氮掺杂碳纳米点的制备及应用研究

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093;

2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,昆明 650093;

3. 中国科学院西双版纳热带植物园,昆明 650223)

摘 要 以柠檬酸三钠为原料,尿素为掺杂剂,采用水热法合成了一种荧光量子产率为 66.23%的氮掺杂碳纳米 点。采用透射电镜、X 射线衍射、红外光谱、X 射线光电子能谱等手段对其物化性质进行分析;采用紫外吸收光谱、 365nm 紫外灯、荧光发射光谱进行光学性质分析。结果表明:氮掺杂碳纳米点颗粒分散且粒径均一,平均粒径 2 43nm,晶面间距 0.22nm;在 365nm 光源照射下,其溶液呈强蓝荧光,最大激发波长和发射波长分别为 365nm 和 425nm。Fe³⁺对氮掺杂碳纳米点溶液的荧光有猝灭效应,在酸性环境中氮掺杂碳纳米点溶液的荧光也有猝灭。

关键词 柠檬酸,尿素,碳纳米点,Fe³⁺检测,酸碱性检测
 中图分类号 O613.71;T321
 文献标识码 A
 文章编号:1006-3536(2022)08-0207-06
 DOI:10.19817/j. enki, issn1006-3536.2022.08.040

Study on preparation and application of N-doped carbon nanodots

Wang An^{1,2} Bao Guirong^{1,2} Wang Hua² Luo Jia³ Gao Peng¹ Liang Sihao¹

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093; 2. State Key Laboratory of Complex Non-ferrous Metal Resource Utilization, Kunming 650093; 3. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223)

Abstract Using trisodium citrate as raw material and urea as dopant, nitrogen (N)-doped carbon dots with fluorescence quantum yield of 66. 23% was synthesized by hydrothermal method. TEM, XRD, FI-TR, XPS were used to analyze the physical and chemical properties of N-doped carbon nanodots. Ultraviolet absorption spectroscopy, 365nm ultraviolet lamps, and fluorescence emission spectra were used to analyze their optical properties. The results showed that the prepared N-doped carbon nanodots were dispersed and uniformed in particle size, with average particle size of 2 43nm and interplanar spacing of 0. 22nm. Under the irradiation of 365nm light source, the N-doped carbon nanodots solution showed strong blue fluorescence, with the maximum excitation and emission wavelengths of 365nm and 425nm, respectively. Fe³⁺ had quenching effect on the fluorescence of the N-doped carbon nanodots solution, and the fluorescence of the N-doped carbon nanodots solution can also be quenched in acidic environment.

Key words citric acid, urea, carbon nanodot, detection of Fe³⁺, detection of acidity and alkalinity

碳纳米点作为一种零维新型荧光材料,自从其 被首次发现以来,学者们研究出了许多碳纳米点的 合成方法,包括大碳源自上而下的电弧放电法^[1]、激 光销蚀法^[2]和小碳源自下而上的电化学合成法^[3]、 化学氧化法^[4]、燃烧法^[5]、水热合成法^[6]、微波合成 法^[7]等。碳纳米点存在大量的富电子结构,这些富 电子结构使其表现出独特的光学性质,例如,碳纳米 点具有荧光发光特性强^[8],光稳定性好,光还原性好

收稿日期:2021-04-12;修回日期:2022-04-29

基金项目:国家自然科学基金(51966008)

作者简介:王安(1995-),男,硕士研究生,主要从事以氮掺杂碳点为载体双金属催化剂对葡萄糖加氢脱氧的研究工作,E-mail:1283446592@qq. com。

通讯作者:包桂蓉(1969-),女,教授,从事生物质能转化与利用的研究,E-mail:1633940830@qq.com。

化工新型材料

等特点。此外,碳纳米点表面含有大量的亲水性官 能团,从而导致碳纳米点的水溶性好。碳纳米点的 诸多优势使其在医学成像^[9]、离子监测^[10]、化学分 析^[11]、催化剂制备^[12]、能源开发^[13]、荧光成像^[14]、 光热治疗^[15]、光电催化^[16]、遥感传感^[17]等领域都有 较好的应用前景,并一直受到人们的广泛关注。

在制备不同元素掺杂的碳纳米点时,随着掺杂 元素的不同,制备得到的荧光碳纳米点在粒径、形 状、性质及应用方面有较大的差异。本研究以氮为 掺杂元素,通过水热法制备水溶性良好的荧光碳纳 米点,制备步骤简单、成本低廉。通过透射电镜和 X 射线粉末衍射对荧光碳纳米点形貌、粒径等物理性 质进行分析。通过红外光谱和 X 射线电子能谱对 荧光碳纳米点的化学键、键能大小等化学性质进行 分析,并通过紫外一可见吸收光谱和荧光发射光谱对 其光学性能进行探究,还考察了不同金属离子和 pH 对其荧光特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

柠檬酸三钠、尿素,天津光复科技发展有限公司;AlCl₃、ZnCl₂、NaCl、NiCl₂、KCl、CuCl₂、FeCl₃, 阿拉丁化学有限公司(中国);所有试剂均为分析纯, 使用前未经任何纯化处理;实验用水,自制去离子 水、超纯水。

聚四氟乙烯内衬高温高压反应釜,美国 Parr Instrument 公司;电子天平(AL204型),梅特勒-托 利多仪器有限公司;超声波清洗器(SK520HP型), 上海科导超声仪器有限公司;离心机(TGL16G 型),上海安亭科学仪器厂;循环水式真空泵[SHZ-(Ⅲ)型],巩义市予华仪器有限公司;去离子水箱 (LA753型),ELGA 公司;超纯水箱(CLXXXUFM2 型),ELGA 公司;电热鼓风干燥箱(DHG9140A 型)、真空干燥箱(DZF6020型),上海一恒科学仪器 有限公司;砂芯过滤装置,天津市津腾实验设备有限 公司;ZFI 三用紫外分析仪,杭州齐威仪器有限公 司;紫外-可见光谱分析仪(UV-Vis,U3900H型), HITACHI 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NicoletiS10型),美国赛默飞世尔科技公司;透射电 子显微镜(TEM,JEM2100F型),日本JEOJ 公司。

1.2 氮掺杂碳纳米点的制备及应用

以柠檬酸三钠为原料,尿素为掺杂剂,采用水热 合成法制备蓝色荧光的氮掺杂碳纳米点,通过改变 实验条件(温度、时间、物料比),得出最佳的实验条 件。氮掺杂碳纳米点的制备过程如下。

(1)具体步骤为取柠檬酸三钠 1g、尿素(1g、2g、 3g),加入到 30mL 去离子水中,在磁力搅拌机上搅 拌溶解,将其倒入 50mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反 应釜中,置于立式箱式炉中进行水热反应,反应温度 为(200℃、210℃、220℃),反应时间(3h、4h、5h),反 应转速为 300r/min。

(2)反应结束后将碳纳米点粗液用 0. 22μm 的 滤纸进行初过滤,再用离心机以 12500r/min 的离心 速度离心 10min,取离心得到的上清液于 500Da 的 透析袋中透析 48h,在磁力搅拌器上边搅拌边透析, 期间每隔 4h 换一次超纯水,透析完成后的氮掺杂碳 纳米点溶液放入 60℃的真空干燥箱干燥,最后得到 固体氮掺杂碳纳米点粉末。

(3)取 4mL 20mg/mL 氮掺杂碳纳米点溶液于 试管中,将 1mL 0. 1mol/L 阳离子溶液加入到氮掺 杂碳纳米点溶液中,在 365nm 的紫外灯和荧光光谱 中观察氮掺杂碳纳米点荧光的猝灭情况;再通过调 节氮掺杂碳纳米点溶液的酸碱性,来检测酸碱性对 氮掺杂碳纳米点荧光的猝灭情况。

1.3 表征

采用 UV-Vis 测定氮掺杂碳纳米点的紫外吸收 峰位置,步长 2nm,扫描速度 300nm/min,扫描范围 200~800nm;采用荧光光度计分析氮掺杂碳纳米点 的荧光性能,扫描速度为 1200nm/min,激发波长为 365nm,狭缝宽度为 5nm;采用 TEM 测定氮掺杂碳 纳米点的形貌及晶格间距,加速电压为 200kV;采 用 XRD 表征氮掺杂碳纳米点的晶格结构,扫描速 度 5°/min,扫描范围 10~90°;采用 FT-IR 表征氮掺 杂碳纳米点的化学键的类型及含量,扫描范围 4000~400cm⁻¹,扫描 16 次,分辨率 4cm⁻¹;采用 XPS 探究氮掺杂碳纳米点的元素组成,真空度约为 2×10^{-7} MPa,全谱扫描条件为通能 100eV、步长 1eV,窄谱扫描条件为通能 30eV,步长 0. 1eV,以污 染 C1s(284, 48eV)为标准进行结合能校正。

2 结果与讨论

2.1 水热法的反应条件优化分析

为提高氮掺杂碳纳米点的荧光产率,通过多次 单因素实验^[18],确定了反应时间、反应温度和物料 比是影响其荧光量子产率的重要因素。进一步对实 验参数进行正交优化,得到最佳的实验参数组合。

在正交优化实验参数的方法中,使用硫酸奎宁 (QS)^[19]作为标准物来测定其荧光产率(溶剂: 0. 1mol/L 硫酸,荧光量子产率为 54%)。用紫外-可见吸收光谱分析仪测量其在 360nm 处的吸光度 (该值应该小于 0. 1)。对应在 365nm 光源的激发下 记录荧光光谱,积分 375~575nm 之间的荧光光谱 曲线获得荧光强度。由式(1)计算氮掺杂碳纳米点 的荧光量子产率。

$$Q_{\rm x} = Q_{\rm st} \left(\frac{I_{\rm x}}{I_{\rm st}}\right) \left(\frac{\eta_{\rm x}^2}{\eta_{\rm st}^2}\right) \left(\frac{A_{\rm st}}{A_{\rm x}}\right) \tag{1}$$

式中,带角标 x 的为待测样品;带角标 st 的为标准物质(硫酸奎宁);Q 为氮掺杂碳纳米点的荧光 产率;I为荧光峰强的面积; η 为溶剂的折射率^[20], 水中折射率为 1. 34;A 为溶液的吸光度。

由式(1)得到,氮掺杂碳纳米点的荧光量子产率 跟吸光度和荧光强度有关,且荧光强度越大,氮掺杂 碳纳米点的荧光产率越高;吸光度越小,其荧光产率 越高。实验测试结果表明,当实验参数为温度 220℃、时间3h、物料比1:3,通过计算得到的氮掺杂 碳纳米点的荧光量子产率最大为66.23%。

2.2 物化性质分析

2.2.1 TEM 分析

图 1 为氮掺杂碳纳米点的 TEM 图。由图可 见,氮掺杂碳纳米点粒径分布均匀、没有明显的团聚 现象,呈现出规整的球状。粒径集中分布在 1.50~ 3.5nm 之间,平均粒径为 2.43nm,具有清晰的晶格 条纹,晶面间距为 0.22nm,说明制备的氮掺杂碳纳 米点的结晶程度较好。此外,在氮掺杂碳纳米点表 面存在有机物,这说明此方法制备的氮掺杂碳纳米 点碳化程度不高。综上所述,氮掺杂碳纳米点呈现 出球状的外形,分散度高、粒径小且有结晶性,这些 性质使碳点比表面积更大。



图 1 氮掺杂碳纳米点的 TEM 图(右上插图为 粒径分布图,右下插图为晶面间距图)

2. 2. 2 XRD 分析

图 2 为氮掺杂碳纳米点的 XRD 谱图。由图可 见,在 2θ=25.06°时出现了一个宽而尖的衍射峰。 根据 Jade6.0 中的卡片库对比得出,宽衍射峰说明 氮掺杂碳纳米点是以无定形的结构存在且粒径较 小,尖衍射峰证明了氮掺杂碳纳米点有结晶性。其 他 20 处曲线比较平滑,证明氮掺杂碳纳米点固体粉 末中无杂质。这与 TEM 结果一致,



图 2 氮掺杂碳纳米点的 XRD 谱图

2.2.3 FT-IR 分析

图 3 为氮掺杂碳纳米点的 FT-IR 谱图。由图 可见,3000~3500cm⁻¹处的宽吸收峰属于 O—H 和 N—H 的拉伸震动,2959cm⁻¹处峰归属于 C—H 的 拉伸震动,1401cm⁻¹ 和 1590cm⁻¹ 附近归属于 —COOH 的伸缩振动峰,1078cm⁻¹处峰归属于 C— O 的伸缩振动。这表明在氮掺杂碳纳米点表面有大 量的氨基、羟基、羧基等亲水性的官能团,这些官能 团使其亲水性增强,碳点表面富电子官能团的存在, 使其表面更易吸附离子,这为碳纳米点检测金属离 子提供了可能。



图 3 氮掺杂碳纳米点的 FT-IR 谱图

2.2.4 XPS 分析

对氮掺杂碳纳米点进行 XPS 测试,结果见图 4。如图 4(a)所示,在 284.48eV、399.2eV、 531.2eV、1023eV 处出现了 4 个特征峰,分别对应 C1s、N1s、O1s、Na1s。如图 4(b)所示,284.48eV、 286.1eV、288eV 分别对应于化学键 C—C、C—O、 O—C—O 的结合能。由图 4(c)可见,399.2eV、 399.6eV、401.2eV 分别对应于化学键 C—N—C、 N—(C) 3、N—H 的结合能。由图 4(d)可见, 531.2eV、531.8eV、534.6eV 分别对应于化学键 C—H、C—O、O—C—O 的结合能。由 XPS 得到 C1s、N1s、O1s、Na1s 这 4 种元素的相对含量依次为 35.56%、4.29%、41.65%、18.19%,氧元素含量最 高,氮元素含量最低。进一步证明,碳纳米点主要由 碳骨架构成,碳骨架表面含有大量的含氧官能团 (O-H、-COOH、C-O)。丰富的富电子基团使碳 纳米点表面电子更易发生转移。



(d)N元素的精细谱图]

- 2.3 光学性能分析
- 2.3.1 碳纳米点的荧光颜色分析

图 5 为氮掺杂碳纳米点的色坐标图。氮掺杂碳 纳米点溶液在自然光照射下呈青紫色,而用 365nm 的紫外灯去照射时,氮掺杂碳纳米点溶液表现出强 蓝色荧光。图中显示出氮元素碳纳米点溶液吸光度 较小、折射率较小、荧光强度较大及溶液的荧光颜色 为蓝色。



图 5 氮掺杂碳纳米点的色坐标图

2.3.2 碳纳米点的荧光特性分析

图 6(a)为氮掺杂碳纳米点的 UV-Vis 谱图。在 345nm 处有一个明显的吸收峰,该吸收峰是 C—O 键的 $n-\pi^*$ 电子跃迁作用产生的^[21]。氮掺杂碳纳米 点在 310nm 和 365nm 处都有激发,这也佐证了图 中有两个吸收峰的现象,当激发波长为 365nm 时, 此时发射波长的强度最大,证明 365nm(电子跃迁 为 n-π*)处为氮掺杂碳纳米点溶液的最佳激发波 长,对应 425nm 处为其最佳发射波长。图 6(b)为 氮掺杂碳纳米点溶液的荧光发射光谱图。由图可 见,激发波长在 285~405nm 范围内变化时,发射波 长的变化范围为 410~460nm。随着激发波长的增 加,发射波长的峰值朝红光方向移动,这是由于共轭 效应所引起的,证明氮掺杂碳纳米点有荧光的下转 化现象。



图 6 氮掺杂碳纳米点的 UV-Vis 谱图(a,插图为 实物图)和荧光发射光谱图(b)

- 2.4 氮掺杂碳纳米点在离子检测中的应用
- 2.4.1 金属阳离子对氮掺杂碳纳米点荧光强度的 影响

将合成的氮掺杂碳纳米点应用于金属阳离子 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{2+} 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 检测,结果见图 7,氮掺杂碳纳米点 对 Fe^{3+} 的选择性很强,将等浓度等体积的金属阳离 子溶液加入到等浓度等体积的氮掺杂碳纳米点溶液 中, Fe^{3+} 对氮掺杂碳纳米点溶液的荧光完全猝灭, 而其他金属阳离子对氮掺杂碳纳米点的荧光影响较 小,因此说明氮掺杂碳纳米点可以特异地识别 Fe^{3+} 。



图 8 为氮掺杂碳纳米点溶液和碳纳米点与 Fe³⁺溶液的混合溶液的 FT-IR 谱图。由图可见,当 在碳纳米点溶液中加入 Fe³⁺时,O—H 减少、C—H 基本不变、N—H 大量减少、一COOH 大量减少、 C—O—C 基本不变,证明在猝灭过程中 N—H、 —COOH 与 Fe³⁺发生了反应。由此推测氮掺杂碳 纳米点表面含有大量的官能团,而其中的 N—H 和—COOH 都会与 Fe³⁺反应结合,使其表面的自由 电子大量减少,电子在其表面不能发生跃迁,导致氮 掺杂碳碳纳米点溶液荧光被猝灭^[22]。



图 8 氮掺杂碳纳米点溶液和碳纳米点与 Fe³⁺溶液的混合溶液的 FT-IR 谱图

2. 4. 2 **氮掺杂碳纳米点对溶液** pH 的检测

酸碱性对氮掺杂碳纳米点溶液荧光强度有较大 的影响,为此,本实验探究了不同 pH 对氮掺杂碳纳 米点溶液荧光的影响,结果见图 9。由图可见,制备 出的氮掺杂碳纳米点溶液为中性,此时氮掺杂碳纳 米点有强荧光,当溶液 pH 升高时,溶液的荧光强度 不会发生变化,而溶液的 pH 降低时,溶液的荧光猝 灭明显,当溶液 pH=1 时,氮掺杂碳纳米点溶液的 荧光被完全猝灭。



图 9 氮掺杂碳纳米点对溶液酸碱性的检 测结果图(图 b 为实物图)

3 结论

以柠檬酸三钠为碳源,尿素为掺杂剂,采用水热 法制备碳纳米点。通过正交试验确定了最佳实验条 件(温度 220℃、时间 3h、物料比 1:3),该条件下氮 掺杂碳纳米点的荧光量子产率为 66. 23%。氮掺杂 碳纳米点形貌均一、形状类似于球形、平均粒径为 2.43nm, 晶面间距为 0.22nm。

氮掺杂碳纳米点是由 C、N、O、H 这 4 种元素组 成,相对含量为碳 35.56%、氮 4.29%、氧 41.65%。 在 365nm 的光源下呈强蓝色荧光,最佳激发波长为 365nm,最佳发射波长为 425nm,随着激发波长的增 大,发射波长向红光方向移动。

制备得到的氮掺杂碳纳米点表面含有富电子的 官能团。其中 N—H 和—COOH 会与 Fe³⁺ 反应结 合,使氮掺杂碳纳米点溶液的荧光发生猝灭。当溶 液的酸性增强时,氮掺杂碳纳米点的荧光会严重猝 灭,而在碱性条件下,氮掺杂碳纳米点的荧光强度基 本不发生变化。

参考文献

- [1] Wang H.Lu Q, Li M, et al. Electrochemically prepared oxygen and sulfur co-doped graphitic carbon nitride quantum dots for fluorescence determination of copper and silver ions and biothiols[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1027;121-129.
- [2] Pandey P K, Preeti, Rawat K, et al. Multifunctional, fluorescent DNA-derived carbon dots for biomedical applications: bioimaging, luminescent DNA hydrogels, and dopamine detection[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(6): 1277-1289.
- [3] Li L, Li Y, Ye Y, et al. Kilogram-scale synthesis and functionalization of carbon dots for superior electrochemical potassium storage[J]. American Chemical Society Nano, 2021, 15(4): 6872-6885.
- [4] Shi Z, Zhang Q, Zhao L, et al. Inner-stress-optimized highdensity Fe₃O₄ dots embedded in graphitic carbon layers with enhanced lithium storage[J]. American Chemical Society Applied Materials Interfaces, 2020, 12(13):15043-1505252.
- [5] Borhan A, Herea D D, Gherca D, et al. Flash-cooling assisted sol-gel self-ignited synthesis of magnetic carbon dots-based heterostructure with antitumor properties [J]. Materials Science& Engineering C-Materials for Biological Application, 2020,117:111-288.
- [6] Tummala S, Lee C H, Ho Y P. Boron, and nitrogen co-doped carbon dots as a multiplexing probe for sensing of p-nitrophenol, Fe(III), and temperature[J]. Nanotechnology, 2021, 13: 9-22.
- [7] Tabaraki R, Abdi O. Microwave assisted synthesis of n-doped carbon dots; an easy, fast and cheap sensor for determination of aspartic acid in sport supplements[J]. Journal of Fluoresc, 2019,29(3):751-756.
- [8] Ruan S, Qian J, Shen S, et al. A simple one-step method to prepare fluorescent carbon dots and their potential application in non-invasive glioma imaging[J]. Nanoscale, 2014, 6 (17): 10040-100407.
- [9] Liu H, Lv X, Qian J, et al. Graphitic carbon nitride quantum

dots embedded in carbon nanosheets for near-infrared imaging-guided combined photo-chemotherapy [J]. American Chemical Society Nano,2020,14(10):13304-13315.

- [10] Tang X, Yu H, Bui B, et al. Nitrogen-doped fluorescence carbon dots as multi-mechanism detection for iodide and curcumin in biological and food samples [J]. Bioactive Materials, 2021,6(6):1541-1554.
- [11] Amiri M, Haji Shabani A M, Dadfarnia S, et al. Carbon dots doped by nitrogen and sulfur for dual-mode colorimetric and fluorometric determination of Fe³⁺ and histidine and intracellular imaging of Fe³⁺ in living cells [J]. Mikrochim Acta, 2020,187(10):562.
- [12] Zhang Q, Liang J, Zhao L, et al. Synthesis of novel fluorescent carbon quantum dots from rosa roxburghii for rapid and highly selective detection of o-nitrophenol and cellular imaging [J]. Frontiers In Chemistry, 2020, 8:665.
- [13] Bahari D, Babamiri B, Salimi A, et al. Ratiometric fluorescence resonance energy transfer aptasensor for highly sensitive and selective detection of acinetobacter baumannii bacteria in urine sample using carbon dots as optical nanoprobes[J]. Talanta, 2021,221:121619.
- [14] Wang M,Kang X,Deng L, et al. Deep eutectic solvent assisted synthesis of carbon dots using sophora flavescens aiton modified with polyethyleneimine: application in myricetin sensing and cell imaging[J]. Food Chemisty,2021,345;128817.
- Ge J. Jia Q. Liu W. et al. Carbon dots with intrinsic theranostic properties for bioimaging, red-light-triggered photodynamic/photothermal simultaneous therapy in vitro and in vivo[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(6):665-675.

(上接第 206 页)

- [7] Zhao N, Ma Z G, Li Q, et al. Effect of nucleation of tricalcium phosphate and isothermal annealing on the crystallization of poly(Hactide-co-glycolide)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21:259-265.
- [8] 赵娜,张田瑶,陈和春,等. 成核剂 TCP 对 PLLGA85/15 结晶 度、力学性能和降解性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018,34(5):91-98.
- [9] Li H B, Huneault M A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)[J]. Polymer, 2007, 23,6855-6866.
- [10] 令艳,张秀芹,张银芳,等.不同分子量的聚氧化乙烯对聚乳酸 结晶和力学性能的影响研究[J].化工新型材料,2015,43 (12):111-114.
- [11] 张涵,孙志强,庞烜,等.聚乳酸/聚己内酯/聚(ε-己内酯-L-丙 交酯)共聚物三元共混体系的结构与性能[J].应用化学, 2016,33(9):1026-1032.
- [12] 杨博,李琦,李晓露,等.右旋聚乳酸-己内酯无规共聚物对左 旋聚乳酸/聚己内酯共混物的结构调控和性能[J].高分子材

- [16] Cailotto S, Amadio E, Facchin M, et al. Carbon dots from sugars and ascorbic acid, role of the precursors on morphology, properties, toxicity, and drug uptake[J]. American Chemical Society Medicinal Chemistry Letters, 2018, 9(8):832-837.
- [17] Cui Z. Li Z. Jin Y. et al. Novel magnetic fluorescence probe based on carbon quantum dots-doped molecularly imprinted polymer for ahls signaling molecules sensing in fish juice and milk[J]. Food Chemistry, 2020, 328:127063.
- [18] Ali H R H, Hassan A I, Hassan Y F, et al. Development of dual function polyamine-functionalized carbon dots derived from one step green synthesis for quantitation of Cu²⁺ and S²⁻ ions in complicated matrices with high selectivity[J]. Analytical And Bioanalytical Chemistry, 2020, 412 (6): 1353-1363.
- [19] Edison T N, Atchudan R, Sethuraman M G, et al. Microwave assisted green synthesis of fluorescent n-doped carbon dots: cytotoxicity and bio-imaging applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology, 2016, 161, 154-161.
- [20] Kumar V B, Sahu A K, Mohsin A S M, et al. Refractive-index tuning of highly fluorescent carbon dots[J]. American Chemical Society Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (34): 28930-28938.
- [21] Jana J,Ganguly M,Chandrakumar K R, et al. Boron precursor-dependent evolution of differently emitting carbon dots [J]. Langmuir,2017,33(2):573-584.
- [22] Lai L. Wei X Q, Huang W H, et al. Impact of carbon quantum dots on dynamic properties of bsa and bsa/dppc adsorption layers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 245-254.

料科学与工程,2019,35(4):79-86.

- [13] 富学宇,王利霞,赵幸一,等.聚己内酯对聚乳酸熔融结晶的影 响[J].塑料工业,2020,48(5):141-144.
- [14] 肖薇,陈卫星,罗春燕,等.聚己内酯对左旋聚乳酸结晶行为的 影响[J].高分子材料科学与工程,2019,35(6):45-53.
- [15] 桑青青,吕瑶,李赫宇,等.静电纺制备负载环丙沙星聚乳酸己 内酯纳米纤维膜[J].化工新型材料,2017,45(12):176-179.
- [16] 朱爱臣,王勤,王传栋,等. L-丙交酯/乙交酯/ε-己内酯共聚物 在人工肠液中的降解[J].复合材料学报,2013(S1):142-146.
- [17] 袁泉,徐娟娟,刘璐,等. 骨支架复合材料不饱和聚磷酸酯-磷酸钙的体外降解行为研究[J]. 化学与生物工程,2015(5): 14-19.
- [18] 林飞.电纺聚乳酸/磷酸钙/胶原修复大鼠坐骨神经缺损的研究[D].武汉:武汉理工大学,2018.
- [19] 刘士琦,袁明伟,王勃,等.聚(ε-己内酯-丙交酯)改性聚乳酸 薄膜的制备及其性能研究[J].黑龙江科学,2016(16):1-3.
- [20] Zhao N, Xiong Z C, Yang D J, et al. Enhanced degradation of poly(I-lactide) containing arginine, tryptophan and lysine
 [J]. Polymer Composites, 2009(30):1771-1778.