

载银纳米碳点的合成表征及其抗菌性能研究

李文龙^{1,2}, 马文燕¹, 陈航榕^{1,2}

(1. 国科大杭州高等研究院 化学与材料科学学院, 杭州 310024; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 银纳米颗粒(Silver Nanoparticles, Ag NPs)已广泛应用于各类抗菌领域, 但其制备过程通常需要外加还原剂, 存在工艺复杂、成本较高且易团聚等问题。本研究利用纳米碳点(Carbon Dots, CDs)自身还原性, 采用一步温和水浴法, 将 AgNO₃ 原位还原并负载于 CDs 表面。所制备的载银纳米碳点(Ag-CDs)分散性好、粒径均一(小于 10 nm), 同时其表面呈负电性, 有利于降低对正常细胞的潜在毒性; 其中 Ag 的负载量为 9.2%(质量分数), 主要以 Ag⁰ 与 Ag₂O 物种形式存在, 后者在水溶液中可实现 Ag⁺ 缓慢释放, 维持长效抗菌活性的同时提高材料的生物安全性。所合成的 Ag-CDs 表现出良好的近红外 II 区光热转换性能, Ag-CDs 光热转换效率达 32.43%。抗菌实验结果表明, Ag-CDs 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有显著的抗菌和生物膜清除能力; 在近红外光(980 nm 激光)照射下, CDs 介导的光热效应与 Ag⁺ 释放产生协同作用, 进一步增强抗菌和抗生物膜性能。本研究可为低成本、多模态高效抗菌材料的设计提供有益参考, 在复杂感染创面修复、医用贴剂等多种抗菌场景具有良好的应用潜力。

关键词: 碳点; 银纳米颗粒; 光热效应; 抗菌

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号:

Synthesis, Characterization and Antibacterial Property of Ag-loaded Carbon Dots

LI Wenlong^{1,2}, MA Wenyan¹, CHEN Hangrong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Silver nanoparticles (Ag NPs) have been widely applied in various antibacterial fields. However, their preparation generally requires additional reducing agent and suffers from complicated procedures, high production costs, and severe aggregation. In this study, carbon dots (CDs) with intrinsic reducing capability were employed to achieve the *in-situ* reduction of AgNO₃ and subsequent anchoring of Ag species onto the surface of CDs through a facile one-step water bath method. As a result, silver-loaded CDs (Ag-CDs) with excellent dispersibility, uniform particle size (<10 nm), and negatively-charged surface were successfully synthesized. This negatively charged feature is beneficial for alleviating potential toxicity toward normal cells, suggesting high biosafety. The Ag content in Ag-CDs was calculated to be 9.2% (in mass), mainly existing as Ag⁰ and Ag₂O. The sustained Ag⁺ release was found in aqueous solution which endows Ag-CDs with long-term antibacterial activity. Moreover, the obtained Ag-CDs exhibited excellent photothermal performance in the second near-infrared (NIR-II) window with a photothermal conversion efficiency of 32.43%. Further antibacterial investigations demonstrated that Ag-CDs possessed remarkable antibacterial and biofilm eradication capabilities against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Upon near-infrared irradiation

收稿日期: 2026-07-14; 收到修改稿日期: 2026-09-11; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 杭州市博士后科研项目(Grant No. E4BH3B0303)

Hangzhou Postdoctoral Research Project (Grant No. E4BH3B0303)

作者简介: 李文龙(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: liwenlong23@mailsucas.ac.cn

LI Wenlong (1999-), male, Master candidate. E-mail: liwenlong23@mailsucas.ac.cn

通信作者: 马文燕, 博士后. E-mail: wyma@ucas.ac.cn

MA Wenyan, postdoctor. E-mail: wyma@ucas.ac.cn

with 980 nm laser, the CDs mediated photothermal effect in synergy with Ag^+ release, further enhanced antibacterial and antibiofilm performances. This study provides a valuable insight into the design of low-cost, multifunctional, and highly efficient antibacterial materials, showing a promising potential for their applications in infected wound healing, antibacterial medical dressings, and other biomedical antibacterial applications.

Key words: carbon dot; silver nanoparticle; photothermal effect; antibacterial

CDs 是近年来发展迅速的一类新型碳纳米材料^[1], 粒径通常小于 10 nm, 具有独特的光学、电学和化学特性^[2]。与传统量子点相比, CDs 具有优异的水溶性^[3]、生物相容性^[4]、低毒性^[5]和易功能化^[6]等特点^[7], 在生物医药领域展现出广阔应用前景^[8]。其中具有光热转换特性的 CDs 能在近红外光激发下提高局部温度, 引起细菌 DNA 损伤和蛋白质变性^[9]。这种抗菌策略具有非侵入性、时空可控和抑制细菌耐药等优点^[10]。Chu 等^[11]设计了一种季铵盐修饰的近红外发射 CDs, 利用 NH_4^+ 与负电性的细菌膜发生静电相互作用, 结合 CDs 的光热效应对细菌造成热损伤, 快速清除细菌。然而单纯依靠光热作用的抗菌模式通常需要较高温度(60 °C, 高于正常生理温度 37 °C), 容易对周围正常组织细胞造成损伤, 限制了光热抗菌材料的应用^[12]。因此, 需要对光热 CDs 进行优化改性, 赋予其在温和光热条件下优异的抗菌性能。

Ag NPs 作为一种广谱抗菌剂, 除了对多种游离细菌具有抗菌活性, 还可以释放 Ag^+ 穿透细菌生物膜外基质, 引发膜内定植细菌死亡, 实现对成熟生物膜的有效清除^[13-14]。Dasgupta 等^[15]采用热还原法制备了平均粒径为(60.4±3.8) nm 的 Ag NPs, 该 Ag NPs 具有较大的比表面积, 对大肠杆菌有良好的抗菌活性。不过研究发现 Ag NPs 在分散过程中极不稳定, 容易发生团聚而影响抗菌性能^[16]。因此, 研究者通过将 Ag NPs 负载到不同载体材料上, 以改善其分散性和稳定性, 提高 Ag NPs 的抗菌性能。Yang 等^[17]在含有磁性 Fe_3O_4 NPs 的氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)上原位负载 Ag NPs, 合成了 Ag@MGO-TA/Fe^{3+} 。测试结果显示 Ag NPs 在 GO 表面分布均匀, Ag@MGO-TA/Fe^{3+} 展现出优异的抗菌活性。Xu 等^[18]使用蔗糖和油酸制备了 H-CDs, 在此基础上负载 Ag NPs 合成了 H-CDs@AgNPs, 并对比了不同氧化程度的碳点对其抗菌性能的影响。此外, Jin 等^[19]的研究表明, CDs 有利于提高 AgNPs 的稳定性。综上, 现有 Ag NPs/CDs 复合抗菌体系虽可提高 Ag NPs 的稳定性和抗菌性能, 但仍存在制备过程复杂、Ag 组分易聚集以及多模式抗菌协同作用不足等问题。因此, 构建一种制备简便、Ag 组分稳定

负载且兼具光热增强与持续抗菌能力的新型 CDs 基复合材料具有重要意义。

本研究使用鞣花酸和 L-精氨酸为碳源通过水热法和后负载工艺制备了一种兼具良好光热转换性能与高效抗菌活性的 Ag 负载 CDs 复合纳米材料(Ag-CDs), 系统研究了 Ag-CDs 的形貌结构、光热性能、细胞毒性和抗菌性能, 以期期为设计高性能抗菌纳米颗粒提供新思路。

1 实验方法

1.1 Ag-CDs 的制备

首先将 25 mg NaOH 充分溶解于 100 mL 去离子水中, 配制成 0.025%(质量分数)NaOH 溶液。随后将 250 mg L-精氨酸、100 mg 鞣花酸和 10 mL 0.025%(质量分数)NaOH 溶液加入 20 mL 玻璃瓶中, 室温下超声分散均匀并继续搅拌 30 min。随后将溶液转移至 20 mL 反应釜中, 在 200 °C 条件下反应 12 h。待反应结束且反应釜自然冷却后, 得到深棕色反应原液, 离心(8000 r/min, 10 min)除去未反应的大颗粒沉淀, 上清液用 0.22 μm 过滤器过滤。接着使用 500 Da 透析袋透析 48 h, 每隔 8 h 换一次水, 最终冷冻干燥得到黑色粉末, 命名为 CDs。

将 CDs、 AgNO_3 和 NaOH 均匀分散于去离子水中, 控制其浓度分别为 33 mg/L、0.06 mmol/L 和 0.01 mol/L, 将溶液在 50 °C 下水浴加热 5 min。最后使用 500 Da 透析袋透析 2 h, 冷冻干燥后得到 Ag-CDs 黑色粉末。实验试剂和仪器表征见补充材料 S1、S2。

1.2 Ag-CDs 的光热性能表征

光热实验方案详见补充材料 S3。将 Ag-CDs 水溶液置于透光石英比色皿中, 分别用不同波长的激光器照射 10 min, 同时使用红外热成像仪监测 Ag-CDs 水溶液的温度变化曲线, 筛选最佳升温效果激光器。随后分别监测不同 Ag-CDs 浓度、不同激光器功率下 Ag-CDs 水溶液的光热曲线, 验证 Ag-CDs 光热性能的浓度依赖性和功率依赖性。接下来固定 Ag-CDs 的浓度和激光器功率, 对 Ag-CDs 水溶液照射 10 min, 随后关闭激光器等待溶液自然冷却至室温。该光照过程循环 5 次, 以评估 Ag-CDs 水溶液

的光热稳定性。此外根据单次升温-降温曲线计算 Ag-CDs 的光热转换效率 η , 计算公式如下:

$$\eta = \frac{hs(T_{\max 1} - T_{\text{surr}}) - Q_{\text{dis}}}{P(1 - 10^{-A})} \quad (1)$$

$$\tau_s = \frac{m_D c_D}{hs} \quad (2)$$

$$Q_{\text{dis}} = hs(T_{\max 2} - T_{\text{surr}}) \quad (3)$$

其中, h 为容器的传热系数($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$); s 为容器表面积(cm^2); $T_{\max 1}$ 和 $T_{\max 2}$ 分别为 Ag-CDs 溶液和 H_2O 测试时的平衡温度(K); T_{surr} 为环境温度(K); Q_{dis} 为体系热损耗(W); m_D 为 Ag-CDs 溶液的质量(g); c_D 是 H_2O 的比热容($4.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); τ_s 为时间常数, 计算公式如下:

$$t = -\tau_s \ln \theta_T \quad (4)$$

$$\theta_T = \frac{T_{\text{surr}} - T}{T_{\text{surr}} - T_{\max}} \quad (5)$$

其中, t 为降温时间(s); T 为该时刻的体系温度; θ_T 为降温过程中的无量纲温度 (Dimensionless Temperature), 用于表征体系温度相对于最高温度与环境温度的归一化变化。

1.3 Ag-CDs 的体外抗菌性能测试

采用大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*), 通过平板计数法评价 Ag-CDs 的抗菌性能。取出 -80°C 储存的 *E. coli* 和 *S. aureus* 菌种接种至配制好的 LB 肉汤培养基(25 g/L)中, 于 37°C 恒温培养箱中孵化 24 h。随后取出, 涂布于琼脂板上, 再将琼脂板放置于 37°C 恒温培养箱中培养 8 h。接着取出将琼脂板置于 4°C 冷藏保存, 使用时用一次性接种环挑选分离良好的单个菌落加入液体培养基中, 培养 8 h 使细菌进入对数生长期后进行实验。

将处于对数生长期的细菌稀释至 10^8 CFU/mL。随后取五只 5 mL 离心管, 分别按照以下操作分组处理: Control 组加入 1 mL 细菌悬液和 1 mL 磷酸盐缓冲溶液(PBS); CDs 组加入 1 mL 细菌悬液和 1 mL CDs 水溶液(800 $\mu\text{g/mL}$); AgNO_3 +CDs 组加入 1 mL 细菌悬液、0.5 mL CDs 水溶液(1600 $\mu\text{g/mL}$)和 0.5 mL AgNO_3 水溶液(234 $\mu\text{g/mL}$); Ag-CDs 组加入 1 mL 细菌悬液和 1 mL Ag-CDs 水溶液(800 $\mu\text{g/mL}$); Ag-CDs+NIR 组加入 1 mL 细菌悬液和 1 mL Ag-CDs 水溶液(800 $\mu\text{g/mL}$), 并用 980 nm 激光器照射 5 min。随后将所有离心管放入 37°C 恒温培养箱中孵育 30

min。分别从各组中吸取 10 μL 溶液并均匀接种于琼脂板上, 将琼脂板放入 37°C 恒温培养箱中孵育 18 h, 之后使用手机对培养皿进行拍照, 以记录各个琼脂平板上细菌菌落生长情况, 最后通过统计菌落数量获得抑菌率。所有实验均做三次平行实验。抑菌率的计算公式如下:

$$\text{Antibacterial rate} = \left(1 - \frac{\text{CFU}_x}{\text{CFU}_0}\right) \times 100\% \quad (6)$$

其中, CFU_x 为实验组的菌落数, CFU_0 为 Control 组的菌落数。

1.4 Ag-CDs 的体外生物膜清除活性测试

采用 *S. aureus* 测试 Ag-CDs 的生物膜清除活性。使用含 1%(质量分数)葡萄糖的 LB 肉汤培养基对 *S. aureus* 菌悬液进行稀释, 并将其浓度调整为 10^7 CFU/mL, 以每孔 200 μL 的体积加入 96 孔板中, 并将 96 孔板置于 37°C 恒温培养箱中培养 24 h。随后吸去上层培养基, 并用去离子水清洗一次, 得到生长在 96 孔板中的 *S. aureus* 生物膜, 并按照以下操作对 *S. aureus* 生物膜进行分组处理: Control 组加入 200 μL 去离子水; CDs 组加入 200 μL CDs 水溶液(400 $\mu\text{g/mL}$); AgNO_3 +CDs 组加入 200 μL CDs 和 AgNO_3 的混合溶液(CDs 和 AgNO_3 终浓度分别为 400 $\mu\text{g/mL}$ 和 58.5 $\mu\text{g/mL}$); Ag-CDs 组加入 200 μL Ag-CDs 水溶液(400 $\mu\text{g/mL}$); Ag-CDs+NIR 组加入 200 μL Ag-CDs 水溶液(400 $\mu\text{g/mL}$), 同时使用功率密度为 1.0 W/cm^2 的 980 nm 激光器照射 5 min。

随后将 96 孔板转移至 37°C 恒温振荡培养箱中, 在 200 r/min 的条件下孵育 6 h。吸去孔中液体并加入 50 μL 4%多聚甲醛固定生物膜 1 h, 然后吸去多聚甲醛, 使用去离子水洗涤 3 次, 加入 50 μL 0.02% (质量分数)结晶紫溶液染色 30 min, 再用去离子水洗涤 3 次后拍照。接着在每个孔中加入 200 μL 95%(体积分数)乙醇并在 200 r/min 的条件下振荡 1 h, 以充分溶解出生物膜中的结晶紫。最后将溶液转移至另一块 96 孔板中, 通过酶标仪测量各孔样品在 590 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 CDs 和 Ag-CDs 的制备与形貌结构表征

CDs 和 Ag-CDs 的制备方法和抗菌机制如图 1(a) 所示。采用鞣花酸和 *L*-精氨酸为反应原料, 通过一步水热合成法成功制备了 CDs 溶液, 待溶液冷却后经过透析纯化去除未反应的原料小分子, 冷冻干燥后得到 CDs 黑色粉末。为了赋予 CDs 优异的抗菌

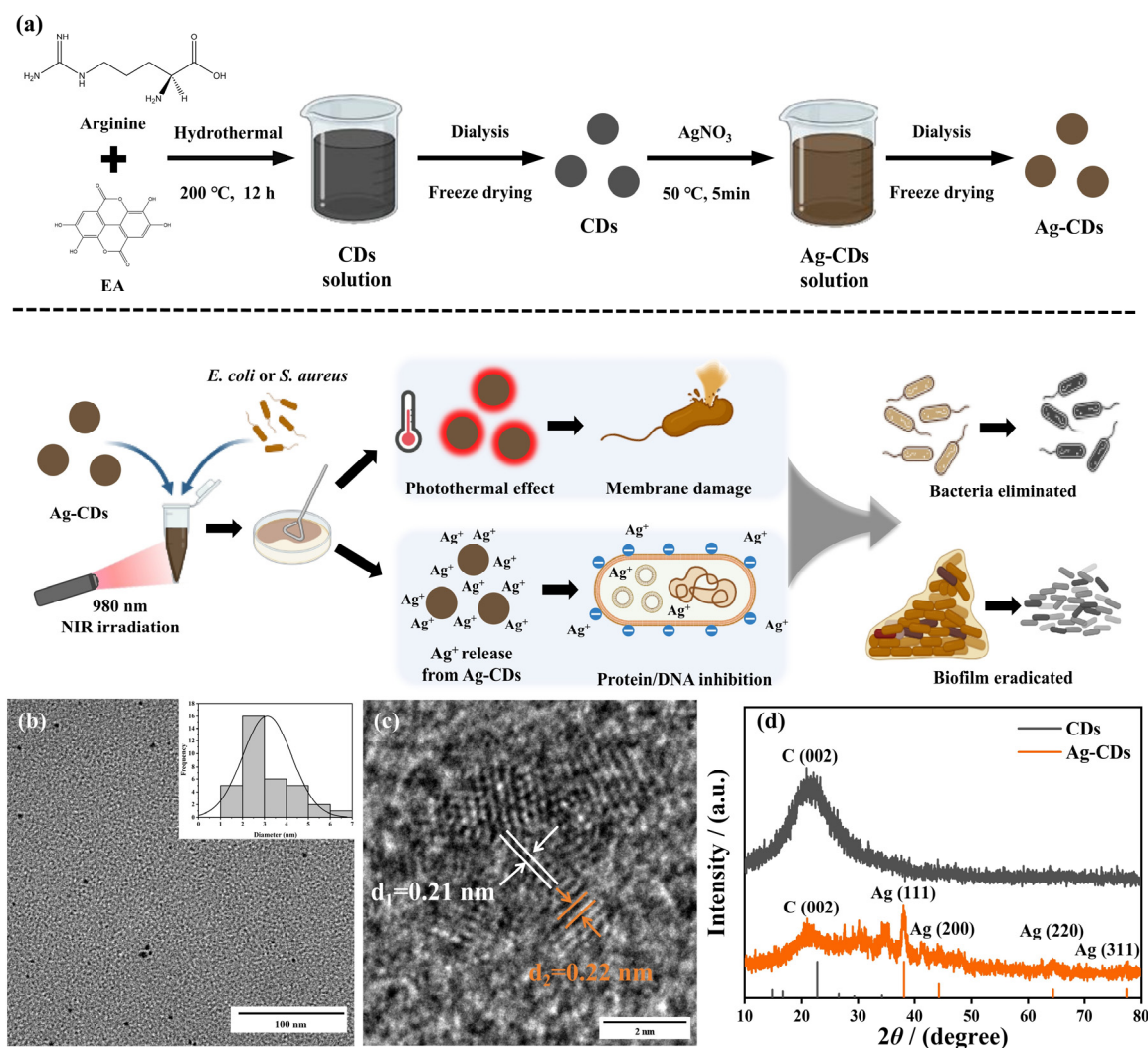


图 1 Ag-CDs 的合成策略、抗菌机制示意图及其形貌表征

Fig. 1 Synthesis strategy of Ag-CDs, schematic diagram of antibacterial mechanism and morphological characterization

(a) Schematic illustration of preparation and antibacterial mechanism of Ag-CDs; (b) TEM image and corresponding particle-size distribution (inset) of Ag-CDs; (c) HRTEM image of Ag-CDs; (d) Powder XRD patterns of CDs and Ag-CDs

性能, 通过在 CDs 表面负载 Ag NPs 制备了 Ag-CDs^[20]。其中 CDs 自身作为电子供体, 在温和水浴加热条件下可以将 Ag^+ 还原为 Ag NPs, 实现 Ag NPs 在 CDs 表面的负载^[21]。该方案无需额外添加还原剂或外部照条件, 简化了制备工艺。随后同样经过透析纯化去除未反应的 AgNO_3 和 NaOH , 冷冻干燥后得到 Ag-CDs 纳米颗粒。在近红外光照射下, CDs 介导的光热效应与 Ag^+ 释放产生协同作用, 进一步增强抗菌和抗生物膜性能。图 S1 展示了 CDs 和 Ag-CDs 水溶液的实物照片, 可以观察到两者均能稳定分散在水相体系中, 表明其具有良好的水溶性。随后, 采用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 表征 Ag-CDs 形貌。如图 1(b) 所示, Ag-CDs 呈现出分散性良好的纳米颗粒状态, 整体形貌均一, 未见明显团聚现象。插图为对应的粒径

分布统计直方图, 显示所制备的 Ag-CDs 平均粒径约为 3 nm。进一步通过高分辨透射电子显微镜 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 对 Ag-CDs 的晶体结构进行表征。如图 1(c) 所示, 在 Ag-CDs 中可清晰观察到两种不同的晶格条纹。其中, 晶格间距 $d_1=0.21$ nm, 对应于 Ag-CDs 中石墨碳的 (100) 晶面^[22]; 晶格间距 $d_2=0.22$ nm, 对应于 Ag NPs 的 (111) 晶面^[23]。该结果表明体系中同时存在碳基结构与金属银纳米晶结构。图 1(d) 的 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 图谱显示, Ag-CDs 分别在 $2\theta=38.0^\circ$ 、 44.7° 、 64.4° 和 77.5° 处出现特征衍射峰, 分别归属于 Ag NPs 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面^[23]。XRD 结果与 HRTEM 分析相互印证, 共同表明 Ag NPs 已成功负载于 CDs 表面^[23], 形成复合纳米颗粒。

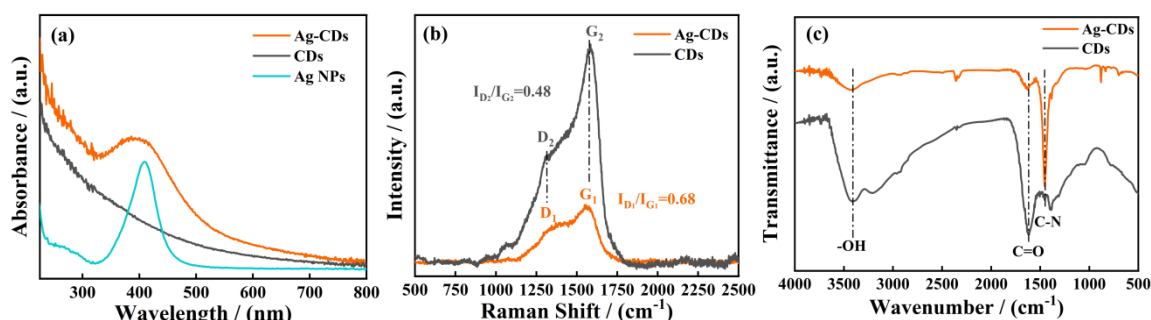


图2 不同样品的光谱表征

Fig. 2 Spectral characterizations of different samples

(a) UV-Vis absorption spectra of CDs, Ag-CDs and Ag NPs; (b) Raman spectra and (c) FTIR spectra of CDs and Ag-CDs

2.2 CDs 和 Ag-CDs 的光谱表征

为进一步探究 Ag NPs 与 CDs 之间界面作用对材料结构与电子性质的影响,进一步开展了系统的光谱学分析。图 2(a)为 Ag NPs、CDs 和 Ag-CDs 的紫外-可见(Ultraviolet-visible, UV-Vis)吸收光谱。CDs 在整个检测波长范围内呈现宽泛且逐渐衰减的吸收特征,这主要源自 sp^2 杂化碳骨架芳香结构 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[24]。Ag NPs 在 410 nm 附近出现明显吸收峰,该特征峰对应于 Ag NPs 的局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应^[21]。相较之下,Ag-CDs 不仅保留了 CDs 的宽吸收特征,同时在 410 nm 附近同样出现显著吸收峰,进一步证实 Ag NPs 成功引入 CDs 中形成复合结构。图 2(b)为 CDs 和 Ag-CDs 的拉曼光谱,可以看到两者均在约 1330 和 1570 cm^{-1} 处呈现典型的 D 带和 G 带信号^[25],分别对应碳材料中 sp^3 缺陷结构与 sp^2 碳原子的面内振动。其相对强度比(I_D/I_G)可反映 CDs 的缺陷程度和结构无序性。计算结果显示,CDs 和 Ag-CDs 的 I_D/I_G 分别为 0.48 和 0.68。Ag-CDs 的 I_D/I_G 显著升高,说明其碳骨架的无序程度增加, sp^2 结构受到一定程度破坏,并伴随更多不规则 sp^3 缺陷位点的产生^[26]。上述结果表明 Ag NPs 的引入并非简单物理混合,而是通过界面作用扰动 CDs 局域电子结构与晶格排列,从而诱导缺陷态增加。

为进一步分析其表面化学环境变化,对 CDs 与 Ag-CDs 进行傅里叶变换红外(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)光谱测试。如图 2(c)显示,CDs 与 Ag-CDs 均表现出典型的表面官能团特征峰,其中 3417 cm^{-1} 对应 -OH 伸缩振动^[27],1630 cm^{-1} 存在 C=O 振动吸收峰^[28],1453 cm^{-1} 对应 C-N 伸缩振动^[29]。值得注意的是,Ag-CDs 在 1453 cm^{-1} 处归属于 C-N 伸缩振动的特征吸收峰明显增强,这一变化可归于 Ag^+ 与 CDs 表面含氮官能团之间可能发生配位作用,增强了 C-N 键相关振动的偶极跃迁强度,

并限制了其部分无序振动行为,说明 Ag NPs 与 CDs 之间存在较强的化学键结合作用。此外,Ag NPs、CDs 和 Ag-CDs 的 Zeta 电位结果(图 S2)进一步支持上述结论,与 CDs 相比,Ag-CDs 表面正电性略有增强。这一变化可归因于部分 Ag^+ 通过静电或配位作用结合于 CDs 表面,为后续 Ag-CDs 释放 Ag^+ 及其抗菌性能奠定了重要基础。

2.3 CDs 和 Ag-CDs 的 X 射线光电子能谱表征

为进一步明确 Ag NPs 与 CDs 之间的元素组成及其化学价态,深入解析界面相互作用机制,对样品进行了 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析。从图 S3 的 XPS 全谱图可以看到,CDs 主要由 C、N、O 三种元素组成,而 Ag-CDs 中除上述元素外,新增明显的 Ag 元素信号,表明 Ag 组分成功引入 CDs 中。采用电感耦合等离子体质谱仪(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对 Ag-CDs 中 Ag 含量进行定量分析。结果表明,样品中 Ag 元素的质量分数为 9.2%(表 S1),进一步证实了 Ag 的成功掺入。图 3(a)为 CDs 和 Ag-CDs 的高分辨 C1s XPS 谱图。两个样品均可分解为多个特征峰,其中 284.5、285.6、286.4、288.1 eV 和 284.8、286.0、286.7、288.2 eV 处的峰分别归因于 CDs 和 Ag-CDs 中 C-C/C=C、C-N、C-O 和 C=O 的贡献^[30]。对比结果显示,Ag-CDs 中 C-N 组分的相对比例明显升高(表 S2),与 FTIR 光谱结果一致,进一步印证了 Ag^+ 可能与 CDs 表面含氮官能团发生配位作用。图 3(b)为 CDs 和 Ag-CDs 的高分辨 N1s 谱图,其中 CDs 在 400.0 和 401.7 eV 处的峰分别对应于石墨 N 和氨基 N 的贡献^[31]。值得注意的是,Ag-CDs 中新增了吡啶 N 与吡咯 N 的信号峰,同时在 400.3 与 402.3 eV 处仍可观察到石墨 N 与氨基 N^[32]。表 S3 的峰面积结果显示 Ag-CDs 中氨基 N 比例显著降低,而吡啶 N 与吡咯 N 比例明显增加。上述结果表明,作为电子受体的 Ag^+ 可

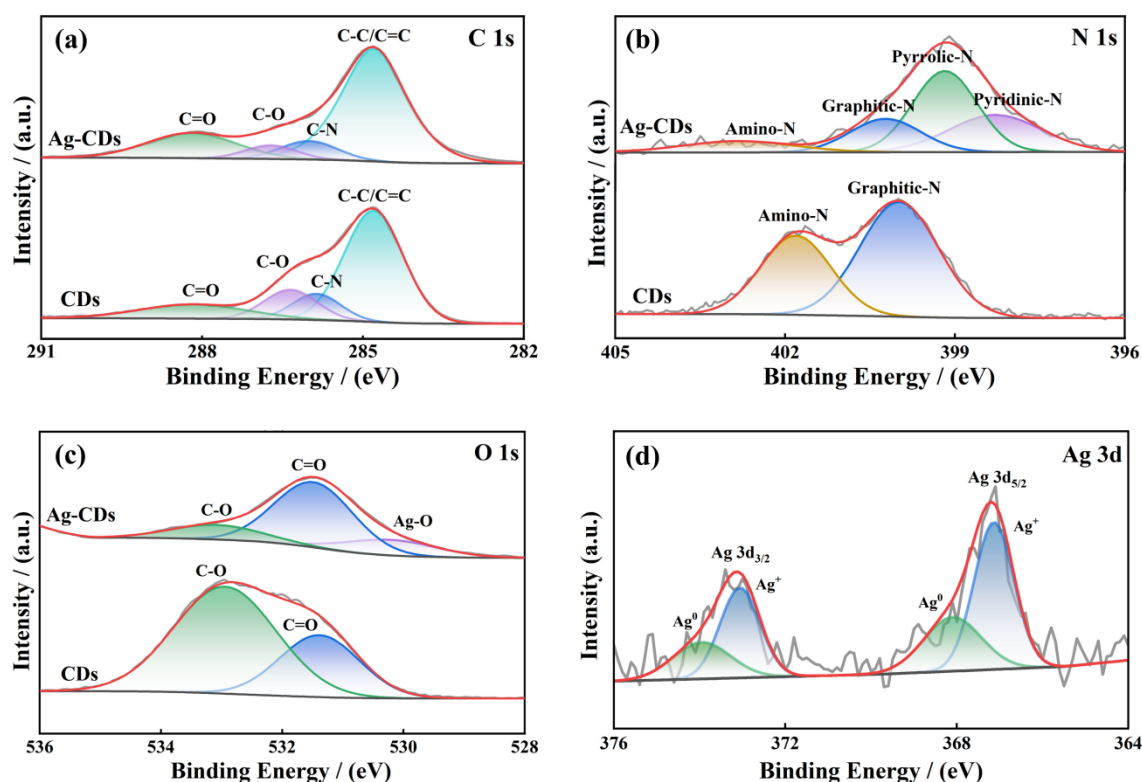


图3 CDs和Ag-CDs的XPS谱图
Fig. 3 XPS spectra of CDs and Ag-CDs

High-resolution (a) C1s, (b) N1s and (c) O1s XPS spectra of CDs and Ag-CDs; (d) High-resolution Ag3d spectrum of Ag-CDs

调控 CDs 表面官能团的电子云分布, 促使部分含氮官能团(如氨基、酰胺基)发生结构重排与二次环化, 形成更稳定的吡咯氮五元环和吡啶氮六元环^[33]。已有研究表明, 吡咯 N 和吡啶 N 可以通过调控轨道杂化和分子内电荷转移效应, 有效调节 Ag-CDs 的能带结构与电子传输行为^[34]。进一步利用 Tauc 公式对 Ag-CDs 和 CDs 的 UV-Vis 吸收边进行拟合计算, 结果显示 CDs 负载 Ag 前后的光学带隙从 2.909 eV 降低至 2.556 eV(图 S4), 证实其电子结构发生明显重构。光学带隙的降低有利于电子跃迁与光生载流子迁移, 并增强非辐射弛豫过程, 从而为后续光热转换性能提供有利条件^[35]。此外, CDs 边缘的吡咯 N 结构说明 Ag⁺的掺入是其与 CDs 表面吡啶 N 的配位作用, 这不仅有助于 Ag NPs 的均匀生长, 还可有效抑制其团聚, 从而提升稳定性与抗菌活性。同时也说明吡咯 N 是诱导 Ag NPs 原位成核与生长的重要活性位点^[36]。图 3(c)为 CDs 和 Ag-CDs 的高分辨 O1s XPS 谱图。在 531.2、532.9 eV 和 531.0、532.5 eV 处的峰分别对应 CDs 和 Ag-CDs 中 C=O 和 C-O 的贡献^[37]。值得注意的是, 在 Ag-CDs 的 O1s 谱图中出现了位于 529.9 eV 处的新峰, 对应于 Ag-O 键(表 S4)^[38], 表明部分 Ag⁺与 CDs 表面含氧基团发生相互作用, 形成 Ag₂O 物种^[39]。根据以往文献报道

Ag₂O 物种作为缓冲相可以长效解离补充 Ag⁺, 是维持纳米材料抗菌活性的重要储银成分。图 3(d)为 Ag-CDs 的高分辨 Ag3d XPS 谱图, 在 367.2 eV 处的峰对应于 Ag⁰和 Ag⁺的 3d_{5/2}结合能, 在 373.1 eV 处的峰对应于 Ag⁰和 Ag⁺的 3d_{3/2}结合能^[40-42]。上述结果进一步证实 Ag-CDs 表面存在 Ag⁰和 Ag⁺两种价态(表 S5)。结合其高分辨 O1s XPS 谱图分析可推测, 在水热条件下部分 Ag⁺首先被还原为 Ag⁰并负载于 CDs 表面, 随后在含氧官能团作用下发生部分氧化形成 Ag₂O 物种, 后者可通过缓释 Ag⁺, 实现抗菌活性的长效维持。

2.4 Ag-CDs 的光热性能

上述 UV-Vis 吸收光谱揭示了 Ag-CDs 的宽谱吸收特性, 进一步对 Ag-CDs 的近红外光热转换性能进行了系统评估。首先, 探究了 400 μg/mL 的 Ag-CDs 在不同波长激光器(660、808、980、1064 nm)照射下的光热响应行为。如图 4(a)所示, 在 980 nm 激光照射 10 min 后, Ag-CDs 溶液温度相对室温(25 °C)显著升高, 最大温升达到 20.1 °C, 明显高于其他波长激光条件, 说明 Ag-CDs 对 980 nm 近红外光具有最佳吸收效率与光热转换能力。进一步研究了激光功率密度与溶液浓度对 Ag-CDs 光热性能的

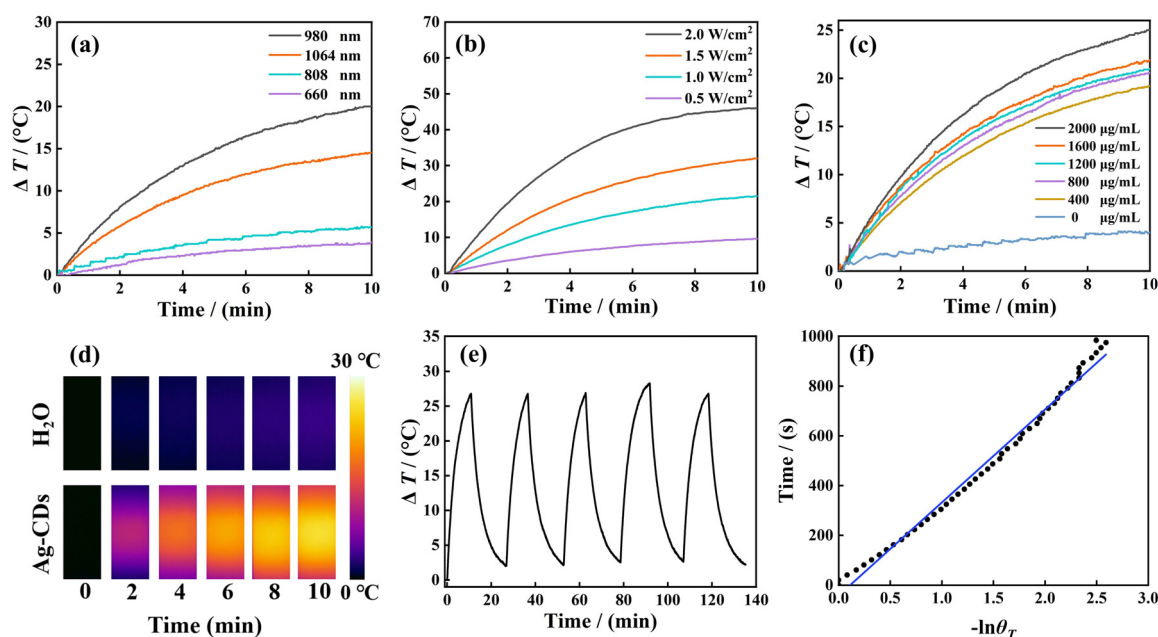


图4 Ag-CDs 的光热性能表征

Fig. 4 Photothermal property characteristics of Ag-CDs

Photothermal curves of Ag-CDs under different (a) laser wavelengths, (b) power densities and (c) concentrations; (d) Effects of heating of Ag-CDs and H₂O under the thermal imaging camera (980 nm, 1 W/cm²); (e) Five photothermal cycles of Ag-CDs under 980 nm laser irradiation; (f) Linear fitting curves between $-\ln\theta_T$ and t acquired from the cooling process

影响。如图 4(b) 所示, 在 980 nm 激光照射条件下, 随着激光功率密度由 0.5 W/cm² 逐步增加至 2.0 W/cm², Ag-CDs 溶液的温升幅度持续提升, 呈现出明显的功率依赖性。如图 4(c) 所示, 在 1.0 W/cm² 激光器照射下, 当 Ag-CDs 质量浓度从 0 µg/mL 增加至 2000 µg/mL 时, 体系温度亦逐渐增强, 表现出典型的浓度依赖性光热行为, 说明 Ag-CDs 的光热效应主要来源于其对入射光能的有效吸收与非辐射弛豫过程。为直观展示光热响应过程, 采用红外热成像仪记录 Ag-CDs 溶液的升温过程。图 4(d) 清晰显示, 随着激光照射时间延长, 溶液温度逐步升高并形成均一的热分布区域。此外, 对 Ag-CDs 进行了多次光热循环稳定性测试。如图 4(e) 所示, 在连续 5 次“开关激光”循环过程中, Ag-CDs 的升温-降温曲线高度一致, 未观察到明显的光热衰减现象, 表明 Ag-CDs 具有优异的光热循环稳定性与结构稳定性。进一步基于冷却阶段温度衰减数据, 对其光热转换效率进行定量分析。如图 4(f) 所示, 通过对 $-\ln\theta_T$ 与 t 进行线性拟合得到时间常数 τ_s , 并通过公式(1)计算得到 Ag-CDs 的光热转换效率 η 为 32.43%, 该数值处于典型“温和光热材料”范围, 既能够有效产生局部热效应, 又避免了过高温度带来的非选择性热损伤。简而言之, 所合成的 Ag-CDs 是一种温和光热纳米颗粒, 具备开展光热抗菌治疗的应用潜力。

2.5 Ag-CDs 的细胞毒性

L929 细胞因其培养条件简便和对外源刺激较为敏感, 被广泛用于评价纳米材料的细胞毒性。使用不同质量浓度(0~1000 µg/mL)的 Ag-CDs 与 L929 细胞在 37 °C 条件下分别共孵育 24 或 48 h, 随后采用 CCK-8 试剂盒检测细胞活性, 并计算细胞存活率。如图 5(a, b) 所示, 在不同浓度的 Ag-CDs 及不同孵育时间条件下, L929 细胞的细胞存活率均保持在 90% 以上。结果表明, 相较于传统 Ag NPs 常见的显著细胞毒性, 所制备的 Ag-CDs 在有效实验浓度区间内表现出较低的细胞毒性, 具有良好的生物相容性。这是因为传统 Ag NPs 常通过提高 Ag 含量以增强抗菌性能, 然而过量 Ag 的引入可能导致大量 Ag⁺

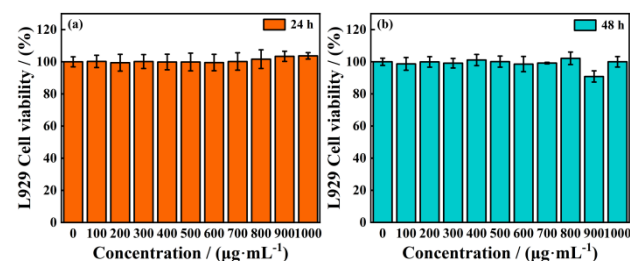


图5 Ag-CDs 对 L929 细胞的细胞毒性

Fig. 5 Cytotoxicity of Ag-CDs on L929 cells

CCK-8 assay of L929 cells after (a) 24 and (b) 48 h co-incubated with Ag-CDs at various concentrations

释放, 从而可能带来对正常细胞的毒性风险。相比

之下, 本研究所合成的 Ag-CDs 粒径小于 10 nm 且表面呈负电性, 其 Ag 含量仅为 9.2%, 不仅可降低成本, 减少材料与细胞膜之间的非特异性吸附, 降低对正常细胞毒性; 而且通过 Ag^+ 的缓慢缓释, 有效避免局部 Ag^+ 浓度过高引起的细胞损伤。总之, 本研究所合成的 Ag-CDs 能够借助其独特的小尺寸效应, 有望在维持长效抗菌活性的同时保障其对正常细胞的生物安全性, 为其在创面抗菌修复领域等应用提供了材料基础。

2.6 Ag-CDs 的抗菌性能

采用平板计数法考察 CDs 和 Ag-CDs 在不同条件下对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑制效果。实验设置了七组, 分别为 Control、NIR、CDs、CDs+NIR、 AgNO_3 +CDs、Ag-CDs、Ag-CDs+NIR, 其中 AgNO_3 +CDs、Ag-CDs 和 Ag-CDs+NIR 组中的 Ag 含量按照 1.3、1.4 节所述均为 $37 \mu\text{g/mL}$, 以比较不同体系在相同 Ag 含量下的抗菌性能。图 6(a) 为其中五组实验在处理后的琼脂平板培养结果照片。对比观察后发现在同种细菌条件下, Control 组菌落生长最为密集, 而 Ag-CDs+NIR 组几乎无可见菌落, 其余各组菌落数量介于两者之间。该结果初步证实了 Ag-CDs 显著的抗菌能力。随后采用平板计数法量化抗菌结果。图 6(b, c) 定量结果显示, *E. coli* 在 Control、CDs、 AgNO_3 +CDs、Ag-CDs 及 Ag-CDs+NIR 组中存活率分别为 100.00%、95.00%、26.93%、13.65% 和 0, *S. aureus* 对应的存活率分别为 100.00%、90.42%、48.67%、21.27% 和 0。上述抗菌实验结果

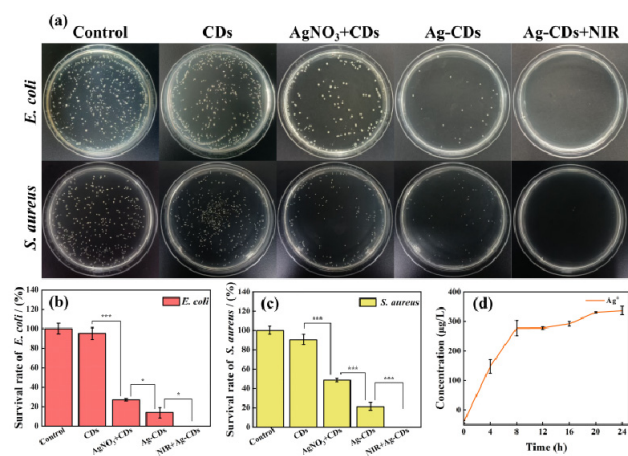


图6 不同样品的抗菌性能比较及 Ag-CDs 的 Ag^+ 释放行为
Fig. 6 Comparisons of antibacterial performances for different samples and Ag^+ release behavior of Ag-CDs

(a) Optical images of *E. coli* and *S. aureus*; Survival rates of (b) *E. coli* and (c) *S. aureus* treated with control, CDs, AgNO_3 +CDs, Ag-CDs and Ag-CDs+NIR; (d) Concentration of Ag^+ release from Ag-CDs at pH 7.4

表明, Ag-CDs 组对两类细菌的抑制效果均显著优于

单纯 CDs 组, 表明 Ag NPs 的负载显著提高了 Ag-CDs 的抗菌能力。进一步比较 CDs、 AgNO_3 +CDs 和 Ag-CDs 三组结果可知, AgNO_3 +CDs 组的抗菌性能优于 CDs 但劣于 Ag-CDs, 表明 Ag-CDs 的抗菌能力主要源自其表面负载的氧化型 Ag_2O 物种。进一步通过 ICP-MS 测试分析了 Ag-CDs 在 PBS 中的 Ag^+ 释放动力学行为, 结果如图 6(d) 所示。Ag-CDs 能够在 PBS 中持续释放 Ag^+ , 释放 24 h 时 Ag^+ 质量浓度达到最大值 $336 \mu\text{g/L}$, 表明其具有 Ag^+ 缓释特征。综上分析说明 CDs 表面的 Ag_2O 物种可作为 Ag^+ 储备相, 通过持续解离调控 Ag^+ 释放过程, 从而为长效抗菌作用提供稳定的 Ag^+ 来源。此外, Ag-CDs 优异的抗菌能力还与其纳米尺寸 (<10 nm) 效应以及更大的比表面积和更强的细菌膜穿透能力有关^[43], 比相同含量的 AgNO_3 与 CDs 物理混合试样组表现出更高的抗菌活性。接着进一步探究了光热效应对抗菌效果的影响。如图 S5 所示, NIR 和 CDs+NIR 组产生的光热效应能够对细菌生长产生一定程度的抑制作用, 但其抗菌效果明显弱于 Ag-CDs+NIR 组(图 6(b, c))。这一结果说明, 单纯依靠 CDs 的光热效应难以实现高效抗菌, 而 Ag 组分的引入能够通过 Ag^+ 介导的抗菌作用与光热效应协同增强抗菌性能, 验证了 Ag NPs 负载对于构建多模态协同高效抗菌体系的必要性。同时注意到, NIR 和 Ag-CDs 单独处理未引起 *E. coli* 和 *S. aureus* 体系明显升温, 而在 980 nm 近红外光照射下, Ag-CDs 体系温度可分别升高至 46.4 和 47.6 $^{\circ}\text{C}$, 较室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 分别提升 21.4 $^{\circ}\text{C}$ 和 22.6 $^{\circ}\text{C}$ (图 S6)。该结果说明 Ag-CDs 在近红外光照射下产生的光热效应可进一步增强其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌性能。这是由于在 980 nm 近红外光激发下, Ag-CDs 吸收光子能量, 以非辐射跃迁的途径将光能高效转化为热能, 实现局部区域的快速升温, 从而引发细菌蛋白变性、膜结构破坏和核酸损伤, 使细菌快速灭活。综上, Ag-CDs 通过 Ag^+ 持续释放与近红外光热效应的协同作用, 实现了对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的高效广谱杀菌作用。

2.7 Ag-CDs 的生物膜清除性能表征

在明确 Ag-CDs 具备优异广谱抗菌性能的基础上, 进一步评估其对细菌生物膜的清除能力, 以验证其在复杂感染微环境中的实际应用潜力。生物膜是细菌黏附在接触表面后通过分泌多糖基质、纤维蛋白、脂质蛋白等成分形成的膜样物, 其内残留细菌会造成反复感染^[44]。因此, 若 Ag-CDs 能够有效破坏成熟生物膜结构, 将显著提升其整体抗菌治疗效果。本研究采用结晶紫染色法评估 CDs 和 Ag-CDs

的生物膜清除能力。结晶紫是一类阳离子碱性染料, 可与生物膜中的胞外聚合物细菌细胞结合, 并在 590 nm 处产生特征吸收信号, 从而实现生物膜定量分析。实验同样设置了七组平行样, 即 Control、NIR、CDs、CDs+NIR、AgNO₃+CDs、Ag-CDs 和 Ag-CDs+NIR, 其中 AgNO₃+CDs、Ag-CDs 和 Ag-CDs+NIR 组中的 Ag 含量按照 1.3、1.4 节所述均为 37 μg/mL, 以比较不同体系在相同 Ag 含量下的抗生物膜性能。如图 7(a) 所示, Control、CDs、AgNO₃+CDs、Ag-CDs 和 Ag-CDs+NIR 组经结晶紫染色后, 生物膜颜色从左至右逐渐变浅, 直观表明生物膜残留量依次降低。进一步通过酶标仪测定 590 nm 处的吸光度, 并计算残留生物膜的相对含量。图 7(b) 的定量结果显示 Control、CDs、AgNO₃+CDs 组、Ag-CDs 和 Ag-CDs+NIR 组的生物膜残留率分别为 100.0%、76.4%、55.8%、40.5% 和 31.9%, 证实 Ag-CDs 表现出更为显著的抗生物膜活性。进一步比较实验中不同 Ag 来源体系可发现, AgNO₃+CDs 物理混合对 *S. aureus* 生物膜的清除活性优于 CDs 组但弱于 Ag-CDs 组, 进一步证实 Ag-CDs 对生物膜的清除作用主要依赖于其表面负载的氧化型 Ag 物种(图 6(d))。已有研究表明 Ag⁺能够降解 *S. aureus* 生物膜的多糖基质组分, 破坏生物膜

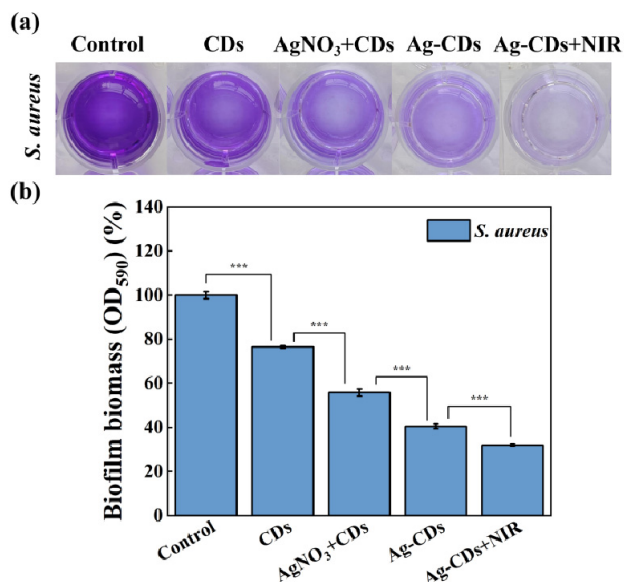


图 7 不同样品的生物膜清除活性

Fig.7 Biofilm eradication activities of different samples

(a) Crystal violet-stained images for *S. aureus* biofilm after treated with control, CDs, AgNO₃+CDs, Ag-CDs and Ag-CDs+NIR; (b) Biofilm biomass (OD₅₉₀) of *S. aureus* biofilm after treated with control, CDs, AgNO₃+CDs, Ag-CDs and Ag-CDs+NIR

的完整性, 同时干扰细菌的多糖基质合成通路, 从而清除生物膜^[45]。相比之下, 物理混合的

AgNO₃+CDs 组中 Ag⁺的瞬时释放可能受到成熟生物膜致密结构的扩散屏障限制, 导致其难以充分渗透至生物膜内部, 使得膜内细菌仍可存活并持续释放多糖基质重构生物膜, 因此限制了 AgNO₃+CDs 组对生物膜的整体清除活性。以上结果表明, Ag-CDs 表面存在的 Ag₂O 物种作为缓冲相可以长效解离补充 Ag⁺, 从而维持局部稳定的抗菌和抗生物膜环境, 抑制残留细菌再生与生物膜重构, 显著提升长期清除效果。作为对照, NIR 和 CDs+NIR 组的抗生物膜效果均明显低于 Ag-CDs+NIR 组(图 S7), 说明单纯的近红外光照射或 CDs 介导的光热效应不足以实现高效生物膜清除, 而 Ag⁺的引入能够与光热效应产生协同作用, 显著增强 Ag-CDs 的抗生物膜性能。在 980 nm 近红外光照射下, Ag-CDs 可通过高效光热转换产生局部热效应, 促使生物膜结构稳定性的破坏与解离, 并进一步增强 Ag⁺与生物膜及细菌的相互作用, 从而提高对 *S. aureus* 生物膜的清除效率。

3 结论

本研究以鞣花酸和 L-精氨酸为前驱体通过水热法制备了高分散纳米 CDs, 同时进一步利用 CDs 自身还原性, 通过温和溶液法将 AgNO₃ 原位还原并均匀负载于 CDs 表面, 成功制备了兼具优良光热转化与抗菌活性的 Ag-CDs, 其中 Ag 负载质量分数为 9.2%。研究发现, 部分负载的 Ag⁰可被 CDs 表面含氧官能团氧化生成 Ag₂O, 其具有持续缓释 Ag⁺, 从而实现稳定抗菌的功能。基于 Ag⁺持续释放与光热效应的协同作用, Ag-CDs 表现出广谱抗菌能力和优异的生物膜清除活性, 可高效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长与繁殖, 实现多模态抗菌作用。此外, Ag-CDs 良好的生物相容性大幅降低了氧化应激与细胞损伤风险, 在慢性糖尿病复杂创面感染治疗等生物医学领域中展示出良好的应用潜力。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20260304> 查看。

参考文献:

- [1] WANG Y Q, LI X C, ZHAO S J, *et al.* Synthesis strategies, luminescence mechanisms, and biomedical applications of near-infrared fluorescent carbon dots. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, **470**: 214703.
- [2] SU Y, XIE Z G, ZHENG M. Carbon dots with concentration-modulated

- fluorescence: aggregation-induced multicolor emission. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **573**: 241.
- [3] CAI M X, LAI L, ZHAO M W. Synthesis, properties, and applications of amphiphilic carbon dots: a review. *Carbon*, 2025, **233**: 119921.
- [4] LIU H X, ZHONG X, PAN Q, *et al.* A review of carbon dots in synthesis strategy. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, **498**: 215468.
- [5] SINGH P, BHANKAR V, KUMAR S, *et al.* Biomass-derived carbon dots as significant biological tools in the medicinal field: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, **328**: 103182.
- [6] DING Z F, YANG Y Q, LI Z J. Synthesis and supercapacitor performance of histidine-functionalized carbon dots/graphene aerogel. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(10): 1130.
- [7] SHARMA N, SHARMA A, LEE H J. The antioxidant properties of green carbon dots: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2025, **23**(4): 1061.
- [8] HUANG S, SONG Y X, ZHANG J R, *et al.* Antibacterial carbon dots-based composites. *Small*, 2023, **19**(31): 2207385.
- [9] HAN D L, HAN Y J, LI J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and photothermal effects of Cu-doped metal-organic frameworks for rapid treatment of bacteria-infected wounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **261**: 118248.
- [10] FAN X, YANG F, HUANG J B, *et al.* Metal-organic-framework-derived 2D carbon nanosheets for localized multiple bacterial eradication and augmented anti-infective therapy. *Nano Letters*, 2019, **19**(9): 5885.
- [11] CHU X H, ZHANG P, LIU Y H, *et al.* A multifunctional carbon dot-based nanoplatfor for bioimaging and quaternary ammonium salt/photothermal synergistic antibacterial therapy. *Journal of Materials Chemistry. B*, 2022, **10**(15): 2865.
- [12] HONDA J, SUGAWA K, TAHARA H, *et al.* Photothermal therapeutic nanomaterials composed of plasmonic aluminum nanostructures for effective killing of cells. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, **7**(3): 2889.
- [13] BHARATHI D, LEE J. Recent trends in bioinspired metal nanoparticles for targeting drug-resistant biofilms. *Pharmaceuticals*, 2025, **18**(7): 1006.
- [14] WANG Y Y, HUANG J H, KONG H X, *et al.* Silver loaded radial mesoporous silica: preparation and application in dental resins. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 77.
- [15] DASGUPTA N, RAMALINGAM C. Silver nanoparticle antimicrobial activity explained by membrane rupture and reactive oxygen generation. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, **14**(4): 477.
- [16] CHOI O, HU Z Q. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(12): 4583.
- [17] YANG W S, HU W, ZHANG J W, *et al.* Tannic acid/Fe³⁺ functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite with high loading of silver nanoparticles as ultra-efficient catalyst and disinfectant for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**: 126629.
- [18] XU Z Q, HE H, ZHANG S Y, *et al.* Mechanistic studies on the antibacterial behavior of Ag nanoparticles decorated with carbon dots having different oxidation degrees. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(4): 1168.
- [19] JIN J C, XU Z Q, DONG P, *et al.* One-step synthesis of silver nanoparticles using carbon dots as reducing and stabilizing agents and their antibacterial mechanisms. *Carbon*, 2015, **94**: 129.
- [20] SHEN L M, CHEN M L, HU L L, *et al.* Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application. *Langmuir*, 2013, **29**(52): 16135.
- [21] ZULFAJRI M, GEDDA G, ULLA H, *et al.* A review on the chemical and biological sensing applications of silver/carbon dots nanocomposites with their interaction mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, **325**: 103115.
- [22] SANDEEP D H, RADHA KRUSHNA B R, GAGANA M, *et al.* Tunable fluorescent carbon dots from Mimosa pudica for sustainable agricultural lighting and sensing applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, **723**: 137353.
- [23] AMJADI M, HALLAJ T, ASADOLLAHI H, *et al.* Facile synthesis of carbon quantum dot/silver nanocomposite and its application for colorimetric detection of methimazole. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **244**: 425.
- [24] HERRERA E, GIL A, ALGARRA M. Emerging synthetic strategies, tunable properties, and multifunctional applications of metal-doped carbon dots: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2026, **352**: 103826.
- [25] WU J B, LIN M L, CONG X, *et al.* Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(5): 1822.
- [26] SURAJ P, SREEKUMAR S, ARUN P, *et al.* Feasibility study of coffee husk char-derived carbon dots to enhance solar photovoltaic-thermal applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, **179**: 106509.
- [27] YU M Z, LI P L, LI J Y, *et al.* Unusual antibacterial property and selectivity enabled by tuning nanozyme activities of L-arginine derived carbon dots. *Advanced Healthcare Materials*, 2025, **14**(2): 2403201.
- [28] LIANG Y Q, LIU Y P, WU J, *et al.* Carbon dots with molecular pores achieve pH-responsive fluorescence by loading L-arginine for intracellular dynamic imaging and scald wound healing. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **524**: 169579.
- [29] GAO D, ZHANG Y L, SUN J, *et al.* One-step synthesis of specific pH-responsive carbon quantum dots and their luminescence mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(12): 1309.
- [30] REIVANTH K, SANGEETHA A, PALANIVEL M, *et al.* Solvothermal synthesis of multicolor-emitting carbon quantum dots for white light and optoelectronic applications. *ACS Omega*, 2026, **11**(4): 5592.
- [31] GUAN Y F, ZHANG F, HUANG B C, *et al.* Enhancing electricity generation of microbial fuel cell for wastewater treatment using nitrogen-doped carbon dots-supported carbon paper anode. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **229**: 412.

- [32] XIAN Y M, LI K. Hydrothermal synthesis of high-yield red fluorescent carbon dots with ultra-narrow emission by controlled O/N elements. *Advanced Materials*, 2022, **34(21)**: 2201031.
- [33] CHO S, JUNG C W, LEE D, *et al.* Predictable incorporation of nitrogen into carbon dots: insights from pinacol rearrangement and iminium ion cyclization. *Nanoscale Advances*, 2023, **5(20)**: 5613.
- [34] PERMATASARI F A, UMAMI R, SUNDARI C D D, *et al.* New insight into pyrrolic-N site effect towards the first NIR window absorption of pyrrolic-N-rich carbon dots. *Nano Research*, 2023, **16(4)**: 6001.
- [35] PENG Y T, GUO B S, WANG W D, *et al.* Efficient preparation of nitrogen-doped lignin-based carbon nanotubes and the selectivity of nitrogen speciation for photothermal therapy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **238**: 124127.
- [36] SAIKIA M, DAS T, SAIKIA B K. A novel rapid synthesis of highly stable silver nanoparticle/carbon quantum dot nanocomposites derived from low-grade coal feedstock. *New Journal of Chemistry*, 2021, **46(1)**: 309.
- [37] LI Y, WANG Y Z, SHI Y X, *et al.* Controllable synthesis of multicolor-light-emitting carbon dots *via* gas-liquid repetitive pulsed discharges: the role of graphitic nitrogen. *Small*, 2025, **21(47)**: e07818.
- [38] WATMANEE S, KLINAUBOL T, NGANGLUMPOON R, *et al.* Origin of surface-bonded oxygen on dendritic Ag particles towards 3D-nanocrystalline carbon formation during CO₂ electrochemical reduction reaction. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **480**: 148182.
- [39] WEI X J, CHENG F, YAO Y, *et al.* Facile synthesis of a carbon dots and silver nanoparticles (CDs/AgNPs) composite for antibacterial application. *RSC Advances*, 2021, **11(30)**: 18417.
- [40] PAN M M, YE W H, ZHANG R Z, *et al.* Engineering smart bimetallic ionic-site MOF nanozyme nanocomposites for microenvironment-responsive dynamic therapy of periapical periodontitis. *ACS Nano*, 2026, **20(9)**: 7652.
- [41] ZHA J J, SUN T, KONG L, *et al.* Plasma synthesis of amine-fluorocarbon polymer functionalized mesoporous silica-supported silver nanoparticles for enhanced antibacterial efficacy. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **522**: 167038.
- [42] AMJAD M, ZENG Z H, LI H Z, *et al.* Eco-engineered silver nanoparticles for multifunctional cotton fabric with integrated UV protection, antimicrobial efficacy and thermal regulation. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **531**: 174111.
- [43] XIE X L, SUN T C, XUE J Z, *et al.* Ag nanoparticles cluster with pH-triggered reassembly in targeting antimicrobial applications. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(17)**: 2000511.
- [44] NAM K M, LI C H, COCKX B J R, *et al.* Dissecting the physics of bacterial biofilms with agent-based simulations. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2025, **37**: 101228.
- [45] DU Y D, ZHENG M. Silver nanoparticles/carbon dots nanocomposite with potent antibiofilm and long-term antimicrobial activity doped into chitosan/polyvinyl alcohol film for food preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **283**: 137744.

补充材料

载银纳米碳点的合成表征及其抗菌性能研究

李文龙^{1,2}, 马文燕¹, 陈航榕^{1,2}

(1. 国科大杭州高等研究院 化学与材料科学学院, 杭州 310024; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050;)

S1 实验试剂

L-精氨酸(98%)、Ag NPs 标准溶液和 AgNO₃(分析纯, 99.8%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。鞣花酸(98%)购自北京伊诺凯科技有限公司。氢氧化钠(分析纯, 96%)购自上海泰坦科技股份有限公司。去离子水购自虹口宝兴去离子水工场。高糖 DMEM 培养基、FBS 胎牛血清、青霉素-链霉素双抗、CCK-8 试剂盒和磷酸盐缓冲液(PBS)购自上海润成生物科技有限公司。大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)来自上海市第十人民医院。LB 肉汤培养基和 LB 肉汤琼脂购自生工生物工程(上海)股份有限公司。L929 细胞购自浙江诺博生物制品有限公司。结晶紫(分析纯)和 4%多聚甲醛(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

S2 仪器表征

使用 NexION2000G 型电感耦合等离子体质谱仪表征 Ag 元素含量。采用 JEM-1400 型透射电子显微镜观察微观形貌。使用 Nano ZS90 型达尔文粒度电位仪测量 Zeta 电位。利用 Rigaku D/Max 2200 PC 型衍射仪获得 X 射线衍射图谱。使用岛津 UV-3600 型分光光度计测试紫外-可见吸收光谱。使用 Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪分析傅里叶变换红外吸收光谱。使用 XploRA ONE-532 型拉曼光谱仪测试拉曼光谱。使用 Thermo ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪测试 X 射线光电子能谱。使用热成像仪(FLIR A325SC 相机)记录光热升温过程并拍摄热成像照片。

S3 Ag-CDs 光热实验

将 400 $\mu\text{g/mL}$ Ag-CDs 水溶液放置于石英比色皿中, 分别用不同波长(660、808、980、1064 nm)的激光器照射 10 min, 同时使用红外热成像仪监测 Ag-CDs 水溶液的温度变化曲线, 筛选升温效果最好的激光器用于后续实验。

将 400 $\mu\text{g/mL}$ Ag-CDs 水溶液放置于石英比色皿中, 用激光波长为 980 nm, 功率密度分别为 0.5、1.0、1.5 和 2.0 W/cm^2 的激光器照射 10 min, 同时使用红外热成像仪监测 Ag-CDs 水溶液的温度变化曲线。

分别配制不同浓度的 Ag-CDs 水溶液(400、800、1200、1600 和 2000 $\mu\text{g/mL}$), 并将其放置于石英比色皿中, 选用激光波长为 980 nm, 功率密度为 1.0 W/cm^2 的激光器照射 10 min, 同时使用红外热成像仪监测 Ag-CDs 水溶液的温度变化曲线。

为了评估 Ag-CDs 水溶液的光热稳定性, 选用激光波长为 980 nm, 功率密度为 1.0 W/cm^2 的激光器, 固定对石英比色皿中的 Ag-CDs 照射 10 min, 随后关闭激光器等待溶液自然冷却至室温。将该光照过程循环 5 次, 同时使用红外热成像仪监测 Ag-CDs 水溶液的温度变化曲线。使用热成像仪记录 Ag-CDs 的光热升温过程和热成像照片。

S4 Ag-CDs 细胞毒性实验

在高糖 DMEM 培养基加入 10% FBS 胎牛血清和 1%青霉素-链霉素双抗, 配制成完全培养基用于培养 L929 细胞。采用 CCK-8 法评估 Ag-CDs 的体外细胞毒性。将 L929 细胞以 $5 \times 10^3 \text{ cell/mL}$ 密度接种在 96 孔

板中, 在 5% CO₂ 和 37 °C 条件下孵育 24 h。然后将培养基换为含有不同浓度 Ag-CDs 的完全培养基, 孵育 24 或 48 h。随后用 PBS 清洗 96 孔板三次, 并用含有 10% CCK-8 的空白培养基替换, 37 °C 下继续孵育 30 min 后, 用酶标仪在 450 nm 波长下测量吸光度, 计算 L929 细胞活性。所有实验均做三次平行。

表 S1 Ag-CDs 中 Ag 元素的质量分数
Table S1 Mass fraction of Ag in Ag-CDs

Sample	1	2	3	Average
Ag content/% (in mass)	9.2	9.3	9.0	9.2

表 S2 CDs 与 Ag-CDs 的高分辨 C1s XPS 谱图中不同化学键组分峰面积占比
Table S2 Peak area proportions of different chemical bond components
in the high resolution C1s XPS spectra of CDs and Ag-CDs

Component	C–O	C=O	C–N	C–C
CDs	11.6%	14.4%	13.9%	60.1%
Ag-CDs	9.2%	13.7%	29.1%	48.0%

表 S3 CDs 与 Ag-CDs 的高分辨 N1s XPS 谱图中不同氮物种组分峰面积占比
Table S3 Peak area proportions of different nitrogen species components
in the high resolution N1s XPS spectra of CDs and Ag-CDs

Component	Amino-N	Graphitic-N	Pyrrolic-N	Pyridinic-N
CDs	38.2%	61.8%	0	0
Ag-CDs	10.3%	19.3%	42.5%	27.9%

表 S4 CDs 与 Ag-CDs 的高分辨 O1s XPS 谱图中不同化学键组分峰面积占比
Table S4 Peak area proportions of different chemical bond components
in the high resolution O1s XPS spectra of CDs and Ag-CDs

Component	C–O	C=O	Ag–O
CDs	31.2%	68.8%	0
Ag-CDs	23.4%	41.5%	35.1%

表 S5 CDs 与 Ag-CDs 的高分辨 Ag3d XPS 谱图中不同化学键组分峰面积占比
Table S5 Peak area proportions of different chemical bond components
in the high resolution Ag3d XPS spectra of CDs and Ag-CDs

Component	Ag3d _{3/2}		Ag3d _{5/2}	
	Ag ⁰	Ag ⁺	Ag ⁰	Ag ⁺
Ag-CDs	58.7%	41.3%	52.9%	47.1%



图 S1 CDs(左)和 Ag-CDs 水溶液(右)的照片

Fig. S1 Photographs of CDs (left) and Ag-CDs aqueous solution (right)

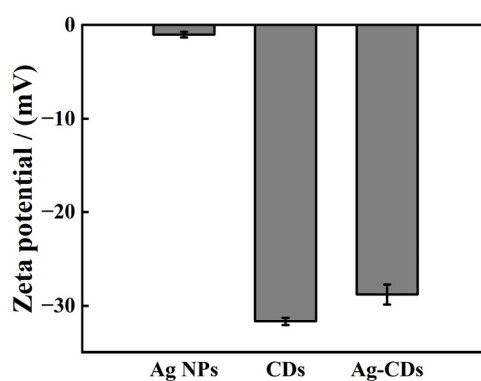


图 S2 Ag NPs、CDs 和 Ag-CDs 的 Zeta 电位

Fig. S2 Zeta potentials of Ag NPs, CDs and Ag-CDs

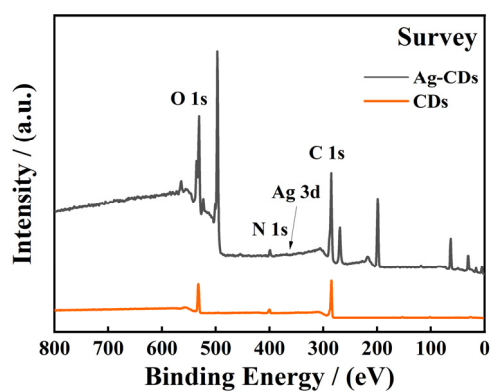


图 S3 CDs 和 Ag-CDs 的 XPS 全谱图

Fig. S3 XPS survey spectra of CDs and Ag-CDs

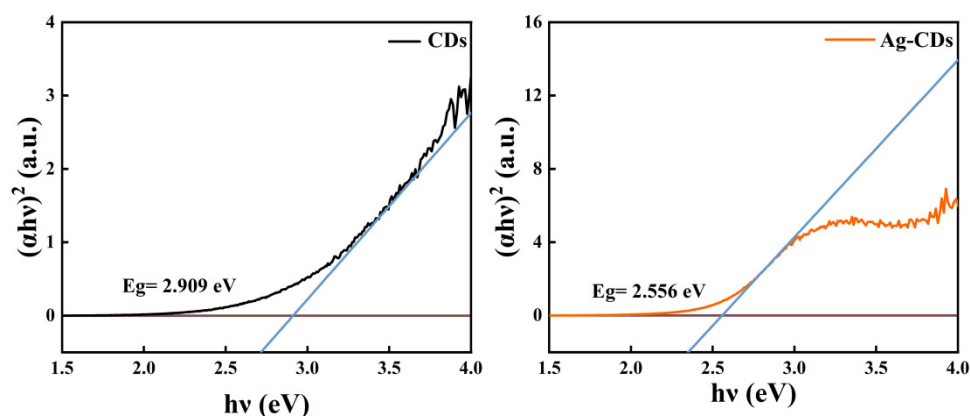


图 S4 CDs(左)和 Ag-CDs(右)的光学带隙
Fig. S4 Optical band gaps of CDs (left) and Ag-CDs (right)

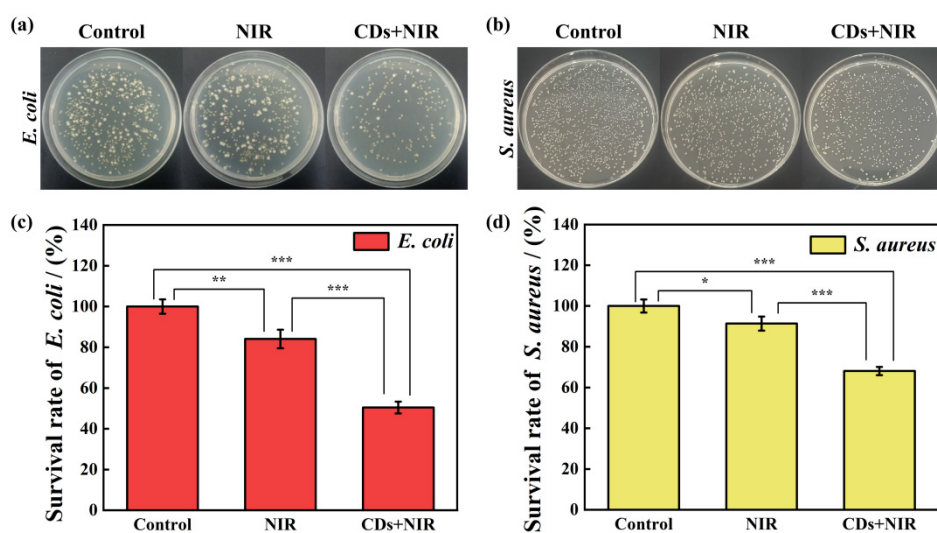


图 S5 NIR 和 CDs+NIR 的抗菌性能比较

Fig.S5 Comparisons of antibacterial performances for NIR and CDs+NIR

Optical images of (a) *E. coli* and (b) *S. aureus*; Survival rates of (c) *E. coli* and (d) *S. aureus* treated with NIR and CDs+NIR

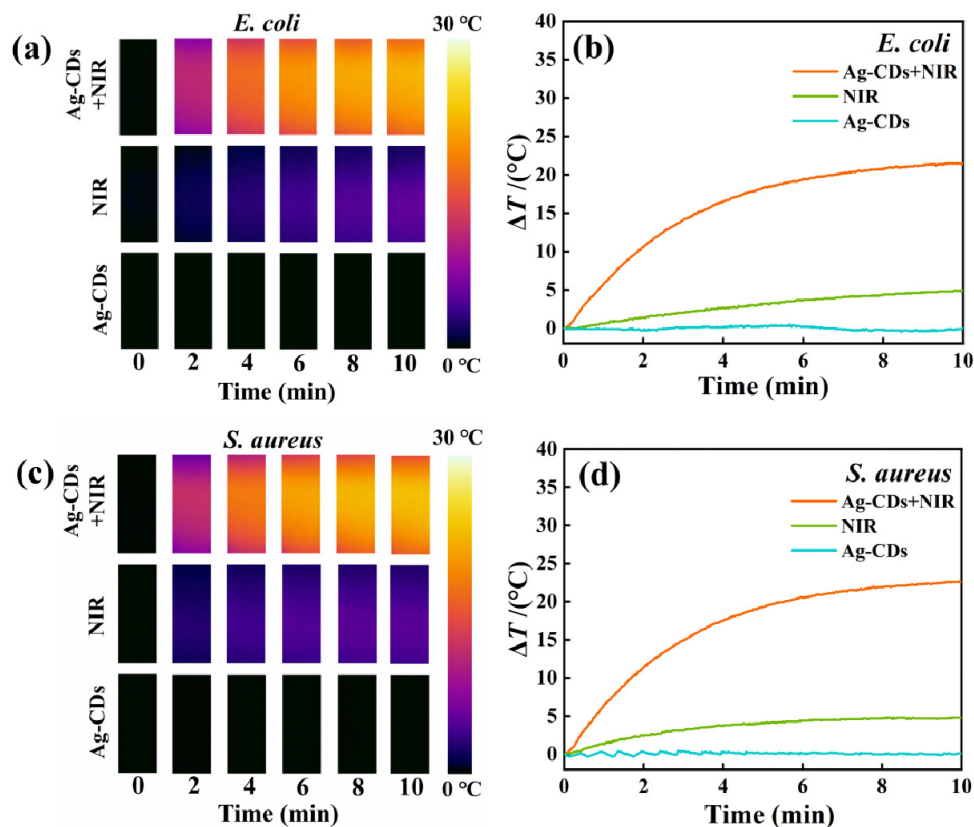


图 S6 980 nm 近红外光照射下细菌与 Ag-CDs 混合体系的红外热成像图

Fig. S6 Infrared thermal imaging of bacteria and Ag-CDs mixed system under 980 nm NIR irradiation
Effects of heating of (a) *E. coli* and (c) *S. aureus* treated with Ag-CDs+NIR, NIR and Ag-CDs;
Photothermal curves of (b) *E. coli* and (d) *S. aureus* treated with Ag-CDs+NIR, NIR and Ag-CDs

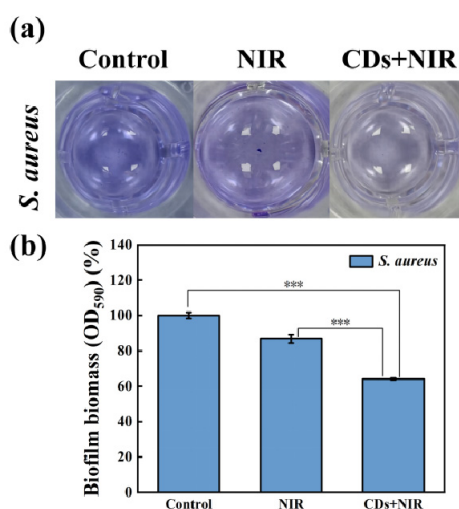


图 S7 NIR 和 CDs+NIR 的生物膜清除活性

Fig.S7 Biofilm eradication activities of NIR and CDs+NIR

(a) Crystal violet-stained images for *S. aureus* biofilm after treated with NIR and CDs+NIR; (b) Biofilm biomass (OD₅₉₀) of *S. aureus* biofilm after treated with NIR and CDs+NIR