

基于金属或杂原子掺杂碳量子点的合成及应用

杨明杰 黄子芮 赵会 高中政

Synthesis and application of carbon quantum dots doped with metal or heteroatom

YANG Mingjie, HUANG Zirui, ZHAO Hui, GAO Zhongzheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240624.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属和磷共掺杂多孔碳作为氧气还原电催化剂

Transition metal and phosphorus co-doped porous carbon as electrocatalyst for oxygen reduction

复合材料学报. 2023, 40(2): 844–851 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220228.002>

石墨烯量子点的改性及应用

Modification and application of graphene quantum dots

复合材料学报. 2022, 39(7): 3104–3120 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210919.001>

Sn量子点/石墨烯复合材料的合成及储锂性能

Synthesis and lithium storage properties of Sn quantum dots/graphene composite

复合材料学报. 2021, 38(3): 863–870 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.003>

锰氮共掺杂稻壳生物炭活化过二硫酸盐降解酸性橙

Manganese–nitrogen co-doped rice husk biochar activated peroxydisulfate to degrade acid orange

复合材料学报. 2023, 40(2): 1071–1084 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220328.001>

碳/金属氧化物复合材料的合成及催化应用研究进展

Research progress in synthesis and catalytic application of carbon/metal oxide composites

复合材料学报. 2022, 39(2): 502–512 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210621.001>

Fe₂O₃/氮掺杂生物质碳复合材料制备及其在超级电容器中的应用

Preparation of Fe₂O₃/nitrogen-doped biomass carbon composites and their application in supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(10): 5736–5749 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240624.001

基于金属或杂原子掺杂碳量子点的合成及应用



分享本文

杨明杰¹, 黄子芮¹, 赵会^{*1}, 高中政^{*1,2}

(1. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 青岛 266590; 2. 黄冈师范学院 催化材料制备及应用湖北省重点实验室, 黄冈 435300)

摘要: 碳量子点 (CDs) 是一类新型的荧光小颗粒碳纳米粒子, 其粒径小于 10 nm, 在生物成像、生物传感和疾病检测等领域有着广泛的应用。CDs 具有较小的颗粒尺寸、良好的生物相容性和激发波长依赖的光致发光 (PL)、光致电子转移、化学惰性和低毒等特点, 是很有前景的纳米生物技术材料。掺杂金属或杂原子的 CDs 具有制备简单、生物相容性好、性能优良等优点, 在生化、生物和生物医学等领域具有极大的优势。本文对金属或杂原子掺杂 CDs 的研究进展、合成方法和应用进行了综述, 并对金属或杂原子掺杂 CDs 目前面临的挑战和未来的前景进行了讨论。

关键词: 碳量子点; 金属掺杂; 杂原子掺杂; 共掺杂; 合成方法

中图分类号: TB383.1; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1225-21

Synthesis and application of carbon quantum dots doped with metal or heteroatom

YANG Mingjie¹, HUANG Zirui¹, ZHAO Hui^{*1}, GAO Zhongzheng^{*1,2}

(1. School of Chemistry and Bioengineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. Hubei Key Laboratory of Processing and Application of Catalytic Materials, Huanggang Normal University, Huanggang 435300, China)

Abstract: Carbon quantum dots (CDs) are a new class of small fluorescent carbon nanoparticles with a particle size of less than 10 nm, which have been widely used in the fields of bioimaging, biosensing and disease detection. CDs have the characteristics of small particle size, good biocompatibility, excitation wavelength dependent photoluminescence (PL), photoelectron transfer, chemical inertness and low toxicity, which are very promising materials for nanobiotechnology. CDs doped with metal or heteroatom has the advantages of simple preparation, good biocompatibility and excellent performance, and has great advantages in biochemical, biological and biomedical fields. In this review, the research progress, synthesis methods and applications of metal or heteroatom doped CDs are summarized, and the current challenges and future prospects of metal or heteroatom doped CDs are discussed.

Keywords: carbon dot; metal-doping; heteroatom-doping; codoping; synthesis method

碳量子点 (CDs) 是小于 10 nm 的准球形碳纳米颗粒^[1]。CDs 具有与半导体量子点相当的光致发光性能, 而 CDs 在低毒、环境友好、低成本、合成路线选择广泛和易于表面功能化等方面优于其他量子点^[2-4]。各种基于 CDs 的纳米复合材料,

包括碳纳米点、碳量子点、石墨烯量子点和其他元素掺杂的 CDs, 已经被开发出来并广泛应用于生物传感、光催化、治疗诊断和生物医学应用^[5-8]。

CDs 的合成方法包括自上而下和自下而上两种^[9]。自上而下的方法是指石墨^[10-11]、碳纳米管^[1, 12]、

收稿日期: 2024-04-30; 修回日期: 2024-06-06; 录用日期: 2024-06-14; 网络首发时间: 2024-06-24 15:57:41

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240624.001>

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2021QB178; ZR2021QB197); 催化材料制备及应用湖北省重点实验室开放基金 (202306304)

Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2021QB178; ZR2021QB197); Foundation of Hubei Key Laboratory of Processing and Application of Catalytic Materials (202306304)

通信作者: 赵会, 博士, 实验师, 硕士生导师, 研究方向为金属掺杂凝胶材料的合成及其应用研究 E-mail: zhaohui7592@sdust.edu.cn;

高中政, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为金属纳米材料的合成及其在催化、传感领域的应用 E-mail: zgao20@sdust.edu.cn

引用格式: 杨明杰, 黄子芮, 赵会, 等. 基于金属或杂原子掺杂碳量子点的合成及应用 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1225-1245.

YANG Mingjie, HUANG Zirui, ZHAO Hui, et al. Synthesis and application of carbon quantum dots doped with metal or heteroatom[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1225-1245(in Chinese).

碳烟^[13]和活性炭^[14]等块状碳材料通过电弧放电、激光灼蚀、化学氧化和电化学氧化等方式进行断裂。自下而上的方法是通过水热、微波和焙烧等方法,从柠檬酸盐^[15]、碳水化合物^[16]和不同的生物物质(豆奶、草等)^[17]等分子前体中产生 CDs。由于原料和加工方法的不同,CDs 由非晶态到纳米晶核和各种表面官能团组成^[18]。CDs 的制备一般涉及氧化,因此引入了大量的含氧基团,如羧基、羰基和羟基^[18]。含氧官能团主要存在于 CDs 的表面上,从而导致其水溶性^[19]。CDs 上的官能团也会导致溶解性,在水或极性有机溶剂中形成稳定的胶体,这比在普通溶剂中溶解度低的石墨烯量子点(GQD)更有优势^[20]。表面基团也会赋予 CDs 的荧光特性^[21]。

CDs 的主要组成元素为 C、H、O。此外,在 CDs 中掺杂金属或杂原子,如 Fe^[22]、N^[23]和 S^[24],已成为改善 CDs 性能的有效方法,尤其是 N 掺杂 CDs (N-CDs) 受到了广泛的关注。金属或杂原子的掺杂可以通过稳定 CDs 中的电子排布,有效地去除活化表面活性位点,提高荧光性能和量子产率,改进表面缺陷^[25]。表面缺陷可以消除或抑制原来的零能级的状态并促进辐射复合^[26]。自 2012 年首次报道 N 掺杂量子点以来,越来越多的金属或杂原子被用来调节碳量子点的性质,通过调整其组成和结构,或者诱导多环芳烃结构形成新的表面态来增强荧光^[27-29]。在以往报道的基于金属或杂原子掺杂碳量子点,一般分为 3 种:(1)无金属掺杂的碳点;(2)金属元素掺杂的碳点;(3)金属和非金属共掺杂的碳点。本文对以上 3 个方面的制备方法和相应的应用进行了研究与总结。

1 杂原子掺杂的碳点

1.1 N 掺杂的碳点

N 是 CDs 掺杂中最常用的元素之一。N 可以有效地改变 CDs 的发光性质,增强光致发光量子产率(PLQYs)^[30],因其大小与 C 相似,N 也有 5 个价电子,可以与 C 原子形成共价键^[31]。此外,N 较高的电子亲和力和电负性也能增强 CDs 的化学反应性。掺杂 N 的来源十分广泛天然生物物质(草、果皮、花粉等)和小分子(氨基酸、乙二胺等)都可以作为制备碳点的原材料^[32]。

Wang 等^[33]开发了一种无金属掺杂的人工纳米酶,是由氮掺杂碳纳米点(N-CNDs),通过茶多酚的抑菌能力和光触发氧化酶催化活性,协同有

效地抑制细菌存活(图 1)。N-CNDs 的制备过程:以乙二胺为氮源,茶多酚为碳源,采用水热法一步法合成 N-CNDs。首先将 0.10 g 茶多酚和 100 μL 乙二胺溶解在 10 mL 超纯水中,并将混合物超声处理 10 min。然后将获得的溶液转移到反压釜中,并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 10 h。再自然冷却至室温后,获得深红色悬浮液(粗产物)。将粗产物以 8 000 r/min 离心 10 min,然后在透析袋(100~500 Da)中透析 12 h。除去溶剂,在真空冷冻干燥机中进一步冷冻干燥后,将纯化的 N-CNDs 分散在超纯水中供进一步使用。N-CNDs 在光下表现出优异的氧化酶模拟活性,这是由超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)介导的,具有较高的最大反应速度 $V_{\max}$ (1.59 $\mu\text{mol/s}$) 和较低的米氏常数 K_m (0.421 mmol/L)。此外,所构建的基于 N-CNDs 的纳米酶被证明可以作为复杂的生物材料平台,通过光驱动的氧分子产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 来实现高效灭菌。值得注意的是,N-CDs 固有的抗菌能力可以有效抑制革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌,特别是对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的抑制浓度(MIC₉₀)为 375 $\mu\text{g/mL}$ 。N-CNDs 单独对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭活率分别为 59.72% 和 37.15%。然而,N-CDs 在光作用下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭活率分别高达 97.91% 和 80.02%。

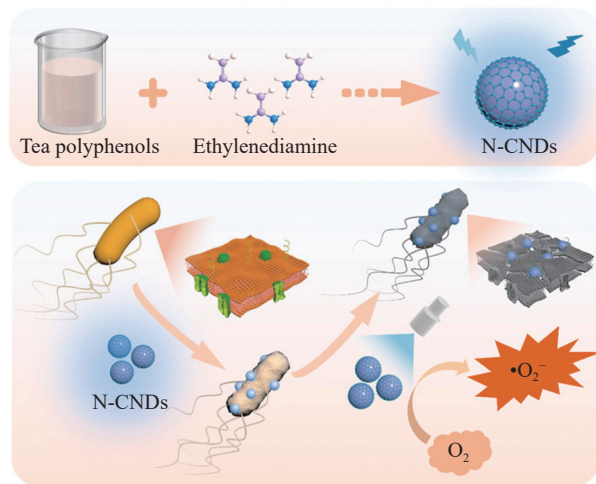


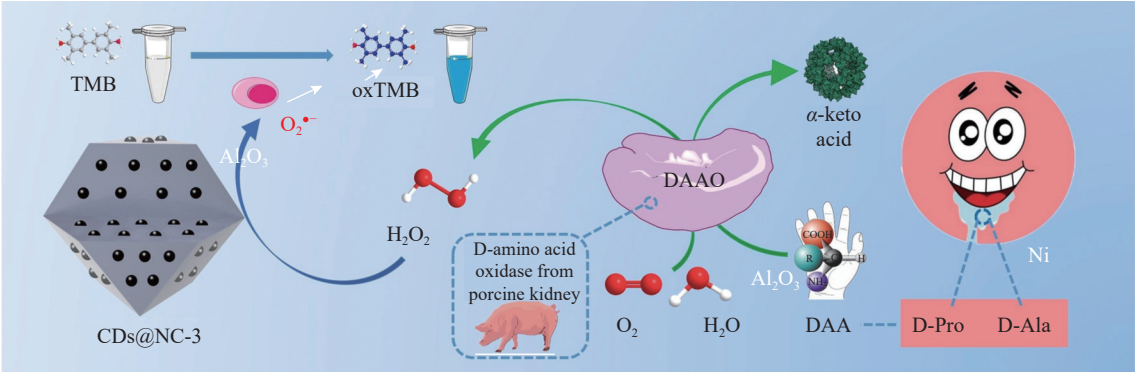
图 1 氮掺杂碳纳米点(N-CNDs)的制备过程及其在细菌灭活中的应用示意图^[33]

Fig. 1 Diagram of the preparation process of nitrogen-doped carbon nanodots (N-CNDs) and its application in bacterial inactivation^[33]

Li 等^[34]通过热解含有葡萄糖的 ZIF-8 前驱体(G@ZIF-8),成功获得了氮掺杂碳(CDs@NC)中的碳点(图 2)。CDs@NC 的制备过程:(1)ZIF-8 的制备:在含有 2-甲基咪唑(2-MeIM)的甲醇(MeOH)

溶液中加入 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将其搅拌，之后在室温静置并离心分离。最后在 60°C 下隔夜真空干燥，得到了 ZIF-8 粉末；(2) G@ZIF-8 的合成：将 ZIF-8 粉末溶解在葡萄糖溶液中，搅拌并离心，最后在 60°C 下真空干燥；(3) CDs@ZIF-8 的合成：G@ZIF-8 粉末放入管式炉中，加热到 200°C ，维持 3 h，冷却到室温后，得到了 CDs@ZIF-8 ；(4) CDs@NC 的合成：将 CDs@ZIF-8 粉末转移到管式炉中，从室温加热到 900°C ，保温 3 h，冷却至室温后，得到了 CDs@NC 。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分

析可知， CDs@NC 的元素组成是 C、N 和 O。对于 Zn，文章中仅限于 ZIF-8 的制备中有提到。 CDs@NC 可以很容易地充当类过氧化物酶的纳米酶，用比色检测与早期胃癌相关的 D-氨基酸。有趣的是， CDs@NC 的类过氧化物酶活性可以通过调整葡萄糖前体的含量来轻松调节。通过对催化机制的进一步研究，超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 可能是参与过氧化物酶类催化反应的关键活性氧 (ROS)。唾液测试的结果表明，比色法可用于快速区分早期胃癌患者与健康人群。



TMB—3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine; DAAO—D-amino acid oxidase; DAA—D-amino acid

图2 氮掺杂碳量子点 (CDs@NC) 检测 D-脯氨酸 (D-Pro) 和 D-丙氨酸 (D-Ala) 的机制示意图^[34]

Fig. 2 Schematic mechanism of nitrogen-doped carbon quantum dots (CDs@NC) for detecting D-Proline (D-Pro) and D-Alanine (D-Ala)^[34]

Liu 等^[35] 通过没有任何溶剂的情况下直接加热葡萄糖和双氰胺 (DCDA) 的混合物，可以轻松合成氮掺杂的 CDs (N-CDs) (图 3)。N-CDs 的制备过程：N-CDs 通过吹糖方法制备。将 1.0 g 葡萄糖和 0.75 g DCDA 加入到烧杯中，之后转移到烘箱中并在 180°C 下加热 20 min。自然冷却至室温后，将固体产物加入 500 mL 水中，然后超声处理 10 min。然后，借助 $35\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜，通过真空过滤去除大粒径碳材料，得到 N-CDs 分散体。通过旋转蒸发除去 N-CDs 分散体中的水，然后冷冻干燥处理，获得 N-CDs 固体样品。N-CDs 的形成归因于糖和发泡剂在加热下发生独特的化学反应，其中糖聚合成小颗粒的纳米粒子，而氮原子来自于原位掺杂到碳基质中的发泡剂的分解。作为引发糖发泡过程的典型发泡剂，DCDA 也可作为 N-CDs 的理想氮掺杂剂。引入 Hg^{2+} 后，观察到 N-CDs 分散体在 $441\ \text{nm}$ 处出现显着的荧光猝灭。因此，合成的 N-CDs 可作为检测 Hg^{2+} 的高灵敏度荧光探针，具有 $50\ \text{nmol/L}$ 的低检出限和良好的选择性。

Madrid 等^[36] 利用液体前驱体激光热解的精确控制来获得未掺杂和 N 掺杂的 CDs (图 4)。N-CDs 的合成：通过甲苯和吡啶的激光热解合成了 N-CDs。甲苯或吡啶从装有调节启闭阀的密封容器进入反应室。用 $30\ \text{cm}^3/\text{min}$ 的六氟化硫 (SF_6) 敏

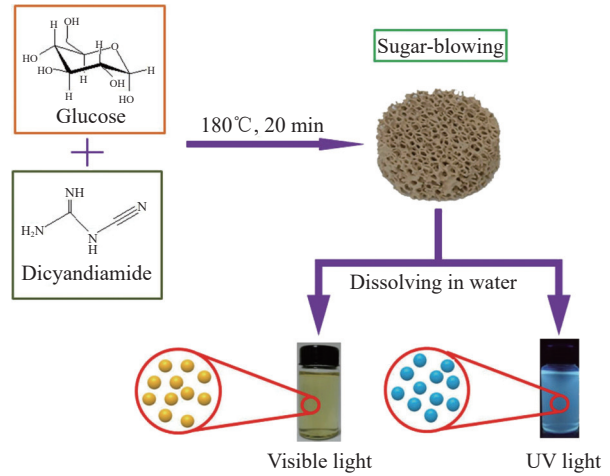
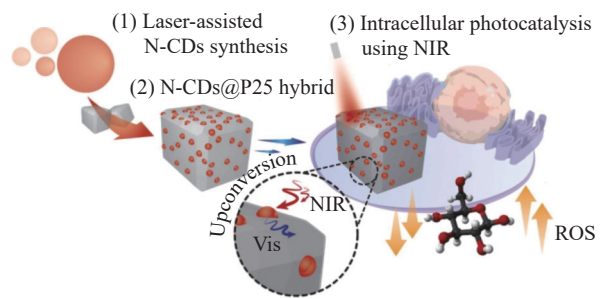


图3 通过吹糖方法形成氮掺杂碳量子点 (N-CDs) 的示意图^[35]

Fig. 3 Diagram of nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CDs) formed by blowing sugar^[35]

化红外激光, 用 130 cm³/min 的 Ar 作为载气穿过有机前驱体储集层。放置一台二氧化碳激光器($\lambda=10.6\text{ }\mu\text{m}$), 以 90°配置与反应物流相互作用。制备的纳米颗粒被直接收集在含有三乙二醇(TREG)的液体捕捉器中。激光实验时间为 6 h。将含有碳点的悬浮液离心并用乙醇洗涤以去除多余的 TREG (15℃, 15 000 r/min, 30 min)。这种合成策略能够用轻元素(即 N、S、F)对生成的碳纳米结构进行受控掺杂, 以调整其光致发光(PL)特性。并将这些 CDs 组装到 P25 纳米颗粒上, 并测试它们对葡萄糖的光催化转化、羟基自由基的产生, 以及使用近红外(NIR)光远程刺激治疗胶质母细胞瘤细胞(U251-MG)的细胞内光催化测试。CDs 具有成本低、导电性高、易改性、合成简单、电子转移快、比表面积大等优点, 是电催化剂材料的潜在候选者^[37]。需要注意的是, 掺杂在 CDs 上的杂原子可以通过引入理想的活性位点来进一步增强光催化性能^[38]。最近, 许多课题组讨论使用 CDs 进行光催化和电催化。Wu 等^[39]制备了 Cu-N 掺杂 CDs (Cu, N-CDs), 并研究了掺杂促进的电子转移和光氧化反应中的 CDs 性能。Li 等^[40]提出了碱辅助电化学法制备水溶性 CDs 的方法, 制备的 CDs 具有明显的上转换光致发光。Wu 等^[41]制备了限制在碳点(Zn, Cu-CDs)中的不饱和 Zn 和 Cu 掺杂剂的协同作用, 以在掺杂的 CDs 中产生增强的电子转移和光氧化过程, Zn/Cu 主要通过 Cu-O(N)-Zn-O(N)-Cu 配合物与碳基体进行螯合。

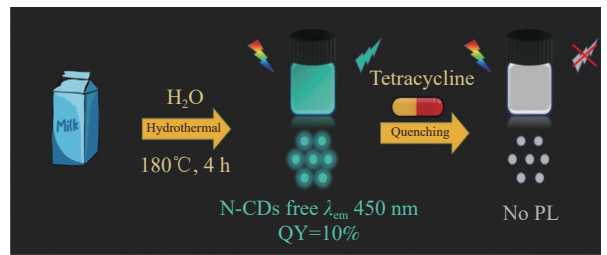


NIR—Near-infrared; ROS—Reactive oxygen species; P25—P25 TiO₂
图 4 N-CDs 的合成及光催化示意图^[36]

Fig. 4 Synthesis and photocatalysis of N-CDs^[36]

Alhashimi 等^[42]使用牛奶作为前体, 通过一锅溶剂热合成法制备氮掺杂碳点(N-CDs), 并将其直接用作内滤效应(IFE)中的荧光团(图 5)。N-CDs 的合成过程: 将 1.0 mL 牛奶与 10.0 mL 超纯水混合并搅拌 10 min, 然后放置于 25.0 mL 反应

釜中。然后将混合物在 180℃ 下加热 4 h。冷却至室温后, 将所得溶液用 0.22 μm 滤膜过滤以除去大颗粒, 然后以 12 000 r/min 离心 15 min。最后, 以三氯甲烷为有机溶剂, 采用溶剂萃取法进行进一步纯化。将含有绿色碳点的上层分离, 用透析膜(1000 MWCO)进一步纯化并在室温下储存。通过常见的光谱和显微技术对制备的 N-CDs 进行了表征。N-CDs 表现出与激发波长相关联的发射, 荧光量子产率为 10%。N-CDs 的荧光随着吸收剂(四环素)的添加而降低, 这是由于荧光团(N-CDs)的激发光谱与吸收剂的吸收光谱相匹配。目前基于 IFE 的传感平台在 2.0 mmol/L 至 200.0 mmol/L 范围内表现出良好的线性关系($R^2=0.9960$), 并且其检测限为 0.6 mmol/L。



λ_{em} —Emission spectrum; QY—Quantum yield; PL—Photoluminescence
图 5 碳点的合成及添加四环素猝灭效果示意图^[42]

Fig. 5 Carbon point synthesis and quenching effect of adding tetracycline^[42]

Wu 等^[43]以 1, 5-二氨基萘和 DL-天冬氨酸为氮源, N-乙酰基-L-半胱氨酸为硫源, 采用一步水热法直接合成 N, S 共掺杂的 CDs(N, S-CDs)(图 6)。与仅掺杂 N 元素的 CDs 相比, S 的引入有效地改善了 CDs 的结构和荧光性能, 光致发光光谱也发生较大的红移, 从原来的蓝光发射到黄光发射, 发射峰从 430 nm 红移到 545 nm。N-CDs 和 N, S-CDs 的合成: 将 1 mmol 1, 5-二氨基萘、1 mmol 天冬氨酸和 1 mmol N-乙酰基-L-半胱氨酸溶解在 10 mL 去离子水中。然后将混合溶液超声处理 10 min, 使其完全溶解, 然后将混合物转移到 25 mL 反应釜的中。180℃ 下加热 5 h。冷却至室温。对于 N-CDs 的合成, 除了不添加 S 源之外, 实验条件与 N, S-CDs 的合成过程完全相同。随后, 首先使用孔径为 0.22 μm 的聚碳酸酯膜过滤器过滤纯化 N, S-CDs, 以去除杂质。最后, 使用分子量为 500 Da 的透析管再次透析溶液 24 h。其他科研团队也开发了这种有颜色的荧光碳量子点, 例如, Wang 等^[44]以 1, 1'-联萘-2, 2'-二胺(BNDM)和

柠檬酸为碳源，通过一锅溶剂水热法制备了一种红色发光碳点 (BNCDS)；Dai 等^[45] 基于包裹有分子印迹层的蓝色发射碳点 (B-CDs@MIPs)，提供响应信号，而红色发射碳点 (R-CDs) 作为内部参考，传感器的荧光信号比随着噻虫嗪 (TMX) 浓度的增加而增加，导致荧光颜色从红色到蓝色发生明显的变化；Zhong 等^[46] 设计了发红光的碳点作为荧光探针，基于内滤效应 (IFE) 测定人血清中米托蒽醌 (MITX) 抗癌药物，该方法已成功应用于人血清样品中 MITX 的测定，显示出操作性好、成本低、准确度高等优点。

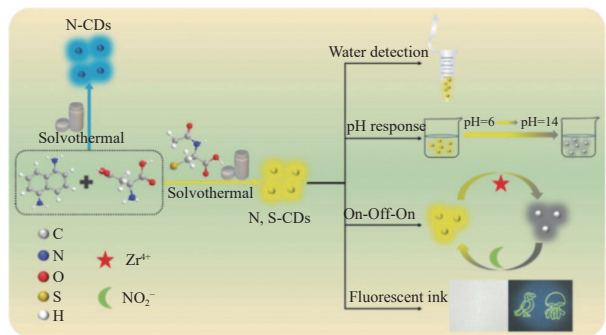


图 6 氮掺杂碳量子点 (N-CDs) 和氮硫共掺杂碳量子点 (N, S-CDs) 的合成和应用示意图^[43]

Fig. 6 Synthesis and application of nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CDs) and nitrogen-sulfur codoped carbon quantum dots (N, S-CDs)^[43]

1.2 P 掺杂的碳点

相较于 N 原子，P 具有更大的原子半径，形成的 C—P 键长 (0.177 nm) 也明显比 C—N 键长 (0.141 nm) 更长，P 原子的掺入会给碳材料结构带来更大的结构形变。就电负性而言，N(3.04) 的电负性比 C(2.55) 大，而 P(2.19) 的电负性又比 C 小，因此 C—P 键的极性与 C—N 键的极性相反，这意味着磷掺杂碳点 (P-CDs) 可以产生更多的缺陷位以及不同于氮掺杂的新的活性位点^[47]。

按照磷源引入的方式，可以将磷掺杂碳材料的合成方法分为原位合成法以及后处理合成法两大类。原位合成磷掺杂碳材料一般将磷源和前驱体碳源直接混合和均匀分散，在合适条件下进行高温处理使前驱体在碳化过程中同时实现磷元素的掺入^[48]。从材料制备来看，无论是后处理还是原位处理，磷源一般有三苯基磷、磷酸、磷酸二氢钠、植酸以及含磷的离子液体等。碳源的选择则多种多样，除了含碳的化合物以外，生物质、活性炭、碳纳米管以及氧化石墨烯等多孔的碳材

料均可以作为碳源。这些碳源和磷源通常都需要在合适的气氛下进行高温处理以获得磷掺杂碳材料^[48]。

Jiang 等^[49] 采用一锅法水热合成了具有良好光响应性的间氨基苯酚基磷酸掺杂碳点 (P-CDs)，并将其用于高效抑菌 (图 7)。P-CDs 表现出光响应氧化酶样活性，这可能归因于 P 掺杂赋予了其更高的结晶度。有趣的是，这些 P-CDs 在光催化下产生的超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 表现出优异的抗菌效果，最大反应速率为 $33.3 \times 10^8 \text{ mol/s}$ 。结果表明，在 1 W 白色 LED 照射下，P-CDs 对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有较好的抑制作用，对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌活性。平板计数实验结果表明，75 $\mu\text{g/mL}$ P-CDs 在光照 60 min 时对大肠杆菌的杀灭率为 98%，而 50 $\mu\text{g/mL}$ P-CDs 在相同光照时间下对金黄色葡萄球菌的抑制率高达 100%。针对金黄色葡萄球菌的抗菌活性，Tang 等^[50] 开发了一种纳米试剂，是由荧光硅纳米颗粒 (SiNPs) 与葡萄糖聚合物并负载氯 e6 (Ce6)，通过一种依赖于三磷酸腺苷结合盒 (ABC) 转运蛋白途径的机制迅速内化到革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌中。在 660 nm 照射下，纳米制剂对金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌的体内光动力抗菌效率分别为 98% 和 96%。

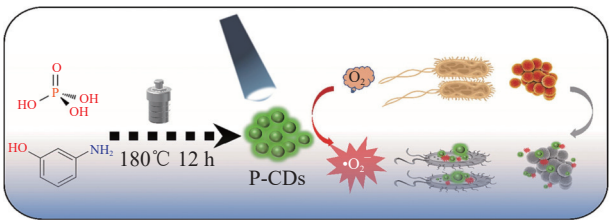


图 7 磷掺杂碳量子点 (P-CDs) 的制备及其在抗菌药物中的应用示意图^[49]

Fig. 7 Preparation of phosphorus doped carbon quantum dots (P-CDs) and its application in antimicrobial drugs^[49]

Kalaiyaranan 等^[51] 利用柠檬酸三钠 (TSC) 和磷酸通过水热法合成的磷掺杂碳量子点 (P-CDs) 的合成 (图 8)。P-CDs 的形成过程：磷原子通过脱水反应与 TSC 分子的碳和氧原子共价结合，并在水热处理的碳化过程之前形成聚合物样结构，在完成碳化/芳构化之后，形成 P-CDs。故 Na 不存在于 CDs 中。之后通过控制前驱体的浓度、反应时间和温度，探究了磷掺杂对光学特性和 P-CDs 形成的影响。在 310/440 nm 的激发/发射波长下 P-CDs 的荧光量子产率为 16.1%。此外，P-CDs 的光

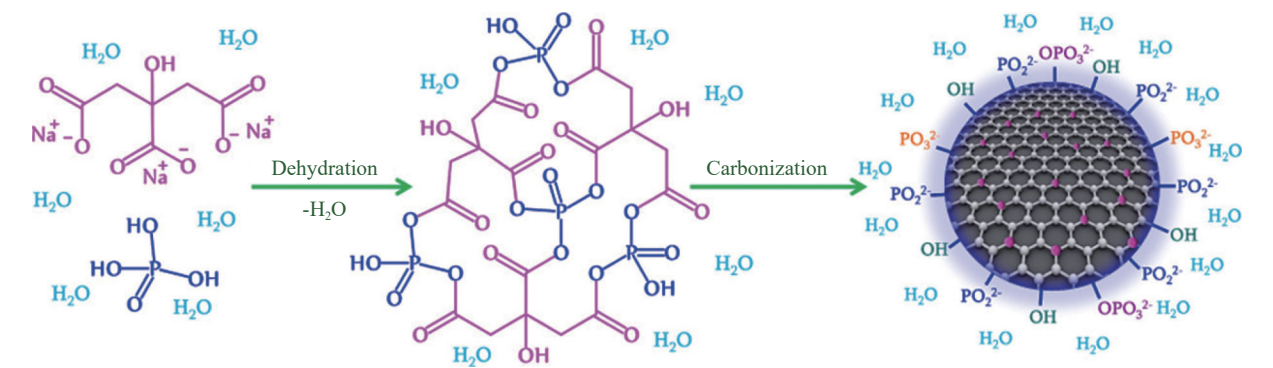


图 8 P-CDs 合成的示意图^[51]
Fig. 8 Schematic diagram of P-CDs formation^[51]

学和结构特性是通过各种光谱和显微技术来确定的。由于荧光非活性复合物 (P-CDs-Fe³⁺) 的形成, 在 P-CDs 中添加 Fe³⁺后, 荧光发生静态猝灭。因此, 这种化学反应导致了一种用于检测 Fe³⁺的新荧光测定法的开发。检测 Fe³⁺的检出限为 9.5 nmol/L, 线性拟合范围为 20 μmol/L 至 3.0 μmol/L ($R^2=0.99$)。

Momer 等^[52] 采用一锅低温溶剂水热法, 以乳糖和磷酸为原料, 制备了尺寸约为 3 nm 的高度钝化的 P-CDs (图 9)。P-CDs 的制备过程: 将 3.0 g 乳糖溶解在 15 mL H₃PO₄ 中, 然后将溶液在水浴中加热 20~30 min, 直到颜色从无色变为浅黄色、深黄色然后深棕色。将黑色溶液用 1.0 mol/L 的 NaOH 稀释, 并将 pH 调节至 3~4, 将溶液放置 24 h。将溶液以 14 000 r/min 离心 20 min 以除去较大颗粒。水溶液中的 P-CDs 用氯仿提取和纯化 (第一步纯化)。然后缓慢加热溶液以蒸发氯仿, 留下 P-CDS, 随后将其溶解在水中, 然后使用 1000 MWCO 透析膜, 透析 24 h (第二步纯化)。得到了透明的淡黄色 P-CDs 溶液。蓝移的程度和荧光增强的强度取决于金属离子和实际 pH 值。例如, P-CDs 与 Al³⁺的配合物的荧光会转移到较短的波长,

并且荧光量子产率在 490 nm 处从 12% 提高到近 62%。Zn²⁺和 Cd²⁺离子也会增强和移动荧光。P-CDs 的荧光可被 Fe²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Cu²⁺ 和 Sn²⁺等离子猝灭。这种荧光猝灭归因于金属离子与 P-CDs 的钝化表面官能团 (主要是磷的官能团) 的螯合。无磷掺杂的 CDs 和低钝化 P-CDs 没有发生荧光猝灭。金属离子可增强了荧光猝灭的发生, 可利用荧光强度来检测这些离子。Al³⁺的检测限为 4 μmol/L, Zn²⁺的检测限为 100 μmol/L。对加标药物制剂中的这两种离子进行了定量。回收率通常为 102%。

1.3 B、S 掺杂的碳点

在众多掺杂剂中, B 被有效掺杂的原因如下: 第一, B 在元素周期表中与 C 相邻, 原子半径与碳相似; 因此, 在结构和理化性质上具有相似性, 因此掺杂硼可以改善 CDs 的缺陷, 改善光学性能^[33]。其次, 与 N 和 S 等掺杂元素不同, B 的电负性低于碳, 将硼原子掺杂到 CDs 中会导致碳原子周围呈正电荷分布^[54]。

元素 S 作为 CDs 的常用掺杂元素之一。元素 S 和 C 的电负性相似, 因此也能有效地与碳原子形成共价键^[31]。S 能够在 CDs 表面增加更多缺陷, 从而进一步提升碳点的发光效率^[32]。

Ozkasapoglu 等^[53] 以苯基硼酸 (PBA) 和谷氨酰胺 (GLU) 分别作为硼源和碳源, 通过水热法制备了具有高荧光产率的硼掺杂碳纳米点 (B-CDs) (图 10)。B-CDs 的合成过程: 将 0.25 g 的 PBA 和 GLU 加入到反应釜中, 并加入 25.0 mL 1.0 mol/L 的 H₂SO₄。然后, 将反应釜转移到烘箱中, 在 3 种不同的温度 (190、230 和 270℃) 下加热 2 h。冷却至室温后, 用 0.22 μm 滤纸过滤 B-CDs 溶液。用 Na₂CO₃ 将 pH 值调节为 7.0~7.2。将 B-CDs 溶液在

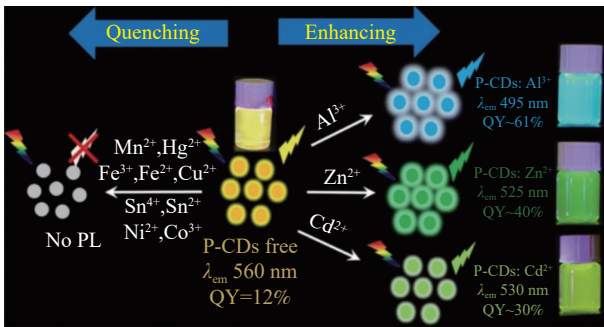


图 9 P-CDs 与金属离子结合后荧光发射增强和猝灭的示意图^[52]
Fig. 9 Schematic diagram of fluorescence emission enhancement and quenching of P-CDs after binding with metal ions^[52]

14 000 r/min 的条件下离心 30 min，以沉淀大颗粒。最后，用透析管 (MWCO 2000) 纯化溶液 6 h，每 2 h 换水一次。将纯化后的溶液一部分保存在 4℃ 下，另一部分使用冷冻干燥机制成粉末进行表征。通过 FTIR 光谱可知，硼原子与谷氨酰胺中的一NH 共价结合，形成 B-NH。首先，研究了温度对其荧光产率和 B-CDs 结构特征的影响。其次，检查了细胞毒性以及细胞死亡和增殖。通过 MTT 测定评估细胞毒性。间接免疫过氧化物酶技术后，

通过 caspase 3、Ki67、核纤层蛋白 B1、P16 和细胞色素 C 的分布来评估细胞特性。MTT 测定后，采用 1 : 1 稀释法，反应 24 h。经过免疫组织化学分析，在 230℃ 下合成的 B-CDs 并没有改变对照细胞的增殖，也没有触发细胞凋亡。Colo 320 CD133+和 CD133-细胞诱导的细胞凋亡和细胞衰老是与合成温度有关。此外，Colo 320 CD133-细胞受 B-CDs 的影响较大。B-CDs 控制或消除肿瘤组织中的肿瘤干细胞。

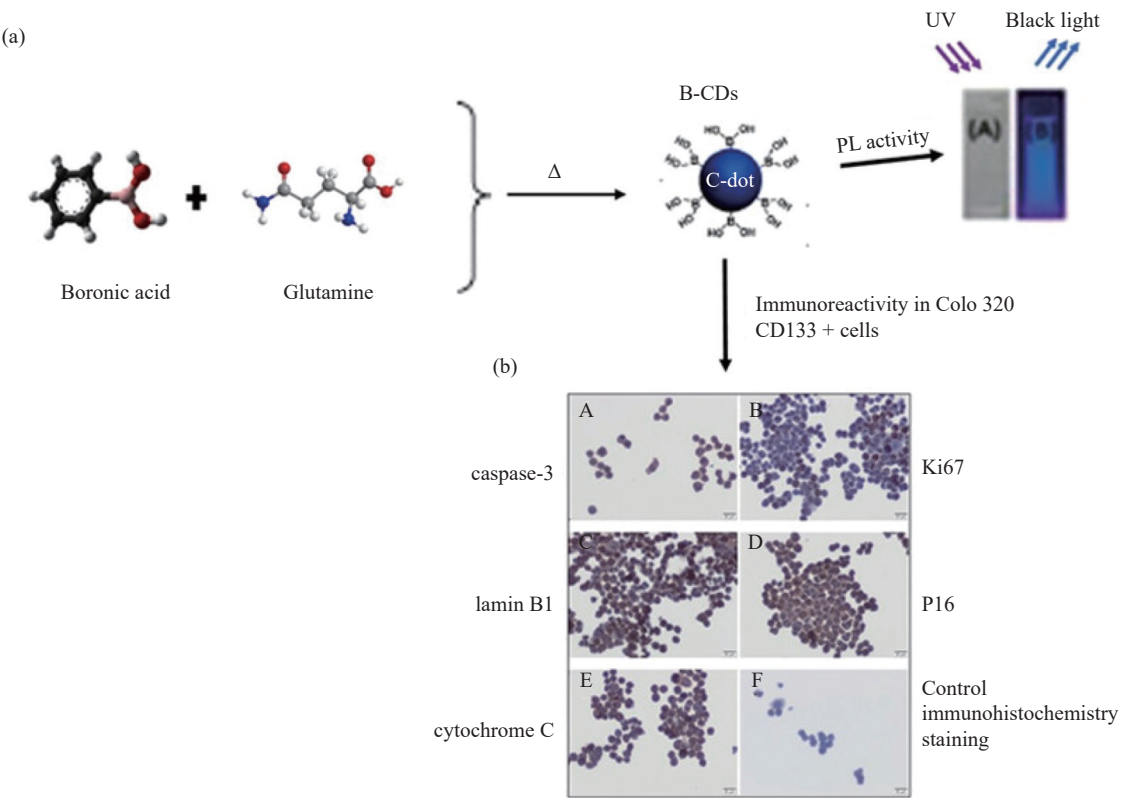


图 10 (a) 硼掺杂碳量子点 (B-CDs) 形成的示意图; (b) B-CDs 作用于 Colo 320 CD133+细胞后，caspase-3、Ki67、lamin B1、P16、cytochrome C 的免疫反应^[53]

Fig. 10 (a) Diagram of boron-doped carbon quantum dots (B-CDs) formation; (b) Immune reaction of caspase-3, Ki67, lamin B1, P16, cytochrome C after B-CDS on Colo 320 CD133+ cells^[53]

Jia 等^[55] 以苯基硼酸 (PBA) 为原料，采用一步水热法合成了硼掺杂碳量子点 (B-CDs) (图 11)。B-CDs 的制备过程：将 0.2 g PBA 溶于 20 mL 的超纯水中，并在 45℃ 下水浴搅拌。然后将溶液转移到 50 mL 反应釜中，加热到 200℃，10 h，然后冷却到室温，溶液为淡黄色。溶液在 7 060 g 下离心 15 min。上清液用 0.22 μm 的聚丙烯滤膜过滤除去大颗粒，然后用孔径为 100 Da 的透析管在超纯水中纯化 48 h，除去未反应的反应物。最后，将含有 B-CDs 的溶液在真空干燥炉中干燥 72 h，并将

固体储存起来供进一步使用。利用 B-CDs 测定 PS/VB₁₂，并详细研究了 B-CDs 与 PS/VB₁₂ 的猝灭机制，对 B-CDs 的合成条件进行了优化。B-CDs 的平均尺寸约为 3.3 nm，激发/发射波长为 247/323 nm，量子产率为 12%。实验结果表明，B-CDs 是山梨酸酯 (PS) 和维生素 B12 (VB₁₂) 的可行荧光探针。B-CDs 的荧光 (FL) 在 PS 或 VB₁₂ 存在下被猝灭，主要的原因是内滤效应 (IFE)，但不能排除 B-CDs(作为供体) 向 PS/VB₁₂(作为受体) 的荧光共振能量转移 (FRET)。该探针可以通过荧光法检测 PS，在

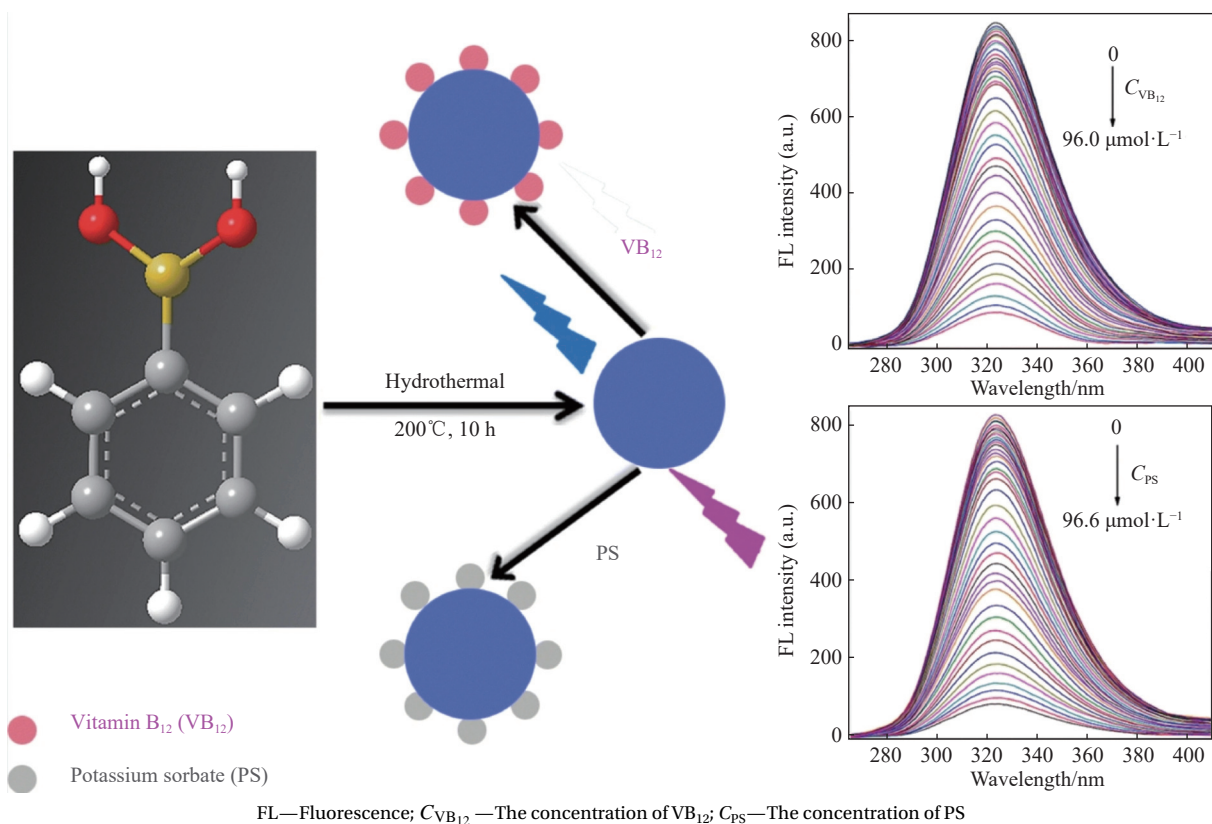


图 11 苯基硼酸合成 B-CDs 并测定 VB₁₂ 或山梨酸酯 (PS) 的示意图^[55]

Fig. 11 Phenylboric acid synthesis of B-CDs and determination of VB₁₂ or potassium sorbate (PS) diagram^[55]

0.20~24 μmol/L 浓度范围内具有线性响应, 检测限为 6.1 μmol/L。对于 VB₁₂, 检出限为 0.20~30 μmol/L 和 8.0 μmol/L。

Othman 等^[56]以 3-噻吩基硼酸作为原料, 采用一步水热法合成了硼酸功能化的硫掺杂碳纳米点 (B, S-CDs) (图 12)。选择 3-噻吩基硼酸作为前驱体, 是由于它与 π -电子云层富碳点核的配位能力很强。B, S-CDs 的制备过程: 将 1.6.0 g 3-硫代二苯基硼酸溶解在 20.0 mL 去离子水中, 然后搅拌

30 min。将制备的溶液转移至反应釜中, 加热至 (180±3) °C 持续 6 h, 然后冷却至室温。将含有 B, S-CDs 的溶液以 10 000 r/min 离心 20 min, 然后通过 0.22 μm 滤膜过滤。将所得上清液在透析袋中透析 24 h。将纯化的 B, S-CDs 储存在 4 °C 下以供进一步使用。由于硼酸和葡萄糖的顺式二醇基团之间的相互作用, S 掺杂 CDs 用硼酸官能化后产生了更多具有较强选择性的葡萄糖传感发射点。B, S-CDs 非常灵敏, 可以将葡萄糖与其类似物以

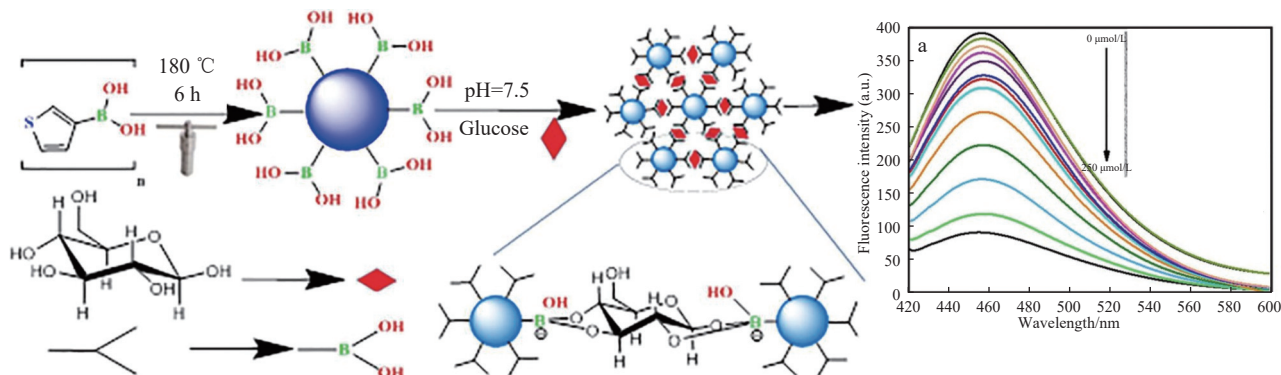


图 12 硼硫共掺杂碳量子点 (B, S-CDs) 的合成过程和应用原理^[56]

Fig. 12 Synthesis process and application principle of boron-sulfur codoped carbon quantum dots (B, S-CDs)^[56]

及其他潜在的唾液干扰物完全区分开来。

2 金属掺杂的碳点

2.1 Fe 掺杂的碳点

Pan 等^[57]设计了一种新颖的壳聚糖 (Chitosan, CS) 接枝铁掺杂碳点 (CS@Fe/CDs) (图 13), 通过选择性激活芬顿反应触发的过氧化物酶样催化活性来对抗刚性细菌生物膜以及壳聚糖的协同抗菌活性。CS@Fe/CDs 的制备过程: 将 0.05 g CS、0.05 g 柠檬酸、0.13 g FeSO₄·7H₂O 和 100 μL 乙二醇加入含 1% 体积比 (v/v) HAc 的 5 mL 去离子水中。超声 30 min 后, 迅速转移到反应釜中, 在 180℃ 下加热 6 h。之后, 将反应物自然冷却至室温, 并以 12 000 r/min 离心 10 min。取出上清液并通过 0.22 μm 滤膜以去除杂质。然后将所得产物在透析袋中透析 24 h, 每 6 h 换一次水。将纯化的 CS@Fe/CDs 在冷冻真空干燥器中冻干, 并在 4℃ 冰箱中避光储存。一方面, CS@Fe/CDs 具有类过氧化物酶活性, 可以催化 H₂O₂ 产生羟基自由基

(•OH), 从而有效切割细胞外 DNA(eDNA)。另一方面, CS 能够通过静电相互作用与带负电的细胞膜结合, 改变细胞膜的通透性并导致细菌生物膜内的细胞死亡。

Ma 等^[58]开发了由铁掺杂碳点 (Fe-CDs) 和金属有机骨架 (Metal organic framework-808, MOF-808) 组成的纳米反应器 (图 14), 用于选择性降解以及对氧磷和对硫磷的灵敏检测。由于其优异的有机磷水解酶活性, 选择 MOF-808 作为宿主并用于快速降解对氧磷。Fe-CDs 作为客体分子被切断, 不仅可以用于光催化降解对硫磷, 还可以用于传感检测有机磷农药 (OPs)。通过主客体相互作用, 合成了 Fe-CDs/MOF-808 和 Fe-CDs@MOF-808, 分别用于级联降解和对氧磷和对硫磷的检测。对氧磷和对硫磷分别通过 Fe-CDs/MOF-808 和 Fe-CDs@MOF-808 的催化水解和光催化降解进行解毒。同时, 纳米复合材料的荧光通过 OPs 降解产物 4-硝基苯酚的内部过滤效应而被猝灭。Fe-CDs/MOF-808 具有较宽的线性范围, 可检测

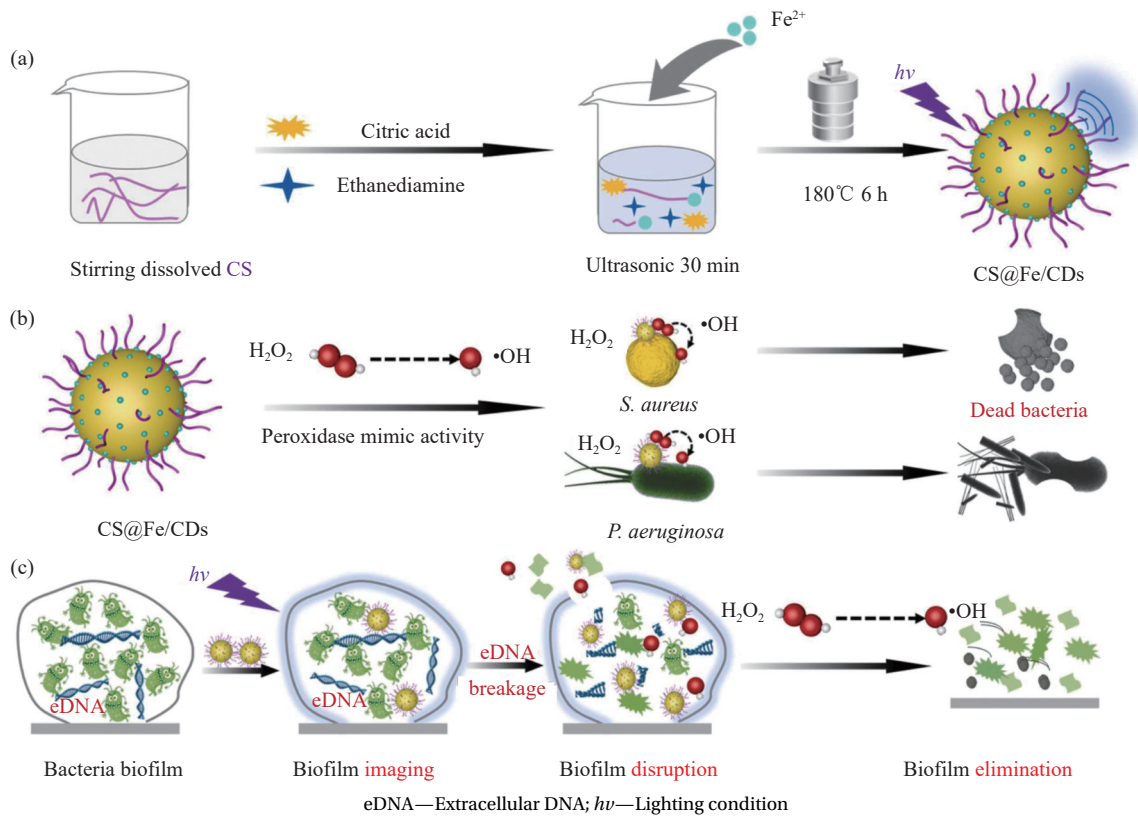


图 13 壳聚糖 (CS)@Fe/CDs 纳米酶的合成: (a) CS@Fe/CDs 纳米酶的一锅水热法合成示意图; (b) CS@Fe/CDs 纳米酶对细菌的类过氧化物酶催化活性示意图; (c) 基于 CS@Fe/CDs 的纳米酶消除细菌生物膜的示意图^[57]

Fig. 13 Synthesis of chitosan (CS)@Fe/CDs nanozyme: (a) Schematic diagram of one-pot hydrothermal synthesis of CS@Fe/CDs nanozyme; (b) Schematic diagram of peroxide-like catalytic activity of CS@Fe/CDs nanozyme against bacteria; (c) Schematic diagram of bacterial biofilm elimination by nanozyme based on CS@Fe/CDs^[57]

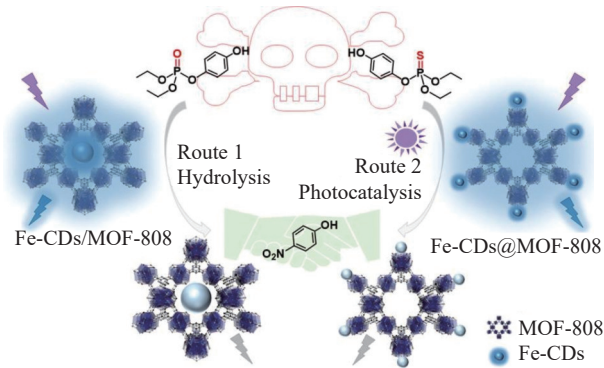


图 14 Fe-CDs/金属有机骨架-808 (MOF-808) (路线 1) 降解和检测对氧磷以及 Fe-CDs@MOF-808 (路线 2) 降解和检测对硫磷的示意图^[58]

Fig. 14 Schematic diagram of Fe-CDs/metal organic framework-808 (MOF-808) (Route 1) degradation and detection of parathion and Fe-CDs@MOF-808 (Route 2) degradation and detection of parathion^[58]

对氧磷 (0.001~360 μmol/L)，检出限 (LOD) 低至 0.3 μmol/L。Fe-CDs@MOF-808 对硫磷的线性范围为 0.01~100 μmol/L，LOD 约为 3.3 μmol/L。

Liu 等^[59]通过简单的一锅热解法开发了具

有优异光热转换和光增强酶样特性的铁掺杂碳点纳米酶 (Fe-CDs)，用于抗菌治疗和伤口愈合 (图 15)。Fe-CDs 的制备：将 2 g 乙二胺四乙酸铁钠 (NaFeEDTA) 放到管式炉中，350℃ 下以 5℃/min 的加热速率热解 2 h。热解后，加入 150 mL 超纯水溶解产物。将悬浮液用超声处理 15 min。之后，高速搅拌 (11 000 r/min) 20 min 以除去不溶的铁盐和钠盐之后，可以获得澄清的棕色溶液。此后，使用 0.22 μm 膜滤器过滤上层棕色溶液以除去碳碎片。之后，将所得溶液用超纯水透析 2 d 以除去小碎片和残留盐。最后，通过冷冻干燥获得纯棕色 Fe-CDs 粉末，并储存备用。特别是，Fe 的掺杂使 CDs 具有光增强的过氧化物酶 (POD) 样活性，从而产生热量和活性氧 (ROS) 来杀死革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌。本文表明，Fe-CDs 通过预防感染、促进成纤维细胞增殖、血管生成和胶原蛋白沉积，具有显着的伤口愈合效率。

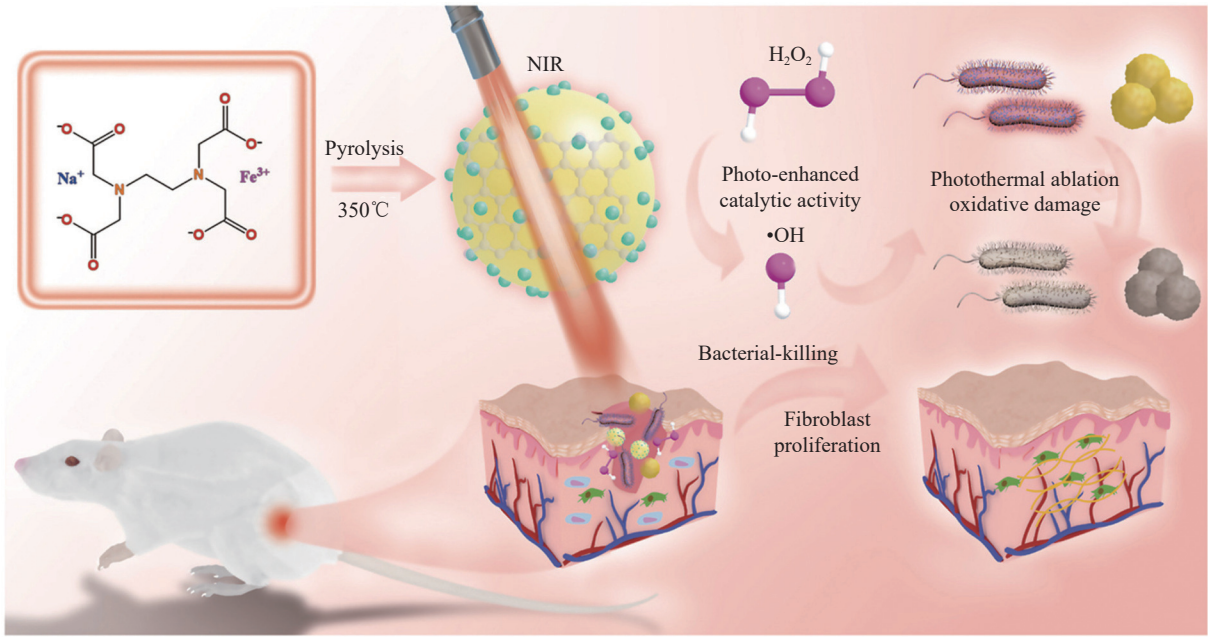
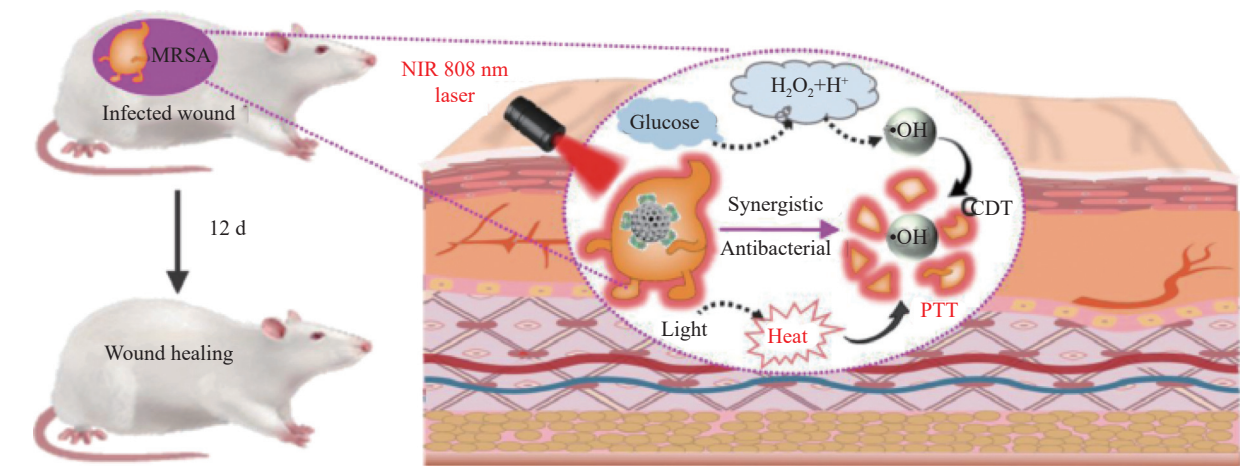


图 15 Fe-CDs 的合成以及基于 Fe-CDs 对伤口愈合的应用示意图^[59]

Fig. 15 Synthesis of Fe-CDs and schematic diagram of application of Fe-CDs to wound healing^[59]

Shen 等^[60]设计了一种一体化葡萄糖响应性光热纳米酶 GOX/MPDA/Fe-CDs (图 16)，由葡萄糖氧化酶 (GOX)、Fe 掺杂碳点 (Fe-CDs) 和介孔聚多巴胺 (MPDA) 组成，以有效地治疗慢性糖尿病伤口细菌感染并消除生物膜，而不影响周围的正常组织。GOX/MPDA/Fe@CDs 的制备：首先将 100.0 μL 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺 (EDC)

(0.1 mol/L) 和 100.0 μL N-羟基丁二酰亚胺 (NHS) (0.1 mol/L) 与 0.2 mg/mL GOX 在 37℃ 下振荡 (180 r/min)，保温 1 h。然后，将混合物与 2 mg/mL MPDA/Fe@CDs 在 37℃ 连续摇动 (180 r/min)，保温 12 h。所得溶液在 12 000 r/min，离心 3 min，沉淀用 PBS 缓冲液洗涤两次，得到最终的 GOX/MPDA/Fe@CDs，分散在 PBS 缓冲液中供进一步



MRSA—Methicillin-resistant *Staphylococcus Aureus*; CDT—Chemodynamic therapy; PTT—Photothermal therapy

图 16 葡萄糖氧化酶 (GOX)/介孔聚多巴胺 (MPDA)/Fe@CDs 用于协同化学动力学-光热对抗感染^[60]

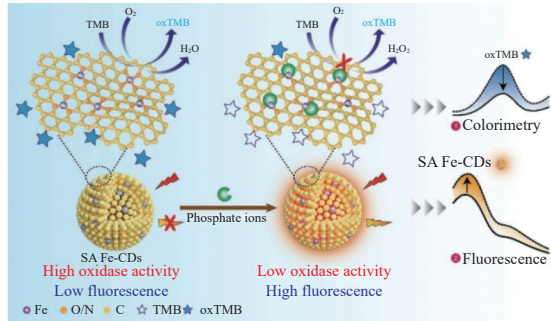
Fig. 16 Glucose oxidase (GOX)/mesoporous polydopamine (MPDA)/Fe@CDs for collaborative chemical kinetics-photothermal fight against infection^[60]

使用。具体而言，GOX/MPDA/Fe-CDs 产生局部温度，以增强病原菌及其生物膜在近红外 (NIR) 808 nm 激光照射下的渗透性，从而引发内源性高血葡萄糖激活 GOX 在 GOX/MPDA/Fe@CDs 表面上的催化活性，实现 H_2O_2 和 H^+ 的同时自供给，通过随后的过氧化物酶模拟活性诱导的芬顿/类芬顿反应级联催化 $\cdot\text{OH}$ 的产生。

Li 等^[61] 设计并通过简单的原位热解法合成了单原子铁掺杂碳量子点 (SA Fe-CDs) (图 17)。SA Fe-CDs 的制备：将 2 g NaFeEDTA 粉末放入管式炉内，然后将样品在 300°C 、升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，热解 2 h。热解后，将收集的黑色产物转移至 10 mL 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中并在 60°C 下搅拌 8 h 以除去 Fe 颗粒。样品用水中和至中性后，以 60°C 干燥并收集。然后，将产物分散在 80 mL 无水甲醇中。为了除去不溶性铁和钠盐，将深色悬浮液搅

拌 15 min，并以高速 (10 000 r/min) 离心两次，持续 20 min。之后，使用 $0.22\ \mu\text{m}$ 膜过滤液体以除去碳碎片。最后将滤液在 60°C 下干燥得到 SA Fe-CDs 粉末。单原子 Fe 为 SA Fe-CDs 提供了氧化酶模拟活性，以快速响应 ($V_{\text{max}}=10.4\ \text{nmol/s}$) 和强亲和力 ($K_{\text{m}}=168\ \mu\text{mol/L}$) 催化 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 氧化。同时，由于内过滤效应，其光致发光被 TMB 的氧化产物猝灭。磷酸根离子 (Pi) 通过与 Fe 活性中心的相互作用，可以抑制 SA Fe-CDs 的模拟氧化酶活性，并恢复其光致发光。基于这一原理，建立了一种灵敏度高、选择性好、响应快的比色-荧光双模式测定磷酸盐的方法。

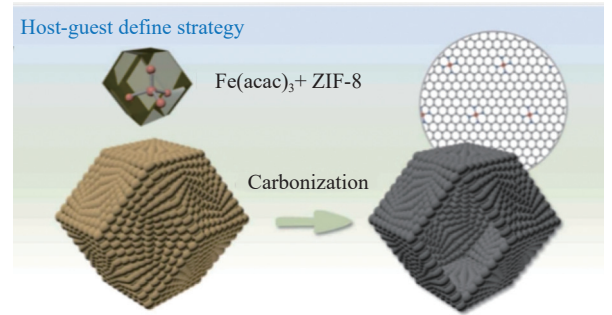
Song 等^[62] 设计了一个比色-荧光双信号的传感器，通过单原子铁纳米酶 (SA Fe-N-C 纳米酶) 和碳量子点 (CDs) 的合成，用于肉类新鲜度检测 (图 18)。SA Fe-N-C 纳米酶的合成：将 1.190 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 141 mg 乙酰丙酮铁溶解在 20 mL 甲醇中并超声处理以制备溶液 A。将 1.314 g 2-甲



oxTMB—TMB oxidation product

图 17 基于单原子 Fe-CDs 纳米酶 (SA Fe-CDs) 检测磷酸根离子 (Pi) 的比色-荧光双模式传感原理图^[61]

Fig. 17 Colorimetric fluorescence dual-mode sensing diagram for phosphate ion (Pi) detection based on single-atomic Fe-CDs nanozyme (SA Fe-CDs)^[61]



ZIF—Zeolitic imidazolate framework

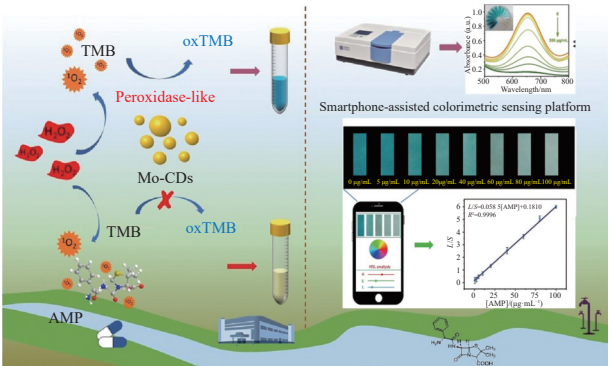
图 18 SA Fe-N-C 纳米酶的合成示意图^[62]

Fig. 18 Schematic diagram of the SA Fe-N-C nanozyme synthesis^[62]

基咪唑溶于 15 mL 甲醇中，得到溶液 B。将溶液 B 与溶液 A 混合并搅拌 10 min。此外，将混合溶液转移到 50 mL 反应釜中，并放入到烘箱中 120℃ 下加热 4 h。用离心法收集橙色沉淀物，用 N,N-二甲基甲酰胺洗涤 6 次，用甲醇洗涤 2 次，直至上清液无色透明，然后在 80℃ 下干燥。将上述橙色沉淀物在 950℃ 的管式炉煅烧 3 h，升温速率为 5℃/min，可得到 SA Fe-N-C 纳米酶。SA Fe-N-C 纳米酶具有高过氧化物酶样 (POD 样) 活性 (40.22 U/mg)，通过促进无色还原态 TMB 转化为其氧化产物 (oxTMB) 而充当催化剂。随后，由于 oxTMB 和 CDs 之间的内滤效应 (IFE)，CDs 的荧光信号被猝灭。在食品腐败期间，挥发性胺的产生导致 oxTMB 的减少，其随后恢复 CDs 的荧光。因此，在 0.5~50.0 mg/L 的线性范围内，氨检测的检测限 (LOD) 为 0.9840 mg/L 和 0.0838 mg/L。

2.2 其他金属掺杂的碳点

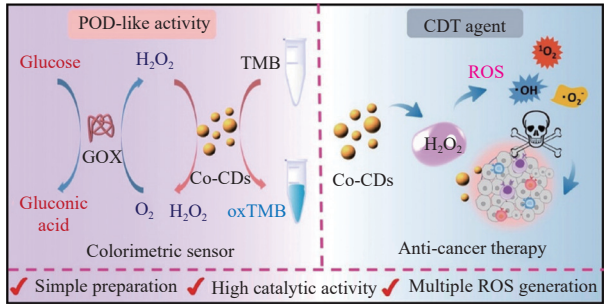
Lu 等 [63] 设计并采用一步水热法合成了一种钼掺杂碳量子点 (Mo-CDs) 纳米酶 (图 19)。由于选择了合适的前体，碳点上掺杂了变价的钼，从而获得了优异的类过氧化氢催化活性，使得 H₂O₂ 催化为 ¹O₂。单磷酸腺苷 (AMP) 与催化体系产生的 ¹O₂ 具有良好的反应活性，于是构建了一种检测 AMP 的比色传感器，其线性范围为 0.0500~100 μg/mL，检出限为 12 ng/mL。在此基础上，建立了与智能手机相结合的比色试纸视觉传感平台，成功实现了水样中 AMP 的快速、便携、灵敏的视觉监测。基于纳米酶的比色检测，Fan 等 [64] 建立了一种用于检测黄曲霉毒素 B1 的比色传感器，即具有类过氧化物酶活性的适配体修饰的花状 L-半胱氨酸功能化的 FeNiNPs(L-Cys-FeNiNPs)；Zhang 等 [65] 基



AMP—Adenosine monophosphate; L/S—Lightness/saturation
图 19 Mo-CDs 纳米酶传感平台示意图 [63]
Fig. 19 Schematic diagram of Mo-CDs nanoenzyme sensing platform [63]

于 Pd@CeO₂/N-PC-rGO 的 OXD 和 POD 模拟机制，利用协同催化和级联催化放大策略，设计了一种还原型谷胱甘肽 (GSH) 传感比色平台；Zhu 等 [66] 基于独特的水解特性，提出了一种用于检测丁硫克百威的纳米酶比色传感器；Liu 等 [67] 提出了一种利用铜纳米粒子 (Cu NPs) 作为活性中心、氮化碳作为骨架、三唑基团作为辅助因子的类漆酶纳米酶的新策略，Cu-g-C₃N₅ 纳米复合材料成功应用于聚碳酸酯微塑料释放的双酚 A (BPA) 的比色检测；Gao 等 [68] 制备了一种新型的具有高过氧化物酶活性的双金属碳点 (Fe, Cu-CDs) 纳米酶，以此设计了一种便携式水凝胶试剂盒，用于现场可视化过氧化氢自供酶级联催化比色和光热信号协同放大双模态监测大气环境中的 CH₃SH。

Lu 等 [69] 以维生素 B12 (VB₁₂) 和柠檬酸为前体，设计了一种新型的钴掺杂碳量子点 (Co-CDs) 纳米酶 (图 20)。Co-CDs 的制备：首先将 0.1 g VB₁₂ 和 1.0 g 柠檬酸 (CA) 完全溶解在 20 mL 超纯水中，然后将溶液转移到三颈圆底烧瓶中，在 180℃，300 r/min 下反应。当溶液为凝胶状时，缓慢连续加入超纯水保持凝胶 3 h，即可得到红色凝胶产品。冷却后，将产品溶解在 20 mL 的超纯水中，以 8 000 r/min 的速度离心 10 min，以去除任何沉淀物。最后，用 0.22 μm 的滤膜过滤，冷冻干燥后得到 Co-CDs。钴均匀的掺杂在碳载体上，使得 Co-CDs 显示出类过氧化物酶样活性。基于 Co-CDs 对 H₂O₂ 的高亲和力 (K_m=0.0598 mmol/L)，将 Co-CDs 与葡萄糖氧化酶结合，构建了一种用于葡萄糖检测的比色传感器。纳米酶具有高催化活性和级联策略，在 0.500~200 μmol/L 范围内表现出良好的线性关系，检测限为 0.145 μmol/L。该传感器实现了对人血清样品中葡萄糖的准确检测。



POD—Peroxidase
图 20 Co-CDs 纳米酶比色测定葡萄糖及抗癌细胞作用的示意图 [69]
Fig. 20 Co-CDs nananase colorimetric determination of glucose and anti-cancer cells schematic diagram [69]

此外，Co-CDs 还能特异性地催化 H_2O_2 在癌细胞内产生多种活性氧，导致癌细胞死亡，在肿瘤催化治疗中具有潜在的应用价值。

Zhang 等^[70] 基于农用杀菌剂甲基硫菌灵 (Thiophanate-methyl, TM) 对纳米酶活性的独特抑制作用，提出了一种用于特异性检测的比色传感平台 (图 21)。Cu-CDs 的制备：将鸟氨酸 (5 g) 和 CuCl (50.0 mg) 加入到去离子水中，室温搅拌 12 h。然后将沉淀离心并干燥，得到给予白色粉末作为前体。以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，在 900°C 下高温热解 2 h，得到了 Cu-CDs。由于 TM 含有对称的乙二胺和类二硫脲基团，对金属中心表现出很强的亲和力，导致催化活性的丧失。因此，设计了一种具有类过氧化物酶活性的铜掺杂碳纳米酶 (Cu-CDs)，通过 Cu^{2+} 诱导产生的活性氧促进底物由无色变为蓝色的氧化过程。纳米酶的活性受到 TM 地抑制，而其他农药无法抑制纳米酶的活性。因此，该分析方法对 TM 具有特异性响应，线性范围为 $0.2\sim15\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ ，最低检出限为 $0.04\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ (信噪比 (S/N)=3)。此外，通过识别显色系统的光学三原色亮度 (RGB) 值，实现了智能手机辅助的快速检测。针对智能设备的辅助检测，Jiao 等^[71] 将红外热像技术与核酸适体检测技术相结合，提出了一种选择性、灵敏度高的检测水中卡那霉素的新方法，为了制造便携式传感装置，将该设备与智能手机集成在一起。

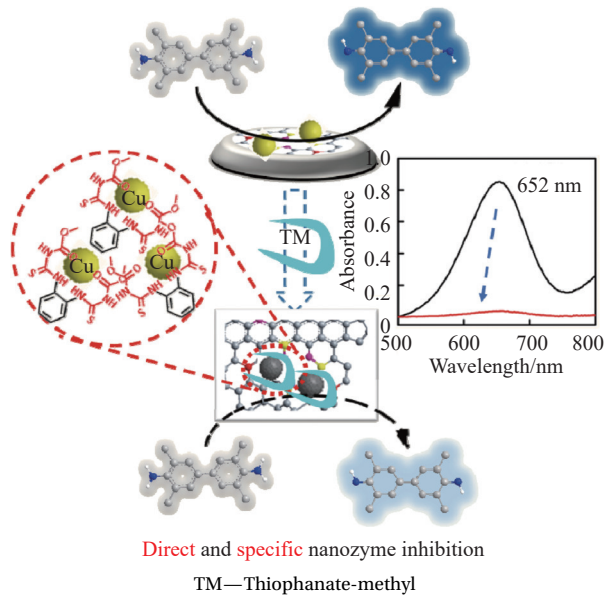
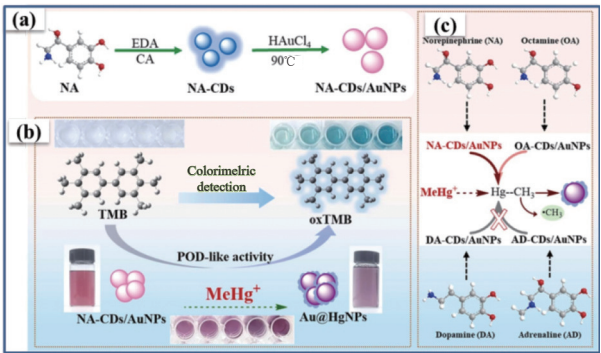


图 21 Cu-CDs 特异性检测甲基硫菌灵的示意图^[70]

Fig. 21 Schematic diagram of Cu-CDs specific detection of thiophanate-methyl^[70]

Li 等^[72] 以去甲肾上腺素基碳点 (Noradrenaline-based carbon dots, NA-CDs) 为还原剂制备 NA-CDs/AuNPs (图 22)。纳米酶和 MeHg^+ 之间金汞齐化 (Au@HgNPs) 的形成可以同时加速从 Au 和 Hg 到 NA-CDs 的电子转移以及自由基 (即 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{CH}_3$) 的产生。即使在不同汞存在的情况下，NA-CDs/AuNPs 仍具有突出的抗干扰性能。进一步通过密度泛函理论 (DFT) 计算表明， Au@HgNPs 通过 MeHg^+ 形成的活化能显著降低，从而导致类过氧化物酶活性的产生和加速。这可以实现 MeHg^+ 的快速 (10 min) 特异性比色检测，检出限为 $0.06\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 。针对金掺杂碳纳米酶，Chen 等^[73] 通过超分子组装辅助热解策略制造了一种混合纳米酶-金纳米颗粒/氮掺杂多孔碳 (AuNP/NPC)，并被设计为过氧化物酶模拟物；Yu 等^[74] 成功制备了易于回收的聚多巴胺 (PDA) 负载的金基纳米酶 (PDA@AuNPs)，并且可以催化多种单糖，包括葡萄糖、木糖、甘露糖和蔗糖。

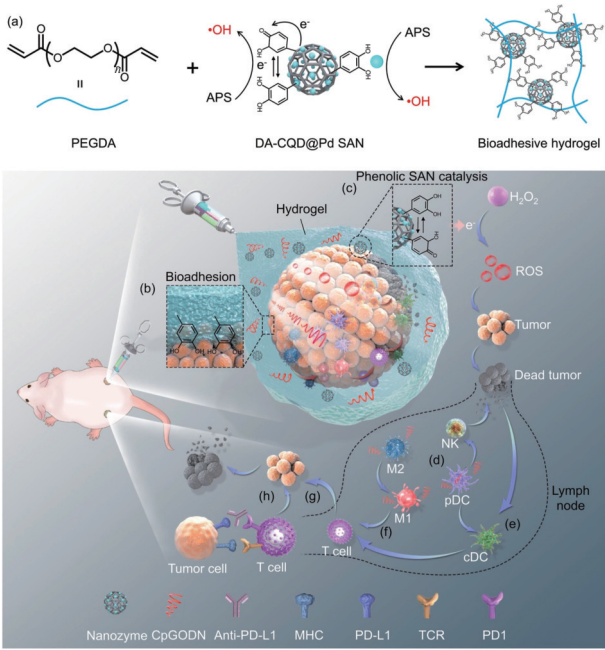
He 等^[75] 以邻苯二酚接枝碳量子点 (DA-CQD@Pd) 模板上原位合成 Pd 单原子，制备了酚类单原子纳米酶 (SAN) (图 23)。然后，通过 SAN 催化自由基聚合反应，制备了 DA-CQD@Pd SAN 和免疫佐剂 CpGODN 组成的生物黏附注射水凝胶。SAN 表现出过氧化物酶样活性，可产生 ROS 并通过催化治疗杀死肿瘤细胞。该水凝胶持续性局部释放 CpGODN，这限制了全身暴露的风险，降低了 CpGODN 毒性的影响，并保护 CpGODN 免于



EDA—Ethyl-enediamine; CA—Citric acid

图 22 (a) 去甲肾上腺素基碳点 (NA-CDs)/AuNPs 的合成示意图；(b) 通过增加 Au@HgNPs 汞合金的 POD 活性对 MeHg^+ 进行比色测定；(c) NA-CDs/AuNPs 对 MeHg^+ 的选择性及其机制^[72]

Fig. 22 (a) Schematic synthesis of noradrenaline-based carbon dots (NA-CDs)/AuNPs; (b) Colorimetric determination of MeHg^+ by increasing POD activity of Au@HgNPs amalgam; (c) Selectivity of NA-CDs/AuNPs to MeHg^+ and its mechanism^[72]



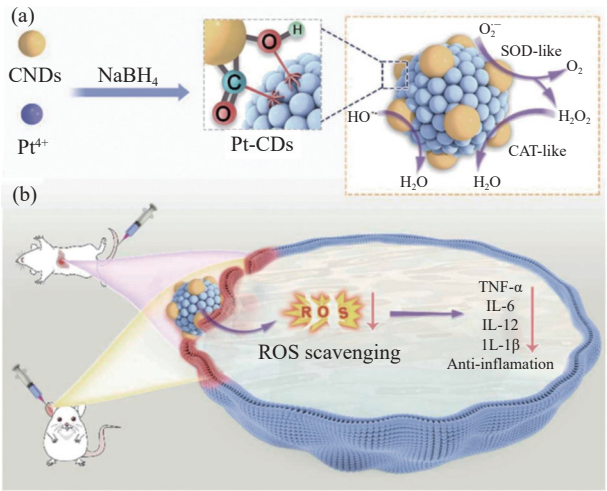
PEGDA—Poly(ethylene glycol) diacrylate; APS—Ammonium persulfate; SAN—Single atom nanozyme; NK—Natural killer; pDC—Plasmacytoid den-dritic cells; cDC—Classical dendritic cells; M1—Classical activated macrophages; M2—Alternatively activated macrophages; Anti-PD-L1—Anti programmed cell death ligand 1; MHC—Major histocompatibility complex; PD-L1—Programmed cell death ligand 1; TCR—T-cell receptor; PD1—Programmed death-1

图 23 DA-CQD@Pd@CpGODN 水凝胶介导的原发性治疗肿瘤和远处未治疗肿瘤的催化免疫治疗示意图^[75]

Fig. 23 DA-CQD@Pd@CpGODN schematic illustration of hydrogel-mediated catalytic immunotherapy of primary treated tumor and distant untreated tumor^[75]

降解。针对水凝胶与纳米酶的结合，Li 等^[76]成功构建了一种基于 $\text{FeMo}_2\text{O}_x(\text{OH})_y$ 矿物 (FM) 水凝胶的新型三通道比色传感器阵列，用于监测自来水中的芳香胺 (AA)，该传感器阵列能够有效识别和区分 AA 污染物及其混合物，并在实际样品测试中表现良好。

Zhang 等^[77]通过将碳纳米点 (CDs) 与铂纳米颗粒 (PtNPs) 整合，新型 Pt-CDs 纳米复合物被设计为高效的纳米酶 (图 24)，其超氧化物歧化酶 (SOD) 和过氧化氢酶 (CAT) 活性分别为 12 605 U/mg 和 3 172 U/mg。通过原位化学分解 Pt^{4+} ，将 Pt NPs 沉积在 CDs 表面，得到 Pt-CDs，CDs 模拟 SOD，Pt NPs 模拟 CAT，形成级联抗氧化纳米酶体系。值得注意的是，Pt-CDs 也可以显著抑制羟基自由基。CDs 的羰基和羟基可以与 Pt NPs 结合，促进 Pt NPs 与 CDs 之间的电子转移，使 Pt-CDs 具有优异的催化性能。此外，Pt-CDs 可以进入活细胞并靶向线粒体，从而降低上调的活性氧 (ROS) 水平。



SOD—Superoxide dismutase; CAT—Catalase; TNF- α —Tumor necrosis factor- α ; IL-6—Interleukin-6; IL-12—Interleukin 12; IL-1 β —Interleukin 1 β

图 24 (a) Pt-CDs 的合成; (b) Pt-CDs 在消除细胞内 ROS 中的应用^[77]

Fig. 24 (a) Synthesis of Pt-CDs; (b) Pt-CDs in the elimination of intracellular ROS^[77]

体内实验结果表明，Pt-CDs 能有效减轻 ROS 诱导的小鼠炎症反应。

3 金属和非金属共掺杂的碳点

金属和非金属共掺杂是通过将 CDs 掺杂 Zn、Fe、Co、Ni、Cr 等金属以及 N、B 和 P 等非金属来制备的，从而开发出具有增强光致发光的新材料^[78]。N、P、B 等非金属的掺杂可以提高 CDs 的光学特性，而金属元素 Fe、Zn 等的掺杂不仅可以提高 CDs 的光学特性，还可以为 CDs 带来新颖、独特的功能^[79]。混合掺杂 CDs 与金属或者非金属掺杂 CDs 相比具有响应时间快、pH 相容性、优异的检测限、高灵敏度和选择性等特性^[80]。金属和非金属共掺杂在碳点是以化学键的形式存在。

Zhao 等^[81]设计了一种 N-CDs/UiO-66 纳米复合材料，是由氮掺杂碳纳米酶 (N-CDs) 负载到金属有机框架 (MOF，UiO-66) 中形成的 (图 25)。UiO-66 的高比表面积和孔隙率是支持多功能 N-CDs 的理想载体。N-CDs/UiO-66 纳米复合材料清除或产生活性氧 (ROS) 和自由基的能力得到了全面研究。实验结果表明，N-CDs/UiO-66 可以清除内在自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\text{ABTS}^{+\cdot}$)，表现出超氧化物歧化酶样活性和抗氧化能力。此外，N-CDs/UiO-66 在照射下可以有效产生 ROS ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$)，表现出光诱导氧化酶样活性和促氧化能力。这表明 N-CDs/UiO-66 的抗氧化和促氧化活

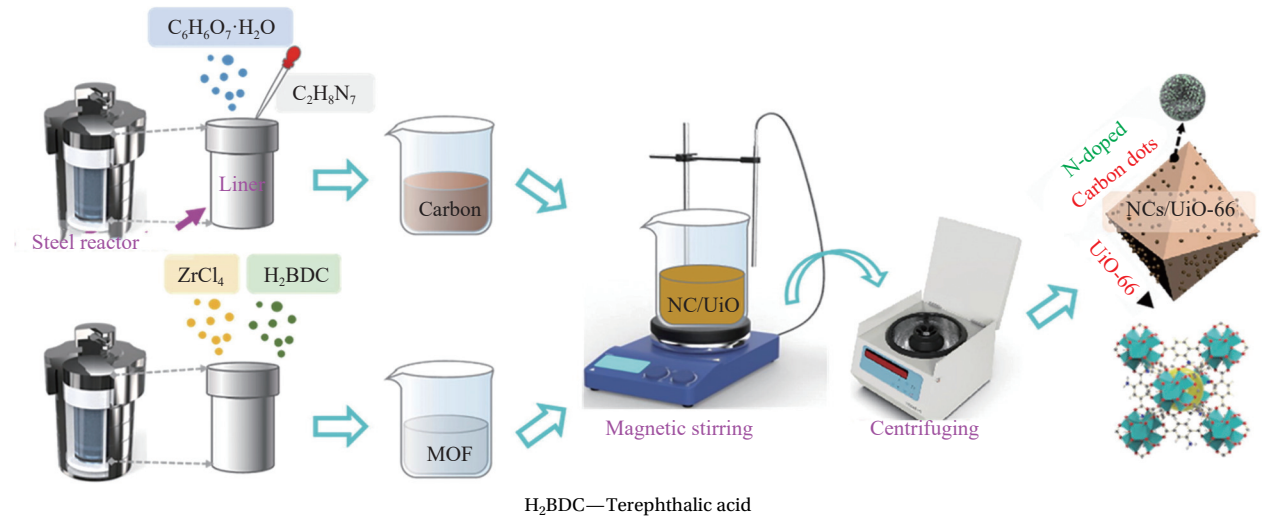


图 25 NCDs/Uio-66 纳米复合材料的制备过程示意图^[81]

Fig. 25 Schematic diagram of preparation process of NCDs/Uio-66 nanocomposites^[81]

性可以通过光照射轻松调节。利用 N-CDs/Uio-66 的荧光特性和光激活氧化酶样活性，设计出了一种检测 Fe³⁺和谷胱甘肽 (GSH) 的方法。

Xia 等^[82] 构建了一种高分散、高纯度的 α-Co/氮掺杂的碳纳米纤维纳米酶 (α-Co@NCNF)，该纳米酶具有葡萄糖氧化酶 (GOD) 和过氧化物酶 (POD) 活性，可用于多种生物分子的比色测定 (图 26)。本研究利用原位静电纺丝 Co-MOF 到聚丙烯腈纳米纤维 (PAN) 中，然后通过热解过程合成 α-Co@NCNF 纳米酶。再利用原位静电纺丝策略，将 α-Co 纳米颗粒限制在连续多孔的 NCNF 中，以限制其生长并防止热解过程中的聚集和氧化。由此产生的特殊结构大大提高了类酶的活性。一

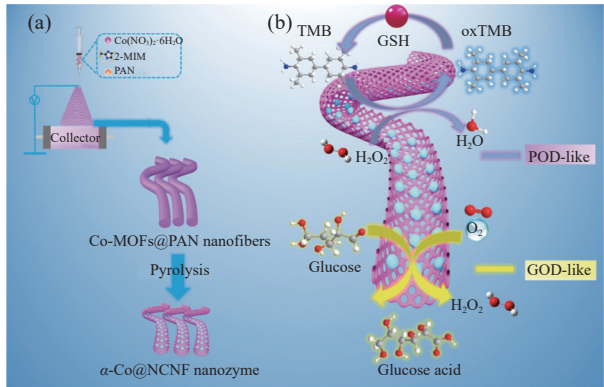
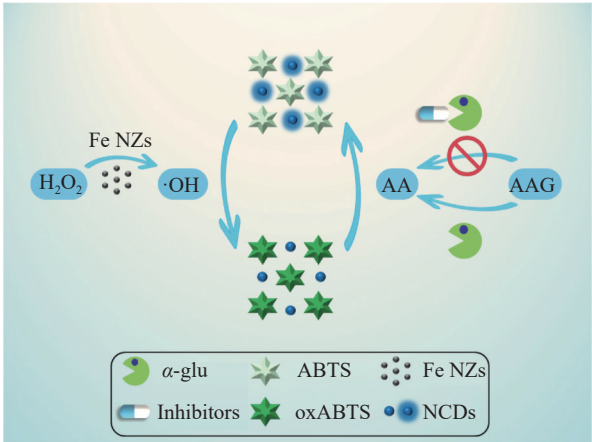


图 26 (a) α-Co/氮掺杂的碳纳米纤维纳米酶 (α-Co@NCNF) 的合成示意图；(b) 多种生物分子的比色检测^[82]

Fig. 26 (a) Schematic diagram of synthesis of α-Co@nitrogen-doped carbon nanofiber (α-Co@NCNF) nanase; (b) Colorimetric detection of multiple biomolecules^[82]

系列实验证明，α-Co@NCNF 纳米酶的类酶活性优于 Co@CoO@NCNF 和天然酶。此外，开发了基于 α-Co@NCNF 纳米酶的比色生物传感用于监测葡萄糖、H₂O₂ 和谷胱甘肽 (GSH)，相应的线性范围为 0.1~50 和 50~900 μmol/L 以及 5~55 和 0.1~20 μmol/L，相应的低检测值 0.03、1.66 和 0.03 μmol/L。

Lyu 等^[83] 基于氮掺杂碳量子点 (N-CDs) 和具有过氧化物酶活性的磁性铁纳米粒子 (Fe nanozymes, Fe NZs) (图 27)，建立了一种荧光和比色双模式传感平台，并将其应用于检测 α-葡萄



AA—Ascorbic acid; AAG—2-O-α-D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid; ABTS—2,2'-azino-bis(3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonate); oxABTS—ABTS oxidation product; NCDs—Nitrogen-doped carbon quantum dots

图 27 基于具有过氧化物酶活性的磁性铁纳米粒子 (Fe NZs) 纳米酶检测 α-glu 活性及其抑制剂的原理图^[83]

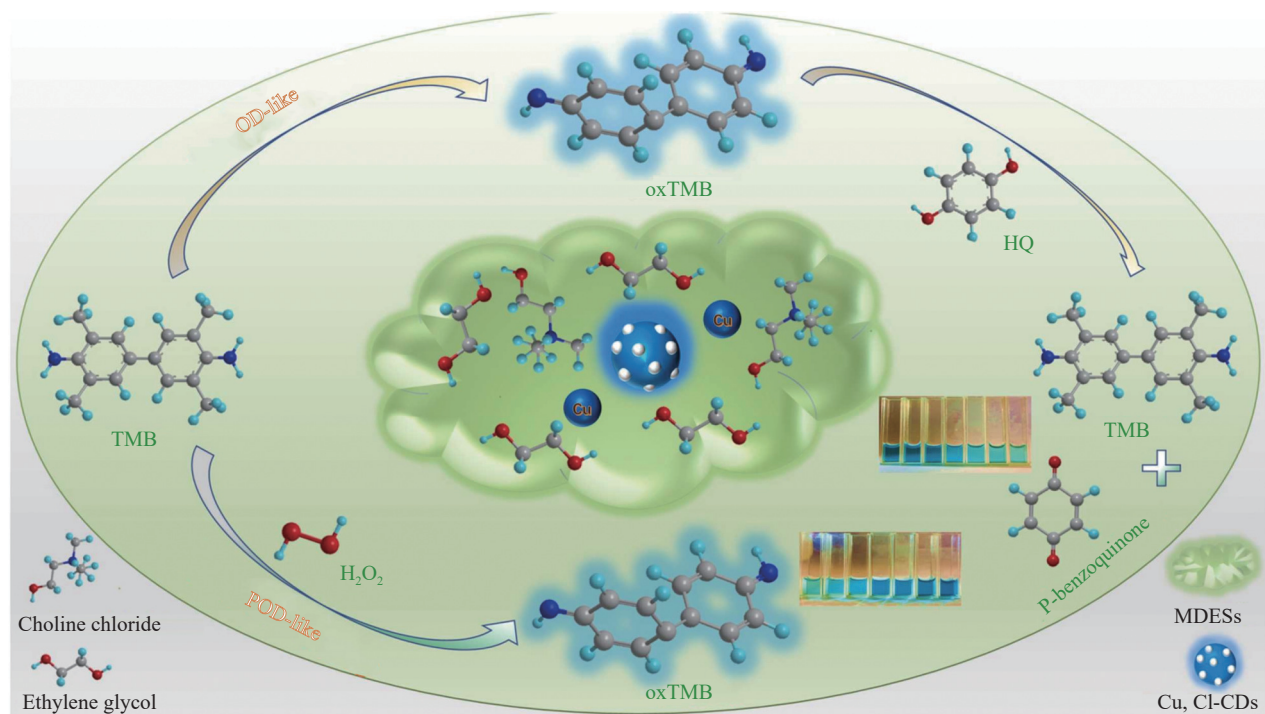
Fig. 27 Schematic diagram of α-glu activity and its inhibitors based on Fe nanozymes (Fe NZs) nanoenzyme^[83]

糖苷酶 (α -glu) 及其抑制剂。Fe NZs 催化 H_2O_2 生成的 $\bullet\text{OH}$ 可氧化无色的 2, 2'-连氮双 (3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 二铵 (ABTS) 生成绿色的 oxABTS, 并在 417 nm 处有明显的吸收峰。同时, oxABTS 可以通过荧光共振能量转移 (FRET) 在 402 nm 处淬灭 NCDs 的荧光。2-O- α -D-吡喃葡萄糖基-L-抗坏血酸 (AAG) 可被 α -葡萄糖分解为葡萄糖和抗坏血酸 (AA), AA 可阻止 ABTS 的氧化, 导致 417 nm 处的吸收降低。此外, oxABTS 对 NCDs 的淬灭作用减弱, 402 nm 处的荧光恢复。因此, 基于 417 nm 处吸收和 402 nm 处荧光的变化, 荧光-比色双模式传感法可用于 α -glu 抑制剂阿卡波糖和伏格列波糖的测定。

Zhao 等^[84] 以柠檬酸为碳源, 金属低共熔溶剂 (MDES) 为绿色溶剂和钝化剂, 采用水热法合成了 Cu, Cl 共掺杂的 CDs (Cu, Cl-CDs) (图 28)。Cu, Cl-CDs 的制备: 将 2.48 g 乙二醇、1.70 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1.40 g 氯化胆碱在 50℃ 下连续搅拌 30 min, 直至出现澄清透明的溶液。然后, 将 1 g 柠檬酸和 10 mL 水加入到 MDES 溶液中。在相同的温度下, 混合溶液充分搅拌, 直到其均匀透明。然后, 将溶液转移到 50 mL 反应釜中, 并在 180℃ 下加

热 6 h。冷却至室温后, 以 10 000 r/min 离心 10 min 收集所得溶液, 并用 0.22 μm 滤膜过滤。为了除去其他杂质, 通过透析膜 (500 Da) 纯化 Cu, Cl-CDs 溶液 12 h。最后, 将 Cu, Cl-CDs 粉末冷冻干燥后, 4℃ 保存备用。结果表明, 所制备的 Cu, Cl-CDs 具有类氧化酶 (OD-like) 和类过氧化物酶 (POD-like) 催化活性。系统地研究了 Cu, Cl-CDs 的催化性能、反应机制和稳态动力学。基于 Cu, Cl-CDs 的类 OD 和类 POD 活性, 以 TMB 为底物, 建立了测定对苯二酚 (HQ) 和过氧化氢 (H_2O_2) 的双功能比色平台。线性范围为 0.1~120 $\mu\text{mol/L}$, 检出限 (LOD) 为 0.08 $\mu\text{mol/L}$ 。 H_2O_2 在 1~600 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 褪色程度与 H_2O_2 呈线性关系, 检出限为 0.35 $\mu\text{mol/L}$ 。

Su 等^[85] 开发了钴和氮掺杂的碳点纳米酶 (Co, N-CDs), 具体表现出对邻苯二胺在非酸性环境中的过氧化物酶样活性 (图 29)。基于 Co, N-CDs 在中性环境中的过氧化物酶样活性和荧光特性, 建立了一种比色-荧光双模式的传感平台 (比色法和比率荧光成像), 用于检测溶液和血清样品中的胆固醇和黄嘌呤。该平台操作简单, 与大多数报道的纳米酶相比, Co, N-CDs 表现出检测时间缩



OD—Oxidase; HQ—Hydroquinone; MDESs—Metallic deep eutectic solvents

图 28 基于 Cu 和 Cl 共掺杂的 CDs (Cu, Cl-CDs) 的双酶模拟活性的分析平台示意图^[84]

Fig. 28 Schematic diagram of the analysis platform for the simulated activity of double enzymes based on Cu and Cl co-doped CDs (Cu, Cl-CDs)^[84]

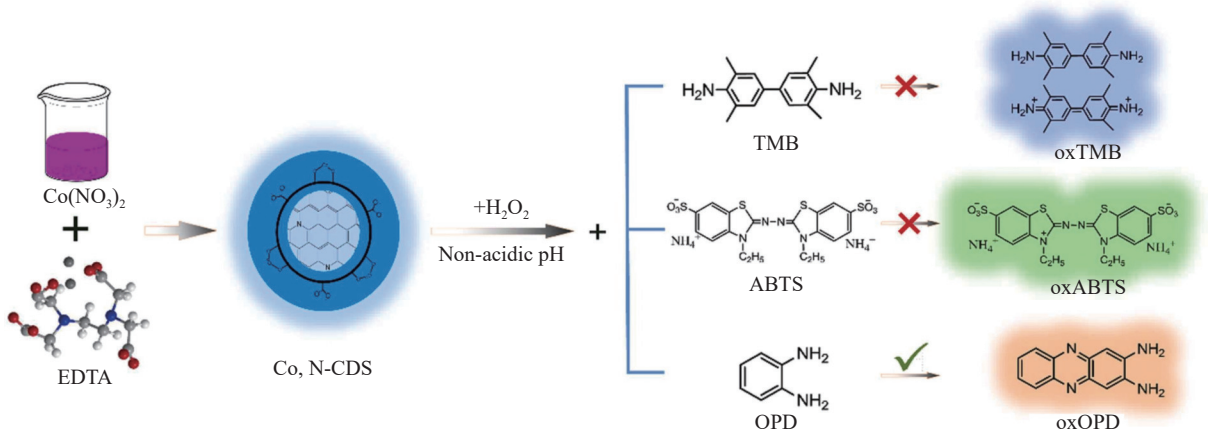


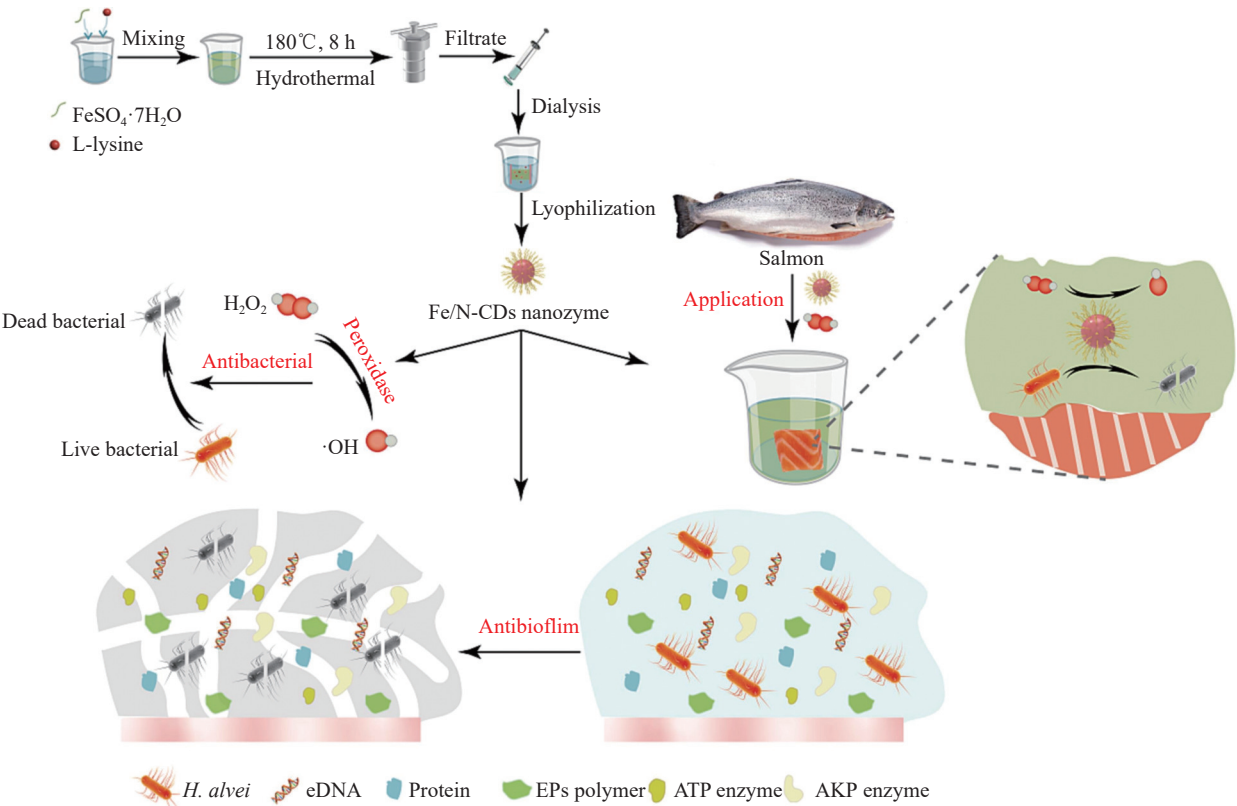
图 29 钴和氮掺杂的碳点纳米酶 (Co, N-CDs) 的合成示意图^[85]

Fig. 29 Schematic synthesis of Co, N-CDs^[85]

短和的分析性能改善的特性。此外，过氧化物酶活性在中性 pH 值，Co, N-CDs 具有良好的生物相容性和光稳定性，这有助于在体内监测内源性 H₂O₂。

Cui 等^[86] 开发了一种新型的碳点纳米酶 Fe/N-CDs (图 30)，其具有良好的成膜能力、过氧化物

酶活性和生物相容性。Fe/N-CDs 的制备：Fe/N-CDs 是通过 FeSO₄·7H₂O 和 L-His 的水热碳化制备的。将 1 g FeSO₄·7H₂O 和 0.2 g His 添加到 20 mL 去离子水中，并转移到 50 mL 反应釜中，在 180℃ 下保持 8 h。通过滤膜除去大部分不溶性杂质。然后，用透析膜 (500 Da) 纯化溶液约 5 h。冷冻干燥



H. alvei—*Hafnia alvei*; EPs—Extracellular poly-meric substances; ATP—Adenosine triphosphate; AKP—Alkaline phosphatase

图 30 Fe/N-CDs 的合成、抗生物膜机制及应用示意图^[86]

Fig. 30 Synthesis of Fe/N-CDs nanase, mechanism and application of antibiofilm^[86]

后得到所需的粉末。Fe/N-CDs 纳米酶催化 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ 的类过氧化物酶反应 ($V_{\max}/K_m=1.07\times 10^{-6}/\text{s}$) 是过氧化物酶 ($V_{\max}/K_m=0.20\times 10^{-6}/\text{s}$) 的 5.35 倍, 表现出良好的广谱抗菌活性 (甚至对多重耐药菌)。催化后抗菌活性提高了 500 倍以上。Fe/N-CDs 纳米酶对 *Hafnia alvei* 生物膜的抑制率为 80.2%, 对胞外聚合物、总蛋白、AKP 酶和 ATP 酶的抑制率均为 80.2%。值得注意的是, 在与 Fe/N-CDs 纳米酶共培养后没有观察到明显的细胞毒性和细菌抗性的发展。新鲜试验结果表明, Fe/N-CDs 纳米酶能有效延长鲑鱼的货架期 3~6 d。这些结果表明, 纳米酶可以用于延长食品的保质期。

4 挑战与展望

本篇综述了基于金属或杂原子掺杂碳量子点 (CDs) 的最新进展及其制备方法、催化特性和相应的应用。碳量子点具有成本低、稳定性好、产量高以及部分有可调节的类酶活性等优势, 使其成为具有广泛应用前景的工具。虽然金属或杂原子掺杂碳量子点取得了巨大进展, 但仍然存在一些挑战, 必须进一步考虑和详细研究。

(1) 金属或杂原子掺杂碳量子点绿色合成方法的报道很少。大多数方法依赖于高温处理, 在制备过程中产生一定的风险。开发一个简单而强大的流程至关重要。此外, 掺杂水平仍需进一步提高才能获得更好的纳米催化剂;

(2) 要实现对合成的精确控制, 制备出大小、成分和表面均一的 CDs 仍然是一个挑战, 这依赖于对合成化学、生长机制和原位表征的深刻理解;

(3) 在生物应用方面, CDs 由于其低毒性和良好的生物相容性而具有巨大的潜力;

(4) 在器件应用方面, CDs 独特的核心/表面基团结构、多功能的光学性质和电子给予/接受能力为各种器件提供了新的机遇, 但仍然存在巨大的挑战;

(5) 在催化应用方面, CDs 通过提供更强的光吸收、电荷转移、导电性和共催化中心, 在光催化剂和电催化剂中显示出更广泛的用途。

总而言之, 金属或杂原子掺杂的碳量子点表现出许多的优越性能仍然是不可替代的, 这极大地促进了 CDs 在纳米技术领域的发展, 使其在生物传感、光催化、治疗诊断、生物医学和催化治疗方面具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 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): 12736-12737.
- [2] LIU J, LI R, YANG B. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(12): 2179-2195.
- [3] MOMER K, ALHASHIMI B, MOHAMMADI S, et al. Carbon nanodots as sensitive and selective nanomaterials in pharmaceutical analysis[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(30): 14217-14245.
- [4] 吕昉泰. 基于碳量子点的荧光传感平台的构建及在生物酶检测中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
LYU Yuntai. Construction and application of a fluorescence sensing platform for detecting enzymes using carbon quantum dots as fluorescent probes[D]. Changchun: Jilin University, 2023(in Chinese).
- [5] LIU S, ZHAO N, CHENG Z, et al. Amino-functionalized green fluorescent carbon dots as surface energy transfer biosensors for hyaluronidase[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6836-6842.
- [6] SAMIMI S, ARDESTANI M S, DORKOOSH F A. Preparation of carbon quantum dots-quinic acid for drug delivery of gemcitabine to breast cancer cells[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2021, 61: 102287.
- [7] CAI R, XIAO L, LIU M, et al. Recent advances in functional carbon quantum dots for antitumour[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2021, 16: 7195.
- [8] YUE K, SANTIAGO G T, ALVAREZ M, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9: 6553-6575.
- [9] 袁迪, 刘志高. 碳量子点的制备与性能及其应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(1): 54-60.
YUAN Di, LIU Zhigao. Advances in preparation, properties and applications of carbon quantum dots[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(1): 54-60(in Chinese).
- [10] SUN Y, 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): 7756-7757.
- [11] ZHENG L, CHI Y, DONG Y, et al. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4564-4565.
- [12] ZHOU J, BOOKER C, LI R, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(4): 744-745.
- [13] LIU H, YE T, MAO C. Fluorescent carbon nanoparticles de-

- rived from candle soot[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 6473-6475.
- [14] DONG Y, ZHOU N, LIN X, et al. Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(21): 5895-5899.
- [15] ZHAI X, ZHANG P, LIU C, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 7955-7957.
- [16] YANG Y, CUI J, ZHENG M, et al. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 380-382.
- [17] ZHU C, ZHAI J, DONG S. Bifunctional fluorescent carbon nanodots: Green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 9367-9369.
- [18] LIU S, TIAN J, WANG L, et al. Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 2037-2041.
- [19] SHEN L, LIU J. New development in carbon quantum dots technical applications[J]. *Talanta*, 2016, 156-157: 245-256.
- [20] YUAN F, LI S, FAN Z, et al. Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications[J]. *Nano Today*, 2016, 11(5): 565-586.
- [21] MIRTICHEV P, JENDERSON E, SOHEILNIA N, et al. Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(4): 1265-1269.
- [22] PAN D, ZHANG J, LI Z, et al. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 734-738.
- [23] BBOURLINOS A, TRIVIZAS G, AKARAKAS M, et al. Green and simple route toward boron doped carbon dots with significantly enhanced non-linear optical properties[J]. *Carbon*, 2015, 83: 173-179.
- [24] SHEN L, ZHANG L, CHEN M, et al. The production of pH-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging[J]. *Carbon*, 2013, 55: 343-349.
- [25] LI L, YU B, YOU T. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for highly selective and sensitive detection of Hg(II) ions[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74: 263-269.
- [26] XU Q, KUANG T, LIU Y, et al. Heteroatom-doped carbon dots: Synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(45): 7204-7219.
- [27] 孙文颖. 基于荧光碳量子点的生物传感平台的构建及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- SUN Wenying. Construction and application of biosensing platform based on fluorescent carbon quantum dots[D]. Changchun: Jilin University, 2022(in Chinese).
- [28] GE G, LI L, WANG D, et al. Carbon dots: Synthesis, properties and biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(33): 6553-6575.
- [29] LI F, LI T, SUN C, et al. Selenium-doped carbon quantum dots for free-radical scavenging[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(33): 9910-9914.
- [30] WANG C, WU X, LI X, et al. Upconversion fluorescent carbon nanodots enriched with nitrogen for light harvesting[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 15522-15525.
- [31] ZHANG Z, YI G, LI P, et al. A minireview on doped carbon dots for photocatalytic and electrocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 13899-13906.
- [32] 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(1): 13-33.
- WANG Xiaopeng, ZHANG Taoyi, CHEN Jing. Progress in preparation and application of doped carbon dots[J]. *Chemical Research*, 2019(1): 13-33(in Chinese).
- [33] WANG H, WANG Q, WANG Q, et al. Metal-free nitrogen-doped carbon nanodots as an artificial nanozyme for enhanced antibacterial activity[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 411: 137337.
- [34] LI Z, LIU W, NI P, et al. Carbon dots confined in N-doped carbon as peroxidase-like nanozyme for detection of gastric cancer relevant D-amino acids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131396.
- [35] LIU S, ZHANG Y, GAO S, et al. A universal sugar-blowing approach to synthesize fluorescent nitrogen-doped carbon nanodots for detection of Hg(II)[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148725.
- [36] MADRID A, MARTINPARDILLOS A, BONET J, et al. Nitrogen-doped carbon nanodots deposited on titania nanoparticles: Unconventional near-infrared active photocatalysts for cancer therapy[J]. *Catalysis Today*, 2023, 419: 114154.
- [37] IKRAM Z, AZMAT E, PERVIAZ M. Degradation efficiency of organic dyes on CQDs as photocatalysts: A review[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(9): 10017-10029.
- [38] TIAN L, LI Z, WANG P, et al. Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 279-294.
- [39] WU W, ZHAN L, FAN W, et al. Cu-N dopants boost electron transfer and photooxidation reactions of carbon dots[J].

- Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(22): 6540-6544.
- [40] LI H, HE X, KANG Z, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 4430.
- [41] WU W, ZHANG Q, WANG R, et al. Synergies between unsaturated Zn/Cu doping sites in carbon dots provide new pathways for photocatalytic oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(2): 747-753.
- [42] ALHASHIMI B, MOMER K, SRAHMAN H. Inner filter effect (IFE) as a simple and selective sensing platform for detection of tetracycline using milk-based nitrogen-doped carbon nanodots as fluorescence probe[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 5151-5159.
- [43] WU M, LI J, WU Y, et al. Design of a synthetic strategy to achieve enhanced fluorescent carbon dots with sulfur and nitrogen codoping and its multifunctional applications[J]. *Small*, 2023, 19(42): 2302764.
- [44] WANG W, WU J, XING Y, et al. Solvent-dependent red emissive carbon dots and their applications in sensing and solid-state luminescence[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 360: 131645.
- [45] DAI Y, XU W, HONG J, et al. A molecularly imprinted ratiometric fluorescence sensor based on blue/red carbon quantum dots for the visual determination of thiamethoxam[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 238: 115559.
- [46] ZHONG Y, CHEN A, YIN X, et al. Red emission carbon dots for mitoxantrone detection[J]. *Sensors and Actuators: B: Chemical*, 2023, 382: 133535.
- [47] WANG X, SUN G, PARIMAL R, et al. Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7067-7098.
- [48] 周丹, 刘博, 陈思远, 等. 磷掺杂碳材料的制备、表征及应用进展[J]. *工业催化*, 2020, 28(6): 7-11.
ZHOU Dan, LIU Bo, CHEN Siyuan, et al. Progress in preparation, characterization and application of phosphorus-doped carbon materials[J]. *Industrial Catalysis*, 2020, 28(6): 7-11(in Chinese).
- [49] JIANG G, FAN J, WAN Y, et al. Enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of carbon-dots nanozymes modulated with P-doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 48: 148216.
- [50] TANG J, CHU B, WANG J, et al. Multifunctional nanoagents for ultrasensitive imaging and photoactive killing of Gram-negative and Gram-positive bacteria[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4057.
- [51] KALAIYARASAN G, JOSEPH J, KUMAR P. Phosphorus-doped carbon quantum dots as fluorometric probes for iron detection[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(35): 22278-22288.
- [52] MOMER K, QHASSAN A. Chelation-enhanced fluorescence of phosphorus doped carbon nanodots for multi-ion detection[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(7): 2063-2071.
- [53] OZKASAPOGLU S, CAGLAYAN M G, AKKURT F, et al. Boron-doped carbon nanodots as a theranostic agent for colon cancer stem cells[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(33): 30285-30293.
- [54] FU Q, SUN S, LU K, et al. Boron-doped carbon dots: Doping strategies, performance effects, and applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109136.
- [55] JIA Y, HU Y, LI Y, et al. Boron doped carbon dots as a multifunctional fluorescent probe for sorbate and vitamin B12[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(2): 84.
- [56] OTHMAN H O, HASSAN R O, FAIZULLAH A T. A newly synthesized boronic acid-functionalized sulfur-doped carbon dot chemosensor as a molecular probe for glucose sensing[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 103: 105919.
- [57] PAN T, CHEN H, GAO X, et al. Engineering efficient artificial nanozyme based on chitosan grafted Fe-doped-carbon dots for bacteria biofilm eradication[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128996.
- [58] MA X, OU Q, YUAN J, et al. Multifunctional Fe-doped carbon dots and metal-organic frameworks nanoreactor for cascade degradation and detection of organophosphorus pesticides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142480.
- [59] LIU Y, XU B, LU M, et al. Ultrasmall Fe-doped carbon dots nanozymes for photoenhanced antibacterial therapy and wound healing[J]. *Bioactive Materials*, 2022, 12: 246-256.
- [60] SHEN Y, NIN C, PAN T, et al. A multifunctional cascade nanoreactor based on Fe-driven carbon nanozymes for synergistic photothermal/chemodynamic antibacterial therapy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2023, 168: 580-592.
- [61] LI X, DING S, LYU Z, et al. Single-atomic iron doped carbon dots with both photoluminescence and oxidase-like activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 18(37): 2203001.
- [62] SONG G, ZHANG Z, FAUCONNIER M, et al. Bimodal single-atom iron nanozyme biosensor for volatile amine and food freshness detection[J]. *Nano Today*, 2023, 53: 102025.
- [63] LU W, GUO Y, YUE Y, et al. Smartphone-assisted colorimetric sensing platform based on molybdenum-doped carbon dots nanozyme for visual monitoring of ampicillin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143615.
- [64] FAN Y, LI D, XIE X, et al. Flower-like L-Cys-FeNiNPs nanozyme aptasensor for sensitive colorimetric detection of aflatoxin B1[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 197: 109842.

- [65] ZHANG T, LU N, ZHANG M, et al. Four-in-one biomimetic cascade nanoreactor based on Pd@CeO₂ functionalized nitrogen-doped porous carbon/reduced graphene oxide for colorimetric sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 7(1): 756-765.
- [66] ZHU D, LI N, ZHANG M, et al. Hydrolysis enabled specific colorimetric assay of carbosulfan with sensitivity manipulation via metal-doped or metal-free carbon nanozyme[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2024, 243: 115786.
- [67] LIU X, WANG F, XIA C, et al. Copper nanoparticles incorporated nitrogen-rich carbon nitride as laccase-like nanozyme for colorimetric detection of bisphenol a released from microplastics[J]. *Microchemical Journal*, 2023, 190: 108682.
- [68] GAO X, CHEN H, QIU H, et al. Portable hydrogel kit driven by bimetallic carbon dots nanozyme for H₂O₂-self-supplying dual-modal monitoring of atmospheric CH₃SH[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133871.
- [69] LU W, GUO Y, ZHANG J, et al. A high catalytic activity nanozyme based on cobalt-doped carbon dots for biosensor and anticancer cell effect[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(51): 57206-57214.
- [70] ZHANG M, WANG Y, LI N, et al. Specific detection of fungicide thiophanate-methyl: A smartphone colorimetric sensor based on target-regulated oxidase-like activity of copper-doped carbon nanozyme[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 237: 115554.
- [71] JIAO F, CAI Z. A smartphone-based nanoenzyme-modulated aptasensor using an infrared camera for rapid detection of kanamycin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148699.
- [72] LI Q, LI H, LI K, et al. Specific colorimetric detection of methylmercury based on peroxidase-like activity regulation of carbon dots/Au NPs nanozyme[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129919.
- [73] CHEN Z, ZHANG T, LIU Y, et al. Nanozyme sensor based on Au nanoparticles/N-doped porous carbon composites for biosensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(4): 3645-3655.
- [74] YU J, CHEN T, WEN X, et al. Highly selective nanozyme-based glucose sensing platform via construction of artificial recognition sites on gold nanospheres[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2024, 253: 116169.
- [75] HE H, FEI Z, GUO T, et al. Bioadhesive injectable hydrogel with phenolic carbon quantum dot supported Pd single atom nanozymes as a localized immunomodulation niche for cancer catalytic immunotherapy[J]. *Biomaterials*, 2022, 280: 121272.
- [76] LI D, LAN C, CHU B, et al. FeMo₂O_x(OH)_y-based mineral hydrogels as a novel POD nanozyme for sensitive and selective detection of aromatic amines contaminants via a colorimetric sensor array[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133918.
- [77] ZHANG Y, GAO W, MA Y, et al. Integrating Pt nanoparticles with carbon nanodots to achieve robust cascade superoxide dismutase-catalase nanozyme for antioxidant therapy[J]. *Nano Today*, 2023, 49: 101768.
- [78] LI X, FU Y, ZHAO S, et al. Metal ions-doped carbon dots: Synthesis, properties, and applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133101.
- [79] TAMMINAA S K, WAN Y, LI Y, et al. Synthesis of N, Zn-doped carbon dots for the detection of Fe³⁺ ions and bactericidal activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2020, 202: 111734.
- [80] XUE S, ZHANG T, WANG X, et al. Cu, Zn dopants boost electron transfer of carbon dots for antioxidation[J]. *Small*, 2021, 17(31): 2102178.
- [81] ZHAO J, GONG J, WEI J, et al. Metal organic framework loaded fluorescent nitrogen-doped carbon nanozyme with light regulating redox ability for detection of ferric ion and glutathione[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 618: 11-21.
- [82] XIA Y, SHI F, LIU R, et al. In situ electrospinning MOF-derived highly dispersed α -cobalt confined in nitrogen-doped carbon nanofibers nanozyme for biomolecule monitoring[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(3): 1345-1353.
- [83] LYU Y, ZHOU C, LI M, et al. A dual-mode sensing system based on carbon quantum dots and Fe nanozymes for the detection of α -glucosidase and its inhibitors[J]. *Talanta*, 2024, 268: 125328.
- [84] ZHAO N, SONG J, ZHAO L. Metallic deep eutectic solvents-assisted synthesis of Cu, Cl-doped carbon dots as oxidase-like and peroxidase-like nanozyme for colorimetric assay of hydroquinone and H₂O₂[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129390.
- [85] SU L, QIN S, CAI Y, et al. Co, N-doped carbon dot nanozymes with acid pH-independence and substrate selectivity for biosensing and bioimaging[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 353: 131150.
- [86] CUI F, LI L, WANG D, et al. Fe/N-doped carbon dots-based nanozyme with super peroxidase activity, high biocompatibility and antibiofilm ability for food preservation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145291.