

## Artigo

**Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações****Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.\****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1306-1346. Data de publicação na Web: 26 de fevereiro de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Carbon Quantum Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications**

**Abstract:** Carbon quantum dots (CQDs) were accidentally discovered in 2004, and since then have attracted considerable research interest due to their unique properties and potential technological applications. In addition to the excellent biocompatibility, their properties confer controlling the emission of light and multiphoton absorption, which can be potentially used in materials for light emitting devices (LEDs), solar photovoltaic devices, for photocatalytic degradation of dye molecules and also bioimagens and detection as nanoprobos. With nearly ten years of development, considerable progress has been made in methods for synthesizing CQDs and in the understanding of their properties. This review describes the main chemical methods used for their obtention, the investigation of their properties together with their most important technological applications.

**Keywords:** Carbon quantum dots; carbon nanodots; nanomaterials.

**Resumo**

Pontos quânticos de carbono (PQCs) foram acidentalmente descobertos em 2004, e desde então tem atraído um considerável interesse de pesquisas, devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações tecnológicas. Além da excelente biocompatibilidade, suas propriedades conferem controle da emissão de luz e de absorção de multifótons, que podem ser potencialmente usadas em materiais para dispositivos emissores de luz (LED), dispositivos fotovoltaicos, fotocatalise para a degradação de moléculas de corante e também em bioimagens e detecção como nanossondas. Após dez anos de desenvolvimento, um considerável progresso tem sido feito nos métodos de síntese de PQCs e na compreensão das suas propriedades. Esta revisão descreve os principais métodos químicos usados para sua obtenção, além da investigação das suas propriedades e as aplicações tecnológicas mais importantes.

**Palavras-chave:** Pontos quânticos de carbono; nanopontos de carbono; nanomateriais.

\* Universidade Federal de São João del-Rei, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

✉ [schiavon@ufs.br](mailto:schiavon@ufs.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20150073](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150073)

## Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações

Cláudia Emanuele Machado, Kayo O. Vieira, Jefferson Luis Ferrari, Marco Antônio Schiavon\*

Universidade Federal de São João del-Rei, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

\* [schiavon@ufsj.edu.br](mailto:schiavon@ufsj.edu.br)

*Recebido em 11 de outubro de 2014. Aceito para publicação em 24 de fevereiro de 2014*

1. **Introdução**
2. **Métodos de sínteses de pontos quânticos de carbono**
  - 2.1. Síntese química de pontos quânticos de carbono
3. **Propriedades físicas e químicas: composição e estrutura**
4. **Propriedades dos pontos quânticos de carbono**
  - 4.1. Propriedades de absorbância e fotoluminescência
  - 4.2. Propriedades de fotoestabilidade química e tempo de vida
  - 4.3. Propriedades de transferência eletrônica fotoinduzida
  - 4.4. Propriedades de eletroquimioluminescência (ECL)
5. **Aplicações de pontos quânticos de carbono**
  - 5.1. Aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos
  - 5.2. Aplicações fotocatalíticas
  - 5.3. Aplicações em bioimagens e como sensores analíticos
6. **Considerações finais**

### 1. Introdução

Pontos quânticos (PQs), também conhecidos como semicondutores nanocristalinos (NCs), após excitação por radiação eletromagnética produzem um par elétron-buraco conhecido como éxciton. Este éxciton sofre um forte confinamento

quântico nas três dimensões do espaço, o que confere aos PQs algumas propriedades ópticas interessantes tais como a forte dependência de emissão em função do tamanho das partículas. Uma das propriedades mais importantes dos PQs é a sua fotoluminescência. Atualmente, os PQs são usados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e em aplicações biomédicas.<sup>1</sup> No entanto, a maioria das rotas sintéticas

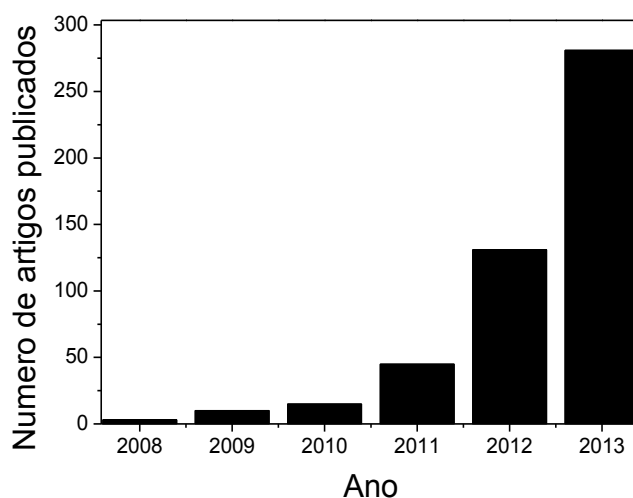
para obtenção dos PQs empregam metais pesados como o cádmio. Conseqüentemente, pode representar sérias limitações para as suas aplicações, devido à conhecida toxicidade e potencial risco ambiental associado a este metal. Portanto, a busca de substitutos mais benignos que os PQs que contém esses metais e com propriedades similares é muito importante, frente às aplicações desses materiais.<sup>1-3</sup>

Atualmente, grande interesse tem surgido em nanomateriais de carbono devido às suas propriedades únicas.<sup>4</sup> Pode-se dizer que as descobertas dos nanotubos de carbono por Iijima em conjunto com os fulerenos descobertos por Kroto, Smalley e Curl em 1985, juntamente com o grafeno, abriram uma nova fronteira na química e na física do carbono.<sup>5,6</sup> Esses nanomateriais de carbono têm sido considerados um tópico quente na pesquisa atual.<sup>4</sup>

Uma nova classe de nanomateriais de carbono recentemente descoberta são os pontos quânticos de carbono (PQCs). De forma acidental, foram obtidos pela primeira vez em 2004 durante o processo de purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese.<sup>7</sup> Desde então, estes materiais têm sido conhecidos na literatura como *carbon dots*, *carbon*

*nanodots*, *carbon quantum dots* e frequentemente são chamados de *C-dots*. Inúmeros grupos de pesquisa têm preparado e estudado esses nanomateriais para vislumbrar uma melhor compreensão sobre as origens do seu comportamento fotofísico, melhores rotas sintéticas, e no desenvolvimento de novas aplicações para estes nanomateriais emergentes.<sup>8</sup>

Desde a sua origem, avanços nas pesquisas deste nanomateriais têm aumentado cada vez mais ao longo dos anos. Este crescimento é descrito pelo gráfico estatístico de publicações indexadas na base de dados *Web of Science* no período de 2008 a 2013, que aborda trabalhos sobre a obtenção sintética, propriedades e diferentes aplicações dos PQCs, como apresentado na Figura 1. Essa representação foi elaborada pela contagem dos trabalhos que continham no título as palavras chaves *carbon dots*, *carbon nanodots*, *carbon quantum dots* e *C-dots*, na base de dados *Web of Science*. Um número de cerca de 490 artigos científicos foram encontrados entre 2008 e 2013. O decorrente interesse foi mais expressivo a partir dos anos de 2012 e tende a aumentar ainda mais devido a compreensão das suas propriedades estarem ainda na fronteira das pesquisas.



**Figura 1.** Gráfico estatístico de publicações indexadas na base de dados *Web of Science* no período de 2008 a 2013 referentes aos PQCs

Comparado com nanocristais inorgânicos, PQs, os nanocristais orgânicos, PQCs, estão a emergir como um novo tipo de nanomaterial fotoluminescente que oferece atributos semelhantes, como o pequeno tamanho inferior de 10 nm, emissão de luminescência dependente do comprimento de onda, resistência a fotodegradação e a facilidade de bioconjugação.<sup>8,9</sup> Entretanto, os PQC's têm se mostrado como uma viável alternativa aos tradicionais PQs por empregarem rotas sintéticas de baixo custo e menos exaustivas, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar e baixa toxicidade ambiental e biológica.<sup>3,6,8-10</sup> Além disso, por possuir versátil modificação superficial a partir da presença de grupos de superfície, boa solubilidade em solventes polares e extensa absorção óptica em todo o comprimento de onda visível e regiões próximas ao infravermelho tornam os PQC's sensibilizadores potencialmente úteis para diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos sensores e fotocatalise.<sup>6,11-14</sup>

Considerados como a nova estrela dos nanomateriais de carbono, os PQC's possuem uma forte intensidade de luminescência e são tipicamente caracterizados pela dependência do comprimento de onda. Outras propriedades ópticas fascinantes, tais como, transferência eletrônica fotoinduzida, eletroquimioluminescência (ECL), e eficiência quântica, tornam estes nanomateriais cada vez mais interessantes para aplicações tecnológicas.<sup>9</sup> Recentemente, muitos esforços têm sido gastos para maior compreensão da fotoluminescência dos PQC's. Embora as origens de fotoluminescência ainda não sejam completamente compreendidas, resultados já relatados apontam que as propriedades de fotoluminescência dos PQC's possam ser atribuídas ao efeito de confinamento quântico devido aos tamanhos nanométricos das partículas, diferentes armadilhas emissivas na superfície e pela recombinação radiativa de éxcitons, podendo ou não ocorrer aumento na intensidade após a passivação.<sup>3,7,8</sup>

Quanto à estrutura, os PQC's são compostos basicamente de uma nanopartícula gráfica *quasi*-esférica de uma mistura de carbonos  $sp^2$  que se encontram confinados em um núcleo funcionalizado com uma variedade de grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos na superfície da nanopartícula.<sup>1,8,15,16</sup> Por possuírem caráter  $sp^2$ , que é uma característica de grafites nanocristalinos, os PQC's podem ser considerados parentes próximos aos pontos quânticos de grafeno. Além disso, são caracterizados por conter menor quantidade de carbono com maior conteúdo de oxigênio. Consequentemente, por causa do seu alto teor de oxigênio, também podem ser referidos como nanopartículas carbogênio.<sup>8,17-19</sup> Tipicamente, os PQC's contem porções de ácidos carboxílicos em sua superfície que lhe conferem uma excelente solubilidade e adequação para subsequente funcionalização com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas.<sup>8</sup>

Outro nanomaterial à base de carbono recentemente descobertos são os nanodiamantes, que por serem similares aos PQC's quanto ao tamanho e funcionalidade de superfície, podem muitas vezes ser confundidos.<sup>8</sup> No entanto, nanodiamantes diferem dos PQC's quanto ao método de preparação. Normalmente, os nanodiamantes podem ser produzidos pela moagem dos microdiamantes, por deposição de vapor químico, processos de ondas de choque, ou detonação, enquanto que os PQC's podem ser obtidos pelos métodos de síntese elucidados neste trabalho. Além disso, grande parte da estrutura dos nanodiamantes geralmente é composta por cerca de 98% de carbono e resíduos de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, possuindo um núcleo hibridizado  $sp^3$  e com pequenas quantidades de carbono gráfico sobre sua superfície.<sup>8</sup> Quanto à fotoluminescência, este nanomateriais emitem a partir de defeitos pontuais, particularmente o local de vacância que se encontra carregado negativamente pelo nitrogênio, o que reflete na sua forte absorção em 569 nm e emissão próxima de

700 nm.<sup>8</sup>

Embora haja interesse crescente em estudos relacionados com PQC's nos últimos anos, como observado na Figura 1, trabalhos que apresentem estes novos nanomateriais na língua portuguesa ainda são escassos. Cabe assegurar que existem trabalhos na literatura que trazem com riqueza os recentes avanços dos PQC's.<sup>7,8</sup> Nesta revisão, resumimos as várias rotas sintéticas utilizadas para a obtenção, principalmente os métodos químicos e a elucidação das propriedades que conferem as características únicas aos PQC's. Além disso, propomos uma abordagem da aplicação dos PQC's em pesquisas de interesse atual, como no desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, fotocatalíticos, sensores como nanossondas e bioimagens.

## 2. Métodos de sínteses de pontos quânticos de carbono

Até o presente momento, a maioria das pesquisas relacionadas à PQC's têm se voltado, principalmente, para o estudo sobre os métodos de síntese. Os métodos desenvolvidos podem ser classificados em dois tipos de acordo com os precursores utilizados, isto é, métodos *top-down* e métodos *bottom-up*. Nos métodos *top-down*, os PQC's são preparados a partir de precursores de carbono maiores, tais como diamante, grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafite. Já nas abordagens *bottom-up* os PQC's são sintetizados a partir de precursores moleculares, como ácido cítrico, glicose e resina, que podem adicionalmente, ser purificados por meio de centrifugação, diálise, eletroforese, ou outra técnica de separação.<sup>1,8,18-20</sup> No entanto, é importante ressaltar, que a necessidade de complicadas condições de síntese como tempo, consumo de energia, matérias-primas caras e/ou instrumentos, dificulta a preparação de grandes quantidades de PQC's com qualidade adequada. Essa situação é mais acentuada quando se aplica as abordagens *top-down*.

Por outro lado, as abordagens *bottom-up* permitem a preparação de nanoestruturas com menos defeitos e composições químicas mais homogêneas.<sup>21</sup>

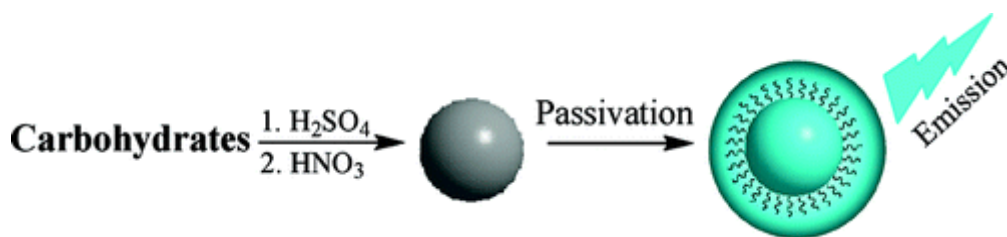
Os métodos de síntese de PQC's também podem ser classificados em dois grupos principais: métodos químicos e métodos físicos. Os métodos químicos incluem síntese eletroquímica,<sup>22-25</sup> combustão,<sup>26,27</sup> oxidação ácida,<sup>19,28</sup> hidrotérmico,<sup>29</sup> pirólise térmica,<sup>30-33</sup> destruição de fulerenos e nanotubos de carbono,<sup>34</sup> dentre outros.<sup>35,36</sup> Os métodos físicos incluem descarga de arco voltaico,<sup>37,38</sup> ablação a laser,<sup>3,39,40</sup> e tratamento com plasma.<sup>36</sup> Neste artigo descrevemos brevemente alguns métodos químicos para obtenção de PQC's.

### 2.1. Síntese química de pontos quânticos de carbono

Peng *et al.*<sup>19</sup> prepararam PQC's luminescentes usando carboidratos, glicose, sacarose e amido como materiais de partida. Durante a síntese, ácido sulfúrico foi usado para produzir materiais carbonáceos a partir da desidratação, seguido do tratamento com ácido nítrico para promover a divisão em nanopartículas individuais de PQC's (também chamado pelos autores de carbogênio luminescentes, devido ao seu teor de oxigênio) e a remoção de todos os sais, a partir de uma purificação por diálise. A obtenção de PQC's luminescentes foi concluída pela passivação das nanopartículas de carbono com compostos terminados em amina, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamina (TTDDA,) etilenodiamina, oleilamina, e bis(3-aminopropil)politerminada(etilenoglicol) (PEG<sub>1500N</sub>) tendo a amostra com TTDDA apresentado um rendimento quântico superior quando excitado em 360 nm, conforme esquematizado na Figura 2. Essa etapa de passivação foi realizada pela mistura do composto terminado em amina com as nanopartículas carbono em aquecimento de 120°C e atmosfera de nitrogênio e, novamente, submetidos a uma purificação por diálise. Embora os materiais

carbonáceos e a sua suspensão aquosa não exibiram qualquer fotoluminescência detectável, após o refluxo dos materiais carbonáceos em uma solução de ácido nítrico por 12 horas, a solução resultante exibiu uma fraca fotoluminescência. Também foi relatado que o tratamento prolongado de ácido nítrico resultou em um deslocamento do comprimento de onda do máximo de emissão para o azul, possivelmente devido à

diminuição do tamanho das partículas. Além disso, depois que o material foi submetido à passivação, um grande aumento na intensidade de fotoluminescência foi alcançado, confirmado pela melhora do rendimento quântico de 0,01 para 0,13%. Este aumento foi associado à conversão dos grupos carboxílicos na superfície dos PQC's em grupos amida durante o processo de passivação.

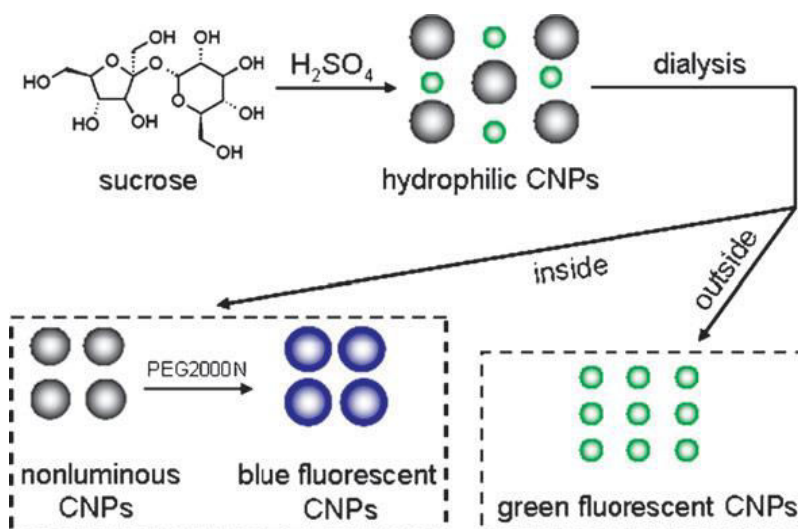


**Figura 2.** Representação esquemática da síntese e passivação dos PQC's luminescentes. (Reprodução da ref. 19 com autorização Copyright© 2009 American Chemical Society)

A síntese de PQC's luminescentes na região do verde com alto rendimento preparada por carbonização controlada de sacarose, sem a passivação da superfície, foi descrita por Zang e colaboradores.<sup>28</sup> Esse método é uma maneira conveniente para sintetizar PQC's hidrofílicos com rendimentos elevados (50%) usando apenas adição de ácido sulfúrico, seguido de neutralização da solução com NaOH e diálise para a remoção dos sais e da sacarose restante. As soluções obtidas fora e dentro do saco de diálise foram recolhidas separadamente. PQC's luminescentes verdes foram obtidos pela

evaporação da solução externa para a remoção da água. Quanto aos PQC's hidrofílicos da solução interna do saco de diálise, estes não apresentaram fluorescência de forma eficaz, e a funcionalização de superfície com compostos com diamina terminais (PEG<sub>2000N</sub>), podem gerar materiais que emitem na região do azul, conforme o esquema apresentado na Figura 3. Além disso, por demonstrarem uma grande facilidade na obtenção e não toxicidade, estes PQC's tornaram-se adequados para uma grande variedade de aplicações em marcação biológica e formação de imagem.

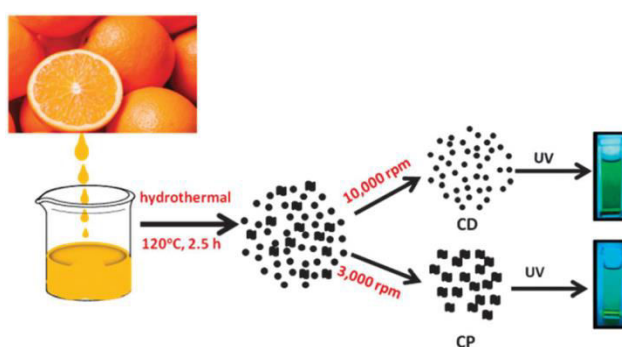




**Figura 3.** Esquema do processo de síntese de PQC's luminescentes na região do verde e azul. (Reprodução da ref. 28 com autorização Copyright© 2010 Royal Society of Chemistry)

PQCs altamente fotoluminescentes com um rendimento quântico de 26% foram preparados por Sahu e colaboradores.<sup>41</sup> A síntese ocorreu em uma única etapa por tratamento hidrotérmico a partir da introdução do suco de laranja com etanol em uma linha de autoclave de teflon a 120°C durante 2,5 horas, como apresentado na ilustração da Figura 4. Os grupos orgânicos que não reagiram foram removidos após a lavagem da solução castanho escuro resultante com diclorometano. A purificação

dos PQC's foi promovida a partir da centrifugação submetida a 3000 rpm da solução aquosa e os autores obtiveram um precipitado com PQC's menos fluorescentes e diâmetros de 30-50 nm. A solução sobrenadante quando adicionado um excesso de acetona e submetida a uma centrifugação com velocidade de 10.000 rpm resultou em PQC's altamente fluorescentes com tamanho médio de 1,5-4,5 nm com diâmetros bem menores comparados às partículas separadas com menor velocidade de centrifugação.



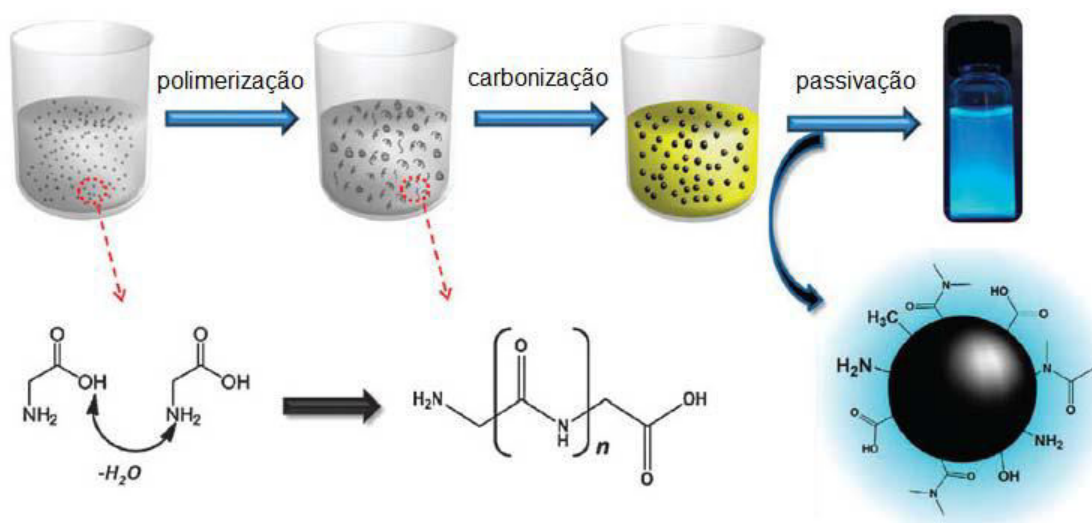
**Figura 4.** Esquema da formação dos PQC's a partir do tratamento hidrotérmico de suco de laranja. (Reprodução da ref. 41 com autorização Copyright© 2010 Royal Society of Chemistry)

Chang *et al.*<sup>42</sup> demonstraram uma abordagem simples em uma única etapa usando o método hidrotérmico para a preparação de PQC's altamente solúveis em água e fotoluminescentes a partir de

compostos orgânicos de baixo custo, tais como 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TRIS), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), glicina e cadaverina. Os compostos orgânicos foram aquecidos individualmente

em uma autoclave a 300 °C durante 2 horas, e sofreram em seguida etapas de centrifugação de 3000 rpm durante 10 minutos e diálise para a remoção de partículas grandes ou aglomeradas. Além disso, foi observado que o aumento da temperatura de calcinação de 300-500°C não levou a qualquer aumento na produção da quantidade de nanomateriais de carbono, uma vez que as soluções de PQC's possuíam o mesmo comprimento de onda de emissão fotoluminescência; entretanto, pequenas

diminuições de intensidade ocorriam com o aumento da temperatura. Inicialmente, as moléculas se unem por meio de ligação de hidrogênio, conforme o esquema da Figura 5. Em seguida, durante o aquecimento ocorre a desidratação e a polimerização e uma etapa rápida de nucleação seguida por passivação. Os núcleos resultantes crescem pela difusão de solutos para as superfícies das partículas. E a passivação ocorre por meio de grupos funcionais do precursor molecular.



**Figura 5.** Esquema modelo de crescimento para PQC's de glicina através de desidratação, de polimerização, carbonização, e passivação. (Reprodução da ref. 42 com autorização Copyright© 2012 Royal Society of Chemistry)

PQC's altamente luminescentes na região do azul foram preparados em uma única etapa via pirólise por Pan e colaboradores.<sup>43</sup> A pirólise ocorreu a partir de EDTA dissódico dihidratado, EDTA-2Na·2H<sub>2</sub>O, calcinado a 400°C em um forno em um período de 2 horas sob velocidade de aquecimento de 10 °C/min. e uma taxa de fluxo de N<sub>2</sub> de 0,1 L/min. Foram diluídos com acetona e separados por centrifugação com rendimentos quânticos de 31,6% com aumentos para 36,2% e 40,6% após recozimento em atmosfera de N<sub>2</sub> e em ar, respectivamente. Os PQC's apresentaram emissão fortemente dependente do pH, solvente, spin e comprimento de onda de

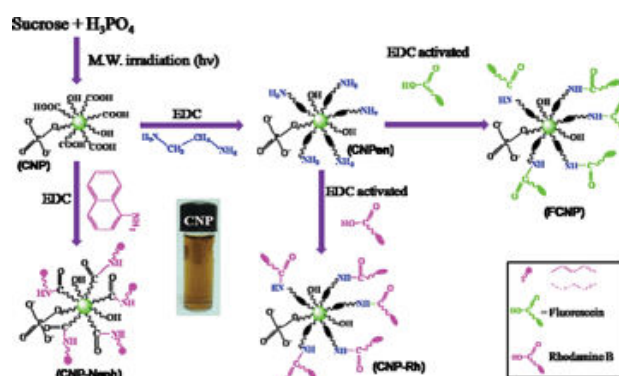
excitação. EDTA-2Na·2H<sub>2</sub>O foi escolhido como o precursor principalmente por conter ânions carboxilato relativamente estáveis, uma vez que íons carboxilatos podem permanecer ligados a superfície dos PQC's durante a pirólise em baixa temperatura, formando PQC's solúveis em água.

PQC's com propriedades fotoluminescentes obtidas em uma única etapa via a síntese por forno de micro-ondas foram descritas por Chandra e colaboradores.<sup>31</sup> A preparação dos PQC's ocorreu a partir da sacarose que serviu como fonte de carbono e do ácido fosfórico, como agente oxidante quando submetidos ao aquecimento em um forno de micro-ondas a



100 W com duração de 3 minutos e 40 segundos. A purificação deste material foi realizada por sucessivas lavagens e centrifugação e a secagem em um forno a vácuo de 400°C, conforme a representação esquemática na Figura 6. PQC's de fácil dispersão em água, álcool e acetona e em solventes orgânicos como DMF e DMSO foram preparadas. Foi observado que as propriedades de fluorescência destas nanopartículas sintetizadas estão intimamente relacionadas com os tempos de irradiação, uma vez que a luminescência aumenta até atingir um máximo de 3 minutos e 40 segundos com redução em tempos maiores. A avaliação do aumento da fluorescência dos PQC's quando submetidos à funcionalização dos corantes orgânicos, fluoresceína, rodamina B e  $\alpha$ -naftilamina foi

realizada pela comparação da intensidade dos PQC's com aqueles funcionalizados e com os respectivos corantes. Como resultado, a maior luminescência foi descrita para PQC's-fluoresceína em comparação com as demais amostras. Quando excitados em 225 nm, um aumento da intensidade foi revelado para PQC's-fluoresceína, apresentando uma banda centrada em 454,5 nm com o aumento da intensidade da banda em relação à fluoresceína, com banda larga em 515,7 nm e os PQC's, com uma banda aguda em 454,5 nm. Além disso, todas as amostras mostraram emissão verde quando irradiados por luz UV e têm sido introduzidas com sucesso na fração enriquecida de células de eritrócitos de sangue humanos saudáveis, por promoverem uma diminuição da citotoxicidade.



**Figura 6.** Representação esquemática da síntese e funcionalização das nanopartículas de carbono luminescentes. (Reprodução da ref. 31 com autorização Copyright© 2011 Royal Society of Chemistry)

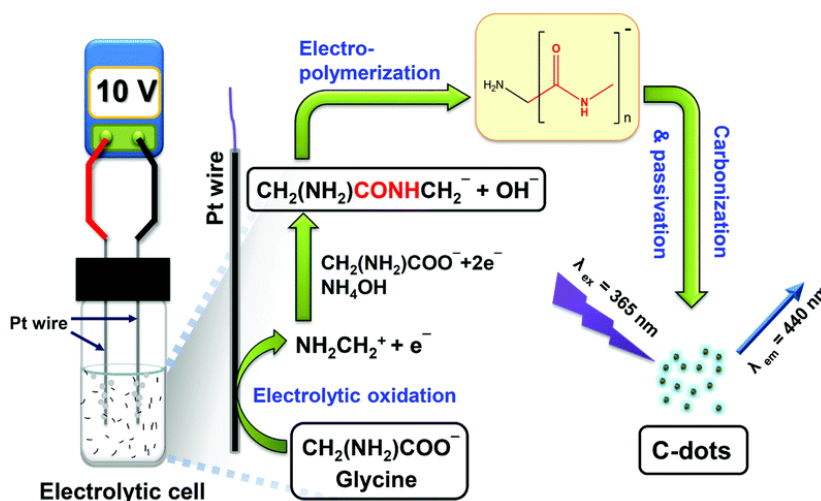
A preparação de PQC's usando o método de combustão foi relatado por Vinci *et al.*<sup>44</sup> Na sua síntese, os PQC's foram coletados partir da fuligem produzida pela chama durante a combustão de óleo de parafina. A fuligem foi recolhida usando uma placa de alumínio ou placa de vidro no topo da chama, sendo então misturada com um oxidante e submetida a refluxo durante 24 horas para oxidar as superfícies das partículas. Em seguida o precipitado obtido foi submetido a uma filtração, diálise e liofilização para promover a purificação dos PQC's. Devido à complexidade da amostra, a aplicação da cromatografia líquida de alto desempenho de

permuta aniônica (AE-HPLC) mostrou-se necessária para promover o fracionamento e análise dos componentes isolados das nanopartículas de carbono derivado de fuligem. Estes materiais mostraram variação no comprimento de onda de fotoluminescência em relação ao tempo de eluição no cromatograma. As espécies com tempo de eluição maiores apresentaram fotoluminescência em comprimentos de onda mais longos comparados com as espécies com tempo de eluição menores.

A partir do método eletroquímico, Wang e colaboradores<sup>21</sup> promoveram a síntese de PQC's altamente fluorescentes com elevados

valores de rendimentos quânticos próximos a 55% quando partiram de precursores orgânicos de baixo custo e não tóxicos, como a glicina. A obtenção PQC's foram realizados em solução aquosa sob condições alcalinas de NaOH em condições ambientes durante 2 horas. Quando um potencial entre os eletrodos de platina de 10V foi aplicado, foi observado a oxidação da glicina que levou à formação de íons imônio ( $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CONHCH}_2^-$ ). Posteriormente, uma reação de amidação ocorreu entre os íons com as moléculas de glicina oxidada remanescentes em solução.

Os PQC's altamente luminescentes foram formados quando os íons ( $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CONHCH}_2^-$ ) sofreram as etapas eletro-polimerização, carbonização, e passivação para formar os PQC's altamente fluorescentes, conforme apresentado na Figura 7. Foi constatado que este método utilizado exigia muito menos energia em relação ao que é exigido em outros métodos sintéticos para a síntese destes materiais. Aplicações na detecção da hemoglobina em manchas de sangue e impressões digitais puderam ser empregadas a estes nanomateriais.



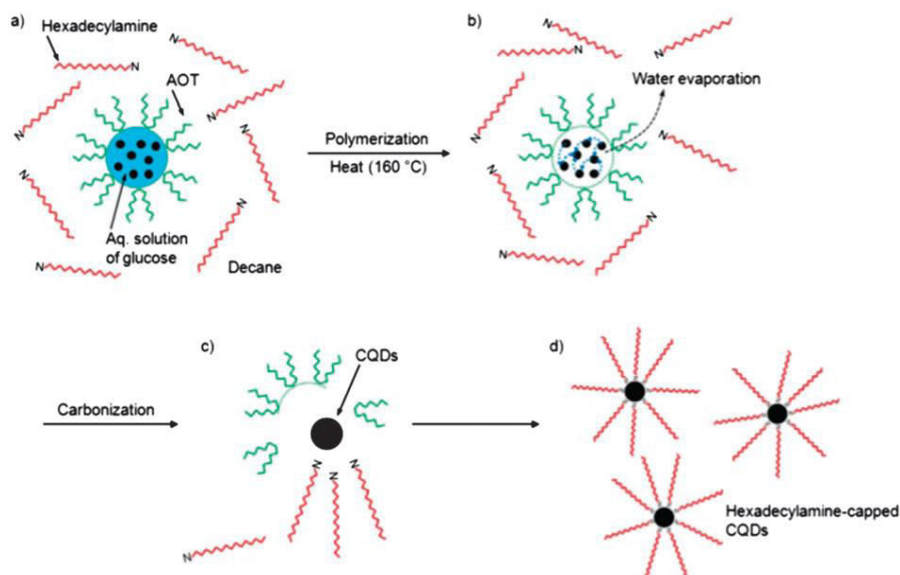
**Figura 7.** Etapas para a formação PQC's a partir da glicina por eletro-polimerização, carbonização, e passivação. (Reprodução da ref. 21 com autorização Copyright© 2014 Royal Society of Chemistry)

Rhee *et al.*<sup>15</sup> desenvolveu um método de síntese usando micelas como nanoreator para produzir PQC's altamente luminescentes, com rendimento quântico máximo de 35% no comprimento de onda de excitação 360 nm. PQC's foram preparados por meio da carbonização da glicose em micelas reversas e por uma passivação na superfície, como representado na Figura 8. Essas micelas puderam ser formadas pela glicose (fase aquosa), dodecano (fase de óleo) e pelo bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio (AOT, como surfactante) (Figura 8.a). A polimerização condensada sofrida pelas moléculas de glicose, sob ação do calor, foram responsáveis pela formação de

oligossacarídeos dentro das micelas. A confirmação da ocorrência dessa etapa foi descrita pela visualização de mudança na coloração da solução transparente incolor para a cor laranja (Figura 8.b). A formação dos PQC's pôde ser confirmada pela carbonização; esta etapa é induzida pela desidratação intramolecular de oligossacarídeos pela evaporação crítica da água. A carbonização pôde promover o enfraquecimento da ligação do AOT e a água levando ao desaparecimento das micelas. Embora também seja possível a adesão do AOT aos grupos hidroxila na superfície da PQC's para inibir a agregação indesejável (Figura 8.c). A etapa de passivação dos PQC's

preparados ocorreu instantaneamente pelo excesso de hexadecilamina (HDA), confirmados pela visualização de uma solução castanha escura homogênea (Figura 8.d). Este método químico oferece controle

de tamanho e distribuição de tamanhos estreita sem o uso de qualquer método de separação, uma vez que o tamanho pode ser controlado pela razão molar entre a água e o surfactante.



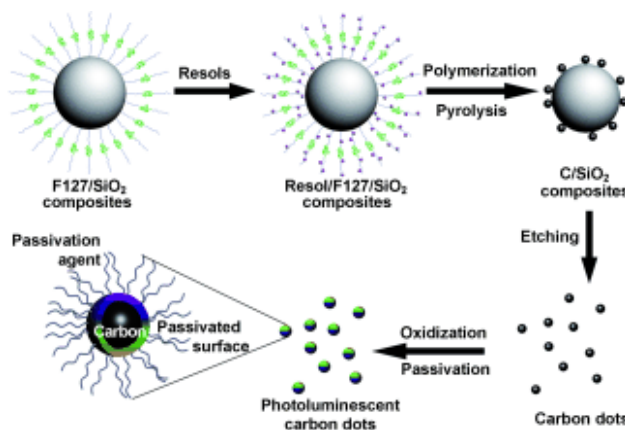
**Figura 8.** Ilustração representativa da síntese de PQC's usando micelas reversas: (a) formação de água-em-óleo de micelas inversas, (b) polimerização hidrolítica, (c) carbonização, e (d) passivação na superfície por hexadecilamina. (Reprodução da ref. 15 com autorização Copyright© 2012 Royal Society of Chemistry)

No trabalho desenvolvido por Li e colaboradores,<sup>9</sup> a síntese dos PQC's ocorre com o auxílio de um suporte para o crescimento, com o intuito de bloquear a aglomeração das nanopartículas durante o tratamento de alta temperatura. Os PQC's com diâmetro de 1,5-2,5 nm foram obtidos a partir de esferas de sílica modificada com surfactantes e resóis como precursor de carbono, conforme proposto na Figura 9. Os PQC's foram preparados partindo da modificação das esferas de sílica com F127, um copolímero tribloco anfílico ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  com  $\text{PM} = 12.600$ ; sendo EO = óxido de etileno, PO = óxido de propileno), seguidos de uma redispersão em meio aquoso básico. Quando os resóis, resinas, fenol e formaldeído com  $\text{PM} < 500$  foram adicionados, a formação dos compostos resol/F127/ $\text{SiO}_2$  foi obtida, uma vez que o F127 serviu como um aglutinante entre as esferas de sílica e os resóis pela presença de

grupos hidróxi por meio de ligações de hidrogênio. Esta ligação garantiu que a polimerização ocorresse na superfície da  $\text{SiO}_2$ , em vez da ocorrência na solução. A obtenção dos compósitos de carbono/sílica foi alcançada pela subsequente etapa de calcinação sob atmosfera de argônio com duração de 2 horas a  $900^\circ\text{C}$ . Um tratamento posterior com solução de  $\text{NaOH}$   $2\text{molL}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$ , durante 48 h, foi promovido para obtenção dos PQC's que encontravam-se presos nas esferas de sílica. A adição de  $\text{HNO}_3$  foi submetida para realizar o tratamento do excesso de  $\text{NaOH}$  seguida de diálise. O resultado foi à obtenção de material amorfo confirmado pelo espectro Raman que revela que os PQC's possuem tanto carbono do tipo  $sp^2$  quanto  $sp^3$ . Também foi avaliado a fotoluminescência dos PQC's quando submetidos à passivação com  $\text{PEG}_{1500\text{N}}$  a partir do tratamento com ultrassom, sob aquecimento a  $120^\circ\text{C}$  com duração de 72

horas. Estes PQC's passivados mostraram um amplo espectro de absorção UV/Vis e de forte luminescência no azul sob excitação em 365 nm com espectros de emissão largos, de 430 a 580 nm, com uma dependência em

relação a comprimentos de onda de excitação. Além disso, os PQC's passivados têm demonstrado boa biocompatibilidade tornando-os agentes em potencial para aplicações em bioimagem.



**Figura 9.** Processo da síntese de pontos de carbono fotoluminescentes a partir de esferas de sílica modificadas. (Reprodução da ref. 9 com autorização Copyright© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.)

No trabalho proposto por Wu e colaboradores,<sup>45</sup> hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) foram preparados a partir de precursores arenos dendríticos de diferentes tamanhos, obtidos pela cicloadição Diels-Alder e reações de ciclotrimerização, quando submetidos a ciclodesidrogenação oxidativa por FeCl<sub>3</sub> para promover a planarização dos dendrímeros polifenílicos ramificados. Embora estes materiais tenham apresentado uma baixa solubilidade, as moléculas de grafite demonstraram uma boa correlação com o tamanho molecular, geometria e empilhamento.

Até o momento, uma variedade de vias sintéticas tem empregado os métodos *bottom-up* para a obtenção de PQC's. Estes métodos possuem vantagem como, baixo custo e abundância dos precursores moleculares, baixa temperatura, e por serem métodos sustentáveis. No entanto, há vários métodos que podem necessitar de ácidos fortes, condições hidrotermais (alta pressão), ou equipamento especiais.<sup>46</sup>

Embora os PQC's tenham se mostrado potenciais substitutos aos tradicionais PQs

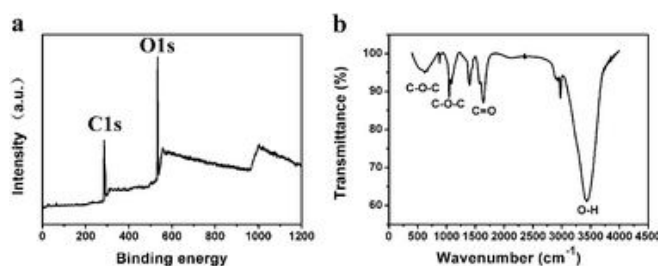
inorgânicos, a cinética de formação dos PQC's desvia do modelo La Mer devido à irreversibilidade da carbonização.<sup>47,48</sup> Os PQC's apresentam uma distribuição de tamanho bastante ampla em comparação com PQs inorgânicos. Além disso, a sua taxa de nucleação mais lenta do que a taxa de crescimento estimula a formação de cristais ou pedaços, o que piora a qualidade do produto e a fotoluminescência. Para contornar o problema de distribuição de tamanho, geralmente são usados processos de seleção de tamanho exaustivos, como por exemplo, a cromatografia líquida para que possa obter o tamanho desejado, o que impõe limitações na aplicação prática dos PQC's.<sup>15,46</sup> Por essa razão, o desenvolvimento de métodos que possibilitem maior controle de tamanho, tornou-se de suma importância.

### 3. Propriedades físicas e químicas: composição e estrutura

As composições químicas dos PQC's preparados por refluxo de fuligem de vela com ácido nítrico apresentaram, pela técnica de análise elementar, após a purificação, composição (36,8% de C, 5,9% H, 9,6% N, 44,7% O) muito distinta da fuligem de vela bruta (91,7% de C, 1,8% H, 1,8% N, 4,4% O).<sup>27</sup> A diferença é decorrente do fato dos PQC's possuírem maior teor de oxigênio, devido em parte, à presença de grupos carbonila, confirmado pela presença do estiramento C=O em  $1721\text{ cm}^{-1}$  por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $\text{C}^{13}$  mostraram três tipos de sinais de carbono: ligações C=C externas, ligações C=C internas e ligações C=O. Notavelmente, não foi encontrado evidência de carbono com hibridação  $sp^3$ . Por microscopia de força atômica, foi demonstrado que os PQC's possuem tamanhos semelhantes de aproximadamente 1 nm de altura, sendo este valor significativamente menor do que a maioria dos PQC's.

Li *et al.*<sup>49</sup> a partir de resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X

(XPS) indicaram que PQC's obtidos via síntese eletroquímica contém principalmente carbono e oxigênio (Figura 10a), e não foram detectadas impurezas observáveis. Além disso, os autores determinaram os grupos funcionais contidos na superfície dos PQC's. Os resultados de IVTF (Figura 10b) indicaram que a superfície dos PQC's contém grupos hidrófilos como os grupos hidroxila e carboxílicos, semelhantes aos encontrados em outros trabalhos.<sup>17,50,51</sup> As bandas em cerca de  $3400$ ,  $3000$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações das ligações de C-OH, C-H, e C=O. Também foram detectadas as vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de C-O-C ( $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ) dos grupos carboxilato.<sup>40,52</sup> Especula-se que estes grupos hidrófilos podem surgir devido à oxidação das nanopartículas de carbono, obtida sob condições eletroquímicas; a introdução de tais grupos funcionais é o fator decisivo para a origem das bandas de emissão dos PQC's. A presença dos grupos ricos em O na superfície conferem solubilidade em meio aquoso e proporciona vantagens adicionais para posterior funcionalização. Além disso, devido à presença destes grupos podem também ser bem dispersos em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e acetonitrila.



**Figura 10.** a) Espectro de XPS dos PQC's e b) Espectro de IVTF dos PQC's. (Reprodução da ref. 49 com autorização Copyright© 2011 American Chemical Society)

Bandas características de PQC's preparados pelo método hidrotérmico puderam ser confirmadas por IVTF pela incorporação dos grupos funcionais na superfície, provenientes dos precursores, glicina, 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-

diol (TRIS), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e cadaverina.<sup>42</sup> As bandas em  $3200$ - $3550\text{ cm}^{-1}$  foram correspondentes às vibrações de estiramento O-H e em  $1610\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações de estiramento ligação C=O, e mostraram-se comuns a todos



os PQC. Já a deformação da vibração do grupo  $-CH_2-$  foi atribuída às bandas  $1350-1470\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1510, 1560,$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento de amida II e amida I, e em  $1455\text{ cm}^{-1}$  característico de amida III, do estiramento da ligação C-N. Por titulação ácido-base, as quantidades de resíduos funcionais de grupos carboxílicos e aminoácidos nos PQC foi de  $17,2\text{ mg mL}^{-1}$ , apresentando  $0,071\text{ mmol}$  de grupos carboxílicos e  $0,061\text{ mmol}$  de grupos amino nesta amostra. Estes resultados confirmam a existência de nanoestruturas passivadas com alta quantidade de oxigênio, característico dos PQC. Além disso, por análise elementar encontraram para todos os PQC diferentes composições elementares de C, H, O e N por serem dependentes do material de partida. A estrutura dos PQC pode ser verificada pelos padrões de difração de raios X (DRX) com exibição de duas reflexões sobrepostas em  $18,26^\circ$  referente ao pico amplo, revelando a natureza amorfa dos PQC e em  $23,82^\circ$  correspondente ao pico de difração  $d_{002} = 3,4\text{ \AA}$ , sendo atribuído ao carbono altamente desordenado, semelhante ao espaçamento da malha de grafite.<sup>19,53,54</sup> Os espectros Raman dos PQC exibiram duas bandas em cerca de  $1340-1348$  e  $1551-1560\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à banda D ( $sp^3$ ), que está associada com as vibrações de átomos de carbono com ligações oscilantes no plano de terminação de grafite desordenado ou de carbono vítreo e a banda G ( $sp^2$ ), correspondente ao modo  $E_{2g}$  do grafite, relacionada com a vibração  $sp^2$  dos átomos de carbono ligados em uma rede hexagonal bidimensional.<sup>9,14</sup>

A composição dos PQC funcionalizados com poliamina (BPEI) a partir dos resultados de XPS revelou que este nanomaterial contém principalmente carbono, nitrogênio e oxigênio. A presença de um pico característico de ligação C-C  $sp^2$  que aparece em  $284,5\text{ eV}$ , sugere que estruturas de grafite estejam presentes no material. Quanto à cristalinidade, o padrão de DRX revelou um halo centrado a  $0,41\text{ nm}$ , o que é consistente com (002) espaçamento de rede de materiais à base de carbono com desordem

turbostrática.<sup>55</sup> Por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) encontrou-se que estes nanomateriais são nanocristais monodispersos com morfologia esférica, diâmetro médio de  $6,2\text{ nm}$  e espaçamento de rede de  $0,212\text{ nm}$ , que é consistente com o plano (100) do grafite. Já a funcionalização desses PQC foi confirmada por IVTF. A presença de muitas bandas características de absorção de BPEI (NH de  $3440$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$ ,  $CH_2$  de  $2950$  e  $2820\text{ cm}^{-1}$ , CN  $1122\text{ cm}^{-1}$ ), mas quase nenhuma identificação de absorções características de precursor ácido cítrico indicam que a maior parte do precursor pode ser carbonizada durante a pirólise, enquanto que a BPEI se manteve estável. Além disso, a presença de nova banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$  associada à ligação amida ( $-CONH-$ ) pode indicar que o BPEI deve ser revestido na superfície das PQC pelas ligações amida. Contudo é esperado que estes nanomateriais preparados sejam nanocristais de grafite funcionalizados.<sup>1</sup>

## 4. Propriedades dos pontos quânticos de carbono

### 4.1. Propriedades de absorbância e luminescência

A assinatura clássica de confinamento quântico é a observação da absorção óptica ou propriedade de fotoluminescência, dependentes do tamanho.<sup>7,56-58</sup> PQC com propriedades de absorbância óptica com valores em uma faixa de absorções próximas têm sido obtidos por diferentes métodos, embora um deslocamento no comprimento de onda de absorbância tenham sido relatados.

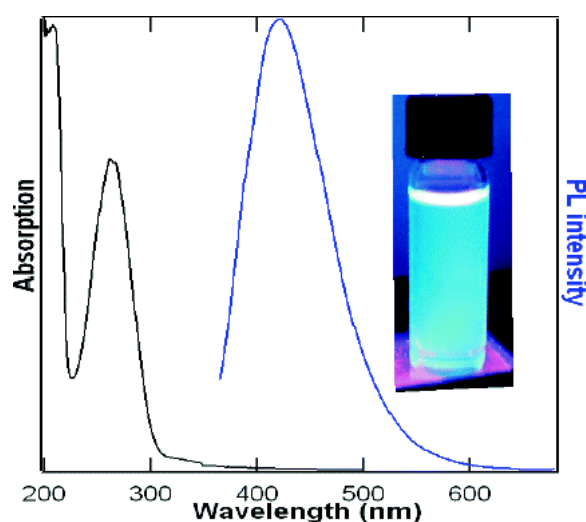
PQC preparados eletroquimicamente a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) revelaram absorção a  $270\text{ nm}$  (energia de  $4,59\text{ eV}$ ) correspondente a primeira banda e uma estreita faixa de



largura à meia altura (FWHM) de 50 nm (energia de 0,86 eV), demonstrados na Figura 11.<sup>25</sup>

Banda de absorção máxima em 367 nm, próximo de seu comprimento de onda de excitação, foi encontrada para PQC's produzidos por carbonização térmica.<sup>59</sup> Os espectros de absorção no UV-visível típico do NPC's preparados por uma etapa de tratamento alcalino ou ácido assistida por ultrassom mostraram uma banda na região de 250-300 nm. Essas bandas correspondem à absorção característica de um sistema  $\pi$  aromático, semelhante ao dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, com deslocamento da transição  $\pi$ - $\pi^*$  em decorrência da conjugação estendida na estrutura de PQC's.<sup>20</sup> PQC's obtidos via micro-

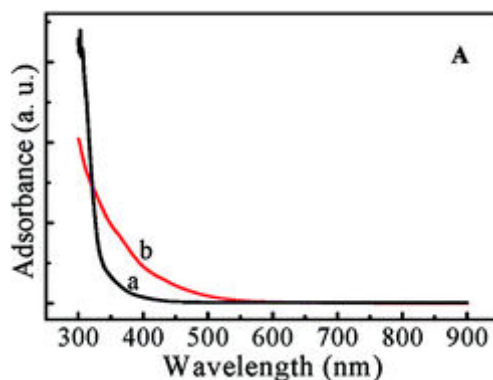
ondas apresentaram absorções em torno de 260nm com deslocamentos para comprimentos de onda mais curtos de 265,5 nm  $\rightarrow$  253,5 nm sob variações no tempo de síntese de 4 a 14 minutos. Entretanto, o deslocamento batocrômico diminuiu de 262 nm  $\rightarrow$  254 nm quando maior quantidade de sal de fosfato foi adicionada.<sup>30</sup> Alterações nos valores de comprimentos de onda da absorbância dos PQC's produzidos por oxidação ácida foram notados quando submetidos a passivação por 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina (TTDDA) ou organossilanos, conforme mostrado na Figura 12a.<sup>19</sup> Tipicamente, os PQC's são conhecidos por mostrarem uma forte absorção óptica na região do UV, com uma cauda que se estende para a faixa visível.<sup>3,8</sup>



**Figura 11.** Espectros UV-vis e espectros de fotoluminescência sob excitação em 365nm de PQC's em solução aquosa. À direita, imagem da solução iluminado por uma lâmpada de UV. (Reprodução da ref. 25 com autorização Copyright© 2007 American Chemical Society)

Considerada uma das características mais fascinantes de PQC's por causa do seu extenso campo em aplicações, as suas propriedades de fotoluminescência possuem uma interessante característica de dependência do comprimento de onda de emissão e da intensidade com o comprimento de onda de excitação.<sup>7,60</sup> Especula-se que as propriedades de fotoluminescência dos PQC's sejam atribuídas pelo efeito quântico devido aos diferentes tamanhos de partículas, diferentes

armadilhas emissivas na superfície e pela recombinação radiativa de éxcitons. Até o momento, um entendimento sobre o mecanismo exato de luminescência dos PQC's ainda são controversos e mais esclarecimentos tornam-se necessários.<sup>3,7,8</sup> Similarmente, a intensidade de luminescência PQC's pode ser atribuída à influência de grupos funcionais usados para a passivação da superfície. Embora pouco compreendido, tal efeito parece estar relacionado com o método de síntese.<sup>7,8</sup>



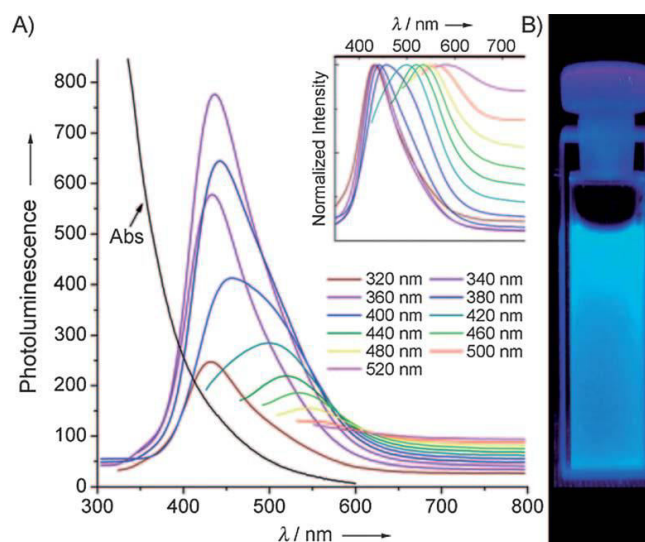
**Figura 12.** Espectros de absorção de PQC's preparados a partir de glicose, antes (a) e após (b) a passivação TTDDA. (Reprodução da ref. 19 com autorização Copyright© 2009, American Chemical Society)

PQC's preparados por ablação a laser indicaram que os materiais de carbono dificilmente afetam as propriedades fotoluminescência; a distribuição de tamanho do PQC's permaneceu praticamente constante.<sup>61</sup> No entanto, o estado de superfície dos PQC's pode desempenhar um papel importante na fotoluminescência. PQC's na presença de PEG<sub>200N</sub> apresentam fotoluminescência quando excitados em 420 nm com banda em 490 nm. Nenhum sinal de fotoluminescência ocorreu quando PQC's foram formados na água e apenas alguns radicais de metila e carboxilas estavam presentes na superfície. Mais porções carboxilas na superfície formadas após a oxidação em ácido perclórico, ainda resultaram em fraca fotoluminescência. Somente após a incubação da passivação em PEG<sub>200N</sub> por tratamento térmico, os PQC's eram capazes de produzir forte emissão de fotoluminescência.

A fotoluminescência dos PQC's passivados com PEG<sub>1500N</sub> foram atribuídos por Sun *et al.* a presença de armadilhas de energia emissivas na superfície passivada.<sup>3</sup> Após a passivação superficial, os PQC's exibiram forte fotoluminescência, uma vez que as armadilhas emissivas de energia devem existir um confinamento quântico de energia na superfície da partícula com uma grande

relação entre a superfície passivada com o volume da partícula para exibirem forte fotoluminescência. A evidência foram rendimentos quânticos com valores inferiores para partículas maiores de carbono de 30-50 nm de diâmetro médio, sendo considerados muito menos luminescentes que partículas menores.

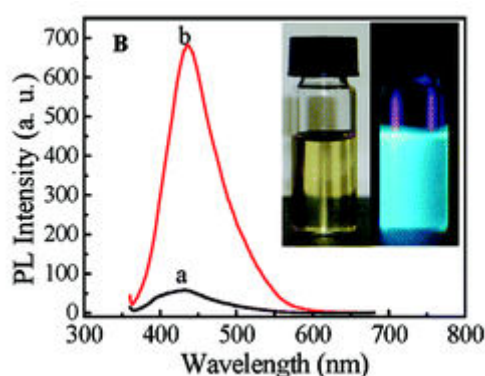
PQC's obtidos por esferas de sílica com suporte foram descritos por Liu *et al.*<sup>9</sup> PQC's somente tornaram-se luminescentes após a passivação orgânica, PEG<sub>1500N</sub>, com forte luminescência no azul sob excitação em 365 nm com espectros de emissão largos, de 430 a 580 nm, com uma dependência em relação a comprimentos de onda de excitação, proposto na Figura 13. Eles correlacionaram a forte luminescência à presença de armadilhas de superfície ao efeito da passivação que estabiliza a energia de superfície, tornando-as emissivas.<sup>3</sup> A exigência de passivação da superfície de fotoluminescência é aparentemente necessária tanto para PQC's,<sup>3</sup> quanto para PQ's,<sup>62</sup> sendo associada a recombinação radiativa de excitons. A fotoluminescência dos PQC's não surge somente em razão dos diferentes tamanhos na amostra, mas também a partir de uma distribuição de diferentes armadilhas na superfície.



**Figura 13.** Espectros de absorção de UV-Vis e de emissão registrados com diferentes comprimentos de onda de excitação 320-520 nm, (com incrementos de 20 nm) de pontos quânticos de carbono com superfície passivado com PEG<sub>1500N</sub> em água. Fotografia de PQC's sob excitação em 365 nm. (Reprodução da ref. 9 com autorização Copyright© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.)

A passivação de superfície tem um papel fundamental na forte fotoluminescência dos PQC's. A intensidade de fotoluminescência das PQC's é elevada consideravelmente quando passivadas por TTDDA, conforme mostrado na Figura 14.<sup>19</sup> Segundo Peng *et al.*,<sup>19</sup> PQC's fluorescentes com diferentes tamanhos e distribuições de armadilha para energia de superfície, obtidos por diferentes condições de tratamento síntese e materiais de partida, mostraram fotoluminescência

dependentes do comprimento de onda, embora especula-se que não seja completamente devido ao tratamento do reagente de passivação. Entretanto, a forte luminescência dos PQC's pode ser atribuída à presença de armadilhas de energia de superfície, que após a passivação dos PQC's, passam a ter uma armadilha com energia favorável para aumentar a sua fotoluminescência.<sup>3,19</sup>



**Figura 14.** Espectros de emissão de PQC's preparados a partir de glicose, antes (a) e após (b) a passivação TTDDA. Imagem da solução de PQC's (à esquerda) sob luz ambiente e luz UV de 365 nm. (Reprodução da ref. 19 com autorização. Copyright© 2009 American Chemical Society)

Por outro lado, Zou e colaboradores,<sup>25</sup> verificaram que nenhuma passivação foi necessária para ocorrer a fotoluminescência dos PQC's produzidos a partir do método de oxidação eletroquímica de MWCNTs com comprimento de onda de emissão dependente na região do azul centrada em 410 nm quando excitado a 365 nm, como demonstrado na Figura 13.

PQC's luminescentes derivados do grafeno, também conhecidos por GQC's, foram produzidos pelo método hidrotérmico assistida por micro-ondas (MAH) tendo a origem de suas propriedades de fotoluminescência provenientes da influência dos grupos contidos na sua superfície sem qualquer etapa de passivação. Tang *et al.*<sup>63</sup> revelam que apesar dos GQC's exibirem típicas propriedades dependentes do comprimento de onda de excitação como esperado em pontos quânticos baseados em carbono, o comprimento de onda de emissão é independente do tamanho dos GQDs. A presença de diferentes grupos funcionais sobre os GQC's podem ser responsáveis pelos diferentes locais emissores com diferentes níveis de energia, o que explica o fenômeno de emissão dependente de excitação. As propriedades ópticas únicas dos GQDs são atribuídas à camada de auto-passivação na superfície dos GQDs.<sup>59,63</sup>

Eda e colaboradores<sup>64</sup> propuseram que os responsáveis pela intensidade da luminescência azul são provenientes da recombinação radiativa de pares elétron-buraco de aglomerados de carbono  $sp^2$  que estão presentes na matriz  $sp^3$  nos nanomateriais carbono-oxigênio. Estes materiais são derivados quimicamente do óxido de grafeno e a intensidade de fotoluminescência variava com o tratamento de redução, sendo os responsáveis pela intensidade da luminescência azul. A intensidade de fotoluminescência está correlacionada com a evolução dos domínios  $sp^2$  durante o tratamento de redução.

Outros mecanismos aceitos para a ocorrência da luminescência foram descritos Li *et al.*<sup>14</sup> Eles propuseram que a forte

emissão de PQC's vem a partir do fragmento de tamanho quântico de grafite. OS PQC's foram submetidos a um tratamento com plasma de hidrogênio para remover os oxigênios da superfície de grafite. Nenhuma alteração evidente, antes e depois do plasma de hidrogênio, foi verificada nos espectros de fotoluminescência e nos espectros de Raman. Cálculos teóricos mostraram a dependência do HOMO-LUMO na diferença no tamanho dos fragmentos de grafeno. À medida que o tamanho do fragmento aumentava a diferença diminuía gradualmente.<sup>65</sup> Concluindo que a forte emissão de PQC's vem do tamanho da estrutura de grafite em vez dos grupos funcionais, ou seja, da superfície do carbono-oxigênio.

Embora o mecanismo exato para a forte luminescência dos PQC's ainda não seja bem esclarecido, cada vez mais novos estudos tem sido produzidos para a maior compreensão do fator chave para a ocorrência da emissão de fotoluminescência. Sobretudo, os fatores que particularmente podem influenciar na forte intensidade de luminescência.

A preparação de PQC's com altos valores de rendimento quântico de fotoluminescência ( $\phi_f$ ) é ainda um desafio quando comparados com os pontos quânticos inorgânicos tradicionais que apresentam valores elevados. Abordagens como a passivação e a dopagem são aplicadas para melhorar a fotoluminescência dos PQC's. Vários polímeros orgânicos contendo os grupos funcionais amina e ácidos carboxílicos são utilizados para a passivação da superfície, além da introdução de heteroátomos na superfície química por meio da dopagem tem sido relatados. Fatores que modificam o ambiente próximo a superfície dos PQC's também podem influenciar na intensidade de luminescência destes nanomateriais, como pH e a força iônica.

O  $\phi_f$  reflete o brilho de emissão da fotoluminescência dos PQC's. Os valores de  $\phi_f$  estão intimamente relacionados com método de síntese e a superfície química envolvida.<sup>3,8</sup> PQC's preparados por ablação a laser, com

tamanho de 5 nm, e dependentes do comprimento de onda de excitação, revelaram valores de  $\phi_f$  de 4% a 10%, cuja variação provavelmente foi dependente da eficácia da reação e da passivação da superfície.<sup>3</sup>

PQCs com luminescência azul e verde apresentaram valores de  $\phi_f$  0,5%.<sup>6</sup> Este baixo valor pode provavelmente, estar relacionado com as vias concorrentes não-radiativas eficientes envolvendo o relaxamento vibracional ativado por alta frequência dos modos de superfície do núcleo. Nenhuma passivação foi requerida para ocorrência da fotoluminescência.<sup>66</sup>

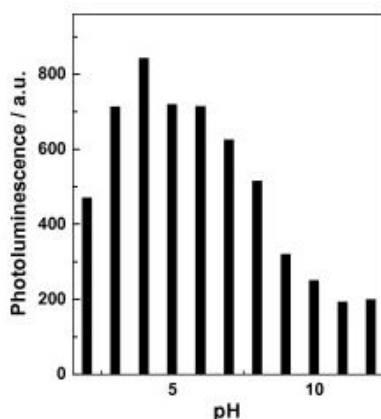
A presença de elementos na superfície química responde com aumentos nos valores de  $\phi_f$ .<sup>59</sup> Os PQCs sintetizados via método de carbonização térmica por uma mistura de etilenoglicol-bis (2-aminoetil éter) -N, N, N', N'-tetra-acético (EGTA) e tris(hidroximetil) aminometano (Tris), com  $\phi_f$  de 28% mostrou-se elevado em comparação a outros métodos *bottom up*.<sup>62,67,68</sup> Este alto valor pode ser explicado pela formação de ligações amida, a partir do precursor EGTA durante a passivação dos PQCs, que cria uma armadilha com energia favorável para aumentar a sua fotoluminescência, confirmada por IVTF.<sup>69</sup> A presença do número elevado de grupos hidroxila na superfície, fornecida pelo Tris e pelos grupos carbonila que são transformados nos grupos hidroxilas durante a síntese, também podem ser responsáveis pelo aumento do  $\phi_f$ .<sup>7,59</sup>

Além disso, valores de  $\phi_f$  de 14,7% para PEG<sub>1500N</sub>passivado foram comparáveis aos PQs com estruturas do tipo caroço casca de InP-ZnS de baixa toxicidade de 10-15%,<sup>70</sup> e para PQCs por ablação a laser de 4-10%.<sup>3</sup> Já os PQCs obtidos via tratamento hidrotérmico apresentaram  $\phi_f$  com valores de 30,6%; 26,0%; 26,6% e 5,4% para glicina, TRIS, EDTA

e cadaverina respectivamente, bem como, característica hidrofílica. Entretanto, o elevado rendimento possa ser explicado pela presença de compostos que incorporam grupos amino e ácido carboxílico sendo adequados para a preparação de PQCs altamente fotoluminescentes e solúveis em água.<sup>42</sup>

Por outro lado, alteração das condições que interferem a superfície passivada dos PQCs como o pH podem afetar suas propriedades de luminescência.<sup>27</sup> A influência do pH foi observada, ao variar o pH em uma faixa de valores de 5-9 do PEG<sub>1500N</sub>-passivado com  $\phi_f$  de 14,7%. Embora apenas uma ligeira diminuição dos rendimentos quânticos de 11% e 12,1% tenha ocorrido, estes PQCs mostraram-se estáveis nesta faixa de pH.<sup>9</sup>

Dong e colaboradores<sup>1</sup> encontraram uma dependência do pH na atividade de fotoluminescência dos PQCs passivados com polietilenimine (BPEI) preparados via pirólise (Figura 15). Essa dependência é atribuída a protonização dos grupos amino nas suas superfícies. Na faixa de pH de 2,0-8,0 os autores encontraram uma intensidade máxima em pH 4 e diminuição a valores superiores de pH 9,0. O motivo pode ser relacionado ao fato de que em valores de pH abaixo de 9,0, o BPEI é carregado positivamente uma vez que o pKa estão associados com os grupos amino no BPEI.<sup>71</sup> Em pH mais baixo, as cargas positivas são transportadas pelo BPEI e a estabilidade e fotoluminescência são aumentadas devido à sua repulsão eletrostática. Nos meios fortemente ácido em pH<4, a fotoluminescência diminuiu, e especula-se que seja devido a carga positiva realizada por BPEI nas superfícies PQCs que pode inibir os estados excitados do BPEI-PQCs, embora isto não esteja claro. Portanto, sugerindo boas atividades de fotoluminescência na faixa de pH 2,0-8,0.

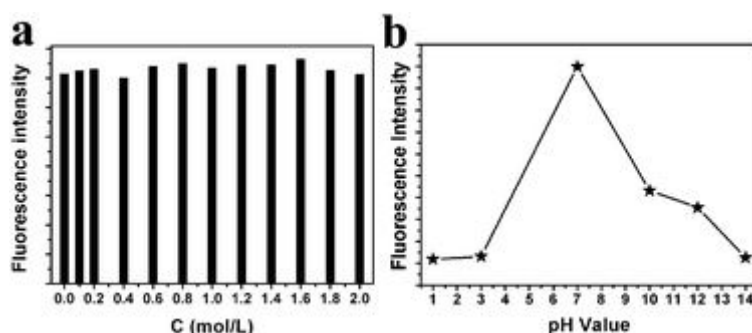


**Figura 15.** Efeito da solução de pH na intensidade de fotoluminescência dos BPEI-CPQCs. (Reprodução da ref. com autorização Copyright© 2012, American Chemical Society)

A intensidade de fluorescência das nanopartículas de carbono obtidas a partir da combustão de fuligem das velas, após a mudança da posição neutra, pH 7, diminuiu significativamente de 40 a 89% quando um ácido ou uma base variou o pH da solução. Essa alteração do pH deslocou para valores mais curtos no comprimento de onda da banda de fluorescência. Entretanto, o mecanismo para este fenômeno ainda não é compreendido.<sup>27</sup>

PQCs obtidos via síntese eletroquímica mostraram nenhuma ocorrência de alteração na intensidade de fluorescência dos PQCs em solução aquosa com uma força iônica elevada

(NaCl 2 mol L<sup>-1</sup>), Figura 16a, embora o valor de pH da solução afetasse a fluorescência dos PQCs em uma faixa de pH sob excitação de 550 nm, Figura 16b. A fluorescência é quase completamente neutralizada sob condições fortemente ácidas ou alcalina. No entanto, a mais forte intensidade de emissão ocorreu em pH 7,0 e fora deste valor; a intensidade de luminescência diminuiu significativamente. A intensidade de fluorescência dos PQCs tornou-se novamente elevada, quando o pH do sistema foi ajustado na faixa de 6,0 a 8,0, semelhante ao ambiente fisiológico, com potencial aplicação nesta faixa de pH.<sup>49</sup>



**Figura 16.** a) Intensidade de fluorescência dos PQCs em solução aquosa de NaCl contra a força iônica. b) Gráfico de intensidade de fluorescência em função do valor do pH. (Reprodução da ref. 49 com autorização Copyright© 2011 American Chemical Society)



PQCs obtidos via rota hidrotérmica quando submetidos à variação do pH na faixa de 3,0-11,0 tiveram os valores de pH e a intensidade de luminescência diminuídos devido ao aumento da densidade de carga negativa na superfície dos PQCs. Esta variação foi proveniente do aumento dos graus de dissociação dos íons amônio e dos ácidos carboxílicos. Por outro lado, os comprimentos de onda de excitação e emissão não apresentaram dependência com o pH. O comportamento dos PQCs também foram avaliados em solução contendo NaCl em concentrações de até  $500 \text{ mmol}^{-1}$ , uma vez que a intensidade de luminescência permaneceu quase constante variando apenas <3%.<sup>42</sup>

Mais recentemente, a dopagem de PQCs foi proposta visando aumentar a intensidade de luminescência.<sup>72-74</sup> No entanto, existem métodos mais fáceis e viáveis para a obtenção destes nanomateriais via precursores de baixo custo mas com alto rendimento. A maioria das emissões de fotoluminescência dos PQCs pode ser observada de defeitos estruturais, que geralmente dependem do método de síntese e a fonte de carbono uma vez que diferentes métodos podem resultar em diferentes estruturas. Como exemplo, os PQCs geralmente obtidos pelo método hidrotérmico são amorfos, e geram defeitos na superfície química e os PQCs preparados via métodos por oxidação química e ablação a laser tendem a gerar poucos defeitos.<sup>75-77</sup> Entretanto, existe a dificuldade de controlar os defeitos estruturais apenas através do método sintético. Por outro lado, ajustar os *bandgaps* dos PQCs pode ser mais facilmente realizado através da superfície química.<sup>75,78,79</sup> Recentemente, acesso sintonizável das propriedades eletrônicas e ópticas a partir da ligação de vários elementos (tais como H, S, N, F, Cl) com a superfície de grafeno e materiais relacionados têm sido relatados.<sup>78-83</sup> No entanto, o mecanismo exato de como os defeitos apropriados podem ser criados em PQCs e como a funcionalização química pode sintonizar os *bandgaps* dos PQCs ao suprimir a recombinação não-radiativa de pares elétron-buraco localizados ainda não

está claro e precisa ser mais investigado. Tian e colaboradores<sup>84</sup> propuseram PQCs funcionalizados com aminoácidos preparados por tratamento hidrotérmico em autoclave com intuito de melhorar a eficiência dos grupos superficiais. A influência do método nas propriedades fotoluminescentes revelou que a quantidade de nitrogênio (N) sobre a superfície dos PQCs derivados do grafeno (GQDs) está relacionada com a temperatura de reação, e um maior aumento na eficiência da fotoluminescência foi verificado após o tratamento com solução de amônia a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura de reação é aumentada, mais grupos N são formados na superfície dos PQCs enquanto diminui os grupos contendo oxigênio (O). Uma vez que a emissão de fotoluminescência dos PQCs origina de defeitos estruturais, eles puderam concluir que os grupos de superfície em agregados  $sp^2$  podem afetar as bandas de energia entre HOMO e LUMO podendo ser deslocado de forma contínua devido à diferença de distribuição de carga entre o interior e a superfície que leva à transferência de carga.<sup>85</sup> No entanto, as direções e graus de curvatura da banda de energia poderia ser mudado com os diferentes grupos de superfície, de modo que a intensidade de fotoluminescência ou eficiência depende apenas dos graus de curvatura da banda. Logo, um grande grau de curvatura da banda facilita a separação dos pares elétron-buraco e induz a migração de portadores mais rapidamente, reduzindo a proporção de recombinação direta entre as bandas do elétron e do buraco fóton-excitados.<sup>85</sup> Com isso, as diferenças dos estados armadilha resultam em um grande FWHM e um comprimento de onda de excitação com comportamento de fotoluminescência dependente. Por outro lado, um pequeno grau de curvatura da banda facilmente induz a recombinação direta entre as bandas do elétron e do buraco fóton-excitados, mostrando uma estreita FWHM, e um comportamento de fotoluminescência independente do comprimento de onda de excitação e emissão com fótons de alta energia. Por essa razão, a introdução de grupos de amina em

PQCs, promove a transferência de elétrons do grupo amina para a superfície do agregado  $sp^2$  provocando aumento da densidade de elétrons na superfície, o que pode reduzir os graus de curvatura da banda e a recombinação direta entre as bandas ocorrer com facilidade, resultando em alta eficiência de fotoluminescência.

Dong e colaboradores<sup>86</sup> recentemente promoveram a preparação de PQCs derivados do grafeno (GQDs) a partir dos precursores ácido cítrico e L-cisteína via tratamento hidrotérmico, que pode alcançar nanomateriais co-dopados com nitrogênio e de enxofre, N,S-PQCs. A estrutura é descrita como nanofolhas uma altura média de 2 nm e uma largura média de 8 nm. Alta luminescência tem sido demonstrado pelos N,S-PQCs com rendimentos elevados de  $\phi_f$  superiores a 70% e comportamento de emissões independentes de excitação. O mecanismo para essa alta luminescência embora ainda não claramente compreendido; acredita-se que a dopagem com nitrogênio pode introduzir os PQCs um novo tipo de estado de superfície. E a introdução de enxofre aumenta ainda mais a densidade gerando uma maior fotoluminescência quando comparado com os O-PQCs (sem dopantes) e os N-PQCs sem a presença do enxofre. Além disso, esses materiais apresentaram baixa toxicidade e potencial aplicação em bioimagem e sensores químicos.

#### 4.2. Propriedades de fotoestabilidade química e tempo de vida

Outra propriedade que torna os PQCs tão atrativos é a fotoestabilidade química destes nanomateriais.<sup>3,19,23,49,87</sup> Como confirmado por Ahmed e colaboradores,<sup>59</sup> PQCs obtidos via carbonização térmica se mostraram estáveis ao longo de vários dias e os perfis espectrais com intensidades fluorescência ficaram inalterados dentro do erro experimental. Esta propriedade é de grande importância uma vez que reações

fotoquímicas nas soluções aquosas de PQCs estocadas podem ocorrer. Por esta razão, confere aos PQCs diversas aplicações, tais como sensores químicos ou bioimagem.

PQCs via tratamento hidrotérmico de suco de laranja também apresentaram alta fotoestabilidade, como relatado por Sahu e colaboradores.<sup>41</sup> A medição da intensidade de fluorescência em função do tempo indica que os PQCs não apresentam comportamento fotodegradação durante 3 h após excitação a 360 nm. Além disso, somados a sua baixa toxicidade esses pontos de carbono tem demonstrado excelentes sondas em imagens celulares.

Li *et al.*<sup>14</sup> verificaram que após um ano de armazenamento em ar e temperatura ambiente, PQCs produzidos pelo método eletroquímico alcalino-assistido mostram boa fotoestabilidade como a sua aparência e propriedades fotoluminescência permaneceram inalterados.

PQCs sintetizados em uma única etapa foram propostos por Li *et al.*<sup>49</sup> Estes PQCs foram obtidos diretamente a partir de etanol via tratamento eletroquímico assistida por hidróxido de sódio onde revelaram-se muito estáveis. A solução das nanopartículas de carbono permaneceu sem qualquer precipitação de nanopartículas dentro de 6 meses.

Os tempos de vida de fluorescência das PQCs preparados por Li e colaboradores<sup>49</sup> foram medidos por contagem de fóton único correlacionada no tempo, com excitação e emissão de comprimentos de onda de 370 e 520 nm. Esses nanomateriais apresentaram tempo de vida de 6,74 ns, que é o tempo de vida mais longo entre a maior parte dos PQCs.<sup>8</sup> Isto torna-os excelentes candidatos para sonda fluorescente.

#### 4.3. Propriedades de transferência eletrônica fotoinduzida

Os PQCs são excelentes doadores e receptores de elétrons. Esta interessante

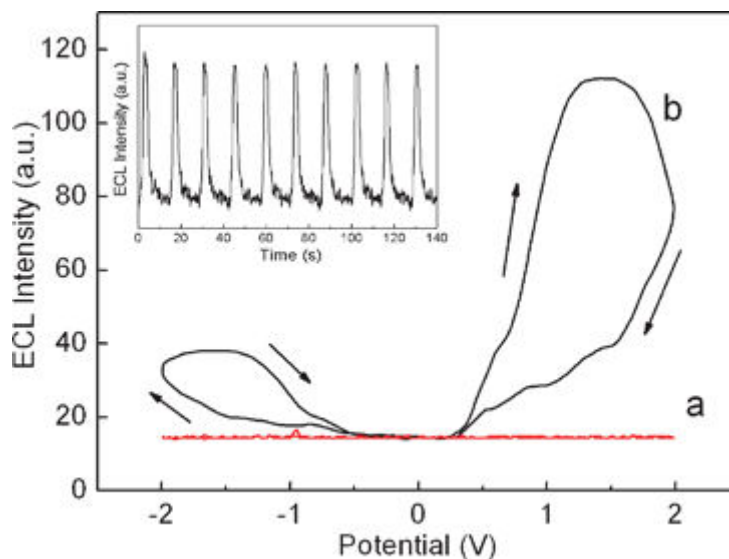
propriedade de transferência de elétrons fotoinduzida deve oferecer novas oportunidades no uso de PQC's para a conversão de energia luminosa e em aplicações relacionadas, além de contribuir para a elucidação do mecanismo de fotoluminescência.<sup>88</sup>

Os pontos de carbono passivados com PEG<sub>1500N</sub> via ablação a laser foram preparados por Wang *et al.*<sup>88</sup> Neste trabalho, um estudo traçado pode verificar que a fotoluminescência dos PQC's poderia ser extinta de forma eficiente por um ou outro receptor de elétrons ou moléculas de doador de elétrons em solução. As intensidades de emissão de luminescência (425 nm de excitação) dos PQC's foram rapidamente extintos pelos aceitadores de elétrons, 4-nitrotolueno (-1,19 V vs.NHE),<sup>89</sup> e 2,4-dinitrotolueno (-0,9 V vs.NHE),<sup>90</sup> em solução de tolueno, com as constantes de Stern-Volmer ( $K_{SV} = \tau F^{\circ} k_q$ ) de 38 mol.L<sup>-1</sup> e 83 mol.L<sup>-1</sup>, para os respectivos compostos. Comparativamente, 2,4-dinitrotolueno mostrou-se superior como supressor por ser um aceitador de elétrons significativamente mais forte. O tempo de vida pode ser calculado em função do decaimento de multicomponentes dos PQC's com obtenção de um tempo de vida médio próximo de 4°  $\tau F$  ns,<sup>3</sup> com constantes de velocidade de biomoléculas  $k_q$  para a supressão de emissões de fotoluminescência dos PQC's por 4-nitrotolueno e 2,4-dinitrotolueno iguais a  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Os resultados sugerem que ambos os supressores estão além do limite superior para todos os processos de luminescência de extinção de biomoléculas em solução, com alta eficiência de transferência de elétrons e a presença de contribuições de extinção estáticas embora ainda estejam no limite de difusão-controlada por difusão de extinção dinâmica. A capacidade doadora de elétrons dos PQC's fotoexcitados foram também avaliadas pela fotoredução da solução AgNO<sub>3</sub> em Ag<sup>+</sup> para Ag. Tanto em 450 nm e 600 nm, o aparecimento e aumento rápido da

absorção da superfície de plasmon ocorreu devido ao aumento da quantidade de Ag que foi produzida pela fotoredução. Além disso, com alta eficiência, os PQC's servem como um forte receptor de elétrons e pode extinguir a fotoluminescência de um conhecido elétron doador como N,N-dietilanilina (DEA, 0.88 V vs. NHE).<sup>8,91</sup> Este comportamento além de mostrar uma dependência com solvente, tendo maior eficiência em solventes polares, também é um indicativo de mecanismo extinção de transferência de elétrons.

#### 4.4 Propriedades de eletroquimioluminescência (ECL)

Eletroquimioluminescência (ECL) tem sido amplamente utilizada para investigar a natureza da emissão fluorescente PQs.<sup>52</sup> Zhu e colaboradores produziram PQC's via pirólise de micro-ondas que apresentaram propriedades fluorescentes de eletroquimioluminescência, com comportamento de ECL muito similar aos PQs como CdSe, CdTe, e nanocristais de Si.<sup>52,92</sup> Como consequência, neste trabalho foi proposto um mecanismo de ECL para os PQC's conforme elucidado no espectro da Figura 17. Inicialmente, com o ciclo de potencial dos PQC's o estado de oxidação (R<sup>+</sup>) e o estado reduzido (R<sup>-</sup>) são formados. Posteriormente, a aniquilação de transferência de elétrons destes dois transportadores de cargas opostas (R<sup>+</sup> e R<sup>-</sup>) formaram o estado excitado(R\*). A finalização é marcada quando PQC's excitado (R\*) regressa ao estado fundamental com a emissão de um fóton. Os autores notaram que a intensidade de ECL anódica era maior do que o valor catódica, o que indica que R<sup>-</sup> era mais estável do que o R<sup>+</sup>. Além disso, a exibição da resposta de ECL mostrou-se relativamente estável a intensidade da ECL em função do tempo, como mostra no detalhe da Figura 17. Estes resultados implicam em aplicações atrativas em sensores de ECL.<sup>93</sup>



**Figura 17.** Resposta representativa de ECL (a), sem e (b) com um eletrodo de PQC de óxido de índio-estanho (ITO) em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de solução tampão de fosfato (PBS) (pH 7,0). Detalhe: resposta anódica ECL durante uma varredura de potencial contínuo,  $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ . (Reprodução da ref. 52 com autorização Copyright© 2009 Royal Society of Chemistry)

Lin e colaboradores<sup>94</sup> recentemente produziram PQC híbridos de silício solúveis em água via método de pirólise de micro-ondas e posteriormente foram submetidos a uma avaliação no aumento da resposta das propriedades de quimioluminescência (CL) dos PQC em um sistema com luminol (3-aminofthalidrazina). Como resultado, os PQC híbridos foram responsáveis pelo aumento da propriedade de CL no sistema *N*-bromossuccinimida/luminol.

Significativamente, em meio alcalino, *N*-bromossuccinimida poderia hidrolisar em HBrO e oxidar luminol para diânion excitado, 3-aminofthalato, retornando ao estado básico com emissão CL. A presença do PQC conferiu um aumento cerca de 10 vezes nas propriedades de CL em comparação com o sistema de CL de luminol-*N*-bromossuccinimida ausente de PQC. Acredita-se que a recombinação radiativa de buracos e elétrons injetados-oxidantes nos pontos de carbono é responsável pela emissão de CL.<sup>95</sup> A compreensão do mecanismo para o comportamento do CL, pelos espectros de fluorescência e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostraram que o efeito é muito

provavelmente devido a interação electrostática entre os PQC e o ânion do luminol, que facilita a transferência de elétrons a partir do ânion do luminol ao oxidante *N*-bromossuccinimida. Como resultado, os pontos de carbono podem potencializar a intensidade da propriedade de CL do luminol. A avaliação da concentração de pontos de carbono com a intensidade de CL mostrou uma relação linear. Consequentemente, este método pode ser desenvolvido para a determinação de PQC que pode ser conjugado com várias biomoléculas, como proteínas ou DNA sendo quantificadas por meio da concentração dos PQC.

## 5. Aplicações de pontos quânticos de carbono

### 5.1. Aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos

Comparado com os semicondutores convencionais e corantes orgânicos, os PQC

têm atraído crescente interesse devido às suas características como baixa citotoxicidade, inércia química, baixa fotodegradação, rentabilidade e excelente biocompatibilidade, o que leva os PQC's a terem excelentes propriedades ópticas e condutoras.<sup>8</sup> As principais aplicações desses dispositivos fotovoltaicos estão no desenvolvimento de células solares de baixo custo e de alto desempenho.

Recentemente, Huang e colaboradores<sup>96</sup> propuseram sob condições de baixas temperaturas a obtenção de PQC's a partir do ácido L-ascórbico como fonte de carbono na presença de (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil) tris-(2-etoxi)-silano (KH791). O silano KH791 desempenha o papel de agente de passivação elevando as propriedades de fotoluminescência e de estabilização evitando a agregação dos PQC's durante a secagem da solução.<sup>13,97</sup> O compósito formado de PQC's com o polímero silano demonstraram um avanço em aplicações de dispositivos no estado sólido, uma vez que há a ocorrência de uma alta supressão de fluorescência em PQC's secos devido à agregação dessas minúsculas partículas.<sup>98</sup> Como resultado, o compósito obtido foi utilizado diretamente para fazer a camada de luminescência com habilidades de *down-shifting* (LDS) em células solares. Significativamente, PQC's foram *spin coated* na tampa de vidro coberto com uma heterojunção invertida à base de graneis depolímero-fulereno (BHJ) a partir de uma mistura de poli(3-hexiltiofeno):[6,6]-fenil-C61-butírico (P3HT: PCBM) para a fabricação de uma camada de LDS da célula solar. Quanto ao desempenho da célula solar, as curvas de densidade de corrente de curto circuito versus tensão de circuito aberto (J-V) das células solares mostraram que, o desempenho melhorado após a incorporação da camada de LDS, em relação à célula de referência e a célula de vidro sem cobertura, é devido ao aumento da densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) 7,65-8,40 mA/cm<sup>2</sup>. Enquanto uma tensão de circuito aberto (Voc) e um fator de preenchimento (FF) são quase inalterados, resultando num total de eficiência de conversão de energia

(PCE) 3,18%, que é aumentada por um fator de cerca de 12% em comparação com o dispositivo de referência. Por medições de eficiência quântica externa (EQE), é explicado que o aumento é devido à conversão de luz efetiva de ultravioleta próximo a porções de azul-violeta da luz solar.

Dispositivos emissores de luz branca (WLEDs) têm cada vez mais chamado a atenção para o desenvolvimento e exploração das suas potenciais aplicações, como baixo custo de luz de fundo em telas de cristal líquido, telas coloridas e em novas fontes de iluminação como potenciais substitutos para lâmpadas incandescentes e fluorescentes.<sup>99-101</sup> Os QWLEDs são fabricados por meio da integração PQs como camada emissiva, e materiais orgânicos, como camada para transporte elétron buraco, em estruturas híbridas em dispositivos optoeletrônicos.<sup>63</sup>

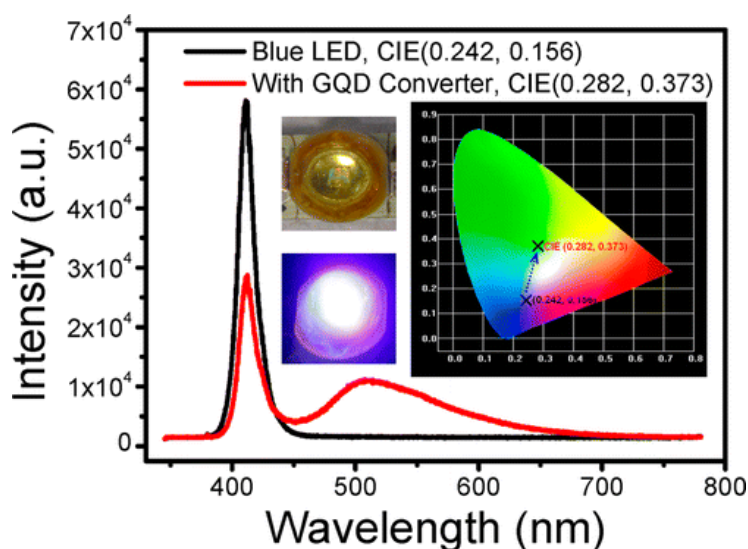
PQC's derivados do grafeno preparados pelo método hidrotérmico assistida por micro-ondas (MAH) a partir da glicose, com potenciais aplicações em LED foram propostos por Tang e colaboradores.<sup>63</sup> Esses PQC's exibiram profunda emissão no ultravioleta de 4,1 eV com propriedades dependentes do comprimento de onda de excitação mas com o comprimento de onda de emissão independente do tamanho dos PQC's. Por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) se demonstrou que a passivação é a responsável por suas propriedades típicas PQC's, e um rendimento quântico de 4-11% foi determinado. A conversão da luz azul para a emissão de luz branca dos PQC's foi avaliada a partir do revestimento uma solução concentrada de PQC sem um diodo emissor de luz azul (LED) disponível comercialmente, conforme demonstrado na Figura 18.

A emissão de luz azul dos diodos não revestidos foi centrada em 410 nm. E após o revestimento dos diodos com PQC's a intensidade da luz azul é enfraquecida e uma banda larga a 510 nm é apresentada. O LED correspondente com e sem tensão aplicada são mostrados no lado esquerdo da Figura 18. A voltagem de 2,9 V e a corrente de 10



mA foram aplicados para o diodo emissor de luz. A Comissão Internacional d'Eclairage (CIE) mostram as coordenadas de cromaticidade para iluminar LEDs azuis com e sem revestimento PQC's são mostrados no lado direito da Figura 18. As CIE de coordenadas de cromaticidade do LED azul revestidos com PQC's é deslocado a partir de (0,242; 0,156) a (0,282; 0,373). Este resultado mostra a capacidade de conversão da luz azul em luz branca pelos PQC's. Além disso, quando o LED

azul é excitado, a uma mistura do comprimento de excitação em 410 nm e o pico largo de emissão a 510 nm, e a luz azul é convertida em luz branca. Os PQC's não só mostraram-se solúveis em água, mas com excelente propriedade de conversão de luz, quando comparados com PQs do tipo caroço/casca, "multicasca-estruturados" como, por exemplo: CdSe//ZnS/CdSZnS e CdSe/CdS/ZnS/CdSZnS.<sup>102</sup>



**Figura 18.** Conversor de Cor dos PQC's. O espectro de luminescência do LED azul com e sem revestimento de PQC's. À Esquerda, fotografias do LED de PQC's revestido sem (em cima) e com tensão aplicada (em baixo). À direita: As CIE de coordenadas de cromaticidade para o LED azul iluminado com e sem camada PQC's. (Reprodução da ref. 63 com autorização Copyright© 2012, American Chemical Society)

## 5.2 Aplicações fotocatalíticas

A fotocatalise é muito importante para as questões ambientais e energéticas atuais por oferecer uma tecnologia "verde" para a degradação de diversos tipos de contaminantes, principalmente para alguns azo corantes, a partir da utilização da energia pela luz solar.<sup>103,104</sup> Um fotocatalisador perfeito deve possuir não somente um *bandgap* adequado para fornecer elétrons energéticos com eficiente separação das cargas, migração e inibição a processos de corrosão,<sup>105-107</sup> mas também um "bandgap"

suficientemente pequeno para permitir a eficiente sobreposição e absorção do espectro solar para utilização eficiente da energia solar.<sup>108,109</sup> Em especial, os nanomateriais de carbono têm atraído muita atenção no campo fotocatalítico por exibir propriedades fotofísicas ou químicas abundantes como transferência eletrônica fotoinduzida, propriedade redox além da forte luminescência.<sup>8,14</sup> Além disso, a fotoestabilidade, a possibilidade de controle de tamanho dos PQC's, comprimentos de onda de emissões ajustáveis do infravermelho ao azul e propriedades de conversão ascendentes de energia (como *up-*



*conversion* de fotoluminescência) podem permitir a construção de PQC's sensíveis na região do infravermelho em um sistema complexo fotocatalítico, o que os torna candidatos promissores como fotocatalisadores.<sup>8,14,20,39,110</sup>

Lie colaboradores<sup>14</sup> via síntese alcalino assistida preparam PQC's com tamanhos de 1, 2, 3, 8 nm dependentes da fotoluminescência que mostraram excelentes propriedades luminescentes de conversão ascendentes de fotoluminescência. Essas excelentes propriedades ópticas dos PQC's foram exploradas a partir dos compósitos TiO<sub>2</sub>/PQC's e SiO<sub>2</sub>/PQC's, principalmente, no uso eficiente do espectro de luz solar (uma vez que, apenas 5% da luz solar é capturado pela matriz de TiO<sub>2</sub> não dopado) como fotocatalisadores. A partir da degradação do corante azul de metileno, utilizando apenas TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub> puro como fotocatalisadores, nenhuma ou pouca degradação ocorreu (<5% para TiO<sub>2</sub>, <10% para SiO<sub>2</sub>); para os PQC's puros, nenhum sinal de degradação foi observado. Portanto, as excelentes atividades fotocatalíticas devem ser atribuídas à interação dos nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/PQC's e SiO<sub>2</sub>/PQC's.

Após a iluminação do nanocompósito de TiO<sub>2</sub>/PQC's, os PQC's absorvem a luz visível e em seguida, emitem luz de comprimento de onda menor (325-425 nm) por meio de processos de conversão ascendentes de fotoluminescência, que por sua vez excitam o TiO<sub>2</sub> para formar um par elétron-buraco.<sup>110-112</sup> Posteriormente, o par elétron-buraco reage com os oxidantes e redutores adsorvidos, levando a produção de radicais de oxigênio ativo para a degradação do corante.<sup>110-115</sup> Significativamente, quando os PQC's estão ligados à superfície do TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>, a separação de carga é estabilizada impedindo a recombinação, uma vez que, a posição relativa da borda da banda dos PQC's permite a transferência de elétrons a partir da superfície do TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>.<sup>116</sup> Além disso, os elétrons podem ser transportados livremente ao longo da rede condutora dos PQC's;<sup>116</sup> e a maior atividade deste complexo fotocatalisador está associada ao tempo de

vida longo dos buracos no TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>.<sup>116</sup> Estes resultados sugerem que os nanocompósitos tornam os PQC's potenciais em componente de transferência de energia, como fotocatalisadores para aplicações em meio ambiente e questões energéticas.

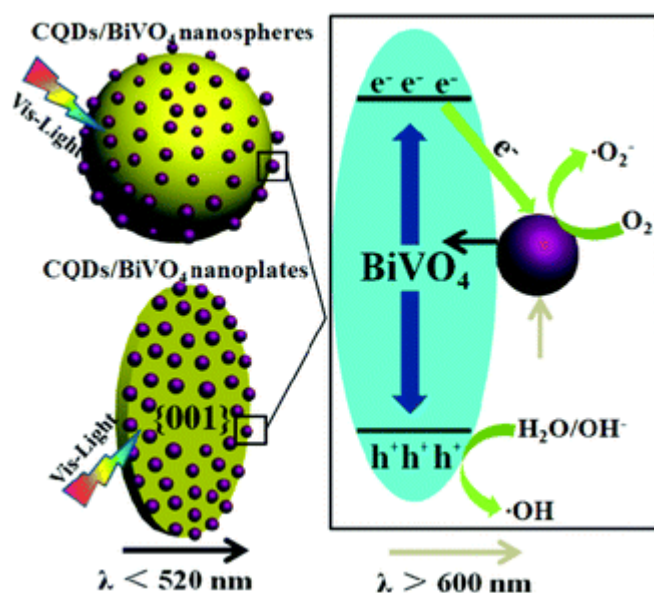
Dopagem de carbono, combinação e hibridização têm sido demonstradas como um eficiente caminho para a resposta da atividade fotocatalítica na luz visível da matriz de TiO<sub>2</sub>.<sup>117-119</sup> Zang e colaboradores<sup>120</sup> recentemente prepararam sistemas fotocatalíticos via método hidrotérmico com PQC's dopados com átomos de nitrogênio, NPQC's, combinados com matriz de nanobastões de TiO<sub>2</sub> na fase rutila, para a formação de microesferas de NPQC's/TiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que os NPQC's/TiO<sub>2</sub> co-sintetizados apresentam um efeito sinérgico no aumento da atividade fotocatalítica, comparado com os NPQC's e TiO<sub>2</sub> puros. Este aumento pode ser assegurado por possíveis constantes de reação de primeira ordem para a degradação de rodamin B (RhB) nos NPQC's/TiO<sub>2</sub> com 0,11 min.<sup>-1</sup> sendo 215,7; 7,3 e 1,3 vezes maior do que nos NPQC's puros com 0,00051 min.<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> puro 0,015 min.<sup>-1</sup> e PQC's/TiO<sub>2</sub> 0,086 min.<sup>-1</sup> respectivamente. Este resultado é atribuído às energias do *bandgap* próximas do TiO<sub>2</sub> e NPQC's/TiO<sub>2</sub> estimados com valores de 3,05 e 3,04 eV. Além disso, pelos espectros de fotoluminescência, quando excitados em 420 nm, uma forte emissão centrada em 494 nm foi descrita para NPQC's, enquanto houve uma diminuição da intensidade de emissão dos NPQC's/TiO<sub>2</sub> sob mesmas condições de excitação. Já o TiO<sub>2</sub> apresentaram negligenciável emissão. Por esta razão, concluiu-se que a recombinação do par elétron-buraco excitado nos NPQC's é inibida por TiO<sub>2</sub> nos nanocompósitos NPQC's/TiO<sub>2</sub>; a alta atividade fotocatalítica deste nanocompósito é assegurada pelo nível LUMO dos PQC's estarem na faixa de 4,2 -4,4 eV e pelo fato dos elétrons do nitrogênio dopado poderiam promover a diminuição da função trabalho do carbono.<sup>121,122</sup> Além disso, a banda de condução do TiO<sub>2</sub> rutila é 4,45 eV; teoricamente, é termodinamicamente favorável a transferência de elétrons para o

NPQCs.<sup>123</sup> Portanto, foi proposto que o contato entre o NPQCs e  $\text{TiO}_2$  é necessário para otimizar a performance como fotosensibilizadores. Contudo, os NPQCs/ $\text{TiO}_2$  co-sintetizados são superiores a mistura física dos NPQCs e  $\text{TiO}_2$  embora possuam mesma morfologia e cristalinidade.

É suposto que, quando são excitados pela luz visível, os elétrons foto-gerados são mais eficientemente transferidos para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e subsequentemente convertidos em reativas espécies oxidativas. Além disso, o abaixamento da função trabalho dos PQC's pela dopagem com nitrogênio é provavelmente a principal razão para o aumento da atividade fotocatalítica dos NPQCs/ $\text{TiO}_2$ .

O trabalho proposto por Tang e colaboradores<sup>124</sup> consistiu na preparação de nanocompósitos pela combinação de PQC's com o semicondutor  $\text{m-BiVO}_4$  com diferentes morfologias: PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoesferas e PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoplacas com as faces expostas  $\{001\}$ . Como  $\text{BiVO}_4$  não é um fotocatalisador eficiente, a introdução dos

PQC's pode melhorar as atividades fotocatalíticas das duas morfologias diferentes de nanopartículas  $\text{m-BiVO}_4$ . Uma série de resultados experimentais catalíticos mostrou que os PQC's não têm quaisquer efeitos negativos sobre faces ativas do  $\text{m-BiVO}_4$ , e ambos os compósitos, PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoesferas e PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoplacas mostraram atividades fotocatalíticas aprimoradas tanto em suas faces ativas e faces não ativas. A partir de testes fotocatalíticos a capacidade catalítica dos nanocompósitos PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$ , foram avaliadas pelas taxas de degradação do corante azul de metileno. Em diferentes amostras, revelaram que os fotocatalisadores complexos tiveram um desempenho fotocatalítico superior para PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoplacas >  $\text{m-BiVO}_4$  nanoplacas > PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoesferas >  $\text{m-BiVO}_4$  nanoesferas respectivamente. Um possível mecanismo foi proposto para a explicação do aumento fotocatalítico após a introdução dos PQC's, conforme ilustrado na Figura 19 e descrito a seguir.

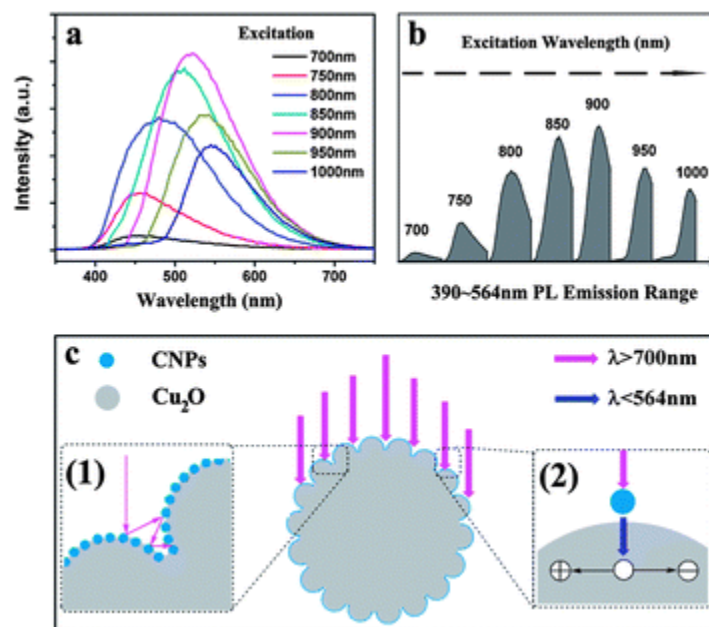


**Figura 19.** Modelo esquemático dos papéis importantes dos PQC's para a atividade catalítica sob alta irradiação solar simulada nos compósitos PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoesferas e nos PQC's/ $\text{m-BiVO}_4$  nanoplacas. (Reprodução da ref. 124 com autorização Copyright© 2013 Royal Society of Chemistry)

Em primeiro lugar, após a irradiação por luz visível, os PQC's podem funcionar como coletores de elétrons transferidos do m-BiVO<sub>4</sub> e como transportadores de elétrons, impedindo a recombinação do par elétron-buraco, o que se reflete em melhor desempenho fotocatalítico.<sup>14,125</sup> Os elétrons gerados no composto PQC's/m-BiVO<sub>4</sub> combinam com O<sub>2</sub> adsorvido nas superfícies dos PQC's para formar os radicais de oxigênio (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), podendo causar a degradação do corante MB. Em segundo lugar, os PQC's preparados possuem propriedades de fotoluminescência de conversão ascendentes de fotoluminescência.<sup>14</sup> Ou seja, eles podem absorver luz de comprimento de onda mais longo e, em seguida, emitirem luz de comprimento de onda mais curto (300 a 530 nm), o que por sua vez, pode excitar o m-BiVO<sub>4</sub> para formar pares de elétron-buraco. Além disso, provavelmente, devido à sua diferente estrutura de superfície e área superficial específica elevada e por possuir faces ativas {001}, a atividade fotocatalítica de nanoplaquetas de m-BiVO<sub>4</sub> é melhor do que o

das nanoesferas de m-BiVO<sub>4</sub>, ampliando assim a atividade fotocatalítica quando os PQC's são incorporados na formação dos nanocompósitos.

Um sistema fotocatalítico que poderia aproveitar a luz próxima ao infravermelho para melhorar a atividade fotocatalítica foi proposto por Li *et al.*<sup>126</sup> Via tratamento por ultrassom, nanocompósitos de PQC's/Cu<sub>2</sub>O com nanoestruturas salientes na superfície, foram produzidos. Estes PQC's/Cu<sub>2</sub>O poderiam aproveitar a luz próxima ao infravermelho com base no efeito coletivo de luz que reflete a superior capacidade do Cu<sub>2</sub>O pelas nanoestruturas salientes. Além disso, devido às suas propriedades de conversão ascendentes de fotoluminescência os PQC's localizados no intervalo 390-700 nm (Figura 20a e 20b) podem ser usados para a excitação do Cu<sub>2</sub>O no intervalo de 300-564 nm. (Figura 20b) A interação da luz com o sistema fotocatalítico pode ser avaliada por espectroscopia de absorção e de reflectância difusa (DRS).



**Figura 20.** a) Espectros de fotoluminescência de *up-conversion* dos PQC's; b) distribuição de energia de emissões de *up-conversion* dos PQC's situados na gama de 390-564 nm (mostrado pelas áreas sombreadas); c) Esquema do mecanismo fotocatalítico PQC's/Cu<sub>2</sub>O composto pela irradiação próxima ao IV. (Reprodução da ref. 126 com autorização Copyright© 2014 Royal Society of Chemistry)

Os resultados espectrais de absorção (DRS) demonstram que o nanocompósito PQC/Cu<sub>2</sub>O pode absorver significativamente mais luz na região de 600-2500 nm em comparação com Cu<sub>2</sub>O comercial puro. E por DRS, PQC/Cu<sub>2</sub>O apresentaram reflectância difusa inferior (18,85-30,36%) em relação ao Cu<sub>2</sub>O comercial (48,81%-68,75%) na faixa de 640-2500 nm, logo PQC/Cu<sub>2</sub>O possui uma melhor absorção, e conseqüentemente uma habilidade de reflexão mais eficaz de luz. Um efeito sinérgico entre as espécies é responsável pelo aumento fotocatalítico. Os autores propuseram que no processo fotocatalítico após a iluminação, ocorre na superfície múltiplas reflexões de luz próximas ao IV entre os espaços vazios que resultam em melhor aproveitamento da luz (Figura 20c).<sup>127</sup> Em seqüência, o nanocompósito pode absorver a luz próximo ao IV (> 700 nm) e depois emitir luz de comprimento de onda mais curto (390-564 nm), excitando ainda mais Cu<sub>2</sub>O para formar os pares elétron/buraco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).<sup>8,14</sup> Reagindo, por sua vez, com os oxidantes adsorvidos/redutores (geralmente O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>) para a produção de radicais de oxigênio ativo (<sup>•</sup>O<sub>2</sub>, <sup>•</sup>OH), para a degradação do corante orgânico (MB).<sup>110-114</sup> Conseqüentemente, a posição da banda do Cu<sub>2</sub>O e PQC permite a separação de carga e dificulta a recombinação.<sup>8,14,116,128</sup> Aliados com o transporte dos elétrons na rede condutora de PQC, e maiores tempo de vida dos buracos nos Cu<sub>2</sub>O, tais fatores são responsáveis pela atividade fotocatalítica mais elevada do nanocompósito.<sup>8,14,116,128</sup>

Entretanto, recentemente no trabalho proposto por Wen e colaboradores<sup>129</sup> controvérsias têm sido levantadas quanto a real existência das propriedades de conversão ascendente de fotoluminescência para os pontos quânticos de carbono. A confirmação desta hipótese pode ser constatada a partir da reprodução de cinco condições experimentais; síntese de PQC por métodos *bottom up* a partir de ácido acético glacial, etilenoglicol, banana e batata-doce e síntese de QDs via método hidrotermal usando oxido de grafeno para a obtenção dos PQC já relatados na

literatura.<sup>136-138</sup> Os PQC obtidos pelas diferentes rotas não apontaram efeito de conversão ascendente de fotoluminescência como verificado quando foi adicionado um filtro de comprimento de onda longo no canal de excitação do espectrofotômetro de fluorescência; quando excitados por um laser e por processos de multi fótons, conforme discutidas mais adiante.

Ao proceder à análise de fotoluminescência em um espectrofotômetro de fluorescência comercial, o processo de conversão ascendente de fluorescência foi observado. No entanto, eles puderam confirmar que o processo de conversão ascendente de fluorescência na verdade trata-se da fluorescência normal que é excitada a partir da excitação do vazamento do segundo componente de difração no monocromador do espectrofotômetro de fluorescência. Significativamente, em um espectrofotômetro de fluorescência típica, a luz de excitação é obtida através da utilização de um monocromador de grade na qual o espectro contínuo de uma lâmpada de xenônio passa através de uma rede de difração e as grades dividem a luz em diferentes direções. Deste modo, apenas um único comprimento de onda de luz pode passar através da fenda como uma fonte de excitação monocromática. Portanto, o máximo da rede de difração de primeira ordem é geralmente escolhido como o feixe de excitação por causa da sua maior intensidade. Além disso, o segundo máximo da rede de difração da ordem do meio comprimento de onda de luz com o comprimento de onda de excitação a qual foi designado também pode passar através da fenda ao mesmo tempo. Embora este componente geralmente tenha intensidade muito mais baixa do que a do máximo de primeira ordem, vale ressaltar que, quando, por exemplo, excita-se em um comprimento de onda longo, como 800 nm, um feixe fraco de 400 nm pode também passar através da fenda ao mesmo tempo. Logo, a fluorescência detectada para excitação de 800 nm, na verdade, é a soma de ambos excitados a 800 nm e 400 nm na ausência de

um filtro. Portanto, este efeito pode ser eliminado através da adição de um filtro de comprimento de onda longo no canal de excitação do espectrofotômetro de fluorescência. Esta constatação também pode ser verificada quando os PQCs foram excitados com laser de 400 nm com potência de 5 mW e uma intensa fotoluminescência foi detectada. Como o esperado, quando o laser de excitação a 800 nm com 100 mW de potência, nenhum sinal de fotoluminescência foi observado, confirmando a ausência da conversão ascendente de fotoluminescência. Além disso, um método convencional pode ser adotado para avaliar a existência de conversão ascendente por processo de multi fótons a partir da medida de dependência da intensidade de excitação de fluorescência ( $I_{ex}$ ) para um processo dominante de  $n$  fótons. Deste modo, para uma fluorescência dominante simples de dois fótons, a intensidade de fotoluminescência (IPL) pode ser descrita como  $IPL \propto (I_{ex})^2$ . Consequentemente, em coordenadas dupla logarítmica a inclinação deve ser perto de 2 para processos de conversão ascendente e quando tratar-se de fluorescência normal, a inclinação deve ser de aproximadamente 1, como foi observado para os PQCs avaliados, não apresentando claramente nenhuma conversão ascendente de fotoluminescência. Portanto, em geral, é muito difícil de observar fluorescência de conversão ascendente em um espectrofotômetro de fluorescência comercial porque o recurso de excitação é uma intensidade baixa e incoerente para lâmpada de xenônio; portanto, a eficiência de conversão ascendente é extremamente baixa.

Em suma, a propriedade de conversão ascendente de fotoluminescência atribuída aos pontos quânticos de carbono ainda possui muitas controvérsias quanto à sua existência ou se, na verdade, há um equívoco devido à excitação da fluorescência a partir da excitação do vazamento do segundo componente de difração no monocromador do espectrofotômetro de fluorescência. Por esta razão, a propriedade de conversão ascendente de fotoluminescência ainda apresenta-se como uma questão em aberto e

mais esclarecimentos mostram-se necessários.

### 5.3. Aplicações em bioimagens e como sensores analíticos

Os metais pesados são elementos essenciais para os convencionais pontos quânticos semicondutores, PQs, mas sua toxicidade, estabilidade e risco ambiental estão sujeitos a restrições para aplicação em sistemas biológicos.<sup>137,138</sup> Cada vez mais as atenções tem se voltado para os PQCs devido às suas excelentes propriedades de fotoestabilidade, biocompatibilidade favorável, baixa toxicidade, solubilidade, alta sensibilidade e excelente seletividade para direcionar analitos. Estes compostos ainda apresentam propriedades fascinantes de fluorescência, o que os torna um candidato atraente para bioimagens e na detecção de analitos.<sup>8,27</sup>

Chang *et al.*<sup>42</sup> avaliaram o uso de PQCs preparados via método hidrotérmico em aplicações em bioimagens. PQCs preparados a partir da glicina foram testados para marcação de células cancerígenas de mama humana, MCF-7 e células do epitélio humano normal CF-10A, como controle. A escolha do PQC foi decorrente do maior  $\phi_f$  de 30,6% em relação aos demais. A introdução dos PQC garantiu que quando as células foram excitadas a comprimentos de onda de 460-480 nm para MCF-7 e de 360-380 nm para CF-10A, elas apresentaram fotoluminescência. Em relação ao PQs, os PQC são mais biocompatíveis com retenção celular superior a 80% após tratamento com PQC 1,72 mg mL<sup>-1</sup>.<sup>8,139</sup> A internalização celular dos PQC, possivelmente ocorre por endocitose,<sup>39,101,129</sup> e pode ser observada claramente usando um microscópio de fluorescência comum, revelando assim que esses PQC possuem um grande potencial para imagens de células.

A avaliação do potencial de aplicação de PQC via micro-ondas assistida pela pirólise do glicerol passivadas com TTDDA como uma

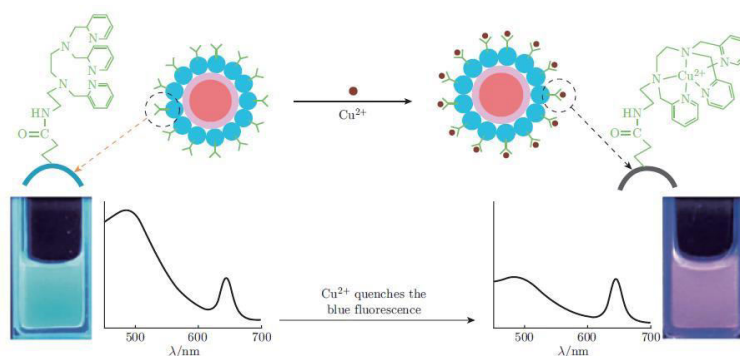


sonda de bioimagem também foi avaliada por Liu *et al.*<sup>140</sup> Os autores propuseram um teste com células cancerígenas de fígado humano, HepG-2 cultivadas com  $100 \mu\text{gml}^{-1}$  de PQC's durante 24 horas. Como resultado, através de um microscópio confocal de varredura a laser (LSCM), as células tornaram-se luminescentes com as cores azul, verde e vermelho, com 405 nm, 488 nm e 543 nm de comprimentos de onda de excitação, respectivamente. Isto confirma que PQC's foram internalizados nas células por endocitose. Quanto à citotoxicidade dos PQC's, exibiu muito baixa toxicidade com as células mantendo a viabilidade de cerca de 100% para concentrações inferiores de PQC's de  $240 \mu\text{gml}^{-1}$ . Para valores acima, a viabilidade celular diminuiu para 83%, mas para a maioria das células, ainda encontravam-se vivas. A citotoxicidade mostrou-se grave somente em  $400 \mu\text{gml}^{-1}$  de PQC's. Isto sugere que esses PQC's têm grande potencial para aplicações biomédicas.<sup>141-143</sup>

Uma estratégia para a imagiologia intracelular de íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , que desempenham um papel fundamental nos eventos fisiológicos e patológicos, foi desenvolvida por Zhu *et al.*<sup>144</sup> Neste trabalho, a detecção do  $\text{Cu}^{2+}$  ocorreu por meio da integração de uma molécula de reconhecimento, N-(2-aminoetil)-N,N,N'-tris(piridin-2-il-metil)-etano-1,2-diamina (AE-TPEA), em um sistema híbrido composto por PQC's com CdSe/ZnS (encapsulados em sílica gel CdSe@SiO<sub>2</sub>). Os autores propuseram uma estratégia ratiométrica sensível e seletiva para a detecção intracelular e imagem de  $\text{Cu}^{2+}$ . Os receptores AE-TPEA foram sintetizados e conjugados com o nanohíbrido CdSe@C para formar sondas orgânicas-inorgânicas, CdSe@C-TPEA, que podem reconhecer o  $\text{Cu}^{2+}$  com elevada especificidade. Após a adição de  $\text{Cu}^{2+}$ , os PQC's com emissão azul

funcionalizados com AE-TPEA ( $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$ ) são capazes de reconhecer seletivamente íons  $\text{Cu}^{2+}$ , levando assim à extinção de fluorescência azul, enquanto que a fluorescência dos PQC's com CdSe/ZnS encapsulados com sílica com emissão vermelha ( $\lambda_{\text{em}} = 644 \text{ nm}$ ) permanece constante e são inertes aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Por conseguinte, a variação das duas intensidades de fluorescência mostra as alterações de cor contínua mediante a adição de íons de  $\text{Cu}^{2+}$ . A sonda ratiométrica pode ser facilmente distinguida a olho nu, como mostrado na Figura 21. O monitoramento dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pelo nanohíbrido ocorreu em um intervalo de concentração de  $5 \times 10^{-6}$ - $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em ambiente de pH fisiológico. A complexidade do sistema intracelular apresenta um grande desafio para os métodos analíticos para detecção de íons metálicos, não só em relação à sensibilidade, mas ainda mais importante na seletividade. A sonda fluorescente ratiométrica foi usada para monitoramento de outros íons metálicos que também podem coexistir em células vivas; como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  foram testados. Nenhuma alteração evidente do sinal de outros íons metais, em comparação com os valores obtidos para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , foram observados. Além disso, essas interferências potenciais de íons metálicos mostraram efeitos insignificantes sobre o sinal para detecção  $\text{Cu}^{2+}$ .

Significativamente, foi estabelecida uma abordagem para o monitoramento de íons metálicos intracelulares e outras espécies em células vivas a partir de ensaios ratiométricos fluorescentes baseados em PQC's. Este método potencialmente demonstrou elevada especificidade e sensibilidade para aplicações em imagem *in vivo* e como biosensores de íons metálicos e moléculas biológicas.



**Figura 21.** Esquema da dupla emissão fluorescente de detecção de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  baseado em um nanohíbrido  $\text{CdSe@C-TPEA}$ . (Reprodução da ref. 136 com autorização Copyright© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.)

## 6. Considerações finais

Neste artigo de revisão foram descritos os recentes avanços na pesquisa sobre PQC's, com foco em sua síntese, nas suas propriedades físicas e químicas e aplicações em fotocatalise, células solares e bioimagens. Foram descritas uma variedade de rotas sintéticas para a produção de PQC's com diferentes características, sendo capazes de proporcionar a obtenção de PQC's com rendimentos quânticos elevados a partir de tratamentos na superfície química, como a passivação e dopagem. As propriedades de fotoluminescência dos PQC's são interessantes e intrigantes, e cada vez mais, estudos para desvendar a origem dos mecanismos além de explorar novos caminhos para potencializar suas propriedades se tornam necessários. Comparados com os PQ's mais comuns, os PQC's propõem rotas e precursores de baixo custo, eles têm ganhado destaque em aplicações biológicas, sendo atualmente, bastante estudados devido ao seu caráter não tóxico. Além disso, rotas sintéticas para obtenção de PQC's cada vez mais simples e baratas são reportadas a cada dia e é de se esperar um enorme impacto em aplicações tecnológicas, biotecnológicas e ambientais em comparação com os PQ's.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo apoio recebido.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Dong, Y.; Wang, R.; Li, H.; Shao, J.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing. *Carbon* **2012**, *50*, 2810. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Fowley, C.; McCaughan, B.; Devlin, A.; Yildiz, I.; Raymo, F. M.; Callan, J. F. Highly luminescent biocompatible carbon quantum dots by encapsulation with an amphiphilic polymer. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 9361. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>3</sup> 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. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7756. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>4</sup> Baruah, U.; Gogoi, N.; Majumdar, G.; Chowdhury, D. Capped fluorescent carbon dots for detection of hemin: role of number of -OH groups of capping agent in fluorescence quenching. *The Scientific World Journal* **2013**, *2013*, 9. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>5</sup> Herbst, M. H.; Macêdo, M. I. F.; Rocco, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono:

- tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova* **2004**, *27*, 986. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Mirtchev, P.; Henderson, E. J.; Soheilnia, N.; Yip, C. M.; Ozin, G. A. Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1265. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 24230. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6726. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>9</sup> Liu, R.; Wu, D.; Liu, S.; Koynov, K.; Knoll, W.; Li, Q. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4598. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>10</sup> Yu, S.-J.; Kang, M.-W.; Chang, H.-C.; Chen, K.-M.; Yu, Y.-C. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17604. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>11</sup> Wang, F.; Kreiter, M.; He, B.; Pang, S.; Liu, C.-y. Synthesis of direct white-light emitting carbogenic quantum dots. *Chemical Communications* **2010**, 3309. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>12</sup> Sun, W.; Du, Y.; Wang, Y. Study on fluorescence properties of carbogenic nanoparticles and their application for the determination of ferrous succinate. *Journal of Luminescence* **2010**, *130*, 1463. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Yang, S.-T.; Cao, L.; Luo, P. G.; Lu, F.; Wang, X.; Wang, H.; Meziani, M. J.; Liu, Y.; Qi, G.; Sun, Y.-P. Carbon dots for optical imaging in vivo. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11308. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>14</sup> Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 4430. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>15</sup> Kwon, W.; Rhee, S.-W. Facile synthesis of graphitic carbon quantum dots with size tunability and uniformity using reverse micelles. *Chemical Communications* **2012**, 5256. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>16</sup> Kwon, W. D., S.; Rhee, S.; Formation of highly luminescent nearly monodisperse carbon quantum dots via emulsion-templated carbonization of carbohydrates. *RSC Advances* **2012**, *2*, 11223. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; Zboril, R.; Georgakilas, V.; Giannelis, E. P. Photoluminescent carbogenic dots. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4539. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; Zboril, R.; Karakassides, M.; Giannelis, E. P. Surface functionalized carbogenic quantum dots. *Small* **2008**, *4*, 455. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>19</sup> Peng, H.; Trivas-Sejdic, J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5563. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Li, H.; He, X.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S.; Lee, S.-T.; Kang, Z. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. *Carbon* **2011**, *49*, 605. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Wang, C.-I.; Wu, W.-C.; Periasamy, A. P.; Chang, H.-T. Electrochemical synthesis of photoluminescent carbon nanodots from glycine for highly sensitive detection of hemoglobin. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 2509. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Lu, J.; Yang, J.-x.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2367. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>23</sup> Zhao, Q.-L.; Zhang, Z.-L.; Huang, B.-H.; Peng, J.; Zhang, M.; Pang, D.-W. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. *Chemical Communications* **2008**, 5116. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- <sup>24</sup> Zheng, L.; Chi, Y.; Dong, Y.; Lin, J.; Wang, B. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4564. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>25</sup> Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.-K.; Sun, X.; Ding, Z. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 744. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>26</sup> Tian, L.; Ghosh, D.; Chen, W.; Pradhan, S.; Chang, X.; Chen, S. Nanosized carbon particles from natural gas soot. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 2803. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6473. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>28</sup> Zhang, J.; Shen, W.; Pan, D.; Zhang, Z.; Fang, Y.; Wu, M. Controlled synthesis of green and blue luminescent carbon nanoparticles with high yields by the carbonization of sucrose. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 591. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Pan, D.; Guo, L.; Zhang, J.; Xi, C.; Xue, Q.; Huang, H.; Li, J.; Zhang, Z.; Yu, W.; Chen, Z.; Li, Z.; Wu, M. Cutting  $sp_2$  clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3314. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Wang, X.; Qu, K.; Xu, B.; Ren, J.; Qu, X. Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2445. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Chandra, S.; Das, P.; Bag, S.; Laha, D.; Pramanik, P. Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1533. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>32</sup> Mitra, S.; Chandra, S.; Kundu, T.; Banerjee, R.; Pramanik, P.; Goswami, A. Rapid microwave synthesis of fluorescent hydrophobic carbon dots. *RSC Advances* **2012**, *2*, 12129. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Zhai, X.; Zhang, P.; Liu, C.; Bai, T.; Li, W.; Dai, L.; Liu, W. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7955. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>34</sup> Jiong, L.; Pei Shan Emmeline, Y.; Chee Kwan, G.; Ping, W.; Kian Ping, L. Transforming  $C_{60}$  molecules into graphene quantum dots. *Nature Nanotechnology* **2011**, *6*, 247. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>35</sup> Kwon, W.; Kim, Y.-H.; Lee, C.-L.; Lee, M.; Choi, H. C.; Lee, T.-W.; Rhee, S.-W. Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite. *Nano Letters* **2014**, *14*, 1306. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>36</sup> Gokus, T.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Böhmeler, M.; Lombardo, A.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Hartschuh, A. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3963. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>37</sup> Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12736. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>38</sup> Bottini, M.; Balasubramanian, C.; Dawson, M. I.; Bergamaschi, A.; Bellucci, S.; Mustelin, T. Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *110*, 831. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>39</sup> Cao, L.; Wang, X.; Mezziani, M. J.; Lu, F.; Wang, H.; Luo, P. G.; Lin, Y.; Harruff, B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie, S.-Y.; Sun, Y.-P. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Journal of The American Chemical Society* **2007**, *129*, 11318. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>40</sup> Hu, S.-L.; Niu, K.-Y.; Sun, J.; Yang, J.; Zhao, N.-Q.; Du, X.-W. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 484. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> Sahu, S.; Behera, B.; Maiti, T. K.; Mohapatra, S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange

- juice: application as excellent bio-imaging agent. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8835. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>42</sup> Hsu, P.-C.; Chang, H.-T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3984. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>43</sup> Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, C.; Yan, X.; Wu, M. Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 3681. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>44</sup> Vinci, J. C.; Colon, L. A. Fractionation of carbon-based nanomaterials by anion-exchange HPLC. *Analytical Chemistry* **2011**, *84*, 1178. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>45</sup> Wu, J.; Tomović, Ž.; Enkelmann, V.; Müllen, K. From branched hydrocarbon propellers to C<sub>3</sub>-symmetric graphite disks. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 5179. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>46</sup> Kwon, W.; Do, S.; Rhee, S.-W. Formation of highly luminescent nearly monodisperse carbon quantum dots via emulsion-templated carbonization of carbohydrates. *RSC Advances* **2012**, *2*, 11223. [[CrossRef](#)]
- <sup>47</sup> Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical Reviews* **2009**, *110*, 389. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>48</sup> LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of The American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847. [[CrossRef](#)]
- <sup>49</sup> Li, H.; Ming, H.; Liu, Y.; Yu, H.; He, X.; Huang, H.; Pan, K.; Kang, Z.; Lee, S.-T. Fluorescent carbon nanoparticles: electrochemical synthesis and their pH sensitive photoluminescence properties. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 2666. [[CrossRef](#)]
- <sup>50</sup> Sun, X.; Li, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 597. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>51</sup> Kajiura, H.; Nandyala, A.; Bezryadin, A. Quasi-ballistic electron transport in as-produced and annealed multiwall carbon nanotubes. *Carbon* **2005**, *43*, 1317. [[CrossRef](#)]
- <sup>52</sup> Zhu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, Z.; Yang, F.; Yang, X. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. *Chemical Communications* **2009**, 5118. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>53</sup> Kang, Z.; Wang, E.; Gao, L.; Lian, S.; Jiang, M.; Hu, C.; Xu, L. One-step water-assisted synthesis of high-quality carbon nanotubes directly from graphite. *Journal of The American Chemical Society* **2003**, *125*, 13652. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>54</sup> Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 380. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>55</sup> Liu, Y.; Xue, J. S.; Zheng, T.; Dahn, J. R. Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins. *Carbon* **1996**, *34*, 193. [[CrossRef](#)]
- <sup>56</sup> Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts. *Nanoscale* **2011**, *3*, 777. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>57</sup> Ding, Z.; Quinn, B. M.; Haram, S. K.; Pell, L. E.; Korgel, B. A.; Bard, A. J. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence from silicon nanocrystal quantum dots. *Science* **2002**, *296*, 1293. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>58</sup> Ledoux, G.; Gong, J.; Huysken, F.; Guillois, O.; Reynaud, C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 4834. [[CrossRef](#)]
- <sup>59</sup> Ahmed, G.; Laíño, R.; Calzón, J.; García, M. Highly fluorescent carbon dots as nanoprobe for sensitive and selective determination of 4-nitrophenol in surface waters. *Microchimica Acta* **2014**, *1*. [[CrossRef](#)]
- <sup>60</sup> Chandra, S.; Pathan, S. H.; Mitra, S.; Modha, B. H.; Goswami, A.; Pramanik, P. T. Tuning of photoluminescence on different



- surface functionalized carbon quantum dots. *RSC Advances* **2012**, *2*, 3602. [CrossRef]
- <sup>61</sup> Thongpool, V.; Phunpueok, A.; Piriyaawong, V.; Limsuwan, S.; Limsuwan, P. Pulsed laser ablation of graphite target in dimethylformamide. *Energy Procedia* **2013**, *34*, 610. [CrossRef]
- <sup>62</sup> Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271*, 9337. [CrossRef]
- <sup>63</sup> Tang, L.; Ji, R.; Cao, X.; Lin, J.; Jiang, H.; Li, X.; Teng, K. S.; Luk, C. M.; Zeng, S.; Hao, J.; Lau, S. P. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5102. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>64</sup> Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I. S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 505. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>65</sup> Zhang, R. Q.; Bertran, E.; Lee, S. T. Size dependence of energy gaps in small carbon clusters: the origin of broadband luminescence. *Diamond and Related Materials* **1998**, *7*, 1663. [CrossRef]
- <sup>66</sup> Semonin, O. E.; Johnson, J. C.; Luther, J. M.; Midgett, A. G.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. Absolute photoluminescence quantum yields of ir-26 dye, pbs, and pbse quantum dots. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2445. [CrossRef]
- <sup>67</sup> De, B.; Karak, N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Advances* **2013**, *3*, 8286. [CrossRef]
- <sup>68</sup> Mao, L.-H.; Tang, W.-Q.; Deng, Z.-Y.; Liu, S.-S.; Wang, C.-F.; Chen, S. Facile access to white fluorescent carbon dots toward light-emitting devices. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 6417. [CrossRef]
- <sup>69</sup> Qiao, Z.-A.; Wang, Y.; Gao, Y.; Li, H.; Dai, T.; Liu, Y.; Huo, Q. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications* **2010**, 8812. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>70</sup> Bharali, D. J.; Lucey, D. W.; Jayakumar, H.; Pudavar, H. E.; Prasad, P. N. Folate-receptor-mediated delivery of inorganic quantum dots for bioimaging using confocal and two-photon microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11364. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>71</sup> Choosakoonkriang, S.; Lobo, B. A.; Koe, G. S.; Koe, J. G.; Middaugh, C. R. Biophysical characterization of PEI/DNA complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2003**, *92*, 1710. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>72</sup> Wang, X.; Cao, L.; Yang, S.-T.; Lu, F.; Meziani, M. J.; Tian, L.; Sun, K. W. Bloodgood, M. A.; Sun, Y.-P. Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *122*, 5438. [CrossRef]
- <sup>73</sup> Anilkumar, P.; Wang, X.; Cao, L.; Sahu, S.; Liu, J.-H.; Wang, P.; Korch, K.; Tackett, K. N.; Parenzan, A.; Sun, Y.-P. Toward quantitatively fluorescent carbon-based "quantum" dots. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2023. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>74</sup> Sun, Y. P.; Wang, X.; Lu, F. S.; Cao, L.; Meziani, M. J.; Luo, P. J. G.; Gu, L. R.; Veca, L. M. J. Doped carbon nanoparticles as a new platform for highly photoluminescent dots. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18295. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>75</sup> Cao, L.; Meziani, M. J.; Sahu, S.; Sun, Y.-P. Photoluminescence properties of graphene versus other carbon nanomaterials. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *46*, 171. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>76</sup> Zhu, C.; Zhai, J.; Dong, S. Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *Chemical Communications* **2012**, 9367. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>77</sup> Xie, M.; Su, Y.; Lu, X.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Zhang, Y. Blue and green photoluminescence graphene quantum dots synthesized from carbon fibers. *Materials Letters* **2013**, *93*, 161. [CrossRef]

- <sup>78</sup> Tetsuka, H.; Asahi, R.; Nagoya, A.; Okamoto, K.; Tajima, I.; Ohta, R.; Okamoto, A. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5333. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>79</sup> Zhu, S.; Zhang, J.; Tang, S.; Qiao, C.; Wang, L.; Wang, H.; Liu, X.; Li, B.; Li, Y.; Yu, W.; Wang, X.; Sun, H.; Yang, B. Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 4732. [[CrossRef](#)]
- <sup>80</sup> Jin, S. H.; Kim, D. H.; Jun, G. H.; Hong, S. H.; Jeon, S. Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups. *ACS Nano* **2012**, *7*, 1239. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>81</sup> Robinson, J. T.; Burgess, J. S.; Junkermeier, C. E.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L.; Perkins, F. K.; Zalalutdniov, M. K.; Baldwin, J. W.; Culbertson, J. C.; Sheehan, P. E.; Snow, E. S. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Letters* **2010**, *10*, 3001. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>82</sup> Iacono, F.; Palencia, C.; de la Cueva, L.; Meyns, M.; Terracciano, L.; Vollmer, A.; de la Mata, M. J.; Klinke, C.; Gallego, J. M.; Juarez, B. H.; Otero, R. Interfacing quantum dots and graphitic surfaces with chlorine atomic ligands. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2559. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>83</sup> Richard, B.; Bjarke, J.; Louis, N.; Mie, A.; Emile, R.; Marco, B.; Mattia, F.; Erik, L.; Alessandro, B.; Silvano, L.; Zeljko, S.; Flemming, B.; Bjørk, H.; Thomas, G. P.; Philip, H.; Liv, H. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials* **2010**, *9*, 315. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>84</sup> Tian, R.; Hu, S.; Wu, L.; Chang, Q.; Yang, J.; Liu, J. Tailoring surface groups of carbon quantum dots to improve photoluminescence behaviors. *Applied Surface Science* **2014**, *301*, 156. [[CrossRef](#)]
- <sup>85</sup> Zhang, Z.; Yates, J. T. Band Bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5520. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>86</sup> Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. B.; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 7800. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>87</sup> Li, X.; Wang, H.; Shimizu, Y.; Pyatenko, A.; Kawaguchi, K.; Koshizaki, N. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. *Chemical Communications* **2011**, 932. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>88</sup> Wang, X.; Cao, L.; Lu, F.; Mezziani, M. J.; Li, H.; Qi, G.; Zhou, B.; Harruff, B. A.; Kermarrec, F.; Sun, Y.-P. Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chemical Communications* **2009**, 3774. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>89</sup> Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Fauchet, P. M. Conduction and valence band edges of porous silicon determined by electron transfer. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 4490. [[CrossRef](#)]
- <sup>90</sup> Sohn, H.; Calhoun, R. M.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. Detection of TNT and picric acid on surfaces and in seawater by using photoluminescent polysiloles. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2104. [[CrossRef](#)]
- <sup>91</sup> Sun, Y.-P.; Bunker, C. E.; Ma, B. Quantitative studies of ground and excited state charge transfer complexes of fullerenes with n,n-dimethylaniline and n,n-diethylaniline. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9692. [[CrossRef](#)]
- <sup>92</sup> Bae, Y.; Myung, N.; Bard, A. J. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of cdte nanoparticles. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1153. [[CrossRef](#)]
- <sup>93</sup> Liu, X.; Ju, H. Coreactant enhanced anodic electrochemiluminescence of cdte quantum dots at low potential for sensitive biosensing amplified by enzymatic cycle. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 5377. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- <sup>94</sup> Lin, Z.; Dou, X.; Li, H.; Chen, Q.; Lin, J.-M. Silicon-hybrid carbon dots strongly enhance the chemiluminescence of luminol. *Microchimica Acta* **2014**, *181*, 805. [[CrossRef](#)]
- <sup>95</sup> Lin, Z.; Xue, W.; Chen, H.; Lin, J.-M. Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots. *Chemical Communications* **2012**, 1051. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>96</sup> Huang, J. J.; Zhong, Z. F.; Rong, M. Z.; Zhou, X.; Chen, X. D.; Zhang, M. Q. An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency. *Carbon* **2014**, *70*, 190. [[CrossRef](#)]
- <sup>97</sup> Wang, F.; Xie, Z.; Zhang, H.; Liu, C.-y.; Zhang, Y.-g. Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1027. [[CrossRef](#)]
- <sup>98</sup> Qu, S.; Wang, X.; Lu, Q.; Liu, X.; Wang, L. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 12215. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>99</sup> Gupta, V.; Chaudhary, N.; Srivastava, R.; Sharma, G. D.; Bhardwaj, R.; Chand, S. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9960. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>100</sup> Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-Up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>101</sup> Wang, F.; Chen, Y.-h.; Liu, C.-y.; Ma, D.-g. White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence. *Chemical Communications* **2011**, 3502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>102</sup> Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3076. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>103</sup> Patzke, G. R.; Zhou, Y.; Kontic, R.; Conrad, F. Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 826. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>104</sup> Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 229. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>105</sup> Li, W.; Deng, Y.; Wu, Z.; Qian, X.; Yang, J.; Wang, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Tu, B.; Zhao, D. Hydrothermal etching assisted crystallization: a facile route to functional yolk-shell titanate microspheres with ultrathin nanosheets-assembled double shells. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15830. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>106</sup> Zhou, W.; Pan, K.; Qu, Y.; Sun, F.; Tian, C.; Ren, Z.; Tian, G.; Fu, H. Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO<sub>2</sub>/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Chemosphere* **2010**, *81*, 555. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>107</sup> Ng, Y. H.; Iwase, A.; Bell, N. J.; Kudo, A.; Amal, R. Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catalysis Today* **2011**, *164*, 353. [[CrossRef](#)]
- <sup>108</sup> Tian, G.; Chen, Y.; Meng, X.; Zhou, J.; Zhou, W.; Pan, K.; Tian, C.; Ren, Z.; Fu, H. Hierarchical composite of Ag/AgBr nanoparticles supported on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> hollow spheres for enhanced visible-light photocatalytic performance. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 117. [[CrossRef](#)]
- <sup>109</sup> Bai, X.; Wang, L.; Zhu, Y. Visible photocatalytic activity enhancement of ZnWO<sub>4</sub> by graphene hybridization. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2769. [[CrossRef](#)]
- <sup>110</sup> Kang, Z.; Liu, Y.; Tsang, C. H. A.; Ma, D. D.; Fan, X.; Wong, N.-B.; Lee, S.-T. Water-soluble silicon quantum dots with wavelength-tunable photoluminescence. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 661. [[CrossRef](#)]
- <sup>111</sup> Kang, Z.; Tsang, C. H. A.; Zhang, Z.; Zhang, M.; Wong, N.-b.; Zapien, J. A.; Shan, Y.; Lee, S.-T. A polyoxometalate-assisted electrochemical method for silicon nanostructures preparation: from quantum dots to nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5326. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- <sup>112</sup> Kang, Z.; Tsang, C. H. A.; Wong, N.-B.; Zhang, Z.; Lee, S.-T. Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12090. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>113</sup> Chen, X.; Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>114</sup> Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W. Fabrication of two- and three-dimensional silica nanocolloidal particle arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3400. [[CrossRef](#)]
- <sup>115</sup> Yelamanchili, R. S.; Lu, Y.; Lunkenbein, T.; Miyajima, N.; Yan, L.-T.; Ballauff, M.; Breu, J. Shaping colloidal rutile into thermally stable and porous mesoscopic titania balls. *Small* **2009**, *5*, 1326. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>116</sup> Yao, Y.; Li, G.; Ciston, S.; Lueptow, R. M.; Gray, K. A. Photoreactive TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 4952. [[CrossRef](#)]
- <sup>117</sup> Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science* **2002**, *297*, 2243. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>118</sup> Woan, K.; Pyrgiotakis, G.; Sigmund, W. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2233. [[CrossRef](#)]
- <sup>119</sup> Sakthivel, S.; Kisch, H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 4908. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>120</sup> Zhang, Y.-Q.; Ma, D.-K.; Zhang, Y.-G.; Chen, W.; Huang, S.-M. N-doped carbon quantum dots for TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts and dye-sensitized solar cells. *Nano Energy* **2013**, *2*, 545. [[CrossRef](#)]
- <sup>121</sup> Jeong, H. M.; Lee, J. W.; Shin, W. H.; Choi, Y. J.; Shin, H. J.; Kang, J. K.; Choi, J. W. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2472. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>122</sup> Zhang, Z.; Zhang, J.; Chen, N.; Qu, L. Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8869. [[CrossRef](#)]
- <sup>123</sup> Smith, W. R.; Ford, D. G. Adsorption studies on heterogeneous titania and homogeneous carbon surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69*, 3587. [[CrossRef](#)]
- <sup>124</sup> Tang, D.; Zhang, H.; Huang, H.; Liu, R.; Han, Y.; Liu, Y.; Tong, C.; Kang, Z. Carbon quantum dots enhance the photocatalytic performance of BiVO<sub>4</sub> with different exposed facets. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 6285. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>125</sup> Zhang, H.; Huang, H.; Ming, H.; Li, H.; Zhang, L.; Liu, Y.; Kang, Z. Carbon quantum dots/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10501. [[CrossRef](#)]
- <sup>126</sup> Li, H.; Liu, R.; Liu, Y.; Huang, H.; Yu, H.; Ming, H.; Lian, S.; Lee, S.-T.; Kang, Z. Carbon quantum dots/Cu<sub>2</sub>O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 17470. [[CrossRef](#)]
- <sup>127</sup> Li, G.; Liu, J.; Jiang, G. Facile synthesis of spiny mesoporous titania tubes with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications* **2011**, 7443. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>128</sup> Xu, H.; Wang, W. Template synthesis of multishelled Cu<sub>2</sub>O hollow spheres with a single-crystalline shell wall. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1489. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>129</sup> Wen, X.; Yu, P.; Toh, Y.; Ma, X.; Tang, J. On the upconversion fluorescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. *Chemical Communications* **2014**, 4703. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>130</sup> Fang, Y.; Guo, S.; Li, D.; Zhu, C.; Ren, W.; Dong, S.; Wang, E. Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles. *ACS Nano*, **2012**, *6*, 400. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- <sup>131</sup> Wen, X.M.; Yu, P.; Toh, Y.R.; Lee, Y.C.; Hsu, A.C.; Tang, J. Near-infrared enhanced carbon nanodots by thermally assisted growth. *Applied Physics Letters* **2012**, *101*, 163107. [CrossRef]
- <sup>132</sup> Yu, P.; Wen, X.; Toh, Y.R.; Tang, J. Temperature-Dependent Fluorescence in Carbon Dots. *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 25552. [CrossRef]
- <sup>133</sup> Wen, X.; Yu, P.; Toh, Y. R.; Hao, X.; Tang, J. Intrinsic and extrinsic fluorescence in carbon nanodots: ultrafast time-resolved fluorescence and carrier dynamics. *Advanced Optical Materials*, **2013**, *1*, 173. [CrossRef]
- <sup>134</sup> Liu, C.; Liu, Y.; Zhang, J. Z. Y. Graphitized carbon dots emitting strong green photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 4902. [CrossRef]
- <sup>135</sup> De, B.; Karak, N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. *RSC Advances* **2013**, *3*, 8286. [CrossRef]
- <sup>136</sup> Wang, F.; Gu, Z.; Lei, W.; Wang, X. Xia, X.; Hao, Q. Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper(II) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 516. [CrossRef]
- <sup>137</sup> Zhi, Y.; Rungang, G.; Nantao, H.; Jing, C.; Yingwu, C.; Liying, Z.; Hao, W.; Eric Siu-Wai, K.; Yafei, Z. The prospective 2d graphene nanosheets: preparation, functionalization and applications. *Nano-Micro Letters* **2012**, *4*, 1. [CrossRef]
- <sup>138</sup> Nantao, H.; Lei, M.; Rungang, G.; Yanyan, W.; Jing, C.; Zhi, Y.; Eric Siu-Wai, K.; Yafei, Z. A facile route for the large scale fabrication of graphene oxide papers and their mechanical enhancement by cross-linking with glutaraldehyde. *Nano-Micro Letters* **2011**, *3*, 215. [CrossRef]
- <sup>139</sup> Rosenthal, S. J.; Chang, J. C.; Kovtun, O.; McBride, J. R.; Tomlinson, I. D. biocompatible quantum dots for biological applications. *Chemistry & Biology* **2011**, *18*, 10. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>140</sup> Liu, C.; Zhang, P.; Tian, F.; Li, W.; Li, F.; Liu, W. One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 13163. [CrossRef]
- <sup>141</sup> Zhang, P.; Yang, J.; Li, W.; Wang, W.; Liu, C.; Griffith, M.; Liu, W. Cationic polymer brush grafted-nanodiamond via atom transfer radical polymerization for enhanced gene delivery and bioimaging. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 7755. [CrossRef]
- <sup>142</sup> Yezhelyev, M. V.; Qi, L.; O'Regan, R. M.; Nie, S.; Gao, X. Proton-sponge coated quantum dots for siRNA delivery and intracellular imaging. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9006. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>143</sup> Zhang, P.; Liu, W. ZnO QD@PMAA-co-PDMAEMA nonviral vector for plasmid DNA delivery and bioimaging. *Biomaterials* **2010**, *31*, 3087. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>144</sup> Zhu, A.; Qu, Q.; Shao, X.; Kong, B.; Tian, Y. Carbon-dot-based dual-emission nanohybrid produces a ratiometric fluorescent sensor for in vivo imaging of cellular copper ions. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 7185. [CrossRef] [PubMed]