高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

近红外吸收/发光碳点的研究进展

刘钰鹏[1]，杨钧翔[2]，郝一鸣[2]，曲松楠[1,2]
（1. 澳门大学应用物理及材料工程研究院，教育部联合重点实验室，澳门 999067；
2. 澳门大学科技学院物理及化学系，澳门 999067）

摘要 碳点是一类新兴的零维碳纳米光学材料，在众多领域备受关注. 近红外光相比于可见光具有更深的组织穿透能力和更低的散射，在生物成像等领域优势明显. 随着科研人员的探索，碳点发光带隙的调控从最初的蓝紫光向长波长不断红移. 近年来，近红外波段吸收/发光的碳点也相继被报道. 本文以本课题组在近红外碳点领域的一系列工作为基础，总结评述了近红外碳点的制备策略及多方面应用的最新进展，并对未来的发展方向进行了展望.

关键词 碳点；近红外吸收/发光；生物成像；光热治疗；光动力治疗
中图分类号 O631 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20240070

Recent Advances in Carbon Dots with Near-infrared Absorption/Emission

LIU Yupeng[1], YANG Junxiang[2], HAO Yiming[2], QU Songnan[1,2*]
(*1. Institute of Applied Physics and Materials Engineering, Joint Key Laboratory of Ministry of Education, University of Macau, Macau* 999067, *China*;
2. Department of Physics and Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Macau, Macau 999067, *China*)

Abstract Carbon dots(CDs) are an emerging class of zero-dimensional carbon nano-optical materials that are as promising candidates for various applications. Compared with visible light, near-infrared light has deeper tissue penetration and lower scattering, giving it obvious advantages in fields such as biological imaging. Through the exploration of scientific researchers, the optical band gap of CDs has been continuously regulated and red-shifted from the initial blue-violet light to longer wavelengths. In recent years, CDs with near-infrared absorption/emission have been gradually reported. Based on a series of works by our research group on the near-infrared carbon dots, this review summarizes and reviews the latest progress in preparation strategies and applications of near-infrared carbon dots, and prospectively outlines the future development directions.

Keywords Carbon dots; Near-infrared absorption/emission; Bioimaging; Photothermal therapy; Photodynamic therapy

碳点(Carbon dots, CDs)是继富勒烯、碳纳米管和石墨烯之后的又一类新兴碳纳米材料[1]. 2004年，Xu等[2]在电泳纯化碳纳米管碎片时偶然发现了具有荧光特性的发光碳纳米材料，这是它首次进入

收稿日期：2024-02-05. 网络首发日期：2024-03-22.
联系人简介：曲松楠，男，博士，教授，主要从事碳点的光学带隙调控生物应用方面的研究. E-mail: songnanqu@um.edu.mo
基金项目：澳门科学技术发展基金(批准号: 0128/2020/A3, 0007/2021/AKP, 006/2022/ALC, 0139/2022/A3)和深港澳科技计划项目(C类项目)(批准号: SGDX20210823103803021)资助.
Supported by the Science and Technology Development Fund of Macau Special Administration Region, China(Nos. 0128/2020/A3, 0007/2021/AKP, 006/2022/ALC, 0139/2022/A3) and the Shenzhen-Hong Kong-Macao Science and Technology Innovation Project, China(category C)(No. SGDX20210823103803021).

科学家的视野. 2006年, Sun等[3]将这种碳纳米颗粒正式命名为碳点. 如今, 碳点通常被定义为尺寸小于10 nm的零维碳纳米材料, 可分为石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)、碳纳米点(Carbon nanodots, CNDs)、碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)和碳化聚合物点(Carbonized Polymer dots, CNDs)等[图1(A)][4~6]. 在前驱体来源上, 碳点几乎可以从一切碳质材料制备而来, 如生物质、煤炭、石墨和有机小分子等; 在结构上, 碳点具有共轭/缺陷共存的杂化碳内核以及非晶态的表面聚合物钝化层或丰富的官能团, 可以是单层也可以是多层, 这为碳点的光谱调控带来了切入点——共轭内核的尺寸、杂原子掺杂的程度及表面官能团的修饰等; 在光学性质上, 碳点具有和其它荧光材料类似的吸光/发光特性, 如光致发光、多光子发光、光热转换及光动力转换等; 在应用方面, 不同功能的碳点在众多领域备受关注, 如生物成像、照明器件、肿瘤治疗、传感和光电催化等[1,7].

最初, 碳点主要由化学或物理剥离块体碳材料的方式制备, 此方法被形象地称为"自上而下"法[图1(B)][4,8]. 通常, "自上而下"法制备的碳点具有高结晶度的内核及表面或边缘的氧化官能团, 它们的光学特性主要由π共轭域的尺寸和表面/边缘结构决定. 2006年, Sun等[3]通过激光烧蚀碳靶生成碳纳米颗粒, 并通过聚乙二醇(PEG)表面钝化得到明亮荧光的碳点; 2008年, Zhao等[9]通过石墨的电氧化制备了低细胞毒性荧光碳纳米点; 2010年, Pan等[10]通过水热切割石墨烯片获得了蓝色发光石墨烯量子点; Shen等[11]通过硝酸剥离氧化石墨烯, 进而通过PEG钝化获得了蓝色光的GQDs. 但"自上而下"法制备碳点往往需要较极端的反应条件, 例如强氧化性酸、强碱或电化学刻蚀等, 且所制备碳点的发光往往在蓝光波段, 荧光量子产率(PLQY)较低(小于10%), 使其荧光应用不占优势.

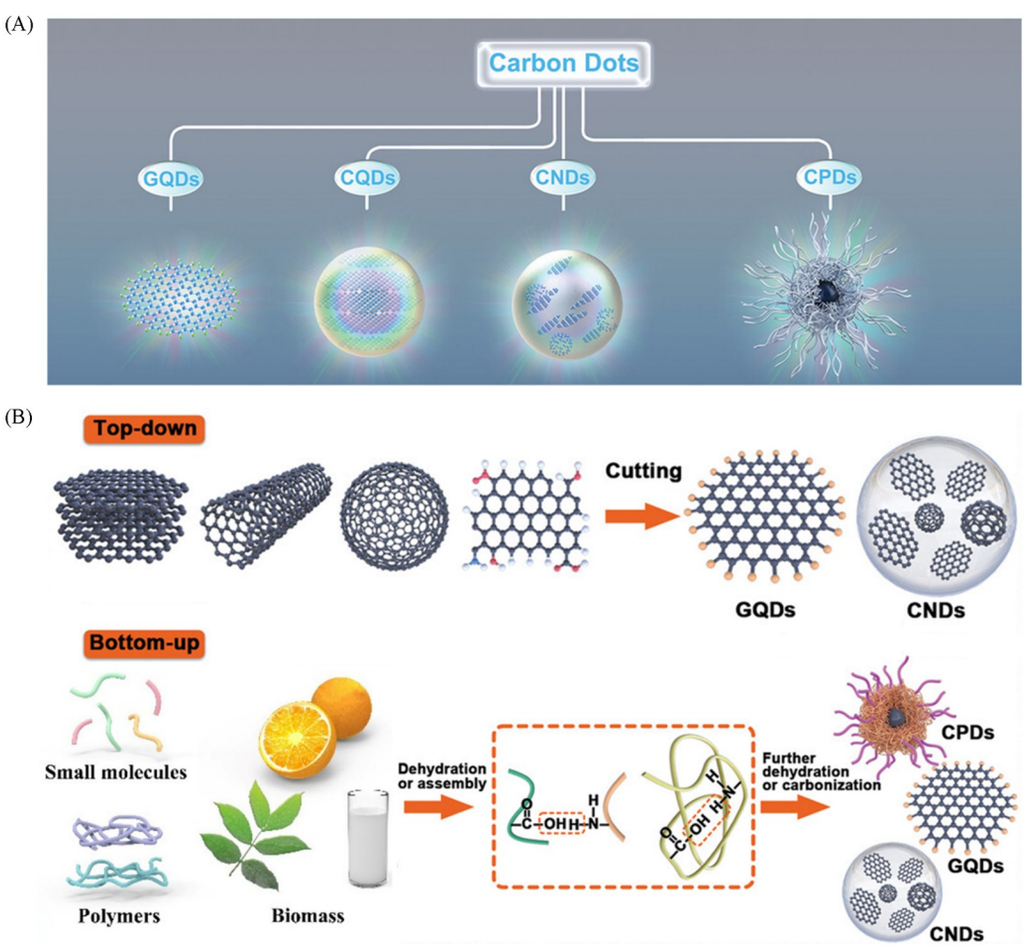


Fig. 1 Classification and synthesis methods of carbon dots

(A) Classification of carbon dots[5]; (B) "top-down" and "bottom-up" preparation methods of carbon dots[4,7].

(A) Copyright 2019, the Authors; (B) Copyright 2021, John Wiley and Sons; Copyright 2020, American Chemical Society.

随着越来越多的科研人员加入，碳点的制备方法逐渐被扩展，发展到如今以多官能度有机小分子之间的碳化缩合制备碳点为主的“自下而上”的制备方法[图1(B)][7,12]. “自下而上”法主要有微波辅助合成法、水热法、溶剂热法和固态热解法等[1]，经典的反应体系有柠檬酸-尿素(或其它多官能度胺，如乙二胺)体系[13,14]、苯二胺体系(单独或搭配其它酸)[15~17]和生物质(如植物绿叶及中药材)[18~21]等. 2008年，Bourlinos等[22]利用柠檬酸和铵盐的一步热解制备了在可见光波段具有激发依赖性发光的碳点；2012年，我们课题组[13]使用有机小分子柠檬酸和尿素作为前驱体，通过微波辅助法一步合成了安全无毒的绿光碳点，并用于新型生物相容性荧光墨水；2013年，Zhu等[23]利用柠檬酸和乙二胺通过水热法合成了量子产率高达突破性的80%的蓝光碳点；2015年，Jiang等[15]分别用邻苯二胺、间苯二胺及对苯二胺作为单一原料，通过水热法合成了绿色、蓝色及红色发光碳点用于多色成像；2017年，我们课题组[14]通过调控反应溶剂的质子性，以柠檬酸和尿素为原料合成了尺寸逐渐增大的多色碳点，并用于白光发光二极管(WLEDs)的制备；2018年，Liu等[24]以对苯二胺和硝酸为前驱体通过水热法合成了红光发射的碳化聚合物点，并用于生物成像；2020年，Liu等[18]利用红豆杉叶作为前驱体制备了发射深红色光的CPDs，并应用于单光子和双光子生物成像；2022年，Liu等[20]用桑叶为原料制备了高生物相容性的发射深红色光的桑叶碳点，用该碳点喂养的蚕吐出了明亮的红色荧光蚕丝.

随着该领域的蓬勃发展，碳点的发光也由早期的蓝绿发光为主，发展到如今的长波长的发光碳点(如红光碳点)[25]. 然而，目前发光峰大于700 nm的近红外发光碳点的报道相对比较少. 与可见光波段相比，近红外光(700~1700 nm)[26]具有更深的组织穿透深度、更少的散射以及更低的组织自发荧光，是生物成像、光热治疗(PTT)、光动力治疗(PDT)等应用更理想的波段. 因此，本文主要讨论吸收或者发光峰大于700 nm的碳点. 2016年，Zheng等[27]选择疏水性近红外发光花菁染料CyOH和水溶性聚合物PEG800作为起始原料，通过溶剂热法制备了荧光碳点(CyCDs)，其继承了原料的近红外荧光性质和光热特性以及PEG的水溶性，并被用于小鼠的近红外成像及肿瘤光热治疗；2017年，Lan等[28]制备了硫和硒共掺杂的碳点，其在单光子和双光子激发下均能实现近红外发光；Lu等[29]使用苯二胺和多巴胺通过水热法制备了在乙醇溶液中发射峰位于710 nm的碳点，并将其应用于小鼠成像和发光二极管(LEDs). 2018年，Ding等[17]以*L*-谷氨酸和邻苯二胺为前驱体，在不同溶剂条件下，采用溶剂热法得到从蓝光到近红外发光的碳点，并将这些CDs与聚乙烯醇(PVA)基质混合形成纯白色发光薄膜，及用于小鼠近红外成像. 2022年，Han等[30]借鉴花菁染料的合成，通过水热反应和Knoevenagel反应将吲哚结构共价链接在共轭碳点的表面合成了发射峰位于近红外二区的碳点(NIR-CPDs). 以生物质为原料制备的近红外碳点也有报道. 例如，2018年，Ding等[31]利用柠檬汁通过溶剂热法制得了发射峰位于704 nm的近红外碳点；2019年，Li等[32]利用西瓜汁在水热条件下制备了吸收和发射峰位于近红外二区的碳点，但其发光强度较弱.

自2012年开始，我们课题组长期致力于基于柠檬酸和尿素体系开发具有可控光学带隙的CDs，并已开发出一系列近红外吸收/发光碳点体系. 例如，2018年，通过调节柠檬酸尿素碳点的表面态，引入吸电子基团，制备了在近红外波段具有明显吸收和发射的碳点，发射峰位于760 nm[33]，与此同时，还开发出在水溶液中以720 nm为中心的近红外发射的碳点，并将其应用于小鼠肿瘤的光声成像和肿瘤光热治疗[34]；2019年，在该工作基础上，通过微波辅助的方法对石墨结构的碳点进行层剥离，增大表面吸电子基团对共轭内核的作用，使碳点表面吸电子基团的作用增大，主吸收峰红移至近红外区，并实现了808 nm激光激发下发射峰位于784 nm的上转换近红外发光[35]；2021年，我们通过CDs表面的去质子化抑制非辐射电荷复合，显著增强了CDs的近红外发射. 但基于柠檬酸和尿素开发的近红外碳点的发光在有机溶剂中能很好地实现，在水溶液中却很容易被猝灭. 而生物体液是水环境，要实现近红外生物荧光成像等应用必须实现水环境下的高效近红外吸收和发射. 2022年，我们[36]利用大共轭分子和尿素作为前驱体，合成了在水溶液中具有近红外主吸收峰(726 nm)和主发射峰(751 nm)的碳点，并应用于小鼠胃部近红外成像以及小鼠耳朵血管双光子造影. 2023年，我们[37]通过对由柠檬酸和尿素制得的碳点进行后氧化处理，在碳点的内部构建氧相关的缺陷，实现了近红外的吸收和发射，并应用于

小鼠无创近红外荧光成像和肿瘤的光催化治疗.

综上所述，碳点自2004年被发现至今经历了20年的发展历程，其发光带隙逐渐窄化，长波长发射的碳点相继被报道. 但近红外发光碳点的研究还处于初期阶段，相关报道较少，近红外碳点的发光机制以及合成设计还存在盲区，对近红外发光碳点的系统评述也比较缺乏. 基于此，本综述系统介绍了近红外碳点的常用制备策略及应用场景，并对该领域目前遇到的问题及未来的发展方向进行了总结和展望.

1 近红外碳点的合成策略

目前，碳点的发光有以下几种来源：(1) 与共轭的碳内核相关联的碳核态；(2) 表面官能团主导的表面态；(3) 缺陷诱导的发光；(4) 共价连接在碳点表面或嵌入碳内核的分子骨架等等. 相对于紫外-可见光发光碳点，近红外碳点的发光带隙更窄. 调控窄化碳点的带隙可靠的方法有：(1) 增大碳核的共轭尺寸；(2) 杂原子掺杂；(3) 表面引入吸电子基团等. 值得注意的是，这些因素往往是协同作用的. 对于分子态发光，可以考虑以本身就有近红外发光的有机染料或聚合物为前驱体制备近红外碳点. 此外，还可以通过对合成碳点的结构调控，例如片层剥离和自组装形成超碳点等制备近红外碳点.

1.1 扩大共轭域

碳点的发光随碳点的尺寸增大而红移已经被众多文献报道以及理论计算[图2(A)]所证明[14,17,38,39]，这与碳核中共轭域的范围有关，大的共轭域有助于窄化光学带隙. 共轭域的扩大可以通过溶剂的调控和原料的选择来实现[40,41].

1.1.1 *溶剂的调控* 质子性/非质子性溶剂的选择可以控制碳点形成过程中碳核的碳化共轭程度. 我们课题组[14]将柠檬酸和尿素分别置于质子性逐渐减弱的3种溶剂(水、甘油、*N*,*N*-二甲基甲酰胺)中进行溶剂热反应，得到尺寸逐渐增大的3种碳点，它们的发光也从蓝色红移至绿色以及红色[图2(B)]. Ding等[17]利用不同溶剂(及其组合)以及不同浓度的硫酸来控制前驱体的脱水和碳化过程，实现了对碳点共轭域尺寸的控制，获得的不同尺寸碳点的发光从蓝光红移至近红外区(745 nm)，覆盖了整个可见光区域[图2(C)]. 柠檬酸尿素体系在二甲基亚砜(DMSO)中溶剂热反应能形成更有效的碳化共轭，导致近红外发射. 我们课题组[34]将柠檬酸和尿素在DMSO中通过溶剂热法得到发射峰位于720 nm的碳点(655 nm光激发下)，而在DMF溶剂中反应得到的碳点的发射仅在可见光区域.

1.1.2 *原料的选择* 要实现共轭域扩大的目的，原料的选择也很重要. 柠檬酸尿素体系以小分子为原料，其光谱调控很难到近红外波段. 也可以选择具有苯环的共轭小分子(如苯及萘的衍生物等)[15,42~44]进行合成. 在经典的苯二胺体系中很容易得到发光峰位于红光或深红区域的碳点[45]，甚至还有得到近红外发光碳点的报道[17,29]. Lu等[29]以邻苯二胺和多巴胺为原料制备出发射峰位于710 nm的近红外发光碳点. 选择多巴胺和邻苯二胺是因为它们的分子结构可以产生更大的共轭sp^2结构域. Ding等[17]使用*L*-谷氨酸和邻苯二胺为前驱体，在不同溶剂条件下得到从蓝光到近红外发光的碳点，其近红外发光是原料选择和溶剂调控共同作用的结果.

理论计算表明，大约2 nm粒径的共轭碳点的光学带隙即可达到近红外波段，而目前报道的碳点多数都超过了这个尺寸，说明这些碳点的有效共轭程度“不够”. 这些用非共轭分子或小共轭分子为前体合成的碳点，在合成过程中产生了太多的缺陷，导致了共轭程度的降低，因而很难实现窄的近红外发光. 为此，我们提出选用较大共轭域的分子为前体的设想，让合成的碳点有效共轭程度更高，以实现将光学带隙调控到近红外区域的目标. 具有5个苯环共轭结构的原料(如芘及其衍生物)也被用于开发近红外发光碳点. 我们课题组[36]筛选出芘四酸酐分子作为原料，和尿素分子在溶剂热条件下制得在水溶液中主吸收峰和主发射峰都位于近红外区域的碳点[图2(D)和(E)].

生物质也是制备近红外碳点可选择的原料之一. Ding等[31]用柠檬汁作为原料合成了发射峰位于704 nm的近红外碳点，PLQY高达31%. Li等[32]用西瓜汁在水热条件下得到了吸收和发射均位于近红

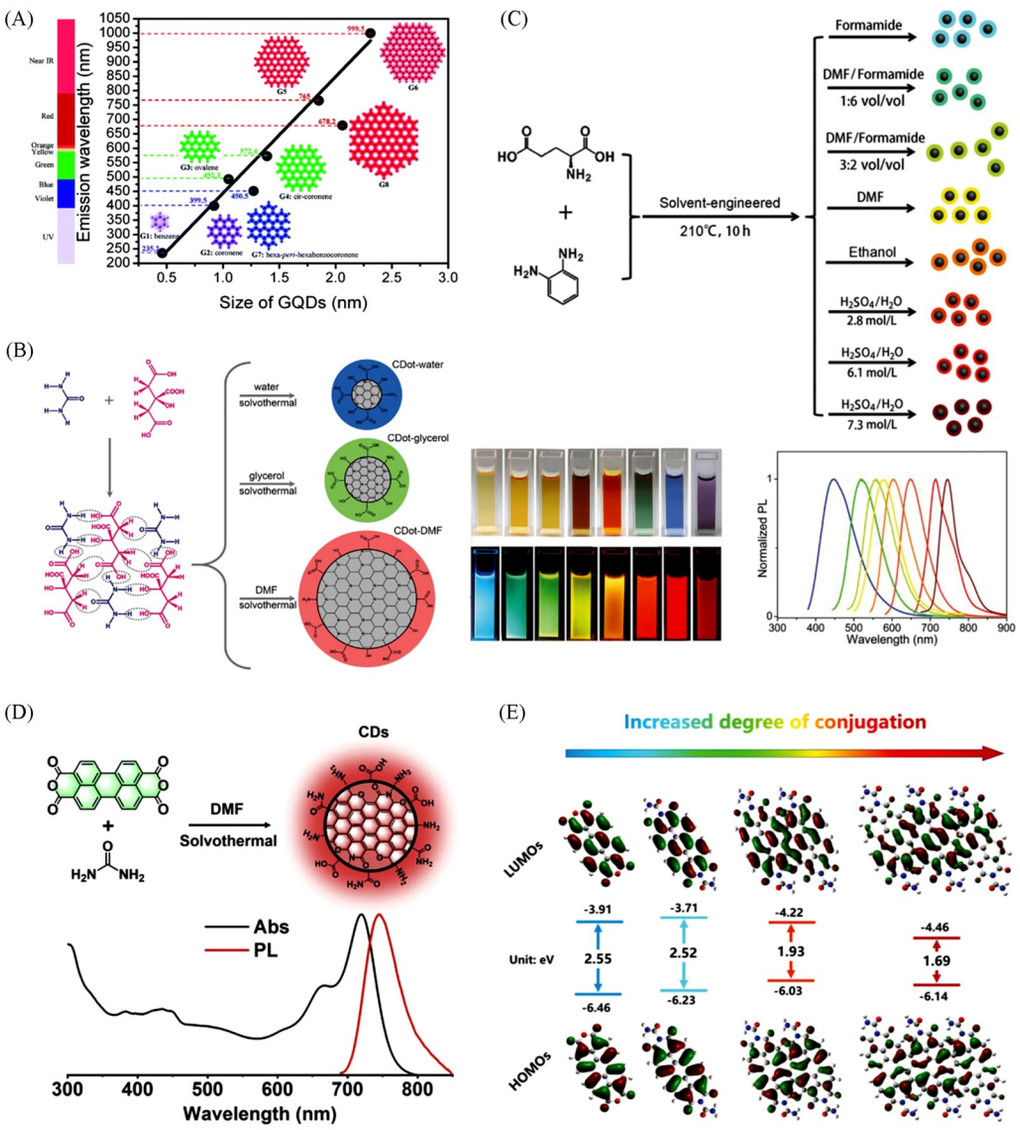


Fig. 2 Calculated emission wavelength(nm) using TDDFT method in vacuum as a function of the diameter of GQDs(A)[38], synthesis of multicolor fluorescent CDs based on differences in solvent protonity(B)[14], synthesis of multicolor fluorescent CDs using solvent engineering strategies(C) [17], using large conjugated molecules as raw materials to synthesize near-infrared carbon dots(D) and their band gap theoretical calculations(E)[36]

(A) Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2017, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2018, John Wiley and Sons; (D, E) Copyright 2022, the Authors.

外二区的碳点，但其发光强度较弱，PLQY仅为0.4%.

1.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂是窄化碳点带隙的可行策略. 常用的掺杂元素包括B, N, F, P, S, Se等非金属元素[28,46~48]和Fe, Ni, Cu, Mn以及稀土元素等金属元素[49~51].

1.2.1 非金属元素掺杂 由于绝大部分碳点的原料均含有氮源，因此氮元素是最广泛的掺杂剂. Ding等[17]报道了尺寸随着石墨氮含量增加而逐渐增大的碳点，其发光也由蓝光逐渐红移至近红外波段. Jiang等[46]在柠檬酸尿素体系加入氟化铵(NH_4F)作为掺杂剂得到了N, F共掺杂的碳点N-CDs-F，其在700~760 nm飞秒激光激发下显示出最大值在777 nm的NIR发射带，在DMF中的PLQY为9.8%[图3(A)和(B)]. Wang等[52]报道了B, N共掺杂的碳点，其在约780 nm处存在一个微弱的吸收宽峰，在808 nm激光器激发下于1000 nm左右出现了发射峰，近红外区域的PLQY约为1.0%. 我们课题组[36]

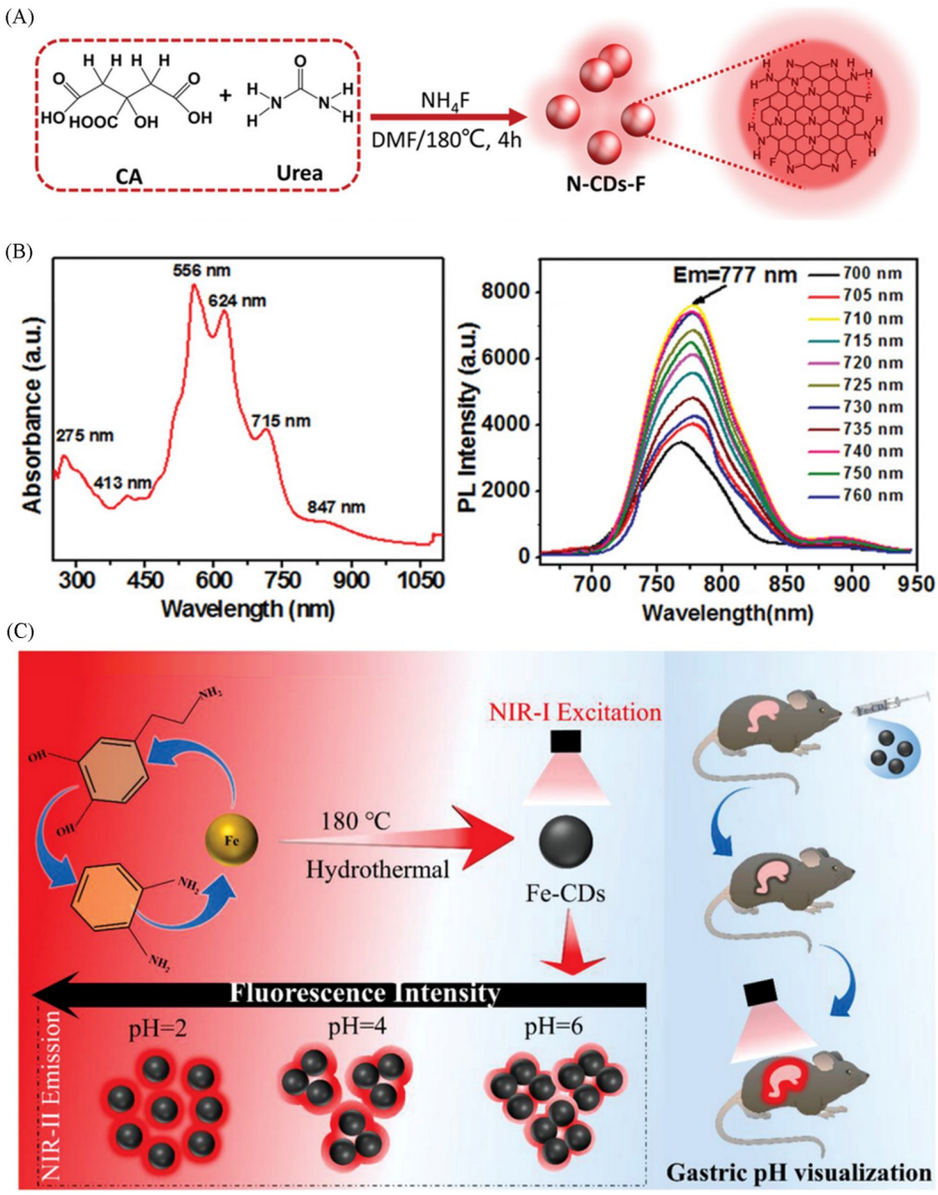


Fig. 3 Schematic diagram of the synthesis of N,S-co-doped carbon dots(A) and absorption and near-infrared emission spectra(B)[46], schematic diagram of the preparation and application of Fe-doped carbon dots(C)[50]

(A, B) Copyright 2020, John Wiley and Sons; (C) Copyright 2023, the Authors.

利用大共轭原料和尿素反应制备了氮掺杂的近红外碳点，经过表面钝化之后，在水溶液中的PLQY达到8.3%，在DMF中的PLQY高达18.8%，这是近红外光激发下近红外波段发光的最高效率.

1.2.2 金属元素掺杂 金属元素的掺杂会导致新的近红外吸收峰或发射峰的出现[53]. Tian等[49]报道了Ni和N共掺杂碳点(Ni-CDs)，用于NIR-II窗口中的成像引导PTT. Ni-CDs在NIR-II区域表现出显著的吸收，光热转换效率(PCE)高达76.1%(1064 nm)，并且具有优异的光稳定性和生物相容性. 此外，由于其出色的光热效应和固有的顺磁特性，Ni-CDs被用作光热、光声和磁共振成像造影. Ci等[50]开发了铁掺杂碳点(Fe-CDs)，其在酸性溶液中具有830 nm的吸收峰，在900~1200 nm荧光发射和pH值之间表现出良好的线性关系，并且具有高量子产率(PLQY=1.27%)，可用作体内NIR-II生物成像的有效探针[图3(C)]. Fe-CDs探针可以无创地监测小鼠消化过程中胃部pH值的变化. Guo等[54]通过水热处理EDTA·2Na和$CuCl_2$合成了Cu,N-CDs并用作一类新型的近红外光触发治疗剂. N-Cu-N配位增加了CDs在近红外区域的吸光度，促进了光氧化过程中的电子转移. 在近红外激光照射下，Cu,N-CDs可以产

生$^1O_2$和热量，从而充当荧光成像和热成像剂，使体外和体内PDT治疗过程可视化．Jia等[51]使用酞菁锰(II)为原料合成了Mn掺杂碳点(Mn-CDs)，其近红外发射峰位于745 nm，同时Mn具有核磁共振(MR)信号，与脂质体组装后用于同时近红外和核磁共振双模成像和增强光动力治疗．掺杂稀土元素制备的碳点往往会保留稀土元素的近红外发射[55,56]．例如，Wu等[57]以柠檬酸为碳前驱体，Yb^{3+}或Nd^{3+}作为掺杂离子，通过简便的一锅水热法合成了镧系元素掺杂的碳量子点(Ln-CQDs)．Ln-CQDs均表现出近红外发射峰，发射最大值分别集中在约998和1068 nm处．Liu等[58]以利用*L*-赖氨酸备的碳点为基础设计并合成了一系列稀土配合物功能化碳点，表示为Ln-CDs(Ln=Eu，Sm，Er，Yb，Nd)，实现了可见到近红外(400~1700 nm)的可调发射．

1.3 表面态调控

源自于碳点表面的官能团的发光称为表面态发光．对碳点的表面态进行修饰调控是使碳点带隙窄化的有效途径之一．但目前表面态调控大多还只能调控到红光，将带隙缩短到近红外区域的报道还很少[59]．例如，Ding等[16]通过控制碳点的表面氧化程度得到发射峰从440 nm红移到625 nm的一系列碳点，随着氧物种进入其表面结构的增加，带隙逐渐减小[图4(A)和(B)]．我们课题组[60]以由柠檬酸和尿素在DMF中的溶剂热反应制备的具备大共轭sp^2域橙色发射的CDs为基础，通过表面金属阳离子功能化的表面电荷工程，实现了光致发光量子产率为46%的增强橙色发射．进一步用富含亚砜/羰基(S═O/C═O)基团的分子或聚合物[包括DMSO、DMF、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)]修饰了其表面．这些电子接受S═O/C═O基团可以与CDs的外层和边缘结合，从而诱导表面氧化增加并导致CDs外层弯曲．这种表面处理在这些CDs中引起了NIR吸收带(715~724 nm)的出现和NIR激发下的高效NIR发射(750~760 nm，PLQY高达10%)[图4(C)和(D)][33]．

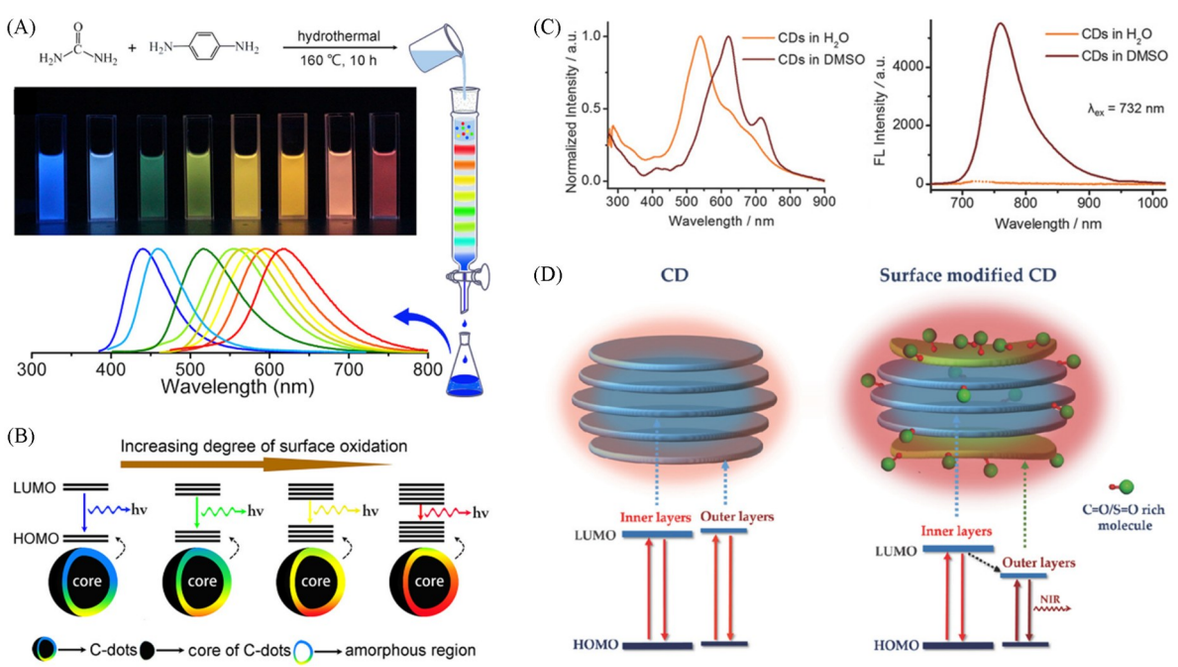


Fig. 4 Schematic diagram of the one-pot synthesis and purification of multicolor carbon dots(A) and the relationship between their surface oxidation degree and band gap(B)[16], absorption and emission spectra of carbon dots after DMSO surface treatment(C) and schematic diagram of the structure and energy level arrangement of CDs before and after surface modification(D)[33]

(A，B) Copyright 2016，American Chemical Society；(C，D) Copyright 2018，John Wiley and Sons.

1.4 近红外有机分子/聚合物的碳化

近红外碳点可以直接通过近红外染料的碳化缩合获得[51,61~64]．花菁染料是最常使用的原料，因其具备近红外吸收/发光、光动力转换和光热转换等优势，是肿瘤成像及治疗的优良试剂，由其制备的碳

点往往会保留上述性质的全部或部分.

Zheng 等[61]利用疏水性花青染料 CyOH 与聚乙二醇(PEG800)通过简单的溶剂热过程制备了 CyCDs，其在水介质中分散良好，平均直径为(2.9±0.5) nm[图 5(A)]，保留了原料的近红外吸收(770 nm)/发射(805 nm)以及光热转换性能(光热转换效率 η=38.7%)[图 5(B)]. 使用类似的方法，Liu 等[62]用花菁染料 Cy7 和 PEG 600 作为原料制备了发射峰位于 710 nm 的近红外碳点(Cy7-CDs)；Geng 等[63]用 ICG 和支链聚乙烯亚胺为原料合成了近红外发光(760 nm)的磷光碳点，并用于声动力精准肿瘤治疗. Jiang 等[64]用花菁染料吲哚菁绿(ICG)为单一原料制备了具有显着增强的高效光热性能的近红外碳点(ICG-CDs)；Jana 等[65]以花菁染料 IR780 碘化物与 $Cu(acac)_2$ 和 MoO_2Cl_2 为原料，通过溶剂热法制备了近红外碳点，用脂质体组装之后用于超声辅助的肿瘤声动力学治疗；虽然花菁染料合成复杂、价格昂贵且水溶性不好，但将其制备成碳点之后，不仅能保留近红外吸/收发射，还能获得增强的光热转换效果和抗光漂白性. Jia 等[51]使用以酞菁锰(II)为原料合成的碳点(Mn-CDs)与脂质体组装后用于同时近红外和核磁共振双模成像和增强光动力治疗；Stepanidenko 等[66]在不同温度下，使用近红外二区染料 IR-1061 在多孔二氧化硅微球模板中制备碳点，其保留了原料的近红外发射(1085 nm).

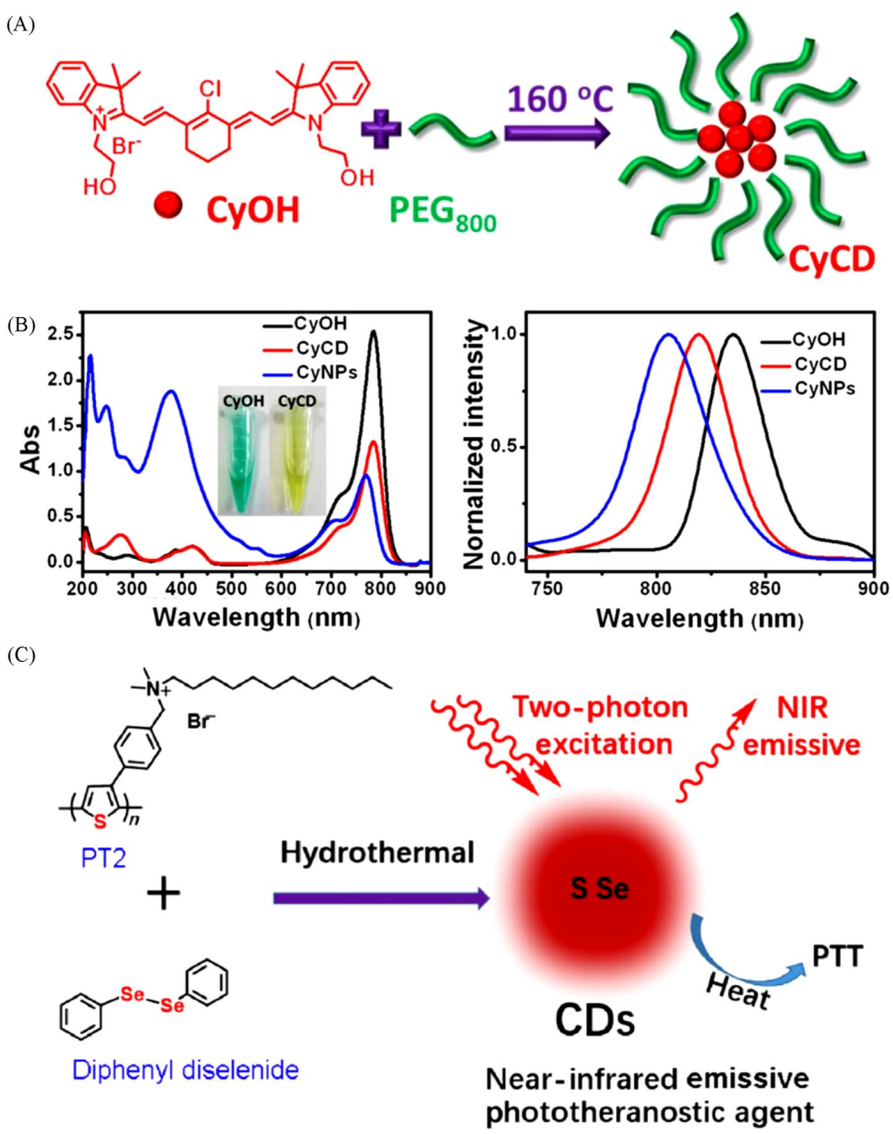


Fig. 5 Preparation of cyanine dye (CyOH)-derived carbon dots(A) and their absorption and emission spectra(B)[61], schematic diagram of the preparation of polythiophene-derived carbon dots(C)[28]

(A, B) Copyright 2016, American Chemical Society; (C) Copyright 2017, Springer Nature.

以聚合物(如聚噻吩)及其衍生物作为原料也可制得近红外碳点[28,67~69]. Jia等利用聚噻吩季铵盐衍生物(PT2)为原料合成发射峰位于680 nm的深红色碳点[70],通过进一步表面修饰,使得碳点自组装形成近红外响应的碳点纳米球,具有731 nm的近红外发射峰[69]. Lan等[28]利用聚噻吩季铵盐衍生物(PT2)和二苯基二硒化物为原料制备了在双光子激发下发射峰位于731 nm和820 nm的近红外碳点[图5(C)]. Huang等[67]通过水热处理含有多个苯环结构以及烷基链的聚噻吩衍生物,制备出一种发射峰位于700 nm的GQDs.

1.5 结构工程

通过碳点的共价或非共价自组装形成超碳点组装体、碳点片层的剥离以及引入缺陷也是制备近红外碳点的有效策略[35,69,71~73]. 我们课题组[71]通过组装具有空间分离的表面能级的紫外吸收CDs,构建了具有以700 nm为中心的强可见光到近红外(NIR)吸收带的超碳点(supra-CDs). Jia等[69]以带正电荷的单个CDs作为构建块,带负电的两亲性十二烷基苯磺酸钠(SDBS)分子作为交联剂,利用协同电荷相互作用的简便非共价途径合成了CDs纳米球(CDNS),其在730 nm处出现了新的近红外发射峰.

2021年,我们课题组[73]发现在碳点进一步溶剂热形成碳纳米卷的过程中,水溶液中位于715 nm的发射峰有所增强(水溶液荧光量子产率由0.2%提升到0.6%,乙醇溶液由2.8%提升到9.2%). 我们课题组通过微波辅助剥离的方法将多片层的碳点剥离成单片层的碳点,吸收峰也由近红外的肩峰变成了主吸收峰,同时还具有上转换发光性质[图6(A)和(B)][35].

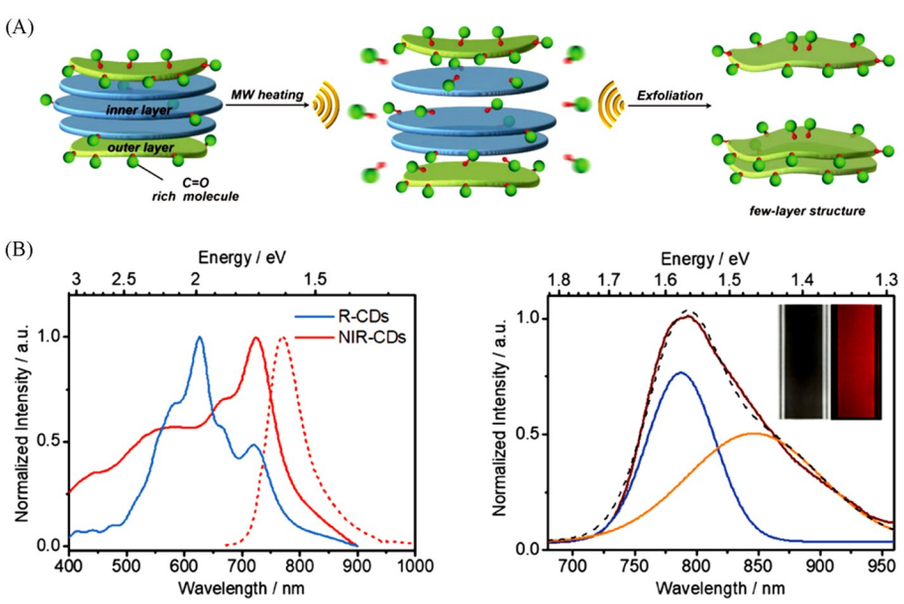


Fig. 6 Schematic diagram of the preparation of exfoliated carbon dots(A) and absorption emission spectrum and up-conversion emission spectrum(B)[35]

Copyright 2019, John Wiley and Sons.

Bu等[74]报道了一种在水乳液系统中通过共价点击反应制备而成的新型碳纳米点组装体(简称W/O组装体). W/O组装体由两种可点击的碳纳米点(CNDs@C≡C和CNDs@N_3)通过铜催化的叠氮化物-炔烃环加成反应制备而成,具有增强的近红外吸收和改进的光热成像(PTI)、光声成像(PAI)和PTT应用. 最近,我们课题组[37]报道了使用2-碘氧基苯甲酸进行后氧化在碳点中引入与氧相关的缺陷的简便方法[图7(A)]. 碳点中的一些N原子被O原子取代,这些与氧相关的缺陷中的不成对电子会重新排列氧化CD(ox-CDs)的电子结构,从而产生新的近红外吸收带[图7(B)]. 这些缺陷不仅有助于增强近红外带隙发射,而且还可以作为光激发电子的捕获剂,促进表面有效的电荷分离,从而在可见光照射下产生羟基自由基. 利用ox-CDs的Janus光学特性,实现了肿瘤周围前哨淋巴结的体内近红外荧光成像和有效的光热增强肿瘤光催化治疗. 近红外发光碳点的吸收峰、发射峰、PLQY及测试的溶剂归纳总结

于表1.

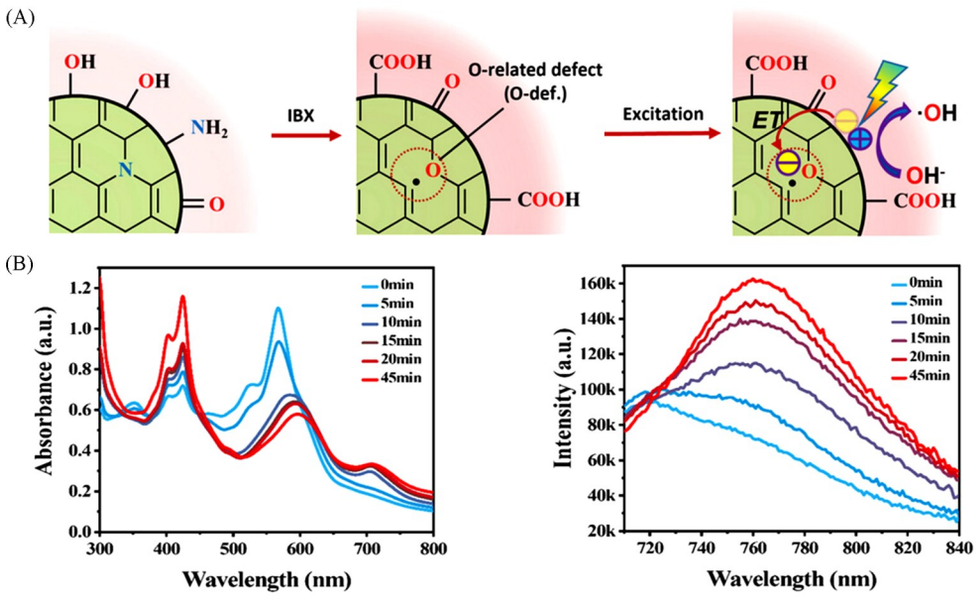


Fig. 7 Schematic diagram of oxygen-related defect engineering of near-infrared carbon dots(A) and their absorption and emission spectra(B)[37]

Copyright 2023, John Wiley and Sons.

Table 1 Optical properties of some CDs with NIR emission

Sample	Abs./nm	λ_{em}/nm	PLQY(%)	Solvent	Ref.
CDs	400—800	925	0.4	H_2O	[32]
Cy-CD	783	835	3.4	Ethyl alcohol	[61]
NIR-PCNDs	277, 450—631	655, 710	26.28	Ethyl alcohol	[29]
R-CDs	634	715	43.2	Ethyl alcohol	[17]
R-CDs	661	745	12.8	Ethyl alcohol	[17]
NIR-CPDs	722	908	0.44—4.41	DMSO	[30]
NIR-CDs	605	704	31	H_2O	[31]
CDs	715	760	10	DMSO	[33]
CDs	605	720	0.2	H_2O	[34]
NIR-CDs	724	770	11	DMF	[35]
CDs@PEI	741	765	18.8	DMF	[36]
CDs@BSA	726	751	8.3	H_2O	[36]
ox-CDs	720	770	9.7	DMSO	[37]
N-CDs-F	556, 624	658, 777	9.8	DMF	[46]
N-B-GQDs	650—950	1000	1.0	H_2O	[52]
Fe-CDs	830	1000	1.27	H_2O	[50]
Cy7-CDs	620	710	18.8	Methyl alcohol	[62]
NIR-CDs	625	1085	0.42	Acetone	[66]
CDs	655	715	0.2	H_2O	[73]
Ln-CQDs	348	998/1068	<0.5	H_2O	[57]

2 近红外碳点的应用

由于近红外光具有高穿透深度、低组织损伤和低自发荧光等优点，同时碳点具有细胞毒性低、生物相容性高、易于修饰等特点，近红外碳点的应用主要集中在近红外成像、光声(PA)成像、光热治疗(Photothermal therapy, PTT)、光动力治疗(Photodynamic therapy, PDT)以及光催化治疗(Photocatalytic therapy, PCT)等生物医学领域，还有少数应用于LEDs及余晖加密等方面.

2.1 近红外碳点在成像方面的应用

2.1.1 *近红外成像* 因为生物体液是水环境，在水溶液中具有高效近红外发光的碳点常常被用于生物成像[27~29,36,37,50,52,61,75,76]. Wang等[52]通过一锅法合成的氮和硼双掺杂石墨烯量子点(NB-GQDs)表现出NIR-II光致发光(950~1100 nm，PLQY=1.0%)，使用NB-GQD作为NIR-II成像的造影剂，能够观察小鼠的颈部血管和股动脉. 我们课题组[36]开发了大共轭分子衍生的近红外发光碳点，其在水溶液中具有近红外主吸收峰(726 nm)和主发射峰(751 nm)以及高PLQY(水溶液中为8.3%，DMF中为18.8%)，并被应用于小鼠胃部近红外成像以及小鼠耳部血管双光子造影[图8(A)和(B)]. Ci等[50]报道了铁掺杂碳点(Fe-CDs)，其在900~1200 nm波长范围内的荧光发射与pH值呈良好的线性关系，并且具有1.27%的量子产率. Fe-CDs探针可非侵入性地监测小鼠消化过程中胃部pH值的变化，这表明其在辅助胃部疾病的成像引导诊断或治疗递送方面具有潜在应用价值. 最近，我们课题组[37]通过使用2-碘氧基苯甲酸进行后氧化在碳点中引入与氧相关的缺陷，制备了近红外碳点，其可用于肿瘤周围前哨淋巴结的体内NIR荧光成像.

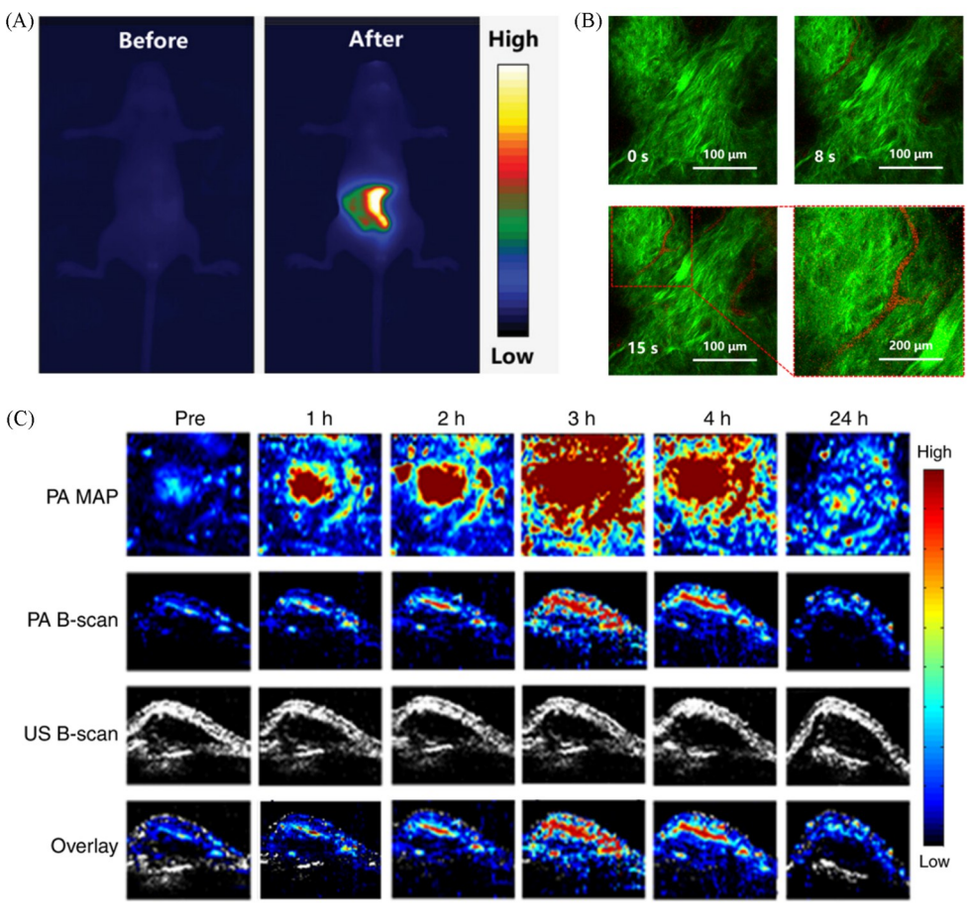


Fig. 8 Application of the near-infrared carbon dots in imaging of mouse stomach(A), two-photon imaging of mouse ear blood vessels(B)[36], and photoacoustic imaging of mouse tumors(C)[34]

(A, B) Copyright 2022, the Authors; (C) Copyright 2018, the Authors.

2.1.2 *光声成像* 光声成像是一种新兴技术，与荧光成像相比，除了具有更高的体内空间分辨率外，还具有用于体内成像时更深的组织穿透水平，因为组织对声信号的散射远低于光信号. 用于PA成像的有效造影剂需要以高摩尔消光系数吸收近红外区域的光，并具有高光热转换效率和高光稳定性、高目标亲和力和低毒性[77]. 具有高效近红外光吸收和光热转换特性的碳点往往是优良的光声试剂. 在NIR光的照射下，碳点富集处的组织受热，生物分子的热弹性膨胀可以产生可通过PA成像检测到的声波. 我们课题组[34]开发的高光热转换效率的近红外碳点通过小鼠尾静脉注射3 h后，观察到最大PA信

号，这与近红外荧光成像结果一致．基于双模PA/近红外荧光成像同时可视化，CDs可应用于小鼠肿瘤PTT[图8(C)]．

2.2 近红外碳点在诊疗方面的应用

2.2.1 *光热治疗* 光热治疗法是利用光吸收产生的局部热量，借助光热转导剂(Photothermal transduction agents，PTAs)来消融肿瘤细胞，由于其无侵袭性和靶向性的独特优势，被认为是一种有效的癌症治疗策略[49,78]．与在近红外区域存在高效发光的碳点不同，部分近红外碳点在近红外波段存在吸收峰，且能将吸收的光能通过非辐射跃迁的方式以热能的形式释放，有很大潜力作为光热转导剂用于肿瘤细胞或细菌的光热治疗[28,32,34,49,52,61,71,79,80]．Zheng等[61]通过花菁染料制备的近红外碳点具有在600~900 nm范围内的强吸收和近红外(NIR)发射，以及肿瘤的优先摄取和高光热转换效率(η=38.7%)．Lan等[28]报道了S和Se共掺杂的近红外NIR发射CDs，其光热转换效率约为58.2%，可被用于体外或体内肿瘤细胞的PTT．我们课题组[34]合成了无金属掺杂的CDs，其在655 nm激光照射下同时实现了峰值在720 nm的强近红外发射和高光热转换效率(59.19%)．CDs通过静脉注射后在肿瘤组织中积累，经过PTT的小鼠的肿瘤被根除，存活了3个月以上，肿瘤没有复发[图9(B)和(C)]．Tian等[49]报道了近红外二区(1064 nm)照射下具有76.1%高光热转换效率(PCE)的Ni掺杂碳点(Ni-CDs)，其在尾静脉注射后能有效富集在肿瘤部位，即使在较低的功率密度(0.5 W/cm^2)下，Ni-CDs在1064 nm激光照射下也表现出令人满意的光热抗肿瘤功效[图9(A)]．

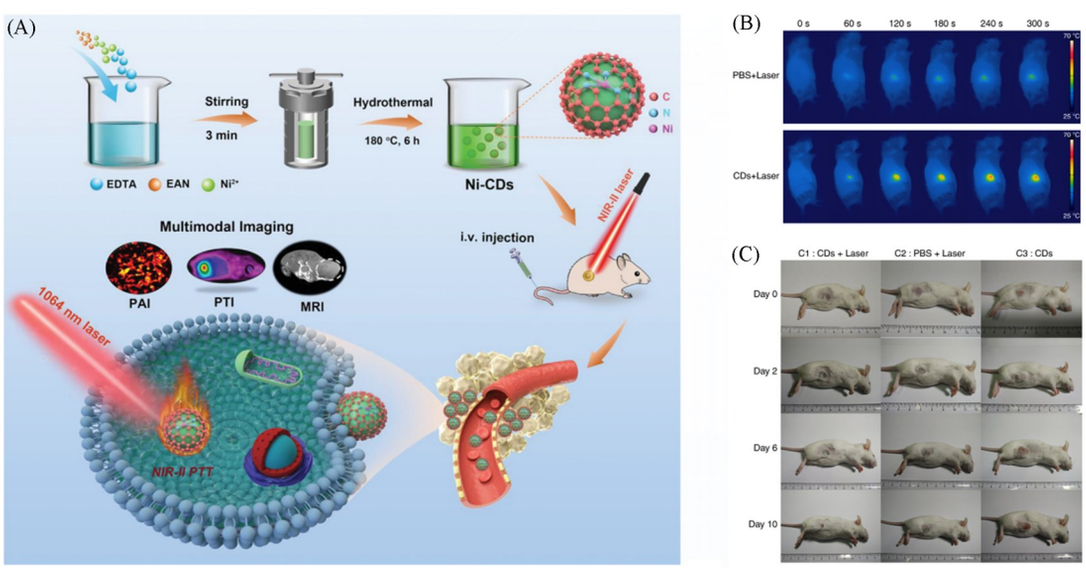


Fig. 9 Schematic diagram of near-infrared carbon dots used for near-infrared second-zone photothermal treatment of tumors(A)[49], photothermal imaging of mouse tumors(B) and photothermal treatment process(C)[34]

(A) Copyright 2021, John Wiley and Sons; (B, C) Copyright 2018, the Authors.

2.2.2 *光动力治疗* 光动力治疗是一种非侵入性癌症治疗方法，是通过适当的光激活光敏剂(PS)产生有毒的活性氧(ROS)来氧化损伤癌细胞．理想的光敏剂应具备肿瘤靶向、低暗场毒性、近红外光激活以及可高效产生ROS等优点．CDs可作为PDT中的光敏剂．在近红外光照射下，光敏剂可以发生I型(电子转移)反应，产生有毒自由基(过氧化物、超氧阴离子、羟基自由基等)或II型(能量转移)光化学反应，产生单线态氧($^1O_2$)．目前报道的大多数PS都是基于O_2依赖性II型路径，通过产生$^1O_2$，能量从PS的激发三重态(T_1)转移到O_2．与II型PDT相比，激发的I型PSs将电子转移到周围的基底或O_2产生$\cdot O_2^-$、H_2O_2和·OH等，表现出低O_2依赖性性能[81]．Ge等[70]报道了高达130% $^1O_2$产率的碳点，如此高的$^1O_2$产率归因于多态敏化过程，包括T_1到S_0转变期间的能量转移(ET)到基态的$^3O_2$，以及S_1-T_1系间窜跃转变期间的ET[图10(A)]．为了获得近红外响应光敏剂，该课题组[69]将由聚噻吩衍生物合成的CDs组装成纳米球，其显示出红移的吸收带和731 nm的近红外发射峰，并且可以被671 nm激光激发产

生$^1O_2$，产率约为45%，这些CDs纳米球可以通过增强的渗透性和滞留效应在肿瘤部位积累，通过PDT完全抑制了肿瘤的生长．然而，较大肿瘤中表现出的缺氧会大大削弱抗癌效果．为了克服缺氧的肿瘤微环境并防止PDT中氧气的快速消耗，该课题组[51]进一步合成了Mn掺杂的CDs并借助脂质体进行组装，可以产生$^1O_2$，QY为0.4．Mn-CDs组装体可以高度催化H_2O_2产生氧气，并改善肿瘤缺氧，从而提高PDT效率[图10(B)]．

2.2.3 *光催化治疗* 与其它活性氧相比，羟基自由基(·OH)具有最高的氧化能力，可引起更显着的脂质过氧化和氧化性DNA损伤．与PDT相比，光催化疗法的优点是直接氧化水分子生成氧化能力强的羟基自由基，不依赖于肿瘤微环境中溶解氧或过氧化氢的浓度[82]．我们课题组[82]基于生物相容性无金属

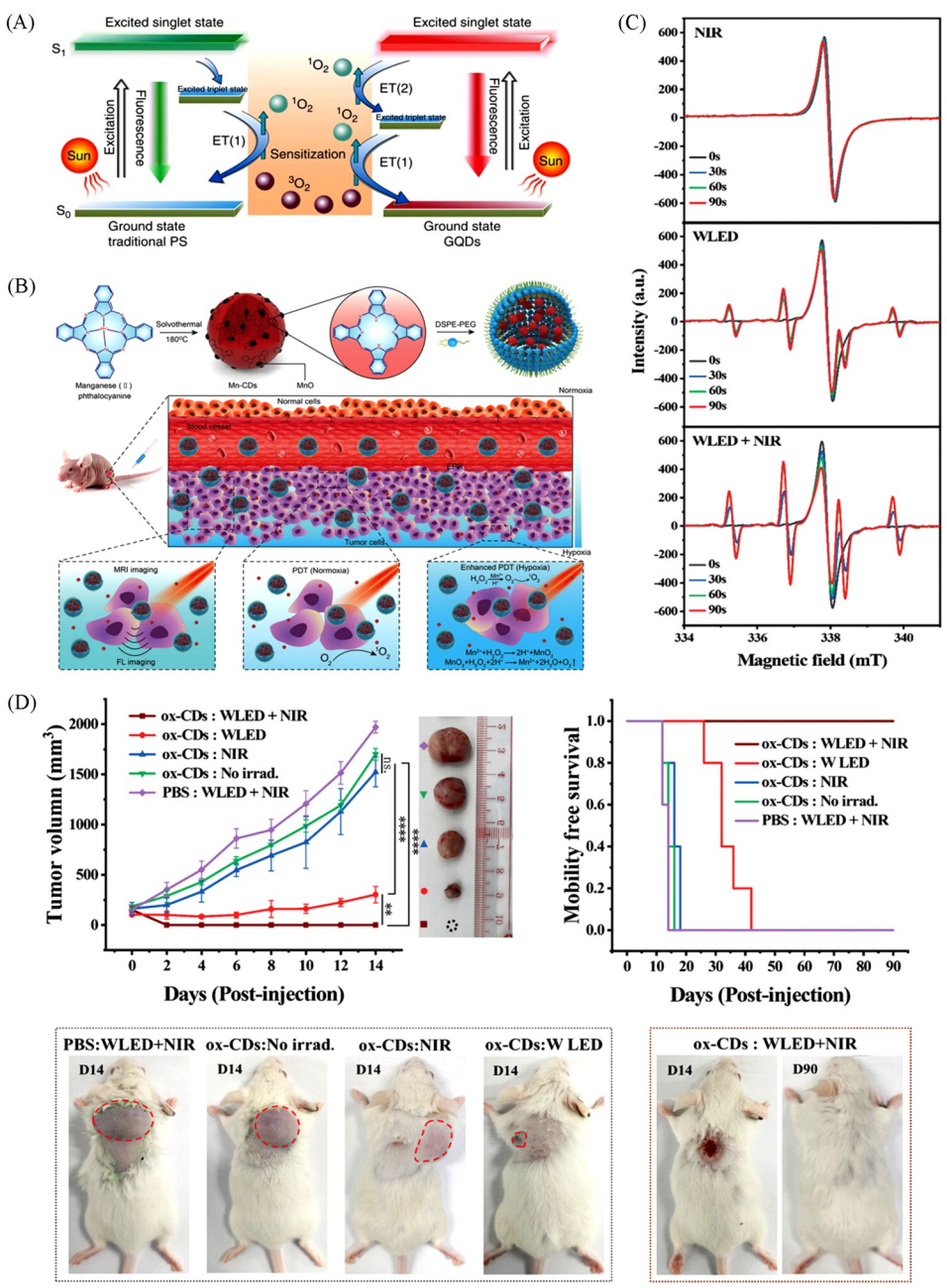


Fig. 10 Schematic diagram of ultra-high-yield singlet oxygen production(A)[70], schematic diagram of the preparation of Mn-doped carbon dots and their photodynamic therapy for tumors(B)[51], electron spin resonance(ESR) spectrum of hydroxyl radicals generated by near-infrared carbon dot photocatalysis(C) and photocatalytic treatment process of mouse tumors(D)[37]

(A) Copyright 2014, the Authors; (B) Copyright 2018, John Wiley and Sons; (C, D) Copyright 2023, John Wiley and Sons.

CDs实现了有效的可见光催化诱导细胞死亡和抗菌性能. CDs表面吸电子结构的可见光诱导还原能力允许剩余的具有高氧化能力的光诱导空穴氧化水分子并产生羟基自由基. 在配有450 nm长通滤光片的氙灯照射下, CDs可以有效抑制抗生素耐药细菌. 此外, 使用具有450 nm长通滤光片(0.3 W/cm^2)的氙灯实现了小鼠基于CDs的肿瘤光催化治疗. 最近, 我们课题组[37]发现, 采用后氧化工艺构造氧相关缺陷策略制备的近红外发射碳点(o-CDs)可在730 nm激光和白光LEDs的照射下催化产生·OH[图10(C)], 并应用于肿瘤的光热促进光动力/光催化治疗. 白光LED手电筒和730 nm激光照射相结合的组别中的肿瘤完全消失, 并且在90 d后没有观察到复发[图10(D)].

2.2.4 *载药递送* 关于近红外发射CDs作为药物载体的研究报道很少. Li等[26]以1,4,5,8-四氨基蒽醌(TAAQ)和柠檬酸(CA)合成了表面具有多对边缘α-羧基和氨基功能化的模拟氨基酸的近红外发射CDs(发射峰700 nm), 其可以触发大中性氨基酸转运蛋白1(LAT1)的多价相互作用. 这些CDs能够选择性地靶向癌细胞, 通过LAT1依赖性网格蛋白介导的内吞作用而不是非癌细胞进行内化. 因此, 无论肿瘤的起源和位置如何, CDs在体内都表现出高度的肿瘤特异性, 并应用于肿瘤特异性NIR荧光-PA双模式成像和药物递送. CDs通过π-π堆积相互作用装载芳香族化疗药物盐酸托泊替康(TPTC), 能穿透血脑屏障将TPTC递送至脑肿瘤.

2.3 其它应用

2.3.1 *LEDs* 近红外碳点在发光二极管上的应用往往是与可见光区域的碳点配合用于制造白光LEDs. Ding等[17]制备出全色发光碳点, 将其中的蓝光碳点(B-CDs)、绿光碳点(G-CDs)和近红外碳点(R-CDs, 发光峰715 nm)按2∶3∶2的质量比混合分散于聚乙烯醇(PVA)基质时, 得到CIE色坐标为

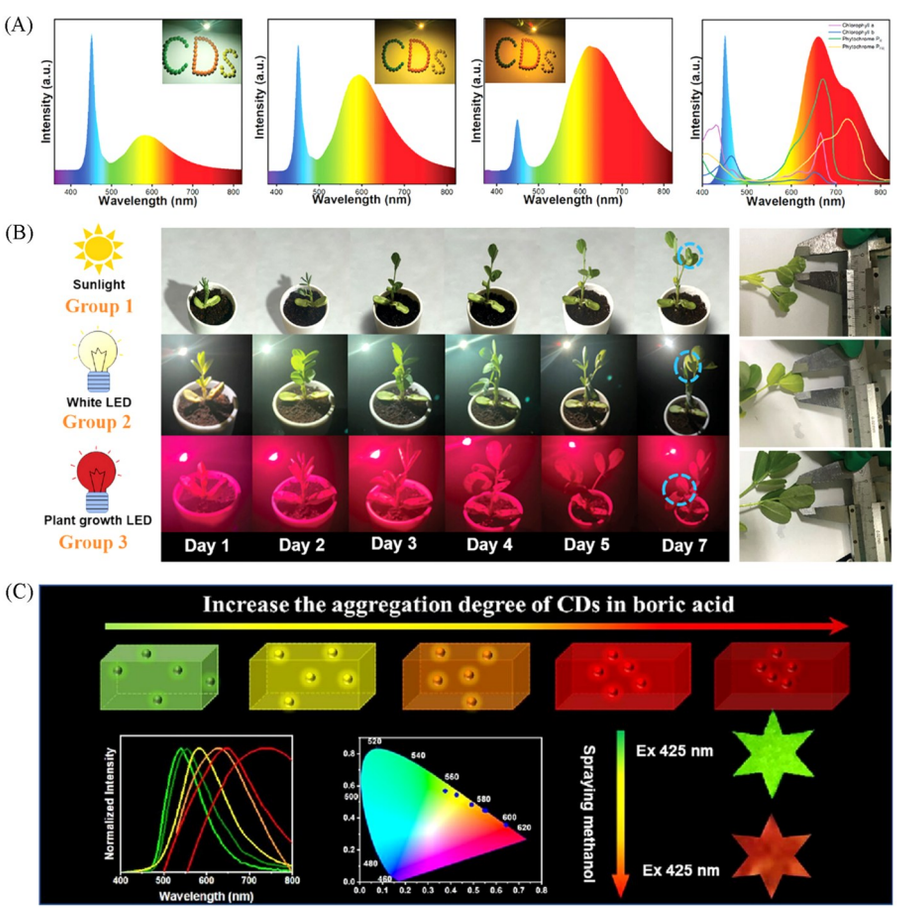


Fig. 11 Application of near-infrared carbon dots in LEDs(A) and plant growth irradiation(B)[39], spectra of visible to near-infrared phosphorescent carbon dots and their encryption applications(C)[84]

(A, B) Copyright 2022, the Authors. Published by John Wiley and Sons; (C) Copyright 2023, Elsevier.

(0.33, 0.33)的纯白光发射CDs/PVA复合薄膜，并且这种白光发光薄膜的PLQY高达39%. Xu等[39]制备了从可见光到近红外区域的固态荧光发射碳点，使用这些CDs作为转换荧光粉，可制造具有1882~5019 K可调色温的白光LEDs，同时用蓝光LED芯片和深红/近红外发射CDs组装成植物生长LED装置. 与阳光和白光LEDs相比，植物生长LED灯照射的花生表现出更高的枝叶生长速率[图11(A)和(B)].

2.3.2 余晖加密 具有余晖性质的碳点在信息加密/防伪等方面表现出独特的优势. Wang等[83]报道了一种简便的方法来实现o-CDs和氰尿酸(CA)复合材料(即o-CDs@CA)的绿色热激活延迟荧光(Thermal activated delayed fluorescence, TADF)和NIR室温磷光(Room temperature phosphorescence, RTP)双模余晖发射，由于o-CDs@CA的NIR寿命较短，并且人类视觉对NIR光不敏感，因此在直接观察时，绿色TADF完全掩盖了NIR RTP. 然而，通过使用截止波长为600 nm的长通滤光片可以轻松捕获隐藏的近红外发射. 通过利用这些独特的性质，o-CDs@CA已被应用于防伪和信息加密. 最近，我们课题组[84]在热处理过程中，通过增加BA中CDs的含量使CDs的聚集程度逐渐增加，从而引起大量的电子相互作用，进而导致能量分裂并形成低能聚集态，使磷光从530 nm连续移动到555, 585, 625, 645和750 nm. 进一步开发了CDs的溶剂触发进化变色特性，并应用在先进的防伪和信息加密中[图11(C)].

3 总结与展望

本文回顾了在近红外波段(>700 nm)具有吸收和发射的碳点的发展历程，并总结了已报道的近红外碳点的制备策略及在近红外成像、光热治疗、光动力治疗、光催化治疗、药物载送、LEDs和信息加密等方面的应用. 总体而言，近红外吸收/发光碳点的研究还处于早期阶段，未来的发展空间很大.

尽管对近红外碳点的研究取得了一些进展，但是目前还存在以下问题有待解决：(1) 近红外碳点的可控合成机制还不清楚. 目前近红外碳点相关的报道大多是大量实验得到的少数成功例子，缺乏规律性的合成策略；(2) 近红外碳点的纯化标准不统一及可重复性还存在问题. 合成步骤需要公开透明且纯化步骤需要建立一定的标准，以便让不同的研究人员能轻松重复前人的工作，继而高效地推进近红外碳点领域的发展；(3) 目前报道的近红外碳点的发光机制还不清晰，发光效率大部分比较低. 高效近红外发光碳点的开发急需解决；(4) 目前近红外碳点的发射波长普遍较短，具有更深组织穿透力的近红外二区(1000~1700 nm)碳点的报道还十分缺乏. 而更长发光波长的近红外碳点在生物医药领域具备更多优势；(5) 生物体液是水环境，在水溶液中高效发光且稳定存在的碳点的例子还较少，这限制了近红外碳点的生物应用；(6) 应开发更多能产生I型活性氧的近红外诱导的光动力/光催化碳点以拓宽其在肿瘤治疗上的应用；(7) 对近红外碳点与组织和细胞的微观相互作用机制的研究需要研究人员未来投入更多的关注. 相信随着研究的进一步深入，NIR CDs的合成策略以及发光机制会越来越明晰，应用范围会越来越广，并能为解决目前生物医学领域的难题做出非凡的贡献.

参 考 文 献

[1] Đorđević L., Arcudi F., Cacioppo M., Prato M., *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, *17*(2), 112—130
[2] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
[3] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H., Luo P. G., Yang H., Kose M. E., Chen B., Veca L. M., Xie S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(24), 7756—7757
[4] Ai L., Shi R., Yang J., Zhang K., Zhang T., Lu S., *Small*, **2021**, *17*(48), 2007523
[5] Xia C., Zhu S., Feng T., Yang M., Yang B., *Adv. Sci.*, **2019**, *6*(23), 1901316
[6] Tao S. Y., Xia C. L., Yang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(10), 20230241(陶淞源, 夏春雷, 杨柏. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(10), 20230241)
[7] Liu J., Li R., Yang B., *ACS Cent. Sci.*, **2020**, *6*(12), 2179—2195
[8] Li L., Wu G., Yang G., Peng J., Zhao J., Zhu J. J., *Nanoscale*, **2013**, *5*(10), 4015—4039
[9] Zhao Q. L., Zhang Z. L., Huang B. H., Peng J., Zhang M., Pang D. W., *Chem. Commun.*, **2008**(41), 5116—5118
[10] Pan D., Zhang J., Li Z., Wu M., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*(6), 734—738
[11] Shen J., Zhu Y., Chen C., Yang X., Li C., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(9), 2580—2582

[12] Sun H. Z., Yang G. D., Yang B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(2), 349—365(孙海珠, 杨国夺, 杨柏. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(2), 349—365)
[13] Qu S., Wang X., Lu Q., Liu X., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(49), 12215—12218
[14] Tian Z., Zhang X., Li D., Zhou D., Jing P., Shen D., Qu S., Zboril R., Rogach A. L., *Adv. Opt. Mater.*, **2017**, *5*(19), 1700416
[15] Jiang K., Sun S., Zhang L., Lu Y., Wu A., Cai C., Lin H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(18), 5360—5363
[16] Ding H., Yu S. B., Wei J. S., Xiong H. M., *ACS Nano*, **2016**, *10*(1), 484—491
[17] Ding H., Wei J. S., Zhang P., Zhou Z. Y., Gao Q. Y., Xiong H. M., *Small*, **2018**, *14*(22), 1800612
[18] Liu J., Geng Y., Li D., Yao H., Huo Z., Li Y., Zhang K., Zhu S., Wei H., Xu W., Jiang J., Yang B., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(17), 1906641
[19] Wareing T. C., Gentile P., Phan A. N., *ACS Nano*, **2021**, *15*(10), 15471—15501
[20] Liu J., Kong T., Xiong H. M., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(16), 2200152
[21] Fang M., Wang B., Qu X., Li S., Huang J., Li J., Lu S., Zhou N., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, *35*(1), 108423
[22] Bourlinos A. B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Karakassides M., Giannelis E. P., *Small*, **2008**, *4*(4), 455—458
[23] Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(14), 3953—3957
[24] Liu J., Li D., Zhang K., Yang M., Sun H., Yang B., *Small*, **2018**, *14*(15), 1703919
[25] Fu F. M., Xu M. R., Liang Z. S., Huang S. R., Li H., Zhang H. R., Li W., Zheng M. T., Lei B. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(2), 20220464(符芳媚, 徐梦如, 梁梓珊, 黄斯锐, 李晖, 张浩然, 李唯, 郑明涛, 雷炳富. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(2), 20220464)
[26] Hong G., Antaris A. L., Dai H., *Nature Biomedical Engineering*, **2017**, *1*(1), 0010
[27] He H., Wang Z., Cheng T., Liu X., Wang X., Wang J., Ren H., Sun Y., Song Y., Yang J., Xia Y., Wang S., Zhang X., Huang F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(42), 28529—28537
[28] Lan M., Zhao S., Zhang Z., Yan L., Guo L., Niu G., Zhang J., Zhao J., Zhang H., Wang P., Zhu G., Lee C. S., Zhang W., *Nano Res.*, **2017**, *10*(9), 3113—3123
[29] Lu S., Sui L., Liu J., Zhu S., Chen A., Jin M., Yang B., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(15), 1603443
[30] Han T., Wang Y., Ma S., Li M., Zhu N., Tao S., Xu J., Sun B., Jia Y., Zhang Y., Zhu S., Yang B., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(30), 2203474
[31] Ding H., Zhou X., Qin B., Zhou Z., Zhao Y., *J. Lumin.*, **2019**, *211*, 298—304
[32] Li Y., Bai G., Zeng S., Hao J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(5), 4737—4744
[33] Li D., Jing P., Sun L., An Y., Shan X., Lu X., Zhou D., Han D., Shen D., Zhai Y., Qu S., Zbořil R., Rogach A. L., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(13), 1705913
[34] Bao X., Yuan Y., Chen J., Zhang B., Li D., Zhou D., Jing P., Xu G., Wang Y., Holá K., Shen D., Wu C., Song L., Liu C., Zbořil R., Qu S., *Light Sci. Appl.*, **2018**, *7*(1), 91
[35] Li D., Liang C., Ushakova E. V., Sun M., Huang X., Zhang X., Jing P., Yoo S. J., Kim J. G., Liu E., Zhang W., Jing L., Xing G., Zheng W., Tang Z., Qu S., Rogach A. L., *Small*, **2019**, *15*(50), 1905050
[36] Liu Y., Lei J. H., Wang G., Zhang Z., Wu J., Zhang B., Zhang H., Liu E., Wang L., Liu T. M., Xing G., Ouyang D., Deng C. X., Tang Z., Qu S., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(23), 2202283
[37] Zhang T., Cheng Q., Lei J. H., Wang B., Chang Y., Liu Y., Xing G., Deng C., Tang Z., Qu S., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(35), 2302705
[38] Sk M. A., Ananthanarayanan A., Huang L., Lim K. H., Chen P., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*(34), 6954—6960
[39] Xu B., Li J., Zhang J., Ning H., Fang X., Shen J., Zhou H., Jiang T., Gao Z., Meng X., Wang Z., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(4), 2205788
[40] Ru Y., Sui L., Song H., Liu X., Tang Z., Zang S. Q., Yang B., Lu S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(25), 14091—14099
[41] Li D., Ushakova E. V., Rogach A. L., Qu S., *Small*, **2021**, *17*(43), 2102325
[42] Yan F., Zhang H., Yu N., Sun Z., Chen L., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2021**, *329*, 129263
[43] Wang Z., Yuan F., Li X., Li Y., Zhong H., Fan L., Yang S., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(37), 1702910
[44] Wang B., Wei Z., Sui L., Yu J., Zhang B., Wang X., Feng S., Song H., Yong X., Tian Y., Yang B., Lu S., *Light Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 172
[45] Ji C., Han Q., Zhou Y., Wu J., Shi W., Gao L., Leblanc R. M., Peng Z., *Carbon*, **2022**, *192*, 198—208
[46] Jiang L., Ding H., Xu M., Hu X., Li S., Zhang M., Zhang Q., Wang Q., Lu S., Tian Y., Bi H., *Small*, **2020**, *16*(19), 2000680
[47] Wang B., Yu J., Sui L., Zhu S., Tang Z., Yang B., Lu S., *Adv. Sci.*, **2021**, *8*(1), 2001453
[48] Sarkar S., Das K., Ghosh M., Das P. K., *RSC Advances*, **2015**, *5*(81), 65913—65921
[49] Tian B., Liu S., Feng L., Liu S., Gai S., Dai Y., Xie L., Liu B., Yang P., Zhao Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*(26), 2100549
[50] Ci Q., Wang Y., Wu B., Coy E., Li J. j., Jiang D., Zhang P., Wang G., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(7), 2206271
[51] Jia Q., Ge J., Liu W., Zheng X., Chen S., Wen Y., Zhang H., Wang P., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(13), 1706090
[52] Wang H., Mu Q., Wang K., Revia R. A., Yen C., Gu X., Tian B., Liu J., Zhang M., *Applied Materials Today*, **2019**, *14*, 108—117
[53] Li X., Fu Y., Zhao S., Xiao J., Lan M., Wang B., Zhang K., Song X., Zeng L., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *430*, 133101
[54] Guo X. L., Ding Z. Y., Deng S. M., Wen C. C., Shen X. C., Jiang B. P., Liang H., *Carbon*, **2018**, *134*, 519—530
[55] Zhang M., Zhai X., Sun M., Ma T., Huang Y., Huang B., Du Y., Yan C., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(24), 9220—9248

[56] Zhu Q., Zhang L., Van Vliet K., Miserez A., Holten-Andersen N., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(12), 10409—10418
[57] Wu F., Su H., Zhu X., Wang K., Zhang Z., Wong W. K., *J. Mater. Chem. B*, **2016**, *4*(38), 6366—6372
[58] Liu J., Ge X., Sun L., Wei R., Liu J., Shi L., *RSC Advances*, **2016**, *6*(53), 47427—47433
[59] Ding H., Li X. H., Chen X. B., Wei J. S., Li X. B., Xiong H. M., *J. Appl. Phys.*, **2020**, *127*(23), 231101
[60] Qu S., Zhou D., Li D., Ji W., Jing P., Han D., Liu L., Zeng H., Shen D., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(18), 3516—3521
[61] Zheng M., Li Y., Liu S., Wang W., Xie Z., Jing X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(36), 23533—23541
[62] Liu W., Gu H., Liu W., Lv C., Du J., Fan J., Peng X., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *450*, 137384
[63] Geng B., Hu J., Li Y., Feng S., Pan D., Feng L., Shen L., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 5735
[64] Jiang Y., Tan Z., Zhao T., Wu J., Li Y., Jia Y., Peng Z., *Nanoscale*, **2023**, *15*(4), 1925—1936
[65] Jana D., Wang D., Rajendran P., Bindra A. K., Guo Y., Liu J., Pramanik M., Zhao Y., *JACS Au*, **2021**, *1*(12), 2328—2338
[66] Stepanidenko E. A., Skurlov I. D., Khavlyuk P. D., Onishchuk D. A., Koroleva A. V., Zhizhin E. V., Arefina I. A., Kurdyukov D. A., Eurov D. A., Golubev V. G., Baranov A. V., Fedorov A. V., Ushakova E. V., Rogach A. L., *Nanomaterials*, **2022**, *12*(3), 543
[67] Huang D., Zhou H., Wu Y., Wang T., Sun L., Gao P., Sun Y., Huang H., Zhou G., Hu J., *Carbon*, **2019**, *142*, 673—684
[68] Wang Y., Li X., Zhao S., Wang B., Song X., Xiao J., Lan M., *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *470*, 214703
[69] Jia Q., Ge J., Liu W., Guo L., Zheng X., Chen S., Chen M., Liu S., Zhang L., Wang M., Zhang H., Wang P., *Adv. Healthc. Mater.*, **2017**, *6*(12), 1601419
[70] Ge J., Lan M., Zhou B., Liu W., Guo L., Wang H., Jia Q., Niu G., Huang X., Zhou H., Meng X., Wang P., Lee C. S., Zhang W., Han X., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*(1), 4596
[71] Li D., Han D., Qu S. N., Liu L., Jing P. T., Zhou D., Ji W. Y., Wang X. Y., Zhang T. F., Shen D. Z., *Light Sci. Appl.*, **2016**, *5*(7), e16120
[72] Li D., Qu Y., Zhang X., Zheng W., Rogach A. L., Qu S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *454*, 140069
[73] Liang T., Liu E., Li M., Ushakova E. V., Kershaw S. V., Rogach A. L., Tang Z., Qu S., *ACS Nano*, **2021**, *15*(1), 1579—1586
[74] Bu X., Wang H., Zhang F., Li Q., Zhu J., Ding J., Sun J., Liu Y., Jiang T., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, *5*(8), 11447—11457
[75] Sar D., Ostadhossein F., Moitra P., Alafeef M., Pan D., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(22), 2202414
[76] Li S., Su W., Wu H., Yuan T., Yuan C., Liu J., Deng G., Gao X., Chen Z., Bao Y., Yuan F., Zhou S., Tan H., Li Y., Li X., Fan L., Zhu J., Chen A. T., Liu F., Zhou Y., Li M., Zhai X., Zhou J., *Nature Biomedical Engineering*, **2020**, *4*(7), 704—716
[77] Cheng H. B., Li Y., Tang B. Z., Yoon J., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(1), 21—31
[78] Zhao W. B., Chen D. D., Liu K. K., Wang Y., Zhou R., Song S. Y., Li F. K., Sui L. Z., Lou Q., Hou L., Shan C. X., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *452*, 139231
[79] Geng B., Yang D., Pan D., Wang L., Zheng F., Shen W., Zhang C., Li X., *Carbon*, **2018**, *134*, 153—162
[80] Geng B., Shen W., Fang F., Qin H., Li P., Wang X., Li X., Pan D., Shen L., *Carbon*, **2020**, *162*, 220—233
[81] Zhang Y., Jia Q., Nan F., Wang J., Liang K., Li J., Xue X., Ren H., Liu W., Ge J., Wang P., *Biomaterials*, **2023**, *293*, 121953
[82] Zhang H., Cheng Q., Lei J. H., Hao T., Deng C. X., Tang Z., Qu S., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, *644*, 107—115
[83] Wang K., Qu L., Yang C., *Small*, **2023**, *19*(31), 2206429
[84] Li Q., Cheng D., Gu H., Yang D., Li Y., Meng S., Zhao Y., Tang Z., Zhang Y., Tan J., Qu S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *462*, 142339

(Ed.: N, K, M)