

樟子松基碳量子点的制备工艺优化

张禹姝¹, 胡妙言¹, 高诗雨¹, 孙天懿¹, 徐丽¹, 张温清², 徐长妍¹

(1.南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037; 2.靖江国林木业有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要: **目的** 将樟子松木材包装废弃物转化为荧光碳量子点, 为实现废弃樟子松木材包装的高值化综合利用探索一条新途径。**方法** 以60目樟子松木材包装废弃物为碳量子点前驱体, 分别以硫酸和乙二胺为硫和氮掺杂剂, 在温度为200℃、时间为10h的水热条件下合成樟子松基碳量子点。采用紫外可见分光光度计、荧光分光光度计、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱仪和X射线光电子能谱仪等表征手段, 研究原材料配比对所制备樟子松基碳量子点物理结构、化学结构和光学性质的影响, 并以碳量子点的荧光量子产率为评价指标, 优化樟子松基碳量子点的制备工艺。**结果** 所得硫氮掺杂碳量子点呈规则球形, 其平均粒径及粒径分布分别为4.30nm和2.01~6.63nm; 当原材料配比为 $m(\text{樟子松木粉}):m(\text{硫酸}):m(\text{乙二胺})=1:1:1$ 时, 合成的掺杂碳量子点的荧光最强、荧光量子产率最高。当樟子松木粉、去离子水、硫酸和乙二胺的质量比为1.250:50:1.250:1.250时, 掺杂碳量子点的荧光量子产率比未掺杂碳量子点的高约80倍。**结论** 将樟子松木材包装废弃物转化为荧光碳量子点, 是实现废弃樟子松木材包装的高值化综合利用的新途径。

关键词: 樟子松木材包装废弃物; 硫氮掺杂碳量子点; 荧光量子产率

中图分类号: TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)21-0040-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.21.006

Optimization of Preparation Process of Pinus Sylvestris-based Carbon Quantum Dots

ZHANG Yu-shu¹, HU Miao-yan¹, GAO Shi-yu¹, SUN Tian-yi¹, XU Li¹,
ZHANG Wen-qing², XU Chang-yan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Jingjiang Guolin Forest Co., Ltd., Jiangsu Taizhou 225300, China)

ABSTRACT: The work aims to transform the wood packaging waste of Pinus sylvestris into fluorescent carbon quantum dots, so as to explore a new way of realizing the high-value comprehensive utilization of waste wood packaging of Pinus sylvestris. The 60-mesh Pinus sylvestris wood packaging waste was used as the precursor of carbon quantum dots, and sulfuric acid and ethylenediamine were used as sulfur and nitrogen dopants to synthesize Pinus sylvestris-based carbon quantum dots under hydrothermal conditions of 200 °C for 10 h. The effects of raw material ratio on the physical structure, chemical structure and optical properties of Pinus sylvestris-based carbon quantum dots were studied by means of UV-Vis spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, transmission electron microscope, Fourier infrared spectrometer and X-ray photoelectron spectrometer. The preparation process of Pinus sylvestris-based carbon quantum dots was optimized with fluorescence quantum yield of carbon dots as the evaluation index. The obtained sulfur nitrogen doped carbon quantum dots were regular spherical, and their average particle size and particle size distribution were 4.30 nm and 2.01-6.63 nm, respectively. When the ratio of raw materials was Pinus sylvestris powder: sulfuric acid: ethylenedia-

收稿日期: 2021-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(32071703); 教育部青年人文社会科学研究基金(19YJC760132)

作者简介: 张禹姝(1996—), 女, 硕士生, 主攻生物质复合材料。

通信作者: 徐长妍(1967—), 女, 教授, 博士, 硕导, 主要研究方向为生物质包装材料。

mine=1:1:1 (weight ratio), the fluorescence of the doped carbon quantum dots was the strongest and the fluorescence quantum yield was the highest. When the weight ratio of *Pinus sylvestris* powder, deionized water, sulfuric acid and ethylenediamine was 1.250 : 50 : 1.250 : 1.250, the fluorescence quantum yield of doped carbon quantum dots was about 80 times higher than that of undoped carbon quantum dots. Converting the wood packaging waste of *Pinus sylvestris* into fluorescent carbon quantum dots is a new way to realize the high-value comprehensive utilization of waste wood packaging of *Pinus sylvestris*.

KEY WORDS: *Pinus sylvestris* wood packaging waste; sulfur and nitrogen doped carbon quantum dots; fluorescence quantum yield

樟子松 (*Pinus sylvestris* var. *mongolica*) 原产于中国大兴安岭和呼伦贝尔沙地, 其耐寒耐旱性强, 力学强度较大, 材质较强, 对酸、碱的抵抗力较大, 易加工, 易干燥, 被广泛用来制造轮船、桥梁、桩木、车辆、家具、木箱、木托盘、集装箱等^[1]。在包装领域, 樟子松木包装广泛用于机电设备、玻璃等笨重、易碎或需要特殊保护的产品的物流运输包装, 随之而来的是大量的樟子松木材包装废弃物。在资源和能源日益紧张的今天, 以直接焚烧获取能源为木材包装废弃物主要回收利用手段^[2-3]已经不能满足各行各业的需求。如何对诸如木材废弃包装进行高值化和功能化利用迫在眉睫。

在木材的三大素——纤维素、半纤维素和木质素中, 主要含碳、氢、氧等元素。基于木质素衍生物利用其羟基反应或者环苯基氢原子的置换反应可得到各种反应产物, 用作生物质基发光纳米材料方面具有独特优势^[4-5]。碳量子点 (Carbon Quantum Dots, CQDs) 是一种新型纳米发光炭材料, 具有无毒、生物相容性好、抗光漂白、荧光灵敏度高和荧光发射可调等优点, 在生物医学^[6-7]、荧光探针^[8]、细胞成像^[9-10]及防伪^[11-12]等领域具有广阔的应用潜力。木材具有生物质原材料的独特优势——来源广、无毒、可再生等^[13-14], 适合作为发光 CQDs 的碳源^[15]。刘一繁等^[16]以落叶松木粉为原料, 采用水热法制备了可用于 Fe^{3+} 检测的氮掺杂 CQDs, 并得出 Fe^{3+} 对落叶松 CQDs 具有选择性荧光静态猝灭作用的结论。作为一种生物质碳源, 木材化学结构的差异性导致木材 CQDs 的荧光量子产率低, 严重制约其后续应用^[17-18]。碳点功能化是提高生物质 CQDs 荧光量子产率的有效方式, 如 Zhu 等^[19]以柠檬酸和乙二胺为碳前体, 通过水热法选择不同合成温度, 合成了荧光量子产率高达 80% 的氮掺杂碳点。胡耀平^[20]以废弃食用油为碳源、浓硫酸为硫源, 制备了量子产率达 3.66% 的硫掺杂碳量子点, 高于以蜡烛灰和天然气灰为原料合成的碳点的荧光量子产率 (<1%)。由此可知, 多种杂原子掺杂可增强 CQDs 的表面改性作用, 对提高荧光量子产率具有协同作用。研究以樟子松木材包装废弃物为碳源, 以硫酸和乙二胺为硫、氮掺杂剂, 采用水热法制备硫氮共掺杂 CQDs, 并以 CQDs 的荧光量子产率为评价指标, 优化樟子松基 CQDs 的制备工艺。研究结果可为

木材包装废弃物的功能化和高值化利用提供参考。

1 实验

1.1 材料

主要材料: 樟子松木材包装废弃物 (靖江国林木业有限公司) 经粉碎、筛选, 得到 60 目的樟子松木粉; 使用的去离子水由南京林业大学包装工程实验室自制; 乙二胺 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) 和硫酸 (H_2SO_4) 均购置于南京化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯。

1.2 未掺杂 CQDs 的制备

制备未掺杂 CQDs 的实验方案见表 1。具体而言, 按照表 1 所示樟子松木粉和去离子水的质量比, 将去离子水加入木粉中, 搅拌 10 min 后, 将混合溶液放入内托为聚四氟乙烯的高温反应釜中, 并置于电热鼓风干燥箱 (101-1B 电热鼓风干燥箱, 上海秋佐科技仪器有限公司) 在 200 °C 时恒温水热反应 10 h。冷却至室温, 取出混合溶液。为除去反应液中的不溶性颗粒, 先采用微孔滤膜 (0.22 μm) 过滤混合溶液, 再进行离心处理 (H1650 台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司) 10 min, 离心机转速为 10 000 r/min。离心处理后得到的上清液即为 CQDs 溶液, 在日光下为黄色 (见图 1a), 分别命名为 1-CQDs—6-CQDs。将所得溶液采用冷冻干燥机 (BILON-FD12-50A 冷冻干燥机, 上海比朗仪器制造有限公司) 在 -53 °C 下冷冻干燥 3 d, 得到固态碳量子点, 用于后续碳量子点的表征。

表 1 未掺杂 CQDs 的实验方案
Tab.1 Experimental scheme of undoped CQDs

编号	料液比	樟子松木粉/g	去离子水/g
1-CQDs	1 : 10	5.000	50
2-CQDs	1 : 20	2.500	50
3-CQDs	1 : 30	1.667	50
4-CQDs	1 : 40	1.250	50
5-CQDs	1 : 50	1.000	50
6-CQDs	1 : 60	0.833	50

1.3 硫氮掺杂 CQDs 的制备

硫氮掺杂 CQDs 的实验方案见表 2。具体而言, 首先按照表 2 所示樟子松木粉、去离子水、硫酸和乙二胺的重量比, 先将硫酸沿烧杯壁慢慢注入去离子水中, 后分别加入樟子松木粉和乙二胺。然后, 按照 1.2 节所述步骤, 得到硫氮掺杂 CQDs 溶液, 在日光下分别呈现亮黄色和黑褐色, 分别命名为 7-CQDs—10-CQDs。

表 2 硫氮掺杂 CQDs 的实验方案
Tab.2 Experimental scheme of S/N-doped CQDs

编号	樟子松木粉/g	去离子水/g	硫酸/g	乙二胺/g
7-CQDs	1.250	50	1.250	0
8-CQDs	1.250	50	0	1.250
9-CQDs	1.250	50	1.250	1.250
10-CQDs	1.250	50	0.625	0.625

1.4 CQDs 的表征

采用透射电子显微镜 (JEM-2100F, 日本 JEOL 公司) 观察 CQDs 溶液中碳点的形貌、粒径及粒径分布。采用傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX 80 V, 德国 Bruker 公司) 测定碳量子点的红外光谱, 测试条件: 分辨率为 4 cm^{-1} , 波数为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS-Ultra DLD, 日本 Shimadzu 公司) 分析碳量子点的元素组成、元素含量及化学结构。采用紫外-可见吸收光谱仪 (Lambda 950, 美国珀金埃尔默公司), 在 360 nm 激发波长下观察碳量子点的吸光度及紫外吸收光谱, 扫描速率设置为 300 nm/min , 范围为 $200\sim 800\text{ nm}$, 狭缝为 4 nm 。使用荧光分光光度计 (LS55, 美国珀金埃尔默公司) 观察在 365 nm 下碳量子点的荧光性能, 并找出最佳激发波长, 激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均设置为 5 nm , 扫描速度为 300 nm/min 。碳量子点在紫外灯下照射使用紫外分析仪 (WFH-203B, 上海仪昕科学仪器有限公司) 在 365 nm 激发波长下所拍摄到的荧光碳量子点。

1.5 CQDs 的荧光量子产率

参照文献[21]测试 CQDs 的荧光量子产率 (Q_s)。具体而言, 以硫酸奎宁为标准物质 ($Q_f=54\%$)。首先, 将硫酸奎宁溶解在 $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中, 得到 $0.1\text{ }\mu\text{g/mol}$ 的混合溶液。然后, 配置 5 个不同稀释浓度梯度 (0、10、50、100、200 倍) 的 CQDs 和硫酸奎宁溶液为了最大程度地减少重吸收效果, 硫酸奎宁在 10 mm 荧光比色皿中的吸光度保持在 0.05 以下, 而 CQDs 的吸光度保持在 0.1 以下。

$$Q_s = Q_f \frac{I_s A_r N_s^2}{I_f A_s N_f^2} \quad (1)$$

式中: 下标 s 和 f 分别表示待测样品和参比溶液; Q 为 CQDs 的荧光量子产率; I 为荧光发射积分强度; A 为紫外-可见光的吸光度; N 为折射率。这里的荧光发射积分强度是指在激发波长为 $200\sim 800\text{ nm}$ 的范围内, 碳量子点发射波强度最大时荧光光谱的积分面积, 我们将此时的激发波长称为最佳激发波长。

2 结果与分析

2.1 CQDs 的荧光性能

2.1.1 未掺杂 CQDs 的荧光性能

图 1 为未掺杂 CQDs 溶液在可见光与紫外灯 (365 nm) 激发下的发光对比图。可见, 未掺杂 CQDs 在白光照射下呈明亮的黄色 (如图 1a), 而在 365 nm 紫外光照射下则呈现蓝绿色荧光 (如图 1b)。



图 1 未掺杂 CQDs 溶液在可见光与紫外光 (365 nm) 激发下的发光对比

Fig.1 Luminescence of undoped CQDs solution excited by visible and UV light (365 nm)

图 2 为未掺杂 CQDs (1-CQDs—6-CQDs) 在激发波长范围为 $220\sim 400\text{ nm}$ 时的发射光谱。

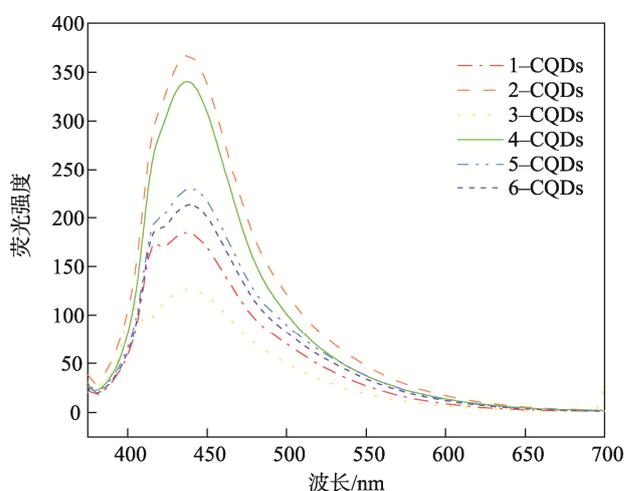


图 2 未掺杂 CQDs 溶液在波长为 360 nm 激发下的发光光谱

Fig.2 PL emission spectra of un-doped CQDs excited by 360 nm light

表 3 列出了未掺杂 CQDs 的荧光量子产率、最佳激发波长及其所对应的发射峰所处位置 (最强发射光的波长)。从表 3 中可以看出, 4-CQDs 的荧光量子产率最高, 为 0.51%, 所对应的最佳激发波长为 340 nm, 最强发射峰位于 432 nm 处。

表 3 未掺杂 CQDs 的荧光量子产率
Tab.3 Fluorescence quantum yield of undoped CQDs

编号	最佳激发波长/nm	最强发射峰位置/nm	荧光量子产率/%
1-CQDs	340	434.0	0.36
2-CQDs	340	436.5	0.35
3-CQDs	320	421.5	0.39
4-CQDs	360	432.0	0.51
5-CQDs	340	435.0	0.42
6-CQDs	340	435.0	0.35

综上所述, 未掺杂 CQDs 产率都较低 (<1%), 根据邓志琴等^[22]、杨玉洁等^[23]研究结果可知, 杂原子掺杂如硫、氮等都可以很好地提高荧光量子产率, 故选择 4-CQDs 进行杂原子掺杂, 并进行表征。

2.1.2 硫氮掺杂 CQDs 的荧光性能

图 3 为硫磷掺杂 CQDs 溶液在可见光与紫外灯 (365 nm) 激发下的发光对比图。可见, 硫磷掺杂 CQDs 在白光照射下呈亮黄色及褐色 (图 3a), 而在 365 nm 紫外光照射下呈现蓝色、绿色荧光 (图 3b)。

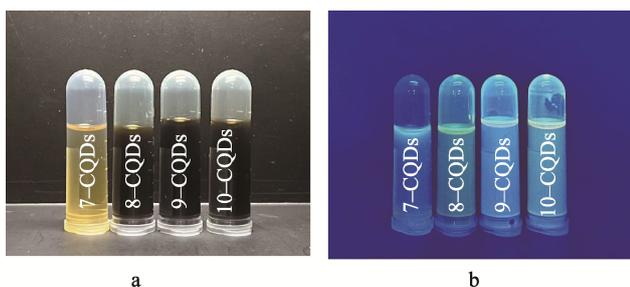


图 3 硫磷掺杂 CQDs 溶液在可见光与紫外光 (365 nm) 激发下的发光对比

Fig.3 Luminescence of S-doped, N-doped and S/N-doped CQDs solution excited by visible light and UV light (365 nm)

图 4 为硫氮掺杂 CQDs (7-CQDs~10-CQDs) 在激发波长范围为 220~400 nm 时的发射光谱, 将未掺杂 CQDs 中荧光量子产率最高的 4-CQDs 作为对比样。

可见, 当木粉与去离子水的重量比固定时, 未掺杂 (4-CQDs)、硫掺杂 (4-CQDs)、氮掺杂 (8-CQDs)、氮磷共掺杂 (9-CQDs 和 10-CQDs) CQDs 的最佳激发波长分别为 350、330、340、340 nm, 最大发射峰分别位于 440.0、419.0、413 和 417 nm 处, 均处于蓝绿光区域。该结果与图 3 中的实验现象一致。

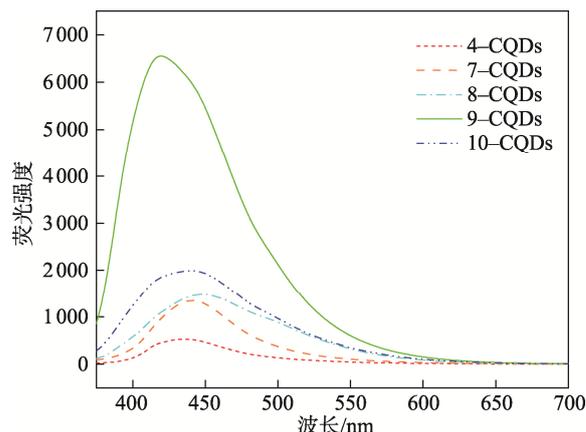


图 4 硫氮掺杂 CQDs 溶液在波长为 360 nm 激发下的发光光谱

Fig.4 PL emission spectra of S-doped, N-doped and S/N-doped CQDs excited by 360 nm light

与未掺杂 CQDs 相比, 硫掺杂 (7-CQDs) 能够使硫原子包含在碳结构的边缘以及碳点表面的官能团中 (以噻吩硫和氧化硫的形式出现)^[24], 这可以使碳点表面在引入含硫活性位点以外, 还可以产生额外的能级, 进而增强边缘 (表面) 辐射态的荧光强度。此外, 掺杂硫原子还能够提高碳骨架边缘结构中碳原子的自旋密度, 从而增强碳点的电子转移能力^[25]。

样品 7-CQDs 和 8-CQDs 分别掺杂了相同质量的硫酸和乙二胺。与单一掺杂硫原子碳量子点 7-CQDs 相比, 单一掺杂氮原子碳量子点 8-CQDs 的荧光性能强。这是由于氮原子具有较高的电负性, 在碳骨架结构 (例如石墨烯、碳纳米管) 中掺杂氮原子能够引起其固有费米 (Fermi) 能级发生移动, 从而增强其荧光强度^[18]。与单原子掺杂相比, 氮硫共掺杂碳量子点 (9-CQDs 和 10-CQDs) 荧光强度高且具有一致的最佳激发波长 (最佳激发波长均为 340 nm) 和发射波长, 并显示出更强的荧光特性。这可能是 CQDs 的小尺寸效应对光影响的选择性造成的^[26]。

表 4 列出了硫氮掺杂樟子松基碳量子点 (7-CQDs~10-CQDs) 的荧光量子产率、最佳激发波长及其所对应的发射峰所处位置 (最强发射光的波长)。可见, 在共掺杂 CQDs 中, 硫氮共掺杂的 9-CQDs 的荧光量子产率最高, 为 40.48%。与未掺杂碳量子点 4-CQDs 相比, 硫掺杂 7-CQDs、氮掺杂 8-CQDs、硫氮共掺杂碳量子点 9-CQDs 和 10-CQDs 的荧光量子产率分别提高了 1.26%、4.93%、39.97%、21.03%。在水热反应前期, 木粉前驱体逐渐脱水、碳化, 逐步促进碳核的形成和生长。在此期间, 硫、氮杂原子的引入可以促进碳前驱体表面荧光活性位点的生成, 从而提高量子产率。9-CQDs 的荧光量子产率的提高很有可能是由于氮掺杂引入了新的氮态, 且为 10-CQDs 中氮含量的 2 倍, 改变了 CQDs 的表面态, 表面增加了 -NH₂ 等基团, 这些基团可以作为荧光发射的能量陷阱, 从而使得荧光性能显著提升^[26]。

表4 硫氮掺杂碳量子点的荧光量子产率
Tab.4 Fluorescence quantum yield of S-doped, N-doped and S/N-doped CQDs

编号	最佳激发波长/nm	最强发射峰位置/nm	荧光量子产率/%
7-CQDs	350	440.0	1.77
8-CQDs	330	419.0	5.44
9-CQDs	340	413.0	40.48
10-CQDs	340	417.0	21.54

综上,当采用水热法制备樟子松木材碳量子点时,在水热反应温度为200℃、反应时间10h的条件下,各组分用量为 $m(\text{樟子松木粉}):m(\text{硫酸}):m(\text{乙二醇胺})=1:1:1$ 时,所得到的碳量子点的荧光最强、荧光量子产率最高,因此,后面的讨论也集中于该配方的样品,即硫氮共掺杂的9-CQDs。

表5 对文献报道的基于氮硫掺杂碳量子点的产

表5 杂原子掺杂碳量子点荧光产率的比较
Tab.5 Comparison of fluorescence yields of heteroatom-doped CQDs

前驱体	最佳激发波长/nm	荧光颜色	荧光量子产率/%	文献
邻苯二胺、L-胱氨酸	540	红/橙色	35.7	张苗然 ^[27]
柠檬酸、N-乙酰-L-半胱氨酸	368	蓝色	48.9	鲍巧臻 ^[28]
柠檬酸	360	蓝色	25.23	雒雪丽 ^[18]
硫脲、邻苯二胺	420	橙色	14.3	樊鹏飞 ^[29]
柠檬酸、半胱氨酸	345	蓝色	73	Dong ^[30]

率进行比较,对于杂原子掺杂可提高碳量子点的产率有较为可靠的数据支撑。

2.2 未掺杂碳量子点4-CQDs的荧光性能

2.2.1 紫外-可见吸收光谱

图5a为未掺杂碳量子点4-CQDs在激发波长为360nm下紫外可见吸收光谱。在采用硫酸与乙二醇同时对CQDs进行表面修饰后,9-CQDs的紫外-可见吸收光谱在282nm处出现的紫外吸收特征峰,应该是由4-CQDs中 $C=C$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的^[31]。

图5b为在不同激发波长下的荧光发射光谱,从图5b中可发现,在330~390nm的激发光下,4-CQDs的荧光强度随着激发波长的递增而增强,所制备的碳量子点的发射波长的峰值位置会红移至更长的波长,这说明所制备的碳量子具有激发波长依赖性。此现象可能是由于碳量子点是不同尺寸分布的碳纳米粒子所组成的混合物和其表面状态引起的^[32-33]。图5b中最强荧光出现在360nm激发光下的荧光,接着随着荧光波长的增加,荧光强度逐渐减弱。

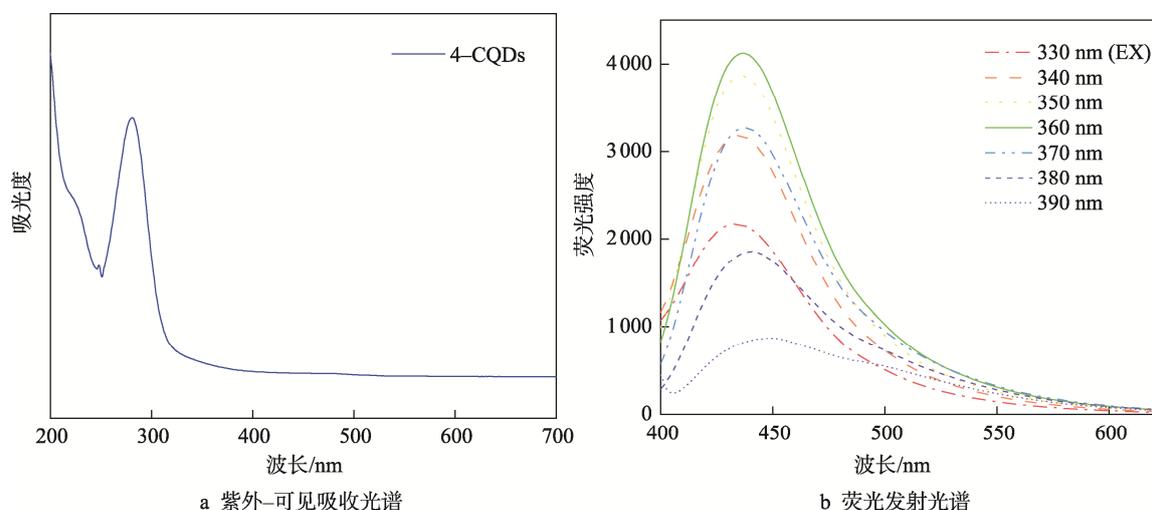


图5 样品4-CQDs光谱图
Fig.5 Spectrogram of sample 4-CQDs

2.3 硫氮共掺杂碳量子点 9-CQDs 的结构与荧光性能

2.3.1 形貌表征

图 6 为硫氮共掺杂碳量子点 9-CQDs 的透射电镜图 (图 6a)、粒径及其分布统计图 (图 6b)。可见, 硫氮共掺杂 9-CQDs 呈现类球形结构, 其平均粒径为 4.30 nm、粒径分布范围为 2.01~6.63 nm。该碳量子点在水溶液中分布均匀, 无明显的团聚现象, 分布较均匀。通过测量 200 个碳量子点的粒径绘制得到粒径分布的直方图。正如 2.2 节所说, 硫氮共掺杂碳量子点 9-CQDs 表面含有氨基、羧基及羟基等亲水基团, 这赋予了碳量子点良好的水溶性。该实验现象与 Liu 等^[34]的研究结果相一致。

2.3.2 化学结构

2.3.2.1 傅里叶红外光谱

图 7a 为氮硫共掺杂 9-CQDs 的傅里叶红外光谱, 谱图中出现系列特征吸收峰, 其中 3 642、3 326 cm^{-1} 附近的吸收峰是由缔合 O—H 伸缩振动及 N—H 伸缩振动的共同作用产生^[35], 2 915 与 2 860 cm^{-1} 处对应着典型的 C—H 伸缩振动^[36], 1 625、1 455 和 1 411 cm^{-1} 处分别归属为 C=O 的伸缩振动、C—N 的伸缩振动、COO—的伸缩振动^[37-38], 1 213 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 S—O 的伸缩振动, 826 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属为 C—S 的伸缩振动^[39], 因此, 9-CQDs 的红外光谱证实了在水热反应过程中成功制备出了氮硫共掺杂且表面带氨基、羧基及羟基的碳量子点, 该碳量子点具有良好的水溶性及光致发光性能。

2.3.2.2 X 射线光电子能谱

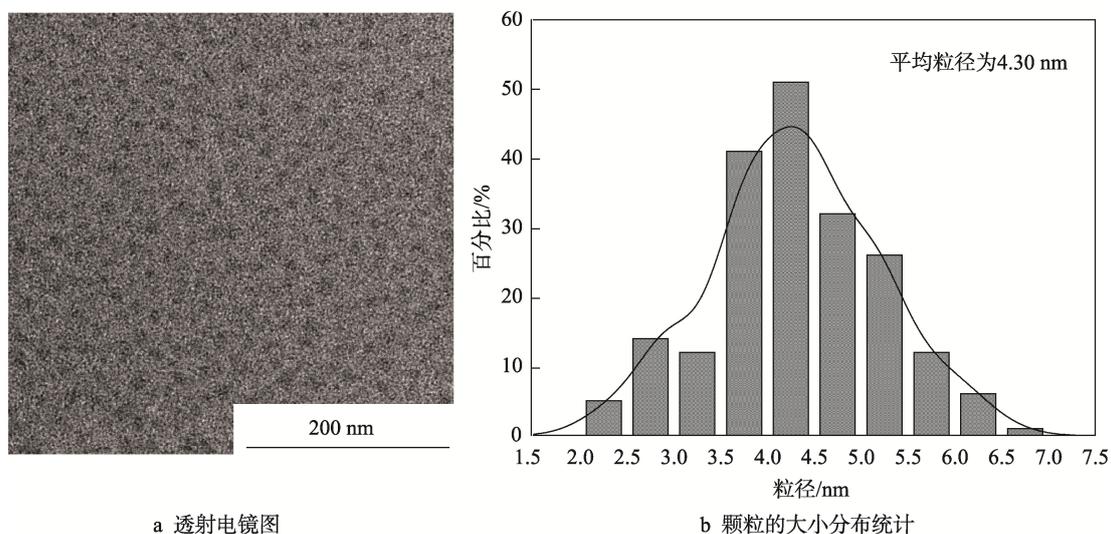
利用 X 射线光电子衍射能谱 (XPS) 进一步研究了碳点的元素组成和表面状态。如图 7b—f 所示。从

图 7b 所示的 9-CQDs 的 XPS 全扫描谱图可以看出, 有 285.4、400.4、530.4 eV 等 3 个典型的峰及 167.4、231.4 eV 的微弱峰出现, 分别是 C 1s、N 1s、O 1s、S 2p 和 S 1s 的 XPS 特征峰, 这说明合成的 9-CQDs 的表面主要由 C、N、O 和 S 等 4 种元素组成。接着对 C 1s、O 1s、N 1s 和 S 2p 的高分辨扫描谱进行分峰拟合。从 C 1s 的高分辨谱图 (图 5c) 可以看出, C 1s 谱有 3 个峰分别在 284.7、285.9 和 287.7 eV, 它们分别对应于 C=C、C—C 和 C—O/C=C^[40]。如图 7d 所示 O 1s 的高分辨谱图, 可以看出 O 1s 的 XPS 谱图含有 2 个峰分别在 530.4 和 531.4 eV, 分别对应于 C=O 和 C—O—C 基团。吡啶氮和石墨氮原子的存在可以从 N1s 的高分辨谱图 (图 6e) 的 2 个峰 (397.1 eV 和 398.6 eV) 看出^[41]。S 2p 的高分辨谱图如图 7f 所示, S 2p 的 XPS 谱在 167.6 和 168.7 eV 处出现 3 个峰, 对应于噻吩 S 中 C—S—C 共价键的 S 2p^{3/2} 和 S 2p^{1/2}^[42]。该结果与图 7a 中红外光谱分析的结果一致, 碳量子点确实掺杂了 N、S 元素, 且表面存在—OH、—COOH、—NH₂ 等官能团, 一定程度上增加了 N-CDs 的水溶性。

2.3.3 荧光性能

2.3.3.1 紫外-可见吸收光谱

图 8a 为硫氮共掺杂碳量子点 9-CQDs 在激发波长为 360 nm 下紫外可见吸收光谱。在采用硫酸与乙二胺同时对 CQDs 进行表面修饰后, 9-CQDs 的紫外-可见吸收光谱在 278 nm 处出现的紫外吸收特征峰, 吸收范围在 261~302 nm, 应该是由 9-CQDs 中 C=C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的^[43]。另一个紫外吸收峰在 335 nm 处, 吸收范围在 302~380 nm, 峰宽将近 80 nm, 这是 9-CQDs 中 C=O 发生了 $n-\pi^*$ 跃迁造成的结果^[44-45]。



a 透射电镜图

b 颗粒的大小分布统计

图 6 样品 9-CQDs 形貌图
Fig.6 Topography of sample 9-CQDs

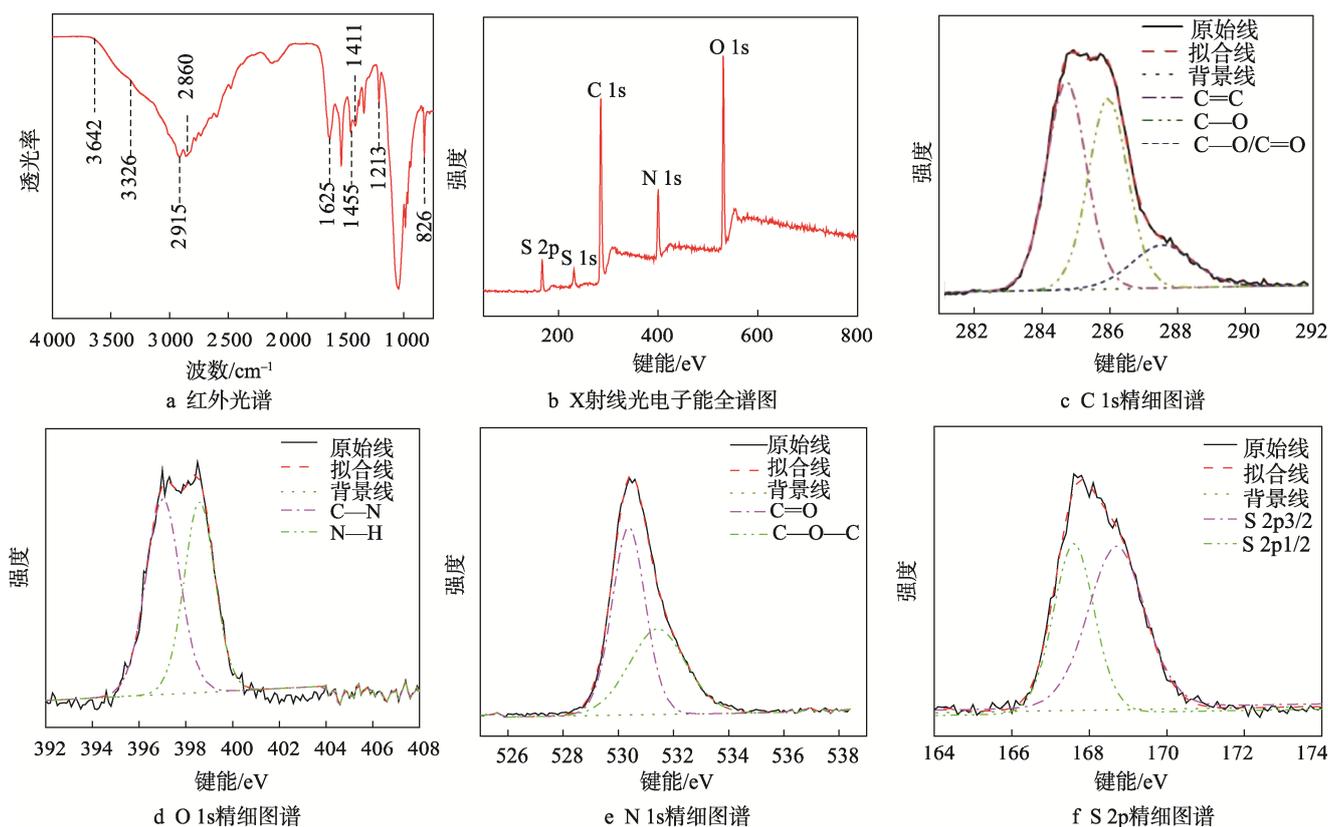


图7 样品9-CQDs化学结构
Fig.7 Chemical structure of sample 9-CQDs

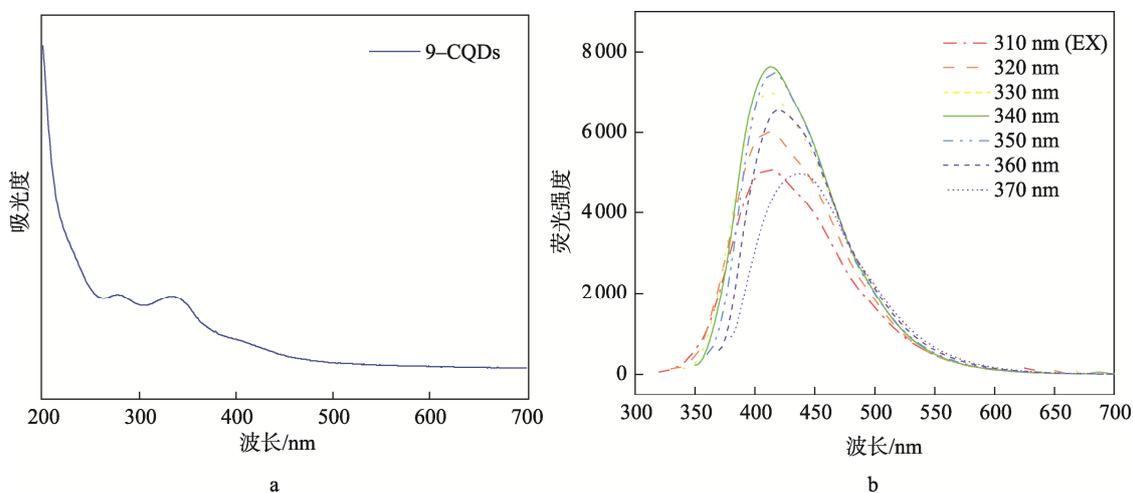


图8 样品9-CQDs光谱图
Fig.8 Spectrogram of sample 9-CQDs

2.3.3.2 荧光发射光谱

图8b为在不同激发光下收集到的荧光发射光谱,从图中可发现,在310~370 nm的激发光下,9-CQDs的荧光强度随着激发波长的递增而增强,发射波长的峰值位置会红移至更长的波长。此现象可能是由于碳量子点的尺寸分布和表面状态引起的^[46-47]。图中最强荧光出现在340 nm激发光下的荧光,接着随着荧光波长的增加,荧光强度逐渐减弱。观察到9-CQDs还具有依赖于激发光波长的现象,我们认为硫的掺杂缓解了氮掺杂带来的更复杂的表面缺陷,导致形成相对均

相的硫氮共掺杂碳量子点的表面^[48-49]。

3 结语

文中以樟子松木材包装废弃物为碳源,以硫酸和乙二醇为硫和氮掺杂剂,采用水热法(水热反应温度为200 °C、时间为10 h)制备了樟子松木材碳量子点,结果如下。

1) 当樟子松木粉与去离子水的质量比为1:40时,所得碳量子点荧光量子产率最高。

2) 当掺杂杂原子时, 硫氮共掺杂碳量子点的荧光量子产率比单一原子掺杂碳量子点的荧光量子产率高 10~20 倍, 且当 $m(\text{樟子松木粉}) : m(\text{去离子水}) : m(\text{硫酸}) : m(\text{乙二醇}) = 1.250 : 50 : 1.250 : 1.250$ 时, 所得碳量子点的荧光强度最强、量子产率最高(最高达 40.48%, 比未掺杂碳量子点提高了近 80 倍)。

3) 硫氮掺杂樟子松碳量子点呈规则的球形, 其平均粒径为 4.30 nm、粒径分布范围为 0.43~11.01 nm, 且在水溶液中分布均匀, 无明显聚集。

研究结果证明以废弃樟子松木材包装为碳源可以成功制备高荧光强度和荧光量子产率的木材碳量子点, 可为樟子松木材包装废弃物的高值化和功能化利用提供试验支持, 并因其独特的荧光特性, 在防伪包装中有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 路芳芳, 倪亮亮, 高沛, 等. 樟子松栽培技术及应用[J]. 现代农村科技, 2013(22): 45-46.
LU Fang-fang, NI Liang-liang, GAO Pei, et al. Cultivation Techniques and Application of Pinus Sylvestris Var. Mongolica[J]. Xiandai Nongcun Keji, 2013(22): 45-46.
- [2] 赵彬. 基于木材包装存在的主要问题及对策研究[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 196-202.
ZHAO Bin. Main Problems Existing in Wooden Packaging and Solution[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 196-202.
- [3] 付昕, 申婷婷. 浅谈木质包装[J]. 河南科技, 2013(10): 71.
FU Xin, SHEN Ting-ting. Discussion on Wood Packaging[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2013(10): 71.
- [4] 王海莹, 彭明红, 陈诺, 等. 丙烯酸树脂/咖啡壳纳米纤维素复合材料的制备[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 10-13.
WANG Hai-ying, PENG Ming-hong, CHEN Nuo, et al. Preparation of Acrylic Resin/Coffee Shell Cellulose Nanofibers Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 10-13.
- [5] 陈学军, 丁翔, 徐科宇. 木质素及其衍生物对土性能和机理的研究进展综述[J]. 土工基础, 2021, 35(2): 156-160.
CHEN Xue-jun, DING Xiang, XU Ke-yu. State-of-the-Art Review of Lignin and Its Derivatives on the Soil Properties Modification[J]. Soil Engineering and Foundation, 2021, 35(2): 156-160.
- [6] KUMAR R, KUMAR V B, GEDANKEN A. Sonochemical Synthesis of Carbon Dots, Mechanism, Effect of Parameters, and Catalytic, Energy, Biomedical and Tissue Engineering Applications[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 64: 105009.
- [7] HUO F, PRAN G K, LIU Y H, et al. Preparation and Biomedical Applications of Multicolor Carbon Dots: Recent Advances and Future Challenges[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2020, 37(4): 1-20.
- [8] 梁倩, 王贵龙, 蔡政汉, 等. 氧化法制备荧光碳点及其应用[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(3): 90-96.
LIANG Qian, WANG Gui-long, CAI Zheng-han, et al. Synthesis of Fluorescent Carbon Dots by Oxidation and Its Application[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2018(3): 90-96.
- [9] HE T, NIU N, CHEN Z J, et al. Novel Quercetin Aggregation-Induced Emission Luminogen (AIEGen) with Excited-State Intramolecular Proton Transfer for in Vivo Bioimaging[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1-7.
- [10] HAN S Y, NI J X, HAN Y Q, et al. Biomass-Based Polymer Nanoparticles with Aggregation-Induced Fluorescence Emission for Cell Imaging and Detection of Fe^{3+} Ions[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8(563): 1-10.
- [11] 姜丽, 梁峻毅, 王玉彤, 等. 氮掺杂碳量子点的制备及其在细胞成像与邻硝基苯酚检测中的应用[J]. 分析测试学报, 2020, 39(9): 1065-1072.
JIANG Li, LIANG Jun-yi, WANG Yu-tong, et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots and Their Applications in Cellular Imaging and O-Nitrophenol Detection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(9): 1065-1072.
- [12] RASHEED T, MAIEED S, et al. Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots Conjugated with AgNi Alloy Nanoparticles as Potential Electrocatalyst for Efficient Water Splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 8159-8165.
- [13] DU H, LIU W, ZHANG M, et al. Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Based Hydrogels for Biomedical Applications[J]. Carbohydr Polym, 2019, 209: 130-144.
- [14] AN L L, SI C L, WANG G H, et al. Enhancing the Solubility and Antioxidant Activity of High-Molecular-Weight Lignin by Moderate Depolymerization via in Situ Ethanol/Acid Catalysis[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 128: 177-185.
- [15] LUO Xiong-fei, MA Chun-hui, CHEN Zhi-jun, et al. Biomass-Derived Solar-to-Thermal Materials: Promising Energy Absorbers to Convert Light to Mechanical Motion[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8): 4002-4008.

- [16] 刘一繁, 姜宇, 韩有奇, 等. 生物质基绿色荧光 N 掺杂碳点的制备及分析[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(2): 79-85.
LIU Yi-fan, JIANG Yu, HAN You-qi, et al. Preparation and Analysis of Biomass-Based N-Doped Carbon Dots with Green Fluorescence[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(2): 79-85.
- [17] 程朝歌. 生物质纤维素基碳量子点的功能化制备及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2019: 5—10.
CHENG Zhao-ge. Study on Functional Preparation and Application of Biomass Cellulose-Based Carbon Dots[D]. Shanghai: Donghua University, 2019: 5—10.
- [18] 雒雪丽. 氮硫共掺杂碳点开关型荧光传感器检测水果中维生素 C[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2018.
LUO Xue-li. Determination of Vitamin C in Fruits by Nitrogen Co-Doped Carbon Point Switch Fluorescent Sensor[D]. Xiayang: Northwest A & F University, 2018.
- [19] ZHU S, MENG Q, WANG L, et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2013, 52(14): 3953-3957.
- [20] 胡耀平. 荧光碳点的合成、表征和形成机理及其传感作用研究[D]. 南京: 南京大学, 2015: 1-134.
HU Yao-ping. Synthesis, Characterization, Formation Mechanism and Sensing Function of Carbon Dots[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015: 1-134.
- [21] MA P P, SUN X B, PAN W, et al. Green and Orange Emissive Carbon Dots with High Quantum Yields Dispersed in Matrices for Phosphor-Based White LEDs[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(8): 3151-3161.
- [22] 邓志琴. 氮掺杂荧光碳点的快速绿色制备及其在细胞/指纹成像中的应用[D]. 重庆: 西南大学, 2020: 1-93.
DENG Zhi-qin. Rapid Green Preparation of Nitrogen Doped Fluorescent Carbon Dots and Its Application in Cell/Fingerprint Imaging[D]. Chongqing: Southwest University, 2020: 1-93.
- [23] 杨玉洁. 氮掺杂碳点的制备及其在 Fe^{3+} 、 Ag^+ 和 pH 检测方面的应用[D]. 太原: 山西大学, 2021: 1-90.
YANG Yu-jie. Preparation of Nitrogen Doped Carbon Dots and Its Application in Fe^{3+} , Ag^+ and pH Detection[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021: 1-90.
- [24] RECKMEIER J C, WANG Y, ZBORIL R, et al. Influence of Doping and Temperature on Solvatochromic Shifts in Optical Spectra of Carbon Dots[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10591-10604.
- [25] ZHANG B X, GAO H, LI X L. Synthesis and Optical Properties of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Quantum Dots[J]. New Journal of Chemistry, 2014(38): 4615-4621.
- [26] 胥月, 汤纯静, 黄宏, 等. 荧光碳量子点的绿色合成及高灵敏高选择性检测汞离子[J]. 分析化学, 2014(9): 1252-1258.
XU Yue, TANG Chun-jing, HUANG Hong, et al. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots for Detection of Hg^{2+} [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014(9): 1252-1258.
- [27] 张苗然. 高荧光量子产率氮硫共掺杂碳量子点的制备及其应用研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020: 1-90.
ZHANG Miao-ran. Preparation and Application of Nitrogen-Sulfur Co-Doped Carbon Dots with High Fluorescence Quantum Yield[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020: 1-90.
- [28] 鲍巧臻. 掺杂碳量子点的制备及其荧光传感应用研究[D]. 福州: 福建医科大学, 2021: 1-109.
BAO Qiao-zhen. Preparation of Doped Carbon Dots and Its Application in Fluorescence Sensing[D]. Fuzhou: Fujian Medical University, 2021: 1-109.
- [29] 樊鹏飞. 新型掺杂碳量子点的合成及在维生素检测中的应用[D]. 衡阳: 南华大学, 2021: 1-73.
FAN Peng-fei. Synthesis of Novel Doped Carbon Dots and Its Application in Vitamin Detection[D]. Hengyang: University of South China, 2021: 1-73.
- [30] DONG Yong-qiang, PANG Hong-chang, BIN Yang hong, et al. Carbon-Based Dots Co-Doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2013, 52(30): 7800-7804.
- [31] GAO S Y, WANG X, XU N, et al. From Coconut Petiole Residues to Fluorescent Carbon Dots Via a Green Hydrothermal Method for Fe^{3+} Detection[J]. Cellulose, 2021, 7(6): 1-15.
- [32] 李慧玉. 高性能荧光碳点的制备、光学性能与应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019: 16-23.
LI Hui-yu. Study on Preparation, Optical Properties and Application of High Performance Fluorescent Carbon Dots[D]. Changchun: Jilin University, 2019: 16-23.
- [33] 余亮. 氮掺杂石墨烯量子点的制备及其荧光性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018: 29-33.
YU Liang. Preparation and Fluorescence Properties of Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018: 29-33.
- [34] LIU Y, GONG X, DONG W, et al. Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Carbon Dots as a Label-Free Sensor for Curcumin Determination in Real Sample and Cellular Imaging[J]. Talanta, 2018, 183: 61-69.

- [35] SHAMSIPUR M, MOLAEI K, MOLAABASI F, et al. One-Step Synthesis and Characterization of Highly Luminescent Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon Dots and Their Application as Highly Selective and Sensitive Nanoprobes for Low Level Detection of Uranyl Ion in Hair and Water Samples and Application to Cellular Imaging[J]. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2018, 257: 772-782.
- [36] HUANG Shan, YANG Er-li, LIU Yi, et al. Low-Temperature Rapid Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Carbon Dots for Multicolor Cellular Imaging and Hemoglobin Probing in Human Blood[J]. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2018, 265: 326-334.
- [37] 刘雪萍, 杨娟, 白燕. 碳量子点荧光猝灭法检测铁离子[J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 804-808.
LIU Xue-ping, YANG Juan, BAI Yan. Determination of Ferric Ions Based on Fluorescence Quenching of Carbon Dots[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5): 804-808.
- [38] SUN C, ZHANG Y, WANG P, et al. Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of Fe(3.)[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11(1): 110.
- [39] GAO Fang, MA Shi-yao, LI Jun, et al. Rational Design of High Quality Citric Acid-Derived Carbon Dots by Selecting Efficient Chemical Structure Motifs[J]. *Carbon*, 2017, 112: 131-141.
- [40] LI L, YU B, YOU T. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots for Highly Selective and Sensitive Detection of Hg (II) Ions[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 74: 263-269.
- [41] MIAO Xiang, YAN Xin-long, QU Dan, et al. Red Emissive Sulfur, Nitrogen Codoped Carbon Dots and Their Application in Ion Detection and Theraonostics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18549-18556.
- [42] HU Yue-fang, ZHANG Liang-liang, LI Xue-feng, et al. Green Preparation of S and N Co-Doped Carbon Dots from Water Chestnut and Onion as Well as Their Use as an Off-on Fluorescent Probe for the Quantification and Imaging of Coenzyme A[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4992-5000.
- [43] TENG X, MA C, GE C, et al. Green Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Dots from Konjac Flour with "off-on" Fluorescence by Fe³⁺ and L-Lysine for Bio-imaging[J]. *J Mater Chem B*, 2014, 2(29): 4631-4639.
- [44] HU S, TRINCHI A, ATKIN P, et al. Tunable Photoluminescence Across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 2970-2974.
- [45] ANANTHANARAYANAN A, WANG Y, ROUTH P, et al. Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Graphene Quantum Dots: Synthesis from Adenosine Triphosphate, Optical Properties, and Cellular Imaging[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 8159-8165.
- [46] SAHU S, BEHERA B, MAITI T K, et al. Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bio-Imaging Agents[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8835-8837.
- [47] ATCHUDAN R, EDISON T, ASEER K R, et al. Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots Derived from Phyllanthus Acidus Utilized as a Fluorescent Probe for Label-Free Selective Detection of Fe³⁺, Live Cell Imaging and Fluorescent Ink[J]. *Bios Bioelec*, 2018, 99: 303-311.
- [48] YANG Rui, GUO Xiang-feng, JIA Li-hua, et al. Green Preparation of Carbon Dots with Mangosteen Pulp for the Selective Detection of Fe³⁺ Ions and Cell Imaging[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423(30): 426-432.
- [49] XU Quan, PU Peng, ZHAO Jun-gang, et al. Preparation of Highly Photoluminescent Sulfur-Doped Carbon Dots for Fe(Iii) Detection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2): 542-546.