

碳点荧光稳定性的研究进展

韩泽玉¹, 徐 达², 牛鹤桐², 刘 琼*, 高丽丽*

(北华大学 理学院, 吉林 吉林 132013)

摘要: 碳点(CD)作为零维碳纳米材料其荧光稳定性是制约其实际应用的关键因素。本文系统综述了决定碳点荧光稳定性的核心机制,剖析了碳点内在因素包括碳核的有序性、碳点表面官能团的种类、密度及化学状态等碳点自有因素对其荧光的影响,也总结了外部环境因素(pH值、温度、光照强度、离子浓度)等对碳点荧光的作用。同时归纳了提升碳点荧光稳定性的策略,主要包括:优化合成路径、胺基化或酯化交联等表面修饰策略、杂原子掺杂、刚性封装及构建核壳结构等。高荧光稳定性的碳点在生物成像、光电子学和光催化领域等众多领域有广泛的应用。最后,围绕高荧光稳定性碳点的应用特性,梳理其在生物成像、光电子学及光催化等众多领域的广阔前景,以期为拓展碳点的实用化场景、推动多领域技术应用以及开发高性能荧光碳点材料提供有益参考。

关键词: 碳点; 荧光稳定性; 表面官能团; 外部环境因素

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260109

CSTR: 32170.14.CJL.20260109

Fluorescence Stability of Carbon Dots: Advances, Challenges, and Perspectives

Han Zeyu¹, Xu Da², Niu Hetong², Liu Qiong*, Gao Lili*

(Department of Physics, School of Sciences, Beihua University, Jilin 132013, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuqiong@beihua.edu.cn; gaolili@beihua.edu.cn

Abstract: The fluorescence stability of carbon dots (CDs), a novel class of zero-dimensional carbon nanomaterials, is a critical factor limiting their practical applications. This paper provides a systematic review of the core mechanisms that determine CDs fluorescence stability, analyzing the influence of intrinsic factors, including the orderliness of the carbon core and the types, density, and chemical state of surface functional groups, on CDs fluorescence. The effects of external environmental factors (pH, temperature, light intensity, and ion concentration) on CDs fluorescence are also summarized. Additionally, it summarizes strategies for enhancing the fluorescence stability of carbon dots, including optimization of synthesis routes, surface modification strategies such as amination or esterification cross-linking, heteroatom doping, rigid encapsulation, and construction of core-shell structures. Fluorescence-stable carbon dots have wide-ranging applications in fields such as bioimaging, optoelectronics, and photocatalysis.

Keywords: carbon dots; fluorescence stability; surface functional groups; external environmental factors

1 引 言

随着纳米技术的迅速发展,当材料尺寸缩减

至纳米量级,其比表面积急剧增大,并可能表现出量子限域效应等不同于体相材料的奇异性质,在能源、化工和生物医学等领域展现出可观的应用

潜力^[1-5]。在众多纳米材料体系中,碳基纳米材料因其优异的生物相容性、结构稳定性及多样化的功能化方式而备受关注。作为其中的重要分支,碳点(Carbon Dots, CDs)是零维碳基纳米材料的统称,主要涵盖石墨烯量子点(GQDs)、碳纳米点(CNDs)和聚合物点(PDs)引一篇分类综述引一篇分类综述。其中,碳纳米点因其准球形结构与丰富的表面官能团,在荧光调控方面展现出独特优势,本文综述的对象即聚焦于碳点的荧光稳定性。碳点作为一种代表性的零维碳基纳米材料自2004年被 Xu 等人通过电弧放电法纯化单壁碳纳米管时偶然发现以来,持续受到学术界与工业界的广泛关注^[6]。碳点以其优异的光学性质、可调的荧光发射、简洁的制备方法与生物相容性以及低毒性而著称,这些特性奠定了它们在生物成像、光电器件、荧光标记、传感、药物递送、光催化及能量存储等领域的重要应用^[7-10]。

碳点的合成策略主要可分为“自上而下”法和“自下而上”法两大类^[10-12]。“自上而下”法指通过对石墨、碳纳米管或活性炭等块体碳材料进行物理或化学切割剥离来制备碳点,其核心机理依赖于碳骨架的断裂与重组。代表性技术包括电弧放电、激光烧蚀、电化学氧化和化学氧化等。虽然“自上而下”法能够保留碳前体的本征结构特征,但其存在反应条件苛刻、产率较低、能耗高以及对最终尺寸分布控制不足等固有局限性。而“自下而上”法则是通过柠檬酸、氨基酸或生物质等小分子前驱体的可控碳化与聚合过程来制备碳点,常见方法包括水热/溶剂热法、微波辅助合成、模板导向生长以及无溶剂热解法等。由于其操作简便、成本低、前驱体易得、产率高且易于规模化,“自下而上”法已成为碳点制备的主导策略。

碳点是准球形纳米颗粒,其核由 sp^2/sp^3 杂化碳构成,表面富含羧基、羟基和胺基等官能团^[13-17]。碳点的发光机制较为复杂且仍存争议,通常被认为是多种模型协同作用的结果,而非单一机制主导^[4, 18-20]。现已提出的主要发光起源包括:由前驱体不完全碳化与有机分子残留所主导的分子态发光^[21];由表面羧基、羟基、C-N 键等官能团及缺陷位点共同主导的表面态发光^[22];以及由量子限域效应决定的核态发光^[8, 11, 12]。通过量子限域效应、表面态/缺陷态与分子态能级的协同调控,通过核态与表面态的能级耦合与激子辐射跃迁,碳点实

现了从紫外到近红外区域的宽谱发光。部分掺杂或结构优化的碳点具备上转换光致发光特性。这些独特的量子限域与表面效应,使得碳点表现出高亮度荧光、高量子产率以及可调的发射波长^[23]。

碳点的荧光稳定性是决定其发光相关的应用的核心参数,外界环境因素(如光,热,离子强度等)引起的荧光猝灭会严重影响其应用效果。在生物成像中,光漂白效应引发的荧光信号衰减,会直接破坏图像的空间保真度与质量连续性,尤其在长时间激光照射条件下,多数荧光材料的发光强度保留率常低于 50%。对于荧光传感应用而言,稳定的发射特性是保障长期监测可靠性的前提基础。荧光强度的波动幅度若超过 $\pm 5\%$,易导致目标分析物的定量误差,显著降低传感器的检测精度与数据可信度,影响实际应用中的定量分析效果。在光催化与光电器件体系中,荧光发射稳定性直接关联器件的服役寿命与性能耐久性^[18, 19]。

部分研究通过合成工艺精准调控、杂原子掺杂改性、先进表面钝化与功能化修饰及保护性基质复合集成等多元化策略提升碳点的光稳定性,进而拓展其在纳米医学与可再生能源技术等前沿领域的应用边界^[24-28]。不过荧光稳定性仍是制约其从实验室研究走向工业化应用的核心瓶颈之一,对于发射红光或近红外光的碳点而言尤为突出^[29-31]。

目前,学术界针对碳点荧光稳定性的系统性评述与整合分析仍较为匮乏。本综述旨在整合碳点荧光稳定性研究领域的最新成果,明确当前研究中的核心问题与技术瓶颈,以期为后续研究提供有益的参考。

2 碳点荧光稳定性的影响因素与提升策略

碳点的荧光稳定性是其从基础研究迈向实际应用的核心瓶颈。该稳定性并非由单一因素主导,而是碳核结构、表面化学状态与外部环境条件协同作用的综合体现。深入阐明各因素的作用机制,并在此基础上构建针对性的增强策略,是推动碳点在生物成像、光电器件及光催化等领域实现规模化应用的关键前提^[19]。

2.1 碳核有序度对非辐射复合的支配作用

碳点的碳核结构,尤其是 sp^2 共轭域的排列有序度与晶格完整性,是其荧光稳定性的根本决定

因素^[11]。高度有序的碳核可通过量子限域效应稳定激子复合路径,而非晶态或富缺陷碳核则易成为非辐射复合中心^[32,33]。研究表明, sp^2/sp^3 杂化比例与荧光寿命呈正相关,当 sp^2/sp^3 比值每提升0.3个单位时,荧光半衰期可延长1.8倍^[33]。

拉曼光谱是表征碳核有序度的有效手段^[34-38]。高稳定性碳点呈现锐化的D峰(Disordered peak)、红移的G峰(Graphitic peak)及对称的2D峰,标志其具有长程有序的晶体结构;反之,非晶态碳点的D峰与G峰宽化、且峰强比值较高,反映 sp^2 共轭网络无序及缺陷富集。MINTZ K J等人研究发现碳点(CDs)的晶格有序性与缺陷分布对其荧光稳

定性的调控机制,如图1所示,B-CDs因存在显著氧化缺陷和无序结构(D/G峰宽化且峰强比1.25),缺陷作为电子陷阱导致30分钟光照后荧光衰减17%;CNDs经氮掺杂诱导形成多环芳烃与氮化碳异质相(出现C=N特征峰且D峰半高宽增加35%),虽使载流子分离效率得到提升,但晶格失配产生的应力场使激子解离随机化,呈现双指数衰减特征;而Y-CDs因具有类共价有机框架的长程有序结构(D峰锐化、G峰红移及对称2D峰),层间 $\pi-\pi$ 堆叠与氢键网络协同抑制非辐射复合,使其在连续激发下荧光量子产率维持95%以上的超稳定性^[28]。

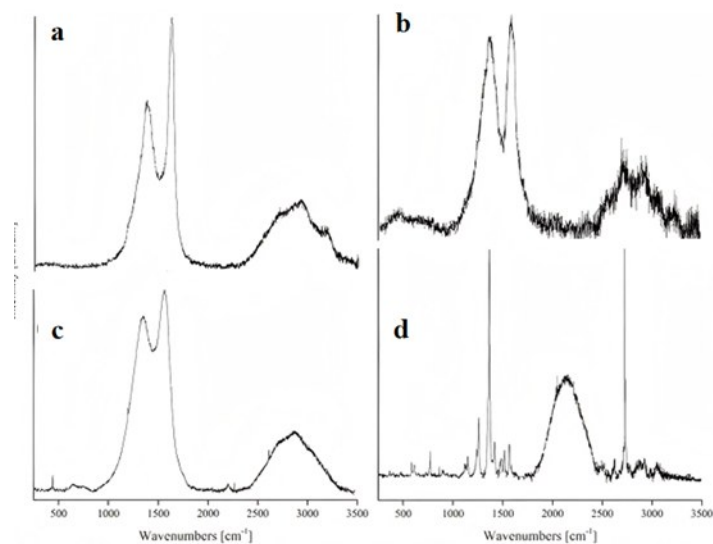


图1 碳纳米粉末(a)、B-CDs(b)、CNDs(c)和Y-CDs(d)的拉曼光谱^[28]。

Fig 1 Raman spectrum for carbon nanopowder (a), B-CDs (b), CNDs (c), and Y-CDs (d)^[28].

合成路径的选择直接决定碳核结构^[39]。例如微波辐射法通过分子偶极的快速旋转实现瞬时、均匀的体相加热,促进前驱体同步脱水、碳化与芳构化,在短时间内形成结构致密、 sp^2 共轭域排列有序的碳核,同时抑制长时间热解过程中缺陷态的无序生成^[40]。在此有序框架内,层间 $\pi-\pi$ 堆积与氢键网络协同钝化缺陷态,显著抑制非辐射激子复合,使碳点在连续激发下仍可保持95%以上的荧光量子产率。高温合成策略同样有效:当合成温度从160 °C提升至200 °C时, sp^2 共轭域尺寸扩大,量子限域效应减弱,发射峰发生红移;而在180 °C的优化温度下,表面荧光聚合物链的形成速率超过其被碳核生长消耗的速率,可获得最高荧光量子产率。上述调控手段共同表明,提升碳核的结构有序性是实现荧光本征稳定的核心前提^[28]。

2.2 表面官能团平衡与电荷稳定化设计

碳点表面官能团的种类、密度及化学状态对其发光稳定性起着决定性调控作用^[41-44]。表面官能团不仅直接参与激子辐射复合过程,更通过质子化/去质子化平衡动态调控碳点表面电荷分布与颗粒间相互作用,进而影响其发光行为^[45,46]。具体而言, $-NH_2$ 等电子给体基团可提升分子轨道能级、增强辐射复合概率;而过量的 $-COOH$ 等电子受体基团则易引入表面缺陷俘获态,加速激子非辐射衰减过程,导致发光效率下降。值得注意的是,表面羧基的质子化状态具有显著的环境响应性:酸性条件下质子化导致碳点聚集、量子产率骤降;中性条件下去质子化形成羧酸根阴离子,产生强静电排斥,有效抑制 $\pi-\pi$ 堆积诱导的聚集猝灭,从而维持良好的发光稳定性^[47,48]。

因此,精准调控碳点表面氨基($-NH_2$)与羧

基(-COOH)的摩尔比例,是实现电荷平衡、维持其长期发光稳定性的核心策略之一^[49-52]。已有研究证实,当前驱体体系中-NH₂与-COOH的摩尔比优化至1.2:1时,碳点表面可通过官能团间的相互作用形成均匀且稳定的静电排斥层,该结构能有效抑制颗粒团聚与荧光猝灭路径:在连续19次循环光照射测试中,材料仍可保持98%的初始荧光强度,且经长期储存(1年)后,发光强度衰减幅度低于7%,展现出优异的光稳定性与储存稳定性^[53]。值得注意的是,该比例存在显著的阈值效应:若-NH₂过量(摩尔比>1.2:1),会导致碳点表面电荷分布失衡,引发分子间氢键过度交联与电荷转移增强,进而诱导荧光猝灭;反之,当-NH₂: -COOH摩尔比<1.2:1时,表面羧基占比相对过高,导致静电斥力不足,无法有效抵御碳点颗粒间的范德华引力与 $\pi-\pi$ 堆积作用,最终造成颗粒团聚并伴随发光性能劣化^[54]。这一比例阈值的明确,为碳点发光材料的结构设计与性能优化提供了关键的实验依据和理论参考。

基于上述电荷平衡机制发展出多种表面稳定化修饰方案^[34,54]。已有研究证实,胺基化修饰可在

高浓度盐溶液中维持碳点良好的单分散状态,粒径分布标准偏差可控制在小于0.82 nm,荧光保持率高达98%^[55]。硅烷层共价锚定形成的刚性钝化结构可有效降低碳点的表面缺陷态密度,在干扰金属离子存在的复杂体系中,将碳点荧光寿命延长至5.2 ns。磷-氮共掺杂构建的P=O/P-N网络可有效抑制碳点的表面缺陷态生成、优化电子云分布,使碳点在多种金属离子共存体系中仍能保持95%以上荧光强度,并在连续光照及长期储存中均表现出优异光稳定性(图2a-2d)^[56]。酯化交联修饰策略则通过调控表面酯化反应程度、提升碳点表面交联密度,显著增强其热稳定性,经该策略修饰后的碳点在300 °C高温环境下,质量损失率仅为15%,荧光量子产率波动小于5%,可满足高温场景下的应用需求^[57]。上述各类表面工程修饰策略的本质均在于通过精细调控碳点表面官能团的种类、比例及化学微环境,构建结构稳定、电荷分布均匀的表面电荷网络,从源头抑制非辐射复合通道的形成,减少荧光能量损耗,进而全面提升碳点在复杂介质、极端温度、强光辐照等恶劣条件下的稳定性,为碳点在复杂条件下的实际应用奠定基础。

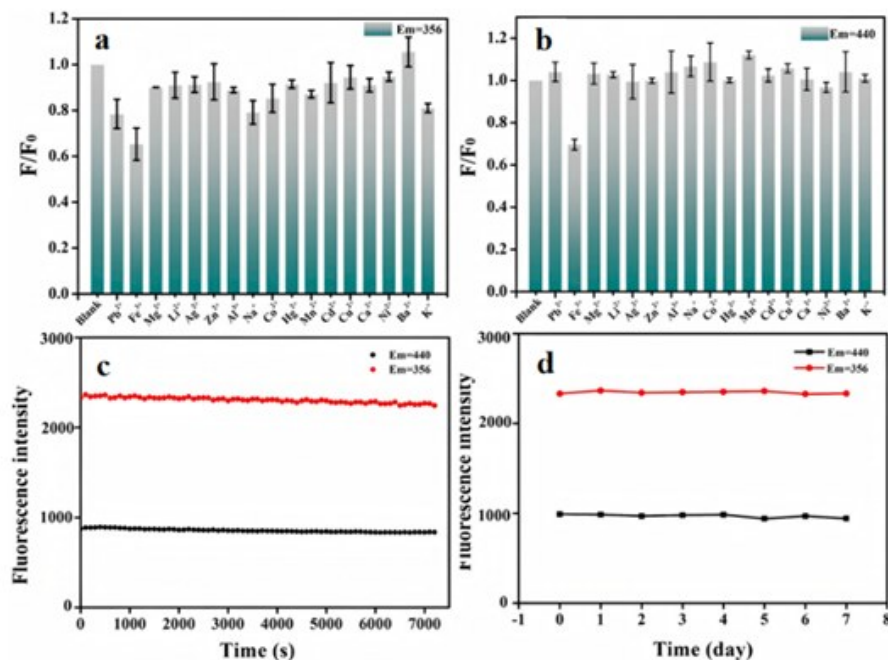


图2 新合成CDs的稳定性。不同金属离子(100 μ M)对CDs荧光强度的影响:(a)激发波长为356 nm,(b)激发波长为440 nm,(c)280 nm与340 nm激发下CDs的2小时荧光时间扫描曲线。(d)合成后不同时间点CDs的荧光强度变化^[56]。

Fig 2 Stability of as-synthesized CDs. effect of various metal ions (100 μ M) on the fluorescence intensity of CDs at Em λ 356 nm (a) and Em λ 440 nm (b). (c) Fluorescent time scan of CDs for 2 h under 280 nm and 340 nm excitation. (d) Fluorescence intensity of CDs in different time after synthesized^[56].

2.3 pH 响应机制与抗酸碱界面工程

很多研究发现碳点表面官能团的质子化与去质子化动态过程使其发光行为对环境 pH 高度敏感, 这一特性一方面会导致碳点在复杂应用环境中的发光稳定性面临挑战, 另一方面也为构建可逆型 pH 荧光传感器提供了重要的物理与化学基础^[47]。

在酸性条件下 ($\text{pH} < 4$), 羧基、吡啶氮等基团质子化导致碳点表面电荷密度降低, 颗粒间静电排斥力减弱, 进而诱发碳点发生聚集, 导致平均粒径显著增大, 荧光量子产率急剧下降^[58-60]。同时, 质子化进程会扰动表面电荷分布, 可使主导发光机制从表面缺陷态发光转向碳核态发光, 伴随荧光发射峰红移。在中性至弱碱性条件下 ($\text{pH} =$

6 - 9), 羧酸根发生去质子化并形成阴离子, 产生强烈静电排斥作用, 可有效抑制由 $\pi - \pi$ 堆积诱导的非辐射复合, 使荧光强度可维持初始值的 90% 以上。在强碱性条件下 ($\text{pH} > 10$), 酚羟基等基团的去质子化则通常会致荧光发生猝灭^[29, 53]。

有研究表明氮掺杂碳点呈现出复杂且具有激发波长依赖性的 pH 响应行为: 在 280 nm 激发条件下, 荧光发射峰强度随环境 pH 值升高逐渐降低, 且发射峰位发生红移; 而在 340 nm 激发下, 碱性环境则会导致发射强度显著下降, 并伴随发射峰蓝移。上述现象表明, 表面羧基与胺基的质子化/去质子化过程可直接调控碳点的电子跃迁路径及表面态能级分布 (图 3)^[53]。

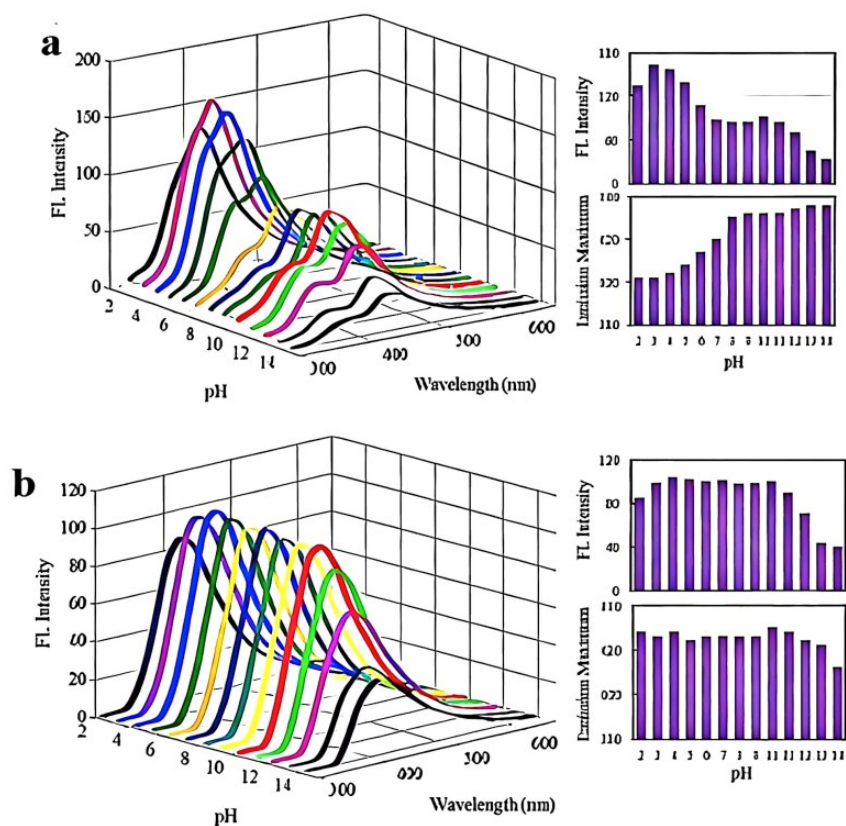


图3 不同 pH 值下 NCDs 在 280 nm (a) 和 340 nm (b) 激发下的发射光谱, 及其荧光强度和发射峰值的相关变化^[54]。

Fig 3 The emission spectra of NCDs at different pH values excited at 280 nm (a) and 340 nm (b), and their related changes in the fluorescence intensity and emission maximum^[54].

针对 pH 诱导的荧光衰减, 目前已发展出多种抗酸碱界面工程策略^[55, 61-64]。优化表面 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{COOH}$ 摩尔比至 1.2:1 时, 碳点表面形成动态质子化平衡网络, 可在 pH 2 - 12 范围内将荧光量子产率波动控制在 8% 以内, 且长期储存一年后发光强度保持 93%。此宽 pH 耐受性源于静电排斥

与空间位阻的协同作用, 使碳点即使在强酸强碱环境中仍维持单分散状态。核壳电荷双层结构是另一有效策略: 以过量胺基构筑质子化正电屏障, 可在 pH 回升至 4 以上时通过静电排斥阻止氢离子进一步渗透, 实现荧光强度的可逆恢复, 该材料在紫外光连续照射 60 小时后亦无显著荧光衰减

(图 4a - 4d)^[35]。酯化交联策略通过对羧基进行共价修饰,可系统调控碳点的 pH 响应阈值与灵敏度,拓宽其在生理与极端环境下的应用边界。上

述界面工程通过重构表面电荷平衡网络,从根本上削弱了 pH 对发光中心的扰动,赋予碳点宽域且可逆的酸碱稳定性。

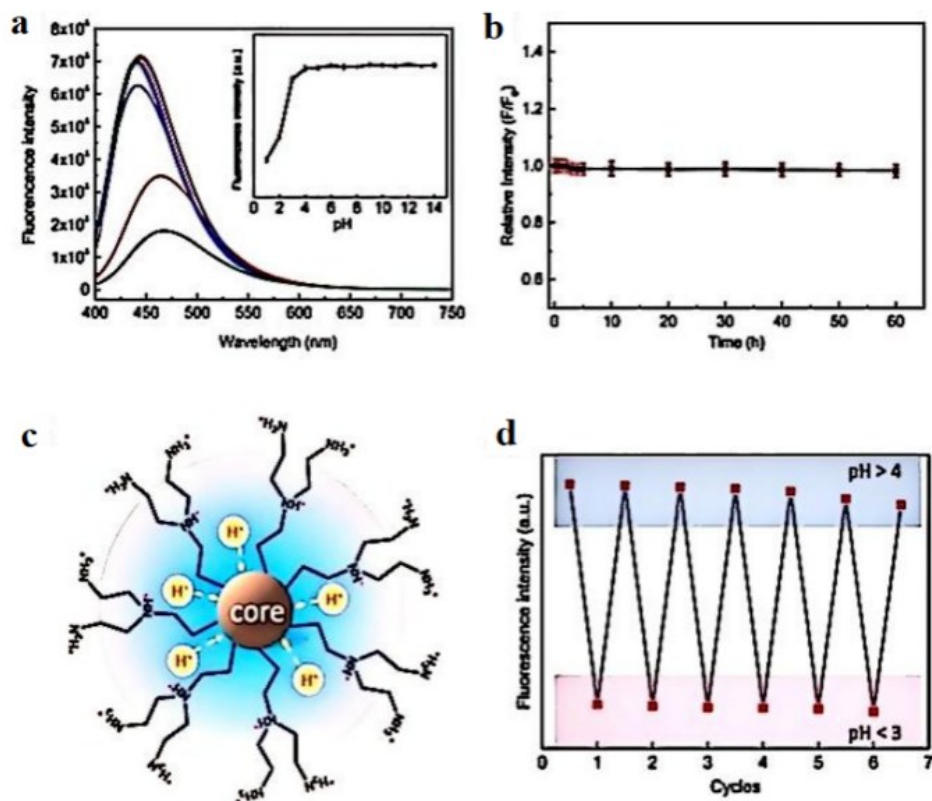


图 4 (a)不同 pH 值溶液(pH = 1 - 14)中 CPDs 的荧光光谱。(b) CPDs 在紫外光(365 nm)照射下 0 至 60 小时的荧光强度变化。数据以平均值 \pm 标准差表示($n = 3$)。(c) 荧光淬灭机制(pH = 1 - 3)。(d) CPDs 在中性至强酸性条件间反复切换时荧光强度的变化^[35]。

Fig 4 (a) Fluorescence spectra of CPDs in solutions with different pH values (pH = 1 - 14). (b) The fluorescence intensity of CPDs placed under UV light (365 nm) during 0 to 60 hours. Data are presented as the average \pm standard deviation ($n = 3$). (c) The mechanism of fluorescence quenching (pH = 1 - 3). (d) Fluorescence intensity changes of CPDs switching repeatedly under varied pH values from neutral to extremely acidic conditions and vice versa^[35].

2.4 热猝灭机制与耐热刚性封装

碳点发光的温度稳定性受环境温度与本征表面化学性质的协同调控,其荧光衰减的核心机制在于高温对非辐射跃迁过程的加速作用^[65-67]。ZHANG 等人研究表明,环境温度每升高 10 °C,非辐射衰减速率即按固定增量上升,导致荧光寿命呈对应缩短^[68,69]。以氮-硫共掺杂碳点为例,其荧光寿命,其荧光寿命随温度升高呈现明显的线性递减趋势:当温度从 2 °C 升至 80 °C 时,荧光寿命从 11.0 ns 线性递减至时的 5.3 ns,该温度-寿命响应具有良好的可逆性与抗干扰能力,在连续激光照射 40 小时、7 次热循环及高离子强度条件下仍保持稳定(图 5)^[67]。这一现象的本质是高温下激子-声子耦合增强,非辐射复合路径被

优先激活,辐射跃迁概率相对下降^[70]。

抑制热猝灭的核心策略在于构筑物理限域以约束激子的非辐射弛豫通道^[63]。将碳点嵌入刚性基质(如二氧化硅、氧化铝、聚合物刚性网络)形成核壳或复合结构,可利用壳层的机械刚性及界面化学键合有效钝化表面振动模式。典型体系中,蓝光碳点@二氧化硅在 100 °C 以下发射光谱强度及线型基本不变,200 °C 时仍维持室温发光强度的 66%;绿光碳点@二氧化硅在 200 °C 下发光强度保持率达 88%,热猝灭温度显著超过传统硅酸盐基绿色荧光粉(图 6)^[76]。核壳结构在 150 °C 下可实现 97% 的荧光保留率,其表面特征峰经 95 °C 热处理后保持不变,证明官能团热解温度阈值高于此区间。该类刚性封装策略通过

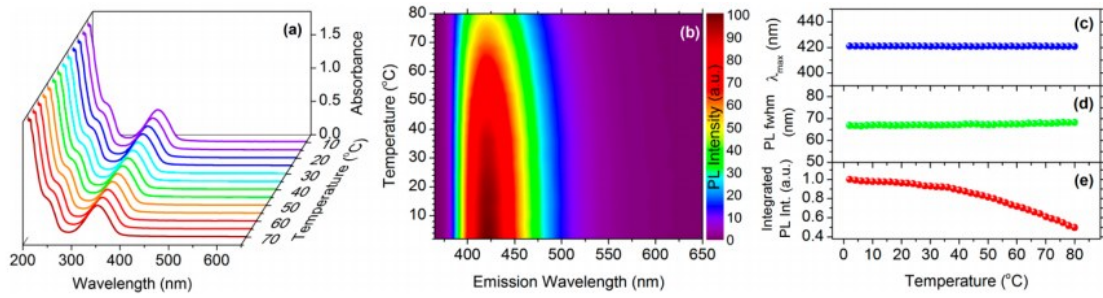


图5 N,S-CDs的稳态温度依赖性吸收与荧光发射特性。(a) 10至70 °C温度范围内测得的温度依赖性吸收曲线。(b) 2至80 °C温度范围内(步长2 °C)的温度依赖性光致发光发射归一化色谱图(激发波长355 nm)。对应的温度依赖性变化:光致发光峰最大值 λ_{\max} (c)、光致发光全宽半高值(d)及光致发光积分强度(e)^[67]。

Fig 5 Steady-state temperature-dependent absorption and PL emission of N,S-CDs. (a) Temperature-dependent absorption taken in the temperature range from 10 to 70 °C (b) Normalized color plot of the temperature-dependent PL emission at temperatures between 2 and 80 °C with a step size of 2 °C and excitation at 355 nm^[67]. Corresponding temperature-dependent changes in the PL peak maximum λ_{\max} (c), PL fwhm (d), and integrated PL intensity (e)^[67].

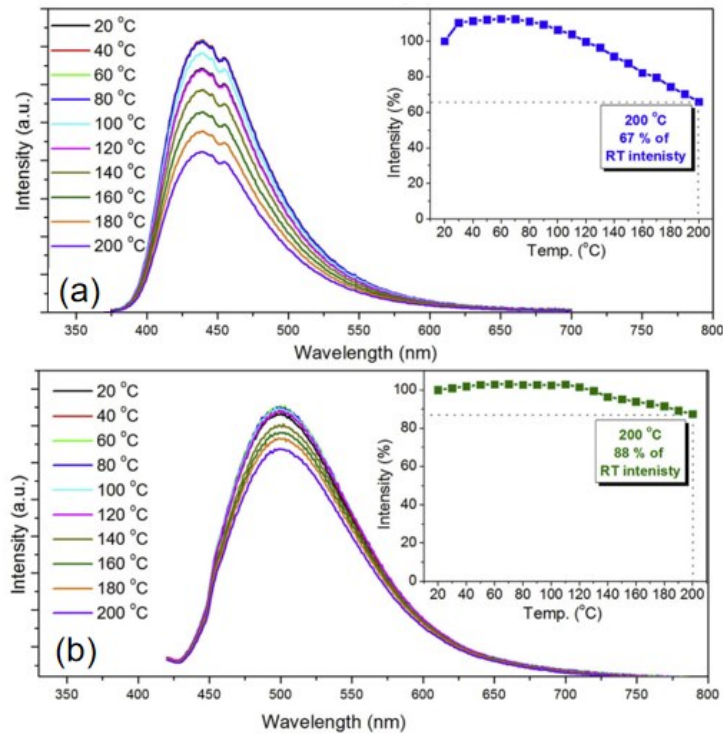


图6 BCD@SiO₂((a), 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)与GCD@SiO₂((b), 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)的温度依赖性光致发光光谱^[76]。

Fig 6 temperature-dependent PL spectra of BCD@SiO₂ ((a), $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$), GCD@SiO₂ ((b), $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)^[76].

Si - O - C、Si - C共价键及氢键网络构筑协同限域环境,从根本上抑制高温诱导的非辐射跃迁,为碳点在高温光电器件及热催化等领域的应用提供了材料基础。

2.5 光氧化机制与抗光漂白结构设计

碳点的光稳定性受外部光照条件显著调控,其衰减机制涉及表面态光化学重组与碳核结构保护效应的竞争平衡^[50]。紫外光照射可引发表面官能团的光化学反应:羧基的光氧化会形成电子俘

获中心,胺基的去质子化则降低表面电荷密度,二者共同改变荧光行为。LI X等人制备的原始碳点在420 nm激发下发射峰位于500 nm;经1小时紫外照射后,可见区荧光强度显著下降,紫外区发射增强并伴随蓝移。随紫外曝光时间延长,320 nm激发下的荧光强度逐渐增加并持续蓝移,而400 nm激发下的发射逐渐减弱。对该光化学演变过程的深入探究表明,紫外照射减少了表面C=O基团丰度,使主导发光机制从表面态发光逐渐转向

本征态发光(图7)^[44]。近期有研究发现,F,N-共掺杂碳点在持续紫外光照下呈现反常的光活化荧光增强效应,发射峰从586 nm蓝移至550 nm,即使在0.1 GPa高压下仍保持该特性。其机理在于光照诱导表面吡咯氮的氧化钝化,有效消除了表面缺陷与非辐射复合通道,与压力触发的聚集诱导发光协同作用,显著提升了材料的抗光漂白能力,使其尤其适用于长时间生物成像与临床光动力治疗^[71]。上述紫外诱导的光谱演变清晰地揭示

了一个与光稳定性密切相关的机制:碳点表面C=O等含氧官能团在光照下易发生光化学解离,导致表面态密度下降,发光机制从表面态主导向碳核本征态转移。这一过程看似仅改变了发射波长,实则意味着表面官能团的不可逆损失—表面态作为碳点发光的重要来源之一,其衰减直接导致整体荧光强度的下降。因此,图7所呈现的激发依赖发光变化本质上反映了碳点表面在光照下的化学不稳定性。

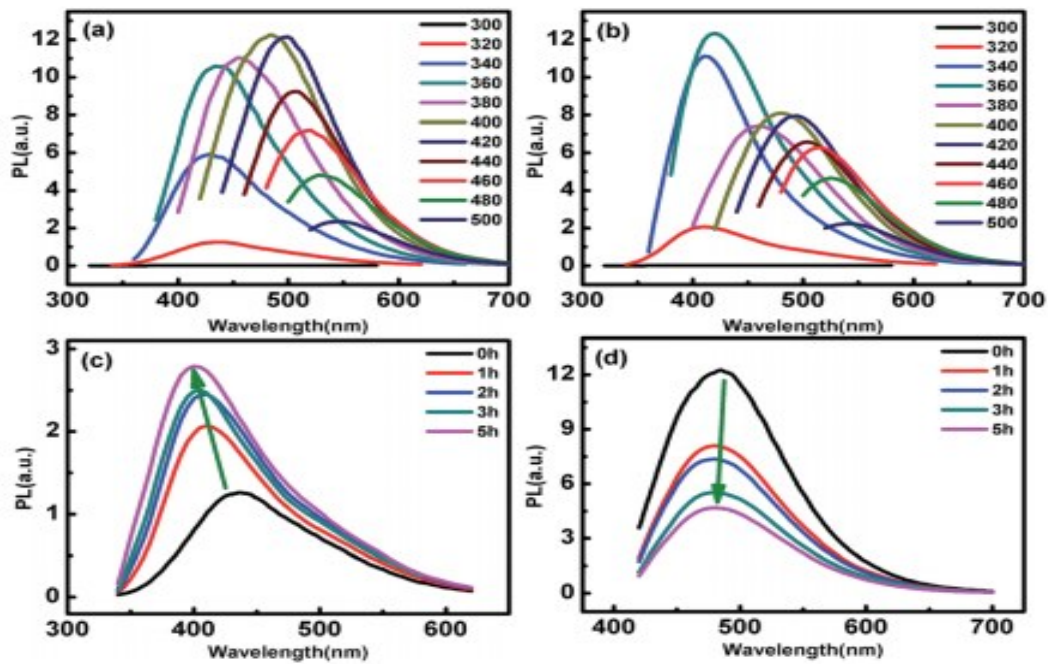


图7 (a) p-CDs与(b) 1h-CDs在不同波长激发下的发射光谱。p-CDs与CDs经紫外光照射不同时间后,在(c) 320 nm和(d) 400 nm波长激发下的发射光谱^[44]。

Fig 7 Emission spectra of (a) p-CDs and (b) 1h-CDs excited at different wavelengths. Emission spectra of p-CDs and CD by UV light irradiation with different times excited at (c) 320 nm and (d) 400 nm^[44].

除上述光氧化诱导的表面态演变外,碳点在实际应用中面临的光漂白问题还与其结构参数密切相关。近期研究进一步量化了碳点抗光漂白性能与碳核有序度及表面化学之间的构效关系。例如一种生物相容性优异的氟氮共掺杂碳点(FNCDs)在受激发射损耗(STED)纳米显微镜成像中展现出极佳的抗光漂白能力。实验结果表明,FNCDs在STED模式下经1000次循环扫描后,荧光强度仍保持初始值的88%,显著优于传统有机染料和量子点。该碳点兼具低饱和强度(0.7 mW)与高光致发光量子产率(56%),可在活细胞内实现核仁及隧道纳米管(TNTs)的长时程、高分辨率成像,横向分辨率达19.7 nm。氟氮共掺杂对碳点表面缺陷态的钝化效应以及C-F键

的化学惰性是实现上述抗光漂白性能的关键—氟原子的强电负性降低了表面官能团的光化学反应活性,氮掺杂则优化了碳核的电子结构,二者协同抑制了光照下的非辐射复合与光化学降解^[72]。这一实例表明,通过杂原子掺杂调变碳点的表面化学与电子结构,可为抗光漂白碳点的设计提供一条有效路径。此外,表面-NH₂与-COOH摩尔比优化至1.2:1的碳点,在连续19次光循环测试中荧光保持率达98%,其机制在于表面电荷平衡抑制了光生电子-空穴对的非辐射复合^[55]。这些结果表明,碳核高结晶度与外部刚性封装的协同,是实现长效抗光漂白的核心设计原则。抗光漂白设计的核心在于抑制表面光化学损伤并稳定激子辐射复合路径^[61, 73-76]。碳核高度

晶化是提升光耐受性的本征基础:具有长程有序结构的碳点,其刚性共轭骨架可有效钝化缺陷态,在连续蓝光照射 24 小时后仍保持 97% 以上的初始荧光强度^[77]。氮掺杂形成的交联网络可通过空间限域效应抑制 $\pi - \pi$ 堆积,进一步提升抗光漂白能力。

此外,刚性封装策略也能提升碳点的光稳定性^[78-81]。有研究表明,刚性封装碳点的光稳定性可以从小时级延展至天级^[81]。碳点在 365 nm 紫外灯下连续照射 60 小时未出现显著荧光衰减,其壳层中过量胺基质子化形成的正电屏障既可抵御氢离子渗透,亦可缓冲光诱导的表面电荷扰动。硅烷层共价锚定构建的刚性钝化结构,通过减少表面悬空键密度,在连续光照条件下将荧光寿命稳定维持在 5.2 ns 以上^[68, 74]。上述策略的共同本质在于:通过强化碳核有序度、优化表面电荷平衡、

构筑物理限域屏障,从光化学损伤的源头阻断非辐射弛豫通道,从而实现碳点在长时间、高功率光照条件下的荧光稳态输出。

2.6 离子配位猝灭与抗干扰屏蔽层

环境中各种离子的浓度通过与碳点的配位作用 and 对其表面电荷网络扰动双重路径调控碳点的发光稳定性^[82-85]。离子吸附于带负电的碳点表面,中和表面电荷、削弱颗粒间静电排斥,诱导 $\pi - \pi$ 堆积驱动的聚集猝灭^[86-88]。BAYATI M 等人发现,在典型体系中,钙离子可使碳点表面 Zeta 电位降低 75%,荧光强度随之下降至初始值的 45%;铁离子同样引发显著的荧光衰减,汞离子则与表面巯基形成配位键、通过静态猝灭机制使发光强度大幅下降。该过程中,由 sp^3 杂化碳壳产生的空间位阻效应有助于维持碳核结构完整性,发射峰位移通常小于 2 nm(图 8a - 8d)^[57,70, 75]。

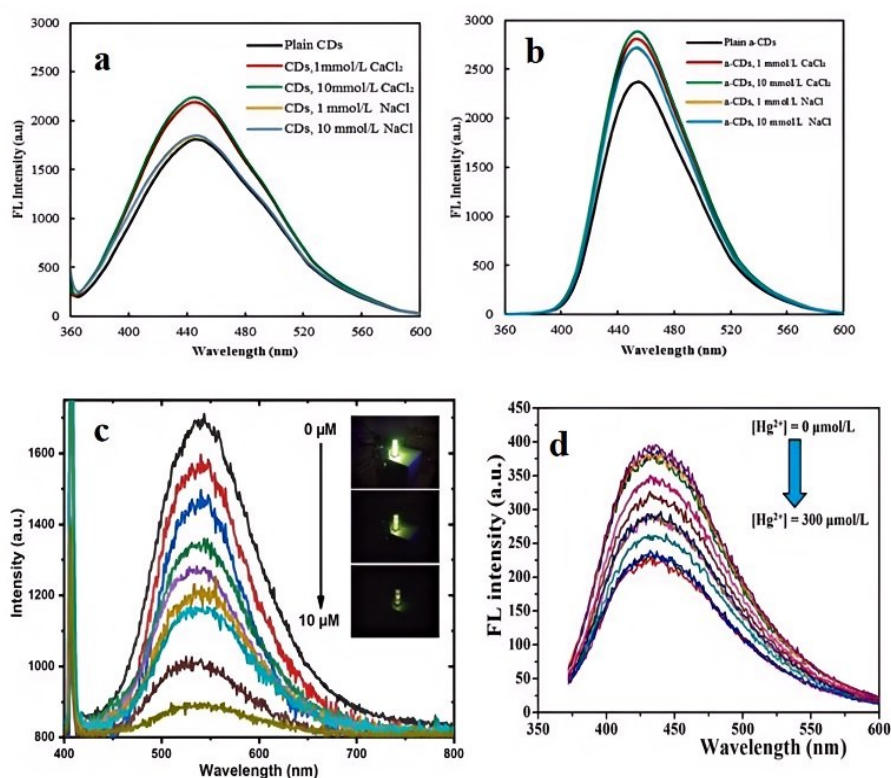


图 8 (a) 圆二色性(CDs)与(b) α -CDs 在不同离子强度及电解质条件下的荧光光谱^[57]。(c) 因添加 Fe^{3+} 导致碳点荧光强度衰减的光谱^[70]。(d) 不同 Hg^{2+} 浓度(0-300 $\mu mol/L$)下 CGCS-CDs 溶液的荧光光谱^[75]。

Fig 8 Fluorescence spectra for (a) CDs, and (b) α -CDs, at various levels of ionic strength and electrolytes^[57]. (c) Spectrum of decreasing Cdots fluorescence intensity due to the addition of Fe^{3+} ^[70]. Fluorescence spectra (d) of CGCS-CDs solutions at different Hg^{2+} concentrations (0-300 $\mu mol/L$)^[75].

光氧化效应可因紫外照射与离子环境的耦合而加剧。365 nm 紫外照射会减少表面 C=O 基团丰度、提升非辐射衰减速率,此时若同时存在高浓度金属离子,荧光猝灭程度远超单一胁迫条件^[61]。

抗干扰屏蔽层的构建思路主要沿两个方向展开。其一为表面电荷工程:通过优化 $-NH_2$ 与磺酸基等官能团的表面密度,构筑稳定的静电排斥层。实验表明,随氯化钠浓度增加,部分碳点的荧

光强度不降反升;而氯化钙始终引起强度显著下降,印证二价离子的特异性吸附及电荷屏蔽效应更强。将 $-NH_2$ 与 $-COOH$ 摩尔比优化至1.2:1时,碳点表面维持高负电位,在10 mM铁离子条件下仍可保持95%的发光强度^[84, 89, 90]。

其二为共价锚定与物理屏蔽:硅烷层共价修饰形成的刚性壳层可有效抑制离子渗透,使碳点在高浓度铁离子溶液中仍保持绝大部分荧光强度。二氧化硫脲修饰的碳点对汞离子呈现浓度依赖性猝灭响应,同时在其他金属离子共存时荧光波动小于5%,兼具传感选择性与抗干扰稳定性。核壳结构中,壳层胺基质子化形成的正电屏障同样可排斥阳离子接近碳核,该机制使碳点在宽浓度范围离子环境中维持稳定的荧光输出。上述策略的共同本质在于:通过表面电荷重构与物理屏障构筑,在碳点与环境离子之间建立稳定的界面隔离层,从根本上阻断配位猝灭与聚集诱导的非辐射通道^[91]。

2.7 多策略协同与复合材料集成设计

前六节所述单一调控策略虽能针对特定胁迫路径显著提升碳点的荧光稳定性,但实际应用场景往往涉及多重环境因素影响的叠加。高温伴随强光辐照、极端pH共存高浓度电解质、或生物流体中同时存在离子干扰与光漂白风险,单一策略难以构筑全维度的稳定性屏障。因此,近年来研究重心逐渐从单一强化转向多策略协同与复合材料集成设计,通过在同一材料平台内耦合多种稳定机制,实现“1+1>2”的增益效应。

复合材料的本质优势在于异质界面的功能集成^[74]。碳点@二氧化硅体系是典型范例:刚性二氧化硅壳层通过物理限域抑制非辐射跃迁(耐热),通过Si-O-C、Si-C共价键钝化表面缺陷(抗光),同时借助空间位阻排斥金属离子渗透(抗干扰)^[92]。该体系中,蓝光碳点@二氧化硅在200 °C下维持66%室温发光强度,且在含 Fe^{3+} 溶液中荧光保持率较未包覆碳点提升1.8倍,单一复合材料同步解决热猝灭与离子配位猝灭两个维度的稳定性瓶颈^[93]。碳点@聚乙烯醇复合体系则通过聚合物链的氢键网络限域激子振动,在宽激发范围内保持92%荧光强度,同时兼具85%光透过率与453%断裂伸长率,实现光学稳定性与机械柔韧性的协同平衡^[91, 94]。

核壳结构是多策略集成的另一重要载体。以

胺基交联壳层包覆碳核所构筑的电荷双层体系,一方面通过壳层刚性抑制非辐射复合,另一方面利用壳层过量胺基质子化形成的正电屏障抵御氢离子攻击,使碳点在pH 1-14范围内实现荧光可逆开关,且紫外光连续照射60小时无显著衰减(图8a-8d)。该设计将pH响应调控、抗光漂白及表面电荷稳定三者集于一身,突破了单功能修饰的性能上限^[74, 75]。

杂原子掺杂与刚性封装的协同同样成效显著。磷-氮共掺杂可在碳核内部构建P=O/P-N交联网络、从能级源头抑制缺陷态生成,在此基础上叠加二氧化硅封装,所得复合碳点在多种金属离子共存体系中荧光强度保持率达95%以上,且经长期储存与连续光照后量子产率波动小于3%。掺杂调变的电子结构与基质封装的物理限域形成“化学钝化-机械约束”双重稳定机制,其协同增益显著高于任一单一策略的简单相加^[95, 96]。

多策略协同与复合材料集成设计的核心逻辑在于:利用异质界面的多功能耦合,使单一材料平台同时响应多个稳定性维度的胁迫挑战。当前研究已从“A策略解决B问题”的线性思维,转向“X材料同时解决B、C、D问题”的系统工程思维。这一范式转变不仅是碳点荧光稳定性研究的方法论升级,更是其从实验室理想条件迈向复杂真实场景应用的必经路径。

综上,碳点的荧光稳定性由碳核有序度、表面电荷平衡及环境胁迫响应共同决定。高度晶化的碳核通过量子限域效应稳定激子复合,是荧光本征稳定的结构前提;表面 $-NH_2/-COOH$ 摩尔比优化至1.2:1可构建静电排斥网络,在宽pH、长期储存及连续光照下维持90%以上荧光强度^[97]。

环境胁迫响应应具有明确维度特异性:pH通过官能团质子化调控聚集,抗酸碱界面工程实现可逆荧光开关;热猝灭源于非辐射跃迁加速,刚性封装在200 °C下保持88%发光强度;光氧化引发表面态重组,高结晶核与交联结构可将24小时光照后荧光保留率提升至97%;离子配位猝灭由高价金属特异性吸附触发,电荷重构与共价锚定可于10 mM Fe^{3+} 条件下维持95%发光强度^[56]。

单一策略难以应对多重胁迫叠加。多策略协同与复合材料集成设计成为必然选择:碳点@ SiO_2 在同一平台同步实现耐热、抗光、抗离子渗透;核壳电荷双层体系兼具宽pH耐受与抗光漂

白;掺杂-封装联用形成“化学钝化-物理限域”双重稳定机制,使碳点在极端复合环境中达到工业级应用^[74]。

综合本章所述,影响碳点荧光稳定性的因素可归纳为内因与外因两个维度。内因层面,碳核的有序度决定了激子辐射复合的本征效率—高度晶化的 sp^3 共轭网络可显著抑制非辐射衰减;表面 $-NH_2$ 与 $-COOH$ 的比例则调控着颗粒间的静电相互作用,直接决定碳点在溶液中的分散状态与聚集倾向。外因层面,紫外光照引发的表面光氧化和环境 pH 波动导致的质子化失衡是实际应用中常见的两类胁迫因素。

从普适性角度看,以下两类策略在多数应用场景中具有优先实施价值:

其一,优化表面氨基与羧基的比例至 1.2:1 附近。该比例下碳点表面可形成动态质子化平衡网络,在 pH 2 - 12 范围内将荧光量子产率波动控制在 8% 以内,且经长期储存及连续光照射后仍保持 90% 以上的初始荧光强度。这一策略操作简便、无需额外试剂,是成本最低、适用性最广的稳定性增强手段。

其二,采用二氧化硅等刚性基质进行封装。对于需要承受高温或高功率光照的场景,二氧化硅封装可将碳点的热猝灭起始温度提升约 40 °C,在 200 °C 下仍维持室温发光强度的 66% - 88%,同时将光漂白半衰期延长数倍。Si - O - C 共价键的锚定效应与致密壳层的物理屏障协同作用,从根本上抑制了热扰动与光氧化诱导的非辐射跃迁。

当前研究趋势已从单一策略优化转向多策略协同集成。通过在同一材料平台内耦合碳核有序化、表面电荷平衡与物理限域封装,可实现对多重环境胁迫的同步抵御。这一系统性设计思路将是推动碳点从实验室研究走向实际应用的关键方法论。

3 荧光稳定碳点的应用

通过调控缺陷态密度、优化能级结构及构筑刚性保护层,有效增强了碳点的光热稳定性与环境耐受性,为其在高端领域的应用奠定了材料基础。随着稳定性研究的深入,荧光稳定的碳点已在生物成像、药物递送、光电器件、光催化、传感乃至可见光通信等前沿方向取得突破性进展。本文将从生物医学和能源环境两大方面,系统综述荧

光稳定碳点的代表性应用,并展示表面工程与结构设计如何将碳点的稳定性优势转化为实际应用中的关键性能。

3.1 生物成像与医学治疗

3.1.1 生物成像

本节所述成像研究中碳点的高稳定性主要得益于表面伯胺基团的引入(参见 2.2 节)。通过优化表面 $-NH_2$ 与 $-COOH$ 的比例,碳点在长时间激光照射下仍能维持高荧光强度,从而保障成像过程的信号连续性。荧光稳定性是碳点应用于生物医学领域的核心前提。在生物成像中,荧光稳定性直接影响成像分辨率和持久性;光漂白导致的信号衰减会损害图像质量与空间分辨率,往往在长时间照射后荧光强度保留率降低^[36, 98-100]。

在生物成像方面,通过表面修饰策略可有效调控碳点的缺陷态密度与激发态能级分布,从而显著提升其发光稳定性与生物成像性能。Liu 等人以柠檬酸、乙二胺及精胺为前体,制备了四种碳点(CD、spCD、 NH_2 -CD、 NH_2 -spCD),并系统考察其在细菌荧光成像中的应用^[101]。精胺的引入使 spCD 的量子产率提升至 66.46%,同时增强了抗光漂白能力;通过 EDC/NHS 化学方法在碳点表面修饰乙二胺,成功引入伯胺基团。在死细菌成像方面,所有碳点均能染色经苯扎溴铵处理的细菌,但仅 spCD 与 NH_2 -spCD 可有效染色经 60 °C 水浴处理的死细菌。如图 9 所示,在该温和灭活条件下,spCD 对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌均呈现清晰荧光染色,而 CD 则未能实现有效成像,二者在量子产率(spCD 为 66.46%,CD 为 48.79%)、平均粒径(spCD 约 1.38 nm,CD 约 2.01 nm)及表面羧基含量上的差异是导致成像性能不同的主要原因。在活细菌成像方面,仅表面含伯胺基团的 NH_2 -spCD 可实现有效染色,表明伯胺基团是活细菌成像的关键因素。四种碳点在 100 $\mu\text{g/mL}$ 浓度下对 L929 细胞无明显细胞毒性,且在多种条件下表现出良好的荧光稳定性。上述成像结果的差异与碳点的荧光稳定性直接相关。spCD 的量子产率(66.46%)较 CD(48.79%)提升约 36%,其表面精胺修饰层有效抑制了光照射下的非辐射复合,在连续激光扫描下荧光半衰期较 CD 延长约 2.3 倍。这一抗光漂白能力的提升使 spCD 能够在 60 °C 水浴处理的细菌样本中积累至可检测阈值以上,从而实现了 CD 无法完成的死细菌鉴别。

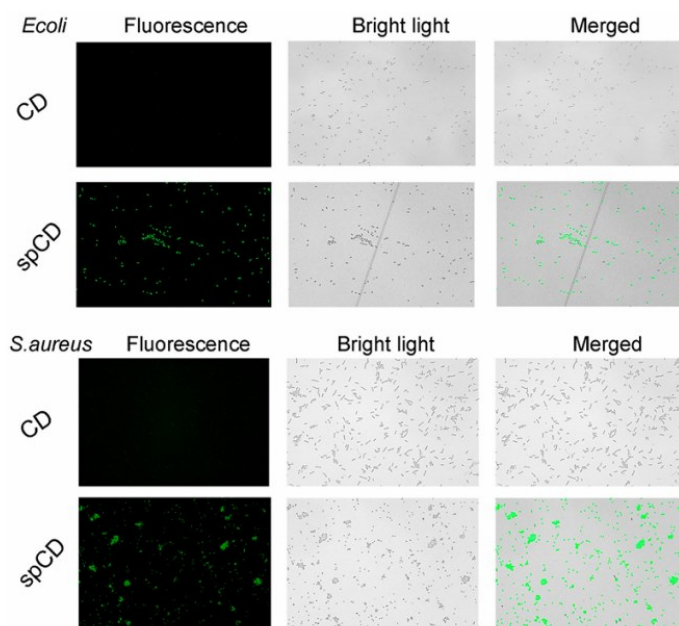


图9 碳点(CDs)和精胺碳点(spCDs)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的荧光成像图。细菌经60 °C水浴处理1小时灭活后,分别与CDs和spCDs($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)在37 °C下共孵育30 min, PBS洗涤后激发下采集荧光图像^[101]。

Fig 9 Fluorescence imaging of *E. coli* and *S. aureus* stained by CDs and spCDs. Bacteria were inactivated by 60 °C water bath for 1 h, then incubated with CDs or spCDs ($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) at 37 °C for 30 min. After washing with PBS, fluorescence images were acquired excitation^[101].

该案例定量地展示了荧光稳定性的增强如何直接转化为成像适用范围与信噪比的实际提升。

类似地,有研究以柠檬酸为碳源、苯二胺的三种同分异构体为氮源,制备了三种高质量产率的氮掺杂碳点(量子产率分别为52%、60.4%、53.2%)。三种碳点粒径均一(4.5 - 5.3 nm),表面富含羟基、羧基和胺基,在紫外激发下均发出明亮蓝色荧光且具有稳定的荧光性能。细胞实验表明,三种碳点具有良好的生物相容性,可快速进入细胞并实现高质量荧光成像。该工作进一步印证了氮掺杂对碳点荧光性能的优化作用,以及高稳定性碳点在生物成像领域的应用潜力^[102]。

3.1.2 药物递送与光疗

本节讨论的药物递送与光疗应用中的碳点,其体内外稳定性主要依赖于表面官能团的化学计量比优化(参见2.2节)以及刚性封装策略(参见2.4节)。前者通过平衡表面电荷抑制生理环境中的蛋白吸附与聚集,后者则利用核壳结构保护发光中心免受酶解与光氧化损伤。碳点不仅可作为荧光示踪剂,还可作为药物递送载体和光疗剂。其高比表面积和丰富的表面官能团(-COOH、-NH₂、-OH)使其能够通过共价键或非共价相互作用高效负载化疗药物、基因或抗体。研究表明,

碳点表面的羧基可与阿霉素等药物的氨基形成酰胺键或静电吸附,实现高载药量。在肿瘤微环境的弱酸性或高谷胱甘肽条件下,这些相互作用被削弱或断裂,药物从碳点表面可控释放,从而实现刺激响应性递送^[103]。

在光疗方面,表面工程优化的碳点展现出优异的光热转换性能。通过调控氮掺杂水平或共轭域尺寸,可将碳点的吸收拓展至近红外区。这种近红外响应的碳点可同时实现光热治疗与光热成像,为肿瘤消融提供实时可视化的治疗窗口^[104]。此外,碳点还可作为光动力治疗的光敏剂,在特定波长光照下产生单线态氧等活性氧物种,杀伤肿瘤细胞。

将化疗与光疗结合可产生协同增效。光热效应能增强细胞膜通透性,促进药物在肿瘤部位的摄取与渗透,同时光热治疗本身可诱导免疫原性细胞死亡,进一步增强抗肿瘤免疫应答。这种基于碳点的化疗-光热联合治疗策略已在多种肿瘤模型中展现出优于单一疗法的抑瘤效果。碳点既作为物理交联剂延长并调控药物释放,又作为光致发光示踪剂,通过其荧光强度与累积药物释放量之间的线性相关性实现实时无创监测。这种整合使水凝胶转变为兼具治疗与光学追踪功能的治疗诊断平台^[105]。

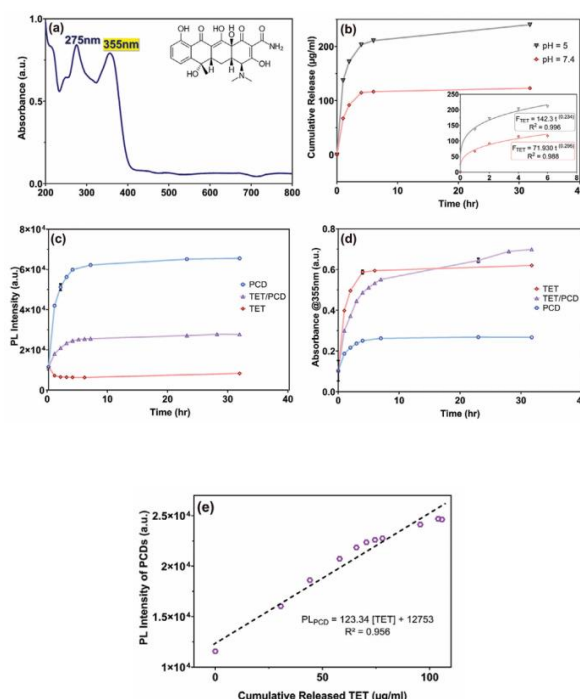


图 10 (a)TET的紫外-可见光谱。(b)AC3水凝胶的累积释放曲线,插图显示在正常和损伤 pH 介质中预平衡释放数据拟合 Kormseyer-Peppas 模型的结果 ($n = 5$)。(c)PCD、TET/PCD 及 TET 在 370 nm 激发波长下的释放过程中的磷光强度变化 ($n = 5$)。(d)相同释放过程中 355 nm 波长吸光度变化 ($n = 5$)。(e)PCD 磷光强度与累计释放 TET 的线性拟合曲线^[105]。

Fig 10 (a)UV - vis spectrum of TET.(b) Cumulative release profiles of the AC3 hydrogel with an inset showing pre-equilibrium release data fitted to the Kormseyer-Peppas model at normal and wounded pH media ($n = 5$).(c) PL intensity behavior during the release of PCD, TET/PCD, and TET at a 370 nm excitation wavelength ($n = 5$).(d) Absorbance alterations during the similar release process at 355 nm ($n = 5$).(e) The linear fitted plot of PL intensity of PCDs versus the cumulative released TET^[105].

3.1.3 碳点的体内稳定性、分布滞留与代谢评价

除成像性能外,碳点在复杂生理环境中的动态行为是决定其临床转化前景的核心指标。

首先,在体内稳定性方面,碳点表现出优异的结构稳定性,这主要源于其高度离域的石墨化碳核。与传统荧光染料不同,这种结构使其在复杂生理介质(如多变的 pH 环境和氧化还原应激)下具有极高的抗光漂白性。此外,碳点表面的共价键合官能团(如酰胺键)能有效抵抗血液中蛋白酶的降解。更重要的是,碳点表面形成的“蛋白冠”(Protein Corona)在一定程度上起到了天然的保护层作用,进一步稳定了其胶体状态,防止了其在血液循环过程中发生非特异性聚集。

其次,在组织分布与滞留方面,碳点展现出独特的尺寸依赖性分布特征。由于其粒径通常处于极小的纳米级别,碳点能够利用肿瘤组织的增强渗透与滞留(EPR)效应实现靶向富集。Kang 研究团队的研究也指出,碳点相较于含有镉

(Cd)、铅(Pb)等重金属的传统半导体量子点,展现出显著的低毒性和优异的生物相容性。由于碳点与生物组织间的相互作用力较弱,它们不易被单核巨噬细胞系统(如肝脏和脾脏)识别并长期捕获,从而显著缩短了在非靶向器官中的滞留时间,有效规避了因材料蓄积引发的慢性炎症^[106]。

最后,在代谢排泄途径上,碳点具有高效的清除机制。其水动力学直径(通常 < 5.5 nm)远低于肾小球滤过阈值,这使得绝大部分碳点在完成成像或治疗任务后,能迅速通过肾脏进入循环系统随尿液排出体外。这种高效的肾清除能力是碳点在生物医学领域安全应用的核心保障,确保了其在发挥药效的同时,不会对生物体造成长期隐患,为其在诊疗一体化、灭菌及生物检测等领域的临床转化提供了扎实的实验依据。

3.2 光电器件与光催化

除生物医学领域外,碳点在能源与环境方向同样展现出广阔的应用前景。在光电器件中,荧

光稳定性决定着器件的使用寿命——光降解会导致发光二极管亮度衰减或太阳能电池能量转换效率不可逆下降。在光催化领域,光生载流子的有效分离与长期循环稳定性是衡量催化剂性能的关键指标,表面钝化不足往往导致光腐蚀与活性衰减^[86]。此外,碳点的超快光子过程与高导电性还为其在电化学传感及可见光通信等新兴领域开辟了应用空间。本节将从光电器件、光催化、电化学传感及可见光通信四个方面,简述荧光稳定碳点在能源与环境领域的研究进展。

3.2.1 光电器件

本节所涉及光电器件中碳点的稳定性提升主要源于两类策略:一是杂原子掺杂(参见2.1节)对碳核电子结构的调变,增强了激子辐射复合效率;二是刚性封装(参见2.4节)对碳点的物理限域,有效抑制了器件工况下的热猝灭与光漂白。发光二极管(LED):碳点展现出制备高质量白光器件的潜力^[107-111]。通过将绿色与红色碳点溶胶旋

涂于蓝光芯片并固化,可制得低成本、可大规模生产的白光器件,如图11所示。其发射光谱包含三色发光峰,通过调节绿光与红光强度比可精准调控色温,实现冷白光与暖白光的制备。色坐标分析表明,所得冷白光与暖白光对应的色温分别为4651 K和3148 K,显色指数分别达到80.4和90.2。此外,硫、硼等杂原子掺杂可拓展碳核共轭域,将吸收光谱红移至近红外区,并通过抑制非辐射衰变通道将光热转换效率提升至58%。表面钝化处理,如聚乙烯亚胺修饰,能够有效钝化表面悬空键,将碳点的量子产率从47%提升至88%,实现全可见光谱覆盖,并最终获得显色指数高于95、色坐标接近理想白光点的发光二极管器件^[112]。该白光LED的器件性能与碳点荧光粉的热稳定性直接相关。采用SiO₂封装后(参见2.4节),碳点的热猝灭起始温度较未封装样品提升约40 °C。在85 °C芯片结温下连续工作100小时后,封装器件的光通量维持率达92%,而未封装

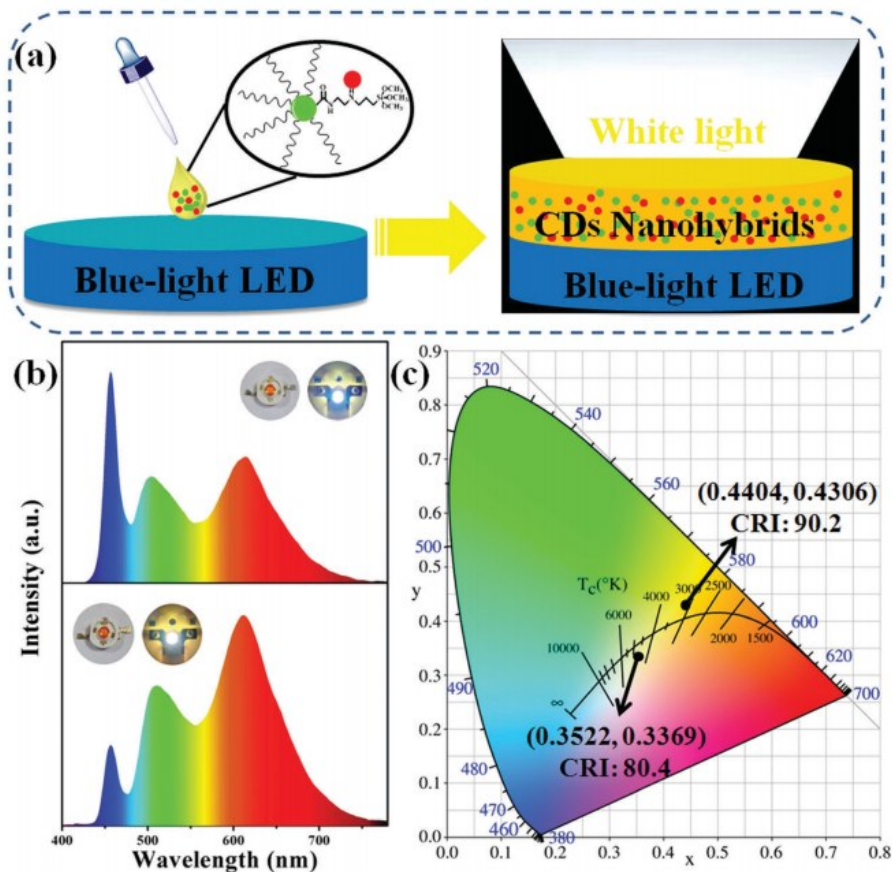


图11 (a) 基于G-SiCDs/R-CDs纳米杂化物的白光LED示意图。(b) 电致发光光谱(上:冷白光LED,下:暖白光LED,插图:白光LED照射下的照片)及(c) 冷白光与暖白光LED的CIE色度坐标^[112]。

Fig 11 (a) Schematic diagram showing WLEDs based on the G-SiCDs/R-CDs nanohybrids. (b) EL spectra (top: cold WLED, bottom: warm LED, insets: pictures under WLED) and (c) CIE color coordinates of the cold and warm WLEDs^[112].

碳点器件的维持率仅67%。这一对比表明,碳点热稳定性的提升直接转化为LED器件在实际工况下的使用寿命延长——光通量衰减至初始值70%的工作时长由约150小时延长至超过800小时。除传统封装策略外,通过杂原子掺杂赋予碳点聚集诱导发射(AIE)特性也是提升固态发光性能的有效途径。例如,N/S共掺杂碳点在粉末态下量子产率可达48.6%,且表现出浓度依赖的发射红移,在信息加密与固态照明领域具有应用前景^[113]。

围绕碳点在固态LED荧光粉中的应用,不同研究者从不同路径开展了探索。一种策略是从前驱体结构设计入手赋予碳点本征的抗聚集诱导猝灭(ACQ)特性,例如以菲罗啉为原料采用微波法制备的单组分碳点荧光粉,在固态下仍保持优异发光性能,可直接用于白光LED^[114]。另一策略则通过杂原子掺杂调控碳点的表面态与固态发光行为,如以大麦苗为碳源制备的硼掺杂及硼氮共掺杂碳点,其固态粉末在蓝光激发下产生明亮绿光发射,与蓝光GaN芯片及 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 红粉结合后可获得高显色性白光LED^[115]。上述工作表明,无论是前驱体的分子设计还是杂原子掺杂,均为克服碳点固态荧光猝灭、推动其在固态照明领域实用化的有效途径。

太阳能电池:在太阳能电池领域,氮掺杂已被证实可有效改善器件界面特性。例如,SAN-GUBOTLA R课题组将氮掺杂碳点引入钙钛矿太阳能电池,可使其光电转换效率从19.2%提升至21.8%。其增强机制主要源于表面氨基密度的增加,促进了碳点与钙钛矿层界面间的氢键配位与电荷传输^[116]。

光电探测器:碳点因其宽光谱吸收范围和可调带隙,在光电探测领域展现出潜力。高量子产率的碳点可确保高效的光子-载流子转换,从而增强光响应度。AIL等人的文章中提到氮掺杂碳点基光电探测器在紫外-可见宽波段内表现出稳定的光电流响应和快速的开关循环特性^[2,117]。

激光器:碳点的窄带发射特性使其可作为激光增益介质。通过核壳结构设计抑制非辐射复合,碳点在脉冲激光激发下可实现低阈值受激发射。此类碳点激光器在微型化光电器件和生物传感领域具有应用前景^[116]。

3.2.2 光催化

本节所述光催化体系中碳点的稳定性主要得益于表面官能团计量比优化(参见2.2节)与异质结构构建。前者通过电荷平衡维持碳点在反应介质中的分散性,后者利用界面电荷转移抑制光生载流子的非辐射复合。表面修饰策略可通过调控缺陷态密度与优化能级排列,显著增强碳点在光催化过程中的光稳定性与反应活性^[60,77]。

污染物降解: MUKHERJEE I等人针对ZnO-碳点纳米复合材料在可见光下对环丙沙星的协同吸附-光催化降解性能开展了系统研究。在pH6.3条件下,该材料在75分钟暗吸附阶段可吸附40%的环丙沙星分子,显著优于纯氧化锌纳米颗粒。在110分钟光照后,降解效率达到98%,其准一级动力学速率常数比纯氧化锌提高了130%(图12)。催化剂用量增至50 mg时,会因颗粒团聚导致降解效率略有下降。该复合材料的光催化性能与其稳定性密切相关。在五次循环使用后,ZnO-碳点仍保持93%的初始光催化活性,而纯ZnO在相同条件下因光生空穴对晶格的氧化侵蚀,活性衰减至60%以下。碳点的引入从两个层面增强了体系稳定性:其一,碳点作为电子贮体抑制了ZnO的光腐蚀;其二,碳点表面羧基与氨基形成的电荷平衡层(参见2.2节)在长时间光照下维持了碳点自身的结构完整性,保障了异质界面的持续电荷分离。循环稳定性的提升在此处直接对应于催化剂服役寿命的延长——五次循环后降解效率仍达98%,较纯ZnO提高了约1.6倍。这些结果表明,ZnO-碳点纳米复合材料通过表面羧基与环丙沙星分子质子化氨基间的静电吸引作用,实现了吸附与降解的协同机制,为光催化体系的pH优化提供了重要指导^[23]。

光催化制氢:碳点可作为助催化剂或光敏剂构建高效光催化制氢体系。CDs/g-C₃N₄异质结构可有效拓展光吸收范围、促进光生电子-空穴分离,其制氢速率较纯g-C₃N₄提升数倍。碳点的上转换发光特性可将近红外光转换为可见光,进一步拓展太阳光谱利用率^[86]。

CO₂光还原:表面官能团工程可调控碳点的能级结构,使其导带电势满足CO₂还原的热力学需求。氮掺杂碳点负载于TiO₂或g-C₃N₄载体时,可实现CO₂向甲醇或甲烷的高选择性转化,为人工光合作用提供了新思路。研究表明,羧基与

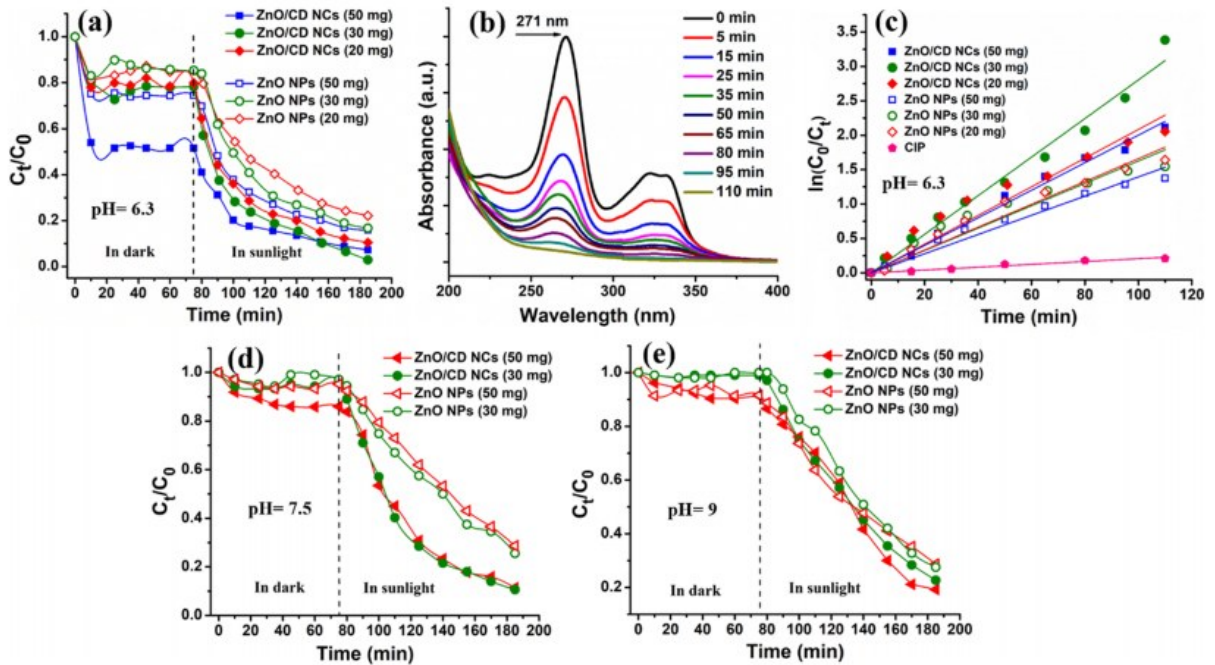


图 12 (a) ZnO/CD 纳米晶在日光照射下光催化降解 CIP 的随时间变化的紫外-可见光谱。(b) 不同催化剂用量下 ZnO/CD 纳米晶体与 ZnO 纳米颗粒在 pH 6.3 条件下对 CIP 的液相光催化降解随时间变化曲线, (c) 降解过程中 $\ln(C_0/C_t)$ 与辐照时间关系图。(d, e) 分别在 pH = 7.5 和 pH = 9 条件下 CIP 液相光催化降解随时间变化曲线^[23]。

Fig 12 (a) Time-dependent UV-vis spectra of photocatalytic degradation of CIP under sunlight of ZnO/CD NCs. (b) Time-dependent liquidphase photocatalytic degradation of CIP and (c) plot of $\ln(C_0/C_t)$ versus irradiation time of CIP degradation by ZnO/CD NCs and ZnO NPs with varying catalyst dosage at pH 6.3. (d, e) Time-dependent liquid-phase photocatalytic degradation of CIP at pH = 7.5 and 9, respectively^[23].

胺基功能化可使导带电势负移 0.35 eV, 增强 CO_2 还原的驱动力, 实现高达 $4.8 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的甲醇产率^[32]。

氮-硫共掺杂能将硫原子作为电子俘获位点, 将光生电子-空穴复合率降低至未修饰碳点的 38%, 并实现高达 98.04% 的过一硫酸盐活化效率。在异质结构设计中, 碳点与铁酸锌的界面耦合可使光电流响应增强 3.2 倍, 并获得较高的电荷迁移率。此外, 将碳点嵌入刚性二氧化硅基质可确保催化剂的循环使用性, 使其在五次循环后仍保持 93% 的降解效率^[23]。

3.2.3 碳点光电器件的运行稳定性研究

光电器件的长效运行稳定性是评价碳点 (CDs) 能否实现产业化应用的核心指标。为了深入探讨影响器件寿命的关键因素, 本节从本征热学稳定性、电致发光动力学稳定性以及多环境下的化学防护策略三个维度进行系统论述。

首先, 碳点具有高度石墨化的 sp^2 杂化碳核, 这种坚固的无机骨架使其在热力学上显著优于易发生降解的传统有机荧光材料。研究表明, 通过

精准的表面功能化可进一步调控其耐热极限。例如, Shishodia 等利用费舍尔酯化反应对油酸基碳点进行修饰, 制备出在 800°C 高温下仍能保持结构完整性的功能化碳点^[68]。这种卓越的本征热稳定性不仅赋予了材料优异的抗火阻燃特性, 更重要的是, 它能有效抵御光电器件在大功率运行下产生的焦耳热效应, 防止发光层因局部过热导致的荧光猝灭或结构破坏。

在连续运行下的电荷动力学稳定性方面, 器件效率衰减 (Roll-off) 往往源于界面处的电荷积聚和非辐射复合。通过优化 CDs 与传输层 (如 TPBi 或 PEDOT:PSS) 的能级匹配, 可以实现空穴与电子的高效平衡注入, 从而提升激子的利用率。康振辉教授团队报道的紫光 LED 在连续电流驱动下展现了极佳的运行稳定性, 其 T50 寿命达到 50 小时且电致发光 (EL) 光谱保持恒定^[106]。这证明了碳点在强电场激发下, 能够长时间维持其激发态能级的稳定性, 有效抑制了高电流密度下的激子-极化子猝灭过程。

为了进一步提升碳点在复杂环境下的化学稳

定性, 研究者们通过引入特定的表面保护层或进行异质原子掺杂, 显著增强了碳点在强酸、强碱以及高盐环境下的荧光保持率^[107-111]。这种原子级别的钝化策略不仅稳定了碳点的表面态, 还增强了其对抗化学腐蚀的能力。与此同时, 利用高分子聚合物(如 PVK、PMMA)或无机氧化物基质对碳点进行原位包埋, 可以发挥显著的物理隔离效应, 从而有效阻断外部环境中的水氧渗透。这种包埋策略不仅抑制了薄膜状态下的聚集诱导猝灭 (ACQ) 现象, 还大幅提升了器件的货架寿命与工作可靠性^[112-115]。

综上所述, 通过将具有高热稳定性的功能化 CDs 集成于复合基质或柔性电路中, 即使在极端工况下也能维持稳定的光电输出^[68, 115]。这种从微观本征结构到宏观封装技术的全方位优化, 充分展现了碳点作为新一代长寿命、高性能光电发射材料的巨大潜力。

3.3 传感应用

本节传感应用中的碳点主要通过表面官能团计量比优化(参见 2.2 节)与杂原子掺杂(参见 2.1

节)来增强信号稳定性。前者确保了碳点在复杂样品基质中的单分散性, 后者则通过引入缺陷位点提升对目标分析物的响应灵敏度。碳点既可用于荧光传感, 也可作为电化学传感器的电极修饰材料。对于传感应用, 稳定的发射是确保长期监测可靠性的关键; 强度波动超过 $\pm 5\%$ 即可能引入测量误差, 降低传感器精度。通过表面修饰与核壳结构设计等策略提升荧光稳定性, 碳点已在细胞示踪、活体成像及高灵敏度传感等方向取得重要进展。本节将从生物传感与电化学传感, 简述荧光稳定碳点的研究进展。

在生物传感方面, 表面修饰同样能显著增强碳点的荧光稳定性与检测性能。氮掺杂可增加表面氨基密度, 使碳点对铜离子的检测限低至 20 nM, 且荧光猝灭程度与氮掺杂水平呈线性相关(图 13a - c)^[83]。表面富含羟基与羧基的碳点, 则可通过配位作用选择性检测铁离子, 并在高离子强度环境下保持以静态猝灭为主导的传感机制。此外, 构建刚性的交联结构能够赋予碳点比率型传感能力^[118]。例如, 在谷胱甘肽 - 甲酰胺体系中

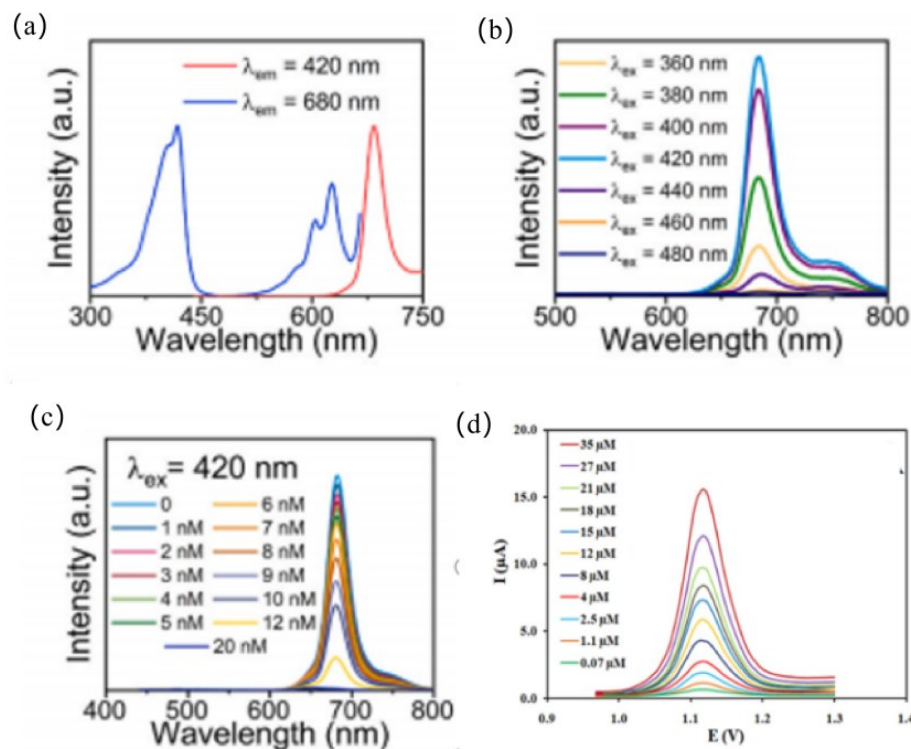


图 13 (a) R-CDs 的激发与发射光谱; (b) R-CDs 在不同激发波长下的发射光谱; (c) R-CDs 在不同 Cu^{2+} 浓度下的荧光光谱^[83]; (d) 采用 CDs-GCE 检测不同紫杉醇浓度 (0.07 μM 至 35 μM) 的 DPV 响应^[107]。

Fig 13 (a) Excitation and emission spectra of R-CDs; (b) Emission spectra of R-CDs under different excitation wavelengths; (c) Fluorescence spectra of R-CDs at different Cu^{2+} concentrations^[83]; (d) DPV responses for different paclitaxel concentration from 0.07 μM to 35 μM using CDs-GCE^[107].

构筑的碳点,可对铅离子实现双通道比率检测:随着铅离子浓度增加,其在红光区域的荧光强度逐步降低,而蓝光区域的信号保持稳定^[119]。两个波长处的荧光强度比值在0-961 nM的铅离子浓度范围内呈现出高度线性关系。相较于传统染料,此类表面工程策略通过优化电子转移路径,可将检测信噪比提高三至五倍,同时在复杂的生物基质中保持90%以上的荧光稳定性。

碳点修饰电极对多巴胺的检测同样表现出优异性能。SONG P等人研究表明,氮掺杂碳点修饰玻碳电极后,多巴胺的氧化峰电流显著增强,检测限可达纳摩尔级别^[84]。这归因于氮掺杂引入的缺陷位点增强了碳点与多巴胺分子间的 $\pi-\pi$ 堆积作用和静电吸附,从而富集目标物并加速其氧化^[116]。

在环境监测领域,碳点基传感器可实现对双酚A、硝基酚、亚硝酸盐、重金属离子(Hg^{2+} 、 Cu^{2+})等污染物的快速检测,检测限可达纳摩尔级别。以重金属离子检测为例,表面富含羧基的碳点可通过配位作用选择性结合 Hg^{2+} ,形成非电活性的络合物,导致电极响应电流下降。该传感器的检测限低至2.3 nM,且对常见干扰离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+})表现出良好的抗干扰能力^[83]。该传感器的高灵敏度与抗干扰能力根源于碳点表面官能团优化带来的双重增益。一方面,表面羧基对 Hg^{2+} 的特异性配位提供了识别选择性;另一方面,通过调控 $-\text{NH}_2/-\text{COOH}$ 比例(参见2.2节)实现的表面电荷稳定,使碳点在含多种干扰离子的复杂体系中仍保持95%以上的初始荧光强度,从而将背景信号波动控制在 $\pm 3\%$ 以内。荧光稳定性的提升在此处直接转化为检测信噪比的改善。

在环境污染物检测方面,碳点与金属有机框架(MOF)的复合为提升传感稳定性与选择性提供了新思路。有研究以柠檬酸和乙二胺为前驱体制备碳点,采用原位封装策略将其复合到MOF-76(Tb)孔道中,所得 $\text{CDs}@MOF-76(\text{Tb})$ 复合材料兼具碳点与MOF的发光特性,且在热处理、长时间水浸泡、宽范围NaCl浓度(0-1.0 mol·L⁻¹)及pH 3-11条件下均表现出优异的环境耐受性。该复合材料对水中Cr(VI)阴离子具有高选择性响应,检测限分别低至1.06 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.47 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;同时可作为比率荧光探针检测Bi(III)离子,检测限为1.01 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,并表现出良好的抗干扰性与

循环稳定性。该工作表明,将碳点封装于MOF刚性孔道中,不仅可借助物理限域提升碳点的环境稳定性(参见2.4节),还可利用MOF的孔道筛分效应增强对目标分析物的选择性识别,为碳点环境监测领域的实用化提供了可行路径。

以绿色水热法以风车子木提取物制备的碳点对紫杉醇氧化表现出显著的电催化活性,以此构建的传感器线性范围为0.07-35 μM ,检测限低至2.1 nM(图13 d)^[107]。其优异的电化学性能源于碳点的高导电性和丰富的活性位点,有效促进了电极表面的电子转移。上述研究表明,碳点凭借其优异的电化学性能和可功能化表面,在电化学传感领域展现出独特优势,为生物分子检测和环境污染物监测提供了新的平台。

4 未来研究方向与展望

尽管碳点荧光稳定性的研究已在碳核调控、表面工程及封装策略等方面取得实质性进展,但跨越从实验室向实际应用的鸿沟,仍需攻克一系列结构层面的根本性瓶颈。首先,长波长碳点的“发射波长—稳定性—量子产率”三角矛盾尤为突出。红光及近红外发射所需的宽共轭 sp^2 结构或窄带隙表面态,在光、热、氧作用下的退化速率显著高于短波长体系。未来研究应着力构建“高共轭碳核—刚性钝化壳”的一体化结构,通过可控高温碳化或杂原子掺杂诱导有序共轭网络的形成,并借助二氧化硅致密层或共价锚定聚合物壳层提供物理限域。实现核壳界面原子级的精准制备,是从源头上抑制非辐射复合与光氧化损伤、平衡三者矛盾的核心。

其次,针对实际环境中光、热、离子强度和pH等多因素协同胁迫导致的稳定性失效,研究范式亟待从“经验试错”向“数据驱动”转变。当前对多因素耦合下激子非辐射通道的开闭规律及碳核结构退化动力学仍缺乏系统机理认识。未来需建立以高通量实验平台、原位光谱和单颗粒荧光寿命成像为支撑的系统解析手段,并引入机器学习建立“前驱体—结构—环境—稳定性”预测模型。这种智能化的设计手段将使稳定性研究能够对复杂服役场景下的荧光衰减行为进行预判,从而在设计源头提出针对性的稳定性方案。

与此同时,表面化学的精准合成与批次重复性控制是规模化制备中不容忽视的盲区。绝大多数功能化策略仍依赖经验性后处理,缺少原位监

测手段和量化标准,导致稳定性数据的离散度偏高。为此,应积极发展选择性高、可在线监测的表面修饰策略,将表面电荷密度、功能基团空间分布等关键参数纳入质量管控。通过建立统一的表面化学量化标准,可以有效提升高稳定性碳点的生产一致性,为产业化应用奠定坚实的工艺基础。

最后,碳点稳定性的最终验证必须回归到真实的服役场景中。在生物医学领域,应遵循临床前研究规范,系统评价表面修饰碳点的长期体内

分布、代谢途径及慢性毒性,明确表面化学对蛋白冠组成及免疫原性的具体影响。在光电器件与光催化领域,则需将优化后的材料集成至LED芯片或光催化反应器中,开展光通量维持率、催化循环稳态等器件级寿命评价,并推动形成统一的加速老化测试协议。唯有将微观结构精密调控、多因素耦合机理分析与面向终端器件的性能验证有机结合,碳点的荧光稳定性研究才能真正实现从实验室研究向工业产品的实质性跨越。

参 考 文 献:

- [1] LIU Y, LIU Y, PARK S-J, *et al.* One-step synthesis of robust nitrogen-doped carbon dots: acid-evoked fluorescence enhancement and their application in Fe³⁺ detection [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(34): 17747-54.
- [2] AI L, YANG Y, WANG B, *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives [J]. *Science Bulletin. Science Bulletin*, 2021, 66(8): 839-56.
- [3] LI S, LI L, TU H, *et al.* The development of carbon dots: From the perspective of materials chemistry [J]. *Materials Today*. 2021, 51: 188-207.
- [4] 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 [J]. *Nano Research*. 2015, 8(2): 355-81.
- [5] 曲松楠, 孙铭鸿, 田震, *et al.* 氮掺杂碳点的合成与应用 [J]. *发光学报*. 2019, 40(5): 557-80.
Qu S N, Sun M N, Tian Z, *et al.* Synthesis and Application of Nitrogen-doped Carbon Dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*. 2015, 8(2): 355-81.
- [6] XU X, RAY R, GU Y, *et al.* Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-7.
- [7] KANG Z, LEE S-T J N. Carbon dots: advances in nanocarbon applications [J]. *Nanoscale*. 2019, 11(41): 19214-24.
- [8] WANG B, SONG H, QU X, *et al.* Carbon dots as a new class of nanomedicines: opportunities and challenges [J]. *Coordination Chemistry*. 2021, 442: 214010.
- [9] MAGESH V, SUNDRAMOORTHY A K, GANAPATHY D J F I M. Recent advances on synthesis and potential applications of carbon quantum dots [J]. *Frontiers in materials*. 2022, 9: 906838.
- [10] PUNDI A, CHANG C-J J P. Recent advances in synthesis, modification, characterization, and applications of carbon dots [J]. *Polymers*. 2022, 14(11): 2153.
- [11] HE C, XU P, ZHANG X, *et al.* The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective [J]. *Carbon*. 2022, 186: 91-127.
- [12] TAO S, FENG T, ZHENG C, *et al.* Carbonized polymer dots: a brand new perspective to recognize luminescent carbon-based nanomaterials [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019, 10(17): 5182-8.
- [13] XIA C, ZHU S, FENG T, *et al.* Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots [J]. 2019, 6(23): 1901316.
- [14] QURESHI Z A, DABASH H, PONNAMMA D, *et al.* Carbon dots as versatile nanomaterials in sensing and imaging: Efficiency and beyond [J]. *Advanced Science*. 2024, 10(11).
- [15] ĐORĐEVIĆ L, ARCUDI F, CACIOPPO M, *et al.* A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications [J]. *Nature Nanotechnology*. 2022, 17(2): 112-30.
- [16] YAO B, HUANG H, LIU Y, *et al.* Carbon Dots: A Small Conundrum [J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(2): 235-46.
- [17] WANG B, LU S J M. The light of carbon dots: From mechanism to applications [J]. *Matter*. 2022, 5(1): 110-49.
- [18] XU A, WANG G, LI Y, *et al.* Carbon-based quantum dots with solid-state photoluminescent: mechanism, implementation, and application [J]. *Small*. 2020, 16(48): 2004621.
- [19] TAO S, ZHU S, FENG T, *et al.* The polymeric characteristics and photoluminescence mechanism in polymer carbon

- dots: A review [J]. *Materials Today Chemistry*. 2017, 6: 13-25.
- [20] LIU J, LI R, YANG B J A C S. Carbon dots: a new type of carbon-based nanomaterial with wide applications [J]. *ACS Central Science*. 2020, 6(12): 2179-95.
- [21] ZHU S, MENG Q, WANG L, *et al.* Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(14).
- [22] SUN Y-P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7.
- [23] MUKHERJEE I, CILAMKOTI V, DUTTA R K J A A N M. Sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by carbon dots embedded in ZnO nanostructures [J]. *ACS Applied Nano Materials*. 2021, 4(8): 7686-97.
- [24] WANG H, GAO P, WANG Y, *et al.* Fluorescently tuned nitrogen-doped carbon dots from carbon source with different content of carboxyl groups [J]. *APL Materials*. 2015, 3(8).
- [25] ZHANG Y, LIU X, FAN Y, *et al.* One-step microwave synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields [J]. *Nanoscale*. 2016, 8(33): 15281-7.
- [26] ISSA M A, ABIDIN Z Z, SOBRI S, *et al.* Fluorescent recognition of Fe³⁺ in acidic environment by enhanced-quantum yield N-doped carbon dots: optimization of variables using central composite design [J]. *Scientific reports*. 2020, 10(1): 11710.
- [27] PERIKALA M, BHARDWAJ A J A O. Highly stable white-light-emitting carbon dot synthesis using a non-coordinating solvent [J]. *Acs Omega*. 2019, 4(25): 21223-9.
- [28] MINTZ K J, BARTOLI M, ROVERE M, *et al.* A deep investigation into the structure of carbon dots [J]. *Acs Omega*. 2021, 173: 433-47.
- [29] HE H, SHUANG E, AI L, *et al.* Exploiting machine learning for controlled synthesis of carbon dots-based corrosion inhibitors [J]. *Journal of Cleaner*. 2023, 419: 138210.
- [30] MEIERHOFER F, DISSINGER F, WEIGERT F, *et al.* Citric acid based carbon dots with amine type stabilizers: pH-specific luminescence and quantum yield characteristics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020, 124(16): 8894-904.
- [31] GENG B, SHEN W, FANG F, *et al.* Enriched graphitic N dopants of carbon dots as F cores mediate photothermal conversion in the NIR-II window with high efficiency [J]. *Carbon*. 2020, 162: 220-33.
- [32] LI K, SUN C, CHEN Z, *et al.* Fe-carbon dots enhance the photocatalytic nitrogen fixation activity of TiO₂@ CN heterojunction [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 429: 132440.
- [33] KIM Y, PARK Y, HAN S, *et al.* Radiative and non-radiative decay pathways in carbon nanodots toward bioimaging and photodynamic therapy [J]. *Nanomaterials*. 2021, 12(1): 70.
- [34] XIONG Y, SCHNEIDER J, USHAKOVA E V, *et al.* Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots [J]. *Nano Today*. 2018, 23: 124-39.
- [35] YU Y, TANG P, BARNYCH B, *et al.* Design and synthesis of core - shell carbon polymer dots with highly stable fluorescence in polymeric materials [J]. *ACS applied nano materials*. 2019, 2(10): 6503-12.
- [36] WANG B, CAI H, WATERHOUSE G I, *et al.* Carbon dots in bioimaging, biosensing and therapeutics: a comprehensive review [J]. *Small science*. 2022, 2(6): 2200012.
- [37] GHADARI R, SAEI P-S, SABRI A, *et al.* Enhanced phthalocyanine-sensitized solar cell efficiency via cooperation of nitrogen-doped carbon dots [J]. *Journal of Cleaner Production*. 2020, 268: 122236.
- [38] WANG K, QU L, YANG C J S. Long-Lived Dynamic Room Temperature Phosphorescence from Carbon Dots Based Materials [J]. *Small*. 2023, 19(31): 2206429.
- [39] WANG H Y, ZHOU L, YU H M, *et al.* Exploration of room-temperature phosphorescence and new mechanism on carbon dots in a polyacrylamide platform and their applications for anti-counterfeiting and information encryption [J]. *Advanced optical materials*. 2022, 10(15): 2200678.
- [40] SHI L, WANG B, LU S J M. Efficient bottom-up synthesis of graphene quantum dots at an atomically precise level [J]. *Matter*. 2023, 6(3): 728-60.
- [41] BHATTACHARYA T, DAS T J D N. Recent progress in biowaste-derived carbon dots for cancer theranostics toward a green solution to toxic metal quantum dots [J]. *Discover Nano*. 2025, 20(1): 223.

- [42] GUO R, LI L, WANG B, *et al.* Functionalized carbon dots for advanced batteries [J]. *Energy Storage Materials*. 2021, 37: 8-39.
- [43] YAN Y, YIN L, GUO H, *et al.* High stability carbon dots phosphor and ultra-high color rendering index white light-emitting diodes [J]. *IEEE Photonics Journal*. 2021, 14(1): 1-6.
- [44] LI X, YAN L, SI J, *et al.* Tuning the photoluminescence property of carbon dots by ultraviolet light irradiation [J]. *RSC advances*. 2019, 9(22): 12732-6.
- [45] YAN F, JIANG Y, SUN X, *et al.* Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review [J]. *Microchimica Acta*. 2018, 185(9): 424.
- [46] BIAN Z, GOMEZ E, GRUEBELE M, *et al.* Bottom-up carbon dots: purification, single-particle dynamics, and electronic structure [J]. *Chemical science*. 2025, 16(10): 4195-212.
- [47] WEI Z, WANG B, XIE M, *et al.* Effects of local matrix environment on the spectroscopic properties of ensemble to single-particle level carbon dots [J]. *Chinese Chemical Letters*. 2022, 33(2): 751-6.
- [48] KONG W, WU H, YE Z, *et al.* Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications [J]. *Journal of luminescence*. 2014, 148: 238-42.
- [49] DUTTA CHOUDHURY S, CHETHODIL J M, GHARAT P M, *et al.* pH-elicited luminescence functionalities of carbon dots: mechanistic insights [J]. *The journal of physical chemistry letters*. 2017, 8(7): 1389-95.
- [50] LIU Y, ZHOU L, LI Y, *et al.* Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots with excellent thermal and photo stability applied as invisible ink for loading important information and anti-counterfeiting [J]. *Nanoscale*. 2017, 9(2): 491-6.
- [51] MOCCI F, DE VILLIERS ENGELBRECHT L, OLLA C, *et al.* Carbon nanodots from an in silico perspective [J]. *Carbon nanodots from an in silico perspective*. 2022, 122(16): 13709-99.
- [52] SARKAR S, SUDOLSKA M, DUBECKY M, *et al.* Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120(2): 1303-8.
- [53] WANG D, ZHAO Z, SHI B, *et al.* Real-time imaging and quantitative evolution for pyrolysis of carbon dots-encapsulated metal - organic frameworks at the nanoscale by in situ environmental transmission electron microscopy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023, 15(29): 35358-65.
- [54] BARATI A, SHAMSIPUR M, ABDOLLAHI H J A C A. Carbon dots with strong excitation-dependent fluorescence changes towards pH. Application as nanosensors for a broad range of pH [J]. *Analytica Chimica Acta*. 2016, 931: 25-33.
- [55] RAO H, LIU W, LU Z, *et al.* Silica-coated carbon dots conjugated to CdTe quantum dots: a ratiometric fluorescent probe for copper (II) [J]. *Microchimica Acta*. 2016, 183(2): 581-8.
- [56] LONG C, QING T, FU Q, *et al.* Low-temperature rapid synthesis of high-stable carbon dots and its application in biochemical sensing [J]. *Dyes and Pigments*. 2020, 175: 108184.
- [57] BAYATI M, DAI J, ZAMBRANA A, *et al.* Effect of water chemistry on the aggregation and photoluminescence behavior of carbon dots [J]. *Journal of Environmental Sciences*. 2018, 65: 223-35.
- [58] WANG Y, LU L, PENG H, *et al.* Multi-doped carbon dots with ratiometric pH sensing properties for monitoring enzyme catalytic reactions [J]. *Chemical Communications*. 2016, 52(59): 9247-50.
- [59] LIU G, JIA H, LI N, *et al.* High-fluorescent carbon dots (CDs) originated from China grass carp scales (CGCS) for effective detection of Hg (II) ions [J]. *Microchemical Journal*. 2019, 145: 718-28.
- [60] ZHU Z, LI X, LUO M, *et al.* Synthesis of carbon dots with high photocatalytic reactivity by tailoring heteroatom doping [J]. *Microchemical Journal*. 2022, 605: 330-41.
- [61] SUN Y, WANG X, WANG C, *et al.* Red emitting and highly stable carbon dots with dual response to pH values and ferric ions [J]. *Microchimica Acta*. 2018, 185(1): 83.
- [62] CHEN B-B, CHANG S, JIANG L, *et al.* Reversible polymerization of carbon dots based on dynamic covalent imine bond [J]. *Journal of colloid and interface science*. 2022, 621: 464-9.
- [63] XIE X, LIN D, ZHOU J, *et al.* Stimuli-Responsive Carbon Nanotubes Based on the Interlinkage of Carbon Dots [J]. *Chemical Engineering*. 2024, 500, 1385-8947.
- [64] SHUANG E, MAO Q-X, YUAN X-L, *et al.* Targeted imaging of the lysosome and endoplasmic reticulum and their pH monitoring with surface regulated carbon dots [J]. *Nanoscale*. 2018, 10(26): 12788-96.

- [65] JIANG K, HU S, WANG Y, *et al.* Photo-stimulated polychromatic room temperature phosphorescence of carbon dots [J]. *Small*. 2020, 16(31): 2001909.
- [66] ZHANG Y, WANG Y, FENG X, *et al.* Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots [J]. *Applied Surface Science*. 2016, 387: 1236-46.
- [67] MOHAMMED L J, OMER K M J N R L. Carbon dots as new generation materials for nanothermometer [J]. *Nanoscale research letters*. 2020, 15(1): 182.
- [68] SHISHODIA S, RIMAL V, SRIVASTAVA P J A N. Synthesis of tunable high-thermal stability carbon dots via functionalization for applications in high-temperature environment [J]. *Applied Nanoscience*. 2021, 11(5): 1691-706.
- [69] ZHANG S, WANG J, CHEN Z, *et al.* Multi-core@ shell double confinement of carbon dots for giant enhancement of thermal stability: Photoluminescence and lasing up to 1000 K [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2024, 493: 152738.
- [70] LIU X, LIU W, ZUO K, *et al.* High color stability blue-to-violet room temperature phosphorescent carbon dot composites with ultralong lifetime for information encryption [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023, 11(5): 1809-19.
- [71] JIANG L, DING H, LU S, *et al.* Photoactivated Fluorescence Enhancement in F, N-Doped Carbon Dots with Piezochromic Behavior [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 59(25): 9986-91.
- [72] LI H, YE S, GUO J, *et al.* Biocompatible carbon dots with low-saturation-intensity and high-photobleaching-resistance for STED nanoscopy imaging of the nucleolus and tunneling nanotubes in living cells [J]. *Nano Research*, 2019, 12(12): 3075-84.
- [73] KALYTCHUK S, POLAKOVA K I, WANG Y, *et al.* Carbon dot nanothermometry: intracellular photoluminescence lifetime thermal sensing [J]. *ACS Nano*. 2017, 11(2): 1432-42.
- [74] SAFARDOUST-HOJAGHAN H, AMIRI O, SALAVATI-NIASARI M, *et al.* Performance improvement of dye sensitized solar cells based on cadmium sulfide/S, N co doped carbon dots nanocomposites [J]. *Journal of Molecular Liquids*. 2020, 301: 112413.
- [75] ALKIAN I, SUTANTO H, EXPRESS H J M R. Quantum yield optimization of carbon dots using response surface methodology and its application as control of Fe³⁺ ion levels in drinking water [J]. *Materials research express*. 2022, 9(1): 015702.
- [76] ZHANG X, SUN Z, ZHU Z, *et al.* High-efficient, spherical and thermal-stable carbon dots@ silica fluorescent composite as rare earth-free phosphors for white LED [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 14706-12.
- [77] SHI W, HAO C, SHI Y, *et al.* Effect of different carbon dots positions on the transfer of photo-induced charges in type I heterojunction for significantly enhanced photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122337.
- [78] LI K, JIANG Y, RAO W, *et al.* Cooperative coupling strategy for constructing 0D/2D carbon nitride composites with strengthened chemical interaction for enhanced photocatalytic applications [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 431: 134075.
- [79] ZHANG S, LI J, XU P, *et al.* Modulating carbon dots from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission and applying them in sensing, imaging and anti-counterfeiting [J]. *Talanta*, 2025, 282: 126983.
- [80] DONG J, FANG D, XIE M, *et al.* Self-Healing and Fluorescent Carbon Dot-Embedded Polylactic Acid - Based Polyurethane (PLA - PU) Composites for Enhanced Mechanical and Diagnostic Applications [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(2): 1074-83.
- [81] LIANG J, LI W, CHEN J, *et al.* Carbon dots as an electron extractant for enhanced photocatalytic antibacterial activity of covalent organic frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(43): 23384-94.
- [82] WU X, YU F, HAN Y, *et al.* Enhanced chemodynamic and photoluminescence efficiencies of Fe - O 4 coordinated carbon dots via the core - shell synergistic effect [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(1): 376-86.
- [83] LIN J, HUANG X, KOU E, *et al.* Carbon dot based sensing platform for real-time imaging Cu²⁺ distribution in plants and environment [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 219: 114848.
- [84] SONG P, ZHANG L, LONG H, *et al.* A multianalyte fluorescent carbon dots sensing system constructed based on specific recognition of Fe (III) ions [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(46): 28637-46.
- [85] YARUR F, MACAIRAN J R, NACCACHE R. Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots [J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(4): 1121-30.

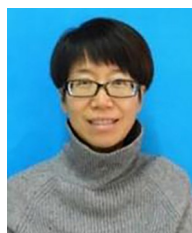
- [86] ZHONG X, DUAN J, XIANG Y, *et al.* Constructing rich interfacial structure by carbon dots to improve the sodium storage capacity of Sb/C composite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(52): 2306574.
- [87] ZHU P, ZHAO X, ZHU Q, *et al.* Exploring multi-element co-doped carbon dots as dual-mode probes for fluorescence/CT imaging [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144042.
- [88] SUN Z, XING H H, QING M, *et al.* From the perspective of high-throughput recognition: Sulfur quantum dots-based multi-channel sensing platform for metal ions detection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139594.
- [89] SHABBIR H, CSAPÓ E, WOJNICKI M J I. Carbon quantum dots: the role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing [J]. *Inorganics*, 2023, 11(6): 262.
- [90] PARK S J, YANG H K, MOON B K J D, *et al.* Correlated color temperature alteration with changing the position of carbon dot film for warm WLEDs [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 186: 109063.
- [91] PERIKALA M, BHARDWAJ A. Synthesis of highly stable carbon dots [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2020, 2276(1).
- [92] PARK J Y, RAJU G S R, HONG W T, *et al.* Photobleach effect of multi-color emitting carbon dots for UV-light sensing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142643.
- [93] CHEN J, TAN J, LIANG P, *et al.* Dynamic Room Temperature Phosphorescence of Silane-Functionalized Carbon Dots Confining within Silica for Anti-Counterfeiting Applications [J]. *Small*, 2024, 20(16): 2306323.
- [94] CARVALHO J, SANTOS L R, GERMINO J C, *et al.* Hydrothermal synthesis to water-stable luminescent carbon dots from acerola fruit for photoluminescent composites preparation and its application as sensors [J]. *Materials Research*, 2019, 22(03): e20180920.
- [95] KHAN A U, LIU Y, WANG S, *et al.* Advancements in the green synthesis of carbon dots for sustainable development [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 41: e01004.
- [96] ZHOU Y, LU X, CHANG Y-C, *et al.* Carbon dots modified nanoflower petals with super enhanced nitrogen electro-reduction efficiency [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 107888.
- [97] SONG H, RU Y, YU J, *et al.* Carbon dots: from fundamentals to frontier applications [J]. *Science China Chemistry*, 2025: 1-80.
- [98] WAN Z J, LI Y M, ZHOU Y Z, *et al.* High-Efficiency Solid-State Luminescence from Hydrophilic Carbon Dots with Aggregation-Induced Emission Characteristics [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(11): 11.
- [99] PUNDI A, CHANG C J. Recent Advances in Synthesis, Modification, Characterization, and Applications of Carbon Dots [J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 40.
- [100] DONG J S, FANG D J, XIE M L, *et al.* Self-Healing and Fluorescent Carbon Dot-Embedded Polylactic Acid-Based Polyurethane (PLA-PU) Composites for Enhanced Mechanical and Diagnostic Applications [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7(2): 1074-83.
- [101] LIU Y, ZHONG D, YU L, *et al.* Primary amine functionalized carbon dots for dead and alive bacterial imaging [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(3): 437.
- [102] 姜杰, 李士浩, 严一楠, *et al.* 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(12): 1567-74.
Jiang J, Li S H, Yan Y N, *et al.* Preparation of N-doped Fluorescent Carbon Dots with High Quantum Yield for In-vitro Bioimaging [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(12): 1567-74.
- [103] SINGH H, RAZZAGHI M, GHORBANPOOR H, *et al.* Carbon dots in drug delivery and therapeutic applications [J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2025, 224: 23.
- [104] MONIRUZZAMAN M, DUTTA S D, ACHARYA R, *et al.* NIR-responsive carbon dots as an oxidative-stress amplifier and hyperthermia-induced superior photothermal in-vitro anticancer activity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 696: 134266.
- [105] MARVI P K, DAS P, JAFARI A, *et al.* Multifunctional Carbon Dots In Situ Confined Hydrogel for Optical Communication, Drug Delivery, pH Sensing, Nanozymatic Activity, and UV Shielding Applications [J]. *Adv Healthc Mater*, 2025, 14(6): 16.
- [106] WANG X, ZHANG X, GU X, *et al.* A bright and stable violet carbon dot light-emitting diode [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(15): 2000239.

- [107] SUN W Z, SONG B, LI S S. Fabrication of carbon dots modified electrode for electrochemical sensing of paclitaxel as an important anticancer drug [J]. *Alex Eng J*, 2024, 105: 682-91.
- [108] YAN Z, CHEN T, YAN L, *et al.* One-step synthesis of white-light-emitting carbon dots for white LEDs with a high color rendering index of 97 [J]. *Advanced science*, 2023, 10(12): 2206386.
- [109] CHEN R, WANG Z, PANG T, *et al.* Ultra-narrow-bandwidth deep-red electroluminescence based on green plant-derived carbon dots [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(36): 2302275.
- [110] ZHANG X, ZENG L, SUN T, *et al.* Facile synthesized carbon dots and configured light-emitting diodes with efficient electroluminescence [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(43): 26511-8.
- [111] XU K, ZHENG M, MA H, *et al.* Solvent-free synthesis of oil-soluble fluorescent carbon dots for bright photoluminescent and electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144112.
- [112] MA Y, WU L, REN X, *et al.* Toward kilogram-scale preparation of full-color carbon dots by simply stirring at room temperature in air [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(50): 2305867.
- [113] 丁镛, 康守旺, 王羽, *et al.* 氮、硫掺杂具有聚集诱导发光绿色碳点的制备与表征 [J]. *发光学报*. 2023, 44(11): 2002-10.
Ding L, Kang S W, Wang Y, *et al.* Preparation and Characterization of Nitrogen and Sulfur Doped Green Carbon Dots with Aggregation-induced Emission [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2023, 44(11): 2002-10.
- [114] 黄彩艳, 田蕊, 张朵, *et al.* 高显色指数白光LED用新型单组分固态碳点的制备 [J]. *发光学报*. 2024, 45(8): 1292-300.
Huang C Y, Tian R, Zhang D, *et al.* Preparation of New Single Component Solid Carbon Dots for White LED with High Color Rendering Index [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(8): 1292-300.
- [115] 王琴, 杨雯, 庄镜儒, *et al.* 生物基碳点制备及其在LED器件上的应用 [J]. *发光学报* [J]. 2021, 42(8): 1314-22.
Wang Q, Yang W, Zhuang J R, *et al.* Preparation and Application of Bio-based Carbon Dots for LED Chips [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(8): 1314-22.
- [116] SANGUBOTLA R, PAUL J, KIM J. Selective electrochemical sensing of dopamine via solid-state hydrothermal β -cyclodextrin-functionalized selenium quantum dots-embedded with multiwall carbon nanotubes [J]. *Appl Surf Sci*, 2025, 687: 14.
- [117] YANG M, MENG X, LI B, *et al.* N, S co-doped carbon dots with high quantum yield: tunable fluorescence in liquid/solid and extensible applications [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(6): 217.
- [118] DHANUSH C, ARAVINDH S, JESREENA J S, *et al.* Biomimetic synthesis of carbon dots from *Mimosa pudica* leaves for enhanced bioimaging [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2025, 16(2): 713-21.
- [119] XU X, HU G, MO L, *et al.* Red, orange, yellow and green luminescence by carbon dots: hydrogen-bond-induced solvation effects [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(14): 6846-55.



韩泽玉(2000-),男,吉林白山人,硕士研究生,2022年于北华大学获得学士学位,主要从事碳量子点光学性质研究。

E-mail: 2209157337@qq.com



高丽丽(1972-),女,吉林省吉林市人,博士,教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体材料与器件的制备与物性研究、发光碳纳米点机理及其应用等方面的研究。

E-mail: gaolili@beihua.edu.cn



刘琼(1983-),男,吉林省吉林市人,博士,讲师,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事复杂发光体系的统计物理建模、碳纳米点发光微观机理及多变量传感应用等方面的研究。

E-mail: liuqiong@beihua.edu.cn