

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日  
2014 年 2 月 13 日 (13.02.2014)

WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2014/023097 A1

(51) 国际专利分类号:  
*C01B 31/02 (2006.01)*

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/072230

(22) 国际申请日: 2013 年 3 月 6 日 (06.03.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201210277190.2 2012 年 8 月 6 日 (06.08.2012) CN  
201310053616.0 2013 年 2 月 19 日 (19.02.2013) CN  
201310053661.6 2013 年 2 月 19 日 (19.02.2013) CN  
201310053636.8 2013 年 2 月 19 日 (19.02.2013) CN  
201310053831.0 2013 年 2 月 19 日 (19.02.2013) CN

(71) 申请人: 中国科学院理化技术研究所 (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN];  
中国北京市海淀区中关村东路 29 号, Beijing 100190 (CN)。

(72) 发明人: 汪鹏飞 (WANG, Pengfei); 中国北京市海淀区中关村东路 29 号, Beijing 100190 (CN)。 葛介超 (GE, Jiechao); 中国北京市海淀区中关村东路 29 号, Beijing 100190 (CN)。 蓝敏焕 (LAN, Minhuan); 中

国北京市海淀区中关村东路 29 号, Beijing 100190 (CN)。 刘卫敏 (LIU, Weimin); 中国北京市海淀区中关村东路 29 号, Beijing 100190 (CN)。

(74) 代理人: 北京正理专利代理有限公司 (BEIJING JANLEA PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区车公庄大街甲 4 号物华大厦 A 座 1503 室, Beijing 100044 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: PREPARATION METHOD OF HETEROATOM DOPED MULTIFUNCTIONAL CARBON QUANTUM DOT AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种杂原子掺杂的多功能碳量子点的制备方法及其应用

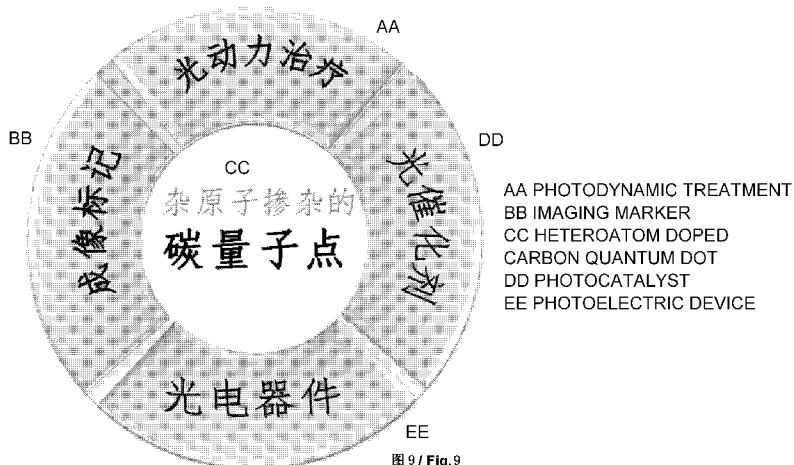


图 9 / Fig. 9

(57) Abstract: Disclosed are a preparation method of a heteroatom doped multifunctional carbon quantum dot, and application of the heteroatom doped multifunctional carbon quantum dot in fields of biomedicine, catalysts, and photoelectric devices. The heteroatom carbon quantum dot is prepared by using a conjugated polymer as a predecessor which is processed in a high temperature carbonization process. These carbon quantum dots comprise one or more of heteroatoms, such as N, S, Si, Se, P, As, Ge, Gd, B, Sub-box, and Te, whose absorption spectrum ranges from 300 to 850 nm, and the fluorescence emission wavelength is within a range of 350 to 1000 nm. The carbon quantum dot has a broad application prospect in serving as a new type photosensitizer, preparing photodynamic medicine for heating cancer and sterilization, photocatalytic degradation of organic pollutants, photocatalytic splitting decomposition of water for preparing hydrogen, organic polymer solar cell and quantum dot sensitization solar cell.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2014/023097 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 本国际公布:  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

---

提供了一种杂原子掺杂的碳量子点的制备及在生物医学、催化剂和光电器件等领域的应用。所述的各种杂原子的碳量子点是以共轭聚合为前驱物经过高温碳化过程制备得到的，这些碳量子点含有N、S、Si、Se、P、As、Ge、Gd、B、Sb、Te等杂原子中的一种或几种，其吸收光谱在300-850nm，荧光发射波长在350-1000nm的范围内。该碳量子点可以用作新型光敏剂、制备光动力学治疗癌症和灭菌杀毒药物、光催化降解有机污染物、光催化裂解水制备氢气、有机聚合物太阳能电池和量子点敏化太阳能电池等方面具有广阔的应用前景。

# 一种杂原子掺杂的多功能碳量子点的制备方法及其应用

## 技术领域

本发明涉及一种杂原子掺杂的多功能碳量子点的制备及其应用领域，具体来讲，涉及一种杂原子掺杂的多功能碳量子点的制备及其在生物医学、催化剂和光电器件等领域的应用。

## 背景技术

碳元素是地球上所有已知生命的基础。由于其具有多样的电子轨道特性(sp<sub>1</sub>、sp<sub>2</sub>、sp<sub>3</sub>)，因此形成许多结构和性质奇特的物质。碳量子点是 2004 年发现的一种新型碳材料，相对于传统的半导体量子点和有机染料，这位碳家族中的新成员不仅保持了碳材料毒性小、生物相容性好等优点，而且还拥有发光范围可调、双光子吸收截面大、光稳定性好、无光闪烁、易于功能化、价廉、易大规模合成等无可比拟的优势，有望在光电子器件、纳米催化剂、生物医学等技术领域显示其广阔的应用前景[Angew. Chem. Int. Ed, 2010, 49, 6726-6244; Chem. Comm. 2012, 48, 3686-3705; J. Mater. Chem., 2012, 22, 24230-24253; Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8869 - 8890]。迄今为止，虽然在碳量子点的制备及其在生物医学、纳米催化和光电子器件等方面的研究取得了较快的进展，但是碳量子点的本征发光波长短、本身催化性能弱、光电转换效率低等不足，制约了碳量子点无法在实际应用领域得到推广。因而需要进一步改进制备和表面修饰方法，继续探索研究碳量子点尤其是杂原子掺杂的碳量子点的表面光电性能。据报道，杂原子掺杂的碳量子点可以有效地调节量子点的特性包括电子性能和表面化学性质[Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8869 - 8890]。而目前有关杂原子掺杂的碳量子点的制备及应用研究还不多见，且掺杂的杂原子多集中在氮原子和氧原子上[J. Mater. Chem., 2012, 22, 16714 - 16718, Carbon, 2011, 49, 5207 - 5212]。因此，探索基于 N、S、Si、Se、P、As、Ge、Gd、B、Sb、Te 等杂原子掺杂的碳量子点的制备及其应用研究有望打破制约碳量子点实际应用的瓶颈，对人类健康、国民经济和科学的研究都具有及其重要的意义。

## 发明内容

本发明要解决的第一个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点制备方法。

本发明要解决的第二个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光催化剂在降解有机污染物中的应用。

本发明要解决的第三个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光催化剂在裂解水制备氢气中的应用。

本发明要解决的第四个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型电子受体/给体材料在构建有机聚合物太阳能电池中的应用。

本发明要解决的第五个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在构建量子点敏化太阳能电池中的应用。

本发明要解决的第六个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体外成像标记及光动力学治疗中的应用。

本发明要解决的第七个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记及光动力学治疗中的应用。

本发明要解决的第八个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂体外靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。

本发明要解决的第九个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。

本发明要解决的第十个技术问题是提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在抗微生物材料上的应用。

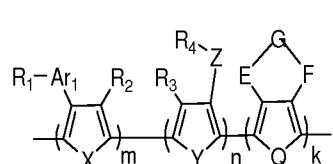
为解决上述第一个技术问题，本发明一种杂原子掺杂的多功能碳量子点制备方法，包括如下步骤：

1)向共轭聚合物中加入 0.01~1000 倍共轭聚合物质量、0~1M 的酸或碱的水溶液，混合均匀，得到反应液；

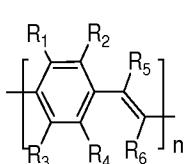
2)将反应液加热到 100℃~500℃，反应 1~48 小时；

3)反应完后自然冷却，收集反应液，分离提纯，得到杂原子掺杂的多功能碳量子点。

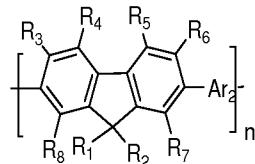
优选地，所述共轭聚合物选自具有以下结构式的共轭聚合物中的一种或多种：



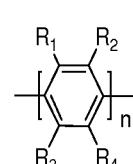
PT



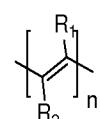
PPV



PF



PPP



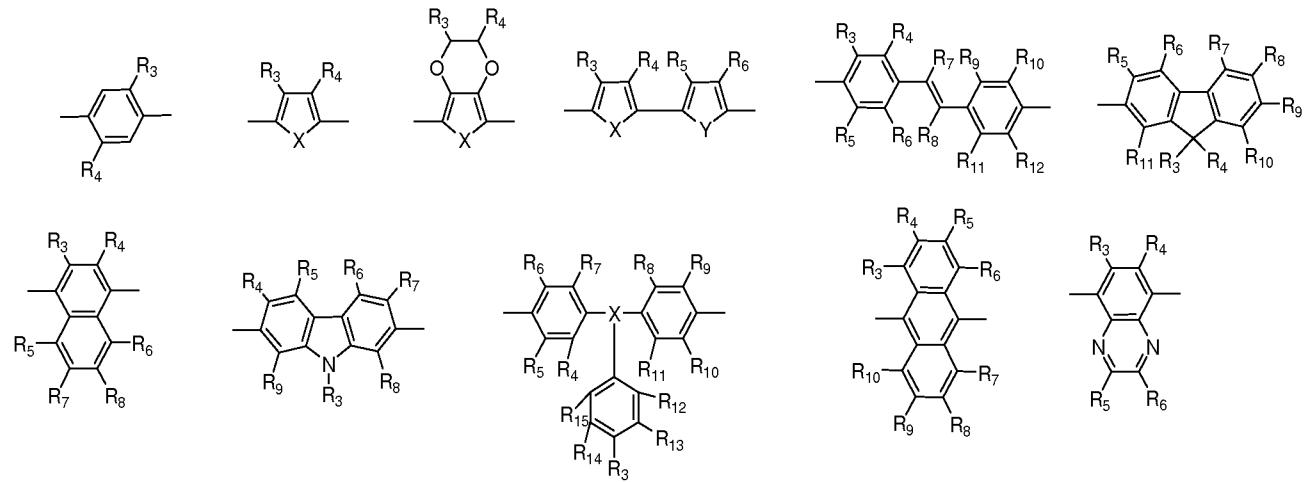
PE

式中：

结构式 PT 中，m、n 和 k 为 0~10000 的自然数，m、n 和 k 不同时为 0；结构式 PPV、PF、PPP、PE 中，n 为 1~10000 的自然数；

其中：Ar<sub>1</sub> 为呋喃，噻吩，硒吩，吡咯，吡啶，苯，萘，蒽，芘，吲哚，香豆素，荧光素，咔唑，罗丹明，氨基染料，苝或喹啉；

其中：Ar<sub>2</sub> 为下列结构式中的一种：



；

其中：X、Y、Q、E、F，分别或同时独立的为O、N、S、Si、Se、P、As、Ge、Gd、B、Sb、Te、N-R5 或 Si-R6R7；

其中：Z、G、R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10、R11、R12、R13、R14、R15 分别或者同时独立为氢原子、1~18个碳的烷基、羟基、巯基、羧基、氨基、酰胺、酸酐、氰基、烯基、炔基、芳基、酯基、醚基、季铵盐、磺酸盐、磷酸盐或聚乙二醇基。

优选地，步骤 1) 中，所述酸选自下列酸中的一种或多种：盐酸、次氯酸、高氯酸、氢溴酸、次溴酸、高溴酸、碘酸、次碘酸、高碘酸、氢氟酸、硼酸、硝酸、亚硝酸、醋酸、柠檬酸、硫酸、次硫酸、碳酸、磷酸、焦磷酸、次磷酸。

优选地，步骤 1) 中，所述碱选自下列碱中的一种或多种：碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、氨水。

优选地，步骤 2) 中，所述反应液加热是在油浴加热、微波反应器、超声波反应器或水热反应釜中进行。

优选地，步骤 2) 中，反应温度 120℃~500℃, 反应时间为 5~48 小时。

为解决上述第二个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为光催化剂在降解有机污染物中的应用，包括如下步骤：将浓度为 5~1000mg/mL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点溶液 2mL 和有机污染物按照体积比 1:10~50 混合均匀，搅拌 1~5 个小时，然后用氙灯光照，波长为 400~800nm 照射，能量为 300~1500 mW/cm<sup>2</sup>。

优选地，所述有机污染物包括甲醛、甲醛同系物、乙醛、乙醛同系物、苯、苯同系物或残留在工业废水中的有机染料。

优选地，所述有机染料包括罗丹明 B、甲基橙或亚甲基蓝。

为解决上述第三个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光催化剂在裂解水制备氢气中的应用，包括如下步骤：将杂原子掺杂的水溶性碳量子点 10~1000 mg 扩散到 100 mL 含有 10 wt % 牺牲试剂水中，将混合溶液转移到容器中，通入高纯氮气；然后，用氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 200~2000 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟。

优选地，所述的牺牲试剂为三乙醇胺、甲醇、亚硫酸钠、硫化钠、碘化钾、乙二胺四乙酸钠、乳酸、硝酸银等。

为解决上述第四个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为电子受/给体材料在构建有机聚合物太阳能电池中的应用，包括如下步骤：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐按照重量比 1: 5~50 混合后，旋涂在氧化铟锡透明玻璃上作为空穴传输辅助层；将有机聚合物和杂原子掺杂的碳量子点按照重量比 2~50: 1 溶解在氯苯溶液中旋涂到空穴传输辅助层上用作有源层，用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了杂原子掺杂的碳量子点作为新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。

优选地，所述有机聚合物包括 3-己基噻吩、3-己基噻吩衍生物、聚对苯亚乙烯、聚对苯亚乙烯衍生物、聚乙炔、聚乙炔衍生物、聚[2,3-双-(3-辛烷氧基苯基)喹喔啉-5,8-二基-交替-噻吩-2,5-二基]、聚[2,3-双-(3-辛烷氧基苯基)喹喔啉-5,8-二基-交替-噻吩-2,5-二基]衍生物或富勒烯；优选地，所述富勒烯包括 C60PCBM、C60PCBM 衍生物、C70PCBM、C70PCBM 等富勒烯衍生物。

为解决上述第五个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在构建量子点敏化太阳能电池中的应用，包括如下步骤：将二氧化钛或氧化锌、聚乙二醇 2000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上，升温到 ≥500℃ 除去薄膜内部的有机物；将加热除去有机物的导电玻璃作为电极，浸入 2~200 mg/mL 杂原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 ≥48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池；在电池中滴加电解液完成整个电池，构成碳量子点敏化太阳能电池。

优选地，所述的二氧化钛、氧化锌为纳米粒子、纳米球/空心球、纳米棒、纳米线、纳

米管、纳米线/棒/管阵列等纳米结构。

为解决上述第六个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂体外成像标记及光动力学治疗中的应用。优选地，包括如下步骤：在无光照条件下，取权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 5~200 ug/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点和癌细胞在细胞培养液中孵育 2~24 小时，然后用磷酸盐缓冲溶液洗涤两次，在共聚焦显微镜下观察细胞成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 可见光或激光照射癌细胞 10~20 分钟，治疗。

优选地，所述癌细胞包括淋巴瘤、黑色素瘤、肾癌、皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌不同组织的癌细胞。

为解决上述第七个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记及光动力学治疗中的应用。优选地，包括如下步骤将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 0.01~10 mg/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点采用皮下注射的方式注入到肿瘤中，用活体成像系统采集体内成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 的可见光或激光照射肿瘤处 10~20 分钟，治疗。

优选地，所述的肿瘤为实体瘤和/或转移瘤。

优选地，所述实体瘤和/或转移瘤，包括淋巴瘤、黑色素瘤、肾癌、皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌不同组织的肿瘤。

为解决上述第八个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体外靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。优选地，包括如下步骤：将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 5~200 ug/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点中和能够特异性识别癌细胞的靶向分子偶联后（Greg T. Hermanson; Bioconjugate Techniques, 1996 by Academic Press Limited），在无光照条件下，与癌细胞在细胞培养液中孵育 2~24 小时，然后用磷酸盐缓冲溶液洗涤两次，在共聚焦显微镜下观察不同细胞成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 可见光或激光照射癌细胞 10~20 分钟，治疗。

优选地，所述癌细胞包括淋巴瘤、黑色素瘤、肾癌、皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌不同组织的癌细胞。

癌或食道癌不同组织的癌细胞。

优选地，所述靶向分子包括叶酸、抗体、多肽和核酸适体等

为解决上述第九个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。优选地，将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 0.01~10 mg/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点和能够特异性识别癌细胞的靶向分子偶联后（Greg T. Hermanson; Bioconjugate Techniques,1996 by Academic Press Limited），采用静脉注射的方式注入体内，观察到量子点聚集在肿瘤表面时，用波长为 400~800 nm、光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 的可见光或激光照射 10~20 分钟；治疗。

优选地，所述的肿瘤为实体瘤和/或转移瘤。

优选地，所述实体瘤和/或转移瘤，包括淋巴瘤、黑色素瘤、肾癌、皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌等不同组织的肿瘤。

优选地，所述靶向分子包括叶酸、抗体、多肽或核酸适体。

为解决上述第十个技术问题，本发明提供一种杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在抗微生物材料上的应用。优选地，抗微生物时：杂原子掺杂的多功能碳量子点溶液的有效浓度为 0.01~5mg/mL；采用波长为 400~800nm 的激光或模拟太阳光照射 10~20 分钟，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup>。

优选地，所述微生物是指细菌、真菌或病毒。

优选地，所述的细菌是指按照细菌形状分类的杆状、球形或螺旋状的各类细菌。

优选地，所述的真菌是指霉菌、酵母菌、啤酒母菌、红曲霉素、假丝酵母、白色念珠菌、黄曲霉、白地霉或抗生菌等各类真菌。

优选地，所述的病毒是指按照寄主类型分类的噬菌体（细菌病毒）、植物病毒（如烟草花叶病毒）、动物病毒（如禽流感病毒、天花病毒、HIV、甲型肝炎病毒、乙型肝炎病毒、呼吸道病毒、肠道病毒、风疹病毒等）。

本发明具有如下有益效果：

1) 本发明合成的杂原子掺杂的多功能碳量子点是以共轭聚合物为前驱物经过高温碳化过程制备得到的，通过改变共轭聚合物的结构，可以得到含有 N、S、Si、Se、P、As、Ge、Gd、B、Sb、Te 等杂原子中的一种或几种的碳量子点，且表面带有不同官能团（铵盐、羧基、氨基、醛基、巯基等）、易修饰；

2) 本发明合成的杂原子掺杂的多功能碳量子点，吸收光谱宽（300~850 nm）、发光可调（350~1000 nm），可用于体内和体外成像标记。

3) 本发明制备的杂原子掺杂的多功能碳量子点，在无光照条件下，基本上没有细胞毒性；在光照条件下，产生活性氧的量子产率高达 40%~200%，能高效地杀死肿瘤细胞，可用于体内和体外光动力学治疗/靶向治疗；同时也可以用作抗菌剂灭菌杀毒。

4) 本发明制备的杂原子掺杂的多功能碳量子点在模拟太阳光（400~800nm）照射下，可作为新型高效光催化降解有机污染物和光催化裂解水制备氢气；

5) 本发明制备的杂原子掺杂的多功能碳量子点可用于构建有机聚合物太阳能电池和量子点敏化太阳能电池，光电转换效率高，均可达 5%以上。

## 附图说明

图 1a 为本发明所合成的绿色荧光碳量子点的吸收光谱和荧光光谱；

图 1b 为本发明所合成的黄色荧光碳量子点的吸收光谱和荧光光谱；

图 1c 为本发明所合成的红色荧光碳量子点的吸收光谱和荧光光谱；

图 1d 为本发明所合成的近红外荧光碳量子点的吸收光谱和荧光光谱；

图 2 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点的透射电镜图；

图 3 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点光催化降解有机污染物效果图；

图 4 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点光催化裂解水制备氢气效果图；

图 5 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点用作新型电子受/给体材料构建的有机聚合物太阳能电池示意图；

图 6 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点用于染料敏化太阳能电池中示意图；

图 7 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点用于荧光成像标记和光动力学治疗效果图； a) 体外成像， b) 体外光动力学治疗效果， c) 体内成像， d) 体内光动力学治疗效果；

图 8 为本发明所合成的杂原子掺杂的碳量子点用于抗微生物材料效果图；

图 9 为本发明杂原子掺杂的碳量子点应用示意图。

## 具体实施方式

### 实施例 1

一种 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PPV1 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5M 盐酸水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 250℃，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到的 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 300 mW/cm<sup>2</sup>,每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 50 mg N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10 wt % 乙二胺四乙酸钠的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800 nm，能量为 500mW/cm<sup>2</sup>,时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧化噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 N、S 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 N、S 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米粒子、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL N、P 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

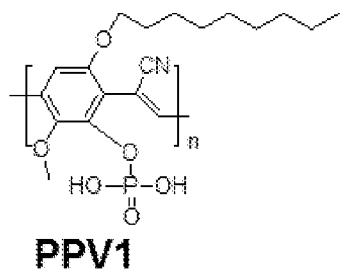
上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为黑色素瘤细胞。在无光照条件下，将黑色素瘤细胞和浓度为 20ug/mL 的 N、P 双原子原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养溶液中孵育 24 小时，用 PBS 缓冲溶液冲洗两次后，用共聚焦显微镜观察细胞成像标记效果。接下来，用波长为 400~800 nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟后，在细胞培养箱中继

续孵育 24 小时，用酶标仪检测黑色素瘤细胞的成活率。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记和光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好黑色素瘤癌细胞的裸鼠。当黑色素瘤肿瘤长大为 30~35mm<sup>3</sup> 的时候，将 2 mg/mL 的 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 50 μL 到肿瘤中，2 小时后，用波长为 400~800 nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用活体成像系统观察体内成像标记效果，用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 N、P 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为 2×10<sup>5</sup>cfu/mL 的大肠杆菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 N、P 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光或激光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算大肠杆菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。

聚合物 PPV1 的结构式如下：



## 实施例 2

一种 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PT1 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 5M 硫酸水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入微波反应器，反应温度控制在 150℃，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点。（吸收光谱和荧光光谱如图 1c，碳量子点的透射电镜图如图 2）。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 300 mW/cm<sup>2</sup>,每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。(如图 3)

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 500 mg S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt%乳酸的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm, 能量为 500 mW/cm<sup>2</sup>,时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。(如图 4)

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 C60PCBM 和 S、N 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 S、N 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安 (I-V) 特性。

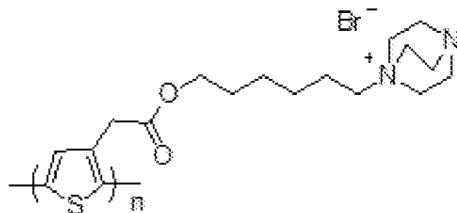
上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将氧化锌纳米管、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL S、N 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。(如图 6) 在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安 (I-V) 特性。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 A549 肺癌细胞。在无光照条件下，将 A549 肺癌细胞和浓度为 50 ug/mL 的 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 24 小时，用 PBS 缓冲溶液冲洗两次后，用共聚焦显微镜观察细胞成像标记效果。接下来，用波长为 632 nm，光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 激光照射 20 分钟后，在细胞培养箱中继续孵育 24

小时，用酶标仪检测 A549 肺癌细胞的成活率。(如图 7a-b)

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 A549 肺癌细胞的裸鼠。当 A549 肺癌肿瘤长大为  $30\sim35\text{mm}^3$  的时候，将  $20\text{ mg/mL}$  的 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入到肿瘤中，2 小时后，用活体成像系统采集体内成像标记效果。接下来，用波长为  $632\text{ nm}$ ，光强度为  $150\text{ mW/cm}^2$  的激光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计三组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；第二组仅注射 S 原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照；第三组只光照，每组 10 个裸鼠模型。（如图 7c-d）

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200  $\mu$ L、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的大肠杆菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 S、N 双原子掺杂的碳量子点溶液 10 $\mu$ L，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 150 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光或激光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算大肠杆菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PT1 的结构式如下：



PT1

实施例 3

一种 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 5mg 聚合物 PT2 固体粉末放入烧杯，加入 40 mL 浓度为 1 M 氢氧化钾水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入超声反应器，反应温度控制在 250℃，反应时间 36 小时，冷却后分离提纯，得到 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点。(吸收光谱和荧光光谱如图 1d)

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M

的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 500 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 1000 mg Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 三乙醇胺的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 800 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 Se、N 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 Se、N 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。（如图 5）

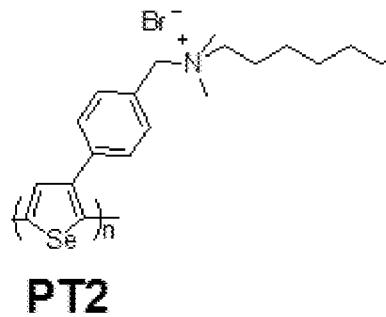
上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米管、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃ 并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃ 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL Se、N 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用：采用的模型为前列腺正常细胞和 LNCaP 前列腺癌细胞。将 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点表面修饰上能够特异性识别前列腺癌细胞的 A10 2'-氟嘧啶 RNA 核酸适体。在无光照条件下，分别将前列腺正常细胞、LNCaP 前列腺癌细胞和浓度为 20 ug/mL 的修饰后的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 6 小时后，用 PBS 缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜分别采集两种细胞成像标记数据。接下来，用波长为 400-800 nm，光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。分别在细胞培养箱中继续孵育 24 小时。

用酶标仪检测前列腺正常细胞和 LNCaP 前列腺癌细胞的成活率。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用：模型为皮下接种好 LNCaP 前列腺癌细胞的裸鼠。当 LNCaP 前列腺癌肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将浓度为 10 mg/mL、表面修饰 A10 2'-氟嘧啶 RNA 核酸适体的 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点采用静脉注射的方式注入 200 μL 到小鼠体内中，3 小时后，用活体成像系统采集体内成像标记效果。接下来，用波长为 632 nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的激光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射修饰后的 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为 2×10<sup>5</sup>cfu/mL 的金黄色葡萄球菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 Se、N 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算金黄色葡萄球菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PT2 的结构式如下：



。

#### 实施例 4

一种 S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PT5 和 10mg 聚合物 PPP1 混合的固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5M 磷酸水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 200℃，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5

M的罗丹明B水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌2小时，用波长为400~800nm的450W氘灯光照射，光能量为1000mW/cm<sup>2</sup>，每间隔2分钟取出2mL溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明B在553nm处吸光度的变化。

上述S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将500mg S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到100mL含有10wt%甲醇的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用450W氘灯光照，光的波长为400~800nm，能量为1500mW/cm<sup>2</sup>，时间为180分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧化噻吩(PEDOT)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)按照重量比1:25混合后，旋涂在氧化铟锡(ITO)透明玻璃上，厚度约30纳米，作为空穴传输辅助层。将聚3-己基噻吩(P3HT)和S、N、P双原子掺杂的碳量子点按照重量比10:1溶解在氯苯溶液中，在每分钟2000转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为70-90纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上Al电极，140℃退火10分钟后，制成了S、N、P原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安(I-V)特性。

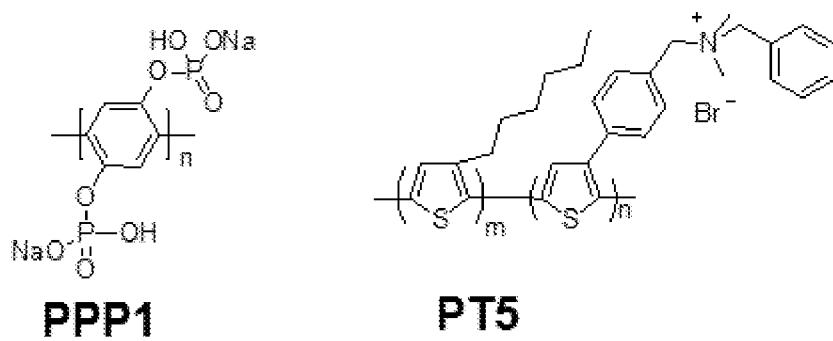
上述S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将氧化锌纳米管、聚乙二醇20000和水按照重量比25:10:65的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的FTO导电玻璃上。将FTO导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到500℃并保温120分钟，除去薄膜内部的有机物。经过500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到80℃，浸入50mg/mL S、N、P三原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡48小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安(I-V)特性。

上述S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像标记及光动力学治疗中的应用：采用的模型为XPA1胰腺癌细胞。在无光照条件下，分别将XPA1胰腺癌细胞浓度为20ug/mL的S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育10小时后，用PBS缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜观察细胞成像标记效果。接下来，用波长为400-800nm，光强度为50mW/cm<sup>2</sup>的可见光照射20分钟。在细胞培养箱中继续孵育24小时。用酶标仪检测XPA1胰腺癌细胞的成活率。

上述S、N、P三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记及光动力

学治疗中的应用：模型为皮下接种 XPA1 胰腺癌细胞的裸鼠。当 XPA1 胰腺癌肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将 20 mg/mL 的 S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 200 μL 到肿瘤中，1 小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 120 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 S、N、P 三原子掺杂的水溶性红色荧光碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 S、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为 2×10<sup>5</sup>cfu/mL 的大肠杆菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 1.0 mg/mL 的 S、N、P 三原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 150 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算大肠杆菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PPP1 和 PT5 的结构式如下：



### 实施例 5

一种 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 5mg 聚合物 PT8 固体粉末放入烧杯，加入 40 mL 浓度为 1 M 氢氧化钾水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 250℃，反应时间 36 小时，冷却后分离提纯，得到 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 800 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2

分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 1000 mg Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 三乙醇胺的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 钨灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 1200 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧化噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将 C70PCBM 和 Se、N 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 Se、N 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

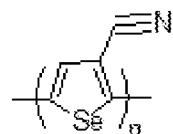
上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米管、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL Se、N 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 60 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用：采用的模型为 PC3 前列腺癌细胞和前列腺正常细胞。在无光照条件下，分别将 PC3 前列腺癌细胞、前列腺正常细胞和浓度为 20 ug/mL 的表面修饰叶酸的 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 6 小时后，用 PBS 缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜分别采集两种细胞成像标记数据。接下来，用波长为 400-800 nm，光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。分别在细胞培养箱中继续孵育 24 小时。用酶标仪检测 PC3 前列腺癌细胞和前列腺正常细胞的成活率。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用：模型为皮下接种好 PC3 前列腺癌细胞的裸鼠。当 PC3 前列腺癌细

胞肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将浓度为 10 mg/mL、表面修饰叶酸的 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点采用静脉注射的方式注入 200 μL 到小鼠体内中，3 小时后，用活体成像系统采集体内成像标记效果。接下来，用波长为 632 nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的激光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射修饰后的 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 Se、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的金黄色葡萄球菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 Se、N 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算金黄色葡萄球菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PT8 的结构式如下：



**PT8**

。

### 实施例 6

一种 N 原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 30 mg 聚合物 PT6 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5M 氢氧化钾水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 210℃，反应时间 10 小时，冷却后分离提纯，得到 N 原子掺杂的碳量子点。

（吸收光谱和荧光光谱如图 1a）

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg N 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 300 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL

溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 500 mg N 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 三乙醇胺的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 钨灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 500 mW/cm<sup>2</sup>,时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 N 原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1 溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 N 原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米管、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃ 并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃ 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL N 原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

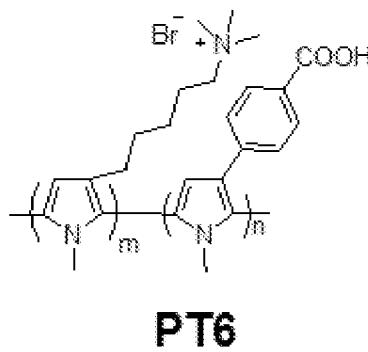
上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像标记及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 SCC25 舌癌细胞。在无光照条件下，将 SCC25 舌癌细胞和浓度为 20 ug/mL 的 N 原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液孵育 24 小时，然后用 PBS 溶液冲洗两次，在共聚焦显微镜下观察细胞城乡标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 50mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 18 分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育 24 小时。用酶标仪测试 SCC25 舌癌细胞的成活率。

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 SCC25 舌癌细胞的裸鼠。当 SCC25 舌癌肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将 2 mg/mL 的 N 原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射

的方式注入 200  $\mu\text{L}$  到肿瘤中，2 小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 N 原子掺杂的水溶性红色荧光碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 N 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200  $\mu\text{L}$ 、浓度为  $2 \times 10^5 \text{cfu/mL}$  的噬菌体磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 2.0 mg/mL 的 N 原子掺杂的碳量子点溶液 10  $\mu\text{L}$ ，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 50mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算噬菌体的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。（如图 8）

聚合物 PT6 的结构式如下：



### 实施例 7

N、S 双原子掺杂的水溶性碳量子的制备方法，包括以下步骤：

将 50mg 聚合物 PF1 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 5M 氢氧化钠水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入微波反应器，反应温度控制在 250℃，反应时间 48 小时，冷却后分离提纯，得到 N、S 双原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 400 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分

钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 500 mg S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 乳酸的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 1500 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 S、N 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 S、N 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将氧化锌纳米管、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃ 并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃ 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL S、N 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

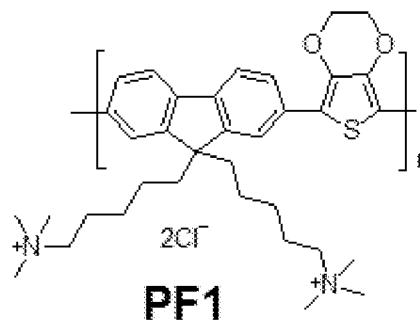
上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 MCF7 乳腺癌细胞。在无光照条件下，将 MCF7 乳腺癌细胞和浓度为 50 ug/mL 的 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 24 小时，用 PBS 缓冲溶液冲洗两次后，用共聚焦显微镜观察细胞成像标记效果。接下来，用波长为 632 nm，光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 激光照射 20 分钟后，在细胞培养箱中继续孵育 24 小时，用酶标仪检测 MCF7 乳腺癌细胞的成活率。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 MCF7 乳腺癌细胞的裸鼠。当 MCF7 乳腺癌肿瘤长大为 30~35mm<sup>3</sup> 的时候，将 6 mg/mL 的 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点

采用皮下注射的方式注入到肿瘤中，2 小时后，用活体成像系统采集体内成像标记效果。接下来，用波长为 632 nm，光强度为 200 mW/cm<sup>2</sup> 的激光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计三组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；第二组仅注射 S 原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照；第三组只光照，每组 10 个裸鼠模型。

上述 S、N 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的大肠杆菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 S、N 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 200 mW/cm<sup>2</sup> 的激光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算大肠杆菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。

聚合物 PF1 的结构式如下：



。

### 实施例 8

P 原子掺杂的水溶性碳量子的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PPP1 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5M 磷酸水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 500℃，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 P 原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 P 原子的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有毒污染物上的应用：将 100 mg P 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的甲基橙水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 900 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定甲基橙在 463 nm 处吸光度的变化。

上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 900 mg P 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 硫化钠的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 1000 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 P 原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1 溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 P 原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

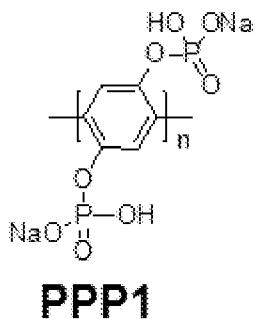
上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将氧化锌纳米线、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃ 并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃ 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL P 原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 Hep2 喉癌细胞。在无光照条件下，将 Hep2 喉癌细胞和浓度为 200 ug/mL 的 P 原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 4 小时，然后用 PBS 缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜观察细胞标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育 48 小时。用酶标仪检测 Hep2 喉癌细胞的成活率。

上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 Hep2 喉癌细胞的裸鼠。当 Hep2 喉癌细胞肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将 2 mg/mL 的 P 原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 100 μL 到肿瘤中，2 小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用

波长为 400-800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的可见光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 P 原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 P 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的梅毒螺旋体磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 1.0 mg/mL 的 P 原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光或激光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算梅毒螺旋体的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PPP1 的结构式如下：



### 实施例 9

Se 原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 20 mg 聚合物 PT3 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5 mM 氢氧化钾水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 200℃，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点。（吸收光谱和荧光光谱如图 1b）

上述 Se 原子的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg Se 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 钨灯光照射，光能量为 100 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的

应用：将 800 mg Se 原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 碘化钾的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 500 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 Se 原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 Se 原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米线、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃ 并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃ 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL Se 原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 50 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

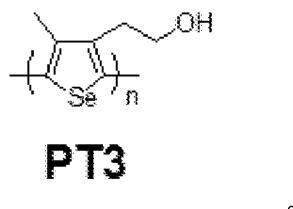
上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 KU7 膀胱癌细胞。在无光照条件下，将 KU7 膀胱癌细胞和浓度为 200 ug/mL 的 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 12 小时，然后用 PBS 缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜观察细胞标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 200 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育 48 小时。用酶标仪检测 KU7 膀胱癌细胞的成活率。

上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 KU7 膀胱癌细胞的裸鼠。当 KU7 膀胱肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将 3 mg/mL 的 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 100 μL 到肿瘤中，1 小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 15 分钟。每天一次，治疗两天。

用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 Se 原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的霉菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.3 mg/mL 的 Se 原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算霉菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。

聚合物 PT3 的结构式如下：



### 实施例 10

S、Si 双原子掺杂的碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PT4 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5 M 氢氧化钾水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入微波反应器，反应温度控制在 250°C，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 S、Si 双原子掺杂的碳量子点。

上述 S、Si 双原子的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg S、Si 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 100 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 S、Si 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 150 mg S、Si 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10 wt% 亚硫酸钠的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 700

mW/cm<sup>2</sup>,时间为180分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

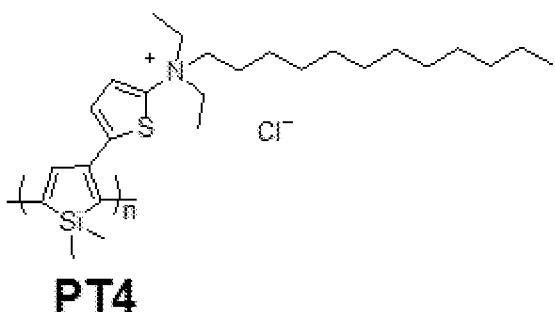
上述S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧化噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比1:25混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约30纳米，作为空穴传输辅助层。将聚3-己基噻吩（P3HT）和S、Si双原子掺杂的碳量子点按照重量比10:1溶解在氯苯溶液中，在每分钟2000转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为70-90纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上Al电极，140℃退火10分钟后，制成了S、Si双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将氧化锌纳米棒、聚乙二醇20000和水按照重量比25:10:65的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的FTO导电玻璃上。将FTO导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到500℃并保温120分钟，除去薄膜内部的有机物。经过500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到80℃，浸入50mg/mL S、Si双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡48小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为SN12C肾癌细胞。在无光照条件下，将SN12C肾癌细胞和浓度为200ug/mL的S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育24小时，然后用PBS缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜观察细胞标记效果。接下来，用波长为400-800nm，光强度为100mW/cm<sup>2</sup>可见光照射20分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育48小时。用酶标仪检测SN12C肾癌细胞的成活率。

上述S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好SN12C肾癌细胞的裸鼠。当SN12C肾癌肿瘤长大为30-35mm<sup>3</sup>的时候，将5mg/mL的S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入100μL到肿瘤中，1小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用波长为400-800nm，光强度为100mW/cm<sup>2</sup>可见光照射15分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射S、Si双原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组10个裸鼠模型。

上述 S、Si 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200 uL、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的金黄色葡萄球菌磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 0.5 mg/mL 的 S、Si 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 200 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算金黄色葡萄球菌的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PT4 的结构式如下：



。

### 实施例 11

Se、N、P 三原子掺杂的碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10 mg 聚合物 PT3 和 10 mg 聚合物 PPV1 固体粉末放入烧杯，加入 40 mL 浓度为 0.5M 氢氧化钠水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入圆底烧瓶，油浴加热，反应温度控制在 250°C，反应时间 12 小时，冷却后分离提纯，得到 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点。

上述 Se、N、P 三原子的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的亚甲基蓝水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照射，光能量为 600 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定亚甲基蓝在 650 nm 处吸光度的变化。

上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 200 mg Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 乳酸的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为

1200 mW/cm<sup>2</sup>,时间为 180 分钟,产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用:将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)按照重量比 1: 25 混合后,旋涂在氧化铟锡(ITO)透明玻璃上,厚度约 30 纳米,作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩(P3HT)和 Se、N、P 三原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中,在每分钟 2000 转速条件下,旋涂到空穴传输辅助层上,厚度为 70-90 纳米,用作有源层,最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极,140°C 退火 10 分钟后,制成了 Se、N、P 三原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安(I-V)特性。

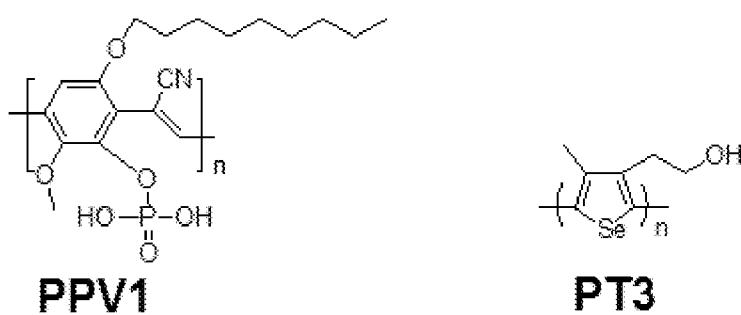
上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用:将二氧化钛纳米棒、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料,旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500°C 并保温 120 分钟,除去薄膜内部的有机物。经过 500°C 烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80°C,浸入 50 mg/mL Se、N、P 三原子掺杂的碳量子点水溶液中,在室温避光条件下浸泡 48 小时,然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池,测量电池在有光照和无光照条件下的伏安(I-V)特性。

上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用:体外光动力学治疗采用的模型为 TOV21 卵巢癌细胞。在无光照条件下,将 TOV21 卵巢癌细胞和浓度为 100 ug/mL 的 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 4 小时,然后用 PBS 缓冲溶液冲洗两次,用共聚焦显微镜观察细胞标记效果。接下来,用波长为 400-800nm,光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育 48 小时。用酶标仪检测 TOV21 卵巢癌细胞的成活率。

上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用:体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 TOV21 卵巢癌细胞的裸鼠。当 TOV21 卵巢癌肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候,将 8 mg/mL 的 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 50 μL 到肿瘤中,2 小时后,用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来,用波长为 400-800nm,光强度为 120 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。每天一次,治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片,用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验:一组仅注射生理盐水,让肿瘤自然生长;另一组仅

注射 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 Se、N、P 三原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200  $\mu$ L、浓度为  $2 \times 10^5$  cfu/mL 的噬菌体磷酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 1.5 mg/mL 的 Se、N、P 三原子掺杂的碳量子点溶液 10  $\mu$ L，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 120 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算噬菌体的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PPV1 和 PT3 的结构式如下：



### 实施例 12

S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点的制备方法，包括以下步骤：

将 10mg 聚合物 PT7 固体粉末放入烧杯，加入 40mL 浓度为 0.5M 氢氧化钠水溶液，混合均匀；将混合均匀的反应液转入水热反应釜，反应温度控制在 180℃，反应时间 24 小时，冷却后分离提纯，得到 S、As 双原子掺杂的水溶性荧光碳量子点。

上述 S、As 双原子的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在降解环境中有机污染物上的应用：将 100 mg As、S 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 浓度为 10-5 M 的罗丹明 B 水溶液中，然后将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，搅拌 2 小时，用波长为 400~800nm 的 450W 氙灯光照，光能量为 400 mW/cm<sup>2</sup>，每间隔 2 分钟取出 2 mL 溶液，用紫外-可见光谱仪测定罗丹明 B 在 553 nm 处吸光度的变化。

上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光催化剂在光催化裂解水制备氢气上的应用：将 50 mg As、S 双原子掺杂的水溶性碳量子点扩散到 100 mL 含有 10wt% 三乙醇胺的水中，将混合溶液转移到带冷凝装置、可密闭封口的石英容器中，通入高纯氮气完全除去水中的溶解氧。然后，用 450W 氙灯光照，光的波长为 400~800nm，能量为 800 mW/cm<sup>2</sup>，时间为 180 分钟，产生的氢气用气相色谱在线分析。

上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型电子受/给体材料构建有机聚合物太阳能电池上的应用：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）按照重量比 1: 25 混合后，旋涂在氧化铟锡（ITO）透明玻璃上，厚度约 30 纳米，作为空穴传输辅助层。将聚 3-己基噻吩（P3HT）和 S、As 双原子掺杂的碳量子点按照重量比 10: 1-溶解在氯苯溶液中，在每分钟 2000 转速条件下，旋涂到空穴传输辅助层上，厚度为 70-90 纳米，用作有源层，最后用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了 S、As 双原子掺杂的碳量子点用作新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

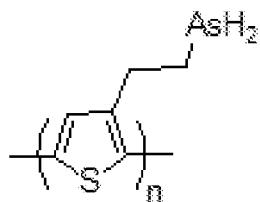
上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在量子点敏化太阳能电池中的应用：将二氧化钛纳米棒阵列、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FTO 导电玻璃上。将 FTO 导电玻璃连接的二氧化钛薄膜升温到 500℃并保温 120 分钟，除去薄膜内部的有机物。经过 500℃烧结过后的导电玻璃电极冷却到 80℃，浸入 50 mg/mL S、As 双原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡 48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池。在电池中滴加电解液完成整个电池，测量电池在有光照和无光照条件下的伏安（I-V）特性。

上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体外成像及光动力学治疗中的应用：体外光动力学治疗采用的模型为 HT29 结肠癌细胞。在无光照条件下，将 HT29 结肠癌细胞和浓度为 100 ug/mL 的 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点在细胞培养液中孵育 4 小时，然后用 PBS 缓冲溶液冲洗两次，用共聚焦显微镜观察细胞标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 50 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。然后在细胞培养箱中继续孵育 48 小时。用酶标仪检测 HT29 结肠癌细胞的成活率。

上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在体内成像及光动力学治疗中的应用：体内光动力学治疗的模型为皮下接种好 HT29 结肠癌细胞的裸鼠。当 HT29 结肠癌肿瘤长大为 30-35mm<sup>3</sup> 的时候，将 5 mg/mL 的 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点采用皮下注射的方式注入 50 μL 到肿瘤中，2 小时后，用活体成像系统观察体内成像标记效果。接下来，用波长为 400-800nm，光强度为 150 mW/cm<sup>2</sup> 可见光照射 20 分钟。每天一次，治疗两天。用数码相机采集光动力学治疗后裸鼠及肿瘤照片，用游标卡尺记录肿瘤的大小。设计两组对比试验：一组仅注射生理盐水，让肿瘤自然生长；另一组仅注射 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点，不光照。每组 10 个裸鼠模型。

上述 S、As 双原子掺杂的水溶性碳量子点作为新型光敏剂在抗菌材料上的应用：将 200

uL、浓度为  $2 \times 10^{11}$  pfu/mL 的烟草花叶病毒酸盐缓冲溶液加到无菌的 24 孔板中，加入浓度为 1.0 mg/mL 的 As、S 双原子掺杂的碳量子点溶液 10uL，在黑暗中震荡培养 0.5 小时，用波长为 400~800nm，光强度为 150 mW/cm<sup>2</sup> 的模拟太阳光照射 10 分钟后，将 24 孔板中的混合溶液转移到含有培养基的琼脂盘上，用菌落计数法计算烟草花叶病毒的成活率。另外，设计两组对照实验：一组是磷酸盐缓冲溶液和菌悬液混合，不光照；另一组是磷酸盐缓冲溶液、碳量子点水溶液和菌悬液混合，不光照。聚合物 PT7 的结构式如下：



**PT7**

。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

## 权利要求书

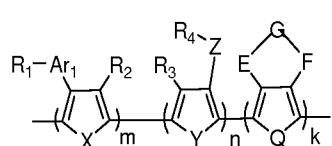
1、一种杂原子掺杂的多功能碳量子点的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 向共轭聚合物中加入 0.01~1000 倍共轭聚合物质量、0~1M 的酸或碱的水溶液，混合均匀，得到反应液；

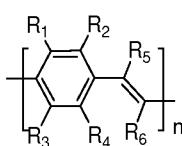
2) 将反应液加热到 100℃~500℃，反应 1~48 小时；

3) 反应完后自然冷却，收集反应液，分离提纯，得到杂原子掺杂的多功能碳量子点。

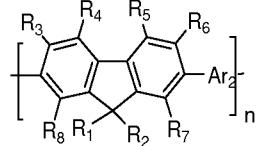
2、根据权利要求 1 的利用共轭聚合物制备碳量子点的方法，其特征在于，所述共轭聚合物选自具有以下结构式的共轭聚合物中的一种或多种：



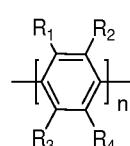
PT



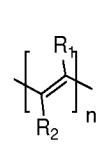
PPV



PF



PPP



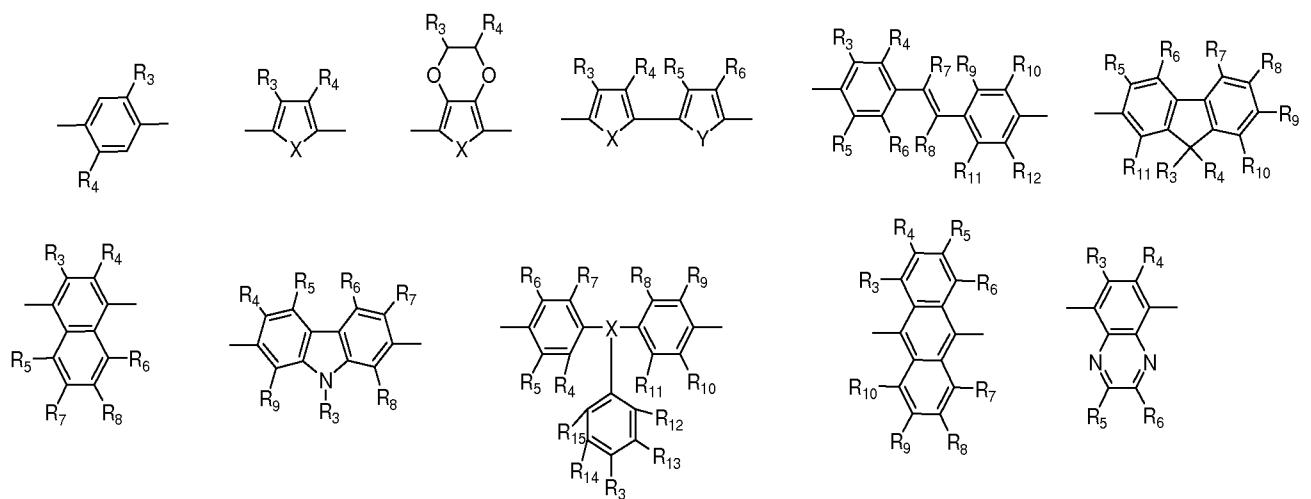
PE

式中：

结构式 PT 中，m、n 和 k 为 0~10000 的自然数，m、n 和 k 不同时为 0；结构式 PPV、PF、PPP、PE 中，n 为 1~10000 的自然数；

其中：Ar<sub>1</sub> 为呋喃，噻吩，硒吩，吡咯，吡啶，苯，萘，蒽，芘，吲哚，香豆素，荧光素，咔唑，罗丹明，氰基染料，芴或喹啉；

其中：Ar<sub>2</sub> 为下列结构式中的一种：



；

其中：X，Y，Q，E，F，分别或同时独立的为 O、N、S、Si、Se、P、As、Ge、Gd、B、Sb、Te、N-R<sub>5</sub> 或 Si-R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>；

其中：Z，G，R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub>，R<sub>6</sub>，R<sub>7</sub>，R<sub>8</sub>，R<sub>9</sub>，R<sub>10</sub>，R<sub>11</sub>，R<sub>12</sub>，R<sub>13</sub>，R<sub>14</sub>，R<sub>15</sub>分别或者同时独立为氢原子、1~18个碳的烷基、羟基、巯基、羧基、氨基、酰胺、酸酐、氰基、烯基、炔基、芳基、酯基、醚基、季铵盐、磺酸盐、磷酸盐或聚乙二醇基。

3、根据权利要求1的制备方法，其特征在于，步骤1)中，所述酸选自下列酸中的一种或多种：盐酸、次氯酸、高氯酸、氢溴酸、次溴酸、高溴酸、碘酸、次碘酸、高碘酸、氢氟酸、硼酸、硝酸、亚硝酸、醋酸、柠檬酸、硫酸、次硫酸、碳酸、磷酸、焦磷酸、次磷酸。

4、根据权利要求1的制备方法，其特征在于，步骤1)中，所述碱选自下列碱中的一种或多种：碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、氨水。

5、根据权利要求1的制备方法，其特征在于，步骤2)中，所述反应液加热是在油浴加热、微波反应器、超声波反应器或水热反应釜中进行。

6、根据权利要求1的制备方法，其特征在于，步骤2)中，反应温度优选为150℃~300℃，反应时间优选为5~20小时。

7、一种如权利要求1~6中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光催化剂在降解有机污染物中的应用，其特征在于，包括如下步骤：将权利要求1~6中任一方法制得的浓度为5~1000mg/mL的杂原子掺杂的多功能碳量子点溶液2mL和有机污染物按照体积比1:10~50混合均匀，搅拌1~5个小时，然后用氙灯光照，波长为400~800nm照射，能量为300~1500mW/cm<sup>2</sup>。

8、根据权利7所述的应用，其特征在于：所述有机污染物包括甲醛、甲醛同系物、乙醛、乙醛同系物、苯、苯同系物或残留在工业废水中的有机染料。

9、根据权利8所述的应用，其特征在于：所述有机染料包括罗丹明B、甲基橙或亚甲基蓝。

10、一种如权利要求1~6所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光催化剂在裂解水制备氢气中的应用，其特征在于，包括如下步骤：将权利要求1~6中任一所述方法制得的杂原子掺杂的水溶性碳量子点10~1000mg扩散到100mL含有10wt%牺牲试剂的水中，将混合溶液转移到容器中，通入高纯氮气；然后，用氙灯光照，光的波长为400~800nm，能量为200~2000mW/cm<sup>2</sup>，时间为180分钟。

11、根据权利10所述的应用，其特征在于：所述的牺牲试剂为三乙醇胺、甲醇、亚硫酸钠、硫化钠、碘化钾、乙二胺四乙酸钠、乳酸或硝酸银。

12、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型电子受/给体材料在构建有机聚合物太阳能电池中的应用，其特征在于，包括如下步骤：将导电聚合物聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐按照重量比 1: 5~50 混合后，旋涂在氧化铟锡透明玻璃上作为空穴传输辅助层；将有机聚合物和权利要求 1-6 中任一方法制得的杂原子掺杂的碳量子点按照重量比 2~50: 1 溶解在氯苯溶液中旋涂到空穴传输辅助层上用作有源层，用真空蒸镀机蒸镀上 Al 电极，140℃退火 10 分钟后，制成了杂原子掺杂的碳量子点作为新型电子受体材料构建的有机聚合物太阳能电池。

13、根据权利要求 12 所述的应用，其特征在于：所述有机聚合物包括 3-己基噻吩、3-己基噻吩衍生物、聚对苯亚乙烯、聚对苯亚乙烯衍生物、聚乙炔、聚乙炔衍生物、聚[2, 3-双- (3-辛烷氧基苯基) 噻唑啉-5, 8-二基-交替-噻吩-2, 5-二基]、聚[2, 3-双- (3-辛烷氧基苯基) 噻唑啉-5, 8-二基-交替-噻吩-2, 5-二基]衍生物或富勒烯；优选地，所述富勒烯包括 C<sub>60</sub>PCBM、C<sub>60</sub>PCBM 衍生物、C<sub>70</sub>PCBM、C<sub>70</sub>PCBM 等富勒烯衍生物。

14、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型敏化剂在构建量子点敏化太阳能电池中的应用，其特征在于，包括如下步骤：将二氧化钛或氧化锌、聚乙二醇 20000 和水按照重量比 25: 10: 65 的比例混合制成白色均匀粘稠的浆料，旋涂到表面清洁的 FT0 导电玻璃上，升温到≥500℃除去薄膜内部的有机物；将前述加热除去有机物的导电玻璃作为电极浸入 2~200 mg/mL 杂原子掺杂的碳量子点水溶液中，在室温避光条件下浸泡≥48 小时，然后取出与热蒸发制备得到的铂电极组装成电池；在电池中滴加电解液完成整个电池，构成碳量子点敏化太阳能电池。

15、根据权利要求 14 所述的应用，其特征在于：所述的二氧化钛或氧化锌为纳米粒子、纳米球、纳米空心球、纳米棒、纳米线、纳米管、纳米线或纳米管阵列。

16、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体外成像标记及光动力学治疗中的应用。

17、根据权利要求 16 的应用，其特征在于，包括以下步骤：在无光照条件下，取权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 5~200 ug/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点和癌细胞在细胞培养液中孵育 2~24 小时，然后用磷酸盐缓冲溶液洗涤两次，在共聚焦显微镜下观察细胞成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 可见光或激光照射癌细胞 10~20 分钟，治疗。

18、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内成像标记及光动力学治疗中的应用。

19、根据权利要求 18 所述的应用，其特征在于，包括以下步骤：将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 0.01~10 mg/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点采用皮下注射的方式注入到肿瘤中，用活体成像系统采集体内成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 的可见光或激光照射肿瘤处 10~20 分钟，治疗。

20、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体外靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。

21、根据权利要求 20 所述的应用，其特征在于，包括以下步骤：将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 5~200 ug/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点和能够特异性识别癌细胞的靶向分子偶联后，在无光照条件下，分别与癌细胞和正常细胞在细胞培养液中孵育 2~24 小时，然后用磷酸盐缓冲溶液洗涤两次，在共聚焦显微镜下观察不同细胞成像标记效果；用波长为 400~800 nm，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 可见光或激光照射癌细胞 10~20 分钟，治疗。

22、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新型光敏剂在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的应用。

23、根据权利要求 22 所述的应用，其特征在于，包括以下步骤：将权利要求 1-6 中任一方法制得的浓度为 0.01~10 mg/mL、体积为 10~2000uL 的杂原子掺杂的多功能碳量子点和能够特异性识别癌细胞的靶向分子偶联后，采用静脉注射的方式注入体内，观察到量子点聚集在肿瘤表面时，用波长为 400~800 nm、光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup> 的可见光或激光照射 10~20 分钟；治疗。

24、根据权利 18 或 22 所述的应用，其特征在于：所述的肿瘤为实体瘤和/或转移瘤。

25、根据权利要求 24 所述的应用，其特征在于：所述实体瘤和/或转移瘤，包括淋巴瘤、黑色素瘤、肾癌、皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌不同组织的肿瘤。

26、根据权利 17 或 21 所述的应用，其特征在于：所述的细胞包括淋巴瘤，皮肤癌、肺癌、颈癌、骨癌、前列腺癌、结肠癌、子宫颈癌、乳癌、脑癌、肝癌、胰腺癌、喉癌、甲状腺癌、膀胱癌、舌癌或食道癌不同组织的癌细胞及其相对应的正常细胞。

27、根据权利 21 或 23 所述的应用，其特征在于：所述的靶向分子包括叶酸、抗体、多肽或核酸适体。

28、一种如权利要求 1-6 中任一所述方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为新

型光敏剂在抗微生物材料中的应用。

29、根据权利要求 28 所述的应用，其特征在于，抗微生物时：杂原子掺杂的多功能碳量子点溶液的有效浓度为 0.01~5mg/mL；采用波长为 400~800nm 的激光或模拟太阳光照射 10~20 分钟，光强度为 50~1000 mW/cm<sup>2</sup>。

30、根据权利 28 或 29 所述的应用，其特征在于，所述微生物是指细菌、真菌或病毒。

31、根据权利 30 所述的应用，其特征在于，所述的细菌是指按照细菌形状分类的杆状、球形或螺旋状的各类细菌。

32、根据权利 30 所述的应用，所述的真菌是指霉菌、酵母菌、啤酒母菌、红曲霉素、假丝酵母、白色念珠菌、黄曲霉、白地霉或抗生菌。

33、根据权利 30 所述的应用，所述的病毒包括噬菌体、植物病毒或动物病毒。

34、根据权利要求 33 所述的应用，其特征在于：所述噬菌体包括细菌病毒；所述植物病毒包括烟草花叶病毒；所述动物病毒包括禽流感病毒、天花病毒、HIV、甲型肝炎病毒、乙型肝炎病毒、呼吸道病毒、肠道病毒或风疹病毒。

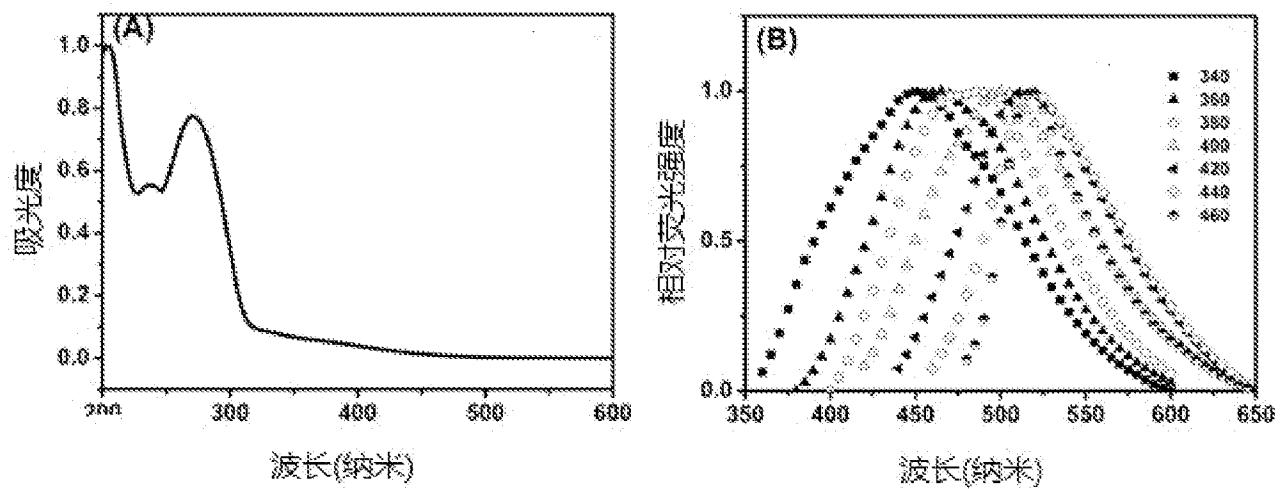


图 1a

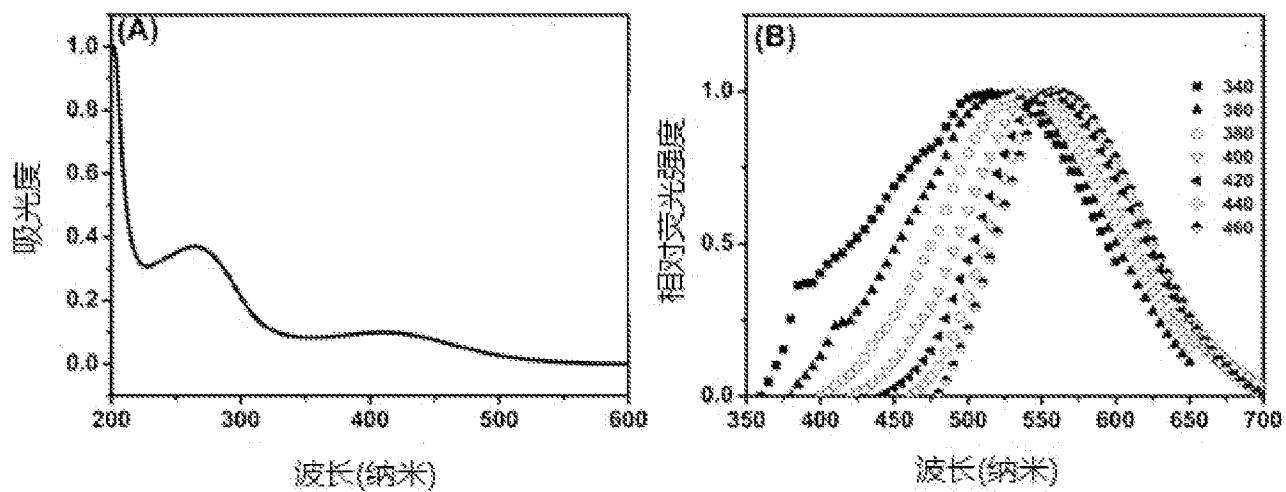


图 1b

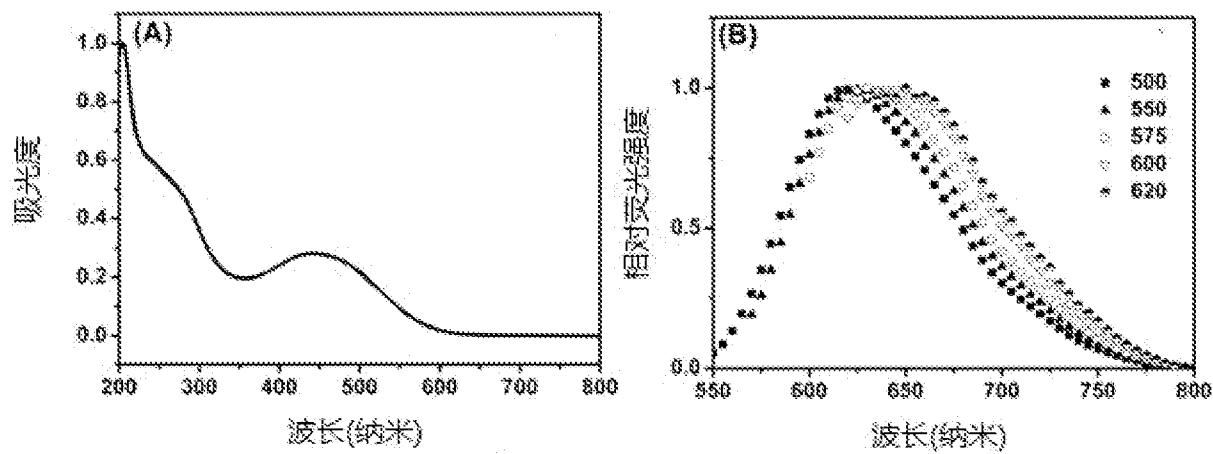


图 1c

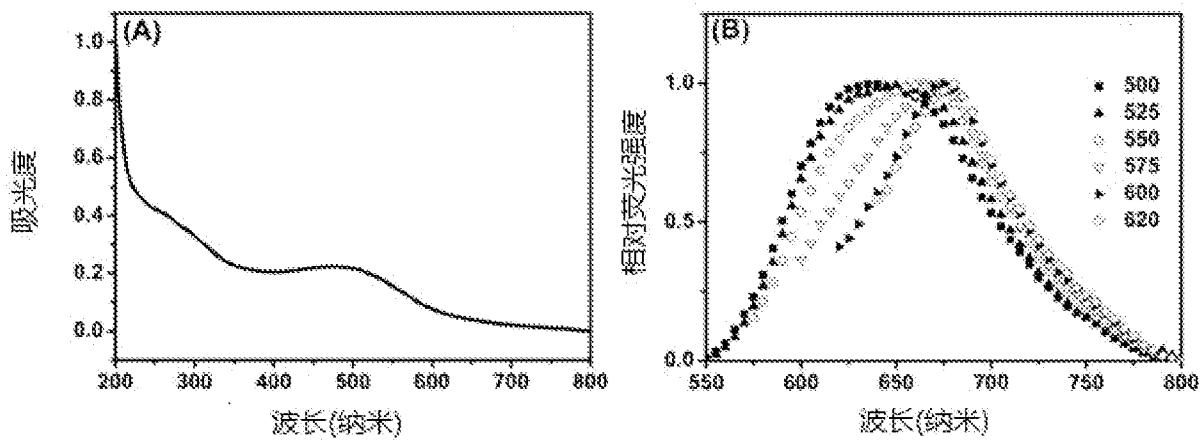


图 1d

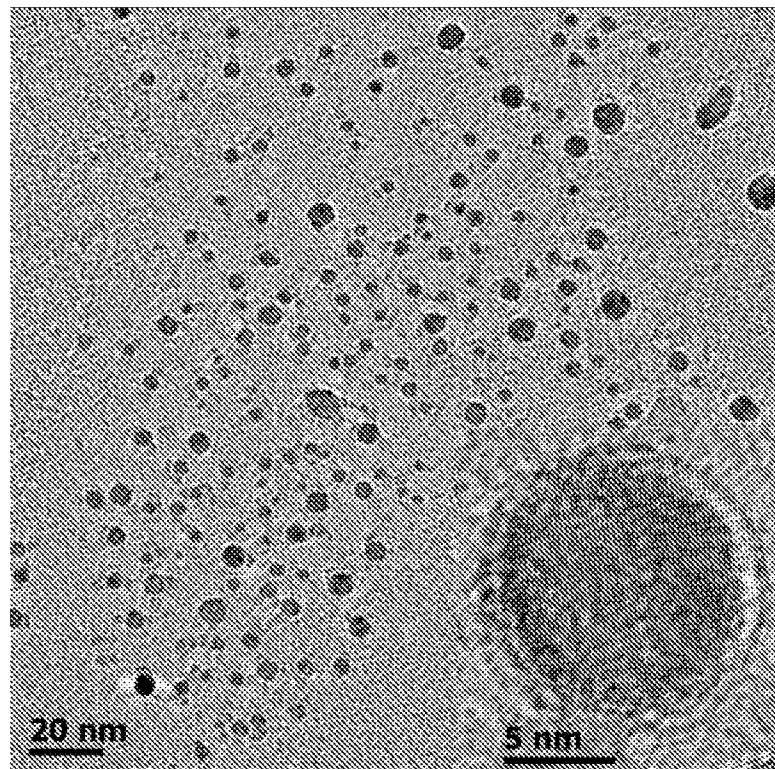


图 2

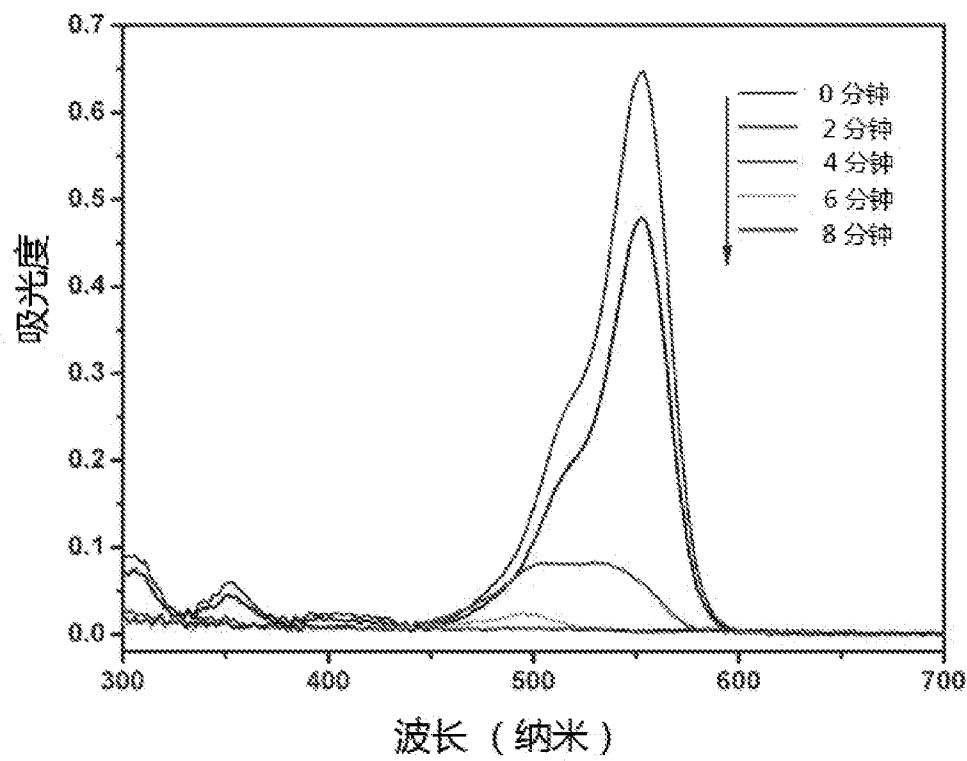


图 3

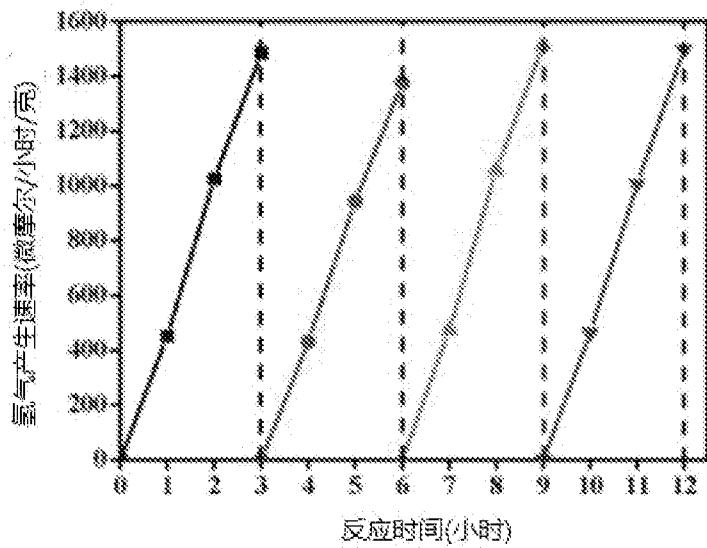
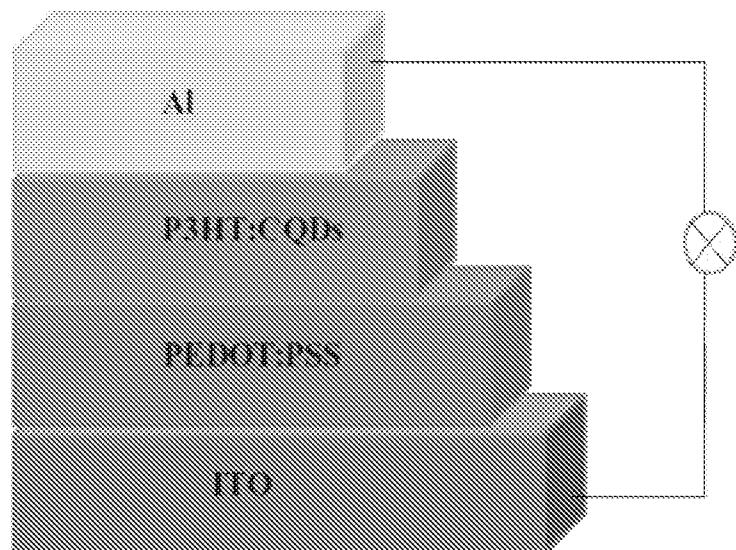
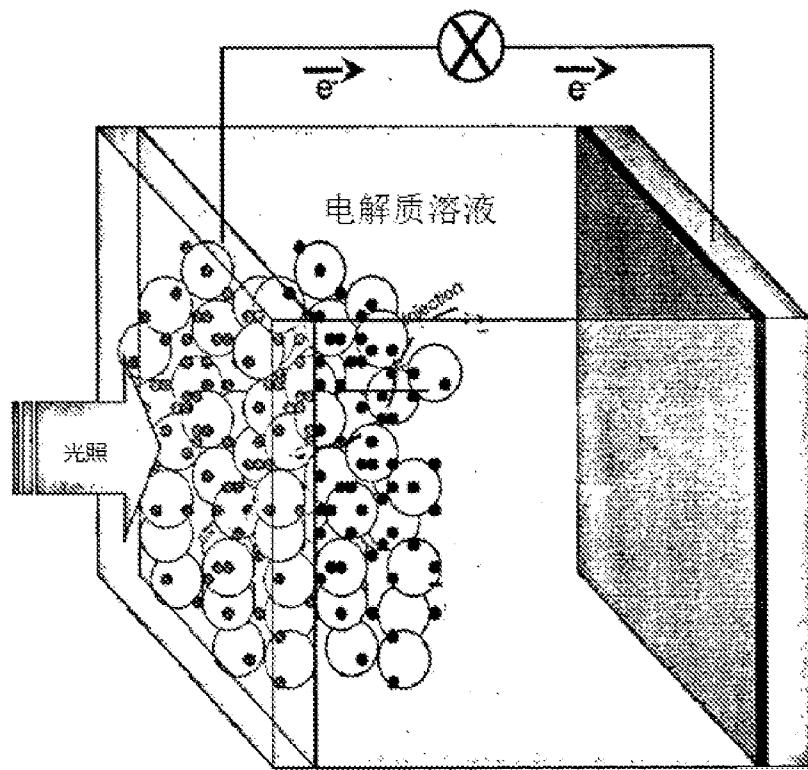


图 4



AI 铝电极, ITO: 氧化铟锡透明玻璃,  
P3HT:聚3-己基噻吩, CQDs: 杂原子掺杂的碳量子点  
PEDOT:聚乙撑二氧噻吩  
PSS:聚苯乙烯磺酸盐

图 5



□ FTO玻璃, ■ 铂电极, ○ 二氧化钛或氧化锌,  
● 杂原子掺杂的碳量子点,

图 6

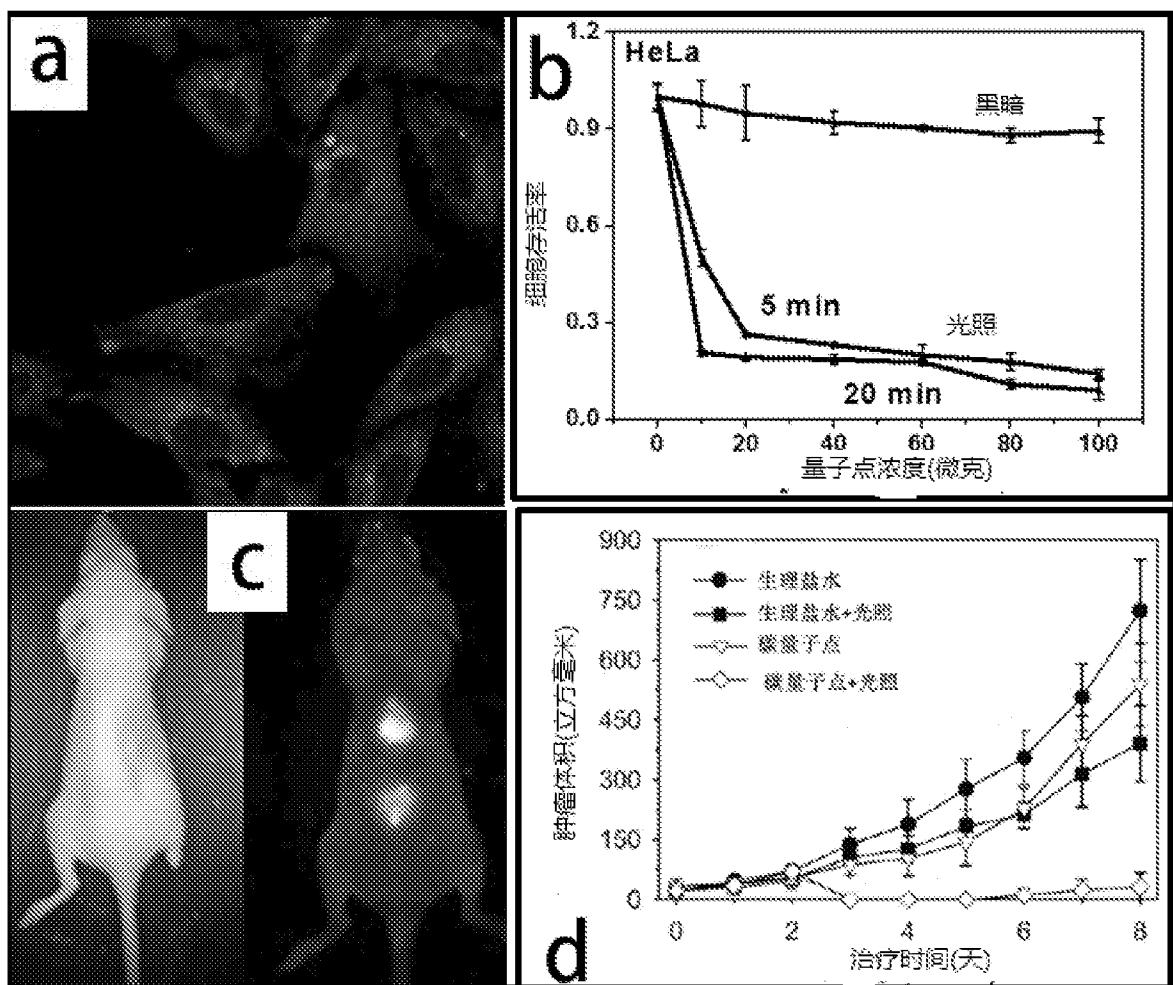
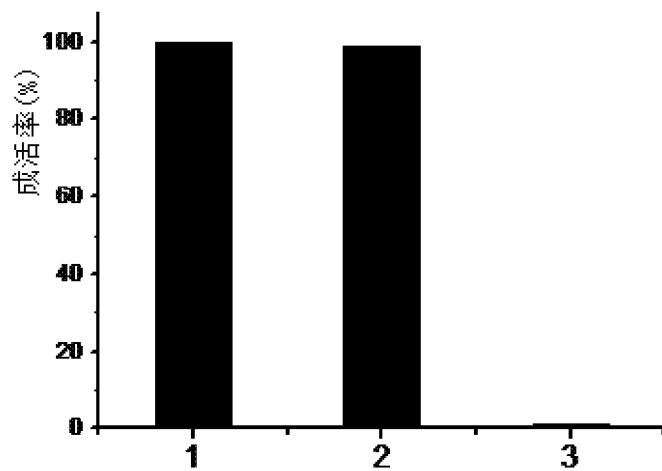


图 7



1: 磷酸盐缓冲溶液；2: 磷酸盐缓冲溶液+碳量子点；3: 磷酸盐缓冲溶液+碳量子点+光照

图 8



图 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/072230

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 31/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPPODOC, CNPAT, CNKI: carbon w quantum w dot?, quantum, carbon, dop???, aic, alkali, photocatalyst, pollut+, hydrogen, cell?, battery, photosens+, cancer, virus, bacteria

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102897745 A (CHINESE ACAD. SCI. TECH. INST. PHYSICS & CHE.) 30 January 2013 (30.01.2013) description, paragraphs [0005]-[0029]	1-6, 16-34
A	CN 102180459 A (UNIV. NORTH CHINA) 14 September 2011 (14.09.2011) description, paragraphs [0005]-[0011]	1-34
A	CN 102492724 A (UNIV. TIANJIN) 13 June 2012 (13.06.2012) description, paragraphs [0007]-[0014]	1-34
A	JP 2007-234962 A (FUJITSU LTD.) 13 September 2007 (13.09.2007) description, paragraphs [0012]-[0026]	1-34
A	WO 2008/060642 A2 (UNIV. NEW YORK STATE RES. FOUND.) 22 May 2008 (22.05.2008) description, paragraphs [0008]-[0013]	1-34

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 May 2013 (15.05.2013)Date of mailing of the international search report  
13 June 2013 (13.06.2013)Name and mailing address of the ISA  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

JIANG, Xufeng

Telephone No. (86-10) 82245472

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2013/072230

### Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: 18, 19, 22-25, 27

Because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority. Namely, the subject matter of claims 18-19 includes: subcutaneously injecting the carbon quantum dots into the tumor, using vivo imaging system to collect vivo labeling, then treating the tumor with laser or visible light irradiation. The subject matter of claims 22-25, 27 includes: coupling the carbon quantum dots with the targeting molecules which could specifically identify cancer cells, injecting the carbon quantum dots into the body with intravenous way, when finding that the quantum dots aggregate on the surface of the cancer, treating the cancer with laser or visible light irradiation. Obviously, the subject matter of claims 18, 19, 22-25, 27 relates to the method of treatment of the diseases by therapy and therefore does not warrant an international search. The opinion is based on the assumption that the title of the subject matter of claim 18 is restricted as that “a use of heteroatom doped multifunctional carbon quantum prepared according to any one method of claims 1-6 for manufacturing a new photosensitizer medicament for vivo imaging labeling and photodynamic therapy”, the subject matter of claim 22 is restricted as that “a use of heteroatom doped multifunctional carbon quantum prepared according to any one method of claims 1-6 for manufacturing a new photosensitizer medicament for vivo targeting imaging labeling and targeting photodynamic therapy”.

2.  Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3.  Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

### Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

#### Remark on protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2013/072230

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102897745 A	30.01.2013	None	
CN 102180459 A	14.09.2011	None	
CN 102492724 A	13.06.2012	None	
JP 2007-234962 A	13.09.2007	None	
WO 2008/060642 A2	22.05.2008	WO 2008/060642 A3 US 2010025662 A1 US 8003979 B2	02.04.2009 04.02.2010 23.08.2011

## 国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2013/072230**

**A. 主题的分类**

C01B31/02 (2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

**B. 检索领域**

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C01B31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI,EPODOC,CNPAT,CNKI: 中国科学院理化技术研究所,碳量子,量子,碳,掺杂,共轭,酸,碱,光催化,污染,氢气,电池,光敏剂,癌,细胞,菌,病毒,carbon w quantum w dot?,quantum,carbon,dop???,aic,alkali,photocatalyst,pollut+,hydrogen,Cell?,battery,photosens+,cancer,virus,bacteria

**C. 相关文件**

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN102897745A (中国科学院理化技术研究所) 30.1月 2013 (30.01.2013) 说明书第 0005-0029 段	1-6,16-34
A	CN102180459A (中北大学) 14.9月 2011 (14.09.2011) 说明书第 0005-0011 段	1-34
A	CN102492724A (天津大学) 13.6月 2012 (13.06.2012) 说明书第 0007-0014 段	1-34
A	JP2007-234962A (FUJITSU LTD.) 13.9月 2007 (13.09.2007) 说明书第 0012-0026 段	1-34
A	WO2008/060642A2 (UNIV. NEW YORK STATE RES. FOUND.) 22.5月 2008 (22.05.2008) 说明书第 0008-0013 段	1-34

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇

引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期 15.5月 2013 (15.05.2013)	国际检索报告邮寄日期 <b>13.6月 2013 (13.06.2013)</b>
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 <b>姜旭峰</b> 电话号码: (86-10) <b>82245472</b>

**第II栏 某些权利要求被认为是不能检索的意见(续第1页第2项)**

根据条约第17条(2)(a), 对某些权利要求未做国际检索报告的理由如下:

1.  权利要求: 18,19,22-25,27

因为它们涉及不要求本单位进行检索的主题, 即: 权利要求18,19的主题包括: 将碳量子点采用皮下注射的方式注入到肿瘤中, 用活体成像系统采集体内标记效果, 然后用可见光或激光照射肿瘤治疗。权利要求22-25,27的主题包括: 将碳量子点和能够特异性识别癌细胞的靶向分子偶联后, 采用静脉注射的方式注入体内, 观察到量子点聚集在肿瘤表面时, 用可见光或激光照射治疗。可见, 权利要求18,19,22-25,27的主题明显均是“疾病的治疗方法”, 属于国际检索被排除的主题。本检索报告是在预期权利要求18的主题修改为“一种如权利要求1-6中任一方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为制备在体内成像标记及光动力学治疗中的新型光敏剂药剂的应用”、权利要求22的主题修改为“一种如权利要求1-6中任一方法制得的杂原子掺杂的多功能碳量子点作为制备在体内靶向成像标记及靶向光动力学治疗中的新型光敏剂药剂的应用”基础上做出的。

2.  权利要求:

因为它们涉及国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,  
具体地说:

3.  权利要求:

因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则6.4(a)第2句和第3句的要求撰写。

**第III栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)**

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

1.  由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。

2.  由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本单位未通知缴纳任何附加费。

3.  由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。  
具体地说, 是权利要求:

4.  申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明; 包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明:  申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 适用时, 缴纳了异议费。

申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。  
 缴纳附加检索费时未提交异议书。

**国际检索报告**  
关于同族专利的信息

**国际申请号**  
**PCT/CN2013/072230**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102897745A	30.01.2013	无	
CN102180459A	14.09.2011	无	
CN102492724A	13.06.2012	无	
JP2007-234962A	13.09.2007	无	
WO2008/060642A2	22.05.2008	WO2008/060642A3 US2010025662A1 US8003979B2	02.04.2009 04.02.2010 23.08.2011