 以甲酰胺为单一前驱体原位合成,可作为近红外/pH 双重响应型药物载体,强化化疗效果。以阿霉素(DOX)为模型药物,载药率高达 53%。材料在约 478 nm 处出现明显的 DOX 特征吸收峰,表明 DOX 已高效负载于 CNQD-CN 中(图 7b)。图 7c 显示,DOX 累积释放量随 pH 降低而升高,表现出优异 pH 响应特性。图 7d 为 CNQD-CN 在酸性 pH 和近红外照射下释放 DOX 的机理示意图。在酸性肿瘤微环境(pH 5.0-6.5)中,CNQD-CN 表面丰富的氨基(-NH₂)发生质子化,导致表面电荷反转或静电相互作用减弱,从而削弱与 DOX 的结合力,触发药物释放。同时,在 808 nm 近红外光照射下,CNQD-CN 通过非辐射跃迁产生局部光热效应,升温破坏载体与药物之间的 π - π 堆积和氢键作用,加速 DOX 的释放。pH 与 NIR 的双重响应实现了时空可控的精准给药,显著提升了协同治疗效率。值得注意的是,Yang 等人^[84]首次揭示了 $g-C_3N_4$ QDs 在加速角膜交联领域的应用潜力,开发的 $g-C_3N_4$ QDs 基氧自给平台兼具优异的光催化产氧能力、高活性氧产率和良好的生物安全性,在兔角膜模型中表现出优于传统核黄素方案的效果,为圆锥角膜等角膜扩张性疾病的治疗提供了新策略。此外,最近的研究报道了胶体 $g-C_3N_4$ QDs 在机械应变与光激发协同作

用下的压电-光催化活性显著提升机制,该工作拓展了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在超声介导的深层组织治疗中的

潜力,为无金属量子点在多物理场耦合生物医学场景中的应用提供了新思路^[85]。

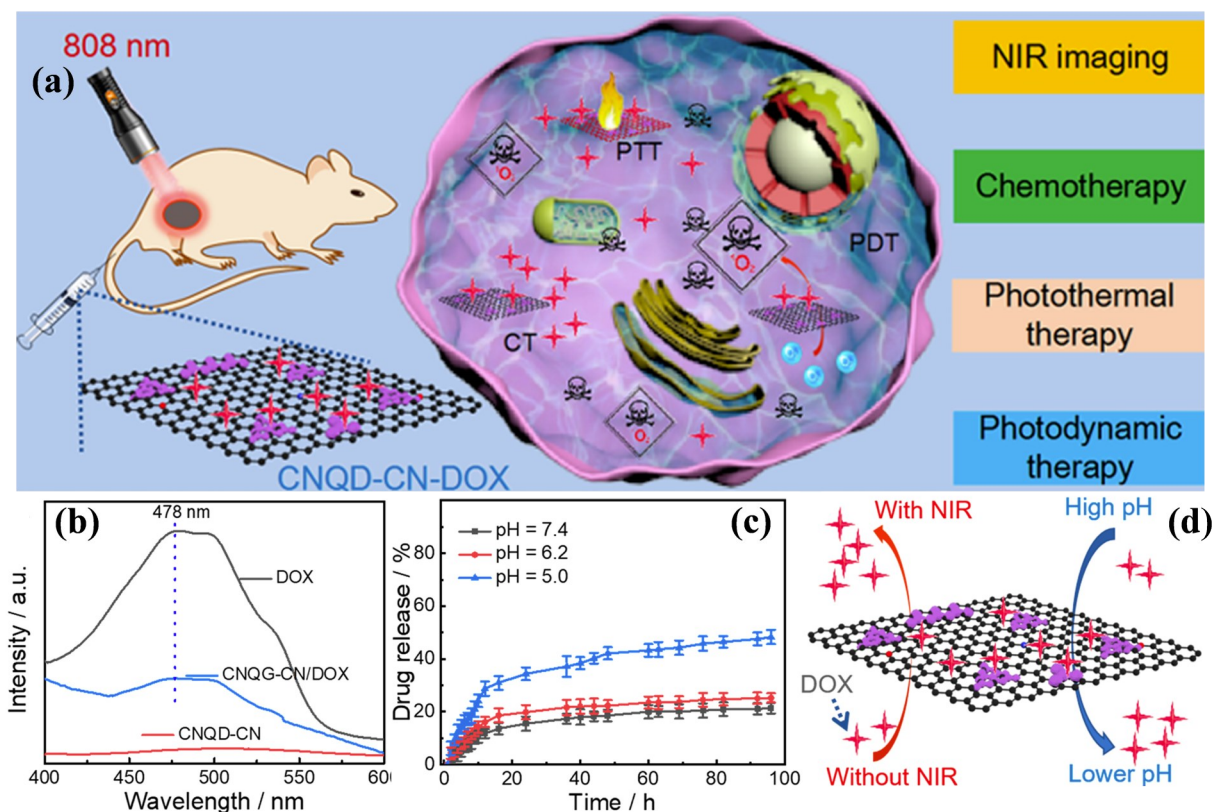


图7 (a)CNQD-CN用于癌症生物成像、药物递送和治疗的示意图(b)DOX、CNQD-CN、CNQD-CN/DOX的典型紫外-可见吸收光谱;(c)不同pH条件下,DOX从CNQD-CN/DOX中的释放;(d)不同pH及近红外照射下阿霉素(DOX)从CNQD-CN中释放的示意图^[40]

Fig. 7 (a) Schematic illustration of CNQD-CN for bioimaging, drug delivery and therapy of cancer. (b) Typical ultraviolet-visible absorption spectra of DOX, CNQD-CN, CNQD-CN/DOX. (c) DOX release from CNQD-CN/DOX at various pH values. (d) Cartoon of DOX release from CNQD-CN under different pH and NIR irradiation^[40]

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 由 C、N 两种轻元素组成,不含 Cd、Pb、Hg 等有毒金属,是典型的生物友好型量子点。体外实验表明,Zhang 等^[34]制备的单层 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在浓度 $\leq 50 \mu\text{g/mL}$ 时,HeLa 细胞与 L929 成纤维细胞存活率均高于 90%,无明显氧化应激与凋亡现象。Liu 等^[40]开展的小鼠体内实验证实,CNQD-CN 体系在注射剂量 10 mg/kg 下,14 天观察期内小鼠肝肾功能指标正常,无组织损伤与炎症反应。但其生物相容性仍受粒径、表面官能团、掺杂元素、分散状态影响,粒径过小 ($< 2 \text{ nm}$)、表面氨基过多或杂原子掺杂过量,可能引发轻微细胞应激。团聚颗粒会影响胞内分布并降低生物安全性。因此,通过尺寸均一化、表面钝化与温和掺杂,可进一步提升其在生物体系中的稳定性与相容性。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 进入细胞主要以内吞途径为主,

包括网格蛋白介导的内吞(最主要途径)、小窝蛋白介导的内吞与非特异性胞饮作用。Wang 等^[51]研究证实,氟掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 主要通过网格蛋白介导内吞进入 HeLa 细胞与大肠杆菌,粒径 $1.5\text{-}2.0 \text{ nm}$ 时摄取效率最高。Patir 等^[54]对比不同表面电荷的 S/O 共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,发现弱负电量子点的胞吞效率比强负电/正电样品提升 40% 以上,且对细胞膜无损伤。摄取效率与行为同时受粒径、表面修饰、晶型与缺陷调控, $2\text{-}10 \text{ nm}$ 粒径更易被细胞摄取,靶向配体(叶酸、抗体)修饰可显著提升肿瘤细胞特异性摄取,高结晶、低缺陷的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 胞内稳定性更强。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 进入体内后,代谢途径清晰、蓄积风险低。Yin 等^[52]通过蒸发-冷凝法制备粒径 $2\text{-}6 \text{ nm}$ 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,小鼠尾静脉注射后 6 h 主要富集于肝肾,24 h 超 70% 经肾脏滤过随尿液排出,

72 h 基本代谢完全,无明显脏器蓄积。Wu 等^[55]制备的共聚改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs,因尺寸较大主要经肝脏代谢,通过胆汁分泌进入肠道,最终随粪便排出。但经疏水修饰、靶向修饰的量子点,代谢速率会略有延长。

此外,Yadav 等人^[86]报道了急性毒性研究,结果表明 C57BL/6 小鼠静脉注射 20 mg/kg 剂量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 后未观察到炎症反应或器官损伤。Yang 等人^[87]开展了长达 30 天的亚慢性毒性实验,结果显示 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 组的血液学、生化指标及主要器官病理切片在观察期内均未见明显异常。然而,这些研究的追踪周期普遍偏短,缺乏数月乃至数年的慢性毒性数据,无法揭示潜在的长期累积效应、致癌性或生殖毒性。同时,材料在体内的代谢途径、生物降解产物及最终归宿也尚未得到系统追踪,不同研究间的剂量、粒径、表面修饰差异亦导致安全性评价难以横向比较。因此,未来亟需开展规范的长期慢性毒性研究,结合同位素标记与多组学技术阐明其体内代谢全过程与毒理机制,建立标准化的安全性评价体系,为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的临床转化提供完整的实验依据。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在生物医药领域具有无金属毒性、生物相容性优异,表面易功能化可实现靶向修饰,荧光性能可调适配多模式成像,兼具药物载体与治疗介质双重功能等优势。然而,长波长发射量子点的荧光量子产率偏低,深组织成像效果有限。且细胞摄取与体内代谢机制尚未完全明晰,长期生物安全性缺乏大样本动物实验验证。而且靶向修饰工艺复杂,规模化生产时难以保证批次一致性。未来将聚焦长波长/近红外发射 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的可控合成,提升深组织成像性能。系统研究细胞摄取、转运与代谢通路,完善生物安全性评价体系,开发多模态成像、靶向载药、光热/光动力联合治疗的一体化平台,推动其在临床精准诊疗中的转化应用。

4.3 传感

病理过程常伴随温度、pH、离子及生物分子浓度等生物参数的变化,因此活性传感材料的研发有助于解析复杂生物学过程、推动诊断技术发展。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 已被证实可有效提升传感器件对生物分子检测的灵敏度与选择性^[41-42]。

许多药物可作为酶抑制剂或酶激活剂,因此在生理条件下检测酶含量对人体健康具有重要意义。

α -葡萄糖苷酶是人体内的一种关键酶,能够调控碳水化合物的消化过程。最近,Fu 等^[41]提出基于 Cu/B 共掺 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 的比色检测法,用于 α -葡萄糖苷酶定量分析(图 8a)。如图 8b-I 所示,以 TMB、OPD 和 ABTS 为显色底物,仅在 H_2O_2 与 Cu-BCN 共存时才出现颜色变化,且 652、450、420 nm 处的吸光度显著升高,证实了 Cu-BCN 具有类过氧化物酶活性。如图 8 b-II 所示,该类酶活性随 Cu-BCN 用量增加而提升。如图 8b-III, IV 所示,通过 EPR 和活性氧清除实验证实,Cu-BCN 催化 H_2O_2 产生 $^1\text{O}_2$,且该过程依赖于 Cu- N_x 活性中心。荧光猝灭机理如图 8-V, VI 所示, xTMB 与 Mg-CQDs 之间的内滤效应(IFE)导致荧光猝灭,而荧光寿命不变进一步验证了该机制。整体传感策略如图 8a 所示。

铅、汞、铬、砷、镉等重金属离子是环境污染的重要来源。目前已有多种纳米材料与检测方法被用于重金属离子传感检测。零维 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米材料凭借其独特的光学与电子性能,被用作纳米传感器实现重金属检测。Hg(II)离子即使在低浓度下也对生物体具有毒性,因此其检测尤为关键。Liu 等^[42]以柠檬酸、硼酸和尿素为原料,通过热解碳化制备了硼掺杂的 $g\text{-BCN}$ QDs,并将其用于 Hg(II) 的荧光检测。该方法检出限为 4.3 nM,线性范围 1-300 μM ,且具有优异的特异性。该量子点对自来水样品中 Hg^{2+} 的回收率高于 99.6%,表明其可有效用于水体中 Hg^{2+} 的识别检测。其传感机理源于 Hg 离子与 $g\text{-BCN}$ QDs 中 B、N、O 间的强电子亲和作用。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 在传感领域的共性优势。荧光信号稳定、光学响应灵敏,表面易修饰可实现靶向识别,无金属毒性适配生物样本检测,制备成本低、易集成于传感器件。然而,对复杂基质中目标物的抗干扰能力不足。且荧光传感的信号稳定性易受 pH、温度等环境因素影响,规模化制备的量子点尺寸与表面基团不均一,导致检测重复性欠佳。未来,通过杂原子掺杂与表面功能化提升检测特异性与抗干扰能力。可以结合智能手机、微流控芯片开发便携式、现场快速检测器件,拓展多组分同时检测能力,适配环境监测、临床诊断等复杂场景需求。

4.4 太阳能电池和发光二极管

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ QDs 凭借量子尺寸效应、高光致发光

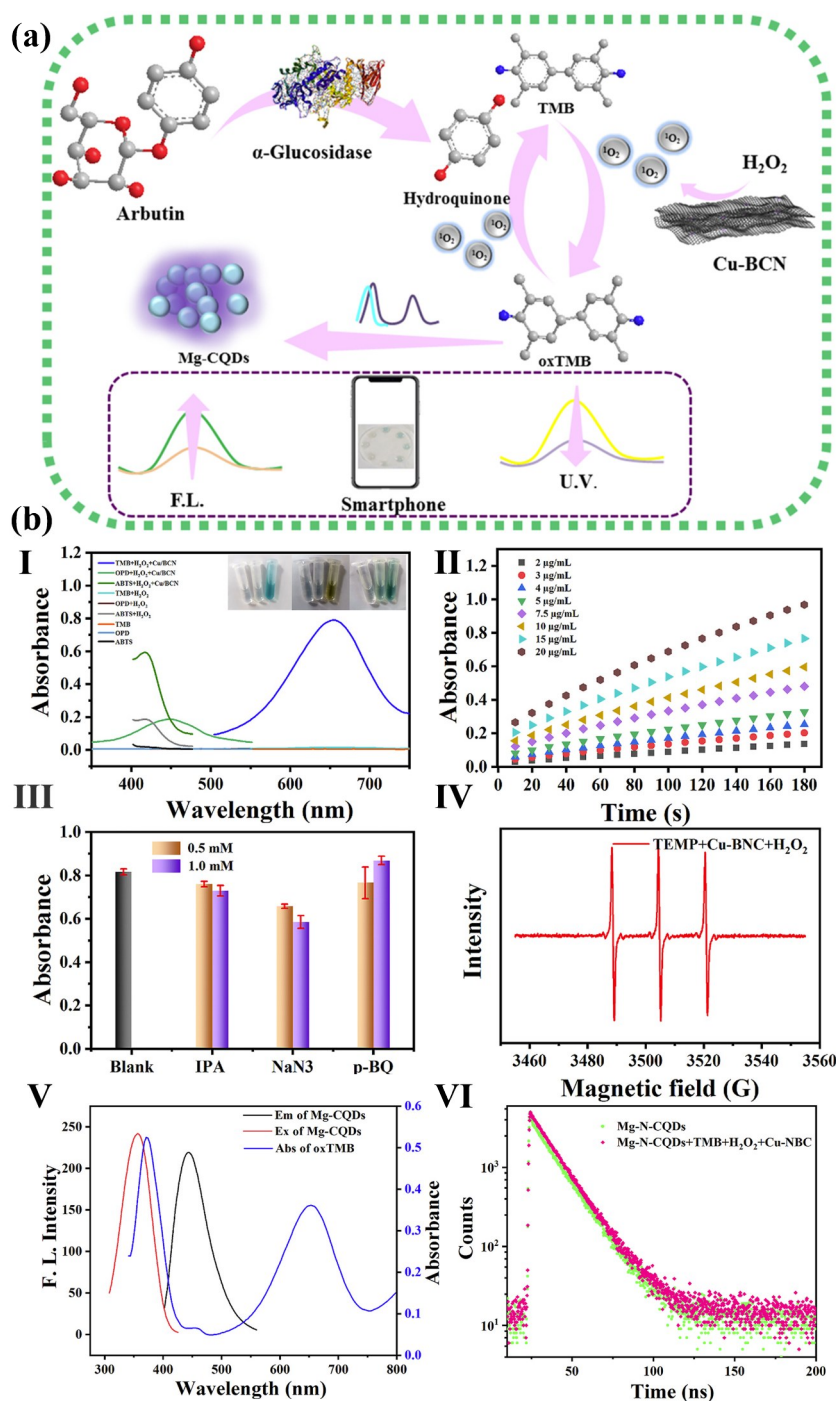


图 8 (a)用于检测 α -葡糖苷酶的传感示意图;(b)传感实验:I)在不同样品的存在下Cu-BCN的过氧化物酶样活性的结果;II)在不同剂量的Cu-BCN存在下TMB/ H_2O_2 的吸光度变化;III)牺牲剂实验;IV)TEMPO/Cu-BCN/ H_2O_2 体系的电子顺磁共振(EPR)谱图;V)氧化态TMB(oxTMB)的吸收光谱与镁掺杂碳量子点(Mg-CQDs)的荧光光谱;VI)被oxTMB猝灭前后,镁掺杂碳量子点(Mg-CQDs)的荧光寿命^[41]

Fig. 8 (a) Sensing schematic diagram for detecting α -glucosidase. (b) Sensing experiments: I) Results of peroxidase-like activity of Cu-BCN in the presence of different samples, II) Changes in the absorbance of TMB/ H_2O_2 in the presence of different dosages of Cu-BCN, III) Changes in the absorbance of TMB/ H_2O_2 /Cu-BCN in the presence of KSCN, (IV) Electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum of TEMPO/Cu-BCN/ H_2O_2 , V) Absorbance spectrum of oxTMB and fluorescence spectrum of Mg-CQDs, VI) Fluorescence life time of Mg-CQDs before and after quenching by oxTMB^[41]

(PL)量子产率与优异理化性质,天然适用于发光器件。He等人^[43]采用旋涂工艺,以g-C₃N₄ QDs为

发光层制备量子点发光二极管(图9a),采用热蒸镀法制备LiF/Al电极。图9b为各薄膜层对应的

能级结构,图 9c 为器件在 21 V 电压下的关闭与开启的状态。该器件电致发光光谱呈现 427nm、513 nm 两个特征峰(图 9d),发光强度随施加电压近乎线性升高(图 9e)。研究推测,g-C₃N₄ QDs 基 QLED 的电致发光机理可归结为载流子注入与辐射复合。在正向偏压下,空穴从阳极(如 ITO/PEDOT:PSS)注入 g-C₃N₄ QDs 的价带,电子从阴极(如 LiF/Al)注入其导带。注入的电子和空穴在量子点中受库仑相互作用形成激子,激子辐射复合发射出光子。g-C₃N₄ QDs 的发光峰位(如 427 nm 和 513 nm)分别对应于 $\delta \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁。其宽谱带发射特性源于量子点尺寸分布和表面态能级的多样性(图 9f)。g-C₃N₄ QDs 在太阳能电池及发光二极管领域的应用使其在碳基量子点材料^[88-90]中大放异彩。

除此之外,Xiang 等人^[44]首次将 g-C₃N₄ QDs 成功应用于体相异质结(BHJ)聚合物太阳能电池(PSC),通过在活性层中掺杂可溶液加工的 g-C₃N₄ QDs 提升电池效率。该方法为 g-C₃N₄ QDs 在能量转换领域开辟了光催化之外的新用途。

g-C₃N₄ QDs 在光电器件领域具有一定优势,例如,碳基材料无毒环保,能带结构可适配发光与光伏需求,溶液可加工性强,适配低成本旋涂、印刷等制备工艺。然而,电致发光量子产率偏低,器件亮度与效率仍低于传统金属量子点。在光伏器件中电荷传输效率不足,稳定性较差。与其他功能层的界面兼容性差,影响器件寿命。未来,通过表面钝化与掺杂调控提升发光与导电性能并优化器件结构与界面工程,提升电荷传输效率与器件稳定性。

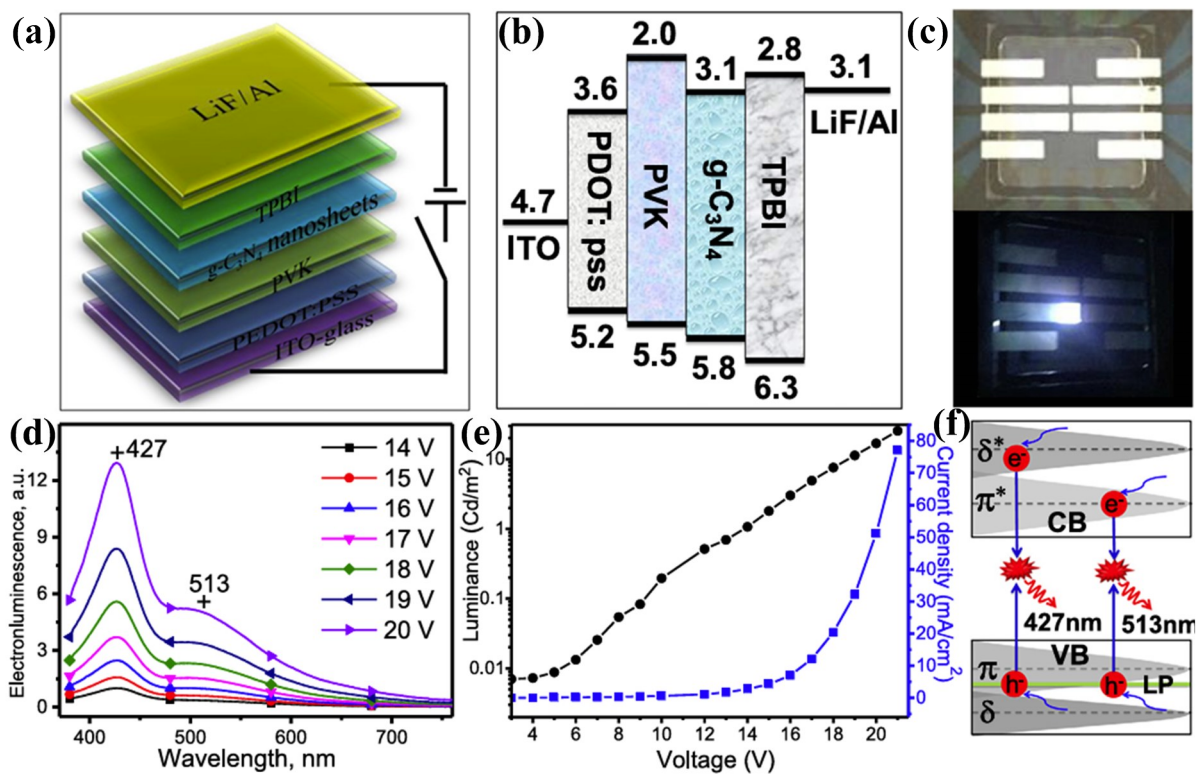


图 9(a) QLED 器件结构的示意图;(b)各种薄膜层的能级图;(c)在可见光下制备的 QLED 器件及其发光的照片;(d)制备的 QLED 器件的电致发光光谱;(e)亮度和电流密度作为施加电压的函数;(f)g-C₃N₄ QDs 的电致发光的合理机制^[43]

Fig. 9 (a) A schematic illustration of the QLED device structure. (b) The energy level diagram of various thin film layers. (c) QLED devices prepared under visible light and their luminescence photos. (d) Electroluminescence spectra of the as-prepared QLED device. (e) The brightness and current density as a function of the applied voltage. (f) Plausible mechanism of electroluminescence of g-C₃N₄ QDs^[43]

为客观评估 g-C₃N₄ QDs 在光催化、生物医药、传感及光电器件等领域的应用潜力,有必要将其与两类广泛研究的材料体系,传统半导体量子点

(以 CdSe、PbSe 为代表)及金属氧化物(以 TiO₂、Co₃O₄ 为代表)进行关键性能指标的对比,结果汇总于表 2。

表 2 g-C₃N₄ QDs 与传统半导体量子点及金属氧化物的性能对比^[4-8]

Tab. 2 Performance comparison of g-C₃N₄ QDs with conventional semiconductor quantum dots and metal oxides^[4-8]

性能指标	g-C ₃ N ₄ QDs	传统半导体量子点(CdSe, PbTe)	金属氧化物(TiO ₂ , Co ₃ O ₄)
元素组成	C, N(无金属)	含重金属(Cd, Pb, Se等)	金属(Ti, Zn)及氧
生物毒性	低(细胞存活率 > 90%)	高(Cd ²⁺ /Pb ²⁺ 泄漏毒性)	中等(Co ₃ O ₄ 产生活性氧)
荧光量子产率	10-30%(部分掺杂可达 50%)	30-90%(核壳结构)	通常无荧光或极弱
光吸收范围	紫外-可见(< 500 nm)	可见-近红外可调(带隙可调)	紫外(TiO ₂)或可见缺陷发光(Co ₃ O ₄)
光催化活性	可见光响应,需构建异质结	窄带隙量子点可直接利用可见光,但易光腐蚀	紫外光高效,可见光惰性
表面修饰能力	丰富氨基/羧基,易功能化	需配体交换,过程复杂	羟基表面,修饰较易
制备成本	低(前驱体如尿素、氰胺)	高(贵金属前驱体、有机溶剂、惰气保护)	低至中(溶胶-凝胶、水热)
规模化难度	中等(尺寸均匀性控制)	高(严格无氧无水、粒径精确控制)	低(TiO ₂ 已工业化)
环境稳定性	良好(pH 4-10, 空气中稳定)	差(氧、水、光致氧化/腐蚀)	优异(TiO ₂ 极稳定)

5 总结与展望

近年来, g-C₃N₄ QDs 借量子尺寸效应、优异理化特性及可调光学性能, 成为光催化、生物传感、光电器件等领域的研究热点, 在有机污染物降解、重金属/生物标志物检测、荧光成像等场景展现出巨大潜力。

然而, 从合成制备来看, g-C₃N₄ QDs 主要有自上而下、自下而上两类合成方法, 均存在制约规模化应用的缺陷。前者操作简便、成本较低, 但易出现尺寸分布不均、性能波动大、后处理复杂的问题; 后者可精准调控尺寸结构, 却存在反应条件苛刻、产物产率偏低的短板。外加溶剂处理、强酸使用等工艺增加合成步骤, 均匀性差、可扩展性不足仍是合成阶段核心难题。

其实际应用存在三大关键瓶颈: 一是禁带宽度约 2.7 eV, 光吸收仅局限于紫外至短波长可见光区(≤ 460 nm), 组织穿透性差, 无法满足深层组织治疗与高效光催化需求; 二是极端 pH 条件下稳定性差, 表面官能团质子化/去质子化虽可调控催化活性, 但长期存在环境与生物安全隐患; 三是生物相容性及长期毒性评估不足, 生物系统未知相互作用制约临床转化。

未来研究需聚焦开发低成本、绿色高效的合成技术, 精准突破均匀性与可扩展性瓶颈, 提出具体可落地的解决方案。一方面融合两类合成方法

优势, 研发一步法、连续流合成等新工艺, 通过精准调控反应温度、时间、前驱体配比及搅拌速率, 实现材料尺寸形貌均一化(目标粒径偏差控制在 2 nm 以内); 另一方面选用生物质(如秸秆、壳聚糖)、绿色有机酸(如柠檬酸、苹果酸)等可再生前驱体, 替代浓硝酸、氰化物等有害试剂, 简化离心、透析等后处理步骤, 将产物产率提升至 50% 以上, 降低成本以适配工业化生产, 同时结合透射电镜、X 射线光电子能谱等表征手段与密度泛函理论计算, 明晰构效关系以进一步优化合成工艺

此外, 需推动多学科交叉, 针对各应用领域的具体关键问题拓展应用场景: 生物医学领域, 围绕生物相容性短板, 先开展系统的体内代谢与分布研究, 明确 g-C₃N₄ QDs 在小鼠等模式生物体内的吸收、分布、代谢、排泄途径, 评估长期蓄积毒性, 在此基础上开发靶向载药、荧光成像探针, 构建光热-光动力协同治疗体系, 适配肿瘤深层治疗需求。环境领域, 针对催化剂稳定性差、难回收的问题, 通过负载石墨烯、磁性纳米颗粒等改性手段, 优化复合催化剂的稳定性与可回收性, 适配实际污水治理中复杂的 pH、温度环境。光电领域, 通过表面掺杂、形貌调控等方式提升发光性能, 研发柔性 QLEDs 与智能器件, 拓宽应用边界。最后, 我们相信 g-C₃N₄ QDs 研究领域将在未来继续产生引人入胜的探索课题, 尤其在绿色合成与临床转化方向有望取得突破性进展。

参 考 文 献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. *Nat. Chem.*, 2015, 7(1): 19-29.
- [2] ZHENG Y, LIN L, WANG B, *et al.* Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis [J]. *An-*

- gew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(44): 12868-12884.
- [3] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources [J]. *Nature.*, 2016, 540(7633): 354-362.
- [4] LI X, XU W, WANG Y, *et al.* Optical-intensity modulators with PbTe thermoelectric nanopowders for ultrafast photonics [J]. *Appl. Mater. Today.*, 2022, 28: 101546
- [5] LI X, YU J, LOW J, *et al.* Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting [J]. *J. Mater. Chem. A.*, 2015, 3(6): 2485-2534.
- [6] LIU S, TENG Z, LIU H, *et al.* A Ce-UiO-66 metal-organic framework-based graphene-embedded photocatalyst with controllable activation for solar ammonia fertilizer production [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(37): e202207026.
- [7] ZHOU H, SUN Y, YANG H, *et al.* Co₃O₄ quantum dots intercalation liquid-crystal ordered-layered-structure optimizing the performance of 3D-printing micro-supercapacitors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(33): e2303636.
- [8] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1: 15007.
- [9] SENGOTTUVELU D, SHAIK A K, MISHRA S, *et al.* Multicolor nitrogen-doped carbon quantum dots for environment-dependent emission tuning [J]. *ACS. Omega.*, 2022, 7(31): 27742-27754.
- [10] MAJDOUB M, ANFAR Z, AMEDLOUS A. Emerging chemical functionalization of g-C₃N₄: covalent/noncovalent modifications and applications [J]. *ACS. Nano.*, 2020, 14(10): 12390-12469.
- [11] COHEN M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids [J]. *Phys. Rev. B.*, 1985, 32(12): 7988-7991.
- [12] LIEBIG J. Uber einige stickstoff-verbindungen. *Ann. Pharm.*, 1834, 10: 1-47.
- [13] HEMLEY D M T A R J. Low-compressibility carbon nitrides [J]. *Science.*, 1996, 271(5245): 53-55.
- [14] KAZUHIKO M, WANG X C, YASUSHI N, *et al.* Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible Light [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, 113(12): 4940-4947.
- [15] XU Y, GAO S P. Band gap of C₃N₄ in the GW approximation [J]. *Int. J Hydrogen Energy.*, 2012, 37(15): 11072-11080.
- [16] ZHANG S W, GAO H H, HUANG Y S, *et al.* Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with amorphous Cu-doped FeOOH nanoclusters as 2D/0D heterogeneous catalysts for water remediation [J]. *Environ. Sci. Nano.*, 2018, 5(5): 1179-1190.
- [17] HONG Y, LIU E, SHI J, *et al.* A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution [J]. *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 2019, 44(14): 7194-7204.
- [18] LIU Q, WANG X, YANG Q, *et al.* Mesoporous g-C₃N₄ nanosheets prepared by calcining a novel supramolecular precursor for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 450: 46-56.
- [19] JIANG X, LI J, FANG J, *et al.* The photocatalytic performance of g-C₃N₄ from melamine hydrochloride for dyes degradation with peroxymonosulfate [J]. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2017, 336: 54-62.
- [20] MAJDOUB A, MAJDOUB M, RAFQAH S, *et al.* Incorporation of g-C₃N₄ nanosheets and CuO nanoparticles on polyester fabric for the dip-catalytic reduction of 4 nitrophenol [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2023, 30(36): 85940-85952.
- [21] MAJDOUB M, AMEDLOUS A, ANFAR Z, *et al.* Engineering of H-bonding interactions in PVA/g-C₃N₄ hybrids for enhanced structural, thermal, and mechanical properties: toward water-responsive shape memory nanocomposites [J]. *Adv. Mater. Interfaces.*, 2022, 9(14): 2200170.
- [22] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(14): 1789-1792.
- [23] WANG Y, WANG X, ANTONIETTI M, *et al.* Facile one-pot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates [J]. *ChemSusChem.*, 2010, 3(4): 435-439.
- [24] BARRIO J, LIN L, AMO-OCHOA P, *et al.* Unprecedented centimeter-long carbon nitride needles: synthesis, characterization and applications [J]. *Small.*, 2018, 14(21): e1800633.
- [25] BARRIO J, SHALOM M. Ultralong nanostructured carbon nitride wires and self-standing C-rich filters from supramolecular microspheres [J]. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, 2018, 10(46): 39688-39694.

- [26] JORDAN T, FECHLER N, XU J, *et al.* “Caffeine doping” of carbon/nitrogen-based organic catalysts: caffeine as a supramolecular edge modifier for the synthesis of photoactive carbon nitride tubes [J]. *ChemCatChem.*, 2015, 7(18): 2826-2830.
- [27] NIU P, ZHANG L, LIU G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(19): 4763-4770.
- [28] WANG L, ZHOU G, TIAN Y, *et al.* Hydroxyl decorated g-C₃N₄ nanoparticles with narrowed bandgap for high efficient photocatalyst design [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019, 244: 262-271.
- [29] WANG W, YU J C, SHEN Z, *et al.* g-C₃N₄ quantum dots: direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(70): 10148-10150.
- [30] ZHOU Z X, SHEN Y F, LI Y, *et al.* Chemical cleavage of layered carbon nitride with enhanced photoluminescent performances and photoconduction [J]. *ACS. Nano.*, 2015, 9(12): 12480-12487.
- [31] GUO R, ZENG D, XIE Y, *et al.* Carbon nitride quantum dots (CNQDs)/TiO₂ nanoparticle heterojunction photocatalysts for enhanced ultraviolet-visible-light-driven bisphenol a degradation and H₂ production [J]. *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 2020, 45(43): 22534-22544.
- [32] KUMRU B, CRUZ D, HEIL T, *et al.* Electrostatic stabilization of carbon nitride colloids in organic solvents enables stable dispersions and transparent homogeneous CN films for optoelectronics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(50): 17532-175327.
- [33] WANG T, NIE C, AO Z, *et al.* Recent progress in g-C₃N₄ quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *J. Mater. Chem. A.*, 2020, 8(2): 485-502.
- [34] ZHANG X, WANG H, WANG H, *et al.* Single-layered graphitic-C₃N₄ quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(26): 4438-4443.
- [35] CHEN H R, MENG W M, WANG R Y, *et al.* Engineering highly graphitic carbon quantum dots by catalytic dehydrogenation and carbonization of Ti₃C₂T_x-MXene wrapped polystyrene spheres [J]. *Carbon.*, 2022, 190: 319-328.
- [36] NXELE S R, NYOKONG T. Time-dependent characterization of graphene quantum dots and graphitic carbon nitride quantum dots synthesized by hydrothermal methods [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2022, 121: 109886.
- [37] WANG J, WANG S. A critical review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based materials: Preparation, modification and environmental application [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 453: 214342.
- [38] LI Z, LI B, PENG S, *et al.* Novel visible light-induced g-C₃N₄ quantum dot/BiPO₄ nanocrystal composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange [J]. *RSC. Adv.*, 2014, 4(66): 35144-35148.
- [39] ZHANG M, ZHANG Y, TANG L, *et al.* Ultrathin Bi₂WO₆ nanosheets loaded g-C₃N₄ quantum dots: A direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards degradation of organic pollutants under wide spectrum light irradiation [J]. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2019, 539: 654-664.
- [40] LIU H, LV X, QIAN J, *et al.* Graphitic carbon nitride quantum dots embedded in carbon nanosheets for near-infrared imaging-guided combined photo-chemotherapy [J]. *ACS. Nano.*, 2020, 14(10): 13304-13315.
- [41] FU Q, LIANG S, ZHANG S, *et al.* Boron-doped g-C₃N₄ supporting Cu nanozyme for colorimetric-fluorescent-smartphone detection of alpha-glucosidase [J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2024, 1311: 342715.
- [42] LIU Z Y, MO Z L, LIU N J, *et al.* One-pot synthesis of highly fluorescent boron and nitrogen co-doped graphene quantum dots for the highly sensitive and selective detection of mercury ions in aqueous media [J]. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 2024, 389: 112255.
- [43] HE L, FEI M, CHEN J, *et al.* Graphitic C₃N₄ quantum dots for next-generation QLED displays [J]. *Mater. Today.*, 2019, 22: 76-84.
- [44] CHEN X, LIU Q, WU Q, *et al.* Incorporating graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots into bulk-heterojunction polymer solar cells leads to efficiency enhancement [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(11): 1719-1728.
- [45] WANG T, NIE C, AO Z, *et al.* Recent progress in g-C₃N₄ quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *J. Mater. Chem. A.*, 2020, 8(2): 485-502.
- [46] GOREN A Y, RECEPOGLU Y K, VATANPOUR V, *et al.* Insights into engineered graphitic carbon nitride quantum dots for hazardous contaminants degradation in wastewater [J]. *Environ. Res.*, 2023, 223: 115408.
- [47] LI C Z, WANG Z B, SUI X L, *et al.* Graphitic-C₃N₄ quantum dots modified carbon nanotubes as a novel support material

- for a low Pt loading fuel cell catalyst [J]. *RSC. Adv.*, 2016, 6(38): 32290-32297.
- [48] ZHAN Y, LIU Z, LIU Q, *et al.* A facile and one-pot synthesis of fluorescent graphitic carbon nitride quantum dots for bio-imaging applications [J]. *New. J. Chem.*, 2017, 41(10): 3930-3938.
- [49] ZHANG Q, WANG H, CHEN S, *et al.* Three-dimensional TiO₂ nanotube arrays combined with g-C₃N₄ quantum dots for visible light-driven photocatalytic hydrogen production [J]. *RSC. Adv.*, 2017, 7(22): 13223-13227.
- [50] WANG X, WANG L, ZHAO F, *et al.* Monoatomic-thick graphitic carbon nitride dots on graphene sheets as an efficient catalyst in the oxygen reduction reaction [J]. *Nanoscale.*, 2015, 7(7): 3035-3042.
- [51] WANG N, FAN H, SUN J, *et al.* Fluorine-doped carbon nitride quantum dots: ethylene glycol-assisted synthesis, fluorescent properties, and their application for bacterial imaging [J]. *Carbon.*, 2016, 109: 141-148.
- [52] YIN Y, ZHANG Y, GAO T, *et al.* One-pot evaporation-condensation strategy for green synthesis of carbon nitride quantum dots: An efficient fluorescent probe for ion detection and bioimaging [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2017, 194: 293-301.
- [53] ZHOU J, YANG Y, ZHANG C Y. A low-temperature solid-phase method to synthesize highly fluorescent carbon nitride dots with tunable emission [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(76): 8605-8607.
- [54] PATIR K, GOGOI S K. Facile Synthesis of photoluminescent graphitic carbon nitride quantum dots for Hg²⁺ detection and room Temperature phosphorescence [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6(2): 1732-1743.
- [55] WU X, YANG L, LUO L, *et al.* Engineered g-C₃N₄ quantum dots for tunable two-photon imaging and photodynamic therapy [J]. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2019, 2(5): 1998-2005.
- [56] LIU S, TIAN J Q, WANG L, *et al.* Preparation of photoluminescent carbon nitride dots from CCl₄ and 1,2-ethylenediamine: a heat-treatment-based strategy [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(32): 11726-11729.
- [57] GU S, HSIEH C T, ASHRAF GANDOMI Y, *et al.* Microwave growth and tunable photoluminescence of nitrogen-doped graphene and carbon nitride quantum dots [J]. *J. Mater. Chem.*, 2019, 7(18): 5468-5476.
- [58] LI G, LIAN Z, WANG W, *et al.* Nanotube-confinement induced size-controllable g-C₃N₄ quantum dots modified single-crystalline TiO₂ nanotube arrays for stable synergetic photoelectrocatalysis [J]. *Nano. Energy.*, 2016, 19: 446-454.
- [59] RANI U A, NG L Y, NG C Y, *et al.* A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 278: 102124.
- [60] GHAFFARKHAH A, HOSSEINI E, KAMKAR M, *et al.* Synthesis, applications, and prospects of graphene quantum dots: a comprehensive review [J]. *Small.*, 2022, 18(2): e2102683.
- [61] YAN Y, GONG J, CHEN J, *et al.* Recent advances on graphene quantum dots: from chemistry and physics to applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(21): e1808283.
- [62] 李迪, 孟李, 曲松楠. 氮掺杂碳纳米点的研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(5): 899-918.
LI D, MENG L, QU S N. Research progress on nitrogen-doped carbon nanodots [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(5): 899-918.
- [63] CHENG Q, LIU X, HE Y, *et al.* Fabrication of fluorescence turn-off-on sensor based on g-C₃N₄ quantum dots and MgFe layered double hydroxide for the detection of citrate [J]. *J. Fluoresc.*, 2019, 29(3): 719-726.
- [64] XIAO D, YUAN D, HE H, *et al.* Microwave-assisted one-step green synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nitride dots from chitosan [J]. *Luminescence.*, 2013, 28(4): 612-615.
- [65] ABDOLMOHAMMAD Z H, RAHIMPOUR E. A novel chemosensor based on graphitic carbon nitride quantum dots and potassium ferricyanide chemiluminescence system for Hg(II) ion detection [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2016, 225: 258-266.
- [66] XIAO D, LI S, LIU S, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of photoluminescent carbon nitride dots derived from ionic liquids [J]. *New J. Chem.*, 2016, 40(1): 320-324.
- [67] KHALEDIAN S, NALAINI F, MEHRBAKSH M, *et al.* Applications of novel quantum dots derived from layered materials in cancer cell imaging [J]. *FlatChem.*, 2021, 27: 100246.
- [68] Su Y Y, LV L. Graphene and graphene oxides: recent advances in chemiluminescence and electrochemiluminescence [J]. *RSC. Adv.*, 2014, 4(56): 29324-29339.
- [69] ZHU Y J, CHEN F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(12): 6462-6555.

- [70] CAO X, MA J, YAO L B, *et al.* A facile microwave-assisted fabrication of fluorescent carbon nitride quantum dots and their application in the detection of mercury ions [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, 151: 875-880.
- [71] ZHOU Y, GOU J, GONG H, *et al.* Internal light-driven efficient chemiluminescence of graphitic carbon nitride quantum dots for improved carboxin sensing. [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2024, 419: 136415.
- [72] LIU L, XU Y, ZHU Y, *et al.* Near-infrared electrochemiluminescence of carbon nitride quantum dots for ultrasensitive microRNA assay. [J]. *Chem Eng J.*, 2023, 472: 145107.
- [73] HEO N S, LEE S U, RETHINASABAPATHY M, *et al.* Visible-light-driven dynamic cancer therapy and imaging using graphitic carbon nitride nanoparticles. [J]. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2018, 90: 531-538.
- [74] WANG T, NIE C, AO Z, *et al.* Recent progress in g-C₃N₄ quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalytic degradation of organic pollutants. [J]. *J. Mater. Chem A.*, 2020, 8: 485-502.
- [75] LIYANAGE P Y, GRAHAM R M, PANDEY R R, *et al.* Carbon nitride dots: a selective bioimaging nanomaterial [J]. *Bioconjug. Chem.*, 2019, 30: 111-123.
- [76] YANG M, MEI H, SHEN Y, *et al.* Hot-tailoring of carbon nitride dots with redshifted photoluminescence for visual double text encryption and bioimaging [J]. *Chem.*, 2019, 25(43): 10188-10196.
- [77] LIU Z, WANG J, CUI C, *et al.* Introducing AgNPs-VB₂ composites as the dual signal quenching of CeO₂-AuNPs-g-CNQDs hybrids for ultrasensitive "on-off" electrochemiluminescence immunosensing of prostate specific antigen [J]. *Talanta.*, 2023, 252: 123886.
- [78] LIN X, XU D, ZHENG J, *et al.* Graphitic carbon nitride quantum dots loaded on leaf-like InVO₄/BiVO₄ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *J. Alloys. Compd.*, 2016, 688: 891-988.
- [79] ZAREI M, MOHAMMADZADEH I, SAIDI K, *et al.* g-C₃N₄ quantum dot decorated MoS₂/Fe₃O₄ as a novel recoverable catalyst for photodegradation of organic pollutant under visible light [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, 32(22): 26213-26231.
- [80] WANG T, LIU X, MEN Q, *et al.* Photocatalytic removal using g-C₃N₄ quantum dots/Bi₂Ti₂O₇ composites [J]. *Spectrochim. Acta A.*, 2019, 213: 19-27.
- [81] 陈劲良, 曲丹, 赵雯辛, 等. 长波长发射碳点合成、调控及应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 534-556.
Chen J L, Qu D, Zhao, W X, *et al.* Research progress on synthesis, regulation and application of long wavelength emission carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 534-556.
- [82] Guo Y, Li H, Wang L, *et al.* Near-infrared excitation/emission metal-free probe with frequency up-conversion for dual-modality imaging. [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35: 2502836.
- [83] Yang M, Yang L, Gai S, *et al.* Polarization engineering and chemical bond reconstruction in rare-earth hexagonal manganite via Fe³⁺-occupied B-site doping for piezocatalytic therapy and ferroptosis. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(46): 42724-42742.
- [84] Yang L, Zhao Z, Tian B, *et al.* A singular plasmonic-thermoelectric hollow nanostructure inducing apoptosis and cuproptosis for catalytic cancer therapy. [J] *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 7499.
- [85] Zhang S, Du Y, Yang L, *et al.* Self-doped Cu_{2+x}Zn_{1-x}SnSe₄ nanosheets for enhanced thermoelectric catalytic-ferroptotic therapy. [J] *Adv Mater.*, 2025, 37(45): e12426.
- [86] 卢思宇, 刘悠嵘, 蔡佳, 等. 含碳量子点的聚合物分散液晶薄膜的电光及荧光特性 [J]. *液晶与显示*, 2026, 41(2): 177-187.
LU S Y, LIU Y R, CAI J, *et al.* Electro-optical and fluorescent properties of polymer-dispersed liquid crystal films containing carbon quantum dots [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* 2026, 41(2): 177-187.
- [87] Yadav P, Mimansa, Kailasam K, *et al.* Nontoxic metal-free visible light-responsive carbon nitride quantum dots cause oxidative stress and cancer-specific membrane damage. [J] *ACS. Appl. Bio. Mater.*, 2022, 5(3): 1169-1178.
- [88] Yang M, Chen T, Chen X, *et al.* Development of graphitic carbon nitride quantum dots-based oxygen self-sufficient platforms for enhanced corneal crosslinking. [J] *Nat. Commun.*, 2024, 15: 5508.
- [89] REN H, LABIDI A, MIAO Z C, *et al.* Emerging of carbon quantum dots-based powder materials for photocatalytic environmental remediation and chemical production [J]. *Adv. Power. Mater.*, 2026, 5: 100372.
- [90] GRANT E S, OLORUNYOMI J F, SCHOLTEN S C, *et al.* Spin-dependent photoluminescence in carbon-based quantum

dots. [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(17): e2518572.

[91] 张震, 曲丹, 安丽, 等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1125-1140.

Zhang Z, Qu D, An L, alet, Preparation, luminescence mechanism and application of fluorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1125-1140.



窦雪(1999-),女,河北廊坊人,硕士研究生,2022年于华北理工大学获得学士学位,主要从事氮化碳量子点的光学性质调控及应用研究。

Email: 1832225630@qq.com



曲丹(1988-),女,黑龙江安达人,博士研究生,教授,2017年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光功能纳米材料的研究。

Email: danqu@bjut.edu.cn