

中间相沥青基掺氮碳量子点的制备及其荧光特性

宁国庆*, 王海斌, 杨帆, 李永峰

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

* 通信作者, ngq@cup.edu.cn

收稿日期: 2019-09-02

由国家自然科学基金面上项目(批准号 21776309)资助

摘要 由中间相沥青中的纳米尺度碳质微晶, 直接碳化制备碳量子点(CQDs), 是制备碳量子点的新方法。本文在此方法的基础上, 对中间相沥青基碳量子点的掺氮工艺及其荧光特性进行了系统考察。采用两种方法制备掺氮碳量子点(NCQDs), 一种是用氮等离子体轰击中间相沥青基CQDs, 另一种方法是在原料油中混入三聚氰胺, 制备掺氮中间相沥青, 进而将掺氮的碳质微晶分散在硅片上, 碳化得到NCQDs。对所得NCQDs, 我们采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜进行表征, 并进行了X射线光电子谱和荧光发射光谱分析。氮等离子体轰击制备的NCQDs(NCQDs-P)中, 氮元素主要以吡啶氮和石墨氮的形式存在, 等离子体轰击并未明显改变碳量子点的尺寸。而三聚氰胺法制备的NCQDs(NCQDs-C)中氮元素主要为吡咯氮和石墨氮, 随着三聚氰胺添加量的增加, NCQDs-C的粒径由2.2 nm增长至4.5 nm。这可能是由于含氮基团具有较高反应活性, 加快了沥青大分子的聚合过程, 使得在相同煅烧温度和时间下得到了更大尺寸的碳质微晶。NCQDs-C与未掺杂N的CQDs的荧光特性相似, 荧光峰位置不随激发波长变化而变化。与之不同, NCQDs-P荧光峰位置随激发波长位置移动而变化, 且等离子体轰击时间越长, NCQDs-P荧光峰位置移动越明显, 这是因为吡啶氮的引入增加了碳材料在费米能级附近的态密度, 导致激发态能隙减小, 内转化和振动弛豫变得容易。本研究表明, 两种掺氮方法均可以实现氮掺杂碳量子点的高效制备, 获得的掺杂碳量子点具有均一的粒径分布, N/C原子比可达8.3%, 但是两种掺氮方法对碳量子点的尺寸和掺氮的类型会产生不同的影响, 并进一步影响到掺氮碳量子点的荧光特性。

关键词 中间相沥青; 碳量子点; 掺氮

Synthesis of mesophase pitch-based N-doped carbon quantum dots and their fluorescence properties

NING Guoqing, WANG Haibin, YANG Fan, LI Yongfeng

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

Abstract Direct carbonization of dispersed carbonaceous microcrystals in mesophase pitch is a new approach to the synthesis of carbon quantum dots (CQDs). Based on this new method, this work presents a systematic investigation of the synthesis and fluorescence characterization of N-doped CQDs (NCQDs) derived from mesophase pitch. Two different methods are adopted to produce NCQDs: 1) Nitrogen plasma bombardment of the CQDs prepared from mesophase pitch, and 2) Carbonization of N-doped carbonaceous microcrystals, which are prepared by introducing melamine into raw oil. In the nitrogen plasma bom-

引用格式: 宁国庆, 王海斌, 杨帆, 李永峰. 中间相沥青基掺氮碳量子点的制备及其荧光特性. 石油科学通报, 2020, 04: 578-586

NING Guoqing, WANG Haibin, YANG Fan, LI Yongfeng. Synthesis of mesophase pitch-based N-doped carbon quantum dots and their fluorescence properties. Petroleum Science Bulletin, 2020, 04: 578-586. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.04.051

bardment synthesis, a nitrogen plasma was produced at 220–230 V bias voltage with a discharge current of 0.128 A. The plasma treatment time was 5, 20 and 30 min. In the synthesis using melamine, the oil slurry to melamine mass ratios of 4:1 and 1:1 were tested. The as-prepared NCQDs were characterized by scanning and transmission electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence emission spectroscopy. Our results show that both methods are capable of producing NCQDs, with an N to C molar ratio of up to 8.3%. On the other hand, the two different synthesis methods affect the particle size and the N atom configuration of NCQDs, consequently resulting in different fluorescence characteristics. In the NCQDs prepared with plasma (NCQDs-P), N atoms are mainly in the configurations of pyridinic and graphitic N, while the N binding modes of NCQDs prepared with melamine (NCQDs-C) are pyrrolic and graphitic N. The nitrogen plasma bombardment has not significantly changed the particle size of CQDs. However, the particle size of NCQDs-C increases from 2.2 nm to 4.5 nm as the added amount of melamine increases. It is likely due to the higher reactivity of N-doped groups, which might have accelerated the aggregation of pitch molecules and resulted in larger carbonaceous microcrystals at the same calcination temperature and time. In the fluorescence curves of NCQDs-C and the undoped CQDs, the fluorescence peak positions do not change with the excitation wavelength, while the peaks for NCQDs-P change as the excitation wavelength varies. Larger peak movement in the fluorescence curve for NCQDs-P is observed at longer plasma etching time. It is likely due to the introduction of pyridinic N, which has increased state density near the Fermi level and consequently reduced the energy gap between different excited states, thus leading to easier internal conversion and vibration relaxation. Our work provides a new approach to efficient synthesis of NCQDs, and gives a better understanding of the effect of N atom configuration on the fluorescence properties of CQDs.

Keywords mesophase pitch, carbon quantum dots; nitrogen doping

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.04.051

0 引言

中间相沥青是一种由稠环芳烃构成的具备光学各向异性的液晶态材料^[1-3]。重油分子在高温下发生脱氢缩合反应生成大分子稠环芳烃化合物,稠环芳烃叠合形成的碳质微晶在 π - π 相互作用下定向排序成液晶态的中间相沥青。中间相沥青具有良好的热稳定性、均匀的结构组成、易石墨化的等特点,常用于制备中间相碳微球、碳纤维等。沥青分子的尺寸在纳米量级^[4],而中间相碳微球和碳纤维是典型的微米尺度的材料,这中间跨越了三个数量级。在沥青分子聚合过程的初期,聚合度较小,很可能会生成纳米尺寸的碳质微晶(小于10 nm),将这种纳米尺寸的碳质微晶直接碳化则有望得到碳量子点。然而在以往的研究中,很少对聚合初期生成的碳质微晶进行考察。最近,本课题组采用杂质含量较低的油浆组分为原料,通过精细考察、控制碳化过程的温度和碳化时间,制备了含有丰富纳米尺寸碳质微晶的中间相沥青,并进一步将碳质微晶—二甲苯悬浊液滴加负载在硅片上,直接碳化就得到了粒径分布非常均一的碳量子点^[5]。这提供了一种利用沥青分子自下而上组装的方式来制备碳量子点的新方法,而且深化了人们对沥青分子聚合过程的认识。

元素掺杂可以调节碳量子点量子产率、荧光峰位置、荧光峰曲线形状^[6-9],其中N掺杂是一种常见且效果明显的掺杂方案。氮与碳成键时可提供五个价电子,碳量子点引入氮原子后可以改变能带,从而有效改变

碳点的荧光性质、催化性质等。目前,氮掺杂方式对氮掺杂碳量子点性质影响的研究尚很少见到报道。以沥青为原料制备碳材料的一个优势在于可以方便地实现元素掺杂^[10]。因此,我们开展了中间相沥青基碳量子点的掺氮工艺研究,分别采用在碳源中引入含氮化合物和对碳量子点进行等离子体后处理两种方式,制备了掺氮碳量子点。结果表明两种掺杂方法均成功得到了掺氮碳量子点,两种掺氮方式引入的氮的类型不同,从而导致了不同的荧光特性。

1 实验方法

1.1 原料

本实验使用的油品为中石油秦皇岛炼厂提供的油浆减压蒸馏侧线抽提组分。四组分测试表明该原料含有45.9wt%芳香分和14.4wt%沥青质,元素分析表明该原料由94.3wt% C、1.5wt% H、0.5wt% N和0.3wt% S组成。

1.2 氮等离子体制备NCQDs

首先,采用本课题组以前报道过的方法制备不掺杂的CQDs^[5]。简单来说,将油浆组分在430 °C、Ar氛围下加热4 h,制得中间相沥青(标记为MP430-4);取少许MP430-4,配制中间相沥青—二甲苯溶液,浓度为1 mg/L。在0.5 cm × 0.5 cm硅片上滴加1滴溶液。

将硅片自然晾干后, 放置于水平管式炉中在氩气气氛中 700 °C 煅烧, 升温速率 5 °C/min, 700 °C 恒温 1 h。降至室温后就得到了负载有 CQDs 的硅片。

然后, 采用等离子体轰击的方法制备掺氮碳量子点(NCQDs-P)。利用电弧放电生成氮等离子体(负压 220~230 V, 放电电流 0.138 A), 对负载有 CQDs 的硅片进行 5~30 min 的氮等离子体处理, 得到掺氮碳量子点。不同等离子体处理时间(5 min、20 min、30 min)制得的 NCQDs 分别命名为 NCQDs-P5、NCQDs-P20、NCQDs-P30。

1.3 三聚氰胺一步法掺杂制备 NCQDs

首先, 将油浆组分(加热至 80 °C 以保证流动性)与三聚氰胺搅拌混合。然后, 将混合物在 430 °C、Ar 氛围下加热 3 h, 制得掺氮中间相沥青。油浆与三聚氰胺的质量比分别为 4:1 和 1:1 时, 相应的中间相沥青命名为 MP430-0.25N 和 MP430-N。用二甲苯溶解中间相沥青, 配置 1 mg/L 溶液。将溶液滴在 0.5 cm × 0.5 cm 硅片上, 晾干后, 将硅片在 700 °C 下 Ar 氛围加热 1 h。冷却后取出就得到负载有 NCQDs 的硅片样品。三聚氰胺法制备的 NCQDs 标记为 NCQDs-C。MP430-0.25 N 和 MP430-N 制备得到的 NCQDs-C 分别标记为 NCQDs-C0.25 和 NCQDs-C1。

1.4 样品表征

对中间相沥青进行偏光显微镜观察。用刀片切出

平整而又光滑的中间相沥青片, 放在底板上, 采用 Leica Microsystems DM 2500P 偏光显微镜观察, 处理软件为 MicroPublisher 5.0 RTV system。

将煅烧后的硅片直接进行原子力显微镜(AFM, Bruker MultiMode 8)观测和 X 光电子能谱(XPS, 高分辨率 GammaData Scienta SES 2002 分析仪)分析。XPS 测量是在固定传输模式下进行的, 通过能量为 200 eV, 总能量分辨率优于 0.5 eV。

将负载有碳量子点的硅片浸在乙醇中, 超声分散, 得到碳量子点乙醇分散液。将碳量子点乙醇分散液滴加在超薄碳膜上, 晾干后进行透射电子显微镜(TEM, Tecnai G² F20)观测。对碳量子点乙醇溶液进行紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis, Shimadzu UV-2600)和荧光光谱(PL, Hitachi F-7000)测试。

2 结果与讨论

NCQDs-C 和 NCQDs-P 制备路线如图 1 所示。三聚氰胺参与重油分子缩合形成掺氮的中间相碳质微晶, 碳化后直接得到掺氮碳量子点(NCQDs-C)。等离子体发生装置将 N₂ 离解成正负离子形成离子束, 轰击硅片上的 CQDs, 从而在碳量子点上引入 N 原子, 得到掺氮碳量子点(NCQDs-P)。

对油浆与三聚氰胺反应生成的掺氮中间相沥青进行偏光显微镜表征。如图 2(a)所示, 未掺氮的中间相沥青(MP430-3)表面可观察到许多规则圆点, 对应于

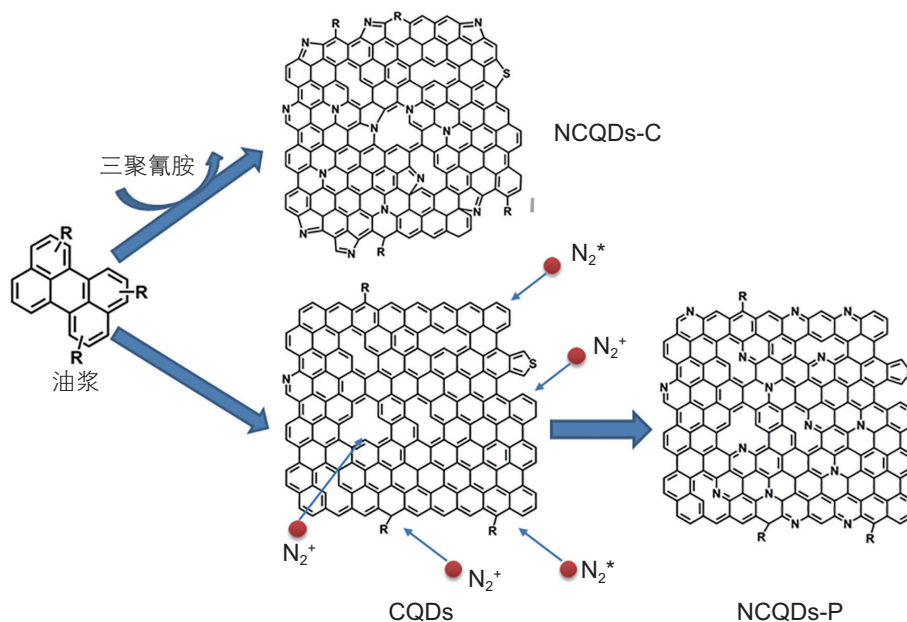


图 1 NCQDs-C 和 NCQDs-P 的制备路线

Fig. 1 The illustration of the preparation process of NCQDs-C and NCQDs-P

液晶态的中间相微球。当引入三聚氰胺之后,中间相沥青的表面形态发生了显著变化,聚集体形状转变为不规则的颗粒状颗粒(图 2(b)和图 2(c)),这表明中间相的致晶单元的组成和组装结构发生了明显的改变。进一步,将掺氮中间相沥青分散在硅片上、碳化,制得掺氮碳量子点。图 3(a)~图 3(c)给出了未掺氮和掺氮碳量子点的AFM图片,3个样品在较大视野范围内都可以观察到尺寸均一的碳量子点,这说明三聚氰胺的引入虽然改变了中间相聚集体的形态,但是仍然得到

碳质微晶,并进而碳化得到碳量子点。在NCQDs-C1的透射电镜照片(图 4(a))中,可以观察到尺寸均一的碳量子点。对透射电镜照片进行测量得到碳量子点的粒径分布,如图 4(b)所示,碳量子点的尺寸分布较窄,平均粒径 3.4 nm,这与AFM观测结果相近。NCQDs-C的窄粒径分布表明该方法制备的掺氮碳量子点具有较高的质量。如图 3(a)~图 3(f)所示,随着三聚氰胺添加量的增加,三聚氰胺一步法制备的NCQDs的粒径由 2.2 nm增长至 4.5 nm。这可能是由于含氮基

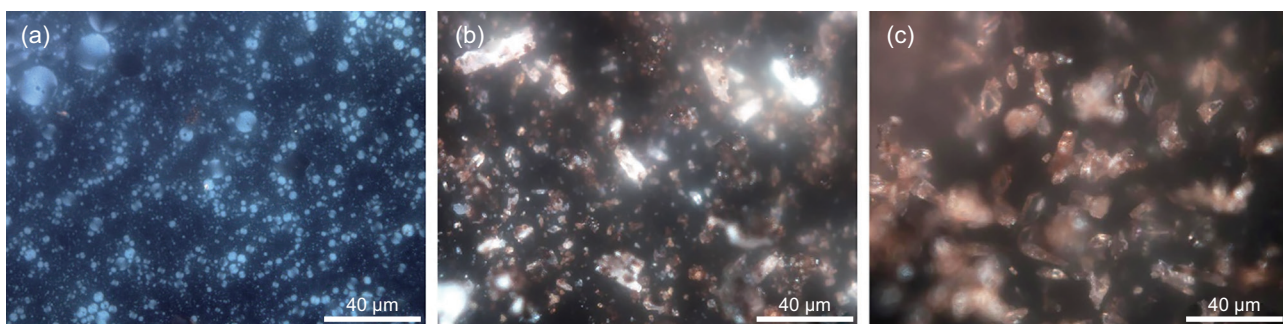


图 2 MP430-3(a)、MP430-0.25N(b)和MP430-N(c)的偏光显微镜照片

Fig. 2 Polarization microscope of mesophase pitch: MP430-3 (a), MP430-0.25N (b) and MP430-N (c)

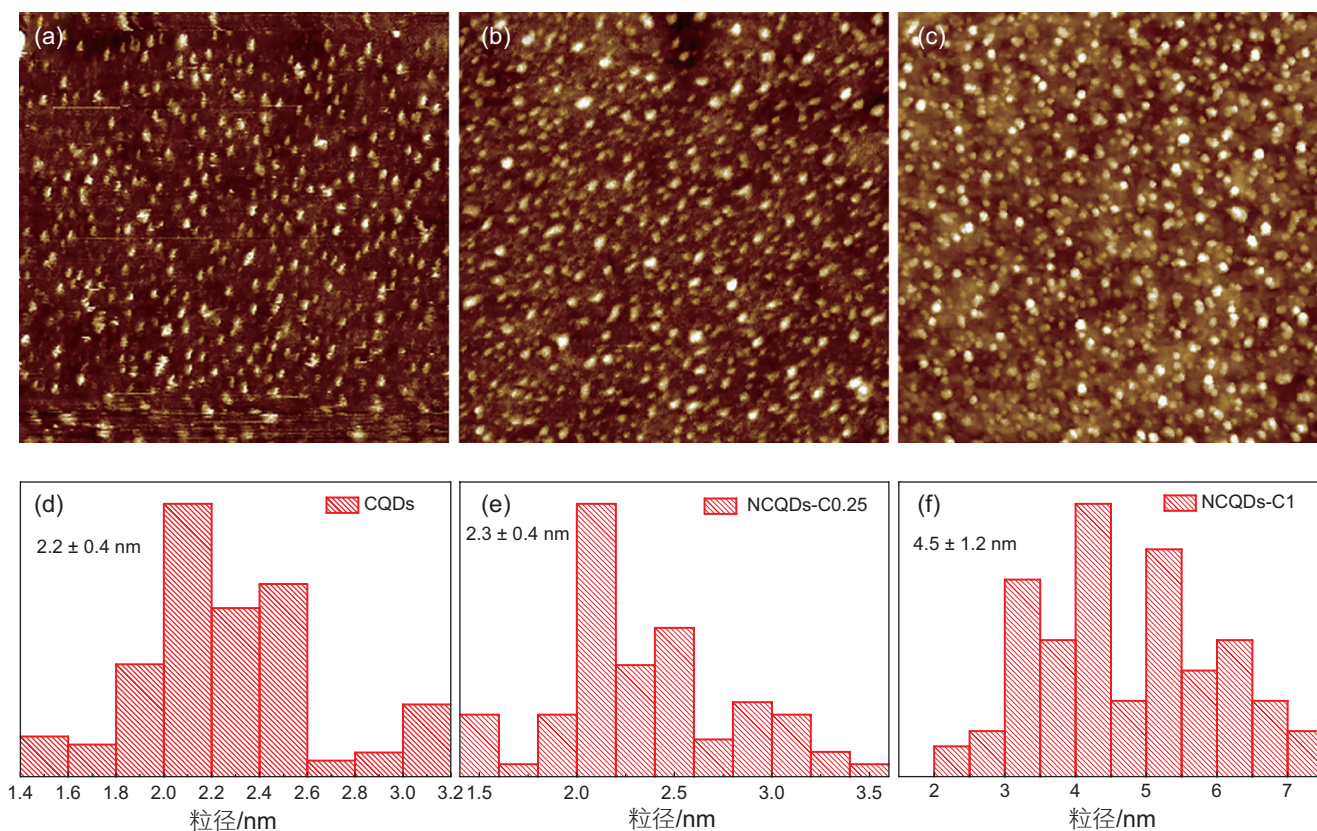


图 3 CQDs430-3 (a, d)、NCQDs-C0.25 (b, e)、NCQDs-C1 (c, f)的AFM图(500 × 500 nm)和高度分布图

Fig. 3 Atomic force microscope (AFM) images (500 × 500 nm) and height distributions of CQDs430-3 (a, d), NCQDs-C0.25 (b, e) and NCQDs-C1 (c, f)

团具有较高反应活性,这加快了沥青大分子的聚合过程,使得在相同煅烧温度和时间下得到了更大尺寸的

碳质微晶。

图5(a)~图5(c)给出了氮等离子体处理制得的掺氮

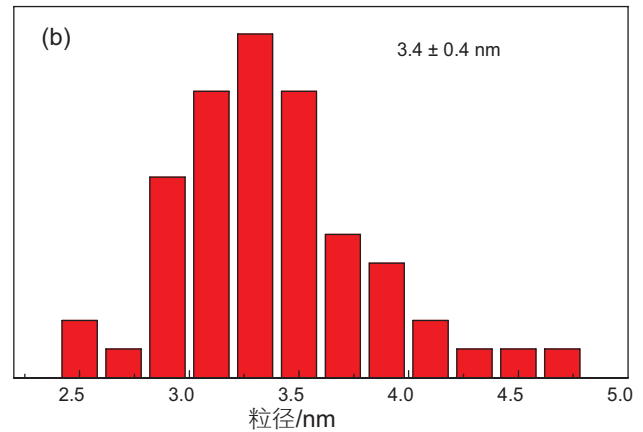
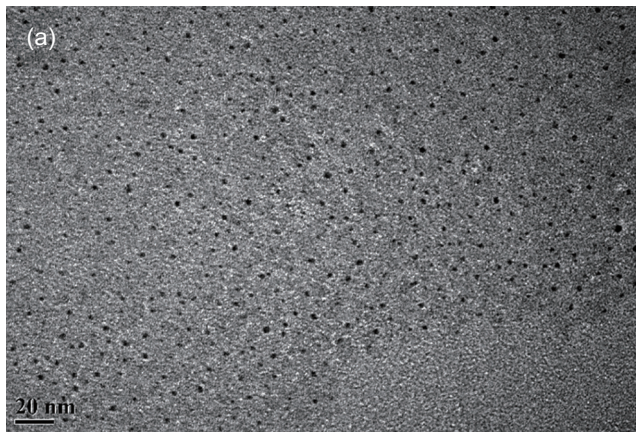


图4 NCQDs-C1的(a)TEM(JEM2100)测量结果和粒径分布(b)

Fig. 4 TEM image (a) and diameter distribution (b) of NCQDs-C1

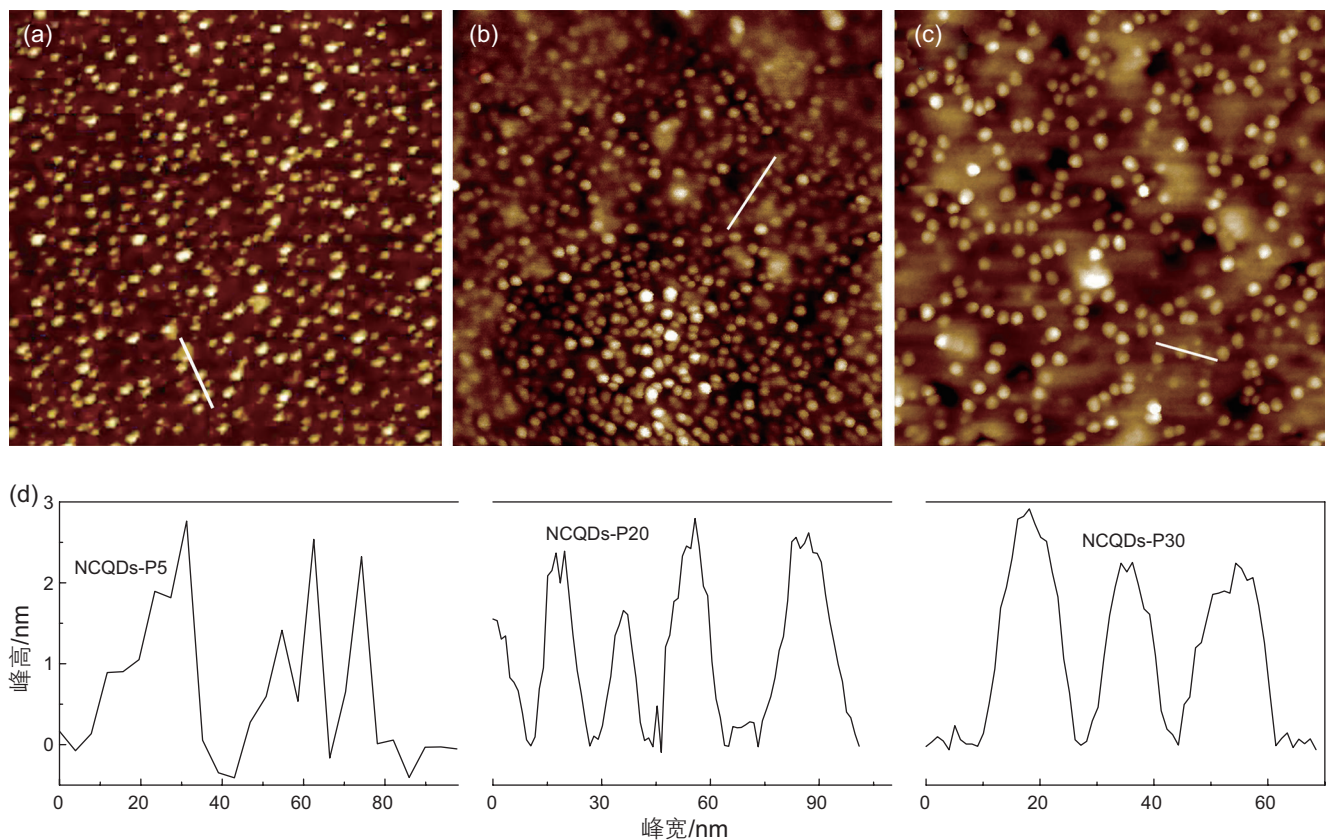


图5 NCQDs-P5(a)、NCQDs-P20(b)和NCQDs-P30(c)的AFM图(500×500 nm)和高度剖面图(d)

Fig. 5 AFM images of NCQDs-P5 (a), NCQDs-P20 (b) and NCQDs-P30 (c) and height profiles of the samples (d)

表1 掺氮碳量子点样品的氮含量

Table 1 Nitrogen content in NCQDs

样品	NCQDs-P5	NCQDs-P20	NCQDs-P30	NCQDs-C0.25	NCQDs-C1
N/C(at%)	4.9	6.5	7.0	4.0	8.3

碳量子点(NCQDs-P)的AFM图片,图中碳量子点尺寸均一,而且3个样品中碳量子点的高度未见明显变化(图5(d)),保持在2~3 nm。这说明等离子体轰击并未明显改变碳量子点的尺寸。

对上述碳量子点样品进行XPS分析,样品含氮量列在表1中。未掺杂碳量子点(CQDs)的XPS谱图中未见明显N 1s峰,表明N含量很低。如表1所示,随着Plasma处理时间或原料中三聚氰胺含量的增加,NCQDs的氮含量显著增加。氮等离子体轰击5 min就可以获得4.9%的掺氮比例,延长轰击时间到30 min,N/C原子比进一步增加到7%,这表明氮等离子体轰击可以有效实现碳量子点的掺氮。NCQDs-C1中N/C原子比达到了8.5%,这说明在原料油浆中加入三聚氰胺也可以有效地实现掺氮碳量子点的制备。进一步,我们对XPS N1s峰进行了分峰拟合分析,以了解氮元

素在两类碳量子点中的结合化学形态。如图6所示,NCQDs-C具有较强的吡咯氮峰(400.3~400.5 eV)和石墨氮峰(401.2~401.8 eV),NCQDs-P具有较强的吡啶氮峰(398.6~398.7 eV)、石墨氮峰(401.6~401.8 eV)和 Si_3N_4 中氮峰(397.2 eV)^[7, 11-14]。 Si_3N_4 很可能是硅片在氮等离子体轰击下生成的。对于NCQDs-C,吡咯氮含量较高,但随着三聚氰胺比例的增加石墨氮的含量相对增加。NCQDs-C中含有大量的吡咯氮可能是因为三聚氰胺分解生成的活性氮原子与芳香分子侧链活性位发生成环反应^[15-16]。随着三聚氰胺比例增加,沥青分子聚合加速,更多氮原子结合到石墨骨架结构中,因此NCQDs-C的石墨氮含量变高和粒径增大。对于NCQDs-P,氮原子先插入碳层的边缘、取代六元环中的碳原子形成吡啶氮。随着等离子体处理时间的延长,越来越多的氮原子打入石墨结构内部,从而导致石墨

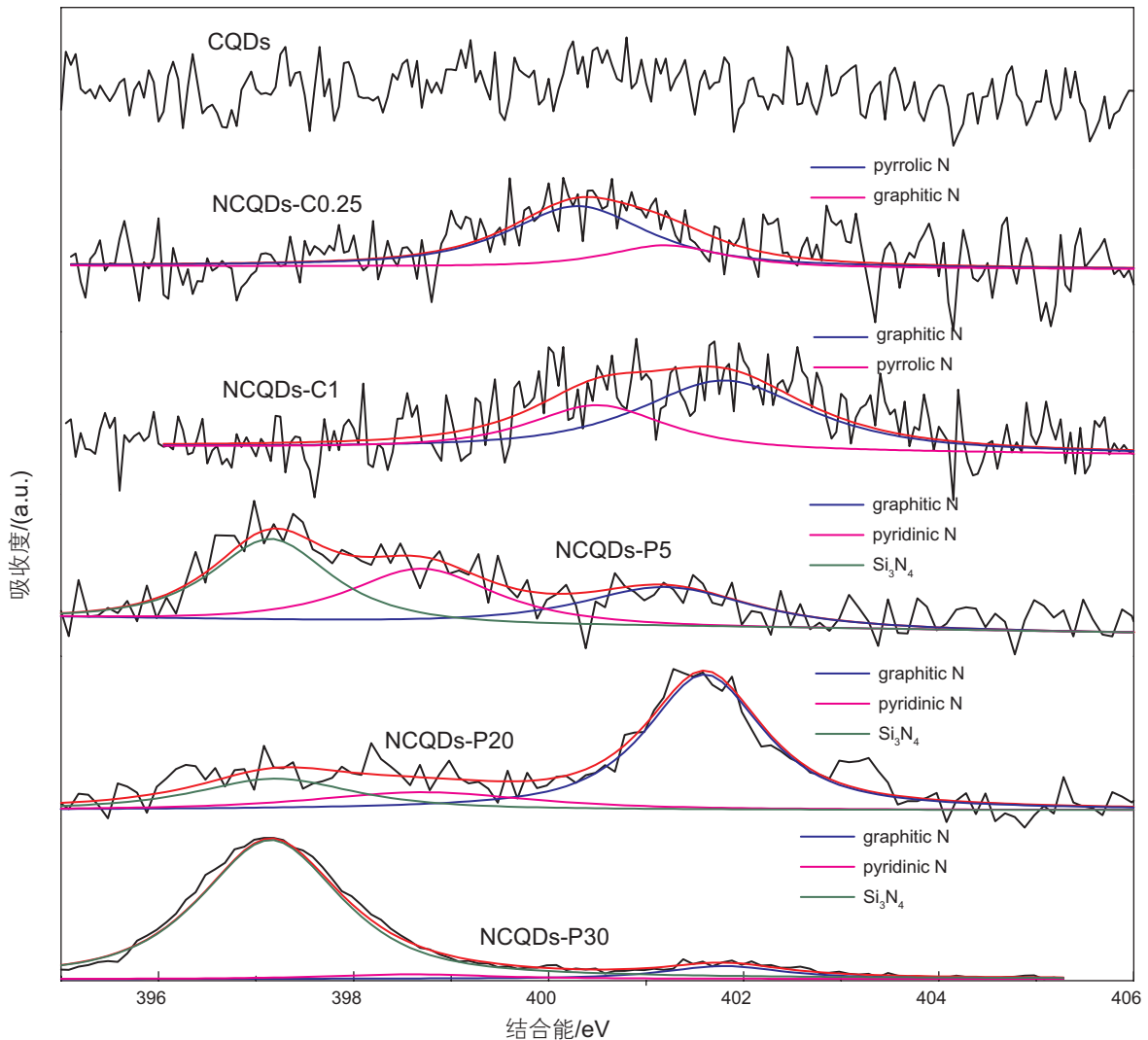


图6 CQDs、NCQDs-C和NCQDs-P的N_{1s}高分辨XPS谱图

Fig. 6 High-resolution XPS spectra of N_{1s} of CQDs, NCQDs-C and NCQDs-P

氮的增加。

利用碳量子点—乙醇分散液,我们进一步对掺氮碳量子点的荧光特性进行了表征。图7是NCQDs和CQDs在250~410 nm波长光源激发下的荧光发射曲线。如图7(a)所示,未掺杂碳量子点(CQDs)的荧光发生曲线的峰位置主要出现在308~310 nm、412 nm和435 nm三个波长位置,其中412 nm和435 nm的峰强度较大。与CQDs相比,NCQDs-C0.25(图7(b))和NCQDs-C1(图7(c))表现出相似的荧光发射峰波长。NCQDs-P(图7(d)~图7(f))的荧光谱峰比CQDs(图7(a))有了很大程度的扩宽,特别是当激发波长为310 nm时,NCQDs-P30的最强荧光峰出现在365 nm,与CQDs的荧光谱中308~309 nm的峰相比,荧光峰波长明显增大。CQDs和NCQDs-C的荧光发射峰位置与激发波长无关,而NCQDs-P的发射峰位置随着激发波长变化而移动。NCQDs-C相比于CQDs的尺寸分布发生了变化,但这并没有产生荧光发射峰位置随着激发波长变化而移动的现象。而NCQDs-P和CQDs尺寸分布一样,却出现了荧光发射峰位置随着激发波长变化而移动的现象,这与以前的报道不同^[17]。

荧光的激发波长依赖性/非依赖性常被解释为不同

官能团(O、N和S)引起的表面态的差别或者粒径的不均匀^[17-21]。然而,在排除粒径分布不均匀因素的情况下,NCQDs的不同氮结合方式对荧光的激发波长依赖性/非依赖性的影响的机理尚不清楚。Sforzini等人用正入射X射线驻波技术研究了N掺杂对石墨烯的影响,发现在晶格中引入掺杂剂会导致石墨烯的能带展宽和N将取代含H石墨烯中的H^[12]。Hu等人用CQDs中C=O的 $n-\pi^*$ 跃迁和其他肩部吸附峰重叠解释了荧光激发独立发射行为,继续引入大量环氧化物则会导致荧光激发依赖性^[19]。

NCQDs-P和NCQDs-C在荧光特性上的差异很可能与氮掺杂的种类相关。已有研究表明:吡啶氮的掺杂可以增加费米能级附近的态密度,吡咯氮只能微微增加态密度,而石墨氮几乎不影响费米能级^[22-24]。随着吡啶氮的掺杂,NCQDs-P费米能级处态密度增加,出现了新的振动能级^[25],激发电子被新形成的能态俘获后可以产生较高的辐射复合率^[26],导致嵌入吡啶氮的NCQDs-P可以产生新的荧光峰。费米能级处态密度增加,这使得NCQDs-P第一和第二激发态能隙减小,内转化和振动弛豫变得容易,因而紫外区荧光右移,并且峰形变宽。NCQDs-C因为引入的是吡

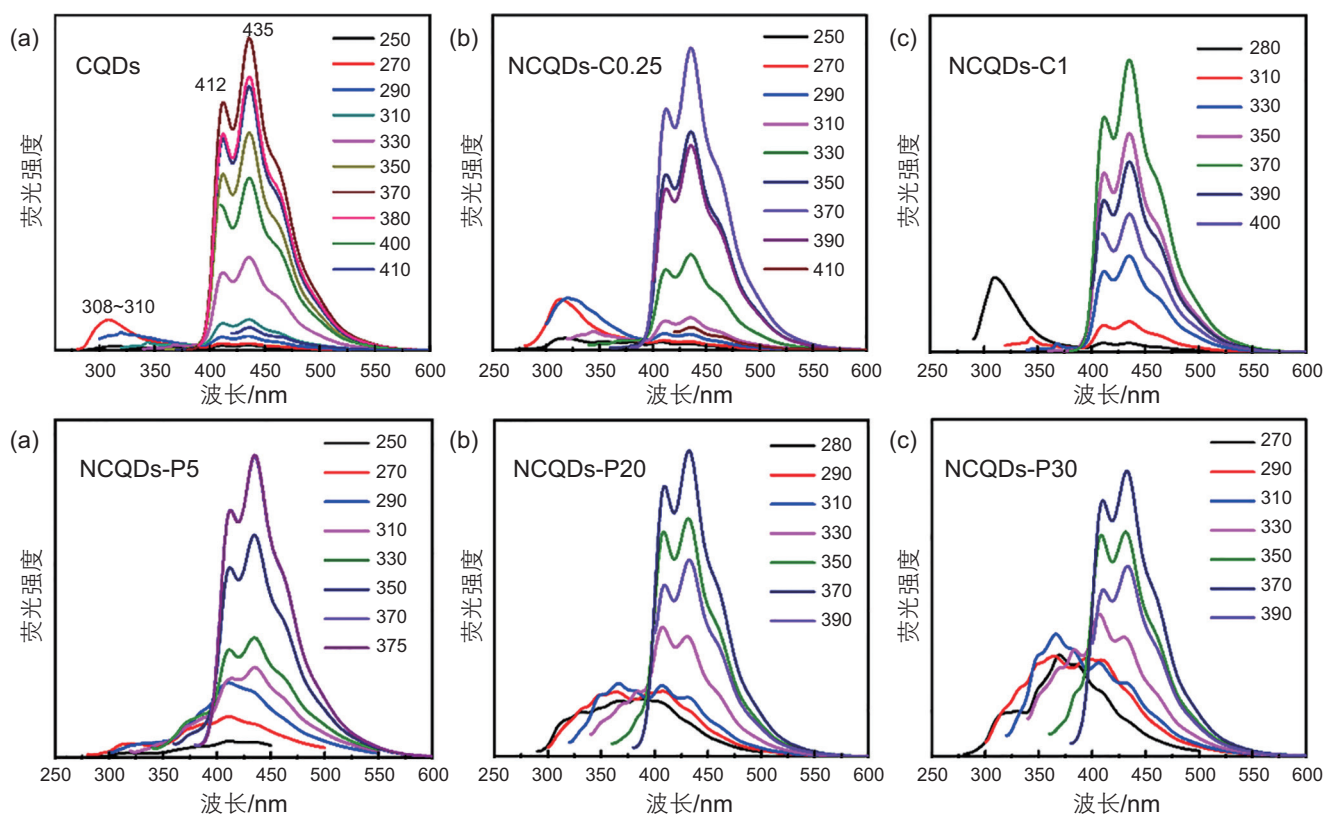


图7 CQDs430-4 (a), NCQDs-C0.25 (b), NCQDs-C1 (c), NCQDs-P5 (d), NCQDs-P20 (e)和NCQDs-P30 (f)的荧光发射光谱
Fig. 7 photoluminescence emission spectrum of CQDs430-4 (a), NCQDs-C0.25 (b), NCQDs-C1 (c), NCQDs-P5 (d), NCQDs-P20 (e)和NCQDs-P30 (f)

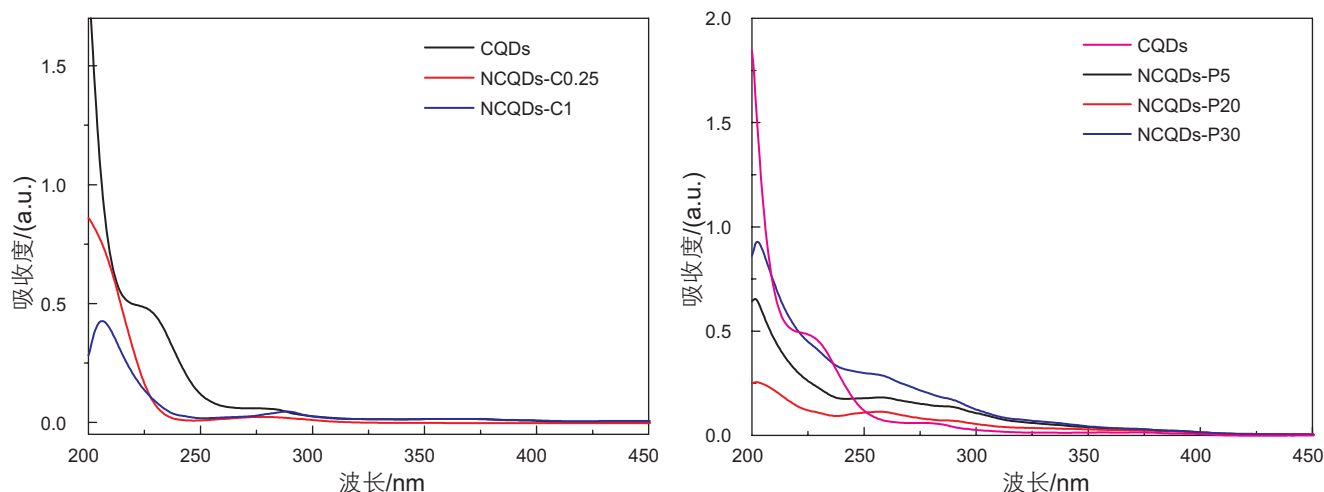


图 8 CQDs、NCQDs-C(a)和NCQDs-P(b)在 200~500 nm UV-Vis 吸收光谱

Fig. 8 UV-Vis spectra of CQDs and NCQDs-C (a), CQDs and NCQDs-P(b) from 200 nm to 500 nm

咯氮和石墨氮，对态密度影响小，所以荧光发射光谱和CQDs一样，即荧光发射峰位置不随激发波长变化而移动。上述分析可以进一步从上述样品的紫外—可见光吸收光谱图得到佐证。如图 8(a)所示，CQDs在 235 nm 的吸收是由芳香性的共轭碳的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的^[27]，与CQDs相比，NCQDs-C的吸收峰位置没有显著变化。然而，NCQDs-P的吸收峰从 235 nm 增加到 251 nm(图 8(b))，这印证了：吡啶N的引入导致了态密度增加。这一结果与NCQDs-P的能隙明显减小现象一致。

3 结论

本文采用两种不同的方法制备了掺氮碳量子点。

一是以掺氮中间相沥青为原料，通过掺氮中间相碳质微晶一步法碳化制备掺氮碳量子点(NCQDs-C)，掺杂量的不同导致NCQDs粒径由未掺杂时的 2.2 nm 增加到 4.5 nm；二是将制备好的未掺杂碳量子点经氮等离子体处理，得到掺氮碳量子点(NCQDs-P)。XPS 分析表明，NCQDs-C中氮元素主要以吡咯氮和石墨氮形式存在，NCQDs-P中氮主要为吡啶氮和石墨氮。NCQDs-P的荧光发射曲线随着激发波长变化而变化，但NCQDs-C和CQDs不发生变化。这是因为：NCQDs-P中吡啶氮的引入会导致费米能级处态密度增加，第一激发态和第二激发态之间的能隙减小，同时增加新的振动能级。而NCQDs-C因为引入的是吡咯氮和石墨氮，对态密度影响小。

参考文献

- [1] BROOKS J D, TAYLOR G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase[J]. Carbon, 1965, 3(2): 185-193.
- [2] KORAI Y, MOCHIDA I. Molecular assembly of mesophase and isotropic pitches at their fused states[J]. Carbon, 1992, 30(7): 1019-1024.
- [3] MOCHIDA I, KORAI Y, KU C H, et al. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch[J]. Carbon, 2000, 38(2): 305-328.
- [4] MURGICH J, RODRÍGUEZ J, ARAY Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltene and resins[J]. Energ Fuel, 1996, 10(1): 68-76.
- [5] WANG H, NING G, HE X, et al. Carbon quantum dots derived by direct carbonization of carbonaceous microcrystals in mesophase pitch[J]. Nanoscale, 2018, 10: 21492-21498.
- [6] LIM S Y, SHEN W, GAO Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 362-81.
- [7] MARTINS N C T, ÂNGELO J, GIRÃO A V, et al. N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 67-74.
- [8] DONG Y, PANG H, YANG H B, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-in-

- dependent emission[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(30): 7800–4.
- [9] GUO D, SHIBUYA R, AKIBA C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, 351(6271): 361–365.
- [10] 宁国庆, 王刚, 高金森. 石油重质组分制备碳功能材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(9): 1998–2002.[NING G, WANG G, GAO J. Recent developments in synthesis of carbon functional materials from heavy ends of petroleum[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(9): 1998–2002.]
- [11] DING H, YU S B, WEI J S, et al. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 484–491.
- [12] SFORZINI J, HAPALA P, FRANKE M, et al. Structural and electronic properties of nitrogen-doped graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(12): 126805.
- [13] SUN L, TIAN C, FU Y, et al. Nitrogen - doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors[J]. *Chemistry*, 2014, 20(2): 564–574.
- [14] OH Y S, CHO W S, KIM C S, et al. XPS Investigation of Si₃N₄/SiC nanocomposites prepared using a commercial polymer[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 1076–1078.
- [15] ZHAO Y C, YU D L, ZHOU H W, et al. Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9): 2645–2647.
- [16] LI X, ZHANG J, SHEN L, et al. Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine[J]. *Applied Physics A*, 2009, 94(2): 387–392.
- [17] SARKAR S, GANDLA D, VENKATESH Y, et al. Graphene quantum dots from graphite by liquid exfoliation showing excitation-independent emission, fluorescence upconversion and delayed fluorescence[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(31): 21278–21287.
- [18] DONG Y, PANG H, YANG HB, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(30): 7954–7958.
- [19] 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*, 2015, 54(10): 2970–2974.
- [20] LI X, ZHANG S, KULINICH SA, et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4976.
- [21] SARKAR S, GANDLA D, VENKATESH Y, et al. Graphene quantum dots from graphite by liquid exfoliation showing excitation-independent emission, fluorescence upconversion and delayed fluorescence[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(31): 21278–87.
- [22] WIGGINS-CAMACHO J D, STEVENSON K J. Effect of nitrogen concentration on capacitance, density of states, electronic conductivity, and morphology of n-doped carbon nanotube electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(44): 19082–19090.
- [23] KONDO T, CASOLO S, SUZUKI T, et al. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms[J]. *Physical Review B*, 2012, 86(3): 035436.
- [24] LUO Z, LIM S, TIAN Z, et al. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(22): 8038.
- [25] PANCHAKARLA L S, SUBRAHMANYAM K S, SAHA S K, et al. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(46): 4726–4730.
- [26] GAN Z, XU H, HAO Y. Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(15): 7794–7807.
- [27] ZHANG R, CHEN W. Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a “turn-off” fluorescent probe for detection of Hg²⁺ ions[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 55: 83–90.

(责任编辑 韩晔华 编辑 马桂霞)