

# 半纤维素衍生碳量子点的表面化学、功能化及其在智能响应材料中的应用

张雨婷 郭新<sup>(通讯作者)</sup> 王孝梅 许焯

苏州城市学院 光学与电子信息学院, 江苏省苏州市, 215104;

**摘要:** 半纤维素作为一种富含羟基、羧基等活性官能团的天然多糖, 为碳量子点的绿色合成提供了可持续前驱体。由其衍生的碳量子点不仅具有优异的水溶性、低毒性和可调节荧光特性, 更因其独特的表面化学结构而展现出对外界刺激的高度敏感性。通过调控热解或水热条件、引入杂原子掺杂或进行后修饰功能化, 可精准设计其表面官能团组成与电子结构, 从而优化光学性能并赋予特定识别或响应能力。这类功能化碳量子点在 pH、温度、金属离子、生物分子或光刺激下表现出可逆的荧光变化, 已被广泛应用于智能传感、环境监测、信息加密、靶向药物递送及柔性响应器件等领域。深入理解其表面化学与响应机制, 有助于推动生物质基纳米材料在智能系统中的高价值应用。

**关键词:** 半纤维素; 碳量子点; 表面化学; 功能化; 智能响应材料; 荧光探针; 生物质纳米材料

**DOI:** 10.69979/3041-0673.26.03.052

## 引言

在全球倡导绿色低碳与可持续发展的背景下, 利用可再生生物质资源开发高性能功能材料成为研究热点。半纤维素作为木质纤维素中结构多样、反应活性高的组分, 含有大量羟基、醛基和糖醛酸单元, 是制备碳量子点的理想天然前驱体。由此获得的碳量子点不仅继承了半纤维素的亲水性和生物相容性, 其表面丰富的含氧官能团还为后续化学修饰和性能调控提供了广阔空间。更重要的是, 这些表面基团对外界环境变化(如酸碱度、离子浓度、温度或特定分析物)具有显著响应性, 使材料具备“感知—反馈”功能, 契合智能响应材料的核心需求。近年来, 通过表面功能化策略, 半纤维素衍生碳量子点已在荧光传感、防伪标签、可控释放系统及柔性电子等领域展现出独特优势。然而, 其表面化学结构与响应行为之间的构效关系仍需系统阐明, 以指导材料的理性设计与应用拓展。

## 1 半纤维素衍生碳量子点的制备

### 1.1 原料选择与处理

原料选择与处理是制备高性能半纤维素衍生碳量子点(CQDs)的关键前提。半纤维素来源广泛, 可从木材、农业废弃物(如玉米芯、甘蔗渣、麦麸)、竹材或制浆黑液中提取, 不同来源的半纤维素在单糖组成(如木糖、甘露糖、葡萄糖醛酸等)、支化度及分子量上存

在显著差异, 直接影响所得CQDs的碳核结构与表面官能团分布。为确保产物的一致性与可控性, 需对原料进行系统预处理: 首先通过碱提、酸水解或蒸汽爆破等方法从木质纤维素中高效分离半纤维素, 并去除残留的纤维素和木质素杂质; 随后可通过超滤、透析或乙醇沉淀等手段纯化, 获得高纯度半纤维素组分。部分研究还对半纤维素进行适度降解(如酶解或温和酸解), 以降低其聚合度, 提高碳化过程中的反应均一性。此外, 原料中天然存在的羧基或引入的氧化基团(如通过TEMPO氧化)可作为内源性表面修饰位点, 在碳化过程中自动生成具有特定功能的含氧/含氮官能团, 减少后续改性步骤。因此, 科学选择半纤维素来源并优化前处理工艺, 不仅决定了CQDs的产率与荧光性能, 更对其表面化学特性及后续在智能响应材料中的功能适配性产生深远影响。

### 1.2 碳量子点的表征

对半纤维素衍生碳量子点(CQDs)的系统表征是揭示其结构-性能关系、指导功能化设计及智能响应应用的基础。通常需结合多种分析手段进行多维度表征: 透射电子显微镜(TEM)用于观察其形貌、粒径分布与晶格结构, 多数半纤维素CQDs呈类球形, 尺寸在2-10 nm之间, 部分呈现非晶或弱结晶特征; X射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)可进一步分析其石墨化程度与缺陷密度。在表面化学方面, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

和 X 射线光电子能谱(XPS)能有效识别表面官能团(如 -OH、-COOH、C=O、C-O-C 等)及其元素组成,尤其可确认氧、氮等杂原子的掺杂状态;核磁共振(NMR)则有助于解析碳骨架及官能团连接方式。光学性能方面,紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)揭示电子跃迁特性,荧光光谱(PL)用于评估发射波长、量子产率及激发依赖性行为,而时间分辨荧光衰减可反映辐射/非辐射复合机制。此外,Zeta 电位测量可判断其胶体稳定性与表面电荷性质。这些表征结果共同构建了 CQDs 从微观结构到宏观性能的完整图谱,为理解其在 pH、离子或分子刺激下的响应机制提供关键依据,进而支撑其在智能传感、防伪或药物控释等领域的精准应用设计。

## 2 半纤维素衍生碳量子点的表面化学

### 2.1 表面官能团分析

半纤维素衍生碳量子点(CQDs)的表面官能团是决定其溶解性、荧光特性、生物相容性及对外界刺激响应能力的核心因素。由于半纤维素本身富含羟基(-OH)、羧基(-COOH)以及少量醛基和糖醛酸单元,在碳化过程中,这些基团部分保留或进一步氧化、重组,形成以含氧官能团为主的复杂表面化学结构。通过 X 射线光电子能谱(XPS)可定量分析 C、O、N 等元素比例,并解析 C-O、C=O、O-C=O 等键合状态;傅里叶变换红外光谱(FTIR)则能直观识别特征吸收峰,如  $3400\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰对应羟基和氨基伸缩振动, $1720\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属为羧基或羰基, $1600\text{ cm}^{-1}$  附近可能源于芳香骨架或共轭结构。这些亲水性官能团不仅赋予 CQDs 优异的水分散性和低细胞毒性,更使其表面带负电(由去质子化的羧基贡献),易于与金属离子、阳离子分子或聚合物基质相互作用。尤为重要的是,-COOH 和 -OH 等基团具有 pH 敏感性,在不同酸碱环境中发生质子化/去质子化转变,引起表面电荷和电子结构变化,从而调控荧光强度或波长,构成 pH 响应机制的基础。此外,这些活性位点也为后续共价功能化(如酰胺化、酯化)或非共价修饰(如静电吸附、氢键组装)提供锚定点,实现对特定分析物(如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、葡萄糖)的选择性识别。因此,深入解析表面官能团的种类、密度与分布,是理性设计智能响应型 CQDs 材料的前提。

### 2.2 表面化学性质研究

半纤维素衍生碳量子点(CQDs)的表面化学性质直

接决定了其在溶液中的稳定性、光学行为及与外界环境的相互作用机制,是实现智能响应功能的关键基础。这类 CQDs 通常具有高度亲水的表面,源于半纤维素前驱体中保留或转化而来的富含氧官能团(如羟基、羧基、羰基等),使其在水相中表现出优异的分散性和胶体稳定性。其表面电荷特性可通过 Zeta 电位测定进行评估,在中性或碱性条件下常呈负电性,这不仅抑制了颗粒团聚,还增强了与带正电物质(如金属离子、阳离子聚合物或生物分子)的静电相互作用。此外,表面官能团的质子化/去质子化行为赋予 CQDs 显著的 pH 依赖性:在酸性环境中,羧基质子化导致表面电荷减少,可能引发荧光猝灭或红移;而在碱性条件下,去质子化增强电子供体效应,往往提升荧光强度。这种可逆的表面化学变化构成了 pH 响应型智能材料的设计原理。同时,表面存在的孤对电子和  $\pi$  共轭结构也使其易于与特定金属离子(如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )发生配位或电子转移,产生选择性荧光响应。更进一步,表面化学性质还影响 CQDs 与聚合物基质(如壳聚糖、聚乙烯醇)的相容性,决定其在复合薄膜、水凝胶或微胶囊等智能载体中的分布与功能释放行为。因此,系统研究其表面酸碱性、电荷状态、亲疏水性及反应活性,对于精准调控 CQDs 在传感、成像、药物递送等智能响应场景中的性能至关重要。

## 3 半纤维素衍生碳量子点在智能响应材料中的应用

### 3.1 光响应材料

半纤维素衍生碳量子点(CQDs)因其可调谐的荧光特性、优异的光稳定性及表面丰富的活性官能团,在光响应智能材料领域展现出独特优势。这类 CQDs 通常具有强紫外-可见光吸收能力和明亮的可见光或近红外荧光发射,其发光行为可通过表面态调控实现对外部光刺激的动态响应。一方面,CQDs 自身可作为光敏单元,在特定波长光照下产生激发态电子或活性氧物种(ROS),用于触发光控药物释放、光动力治疗或光催化反应;另一方面,通过与光响应聚合物(如偶氮苯、螺吡喃类材料)复合,CQDs 可作为荧光信号报告器,将光致分子构型变化(如顺反异构)转化为可检测的荧光强度或颜色变化,实现可视化光传感。此外,利用其表面羟基或羧基与光敏基团共价连接,可构建“光开关”型荧光探针——在光照下发生光裂解或光交联,导致表面电荷或共轭结构改变,从而调控荧光“开/关”状态。此类材料

已应用于信息加密、防伪标签、可重写光学存储及柔性光电器件中。特别值得注意的是,半纤维素来源的CQDs具有良好的生物相容性和环境友好性,使其在可穿戴光响应传感器和生物体内光控系统中更具应用潜力。通过精准设计表面化学结构与光敏组分的耦合方式,有望开发出响应速度快、循环稳定性高、功能多样化的新型光响应智能材料。

### 3.2 力学响应材料

尽管碳量子点(CQDs)本身并非典型的力学响应单元,但半纤维素衍生CQDs凭借其丰富的表面官能团和优异的界面相容性,在构建力学响应型智能复合材料中发挥着关键作用。这类材料通常以柔性聚合物(如聚乙烯醇、壳聚糖、水凝胶或弹性体)为基体,将CQDs作为荧光探针或增强填料均匀分散其中。当材料受到拉伸、压缩、弯曲或剪切等外力作用时,内部聚合物网络结构发生形变,导致CQDs之间的间距、聚集状态或与基体的相互作用发生变化,从而引起荧光强度、波长或寿命的可逆改变,实现“力致荧光响应”例如,在拉伸过程中,CQDs可能从聚集态转变为分散态,减少聚集诱导猝灭效应,使荧光增强;反之,压缩可能导致局部浓度升高而荧光减弱。此外,半纤维素CQDs表面的羟基和羧基可与聚合物基体形成氢键或共价交联,不仅提升复合材料的力学性能(如强度、韧性),还增强了应力传递效率,使荧光信号对微小形变更敏感。这种“感知-反馈”机制已被应用于柔性应变传感器、可穿戴健康监测设备、智能电子皮肤及结构健康监测系统。通过调控CQDs的表面化学修饰程度与在基体中的分布,可进一步优化其力学响应灵敏度、线性范围和循环稳定性,为开发高性能、可视化、生物友好的力学响应智能材料提供新路径。

## 4 未来研究方向与发展趋势

### 4.1 功能化策略的拓展

功能化策略的拓展是提升半纤维素衍生碳量子点(CQDs)在智能响应材料中性能与应用广度的核心手段。基于其表面丰富的羟基、羧基等活性位点,可采用多种化学或物理方法实现定向功能化。共价修饰是最常用策略,例如通过酰胺化、酯化或点击化学将特异性识别基团(如冠醚、巯基、适配体或分子印迹聚合物)接枝到CQDs表面,赋予其对特定金属离子(如 $Hg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ )、

生物分子(如葡萄糖、多巴胺)或pH变化的高选择性响应能力。非共价功能化则利用静电作用、 $\pi-\pi$ 堆积或氢键将功能性染料、聚合物或纳米材料(如石墨烯、金属有机框架)与CQDs复合,构建能量转移或电子转移体系,实现荧光增强、比率传感或多模态响应。此外,杂原子掺杂(如N、S、P共掺杂)可在碳核或表面引入新的电子态,调控能带结构,显著提升量子产率和环境敏感性。近年来,仿生功能化也逐渐兴起,例如模拟细胞膜结构构建两亲性CQDs,或引入酶响应肽段实现生物微环境触发释放。更进一步,通过将功能化CQDs嵌入水凝胶、液晶、电纺纤维或3D打印支架等智能载体中,可实现对外界刺激(光、热、力、化学信号)的多维协同响应。这些不断拓展的功能化策略不仅丰富了半纤维素CQDs的表面化学内涵,也为其在精准传感、靶向诊疗、智能包装及柔性电子等前沿领域的深度应用奠定了坚实基础。

### 4.2 在新型智能响应材料中的应用探索

半纤维素衍生碳量子点(CQDs)凭借其可调控的表面化学、优异的荧光性能及良好的生物相容性,正被广泛探索应用于多种新型智能响应材料体系中。在柔性可穿戴传感器领域,功能化CQDs被嵌入水凝胶、弹性体或纺织纤维中,通过力致荧光变化实时监测人体运动、脉搏或呼吸,实现无源、可视化健康追踪。在智能包装与食品安全方面,CQDs与pH敏感聚合物复合制成薄膜,可随食品腐败释放的胺类气体改变荧光颜色,提供直观的新鲜度指示。在信息防伪与加密领域,利用CQDs对紫外光、湿度或特定溶剂的响应特性,开发出多级防伪油墨和可重写荧光纸,兼具高安全性和环境友好性。在生物医学智能系统中,经靶向修饰的CQDs可构建“诊疗一体化”平台:在肿瘤微环境(如低pH、高GSH)刺激下释放药物并同步成像;或作为光热/光动力治疗剂,在近红外光照下产生活性氧实现精准杀伤。此外,CQDs还被集成到环境响应型软体机器人和自修复材料中,通过光或离子触发形变或修复行为。这些前沿应用充分体现了半纤维素CQDs作为“绿色智能单元”的潜力——不仅响应机制多样、信号输出直观,且源于可再生资源,契合可持续发展理念。未来,通过多刺激协同响应设计与器件集成优化,其在下一代智能材料中的应用边界将进一步拓展。

## 5 结论

半纤维素衍生碳量子点作为一类源于可再生生物质的绿色纳米材料,凭借其独特的表面化学结构、优异的光学性能及良好的生物相容性,在智能响应材料领域展现出广阔前景。通过精准调控其表面官能团组成与功能化策略,可实现对pH、光、力、离子及生物分子等多种刺激的灵敏、可逆响应。当前研究已将其成功应用于柔性传感、智能包装、信息防伪、靶向药物递送及环境监测等新兴场景,体现了“从生物质到智能材料”的高值转化路径。未来,需进一步深化表面化学与响应机制的构效关系研究,推动多刺激协同响应体系的设计,并加强与柔性电子、软体机器人等前沿领域的交叉融合。同时,注重规模化制备工艺与实际应用环境的适配性,将有助于加速半纤维素碳量子点从实验室走向产业化,为可持续智能材料的发展提供绿色、高效的新范式。

#### 参考文献

- [1]陈勇,贾云,陈世兰.新型温度响应智能材料——聚N,N-二乙基丙烯酰胺的研究[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2008,(06):47-51. DOI:10.19406/j.cnki.cqkjxyxbzkb.2008.06.015.
- [2]巨晓洁,谢锐,汪伟,等.基于冠醚的离子识别响应型智能材料研究新进展[J].化工学报,2013,64(01):261-267.
- [3]郭贤鹏.刺激响应性智能器件的制备及智能材料微

驱动的研究[D].北京化工大学,2013.

[4]刘弈含.基于表面活性剂特性参数构建的温度响应智能材料与性能研究[D].山东大学,2022. DOI:10.27272/d.cnki.gshdu.2022.001002.

[5]彭新文.功能化半纤维素高效合成及其材料应用研究[D].华南理工大学,2012.

作者简介:张雨婷(2004.7—),女,汉族,江苏沭阳人,苏州城市学院本科生,主要研究方向:通信工程。

郭新(1986.2—),女,汉族,山东聊城人,苏州城市学院,副教授,主要研究方向:功能纳米材料的合成与应用。

王孝梅(2003.4.一),女,汉族,贵州遵义人,苏州城市学院本科,主要研究方向:新能源材料与器件。

许焯(2004.11—),女,汉族,江苏常州人,苏州城市学院本科生,主要研究方向:光电信息科学与工程。

基金项目:1.项目类别:国家自然科学基金预研项目,项目名称:(校级下达)N掺杂碳量子点的荧光增强机制及其在电致发光,项目编号:31502X0724

2.项目类别:国家级大学生创新创业训练计划,项目名称:半纤维素基碳量子点的制备、掺杂及其光学性能调控,项目编号:202413983017Z