

# 纳米标记材料荧光碳点的制备

周尽晖<sup>1,2</sup>, 金玲<sup>1</sup>, 丁玲<sup>1,2</sup>, 彭泽泽<sup>1</sup>, 刘茂兰<sup>1</sup>, 韩秀金<sup>1</sup>, 赵庆祝<sup>1</sup>, 贾旭升<sup>1</sup>, 黄泽波<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学 化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081; 2. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:**以葡萄糖为碳源,以聚乙二醇(PEG)为分散剂和表面修饰剂,采用微波法和水热法2种加热方法,探索了水溶性荧光纳米碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)的制备;探讨了碳量子点制备过程中反应温度、反应时间、PEG/葡萄糖摩尔比和pH值对碳量子点荧光性能的影响.实验结果表明,微波法合成碳量子点的影响因素的排列顺序为:反应时间>反应物摩尔比>反应温度,反应时间为2.5 min、摩尔比 $n_{(PEG-200)}:n_{(葡萄糖)}=6:1$ 、反应温度为180℃,pH=9为微波法合成荧光碳量子点的最优条件,并在此优化条件下,对微波法和水热法制备的碳量子点的光学性质进行了初步比较,结果显示,水热法制备的荧光碳量子点性能略优于微波法,这2种方法制备的荧光碳量子点都具有较好的荧光性能,均能用于荧光标记领域.

**关键词:**荧光;碳量子点;制备;优化条件;光学性能

**中图分类号:**0613.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2015)02-0104-06

## Preparation of fluorescence nano-labeling material carbon quantum dots

Zhou Jinhui<sup>1,2</sup>, Jin Ling<sup>1</sup>, Ding Ling<sup>1,2</sup>, Peng Zeze<sup>1</sup>,

Liu Maolan<sup>1</sup>, Han Xiujin<sup>1</sup>, Zhao Qingzhu<sup>1</sup>, Jia Xusheng<sup>1</sup>, Huang Zebo<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** The water-soluble fluorescent carbon quantum dots (CQDs) with glucose as a carbon source and polyethylene glycol (PEG) as dispersant and surface modifier, were synthesized in aqueous medium by microwave irradiation and hydrothermal methods respectively in order to explore the preparation of CQDs. The effect of reaction temperature, time, PEG/glucose molar ratios and pH value on the fluorescence properties of CQDs were discussed by using orthogonal experiment method. The results suggest the influence factors from main to secondary are the reaction time, reactant mole ratio and reaction temperature. The reaction temperature 180℃, reaction time 2.5 min, PEG-200/glucose molar ratio 6:1 and pH=9 are the optimal condition of microwave synthesis of CQDs. And under the resulting optimized conditions, the optical properties of CQDs obtained by the hydrothermal and microwave irradiation two methods are compared preliminary. The results show that the performance of carbon quantum dots prepared by hydrothermal method is superior to that of microwave method. But the two preparation methods of fluorescent CQDs have both good fluorescence properties. They can be used in the field of fluorescent labeling.

**Keywords:** fluorescence; CQDs; preparation; optimal conditions; optical properties

收稿日期:2014-11-11

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究基金(Q20131105);武汉科技大学煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室基金(WKDM201301);武汉科技大学预研基金(2014XG006);武汉科技大学大学生科技创新基金(13ZRC041)

通信作者:周尽晖(1969-),女,河南信阳人,硕士,高级工程师,主要从事碳材料研究. E-mail: zhoujinhui@wust.edu.cn

近年来,半导体荧光量子点因其优良的光电性能在生物、医学及光电器件等领域得到了广泛应用.但是用于生物和医学领域最成熟的量子点,大多是含重金属镉的 CdTe, CdSe 和 CdS 等量子点<sup>[1-4]</sup>,限制了其在生物医学领域的应用.因此,降低和消除荧光量子点的毒性,一直是研究者密切关注的课题<sup>[5-7]</sup>.直到2006年, Sun 等<sup>[8]</sup>用激光消融碳靶物,经过一系列酸化及表面钝化处理,得到了发光性能较好的荧光碳纳米粒子—碳量子点(CQDs).作为新型荧光碳纳米材料,碳量子点不仅具有优良的光学性能与小尺寸特性,还具有很好的生物相容性、水溶性好、廉价及很低的细胞毒性,是替代传统重金属量子点的良好选择<sup>[9-11]</sup>.水溶性碳量子点因其表面具有大量的羧基、羟基等水溶性基团,并且可以和多种有机、无机、生物分子相容而引起广泛关注,这些性质决定了碳量子点在生物成像与生物探针领域有更大的应用前景<sup>[12-15]</sup>. Zhu H<sup>[16]</sup>和王珊珊等<sup>[17]</sup>将 PEG-200 和糖类物质的水溶液进行微波加热处理,得到了具有不同荧光性能的碳量子点,虽然利用微波合成碳量子点可以合成修饰一步实现,但是与水热法相比荧光量子的产率并没有显著地提高.目前,该领域的科研工作主要集中在3个方面:碳量子点形成与其性能的机理特别是光致发光机理、如何简单快速的制备出性能优异的碳量子点以及碳量子点如何成功高效地应用于实际之中.

本文采用单因素法分析影响荧光碳量子点合成的几种因素,寻求高性能荧光碳量子点的最佳合成条件,并比较微波法和水热法合成荧光碳量子点的优劣,为制备出高性能荧光纳米标记材料性能提供一定的实验依据和科学方法<sup>[18]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

葡萄糖(AR,中国医药集团上海化学试剂公司)、聚乙二醇(PEG-200,AR,中国医药集团上海化学试剂公司)、硫代乙醇酸(TGA,AR,国药集团化学试剂有限公司)、CS(大连鑫蝶)、牛血清蛋白(BSA >99%,德国默克公司)购自武汉凌飞生物科技有限公司;盐酸(HCl,AR,信阳市化学试剂厂);十二水合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , AR, 国药集团化学试剂有限公司);二水合磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , AR, 国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH, AR, 国药集团化学试剂有限公司).

荧光分光光度计(LS55型, PerkinElmer, American);紫外-可见吸收光谱仪(U-3010型, Hitachi, Japan);纯水仪(UP型,上海优普实业有限公司);台式电热恒温干燥箱(202-00A型,天津市泰斯特仪器有限公司);傅立叶红外变换光谱仪(VERTEX70型,德国 BRUKER 公司);透射电子显微镜(JEM-2100UHR STEM/EDS型,日本);微波反应器(Milestone, Italy);电子天平(METTER-TOLEDO, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);电动搅拌器(DJIC-40,金坛市大地自动化仪器厂);智能恒温电热套(ZNHW型,武汉科尔仪器设备有限公司);数显恒温水浴锅(HH-S<sub>2s</sub>,金坛市大地自动化仪器厂);紫外灯.

所有光谱分析均在室温下进行.实验中所用水为电阻率大于  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的高纯水.紫外-可见吸光度计设置为:夹缝 2 nm,扫描速度 600 nm/min,扫描范围 200~600 nm;荧光分光光度计设置为:激发波长为 350 nm,扫描范围为 350~650 nm,扫描速度 600 nm/min.激发夹缝:10 nm,发射夹缝:15 nm.

### 1.2 碳量子点的制备

影响碳量子点荧光性能的因素较多,其主要因素有反应物摩尔比、反应温度和反应时间.为更好的控制实验条件,提高碳量子点的性能,采用了三因素三水平的正交实验方法.该方法以较少的实验次数完成多条件下最优选择.选择碳源为葡萄糖,表面修饰剂为 PEG,温度分别选择为 150 °C, 160 °C 和 180 °C,时间分别选择为 1.5 min, 2.5 min 和 3.5 min, PEG 与葡萄糖的摩尔比分别选择为 4, 5 和 6.此外在确定最佳条件时,除了考虑碳量子点的荧光强度之外,还要综合考虑实验条件、产物的毒性和生物相容性等因素.

称取葡萄糖 2 g,将其溶解到 3 mL 水中,与不同体积的聚乙二醇(PEG-200)混合,得到澄清溶液,然后放在微波反应器或电热恒温水浴锅中,设定一定温度和反应时间,微波辐射或水浴加热,得到不同棕红色的溶液,即碳量子点原液;再将碳量子点原液于不同转速下离心分离纯化,测定比较其光学性能,最后选定在 6000 r/min 转速下离心分离纯化,取上层清液,稀释不同倍数用于表征.

### 1.3 碳量子点的表征分析

将上述得到的碳量子点稀释不同倍数后,分别用 U-3010 型紫外-可见吸收光谱仪和 LS55 型荧光分光光度计测试制得的碳量子点的光致发光性能.

紫外可见吸收光谱测定:将制备好的碳量子点稀释若干倍(激发波长处吸收值为 0.1),先进行紫外扫描确定其吸收峰位置.以碳量子点的紫外吸收峰波长为激发波长,激发和发射狭缝均为 5.0 nm, PMT 电压

设置为 700 V, 激发波长是 290 ~ 350 nm 进行多次荧光发射光谱扫描, 确定激发波长为 350 nm 时, 其荧光发射峰位置为 435 nm 左右, 碳量子点的荧光谱峰更好。

荧光光谱测定: 取 2.5 mL 左右的待测碳量子点溶液于荧光比色皿中, 在室温下用 LS55 型荧光光谱仪检测其荧光, 激发波长为 350 nm, 激发和发射狭缝宽度均为 5 nm, 扫描波长范围 300 ~ 650 nm, 扫描速度 1 200 nm/min。

透射电子显微镜(加速电压 200 kV)观察碳量子点样品的微观形态和尺寸; 将得到碳量子点原液等体积与无水乙醇混匀后滴在 KBr 压片上后放到台式电热恒温干燥箱中干燥直到变干, 然后放于傅立叶红外变换光谱仪中得到红外谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波合成碳量子点的因素分析

本实验选择反应物摩尔比( $n$ )、反应温度( $T$ )和反应时间( $t$ )3 种影响因素, 每种因素选择 3 种不同的水平, 即三因素三水平正交实验方法安排试验, 探讨微波法制备碳量子点时对其荧光强度的影响因素, 找到最优的合成条件。根据三因素三水平的条件, 选择正交表  $3^4$  型。实验安排及结果如表 1 所示。

表 1 微波合成碳量子点正交试验设计安排及实验结果

实验编号	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$	$n/(\text{PEG}/\text{葡萄糖})$	误差组	碳量子点荧光强度
1	180	1.5	4	1	89.68
2	150	2.5	4	2	111.40
3	160	3.5	4	3	34.66
4	180	2.5	5	3	64.26
5	150	3.5	5	1	32.80
6	160	1.5	5	2	34.66
7	180	3.5	6	2	81.85
8	150	1.5	6	3	55.87
9	160	2.5	6	1	153.17

从表 1 中可见, 微波合成碳量子点的正交实验组中第 9 号实验, 即反应温度为 160  $^\circ\text{C}$ , 反应时间为 2.5 min, PEG 与葡萄糖的摩尔比为 6, 反应原液稀释相同倍数时, 所得碳量子点的荧光强度最大为 153.17。

利用直观分析的方法分析处理正交实验, 结果见表 2。正交实验的直观分析结果显示:  $R_{\text{反应时间}} > R_{\text{反应物摩尔比}} > R_{\text{反应温度}}$ 。因此, 合成的影响因素从主到次顺序为: 反应时间 > 反应物摩尔比 > 反应温度。而且, 从表 2 还可看出,  $R_{\text{误差}} > R_{\text{温度}}$ , 因此微波合成中还有一些重要的因素没有考虑, 其中搅拌应该是优先考虑的。

表 2 微波合成碳量子点的正交实验结果的直观分析表

极差 $K(k)$	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{min}$	$n/(\text{PEG}/\text{葡萄糖})$	误差组
$K_1(k_1)$	77.93(25.98)	60.07(20.02)	78.58(26.19)	91.883(30.63)
$K_2(k_2)$	66.69(22.23)	108.94(36.31)	42.24(14.08)	75.970(25.32)
$K_3(k_3)$	74.16(24.72)	49.77(16.31)	96.96(32.32)	50.930(16.98)
$R$	11.24(3.75)	59.17(19.72)	53.72(17.91)	40.950(13.65)

碳量子点合成中, 不同影响因素在不同水平下的趋势变化如图 1 所示。由图 1 可见, 在同一因素下, 随着水平的变化, 实验指标也发生变化, 根据图中趋势, 可以得到微波合成碳量子点的最佳条件是: PEG 与葡萄糖摩尔比为 6, 反应温度为 180  $^\circ\text{C}$ , 反应时间为 2.5 min, 在此条件下合成的碳量子的荧光强度最好。从趋势图还可看出, 微波辅助反应时间并不是越长越好, 但反应时间小于 3.5 min 时, 碳量子点的的荧光强度有随反应时间减少而提高的趋势。

由以上正交实验的直观分析得到了优化条件, 然后在该条件下微波合成了荧光碳量子点, 图 2 为优化条件下制备的碳量子点与实验组中最好的第 9 号实验条件下制备的碳量子点的荧光发射光谱。由图 2 可见, 在其他条件相同的情况下, 优化合成的碳量子点的荧光强度为 234, 远远大于第 9 号实验组的碳量子点的荧光强度 153.17。

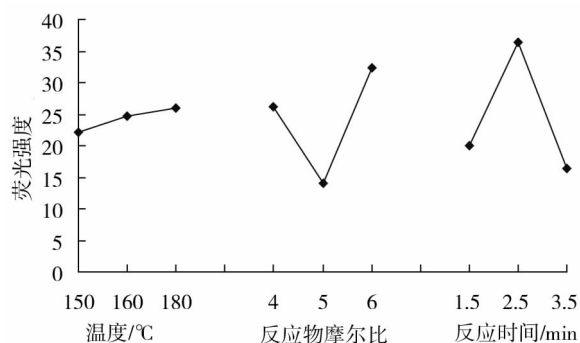


图1 3种不同因素在不同水平下的趋势图

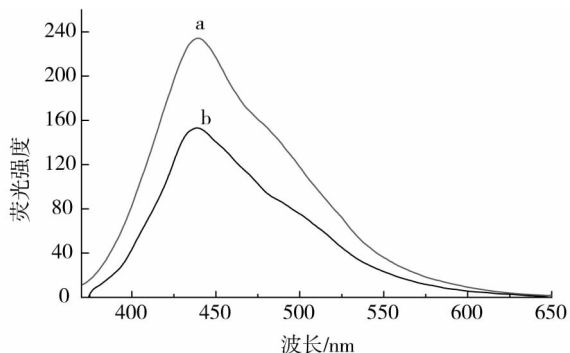


图2 优化条件下微波合成的碳量子点a与实验组中最好的碳量子点b的荧光发射光谱

此外,pH值对碳量子点荧光性能也有影响.在加热时间为5 h,摩尔比 PEG-200/葡萄糖=5的情况下,改变前驱溶液 pH 值(分别为3,7和9),对实验结果进行分析处理,得到如图3所示的曲线.从图可见,随着溶液 pH 值的增加,碳量子点的荧光强度先减小再增加.在前驱体为碱性条件即 pH=9 时,所得碳量子点荧光强度最大,在酸性条件 pH=3 时次之,在中性条件 pH=7 时最小.其原因可能是在葡萄糖-PEG 体系中,制备出来的碳量子点表面含有丰富的羟基和羧基官能团(在图8中得到了证明),在酸性条件下,由于碳量子点表面大量羟基与  $H^+$  形成大量氢键,导致体系较为稳定,碳量子点能较好的分散,所以发出较好的荧光;而在碱性条件下,碳量子点表面的羧基与  $OH^-$  的相互作用致使体系较为稳定,碳量子点也能很好的分散;但是在中性条件下,生成的碳量子点由于高的表面能而发生团聚,致使粒子粒径增加,粒径分布变宽.

## 2.2 微波法与水热法的比较

在上述相同的优化条件下,分别采用微波法和水热法2种方法合成碳量子点,并对其光学性能进行初步比较.

### 2.2.1 碳量子点的紫外可见吸收光谱

2种方式得到的碳量子点的紫外可见吸收光谱图如图4所示.由图可见,两者的吸收峰位置都是在280 nm左右,吸收峰位置并没有随着加热方式的变化而变化,这说明2种加热方式形成碳量子点的机制可能是一致的.此外,在同等合成条件下,微波法制备的碳量子点的紫外可见吸收光谱强度小于水热法的吸收峰强度.

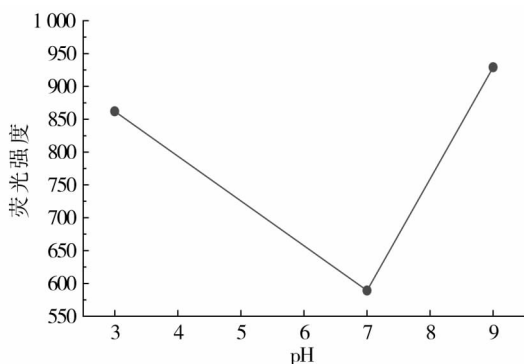


图3 前驱体溶液 pH 值对碳量子点荧光强度的影响

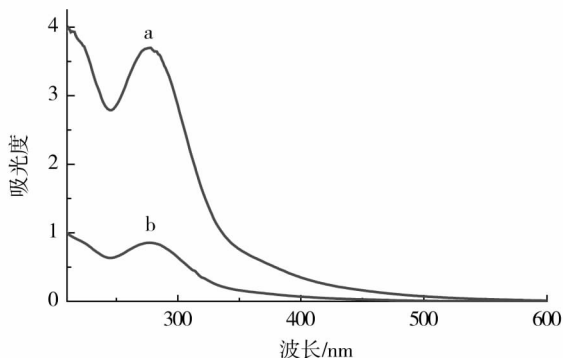


图4 水热法a和微波法b所制备碳量子点的紫外吸收光谱

### 2.2.2 碳量子点的荧光发射光谱

将微波优化合成得到的一组碳量子点稀释后,依次增大激发波长,观察其荧光发射波长变化.微波合成碳量子点在不同激发波长(340~450 nm)下的荧光发射光谱如图5所示.由图可见,随着激发波长的增大,荧光发射峰位置发生红移,荧光强度也先增大后减小,其中,激发波长为350 nm时,碳量子点的荧光发射强度最大.因此,选择350 nm作为本实验中碳量子点的激发波长.

在相同的优化合成条件下,采用2种方式得到的碳量子点的荧光发射光谱如图6所示.图中2种方法的荧光发射峰的位置都在435 nm附近,说明2类碳量子点的尺寸大小相似,也进一步说明2种方式形成

碳量子点的机理一致.而且,水热法制备的碳量子点荧光强度要大于微波加热法,其表面性质有些不同,这也与紫外可见吸收光谱得出的结论一致.对比2组试验的差别,可以发现在此优化合成条件下,水热法制备碳量子点要略优于微波加热法,这可能与搅拌等因素有关,还有待于今后做进一步的研究.

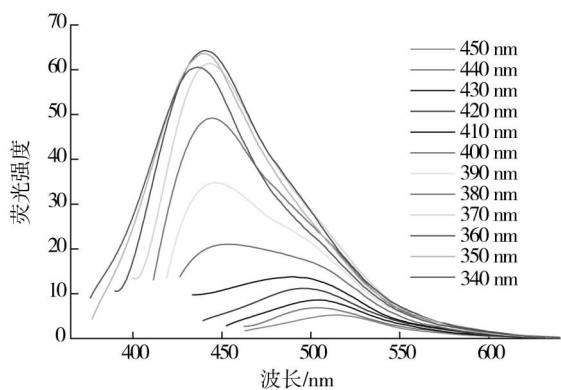


图5 微波合成碳量子点在不同激发波长下的荧光发射光谱(激发光波长从340~450 nm以10 nm递增)

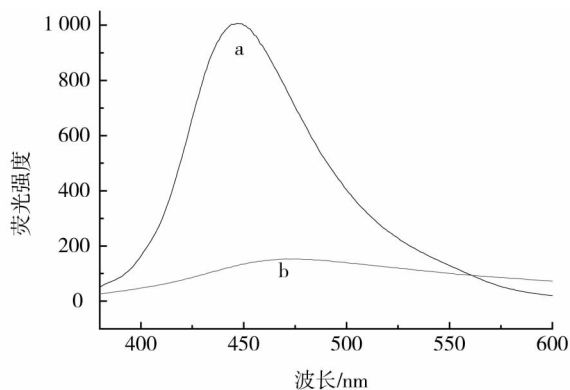


图6 水热法a与微波法b所得碳量子点的荧光发射光谱

### 2.2.3 碳量子点的荧光机理探讨

碳量子点的荧光性能主要来源于2种不同类型的发射,一种是其表面能的陷阱发射,另一种是其内在的状态发射,即电子和空穴的重新结合产生的发射,也就是通常所说的量子点的量子尺寸效应所导致的发射<sup>[19]</sup>.在本文中,一方面葡萄糖的高温热解生成的碳量子点,其表面能陷阱发射产生荧光;另一方面,PEG可以作为碳量子点的表面钝化剂<sup>[20]</sup>.而在本研究中,前驱体是葡萄糖和PEG的混合物,因此,PEG在此合成体系中,一方面发挥了稳定剂的作用,另一方面也发挥了表面修饰剂的作用,PEG含有大量的羟基等基团,在碱性条件下,羟基等官能团引入碳量子点表面,抑制了碳量子点的缺陷状态发射,使得能够产生荧光的电子和空穴的辐射结合更加便利,即内在的本征态发射更加容易,进而提高了碳量子点的荧光强度.

### 2.2.4 碳量子点的TEM图

图7是所合成的碳量子点的TEM照片.从图中可以看出,碳量子点与半导体量子点类似,外貌呈圆球形,分散性较好,尺寸分布较均匀,平均粒径在5~8 nm左右,表明在葡萄糖热解制备碳量子点的过程中,聚乙二醇作为分散剂和表面修饰剂起到了比较好的作用,能有效防止碳量子点团聚.

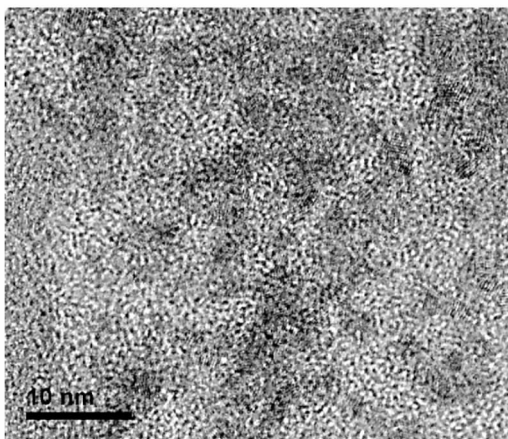


图7 碳量子点的TEM图

### 2.2.5 碳量子点的红外光谱

在相同的优化条件下,微波法和水热法2种不同方法制备的碳量子点的红外光谱图如图8所示.由图可见,2种方法得到的碳量子点的红外谱图峰位和峰形基本一致,只是吸收峰强度略有不同,这可能与碳量子点的浓度有关.

羟基伸缩振动谱带出现在 $3\ 700\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 区域,在大多数含羟基的化合物中,由于分子间氢键很强,在 $3\ 500\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 区域出现一条很强、很宽的谱带.在 $3\ 370\text{ cm}^{-1}$ 附近2种方法制备的碳量子点都有宽化的吸收峰,是O-H键的伸缩振动特征峰,同时在指纹区 $1\ 101\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\ 247\text{ cm}^{-1}$ 同出现较强的吸收峰,分别属于C-O-C

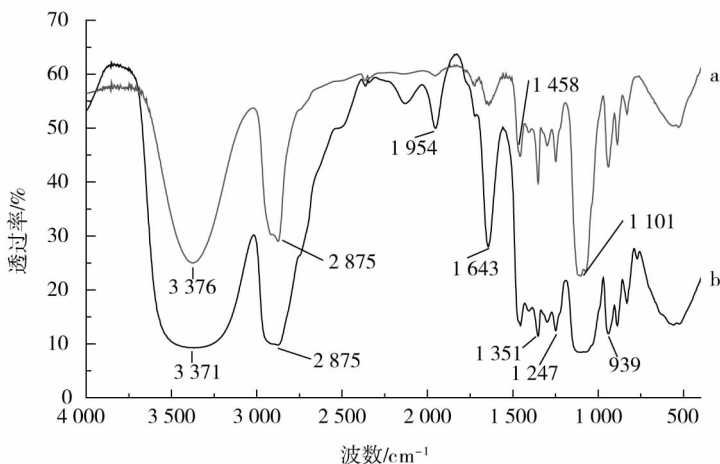


图8 不同方法制备的碳量子点的红外光谱图(a.微波法;b.水热法)

的对称收缩和不对称伸缩振荡,证明了羟基的存在;同时在  $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到两者的吸收峰,这是  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动,证明了羧基的存在.由此判断,碳量子点表面带有羟基和羧基官能团,这不仅增强了量子点的水溶性和生物相容性,更为后续的修饰该类碳量子点提供了有益的指导.

### 3 结论

通过正交实验方法初步确定了微波法制备纳米荧光碳量子点的合适实验条件为:反应时间为  $2.5\ \text{min}$ ,反应温度为  $180\ ^\circ\text{C}$ ,PEG与葡萄糖摩尔比为6,pH=9.合成中影响因素从主到次顺序为:反应时间>摩尔比>反应温度.同时发现极差  $R_{\text{空白}} > R_{\text{温度}}$ ,表明实验过程中,还有其他重要的因素需要探讨,其中,最可能忽略的因素是搅拌.在相同优化条件下,水热法合成的碳量子点的光学性能要略优于微波合成的,究其原因可能除了本文提到的是否使用搅拌装置有关外,可能还与合成时碳量子点的生长速度、表面修饰程度和状态等因素有关.这些因素的联合作用,导致荧光碳量子点晶格缺陷没有得到很好的控制,而表面缺陷、边缘效应等又会导致陷阱电子或空穴对的产生,它们反过来又会影响量子点的发光性质,有待今后进一步实验验证.总之,2种加热方式所制备的荧光碳量子点均具有较好的光学性能,可望用于荧光标记领域.

### 参考文献:

- [1] Peng Z A, Peng X G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2001, 123: 183-184.
- [2] He R, Gu H C. Synthesis and characterization of monodispersed CdSe nanocrystals at lower temperature[J]. *Colloids and Surfaces*, 2006, 272(1): 111-116.
- [3] Preston T S, Rebecca C S, Gautham N, et al. A ratiometric CdSe/ZnS nanocrystal pH sensor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(41): 13320-13321.
- [4] Borkovska L V, Korsunskaya N E, Kryshchuk T G, et al. Effect of conjugation with biomolecules on photoluminescence and structural characteristics of CdSe/ZnS quantum dots[J]. *Semiconductors*, 2009, 43(6): 775-781.
- [5] Pradhan N, Peng X G. Efficient and Color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters; control of optical performance via greener synthetic chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 3339-3347.
- [6] Pradhan N, Goorskey D, Thessing J, et al. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(50): 17586-17587.
- [7] Nathan I, Hammer, Todd E, et al. Quantum dots coordinated with conjugated organic ligands; new nanomaterials with novel photophysics[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2007, 2(6): 282-290.
- [8] Sun Y, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized CQDs for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [9] 刘利芹. 荧光碳量子点的合成、表征及其在生化分析中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011, 17-18.
- [10] 董微, 王莹, 宋有涛, 等. 荧光碳量子点与 CdTe 量子点对毕赤酵母的毒性比较[J]. *分析实验室*, 2012, 31(11): 1-4.
- [11] Tao H Q, Yang K, Wan J, et al. In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent CQDs produced from carbon nanotubes and graphite[J]. *Small*, 2012, 8(2): 281-290.
- [12] Wang X, Cao L, Lu F S, et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots[J]. *Chemical Communications*, 2009, 7(25): 3774-3776.
- [13] 张川洲, 谭辉, 毛燕, 等. 发光碳量子点的合成、性质和应用[J]. *应用化学*, 2013, 30(4): 366-372.
- [14] Peng H, Travas S J. Simple aqueous solution route to luminescent carbon dots from carbohydrates[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(23): 5563-5565.
- [15] Wang F, Pang S P, Wang L, et al. One-step synthesis of highly luminescent CQDs in noncoordinating solvents[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4528-4530.
- [16] Zhu H, Wang X L, Li Y L, et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties[J]. *Chemical Communications*, 2009, 14(34): 5118-5120.
- [17] 王珊珊, 米渭清, 朱红, 等. 一步微波法合成碳量子点及其荧光性质研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2710-2713.
- [18] 丁玲, 刘鹏, 钟婷, 等. 量子点的制备及其在生物医学中的应用进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(8): 1681-1686.
- [19] Muthurasu A, Ganesh V. Horseradish peroxidase enzyme immobilized graphene quantum dots as electrochemical biosensors[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2014, 174(3): 945-959.
- [20] Shen J H, Zhu Y H, Chen C, et al. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots[J]. *ChemComm; Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2580-2582.