

基于废弃火炬松木包装的碳量子点制备与性能

汤俊, 胡妙言, 刘凯, 徐丽, 徐长妍

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: **目的** 为了改善废弃火炬松木材包装综合利用率低和功能性利用严重不足的现状, 以其包装废弃物制备荧光碳量子点, 实现高附加值利用。**方法** 首先, 以废弃火炬松木材包装为碳源, 以尿素和磷酸分别为氮、磷掺杂剂, 采用水热法(温度为 200 °C、时间为 12 h), 制备氮磷掺杂碳量子点。接着, 采用紫外可见分光光度计、荧光分光光度计、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱表征 CQDs 的物理结构、化学结构和光学性质, 筛选出荧光强度高、荧光量子产率大的制备工艺。**结果** 所制备的氮磷掺杂火炬松荧光碳量子点呈规则的球形, 其平均粒径为 2.25 nm、粒径分布范围为 1.3~3.4 nm, 且在水溶液中分布均匀, 无明显聚集; 碳量子点表面具有丰富的醚键、碳碳双键以及含磷和含氮官能团; 当火炬松木粉、去离子水、尿素、磷酸的质量比为 1:60:0.5:0.5 时, 所得荧光碳量子点的荧光最强、荧光量子产率最高, 所得荧光量子产率比未掺杂碳量子点的提高了 5.54 倍。**结论** 以废弃火炬松木材包装为碳源制备荧光碳量子点的策略是可行的, 可为火炬松木材包装废弃物的高值化和功能性利用提供了一条新的途径。

关键词: 废弃火炬松木材包装; 碳量子点; 氮磷掺杂

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)19-0097-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.19.010

Preparation and Properties of Carbon Quantum Dots Based on Waste Loblolly Pine Wood Packaging

TANG Jun, HU Miao-yan, LIU Kai, XU Li, XU Chang-yan

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare carbon quantum dots based on waste Loblolly Pine wood packaging to improve the current situation of low comprehensive utilization rate and insufficient functional utilization of waste Loblolly Pine wood packaging, thus realizing high value-added utilization. With waste Loblolly Pine wood packaging as carbon source and urea and phosphoric acid as nitrogen and phosphoric dopants, N-P doped carbon quantum dots were prepared by hydrothermal method at 200 °C for 12 h. Then, the physical structure, chemical structure and optical properties of CQDs were characterized by UV-vis spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, transmission electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy and the preparation technology realizing high fluorescence intensity and high fluorescence quantum yield was selected. The N-P doped Loblolly Pine CQDs were regular spherical with average particle size of 2.25 nm and particle size distribution of 1.3~3.4 nm. The N-P doped CQDs were uniformly distributed in aqueous solution without obvious aggregation, and with surface rich in ether bonds, car-

收稿日期: 2021-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(32071703); 教育部青年人文社会科学研究基金(19YJC760132)

作者简介: 汤俊(1995—), 男, 硕士生, 主攻生物质材料。

通信作者: 徐长妍(1967—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为生物质包装。

bon-carbon double bonds, phosphorous and nitrogenous functional groups. When the ratio of Loblolly Pine wood powder: deionized water: urea: phosphoric acid was 1:60:0.5:0.5 (mass ratio), both fluorescence strength and fluorescence quantum yield of the N-P doped Loblolly Pine CQDs were the highest. The fluorescence quantum yield of the N-P doped Loblolly Pine CQDs was 5.54 times higher than that of CQDs without nitrogen and phosphoric acid. It is feasible to prepare fluorescent carbon quantum dots from waste Loblolly Pine wood packaging as carbon source, which provides a new way for high-value and functional utilization of waste wood packaging.

KEY WORDS: waste Loblolly Pine wood packaging; carbon quantum dots; N-P doping

火炬松是世界上亚热带和热带地区的主栽品种,在我国南方也是重要的造林和工业用材树种^[1]。凭借其木材质量好、适应性强、生长快、松脂产量高等优点,火炬松木材除了被广泛用于船舶、桥梁、建筑及枕木等,还被大量用来制作木箱、木托盘、集装箱及包装用人造板(如纤维板和胶合板)^[1]。随着包装行业的快速发展,废弃火炬松木材包装的量也越来越多。这些废弃木包装的二次利用率很低,要么被直接焚烧以获取能源,污染环境;要么被用来制备人造板,远未达到功能化和高值化的利用要求^[2]。

就木材的化学组分而言,不仅含有大量的碳,而且木材的木质素中还含有丰富的芳环结构、芳香族羟基、醌基及脂肪族等活性基团,基于木材及其衍生物易于化学修饰,且具有自缔合特性和荧光特性,在用作生物质基发光纳米材料方面具有独特优势^[3-4]。作为生物质基发光纳米材料家族的新成员,碳量子点(CQDs)是一种尺寸小于 10 nm 的新型零维碳材料,具有较强的荧光性能、良好的光学性能和化学稳定性以及低毒性,在荧光防伪标记、生物医学和化学传感器等领域具有良好的应用前景^[5-7]。研究表明,以木材及其衍生物为碳源制备的木质碳量子点具有良好的生物相容性和荧光发射稳定性^[8],有助于木质资源的高附加值利用,符合可持续发展的理念。郭璇等^[9]以落叶松木粉为原料,采用水热法制备碳量子点,并与 TiO₂ 复合,得到的产物在可见光照射下能有效催化降解目标产物四环素。由于制备工艺不良和反应不充分的影响,生物质碳量子点的荧光量子产率普遍存在较低的现象,严重限制其在荧光防伪及生物成像领域的应用^[10]。杂原子掺杂是提高生物质碳量子点量子产率的有效方式,如 Sun 等^[11]通过在水热处理大蒜制备碳量子点的过程加入少量乙二胺,引入 N 元素,

使碳量子点的量子产率由 5.1% 提升至 10.5%; Chen 等^[12]以蔗糖为碳源、磷酸为磷源,制备了量子产率达 21.8% 的磷掺杂碳量子点(P-CQDs)。也有研究表明,多种杂原子共掺杂可以产生协同效应,形成具有独特电子结构的碳量子点^[13]。Chandras 等^[14]首次以柠檬酸为碳源、(NH₄)₂HPO₄ 为氮磷掺杂剂,通过一步水热法制备了荧光量子产率高达 59% 的氮磷共掺杂碳量子点(N/P-CQDs)。文中以火炬松木材包装废弃物为碳源,以尿素和磷酸分别为氮、磷掺杂剂,采用水热法制备荧光性能好、荧光量子产率高的氮磷共掺杂碳量子点,为实现木材包装废弃物的功能化和高值化利用探索一条新途径。

1 实验

1.1 材料和仪器设备

实验所用的原材料和主要仪器设备分别见表 1 和表 2。化学药品均为分析级。

1.2 氮磷掺杂火炬松木材碳量子点的制备

第 1 步,将回收的火炬松木材包装清洗、干燥、粉碎、过筛,得到 60 目的木粉。第 2 步,以 60 目木粉为碳源,采用水热法,按照表 3 所示试验方案,制备荧光碳量子点:首先将木粉分散于 60 mL 去离子水中,混合均匀后将其转移至 100 mL 具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜,再将高压釜置于烘箱内进行水热反应;反应结束后,将高压釜自然冷却至常温,然后使用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,即可得到木粉碳量子点溶液(见图 1)。第 3 步,将木粉碳量子点溶液放入离心管进行离心处理 10 min,取上层清液在真空状态下冷冻干燥 3 日,得到粉末状碳量子点。

表 1 实验材料
Tab.1 Raw materials used in the experiment

材料	规格	生产厂家
火炬松木材包装废弃物木粉	60 目	靖江国林木业有限公司
去离子水	/	实验室自制
NH ₂ CONH ₂	分析纯	无锡市亚盛化工有限公司
H ₃ PO ₄	分析纯	南京化学试剂股份有限公司

表 2 主要仪器及设备
Tab.2 Main instruments and equipment

名称	型号	生产厂家
透射电子显微镜	JEM-2100	日本电子株式会社
紫外可见光光谱仪	Lambda950	美国珀金埃尔默公司
荧光分光光度计	LS55	美国珀金埃尔默公司
X 射线光电子能谱仪	AXIS-Ultra DLD	日本 Shimadzu 公司
冷冻干燥箱	Xianou-12D	南京先欧仪器制造有限公司
电子天平	BS 223 S	北京赛多利斯仪器系统有限公司
傅里叶红外光谱仪	VERTEX 80 V	德国 Bruker 公司

表 3 CQDs 制备参数
Tab.3 CQDS preparation parameters

编号	名称	时间/h	温度/℃	质量比（木粉、水、尿素、磷酸）
1-CQDs	CQDs	12	200	1：60：0：0
2-CQDs	P-CQDs			1：60：0：1
3-CQDs	N-CQDs			1：60：1：0
4-CQDs	NP-CQDs			1：60：1：1
5-CQDs	0.5NP-CQDs			1：60：0.5：0.5



图 1 表 3 中 1—5 号 CQDs 在日光照射下的照片
Fig.1 Pictures of No.1-5 CQDs in Tab.3 under sunlight

1.3 样品表征

通过高分辨率透射电子显微镜分析制备的 CQDs 在水中的形态和分散程度，使用超薄碳膜涂层铜栅在 200 V 下运行。CQDs 的化学结构通过 X 射线光电子能谱和傅立叶变换红外光谱仪表征。在 XPS 测试中，根据 284.6 eV 对 C 1s 峰进行校准。傅里叶红外光谱扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。

通过荧光光谱、紫外-可见吸收光谱和量子产率评估了碳量子点的光学性质。CQDs 原始溶液的光致发光（PL）光谱由荧光记录分光光度计表征记录，激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均设置为 5 nm，扫描速度为 300 nm/min。CQDs 的紫外-可见吸收光谱由分

光光度计表征记录，扫描速率设置为 300 nm/min，扫描范围为 200~800 nm。根据既定的量子产率计算方法，利用式（1）计算制备的 CQDs 的量子产率。选择溶解在浓度为 0.1 mol/L 硫酸奎宁作为参比物（Q_r=54%），激发波长为 360 nm。

$$Q_x = \frac{Q_r \cdot S_x \cdot A_r \cdot \eta_x^2}{S_r \cdot A_x \cdot \eta_r^2}$$

(1)

式中：Q_x 为计算得到的 CQDs 的量子产率；S 为荧光分光光度计实测荧光的积分面积强度；A 为 360 nm 处的吸光度；η 为溶剂的折射率；下标 r 指参比样品，x 指待测样品。

2 结果与分析

2.1 火炬松木材碳量子点的荧光光谱特征

如图 2 所示，当水热反应温度为 200 ℃、时间为 12 h、激发波长为 310~370 nm 时，未掺杂（1-CQDs）、磷掺杂（2-CQDs）、氮掺杂（3-CQDs）、氮磷共掺杂碳量子点（4-CQDs 和 5-CQDs）的最佳激发波长分别为 340、340、300、310 nm，最大发射峰分别位于 431.5、432.5、394.5、397.5 nm，这些发射光位置均处于蓝光和蓝紫光区域。近一步观察发现，使用等比例的掺杂剂，木粉用量不同的氮磷共掺杂碳量子点 4-CQDs 和 5-CQDs 却具有一致的最佳激发波长和发

射波长,这意味着当水热反应温度与时间相同时,使用等比例掺杂剂对火炬松木材碳量子点进行掺杂,所得到的氮磷共掺杂碳量子点的荧光光谱几乎相同。这可能是由 CQDs 的纳米尺寸效应和表面基团基本相同所引起的^[15]。

从图 2 中可以看出,在含有火炬松木粉和超纯水的前驱体中添加 H_3PO_4 ,对火炬松碳量子点进行磷掺杂对其蓝色荧光发射行为改变甚微,而且其最佳激发波长仍为 340 nm,最大发射峰的位置,比未掺杂 CQDs 产生些微红移。这可能是在 P 掺杂过程中,含磷官能团具有较强的供电子能力,增强了 CQDs 内部共轭体系的电子云密度,从而降低电子跃迁时所需的能量,所制备的 CQDs (4-CQDs、5-CQDs) 能够吸收更大波长范围内的紫外光,即产生了红移现象,这与其他已报道的 P 掺杂 CQDs 的发光行为相似^[16]

另外,与 1-CQDs、2-CQDs、4-CQDs 和 5-CQDs

具有更加明显的激发波长依赖性,其最佳激发波长都为 310 nm。当激发波长小于 310 nm 时,2 个样品的荧光强度随着激发波长的递增而变大,而当激发波长大于 310 nm 时,荧光强度则随着激发波长的增加而逐渐减弱。将尿素加入到含有火炬松木粉和超纯水的前驱体中,所制备的 CQDs (3-CQDs、4-CQDs、5-CQDs) 的荧光强度大大提高,主要是由于在 N 掺杂过程中,氨基和 CQDs 表面的环氧基团、羧基基团之间会发生亲核反应。在这个过程中生成 C—NH、CO—NH 等官能团,减少了非辐射中心,从而增强了 CQDs 的荧光强度^[17]。相较于 N 掺杂的 3-CQDs, P/N 共掺杂的 4-CQDs、5-CQDs 最大发射峰的位置也产生了略微红移,移至 397.5 nm。这可能是由于含磷官能团和氨基都具有较强的供电子能力,大大降低了电子跃迁时所需的能量,故而 CQDs 吸收了更大波长范围内的紫外光^[18]。

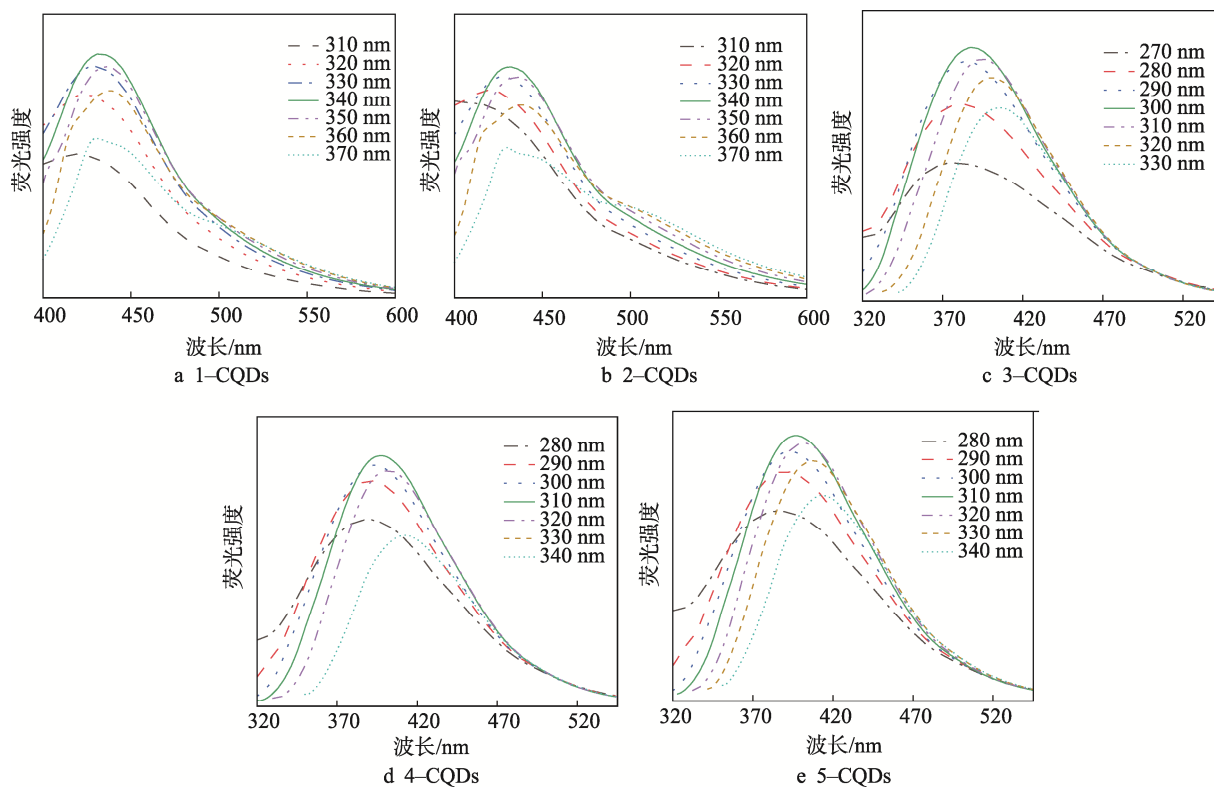


图 2 荧光发射光谱
Fig.2 PL emission spectra

2.2 火炬松木材碳量子点的荧光照片与色度图

表 3 中 1—5 号 CQDs 的在紫外光照射 (365 nm) 下的照片见图 3。可以看出,所有样品在 365 nm 紫外光激发下均发出蓝色荧光,该结果与 2.1 节中的结果一致。

为了更准确地了解不同元素掺杂条件下所制备的火炬松木材 CQDs 的荧光性能,研究了各 CQDs 溶液样品的 CIE 色度图,见图 4。1-CQDs 和 2-CQDs 的色度

坐标分别为 (0.167 4, 0.127 4) 和 (0.178 2, 0.153 6),位于蓝光区域。该结果与图 2 中 1-CQDs 和 2-CQDs 荧光光谱的最佳发射区域一致,进一步证实了这 2 个样品的典型蓝光发射行为。3-CQDs、4-CQDs 和 5-CQDs 的色度坐标均位于蓝紫光区域,分别为 (0.163 6, 0.091 2)、(0.159 9, 0.086 5) 和 (0.161 6, 0.090 3),这与图 1 中 3-CQDs、4-CQDs 和 5-CQDs 的荧光光谱的最佳发射区域一致。这些实验结果进一步表明,制备的 CQDs 经氮、磷掺杂后呈现出强烈的蓝紫色荧光。



图 3 1—5 号 CQDs 在 365 nm 紫外光照射下的照片
Fig.3 Pictures of No.1-5 CQDs in Tab.3 under ultraviolet irradiation (365 nm)

2.3 紫外可见吸收光谱

样品 1-CQDs—5-CQDs 的紫外-可见吸收光谱图见图 5。采用磷酸对 CQDs 进行表面修饰后, 与 N 掺杂碳量子点 (3-CQDs) 相比, P 掺杂碳量子点 (2-CQDs、4-CQDs、5-CQDs) 的紫外-可见吸收光谱在 270 nm 处的吸收峰更明显, 这可能与 P 修饰后 CQDs 表面的含氧官能团及 C=C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁更加活跃有关^[15]。在激发波长为 360 nm 的情况下, 3-CQDs、4-CQDs、5-CQDs 的紫外-可见吸收光谱吸收峰在形态和位置上基本一致, 且这 3 个样品的紫外-可见吸收光谱均在约 270 nm 处存在一个宽泛的最大峰, 这可能归因于 CQDs 结构中 C=O 的 $n-\pi^*$ 吸收^[19]。此外, N 掺杂的 3-CQDs 和 P/N 共掺杂的 4-CQDs、5-CQDs 样品

还在 330 nm 附近出现肩峰, 这应该是氨基官能化荧光碳量子点的特征峰, 这归因于 N 掺杂 CQDs 的局部共轭结构单元和表面缺陷态^[20]。

2.4 量子产率

按表 3 中不同掺杂条件所制备的火炬松木材 CQDs 的最佳激发波长、最大发射峰的位置和荧光量子产率值见表 4。

由表 4 可知, 在制备参数条件不变的情况下, 与未掺杂碳量子点 (1-CQDs) 相比, 磷掺杂 (2-CQDs)、氮掺杂 (3-CQDs)、磷氮共掺杂碳量子点 (4-CQDs 和 5-CQDs) 的荧光量子产率分别提高了 0.13%, 1.49%, 2.17%, 2.88%。在水热反应的前期, 碳前驱体逐渐脱水、碳化, 从而逐步促进碳核的形成和生长。杂原子掺杂可以丰富碳量子点的表面荧光活性位点, 从而提高量子产率, 但在该实验中, 等比缩减掺杂剂后, 荧光量子产率升高, 其原因可能是过多的掺杂剂反而导致反应不完全、不充分, 一定程度上影响了碳核表面的多种官能团生成, 从而影响 CQDs 的荧光性能, 导致荧光量子产率降低。

综上, 当采用水热法制备火炬松木材碳量子点时, 在水热反应温度为 200 °C、水热反应时间为 12 h 的条件下, 火炬松木粉、去离子水、尿素、磷酸质量比为 1 : 60 : 0.5 : 0.5 时, 所得荧光碳量子点的荧光最强、荧光量子产率最高, 因此, 后面的讨论也集中于该配方 (5-CQDs) 的性能。

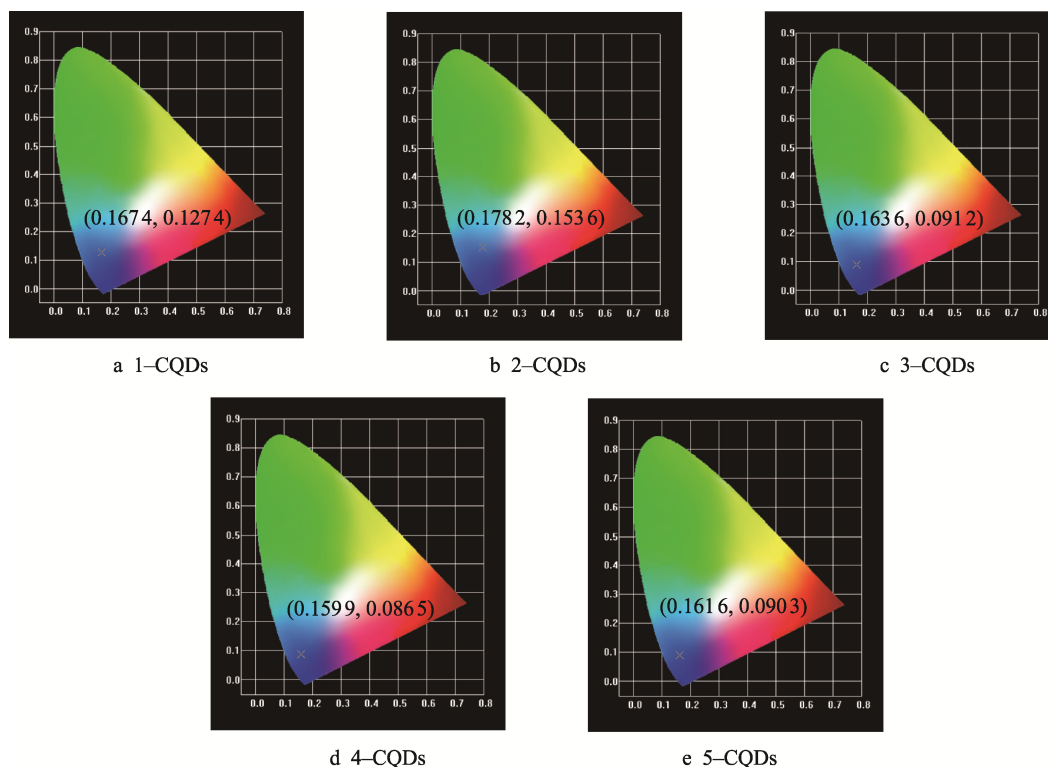


图 4 CIE 色度图
Fig.4 CIE chromaticity diagram

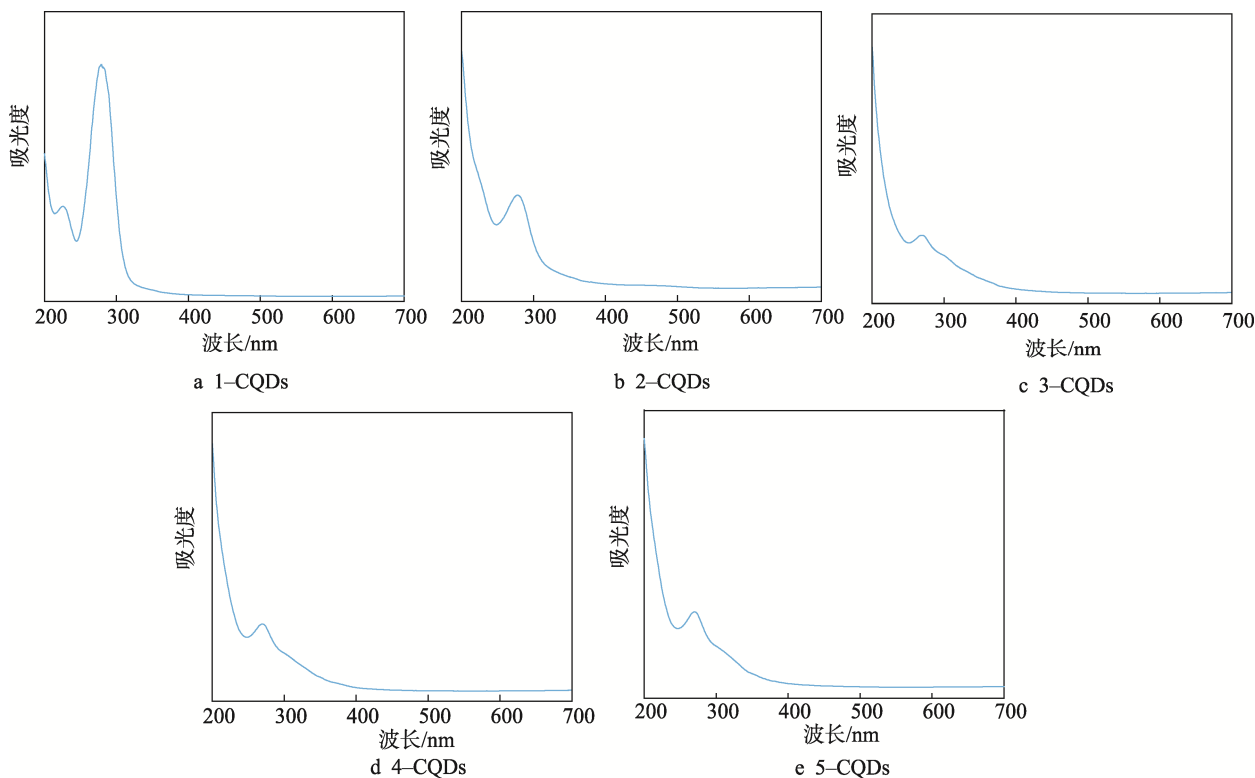


图5 紫外-可见吸收光谱
Fig.5 UV-vis absorption spectra

表4 不同元素对碳量子点样品荧光性能的影响
Tab.4 Effects of different elements on fluorescence properties of CQDs

样品编号	最佳激发波长/ nm	最大发射峰/ nm	荧光量子 产率/%
1-CQDs	340	431.5	0.52
2-CQDs	340	432.5	0.65
3-CQDs	300	394.5	2.01
4-CQDs	310	397.5	2.69
5-CQDs	310	397.5	3.40

2.5 氮磷共掺杂碳量子点 5-CQDs 的性能

2.5.1 形貌和尺寸

图6为氮磷共掺杂碳量子点 5-CQDs 的透射电镜图和粒径及其分布统计图。由图 6a 可知, 5-CQDs 呈现类球形结构, 结构较为规整, 且在水溶液中分布均匀, 无明显的团聚现象, 不存在嵌入式多核, 这表明该 CQDs 表面存在亲水性官能团^[21]。图 6b 是通过测量 100 个碳量子点的粒径绘制得到其粒径分布的直方图, 可以看出其粒径分布范围为 1.3~3.4 nm、平均粒径为 2.25 nm。

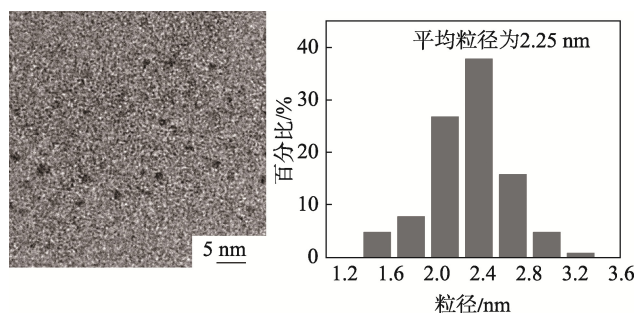


图6 碳量子点的形貌和粒径表征结果
Fig.6 Characterization results of morphology and particle size of CQDs

2.5.2 傅里叶红外光谱

氮磷共掺杂碳量子点 5-CQDs 的傅里叶红外光谱见图 7。在 $3\ 180\text{ cm}^{-1}$ 处呈现出 N—H 的伸缩振动吸收峰^[22]。在 $2\ 794\text{ cm}^{-1}$ 处有一个红外吸收峰, 这是由 C—H 键的拉伸振动引起的^[23]。在 $1\ 673\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 514\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应 C—O 键的拉伸振动和 C=C 的伸缩振动^[22]。在 $1\ 402\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 018\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 C—N 键的拉伸振动和 C—O—C 的伸缩振动^[24]。另外, 在 $1\ 043\text{ cm}^{-1}$ 附近存在明显的 P—O—R (R 为芳香结构) 和 P—O—H 特征峰, 这证实了在水热碳化过程中 P 原子被成功掺杂到了 CQDs 中^[22]。在 893 cm^{-1} 处的吸收峰应该属于为 C—H 键的拉伸振动^[18]。综上, 5-CQDs 的红外光谱证实了在水热反应过程中 P、N 原子被成功掺杂到了 CQDs 结构中。

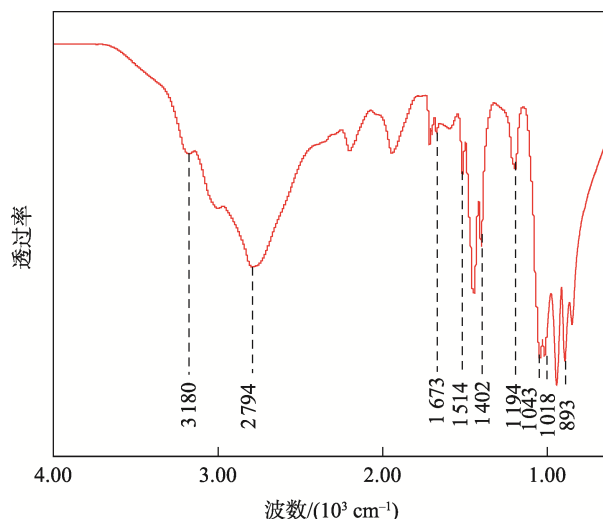


图 7 样品 5-CQDs 的红外光谱
Fig.7 FTIR spectra of 5-CQDs

2.5.3 X 射线光电子能谱

氮磷共掺杂碳量子点 5-CQDs 的 X 射线光电子能

谱见图 8。将火炬松木加工废弃物及氮磷掺杂剂(尿素、磷酸)利用绿色简便的水热法制备得到的 CQDs 富含碳、氧、氮、磷。图 8b—e 是 5-CQDs 的 C 1s、O 1s、N 1s、P 2p 的高分辨率 XPS 光谱。可以看出, 该 CQDs 的 C 1s 光谱通过分峰可以拟合为分为 3 个独立的峰, 分别位于 284.7、286.0 和 288.5 eV 处, 对应 C=C、C—C 和 O—C=O 结构^[25]。该 CQDs 的 O 1s 光谱通过分峰拟合又可分为 2 个独立的峰, 峰值分别位于 531.6 eV 和 533.6 eV 处, 对应 O—H 和 C=O 结构^[26]。同样地, 该 CQDs 的 N 1s 光谱通过分峰拟合也可分为 2 个独立的峰, 峰值分别位于 399.6 eV 和 401.4 eV 处, 对应 C—N—C 和 N—H 结构^[26]; 该 CQDs 的 P 2p 光谱通过分峰拟合也可分为 2 个独立的峰, 峰值分别位于 133.2 eV 和 134 eV 处, 对应 O—P 和 C—P 结构^[27]。该结果与图 7 中红外光谱分析的结果一致, 同样表明水热制备过程破坏了火炬松木材的结构, 并成功掺杂了 N、P 元素, 在产物表面形成了富含多种官能团的碳纳米材料氮磷掺杂碳量子点。

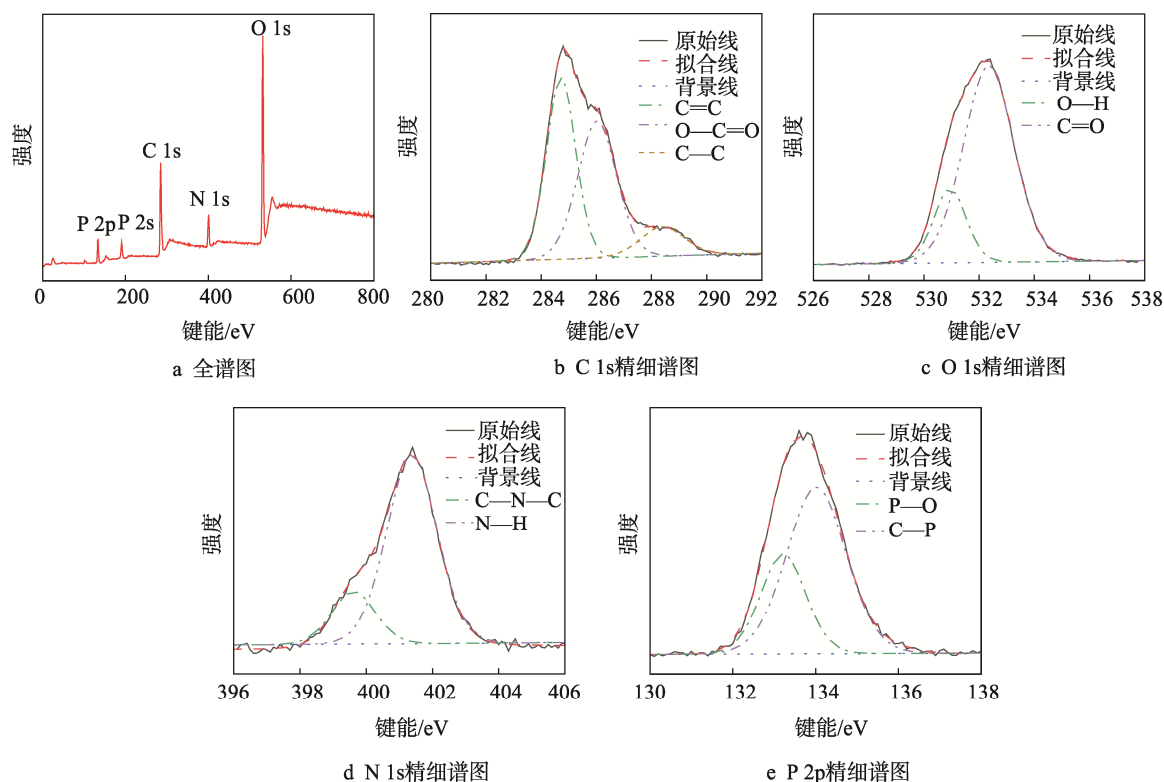


图 8 5-CQDs 的 X 射线光电子能全谱图和高分辨率的 C 1s、O 1s、N 1s、P 2p 精细图谱
Fig.8 X-ray photoelectron spectroscopy and high-resolution C 1s, O 1s, N 1s and P 2p fine spectra of 5-CQDs

3 结语

文中以火炬松木材包装废弃物为碳源, 以尿素和磷酸为氮掺杂剂和磷掺杂剂, 采用水热法(反应温度为 200 °C、时间为 12 h)制备了火炬松木材碳量子点, 得到结果如下。

1) 氮磷掺杂火炬松荧光碳量子点呈规则的球形, 其平均粒径为 2.25 nm、粒径分布范围为 1.3~3.4 nm, 且在水溶液中分布均匀, 无明显聚集。

2) 氮磷掺杂火炬松荧光碳量子点表面具有醚键、碳碳双键以及含磷和含氮官能团。

3) 当火炬松木粉、去离子水、尿素、磷酸质量比为 1 : 60 : 0.5 : 0.5 时, 所得荧光碳量子点的荧光

最强、荧光量子产率最高,比未掺杂碳量子点提高了 5.54 倍。

研究结果证明,以废弃火炬松木材包装为碳源可以成功制备高荧光强度和高荧光量子产率的木材碳量子点,可为火炬松木材包装废弃物的高值化和功能化利用提供试验支持。

参考文献:

- [1] 佚名. 世界超级结构用材——火炬松 [EB/OL]. (2021-09-26)[2021-12-04]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1711953016125623209&wfr=spider&for=pc>.
Anon. Loblolly pine, the world's super-structural timber[EB/OL]. (2021-09-26)[2021-12-04]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1711953016125623209&wfr=spider&for=pc>.
- [2] 方海峰, 薛伟, 田静. 我国基于木质材料包装存在的问题及对策[J]. 森林工程, 2006(3): 66-68.
FANG Hai-feng, XUE Wei, TIAN Jing. The Existing Problems of Wood Packaging in China and the Solutions[J]. Forest Engineering, 2006(3): 66-68.
- [3] 王海莹, 彭明红, 陈诺, 等. 丙烯酸树脂/咖啡壳纳米纤维素复合材料的制备[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 10-13.
WANG Hai-ying, PENG Ming-hong, CHEN Nuo, et al. Preparation of Acrylic Resin/Coffee Shell Cellulose Nanofibers Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 10-13.
- [4] 李坚, 甘文涛, 王立娟. 木材仿生智能材料研究进展[J]. 木材科学与技术, 2021, 35(4): 1-14.
LI Jian, GAN Wen-tao, WANG Li-juan. Research Progress on Wood Biomimetic Intelligent Materials[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(4): 1-14.
- [5] 王小瑞. 氮掺杂碳微球和碳量子点的制备及其性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2015: 5—10.
WANG Xiao-rui. Preparation and Properties of Nitrogen-Doped Carbon Microspheres and Carbon Dots[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2015: 5-10.
- [6] YANG Sheng-tao, CAO Li, LUO P G, et al. Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(32): 11308-11309.
- [7] XIA C, ZHU S, FENG T, et al. Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots[J]. Adv Sci (Weinh), 2019, 6(23): 1901316.
- [8] LI W, CHEN Z, YU H, et al. Wood-Derived Carbon Materials and Light-Emitting Materials[J]. Adv Mater, 2021, 33(28): 2000596.
- [9] 郭璇, 莫文轩, 刘旭亮, 等. 落叶松木粉水热炭化制备碳量子点及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(1): 109-115.
GUO Xuan, MO Wen-xuan, LIU Xu-liang, et al. Synthesis and Properties of Carbon Quantum Dots from Larch via Hydrothermal Carbonization[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(1): 109-115.
- [10] 程朝歌. 生物质纤维素基碳量子点的功能化制备及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2019: 5-10.
CHENG Chao-ge. Study on Functional Preparation and Application of Biomass Cellulose-Based Carbon Dots[D]. Shanghai: Donghua University, 2019: 5-10.
- [11] SUN C, ZHANG Y, WANG P, et al. Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of Fe(3.)[J]. Nanoscale Res Lett, 2016, 11(1): 110-111.
- [12] SHI De-chao, YAN Fan-yong, ZHENG Tan-cheng, et al. P-Doped Carbon Dots Act as a Nanosensor for Trace 2, 4, 6-Trinitrophenol Detection and a Fluorescent Reagent for Biological Imaging[J]. RSC Advances, 2015, 5(119): 98492-98499.
- [13] 王晓鹏, 张韬毅, 陈婧. 掺杂碳点的制备及其应用研究进展[J]. 化学研究, 2019, 30(1): 13-33.
WANG Xiao-peng, ZHANG Tao-yi, CHEN Jing. Progress in Preparation and Application of Doped Carbon Dots[J]. Chemical Research, 2019, 30(1): 13-33.
- [14] CHANDRA S, LAHA D, PRAMANIK A, et al. Synthesis of Highly Fluorescent Nitrogen and Phosphorus Doped Carbon Dots for the Detection of Fe(3+) Ions in Cancer Cells[J]. Luminescence, 2016, 31(1): 81-87.
- [15] ZHOU Jin, SHAN Xiao-yue, MA Juan-juan, et al. Facile Synthesis of P-Doped Carbon Quantum Dots with Highly Efficient Photoluminescence[J]. RSC Advances, 2014, 4(11): 5465-5468.
- [16] YANG Fan, HE Xing, WANG Chun-xia, et al. Controllable and Eco-Friendly Synthesis of P-Riched Carbon Quantum Dots and Its Application for Copper (II) Ion Sensing[J]. Applied Surface Science, 2018, 448: 589-598.
- [17] GUO L, LI L, LIU M, et al. Bottom-up Preparation of Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots with Green Emission under Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment and Their Biological Imaging[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2018, 84: 60-66.
- [18] DING H, WEI J S, ZHANG P, et al. Solvent-Controlled Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots with a Wide Color Gamut and Narrowed Emission Peak

- Widths[J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2018, 14(22): 1800612.
- [19] YANG Pei, ZHU Zi-qi, ZHANG Tao, et al. Facile Synthesis and Photoluminescence Mechanism of Green Emitting Xylose-Derived Carbon Dots for Anti-Counterfeit Printing[J]. Carbon, 2019, 146: 636-649.
- [20] LI Wei-dong, LIU Yuan, WU Min, et al. Carbon-Quantum-Dots-Loaded Ruthenium Nanoparticles as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production in Alkaline Media[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2018, 30(31): 1800676.
- [21] LIU Y, GONG X, DONG W, et al. Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Carbon Dots as a Label-Free Sensor for Curcumin Determination in Real Sample and Cellular Imaging[J]. Talanta, 2018, 183: 61-69.
- [22] SHAMSIPUR M, MOLAEI K, MOLAABASI F, et al. One-Step Synthesis and Characterization of Highly Luminescent Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon Dots and Their Application as Highly Selective and Sensitive Nanoprobes for Low Level Detection of Uranyl Ion in Hair and Water Samples and Application to Cellular Imaging[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2018, 257: 772-782.
- [23] HUANG Shan, YANG Er-li, LIU Yi, et al. Low-Temperature Rapid Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Carbon Dots for Multicolor Cellular Imaging and Hemoglobin Probing in Human Blood[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2018, 265: 326-334.
- [24] HUANG Hong, LYU Jing-jing, ZHOU Dan-ling, et al. One-Pot Green Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanoparticles as Fluorescent Probes for Mercury Ions[J]. RSC Advances, 2013, 3(44): 21691-21696.
- [25] LIAO Sen, HUANG Xue-qian, YANG Hua, et al. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots as a Fluorescent Probe to Detect Copper Ions, Glutathione, and Intracellular pH[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(29): 7701-7710.
- [26] JIANG K, WANG Y, GAO X, et al. Facile, Quick, and Gram-Scale Synthesis of Ultralong-Lifetime Room-Temperature-Phosphorescent Carbon Dots by Microwave Irradiation[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2018, 57(21): 6216-6220.
- [27] OMER K M, MOHAMMAD N N, BABAN S O. Up-Conversion Fluorescence of Phosphorous and Nitrogen Co-Doped Carbon Quantum Dots (CDs) Coupled with Weak LED Light Source for Full-Spectrum Driven Photocatalytic Degradation via ZnO-CDs Nanocomposites[J]. Catalysis Letters, 2018, 148(9): 2746-2755.

责任编辑: 曾钰婵