



煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展

穆瑞峰 王绍清 赵云刚 王小令 沙吉顿 李慷

引用本文:

穆瑞峰, 王绍清, 赵云刚, 等. 煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(8): 279–294.
MU Ruifeng, WANG Shaoqing, ZHAO Yungang. Research progress on preparation and physicochemical properties of coal-based graphene quantum dots[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 279–294.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0659>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光诱导法制备煤基石墨烯的探索及其结构特征研究

Exploration and structural characteristics of laser-induced preparation of coal-based graphene
煤炭科学技术. 2023, 51(2): 458–465 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0140>

热接触变质煤制备石墨烯: 化学结构演化

Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution
煤炭科学技术. 2021, 49(2): 238–244 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028>

添加剂对煤基石墨微观结构的影响

Effect of additives on microstructure of coal-based graphite
煤炭科学技术. 2023, 51(5): 302–308 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0966>

京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化

Model construction and optimization of molecule structure of coal-based graphene oxide from Jingxi coal
煤炭科学技术. 2021, 49(6): 126–134 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/66c218a6-4446-4087-b795-8ddfdc812503>

煤基固废矿化封存CO₂技术研究进展

Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste
煤炭科学技术. 2024, 52(2): 309–328 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0988>

煤系通用型碳纤维的制备与研究

Research progress on preparation and development of coal-based general-purpose carbon fiber
煤炭科学技术. 2021, 49(2): 254–262 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.030>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

煤炭加工与环保



移动扫码阅读

穆瑞峰,王绍清,赵云刚,等.煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展[J].煤炭科学技术,2023,51(8):279-294.

MU Ruifeng, WANG Shaoqing, ZHAO Yungang, *et al.* Research progress on preparation and physicochemical properties of coal-based graphene quantum dots[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 279-294.

煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展

穆瑞峰,王绍清,赵云刚,王小令,沙吉顿,李 慷

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:石墨烯量子点(GQDs)显著的量子限域效应和边缘效应已经引起人们极大的研究兴趣。它不仅展现出稳定的光致发光现象,而且具有良好的溶解性和化学惰性等诸多优点,使其广泛应用于生物成像、光催化剂和传感器等领域。受限于传统制备方法原料昂贵和操作繁琐等原因,GQDs的工业发展受到严重阻碍。煤及其衍生物不仅具有价格低廉和储量丰富等优点,而且其内部固有的无序结构和小晶域显示出比石墨、石墨烯、氧化石墨烯和富勒烯等碳材料制备GQDs更大的优势,可以简单地通过物理、化学或电化学方法剥离煤及其衍生物内部的芳香环簇来制备GQDs。本文首先总结了煤基石墨烯量子点(C-GQDs)的“自上而下”合成方法及其优缺点。然后对C-GQDs的结构形态、化学成分、荧光性质及其影响因素进行分析。进而阐述C-GQDs在传感器、生物成像和能源领域等的应用进展。最后从制备方法、碳源选择和研究方向等方面对C-GQDs的未来发展进行探讨,提出以下几点试验方案:① H_2O_2 为氧化剂,热变煤为碳源的试验;②超高有机硫煤为碳源,除硫酸和硝酸氧化法外的其他试验;③煤显微组分为碳源的试验。此外,通过试验得出的基础数据和计算机模拟技术相结合,解决当前研究存在的荧光颜色单一和量子产率较低等问题。从而达到煤炭资源清洁利用和GQDs绿色发展的目的。

关键词:煤;煤基石墨烯量子点;光致发光;碳纳米技术

中图分类号:TQ127.11

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2023)08-0279-16

Research progress on preparation and physicochemical properties of coal-based graphene quantum dots

MU Ruifeng, WANG Shaoqing, ZHAO Yungang, WANG Xiaoling, SHA Jidun, LI Kang

(School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Graphene quantum dots (GQDs) have attracted great research interest due to their remarkable quantum confinement and edge effects. In addition to exhibiting stable photoluminescence, it also has many advantages such as low cytotoxicity, good solubility and chemical inertness, making it widely used in bioimaging, photocatalysts and sensors. The industrial development of GQDs has been seriously hampered by the expensive raw materials and tedious operation of traditional preparation methods. Coal and its derivatives not only possess the characteristics of low price and abundant reserves, but also show greater advantages than graphite, graphene, graphite oxide and other carbon materials in the preparation of GQDs due to its inherent internal disorder structure and small crystal domain. GQDs can be prepared by simply stripping the aromatic ring clusters inside the coal and its derivatives through physical, chemical or electrochemical methods. This review first summarizes the “top-down” synthesis method of coal-based graphene quantum dots (C-GQDs) and its pros and cons. Then the structural morphology, chemical composition, fluorescence properties of C-GQDs and their influencing factors are ana-

收稿日期:2022-05-04

责任编辑:黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0659

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42030807);宁夏可制备石墨烯煤炭资源优选与煤基石墨烯制备关键技术研发资助项目(2021BEG02015);山西省可制备石墨烯煤炭资源调查评价资助项目(2019-25)

作者简介:穆瑞峰(1994—),男,山西阳泉人,博士研究生。E-mail: ruif_mu@126.com

通讯作者:王绍清(1979—),男,辽宁朝阳人,教授,博士。E-mail: wangzq@cumt.edu.cn

lyzed. Further, we describe the progress in applications of C-GQDs in fields such as sensors, bioimaging and energy. Finally, the future development of C-GQDs is discussed from the perspectives of preparation methods, carbon source selection and research directions, and the following experimental schemes are proposed: (1) Experiment with H_2O_2 as oxidizer and thermally altered coals as carbon sources; (2) Experiments other than oxidation with sulfuric acid and nitric acid using superhigh organic sulfur coals as carbon sources; (3) Experiment on coal macerals as a carbon sources. In addition, the combination of experimentally derived basic data and computer simulation technology can solve the problems of current research such as single fluorescence color and low quantum yield. The goals of clean utilization of coal resources and green development of GQDs have been achieved.

Key words: coal; coal-based graphene quantum dots; photoluminescence; carbon nanotechnology

0 引 言

煤炭是一种丰富且廉价的自然资源,是由复杂化学结构组成的非均质固体^[1]。依据煤化程度和工业性质标准,我国煤炭可分为褐煤、烟煤和无烟煤三大类,随着变质程度的增加,煤中基本结构单元核的芳香环数不断增大,支链和官能团($-OCH_3$ 、 $-OH$ 和 $-COOH$ 等)不断减少,逐渐向石墨结构转变。其中煤化程度与热增温息息相关,尤其是在岩浆作用影响下形成的特殊煤种—热变煤,其结构单元接近晶型良好的石墨^[2-3],比正常煤化作用下形成的烟煤具有更多的结晶碳和更高的煤阶^[4-5]。煤由显微组分组成,不同显微组分的物理性质和化学成分不同^[6],其中惰质体芳碳率、基本结构单元中的缩合环数和缩合度指数均高于镜质体,且惰质体中脂肪基团多位于芳环之间,而镜质体中脂肪基团多位于芳环侧链^[7]。煤的显微组分在石墨化方面的研究已经取得了不小的进展^[8-11]。煤具有易分散,易剥落,易功能化和化学切割等优点,使其能够实现以煤及其衍生物为碳源制备碳纳米管^[12-14]、石墨^[15-17]、石墨烯^[13, 18-19]、氧化石墨烯^[20-21]、碳点^[22-24]和石墨烯量子点^[25-28]等碳材料,以煤为碳源制备碳材料也是实现我国碳达峰碳中和目标,实现煤炭清洁利用途径之一^[29]。

石墨烯量子点(Graphene Quantum Dots, GQDs)是最有前途的碳纳米材料之一,主要由一层或几层横向尺寸小于 10 nm 的石墨烯片组成^[28, 30-31]。与传统石墨烯材料不同,GQDs 具有清晰的带隙,表现出强烈的量子限域效应、边缘效应^[32-35],使 GQDs 具备如荧光/发光性^[36-37]和低细胞毒性^[38-39]等良好的性能,在生物医药^[36, 40-41]、光电转化^[42-43]、催化转化^[44-45]等前沿领域有重要的应用价值。目前掺杂型 GQDs 也是研究的热点,常见有 B、N、S 和 P 掺杂^[46-49]。传统技术以柠檬酸^[50]、碳纤维^[40]、富勒烯^[51]、炭黑^[52]和活性炭^[53]等为碳源制备 GQDs,受限于原料昂贵,步骤繁琐等原因,使其不能得到充分的工业发展,限制了其商业化。结合上述煤所具备的优良性质及丰

富、廉价的特性,以煤为碳源制备 GQDs 不仅能够解决 GQDs 的碳源问题,还能很好的使煤炭及其衍生物得到清洁利用,实现 GQDs 和煤炭的共赢。GQDs 的最小直径与煤中的芳香簇一致,所以消除煤中弱的脂肪族和官能团交联,便可获得分散的 C-GQDs^[54],但若以石墨为碳源,则需要更加苛刻的试验条件^[25]。另外煤本身含有许多容易剥落的 sp^2 碳微晶和含氧官能团,所以以煤为前驱体制备 GQDs 具有原料(煤)丰富,操作简单,不需要对其进行特殊处理即可含有大量含氧官能团等优点。

C-GQDs 的制备以褐煤、烟煤和无烟煤为主,煤的衍生物如煤沥青、焦炭等也成功制备出 GQDs。C-GQDs 的制备主要采用“自上而下”法,其中化学氧化法^[25, 28, 55-56]是使用最多的方法。近几年如电化学法^[57]、激光法^[58]、超临界水法^[59]和超声波法^[60]等绿色环保的方法也逐渐出现,但目前这些方法并不成熟,制备条件也较为苛刻,可重复性较低,所以相关文献较少。C-GQDs 相比石墨烯拥有更宽的禁带,所表现出的荧光性是应用最广泛的性质之一,但 C-GQDs 的荧光机理目前没有得到统一的结论,主要认为有以下几个观点:GQDs 的尺寸大小、锯齿形边缘位置和缺陷的影响^[61],源自具有类似卡宾三重态基态的自由发射的锯齿形发光位点^[62-63],此外还有量子限域效应的影响^[64]等。随着计算机模拟技术的发展,GQDs 的尺寸大小、边缘结构、杂原子掺杂和缺陷等对荧光性质的影响已经使用密度泛函理论进行了解释^[65]。

C-GQDs 的研究已经发现如对设备要求高、对身体和环境有害、碳源单一和量子产率较低等问题。目前发现将煤及其衍生物作为碳源制备 GQDs 对上述部分问题给出了很好的回答,如自然界中存在的超高有机硫煤制备的 S 掺杂 C-GQDs,显示出更高的量子产率^[66],表明以煤及其衍生物为碳源制备 C-GQDs 有很好的前途。本文旨在通过对前人研究成果的总结分析,提出一些切实可行的试验方法,从而达到煤炭清洁利用和 C-GQDs 绿色制备等目的。

1 煤基石墨烯量子点制备方法

C-GQDs 的制备方法同其他纳米材料一样,可以分为“自上而下”法和“自下而上”法两类。“自上而下”法包括化学氧化法^[25, 28, 55-56]、电化学法^[57]、超声波法^[60]、激光法^[58]等;“自下而上”法则是以小分子多环芳烃为前驱体合成 GQDs, 常见有模板辅助法^[67]。不难发现, C-GQDs 的尺寸大小、高度和荧光性等受到试验方法、煤化程度和反应时间等的影响。表 1 为近 10 年以煤为碳源制备 C-GQDs 的方法和 C-GQDs 形貌概述汇总。

1.1 化学氧化法

化学氧化法是目前制备 C-GQDs 最常用的方法,制备的 C-GQDs 通常表现出粒径均一、尺寸可控等优点,但 H_2SO_4 和 HNO_3 等氧化剂在试验中会产生有毒气体,对环境和人类造成不可逆的危害。目前褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭和煤沥青等均利用化学氧化法成功制备出 C-GQDs, 且发现煤化程度越低, C-GQDs 尺寸越小,越容易制备单层 C-GQDs。YE 等^[25]首次以烟煤、无烟煤和焦炭为碳源,以 H_2SO_4 和 HNO_3 为氧化剂,采用如下试验过程获得 C-GQDs 溶液(图 1),并以石墨为碳源在相同的氧化环境下试验,发现石墨几乎没发生变化,这是因为石墨所具有的纯 sp^2 碳结构使其需要更强的氧化剂才能分解,如 KMnO_4 , H_3PO_4 和 H_2SO_4 , 也得益于煤内部具有的无序结构和小晶域使其具有比石墨制备 GQDs 更大的优势。利用 XPS、FT-IR 和 XRD 对 3 种煤样进行表征,发现无烟煤和焦炭中含有一定量的类石墨堆积畴,而烟煤中脂肪碳的比例较高,芳香簇较小,这正是烟煤所制备的 GQDs 尺寸和形状均一的原因。 $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 以及发烟 H_2SO_4 和发烟 HNO_3 也能够从煤中获得 GQDs,但前者碍于除去锰盐的烦琐和后者氧化程度较大,所以未广泛使用。SINGAMANENI 等^[68]以烟煤、无烟煤和焦炭为碳源和 YE 等^[26]以无烟煤为碳源使用同样的方法制备出 GQDs,前者发现制备的 C-GQDs 在保存 1 a 之后仍保持原有特征,体现出 C-GQDs 的结构稳定性;后者则是利用错流超滤方法和调节试验过程中的反应温度实现 C-GQDs 的尺寸可控,比较明显的是当温度从 50 °C 增加至 150 °C 时, C-GQDs 尺寸从 54 nm 减小至 7.6 nm,实现了调节 C-GQDs 带隙的可能,另外,通过利用 FT-IR、Raman 和 XRD 对无烟煤和石墨的表征发现,无烟煤具有的明显缺陷和二维晶畴尺寸较小等优点,使其更容易实现控制 C-GQDs 的带隙。众所周知,掺杂型 GQDs 也可实现对带隙的有效调

控^[46-48], XU 等^[30]便利用褐煤、无烟煤、焦炭和煤灰为碳源,以 H_2SO_4 和 HNO_3 为氧化剂成功制备 NPS-C-GQDs,与未掺杂 C-GQDs 相比,该量子点吸收峰出现在更长的波长区域,此外,作者使用密度泛函理论(DFT)计算了该 NPS-C-GQDs 的电子性质,结果表明带隙的试验值和 DFT 值非常接近。TANG 等^[66]则是利用自然界中存在超高有机硫煤为碳源成功制备出 S-C-GQDs,其中 S 主要以砷的形式存在,能有效调节 C-GQDs 的带隙,增强其荧光性能。作者也发现随着原煤变质程度降低, C-GQDs 碳环由密实向松散转变, sp^2 石墨化碳含量减小并出现缺陷,且产率降低。该试验为低品质煤的清洁利用提供了新的方向。NILEWSKI 等^[27]以烟煤和无烟煤为碳源,提出解决发烟 H_2SO_4 和发烟 HNO_3 氧化程度较大的问题。由于煤内部固有的石墨烯片段大小不一,所以通过调节反应时间的方法便可从烟煤和无烟煤中获取 GQDs,无烟煤煤化程度较高,内部石墨烯片要比烟煤多,所以反应时间是烟煤的 4 倍。此外作者还利用 PEG 对 C-GQDs 进行修饰,发现 PEG-C-GQDs 能够很好的提高溶解性和生物稳定性,但遗憾的是该方法制备的 C-GQDs 不具有荧光性。

仅使用 HNO_3 作为氧化剂也可从煤中制备 GQDs,且表现出好的荧光现象。DONG 等^[56]利用碳含量为 66.36%~90.2% 的 6 个煤样进行 HNO_3 氧化处理,发现所有煤样均可获得高产率的单层 C-GQDs,通过 AFM 表征发现 C-GQDs 平均高度为 0.5 nm。此外,该方法同时得到石墨烯、碳量子点和氧化石墨烯等碳纳米材料。随着碳含量从 90.2% 下降至 66.36%, GQDs 的产率从 14.66% 增加至 56.3%,表明低煤阶煤更适合制备 GQDs。这一点与 TANG 等^[66]研究表明的产率随煤阶增加而增加结果刚好相反,通过对比发现, TANG 等^[66]所用煤样碳含量一半在 90% 以上,而 DONG 等^[56]试验中仅有 1 个煤样碳含量在 90% 以上。众所周知,当碳含量达到 90% 以上时,煤中芳香环数便会急剧增加,增大其抗剥落的能力,所以才会出现产率随煤阶增加而增加的趋势, DONG 等^[56]试验中煤样碳含量均较低,煤内部 sp^2 石墨化碳均较小,剥落程度则与煤化程度相关,另外由于二者的试验方法不同,所以具体煤化程度与产率的关系,需要后续试验进一步求证。最近, GHORAI 等^[28]同样以 HNO_3 为氧化剂,烟煤为碳源制备了 GQDs(图 2)。该方法与 DONG 等^[56]方法略有不同,不仅需先将烟煤在浓 HCl 下处理,而且在 HNO_3 氧化之后,还将氧化煤粉、 KHSO_4 和 DMF 在

表 1 C-GQDs 的制备方法及其形貌概述
Table 1 An overview of preparation methods and morphologies of C-GQDs

制备方法	煤种类	石墨量子点直径/nm	高度/nm	颜色	量子产率/%	收率/%	UV吸收光谱/nm	PL激发峰/nm	PL发射峰/nm	I_D/I_G	HRTEM/nm	d_{002} /nm
$H_2SO_4+HNO_3$ ^[25]	烟煤	2.30~2.96	1.5~3	蓝	—	—	—	—	460	1.06±0.12	—	—
	焦炭	5.8±1.7	—	绿	0.3~1*	20	260/350左右	345	480	1.28±0.18	—	—
	无烟煤	29±11	—	橙黄	—	—	—	—	530	1.50±0.11	—	—
$H_2SO_4+HNO_3$ ^[26]	无烟煤	(4.5±1.2)~(70±15)	—	绿/橙红	1.1~0.38*	20	350/400左右	—	—	—	—	—
		(7.6±1.8)~(54±7.2)	—	橙红/蓝绿	—	—	—	320/300	580~420	—	—	—
$H_2SO_4+HNO_3$ ^[66]	低变质烟煤	<5	—	—	5.4~6.8*	3.72/3.45	—	—	455/465	—	0.232/0.232	—
	高变质烟煤	4~6	—	蓝绿/蓝	3.7~9.12*	7.24/6.97	200/280左右	297	530/490	—	0.206/0.209	—
	无烟煤	6~9	—	—	0.9~1.2*	13.43/12.17	—	—	550/570	—	0.201/0.200	—
$H_2SO_4+HNO_3$ ^[68]	烟煤/无烟煤/焦炭	2.96±0.96	1.5~3	—	—	—	—	345	520	—	—	—
$H_2SO_4+HNO_3$ ^[30]	无烟煤	1~7	1.6	—	—	—	270/418	420	420	1.45	0.173	—
发烟 H_2SO_4 +发烟 HNO_3 ^[27]	烟煤	3~5	2~5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	无烟煤	10~20	2~4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$HCl+HNO_3+KHSO_4+DMF$ ^[28]	烟煤	2.5~5	—	蓝	14.42**	45	275/350	380	475	0.91	0.23	0.374
HNO_3 ^[56]	不同煤阶煤	10	0.5	蓝	1.8*	56.3~14.66	280/400	300~520	420~540	0.70/0.83	—	0.34
Na_2CO_3 ^[55]	无烟煤	4.51±0.64	1.5~4.8	黄	6*	3.2	255/340	380	475	0.57	0.339	0.344
$NaOH$ ^[55]	无烟煤	4.9±2.02	—	—	3.3*	—	—	—	—	0.66	—	—
	烟煤	1.83±0.48	—	黄	1.6*	—	250/370	370左右	0	0.70	—	—
	褐煤	2.35±0.35	—	—	1.5*	—	—	—	—	0.72	—	—
H_2O_2 ^[69]	煤淤青	(1.7±0.4)~(2.3±0.7)	1~2	蓝	2.37*	80	223/300/218/300	325/328	445/435	—	0.21	—
	焦炭	(2.9±0.46)~(4.61±0.88)	1.3~2.4	蓝绿/黄/橙红	13.04*/17.88*/4 2.86**/31.13**	—	200~230/ 300~350	470/450/ 380/340	560/530/ 500/440	0.91/0.87/ 0.83/0.78	0.35/0.34/ 0.33/0.33	0.34
	煤	20±10.25	0.4~1.6	绿	0.8~0.9*	18	220/270左右	340	480	—	0.24	—
超声波法 ^[60]	无烟煤	3.2±1.0	—	蓝	5.98*	—	220/308	300	469/429	—	0.34	—
超临界水法 ^[59]	无烟煤	4~6	<3	—	—	63	—	—	—	—	0.24±0.3	—
	无烟煤	2.6±0.4	0.4±0.2	蓝	28*	54.5	227/271/320	440	261/304/386/404	0.321	—	—

注：—为文中未提供数据；*为以硫酸奎宁为参照液；**为以罗丹明为参照液。

高压釜中热处理。令人惊喜的是所制备的 C-GQDs 不仅具有好的晶体结构、窄的尺寸分布 (2.5 ~ 5 nm) 和稳定的蓝色荧光, 而且展现出低细胞毒性和良好的生物相容性, 已经证明能够用于癌症治疗。

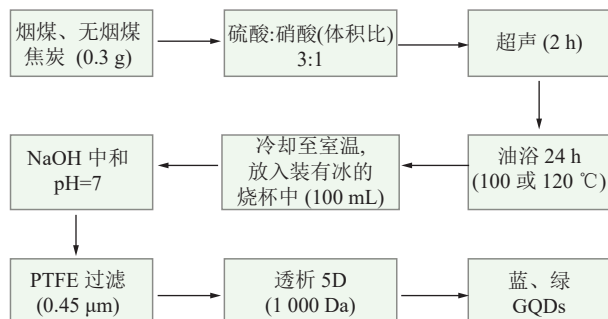


图 1 煤制备 GQDs 的详细流程

Fig.1 Detailed synthetic procedure of the GQDs from coal

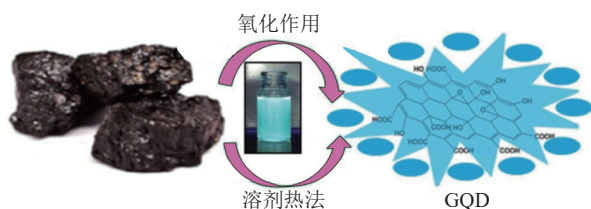


图 2 煤制备石墨烯量子点(GQDs)的示意^[28]

Fig.2 Schematic representation of the synthesis of graphene quantum dots (GQDs) from coal^[28]

除上述提到的 H_2SO_4 和 HNO_3 等氧化剂外, NaOH 和 H_2O_2 等溶剂同样可以作为氧化剂从煤及其衍生物中提取 GQDs。贺美勤^[55] 以褐煤、烟煤和无烟煤为碳源, 利用相同浓度的 HCl 、 CH_3COOH 和中性溶液 NaCl 浸泡煤样, 发现没有 GQDs 产生, 当换成碱性溶液 (NaOH 和 Na_2CO_3 等) 时出现 GQDs, 且发现碱性越强, 荧光性越强。由于煤化程度的不同, 3 种煤内部的碳微晶尺寸随煤化程度增加而增大, 所以无烟煤所制备的 GQDs 粒径最大, 正因如此, 就 GQDs 产率来讲, 褐煤 > 烟煤 > 无烟煤, 这与 DONG 等^[56] 的结果相同, 更加说明了低煤阶煤适合制备 GQDs 的观点, 但该方法制备的 C-GQDs 产率太低, 不能大规模工业生产。此外她还提出一种简单、环保的一步水热法合成 C-GQDs, 即将无烟煤和

Na_2CO_3 的水溶液放入反应釜, 然后在马弗炉中加热 12 h 的过程, 所制备的无烟煤 GQDs 展示出优异的抗光漂白能力, 该方法不仅成本低而且非常绿色环保。试验方法的绿色环保决定其能否长久发展, 最好的体现便是 H_2O_2 为氧化剂, 煤沥青为碳源的试验, 不仅绿色环保, 而且能够解决煤沥青对环境的污染问题。LIU 等^[69] 便以煤沥青为碳源, H_2O_2 为氧化剂成功制备出 GQDs, 该方法仅需 2 h 便能成功, 不需要精细的合成条件和繁琐的纯化过程。该方法的成功主要的得益于煤沥青的化学结构主要是由一个芳香核和几个侧链连接在类石墨烯核上, 与 GQDs 的化学结构非常相似。该方法制备的 GQDs 尺寸为 1.7 nm 左右, 产率高达 80%, 诸多优点表明该方法会是将来实现 C-GQDs 绿色制备和煤炭及其衍生物清洁利用的途径之一。正如前面所提到的受岩浆作用所形成的热变煤, 在短时高温的作用下, 热变煤中大分子结构更加的有序化、定向化, 并且 d_{002} 也越小, Raman 观察到的 I_D/I_G 也降低, 表明煤中的脂肪族、脂环族及侧链的脱落和芳香族化合物有序度提高, O 和 H 等元素含量急剧下降, 芳香环不断缩合, 结构接近晶型良好的石墨, 由 sp^2 石墨化碳和 sp^3 无定形碳通过桥键相连, 形成与煤沥青相似的化学结构^[2-3], 所以以热变煤为碳源, 进行 H_2O_2 氧化试验是将来值得探索的方向, 相信采用该方法, 在适合的工艺条件下, 一定能取得不错的效果。

1.2 激光法

激光法与化学氧化法相比, 更加的安全、环保和耗时短, 并且制备的 C-GQDs 展示出优越的光稳定性、光电性质、低毒性和生物相容性, 该方法目前已经以煤为碳源成功制备出碳点和纳米金刚石等碳材料^[70-71]。KANG 等^[58] 便利用碳含量高达 90% 的煤为碳源, 分散在高纯度乙醇中, 在室温和空气上使用 A Q-开关 ND:YAG 激光系统对煤悬浮液在重复频率为 10 Hz 的水平脉冲激光束下烧蚀 (PLAL)。该技术仅在 5 min 内便可将煤在室温下完全转化为 C-GQDs, 且无需纯化步骤, 是一种简单、低成本和环境友好型的技术 (图 3)。利用 HRTEM 可看到激光法

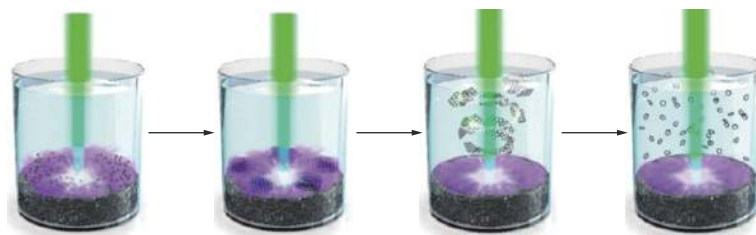


图 3 PLAL 将煤转化成 C-GQDs 的过程^[58]

Fig.3 Representative illustration for the possible mechanism of the transform coal to C-GQDs by PLAL^[58]

制备 C-GQDs 的过程,在激光烧蚀下首先形成长 $2 \sim 3 \mu\text{m}$, 宽 $1 \mu\text{m}$ 的石墨烯片,随着激光进一步烧蚀石墨烯片,最终形成小尺寸的 GQDs。此外研究发现当激光功率密度小于 10^9 W/cm^2 时,仅会产生高度约为 6 nm 的块状石墨烯片,同时可观察到等离子体羽流中不同的冷却速率可能控制着 C-GQDs 的尺寸变化。该方法制备的 C-GQDs 显示出明亮的绿色荧光,已经成功应用于生物成像。但该方法目前只能将碳含量为 90% 的煤激光烧蚀成 GQDs,而自然界中存在的煤碳含量通常达不到 90%,仅部分无烟煤可能达到该标准,所以该试验对碳源的选择有一定的局限性。

1.3 超声波法

超声波法是一种纯机械制备方法,它在液体中的声空化作用会导致局部加热至 5000°C ,并伴随高压和高冷却速率,从而引发一系列如热分解和解离等化学反应,从而打破桥键。ZHANG 等^[60]以太西无烟煤为碳源,利用超声波法成功制备 C-GQDs,具体的试验步骤如图 4 所示,其中所使用的 DMF 溶剂则是与煤分子边缘的含氧基团结合形成氢键,阻止煤分子断裂的桥键再次恢复。此外,还对制备的 C-GQDs 利用 NaBH_4 进行还原处理,通过 XPS 和 FT-IR 表征明显看到,还原前 C-GQDs 内部有较多环氧基的存在,然而还原之后,大部分转变为 $-\text{OH}$,并且在 PL 光谱中观察到还原后归因于边缘缺陷引起的缺陷态长波发射峰发生蓝移,这是 C-GQDs 中含氧官能团的数量减少导致。造成该现象的根本原因在于还原剂 NaBH_4 可以将煤中的环氧基和羰基还原为电子给体的 $-\text{OH}$,抑制非辐射过程并提高 π 共轭体系的完整性^[57,72]。该方法具有制备成本低、高敏感性和较宽的线性响应等优点,目前已成功应用于检测水中 Cu^{2+} 的存在,相信未来能在传感器方面得到

广泛应用。然而该试验所使用的太西煤具有低灰分和高化学活性等优点,所以有必要检测该试验是否适用其他煤种,是否具有普适性。

1.4 电化学法

电化学法是目前最简单、高效的方法,该试验不仅对设备没有太高要求,且能够实现荧光多色调控,所制备的 C-GQDs 的量子产率也是目前所有方法中最高(的罗丹明做参照液)。HE 等^[57]以焦炭为阳极,铂片为阴极, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 MeOH 和 H_2O 混合液做电解质,电流密度控制在 $80 \sim 400 \text{ mA/cm}^2$,成功制备出橙、黄和绿色 C-GQDs(图 5)。该方法剥离焦炭的过程对应于电化学的氧化、扦插和剥离,借助电解质和电流密度共同配合,总体可以分为 2 个步骤。步骤 1 为“切割”阶段,在电流作用下, H_2O 分解为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}$,它们会将焦炭剥离成多层石墨烯片,并侵蚀焦炭的边缘,此时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基则起到插层的作用,嵌入石墨烯片之中将其剥离成纳米级的 GQDs。步骤 2 中则是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 电解质发挥主要作用, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基可作为强有力的电化学剪刀,打破无定形脂肪族 $\text{C}-\text{C}$ 键,将石墨烯片进一步分解为 GQDs^[73]。此外,电流密度也是不可忽略的因素之一,较高的电流密度可以有效的将焦炭剥落成较小尺寸的 GQDs。作者也使用 NaBH_4 对 C-GQDs 进行还原处理,并且发现绿色荧光的 C-GQDs 还原后变为蓝色荧光,这与 ZHANG 等^[60]使用 NaBH_4 还原 C-GQDs 结果相同,更加证实还原后 C-GQDs 的荧光性由缺陷态发射向本征态发射转变。但该试验同样存在碳源选择受限的情况,目前仅使用焦炭作为碳源实现制备 C-GQDs。这与煤本身的性质有很大关系,由于煤复杂的成分和内部晶体的不连续性,所以导电性都较差^[74],

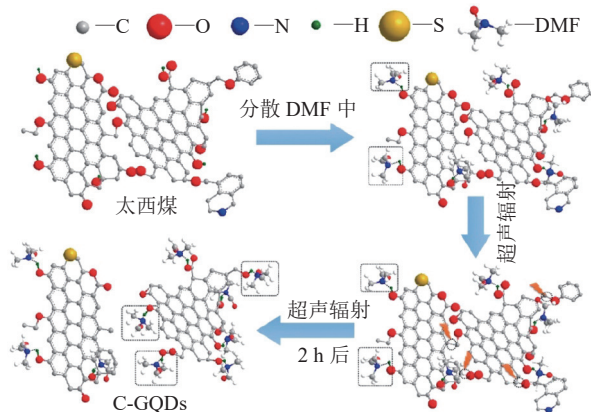


图 4 超声物理剪切法合成 GQDs 示意^[60]

Fig.4 Schematic illustration of C-GQDs synthesis^[60]

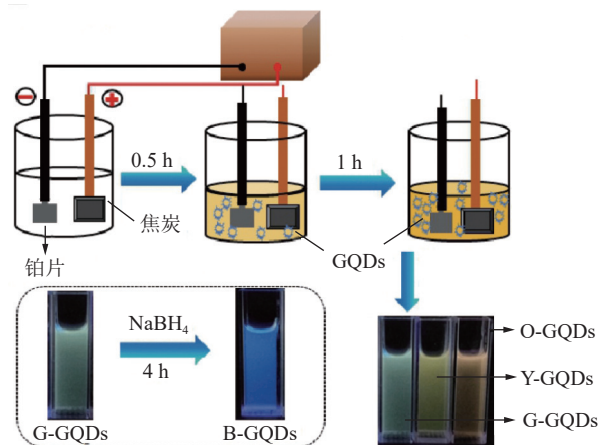


图 5 焦炭合成多色 GQDs 工艺示意^[57]

Fig.5 Schematic illustration of the synthetic process of multi-color GQDs from coke^[57]

但经高温处理之后,煤中 sp^2 含量、晶体区域面积和边缘缺陷位点显著增加,导电率得到极大提升。从而目前仅有导电性好的焦炭成为电化学法制备 GQDs 的碳源^[75-76]。

1.5 超临界水法

超临界水法的成功主要归功于超临界流体拥有的高扩散性质,结合煤中固有的杂原子掺杂和无序晶体结构在高温高压条件下搅拌产生的剪切效应,将煤中大分子结构剥离成小尺寸的 GQDs,该方法不需要任何预氧化处理和纯化程序,是一种环境友好的方法,并能进行大规模的工业生产。SASIKALA 等^[59] 在超临界水($T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=22.1\text{ MPa}$)环境下以无烟煤为碳源反应 2 h 后,成功制备出量子产率高达 28% 的 C-GQDs(硫酸奎宁为参照液),试验过程中使用 TEM 和 HRTEM 清晰的观察到 10~120 min 内无烟煤被超临界水切割的过程。仅在试验开始 10 min 时便观察到无烟煤薄片已经被切割,但没发现晶格条纹;在 30 min 时,已经可以观察到明显的晶格条纹, C-GQDs 厚度也已经减小,但彼此之间的聚集性较强;在 60 min 和 120 min 时分别获得几层 C-GQDs-1 和单层 C-GQDs-2。在 TEM 下观察发现 C-GQDs-1 的尺寸为 4~6 nm, C-GQDs-2 的尺寸为 $(2.6\pm0.4)\text{ nm}$ 。由此可见,通过控制超临界水反应的时间能够控制 C-GQDs 的尺寸大小和高度。该方法制备的 C-GQDs 表现出良好的生物相容性,已经证明能够应用于癌细胞成像。此外,作者为探索还原超临界介质对煤的影响,将超临界水换成超临界乙醇进行试验,结果获得了高长宽比的带状纳米结构(GRs), GRs 展示出很好的导电性,有望在电子器件中得到广泛应用(图 6)。该方法是目前最容易实现工业生产 C-GQDs 的方法,但试验过程中所需的 400 $^\circ\text{C}$ 和 25 MPa 等条件对试验设备的要求较高。

2 煤基石墨烯量子点的理化性质

C-GQDs 最突出的性质便是其荧光性,同时荧光性又受到 C-GQDs 尺寸大小、边缘结构和化学成分等的影响,通常利用 AFM、HRTEM、TEM、XPS 和 Raman 等对 C-GQDs 的形态结构等进行表征, C-GQDs 的光学性质则利用 UV-vis 和 PL 光谱进行分析。本小结从煤化程度和试验方法角度详细分析 C-GQDs 的理化性质,尤其重点分析 C-GQDs 荧光性的影响因素。

2.1 形态、化学成分和结晶性质

2.1.1 C-GQDs 形态

C-GQDs 的形态包括尺寸大小、高度、结晶结构

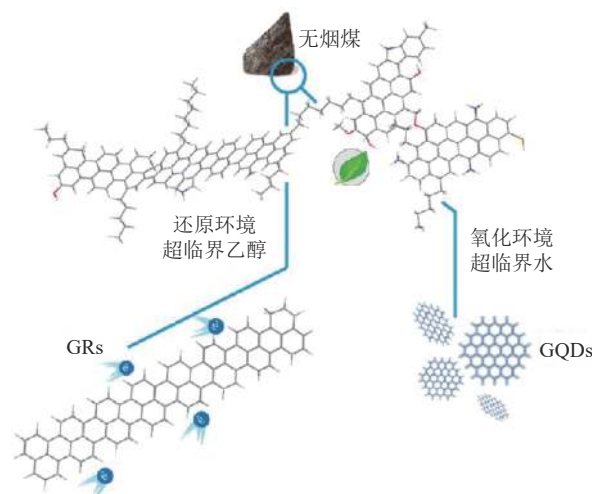


图 6 使用超临界流体作为膨胀和氧化/还原介质从无烟煤中制备 GQDs 和 GRs^[59]

Fig.6 Schematic of GQDs and GRs derivation from anthracite using supercritical fluids as swelling and oxidizing/reducing media^[59]

和边缘结构等,通常利用 AFM、TEM 和 HRTEM 表征。C-GQDs 顾名思义应该以单层石墨烯为主体,但在实际表达中并非如此,经过统计发现在 AFM 观察下 C-GQDs 高度多分布在 2 nm 以下,最大高度达到 4.8 nm,对应为 7 层石墨烯。从试验方法角度分析,可知目前 HNO_3 氧化法^[56]、超临界水法^[59] 和激光法^[58] 制备的 C-GQDs 高度分别为 0.3~0.9 nm、 $0.4\pm0.2\text{ nm}$ 和 0.4~1.6 nm,表明目前已经具备制备单层石墨烯量子点的能力。相较以上方法,电化学法^[57] 和部分化学氧化法^[25, 30, 68-69] 制备的 C-GQDs 高度大多分布在 1.3~3 nm,对应为 2~4 层石墨烯片。但 DONG 等^[56] 利用六种不同煤化程度煤使用 HNO_3 氧化法均成功制备出单层 C-GQDs,说明该方法在制备单层 C-GQDs 方面的优越性。从煤化程度角度分析,由于目前的研究多集中在无烟煤,所以以无烟煤为例,发现化学氧化法^[55] 制备的 C-GQDs 高度在 1.5 nm 左右。证明试验方法和煤化程度共同控制着 C-GQDs 的高度分布。

TEM 主要用于表征 C-GQDs 的尺寸大小、结构形态和结晶度^[77-78]。C-GQDs 的尺寸大小与其量子尺寸效应紧密相关,通过研究发现 C-GQDs 尺寸大小主要受到煤化程度和试验温度的影响。从试验温度角度分析, YE 等^[26] 通过控制反应温度为 50 $^\circ\text{C}$ 、110 $^\circ\text{C}$ 、130 $^\circ\text{C}$ 和 150 $^\circ\text{C}$,发现制备的烟煤 GQDs 尺寸从 54 nm 逐渐减小为 27 nm、25 nm 和 7 nm,明显更高的温度促进了氧化作用。从煤化程度角度分析, YE 等^[25] 发现使用 H_2SO_4 和 HNO_3 氧化法制备的烟

煤、无烟煤和焦炭 GQDs 尺寸大小不一,且煤化程度越低, C-GQDs 的尺寸越小。同样 DONG 等^[56]、TANG 等^[66]和贺美勤^[55]通过对不同煤化程度 C-GQDs 进行表征,也发现 C-GQDs 尺寸随煤化程度的升高而增大现象。因此,煤化程度与 C-GQDs 尺寸大小可以概括为:褐煤<烟煤<无烟煤,这与煤内部固有的 sp^2 石墨化碳和 sp^3 无定形碳的比例有关,煤化程度越高 sp^2 石墨化碳含量越大,制备的 C-GQDs 尺寸便越大。目前关于 C-GQDs 边缘结构形态并未有详细的研究,但早在 2012 年, KIM 等^[79]便对氧化石墨烯制备的 GQDs 进行观察,发现 GQDs 的边缘由锯齿形和扶手椅(*armchair*)型组成(图 7),不同边缘类型对 GQDs 的荧光性能有一定的影响,这点也已经利用计算机模拟技术进行了验证^[65]。此外作者研究发现,不同尺寸大小的 GQDs 对应不同的形状,当石墨烯量子点直径 $d=5 \sim 10$ nm 时, GQDs 多为圆形和椭圆形;当 $d=15$ nm 时只见椭圆形 GQDs;当 $d=20$ nm 时,大多数 GQDs 为六边形;当 $d=25$ nm 时, GQDs 的主要部分仍然是六边形;当 $d=35$ nm 时,大多数 GQDs 为圆形顶点的平行四边形。据此信息, C-GQDs 是否具有相同的边缘类型和性质有待进一步深入研究,研究结果将对促进 C-GQDs 荧光性能等方面的利用提供一定的指导。

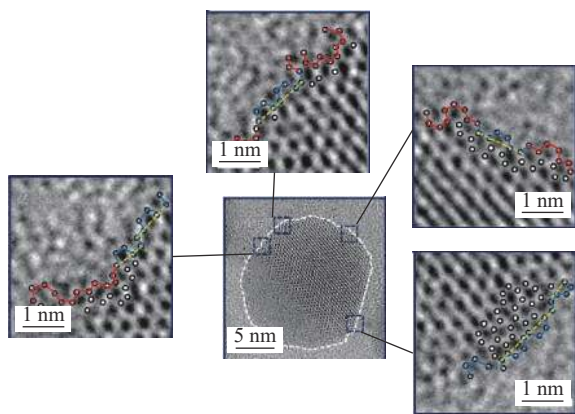


图 7 GQDs 的锯齿形(*zigzag*)和扶手椅(*armchair*)型边缘^[79]

Fig.7 Zigzag and armchair edges for GQDs^[79]

利用 HRTEM 可以清晰的观察到 C-GQDs 的晶格条纹间距,通常与 XRD 谱图中的芳香层间距 d_{002} 值结合进行分析。通过对比发现, Na_2CO_3 氧化法^[55]制备的 C-GQDs 晶格间距与 d_{002} 值基本相同,并均小于原煤的 d_{002} 值,有的甚至小于石墨的 d_{002} 值,表明制备的 C-GQDs 晶体层间距更紧凑,这主要归因于 C-GQDs 中石墨烯片之间的 $\pi-\pi$ 紧密堆叠模式^[80],此外 C-GQDs 表面丰富的含氧官能团如 $-OH$ 、 $-COOH$ 之间形成的氢键也促进石墨烯层的紧密堆

积^[28, 81]。但也可观察到 HNO_3 氧化法制备的 C-GQDs 晶格间距($d_{002}=0.374$ nm)大于煤($d_{002}=0.346$ nm)和石墨($d_{002}=0.335$ nm)的情况,这是因为 C-GQDs 的缺陷石墨结构中存在含氧官能团^[28]。总体而言,大多数 C-GQDs 的晶格间距要小于石墨的 d_{002} 值,晶格间距更加紧凑。

2.1.2 化学成分

煤的化学结构十分复杂,核心部分由苯环、脂环、氢化芳香环和杂环缩聚而成,周围连接烷基侧链、各种官能团和桥键,煤的复杂性决定 C-GQDs 具有相同的性质。所以有必要通过 XPS 和 FT-IR 分析 C-GQDs 的化学成分。XPS 观察表明 C-GQDs 主要包含 C、O、H 元素,以 Na_2CO_3 氧化法^[55]制备 C-GQDs 为例,通过对煤和 C-GQDs 的 C1s 进行分峰拟合,发现煤 C1s 是由 284.5 eV 的 sp^2 芳香石墨化碳和 285.3 eV 的 sp^3 C—O 组成,而 C-GQDs 是由 284.5 eV 的 sp^2 芳香石墨化碳、286.1 eV 的 sp^3 C—O 和 288.3 eV 的 C=O 基团 3 部分组成,明显 C-GQDs 表面含有丰富的 $-OH$ 、 $-COOH$ 和 C=O 基团, FT-IR 与 XPS 的表征结果一致。丰富的亲水官能团使 C-GQDs 很好溶解在水溶液中,并且 $-OH$ 等给电子基团能有效的提高其荧光性能。此外, XPS 获得的 O/C 原子比可用来评估 C-GQDs 的氧化程度。贺美勤^[55]通过对 XPS 全谱图中 O1s 分析,发现无烟煤中 O 含量为 20.55%, C-GQDs 中 O 含量为 27.03%, Kang 等^[58]和 Zhang 等^[60]通过对比原煤和 C-GQDs 的 C1s(图 8),得知制备的 C-GQDs 中 $-OH$ 、 $-COOH/C=C$ 分别为煤中 $-OH$ 、 $-COOH/C=C$ 的 4 倍和 5 倍左右。因此,以煤为碳源制备 GQDs,实质是将煤大分子结构进行剥离、破碎和氧化的过程。

2.1.3 结晶性质

利用 Raman 光谱可以分析结构缺陷程度,观察表示煤中无序结构的 D 峰和有序结构的 G 峰。通常使用无序的 D 峰与晶态的 G 峰强度比(I_D/I_G)来反应煤的石墨化程度或缺陷程度^[30, 82]。结果发现不同煤化程度煤制备 C-GQDs 之后 I_D/I_G 值均会变大,这是因为在表面和边缘引入缺陷造成^[25]。从试验角度分析,发现相同煤化程度煤利用不同的氧化剂制备的 C-GQDs 的 I_D/I_G 值显示出很大的差别,如 H_2SO_4 和 HNO_3 氧化法^[25]制备的无烟煤 GQDs 的 I_D/I_G 值为 1.50,而 Na_2CO_3 氧化法^[55]制备的 C-GQDs 的 I_D/I_G 值却仅为 0.57,显示出更高的有序度,超临界水法^[59]制备的 C-GQDs 的 I_D/I_G 值更低,仅为 0.321。从煤化程度角度分析,发现使用相同氧化剂制备不

同煤化程度 C-GQDs 的 I_D/I_G 值较为接近, 如 H_2SO_4 和 HNO_3 氧化法^[25, 30] 制备的烟煤和无烟煤 GQDs 的 I_D/I_G 值分别为 1.06 和 0.91。因此, 以煤为碳源制备 GQDs, 不仅是对煤大分子结构进行切割和氧化, 而且会在其边缘和内部引入缺陷。

2.2 光学性质

C-GQDs 的电子跃迁形式可用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)进行观察。通常 C-GQDs 在紫外光区显示出强烈的光吸收, 主峰一般位于 220 ~ 300 nm, 归因于 sp^2 芳香结构($C=C$)的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 一个小的肩峰位于 300 ~ 400 nm, 归因于 $C-OH$ 、 $C=O$ 和 $O-C=O$ 键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[69, 72, 83-84]。C-GQDs 的吸收峰值受到多种因素的影响, 如 $NaBH_4$ 对 C-GQDs 的还原会导致肩峰轻微红移^[59-60], 同时也受到量子尺寸效应的影响, 当 C-GQDs 尺寸从 4.5 nm 增加到 70 nm 时, 吸收峰值发生红移^[26]。

目前 C-GQDs 的光致发光性质应用最广泛, 通过使用不同方法制备的 C-GQDs 涵盖了蓝^[25, 57, 59-60]、绿^[25-26, 57-58]、黄^[55, 57]、橙黄^[25]、橙红^[26, 57]等多种荧光颜色。但其荧光机理仍未得到清楚的解释, 普遍有以下一些认识: GQDs 的发光机制受其量子尺寸效应、锯齿形边缘位置和缺陷的影响^[61], 荧光可能是源自具有类似卡宾三重态基态的自由发射的锯齿形发光位点^[62-63], 量子限域效应的影响^[64]。利用时间分辨光谱(TRES)的指数类型, 可研究光致发光的起源, 通常分为 2 种发射状态, 本征态发射(快速衰减部分)和缺陷态发射(慢衰减部分)^[72]。如图 9a 所示, 图中区域 I 即为碳的限域 sp^2 微区(本征态), 微区内的 π 电子彼此形成共轭结构, 量子限域效应明显, 因此产生本征态发光。区域 II 则指的是由含氧原子引起的各种表面缺陷和边缘缺陷(缺陷态), 这些缺陷电子-空穴对的辐射复合介导了 C-GQDs 中的荧光^[85]。两

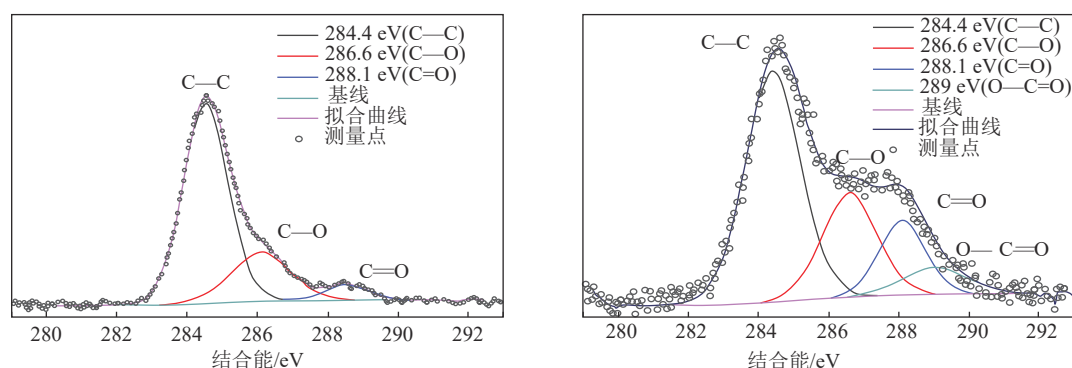


图 8 煤的高分辨率 C1s 谱图和 C-GQDs 的高分辨率 C1s 谱图^[58]

Fig.8 High-resolution XPS C1s spectra of coal and the XPS C1s spectra of C-GQDs^[58]

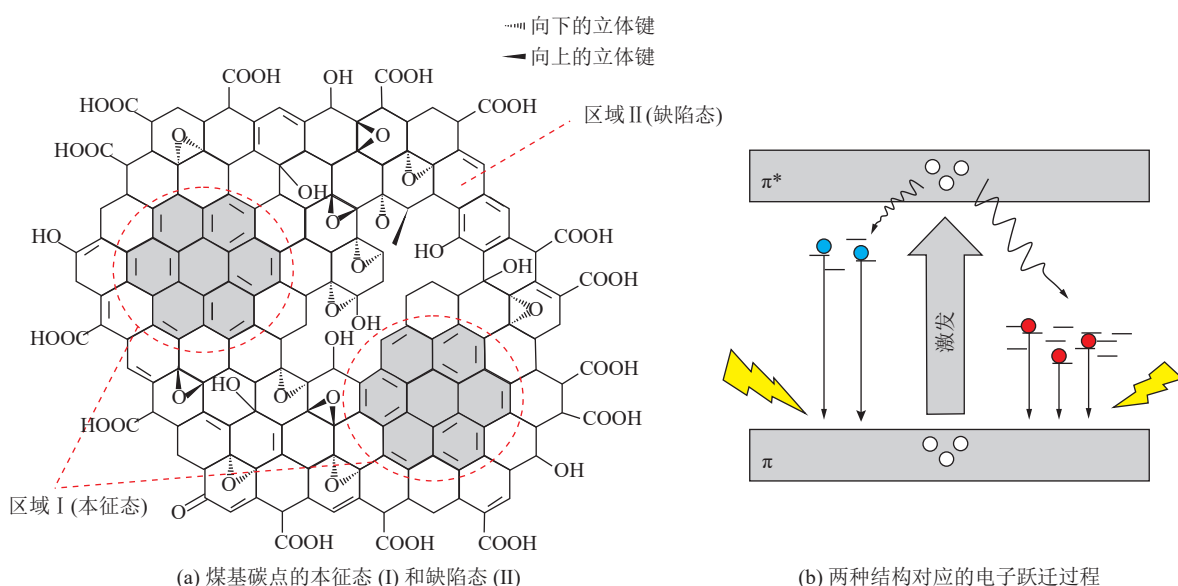


图 9 煤基碳点的本征态、缺陷态和两种结构对应的电子跃迁过程^[67]

Fig.9 Defect state and intrinsic state of coal-based carbon dots and electron transition process corresponding to the two structures^[67]

种结构对应的电子跃迁过程如图 9b 所示,处于基态的电子受到激发后进入激发态,电子从价带提升到导带,一部分以非辐射跃迁的形式内部转化,另一部分则以辐射跃迁的方式回到基态,释放光子发出荧光。ROY 等^[86]在研究碳点的光致发光行为时指出,蓝色荧光主要来自内部本征态发射(区域 I),而绿色荧光主要来源于缺陷态发射(区域 II)。C-GQDs 具有同样的性质,可在电化学法制备的 C-GQDs 中得到证实^[57],将制备好的绿色荧光 C-GQDs 加入 NaBH_4 反应之后,溶液荧光由绿色变为蓝色。这是因为 NaBH_4 会将 C-GQDs 中羰基选择性的转换为 $-\text{OH}$, 导致表面态缺陷减少,进而显著提高 π 共轭体系的完整性,所以 NaBH_4 还原后的 C-GQDs 中本征态发射起主导作用,发出蓝色荧光。

2.3 光致发光影响因素

2.3.1 尺寸依赖性

C-GQDs 最重要的性质便是其量子尺寸效应,正因其小尺寸存在带隙,才得以让 C-GQDs 产生荧光。观察发现较小尺寸的 C-GQDs 导致蓝移^[25-26, 28],较大尺寸的 C-GQDs 倾向红移^[26, 57, 61, 66],这是由于离域 π 电子在共轭 sp^2 碳区内移动导致带隙减小造成^[36]。KIM 等^[79]以氧化石墨烯为原材料,深入研究了光致发光行为与 GQDs 尺寸的关系,发现随着 GQDs 尺寸不断增大,PL 发射峰向长波方向移动。同样, YE 等^[25]也发现制备的不同煤化程度 C-GQDs 存在随尺寸增大 PL 发射峰值红移现象,当尺寸从 2.3 nm 增加至 5.8 nm 和 29 nm 时,PL 发射峰值从 460 nm 红移至 480 nm 和 530 nm,并且颜色也从蓝色变成绿色和橙黄色。此外通过调节反应温度获得不同尺寸的 C-GQDs 同样随着尺寸增大发生红移现象,且荧光颜色从蓝绿色转变成橙红色。同样在电化学法中也观察到尺寸依赖性,发现随着 C-GQDs 尺寸从 2.9 nm 增加到 4.61 nm 时,PL 发射峰值从 440 nm 红移至 560 nm,荧光颜色从蓝色转变为橙红色^[57]。

2.3.2 pH 依赖性

C-GQDs 的 PL 强度(光致发光强度)和波长也受到溶液 pH 的影响,不同 pH 下官能团的质子化和去质子化使 C-GQDs 的 PL 发生变化。YE 等^[25]发现制备的烟煤 GQDs 在 pH=6 或 pH=7 时 PL 强度最大,在 pH=6 转变成 pH=3 时,PL 强度降低,PL 发射波长从 500 nm 红移至 540 nm,在 pH=7 转变成 pH=10 时,PL 强度降低,PL 发射波长从 500 nm 蓝移至 460 nm (图 10)。碱性条件下蓝移是因为表面 $-\text{COOH}/-$

OH 的去质子化导致表面带负电^[59],增加了它们之间的静电斥力,克服了通过层-层堆叠聚集的趋势^[87],增加带隙,所以导致 PL 峰值向短波方向移动。而在酸性溶液中的红移则是因为聚集态降低了带隙,导致红移的激发^[25]。然而 SASIKALA 等^[59]却发现制备的无烟煤 GQDs 从 pH=8.2 下降至 pH=2.5 时,PL 强度并未发生改变,仅在 pH=13 时发现 PL 发射波长从 271 nm 红移至 287 nm,在 pH=2.5 和 pH=8.2 时稳定存在,酸性条件下的 PL 稳定存在可能是因为 C-GQDs 中的一 COOH 等官能团未质子化造成。C-GQDs 的 PL 强度在 pH 影响下的不一致性,显示出 PL 与 pH 的关系并未有清楚的解释,亟待深入研究。

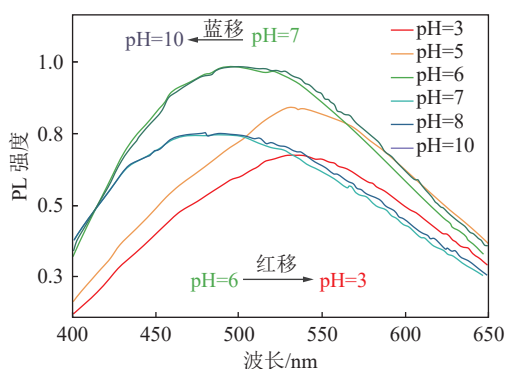


图 10 345 nm 激发下烟煤的 PL 发射光谱 (pH=3~10)^[25]

Fig.10 PL emission spectrum of b-GQDs excited at 345 nm from pH 3 to 10^[25]

2.3.3 激发波长依赖性

C-GQDs 还具有明显的激发波长依赖性,即随激发波长增大,发射波长红移^[28, 30, 56, 58]。这是由于激子捕获的 C-GQDs 表面状态的差异造成^[88-89],如表面缺陷和 OH^[90-92]。DONG 等^[56]制备的不同煤化程度 C-GQDs 即观察到随着激发波长从 300 nm 增加至 520 nm 时,发射峰值从 420 nm 红移至 540 nm。此外 KANG 等^[58]和 XU 等^[30]制备的 C-GQDs 和掺杂型 NPS-C-GQDs 中同样观察到随着激发波长增大发射峰红移现象。然而,并非所有 C-GQDs 都具有激发波长依赖性,如 ZHANG 等^[60]制备的无烟煤 GQDs 并未出现激发波长依赖性,而是随着激发波长增加,仅 PL 强度降低,发射峰值并未发生位移。虽然作者并未对此做过多解释,但该现象与利用柠檬酸合成 GQDs 的 PL 变化相似,该现象归因于 GQDs 中 sp^2 石墨化碳结构大小和表面状态高度均匀性导致^[50],所以推测 ZHANG 等^[60]制备的无烟煤 GQDs 中未观察到激发波长依赖性可能也是此原因。

2.3.4 溶液浓度的影响

C-GQDs 的 PL 强度与波长也受到溶液浓度的

影响,显示出与煤基碳点相似的变化。YE等^[25]发现制备的烟煤 GQDs 随着溶液不断稀释,PL 强度降低并发生蓝移(图 11),这是因为稀释溶液导致 C-GQDs 聚集性较低,提供更高的带隙导致。煤基碳点随溶液浓度增加时结构与能带的变化已经进行了详细的研究,胡超^[67]研究发现低浓度时,碳点能够稳定且单分散在水中,彼此之间几乎没有关联,此时激发出的是单独碳点的自身荧光,随着浓度的增加,碳点通过首尾相接的方式自主装,形成 J 型聚集体^[61]。这样便会导致聚集体内部的碳点之间相互作用、传递能量,导致带隙变窄,发生红移现象。

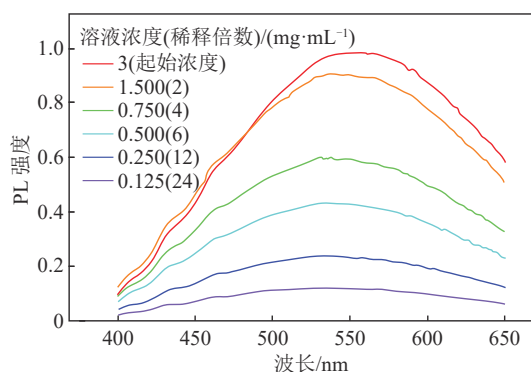


图 11 不同浓度 C-GQDs 的发光强度(pH=6)^[25]

Fig.11 PL intensity of b-GQDs at different concentrations (pH=6)^[25]

2.4 量子产率

C-GQDs 的量子产率是评价其荧光性能好坏的重要参数,通常使用硫酸奎宁和罗丹明作为参照液来测量。目前采用硫酸奎宁做参照液所测的量子产率范围在 0.3%~28%,罗丹明做参照液所测的量子产率范围在 14.42%~42.86%。研究发现制备方法对量子产率有很大的影响,以无烟煤为例,硫酸奎宁为参照液,发现 H₂SO₄ 和 HNO₃ 氧化法^[66]、超声波法^[69]、NaCO₃ 和 NaOH 氧化法^[55] 制备的 C-GQDs 的量子产率分别为 1.2%、5.98%、6% 和 3.3%,而超临界水法^[59] 制备的 C-GQDs 的量子产率却高达 28%。因此,提高量子产率最根本的方法需从试验方法角度考虑。

C-GQDs 通常含有一COOH 和环氧基官能团,而—COOH 和环氧基官能团通常为非辐射电子-空穴复合中心,所以通过还原或者表面钝化去除 C-GQDs 中这些官能团能够有效改善 C-GQDs 的量子产率强度^[93]。以下便是目前成功改善量子产率的实例,如 YE 等^[26] 将制备的无烟煤 GQDs 放入 NaOH 水溶液中,分别在空气和氩气气氛中加热,量子产率从 1.1% 分别增加至 8.1% 和 10%,此外将无烟煤 GQDs 放入 Na₂S 水溶液中,在 100 °C 下加热 1 d,

发现量子产率增加至原来的 2 倍。NaBH₄ 也是 C-GQDs 常用的还原剂之一,它可以将煤中的环氧基和羰基还原为电子给体的—OH,进而抑制非辐射过程并提高 π 共轭体系的完整性^[57, 72]。目前 C-GQDs 在 NaBH₄ 还原前后的量子产率未有数据,但 Li 等^[37] 通过利用氧化石墨烯为前驱体制备的 GQDs 发现经过 NaBH₄ 溶液还原处理 2 h 后,量子产率由 11.7% 转变成 22.9%,证明 NaBH₄ 可以作为改善量子产率的有效还原剂之一。

3 煤基石墨烯量子点的应用

3.1 传感器

3.1.1 离子荧光探针

C-GQDs 稳定的荧光特征使其成为潜在的纳米荧光探针,可以在环境监测和生物分析中用于离子检测。这也得益于 C-GQDs 中丰富的氧、硫和氮等基团能与金属离子螯合,改变 C-GQDs 的电子结构和激子分布,进而促进 C-GQDs 激子的非辐射复合,形成非荧光配合物。ZHANG 等^[60] 便使用无烟煤制备的 GQDs 检测水中 Cu²⁺ 的存在,该方法利用 C-GQDs 荧光强度的两个峰值(429 nm 和 469 nm 激发下的 PL 强度 F1 和 F2)进行观察,Cu²⁺ 存在时显示出对长波长明显的猝灭效应,即 F2 数值的降低,导致 PL 强度 F1/F2 的数值变大。同时进一步研究 C-GQDs 在不同浓度下的 Cu²⁺ 荧光强度,结果表明随着 Cu²⁺ 浓度的增加,同样出现明显的荧光猝灭现象,但对荧光波长却没有影响。此外,通过向荧光猝灭的 Cu²⁺ 溶液中加入 EDTA,便可使其重新获得荧光性,通过计算获知制备的 C-GQDs 对于 Cu²⁺ 的检测限为 0.29 μ m。XU 等^[30] 也证明制备的无烟煤 NPS-C-GQDs 能够应用于检测溶液中 Pb²⁺。检测方法与上述检测 Cu²⁺ 相同,并且进一步研究可能的干扰金属离子存在时的荧光变化,发现 Fe³⁺ 也会导致荧光猝灭现象。Fe³⁺ 对检测 Pb²⁺ 的影响通过加入抗坏血酸将其还原为 Fe²⁺ 而得到解决,经计算该方法对 Pb²⁺ 检测限为 0.75 μ m。同样,张雅婷等^[94] 制备的无烟煤 S-C-GQDs 也显示出加入 Ag⁺ 后的荧光猝灭现象,实现对 Ag⁺ 的定量检测。最近,以烟煤和无烟煤为碳源制备的 C-CQDs 也实现对 Mn⁷⁺ 的检测,检测限为 27 μ m^[95]。这些结果表明,荧光 C-CQDs 在检测金属离子方面具有很大的应用前景,能够在金属传感器领域得到更好的应用。

3.1.2 生物传感器

荧光共振能量转移传感器的分析性能高度依赖

供体和受体对的选择,为克服这一限制,纳米粒子具有的在一个发射波长范围内猝灭的能力,使其成为一个很好的选择。YEW 等^[96] 便利用化学氧化法制备的焦炭 GQDs 研究其作为荧光纳米猝灭剂在 DNA 分析中的应用。如图 12 所示可分为 2 个阶段:阶段 A 中 FAM-Lprobe 通过疏水作用和 $\pi-\pi$ 堆叠作用物理吸附在 C-GQDs 上,导致 C-GQDs 发生荧光猝灭现象。阶段 B 则先将 FAM-Lprobe 和 cDNA 混合,使两个单链 DNA 杂交形成双链 DNA 组合体(ds-cDNA-FAM-Lprobe),随后将双链 DNA 组合体与 C-GQDs 溶液混合。由于 C-GQDs 对双链 DNA 的亲合力较低,所以双链 DNA 不会吸附在 C-GQDs 表面,荧光信号被保留。进一步试验发现其对 DNA 检测浓度范围为 0.004 ~ 4 nm。该试验的成功标志着 C-GQDs 能够成为一种高灵敏和选择性的纳米生物传感器,使其应用于亲子鉴定及核酸检测等生物传感器领域。

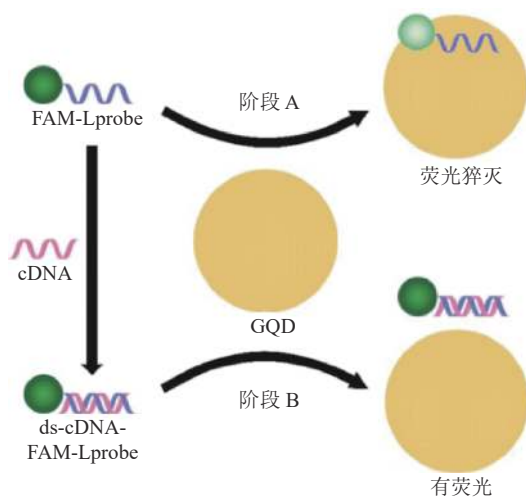


图 12 基于 GQD 作为纳米猝灭剂的 DNA 传感策略示意^[96]

Fig.12 Schematic representation of the proposed DNA sensing strategy based on GQD as a nanoquencher^[96]

3.2 能源方面

随着世界各国节能减排政策制度不断落实,相信未来电动汽车将大比例的取代燃油汽车,所以开发安全环保、循环寿命长和能量密度高等特点的储能材料便显得尤为重要。ZHANG 等^[97] 便将烟煤 GQDs 应用于超级电容器的分层多孔碳纳米片(HP-CN)电极,结果展示出高比电容和高耐久性等特点,在 100 A/g 下电容保留率为 74%,并且在 10 A/g 下循环 10 000 次也没有观察到明显储能衰退,证明 C-GQDs 在制备储能碳纳米材料方面具有很大的发展前景。ZHANG 等^[98] 则以制备的 C-GQDs 为电解液,镍基 Fe_2O_3 样品为工作电极,采用电化学法制备出 C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料,并测验其作为锂离子电池负极的储存性能。结果表明 C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料具有良好的循环性和速率能力,在电流密度为 1 A/g 时, C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的比电容可达 1 582.5 mAh/g。循环 110 次后,充放电比电容仍高达 1 320 mAh/g。此外, C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料在大电流密度 (5 A/g) 下充放电比电容可达 1 091 mAh/g。C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料能显示出如此优越的性能,在于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 独特的鹿角状结构和鹿角状骨架中相互连接的 C-GQDs 表现出“桥效应”(图 13),提高了材料的导电性能。并且 C-GQDs 的保护层和众多的多孔空间保持了电极的完整性和缓冲区的体积膨胀。

3.3 其他方面

C-GQDs 除了直接利用其荧光性和其他优良性质外,也可以作为添加剂与其他材料混合,进而改善原有物质的性质。ZHU 等^[31] 将制备的 C-GQDs 与静电纺碳纳米纤维(ECNFs)混合,发现添加 C-GQDs 后,ECNFs 的拉伸强度、杨氏模量和柔韧性均得到显著改善。这得益于 C-GQDs 丰富的含氧官能

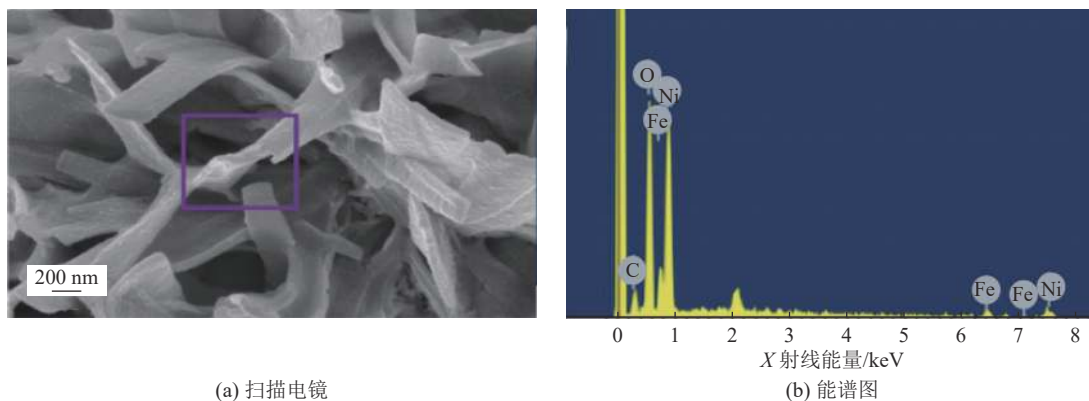


图 13 C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的扫描电镜及其能谱图^[98]

Fig.13 SEM and EDS images of C-GQDs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[98]

团和良好的化学反应性,作为交联剂使 ECNFs 具有致密、牢固和灵活的碳骨架。并且发现随着 C-GQDs 浓度不断增加,ECNFs 的疏水性也逐渐提高。该试验的成功预示着 C-GQDs 能够通过调节不同浓度和与其他材料的比例来改善原有材料的性质,如使用 C-GQDs 与工业使用安全头盔制备原料相结合,检测其抗撞击能力等方面的试验,进一步提高 C-GQDs 普适性,从而实现 C-GQDs 的商业化发展。

4 结论及研究展望

本文从 C-GQDs 的制备方法、理化性质和应用 3 方面对其进行总结分析,得知目前已经利用褐煤、烟煤、无烟煤甚至焦炭、煤沥青等成功制备 GQDs,其中不难发现,采用同一方法所制备的 C-GQDs,其煤化程度越低,C-GQDs 的尺寸越小。C-GQDs 的荧光颜色以蓝、绿和黄色为主,对于要实现荧光多色调控,则需要从制备方法和碳源种类进行双重考虑。同时 C-GQDs 已成功应用于传感器和生物成像等方面。目前制备的 C-GQDs 具备横向尺寸小于 10 nm 和稳定的荧光性等特点,但依然存在污染环境、碳源单一和量子产率较低等问题,所以提出以下 4 种方法,为目前 C-GQDs 所面临的问题提供一些切实可行的解决方案:

1) 利用煤沥青为碳源, H_2O_2 氧化法制备 C-GQDs 的成功,为 C-GQDs 制备方法的绿色环保和煤炭资源清洁利用提供了很好的思路。该方法的成功主要得益于煤沥青的化学结构和 GQDs 非常相似,同样因岩浆作用而导致内部芳香环高度缩合的热变煤具有与煤沥青相似的化学结构,这些丰富的芳香结构单元足以让热变煤成为制备 C-GQDs 的理想碳源,所以以热变煤为碳源结合相应的工艺条件制备 C-GQDs 是个绿色环保,切实可行的试验方案。

2) H_2SO_4 和 HNO_3 氧化法所制备的 C-GQDs 的量子产率有的甚至不到 1%,但天然超高有机硫煤所制备的 S-C-GQDs 的量子产率却高达 9.12%^[66],表明超高有机硫煤在制备 GQDs 方面有其独特的优势,有必要对其进行除 H_2SO_4 和 HNO_3 氧化法外的其他试验,探究不同方法下 S-C-GQDs 的量子产率的变化。此举不仅能够改善 C-GQDs 的量子产率,而且为我国低品质煤的利用提供了新的渠道。

3) 以煤显微组分为碳源制备碳点已经得以实现,并且发现镜质体有利于提高产品的收率,而惰质体有利于提高产品的量子产率^[67]。然而利用煤显微组分制备 GQD 却未进行相关研究,所以以煤显微组分

为碳源进行 GQD 的制备,其结果是否会提高收率和量子产率是值得探索的试验。

4) 目前已有研究利用密度泛函理论研究掺杂型 C-GQDs 的电子性能^[30],并且 GQDs 的尺寸大小、边缘结构、杂原子掺杂等因素对荧光性能的影响也已经利用计算机模拟进行了研究^[65],均取得了不错的效果。所以未来试验数据和计算机模拟技术相结合的方法对 C-GQD 的开发利用和调控荧光性能等方面具有很好的指导作用。

参考文献(References):

- [1] CHEN H, WANG S, ZHANG X, *et al.* A study of chemical structural evolution of thermally altered coal and its effect on graphitization[J]. *Fuel*, 2021, 283(1): 119295.
- [2] CHEN S, WU D, LIU G, *et al.* Raman spectral characteristics of magmatic-contact metamorphic coals from Huainan Coalfield, China[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 171: 31–39.
- [3] CHEN H, WANG S, TANG Y, *et al.* Aromatic cluster and graphite-like structure distinguished by HRTEM in thermally altered coal and their genesis[J]. *Fuel*, 2021, 292(8): 120373.
- [4] SHI Q, QIN B, BI Q, *et al.* An experimental study on the effect of igneous intrusions on chemical structure and combustion characteristics of coal in Daxing Mine, China[J]. *Fuel*, 2018, 226: 307–315.
- [5] ZHAO Y, WANG S, LIU Y, *et al.* Molecular modeling and reactivity of thermally altered coals by molecular simulation techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(19): 15663–15674.
- [6] 姚素平, 张景荣, 金奎励. 用显微荧光和显微傅立叶红外光谱研究显微组分的热演化规律[J]. *沉积学报*, 1996, 14(3): 3–12.
YAO Suping, ZHANG Jingrong, JIN Kuili. Studying individual macerals using flir microspectroscopy and fluorescence spectroscopy on the thermal evolution[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1996, 14(3): 3–12.
- [7] 汪显辉, 姚素平. 煤显微组分对煤石墨化作用的影响[J]. *地球科学进展*, 2022, 37(6): 600–611.
WANG Yuhui, YAO Suping. Influence of coal macerals on graphitization[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(6): 600–611.
- [8] DIESSEL C F K, BROTHERS R N, BLACK P M. Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 1978, 68(1): 63–78.
- [9] 李 阔. 湖南新化煤系石墨结构有序化过程研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
LI Kuo. Investigation on the structural ordering of natural coal graphite from Xinhua, Hunan Province, China[D]. Beijing: China university of mining and technology-beijing, 2019.
- [10] 李久庆. 永安超无烟煤显微组分及其光性演化[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
LI Jiuqing. Composition and optical property evolution of macerals in meta-anthracite from Yongan, Fujian, China[D]. Xuzhou: China university of mining and technology, 2019.
- [11] WANG L, CAO D, PENG Y, *et al.* Strain-induced graphitization

- mechanism of coal-based graphite from Lutang, Hunan Province, China[J]. *Minerals*, 2019, 9(10): 617.
- [12] MOOTHI K, IYUKE S E, MEYYAPPAN M, *et al.* Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis[J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2679–2690.
- [13] AWASTHI S, AWASTHI K, GHOSH A K, *et al.* Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and graphene from Indian bituminous coal[J]. *Fuel*, 2015, 147(1): 35–42.
- [14] QIU J, LI Q, WANG Z, *et al.* CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2565–2568.
- [15] CAMEAN I, LAVELA P, TIRADO J L, *et al.* On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Fuel*, 2010, 89(5): 986–991.
- [16] RODRIGUES S, RUIZ I, MARQUES M, *et al.* Development of graphite-like particles from the high temperature treatment of carbonized anthracites[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 85(2): 219–226.
- [17] XING B, ZHANG C, CAO Y, *et al.* Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 172: 162–171.
- [18] GAO F, QU J, ZHAO Z, *et al.* A green strategy for the synthesis of graphene supported Mn_3O_4 nanocomposites from graphitized coal and their supercapacitor application[J]. *Carbon*, 2014, 80(1): 640–650.
- [19] ZHOU Q, ZHAO Z, ZHANG Y, *et al.* Graphene sheets from graphitized anthracite coal: preparation, decoration, and application[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5186–5192.
- [20] GARCIA L F, AIVAREZ P, MAS A P, *et al.* Peculiarities of the production of graphene oxides with controlled properties from industrial coal liquids[J]. *Fuel*, 2017, 203(1): 253–260.
- [21] SIERRA U, AIVAREZ P, BLANCO C, *et al.* Cokes of different origin as precursors of graphene oxide[J]. *Fuel*, 2016, 166(15): 400–403.
- [22] HU S, WEI Z, CHANG Q. A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378(15): 402–407.
- [23] HU C, YU C, LI M, *et al.* Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu(II) detection[J]. *Small*, 2015, 10(23): 4926–4933.
- [24] THIYAGARAJAN S K, RAGHUPATHY S, PALANIVEL D, *et al.* Fluorescent carbon nano dots from lignite: unveiling the impeccable evidence for quantum confinement[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(17): 12065–12073.
- [25] YE R, XIANG C, LIN J, *et al.* Coal as an abundant source of graphene quantum dots[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2943.
- [26] YE R, PENG Z, METZGER A, *et al.* Bandgap engineering of coal-derived graphene quantum dots[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(12): 7041–7048.
- [27] NILEWSKI L, MENDOZA K, JALILOV A S, *et al.* Highly oxidized graphene quantum dots from coal as efficient antioxidants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16815–16821.
- [28] GHORAI S, ROY I, DE S, *et al.* Exploration of the potential efficacy of natural resource-derived blue-emitting graphene quantum dots in cancer therapeutic applications[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(14): 5366–5376.
- [29] 高迪, 郭慧玲, 王佳慧. 华北板块西南缘中侏罗世煤层地球化学特征及沉积环境[J/OL]. *煤炭科学技术*, 2022: 1–12 [2023-07-26]. DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1395.
- GAO Di, GUO Huiling, WANG Jiahui. Geochemical characteristics and sedimentary environment of coal during Middle Jurassic in the Southwest margin of the North China paleoplate[J/OL]. *Coal Science and Technology*, 2022: 1–12 [2023-07-26]. DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1395.
- [30] XU Y, WANG S, HOU X, *et al.* Coal-derived nitrogen, phosphorus and sulfur co-doped graphene quantum dots: A promising ion fluorescent probe[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 445(1): 519–526.
- [31] ZHU J, ZHANG S, WANG L, *et al.* Engineering cross-linking by coal-based graphene quantum dots toward tough, flexible, and hydrophobic electrospun carbon nanofiber fabrics[J]. *Carbon*, 2018, 129: 54–62.
- [32] ZHAO X, GAO J, HE X, *et al.* DNA-modified graphene quantum dots as a sensing platform for detection of Hg^{2+} in living cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39587–39591.
- [33] LIM C S, HOLA K, AMBROSI A, *et al.* Graphene and carbon quantum dots electrochemistry[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 52: 75–79.
- [34] BACON M, BRADLEY S J, NANN T. Graphene quantum dots[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, 31(4): 415–428.
- [35] YAN X, CUI X, LI B, *et al.* Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1869–1873.
- [36] ZHU S, ZHANG J, QIAO C, *et al.* Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6858–6860.
- [37] LI L, JI J, FEI R, *et al.* A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14): 2971–2979.
- [38] CHONG Y, MA Y, SHEN H, *et al.* The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(19): 5041–5048.
- [39] YUAN X, WEN B, MA X, *et al.* Enhancing the anaerobic digestion of lignocellulose of municipal solid waste using a microbial pretreatment method[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 154: 1–9.
- [40] PENG J, GAO W, GUPTA B K, *et al.* Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 844–849.
- [41] PRASAD K S, PALLELA R, KIM D M, *et al.* Microwave-assisted one-pot synthesis of metal-free nitrogen and phosphorus dual-doped nanocarbon for electrocatalysis and cell imaging[J].

- Particle & Particle Systems Characterization, 2013, 30(6): 557–564.
- [42] LI Y, HU Y, ZHAO Y, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776–780.
- [43] 龚乐, 杨蓉, 刘瑞, 等. 石墨烯量子点在储能器件中的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(7): 1020–1030.
GONG Le, YANG Rong, LIU Rui, *et al.* Application of graphene quantum dots in energy storage devices[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(7): 1020–1030.
- [44] LIN L, SONG X, CHEN Y, *et al.* Intrinsic peroxidase-like catalytic activity of nitrogen-doped graphene quantum dots and their application in the colorimetric detection of H₂O₂ and glucose[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 869(15): 89–95.
- [45] ZHU C, ZHAIA J, DONG S. Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(75): 9367–9369.
- [46] ZHANG C, MAHMOOD N, YIN H, *et al.* Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4932–4937.
- [47] ITO Y, CONG W, FUJITA T, *et al.* High catalytic activity of nitrogen and sulfur co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(126): 2131–2136.
- [48] XU C, HAN Q, ZHAO Y, *et al.* Sulfur-doped graphitic carbon nitride decorated with graphene quantum dots for an efficient metal-free electrocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 1841–1846.
- [49] ZHANG W, GAN J. Synthesis of blue-photoluminescent graphene quantum dots/polystyrenic anion-exchange resin for Fe(III) detection[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 372(30): 145–151.
- [50] DONG Y, SHAO J, CHEN C, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid[J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4738–4743.
- [51] LU J, YEO P S E, GAN C K, *et al.* Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(4): 247–252.
- [52] LIU H, YE T, MAO C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46(34): 6473–6475.
- [53] DONG Y, ZHOU N, LIN X, *et al.* Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(21): 5895–5899.
- [54] HUAN X, TANG Y, XU J, *et al.* Nano-level resolution determination of aromatic nucleus in coal[J]. *Fuel*, 2020, 262(6): 116532.
- [55] 贺美勤. 基于煤炭的石墨烯量子点制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
HE Meiqin. Preparation and properties study of Graphene Quantum Dots based on Coal[D]. Guangzhou: South China University of technology, 2019.
- [56] DONG Y, LIN J, CHEN Y, *et al.* Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7410–7415.
- [57] HE M, GUO X, HUANG J, *et al.* Mass production of tunable multicolor graphene quantum dots from an energy resource of coke by a one-step electrochemical exfoliation[J]. *Carbon*, 2018, 140: 508–520.
- [58] KANG S, KIM K M, JUNG K, *et al.* Graphene oxide quantum dots derived from coal for bioimaging: facile and green approach[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4101.
- [59] SASIKALA S P, HENRY L, TONGA G Y, *et al.* High yield synthesis of aspect ratio controlled graphenic materials from anthracite coal in supercritical fluids[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5293–5303.
- [60] ZHANG Y, LI K, REN S, *et al.* Coal-derived graphene quantum dots produced by ultrasonic physical tailoring and their capacity for Cu(II) detection[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9793–9799.
- [61] LI L, WU G, YANG G, *et al.* Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(10): 4015–4039.
- [62] PAN D, ZHANG J, LI Z, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 734–738.
- [63] SHINDE D B, PILLAI V K. Electrochemical preparation of luminescent graphene quantum dots from multiwalled carbon nanotubes[J]. *A European Journal*, 2012, 18(39): 12522–12528.
- [64] PARK N, CHOI C, SEONG T, *et al.* Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(7): 1355–1357.
- [65] SK M A, ANANTHANARAYANAN A, HUANG L, *et al.* Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34): 6954–6960.
- [66] TANG Y, HUAN X, LAN C, *et al.* Effects of coal rank and high organic sulfur on the structure and optical properties of coal-based graphene quantum dots[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2018, 92(3): 1218–1230.
- [67] 胡超. 基于煤炭及其衍生产品的荧光碳点制备与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
HU Chao. Synthesis and applications of fluorescent carbon dots from coal and its derivatives[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [68] SINGAMANENI S R, VAN T J, YE R, *et al.* Intrinsic and extrinsic defects in a family of coal-derived graphene quantum dots[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(21): 212402.
- [69] LIU Q, ZHANG J, HE H, *et al.* Green preparation of high yield fluorescent graphene quantum dots from coal-tar-pitch by mild oxidation[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2018, 8(10): 844.
- [70] SUN Y, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of The Amer-*

- ican Chemical Society, 2006, 128(24): 7756–7757.
- [71] XIAO J, LIU P, YANG G. Nanodiamonds from coal under ambient conditions[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6114–6125.
- [72] ZHU S, ZHANG J, TANG S, *et al.* Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4732–4740.
- [73] TAN X, LI Y, LI X, *et al.* Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2544–2546.
- [74] OZAKI J, UOZUMI Y, OYA A, *et al.* Differences in the coking and non-coking coals from the standpoint of carbon structure[J]. *Tetsu to Hagane*, 2006, 92(3): 157–163.
- [75] HUANG J, ZENG Q, BAI S, *et al.* New application of coal in electrochemical sensing[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(16): 8358–8365.
- [76] WU M, WANG Y, WU W, *et al.* Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke[J]. *Science Direct*, 2014, 78: 480–489.
- [77] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, *et al.* Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282–286.
- [78] YASAEI P, KUMAR B, FOROOZAN T, *et al.* High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation[J]. *Materials Views*, 2015, 27(11): 1887–1892.
- [79] KIM S, HWANG S, KIM M, *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots interplay between size and shape[J]. *American Chemical Society*, 2012, 6(9): 8203–8208.
- [80] LIU Y, WU P. Graphene quantum dot hybrids as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3362–3369.
- [81] MIAO X, QU D, YANG D, *et al.* Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1–8.
- [82] CANCADO L G, JORIO A, FERREIRA E H M, *et al.* Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3190–3196.
- [83] CHIEN C, LI S, LAI W, *et al.* Tunable photoluminescence from graphene oxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(27): 6662–6666.
- [84] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Bright-yellow-emissive n-doped carbon dots: preparation, cellular imaging, and bifunctional sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 23231–23238.
- [85] HAN M, ZHU S, LU S, *et al.* Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications[J]. *Nano Today*, 2018, 19: 201–218.
- [86] ROY P, CHEN P, PERIASAMY A P, *et al.* Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications[J]. *Materials Today*, 2015, 18(8): 447–458.
- [87] LI D, MULLER M B, GILJE S, *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101–105.
- [88] BAKER S N, BAKER G A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(38): 6726–6744.
- [89] WANG L, CHEN X, LU Y, *et al.* Carbon quantum dots displaying dual-wavelength photoluminescence and electrochemiluminescence prepared by high-energy ball milling[J]. *Carbon*, 2015, 94: 472–478.
- [90] GAN Z, XIONG S, WU X, *et al.* Mechanism of photoluminescence from chemically derived graphene oxide: role of chemical reduction[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(12): 926–932.
- [91] DIKIN A D, STANKOVICH S, ZIMNER E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448: 457–460.
- [92] CUSHING S K, LI M, HUANG F, *et al.* Origin of strong excitation wavelength dependent fluorescence of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 1002–1013.
- [93] LOH K P, BAO Q, EDA G, *et al.* Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(12): 1015–1024.
- [94] 张亚婷, 韩静静, 张凯博, 等. 硫掺杂煤基石墨烯量子点制备及其对Ag⁺的检测[J]. *炭素技术*, 2019, 38(5): 39–42.
- ZHANG Yating, HAN Jingjing, ZHANG Kaibo, *et al.* Preparation of sulfur-doped coal-based graphene quantum dots and determination of Ag⁺ selectivity[J]. *Carbon Techniques*, 2019, 38(5): 39–42.
- [95] KUNDU A, MAITY B, BASU S. Coal-derived graphene quantum dots with a Mn²⁺/Mn⁷⁺ nanosensor for selective detection of glutathione by a fluorescence switch-off-on assay[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(16): 7545–7556.
- [96] YEW Y T, LOO A H, SOFER Z K, *et al.* Coke-derived graphene quantum dots as fluorescence nanoquencher in DNA detection[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 7: 138–143.
- [97] ZHANG S, ZHU J, QING Y, *et al.* Construction of hierarchical porous carbon nanosheets from template-assisted assembly of coal-based graphene quantum dots for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Materials Today Energy*, 2017, 6: 36–45.
- [98] ZHANG Y, ZHANG K, JIA K, *et al.* Preparation of coal-based graphene quantum dots/ α -Fe₂O₃ nanocomposites and their lithium-ion storage properties[J]. *Fuel*, 2019, 241: 646–652.