



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111518552 B

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 201910854472.6

CN 105271200 A, 2016.01.27

(22) 申请日 2019.09.10

CN 105565310 A, 2016.05.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111518552 A

Peiwei Gong et al.. Small but strong: The influence of fluorine atoms on formation and performance of graphene quantum dots using a gradient F-sacrifice strategy. 《Carbon》. 2016, 第112卷第63-71页.

(43) 申请公布日 2020.08.11

(73) 专利权人 安徽大学
地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区九龙路111号

高富桦. 氟、氯掺杂石墨烯量子点的制备及其光致发光性能研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库基础科学辑》. 2019, (第08期), 第A005-231页.

(72) 发明人 毕红 李真真

Fuhua Gao et al.. Tuning the photoluminescence of graphene oxide quantum dots by photochemical. 《Carbon》. 2018, 第141卷第331-338页.

(74) 专利代理机构 合肥国和专利代理事务所
(普通合伙) 34131

代理人 孙永刚

Hanjun Sun et al.. Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down Strategy for Long-Time Cellular Imaging. 《Chem. Eur. J.》. 2015, 第21卷第21卷. (续)

(51) Int. Cl.
C09K 11/65 (2006.01) (续)

(56) 对比文件

- CN 108706579 A, 2018.10.26
- CN 109486483 A, 2019.03.19
- CN 105567229 A, 2016.05.11
- CN 106477565 A, 2017.03.08
- CN 105460920 A, 2016.04.06
- CN 104944403 A, 2015.09.30
- CN 102660270 A, 2012.09.12

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

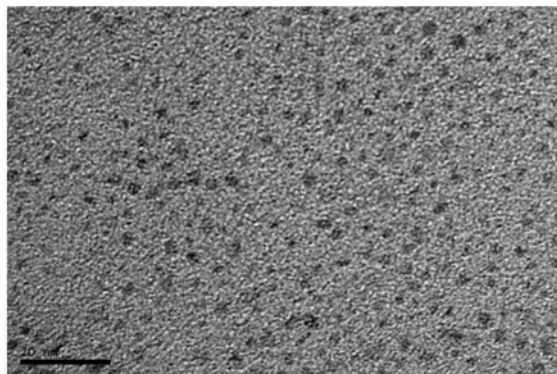
(54) 发明名称

含氟石墨烯量子点与制备及其作为光动力治疗光敏剂的应用

癌和肺癌等的早期治疗过程, 具有广泛的应用前景。

(57) 摘要

本发明公开一种含氟石墨烯量子点与制备方法及其作为光动力治疗光敏剂的应用, 属于生物医用材料领域。本发明制得的含氟石墨烯量子点平均厚度为1.0-3.0纳米, 尺寸为2.0-3.0纳米, 氟含量为1%-2%, 氧含量为20%-30%, 碳含量为60%-70%。本发明的含氟石墨烯量子点尺寸更小, 形貌均一, 结构稳定, 在可见光照射下, 单线态氧产率高, 而且具有极低细胞毒性、良好的水溶性和更加优异的生物相容性, 是一种用于光动力治疗的理想光敏剂, 适用于食道癌、皮肤



CN 111518552 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

A61K 41/00 (2020.01)

A61P 35/00 (2006.01)

C01B 32/19 (2017.01)

C01B 32/194 (2017.01)

(56) 对比文件

Jinyi Zhang et al..Phosphorescent

Carbon Dots for Highly Efficient Oxygen Photosensitization and as Photo-oxidative Nanozymes.《ACS Appl. Mater. Interfaces》.2018,第10卷第40808-40814页.

Jiechao Ge et al..A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation.《NATURE COMMUNICATIONS》.2014,第5卷第4596(1-8)页.

1. 含氟石墨烯量子点,其是通过采用氟化石墨为原料,使用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯,再经化学氧化切割而得到的平均厚度为1.0-3.0纳米,尺寸为2.0-3.0纳米,氟含量为1%-2%,氧含量为20%-30%,碳含量为60%-70%,在可见光照射下单线态氧产率达到0.4-0.5的含氟石墨烯量子点。

2. 权利要求1所述的含氟石墨烯量子点的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 使用强碱性物质对氟化石墨进行超声剥离处理,再使用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯;

2) 称取氧化含氟石墨烯,溶解在超纯水中,超声处理;向溶液中加入强氧化剂,然后再加入碱液,在60-100摄氏度下回流5-9小时,让化学氧化切割反应充分进行;

3) 待回流结束后,过滤、提纯、干燥,即得。

3. 如权利要求2所述的含氟石墨烯量子点的制备方法,其特征在于,所述步骤1),所述强碱性物质采用氢氧化钠、氢氧化钾,所述氧化含氟石墨烯的氟含量为6%-8%,氧含量为6%-8%,碳含量为80%-90%。

4. 如权利要求2所述的含氟石墨烯量子点的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中的强氧化剂采用过氧化氢、浓硫酸、浓硝酸、过硫酸钾中的一种或多种的混合。

5. 如权利要求2所述的含氟石墨烯量子点的制备方法,其特征在于,氧化含氟石墨烯和强氧化剂的质量比为(1-3):(1000-3000);所述氧化含氟石墨烯与超纯水的质量比为(1-3):(1000-3000)。

6. 权利要求1所述的含氟石墨烯量子点或者由权利要求2-5任一项所述制备方法得到的含氟石墨烯量子点作为光动力治疗光敏剂的应用。

含氟石墨烯量子点与制备及其作为光动力治疗光敏剂的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含氟石墨烯量子点与制备及其作为光动力治疗光敏剂的应用,属于纳米医用材料技术领域。

背景技术

[0002] 石墨烯量子点代表了一类具有独特性质的新型碳量子点,具有源自石墨烯和碳点的特征的零维材料,其可被视为尺寸小于10纳米的小片石墨烯,将成为传统半导体量子点和有机染料在生命科学领域中潜在的替代物。石墨烯量子点具有一些优越的性能,例如较好的生物相容性,优异的抗光漂白能力,良好的荧光性质,易于被表面修饰等优点,使其在生物标记、生物成像和光动力治疗等方面的应用倍受关注。

[0003] 光动力疗法(PDT)是一种触发策略,主要是应用在浅表性肿瘤的治疗中。在光动力治疗中光敏剂在PDT中起着关键作用。在PDT的过程中,光敏剂吸收适当波长的光子能量并转移到其激发态。通过从激发的光敏剂转移的能量产生诸如单线态氧的活性氧物质,最后,癌细胞被产生的细胞毒性活性氧杀死。PDT已被用于治疗多种肿瘤、食道癌、皮肤癌和早期肺癌等疾病。与传统肿瘤疗法相比,PDT的优势在于能够进行精确有效地治疗,且这种疗法的副作用很小。

[0004] 现有报道的石墨烯量子点做PDT光敏剂的报道(Ge,Jie-Chao,et al."A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation." Nat. Commun.2014,5,4596-4603.)其荧光发射波峰位置为700纳米,单线态氧(1O_2)产率为1.3(相对产率),但合成的方法复杂,而且是通过改变噻吩单体末端结构而制备出的石墨烯量子点,亲水性略差,细胞毒性也较大。

[0005] 现有报道的氟化石墨烯量子点(Gong,Pei-Wei,et al."To lose is to gain: Effective synthesis of water-soluble graphene fluoroxide quantum dots by sacrificing certain fluorine atoms from exfoliated fluorinated graphene." Carbon 2015,83,152-161)是采用氟化石墨为原料,利用溶剂热合成尺寸为2.5纳米-3.5纳米的含氟石墨烯量子点,但其含氟量高达17%-25%。在合成的过程中,操作过程复杂繁琐,不利于实际应用。遗憾的是,上述报道的氟化石墨烯量子点并没有用于PDT光敏剂的研究。

[0006] 另有报道的氟化石墨烯量子点(Sun,Han-Jun,et al."Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down Strategy for Long-Time Cellular Imaging." Chem.Eur.J.2015,21,3791-3797)也是采用氟化石墨为原料,通过微波辅助水热法合成的,其含氟量虽然低至1.2%,但尺寸稍大(3.0纳米-10.0纳米),且该合成过程比较复杂。此外,上述报道的氟化石墨烯量子点也没有用于PDT光敏剂的研究。

[0007] 另外,现有中国发明专利(CN201610935474.4)报道的氟化石墨烯量子点,由于原料、合成的方法不同,所合成的氟化石墨烯量子点尺寸不是很均匀,含氟量不明确,而且也没有用于PDT光敏剂的研究。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术存在的问题,本发明提供一种含氟石墨烯量子点,尺寸小、水溶性好、产生单线态氧效率高,结构稳定,可以更好地应用在PDT中。

[0009] 本发明的含氟石墨烯量子点,其是通过采用氟化石墨为原料,使用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯,再经化学氧化切割而得到的平均厚度为1.0-3.0纳米,尺寸为2.0-3.0纳米,氟含量为1%-2%,氧含量为20%-30%,碳含量为60%-70%,在可见光照射下单线态氧产率达到0.4-0.5的含氟石墨烯量子点。

[0010] 本发明所述的含氟石墨烯量子点的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 使用强碱性物质对氟化石墨进行超声剥离处理,再使用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯。

[0012] 2) 称取氧化含氟石墨烯,溶解在超纯水中,超声处理使分散充分;向上述溶液中加入强氧化剂,然后再加入碱液,在60-100摄氏度下回流5-9小时,让化学氧化切割反应充分进行;

[0013] 3) 待回流结束后,过滤、提纯、干燥,即得;

[0014] 上述所述的含氟石墨烯量子点的制备方法中,所述步骤1)中强碱性物质可采用氢氧化钠、氢氧化钾等,可将其制备成碱溶液,则可方便的浸泡氟化石墨,所述碱溶液浓度不做特别要求,质量浓度一般可在10%-80%之间,更佳的可在20%-50%之间,高浓度浸泡剥离时间短,低浓度浸泡剥离则时间稍长。

[0015] 步骤1)所得氧化含氟石墨烯的氟含量为6%-8%,氧含量为6%-8%,碳含量为80%-90%;该步骤可采用将氟化石墨浸泡于强碱性溶液中以实现剥离。所述使用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯可参考文献:ACS Nano,2010,4(8),4806-4814。

[0016] 上述所述的含氟石墨烯量子点的制备方法中,所述步骤2)中的强氧化剂可采用过氧化氢、浓硫酸、浓硝酸、过硫酸钾中的一种或多种的混合。

[0017] 上述所述的含氟石墨烯量子点的制备方法中,所述步骤2)中的氧化含氟石墨烯和强氧化剂的质量比可为(1-3):(1000-3000),优选(1-3):1000;所述氧化含氟石墨烯与超纯水的质量比可为(1-3):(1000-3000),优选1:(1000-3000)。

[0018] 作为改进,对于上述所述含氟石墨烯量子点的制备方法,所述步骤2)中的超声功率可以为500-800瓦;所述强氧化剂可采用过氧化氢、浓硫酸、浓硝酸中的一种或多种的混合;所述碱液可以为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水等,其主要是促进氧化切割反应,具催化作用,其浓度一般可在0.5-2摩尔每升。

[0019] 作为改进,对于上述所述含氟石墨烯量子点的制备方法,所述步骤3)中的提纯可采用抽滤、层析、透析、过滤、萃取、蒸馏分馏等;所述的干燥可采用真空干燥、冷冻干燥、高温干燥等。

[0020] 本发明所述的含氟石墨烯量子点可作为光动力治疗光敏剂应用。

[0021] 所述的含氟石墨烯量子点表面富含羟基、羧基,内部主要由 sp^2 杂化的碳原子组成,其具有良好的水溶性(参见图1和图3);在紫外-可见光区域具有良好吸收(参见图2)和非激发光依赖性发光性质;而且在可见光照射下,单线态氧产率可达到0.4-0.5。本发明所述含氟石墨烯量子点,结构稳定,产生单线态氧效率高,具有低的细胞毒性、良好的水溶性和优异的生物相容性,是用于PDT的理想光敏剂,并可更好地应用在PDT中。而一般石墨烯量

子点细胞毒性、生物相容性都较差,难以用作PDT光敏剂。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0023] 1) 本发明制备的含氟石墨烯量子点为生物医用纳米材料,表面带有羟基、羧基、氨基等亲水基团,该材料尺寸更小,形貌均一,具有稳定的光学性能,且易于进行表面修饰,而且能较好地分散于水、磷酸盐缓冲溶液、生物培养基等水溶液体系中。

[0024] 2) 通过MTT法(四甲基偶氮唑盐)测试本发明制得含氟石墨烯量子点的细胞毒性,测试结果显示采用食道癌细胞与不同浓度的含氟石墨烯量子点和1640培养基溶液共培养12小时后,细胞的存活率仍维持在90%以上,表明本发明制得的含氟石墨烯量子点具有非常低的毒性(参见图6)。

[0025] 3) 本发明制得含氟石墨烯量子点在紫外-可见光区域具有良好吸收,采用可见光的光照射本发明制备的含氟石墨烯量子点时,可产生单线态氧(参见图5),且单线态氧产率高达0.4-0.5,与目前用于光动力治疗的理想光敏剂玫瑰红(RB)相比,玫瑰红(RB)的单线态氧产率为0.75。此外,与已有的石墨烯量子点做PDT光敏剂的报道相比,单线态氧产率达到0.4-0.5,基于此,本发明的含氟石墨烯量子点,在可见光照射下能有效杀死肿瘤细胞,可用作光动力治疗的光敏剂(参见图7)。

[0026] 4) 本发明制得的含氟石墨烯量子点用于光动力治疗时,而且也可以进行生物成像,操作过程简单,有利于实际应用。

附图说明

[0027] 图1为本发明的含氟石墨烯量子点的透射电子显微镜图像;

[0028] 图2为本发明的含氟石墨烯量子点在超纯水中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱图(激发波长为320纳米)。

[0029] 图3为本发明的含氟石墨烯量子点的X-射线光电子能谱谱图。

[0030] 图4为本发明的氧化含氟石墨烯的扫描电子显微镜图片。

[0031] 图5为本发明的含氟石墨烯量子点分别在有LED激光照射和无LED激光照射的情况下,2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)捕获剂的电子顺磁共振波谱仪(EPR)光谱。

[0032] 图6为本发明的不同浓度含氟石墨烯量子点与食道癌细胞共培养12小时后,采用MTT法测试细胞毒性的结果;

[0033] 图7为本发明的不同浓度含氟石墨烯量子点与食道癌细胞共培养12小时后,再经光照12分钟的MTT法细胞毒性测试结果。

具体实施方式

[0034] 下述实施例是对于本发明内容的进一步说明以作为对本发明技术内容的阐释,但本发明的实质内容并不仅限于下述实施例所述,本领域的普通技术人员可以且应当知晓任何基于本发明实质精神的简单变化或替换均应属于本发明所要求的保护范围。

[0035] 实施例1

[0036] 一种可用于光动力治疗的含氟石墨烯量子点的制备方法,具体包括以下步骤:

[0037] 1) 将氟化石墨浸泡于30%的氢氧化钠溶液中,超声搅拌分散12小时使充分剥离,再经过滤、干燥处理;

[0038] 2) 将步骤(1)处理后的氟化石墨,采用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯;氟含量为6%-8%,氧含量为6%-8%,碳含量为80%-90%,可见其为二维纳米薄膜(参见图4);

[0039] 3) 称取60毫克上述氧化含氟石墨烯,溶解在60毫升超纯水中,超声功率为500瓦处理,再加入60毫升过氧化氢充分溶解;

[0040] 4) 向上述溶液中加入400微升浓度为1摩尔每升的氢氧化钾溶液,然后将上述溶液转移到圆底烧瓶中,在60摄氏度的油浴锅中回流6小时;

[0041] 5) 回流结束后,将上述溶液用孔径为0.22微米的有机微孔滤膜真空抽滤进行提纯处理,除去大块的杂质,再进行干燥处理,得到含氟石墨烯量子点,其尺寸更小(横向尺寸约2.0-3.0纳米)、形貌均一、非激发光依赖性发光等特点;

[0042] 6) 将上述反应后的溶液装入截留分子量为500-1000的透析袋透析,旋蒸、冻干处理,制得平均厚度为1.0-3.0纳米、尺寸为2.0纳米-3.0纳米,氟含量为1%-2%的含氟石墨烯量子点。

[0043] 图1为该含氟石墨烯量子点的透射电子显微镜图像。可以看到含氟石墨烯量子点具有良好的单分散性,为尺寸约2纳米的扁平状圆形颗粒。

[0044] 图2为本发明制得含氟石墨烯量子点在超纯水中的紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱图(激发波长为320纳米),分析可知在365纳米的紫外灯下呈明亮的绿色荧光,在320纳米光激发下,含氟石墨烯量子点水溶液在510纳米有一个荧光发射峰。

[0045] 图6为采用MTT法检测制备的含氟石墨烯量子点在黑暗条件下的细胞毒性。将食道癌细胞(由安徽医科大学提供)与含氟石墨烯量子点共培养12小时后,细胞的存活率仍维持在90%以上,表明制得的含氟石墨烯量子点具有很低的毒性。

[0046] 最后,检测所制备的含氟石墨烯量子点在水溶液中产生的单线态氧,步骤如下:

[0047] (a) 称取合成好的含氟石墨烯量子点,用超纯水配成浓度为0.2毫克每毫升的含氟石墨烯量子点溶液;

[0048] (b) 向2毫升离心管A中加入上述所制取的0.2毫克每毫升的含氟石墨烯量子点溶液1毫升,再向离心管A中加入2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)10微升,离心管A用LED灯(激发波长400-700纳米)光照12分钟;

[0049] (c) 用直径0.55毫米的毛细管抽取30-50微升待测样品,将毛细管放入测试管底部,将样品调节到测试管中央再放入电子顺磁共振波谱仪(EPR)中,EPR管放置在谐振腔中心位置;EPR测定参数如下:中心磁场3430.00高斯,扫场宽度60.00高斯,扫描次数10,时间常数10.49毫秒;

[0050] (d) 另外,向2毫升离心管B中加入上述所制取的0.2毫克每毫升的含氟石墨烯量子点溶液1毫升,再向离心管B中加入2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)10微升,离心管B置于黑暗条件下,重复操作步骤(c),所得出的结果如图3所示。分析图3可知,含氟石墨烯量子点在LED(激发波长400-700纳米)照射下有单线态氧产生的信号,而在黑暗条件只有少量甚至没有单线态氧的产生,其单线态氧产率为0.4-0.5。

[0051] 单线态氧产率计算方法如下:

[0052] 使用化学方法进行单线态氧(1O_2)量子产率评估。水溶性9,10-蒽二基-双(亚甲基)二酮酸(ABDA)用作 1O_2 捕获剂,玫瑰红(RB)用作光敏剂标准。简而言之,将120微升ABDA溶液(2.5毫克每毫升)加入到400微升含氟石墨烯量子点溶液中,并使用设定为40毫瓦每平方厘

米的LED灯(400~700纳米)作为光源。为了消除内部滤波效应,将玫瑰红(RB)和测试样品的吸收最大值调整为小于0.2。在各种照射时间记录ABDA的吸收,以获得光敏化过程的衰减速率。通过下式计算水中样品的 1O_2 量子产率:

$$[0053] \quad \Phi_{\text{sam}} = \Phi_{\text{RB}} \times (K_{\text{sam}} \times A_{\text{RB}}) / (K_{\text{RB}} \times A_{\text{sam}})$$

[0054] 其中 K_{sam} 和 K_{RB} 分别是测试样品和玫瑰红(RB)的ABDA分解速率常数。 A_{sam} 和 A_{RB} 分别代表样品和玫瑰红(RB)吸收的光,通过积分400~700纳米波长范围内的光学吸收带来确定。 Φ_{RB} 是玫瑰红(RB)的 1O_2 量子产率,在水中 $\Phi_{\text{RB}}=0.75$ 。

[0055] 将本发明制得的含氟石墨烯量子点是作为光敏剂应用在光动力治疗中,在光照下可以产生大量的单线态氧,其产率在0.4-0.5,从而提高光动力治疗效果,可以应用在多种肿瘤、食道癌、皮肤癌和早期肺癌等疾病的治疗。

[0056] 食道癌细胞培养条件:将食道癌细胞放置于含有8%的胎牛血清的1640培养基中,然后再置于37摄氏度,5%CO₂的培养箱中培养。当细胞培养增殖至大约铺满培养瓶底部时,去除老旧的培养基,加入2毫升已经预热至37摄氏度的磷酸盐缓冲溶液对细胞进行清洗,然后加入1毫升0.25%胰蛋白酶溶液浸润细胞,随后离心去除胰酶,置于37摄氏度下消化大约4分钟,放置于光学显微镜下观察细胞的形态变化。最后,加入2毫升1640培养液,轻轻敲打细胞使得其脱壁,形成单细胞悬液,并加入1640培养基继续培养细胞。按照所需浓度将细胞转移到96孔板中继续培养。

[0057] 采用四甲基偶氮唑盐(MTT)法检测制得的含氟石墨烯量子点的细胞毒性:是一种常见的检测细胞存活和生长的方法。检测原理是:活细胞线粒体中的琥珀酸脱氢酶能使外源性MTT还原成不溶于水的蓝紫色结晶甲瓚并沉积在细胞中,死细胞没有此能力,然后用二甲基亚砷溶解细胞中的结晶甲瓚,使用630纳米作为参比波长,同时使用563纳米为测试波长,用酶标仪测试吸光度。将细胞活力标准化为在培养基中培养的细胞活力。

[0058] MTT细胞毒性测试结果显示,食道癌细胞与不同浓度的含氟石墨烯量子点共培养12小时后,再光照12分钟,由图6和图7可知,不同浓度的含氟石墨烯量子点经LED灯光照后,其细胞毒性明显大于在黑暗中的细胞毒性,说明含氟石墨烯量子点可有效并安全的应用于光动力治疗中。

[0059] 实施例2

[0060] 一种含氟石墨烯量子点的制备方法,具体包括以下步骤:

[0061] 1) 将氟化石墨浸泡于40%氢氧化钠溶液中,超声搅拌分散12小时使充分剥离,再经过滤、干燥处理;

[0062] 2) 将步骤(1)处理后的氟化石墨,采用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯;氟含量为6%-8%,氧含量为6%-8%,碳含量为80%-90%,可见其为二维纳米薄膜;

[0063] 3) 称取60毫克上述氧化石墨烯,溶解在60毫升超纯水中,超声功率为800瓦处理,再加入20克浓硫酸和浓硝酸的混合液充分溶解;

[0064] 4) 向上述溶液中加入600微升浓度为1摩尔每升的氢氧化钾溶液,然后将上述溶液转移到圆底烧瓶中,在70摄氏度的油浴锅中回流6小时;

[0065] 5) 回流反应结束后,将上述溶液进行萃取提纯处理,再进行冷冻干燥处理,得到平均厚度为1.0-3.0纳米、尺寸为2.0纳米-3.0纳米,氟含量为1%-2%的含氟石墨烯量子点。

[0066] 实施例3

[0067] 一种含氟石墨烯量子点的制备方法,具体包括以下步骤:

[0068] 1) 将氟化石墨浸泡于30%氢氧化钠溶液中,超声搅拌分散12小时使充分剥离,再经过滤、干燥处理;

[0069] 2) 将步骤(1)处理后的氟化石墨,采用Hummers法制备得到氧化含氟石墨烯;氟含量为6%-8%,氧含量为6%-8%,碳含量为80%-90%,可见其为二维纳米薄膜;

[0070] 3) 称取60毫克上述氧化含氟石墨烯,溶解在60毫升超纯水中,超声功率为600瓦处理,再加入60毫升过氧化氢充分溶解;

[0071] 4) 向上述溶液中加入400微升、1摩尔每升的氢氧化钠溶液,然后将上述溶液转移到圆底烧瓶中,在80摄氏度的油浴锅中回流5小时;

[0072] 5) 回流反应结束后,将上述溶液进行抽滤、提纯处理,除去大块的杂质,再进行真空干燥处理,得到平均厚度为1.0-3.0纳米、尺寸为2.0纳米-3.0纳米,氟含量为1%-2%的含氟石墨烯量子点含氟石墨烯量子点;

[0073] 本发明制备的含氟石墨烯量子点具有反应步骤简单、成本低、绿色环保等优点,易分散于水、磷酸盐缓冲溶液、生物培养基等水溶液体系中;具有良好的生物相容性和低毒性。

[0074] 本发明制得含氟石墨烯量子点在可见光的光照射下,可产生单线态氧,可作为光敏剂应用在光动力治疗中,适用于食道癌、皮肤癌和早期肺癌等的治疗过程,有着广泛的应用前景。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

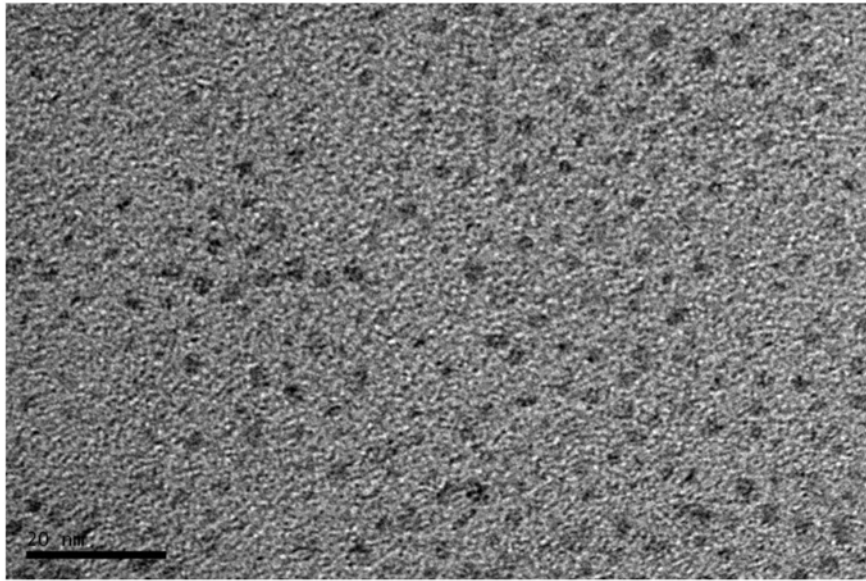


图1

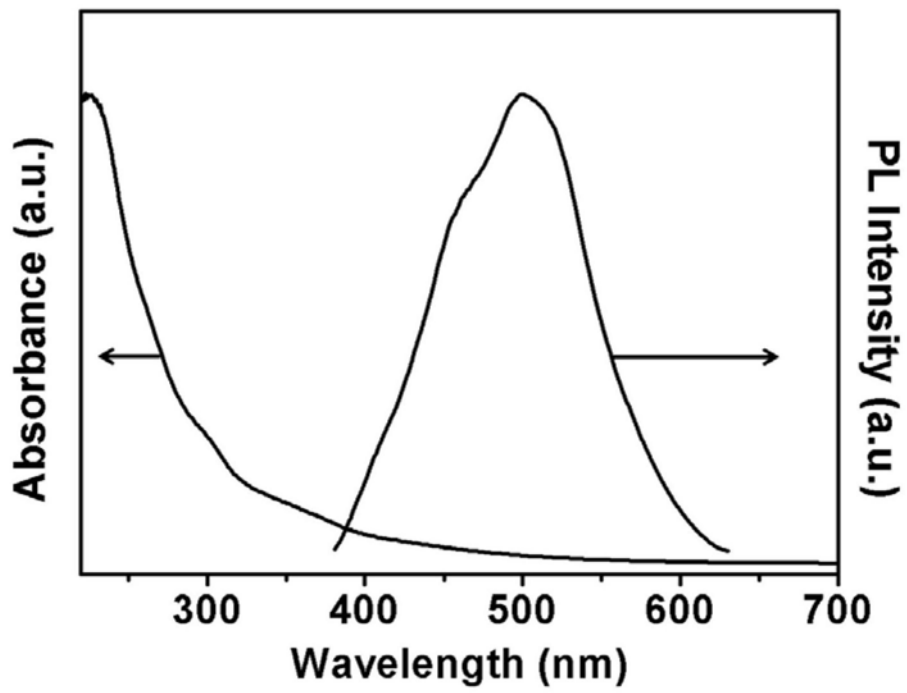


图2

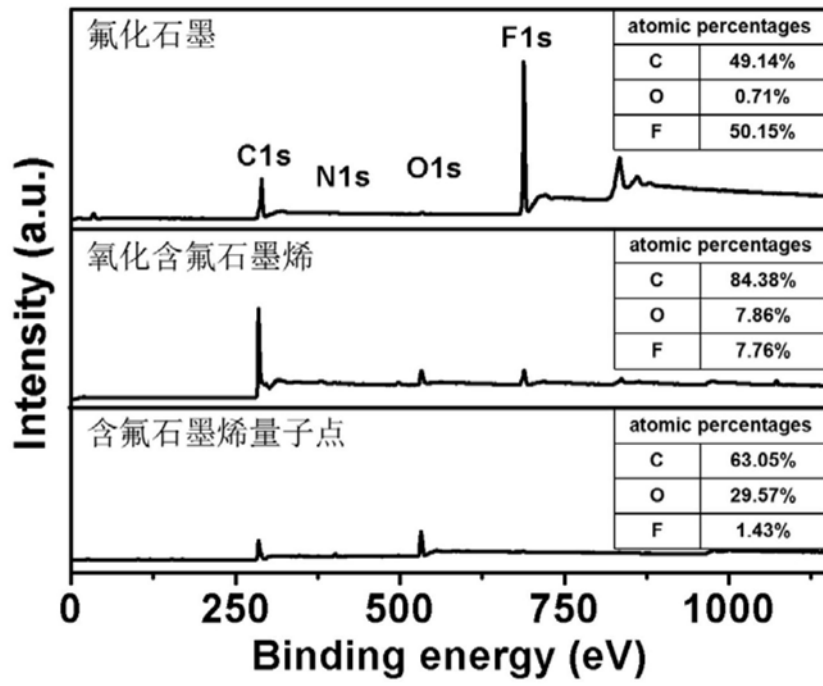


图3

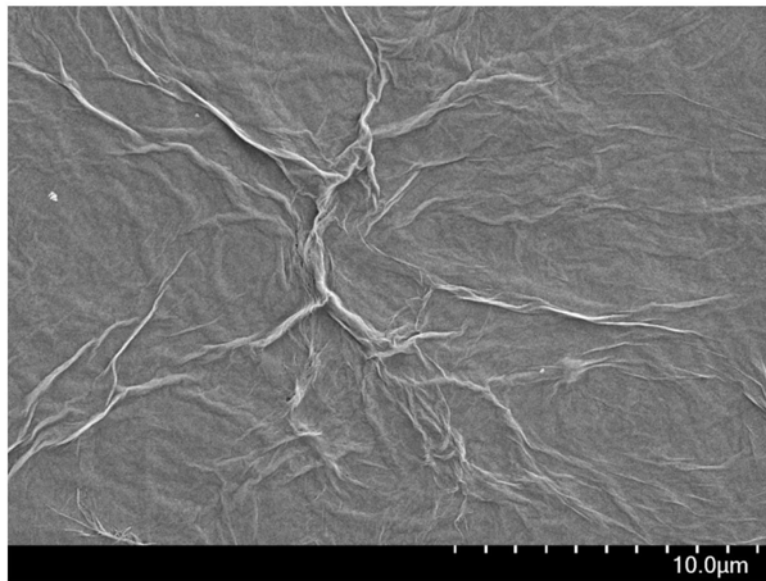


图4

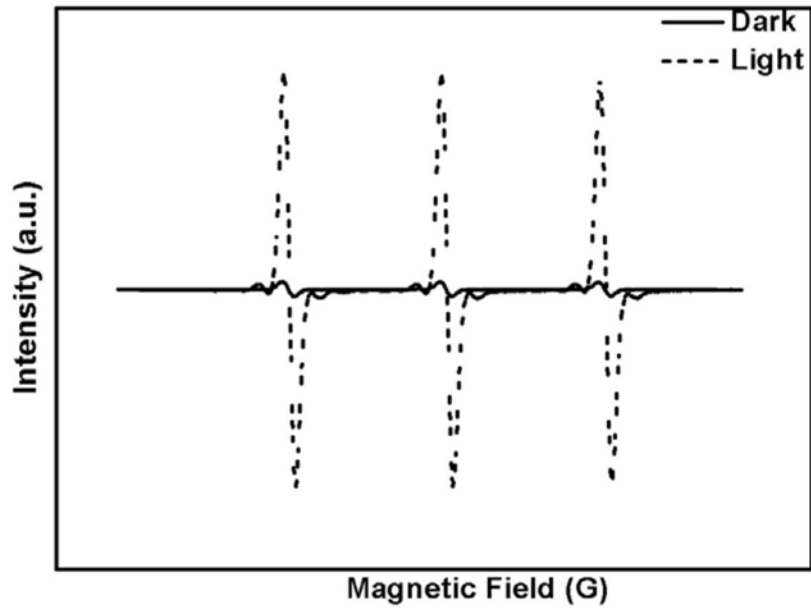


图5

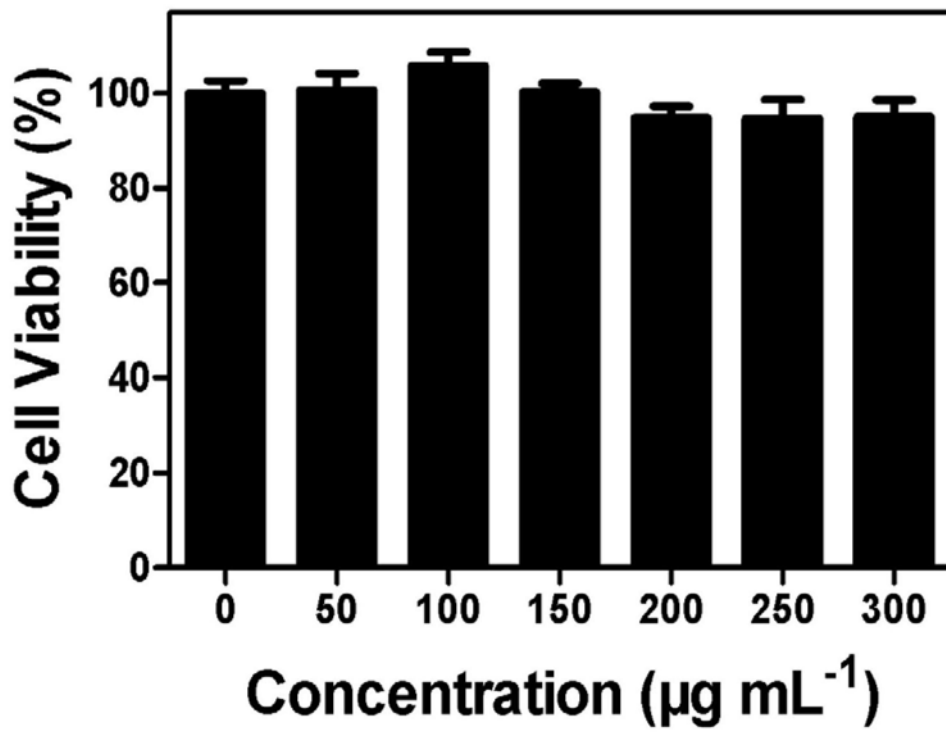


图6

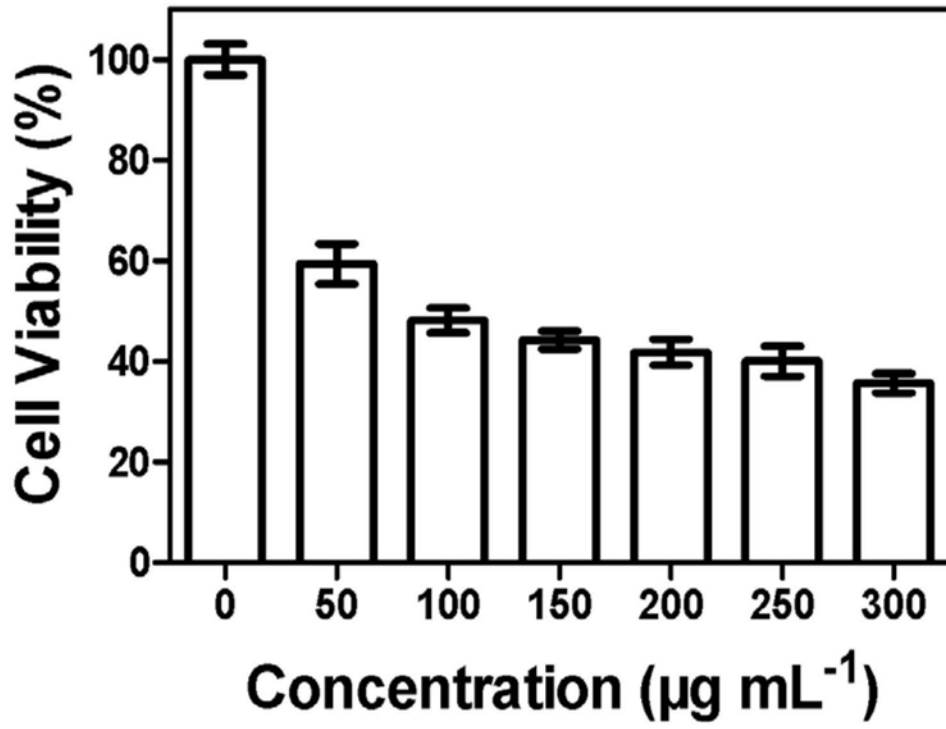


图7