



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230062

数字出版日期: 2023-09-27; 数字出版网址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20230927.1439.002>

基于纳米纤维素和碳点的荧光复合材料的制备 与应用研究进展

刘鹏涛, 汪文雪, 樊荣

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 碳点是一种新型的零维荧光纳米材料, 具有优异的光学性能、高热稳定性和化学稳定性, 是近几年的一个研究热点。从天然生物质中提取的纳米纤维素, 具有比表面积大、环境友好和可生物降解等特点。以纳米纤维素为载体掺杂碳点制备的复合材料兼具优异的荧光性能和机械性能, 具有重要的应用价值。本文综述了基于纳米纤维素和碳点的荧光复合材料的制备与应用, 简要介绍了碳点的性质和制备, 论述了纳米纤维素基荧光碳点水凝胶、薄膜以及气凝胶和油墨等复合材料的制备方法及相关应用, 并对纳米纤维素和碳点的荧光复合材料的发展进行展望。

关键词: 纳米纤维素; 碳点; 水凝胶; 薄膜

中图分类号: TB332; TQ352.79

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2024)01-0001-07

Research Progress in Preparation and Application of Fluorescent Composites Based on Nanocellulose and Carbon Quantum Dots

LIU Pengtao, WANG Wenxue, FAN Rong

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Carbon dot is a new type of zero-dimensional fluorescent nanomaterial with excellent optical properties, high thermal stability and chemical stability, which has been a research hotspot in recent years. Nanocellulose extracted from natural biomass has the characteristics of large specific surface area, environmental friendliness and biodegradability. The composite materials prepared by doped carbon dots with nanocellulose as the carrier have excellent fluorescence properties and mechanical properties, and have important application value. In this article, we first review the preparation and application of fluorescent composites based on nanocellulose and carbon dots, followed by a brief introduction to the properties and preparation of carbon dots. Then, we further discuss the preparation methods and related applications of nanocellulose-based fluorescent carbon dots hydrogel, films, aerogels and inks. Finally, we look forward to the development of fluorescent composites based on nanocellulose and carbon dots.

Key words: nanocellulose; carbon dots; hydrogel; film

引文格式:

刘鹏涛, 汪文雪, 樊荣. 基于纳米纤维素和碳点的荧光复合材料的制备与应用研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(1): 1-7.

LIU P T, WANG W X, FAN R. Research progress in preparation and application of fluorescent composites based on nanocellulose and carbon quantum dots[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(1): 1-7.

收稿日期: 2023-03-18; 修回日期: 2023-06-30

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC2105503)

作者简介: 刘鹏涛(1979—), 女, 河北定州人, 副研究员, pengtaoliu@tust.edu.cn

碳量子点(carbon quantum dots, CQDs),也称为碳点(CDs),是一种尺寸小于 10 nm 的零维球形纳米颗粒。关于碳点的报道最早出现在 2004 年, Xu 等^[1]在对电弧合成的单壁碳纳米管进行电泳纯化时,意外发现了具有荧光的碳纳米颗粒。碳点是由 sp^2 和 sp^3 团簇碳结构组成的核壳结构,内部是稳定的球形碳核,表面有晶格结构和丰富的官能团(如羟基、羧基、氨基等),在水和有机溶剂中有良好的分散性^[2-5]。碳点具有优异的光学性能,如光致发光、电化学致发光以及上转换发光等^[6],荧光特性是碳点最突出的性能,也是其可在多个领域应用的基础。根据合成方法的不同,碳点的制备可分为“自上而下”与“自下而上”两大类。前者是利用物理方法或化学方法从尺寸较大的碳结构骨架中分离出小尺寸的碳点,可认为该过程是由大变小的过程,传统的方法包括电弧切割法、激光消融法以及电化学合成法等;而后者是以氨基酸、柠檬酸等有机小分子化合物作为前体合成碳点,包括高温热解法、水热法、微波辅助法、模板合成法等^[7-8]。“自下而上”制备碳点的方法碳源丰富,易掺杂和改性,成本低,适合大规模合成,该方法是目前制备碳点的主要方法,但是不宜制备具有精确化学结构和发射波长的碳点^[9]。过去几年间,还出现了 20 余篇介绍全有机合成新方法的文献,新方法合成的碳点结构精确,发射波长可调,表面含有特定官能团且易于修饰^[10],碳点的简要制备方法如图 1^[10]所示。

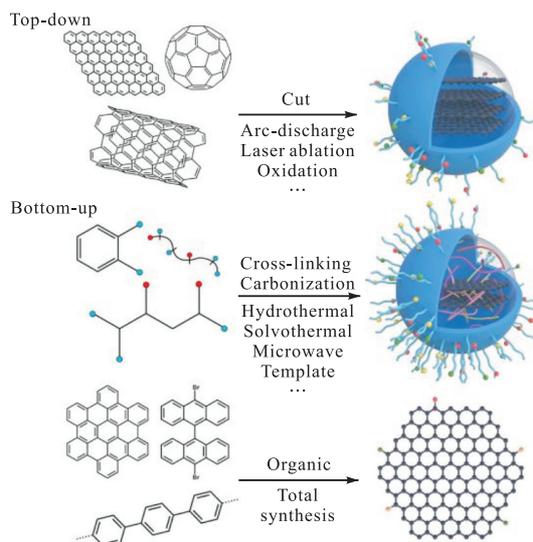


图 1 碳点的简要制备方法

Fig. 1 Brief preparation method of carbon dots

相比于传统的有机荧光染料和半导体量子点,碳点的荧光性能稳定、化学稳定性强、成本低廉,具有较低的毒性、环境友好性和生物相容性。在经过有机

试剂表面钝化修饰和杂原子掺杂后,可以定向改变碳点的结构和荧光性能,使得碳点可替代传统量子点广泛应用于化学传感和生物医学等方面。因此,碳点具有广阔的应用前景^[11]。

纳米纤维素(NC)是从可再生资源中提取的一种具有三维动态网络交联结构的纳米级纤维素,纳米纤维素可以简单分为 3 种类型:纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤维(CNF)和细菌纳米纤维素(BNC)^[12]。CNC 常用强酸水解法制备,呈现棒状晶体结构,尺寸为 3~10 nm,长宽比为 5~50。CNF 的主要制备方法是物理法(均质和研磨),CNF 是由晶态和非晶态交替组成的纤丝结构,长宽比通常大于 50。BNC 由细菌发酵合成的一种丝状纤维组成,宽度为 10~100 nm。纳米纤维素分子链表面含有丰富的羟基,通过酯化、醚化、接枝共聚、交联等反应可以对其进行多样化改性。纳米纤维素晶体结构规整有序,其悬浮液具有液晶性质,CNC 薄膜保持了手性向列的结构和光子晶体的性质;纳米纤维素复合材料的凝胶具有多孔和高比表面积的三维动态结构,为其在吸附、传感、电导等领域的应用打下了基础^[13]。纳米纤维素不仅具有纤维素微纤维的特性,还具有特殊的纳米级特性(如高强度、高比表面积、剪切流变性、阻隔性能和易表面改性等)^[14]。

碳点是一类具有低毒性、化学稳定性和可调光致发光的纳米级碳材料,但尺寸小使其稳定性差,容易发生碳点聚集,进而产生聚合猝灭。通过一定的物理或化学交联方法,使碳点均匀分散在纳米纤维素基质上,不仅可以提高碳点的荧光性能,而且可以丰富纳米纤维素的功能特性^[15]。N-(3-二甲氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐/N-羟基琥珀酰亚胺(EDC/NHS)是纳米纤维素与碳点接枝时常用的交联剂。Junka 等^[16]首次证明了利用 EDC/NHS 可以耦合发光碳点共价连接到羧甲基化的 CNF 上,并制备了透明光滑、具有荧光性的 CNF-CDs 纳米纸。以纳米纤维素为基质的荧光碳点复合材料兼具两者的特性,拓展了生物质光学材料的研究范围,可以将其制成水凝胶、气凝胶、薄膜等,应用于化学传感领域^[17-18]、光电领域^[19]、防伪领域^[20]以及生物医学领域^[21-22]。该复合材料具有巨大的应用潜力和广阔的发展前景。

1 纳米纤维素基荧光碳点水凝胶的制备与应用

水凝胶是一类具有交联结构的三维网络亲水材

料,在溶液中能够迅速溶胀并保持自身几倍体积的水而不溶解,纳米纤维素的引入赋予水凝胶较好的物理性能、生物相容性以及可生物降解性。根据交联方式的不同,纳米纤维素基荧光碳点水凝胶的制备方法分为物理交联和化学交联,其中物理交联利用氢键、范德瓦耳斯力等多种弱相互作用形成网络结构,而化学交联利用化学反应引入共价键,以此方式形成连续的网络结构,化学交联形成的水凝胶比物理交联形成的水凝胶更牢固、更永久^[12]。

1.1 离子检测领域

纳米纤维素基水凝胶是一种具有可生物降解性和可调控性的生物质材料。碳点具有优秀的荧光性能且含有丰富的表面官能团,这使得化学传感领域成为碳点应用中最广泛和最有前景的领域。基于金属离子对碳点的内滤效应而引起的荧光猝灭,荧光碳点复合材料可以用于检测水溶液中的重金属离子^[23],包括 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr(VI) 离子等,这为离子检测技术的发展提供了思路。

重金属污染是水污染问题中非常严重的一环,严重威胁人类和水生生物的生存,开发用于检测和吸附重金属离子的高性能荧光复合材料十分重要。Yang 等^[24]制备了一种新型荧光纳米纤维素水凝胶,用于水溶液中 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 的检测和吸附。采用柠檬酸和乙二醇水热法得到黄色碳点溶液,采用乙酸水解法制备纳米纤维素,采用高碘酸钠和过硫酸铵先后氧化制备羧基化纳米纤维素(C-NC)。将 C-NC 超声悬浮在乙酸钠-乙酸缓冲液中,加入 EDC、NHS 和 CDs,得到 EDC/NHS 偶联的 C-NC-CDs,最后与丙烯酸、丙烯酰胺通过自由基聚合得到水凝胶。研究^[24]发现,该水凝胶对 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别为 69.4% 和 98.2%,吸附容量分别为 98.3 mg/g 和 442.0 mg/g, Fe^{3+} 的检测限可达 62.5 mg/L。

Xu 等^[25]利用 CNF、CDs 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 合成了具有三维多孔结构的纤维素纳米纤维基水凝胶(CNH),其合成工艺如图 2^[25]所示。

该工艺采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化体系制备 CNF 悬浮液,采用水热法合成碳点,向 CNF 悬浮液中加入醋酸盐缓冲液、EDC/NHS 和 CDs,纯化得到 CNS-CDs;采用溶剂热法,使用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 合成 $\alpha\text{-FeOOH}$;将丙烯酸(AA)溶液与 NaOH 溶液混合,在氮气气氛下加入 CNS-CDs、N',N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钾(PPS)和 $\alpha\text{-FeOOH}$,加热得到 CNH。CNH 为吸附

性光催化剂, $\alpha\text{-FeOOH}$ 产生光生电子,碳点发挥吸附和光催化协同作用,增强氨基诱导的 Cr(VI) 吸附和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的光生电子转移。研究^[25]结果表明, CNH 对 Cr(VI) 的吸附容量为 115.98 mg/g (是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 8 倍),动力学常数为 0.063 80 (是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 26 倍); CNH 可实现 Cr(VI) 的高效脱除,这为制备绿色高效双功能材料提供了新的研究思路,有利于缓解能源和环境问题。

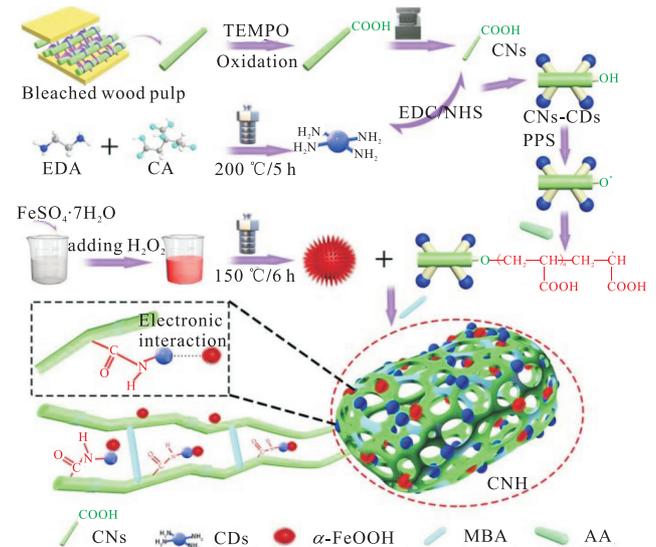


图 2 CNH 的合成工艺

Fig. 2 Synthesis process of CNH

1.2 生物传感领域

纳米纤维素作为一种功能基质,在精确控制荧光信号和传感器件等方面发挥着重要的作用。碳点的引入赋予水凝胶荧光特性,促进其多功能发展并改善传感性能,表现出良好的荧光行为、高机械强度和优秀的机械传感能力。

Wang 等^[26]利用 CNF、聚乙烯醇(PVA)、乙二醇(EDA)和硼砂采用一步原位水热法制备一种荧光自修复多功能水凝胶。采用 TEMPO 氧化体系(TEMPO/NaBr/NaClO)制备 CNF 悬浮液,再连同 EDA 一起加入 PVA 溶液中并搅拌均匀,随后加入硼砂并进行超声处理;将所得混合物密封在高压釜中,120 °C 加热 2 h 后冷却,产物为黄色水凝胶。此研究的优点在于同时实现碳前驱体的原位碳化和水凝胶体系的形成,在水热碳化过程中 CNF 产生的部分中间体与 EDA 反应形成氮掺杂的碳点,另一部分 CNF 则作为水凝胶的凝胶试剂。硼砂溶解在水中产生的四面体 B(OH)_4^- 可作为 PVA 和 CNF 的交联剂,产生动态可逆硼酸酯键,加之 CNF 和 PVA 存在分子间氢

键,这不仅构建了坚固的凝胶网络,还为该水凝胶的自修复行为提供理论参考^[27]。研究^[26]结果表明,采用该工艺制备的电容传感器对多种刺激表现出可量化传感,可实现压力/葡萄糖的实时同步检测。以天然生物质资源为基础开发的多功能复合材料在生物-力学传感领域展现了巨大的潜力。

1.3 药物残留检测领域

环境分析检测面临各种复杂难题,如污染物浓度低且种类多、检测环境复杂、检测成本高、不能实现动态实时测定等^[28]。基于纳米纤维素和碳点的水凝胶因具有较强的吸附能力、稳定性和可重复利用性,在药物残留检测方面具有优异的性能和广阔的应用前景。

Yue 等^[29]合成了一种双功能纤维素纳米纤维/铜配合物/碳点复合物介导的固液可转换水凝胶,用于废水中 Cu^{2+} 和土霉素 (OTC) 的顺序传感。在 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维 (TOCN) 表面接枝氨基合成 ATOCNs,用尿素和柠檬酸水热法制备蓝色碳点,将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2,6-吡啶二羧酸回流合成红色 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 。通过 EDC/NHS 接枝得到 ATOCN/ $\text{Eu}(\text{DPA})_3/\text{CD}$,加入 PVA 和硼砂,得到水凝胶。由于 PVA 与硼砂之间二醇配合物交联反应的可逆性,使水凝胶能实现固液转化。研究表明:OTC 引起碳点蓝色荧光消失,其检出限为 0.019 mg/L ; Cu^{2+} 对 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 有荧光猝灭效应,其检测限为 0.031 mg/L ;添加 S^{2-} 形成 CuS 沉淀物和 OTC 的热分解,可以实现荧光恢复 (fluorescence recovery)。

Luo 等^[30]以木质衍生纤维素纳米晶体 (WCNs) 和 CDs 为基础制备一种新型荧光分子印迹水凝胶 (FMIH),用于对四环素 (TC) 的选择性吸附和敏感检测,制备示意图如图 3^[30]所示。

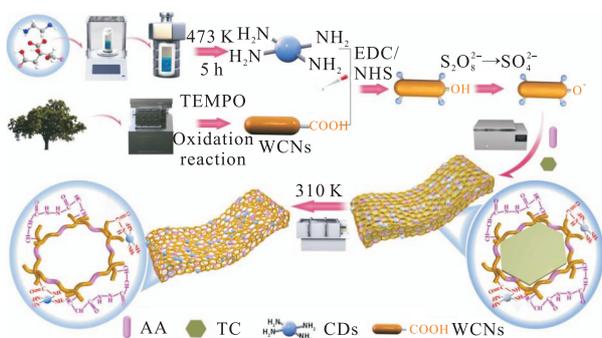


图 3 FMIH 制备示意图

Fig. 3 Schematic diagram of FMIH preparation

采用 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系处理漂白后

的木浆制备 WCNs,利用柠檬酸和乙二胺通过水热法制备 CDs,EDC/NHS 交联剂实现 WCNs 和碳点的偶联;将 WCNs-CDs 悬浮液与 AA、MBA、TC 混合,再溶解 PPS,产物经洗脱得到 FMIH。实验结果表明,FMIH 以碳点为荧光探针,接触 TC 时能引起明显的荧光猝灭,TC 的最大吸附量为 544.4 mg/g ,而成本仅为活性炭的 3%,并且可循环再生利用。利用碳点和纳米纤维素制备的水凝胶因低成本、多功能、强选择性,在开发灵敏高效抗生素吸附剂方面提供了新的途径。

1.4 生物医学领域

在过去几年,光热疗 (PTT) 和光动力疗法 (PDT) 因创伤小和高效性在抑制和杀死癌细胞研究中发挥了越来越重要的作用。荧光碳点可以吸收特定波长的光产生活性氧、自由基以及局部热效应,实现对癌细胞的破坏^[31]。

Chen 等^[32]设计了一种 PTT 和 PDT 协同作用的醛改性纤维素纳米晶体/氮掺杂碳点 (CCHO/NCD) 可注射水凝胶。将柠檬酸和邻苯二胺通过一锅水热法合成了 NCD,用 NaIO_4 氧化 CNC 制备 CCHO;混合 CCHO 和 NCD,利用 NCD 上氨基和 CCHO 上醛基发生席夫碱反应生成共价键而快速合成水凝胶。在此研究中 NCD 作为光疗剂,表现出特征的激发依赖性发射,有光热剂和光敏剂两种作用,产生的单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 对癌细胞有杀伤作用。研究表明,NCD/CCHO 水凝胶可通过注射器注入肿瘤内,具有更长的停留时间和更高的治疗浓度,实现 PTT 和 PDT 的高效治疗,在 660 nm 光照射下具有 77.6% 的超高光热效率和 0.37 的单线态量子产率,对肿瘤细胞有明显抑制效应,为癌症的治疗提供了一种更加便捷和微创性的治疗手段。

PTT/PDT 也有一定局限性,即肿瘤微环境的缺氧限制 $^1\text{O}_2$ 产率,导致 PDT 效率降低。Chen 等^[33]进一步引入化学动力疗法 (CDT),即利用芬顿反应产生氧和活性氧克服这一障碍,并设计在 660 nm 光照射条件下 PTT/PDT/CDT 三模式癌症治疗的 $\text{mCNC}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{CD}$ 水凝胶,该水凝胶的合成工艺及治疗原理如图 4^[33]所示。制备过程主要利用的是碳点表面氨基和 $\text{mCNC}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 改性醛基之间的席夫碱反应。将 Fe_3O_4 纳米颗粒分散在 CNC 中,不仅减少磁性粒子团聚,也提高 CNC 磁响应。通过肿瘤部位的 H_2O_2 水平升高和 Fenton 反应有效缓解缺氧,另外产生的羟自由基进一步增强 CDT 治疗效率效果。这种基于碳点的多模式协同癌症治疗的可注射水凝胶可有效控

制癌症的发展,进一步改善患者的生活质量,为开发多功能生物医学材料提供新思路。

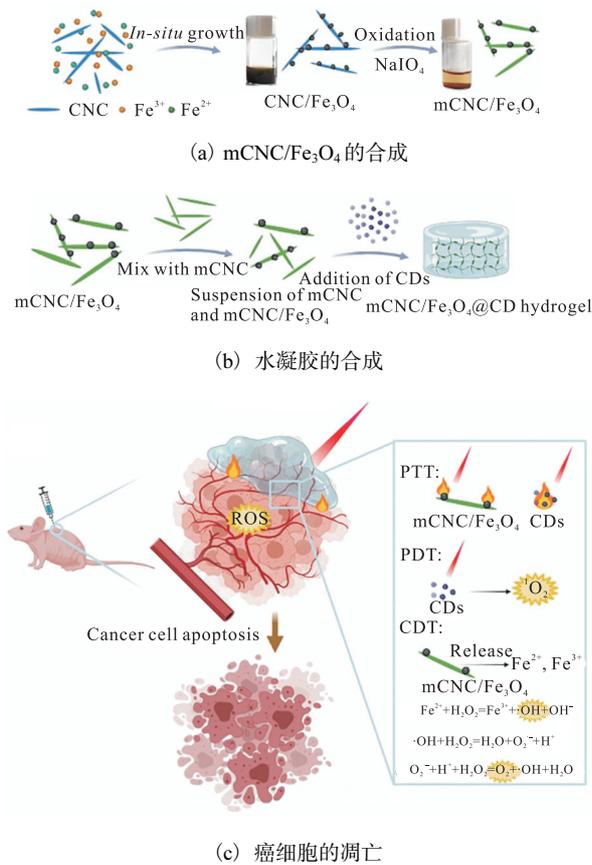


图4 mCNC/Fe₃O₄@CD水凝胶合成工艺及癌细胞凋亡原理

Fig. 4 Synthesis process and treatment principle of mCNC/Fe₃O₄@CD hydrogel

2 纳米纤维素基荧光碳点复合薄膜的制备与应用

纳米纤维素是一种具有良好发展前景的可持续生物质材料,通过纳米纤维素和荧光碳点的交联,可以制备出具有优异光学性能和力学性能的纳米纤维素基碳点复合薄膜。此复合薄膜可应用于多个领域:在环境保护领域,此复合薄膜可用于污水处理、污染物吸附等,利用碳点特性可以应用于紫外线防护和阳光管理^[34-35];在食品应用领域,此复合薄膜可用于食品的多功能抗菌传感包装,也可用于食品的新鲜度检测等^[36-37]。基于CDs/CNF的薄膜应用广泛,未来还会有更多的发展和应用。

Si等^[37]报道了一种pH响应型智能薄膜,用于光学检测食品中碱性生物胺(BAs)。此研究用绿色低共熔溶剂(DES)体系处理杨木锯木屑,即氯化胆碱与

草酸混合加热后再与杨木锯木屑反应,收集纤维素纤维(CFs)和木质素,CFs用TEMPO介导氧化体系生成COOH-CNF悬浮液,真空过滤得到CNF薄膜。木质素用溶剂调节法进行自组装,然后木质素和邻苯二胺通过水热法制备r-CDs(红),邻苯二胺和均苯四甲酸通过溶剂热法制备b-CDs(蓝),溶于乙醇得到双荧光探针溶液,用该溶液浸泡CNF薄膜得到响应型薄膜。随着BAs浓度的升高,该响应型薄膜中探针的红色荧光增强,而蓝色荧光基本不变,实现食品新鲜度的实时便捷化检测。该研究用DES分离生物质废物中木质纤维素成分,可实现木质素和纤维素的高效利用,体现了绿色环保综合利用的理念,并展示基于碳点的荧光智能薄膜在食品新鲜度检测中的应用前景。

Gan等^[35]制备了基于窄带宽(半高宽为31 nm)红色荧光碳点和CNC的复合薄膜,用于紫外线的过滤和转换。以木质素和苯二胺为前驱体,硫酸为催化剂,通过水热法制备碳点,然后用硫酸水解法催化微晶纤维素制备CNC。将CNC溶于无水乙醇中,加入碳点并进行超声处理,将混合溶液与紫外线固化树脂混合,经玻璃基板滚压和紫外光照射后得到产物薄膜。实验结果表明,该薄膜有良好的机械性能、出色的光管理(透明度90%,雾度70%)和转换能力。此研究以生物质资源为基础开发低成本绿色透明节能建筑材料,体现了碳中和的理念,在开发阳光管理功能复合材料中具有重要的发展前景。

3 其他纳米纤维素/碳点复合材料的制备与应用

除了上文提到的纳米纤维素/碳点复合材料外,还有其他类型的复合材料,如油墨、纳米纸以及气凝胶等,这些材料可应用于防伪以及环保等领域。

Wu等^[38]制备了一种以CNF为骨架接枝荧光碳点的环保气凝胶。以Whatman牌滤纸为原料用TEMPO介导氧化制备羧基改性CNF,冷冻干燥后制成纯CNF气凝胶,水热法制备氨基改性碳点。以NHS/EDC为催化剂交联两者,纯化干燥得到荧光气凝胶。该荧光气凝胶在紫外光照射下发出明亮蓝色荧光,碳点的最大接枝量为113 mg/g,该气凝胶对水中超低浓度的戊二醛(1 mg/kg)表现出高灵敏度,可用于对NO_x和醛的高灵敏识别,是一种具有潜在光学传感应用前景的功能材料。

Li等^[39]在碳点中引入稀土元素Yb和Er,制备基于碳点和双醛纳米原纤化纤维素(DANFC)的复合

水性荧光双防伪油墨。用纤维素内切酶两段水解纤维素制得 NFC,再用 NaIO_4 氧化得到 DANFC;然后通过还原胺化反应将 Yb/Er-CDs 接枝到 DANFC 上,得到 Yb/Er-CDs-DANFC,再将其加入 PVA 水性油墨中,最终得到杂化防伪油墨。该研究中碳点表现出光致发光和上转换发光,所得油墨具有紫外和近红外双激发机制,具有良好的荧光防伪性能,为其在印刷包装行业的应用起到借鉴作用。

Zhang 等^[40]制备了一种新型近红外和可见光双发射透明防伪纳米纸。用 Yb^{3+} 掺杂碳点制备 Yb^{3+} -CDs,使用 TEMPO 氧化体系制备氧化纳米原纤化纤维素(ONFC)。通过 EDC/NHS 交联制得 Yb^{3+} -CDs-ONFC,用挤压成膜法制成纳米纸。实验结果表明,该纳米纸表现为 3 种安全模式,在单紫外线激发下有很强的可见-近红外双发射,具有很高的透明度和优异的防伪性能。将无色 Yb^{3+} -CDs-ONFC 溶液用作水性防伪油墨涂于纸或布上,也具有防伪特性。此类防伪材料的开发和应用,能够保护信息和财产安全,促进科技进步和经济发展。

4 结语与展望

在现代社会中,人们正面临着严重的环境问题,开发绿色环保功能材料变得尤为重要,这样可以减少对环境的不良影响,降低生产成本,推动材料的可持续发展^[41]。本文将促进基于纳米纤维素和碳点的荧光复合材料在离子检测、药物残留检测、生物传感、防伪、生物医学等方面的进一步研究与发展。然而纳米纤维素荧光碳点复合材料的制备与应用仍面临着很多挑战。首先,为响应绿色化学理念,人们需要关注的是如何通过简便、经济和可持续的方法制备荧光碳点,以及复合材料的回收和循环再生利用等。其次,碳点作为一种新型纳米材料,其安全性是评价其应用范围和价值的重要因素;碳点不含有重金属等有害物质,然而其光降解产物具有细胞毒性和潜在的致癌作用,在考虑将纳米纤维素荧光碳点材料用于环境和农业等领域时,需要进一步监测和验证其安全性,还要评估纳米颗粒的环境风险并进行生态毒理学研究,减少对环境的潜在影响。纳米纤维素和碳点复合材料在日常使用中会与其他物质接触,其安全性特别是与食品接触时的安全性是非常重要的。因此,需要进行相关的迁移研究和安全评估,以确保这类材料的安全性和可持续应用。基于此而实现的纳米纤维素和碳点荧光复合材料的高值综合利用具有重要的研

究意义。

参考文献:

- [1] XU X Y, RAY R, GU Y L, 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] 康振辉. 碳点的光电催化特性[J]. 分子科学学报, 2021, 37(6): 483-500.
- [3] 刘艳红, 张东旭, 毛宝东, 等. 从量子点的角度审视碳点的研究进展[J]. 化学学报, 2020, 78(12): 1349-1365.
- [4] ZHU S J, SONG Y B, ZHAO X H, et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective[J]. Nano research, 2015, 8: 355-381.
- [5] 巩振虎, 刘义章, 周凯, 等. 碳量子点的制备及应用研究进展[J]. 商丘师范学院学报, 2022, 38(9): 29-32.
- [6] 柳樱华, 吴继强, 于娇娇. 碳点的性质、制备及其应用研究[J]. 山东化工, 2021, 50(2): 75-79.
- [7] 陈叶青, 林君. 荧光碳点的制备、发光性质及其机理[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2018, 35(6): 678-704.
- [8] 张道涵, 刘磊. 荧光碳点的制备方法及其在生物医药领域应用的研究进展[J]. 化学通报, 2023, 86(1): 23-33.
- [9] 刘明业. 基于纤维素荧光复合薄膜的性质与应用研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- [10] WANG B Y, WATERHOUSE G I N, LU S Y. Carbon dots: mysterious past, vibrant present, and expansive future[J]. Trends in chemistry, 2023, 5(1): 76-87.
- [11] 车望远, 刘长军, 杨焜, 等. 荧光碳点的制备和性质及其应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 431-450.
- [12] NASCIMENTO D M, NUNES Y L, FIGUEIRÊDO M C B, et al. Nanocellulose nanocomposite hydrogels: technological and environmental issues[J]. Green chemistry, 2018, 20(11): 2428-2448.
- [13] 陈勤, 周荣, 杨繁, 等. 纳米纤维素凝胶的研究进展[J]. 纺织科技进展, 2020(12): 9-13.
- [14] LI Y Y, WANG B, MA M G, et al. Review of recent development on preparation, properties, and applications of cellulose-based functional materials[J]. International journal of polymer science, 2018, 2018: 8973643.
- [15] 钟伟婷, 王智鑫, 王堃, 等. 纳米纤维素发光材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 39-47.
- [16] JUNKKA K, GUO J Q, FILPPONEN I, et al. Modification of cellulose nanofibrils with luminescent carbon dots[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(3): 876-881.
- [17] ZOU W S, MA X F, ZHENG P W. Preparation and functional study of cellulose/carbon quantum dot composites[J]. Cellulose, 2020, 27(4): 2099-2113.

- [18] 齐海燕,孙晓娜,苏立强,等. 水热法制备氮硫共掺杂碳点检测 Cr(VI) [J]. 分析试验室, 2022, 41(8): 886–893.
- [19] GAN J, WU Y, YANG F, et al. Wood-cellulose photoluminescence material based on carbon quantum dot for light conversion [J]. Carbohydrate polymers, 2022, 290: 119429.
- [20] 魏爽,王国胜. 碳点及其在荧光墨水和防伪材料方面的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(8): 1–6.
- [21] THARA C R, MATHEW S, CHACKO A R, et al. Dual functional carbon nitride dots as electrochemical sensor and anticancer agent with chemotherapeutic and photodynamic effect [J]. Microchemical journal, 2023, 187: 108379.
- [22] 何松杰,张清梅,张路鹏,等. pH 响应型碳点的荧光机制和生物医学应用 [J]. 发光学报, 2022, 43(1): 137–151.
- [23] 张蕾,王婷,张正伟. 荧光碳点在分析传感中的应用进展 [J]. 分析试验室, 2023, 42(11): 1540–1551.
- [24] YANG J C, LUO Z X, WANG M. Novel fluorescent nanocellulose hydrogel based on nanocellulose and carbon dots for detection and removal of heavy metal ions in water [J]. Foods, 2022, 11(11): 1619.
- [25] XU D, HUANG Y, MA Q, et al. A 3D porous structured cellulose nanofibrils-based hydrogel with carbon dots-enhanced synergetic effects of adsorption and photocatalysis for effective Cr(VI) removal [J]. Chemical engineering journal, 2023, 456: 141104.
- [26] WANG Z Q, CHENG F C, CAI H C, et al. Robust versatile nanocellulose/polyvinyl alcohol/carbon dot hydrogels for biomechanical sensing [J]. Carbohydrate polymers, 2021, 259: 117753.
- [27] DING Q Q, XU X W, YUE Y Y, et al. Nanocellulose-mediated electroconductive self-healing hydrogels with high strength, plasticity, viscoelasticity, stretchability, and biocompatibility toward multifunctional applications [J]. ACS Applied materials & interfaces, 2018, 10(33): 27987–28002.
- [28] 朱盼盼,张展华,张彤,等. 碳点荧光传感器的构建及其在环境污染分析中的应用 [J]. 中国科学(化学), 2022, 52(7): 1087–1100.
- [29] YUE Y, GU J, CHENG W, et al. Solid-liquid convertible hydrogel mediated by dual-functional cellulose nanofiber/Eu-dipicolinic acid/carbon dot complexes for high-precision sequential luminescence detection of cupric ion and oxytetracycline [J]. Composites science and technology, 2023, 232: 109854.
- [30] LUO Q Y, HE S, HUANG Y F, et al. Non-toxic fluorescent molecularly imprinted hydrogel based on wood-derived cellulose nanocrystals and carbon dots for efficient sorption and sensitive detection of tetracycline [J]. Industrial crops and products, 2022, 177: 114528.
- [31] YUE J, MIAO P, LI L, et al. Injectable carbon dots-based hydrogel for combined photothermal therapy and photodynamic therapy of cancer [J]. ACS Applied materials & interfaces, 2022, 14(44): 49582–49591.
- [32] CHEN T X, YAO T T, PENG H, et al. An injectable hydrogel for simultaneous photothermal therapy and photodynamic therapy with ultrahigh efficiency based on carbon dots and modified cellulose nanocrystals [J]. Advanced functional materials, 2021, 31(45): 2106079.
- [33] CHEN T X, YAO T T, PAN H, et al. One-step nano-architectonics of a multiple functional hydrogel based on cellulose nanocrystals for effective tumor therapy [J]. Nano research, 2022, 15(9): 8636–8647.
- [34] 徐振光,鲁诗言,李晓婷,等. 玉米淀粉/生物基碳点复合光转换薄膜的制备及性能 [J]. 精细化工, 2023, 40(3): 650–655.
- [35] GAN J, WU Y, YANG F, et al. UV-filtering cellulose nanocrystal/carbon quantum dot composite films for light conversion in glass windows [J]. ACS Applied nano materials, 2021, 4(11): 12552–12560.
- [36] KHOSHKALAMPOUR A, GHORBANI M, GHASEMPOUR Z. Cross-linked gelatin film enriched with green carbon quantum dots for bioactive food packaging [J]. Food chemistry, 2023, 404: 134742.
- [37] SI L, SHI Z K, HOU J Y, et al. Lignin-derived carbon dot/cellulose nanofiber films for real-time food freshness monitoring [J]. ACS Applied nano materials, 2022, 5(11): 16620–16632.
- [38] WU B L, ZHU G, DUFRESNE A, et al. Fluorescent aerogels based on chemical crosslinking between nanocellulose and carbon dots for optical sensor [J]. ACS Applied materials & interfaces, 2019, 11(17): 16048–16058.
- [39] LI P F, ZENG J S, WANG B, et al. Waterborne fluorescent dual anti-counterfeiting ink based on Yb/Er-carbon quantum dots grafted with dialdehyde nano-fibrillated cellulose [J]. Carbohydrate polymers, 2020, 247: 116721.
- [40] ZHANG Z, CHANG H, XUE B L, et al. Near-infrared and visible dual emissive transparent nanopaper based on Yb(III)-carbon quantum dots grafted oxidized nanofibrillated cellulose for anti-counterfeiting applications [J]. Cellulose, 2018, 25: 377–389.
- [41] LI R Y, LIANG F Y, HU X Y, et al. A versatile cellulose nanocrystal-carbon dots architecture: preparation and environmental/biological applications [J]. Carbohydrate polymers, 2022, 298: 120073.

责任编辑:周建军