

碳量子点及其性能研究进展

史燕妮^{1,2}, 李 敏², 陈 师², 夏少旭², 吴琪琳^{1,2*}

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)是一种新型的碳纳米材料,因其强的量子限域效应和稳定的荧光性能等一系列优异性能,吸引了化学、物理、材料和生物等各领域科学家的广泛关注。相比传统半导体金属量子点, CQDs 还具备优异的低毒性和生物相容性,更拓宽了其在生物领域内的研究前景。本文简要地介绍了 CQDs 的制备方法,主要包括自上而下和自下而上两个方向。除此之外,本文综述了 CQDs 突出的物理化学性质和性能,包括 CQDs 的荧光性能、生物相容性和上转换效应,并对 CQDs 在其在生物成像上的应用进行了归纳。

关键词:碳量子点; 荧光; 低毒性; 上转换效应; 生物成像

从上世纪 90 年代初日本科学家 IIJIMA 首次发现碳纳米管开始,到 2010 年两位俄罗斯科学家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 因在石墨烯材料研究上的卓越贡献获得诺贝尔物理学奖,科学家们对于碳纳米材料的研究热潮一直持续高涨^[1, 2]。碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs),通常定义为尺寸在 20nm 以下的新型碳材料,由于量子限域效应表现出稳定的荧光性能,尤其是其生物相容性和低毒性大大突破了传统金属量子点材料在生物领域的应用限制^[3~5]。2004 年 JACS 上首次报道了 Scrivens 等在分离碳纳米管时发现了具备荧光性能的碳纳米粒子,但是其荧光产率很低^[6]。2006 年美国克莱蒙森大学 Ya-Ping Sun 教授领导的科研小组报道了激光剥离碳源的方法制备的具备较好荧光性能的碳纳米粒子,通过有机分子聚乙二醇等表面修饰,荧光产率可达 10% 以上并首次称之为碳点。

作为一种新型的荧光材料, CQDs 具备更宽而连续的激发光谱、稳定的荧光性能及其良好的生物相容性和低毒性,并且可通过化学修饰的手段实现功能化,在生物成像、标记和检测等领域有着良好的应用前景^[7~11]。本文就三个研究热点进行了综述,包括碳量子点的制备方法、性能表征以及应用探索并针对碳量子点在发展过程中存在的问题进行了讨论。

1 碳量子点的制备

从材料学的角度分析,碳量子点的制备方法目前主要探索了两大类:自下而上和自上而下。自下而上的方法具体是指以小分子作为前体通过一系列的化学反应制备碳量子点,尽管理论上可以实现形貌可控,对碳量子点表面边界结构的修饰也比较便捷,但步骤太繁琐,对设备的要求也比较高,例如微波法^[12]、溶液化学法^[13]等。自上而下的方法的主体思路是通过物理或化学的方法将大尺寸的二维碳网平面结构切割成小尺寸的碳量子点。目前主要采用具有大尺寸的石墨烯薄片的原材料,激光刻蚀法、电化学氧化法^[14]、水热法^[15]都是自上而下的典型代表。其中激光刻蚀法是最早报道的用来制备碳量子点的方法之一,通常产物尺寸比较大(30~50nm),荧光效应比较弱,有些甚至几乎检测不到,还需经过有机小分子的表面修饰后才表现出强荧光效应,而且对激光设备的要求也比较高。自上而下的方法可以通过调节各自的反应参数达到对产物尺寸的调控,而对边界结构的控制通常是不容易实现的^[16]。研究者用电化学氧化法通过外加电势调节碳量子点尺寸的大小,制备了 1~3nm 大小的碳量子点,并发现其荧光性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.01.006

收稿:2015-03-19;修回:2015-05-05;

基金项目:上海市教育委员会重点创新项目(14zz069)、同济大学先进土木工程材料重点实验室开放基金(201301);

作者简介:史燕妮(1991—),女,硕士,主要从事碳量子点的制备及其性能研究。E-mail: YanniShi@outlook.com;

* 通讯联系人, E-mail: wql@dhu.edu.cn.

能表现出尺寸相关性,但同时实现不同尺寸碳量子点的分离和利用上存在一定的困难。也有研究者对碳量子点尺寸对荧光效能的影响进行研究,认为高荧光产率通常是由小尺寸的碳量子点中获得的^[17]。不难看出目前自上而下的方法虽然步骤相对简单,却难以实现对碳量子点形貌和尺寸的精确控制,导致其荧光性能难以严格调控。

从原材料的角度分析,原料中的微观结构和性能也是决定荧光碳量子点性质的关键因素。自上而下的方法中多用石墨烯、碳纳米管、碳纤维等为碳源材料,其规整的碳网平面结构有利于制备高产率的碳量子点,但原料的获得往往需要复杂的工艺,成本较高^[18, 19]。例如,研究者用改进 Hummer 法制备了氧化石墨,最终获得形貌规整的碳量子点^[12],但包含的步骤太繁琐。最近有部分文献报道了从碳水化合物^[20]或者食物中(咖啡、蜂蜜等)^[21]提取碳量子点,受原料本身结构性能的限制,其荧光产率通常不高(多数不超过 6%)。综合来看,目前有关制备方面还是偏重于方法的探索,主要从原料和制备方法两个角度入手简化操作,对演变机理的探讨却很少涉及。

2 碳量子点的物理化学性能

2.1 荧光性能

CQDs 传承许多传统的半导体金属量子点优越的光学性能,相比有机染料,还展现了抗光漂白性等优势,同时表面富集羰基等活性基团易于实现生物偶联^[22](见图 1)。关于 CQDs 具体作用机理仍然是一个开放性课题,目前被广泛认可的发光机理主要有以下几方面:量子限域效应^[23]、表面缺陷^[24]、自由锯齿位点^[15]等。

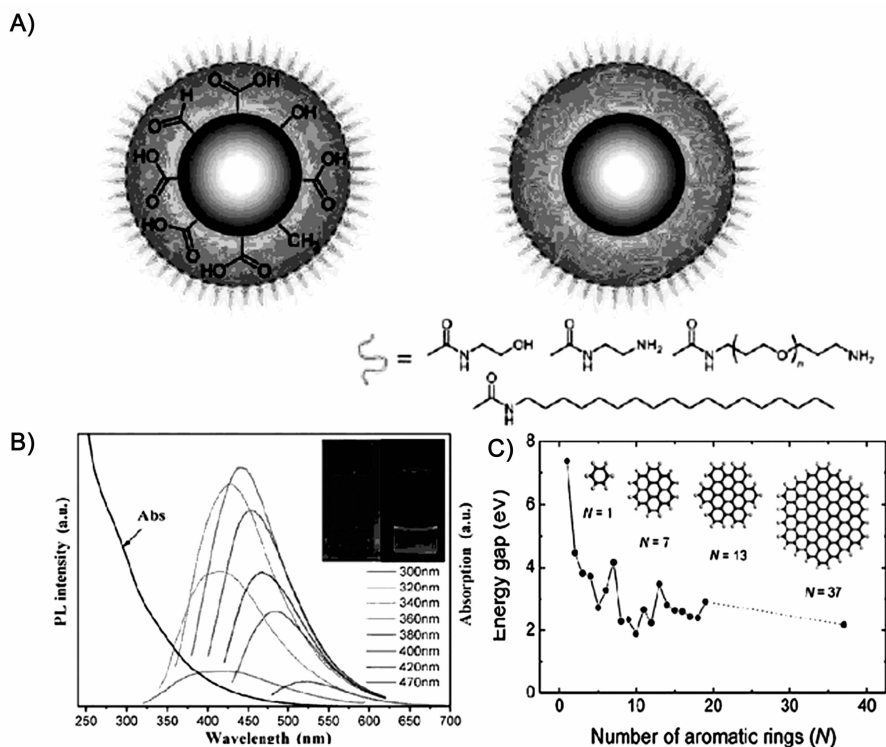


图 1 (A)CQDs 的构成和结构模型^[34]; (B)CQDs 的紫外及荧光光谱; (C) $\pi-\pi^*$ 能隙和芳香环数量的模拟计算^[17]

Figure 1 (A) Depiction and structural models of CQDs^[34]; (B) UV-vis absorption and PL spectra of CQDs;

(C) Energy gap of $\pi-\pi^*$ transitions calculated as a function of the number (N) of fused aromatic rings^[17]

一般认为,高荧光量子产率通常由小尺寸 CQDs 中获得^[25]。CQDs 表面的发射能量阱存在量子限域效应是导致荧光效应的主要原因,因此对于 CQDs 颗粒,其面积/体积比值越大,荧光效应越强^[10]。通常

合成的 CQDs 是不同尺寸颗粒组成的混合物,因而 CQDs 的荧光光谱分布较宽或者荧光产率不高,发射光谱可由可见光波长范围延伸至近红外波长范围。多尺寸的 CQDs 一般具有激发波长依赖性,展现了多色彩的荧光效应(见图 1B)^[26]。通过各种方式的分离和提纯也可进一步证明 CQDs 具有一定的尺寸依赖性。图 1C 对荧光性能和团簇尺寸的关系进行了理论模拟和计算。CQDs 的光致发光现象可以看作是电子从最低分子占有轨道(LOMO)到最高分子未占有轨道(HUMO)转移的过程。随着碎片尺寸的增加,间隙减小,进而可以获得在某段光谱范围内的能隙,这一点与 CQDs 的尺寸依赖特性相符。然而,没有经过特殊表面处理的裸 CQDs,其荧光量子产率大多不超过 10%^[27, 28],这可能是由于导致荧光的激子再结合的数目不够或者存在不明显的量子限域效应。Zhu 等通过水热法制备的蓝色荧光 CQDs 只有 1.1nm 的厚度,尺寸也控制在 5nm 以下。以硫酸奎宁作为参照,荧光产率达到 6.99%^[29]。《Talanta》杂志 2014 年报道了研究者从超市购买的雀巢咖啡中提取的 CQDs,平均粒径为 4.4nm,产率仅 5.5%^[30]。目前,多数研究组利用溶剂分子或其它有机小分子修饰 CQDs 来增加表面缺陷或放射性位点,从而达到增强其荧光性能的目的^[31~33]。

尺寸和表面状态都是影响 CQDs 荧光性能的关键因素,特别是表面状态对光物理性质有重要影响。有研究人员认为,表面修饰的 CQDs 的荧光激发过程可以看作是表面小分子所捕获的激子之间的放射性重结合,而 CQDs 本身没有特征带隙吸收峰,因此这种表面缺陷的状态必然是从基态获得的^[35]。假设这样的缺陷状态是由氧化反应产生,那就意味着随着氧化反应的进行,所产生的表面缺陷就越多,就能捕获越多的放射性激子^[24]。不同的表面缺陷可以引起不同的发射位点,从而导致荧光光谱强度的差异,但是不会影响荧光最大发射峰的位置。研究人员用聚乙二醇(PEG)表面钝化 CQDs,PEG-CQDs 水溶液表现出强荧光效应,其量子产率在 440nm 处激发高达 20%。同时在细胞实验水平上评价 PEG 修饰的 CQDs 具备了良好的生物相容性和低毒性,用于体内成像的 CQDs 剂量没有对实验小鼠产生明显的不良影响^[36]。可以说,虽然 CQDs 的荧光产率不及金属量子点,但应用于细胞成像或者小鼠体内成像是足够的。激光剥离碳源制备的 CQDs,经 PEG 钝化后的激发光谱从紫外光延伸至可见光区,实现一元激发多元发射,从而降低了对光源的要求(见图 2)^[37]。图 2b 表明 CQDs 的激发波长还可延伸至近红外光区(650nm~900nm),这一点对实现稳定的活体成像有重要意义。因为近红外光相比于其它波段的光而言,可以穿透生物组织从而避免了背景中自荧光的干扰,提供了高质量信号反馈,同时 PEG 的修饰利于 CQDs 表面接枝一些抗体或其它具有生物活性的小分子,实现目标靶向和功能性。图 2c 是研究人员从蜡烛灰中提取制备的 CQDs 表现出激发波长依赖性,展现了 CQDs 多色彩的荧光效应和作为一种理想的近红外体内成像荧光材料的应用潜力^[38]。

除了上述因素之外,溶液 pH 也可以影响荧光性能^[39]。Pan 等研究人员制备的 CQDs 只在碱性环境下表现强荧光效应,而在酸性条件下却发生猝灭。当溶液的 pH 在 13~1 之间变化时,荧光强度也随着发生快速的转变^[15]。Shen 等在研究 CQDs 的上转换效应时也发现在中性溶液中的荧光峰值相比酸性或碱性环境下减少了约 25%,而用 PEG 修饰以后可以在一定程度上稳定 CQDs 的荧光性能^[40]。此外,反应程度^[41]、团簇厚度和形态^[42]等也是影响荧光强度的因素。

2.2 生物相容性及毒性

许多研究小组已经证明了 CQDs 的生物相容性和低毒性^[43~45]。Peng 等从沥青基碳纤维中提取了蓝色和绿色荧光的 CQDs,将其与人体胸腺瘤细胞系 T47D 和 MDA-MB-231 共同培育,结果证明当 CQDs 浓度达到 50 μ g/mL 时,细胞仍然保持很高的存活率,并且可以在细胞质中成像^[46](见图 3)。Yang 等对有机分子 PEG 修饰的 CQDs 进行了细胞毒性研究,结果表明不管是单独的 PEG 还是 PEG 修饰的 CQDs 在一定浓度范围内都表现出低毒性。当浓度达到 0.1mg/mL 时,细胞的死亡率有所上升,但是实际应用中的浓度都只是实验浓度的百分之一以下,因此 CQDs 也可被认为不会对组织或生物体有负面影响^[36]。从 CQDs 的制备途径上分析,碳源本身并无毒性,更有一些报道是直接从碳水化合物^[47]或食物^[21, 30]中提取制备量子点,因此与传统的重金属量子点相比,CQDs 在生物领域有更长远的应用潜力和

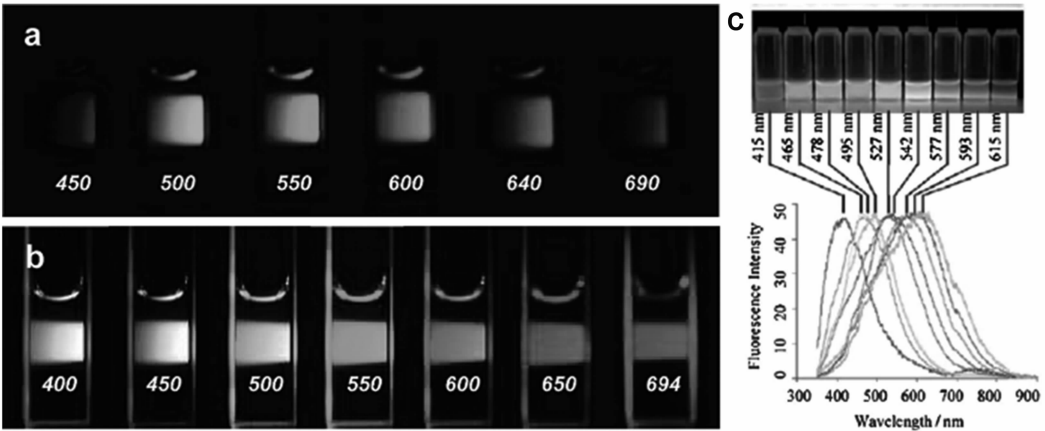


图 2 水溶液中 PEG 修饰的 CQDs^[38]

(a)在 400nm 下激发并通过图示带通滤片的照片;(b)在图示各自激发波长下激发的实物照片^[25];
(c)蜡烛灰中提取的 CQDs 荧光光谱图

Figure 2 Aqueous solution of the PEG-attached CQDs^[38]

(a) excited at 400nm and photographed through band-pass filters as indicated, and (b) excited at the indicated wavelengths and photographed directly^[25]; (c) photoluminescence spectra of CQDs derived from candle soot

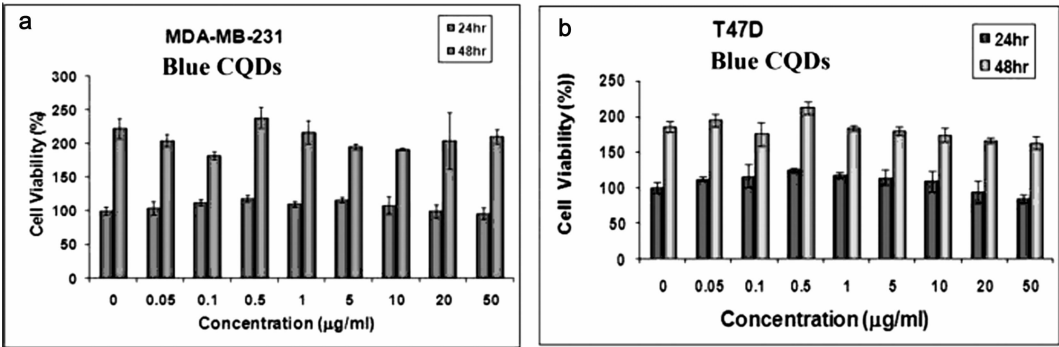


图 3 人胸腺癌细胞 T47D、MDA-MB-231 和蓝色 CQDs 共同培育细胞活性图^[46]

Figure 3 Cell viability assay with human breast cancer cell lines MDA-MB-231 and T47D cell treated with different concentration of blue CQDs^[46]

发展前景。

2.3 上转换性能

上转换荧光(up-conversion photoluminescence, UCPL)材料近年来因其优异的性能已经吸引了各方研究人员的关注,特别是在远场生物成像上的应用。UCPL 是指由两个或以上的光子吸收导致的光致发光现象,其发射波长低于激发波长。UCPL 是一种反斯托克斯现象,即光子的发射能量高于激发能量,相比于其它类型的发射过程,UCPL 材料即使在低密度的激发强度下也能实现有效激发^[48]。Zhuo 等提出将具备 UCPL 性能的 CQDs 应用于二氧化钛的催化体系中,即使在普通的日光光照条件下也能达到很高的催化效率,从而最大化日光全谱的利用率^[49]。CQDs 的荧光光谱及 UCPL 的大致机理如图 4 所示,一定数量低密度光子可以激发 π 轨道上的电子, π 电子会跃迁到高能状态例如 LUMO,而后 π 电子松弛回到能量相对低的 HOMO 状态,如 σ 轨道,此即为上转换现象。如果最初 σ 电子被激发后又回到 σ 轨道,即为正常的光致发光现象,由于能量损耗,发射能量稍低于激发能量。根据前线轨道理论,前线轨道 LUMO 和 HOMO 之间的能量差称为能带隙,而上述电子跃迁的几率实际上取决于 LUMO 和

HOMO 之间的能带隙^[50]。如何通过调控结构控制 CQDs 的能带隙,从而达到对上转换性能的调控也是研究人员努力的方向之一。

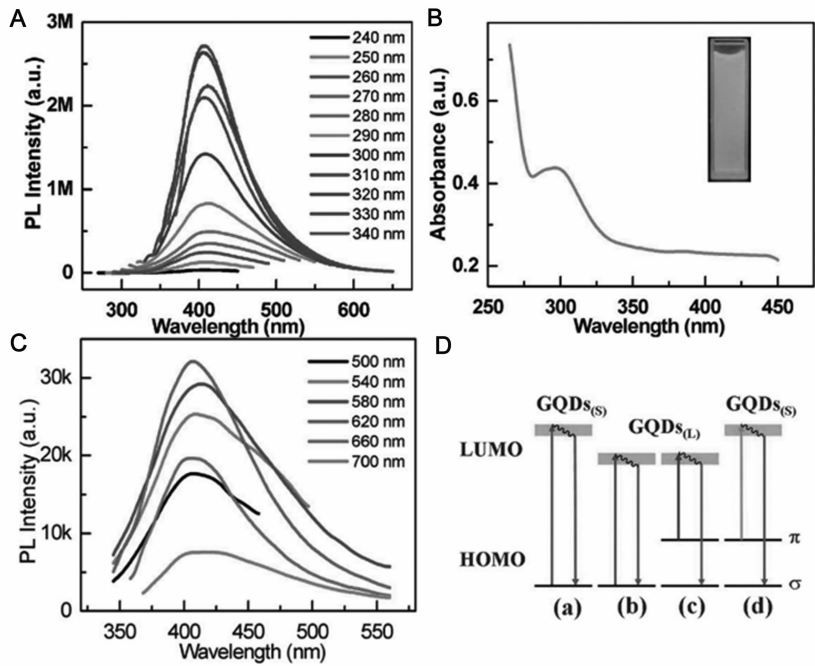


图 4 CQDs:(A)荧光光谱;(B)紫外可见光谱;(C)UCPL 光谱;(D)不同类型的电子转移机理图,其中 a 和 b 是不同尺寸的光致发光,c 和 d 是不同尺寸的 UCPL^[40, 49]

Figure 4 CQDs: (A) PL spectra (B) UV-vis absorption spectrum of the CQDs dispersed in water (C) Up-converted PL spectra (D)A schematic illustration of various typical electronic transitions processes of CQDs. (a) and (b): Normal PL mechanisms in CQDs of different sizes; (c) and (d): Up-converted PL mechanisms in CQDs of different sizes^[40, 49]

3 碳量子点在生物成像上的应用

由于 CQDs 突出的荧光性能和生物相容性,研究人员尝试了各种 CQDs 在生物领域上的应用可能性,包括成像、生物传感器^[51]以及纳米药物装置^[52]等。基于 CQDs 的传感器装置主要利用检测物质与 CQDs 结合发生淬灭进而导致荧光信号的变化。纳米药物利用 CQDs 的表面可修饰性,将之与药物结合实现药物传输的目的。而其中研究最为广泛的生物成像是 CQDs 最受宠的应用,包括细胞成像和活体成像。目前文献大多集中在成像技术方法的探索 and 效果的优化,成像机制仍是一个亟待解决的问题之一。

3.1 细胞成像

相比传统重金属量子点材料,CQDs 不仅具有稳定且可调节的荧光性能,优越的生物无毒性 and 生物相容性更为其在生命和环境领域的应用奠定了基础。将不经修饰的裸 CQDs 直接应用于人胸腺癌细胞系 MDA-MB-231 和 T47D 细胞的成像中,共聚焦照片结果显示 CQDs 很大程度上富集在细胞质周围。Chattopadhyay 等将用微波辅助法制备的表面修饰 CQDs 应用于结肠癌 HT29 细胞的标记中,在紫外光激发下,荧光显微镜下 HT29 细胞呈现出明亮的绿色和黄色荧光^[53](见图 5)。CQDs 的纳米尺度颗粒结构更利于通过穴样凹陷介导的内吞作用进入到细胞内部^[54]。除了可以吸附在细胞膜上,大部分 CQDs 也能进入到细胞质中,只有少数研究报道 CQDs 可以进入细胞核成像^[55, 56]。除此之外,利用细胞可将小尺寸 CQDs 内吞和 CQDs 表面可修饰的优势,在 CQDs 表面接枝一些活性成分或细胞内某种特殊成分,可以实现细胞靶向识别^[57]。

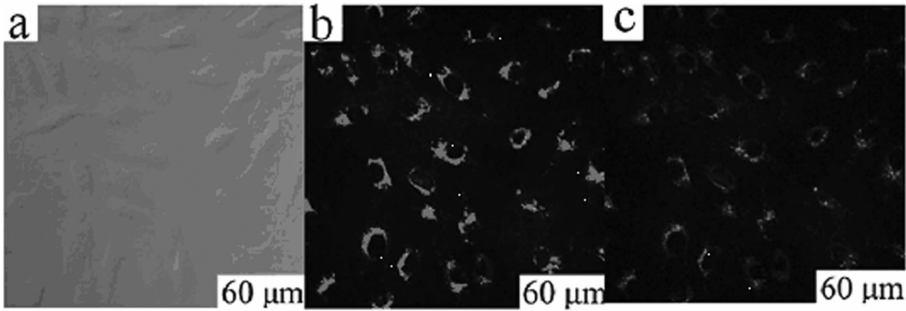


图 5 荧光标记用碳点处理过的 HT29 细胞系分别在明场、405nm 和 488nm 下激发的照片^[53]
Figure 5 Cellular imaging of CQDs imaged under bright field, 405 and 488 nm excitations, respectively^[53]

3.2 活体成像

体内的荧光造影剂需要具有发光强度高、光稳定性好、无毒并且生物兼容等优点。Goh 等将热解柠檬酸制备的 CQDs,用 PEG 钝化并结合玻璃尿酸(HA)形成 HA-CQDs 进行活体生物成像,通过外皮可以观察到 CQDs 良好的荧光性。将被 PEG 钝化的碳点通过不同途径(皮下、皮内和静脉)注入生物体内,可以达到造影剂的效果和作用^[28]。利用 CQDs 的激发波长依赖性,可实现从可见光区到红外区激发波长的成像效果,而在红外波段下激发的 CQDs 可以有效避免其体内自荧光的干扰。2014 年 *Advanced Functional Materials* 发表了一篇关于将叶酸(FA)和酞菁锌(ZnPC)修饰的 CQDs 应用于光动力学治疗的实例(见图 6)。可以看到,FA 的修饰可提高对 FA 敏感的癌细胞的靶向性,更加有利于 CQDs 的定位。而 FA-CQDs 作为光敏化剂 ZnPC 的有效载体在注射 48h 后实现了非常明显的靶向光动力治疗和生物成像。由于 CQDs 粒径较小,可以及时通过肾脏排出体外,而且组分无毒,对动物整体不会产生毒性反应,是一种非常具有潜力的荧光标记和成像试剂。

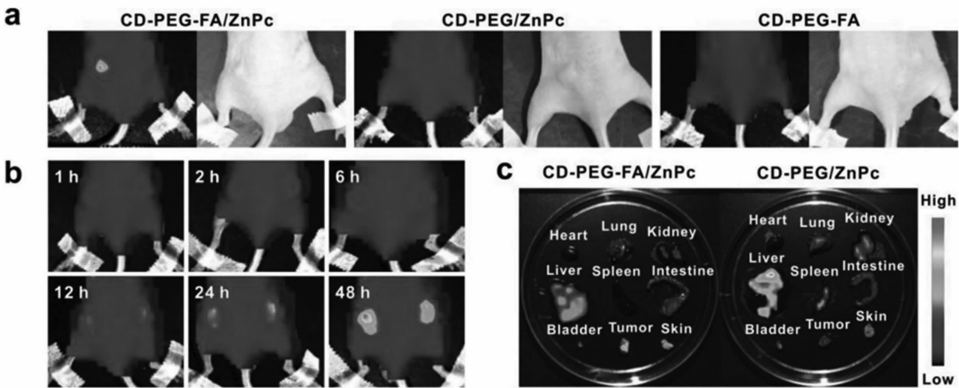


图 6 (a)CD-PEG-FA/ZnPC, CD-PEG/ZnPC, and CD-PEG-FA 注射小鼠体内 12h 的肿瘤中的 ZnPC 荧光照片;
(b)CD-PEG-FA/ZnPC 注射小鼠体内不同时间的荧光照片以及(c)小鼠各主要器官的体外荧光激发照片^[58];

Figure 6 (a) Fluorescence of ZnPC (excited at 660 nm) in tumor was imaged after 12 h injection of CD-PEG-FA/ZnPC, CD-PEG/ZnPC, and CD-PEG-FA (b) CD-PEG-FA/ZnPC suspensions were injected into tail veins of tumor-bearing mice and the fluorescent signals were obtained at various time points.
(c) Ex vivo fluorescence images of major organs of mice

4 结语

作为一种新型的碳纳米材料,CQDs 因其良好的化学惰性、生物相容性、低毒性,在生物成像、药物运输、光电器件等各个领域的应用研究都逐渐成为热点。本文着重概括了 CQDs 的基本物理化学性质,包括荧光性能、生物相容性和上转换性能,重点归纳了影响 CQDs 荧光性能的各种因素。CQDs 基于荧光

效应在细胞成像、传感器及药物运输上的应用前景已经有了相关报道。而关于 CQD 的发光机理仍然是一个开放性课题,被大众共同接受的机理问题还需要实验数据的验证和支持。多数文献报道的“裸”CQDs 与传统半导体量子点相比,荧光产率仍是偏低。另外,如何能精简操作且能制备高荧光产率的 CQDs 仍然是科学工作者潜心研究的方向。但不可否认的是,CQDs 因其优异性能在各领域特别是生物领域上表现了巨大的开发和应用前景,关于 CQDs 的理论和实际应用研究仍然任重道远。

参考文献:

[1] Iijima S. Nature, 1991, 354 (6348): 56~58.

[2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306 (5696): 666~669.

[3] 李晶, 杨晓英. 化学进展, 2013, 25 (Z1): 380~396.

[4] 颜范勇, 邹宇, 王猛, 代林枫, 周旭光, 陈莉. 化学进展, 2014, 26 (01): 61~74.

[5] Gosso S, Gavello D, Giachello C N G, Franchino C, Carbone E, Carabelli V. Biomaterials, 2011, 32 (34): 9040~9050.

[6] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, Ploehn H J, Gearheart L, Raker K, Scrivens W A. J Am Chem Soc, 2004, 126 (40): 12736~12737.

[7] Lecroy G E, Sonkar S K, Yang F, Veca L M, Wang P, Tackett K N, Ii, Yu J J, Vasile E, Qian H, Liu Y, Luo P, Sun Y P. Acs Nano, 2014, 8 (5): 4522~4529.

[8] Xie W, Fu Y, Ma H, Zhang M, Fan L. Acta Chimica Sinica, 2012, 70 (20): 2169~2172.

[9] Ahmed E, Morton S W, Hammond P T, Swager T M. Adv Mater, 2013, 25 (32): 4504~4510.

[10] Zhu S, Zhang J, Tang S, Qiao C, Wang L, Wang H, Liu X, Li B, Li Y, Yu W, Wang X, Sun H, Yang B. Adv Funct Mater, 2012, 22 (22): 4732~4740.

[11] Bai W, Zheng H, Long Y, Mao X, Gao M, Zhang L. Anal Sci, 2011, 27 (3): 243~246.

[12] Liu R, Wu D, Feng X, Müllen K. J Am Chem Soc, 2011, 133 (39): 15221~15223.

[13] Song Y, Zhu S, Xiang S, Zhao X, Zhang J, Zhang H, Fu Y, Yang B. Nanoscale, 2014, 6 (9): 4676~4682.

[14] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, Peng J, Zhang M, Pang D W. Chem Commun, 2008, (41): 5116~5118.

[15] Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. Adv Mater, 2010, 22 (6): 734~738.

[16] Hu S L, Niu K Y, Sun J, Yang J, Zhao N Q, Du X W. J Mater Chem, 2009, 19 (4): 484~488.

[17] Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, Lian S, Tsang C H A, Yang X, Lee S T. Angew Chem Int Ed, 2010, 49 (26): 4430~4434.

[18] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Chem Soc Rev, 2015, 44 (1): 362~381.

[19] 杨贻婷, 赵西坡, 吴涛, 杨罡, 彭少贤. 高分子通报, 2014, (06): 122~127.

[20] Zhu H, Wang X, Li Y, Wang Z, Yang F, Yang X. Chem Commun, 2009, (34): 5118~5120.

[21] Deli X, Danhua Y, Hua H, Mengmeng G. J Lumin, 2013, 140 120~125.

[22] Yan H, Tan M, Zhang D, Cheng F, Wu H, Fan M, Ma X, Wang J. Talanta, 2013, 108 59~65.

[23] Li L S, Yan X. Journal Of Physical Chem Lett, 2010, 1 (17): 2572~2576.

[24] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, Zhang L, Liu C, Lin Y, Qi B, Pang D W. Adv Mater, 2011, 23 (48): 5801~5806.

[25] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando K A S, Pathak P, Mezziani M J, Harruff B A, Wang X, Wang H F, Luo P J G, Yang H, Kose M E, Chen B L, Veca L M, Xie S Y. J Am Chem Soc, 2006, 128 (24): 7756~7757.

[26] Huang Z, Lin F, Hu M, Li C, Xu T, Chen C, Guo X. J Lumin, 2014, 151 100~105.

[27] Park S Y, Lee H U, Park E S, Lee S C, Lee J W, Jeong S W, Kim C H, Lee Y C, Huh Y S, Lee J. Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6 (5): 3365~3370.

[28] Goh E J, Kim K S, Kim Y R, Jung H S, Beack S, Kong W H, Scarcelli G, Yun S H, Hahn S K. Biomacromol, 2012, 13 (8): 2554~2561.

[29] Wang J, Zhang Z, Zha S, Zhu Y, Wu P, Ehrenberg B, Chen J Y. Biomater, 2014, 35 (34): 9372~9381.

[30] Jiang C, Wu H, Song X, Ma X, Wang J, Tan M. Talanta, 2014, 127 68~74.

[31] Wang J, Sahu S, Sonkar S K, Tackett K N, Ii, Sun K W, Liu Y, Maimaiti H, Anilkumar P, Sun Y-P. Rsc Adv, 2013, 3 (36): 15604~15607.

[32] Yang K, Gong H, Shi X, Wan J, Zhang Y, Liu Z. Biomater, 2013, 34 (11): 2787~2795.

[33] Khandare J J, Jalota-Badhwari A, Satavalekar S D, Bhansali S G, Aher N D, Kharas F, Banerjee S S. Nanoscale, 2012, 4 (3): 837

- ~844.
- [34] Shen J, Zhu Y, Yang X, Li C. Chem Commun, 2012, 48 (31): 3686~3699.
- [35] Xin W, Li C, Sheng-Tao Y, Fushen L, Meziani M J, Leilei T, Sun K W, Bloodgood M A, Ya-Ping S. Angew Chem Int Ed, 2010, 49 (31): 5310~5314.
- [36] Sheng-Tao Y, Xin W, Haifang W, Fushen L, Luo P G, Li C, Meziani M J, Jia-Hui L, Yuanfang L, Min C, Yipu H, Ya-Ping S. J Phys Chem C, 2009, 113 (42): 18110~18114.
- [37] 毛小娇. 荧光碳点的合成表征及应用; 西南大学硕士学位论文, 2010.
- [38] Liu H, Ye T, Mao C. Angew Chem Int Ed, 2007, 46 (34): 6473~6475.
- [39] Guo Y, Li B. Carbon, 2015, 82 459~469.
- [40] Shen J, Zhu Y, Chen C, Yang X, Li C. Chem Commun, 2011, 47 (9): 2580~2582.
- [41] Eda G, Lin Y Y, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen H A, Chen I S, Chen C W, Chhowalla M. Adv Mater, 2010, 22 (4): 505~509.
- [42] Gokus T, Nair R R, Bonetti A, Boehmler M, Lombardo A, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C, Hartschuh A. Acs Nano, 2009, 3 (12): 3963~3968.
- [43] Zhu X, Zuo X, Hu R, Xiao X, Liang Y, Nan J. Mater Chem Phys, 2014, 147 (3): 963~967.
- [44] Lemenager G, De Luca E, Sun Y P, Pompa P P. Nanoscale, 2014, 6 (15): 8617~8623.
- [45] 张静姝, 田磊. 应用化工, 2013, 8 (08): 1508~1512.
- [46] Peng J, Gao W, Gupta B K, Liu Z, Romero-Aburto R, Ge L, Song L, Alemany L B, Zhan X, Gao G, Vithayathil S A, Kaiparettu B A, Marti A A, Hayashi T, Zhu J J, Ajayan P M. Nano Lett, 2012, 12 (2): 844~849.
- [47] Xiaoyun Q, Wenbo L, Asiri A M, Al-Youbi A O, Xuping S. Sensors Actuators; B Chem, 2013, 184 156~162.
- [48] Song Y, Zhu S, Yang B. Rsc Adv, 2014, 4 (52): 27184~27200.
- [49] Zhuo S, Shao M, Lee S T. Acs Nano, 2012, 6 (2): 1059~1064.
- [50] Liu R, Wu D, Feng X, Muellen K. J Am Chem Soc, 2011, 133 (39): 15221~15223.
- [51] Jin X, Sun X, Chen G, Ding L, Li Y, Liu Z, Wang Z, Pan W, Hu C, Wang J. Carbon, 2015, 81 388~395.
- [52] Pandey S, Thakur M, Mewada A, Anjarlekar D, Mishra N, Sharon M. J Mater Chem B, 2013, 1 (38): 4972~4982.
- [53] Jaiswal A, Ghosh S S, Chattopadhyay A. Chem Commun, 2012, 48 (3): 407~409.
- [54] Liu Q, Xu S, Niu C, Li M, He D, Lu Z, Ma L, Na N, Huang F, Jiang H, Ouyang J. Biosensors Bioelectron, 2015, 64 119~125.
- [55] Karthik S, Saha B, Ghosh S K, Singh N D P. Chem Commun, 2013, 49 (89): 10471~10473.
- [56] Wang H, Wang X M. RSC Adv, 2015, 5: 75380~75385.
- [57] Dong W, Dong Y, Wang Y, Zhou S, Ge X, Sui L, Wang J. Spectrochim Acta Part A-Molecul Biomolecul Spectrosc, 2013, 116: 209~213.
- [58] Choi Y, Kim S, Choi M H, Ryoo S R, Park J, Min D H, Kim B S. Adv Funct Mater, 2014, 24 (37): 5781~5789.

Progress on the Carbon Quantum Dots and their Properties

SHI Yan-ni^{1,2}, LI Min², CHEN Shi², XIA Shao-xu², WU Qi-lin^{1,2*}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Shanghai 201620, China;

2. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Carbon quantum dots (CQDs), a novel class of carbon nanomaterials, have received wide attention due to their strong quantum confinement effect and stable photoluminescence property. Compared with traditional metal quantum dots, CQDs also show relatively lower toxicity and better biocompatibility for potential biological applications. Brief introductions of synthetic methods are summarized here, focusing on two main directions: top-down route and bottom-up route. The prominent physicochemical properties including photoluminescence, low toxicity and up-conversion photoluminescence are reviewed in details. Furthermore, current applications in bioimaging are introduced in the review.

Key words: Carbon quantum dots; Photoluminescence; Low toxicity; Up-Conversion; Bioimaging