文章编号:1000-7032(2022)12-2001-13

淡竹叶碳量子点的微波法制备及在细胞成像中的应用探究

胡妙言^{1,2,3,4},刘凯^{1,2,3,4},高诗雨^{1,2,3,4},孙天懿^{1,2,3,4},

史继晨1,徐长妍1,2,3*,徐 丽1,2,3*

(1.南京林业大学 材料科学与工程学院,江苏南京 210000;
2.南京林业大学 江苏省林产品高效加工利用联合创新中心,江苏南京 210000;
3.南京林业大学 绿色生物质燃料与化学品江苏省重点实验室,江苏南京 210000;
4.2019年江苏省研究生工作站;靖江国林木业有限公司(工作站编号:2019_099),江苏靖江 214500)

摘要:利用响应曲面法(RSM)系统研究了微波作用时间(T)、微波功率(W)、淡竹叶与去离子水的料液比(R)对微波法制备淡竹叶氮硅自掺杂碳量子点(N/Si-CQDs)荧光量子产率(QY)的影响。得到了上述工艺参数对QY的影响显著性次序以及对应的QY回归模型与最佳工艺参数,通过验证实验证明优化结果可靠。采用最佳工艺得到的N/Si-CQDs的平均粒径较小且分布均匀,在水中分散性良好,具有激发依赖的发射特性,荧光稳定性较高,对HEK293细胞具有较低细胞毒性,且可被细胞吸收而照亮细胞从而明确区分细胞质和细胞核,说明该碳量子点可用于细胞成像。该研究不仅为淡竹叶的高值化利用提供了一个新思路,而且对提高生物质碳量子点的微波法制备效率、促进其在细胞成像等生物医学领域的应用具有参考价值。

关 键 词:淡竹叶;碳量子点;微波法;响应曲面法;细胞成像 **中图分类号:** TB383.1 **文献标识码:** A **DOI**: 10. 37188/CJL. 20220256

Microwave Preparation of Common Lophatherum Herb Carbon Quantum Dots and Application in Cell Imaging

HU Miao-yan^{1,2,3,4}, LIU Kai^{1,2,3,4}, GAO Shi-yu^{1,2,3,4}, SUN Tian-yi^{1,2,3,4},

SHI Ji-chen¹, XU Chang-yan^{1,2,3*}, XU Li^{1,2,3*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China;

2. Jiangsu Co-innovation Centre of Efficient Processing and Utilization of Forest Products, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China;

3. Jiangsu Province Key Laboratory of Green Biomass-based Fuels and Chemicals, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China;

4. 2019 Jiangsu Graduate Workstation: Jingjiang Guolin Wood Industry Co., Ltd. (Workstation No. 2019_099), Jingjiang 214500, China)

 $*\ Corresponding\ Authors\,,\ E\text{-mail: } changyanxu1999@163.\ com\,;\ njxl@njfu.\ edu.\ cn$

Abstract: In this study, response surface methodology(RSM) was used to study the effects of microwave action time (T), microwave power(W) and the ratio of common lophatherum herb to deionized water (R) on the fluorescence quantum yield (QY) of N/Si-CQDs prepared by microwave method. The significance order of the influence of the above process parameters on QY, and the corresponding QY regression model and the best process parameters are obtained, and the optimization results are proved to be reliable through validation experiments. The average particle size of N/Si-CQDs obtained by the best process is small and evenly distributed, with good dispersion in water, excitation dependent emission characteristics, high fluorescence stability, low cytotoxicity to HEK293 cells. And the N/Si CQDs can be absorbed by cells to illuminate cells, so as to clearly distinguish cytoplasm

Supported by National Natural Science Foundation of China(32071703)

收稿日期: 2022-07-04;修订日期: 2022-07-25

基金项目:国家自然科学基金(32071703)资助项目

and nucleus, which shows that the N/Si-CQDs can be used for cell imaging. This study not only provides a new idea for the high-value utilization of bamboo leaves, but also has reference value for improving the efficiency of microwave preparation of biomass carbon quantum dots and promoting their application in biomedical fields such as cell imaging.

Key words: common lophatherum herb; carbon quantum dots; microwave method; response surface method; cell imaging

1引言

碳量子点 (Carbon quantum dots, CQDs)是一 种零维碳基纳米材料,具有良好的生物相容性和 优异的光致发光性能",被广泛应用于细胞成 像四、药物传递四、离子检测四等领域。碳量子点的 物理化学性质受碳源和制备方法的直接影响,如 杂原子的引入,可以改善CQDs的性质^[5]。生物质 材料一般具有丰富的杂原子,可实现 CQDs 合成 过程中的杂原子自掺杂,无需引入新的掺杂剂或 者经过繁杂的钝化过程即可实现杂原子诱导而形 成新的表面态,从而提高CQDs的荧光量子产率 和荧光强度[6-7]。此外,生物质碳源还具有环保、成 本低、来源广泛的优点,还可以一定程度上替代昂 贵的化学试剂^[8-9]。近年来,一些生物质碳源如葡 萄籽^[5]、西兰花^[6]和大蒜^[10]等已被用于合成杂原子 掺杂的 CQDs, 且凭借其生物相容性良好、细胞毒 性较低、荧光稳定性良好而在细胞成像等领域体 现出良好的应用潜力。

碳量子点的合成方法包括微波法凹、水热 法^[12]、激光销蚀法^[13]和电弧放电法^[14]等。其中,微 波法相对于其他 CQDs 制备方法, 是一种应用广 泛、绿色、快速、高效的碳量子点制备方法,通过高 频率电磁波作用,在短时间内使碳量子点的碳源 发生碳化、裂解从而达到快速制备碳量子点的目 的^[15]。但是,通过微波法制备的CQDs目前仍然存 在粒径分布不均匀、性能可控性较差等问题16,这 主要是因为其制备工艺参数的选取不合理所致。 现有有关微波法制备CQDs工艺参数优化的研究 多采用正交试验设计方法,虽然可以在一定程度 上优化 CQDs 制备工艺,但不能用于系统分析各 个因素对响应值的影响主次顺序、各因素两两组 合的交互作用、对指定工艺下制备的碳点进行性 能预判[11,15-16]。因此,科学优化 CQDs 的微波法制 备工艺对于提高微波法制备 CQDs 的效率、改善 CQDs的结构和性能从而促进其应用具有重要

意义。

淡竹叶 (Lophatherum gracile) 是一种药食同 源的多年生草本植物, 广泛分布于中国、日本、韩 国等亚洲国家^[17-19], 已被中国食品添加剂标准化委 员会批准为功能性食品工业中的天然添加剂^[20]。 淡竹叶富含的类黄酮、多糖、酚酸等生物活性物质 和矿质元素赋予其良好的药理作用, 为建立具有 良好生物相容性的 CQDs 的活性功能基团提供了 机会^[21]。但现阶段淡竹叶除部分茎叶得到人药利 用以外, 均被丢弃浪费^[22]。如何提高淡竹叶的功 能化、高附加值的转换利用是该产业面临的一个 难题。

响应曲面法(Response surface methodology, RSM)是一种所需要的试验组数相对较少的统计 学试验方法,可以找出各因素水平的最佳组合,揭 示试验指标与各因子间的定量规律。此外,采用 该方法还可以在多元线性回归的基础上主动收集 数据,获得具有较好拟合效果的回归方程的同时 建立复杂多维空间曲面,使得预测较接近实际 情况^[23]。

经预实验发现淡竹叶的C、O、Si、N元素含量 较高,是合成氮硅自掺杂碳量子点(N/Si-CQDs) 的理想材料,而利用淡竹叶制备 CQDs 的相关研 究还未见公开报道[24]。值得注意的是,生物相容 性和地球丰富度俱佳的氮(N)和硅(Si)元素,近 年来由于适宜的原子大小、化学价态以及化学惰 性和低毒性的优点,在CQDs掺杂过程中,易于引 入多种官能团,提供更多的活性位点,产生更多的 表面缺陷,可以获得较高的量子产率和荧光强度, 因而在 CQDs 掺杂领域受到广泛关注^[4,7,12]。但现 阶段随着杂原子的加入,引起了 CQDs 的粒径增 大,且由于掺杂CQDs的粒径大小在细胞毒性与 荧光特性方面起着重要的影响作用,CQDs的粒径 控制与尺寸均匀性不佳,在一定程度上限制了 CQDs 的实际使用。 而近年来发展的极小 CQDs (指粒径小于3 nm的CQDs)由于平均粒径较小、

粒径分布均匀,在生物医学等诸多领域展现出更好的效果^[9]。因此,本研究将淡竹叶作为唯一原料,以响应曲面法优化极小N/Si-CQDs的微波法制备工艺,并采用步骤简单、应用广泛的CCK-8实验来评估N/Si-CQDs对转染效率高、增长速度快、对外界微环境较为敏感的HEK293细胞的细胞毒性^[25],探索其在细胞成像中的应用潜力。

2 实 验

2.1 实验材料

实验材料见表 S1,所有试剂均为分析纯,无 需进一步纯化即可使用。

2.2 N/Si-CQDs的微波法制备

2.2.1 实验方案

采用微波法制备淡竹叶氮硅自掺杂碳量子 点 (N/Si-CQDs)的工艺参数优化包括两步。首 先,以N/Si-CQDs的荧光量子产率(QY)为评价指 标,结合已有研究[1.16],采用单因素实验设计,初步 确定微波作用时间(T,min)、微波功率(W,W)和 淡竹叶与去离子水的料液比 (R,mg/mL)的取值 范围,见表S2。其中,单因素实验T的范围为5~ 25 min, 步长为5; W的范围为200~1000 W, 步长 为200; R的范围为5~25 mg/mL, 步长为5。然后, 根据单因素试验结果,以T、W和R为自变量,以 QY为响应值,采用响应面法设计试验方案,综合 考虑T、W和R对QY的协同作用,得到三个自变 量的最优取值,并建立QY的预测模型。其中T的 范围为10~20 min,步长为5; W的范围为400~800 W,步长为200; R的范围为15~25 mg/mL,步长为 5,见表1。

表1 响应面试验因素水平编码表

Tab. 1	Response	surface to	est factor	level	coding table	
--------	----------	------------	------------	-------	--------------	--

		因素	
水平	T/	W//W/	<i>R</i> /
	I/min	<i>W</i> / W	$(mg \cdot mL^{-1})$
-1	10	400	15
0	15	600	20
1	20	800	25

2.2.2 实验步骤

按照表 S2 中微波作用时间(T)、微波功率 (W)和淡竹叶与去离子水的料液比(R)的取值, 采用以下步骤制备 N/Si-CQDs:第一步,使用 250 mL的烧杯盛装,选择指定料液比的淡竹叶粉末与 分散剂(去离子水 10 mL);第二步,利用磁力搅拌 器 (MYP11-2,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司,中国)搅拌 10 min,转速为 500 r/min,使淡竹叶粉 充分分散在水中,并将烧杯放入微波炉 (G90F23CN3LV-C2 (S5), Galanz, China)中进行微 波处理;第三步,取出烧杯,加入 30 mL去离子水 搅拌,得到反应液,使用 0.22 μ m 滤微孔滤膜纯 化,以去除残留物和大颗粒,并将过滤的反应液利 用离心机 (H-1650, Cence, China)以 10 000 r/min 转速离心 15 min,得到的上清液即为 N/Si-CQDs 水溶液;第四步,将上述 N/Si-CQDs 水溶液冷冻 1 d后(-20 °C),采用真空冷冻干燥机 (Alpha 1-2 LDplus, BMH, China)在-60 °C下干燥处理 3 d,得到固体 N/Si-CQDs,用于配制指定浓度的 N/Si-CQDs水溶液及后续表征。所有试验均重复 3次。

2.3 N/Si-CQDs的性能表征

2.3.1 N/Si-CQDs的物理形貌表征

采用高倍率透射电子显微镜(JEM-2100 UHR, JEOL, Japan)表征 N/Si-CQDs 的物理形貌。 采用滴管将配制的 N/Si-CQDs 分散液(0.5 mg/ mL)滴于超薄碳支撑膜上,自然晾干后,使用高倍 率透射电子显微镜观察 N/Si-CQDs 的形貌。

2.3.2 N/Si-CQDs的化学结构表征

采用拉曼光谱仪(HORIBA LabRAM., HR Evolution, Fr)、傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10, Thermo Electron Corp., Madison, WI, USA) 和X射线光电子能谱仪(AXIS Ultra ADLD, Shimadzu, Japan)表征 N/Si-CQDs 的化学结构。取 N/ Si-CQDs 粉末(2 mg)与纯 KBr(200 mg)研细均匀, 压片(厚度1 mm,直径13 nm),即可用于测定红 外光谱。取 N/Si-CQDs 粉末(0.1 g),压片(厚度1 mm,直径5 nm),即可用于测定 XPS,结合能根据 284.6 eV 的C1s峰校准。

2.3.3 N/Si-CQDs的光致发光特性表征

分别通过荧光分光光度计(LS55, Perkin-Elmer, USA)和紫外分光光度计(LAMBDA950, Perkin-Elmer, USA)在扫描速度均为300 nm/min的条 件下,获得配制的N/Si-CQDs水溶液(0.5 mg/mL) 的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱。本研究将获 得的荧光光谱峰值数据最大时所对应的激发波长 定义为N/Si-CQDs的最佳激发波长。

根据公式 (1)计算 N/Si-CQDs 的荧光量子产 率 QY (η_{QY})^[26]。选择溶解在 0.1 mol/L 硫酸中的 硫酸奎宁作为参比物 (η_{QY} = 54%),在激发波长

$$\eta_{\rm QY} = Q_{\rm R} \times \frac{I_{\rm X}}{I_{\rm R}} \times \frac{A_{\rm R}}{A_{\rm X}} \times \frac{\eta_{\rm X}^2}{\eta_{\rm R}^2} , \qquad (1)$$

其中, η_{QY} 为 N/Si-CQDs 的荧光量子产率; *I* 为测得 的荧光光谱的积分面积, 下标 R 代表参比物, X 代 表 N/Si-CQDs 样品; *A* 为 360 nm 激发波长处的吸 光度; η 为折射率, 在本研究中, η_X/η_R=1。荧光量 子产率是研究弛豫过程和光化学历程的重要参 数, 它表示物质将吸收的光能转化成荧光的性能。 荧光量子产率也与物质的化学结构有关, 在定量 的光化学中, 荧光量子产率是一个十分有用的 参量^[26]。

碳量子点的荧光稳定性直接关系到在生物成 像领域的应用效果,因此,本研究还探讨了N/Si-CQDs的荧光稳定性,主要考察了紫外光(365 nm) 照射与氯化钠浓度以及不同 pH 对 N/Si-CQDs 荧 光强度的影响,即N/Si-CQDs的抗光漂白性试验、 抗盐性试验和 N/Si-CQDs 在不同 pH 条件下的稳 定性实验[27-28]。在 N/Si-CQDs 的抗光漂白性试验 中,先将配制的 N/Si-CQDs 水溶液 (0.5 mg/mL)密 封于透明离心管并放置在暗室中,使用紫外灯持 续照射不同时间 (0,1,2,3,4,5,6h)后,再利用荧 光分光光度计记录 N/Si-CQDs 溶液在最佳激发波 长处的荧光光谱数据;在N/Si-CQDs的抗盐性实 验中,为考察 N/Si-CQDs 受共存分子和离子的干 扰情况,在pH=7的条件下分别在配制的N/Si-CQDs水溶液(0.5 mg/mL)中加入不同克重的Na-Cl, 使 NaCl 的浓度达到指定值(0,0.02,0.04, 0.06,0.08,0.1 mol/mL),再记录 N/Si-CQDs 在不 同NaCl浓度下在最佳激发波长处的荧光光谱数 据;在N/Si-CQDs在不同pH条件下的稳定性实验 中,为考察 N/Si-CODs 的荧光强度受不同 pH条件 的干扰情况,本研究将荧光光谱数据中的峰值定 义为N/Si-CQDs的荧光强度(FL)。

2.4 N/Si-CQDs 的细胞毒性试验与细胞成像 试验

培养基配制:先将胎牛血清在56℃下灭活 0.5h,然后配制10%胎牛血清血清和1%双抗的 培养基;胰蛋白酶配制:精确称定0.25g胰蛋白酶 到100mL容量瓶中,加磷酸盐缓冲液(PBS)溶解 定容;细胞悬液配制:细胞株中加入上述配制培养 基,置于培养箱中培养(37℃,5%CO₂),每隔24h 换液,待细胞密度达到70%~90%。用胰蛋白酶将 细胞消化为细胞悬液。

细胞毒性试验:采用 CCK-8 试剂盒测定 N/Si-CQDs 对人胚胎肾细胞(HEK293)的毒性。先将 预先制备好的 HEK293 细胞悬液按每孔 100 μL加 入到 96孔培养板,每孔细胞密度为 1×10⁵个;然后 将培养板在细胞培养箱预培养(37 ℃,5% CO₂) 24 h,再从培养箱里取出。每孔加入 10 μL不同质 量浓度(12.5,20,50,100,200 μg/mL)的 N/Si-CQDs 溶液(以无菌去离子水配制)后,放回培养箱 (37 ℃,5% CO₂)持续孵育 24 h。从培养箱里取出 培养板,再向每孔加入 10 μL的 CCK-8 溶液,再次 放回培养箱(37 ℃,5% CO₂)孵育 2 h。拿出培养 板,用酶标仪测定在 450 nm 处的吸光度。按照公 式(2)计算细胞存活率(Cell viability) $V_c^{[29]}$:

 $V_{c} = (A_{s} - A_{b})/(A_{c} - A_{b}) \times 100\%,$ (2) 其中, A_{s} 为实验孔吸光度(含有细胞、培养基、 CCK-8溶液、N/Si-CQDs溶液), A_{c} 为对照孔吸光度 (含有细胞、培养基、CCK-8溶液、不含 N/Si-CQDs 溶液), A_{b} 为空白孔吸光度(含培养基、CCK-8溶 液、不含细胞、N/Si-CQDs溶液)。

细胞成像实验:先将预先制备好的细胞悬液 接种到含有培养基的6孔培养板中,再将培养板 在培养箱预培养24h(37℃,5%CO₂),然后用磷 酸盐缓冲溶液(PBS)缓冲液(pH=7.4)洗涤细胞。 将浓度为200μg/mL的N/Si-CQDs溶液加入孔中, 并进一步孵育24h。然后,用磷酸盐缓冲溶液 (PBS)(pH=7.4)洗涤三次,去除多余的没有进入 细胞的N/Si-CQDs,并使用共聚焦激光扫描显微 镜(NIKON Eclipse Ti,NIKON, Japan)系统在405 nm激发波长下观察细胞形态及荧光成像情况。

3 结果与讨论

3.1 N/Si-CQDs的微波法制备工艺优化

- 3.1.1 单因素试验
- 如图 1(a)~(c)所示,本研究通过控制单一变 量分别得到了三因素(T、W、R)对荧光量子产率 (QY)的影响。随着微波时间自 5 min增加至 25 min,QY 数值呈现出明显的先增大后减小的变化 趋势,且在 T=15 min时QY 达到最高值 1.34%(图 1(a))。当W由 200W增加至 600W时,QY由 1.10%增至 1.37%;但当W继续从 600W增至 1 000W时,QY反而由 1.37%缓慢降低至 1.36% (图 1(b))。此外,随着R由 5 mg/mL增至 25 mg/ mL,QY 也呈现先增大后减小的变化趋势,且在



图 1 单因素试验结果分析:(a)T,(b)W,(c)R。 Fig.1 Analysis of single factor test results:(a)T,(b)W, (c)R.

R=20 mg/mL时 QY 达到最高值 1.54%(图 1(c))。 综上所述,在微波法合成 N/Si-CQDs 的过程中,需 要经过"氧化分解-交联-碳化"过程。为了使氧化 分解发生,需要一定的温度和反应时间阈值,这与 微波功率及微波作用时间密切相关^[15]。在单因素 实验中,我们发现,相对较低的功率和较短的反应 时间可以触发前驱体碳材料初步形成 N/Si-CQDs 碳核结构,具有相对较低的荧光;而功率的提升和 反应时间的延长,往往使得前驱体进一步碳化,这 造成了碳量子点材料表面官能团破坏与粒子聚集 等,从而降低其荧光。综合考虑三因素 T、W、R 对 评价指标 QY 的影响,后续响应曲面优化设计选 择 T的范围为 10~20 min,步长为5;W的范围为 400~800 W,步长为 200; R 的范围为 15~25 mg/ mL,步长为5。

3.1.2 响应曲面法优化与验证试验

响应曲面法详细优化实验设计方案及结果见 表 S3,方差分析结果见表 2。应用 Design-expert 统计软件对响应面试验数据进行二次多元回归拟 合得到:η_{QY}=1.61-0.1432**T*+0.0348**W*-0.0566* *R*+0.0125**T*W-0.0270**TR*+0.0187**WR*-0.3018**T*²-0.1281**W*²-0.1336**R*²。

由表2可知,本研究回归模型(P<0.001)显 著,失拟项(P=0.112 2>0.05)^[30]表明失拟项相对 于绝对误差不显著。因此,该模型对试验的拟合 程度良好,能较好地反映各因素与响应值之间的 真实关系,可以利用该模型对实验参数进行分析。 由F与P值的大小可以推断,在所选择的试验范 围内,3个因素对QY影响的顺序为:T>R>W。二

	表 2	回归方程方差分析	
Tab 2	Variana	analysis of regression	oquation

		1 a.b. 2	variance analysis of it	Second equation		
Source	Sum of squares	df	Mean square	<i>F</i> -value	<i>P</i> -value	
Model	0.7803	9	0.0867	128.67	< 0.000 1	Significant
T	0.1640	1	0.164 0	243.41	< 0.000 1	
W	0.0097	1	0.0097	14.35	0.0068	
R	0.0257	1	0.0257	38.09	0.000 5	
TW	0.0006	1	0.0006	0.9328	0.3663	
TR	0.0029	1	0.0029	4.34	0.0758	
WR	0.0014	1	0.0014	2.07	0. 193 0	
T^2	0.3834	1	0.3834	569.03	< 0.000 1	
W^2	0.0691	1	0.0691	102.60	< 0.000 1	
R^2	0.0751	1	0.075 1	111.48	< 0.000 1	
Residual	0.0047	7	0.0007			
Lack of Fit	0.003 5	3	0.0012	3.87	0.1122	Not significant
Pure error	0.0012	4	0.0003			
Cor total	0.7850	16				

次项 T²、W²和 R²的影响极显著,一次项 T、R也达到 极显著水平,表明各提取工艺参数对量子产率的 影响不是简单线性关系^[31]。根据回归方程得到模 拟的响应曲面图及相应的等高线图,如图 2(a)~ (f)所示,响应面的坡度越大,等高线的形状越接 近椭圆形,说明响应面对该影响因素有较高的敏 感度^[32],即对 QY影响较大。

如图 2(a)~(f)所示,QY随着三因素(T、W、 R)的变化趋势均呈现出一定弧度,但随 T因素变 化,响应曲面变化更大,R因素次之,随 W因素响 应曲面变化最小,说明 T比 R 与 W 对量子产率具 有更显著的影响^[23,32],与方差分析结果一致。响应 面分析得到最优工艺为:T为 14.056 min、W 为 618.52 W、R 为 19.8 mg/mL(10 mL去离子水),此 时 QY 达到 1.632%。考虑到试验的可行性与设 备实际调节范围,我们选择 T 为 14 min、W 为 600 W、R 为 19.8 mg/mL(10 mL去离子水),进行 3 次 平行验证试验,其平均 QY 值为 1.625%,与理论 QY 值 (1.632%)相对偏差仅为 0.215%,表明试验 数据与模型预测响应值的拟合性良好,证明该模



图 2 T 与 W ((a) ~ (b))、T 与 R ((c) ~ (d))、W 与 R ((e) ~ (f))对 QY 的影响。

Fig.2 (a), (b)Influence of T and W on QY. (c), (d)Influence of T and R on QY. (e), (f)Influence of W and R on QY.

型真实可信。因此,在后续的碳量子点结构和性能表征中,只选择在上述最优工艺条件下制得的 N/Si-CQDs为研究对象。

3.2 N/Si-CQDs的结构与性能

3.2.1 N/Si-CQDs的物理形貌和化学结构

本研究采用高分辨率透射电子显微镜 (TEM)研究了N/Si-CQDs的尺寸和形貌。如图3 所示,N/Si-CQDs均匀分布在水中,其颗粒多为球 形,具有典型的非晶态碳质结构,无明显晶格^[33]。 使用 Nano measurer软件随机选取100个颗粒测 量粒径,得到N/Si-CQDs的平均粒径为1.35 nm。 与现有报道中采用微波法制备的生物质碳量子 点相比,本研究制备的N/Si-CQDs粒径更小、粒径 分布更窄,这更有利于其在细胞成像等领域的应 用^[34]。为进一步了解N/Si-CQDs分子结构研究, 采用拉曼光谱法分析,如图S1所示,在1342 cm⁻¹ 和1588 cm⁻¹处存在两个主要峰值,分别是D-峰 和G-峰^[27]。D-峰和G-峰的强度比(*I*(D)/*I*(G))约 为1.31,表明合成的N/Si-CQDs结构中存在大量 的无定形碳,与上述TEM结果相互印证。



- 图 3 N/Si-CQDs 的透射电镜图, 插图: N/Si-CQDs 的粒径 分布图。
- Fig.3 TEM image. Inset: particle size distribution of N/Si-CQDs

本研究借助红外光谱和XPS光谱两种表征手段,分析了前驱体淡竹叶与N/Si-CQDs所含元素、 官能团和化学键,如图S2、图S3、图4和图5所示。 在图4中,3270.39 cm⁻¹处的宽峰对应于N—H键 的拉伸振动或O—H伸缩振动,较宽峰的原因是:



N、O的较强电负性导致其所对应的—NH₂与—OH 官能团可与溶H₂O形成氢键^[35]。在2933.55 cm⁻¹ 附近的峰表明 N/Si-CQDs 结构中存在 C—H 伸缩 振动^[36]; 2 130.86 cm⁻¹ 附近区域的峰表明 N/Si-CQDs 结构中存在炔烃的伸缩振动^[37];在1 574.09 cm⁻¹的峰对应 C=C键或 N—H键的拉伸振动^[38]; 在 1 361.12 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 C—H键的弯 曲振动^[38];在 1 107.70 cm⁻¹ 和 1 041.83 cm⁻¹ 处的 峰则应属于 Si—O和 Si—N键伸缩振动^[7]。与前驱 体淡竹叶的的红外光谱、XPS图谱对比可知,经水 相微波反应后, N/Si-CQDs 相较于前驱体,亲水性 官能团含量提升, Si—O、Si—N等化学键大量生 成,由此形成了 N/Si-CQDs复杂表面态。

在图 5 中, N/Si-CQDs 的 XPS 全光谱显示出 4 个主要的特征峰,分别对应于 C 1s(284.8 eV)、



图 5 (a)N/Si-CQDs的XPS谱;(b)N/Si-CQDs的元素含量;(c)C1s的高分辨率XPS谱;(d)N1s的高分辨率XPS谱;(e) O1s的高分辨率XPS谱;(f)Si2p的高分辨率XPS谱。

Fig.5 XPS of the N/Si-CQDs(a), element content(b), C 1s(c), N 1s(d), O 1s(e) and Si 2p(f) spectra of the N/Si-CQDs.

N 1s(400.0 eV)、0 1s(532.2 eV)和 Si 2p(102.2 eV)的结合能,这表明N/Si-CQDs含有C(72.1%)、 N(1.1%)、O(23.7%)和Si(3.1%)4种元素。通 过分峰拟合操作,得到C1s、N1s、O1s和Si2p的 高分辨率 XPS 光谱(图 5(c)~(f))。其中,C 1s谱 显示出 284.9, 286.4, 288.3 eV 的 3 个峰, 分别归 属于 C-C^[39]、C-O^[40]和 C=O 键^[41]。 N 1s 图中 399.4 eV和400.2 eV处的峰分别归因于N-Si^[42] 和 N-H 键[41]。在 O 1s 图中,532.3 eV 处有 1 个 拟 合峰归属于C-O键^[39];101.9 eV和102.7 eV的峰 分别归属于Si-N^[42]和Si-O键^[43]。总之, N/Si-CQDs的XPS谱图分析表明,其结构中含有C-C、 C-O、C=O、N-H、Si-N和Si-O键等,证实了 N/Si-CQDs表面存在亲水基团以及N/Si杂原子的 成功掺杂,该结果与N/Si-CQDs的红外光谱分析 结果相互印证。

3.2.2 N/Si-CQDs的荧光性能及荧光稳定性

N/Si-CQDs的荧光发射呈现出激发波长依赖 性,如图6(a)。在370~430 nm激发波长条件下, N/Si-CQDs的荧光强度表现出先增高后降低的趋 势,且当最佳激发波长为400 nm时,在400 nm的 激发波长下,如图6(b)所示,N/Si-CQDs在492 nm 处出现最大荧光发射峰,该发射波长位于绿光波 段区域^[44]。如上所述,最佳工艺制备的N/Si-CQDs 表面富含多种官能团,这些官能团可以形成缺陷 位点的捕获中心[12]。一般来说,碳量子点的荧光 机制与碳量子点表面态中电子和空穴之间的辐射 复合有关^[11]。即在一定激发波长条件下,本研究 制备的 N/Si-CQDs 表面发生了电子与空穴的辐射 复合,并被光捕获。因此,制备的N/Si-CQDs的荧 光行为受 N/Si-CQDs 表面状态的支配。由目前对 CODs材料激发依赖性荧光机理探讨的报道可知, 表面多种官能团的存在会在其能隙之间形成多重 能级及相应的多重电子跃迁,引起 CODs 材料的 激发依赖行为^[12,15]。因此,本研究认为制备的 N/ Si-CODs复杂的表面态导致了激发态的多样性, 即不同表面官能团的存在导致不同跃迁模式或引 起多种不同能级,进而导致 N/Si-CQDs 的激发依 赖现象。

为了进一步阐明 N/Si-CQDs 的光学性质,如图 6(b)所示,本研究对配制的 N/Si-CQDs 水溶液(0.5 mg/mL)进行了紫外-可见吸收光谱与荧光光谱分析, N/Si-CQDs 样品在 260~350 nm 的紫外波



图 6 (a) 不同激发波长下 N/Si-CQDs 的发射光谱;(b) N/Si-CQDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,插图:
 N/Si-CQDs 水溶液分别在可见光(左)和紫外光 365 nm(右)下的照片。

Fig.6 (a)Emission spectra of N/Si-CQDs at different excitation wavelengths. (b) UV-Vis absorption spectra and fluorescence spectra of N/Si-CQDs. Inset: photograph of N/Si-CQDs aqueous solution under visible light (left) and ultraviolet light(365 nm, right).

长范围内表现出吸收,这通常归属于C==C键的 π-π[°]跃迁,表明了N/Si-CQDs中共轭结构的形 成^[45]。此外,由图6(b)中的插图可见,N/Si-CQDs 水溶液在可见光下呈浅黄色,在365 nm紫外光下 表现蓝色荧光。N/Si-CQDs具有的良好光致发光 特性可能是由于芳香族 sp²结构域的带隙跃迁、N/ Si-CQDs的量子尺寸效应和表面缺陷所致^[46]。

图 7 为 N/Si-CQDs 的荧光强度(FL) *I*_{FL}稳定性 试验结果。图 7(a)的横坐标表示波长为 365 nm 的紫外光照射时长(0,1,2,3,4,5,6 h),本研究将 "紫外灯照射时长0 h"的荧光强度定义为 *I*_{1FL0}。 图 7(a)的纵坐标表示紫外灯照射不同时长下 N/ Si-CQDs 对应的荧光强度 *I*_{1FL}与 *I*_{1FL0}的比值,即为 N/Si-CQDs 经紫外灯照射不同时长后的荧光强度 保留率(*I*_{1FL}/*I*_{1FL0})。

图 7(b)的横坐标表示 NaCl水溶液浓度(0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mol/mL),本研究将



图 7 (a) 365 nm 紫外灯照射时间对 N/Si-CQDs 荧光强度 的影响;(b) 不同浓度的 NaCl 对 N/Si-CQDs 荧光强 度的影响;(c) 不同 pH 对 N/Si-CQDs 荧光强度的影 响。

Fig.7 (a) Effect of illumination time under 365 nm UV light on the fluorescence intensity. (b) Effect of NaCl concentrations on the fluorescence intensity. (c) Effect of pH on the fluorescence intensity.

"NaCl水溶液浓度为0 mol/mL"的荧光强度定义为 *I*_{2FL0}。图7(a)的纵坐标表示 N/Si-CQDs 在不同浓 度的 NaCl水溶液中对应的荧光强度 *I*_{2FL}与 *I*_{2FL0}的 比值,即为 N/Si-CQDs 在不同浓度的 NaCl水溶液 中的荧光强度保留率(*I*_{2FL}/*I*_{2FL0})。本研究发现制 备的 N/Si-CQDs 在 6 h 紫外灯照射后,荧光强度保 留率为 92. 25%。此外,即使氯化钠浓度高达 0. 1 mol/L, N/Si-CQDs 的荧光强度保留率仍可达到 98. 90%。 本研究将"pH=4"的荧光强度定义为*I*_{3FL0},图 7(c)的纵坐标表示N/Si-CQDs在不同pH水溶液 中对应的荧光强度*I*_{3FL}与*I*_{3FL0}的比值,即为N/Si-CQDs在不同pH的水溶液中的荧光强度保留率 (*I*_{3FL}/*I*_{3FL0})。如图7(c)所示,随着pH从4增加到 10,N/Si-CQDs的荧光强度保留率为94.24%,FL 在酸性和中性环境下几乎保持不变。由于大多数 的生物活性反应发生在这个pH范围内,所以N/ Si-CQDs在pH=4~10范围内的高稳定性使其在 生物应用中潜力巨大^[27]。

由于 N/Si-CQDs 溶液的荧光强度 FL 与 N/Si-CQDs在水介质形成的胶体和其形态稳定性高度 相关。因此,本研究也进行了N/Si-CQDs7d内的 吸光度稳定性实验。我们发现, N/Si-CQDs 水溶 液在避光低温(4℃)条件下储存7d后,吸光度基 本维持不变(吸光度保持率大于98.7%),见图 S4。结合上述对 N/Si-CQDs 物理形貌和化学结构 的表征分析,本研究推测 N/Si-CQDs 具有较高荧 光稳定性的原因是N、Si杂原子的成功掺杂诱导 形成了大量的表面官能团与表面缺陷。这其中 N/Si-CQDs 表面亲水官能团的存在使 N/Si-CQDs 具有良好的水溶性;同时,N/Si-CQDs表面具有相 同或近似的表面官能团与表面缺陷,容易造成N/ Si-CQDs纳米粒子具有相同的表面电荷进而造成 N/Si-CQDs纳米粒子间互斥,即在水中呈现出均 匀单分散状态,在水介质中形成胶体并具有一定 的形态稳定性。不仅提高了 N/Si-CQDs 的荧光量 子产率与荧光强度,同时也提高了 N/Si-CODs 的 荧光强度稳定性[5-6]。

3.3 N/Si-CQDs的细胞毒性与细胞成像分析

图 8 为 HEK293 细胞与不同浓度 N/Si-CQDs 孵育 24 h 后的相对细胞活性。即使在较高的 N/ Si-CQDs浓度(200 μg/mL)下, HEK293 细胞的存 活率(92.95%)仍然超过 90%, 这说明淡竹叶衍 生的 N/Si-CQDs具有优越的生物相容性^[36]。

综上所述, N/Si-CQDs 展现出的良好的水分 散性、高荧光稳定性以及低细胞毒性,均证明其在 细胞成像领域的应用潜力^[3,38]。为此,本研究进行 了体外细胞成像实验,进一步测试了 N/Si-CQDs 作为细胞成像剂的可行性。图 9 为 N/Si-CQDs 的 荧光共聚焦细胞成像图片。在含有 N/Si-CQDs (200 μg/mL)的培养基中孵育 24 h后,在405 nm 激发下, HEK293 细胞质表现出绿色荧光, 细胞形



图 8 HEK293 细胞与不同浓度 N/Si-CQDs 孵育 24 h 后的 相对细胞活性

Fig.8 Cell viability of HEK293 cells in the presence of dif-

fferent concentrations of N/Si-CQDs for 24 h



- 图 9 HEK293 细胞与 N/Si-CQDs(200 μg/mL) 孵育 24 h, 在激发波长 405 nm条件下的荧光图像。
- Fig.9 Fluorescence image of HEK293 cells incubated with N/Si-CQDs (200 $\mu g/mL)$ for 24 h under excitation wavelength of 405 nm

态正常。由此推测,N/Si-CQDs很容易通过内吞 作用被细胞吸收,具有良好的细胞通透性,并明确 区分细胞质和细胞核^[43]。体外活细胞成像是研究 活细胞的细胞结构和功能的重要手段,可进一步 加深对细胞结构和功能的复杂性质的理解。本研 究制备得到的N/Si-CQDs由于其亮度、光稳定性、 可调谐的荧光发射、低毒性、廉价的制备等特性, 是传统的荧光探针在细胞成像领域内的有力替代 品^[1,15]。丰富的亲水表面官能团与极小的粒径使 这种纳米颗粒很容易与细胞膜相互作用,并通过 内吞过程进入到细胞质中^[27],在细胞质中表现出 绿色荧光,表明 N/Si-CQDs 可能具有标记特定的 细胞器的能力,其光谱行为的变化与细胞和细胞 器内的化学变化相对应的标记有望为生物医学等 相关领域研究提供助力^[1,4]。N/Si-CQDs 的低毒性 使它们能够在细胞中无害地实现细胞成像,这一 结果与前人报道的生物质 CQDs 具有低细胞毒 性、并可运用在细胞成像领域的研究结果一致^[2]。 因此,本研究制备得到的 N/Si-CQDs 有望作为荧 光探针用于活细胞成像和其他生物医学应用。

4 结 论

本研究以荧光量子产率为指标,采用响应曲 面法优化淡竹叶自掺杂碳量子点 N/Si-CQDs 的微 波制备工艺,确定了微波作用时间(T)、微波功 率(W)、淡竹叶与去离子水的料液比(R)对荧光 量子产率这一指标的显著性影响及其交互作用, 确定了最佳工艺参数,并进行了验证实验。在实 际最佳工艺条件下得到的 N/Si-CQDs 的水分散性 良好、粒径较小且分布均匀;具有激发依赖的荧光 发射;N、Si杂原子成功自掺杂使N/Si-CQDs表现 出良好的荧光稳定性,在长时间的紫外照射后与 NaCl浓度范围较广的水溶液中荧光强度保留率 较高;由于没有化学试剂参与合成,该N/Si-CODs 即使在高浓度下也对HEK293细胞表现出较低的 细胞毒性。此外,N/Si-CQDs能被HEK293细胞有 效吸收,这表明该碳量子点在细胞成像等生物医 学领域具有良好的应用潜力。综上所述,以淡竹 叶为碳源,通过引入响应曲面法优化淡竹叶N/Si-CQDs的微波制备工艺,探究N/Si-CQDs在细胞成 像中的应用价值,不仅为紧迫的废弃生物质资源 的高值化转化利用提供了一条新思路,而且对于 提高生物质碳量子点的微波法制备效率、促进其 在细胞成像等生物医学领域的应用具有参考 价值。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的 下载地址:http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails# 10.37188/CJL.20220256.

参考文献:

^[1] ARCHITHA N, RAGUPATHI M, SHOBANA C, et al. Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from *Mexican Mint* extract for Fe³⁺ detection and bio-imaging applications [J]. Environ. Res., 2021, 199: 111263.

- [2] REAGEN S, WU Y F, LIU X, et al. Synthesis of highly near-infrared fluorescent graphene quantum dots using biomassderived materials for *in vitro* cell imaging and metal ion detection [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13 (37): 43952-43962.
- [3] HUANG C X, DONG H L, SU Y, et al. Synthesis of carbon quantum dot nanoparticles derived from byproducts in bio-refinery process for cell imaging and *in vivo* bioimaging [J]. Nanomaterials, 2019, 9 (3): 387-1-11.
- [4] WANG W X, CHEN J, WANG D K, et al. Facile synthesis of biomass waste-derived fluorescent N, S, P co-doped carbon dots for detection of Fe³⁺ ions in solutions and living cells [J]. Anal. Methods, 2021, 13 (6): 789-795.
- [5] LI J W, XU O W, ZHU X S. A facile green and one-pot synthesis of grape seed-derived carbon quantum dots as a fluorescence probe for Cu (II) and ascorbic acid [J]. RSC Adv., 2021, 11 (54): 34107-34116.
- [6] MAN H S, CHAIMA M, WANG X Y, et al. Fluorescent detection of organophosphorus pesticides using carbon dots derived from broccoli [J]. Arab. J. Sci. Eng., 2022, doi: 10.1007/s13369-022-06675-y.
- [7] ZHANG H F, ZHOU Q, HAN X, et al. Nitrogen-doped carbon dots derived from hawthorn for the rapid determination of chlortetracycline in pork samples [J]. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2021, 255: 119736-1-9.
- [8] ZHU Z Q, YANG P, LI X H, et al. Green preparation of palm powder-derived carbon dots co-doped with sulfur/chlorine and their application in visible-light photocatalysis [J]. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2020, 227: 117659-1-7.
- [9] WUP, WUXY, LIW, et al. Ultra-small amorphous carbon dots: preparation, photoluminescence properties, and their application as TiO, photosensitizers [J]. J. Mater. Sci., 2019, 54 (7): 5280-5293.
- [10] YANG C X, OGAKI R, HANSEN L, et al. Theranostic carbon dots derived from garlic with efficient anti-oxidative effects towards macrophages [J]. RSC Adv., 2015, 5 (118): 97836-97840.
- [11] LIU Y H, GUO D D, GAO Y, et al. Non-thermal effect of microwave on the chemical structure and luminescence properties of biomass-derived carbon dots via hydrothermal method [J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 552: 149503-1-8.
- [12] 王军丽,王亚玲,郑静震,等.碳量子点激发依赖荧光特性的机理、调控及应用[J].化学进展,2018,30(8): 1186-1201.
 WANG J L, WANG Y L, ZHENG J X, et al. Mechanism, tuning and application of excitation-dependent fluorescence property in carbon dots [J]. Prog. Chem., 2018, 30(8): 1186-1201. (in Chinese)
- [13] TEJWAN N, SAHA S K, DAS J. Multifaceted applications of green carbon dots synthesized from renewable sources [J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2020, 275: 102046-1-18.
- [14] PERUMAL S, ATCHUDAN R, EDISON T N J I, et al. Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: a mini-review [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2021, 9 (4): 105802-1-15.
- [15] CAGLAYAN M O, MINDIVAN F, ŞAHIN S. Sensor and bioimaging studies based on carbon quantum dots: the green chemistry approach [J]. Crit. Rev. Anal. Chem., 2022, 52 (4): 814-847.
- [16] 蒋雪薇, 叶菁, 许延涛, 等. 掺氮碳量子点的微波法制备及其光学性能研究 [J]. 发光学报, 2018, 39 (8): 1075-1081.

JIANG X W, YE J, XU Y T, *et al.* Nitrogen doped carbon quantum dots by microwave reaction production method and optical property [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39 (8): 1075-1081. (in Chinese)

- [17] HE H, AN F P, WANG Y W, et al. Effects of pretreatment, NaOH concentration, and extraction temperature on the cellulose from Lophatherum gracile Brongn [J]. Int. J. Biol. Macromol., 2021, 190: 810-818.
- [18] ZHOU C B, ZHOU X L, DAI T R, et al. Chloroplast genome structure and phylogenetic position of Lophatherum gracile
 [J]. Mitochondrial. DNA B, 2021, 6 (1): 26-28.
- [19] HE Q F, LI Y J, LIU J F, et al. Hepatoprotective activity of Lophatherum gracile leaves of ethanol extracts against carbon tetrachloride-induced liver damage in mice [J]. Int. J. Pharmacol., 2016, 12 (4): 387-393.
- [20] MA N H, GUO J, CHEN S H X, et al. Antioxidant and compositional HPLC analysis of three common bamboo leaves [J]. Molecules, 2020, 25 (2): 409-1-14.
- [21] WANG LY, GUO HY, WANG J, et al. Effects of Herba Lophatheri extract on the physicochemical properties and biological activities of the chitosan film [J]. Int. J. Biol. Macromol., 2019, 133: 51-57.
- [22] 黄泽豪, 蔡慧卿, 郑丽香, 等. 中药淡竹叶的本草图文考 [J]. 中药材, 2017, 40 (4): 973-977. HUANG Z H, CAI H Q, ZHENG L X, *et al.* Textual research on Chinese herbal medicine light bamboo leaf [J]. J.

Chin. Med. Mater., 2017, 40 (4): 973-977. (in Chinese)

- [23] CANDIOTI L V, DE ZAN M M, CÁMARA M S, et al. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development [J]. Talanta, 2014, 124: 123-138.
- [24] LAI K H, CHEN P J, CHEN C C, et al. Lophatherum gracile Brongn. attenuates neutrophilic inflammation through inhibition of JNK and calcium [J]. J. Ethnopharmacol., 2021, 264: 113224-1-10.
- [25] CHIN C L, GOH J B, SRINIVASAN H, et al. A human expression system based on HEK293 for the stable production of recombinant erythropoietin [J]. Sci. Rep., 2019, 9 (1): 16768-1-16.
- [26] GONG X C, GAO X, DU W X, et al. Wood powder-derived quantum dots for CeO₂ photocatalytic and anti-counterfeit applications [J]. Opt. Mater., 2019, 96: 109302-1-10.
- [27] WANG X, YANG P, FENG Q, et al. Green preparation of fluorescent carbon quantum dots from cyanobacteria for biological imaging [J]. Polymers, 2019, 11 (4): 616-1-12.
- [28] ZHOU L F, QIAO M, ZHANG L, et al. Green and efficient synthesis of carbon quantum dots and their luminescent properties [J]. J. Lumin., 2019, 206: 158-163.
- [29] LIANG C Z, XIE X B, ZHANG D D, et al. Biomass carbon dots derived from Wedelia trilobata for the direct detection of glutathione and their imaging application in living cells [J]. J. Mater. Chem. B, 2021, 9 (28): 5670-5681.
- [30] KUMAR M, DAHUJA A, TIWARI S, et al. Recent trends in extraction of plant bioactives using green technologies: a review [J]. Food Chem., 2021, 353: 129431-1-19.
- [31] KARIMIFARD S, MOGHADDAM M R A. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review [J]. Sci. Total Environ., 2018, 640-641: 772-797.
- [32] YOLMEH M, JAFARI S M. Applications of response surface methodology in the food industry processes [J]. Food Bioprocess. Technol., 2017, 10 (3): 413-433.
- [33] MU Z, HUA J H, YANG Y L. N, S, I co-doped carbon dots for folic acid and temperature sensing and applied to cellular imaging [J]. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2020, 224: 117444-1-9.
- [34] WANG P, ZHONG R B, YUAN M, et al. Mercury(II) detection by water-soluble photoluminescent ultra-small carbon dots synthesized from cherry tomatoes [J]. Nucl. Sci. Technol., 2016, 27 (2): 35-1-5.
- [35] YUE H, YUAN L, ZHANG W W, et al. Macrophage responses to the physical burden of cell-sized particles [J]. J. Mater. Chem. B, 2018, 6 (3): 393-400.
- [36] JIANG Y L, WANG Z Y, DAI Z H. Preparation of silicon-carbon-based dots@dopamine and its application in intracellular Ag⁺ detection and cell imaging [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (6): 3644-3650.
- [37] PRASEETHA P K, NIJAM M A, VIBALA B V, *et al.* Aloe-vera conjugated natural carbon quantum dots as bio-enhancers to accelerate the repair of chronic wounds [J]. *Ind. Crops Prod.*, 2021, 174: 114152-1-12.
- [38] SHEN S S, HUANG B H, GUO X F, et al. A dual-responsive fluorescent sensor for Hg²⁺ and thiols based on N-doped silicon quantum dots and its application in cell imaging [J]. J. Mater. Chem. B, 2019, 7 (44): 7033-7041.
- [39] GUO D D, LYU Y N, GAO Y, et al. Synthesis, solution and solid-state fluorescence of nitrogen self-doped carbon dots derived from Chlorella pyrenoidosa [J]. Colloids Surface A Physicochem. Eng. Aspects, 2021, 631: 127741-1-10.
- [40] YE H L, SHANG Y, WANG H Y, et al. Determination of Fe (Ⅲ) ion and cellular bioimaging based on a novel photoluminescent silicon nanoparticles [J]. Talanta, 2021, 230: 122294-1-10.
- [41] LI Z Y, WANG Q H, ZHOU Z X, et al. Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and applications in detecting and bioimaging [J]. Microchem. J., 2021, 166: 106250-1-8.
- [42] LIU J Y, ZHANG J B, ZHANG Y, et al. A pH-responsive fluorometric and colorimetric system based on silicon quantum dots and 4-nitrophenol for urease activity detection [J]. Talanta, 2022, 237: 122956-1-10.
- [43] LI Q Y, WANG Y Q, JIANG M, et al. Hydrophilic silicon nanoparticles as a turn-off and colorimetric fluorescent probe for curcuminoids detection in food samples and cell imaging [J]. Food Chem., 2022, 366: 130629-1-10.
- [44] HU X T, LI Y X, XU Y W, et al. Green one-step synthesis of carbon quantum dots from orange peel for fluorescent detection of Escherichia coli in milk [J]. Food Chem., 2021, 339: 127775.
- [45] HAO X L, PAN X H, GAO Y, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped green-emission carbon dots as fluorescent off-on probes for the highly selective sensing mercury and iodine ions [J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2020, 20 (4): 2045-2054.

第 12 期

[46] YANG X C, LI Q L, TANG M, et al. One stone, two birds: pH- and temperature-sensitive nitrogen-doped carbon dots for multiple anticounterfeiting and multiple cell imaging [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12 (18): 20849-20858.



胡妙言(1998-),女,河南郑州人,硕 士研究生,2020年于南京林业大学获 得学士学位,主要从事生物质荧光碳 纳米材料的研究。 E-mail: hmy19980607@foxmail.com



徐丽(1979-),女,江苏南京人,博士, 副教授,2018年于南京林业大学获得 博士学位,主要从事生物质基碳量子 点绿色制备、高阻隔性绿色包装材料 等的研究。

E-mail: njxl@njfu.edu.cn



徐长妍(1967-),女,江苏南京人,博 士,教授,2000年于南京林业大学获 得博士学位,主要从事生物质基碳量 子点绿色制备、石墨烯绿色制备、高阻 隔性绿色包装材料等的研究。 E-mail: changyanxu1999@163.com

《发光学报》第13届编辑委员会委员名单

The 13th Editorial Committee of Chinese Journal of Luminescence

(2019-2023)

名誉主编

徐叙瑢 范希武 王立军

顾 问

MELTZER Richard

主 编

申德振

副主编

江风益 刘益春 汤子康 徐春祥 张洪杰 郝振东(常务)

编 委

程 亚 何大伟 林 君 吕有明 彭俊彪 单崇新 申泽骧 宋宏伟 佟存柱 王启明 王晓华 王笑军 王永生 王育华 夏建白 严纯华 尹 民 印寿根 张保平 张 宏 张家骅 郑海荣

青年编委(按拼音排序)

安众福	白雪	蔡格梅	陈 聪	陈大钦	陈冠英	陈海杰	陈洪敏	陈江山	陈 力
陈 萍	陈 伟	陈旖勃	程 刚	丛春晓	丛日红	崔艳霞	代云路	戴能利	邓人仁
丁彬彬	丁栋舟	董 彪	董国平	董 浩	杜 鹃	杜亚平	段羽	冯 婧	冯美鑫
冯 涛	冯 玮	付喜宏	付作岭	郭崇峰	郭 海	郭海涛	郭 旺	郭艳艳	郭志前
侯智尧	黄 慧	黄小勇	纪文宇	贾庆岩	贾世杰	贾志泰	姜本学	蒋大勇	解荣军
金一政	雷炳富	李春霞	李福山	李国岗	李会利	李 江	李金钗	李恺	李 林
李盼来	李淑星	李 炜	李晓明	李 旭	李 杨	梁延杰	林常规	林 航	林恒伟
林进义	林群哲	刘德明	刘建平	刘凯凯	刘可为	刘荣辉	刘绍宏	刘 威	刘小峰
刘永福	卢思宇	罗家俊	吕 滨	吕 伟	吕 营	马崇庚	马平安	牛泉	潘 军
潘梅	潘明艳	潘勤鹤	庞 然	彭登峰	彭航宇	彭继迎	彭宇杰	齐建起	乔旭升
秦冠仕	曲 丹	曲松楠	任 晶	尚蒙蒙	邵起越	邵世洋	申怀彬	石 云	史志锋
宋恩海	宋 振	苏良碧	苏子生	宿世臣	孙洪涛	孙剑锋	孙丽宁	孙 钱	孙晓娟
谭占鳌	唐爱伟	唐建新	唐孝生	田颖	涂兵田	涂大涛	涂 东	汪 莱	汪正良
王得印	王 东	王 华	王 蓟	王建国	王 静	王 凯	王 恺	王 亮	王娜娜
王前明	王帅华	王双鹏	王晓君	王晓明	王训四	王 燕	王樱蕙	魏同波	吴绍航
吴云涛	吴占超	夏志国	相国涛	肖文戈	谢国华	谢文法	谢小吉	徐斌	徐 坚
徐 林	徐 文	徐旭辉	许福军	许银生	宣曈曈	薛竣文	杨高岭	杨 杰	杨韬
杨艳民	杨正文	杨志华	叶建东	叶 柿	叶信宇	于春雷	禹德朝	曾惠丹	曾泽兵
张兵波	张博	张东东	张洪武	张加驰	张建伟	张锦川	张君诚	张 乐	张亮亮
张沛雄	张 青	张学杰	张 宇	张志军	张紫辉	郑丽和	郑 伟	钟家松	仲 莉
周博	周鼎	周东磊	周亮	周天亮	周文理	周智	朱浩淼	朱 琦	邾强强
庄健乐	庄逸熙								

总目次

・封面文章・

量子
基于 MOCVD 三步生长的 GaAs/Si 外延技术 ······ (2-153)
上转换发光量子点
基于变色效应的无机稀土发光材料荧光可逆调控及应用 (4-463)
效应面优化模型获取Y ₄ GeO ₈ :Bi ³⁺ ,Eu ³⁺ 红色荧光粉掺杂浓度
钙钛矿量子点复合光子晶体薄膜的快速制备及结构显色、荧光性能(6-807)
纳米材料在肿瘤光热治疗中存在的问题及解决策略
单根镓掺杂氧化锌微米线异质结基高亮黄光发光二极管(8-1165)
基于无机电荷产生层的量子点电致发光器件
准二维铅基钙钛矿微纳激光器
3d 过渡金属离子在无机化合物中的基态能级及变价趋势理论探索(12-1815)

・特邀综述・

稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的光学性质和应用(1-8)
荧光粉中激活剂离子掺杂格位分析
基于无机材料体系连续激光驱动的全光谱白光研究进展(2-161)
金纳米簇化学发光体外生物检测应用研究进展(3-314)
Pr ³⁺ 掺杂红色长余辉发光材料研究进展 ······(3-327)
磁耦合 Mn ²⁺ -Mn ²⁺ 离子对发光行为研究进展
刺激响应型AIE水凝胶研究进展
Mn ^{4*} 激活荧光粉可用锰源与制备方法
非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展(6-817)
钙钛矿直接型X射线探测成像研究进展
通向钙钛矿电泵浦激光的研究进展
基于回音壁模式光学微腔的低阈值激光器研究进展
表面等离激元金属-绝缘体-半导体波导激光器研究进展
蓝光 LED 激发 Cr ³⁺ 掺杂宽带近红外荧光粉研究进展

— 1 —

·材料合成及性能·

Yb:LuAG单晶光纤的连续及脉冲激光性能 ······	• (1-42)
碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃宽带近红外发光及其调控机理	• (1-51)
新型植物补光用远红光(La,Gd,Y) ₂ MgTiO ₆ :Cr ³⁺ 荧光粉的光谱调控 ·······	• (1-58)
Ba ²⁺ 离子掺杂CsPbBr ₃ 蓝光量子点合成及其光学性能 ······	• (1-69)
KYb ₃ F ₁₀ :Er ³ *纳米复合微晶玻璃制备与中红外发光特性	(2-174)
Dy3*掺杂Lu2O3和Y2O3单晶光纤下转换荧光测温性能	(2-182)
Lu ₂ O ₃ :Er ³⁺ /Yb ³⁺ 荧光材料的上转换发光及其温度传感特性 ······	(2-192)
有机锡化合物掺杂聚乙烯基甲苯基塑料闪烁体的制备、光学和闪烁性能	(2-201)
六角柱形 NaErF4和 NaErF4@NaYF4核壳微粒制备及多色上转换荧光调控性能	(2-209)
X射线吸收谱测算锂氮共掺杂氧化锌薄膜局域电子结构	(2-218)
利用离子激发发光研究低温条件下 ZnO发光行为	(2-226)
镱钠共掺氟化钙锶混晶近红外光谱与激光参数	(3-341)
适用于近红外荧光/核磁双模成像的GdF3:Nd ³⁺ ,Yb ³⁺ @NaGdF ₄ 纳米材料	(3-350)
用于高效红色磷光有机发光二极管的双极性芴基咔唑基主体材料	(3-359)
Ta2O5对碲铋酸盐玻璃光学性能的影响 ······	(3-371)
基于不同ZnSe壳层厚度的InP/ZnSe/ZnS量子点光电性能	(4-501)
大模场 Er ³⁺ /Yb ³⁺ 共掺锥形微结构光纤 1.5 μm 激光特性	(4-509)
基于咪唑并吡啶的双极性绿色磷光主体材料合成及其性能	(4-518)
邻苯二甲酸结晶诱导荧光碳点制备及其在白光发光二极管中的应用	(4-528)
ZnAl ₂ O ₄ /CaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ⁴⁺ 荧光粉制备与发光性能 ······	(4-536)
高厚度 n型β-Ga ₂ O ₃ 薄膜的 MOCVD 制备 ······	(4-545)
热稳定性优异的单一基质白光Cs ₂ Li ₃ Sr ₂ B ₃ (PO ₄),:Dy ³⁺ 荧光粉发光性能	(5-676)
NaScF4:Yb ³⁺ /Er ³⁺ 纳米颗粒荧光温敏特性 ······	(5-684)
Sn ²⁺ -Mn ²⁺ 共掺杂Gd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 玻璃光致发光性能与能量传递	(5-691)
基于咪唑并[1,2-a]吡啶-三嗪的电子传输材料合成及性能	(5-702)
CdSe/CdS量子点聚合物复合材料的水致荧光可逆特性	(5-714)
优化反式平面钙钛矿太阳电池性能的简便方法——利用PEDOT: PSS与DMSO共混空穴传输层	
	(5-725)
生物质基碳点制备及应用研究进展	(6-833)
用于中红外光纤激光器的高 Pr ³⁺ 掺杂硒化物硫系玻璃和光纤制备及其光谱特性	(6-851)
In _{0.49} Ga _{0.51} P材料有序度对发光特性的影响 ······	(6-862)

— 2 —

纯有机室温磷光材料研究现状与策略(7-1027)
用作近红外光引导的化学-光热协同治疗的上转换-铋纳米诊疗剂(7-1040)
多激发光窗口下银纳米颗粒表面等离激元增强多光子量子剪裁发光(7-1052)
Ce ³⁺ 掺杂Y-Si-O-N体系荧光材料晶体及能带/电子结构对其发光特性的影响(7-1061)
高质量 Tb ₃ Sc ₂ Al ₃ O ₁₂ 磁光晶体的生长及性能 (7-1070)
近紫外基白光 LEDs 用 KYBaSi ₂ O ₇ : Bi ³⁺ 蓝色荧光粉发光特性 ····································
Gd _{2[1-x(y)]} Eu _{2x(y)} W _x Mo _(1-x) O ₆ 红色荧光粉合成及发光性能 (7-1086)
砷化镓热氧化法制备β-Ga ₂ O ₃ 体块薄膜 ······(7-1095)
氯化钠/铯铅溴钙钛矿复合薄膜的原位制备及性能(8-1188)
环境友好型Cs ₃ MnBr ₅ 材料的制备及发光性能(8-1198)
基于声化学法合成的CsPbBr ₃ 钙钛矿微晶双光子发光特性(8-1207)
辅助配体功能化铱(Ⅲ)配合物近红外电致发光材料的合成及其性能(8-1217)
自激活 LiSr ₂ Ca ₂ (BN ₂) ₃ 荧光粉的合成与发光性能(8-1227)
高真空磁控溅射温度对 Ga ₂ O ₃ 微观结构及光学性能的影响(8-1236)
新型光功能稀土配合物研究及应用进展
微流控技术制备荧光纳米材料研究进展
新型黄色长余辉材料 γ-SrGa ₂ O ₄ :Bi ³⁺ 的制备及性能 ····································
La ₂ ATiO ₆ (A=Mg,Zn):Er ³⁺ 荧光材料的上转换发光特性及温度传感特性调控
近紫外光激发下 KBaGd(MoO ₄) ₃ : Er ³⁺ 的下转换发光及温度传感特性
基于嘧啶及其衍生物受体的热激活延迟荧光材料研究进展(12-1892)
直接泵浦中红外 Dy: PbGa ₂ S ₄ 激光器研究进展
少模掺铒光纤及其放大器研究进展
Ga ³⁺ 、Sc ³⁺ 掺杂LuAG:Ce ³⁺ 透明陶瓷的荧光性能 ·······(12-1928)
CsFAMA混合阳离子钙钛矿的带尾态发光和热无序度分析(12-1938)

·器件制备及器件物理·

超低效率滚降顶发射白光有机电致发光器件	1-77)
激基复合物和磷光超薄层相结合的高效率非掺杂白光有机发光二极管(1	1-85)
零维锑基有机-无机杂化氯化物的自陷态激子发光及其发光二极管 (1	1-94)
基于电场调控的高性能紫外无机-有机复合结构光电探测器(1-	.103)
带有非吸收窗口的高性能 InGaAs/AlGaAs 量子阱激光二极管	.110)
基于宇称时间对称结构实现石墨烯光增强吸收	.119)
双电层氧化锌薄膜晶体管偏压应力稳定性	·129)
氯化锌修饰蓝光量子点发光二极管	-238)
基于无源三环复合子腔的2050 nm波段单纵模掺铥光纤激光器 ····································	.247)

部分阳离子取代优化铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池性能研究进展
基于TiO2修饰层的量子点发光二极管设计及其性能 ······(3-381
多结级联垂直腔面发射激光器失效分析
基于表面等离子体共振效应的荧光太阳集光器制备及其性能(3-396
不同响应机制下的石墨烯基光电探测器研究进展(4-552
单层热激活延迟荧光有机发光器件及其激子分布特性(4-576
侧向微结构宽脊波导分布反馈 1.06 µm 半导体激光器 ·······························(4-583
高速1550 nm 垂直腔面发射激光器研究进展 ······(5-736
基于二维材料的快速响应金属-半导体-金属结构光电探测器研究进展
基于混合主体结构的溶液法制备的高效蓝色磷光 OLED
电子阻挡层 Al组分对 GaN 基蓝光激光二极管光电性能的影响
低温 808 nm 高效率半导体激光器 ······(5-786
掺杂聚乙烯咔唑绿光磷化铟量子点发光二极管
共掺 Rb [*] 和 Zn ² *蓝光钙钛矿量子点及其发光二极管
一种基于 n-ZnS/p-CuSCN 纳米薄膜的高开关比和稳定性紫外光电探测器(6-911
通过拓展 D-π-A 结构中的 π桥实现高效紫蓝光有机发光器件(CIE,=0.046) ·······(7-1102
53 Gbit/s 高速单模 940 nm 垂直腔面发射激光器
2D/3D 混合 Sn 基钙钛矿/SnO ₂ 异质结光探测器
基于氟代苯乙胺有机阳离子的准二维钙钛矿发光二极管(8-1244
基于 CuSCN/Cs ₃ Bi ₂ I ₆ Br ₃ 纳米薄膜的 p-i-n型光电探测器 ···································(8-1256
单片双波长输出垂直外腔面发射激光器
Ag纳米线增强硒微米管/聚噻吩自驱动光电探测器性能
基于共价有机聚合物空穴注入层的钙钛矿发光二极管
基于苯基喹啉配体修饰的铱磷光配合物及其高效纯红光有机电致发光器件 (10-1583
无电学接触型氮化镓基 Micro-LED 器件光电性能
布里渊双波长窄线宽光纤激光器及其扫频微波信号生成
光学增益介质在微型激光器中的应用进展
高稳定性ZnO:Ga/InGaN异质结微型绿光发光二极管
多晶金刚石薄膜日盲紫外探测器件的电极制备
反式平面钙钛矿太阳电池的光学损失分析

·发光学应用及交叉前沿·

pH响应型碳点的荧光机制和生物医学应用	(1-137)
青霉胺稳定的铜/银双金属纳米簇制备及其在银离子检测中的应用	(2-285)
基于碳点的荧光探针"关-开"测定卡托普利	(3-430)
Hg2*调控氮磷共掺杂碳纳米点在半胱氨酸/同型半胱氨酸荧光检测中的应用	(3-440)

— 4 —

基于三苯胺的增强型 Fe ³⁺ 荧光探针及性能		(3-453)
碳点用于荧光成像介导的原位膀胱癌靶向光动力/光热治疗	((4-608)
开关式氧化锌量子点荧光探针制备及其特异性检测 Cu ²⁺ 应用	((4-620)
镧系 Eu ³⁺ 配合物修饰的分子印迹聚合物荧光探针制备及其对血红蛋白的传感检测	((6-944)
高荧光效率硫量子点的简单制备及其在对硝基苯酚检测中的应用	((6-952)
四苯乙烯类聚集诱导发光探针在生物分子检测领域的应用	((6-961)
一种比色/荧光增强型碳点基纳米探针用于环境中苯硫酚的高选择性检测	((6-986)
碳点的功能化研究进展		7-1147)
单分散CsPbBr ₃ @SiO ₂ 纳米颗粒制备及其在柔性显示与荧光防伪中的应用		3-1309)
一种新型近红外荧光探针用于 Aβ40聚集体的检测	(10)-1620)
基于近红外聚集诱导发光分子的磁性纳米材料用于光增强杀菌	(10)-1628)
基于喹啉基的噁二唑酮类荧光探针合成及对 Fe3*的识别	(10)-1636)
淡竹叶碳量子点的微波法制备及在细胞成像中的应用探究	(12	2-2001)

·理论计算及光谱分析·

1 550 nm 飞秒脉冲自相似光纤放大仿真模拟	•• (2-268)
数值模拟980 nm 锥形半导体激光器输出特性	•• (2-275)
基于GaN微米阵列结构的单芯片白光LED有源区InGaN/GaN多量子阱结构设计	(7-1130)

·发光产业及技术前沿·

半透明钙钛矿太阳能电池活性层与电极层研究进展
Micro-LED 全彩显示中量子点膜层制备及光转换效率优化
基于混合量子点的颜色可调 QLED 器件性能及其白光应用(4-591)
量子点 LED 用于可见光通信的调制带宽研究进展(4-598)
硫化锌电致发光材料在智能可穿戴领域研究进展
低沸点溶剂处理 PEDOT: PSS 薄膜提升光伏电池性能(6-922)
不同功率 O2或 N2等离子处理 TiN, 阳极表面对硅基 OLED 发光性能的影响(6-934)
内嵌陶瓷电路板的 PCB 基板制备及其 LED 封装性能
利用原子层沉积技术实现有机电致发光器件的薄膜封装(8-1281)
利用乳糖酸的钝化效应提升K ₂ SiF ₆ :Mn ⁴⁺ 的耐湿性 ····································
高性能ZnS:Cu基力致发光弹性体及其在视觉交互织物中的应用(10-1609)
面向 Micro-LED 驱动与检测的单端注入电致发光机理

・研究快报・

Bi掺杂高磷石英基光纤实现E波段放大	-47	8)
--------------------	-----	---	---

— 5 —

·发光学基础知识·

Mn ⁴⁺ 离子光谱学基础	-1175)
稀土 Ce ³⁺ /Eu ²⁺ 离子和点缺陷发光性质的第一性原理研究	-1495)
镧系离子间无辐射能量传递速率的教程综述	-1871)

・特邀报告・

Ce ³⁺ /Eu ²⁺ 掺杂无机发光材料构效关系与唯象理论
Eu^{2+} 掺杂 $A_2CaPO_4F(A=K,Rb)$ 格位占据和发光性质的第一性原理研究 ·······(9-1340)
K ₃ La(PO ₄) ₂ 基质中Tb ³⁺ 的发光和能量传递 ····· (9-1350)
晶格中的缺陷与材料发光性质关系研究进展
NaAlP ₂ O ₇ :Cr ³⁺ 荧光粉近红外发光特性
Monte Carlo模拟在稀土掺杂发光材料能量传递机理研究中的应用进展(9-1390)
窄带型 Eu ²⁺ 掺杂荧光粉理论研究进展 (9-1405)
如何利用真空标度(VRBE)能级图理性设计与探索长余辉发光与光存储材料
正多面体中的晶体场劈裂 (9-1428)
蓝光 LED 激发深紫外上转换发光材料的光学定位与追踪应用
Bi ³⁺ 掺杂体系的发光机理:第一性原理研究 ·····(9-1446)
八面体配合物中Ni ^{2*} 离子的光谱性质
稀土离子掺杂微纳激光器研究进展
宽带放大光纤研究进展及发展趋势
Pr ³⁺ 离子激活的可见光激光晶体研究进展
中红外稀土掺杂碲酸盐玻璃和光纤
Sr ₃ Gd(BO ₃) ₃ :Dy ³⁺ /RE ³⁺ (RE=Tb, Eu)晶体的生长、发光性质及能量传递
黄光激光用 Dy, Tb: LuAG 透明陶瓷的制备与性能研究
可见光激光晶体 Sm ³⁺ : CaDyAlO ₄ 的光学性能
Tb ³⁺ 离子掺杂CaF ₂ 晶体的生长和发光性能
稀土上转换发光氟硅酸盐微晶玻璃研究进展
Yb:GdScO ₃ 晶体光谱参数计算
重频纳秒大能量激光增益介质初探
Dy ³⁺ :Lu,O,中红外激光晶体的导模法生长及其光学性质