贵金属纳米粒子/碳量子点复合材料的制备及应用

林振华, 唐志姣, 胡玉玲, 李攻科*

(中山大学化学学院, 广州 510275)

摘 要: 贵金属纳米粒子/碳量子点纳米材料结合了贵金属纳米粒子和碳量子点的优点,是一种非常有前途的 功能材料。近年来,国内外对其制备方法及应用研究逐渐增多,已广泛应用于表面增强拉曼光谱、传感、催化 和抗菌等方面。碳量子点表面含有丰富的基团,既可以作为电子供体也可作为电子受体,在贵金属纳米粒子的 制备中已经得到了很好的应用,制备过程高效、环保且形态可控。本文概述了近年来银纳米粒子/碳量子点和 金纳米粒子/碳量子点复合纳米材料的制备方法及其应用,并对前景进行了展望。 关键词: 碳量子点;贵金属纳米粒子;复合纳米材料;制备

Preparation and applications of noble metal nanoparticles/carbon quantum dots nanocomposites

LIN Zhen-Hua, TANG Zhi-Jiao, HU Yu-Ling, LI Gong-Ke*

(School of Chemistry, SunYat-sen University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT: Noble metal nanoparticles/carbon quantum dots possesses the merits of both noble metal nanoparticles (AuNPs and AgNPs) and carbon quantum dots(CDs), which has be regraded as a kind of promising functional materials. In recent years, the research on the preparation methods and application of noble metal nanoparticles/carbon quantum dots has gradually increased. AuNPs and AgNPs are widely used in surface enhanced Raman scattering (SERS), sensor, catalysis and antibacterial, *etc.* Carbon quantum dots are served not only as excellent electron donors, but also as electron acceptors because of the rich functional groups at the surface. What's more, the preparation process of the noble metal nanoparticles is efficient, environment friendly and controllable, enabling noble metal nanoparticles to be more extensively applied. In this paper, the preparation and application of noble metal nanoparticles/carbon quantum dots in resent years as well as the prospects were summarized.

KEY WORDS: carbon quantum dots; noble metal nanoparticles; nanocomposites; preparation

1 引 言

2004 年, 有学者在纯化单壁碳纳米管时偶然发现了

一种新型的荧光纳米材料^[1],随后称之为碳量子点(carbon quantum dots, CDs)^[2]。碳量子点是尺寸小于 10 nm、具有 类似石墨烯或者无定形碳核等结构、表面含有丰富羟基等

基金项目:国家自然科学基金项目(21675178、21475153、21277176)、广东省自然科学基金重点项目(2015A030311020)、广东省公益研究与 能力建设专项(2015A030401036)、广州市科技计划项目(201604020165)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21675178, 21475153, 21277176), Guangdong Provincial Natural Science Foundation of China (2015A030311020), the Special Funds for Public Welfare Research and Capacity Building in Guangdong Province of China (2015A030401036) and the Guangzhou Science and Technology Program of China (201604020165)

^{*}通讯作者:李攻科,博士,教授,主要研究方向为光谱与色谱分析、复杂样品分离分析。E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn.

^{*}Corresponding author: LI Gong-Ke, Ph.D, Professor, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, No.135 Xin'gang Xi Road, Haizhu District, Guangzhou 510275, China. E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn

基团的碳纳米材料。碳量子点的制备方法多种多样、材料 来源广、有多种绿色合成路线、如使用咖啡、牛奶、西瓜、 香蕉及柚子皮等可再生和便宜的原材料[3-6]。相比传统基于 重金属形成的半导体量子点,碳量子点具有化学惰性、抗 光漂白性^[7]、低毒性^[8]以及生物相容性^[9]等优点。碳量子点 由于量子限域效应而显示出了其独特的光学特性^[10],其发 光性质可以通过改变量子点的尺寸来加以调控,且具有量 子产率高、光致发光谱线窄和吸收谱带宽等特点,其传感 和成像主要依靠的是光致发光,是继碳纳米管、纳米金刚 石和石墨烯之后最受关注的碳纳米材料之一[11]。除了具有 很好的光学性质, 碳量子点的荧光发射类似于传统的半导 体量子点的荧光发射,碳量子点也具有大的比表面积可产 生足够强的荧光^[2]。碳量子点在电子供体和受体分子存在 时,均会产生荧光淬灭现象,这表明了碳量子点既可作为 电子供体也可以作为电子受体,具有作为氧化和还原剂的 潜力^[12]。

贵金属纳米粒子,尤其是金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)和银纳米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)等贵金属纳米粒子具有极好的光、热、电和化学特性,近年来受到极大地关注。由于金、银等贵金属纳米粒子具有量子限域效应、表面效应和宏观量子隧道效应等特性,在理化性质方面显示出与块状金属显著不同的特性,应用范围涉及催化传感、生物医药、食品安全、光电、抗菌以及表面增强拉曼光谱(Surface enhanced Raman scattering, SERS)等多个领域^[13-19]。其性能与纳米粒子尺寸、形状、晶体结构及组成等息息相关,这也决定了纳米粒子的理化性能。因此近年来,贵金属纳米粒子制备及应用的研究日益增多(图 1)。





2 贵金属纳米粒子/碳量子点纳米材料的制备

传统的 AuNPs 和 AgNPs 的合成方法包括激光烧蚀法 ^[20]和化学还原法。硼氢化钠、柠檬酸钠以及水合肼等^[21,22] 是常用的还原剂,有时也会将醇类化合物作为还原剂,同 时还需要加入一些稳定剂如聚乙烯吡咯烷酮、聚 4-苯乙烯 磺酸钠等。但是这些方法通常繁琐耗时,仪器要求高或者

应用领域	材料	合成方法	平均粒径(nm)	合成条件	参考文献
SERS	AgNPs/N-CDs	水热法	11	室温 120 min	[25]
	AuNPS@CDs	水热法	24	100 °C 80 min	[26]
	AgNPs/CDs	辐射法	20	紫外照射 3 h	[27]
催化传感	AuNPs@CDs	水热法	25	100 °C 2 h	[28]
	AgNPs/N-CDs	辐射法	19	可见光照射1h	[29]
	AgNPs/CDs	水热法	3.1	50 °C 5 min	[30]
	AuNPs@CDs	水热法	17.4	70 °C 5 min	[31]
	AgNPs/N-GQDs	室温还原法	11	室温 40 min	[32]
	GQDs/AgNPs	水热法	10	100 °C 60 min	[33]
生物成像	Au(Ag)NPs/N-CDs	室温(辐射)法	> 20	AuNPS 室温 AgNPs 阳光照射	[34]
生物抗菌	AgNPs/CDs	水热法	23.4	100 °C 15 min	[35]
	AgNPs/CDs	热压法	11	120 °C 15 psi 2 h	[36]

表 1 Au(Ag)NPs/CDs 纳米粒子典型的制备方法及其应用 Table 1 Preparation methods and applications of Au(Ag)NPs/CDs composites

需要使用一些有毒试剂来促使反应的进行。而 CDs 在金属 纳米粒子的合成过程中不仅充当还原剂,通常还扮演稳定 剂的角色,整个制备过程简单、快速、环保低消耗^[23]。如 Zhuo 等^[24]最近使用还原型碳点(*r*-CDs)在水浴下合成了金 银纳米粒子。表 1 列举了 AuNPs/CDs 和 AgNPs/CDs 纳米 粒子常用合成方法及其应用。

2.1 AuNPs/CDs 纳米粒子的制备

AuNPs 是研究最早的贵金属纳米粒子之一, 早在 1857年, Faraday^[37]用磷还原氯金酸水溶液, 得到了深红色 的金纳米粒子胶体溶液,这一现象也改变了人们对金颜色 的认识。AuNPs 具有性质稳定、制备简单、粒径均匀、生 物相容性好及易与生物分子固定修饰等优点,一直被人们 广泛研究。传统的 AuNPs 合成方法包括柠檬酸钠还原法、 相转移法、胶束与反胶束法、晶种法以及物理辅助法等 ^[38-40]。近年来使用 CDs 直接还原氯金酸制备 AuNPs 的报 道也逐渐增多, 合成过程更加快速环保。如 Wang 等^[41]通 过酸氧化法合成 CDs, 然后采用 NaBH₄ 将该 CDs 表面上的 羧基和环氧基还原为羟基、最后在 60 ℃下还原氯金酸合 成 AuNPs, 粒径平均为 14.2 nm。Cao 等^[42]通过激光烧蚀法 合成 CDs, 通过聚乙二醇对其表面进行修饰后, 使其含有 丰富的光量子,并在光致辐射下将 HAuCl₄还原为 AuNPs, 粒径平均为 9 nm。Luo 等^[26]使用电化学法合成 CDs, 并在 100 ℃下加入氯金酸反应 80 min 合成了紫色悬浮 Au@CDs 核壳型纳米颗粒, 平均粒径为 24 nm。以上报道表明 CDs 表面的官能团在贵金属纳米粒子还原中起了重要的作用, 同时这些反应也都需要外加能量(光照或者加热)促使反 应的顺利进行。而 Lu 等^[43]报道了采用电化学碳化乙二醇 的方法合成富含羟基的 CDs, 不需要进一步的表面修饰 可以直接在室温下合成 AuNPs、平均粒径为 13 nm。整个 过程在 30 s 内即可完成, 该方法具有简便、快捷等优势, 且不需要添加其他的还原剂、稳定剂以及能量,同时合成 的 AuNPs 在水介质中可以稳定保存 4 个月以上, 该 CDs 成功用于 AgNPs 和 Au@AgNPs 的合成。Zheng 等^[44]在聚 丙烯酸钠中加入氯金酸溶液和 CDs, 并在室温下搅拌 3 h 制备 AuNPs@CDs,平均粒径为 16.3 nm。

2.2 AgNPs/CDs 纳米粒子的制备

AgNPs 因为具有生物相容性、低毒性以及高的电催化 活性等特点,在催化领域、生物应用以及 SERS 等^[45]方面 均有良好的应用。不足的是 AgNPs 在实际应用中通常会因 为易被氧化及团聚的特性而限制其发展,为了提高 AgNPs 的稳定性,学者尝试了在其表面修饰各种材料,包括有机 小分子、聚合物和纳米材料等^[13]。CDs 因为具有新颖的理 化特性,如化学稳定性高、比表面积大和极好的电导性能, 在提高 AgNPs 稳定性方面,被视为很有潜力的纳米材料之 一。如 Shen 等^[30]报道了使用 CDs 一步法还原 AgNO₃ 制备 AgNPs, 且只需在温和的水浴条件下(50 ℃下水浴 5 min)进 行,不需要任何额外的还原剂以及光致辐射。AgNPs 在 CDs 表面被还原合成, 粒径平均为 3.1 nm, 常温下在水介 质中能保持 45 d 以上。另发现, 在弱碱性条件下更有助于 AgNPs 的合成, 因为在弱碱性条件下 CDs 表面带负电荷, 银离子更加倾向于结合到 CDs 表面的羟基等官能团, 进而 还原为 AgNPs。随后他们^[31]又采用碳化壳聚糖方法合成的 CDs, 在 AgNPs 的合成过程中充当还原剂。当溶液中缺少 银离子,则过量的 CDs 会抑制 AgNPs 的合成,然而当溶液 中同时存在硫醇时则会促进 AgNPs 的合成, 因为可以通过 巯基使得硫醇键合银离子, 银离子在 CDs 表面逐渐被释放 且原位合成 AgNPs, 粒径平均为 17.4 nm。同年, 该课题组 ^[33]又在石墨烯量子点表面原位还原了 AgNPs, 可在室温下 稳定保存一周以上。除了杂化物,核壳型也有报道,如 Wang 等^[46]采用 CDs 还原 Ag(NH₃)₂OH 合成 Ag@CDs 纳米 粒子。Li 等^[47]以葡萄糖为原料, 通过微波法合成 CDs, 向 氯金酸中加入该 CDs 溶液, 并在 120 ℃下反应 30 min, 形 成稳定的橘红色 Au@C 纳米颗粒, 粒径大小平均为 24 nm。 随后他们又取部分该溶液加入 PVP 及 AgNO3 溶液, 剧烈 搅拌 1 min, 然后加入抗坏血酸溶液, 形成 Au@Ag@C 纳 米颗粒, 粒径平均为 43 nm。Chen 等^[48]使用超声化学法制 备了深绿色 AgNPs/CDs 纳米粒子, 粒径平均为 12 nm, 因 为碳点的稳定性,可以稳定保存几个月甚至更长时间。

石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)作为碳 量子点的一种,单个或者几层石墨烯衍生物制备的准零维 材料,其尺寸只有几个纳米,同样也可以应用于贵金属纳 米粒子的合成。Li 等^[49]采用电化学方法制备了石墨烯量子 点,表面含有丰富的羟基、羰基以及羧基等,在紫外灯照射 下能够将银离子还原为 AgNPs。溶液颜色介于浅黄色到红 棕色之间(取决于 GQDs 和 Ag⁺溶液的体积比),产物粒径平 均为 28 nm。随后该课题组又通过电泳沉积法制备了 Ag-GQDs 纳米粒子,粒径分布在 10~30 nm 之间^[27]。Wang 等^[50]首次合成了 100 nm 以下的 Ag@GQDS 核壳型纳米粒 子,粒径介于 40~80 nm 之间,具有良好的单分散性以及平 滑的表面,相比单纯的 AgNPs,其对结晶紫具有更高的拉 曼信号响应。

除此之外, 许多研究也表明, 碳量子点掺杂异原子能 更好地调谐其电导率和电化学特性^[51]。与未掺杂 CDs 相比, 掺杂异原子的 CDs 具有更多的活性位点, 能够更好地化学 键合 AgNPs, 产生更强的电化学催化活性和稳定性^[52]。如 Liu 等^[53]利用氮掺杂的碳量子点(nitrogen-doped carbon quantum dots, N-CDs)充当还原剂和稳定剂, 成功合成 AgNPs, 粒径介于 30~60 nm 之间, 并认为其稳定性主要是 归功于 N-CDs 表面含 N 和含 O 基团。Su 等^[25]直接利用罗 汉果绿色合成了 N-CDs, 然后在弱碱性条件下向 AgNO₃ 溶 液中加入该 N-CDs 溶液, 并在室温下反应 2 h, 合成了棕黄 色的 AgNPs/N-CDs 纳米粒子。粒径平均为 11 nm, 在 4 ℃下 可以稳定保存 20 d 以上。Zhang 等^[34]利用花粉合成了 N-CDs, 同样在室温下可以直接还原 Ag⁺形成 AgNPs/N-CDs 复合物, 也可以在柠檬酸钠存在下直接还原氯金酸形成 AuNPs/N-CDs 复合物,且成功应用于细胞成像中。

3 贵金属纳米粒子/碳量子点纳米材料的应用

3.1 AuNPs/CDs 和 AgNPs/CDs 纳米材料在 SERS 中的应用

SERS 是一种对于分子检测具有高选择性、高灵敏度 的新兴技术,从发现至今有40年的历史,SERS 基底是近年 来的研究热点^[54],性能良好的 SERS 基底应该和被吸收物 具有良好的相互作用,以保证其具有较强的拉曼信号。 CDs 作为准零维纳米材料,具有比较平滑的表面且与有机 分子具有较好的相互作用,同时其在金属纳米粒子的合成 过程中能够很好地充当还原剂和稳定剂,因此在 SERS 基 底的制备过程中展现出很大的应用潜力。CDs 在 SERS 中 的成功应用,使得 SERS 技术能够应用于更加广泛的领域, 如表面科学、生物化学以及材料科学^[55, 50]等。

Wang 等^[49]在 GQD 表面合成了 AgNPs, 因为这种很近 的距离和静电作用使得其很容易在水溶液中装配形成 Ag-GQD 化合物。如果可以收集这些复合物在一个适当的 粗糙表面, 1~4 nm的GQD将会分布在AgNPs的间隙中, 从 而创造丰富的"热点"。更重要的是 GQD 表面的含氧官能 团、相应的电负性以及固有的 π 共轭结构、能够精确引导 和吸附探针分子到"热点"区域。电荷在探针分子和 GQD 表面的高效转移和丰富的"热点"能够产生很高的 SERS 信 号。因此该课题组^[27]又通过电泳沉积的过程制备了 Ag-GQD复合物,并将其应用到 SERS 基底的制备中,对目 标物罗丹明 6G (Rh 6G)的检测限可以达到 8.0×10⁻¹⁴ mol/L。 Luo 等^[26]选取 24 nm 大小的 Au@CDs 纳米粒子制备 SERS 基底, 成功用于检测罗丹明B和罗丹明6G, 对于罗丹明6G 的 SERS 响应强度是单纯 AuNPs 的 5 倍左右, 原因可能是 CDs 通过 π-π 堆积以及静电作用吸附更多的芳香型染料分 子。Au@CDs在SERS效应中也表现出很强的化学增强、因 为与探针分子的相互作用得到增强。Su 等^[25]制备了 AgNPs/N-CDs 复合材料 SERS 基底,在 1.0~50 µmol/L 之间 对罗丹明 B 的检测呈现出一定的线性,展现了其良好的 SERS 增强效果。

3.2 AuNPs/CDs 和 AgNPs/CDs 纳米粒子在催化传 感中的应用

在过去的 10 年里, CDs 在光电催化、传感器、生物医 药、生物成像以及表面增强拉曼散射方面展现出了其诱人 的应用潜力。因此, 越来越多的人尝试合成基于 CDs 的杂 化物, 希望能制备出更好的催化剂传感器等。作为荧光探 针, CDs 具有毒性低、水溶性好、化学稳定性好、生物相容 性好、良好的细胞渗透性、抗光漂白性、上转换性、环境 友好性等优点,使其在传感方面的应用具有非常大的吸引 力。另一方面,贵金属纳米粒子由于其独特的纳米粒子特 性以及良好的电催化能力,也具有广泛的实际应用,比如 H₂O₂的还原。因此结合 CDs 和贵金属纳米粒子的优势,有 望在传感应用方面产生一些新的特性,如利用 CDs 大的比 表面积、能使 AgNPs 很好的分散并稳定的存在。

CDs 作为一种新型荧光纳米材料, 在加入一些分析物 时通常能使其荧光产生淬灭,因此也经常被用来设计成传 感器^[57,58],然而这类光学传感器比较容易受到干扰,因此 Lu 等^[59]设计了 AuNPs/CDs 光学传感器,因 SCN 可以使 AuNPs 的等离子共振吸收峰发生改变, 该传感器被用来检 测 SCN⁻, 检测限可以达到 0.16 μmol/L, 且成功应用于生牛 奶中 SCN 的检测。该传感器相比传统基于 CDs 荧光淬灭 的传感器具有更好的灵敏度和选择性。Shi 等^[32]利用 N-GQD/AgNP-Ag⁺这一体系在邻苯二酚 (catecholamine, CC)、对苯二酚(hydroquinol, HQ)以及间苯二酚(resorcinol, RC)等存在下分别表现出不同强度的紫外吸收。CC使其吸 收峰增强最多, HQ 次之, RC 则增加的很少。因此被设计为 光学传感器选择区分这 3 种同分异构体, 且对 CC 和 HQ 其线性范围分别为 0.1~15.0 µmol/L 和 0.3~20.0 µmol/L, 检 测限分别为 0.03 μmol/L 和 0.1 μmol/L。Shen 等^[30]利用 CDs 能还原 Ag^+ 的特性, 将 CDs 设计为检测 Ag^+ 的传感器, 线性 范围为 0.5~6 µmol/L, 检测限可达 0.13 µmol/L, 并成功应 用于松花江及珠江水中 Ag⁺的检测。该课题组^[31]又利用 AgNPs/CDs 检测了硫醇类化合物、对于半胱氨酸、同型半 胱氨酸以及谷胱甘肽的检测限分别为 1.5、2.6 和 1.2 nmol/L, 并成功应用于血浆中 Cys 的检测。随后该课题组^[33]又利用 AgNPs/GQDs 设计了比色传感器,检测了 H₂O₂ 和葡萄糖, 其检测限分别为 33 nmol/L 和 170 nmol/L。Ju 等^[29]使用 AgNPs/CODs 复合材料制备了一种新型的比色传感器,通 过紫外吸收仪检测了谷胱甘肽(glutathione, GSH), 其线性 范围为 0.1~157.6 µmol/L, 检测限为 31 nmol/L。研究表明, H₂O₂在人体许多理化过程中都扮演着很重要的角色, 与很 多疾病都息息相关^[60]、建立一种超灵敏检测 H₂O₂ 的方法 尤为重要。贵金属纳米粒子/碳量子点纳米材料在 H₂O₂ 电 化学传感器中的应用见表 2。

3.3 AuNPs/CDs 和 AgNPs/CDs 纳米粒子在抗菌中的应用

贵金属纳米粒子除了在 SERS、催化和传感中有很好 的应用,同样在生物医学方面也具有广泛的应用,如 AgNPs 曾被报道用于加速伤口处的愈合^[62],同时 AgNPs 也展现出了很好的抗菌活性^[63,64]。而贵金属纳米粒子形状、 大小、表面修饰、表面电荷尤其稳定性对于银纳米粒子的 抗菌性能极其重要,因此人们设计了很多合成路线以提高

Table 2 The a	Table 2 The application of noble metal hanoparticles/carbon quantum dots in electrochemical sensor of H_2O_2						
材料	线性范围(mmol/L)	检测限(µmol/L)(S/N=3)	参考文献				
AuNPs/CDs	0.1~160	23	[28]				
Au@Ag@C	0.005~4.75	0.14	[47]				
AgNPs/CDs	0.1~60	0.5	[53]				
AgNPs/CQDs	0.0002~0.027	0.08	[61]				

表 2 贵金属纳米粒子/碳量子点纳米材料在 H2O2 电化学传感器中的应用 le 2 The application of noble metal nanoparticles/carbon quantum dots in electrochemical sensor of H-6

AgNPs 的抗菌性能。通常 AgNPs 要在高温或者硼氢化钠存 在下合成,因为极强的还原能力使整个还原过程难以控制, 而且在没有稳定剂或者弱的稳定剂存在时, 合成的 AgNPs 比较容易团聚、进而影响抗菌活性。为了克服这个局限性、 Shaswat 等^[36]对莎草根粉末进行水浴加热形成 CDs, 过滤 后加入 AgNO3 溶液, 因为形成的 CDs 表面含有丰富的羟 基,和金属离子能够很好地形成复合物,这个过程会释 放大量的质子和电子^[65,66],这些释放出来的电子刚好又 可以反过来作用在 Ag⁺上最终形成 AgNPs, 同时合成了 CDs-AgNPs 纳米复合物、所合成的 AgNPs 介于 5~18 nm, CDs 介于 2~6 nm, 并且将 AgNPs 成功用于抵抗致倦库蚊 幼虫的生长,可以将幼虫控制在 0.05 mg/L 以下。Han 等 ^[67]首次利用两性 CDs 作为抗菌薄膜制备的前体,结合 AgNPs 形成抗菌薄膜、实验采用大肠杆菌和金黄色葡萄 球菌作为实验对象, 24 h 后抗菌效果能达到 99.9%。Jin 等 ^[35]研究表明, 在培养基中小粒径的 AgNPs 具有更好的稳 定性,同时也表现出更好的抗菌活性,当 AgNPs 的浓度 达到 150 μmol/L 时,则可完全抑制大肠杆菌的生长,并对 可能的抗菌机制做了相应的阐述。

4 总结与展望

借助碳量子点的还原性及稳定性,贵金属纳米粒子 复合材料的合成将朝着更加环保快捷的方向发展。贵金属 纳米粒子/碳量子点纳米材料结合了贵金属纳米粒子和碳 量子点的优点,相比单纯的贵金属纳米粒子具有更好的稳 定性及特异性,在 SERS、传感、催化和抗菌等方面已经展 现出了很好的应用前景。目前所报道的贵金属纳米粒子/ 碳量子点合成方法都不尽相同,因为碳量子点合成方法的 多样性及批次之间的差异性,表面所含基团种类和数量都 会有较大的区别,难以保证实验的重现性。同时,贵金属纳 米粒子在碳量子点表面形成的规则有序性是目前限制该纳 米材料在实际应用中的一大主要因素。随着机制和合成技 术的成熟化,其应用范围将变得更加广泛。

参考文献

[1] Xu XY, Ray R, Gu YL, et al. Electrophoretic analysis and purification of

fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. J Am Chem Soc, 2004. 126(40): 12736–12737.

- [2] Sun YP, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(24): 7756–7757.
- [3] Zhou JJ, Sheng ZH, Han HY, et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source[J]. Mater Lett, 2012, 66(1): 222–224.
- [4] De B, Karak N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice [J]. RSC Adv, 2013, 22(3): 8286–8290.
- [5] Hsu PC, Shih ZY, Lee CH, *et al.* Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots [J]. Green Chem, 2012, 4(14): 917–920.
- [6] Lu WB, Qin XY, Liu S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions [J]. Anal Chem, 2012, 12(84): 5351–5357.
- [7] Wang F, Chen YH, Liu CY, et al. White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence [J]. Chem Commun, 2011, 47(12): 3502.
- [8] Li HT, He XD, Kang ZH, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. Angew Chem (Int Ed Engl), 2010, 26(49): 4430–4434.
- [9] Baker SN, Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. Angew Chem (Int Ed Engl), 2010, 49(38): 6726–6744.
- Bailey RE, Smith AM, Nie SM. Quantum dots in biology and medicine [J]. Cheminform, 2005, 36(22): 1–12.
- [11] 唐志姣,李攻科,胡玉玲. 荧光碳点在分析检测中的研究进展[J]. 分析 测试学报, 2015, 34(08): 970–978.
 Tang ZJ, Li GK, Hu YL. Progress on fluorescent carbon dots in analysis
 [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(08): 970–978.
- [12] Wang X, Cao L, Lu FS, *et al.* Photoinduced electron transfers with carbon dots [J]. Chem Commun, 2009, (25): 3774.
- [13] Chernousova S, Epple M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal [J]. Angew Chem (Int Ed Engl), 2013, 52(6): 1636–1653.
- [14] Mu ZD, Zhao XW, Xie ZY, et al. In situ synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) in butterfly wings for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) [J]. J Mater Chem B, 2013, 1(11): 1607.
- [15] Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2009, 145(1–2): 83–96.
- [16] Saha S, Pal A, Kundu S, et al. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic

application to 4-nitrophenol reduction [J]. Langmuir, 2010, 26(4): 2885–2893.

- [17] Standridge SD, Schatz GC, Hupp JT. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(24): 8407–8409.
- [18] Qi JF, Dang XN, Hammond PT, et al. Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure [J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7108–7116.
- [19] 刘安琪,李攻科,胡玉玲.表面增强拉曼光谱快速检测食品添加剂的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (06): 2214-2223.
 Liu AQ, Li GK, Hu YL.Research progress of surface enhanced Raman spectroscopy in the rapid analysis of food additives [J]. J Food Saf Qual, 2015, (06): 2214-2223.
- [20] Lee I, Han SW, Kim K. Production of Au–Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys [J]. Chem Commun, 2001, (18): 1782–1783.
- [21] Chen DH, Chen CJ. Formation and characterization of Au–Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions [J]. J Mater Chem, 2002, 12(5): 1557–1562.
- [22] Kariuki NN, Luo J, Maye MM, et al. Composition-controlled synthesis of bimetallic gold–silver nanoparticles [J]. Langmuir Acs J Surfaces Colloids, 2004, 20(25): 11240–11246.
- [23] Essner JB, Laber CH, Baker GA. Carbon dot reduced bimetallic nanoparticles: size and surface plasmon resonance tunability for enhanced catalytic applications [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(31): 16354–16360.
- [24] Zhuo Y, Zhong D, Miao H, et al. Reduced carbon dots employed for synthesizing metal nanoclusters and nanoparticles [J]. RSC Adv, 2015, 5(41): 32669–32674.
- [25] Su YB, Shi BF, Liao SQ, et al. Silver nanoparticles/N-doped carbon-dots nanocomposites derived fromsiraitia grosvenorii and its logic gate and surface-enhanced Raman scattering characteristics [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(3): 1728–1735.
- [26] Luo PH, Li C, Shi GQ. Synthesis of gold@carbon dots composite nanoparticles for surface enhanced Raman scattering [J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(20): 7360.
- [27] Ge J, Li Y, Wang J, et al. Green synthesis of graphene quantum dots and silver nanoparticles compounds with excellent surface enhanced Raman scattering performance [J]. J Alloys Comp, 2016, 663: 166–171.
- [28] Wang WC, Ji Y, Zhang Y, et al. Green preparation of Au nanoparticles for electrochemical detection of H₂O₂[J]. J Semiconduct, 2016, 37(1): 21–23.
- [29] Ju J, Zhang RZ, Chen W. Photochemical deposition of surface-clean silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive colorimetric detection of glutathione [J]. Sensors Actuat B: Chem, 2016, 228: 66–73.
- [30] Shen LM, Chen ML, Hu LL, et al. Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application [J]. Langmuir Acs J Surfaces Colloids, 2013, 29(52): 16135–16140.
- [31] Shen LM, Chen Q, Sun YZ, et al. Assay of biothiols by regulating the growth of silver nanoparticles with C-Dots as reducing agent [J]. Anal Chem, 2014, 86(10): 5002–5008.
- [32] Shi BF, Su YB, Zhao JJ, et al. Visual discrimination of dihydroxybenzene isomers based on a nitrogen-doped graphene quantum dot-silver nanoparticle hybrid [J]. Nanoscale, 2015, 7(41): 17350–17358.
- [33] Chen S, Hai X, Chen XW, et al. In situ growth of silver nanoparticles on

graphene quantum dots for ultrasensitive colorimetric detection of H_2O_2 and glucose [J]. Anal Chem, 2014, 86(13): 6689–6694.

- [34] Zhang J, Yuan Y, Liang GL, et al. Scale-Up Synthesis of fragrant nitrogen-doped carbon dots from bee pollens for bioimaging and catalysis [J]. Adv Sci, 2015, 2(4).
- [35] Jin JC, Xu ZQ, Dong P, et al. One-step synthesis of silver nanoparticles using carbon dots as reducing and stabilizing agents and their antibacterial mechanisms [J]. Carbon, 2015, 94: 129–141.
- [36] Shaswat B, Raul PK. Sustainable-resource-based carbon dot-silver nanohybrid: A strong tool against culex quinquefasciatus, a common disease vector [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(4): 2345–2350.
- [37] Faraday M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light [J]. Philos Trans R Soc Lond, 1857, 147: 145–181.
- [38] Chiang CL, Hsu MB, Lai LB. Control of nucleation and growth of gold nanoparticles in AOT/Span80/isooctane mixed reverse micelles [J]. J Solid State Chem, 2004, 177(11): 3891–3895.
- [39] Wang X, Zhuang J, Peng Q. *et al.* A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. Nature, 2005, 7055(437): 121–124.
- [40] Sau TK., Murphy CJ. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes [J]. Langmuir, 2005, 21(7): 2923–2929.
- [41] Wang XL, Long YJ, Wang QL, et al. Reduced state carbon dots as both reductant and stabilizer for the synthesis of gold nanoparticles [J]. Carbon, 2013, 64: 499–506.
- [42] Cao L, Sahu S, Parambath A, et al. Carbon nanoparticles as visible-light photocatalysts for efficient CO₂ conversion and beyond [J]. J Am Chem Soc, 2011, 13(133): 4754–4757.
- [43] Lu QJ, Deng JH, Hou YX, *et al.* Hydroxyl-rich C-dots synthesized by a one-pot method and their application in the preparation of noble metal nanoparticles [J]. Chem Commun, 2015, 51(33): 7164–7167.
- [44] Zheng C, Ke WJ, Yin TX, et al. Intrinsic peroxidase-like activity and the catalytic mechanism of gold@carbon dots nanocomposites [J]. RSC Adv, 2016, 6(42): 35280–35286.
- [45] Stamplecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, *et al.* Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J Phys Chem C, 2011, 115(5): 1403–1409.
- [46] Wang Q, Song HJ, Hu Y, et al. Accelerated reducing synthesis of Ag@CDs composite and simultaneous determination of glucose during the synthetic process [J]. RSC Adv, 2014, 4(8): 3992–3997.
- [47] Li YC, Zhang YY, Zhong YM, et al. Enzyme-free hydrogen peroxide sensor based on Au@Ag@C core-double shell nanocomposites [J]. Appl Surface Sci, 2015, 347: 428–434.
- [48] Jiang DL, Zhang Y, Huang MH, et al. Carbon nanodots as reductant and stabilizer for one-pot sonochemical synthesis of amorphous carbon-supported silver nanoparticles for electrochemical nonenzymatic H₂O₂ sensing [J]. J Electroanal Chem, 2014, 728: 26–33.
- [49] Wang J, Li Y, Ge J, et al. Improving photocatalytic performance of ZnO via synergistic effects of Ag nanoparticles and graphene quantum dots [J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(28): 18645–18652.
- [50] Wang J, Gao XL, Sun HJ, et al. Monodispersed graphene quantum dots encapsulated Ag nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering [J]. Mater Lett, 2016, 162: 142–145.
- [51] Wang Y, Shao YY, Matson DW, et al. Nitrogen-doped graphene and its

application in electrochemical biosensing [J]. ACS Nano. 2010, 4(4): 1790-1798.

- [52] Zhang LS, Liang XQ, Song WG, et al. Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell [J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12(38): 12055.
- [53] Liu S, Yu B, Zhang T. Nitrogen-doped carbon nanodots as a reducing agent to synthesize Ag nanoparticles for non-enzymatic hydrogen peroxide detection [J]. RSC Adv, 2014, 4(2): 544–548.
- [54] 廖佳, 胡玉玲, 李攻科. 基于贵金属纳米粒子的 SERS 活性基底研究进展[J]. 分析科学学报, 2015, 31(01): 131-138.
 Liao J, Hu YL, Li GK. A Review on the fabrication of SERS-active substrates based on noble metal nanoparticles [J]. J Anal Sci, 2015, 31(01): 131-138.
- [55] Ji W, Kitahama Y, Xue XX. Zhao B, *et al.* Generation of pronounced resonance profile of charge-transfer contributions to surface-enhanced Raman scattering [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(3): 2515–2520.
- [56] Ji W, Xue XX, Ruan WD, et al. Scanned chemical enhancement of surface-enhanced Raman scattering using a charge-transfer complex [J]. Chem Commun, 2011, 47(8): 2426–2428.
- [57] Zhou L, Lin YH, Huang ZZ, et al. Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg²⁺ and biothiols in complex matrices [J]. Chem Commun, 2012, 48(8): 1147–1149.
- [58] Liu S, Tian JQ, Wang L, et al. Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions [J]. Adv Mater, 2012, 24(15): 2037–2041.
- [59] Lu QJ, Liu YL, Hou YX, et al. Detection of thiocyanate through limiting growth of AuNPs with C-dots acting as reductant [J]. Analyst, 2015, 140(22): 7645–7649.
- [60] Szatrowski TP, Nathan CF. Production of large amounts of hydrogen peroxide by human tumor cells1 [J]. Cancer Res, 1991, 3(51): 794–798.
- [61] Jahanbakhshi M, Habibi B. A novel and facile synthesis of carbon quantum dots via salep hydrothermal treatment as the silver nanoparticles support: Application to electroanalytical determination of H₂O₂ in fetal

bovine serum [J]. Biosens Bioelectron, 2016, 81: 143-150.

- [62] Huang YS, Li XL, Liao ZJ, et al. A randomized comparative trial between Acticoat and SD-Ag in the treatment of residual burn wounds, including safety analysis [J]. Burns, 2007, 33(2): 161–166.
- [63] Chaloupka K, Malam Y, Seifalian AM. Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications [J]. Trends Biotechnol, 2010, 28(11): 580–588.
- [64] 程海娇, 吴永军, 彭雪玲, 等. 纳米银的毒理学研究进展[J]. 食品安全
 质量检测学报, 2014, 5(11): 3537-3541.
 Cheng HJ, Wu YJ, Peng XL, *et al.* Research progress on toxicology of

nano silver [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(11): 3537–3541.

- [65] Ishihara M, Nguyen VQ, Mori Y, *et al.* Adsorption of silver nanoparticles onto different surface structures of chitin/chitosan and correlations with antimicrobial activities [J]. Int J Mol Sci, 2015, 16(6): 13973–13988.
- [66] Ryu J, Suh YW, Suh DJ, et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds [J]. Carbon, 2010, 48(7): 1990–1998.
- [67] Han S, Zhang H, Xie YJ, et al. Application of cow milk-derived carbon dots/Ag NPs composite as the antibacterial agent [J]. Appl Surface Sci, 2015, 328: 368–373.

(责任编辑:姚菲)

作者简介



林振华,硕士,主要研究方向为 SERS 基底的合成及应用。 E-mail: 452266786@qq.com

李攻科,博士,教授,主要研究方向为 光谱与色谱分析、复杂样品分离分析。 E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn