

碳量子点的合成与应用*

黄启同^{1, 2, **} 林小凤^{1, **} 李飞明^{1, 3} 翁文¹ 林丽萍^{1, 3} 胡世荣^{1, **}

(1. 闽南师范大学化学与环境学院 漳州 363000; 2. 漳州职业技术学院食品与生物工程系 漳州 363000; 3. 厦门大学化学与化工学院 厦门 361005)

摘要 近年来,由于碳纳米材料具有高的催化活性以及好的稳定性等优点,其在科学、工程以及商业领域都得到了广泛的应用。其中新型“零维”碳纳米材料——碳量子点(carbon dots, CDs)具有荧光信号稳定、无光闪烁、激发波长和发射波长可调控等独特的光学性质,以及生物毒性小和生物相容性好等优势,逐渐成为碳纳米材料的研究热点,广泛应用于生物成像、生物细胞标记、传感器、光催化、太阳能电池以及发光元件等领域。本文主要综述了CDs的不同合成方法(包括自上而下法和自下而上法)及其应用。

关键词 碳量子点 合成方法 应用

中图分类号: O613. 71; O611. 4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2015)11-1604-11

Synthesis and Applications of Carbon Dots*

Huang Qitong^{1, 2, **} Lin Xiaofeng^{1, **} Li Feiming^{1, 3} Weng Wen¹ Lin Liping^{1, 3} Hu Shirong^{1, **}

(1. College of Chemistry and Environmental, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China; 2. Department of Food and Biological Engineering, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou 363000, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In recent years, nanomaterials have made an important impact on diverse science, engineering, and commercial sectors due to their high catalysis, low cost, and good stability. Acting as a class of ‘zero-dimensional’ carbon nanomaterials, carbon dots (CDs) possess unique optical properties of high photostability against photobleaching, tunable excitation and emission wavelength, as well as low cytotoxicity and good biocompatibility. Therefore, CDs have become a hot subject of carbon nanomaterial in the past decade, not only for its unique properties but also for its applications in various fields such as bioimaging, biolabeling, sensors, photocatalysis, solar cells, light-emitting element and so on. This article reviews the different synthetic methodologies (including two classes: top-down and bottom-up) to achieve good performance of CDs. At the same time, the applications of CDs are also reviewed in the article.

Key words carbon dots; synthesis methods; applications

Contents

1 Introduction

2 Synthesis methods of carbon dots

2.1 Top-down methods

收稿: 2015年4月, 收修改稿: 2015年6月, 网络出版: 2015年11月12日

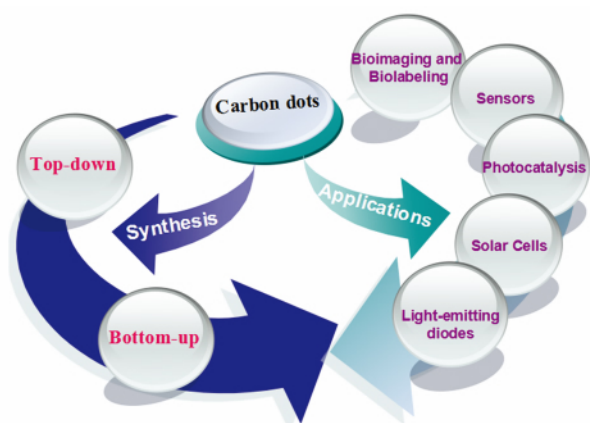
* 国家质检总局科技计划项目(No. 2012QK053)、福建省质量技术监督局科技项目(No. 3002A91429)、福建省高校产学研合作科技重大项目(No. 2012H6026)、福建省自然科学基金项目(No. 2012D136)、福建省教育厅科技项目(No. JB14180) 资助

The work was supported by the Science and Technology Foundation of the National General Administration of Quality Supervision in China (No. 2012QK053) the Science and Technology Foundation of Fujian Province Bureau of Quality and Technical Supervision (No. 3002A91429) the Key Project of Industry University Research of Science and Technology Department of Fujian Province(No. 2012H6026) , the Fujian Province Natural Science Foundation(No. 2012D136) , and the Education Bureau of Fujian Province of China(No. JB14180) .

** Corresponding author e-mail: hqtblue@163.com; lxf0596@163.com; hushirong 6666@163.com

http://www.progchem.ac.cn Progress in Chemistry, 2015, 27(11): 1604~1614

- 2.2 Bottom-up methods
- 3 Applications of carbon dots
 - 3.1 Bioimaging and Biolabeling
 - 3.2 Sensors
 - 3.3 Photocatalysis
 - 3.4 Solar cells
 - 3.5 Light-emitting diodes
- 4 Conclusion



1 引言

纳米材料因其独特的物理化学和光学特性,已成为材料科学领域的研究热点。其中,碳纳米材料成为绿色纳米技术中最具有研究活力和发展潜力的一类纳米材料。碳纳米材料形态多样且具备优异的导电性、良好的生物相容性、稳定的化学性能和大的比表面积等优势,在纳米电子学、光学、催化化学、生物医学以及传感器等领域中得到广泛应用^[1-4]。目前零维的富勒烯、一维的碳纳米管和二维的石墨稀在材料科学、生命科学和传感器等领域已经取得很大的进展,然而它们并不是有效的光学发射体(尤其在可见光区内),这在很大程度上限制了其更为广泛的应用^[5-7]。

作为新型的“零维”碳纳米材料,碳量子点(carbon dots, CDs)不仅具有类似于传统量子点的发光性能与小尺寸特性,而且还具有水溶性好、生物毒性低和导电性好的优势,使其在生物成像、生物标记、传感器、光催化、发光二极管等领域受到极大关注。目前,国内外学者已经发表了一些关于 CDs 的研究进展:相比于 Li 等^[6]在 2012 年发表的综述,本文对 CDs 的最新研究进行了进一步的总结;Miao 等^[8]对于 CDs 的应用仅仅局限于生物方面;Lim 等^[9]和 Yan 等^[10]之前对 CDs 已经进行了全面的描述,相对于二者的综述,本文主要在上述基础上进一步突出碳点作为新型纳米材料的优势,同时,较为细

化学进展, 2015, 27(11): 1604 ~ 1614

致地阐述了碳点在电化学中的应用,及其在光催化产氢方面的最新应用。本文基于上述综述的基础上,结合 CDs 的最新研究进展,综合评述了 CDs 的制备方法及其应用,希望为 CDs 的深入研究提供参考价值。

2 碳量子点的合成

CDs 的制备方法有很多种,通常可分为自上而下法和自下而上法。自上而下合成法主要是将碳骨架彻底粉碎而生成 CDs 的方法,而自下而上法则是以一些有机分子作为前驱体(碳源)来合成 CDs 的。

2.1 自上而下法

自上而下的方法是指通过物理或化学方法将大尺寸的碳骨架(如碳靶)上剥落下纳米碳颗粒而合成 CDs,包括弧光放电法、电化学法和激光销蚀法等。

2.1.1 弧光放电法

弧光放电法是制备 CDs 最早的方法,2004 年 Xu 等^[11]用凝胶电泳法分离纯化、电弧放电法合成的单壁碳纳米管悬浮液时,发现悬浮液在凝胶电泳作用下能分成三部分,速度最快的那部分在 350 nm 紫外灯下有荧光信号,进一步采用电泳法可依次分离出发射蓝绿色、黄色和橘红色荧光的三种荧光纳米材料,从而发现了可以发射荧光的新型碳纳米材料——CDs。虽然该方法制得的 CDs 荧光性能较好,但是其产率低,仅占悬浮液的 10 wt%,同时纯化过程复杂,不利于产物的收集。

2.1.2 电化学法

电化学方法主要是利用碳源作为工作电极而制备的 CDs。表 1 对近年来通过电化学法制备 CDs 进行总结。

2007 年 Zhou 等^[12]首次提出使用电化学氧化多壁碳纳米管法制备 CDs,以多壁碳纳米管为工作电极、Ag/AgClO₄ 为参比电极、铂丝为对电极、0.1 mol·L⁻¹ 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液作为电解液,随着体系时间的增加,溶液逐渐由无色转变为深棕色。溶液经分离、纯化等得到了粒径为 2.8 ± 0.5 nm,荧光量子产率为 6.4% 的 CDs。Lu 等^[13]结合离子液的特性,用离子液来替代有机溶剂,用辅助电化学法剥脱石墨电极合成了 CDs。相比于 Zhou 等^[12]的方法,该方法相对环保,而且实验研究表明,只要通过改变离子液与水的比例就可以合成不同形态的碳纳米材料,并可实现 CDs 的荧光发射波长从紫外区到可见光区的调控。Li 等^[14]在电流强度为

• 1605 •

10 ~ 200 mA·cm⁻²的条件下,通过石墨棒作为阳极、阴极,NaOH/EtOH为电解质,制备出粒径为4 nm以下的CDs。在不同的电流强度下,合成出可以发射出蓝光、绿光、黄光和棕色光的四种不同粒径大小的CDs,大大提升了CDs的潜在应用。同时,该方法制备的CDs的量子产率为12%。

电化学法制备CDs具有较好的均匀性,且对于碳源的利用率较高。但该方法原材料的前期处理工作繁琐耗时,后期CDs的纯化所需透析等步骤的耗时较长,且量子产率较低。

表1 电化学方法制备CDs^[12-17]

Table 1 Electrochemical synthesis of CDs^[12-17]

carbon source	size (nm)	quantum yield (%)	ref
MWCNTs	2.8 ± 0.5	6.4	12
MWCNTs	3 ~ 23	5.1 ~ 6.3	15
graphite	8 ~ 10	2.8 ~ 5.2	13
graphite	< 4	12	14
graphite	1.9 ~ 3.2	1.2	16
carbon fibers	2.2 ~ 3.3	1.12 ~ 1.47	17

2.1.3 激光消蚀法

激光消蚀法是通过激光束对碳靶进行照射消蚀,将碳纳米颗粒从碳靶上剥落下来,从而获得CDs。

Tan等^[18]通过激光消蚀乙醇溶液中的甘蔗渣,经分离提纯后得到光学性能稳定、粒径为5.3 nm左右的CDs。Hu等^[19]通过2小时激光照射二胺水合物、乙二醇胺和聚乙二醇(PEG200)混合有机溶剂中的石墨粉来制备CDs,同时,探讨不同有机溶剂下合成的CDs的性能,结果表明:通过改变有机溶剂的种类可以实现对CDs发射波长的调控。Sun等^[20]将石墨粉与水泥混合,通过烘焙、固化、热处理制得碳靶,在900 °C、75 kPa的氩水蒸气氛围中对碳靶进行烧蚀。所得产物在2.6 mol·L⁻¹的HNO₃溶液中回流12 h,酸化后得到尺寸为3 ~ 10 nm的碳量子点。

激光消蚀法的主要缺点是所用仪器昂贵、合成过程复杂、产率低以及杂质多等,因此该方法较少使用。

2.2 自下而上法

自下而上法主要是通过一些有机分子作为前驱体,通过一系列的化学反应制备CDs。主要包括模板法、微波消解合成法、超声振荡法、溶剂热法、强酸氧化法以及水热法等。

2.2.1 模板法

模板法是指在特定的支撑材料上合成CDs,该

方法可以防止CDs在高温处理过程中发生团聚。

Bourlinos等^[21]以NaY沸石作为模板制备CDs。通过NaY沸石与2,4-二氨基苯酚二盐酸盐进行离子交换,然后在300 °C下反应2小时。由于离子交换发生在NaY沸石表面,因此氧化后得到的CDs修饰在沸石表面。用HF酸刻蚀掉沸石,得到4 ~ 6 nm的CDs。Liu等^[22]使用两性聚合物:F127对硅胶球体进行功能化,制备出polymer/F127/silica复合物,以该复合物为模板,可溶性的酚醛树脂为碳源,经高温应用后除去模板,最后经酸处理及表面钝化,得到水溶性好的多色CDs,其荧光量子产率达到了14.7%。相比于Bourlinos的方法^[21],Liu等^[22]不仅可以制备出多种颜色的CDs,而且其不需要用到腐蚀性极强的HF。

虽然该法制备步骤相对复杂,但所制得的CDs荧光量子产率较高,粒径分布均匀、水溶性好、生物毒性低,在生物传感器、生物成像及生物标记方面有很好的应用前景。

2.2.2 微波消解合成法

微波消解合成法主要是利用微波消解碳前驱体而制备CDs。同其他的方法相比,微波法的合成更为简便。

Liu等^[23]使用蔗糖作为碳源,二甘醇作为溶剂,在750 W功率下微波消解,一步合成带绿光的CDs,该方法合成的CDs平均粒径在5 nm左右,其荧光量子产率达到了54%。Zhu等^[24]以葡萄糖为碳源,加入一定的聚乙二醇(PEG200),在500 W的功率下微波消解2 ~ 10 min,溶液的颜色从黄色变为深棕色。所得CDs具有较好的水溶性和荧光特性,粒径为2.75 ± 0.45 nm,荧光量子产率为6.3%;而在对照试验中由于没有加入PEG200,所得到的产物虽然在紫外可见光区也有吸收,但是其荧光光谱却非常的不规则,发光性能相对较差。Wang等^[25]分别以邻苯二酚、对苯二酚以及间苯二酚作为前驱体,以硫酸为介质,在800 W功率下制备CDs,粒径在0.5 ~ 6.0 nm,产率分别达到:9.2%,26.5%和42.8%。

虽然微波法操作简便、快捷,但所得产物粒径分布不均匀,需进一步分离。

2.2.3 超声振荡法

超声振荡法是利用超声波的高频声波产生振荡,使其发生反应来制备CDs。

Li等^[26]以葡萄糖作为前驱体,直接添加酸或碱,在超声辅助下得到分散性好、水溶性佳、粒径为

5 nm 左右、荧光量子产率为 7% 的 CDs。同时, 该 CDs 表面富含羟基, 其发射波长由可见光区延伸至近红外区域。Ma 等^[27]以葡萄糖作为碳源, 加入氨水并混合、超声振荡, 合成氮掺杂的 CDs (NCDs), NCDs 具有良好的光催化性质, 在可见光照射下, 对甲基橙具有良好的降解效果。

超声振荡的操作虽然较为简单, 但其反应所需要的时间较长, CDs 产率极低。

2.2.4 溶剂热法

溶剂热法主要是以有机物作为溶剂, 同时以一些有机小分子作为碳源, 在一定的温度下进行反应制备 CDs 的一种合成方法。

本课题组 Li 等^[28]以油酸为溶剂, 蔗糖为前驱体, 通过高温溶剂热法实现单分散 CDs 的宏量制备 (g 级以上, 图 1), 该方法制备简单, 5 min 即可完成, 同时方法具有一定的延展性, 其他前驱体如麦芽糖、鼠李糖等亦可通过该方法制备。该方法可以用于制备大规模的制备 CDs。此外, 无需表面钝化, 荧光量子产率即可达到 21.8%, 且具有良好的光稳定性, 已成功应用于细胞成像。

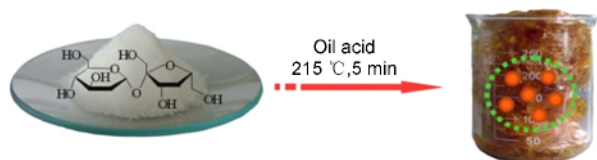


图 1 蔗糖合成碳点的原理图(橙色圆点代表 CDs)^[28]

Fig.1 Diagram for the synthesis of CDs (the orange dots represent CDs)^[28]

Bourlinos 等^[29]通过热分解低熔点分子一步合成表面修饰的亲水或亲油性的 CDs。该方法的优势在于可以精确控制碳量子点的表面状态, 通过仔细选择碳源分子以及表面修饰物的种类, 对量子点的几何形状和物理性质进行控制。Nie 等^[30]使用三氯甲烷和乙二胺在加热回流条件下, 通过不同的加热时间合成不同性质的 CDs, 制备出来具有多种颜色的 CDs, 并应用于 pH 传感器。

溶剂热法制备 CDs 的过程简单, 且产率较高, 但其所用有机溶剂部分具有一定毒性。

2.2.5 强酸氧化法

强酸氧化法主要是通过强氧化性的酸对碳源进行氧化处理制备 CDs。

Liu 等^[31]将收集到的蜡烛灰在硝酸介质中回流 12 小时后, 通过离心、中和、透析等步骤制备 CDs。这些 CDs 的粒径不均匀, 经由电泳凝胶法处理可得

到 9 种不同粒径的 CDs。虽然它们的发射波长随着粒径的不同而变化, 但是它们的激发波长基本保持一致, 这为多种标记物的同时检测带来了希望。同时, CDs 表面的羧基在 *N*-羟基琥珀酰亚胺的作用下可键合生物大分子, 大大提高 CDs 的生物相容性, 在很大程度上促进了 CDs 荧光标记在生命科学中的应用。Peng 等^[32]以碳水化合物(如葡萄糖)为原材料, 先经浓硫酸脱水, 再加入硝酸进行氧化, 得到具有微弱荧光的 CDs, 最后以 4,7,10-三氧杂-1,13-三癸烷二胺作进一步修饰, 即得粒径为 5 nm 左右的强荧光 CDs。

虽然氧化法得到的 CDs 均含有羧基, 有利于进一步的修饰, 但是所得产物的粒径不够均一, 有些合成方法的分离步骤较为繁琐。

2.2.6 水热合成法

水热法是 CDs 前驱体在一定的条件下, 直接通过水热反应制备 CDs 的方法。

Wu 等^[33]以蚕丝作为碳源, 通过直接水热合成法合成 NCDs, 该方法所选用前驱体材料, 无毒, 易获得, 且合成出来的量子产率达到 13.9%, 同时该 NCDs 具有两性性质和良好的生物相容性与无毒性。

Zhu 等^[34]以柠檬酸和乙二胺作为前驱体, 通过水热法一步合成高产率(58%)和高的荧光量子产率(80%)的 CDs, 该 CDs 在电子墨水、传感器以及生物成像等方面展现出良好的优势。

Fan 等^[35]通过不同分子量的聚乙二醇(C-400, C-1500 和 C-6000)作为碳源, 在 120 °C 下高压反应釜内反应 4 小时, 制备出粒径为 2~4 nm 的 CDs, 三种碳源制备出来的 CDs 的荧光量子产率分别为: 3.5%, 2.5% 和 2.3%, 在细胞成像方面体现了较好的应用前景。Li 等^[36]以姜水作为前驱体, 通过水热合成制得粒径为 4.3 ± 0.8 nm 的 CDs, 将其用于肝癌细胞的成像分析, 得到良好的效果。同时通过对正常肝细胞, 发现其毒性小, 可作为荧光成像剂。

水热法是目前最常用的制备 CDs 的方法之一, 由于其合成过程简单, 且粒径较为均匀, 越来越受研究学者们的青睐。

综上所述, 各种不同的合成方法具有不同的优缺点: 电弧放电法、强酸氧化法合成过程相对比较复杂且不利于产物的收集; 激光消融法合成过程复杂、所用仪器昂贵, 不够经济; 因此, 目前使用比较多方法的是水热法、微波消解法、超声振荡法、溶剂热法以及模板法, 这几种方法合成过程比较简单、经济且

绿色环保,同时合成的 CDs 荧光量子产率较高。

3 碳量子点的应用

作为新型的“零维”碳纳米材料,CDs 不仅具有良好的水溶性和生物相容性等特点,还拥有发光强度大、发光范围可调、双光子吸收截面大、光稳定性好、无光闪烁、易于功能化、价格便宜、易大规模合成等无可比拟的优势,使其在生物成像、传感器、光催化、太阳能电池等领域有着良好的应用前景。

3.1 生物成像和生物细胞标记

目前已有许多传统半导体量子点或者有机荧光染料被应用于生物成像、生物细胞标记。遗憾的是,无论是传统半导体量子点还是荧光染料,它们对细胞都具有一定的生物毒性,不利于细胞生长,容易导致细胞死亡,限制了它们在生物检测和细胞成像方面的应用。相对于传统半导体量子点或者有机荧光染料,CDs 具有良好光学特性和细胞低毒性,使得其在生物成像、生物细胞标记方面受到高度关注。

Yang 等^[37]首次将 CDs 应用于小老鼠的体内光学成像。将 CDs 注射至老鼠的腹部、前下肢及静脉,通过共聚焦显微成像观测发现,CDs 可在老鼠体内发射稳定而又强烈的荧光,最后通过尿液排出体外。该方法表明 CDs 具有良好的生物相容性和毒性小的优点,说明其在生物成像方面具有良好的应用前景。

Cao 等^[38]通过聚丙烯酰胺-乙烯亚胺(PPEI-EI)钝化,得到具有双光子性能的 CDs,将其用于人体乳腺癌细胞中的标记,发现该 CDs 可以进入细胞膜和细胞质,但不能进入细胞核。若将 CDs 键合到类似于人类免疫缺陷病毒衍生蛋白的细胞膜转运肽上,则更有利于 CDs 进入细胞内,从而提高细胞内的标记效率。本课题组^[28]以蔗糖作为前驱体所得 CDs 对人体支气管的上皮细胞进行标记,发现结果与 Cao 等^[38]的研究结果一致,说明 CDs 对细胞的损害较小。Xu 等^[39]通过 H_3PO_4 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下氧化蔗糖合成两种具有不同颜色荧光的 CDs,将其应用于人体宫颈癌细胞的标记,也展现出良好的成像效果和低毒性。通常被用于生物体及细胞成像的 CDs 粒径都较小,低毒且易于排出体外,可作为生物体及细胞成像的理想材料。

3.2 传感器

3.2.1 CDs 在荧光传感器中的应用

荧光光谱法因其仪器操作简便、灵敏度较好等优点而备受研究学者的喜爱^[40-43]。由于 CDs 的

光性质与其表面的结构有关,通过 CDs 与待测物质之间的作用,从而改变表面电子空穴对之间的复合效率,使体系的荧光信号发生增强或猝灭,据此可实现对待测物质的定性和定量分析。

本课题组 Lin 等^[44]基于 CDs 表面的羧基和 F^- 配体之间竞争交换反应形成 $\text{Zr}(\text{F})_2\text{EDTA}$,通过该荧光探针的“开”与“关”时信号变化与 F^- 浓度大小(在 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{M}$)的线性关系,开发了一种开关式荧光探针 $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$ 测定 F^- 的含量。同时也探讨了该开关式荧光探针测定 F^- 的机理(图 2)。在 $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{EDTA}$ 分子中的 2 个 H_2O 被 CDs 表面的 2 个羧基取代生成了配位化合物 $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$,此时 $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$ 开关式荧光探针处于“开”的状态。而 F^- 比羧基对 $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{EDTA}$ 中的 Zr^{4+} 有更强的配位能力,取代与 Zr^{4+} 配位的羧基,此时 $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$ 开关式荧光探针处于“关”的状态。该探针可用于实际水样和牙膏中 F^- 含量的快速检测,其结果令人满意。

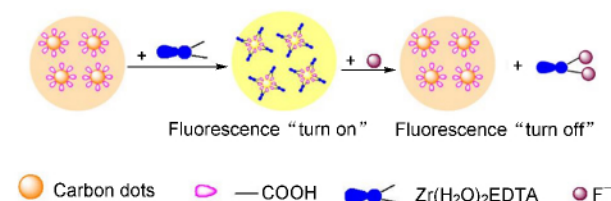


图 2 $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$ 开关式荧光探针测定 F^- 机理^[43]

Fig. 2 Schematic illustration of the strategy for F^- detection based on $\text{Zr}(\text{CDs-COO})_2\text{EDTA}$ ^[44]

同时,本课题组^[45]研究发现赖氨酸(Lys)可以增强牛血清白蛋白(BSA)修饰的 CDs 的荧光强度,而 Cu^{2+} 与 CDs-BSA-Lys 的反应导致体系的荧光信号剧烈猝灭,据此开发了高灵敏(检出限为 $5.8 \times 10^{-13}\text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$)测定 Cu^{2+} 的 CDs-BSA-Lys 荧光探针(图 3): CDs 表面含有一 COOH , BSA 表面富含有一 NH_2 和一 COOH ,二者在 EDC 和 NHS 活化作用下,反应获得产物 CDs-BSA ,在 CDs 表面上包覆的 BSA 减少了 CDs 的表面缺陷,使得体系的荧光信号增强。此时,当 Lys 存在时,由于溶液呈碱性,有利于 CDs-BSA 的电离,具有一定的负电性,发光分子之间的相互排斥,使得溶液中游离的发光分子 CDs-BSA 增多;此外, Lys 的一 NH_2 与 CDs-BSA 表面的一 COOH 进一步作用生成的 CDs-BSA-Lys 包裹到 CDs-BSA 表面,使得 CDs 表面缺陷进一步减少,从

而更加提高了体系的荧光强度,此时,如果 Cu^{2+} 存在时,CDs-BSA-Lys 荧光探针中 Lys 的 $-\text{COOH}$ 与 Cu^{2+} 作用形成无荧光的配合物 $(\text{CDs-BSA-Lys})_2\text{Cu}$, 而且 CDs 表面包裹层 BSA 中的甘氨酸分子中的一 COOH 也可与 Cu^{2+} 作用形成了无荧光的配合物。荧光探针这种多位点配合反应,导致体系的荧光剧烈猝灭。此外, Cu^{2+} 的顺磁性增加了系间窜跃

时 CDs-BSA-Lys 激发电子的能量,从而减少了激发电子到基态电子之间的转移,进而使得体系的荧光猝灭。从而开发了高灵敏测定 Cu^{2+} 的 CDs-BSA-Lys 荧光探针。该探针用于测定头发和自来水的 Cu^{2+} 含量,其结果与等离子体质谱 (ICP-MS) 的检测结果显示无显著差异,显示了该探针灵敏高和准确好的分析特性。

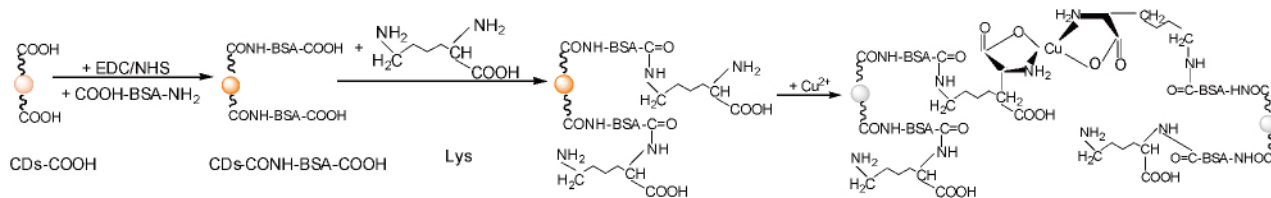


图3 CDs-BSA-Lys 荧光探针测定 Cu^{2+} 机理^[45]

Fig.3 Schematic illustration of the strategy for Cu^{2+} detection based on CDs-BSA-Lys^[45]

Dong 等^[46] 合成支化聚乙烯胺-功能化 CDs (BPEI-CDs) 复合材料并对 Cu^{2+} 离子进行检测,通过利用 Cu^{2+} 与 BPEI-CDs 表面的氨基络合使体系的荧光猝灭,以达到检测 Cu^{2+} 的效果。Bai 等^[47] 通过研究发现亚甲基蓝 (MB) 能够使 CDs 的荧光发生猝灭,同时无论是加入 ds-DNA 还是 ss-DNA,体系的荧光强度都可以恢复,但 ds-DNA 的恢复效率比 ss-DNA 高,这是因为 ss-DNA 与 MB 只产生静电作用,而 MB 与 ds-DNA 之间不仅有静电作用还有扦插作用,据此建立了测定 DNA 的方法。

目前,CDs 在荧光中的应用已经越来越广,除了应用于上述的 Cu^{2+} 、 F^- 以及 DNA 的检测外,其还适用于其他物质的检测,表 2 显示了近年来部分基于 CDs 材料的荧光法检测。

表 2 基于 CDs 的荧光法传感器^[48-60]

Table 2 Carbon dots-based fluorescent Sensors^[48-60]

analytes	detection limit	ref
Fe^{3+} and dopamine	0.32 μM and 68 nM	48
Fe^{3+}	2 nM	49
Hg^{2+}	0.23 nM	50
Hg^{2+}	0.01 μM	51
Ag^+	500 pM	52
ClO^-	0.05 μM	53
CN^-	0.65 μM	54
glucose	45 μM	55
glucose	1.5 μM	56
acetylcholine	30 pM	57
thrombin	1 nM	58
thrombin	5 nM	59
Hg^{2+} /cysteine/	4.2 nM/4.9 nM/	60
homocysteine/glutathione	6.1 nM/8.5 nM	

3.2.3 CDs 在电化学分析中的应用

电化学分析方法具有灵敏度高、选择性好等优点,同时,电化学生物传感器可以实现对活体进行分析,因此电化学分析法在生物、环境等领域得到了广泛放入应用^[61-64]。作为碳纳米材料之一,CDs 也具有碳纳米材料特有的一些性质,比如导电性好,比表面积大等优点。相比于其他碳纳米材料,CDs 具有合成方法简便、水溶性好、毒性低和生物相容性好等优点。因此,CDs 是一种较为理想的纳米电极材料。

本课题组制备了 CDs-壳聚糖复合材料修饰玻碳电极 (CDs-CS/GCE)^[65] 将该电极用于生物分子 DA 的检测,结果表明:DA 在 CDs-CS/GCE 上的电化学响应比裸 GCE 和 CS/GCE 更强,说明 CDs-CS/GCE 能对 DA 高灵敏性地测定。由于 CDs 表面富含羧基官能团,表面带有负电荷,因此,其容易与带正电荷的 DA 作用,同时可以排斥带负电荷的 AA 和 UA 的干扰,表明 CDs-CS/GCE 能对 DA 高选择性地测定。在最优的条件下,将该传感器用于 DA 的定量分析,结果显示:DA 的检测范围:0.1 ~ 30.0 μM ,检出限达到:11.2 nM,将该传感器应用于盐酸多巴胺注射液 DA 含量的测定,结果令人满意,同时,该电极活性至少可以维持 2 个星期。同时,通过 CDs 的还原性,制备 Au@CDs 纳米复合材料^[66],利用金纳米粒子优秀的导电性及 CDs 的特性对 DA 进行检测,该材料可以大大提高 DA 的电化学性能(检测范围:0.01 ~ 100.0 μM ,检出限:1.0 nM)。最近本课题组利用 CDs 的还原性,合成 CDs- Cu_2O 纳米复合材料,并将其与 Nafion 结合制备 CDs- Cu_2O /NF 纳米膜,该纳米膜成功的实现了对人体血液中 DA

的测定^[67]。

本课题组通过 CDs 的还原性和良好的分散性,用 CDs 还原氧化石墨烯,一步合成了还原氧化石墨烯/碳量子点 (rGO-CDs) 复合材料,并对 DA 进行检测^[68]。DA 分子内存在的苯环容易与 rGO 形成 $\pi-\pi$ 作用,而 rGO 具有良好的导电性和氧化性,CDs 又含有大量的羧基和羟基具有较好的分散性和吸附相容性,所以 rGO-CDs 能够进一步增强对 DA 检测的选择性及体系的灵敏性。同时利用 CDs 与多壁碳纳米管 (MWCNTs) 层层自组装形成 MWCNTs-CDs-MWCNTs 复合纳米材料并修饰于电极表面,用于同时检测邻、对、间苯二酚^[69]。MWCNTs 具有非常好的导电性和导热性,同时还具有极高的强度和韧性,是修饰电极的好材料,但由于其在电极表面的吸附能力差并且排列混乱,往往修饰电极检测效果不佳。由于 CDs 具有较好的分散性和吸附相容性,使修饰了氨基的 MWCNTs 与 CDs 的羧基相互作用,CDs 的静电连接作用使 MWCNTs 的层与层之间有序的结合。增加了 MWCNTs 的比表面积和导电能力,MWCNTs 之间的有序排列并形成一定的空隙,使 MWCNTs-CDs 的导电性、选择性和氧化还原性能显著提高,能有效地实现对邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚的同时测定。

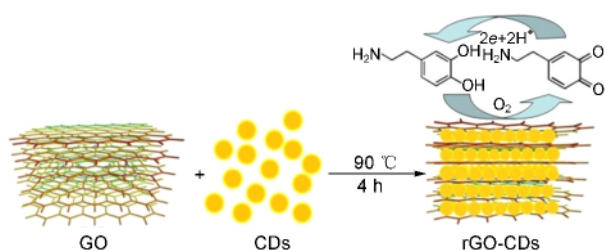


图4 rGO-CDs 的合成及 DA 的电化学检测机理^[68]

Fig. 4 Diagram for the synthesis of rGO-CDs and the schematic illustration of the strategy for DA detection^[68]

Dai 等^[70]使用 AA、水与乙醇按照一定比例放入高压反应釜中,在 180 °C 条件下,反应 4 h,得到 CDs,之后将该 CDs 与壳聚糖作用用于电极表面修饰,发现与裸电极对比其信号明显增强,同时,该修饰电极用于三氯生的检测具有高的灵敏性,对于实际样品中(牙膏、漱口水等)的检测体现出良好的效果。同时,Sheng 等^[71]使用 CDs-CS 修饰血红蛋白后,采用电化学方法检测 H_2O_2 ,该方法具有一定的灵敏性和良好的使用性。

Shao 等^[72]通过 CDs 与 *N*-(2-aminoethyl)-*N,N',N'*-tris(pyridine-2-yl-methyl) ethane-1,2-diamine (TPEA)

作用得到 (CDs-TPEA),并用于 Cu^{2+} 的检测。该方法利用 CDs 良好的导电性以及 TPEA 对与 Cu^{2+} 具有强的络合能力,从而实现对 Cu^{2+} 的特异性检测,同时将该方法用于检测老鼠大脑里 Cu^{2+} 的含量,其检测的结果与 ICP-AES 的结果相近,表明该方法具有一定的可行性与应用前景!

从表 3 可以清晰地看到基于 CDs 及其复合材料的电化学传感器研究尚处于起步阶段,因此,进一步研究 CDs 在电化学传感器中的应用,对电化学传感器和 CDs 的发展都将起到一定的推动作用。

表 3 基于 CDs 的电化学传感器^[65-77]

Table 3 Carbon dots-based electrochemical Sensors^[65-77]

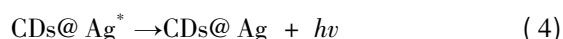
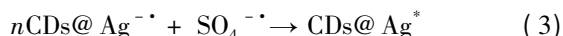
CDs composite	analytes	ref
CDs-chitosan (CS)	dopamine	65
Au@CDs-CS	dopamine	66
Cu_2O -CDs/Nafion	dopamine	67
CDs-reduced graphene oxide	dopamine	68
MWCNTs-CDs-MWCNTs	catechol, resorcinol and hydroquinone	69
CDs-CS	triclosan	70
CDs-CS	H_2O_2	71
CDs-TPEA	Cu^{2+}	72
N-doped CDs	dopamine	73
CDs	dopamine	74
CDs/ferrocene@ β -cyclodextrin	uric acid	75
CDs/octahedral Cu_2O	glucose and H_2O_2	76
N-rich CDs	TNT	77

3.2.2 CDs 在电化学发光分析中的应用

CDs 不仅具有良好的电化学信号,还具有石墨烯等碳纳米材料所不具备的一些性质:良好的发光性。利用这两种特性,CDs 在电化学发光分析 (ECL) 中也得到了广泛的应用。

杨帆等^[78]在鲁米诺-结晶紫能量转移电化学发光体系中再加入碳量子点后,能够大大地提高体系的灵敏度和重现性。同时探究出用能量转移电化学发光分析法来检测 DNA。在最优条件下,目标 DNA 的测定线性范围为 0.01 ~ 100.0 nM,检出限为 4.0 pM,并且讨论了 DNA 与碳量子点可能的作用方式,本方法操作方便且灵敏度高。Wu 等^[79]合成了 CDs@Ag 纳米材料,并采用 ECL 法将其应用于癌细胞检测,对于癌变细胞的检测具有高度的灵敏性。主要是由于 CDs 表面的阴离子基团 (R) 与电致产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 之间容易光电子转移,使体系的能量发生转移,其作用机理如下:





Zhang 等^[80]采取同样的原理,使用 ZnO@CDs 复合材料,通过 ECL 法来检测 K562 白血病细胞。随着研究的不断深入,灵敏度高,准确性好的基于 CDs 的电化学发光传感器将被不断地研究开发。

3.3 CDs 在光催化中的应用

随着纳米科学地不断进步,环保、经济的新型光催化剂备受青睐,特别是在带隙能量、化学成分和表面改性方面^[81-84]。CDs 具有尺寸依赖性,良好的上转换发光性质,且响应波长从近红外区延伸到蓝色可见光区,使其具有优异的光催化性能^[85-88]。

Ming 等^[85]通过电化学法合成 CDs,并与 TiO₂ 形成纳米复合材料 CDs/TiO₂,与单纯的 TiO₂ 相比,该复合材料对甲基橙的光催化效果显著提高。Zhang 等^[86]也研究了 CDs/TiO₂ 的光电流性质和光催化降解亚甲基蓝性质。CDs/TiO₂ 与纯 TiO₂ 比较,在全光谱下的光催化速率提高 2 倍,在可见光下的光催化速率提高 6 倍。CDs/TiO₂ 复合材料能够大大地提高体系的光催化效率,主要原因有:一方面是 CDs 可以作为电荷存储器,减少 TiO₂ 表面电子-空穴的复合;另一方面是 CDs 具有良好的上转换特性,能够吸收 400~600 nm 的可见光,并将其转换为 300~400 nm 的紫外光,从而激发了 TiO₂ 产生电子-空穴对。而电子空穴能够吸收氧化剂或还原剂(通常是 O₂/OH⁻)产生活性自由基(如·O₂⁻,·OH),从而提高对有机染料降解能力。

Yu 等^[87]在可见光、室温的条件下,以 CDs/ZnO 材料作为光催化剂,光催化降解有毒气体(苯和甲醇),CDs 在增强材料的光催化性能方面发挥重要的作用。首先,CDs 负载在 ZnO 表面形成“dyade”结构,在可见光照射下可诱导电荷发生转移。在“dyade”结构中,CDs 上的光诱导电子处于电子转移中间态,而在 ZnO 上的空穴仍保持电子结构,这个过程可以有效抑制电子-空穴对复合,同时通过 CDs 表面吸附的 O₂ 与 CDs 上的电子组合形成超氧自由基(·O₂⁻),确保在可见光激发下光生电子和空穴具有高效反应活性。其次,利用 CDs 的上转换特性,将吸收的长波长的光转换成短波长的光反过来激发 ZnO,从而形成电子-空穴对。最后,在苯的降解过程中,CDs 和苯环的 π-π 共轭作用有利于苯在 CDs/ZnO 纳米复合材料表面的聚集,克服了有机污染物在材料表面覆盖率低的瓶颈。通过以上三步的协同作用,CDs/ZnO 纳米复合材料较未修饰的 ZnO 具有

更高的光催化活性。

Liu 等^[88]最近在 Science 上报道:通过使用 CDs-C₃N₄ 纳米复合材料在无金属做催化剂的条件下,实现光催化分解水制备 H₂ 和 O₂。当波长在 420 ± 20 nm, 580 ± 15 nm, 600 ± 10 nm 其量子效率分别为 16%, 6.29% 和 4.42%,同时其总的太阳能转换效率为 2.0%,该成果为绿色能源的开发提供新的制备思路。

同时,基于 CDs 的其他复合材料(如: CDs/Fe₂O₃^[89], CDs/Ag/Ag₃PO₄^[90], CDs/Cu₂O^[91]等)在光催化方面也得到了良好的应用。

3.4 CDs 在太阳能电池中的应用

由于 CDs 具有宽吸收窄发射特性、优异的光电转换性能以及高的电子迁移率,使其在太阳能电池方面得到了广泛的应用。

Mirtchev 等^[92]通过硫酸脱水氧化 γ-丁内酯一步合成富含羟基、羧基和磺酸基的 CDs,并以 CDs 作为 TiO₂ 的增敏剂,在特定设备上的短路电流为 0.53 mA·cm⁻²,开路电压为 0.38 V,填充因子为 0.64,总功率转换效率为 0.13%,而未敏化的 TiO₂ 纳米晶的总功率转换效率只有 0.03%。Zhang 等^[93]通过 NCDs 制备出敏化太阳能电池,在太阳光照射下(AM 1.5),开路电压和填充因子值分别达到 0.46 V 和 43%。在相关设备上实现了 0.13% 的能量转换。Xiong 等^[94]分别使用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐作为离子溶液辅助电化学剥离法制备 CDs 离子液,同时将合成的两种 CDs 用于制备染料敏化太阳能电池,其能量转换效率分别达到 2.41% 和 2.71%。

3.5 CDs 在发光二极管(LED)的应用

作为新型非金属发光材料,CDs 在发光二极管(LED)等中也得到了广泛的应用。Wang 等^[95]是最早将 CDs 应用于 LED,该课题组以柠檬酸作为碳源,制备出高荧光量子产率的 CDs,该 CDs 在 407 nm 光源激发下,可以实现对可见光区发射的全覆盖,将其应用于制备发白光的 LED,在电流密度为 5 Ma/cm² 时,该 LED 的最大外量子效率达到 0.083%。Shen 等^[96]以硼酸和乙二醇作为前驱体通过水热法合成 B 掺杂的 CDs(B-CDs),其量子产率达到了 54%,在工作电压为 3.2 V 的情况下,其制备出的 B-CDs-LED 的亮度大约为 250 cd·cm⁻²,且亮度可以维持一天以上。最近,Jiang 等^[97]利用苯二胺的同分异构体在 180 °C 溶剂热法的条件下,制备出三基色的 CDs,即:由邻苯二胺制备出发绿光的

CDs、由间苯二胺制备出发蓝光的 CDs、由对苯二胺制备出发红光的 CDs,通过调节不同比例的三种 CDs 制备出多种颜色的 PVA 膜,其为制备三基色的 CDs 在 LED 上的应用提供了可能性。

4 结论

CDs 自 2004 年问世以来,就受到了研究学者的青睐,由于具有发光性能与小尺寸特性、水溶性好、导电性好和生物毒性低等优势,CDs 除了在上述几个领域中的应用外,其在燃料电池^[98]、药物载体^[99,100]等方面也得到了广泛的应用。然后,目前,对于 CDs 的制备与应用仍存在着以下问题:

(1) 对于 CDs 光致发光的起源、影响 CDs 带隙的因素等机理研究都还未得到很好的解释,因此,对于 CDs 发光机理的探究一直是研究的热点^[101]。

(2) 如何实现更加简单、环保地制备高质量、高产率的 CDs 还有待研究学者的进一步探索。

(3) 虽然 CDs 在生物成像和细胞标记等领域得到广泛地应用,然而其仅停留在小鼠或体外细胞的研究阶段,因而,如何实现其在其他的活体内的标记及其毒性分析也将成为研究的主要对象。

(4) 在传感器方面的应用,尤其是电化学传感器方面的研究,CDs 还处于初级阶段,因此如何提高电化学传感器的灵敏度、准确性及选择性是研究的重点,本课题组目前主要研究如何制备基于 CDs 的微电极,实现对活体内目标物质的实时检测。

(5) 当然,如何提高 CDs 纳米复合材料光催化制备 H₂ 和 O₂ 效率,如何制备高转换效率的基于 CDs 复合材料的太阳能电池,如何通过制备出多颜色多功能的 CDs 来增加体系的量子效率,也是目前研究的热点与难点。

当然,相比于其他碳纳米材料,CDs 在很多领域(如热电等)都还未涉及,因此,扩大 CDs 在其他领域的研究应用,将会不断推动 CDs 的发展。总之,随着 CDs 的合成与应用研究的不断深入,上述存在的问题将会不断地被解决,同时,其新的应用领域与新的性质也将会不断地被开发。

参考文献

- [1] 廖建国 (Liao J G), 李艳群 (Li Y Q), 段星泽 (Duan X Z) 朱伶俐 (Zhu L L), 化学进展 (Progress in Chemistry), 2015, 27 (2/3): 220.
- [2] Lim S Y, Shen W, Gao Z. Chem. Soc. Rev., 2015, 44 (1): 362.
- [3] Yin P T, Shah S, Chhowalla M, Lee K B. Chem. Rev., 2015,

115 (7): 2483.

- [4] Li S X, Lin X, Zheng F Y, Liang W, Zhong Y, Cai J. Anal. Chem., 2014, 86 (14): 7079.
- [5] 张茜 (Zhang Q), 朱艳红 (Zhu Y H), 徐辉碧 (Xu H B), 杨祥良 (Yang X L). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2015, 27 (2/3): 275.
- [6] Li H, Kang Z, Liu Y, Lee S T. J. Mater. Chem., 2012, 22: 24230.
- [7] 林丽萍 (Lin L P). 漳州师范学院硕士论文 (Mater. Dissertation of Zhangzhou Normal University), 2012.
- [8] Miao P, Han K, Tang Y, Wang B, Lin T, Cheng W. Nanoscale, 2015, 7: 1586.
- [9] Lim S Y, Shen W, Gao Z Q. Chem. Soc. Rev., 2015, 44: 362.
- [10] 颜范勇 (Yan F Y), 邹宇 (Zou Y), 王猛 (Wang M), 代林枫 (Dai L F), 周旭光 (Zhou X G), 陈莉 (Chen L). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2014, 26: 61.
- [11] Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn H J, Gearheart L, Raker K, Scrivens W A. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 12736.
- [12] Zhou J, Booker C, Li R, Zhou X, Sham T, Sun X, Ding Z. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 744.
- [13] Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh K P. ACS Nano, 2009, 3: 2367.
- [14] Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, Lian S, Tsang C H A, Yang X, Lee S T. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 4430.
- [15] Shinde D B, Pillai V K. Chem. Eur. J., 2012, 18: 12522.
- [16] Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, Peng J, Zhang M, Pang D W. Chem. Commun., 2008, 41: 5116.
- [17] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, Zhang L, Liu C, Lin Y, Qi B P, Pang D W. Adv. Mater., 2011, 23: 5801.
- [18] Tan D, Yamada Y, Zhou S, Shimotsuma Y, Miura K, Qiu J. Carbon, 2014, 69: 638.
- [19] Hu S, Niu K, Sun J, Yang J, Zhao N, Du X. J. Mater. Chem., 2009, 19: 484.
- [20] 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, L. Veca M, Xie S Y. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 (24): 7756.
- [21] Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, Zboril R, Georgakilas V, Giannelis E P. Chem. Mater., 2008, 20 (14): 4539.
- [22] Liu R, Wu D, Liu S, Koynov K, Knoll W, Li Q. Angew. Chem., 2009, 121: 4668.
- [23] Liu Y, Xiao N, Gong N, Wang H, Shi X, Gu W, Ye L. Carbon, 2014, 68: 258.
- [24] Zhu H, Wang X L, Li Y, Wang Z J, Yang F, Yang X R. Chem. Commun., 2009, 5118.
- [25] Wang J, Cheng C, Yuan H, Zheng B, Yuan H, Bo L, Zheng M W, Yang S Y, Guo Y, Xiao D. J. Mater. Chem. C, 2014, 2: 5028.
- [26] Li H, He X, Liu Y, Huang H, Lian S, Lee S, Kang Z.

Progress in Chemistry, 2015, 27(11): 1604 ~ 1614

- Carbon, 2011, 49: 605.
- [27] Ma Z, Ming H, Huang H, Liu Y, Kang Z. New J. Chem., 2012, 36: 861.
- [28] Chen B, Li F, Li S, Weng W, Guo H, Guo T, Zhang X, Chen Y, Huang T, Hong X, You S, Lin Y, Zeng K, Chen S. Nanoscale, 2013, 5 (5): 1967.
- [29] Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, Zboril R, Karakassides M, Giannelis E P. Small, 2008, 4 (4): 455.
- [30] Nie H, Li M, Li Q, Liang S, Tan Y, Sheng L, Shi W, Zhang S X A. Chem. Mater., 2014, 26: 3104.
- [31] Liu H, Ye T, Mao C. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 6473.
- [32] Peng H, Travas-Sejdic J. Chem. Mater., 2009, 21 (23): 5563.
- [33] Wu Z L, Zhang P, Gao M X, Liu C F, Wang W, Leng F, Huang C Z. J. Mater. Chem. B, 2013, 1: 2868.
- [34] Zhu S, Meng Q, Wang L, Zhang J, Song Y, Jin H, Zhang K, Sun H, Wang H, Yang B. Angew. Chem., 2013, 125: 4045.
- [35] Fan R J, Sun Q, Zhang L, Zhang Y, Lu A H. Carbon, 2014, 71: 87.
- [36] Li C L, Ou C M, Huang C C, Wu W C, Chen Y P, Lin T E, Ho L C, Wang C W, Shih C C, Zhou H C, Lee Y C, Tzeng W F, Chiou T J, Chu S T, Cang J, Chang H T. J. Mater. Chem. B, 2014, 2: 4564.
- [37] Yang S, Cao L, Luo P G, Lu F, Wang X, Wang H, Meziani M J, Liu Y, Qi G, Sun Y. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 11308.
- [38] Cao L, Wang X, Meziani 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. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 11318.
- [39] Xu Z Q, Yang L Y, Fan X Y, Jin J C, Mei J, Peng W, Jiang F L, Xiao Q, Liu Y. Carbon, 2014, 66: 351.
- [40] Zhang H, Huang Y, Hu S, Huang Q, Wei C, Zhang W, Kang L, Huang Z, Hao A. J. Mater. Chem. C, 2015, 3 (9): 2093.
- [41] Choi C K K, Li J, Wei K, Xu Y J, Ho L W C, Zhu M, To K K W, Choi C H J, Bian L. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137: 7337.
- [42] Zhang L, Huang Q, Lin C, Lin X, Huang Y, Liu J, Ma X. J. Lumin., 2014, 156: 124.
- [43] 景晓彤 (Jing X T), 于法标 (Yu F B), 陈令新 (Chen L X). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2014, 26 (05): 866.
- [44] Liu J M, Lin L, Wang X X, Jiao L, Cui M L, Jiang S L, Cai W L, Zhang L H, Zheng Z Y. Analyst, 2013, 138 (1): 278.
- [45] Liu J M, Lin L P, Wang X X, Lin S Q, Cai W L, Zhang L H, Zheng Z Y. Analyst, 2012, 137: 2637.
- [46] Dong Y, Wang R, Li G, Chen C, Chi Y, Chen G. Anal. Chem., 2012, 84 (14): 6220.
- [47] Bai W J, Zheng H Z, Long Y J, Mao X J, Gao M, Zhang L Y. Anal. Sci., 2011, 27 (3): 243.
- [48] Qu K G, Wang J S, Ren J S, Qu X G. Chem. Eur. J., 2013, 19 (22): 7243.
- [49] Zhang Y, Wang L, Zhang H, Liu Y, Wang H, Kang Z, Lee S T. RSC Adv., 2013, 3 (11): 3733.
- [50] Lu W, Qin X, Liu S, Chang G, Zhang Y, Luo Y, Asiri A M, Al-Youbi A O, Sun X. Anal. Chem., 2012, 84 (12): 5351.
- [51] Goncalves H, Duarte A J, Davis F, Higson S P J, Esteves da S J C G. Anal. Chim. Acta, 2012, 735 (20): 90.
- [52] Li H, Zhai J, Sun X. Langmuir, 2011, 27 (8): 4305.
- [53] Yin B, Deng J, Peng X, Long Q, Zhao J, Lu Q, Chen Q, Li H, Tang H, Zhang Y, Yao S. Analyst, 2013, 138 (21): 6551.
- [54] Dong Y, Wang R, Tian W, Chi Y, Chen G. RSC Adv., 2014, 4 (8): 3701.
- [55] Qin X, Lu W, Asiri A M, Al-Youbi A O, Sun X. Catal. Sci. Technol., 2013, 3 (4): 1027.
- [56] Shen P, Xia Y. Anal. Chem., 2014, 86 (11): 5323.
- [57] Wang C I, Periasamy A P, Chang H T. Anal. Chem., 2013, 85 (6): 3263.
- [58] Xu B, Zhao C, Wei W, Ren J, Miyoshi D, Sugimoto N, Qu X. Analyst, 2012, 137 (23): 5483.
- [59] Liu J, Li J, Jiang Y, Yang S, Tan W, Yang R. Chem. Commun., 2011, 47 (40): 11321.
- [60] Zhou L, Lin Y, Huang Z, Ren J, Qu X. Chem. Commun., 2012, 48 (8): 1147.
- [61] Liu J, Wagan S, Dávila-Morris M, Taylor J, White R J. Anal. Chem., 2014, 86 (22): 11417.
- [62] Zhang H, Huang Q, Huang Y, Li F, Zhang W, Wei C, Chen J, Dai P, Huang L, Huang Z, Kang L, Hu S, Hao A. Electrochim. Acta, 2014, 142: 125.
- [63] Liu J, Morris M D, Macazo F C, Schoukroun-Barnes L R, White R J. J. Electrochem. Soc., 2014, 161: H301.
- [64] 方莉 (Fang L), 贺进禄 (He J L). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2015, 27 (05): 585.
- [65] Huang Q, Hu S, Zhang H, Chen J, He Y, Li F, Weng W, Ni J, Bao X, Lin Y. Analyst, 2013, 138 (18): 5417.
- [66] Huang Q, Zhang H, Hu S, Li F, Weng W, Chen J, Wang Q, He Y, Zhang W, Bao X. Biosens. Bioelectron., 2014, 52: 277.
- [67] Huang Q, Lin X, Lin C, Zhang Y, Hu S, Wei C. RSC Adv., 2015, 5: 54102.
- [68] Hu S, Huang Q, Lin Y, Wei C, Zhang H, Zhang W, Guo Z, Bao X, Shi J, Hao A. Electrochim. Acta, 2014, 130: 805.
- [69] Wei C, Huang Q, Hu S, Zhang H, Zhang W, Wang Z, Zhu M, Dai P, Huang L. Electrochim. Acta, 2014, 149: 237.
- [70] Dai H, Xu G, Gong L, Yang C, Lin Y, Tong Y, Chen J, Chen G. Electrochim. Acta, 2012, 80: 362.
- [71] Sheng M, Gao Y, Sun J, Gao F. Biosens. Bioelectron., 2014, 58: 351.
- [72] Shao X, Gu H, Wang Z, Chai X, Tian Y, Shi G. Anal. Chem., 2013, 85 (1): 418.
- [73] Jiang G, Jiang T, Zhou H, Yao J, Kong X. RSC Adv., 2015, 5: 9064.
- [74] Li Q, Xu Z, Tang W, Wu Y. Anal. Lett., 2015, 48 (13): 2040.

- [75] Zhang H, Dai P, Huang L, Huang Y, Huang Q, Zhang W, Wei C, Hu S. *Anal. Methods*, 2014, 6: 2687.
- [76] Li Y, Zhong Y, Zhang Y, Weng W, Li S. *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 2015, 206: 735.
- [77] Zhang L, Han Y, Zhu J, Zhai Y, Dong S. *Anal. Chem.*, 2015, 87: 2033.
- [78] 杨帆 (Yang F), 王伶俐 (Wang L L), 郭志慧 (Guo Z H). *化学学报 (Acta Chimica Sinica)*, 2012, 70 (11): 1283.
- [79] Wu L, Wang J, Ren J, Li W, Qu X. *Chem. Commun.*, 2013, 49 (50): 5675.
- [80] Zhang M, Liu H, Chen L, Yan M, Ge L, Ge S, Yu J. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 49: 79.
- [81] 周丽 (Zhou L), 邓慧萍 (Deng H P), 张为 (Zhang W). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2015, 27 (4): 349.
- [82] Lin X, Chen Y, Li S. *Anal. Methods*, 2013, 5 (22): 6480.
- [83] Liu J, Zhu W, Yu S, Yan X. *Carbon*, 2014, 79: 369.
- [84] 张金水 (Zhang J S), 王博 (Wang B), 王心晨 (Wang X C). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2013, 26(01): 19.
- [85] Ming H, Ma Z, Liu Y, Pan K, Yu H, Wang F, Kang Z. *Dalton Trans.*, 2012, 41 (31): 9526.
- [86] Zhang X, Wang F, Huang H, Li H, Han X, Liu Y, Kang Z. *Nanoscale*, 2013, 5 (6): 2274.
- [87] Yu H, Zhang H, Huang H, Liu Y, Li H, Ming H, Kang Z. *New J. Chem.*, 2012, 36 (4): 1031.
- [88] Liu J, Liu Y, Liu N, Han Y, Zhang X, Huang H, Lifshitz Y, Lee S T, Zhong J, Kang Z. *Science*, 2015, 347 (6225): 970.
- [89] Zhang H, Ming H, Lian S, Huang H, Li H, Zhang L, Liu Y, Kang Z, Lee S T. *Dalton Trans.*, 2011, 40 (41): 10822.
- [90] Zhang H, Huang H, Ming H, Li H, Zhang L, Liu Y, Kang Z. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22 (21): 10501.
- [91] Li H, Liu R, Liu Y, Huang H, Yu H, Ming H, Lian S, Lee S T, Kang Z. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22 (34): 17470.
- [92] Mirtchev P, Henderson E J, Soheilnia N, Yip C M, Ozin G A. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 1265.
- [93] Zhang Y Q, Ma D K, Zhang Y G, Chen W, Huang S M. *Nano Energy*, 2013 2: 545.
- [94] Xiong H, Zhang X, Dong B, Lu H, Zhao L, Wan L, Dai G, Wang S. *Electrochim. Acta*, 2013, 88: 100.
- [95] Wang F, Chen Y, Liu C, Ma D. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 3502.
- [96] Shen C, Wang J, Cao Y, Lu Y. *J. Mater. Chem. C*, 2015, DOI: 10.1039/C5TC01156F.
- [97] Jiang K, Sun S, Zhang L, Lu Y, Wu A, Cai C, Lin H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54: 5360.
- [98] Wei W, Chen W. *J. Power Sources*, 2012, 204: 85.
- [99] Wang Q, Huang X, Long Y, Wang X, Zhang H, Zhu R, Liang L, Teng P, Zheng, H. *Carbon*, 2013, 59: 192.
- [100] Pandey S, Thakur M, Mewada A, Anjarlekar D, Mishra N, Sharon M. *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1 (38): 4972.
- [101] Hu S, Trinchì A, Atkin P, Cole I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54: 2970.