

# Effect of the Hydrothermal Conditions on the Fluorescence Properties of Carbon Quantum Dots

Kehong Lv, Xiaomin Wei, Linze Li, Xiao Hu, Xiangkun Pang, Sha Luo\*

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang  
Email: 805141789@qq.com, \*luo.sha.85@163.com

Received: May 6<sup>th</sup>, 2019; accepted: May 21<sup>st</sup>, 2019; published: May 28<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

Effect of the hydrothermal temperature and time on the fluorescence properties of carbon quantum dots (CQDs) which were prepared from the larch sawdust was studied. The surface state and fluorescence emission behavior of CQDs were analyzed by FTIR and PL. With the hydrothermal temperature increased from 180°C to 220°C, the fluorescence quantum yield of CQDs was improved obviously. Nevertheless when the hydrothermal temperature was further raised to 240°C, the quantum yield was decreased. Moreover, its fluorescence emission also changed from the single-emission into double-emission peak with independence on the excitation wavelength. When the hydrothermal time was 6 h - 10 h, the fluorescence emission was mainly controlled by the quantum size effect. However, the emission behavior was influenced by the surface state effect when increasing the hydrothermal time to 12 h.

## Keywords

Hydrothermal Temperature, Hydrothermal Time, Carbon Quantum Dots, Fluorescence Properties

# 水热反应条件对碳量子点的荧光特性影响研究

吕柯宏, 魏晓民, 李林泽, 胡 琥, 庞祥昆, 罗 沙\*

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨  
Email: 805141789@qq.com, \*luo.sha.85@163.com

收稿日期: 2019年5月6日; 录用日期: 2019年5月21日; 发布日期: 2019年5月28日

## 摘 要

本文以落叶松木屑为原料, 通过控制水热温度和时间研究了其对水热合成碳量子点(CQDs)荧光特性的影响。  
\*通讯作者。

文章引用: 吕柯宏, 魏晓民, 李林泽, 胡琥, 庞祥昆, 罗沙. 水热反应条件对碳量子点的荧光特性影响研究[J]. 材料科学, 2019, 9(5): 530-536. DOI: 10.12677/ms.2019.95068

响, 利用FTIR、PL等对CQDs的表面态结构及荧光发射行为进行了分析。随着水热温度由180℃提高到220℃, CQDs的荧光量子产率明显提高; 但是继续升高水热温度至240℃, 其荧光量子产率有所下降, 同时其荧光发射在低激发波长由非激发波长依赖的单发射峰向双发射峰特征转变。当水热时间为6 h~10 h时, CQDs的荧光发射主要由量子尺寸效应控制; 进一步延长水热时间至12 h, 其荧光发射行为主要由表面态效应控制。

## 关键词

水热温度, 水热时间, 碳量子点, 荧光特性

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

碳量子点(CQDs)是指尺寸在 10 nm 以下的结晶或非晶态荧光碳纳米材料, 这种新型“零维”碳材料不仅具备较大的比表面积和良好的荧光性能, 并且具有生物相容性好、耐光漂白性强、细胞毒性低等特性, 因而在光催化领域表现出潜在的应用前景[1] [2] [3] [4]。

我国东北地区落叶松资源丰富, 但大量木材剩余物没有被很好地利用, 这不符合绿色可循环发展的理念, 因此如何以落叶松木屑为原料设计碳量子点的合成路线是解决碳量子点制备产率低、原料需求大的重要途径。

水热法是一种低成本、绿色、环保, 并且适合通过各种前驱体进行工业化生产的方法[5]。Wu 等[6]以落叶松为原料, 采用水热炭化法合成了碳纳米点(CNDs), 并将其作为光敏剂制成 CNDs/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂, 实现了对四环素的高效降解。

本文以落叶松木屑为原料, 通过水热条件的控制得到了较高荧光量子产率的 CQDs, 研究了水热温度和时间对 CQDs 荧光特性的影响。并利用 CQDs 对 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料进行了修饰改性, 以提高其对模型污染物罗丹明 B 的可见光催化降解活性。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂与仪器

实验试剂: 活性炭纤维(秦皇岛紫川), 落叶松木屑, 钛酸四丁脂, 盐酸, 甲苯, 无水乙醇, 所有化学试剂均为分析纯。

实验仪器: 紫外-可见分光光度计(TU 1950, 北京普析), 荧光分光光度计(G9800A, 美国 Agilent), 傅里叶变换红外光谱仪(iS10, 美国 Nicolet)。

### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. 碳量子点的制备

将 2.25 g 落叶松木屑超声分散于 60 mL 蒸馏水中, 然后转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 保持填充度为 60%。通过控制反应温度和时间进行水热反应, 冷却后 12,000 rpm 离心分离, 将淡黄色上层清液经 1000 Da 分子量的透析袋透析 24 h, 烘干备用, 制得的 CQDs 样品记为 L-x-y, 其中 x 代表反应时间, y 代表反应温度。

### 2.2.2. 碳量子点/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料的制备

首先对活性炭纤维预先进行溶胶-凝胶和浸渍提拉处理以涂覆一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 然后采用水热合成法制备 CQDs/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料。具体为将 0.1 g/L 的 CQDs 溶液 30 mL 与等体积的 37% 盐酸混合均匀后, 加入 2 mL 钛酸四丁酯, 将其转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜, 保持填充度为 60%。再将预先覆膜的活性炭纤维垂直浸渍于高压反应釜中, 于 150℃ 进行水热反应 4 h, 待冷却后烘干备用。

### 2.2.3. 样品表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对落叶松原料及水热 CQDs 表面的官能团结构进行分析, 采用紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计研究 CQDs 样品的荧光发射特性, 并以此计算 CQDs 的荧光量子产率。具体为以硫酸奎宁(0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为溶剂)作为标准物, 将所有样品的 UV 吸光度值调节至 0.05 以下, 然后进行样品荧光发射行为的测试。根据以下公式计算荧光量子产率:

$$\Phi_u = \Phi_s (Y_u/Y_s)(A_s/A_u)(\eta_s/\eta_u)^2$$

其中下标 *u* 和 *s* 分别表示 CQDs 和硫酸奎宁的值,  $\Phi$  代表荧光量子产率, *Y* 代表荧光发射峰的面积, *A* 代表 360 nm 处的吸光度,  $\eta$  代表折射率( $\eta_s = 1.369$ ,  $\eta_u = 1.332$ )。

### 2.2.4. 光催化性能测试

光催化活性测试在石英/玻璃夹套式反应器中进行, 反应器外层以铝箔包覆。以氙灯系统(中教金源, CEL-HXF 300)作为光源, 出光口装有 420 nm 滤光片(中教金源, 以滤除光源中所含紫外光部分), 在光催化反应前避光磁力搅拌 2 h, 以使 50 mg/L 罗丹明 B 溶液在材料表面达到吸附-脱附平衡。开启光源, 每隔 1 h 取样进行分析, 以紫外-可见分光光度计检测罗丹明 B 的浓度变化。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 碳量子点的荧光特性

不同水热条件下制得 CQDs 的荧光量子产率列于表 1。以硫酸奎宁为标准物, L-6-240 的荧光量子产率为 2.75%。当水热时间延长至 8 h 时, 所得 CQDs 的荧光量子产率最高, 为 5.81%。但是进一步增加水热时间, CQDs 的荧光量子产率有所下降。此外, 水热温度也是影响 CQDs 荧光量子产率的一个重要因素。当水热温度为 180℃ 时, 所得 CQDs 的荧光量子产率为 3.76%。随着水热温度的升高, CQDs 的荧光量子产率明显提高。但是继续提高水热温度, CQDs 的荧光量子产率反而有所降低。

**Table 1.** Quantum yield of CQDs prepared under different hydrothermal conditions

**表 1.** 不同水热条件下制得 CQDs 的荧光量子产率

Sample	Y <sub>u</sub>	A <sub>u</sub>	Q <sub>y</sub> (%)
L-6-240	11,110.7	0.048	2.75
L-8-240	13,667.5	0.028	5.81
L-10-240	13,667.5	0.056	2.90
L-12-240	13,667.5	0.055	2.96
L-12-220	20,280.1	0.046	5.24
L-12-200	20,749.7	0.054	4.57
L-12-180	18,312.4	0.058	3.76

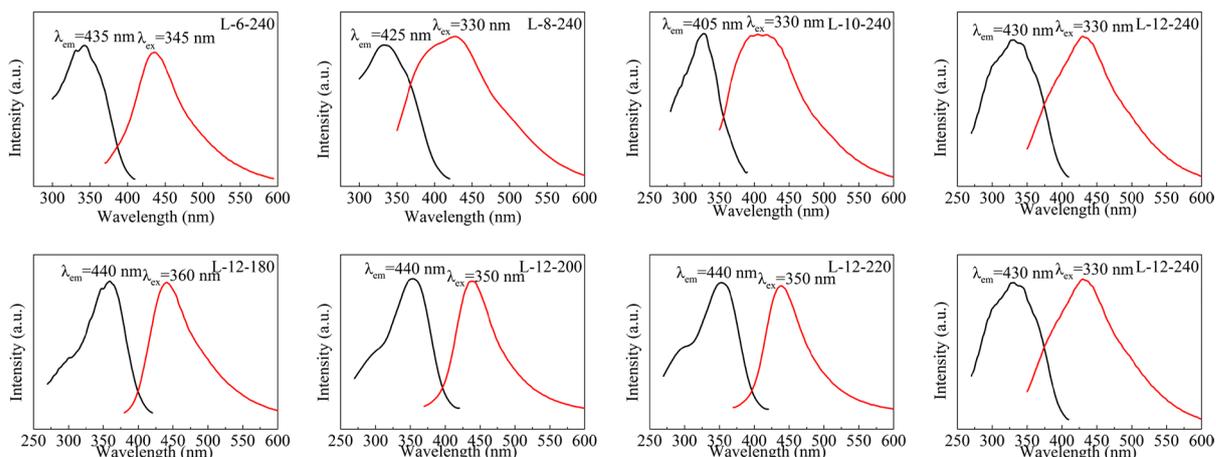
图 1 为不同水热条件下制得的 CQDs 溶液颜色变化。从图 1 可以明显看出, 在不同水热时间和温度条件下制备的 CQDs 溶液颜色深浅不一。分析原因这可能与不同水热条件下制得 CQDs 的表面性质不同有关, CQDs 表面丰富的含氧官能团以及复杂的表面态性质会影响  $\pi-\pi^*$  和  $n-\pi^*$  电子跃迁, 从而使 CQDs 溶液颜色发生改变[6]。



从左到右依次为 L-6-240, L-8-240, L-10-240, L-12-180, L-12-200, L-12-220, L-12-240

**Figure 1.** Colors of CQDs prepared under different hydrothermal conditions  
**图 1.** 不同水热条件下制得的 CQDs 溶液颜色变化

图 2 为不同水热条件下制得 CQDs 的荧光发射和激发光谱, 由此可以得到不同 CQDs 样品的最佳激发波长和最大发射波长。从图 2(a)可以看出, L-6-240 的最佳激发波长和最大发射波长分别为 345 nm 和 435 nm。随着水热时间由 6 h 延长至 10 h, 我们发现 CQDs 的最佳激发波长由 345 nm 向 330 nm 发生蓝移, 同时最大发射波长也由 435 nm 蓝移至 405 nm。但是继续增加水热时间, 最大发射波长红移至 430 nm。目前, 最被认可的水热 CQDs 荧光发射机理有两种, 即量子尺寸效应和表面缺陷态效应[7] [8]。我们推测随着水热时间的增加(6 h~10 h), CQDs 的尺寸减小, 其结构与表面性质发生变化, 导致基态与第一激发态间的能级差发生改变, 使得 CQDs 的荧光发射峰发生蓝移[7], 此时 CQDs 的荧光发射主要由量子尺寸效应控制; 而当水热时间继续增加至 12 h 时, CQDs 表面的氧化程度显著增加, 其表面含氧官能团的数量与芳构化程度发生变化, 使得 CQDs 的荧光发射峰发生明显的红移[8], 此时表面态(缺陷态)起主要作用。



**Figure 2.** PL emission and excitation spectra of CQDs prepared under different hydrothermal conditions  
**图 2.** 不同水热条件下制得 CQDs 的荧光发射和激发光谱

此外, 水热炭化温度会影响 CQDs 碳核的形成及其表面官能团组成, 进而影响 CQDs 的粒径及其光学性质。我们看到降低反应温度, 水热反应后得到的残渣较多, 表明原料的炭化程度不彻底, CQDs 产率偏低。同时我们还发现, 当反应温度由 180℃ 提高至 220℃, CQDs 的荧光发射与激发峰位置基本不变, 但其谱峰强度有所提高, 使得 CQDs 的荧光量子产率由 3.76% 提升至 5.24%。继续升高反应温度至 240℃, CQDs 的荧光发射强度反而有所降低, 量子产率下降, 这可能是由于过高温度导致 CQDs 的表面态结构受到破坏而引起。

图 3(a)~(d)为不同水热时间条件下制得的 CQDs 在不同激发波长下的荧光发射光谱。当激发波长低于 330 nm 时,所有 CQDs 的荧光发射光谱呈现双发射峰特征且为非激发波长依赖(发射峰位置基本不变);而当激发波长大于 330 nm 时,CQDs 则表现出明显的激发波长依赖的荧光发射行为(发射峰位置随激发波长出现明显的红移)。根据已有研究[9],CQDs 的荧光双发射峰中位于紫外区域的非激发波长依赖的谱峰源于 CQDs 的碳核  $\pi-\pi^*$  电子转移,位于可见光区的非激发波长依赖的谱峰源于 CQDs 的 C=O/N 键的  $\pi-\pi^*$  电子转移;而 CQDs 的激发波长依赖的荧光发射峰则由 CQDs 丰富的表面态所引起。同时从图 3(a)~(d)中还可以看出,水热温度一定的情况下,随着水热时间的延长,CQDs 的荧光双发射峰中紫外区谱峰强度有所增强,这可能与 CQDs 表面石墨化程度增加而引起的紫外吸收展宽有关[10]。

不同水热温度条件下制得的 CQDs 在不同激发波长下的荧光发射光谱如图 3(e)~(h)所示。可以看出,当激发波长低于 350 nm 时,除 L-12-240,其它 CQDs 样品均表现出非激发波长依赖的单发射峰特征。但是当水热温度增加到 240℃时,CQDs 的荧光发射光谱出现了明显的非激发波长依赖的双发射峰特征,这可能与高温条件下 CQDs 的炭化程度加深而导致石墨化碳含量显著增加相关。

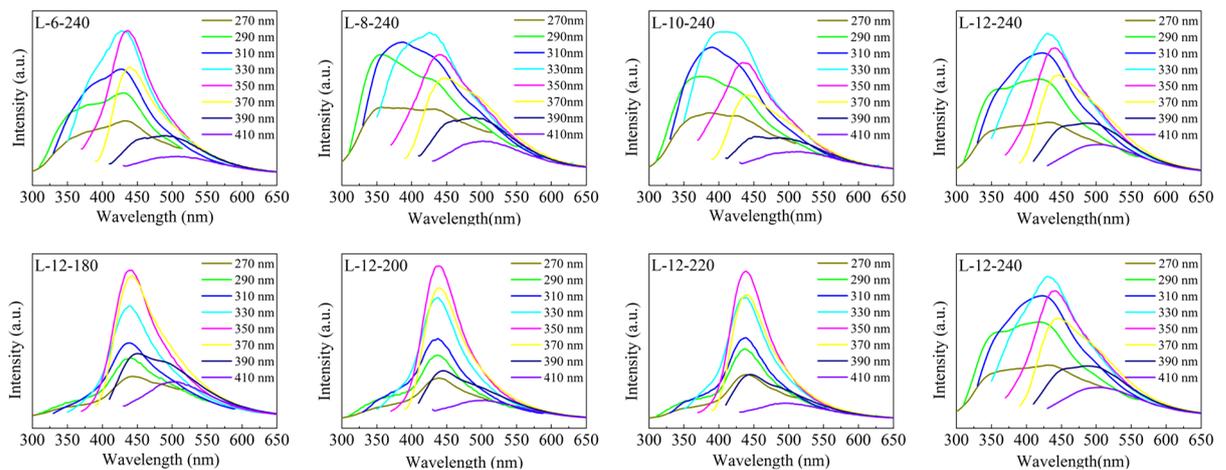


Figure 3. PL emission spectra of CQDs prepared under different hydrothermal conditions

图 3. 不同水热条件下制得 CQDs 的荧光发射光谱

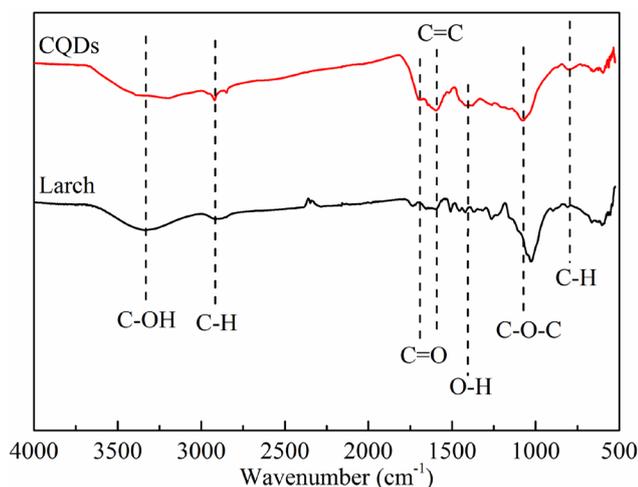
### 3.2. FTIR 分析

采用 FTIR 对落叶松原料和 CQDs 样品(L-8-240)的表面官能团结构进行分析,FTIR 结果见图 4。落叶松主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,其表面含有大量的含氧官能团,如羟基、羰基和羧基等。从图 4 可以看出,3300  $\text{cm}^{-1}$  处的宽吸收峰对应于 C-OH 基团的 O-H 伸缩振动[6],2926  $\text{cm}^{-1}$  和 750  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于 C-H 键的伸缩振动和芳环结构中的 C-H 弯曲振动[11] [12],而 CQDs 中 1700  $\text{cm}^{-1}$ 、1413  $\text{cm}^{-1}$  和 1000  $\text{cm}^{-1}$ ~1260  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰可分别归因于 O=C-O 键的 C=O 伸缩振动、O-H 面内变形振动和 C-O-C 键的 C-O 伸缩振动,同时在 1625  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=C 双键的伸缩振动峰[12]。这表明在水热 CQDs 的合成过程中,落叶松原料的结构被破坏,形成了具有芳环结构且表面含有大量羟基、羰基、羧基、酯基和醚键等含氧官能团的反应产物。而具有芳香结构的碳核及表面丰富的含氧官能团结构的产生是使得水热 CQDs 具备特殊荧光发射性质的主要原因。

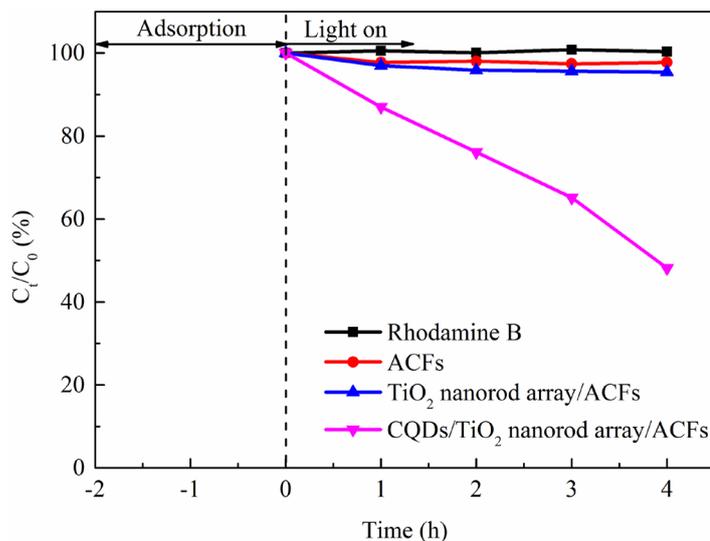
### 3.3. 光催化性能测试

图 5 为活性炭纤维、TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/活性炭纤维和 CQDs/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料对

罗丹明 B 的可见光催化降解测试结果。由图 5 可知, 罗丹明 B 在可见光照射下不会发生光解作用。吸附饱和后, 活性炭纤维和  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料对罗丹明 B 基本不具有可见光催化降解能力。但是  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列/活性炭纤维材料经 CQDs 修饰后, 复合材料对罗丹明 B 的可见光催化活性显著提高, 4 h 内其可见光催化降解效率能达到 52%。分析原因这可能与 CQDs 的荧光发射性质及其与  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列之间的相互作用有关。此外, 我们还发现经过 4 h 可见光照射, 该复合材料的光催化降解速率基本保持不变, 表明其具备较好的催化稳定性和耐毒性。



**Figure 4.** Comparison of infrared spectra of CQDs and larch  
**图 4.** 碳量子点(L-8-240)与落叶松原料的红外光谱图



**Figure 5.** Photocatalytic degradation of rhodamine B on different samples under visible light  
**图 5.** 不同材料对罗丹明 B 的可见光催化降解效率

#### 4. 结论

本文以落叶松木屑为原料, 采用水热合成法制备了较高荧光量子产率的 CQDs 材料, 利用 FTIR、PL 等手段对 CQDs 的表面态结构及荧光发射行为进行了表征, 系统研究了水热温度和时间对 CQDs 荧光特性的影响。并将其作为光敏剂对  $\text{TiO}_2$  纳米棒阵列/活性炭纤维进行了修饰改性, 探索了该复合材料用于光

催化降解有机污染物的可能性。研究结果表明, 水热温度和时间是影响 CQDs 荧光发射特性和量子产率的重要因素。随着水热温度由 180℃ 增加至 220℃, CQDs 的荧光量子产率由 3.76% 提高到 5.24%, 所有样品在低激发波长时均表现出非激发波长依赖的单发射峰特征; 当水热温度进一步提高到 240℃, CQDs 的荧光量子产率有所下降, 此时在低激发波长区显示出非激发波长依赖的双发射峰特征。同时随着水热时间由 6 h 延长至 10 h, CQDs 的荧光最大发射波长发生蓝移, 此时量子尺寸效应起主要作用; 当水热时间继续增加到 12 h, 其最大发射波长发生红移, 此时表面态效应起主要作用。

## 致 谢

感谢东北林业大学大学生校级创新训练计划项目(201810225406); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572016BB02)对本研究工作的支持。

## 基金项目

东北林业大学大学生校级创新训练计划项目(201810225406); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572016BB02)。

## 参考文献

- [1] 王珊珊. 碳量子点的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [2] 丁玲, 金玲, 刘茂兰, 等. 荧光碳量子点的水热制备及光谱性能研究[J]. 山东化工, 2015, 44(12): 3-6.
- [3] 刘芮. 长波长碳点的制备及其装饰的 TiO<sub>2</sub> 粒子的光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [4] 刘晓惠. 碳点的结构调控及其光催化氧化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 开封: 河南大学, 2018.
- [5] 党参, 欧阳政. 改进的水热法在无机非金属材料制备中的应用研究[J]. 科技创新与应用, 2019(9): 178-179.
- [6] Wu, Q., Li, W., Wu, P. and Li, J. (2015) Effect of Reaction Temperature on Properties of Carbon Nanodots and Their Visible-Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *RSC Advances*, **5**, 75711-75721. <https://doi.org/10.1039/C5RA16080D>
- [7] Yang, Z.C., Wang, M., Yong, A.M. and Wong, S.Y. (2011) Intrinsically Fluorescent Carbon Dots with Tunable Emission Derived from Hydrothermal Treatment of Glucose in the Presence of Monopotassium Phosphate. *Chemical Communications*, **47**, 11615-11617. <https://doi.org/10.1039/c1cc14860e>
- [8] Ding, H., Yu, S.B., Wei, J.S. and Xiong, H.M. (2016) Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism. *ACS Nano*, **10**, 484-491. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05406>
- [9] Liu, Y.S., Li, W., Wu, P. and Ma, C.H. (2019) Hydrothermal Synthesis of Nitrogen and Boron Co-Doped Carbon Quantum Dots for Application in Acetone and Dopamine Sensors and Multicolor Cellular Imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **281**, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.075>
- [10] 王晓磊. 基于水热合成和梯度分离法探究碳量子点的发光机理[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [11] 王宁, 陈文芳, 王璇, 等. 氮硫共掺杂碳点荧光探针检测黄芩素的研究[J]. 化学的研究与应用, 2018, 30(8): 1232-1238.
- [12] 郭璇, 莫文轩, 刘旭亮, 等. 落叶松木粉水热炭化制备碳量子点及其性能研究[J]. 林产化与工业, 2017, 371(1): 109-115.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)