華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

# 煤沥青基碳量子点的高效制备与光电性能

张凯艺 李欢 毕纪阳 任常在 徐亚男 高寻 黄胜 唐晓宁 吴诗勇

# Efficient Preparation and Optoelectronic Properties of Coal Liquefaction Asphalt-Based Carbon Quantum Dots

ZHANG Kaiyi, LI Huan, BI Jiyang, REN Changzai, XU Yanan, GAO Xun, HUANG Sheng, TANG Xiaoning, WU Shiyong

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20250417001

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

不同软化点沥青对天然石墨包覆性能影响

Influence of Pitches with Different Softening Points on the Coating Properties of Natural Graphite

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(5): 677-682 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20220508002

响应面优化超高效液相色谱-串联质谱法同时测定有机肥中14种磺胺类抗生素

Response Surface Optimization of Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for Simultaneous Determination of 14 Kinds of Sulfonamide Antibiotics in Organic Fertilizers

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(2): 209-216 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20191115001

$SnO_x$-$CeO_x$/沥青基球形活性炭催化剂选择性催化还原NO的脱硝性能

Denitration Performance of $SnO_x$-$CeO_x$/Pitch-Based Spherical Activated Carbon Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(2): 153-160 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20211014002

高软化点沥青的制备及其在锂电池中的应用

Preparation of High Softening Point Pitch and Its Application in Lithium Ion Battery

华东理工大学学报（自然科学版）. 2025, 51(2): 187-196 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20240306004

基于茶树油/盐酸奥替尼啶的纳米胶囊的制备及抗菌性能

Preparation and Antibacterial Properties of Nanocapsules Based on Tea Tree Oil/Octenidine·2HCl

华东理工大学学报（自然科学版）. 2020, 46(5): 621-630 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190625002

改性活性炭及其甲醛净化性能

Modified Activated Carbon and Its Formaldehyde Purification Performance

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(5): 561-568 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20200911005

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2026)01-0055-11 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20250417001

# 煤沥青基碳量子点的高效制备与光电性能

张凯艺[1,2]， 李 欢[3]， 毕纪阳[3]， 任常在[4]， 徐亚男[4]， 高 寻[3]， 黄 胜[1,2]， 唐晓宁[3]， 吴诗勇[1,2]

(1. 煤液化气化及高效低碳利用全国重点实验室, 上海 200237； 2. 华东理工大学教育部碳中和含碳废弃物资源化工程研究中心, 上海 200237； 3. 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650031；
4. 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 能源与动力工程学院, 济南 250353)

**摘要:** 煤液化沥青是煤直接液化过程的副产品。本文将其作为优质碳源，通过硫酸氧化解聚法制备荧光碳量子点(CQDs)，并利用响应面法优化制备工艺，获得反应温度(58 ℃)、持续时间(2.1 h)和液固比(98% 浓硫酸体积与液化沥青的质量之比 17.5∶1)等关键技术参数，成功合成了粒径均匀(2~8 nm)、高收率和高荧光产率的蓝色荧光 CQDs。该 CQDs 具有石墨化核壳结构，主要由 3 个芳香环聚集体组成，表面富含—OH、—COOH 和—$SO_3H$ 等含氧官能团。光学性能测试表明该 CQDs 在 340 nm紫外光激发下表现出波长依赖的荧光发射特性，在 394 nm 处显示出最大发射峰，量子产率相对较高(32.5%)。此外，CQDs 表现出卓越的光电转换能力，在光照下通过产生·$O_2^-$和·OH 等活性氧(ROS)破坏细菌结构，平均杀菌效率达到 97.27%。本研究为煤沥青的高附加值利用提供了新思路。

**关键词:** 煤基沥青；碳量子点；响应曲面法；光电性能；抗菌；活性氧

**中图分类号:** TQ536.9 **文献标志码:** A

我国作为全球最大的煤化工生产国，每年产生超亿吨煤沥青等煤基副产物[1]。该沥青是三维交联的网状优质碳材料，主要是由脂肪族和稠环芳香结构组成，并含有丰富的官能团，却长期被用于传统筑路、掺烧或填埋处理，不仅造成资源严重浪费，更存在生态环境污染的风险[2]。如何实现煤沥青的高附加值利用是当前煤化工产业绿色升级过程中亟待突破的关键难题。碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)作为一种新型的零维碳纳米材料，主要由分散的球形碳颗粒组成，尺寸通常小于 10 nm[3-4]，表面富含羟基、羧基等含氧官能团，赋予 CQDs 良好的水溶性和可修饰性。此外，CQDs 独特的荧光特性、低毒性及良好的生物相容性使得 CQDs 在生物医学、环境检测和光电材料等领域展现出巨大的应用潜力[5-7]。值得注意的是，煤沥青特殊的分子结构和优异的碳含量恰巧与 CQDs 合成所需的碳源特性高度契合，开发高性能沥青基 CQDs 制备工艺成为关注的重点。

煤及沥青的芳香结构单元通过亚甲基(—$CH_2$—)、醚键(C—O—C)等交联桥连接，可通过化学、电化学或物理方法破坏并重组，实现煤基 CQDs 的可控制备[8]。Hu 等[9] 开发了 $H_2O_2$ 氧化无烟煤制备 CQDs 的方法，将煤样与水混合研磨后分批加入 $H_2O_2$ 水溶液中反应，最终通过离心、煮沸等实验步骤获得 CQDs。该方法无需强碱中和，且 $H_2O_2$ 反应后仅生成水，因而制备过程更安全、绿色和简便。但总体而言，$H_2O_2$ 氧化的整体转化效率与 CQDs 荧光产率较差[10]，强酸氧化处理煤仍是制备煤基 CQDs 的常用方法。Geng 等[11] 采用 $HNO_3$ 溶液处理煤焦油并用甲苯稀释获得棕色溶液，随后置于反应釜中 200 ℃ 加热 12 h，通过过滤去除不溶物并干燥

**收稿日期:** 2025-04-17

**基金项目:** 国家自然科学基金 (22378129); 教育部产学研合作项目(JWJF20240045)；云南省重大科技专项(202302AG050002)；齐鲁工业大学 2023 年大学生创新创业计划项目(2023123)

**作者简介:** 张凯艺(2000—)，男，河北石家庄人，硕士生，主要研究方向为煤沥青基碳材料的制备与利用。E-mail: 1366130047@qq.com

**通信联系人:** 李 欢，20230218@kust.edu.cn；吴诗勇，wsy@ecust.edu.cn

**引用本文:** 张凯艺, 李 欢, 毕纪阳, 等. 煤沥青基碳量子点的高效制备与光电性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2026, 52(1): 55-65.

**Citation:** ZHANG Kaiyi, LI Huan, BI Jiyang, *et al*. Efficient Preparation and Optoelectronic Properties of Coal Liquefaction Asphalt-Based Carbon Quantum Dots[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(1): 55-65.

产物,得到适用于生物成像的CQDs。Qin等[12]以废煤液化残渣(CLR)为碳前驱体,以食人鱼溶液($H_2O_2/H_2SO_4$)为氧化剂制备功能性CQDs,并通过加氢催化将煤的高度共轭结构转化为弱连接结构,从而提高了氧化反应性。但该方法存在一定的安全隐患,整个反应过程耗时、操作繁琐且易产生操作误差,需进一步优化操作步骤以提高反应可控性[13]。此外,煤基CQDs的应用仍受到局限,目前仍以生物成像与标记、生物传感与诊断、环境污染物检测和荧光显示[14]为主,其应用研究受性能结构和生产工艺限制,需优化制备工艺和扩展应用领域。

本研究以煤液化沥青为碳源,通过硫酸氧化法解聚结合响应面法优化工艺条件获得高转化率沥青基CQDs,系统地表征和分析了其结构组成与光学性质,并将制备的CQDs作为光催化抗菌剂,旨在为煤沥青的清洁高值化利用提供新思路,进一步开发CQDs在光催化和抗菌领域的潜在应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

本文以神华集团提供的煤液化沥青为原料(记为Coal-based asphalt),经80 ℃真空干燥12 h后研磨至200目(75 μm)备用。实验所用化学试剂($w$=98%浓硫酸等)与溶剂(去离子水)均采购自国药集团化学试剂有限公司,纯度等级为分析纯。透析纯化采用500 Da截留分子量透析袋(美国Spectrum Laboratories公司),所有试剂未经进一步纯化直接使用。

### 1.2 制备方法

1.2.1 *硫酸氧化法制备CQDs* 在氮气保护的500 mL三口烧瓶中,将1.0 g煤液化沥青与$w$=98%浓硫酸按液固比(98%浓硫酸液体积与液化沥青质量之比)10∶1~40∶1混合,置于恒温水浴磁力搅拌器中控温(20~60 ℃)反应0.5~2.5 h。反应终止后,加入等体积的去离子水淬灭反应体系,然后在4000 r/min转速下离心1 h获得淡黄色上清液。采用分级纯化,依次通过定量滤纸(11 μm)和0.22 μm聚醚砜(PES)滤膜实现固液分离,旋转蒸发浓缩(45 ℃/0.09 MPa)后,使用500 Da透析袋在4 ℃下进行48 h动态透析(透析液6 h更新1次)。最终通过冷冻干燥(−50 ℃/10 Pa)获得CQDs粉末。

1.2.2 *响应面法优化制备工艺* 通过初步探索,当温度升至40 ℃时,沥青可进行氧化解聚反应,而在60 ℃高温条件下反应1.5 h即可完全转化;当反应时间延长至4 h且浓硫酸用量为沥青质量的10~30倍时,体系反应较为充分。采用Design Expert响应面法对实验过程进行优化和分析。实验采用三因素三水平的Box-Behnken响应面法设计(BBD),选取温度(20~60 ℃)、时间(0.5~2.5 h)和液固比(10∶1~40∶1)作为自变量,以产物收率为响应值构建数学模型。通过Design Expert软件生成包含5个中心点在内的17组实验方案,实验设置情况如表1所示,其中第7~11组为重复实验(中心点),主要用于评估实验误差并验证模型可靠性。

表1 BBD的实验组设计

Table 1 Experimental groups design using BBD

| No. | $T$/℃ | $t$/h | Liquid-solid ratio |
|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 0.5 | 25∶1 |
| 2 | 20 | 1.5 | 10∶1 |
| 3 | 20 | 1.5 | 40∶1 |
| 4 | 20 | 2.5 | 25∶1 |
| 5 | 40 | 0.5 | 10∶1 |
| 6 | 40 | 0.5 | 40∶1 |
| 7 | 40 | 1.5 | 25∶1 |
| 8 | 40 | 1.5 | 25∶1 |
| 9 | 40 | 1.5 | 25∶1 |
| 10 | 40 | 1.5 | 25∶1 |
| 11 | 40 | 1.5 | 25∶1 |
| 12 | 40 | 2.5 | 10∶1 |
| 13 | 40 | 2.5 | 40∶1 |
| 14 | 60 | 0.5 | 25∶1 |
| 15 | 60 | 1.5 | 10∶1 |
| 16 | 60 | 1.5 | 40∶1 |
| 17 | 60 | 2.5 | 25∶1 |

### 1.3 分析和表征

1.3.1 *CQDs荧光量子产率* CQDs的荧光量子产率计算方法如式(1)所示。

$$\varphi_C = \varphi_S \times \frac{I_C A_S}{A_C I_S} \times \left(\frac{\eta}{\eta_S}\right)^2 \tag{1}$$

其中,$\varphi_C$为CQDs的荧光量子产率;$\varphi_S$为参比物硫酸奎宁的荧光量子产率,其值为0.54;$A_S/I_S$为不同浓度梯度硫酸奎宁在360 nm激发波长下的吸光度与荧光积分峰面积的比值;$I_C/A_C$为不同浓度梯度CQDs在360 nm激发波长下的荧光积分峰面积与吸光度的比值;$\eta$和$\eta_S$分别为CQDs和硫酸奎宁溶液的折射率[15]。

1.3.2　CQDs 收率　CQDs 的收率计算如式(2)所示。

$$Y=\frac{m_{\mathrm{CQDs}}}{m_{\mathrm{As}}}\times 100\% \tag{2}$$

其中, $m_{\mathrm{CQDs}}$ 为冷冻干燥后 CQDs 的质量, $m_{\mathrm{As}}$ 为前期投加沥青粉体质量, $Y$ 为 CQDs 的收率。

1.3.3　CQDs 的特性检测　采用日本电子 JEM-F200 型透射电子显微镜(TEM)观察 CQDs 的形貌与粒径分布, 通过美国赛默飞世尔 Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)解析其表面化学状态。光学特性研究使用上海美普达 P7 型紫外-可见分光光度计与英国爱丁堡 FS5 型荧光光谱仪进行系统表征, 电化学性能测试依托上海辰华 CHI760E 型电化学工作站完成。有机物组成分析采用液相色谱-质谱联用系统(LC-MS): 安捷伦 1290 型超高效液相色谱仪配备 Waters BEH C18 型色谱柱(2.1×100 mm, 1.7 μm), 流动相为 0.1%(质量分数)甲酸水溶液(A 相)与乙腈(B 相)按体积比 1∶1 混合, 流速0.3 mL/min, 进样量 5 μL; 质谱检测使用安捷伦 QTOF 6550 型高分辨质谱仪, 扫描范围($m/z$)20~600, 离子源采用电喷雾电离模式($ESI^+$: 电压 4000 V, $ESI^-$: 电压3200 V), 辅助参数设置为鞘气温度 350 ℃、流量12 L/min。通过布鲁克 EMX Plus 电子自旋共振波谱仪(ESR/EPR)对样品产生的活性氧(ROS)进行定性分析, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 DMPO 为捕获剂分别于甲醇分散液(检测·$O_2^-$)与水溶液(检测·OH)中开展原位 ESR 测试。

1.3.4　CQDs 的光催化抗菌性能检测　本研究选用革兰氏阴性菌(大肠杆菌)作为模式菌种评估材料抗菌性能。实验前采用高压蒸汽灭菌锅对所有器具及 LB(Luria-Bertani-medium)液体培养基进行灭菌处理并烘干备用。将活化菌种接种至 LB 培养基后, 置于 37 ℃ 恒温振荡培养箱(200 r/min)中进行振荡活化至对数生长期($OD_{600}$=1.010 10)。采用梯度稀释涂布平板法确定最佳抗菌浓度: 将活化菌悬液经纯水梯度稀释至 105 CFU/mL, 取 10 mL 稀释液加入 5 mg 光催化抗菌材料, 以未处理菌悬液为空白对照, 在 30 W 白炽灯模拟可见光条件下(同等温控与振荡参数)反应 20 min 以触发材料抗菌效应。反应结束后取100 μL 混合液均匀涂布于固体培养基表面, 37 ℃ 恒温培养 16~18 h 后, 通过菌落计数仪统计各实验组菌落形成单位(CFU), 参照空白对照组计算抑菌率($R$)。计算式如式(3)所示[16]。

$$R=\frac{N_{\mathrm{b}}-N_{\mathrm{t}}}{N_{\mathrm{b}}}\times 100\% \tag{3}$$

其中, $N_{\mathrm{b}}$ 为空白样品中的菌落数, $N_{\mathrm{t}}$ 为测试样品中的菌落数, $R$ 为 CQDs 的抑菌率。

## 2　结果与讨论

### 2.1　煤沥青性能分析

通过元素分析可知煤基沥青主要由 C 和 H 元素构成, 其质量分数分别高达 92.56% 和 4.76%, 表明其具有显著碳富集特性。N、O 和 S 等杂原子元素含量相对较低, 质量分数分别为 0.95%、1.28% 和 0.45%。这种元素组成特征进一步凸显了煤基沥青作为高碳源前驱体的材料优势, 为后续化学转化反应提供了元素基础。

表 2 示出了煤基沥青的 X 射线光电子能谱(XPS)中 C 和 O 的分峰拟合分析结果。可以看出, 煤基沥青中的碳主要以 C—C、C—H、C—O—C和 C—OH 的形式存在, 其中 C—C 的相对含量(以峰面积百分数表示)最高(57.44%), 其次是 C—H(35.91%)、C—O—C 和 C—OH的总含量为 5.47%, C=O 和 $COO^-$ 的相对含量较低, 分别为 0.35% 和 0.83%。对于氧的化学状态, 主要以 C—O—C 和 C—OH 的形式存在, 其中 C—O—C 的相对含量为 36.38%, C—OH的相对含量为 48.51%。

表 2　煤基沥青的主要键能及比例

Table 2　Main bond energies and ratios of coal-based asphalt

| Element | Chemical state | Bond energy/eV | Percentage of peak area/% |
|---|---|---|---|
| O | C=O | 531.2 | — |
| | C—OH | 532.4 | 48.51 |
| | C—O—C | 533.5 | 36.38 |
| | $COO^-$ | 534.4 | — |
| C | C—H | 283.9 | 35.91 |
| | C—C | 284.8 | 57.44 |
| | $COO^-$ | 285.3 | 0.83 |
| | C—O | 285.4 | 5.47 |
| | C=O | 285.5 | 0.35 |

结合元素分析和 XPS 分析结果可以发现, 煤基沥青具有极高的碳含量(质量分数超过 92%), 且富含多环芳烃结构, 这使其成为制备 CQDs 的理想碳源, 其化学组成和结构特性为后续的材料制备和功能化应用提供了良好的基础。

### 2.2　基于响应面法的制备工艺优化

在验证表 1 实验设计的合理性后, 根据实验设计进行实验, 每组的收率如表 3 所示。可知, CQDs

表 3 实验组收率

Table 3 Yield of experimental group

| No. | $T$/℃ | $t$/h | Liquid-solid ratio | Yield/% |
|---|---|---|---|---|
| 9 | 20 | 1.5 | 40 | 80.60 |
| 11 | 20 | 2.5 | 25 | 84.53 |
| 13 | 20 | 1.5 | 10 | 74.59 |
| 16 | 20 | 0.5 | 25 | 41.26 |
| 1 | 40 | 1.5 | 25 | 119.21 |
| 2 | 40 | 1.5 | 25 | 119.56 |
| 4 | 40 | 0.5 | 40 | 65.84 |
| 5 | 40 | 2.5 | 40 | 121.58 |
| 7 | 40 | 1.5 | 25 | 119.99 |
| 8 | 40 | 0.5 | 10 | 71.91 |
| 14 | 40 | 2.5 | 10 | 128.50 |
| 15 | 40 | 1.5 | 25 | 121.00 |
| 17 | 40 | 1.5 | 25 | 121.09 |
| 3 | 60 | 0.5 | 25 | 86.45 |
| 6 | 60 | 2.5 | 25 | 130.49 |
| 10 | 60 | 1.5 | 40 | 129.44 |
| 12 | 60 | 1.5 | 10 | 130.06 |

的部分收率大于 100%,这是由于在制备过程中有硫酸加入,CQDs 中枝接了部分含硫官能团,从而造成 CQDs 质量增加,收率超过 100%。

表 4 所示为优化模型的统计参数。结合表 3 和表 4可知,数据偏差分析显示标准偏差($S$)为 4.55%(<5%),表明实验重复性良好;相对标准偏差(RSD)为 4.43%,表示数据的相对离散程度低,相对于平均值来说更集中、稳定和一致;决定系数($R^2$)为 0.9886,预测 $R^2$ 为 0.8212,说明模型的拟合优度较高;$R^2$ 值与调整后的 $R^2$ 值(0.9740)基本一致,且两者之间的差值小于 0.2,表明模型具有良好的预测能力和拟合效果。此外,Adeq precision用于衡量信噪比,通常信噪比大于 4 被认为是理想模型,表 4 显示信噪比为 28.2979,表明信号强度充足,模型可靠性较高。综上所述,该模型可有效地为后续实验优化提供可靠指导。

图 1 所示为 CQDs 收率的响应面分析。响应面的斜率变化反映了实验条件对响应值的影响程度,当响应面的斜率较为平缓时,表明该条件的变化对响应值的影响较小;而当响应面的斜率发生交叠时,则表明实验条件对响应值具有显著影响。以 CQDs 转化率为响应值的分析表明,反应温度是影响转化率的最重要因素,其次是反应时间,最后是液固比。进一步分析显示,当硫酸的比例过高时,适当减少硫酸比例并优化反应温度可以显著改善反应条件,从而降低浓酸的使用量[17]。根据响应曲面模拟结果,最佳工艺条件和预测值为:反应温度为 58.26 ℃,反应时间为 2.11 h,液固比为 17.5∶1,对应的 CQDs 收率为 129.21%。基于以上预测值,进行了相关实验验证,发现在反应温度 58 ℃、反应时间 2 h、液固比 18∶1 的条件下,CQDs 的收率达到了 128%,远高于已有文献报道的甲酸与 $H_2O_2$ 混合氧化沥青得到的收率(49%)[18],实现了 CQDs 的高效制备。此外,实验值与预测值结果较为一致,表明该模型在分析和预测 CQDs 制备工艺条件方面具有良好的准确性和可靠性,可为后续工艺优化提供有力支持。

表 4 优化模型的统计参数

Table 4 Statistical parameters of the optimization model

| $S$/% | Mean | RSD/% | $R^2$ | Predicted $R^2$ | Adjusted $R^2$ | Adeq precision |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.55 | 102.71 | 4.43 | 0.9886 | 0.8212 | 0.9740 | 28.2979 |

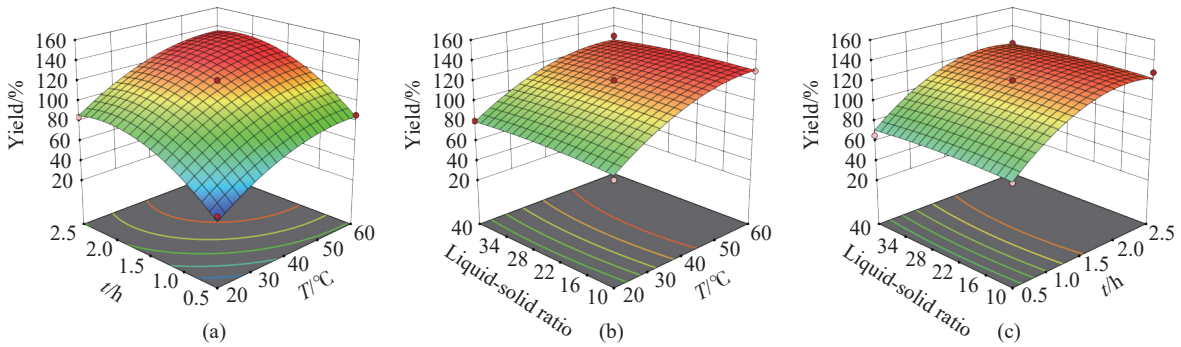



图 1 CQDs 收率的响应面分析

Fig. 1 Response surface analysis of CQDs yield

### 2.3　CQDs 特征及结构分析

2.3.1　表面形态分析　以优化工艺制备得到的 CQDs 为样品, 对其特征进行分析。图 2 示出了 CQDs 的 TEM 图像。如图 2(a)、2(b) 所示, CQDs 表现出良好的分散性, 未观察到明显的团聚现象, 且其形状为小于 10 nm 的近球形结构。图 2(c) 进一步示出了 CQDs 粒径的统计分布, 表明 CQDs 的粒径主要集中在 2~8 nm 范围内。该工艺通过低用量浓硫酸对沥青进行高转化解聚, 成功制备出尺寸均匀的 CQDs, 显示出该制备方法的有效性。

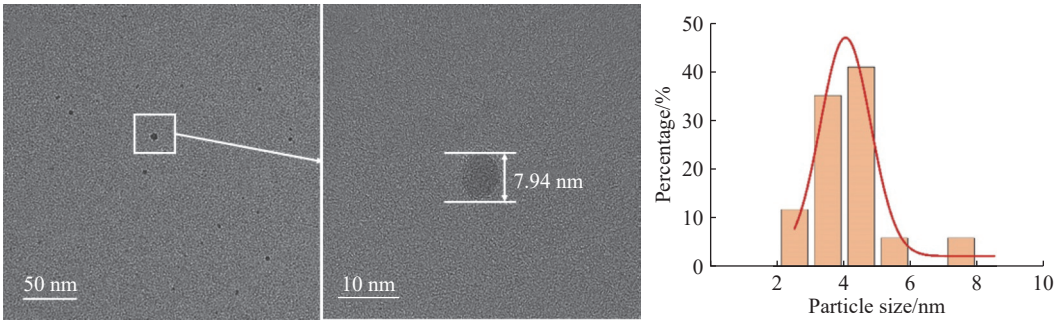



图 2　CQDs 的形态学分析: (a~b) TEM 分析; (c) 粒径分布

Fig. 2　Morphological analysis of CQDs: (a~b) TEM analysis; (c) Particle size distribution

图 3 展示了原料和 CQDs 的红外光谱特征峰。由图 3(a) 可知, 煤沥青中 3 400 $cm^{-1}$ 附近存在微弱吸收峰, 表明样品中—OH 官能团含量较低。在 2 800~3 000 $cm^{-1}$ 范围内有多个弱吸收峰, 2 920.4 $cm^{-1}$ 和 2 850.7 $cm^{-1}$ 处的特征峰分别对应于—$CH_2$—的不对称伸缩振动和对称伸缩振动模式。1 439.4 $cm^{-1}$ 处的显著吸收峰证实了脂肪族结构的存在, 而 1 602.1 $cm^{-1}$ 处的特征峰则表明煤液化沥青中含有 C—O—C 结构。值得注意的是, 在 910~650 $cm^{-1}$ 处观察到多个高强度密集吸收带, 这属于原料中丰富的取代芳香环 C—H 面外弯曲振动特征, 揭示了煤沥青复杂的多环芳烃结构[19-20], 为其后续利用提供了结构基础。

图 3(b) 所示为 CQDs 的红外光谱分析。CQDs 在 3 440 $cm^{-1}$ 附近的吸收峰归因于表面—OH 的伸缩振动; 在 2 850.7 $cm^{-1}$ 和 2 920.4 $cm^{-1}$ 处的两个吸收峰分别对应于—$CH_2$—的不对称和对称伸缩振动;

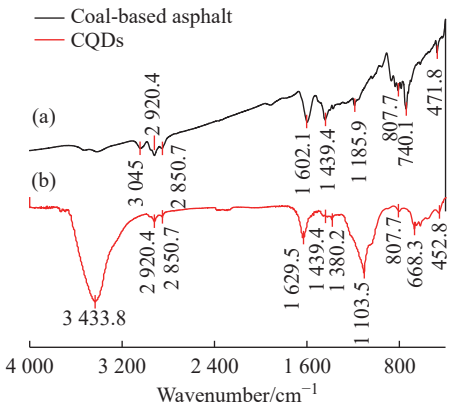



图 3　煤基沥青 (a) 和 CQDs (b) 的红外光谱图

Fig. 3　Infrared spectra of coal-based asphalt (a) and CQDs (b)

1 629.5 $cm^{-1}$ 处的吸收峰归因于 C=O 或 C=C 的弯曲振动; 1 380.2 $cm^{-1}$ 处的吸收峰对应于 C—H 或 S=O 的伸缩振动; 1 103.5 $cm^{-1}$ 处的吸收峰源于 C—O 或 S—O 的伸缩振动; 而在 600~700 $cm^{-1}$ 范围内的吸收峰则归因于 C—S 键的伸缩振动。这些特征峰表明, 经过硫酸氧化, CQDs 表面富含亲水性基团, 如—OH、C=O 和 S—O, 从而赋予其优异的水溶性和稳定性。制备的 CQDs 能够在水溶液中均匀分散, 为后续的功能化改性和应用提供了条件[21]。

图 4 示出了 CQDs 的 XPS 分析结果, 其中 O1s 和 C1s 的高分辨率光谱分别如图 4(b) 和图 4(c) 所示。通过光谱拟合分析, 结合表 5 中的数据可知, CQDs 的氧价键主要由 C=O、C—O 和 $COO^-$ 组成, 其占比分别为 73.83%、16.94%和 9.23%。碳价键则主要以 C—H、C—C/C=C、C—S、C—O 和 C=O 的形式存在, 其占比分别为 65.38%、16.27%、3.55%、4.02% 和 10.78%。结果表明, CQDs 表面富含多种化学键, 尤其是亲水性基团(如 C=O 和 C—O), 这为其在水溶液中的稳定分散提供了结构基础。

2.3.2　荧光特性分析　图 5 所示为 CQDs 的光学特性。由图 5(a) 所示的紫外吸收光谱分析结果可知, 所制备的 CQDs 和稀释后的 CQDs 其紫外吸收光谱均呈现出相似的特征, 在 205、230 nm 和 280 nm 处分别观察到明显的吸收峰。其中, 205 nm 处的吸收峰归因于芳香环中 π-π*跃迁, 230 nm 处的吸收峰对应于 C=C 键的 π-π*跃迁, 而 280 nm 处的吸收峰则与 C=O 键的 n-π*跃迁相关[22]。此外, CQDs 溶液在自然光下呈淡黄色, 而在 365 nm 紫外光照射下则

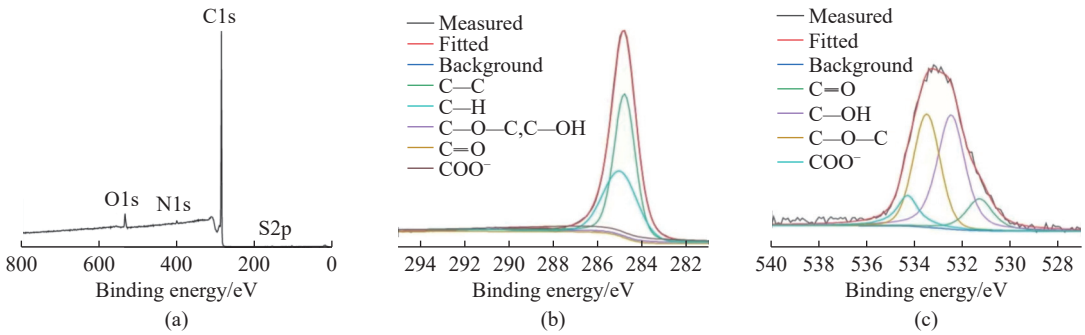



图 4 CQDs 的 X 射线光电子能谱分析: (a) XPS 全谱; (b) O1s; (c) C1s

Fig. 4 XPS analysis of CQDs: (a) XPS survey spectrum; (b) O1s; (c) C1s

表 5 CQDs 的主要键能及比例

Table 5 Main bond energies and ratios of CQDs

| Element | Chemical state | Bond energy/eV | Percentage of peak area/% |
|---|---|---|---|
| O | C=O | 531.4 | 73.83 |
| | C—O | 532.4 | 16.94 |
| | $COO^-$ | 536.1 | 9.23 |
| C | C—H | 283.9 | 65.38 |
| | C—C/C=C | 284.6 | 16.27 |
| | C—S | 285.5 | 3.55 |
| | C—O | 286.3 | 4.02 |
| | C=O | 287.4 | 10.78 |

发出明亮的蓝色荧光, 表明制备的 CQDs 溶液具有良好的荧光性能。随着 CQDs 溶液被稀释, CQDs 的蓝色荧光强度逐渐减弱, 说明其荧光强度对溶液浓度变化敏感。该特性为 CQDs 在光学传感器和生物标记等领域的应用提供了基础。

CQDs 的荧光光谱(图 5(b))分析表明, CQDs 的发光特性与激发波长密切相关。在 300~400 nm 的激发波长范围内, 以 10 nm 为间隔进行激发时, CQDs 的荧光强度随激发波长的增加呈现出先增强后减弱的趋势。这种激发波长依赖性可归因于 CQDs 表面杂原子官能团引起的表面缺陷和尺寸差异[23-24]。具体而言, 在 340 nm 激发下, CQDs 的荧光发射强度在 394 nm 处达到峰值, 并在 394~655 nm 范围内逐渐降低。在 655~775 nm 范围内, 荧光强度先增加后略有下降, 随后再次增加然后降低。此外, 与硫酸奎宁的荧光光谱进行对比和计算, 所制备 CQDs 的绝对荧光量子产率为 32.5%, 荧光量子产率高于采用硼氢化钠处理[25] 和水力空法剥离[26]、水回流法[27] 等制备的煤基 CQDs(均小于 15%)。

2.3.3 组成与结构解析 CQDs 主要由 C 和 O 元素构成, 其质量分数分别高达 53.88% 和 34.44%, H、N 和 S 等杂原子元素含量相对较低, 质量分数分别为 4.04%、0.68% 和 6.96%。初步实验检测表明, CQDs 在正己烷、甲苯和四氢呋喃等有机溶剂中均不溶, 因此难以通过气相色谱-质谱(GC-MS)技术推断其组成和结构。为解决这一问题, 将 CQDs 溶解于水中形成均匀的 CQDs 水溶液。随后, 利用 LC-MS 技术对溶液中的成分进行分析, 通过保留时间、质荷比($m/z$)和碎片离子质谱对产物成分进行鉴定。检测到的峰值时间分别为 0.502、0.935、1.244、1.800、2.604、2.790、3.594 min, 表明 CQDs 主要由 7 种苯环化合物

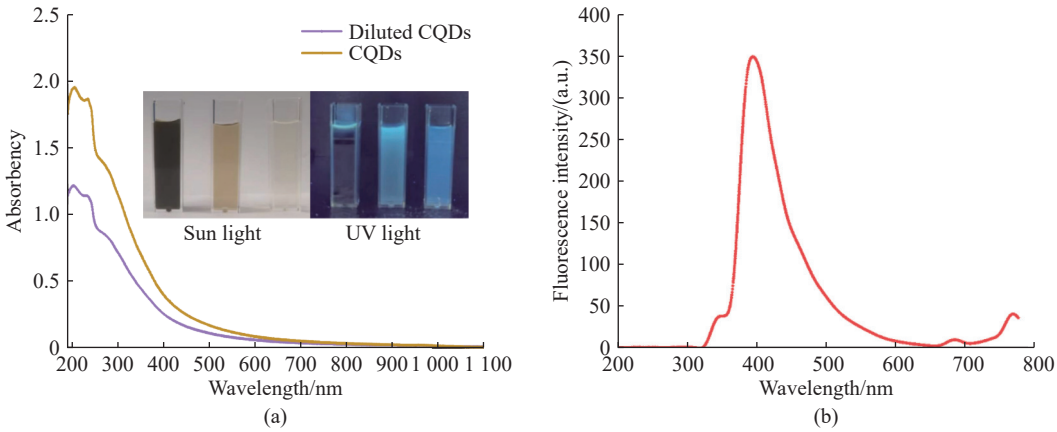



图 5 CQDs 的光学特性: (a) 紫外吸收光谱; (b) 荧光光谱

Fig. 5 Optical characteristics of CQDs: (a) UV absorption spectra; (b) Fluorescence spectra

组成。基于质荷比的质谱分析, 进一步检测到特征峰, 如图 6 所示。结合元素组成和化合物的质荷比, 推测这 7 种化合物的相对分子量分别为 172.13、167.08、453.35、228.20、274.28、290.28 和 415.21, 各化合物的结构式如表 6 所示。目前, 已报道的 CQDs 大多被简化描述为具有 3~5 个苯环的复杂有机化合物。本研究鉴定出的 CQDs 重要组成成分, 其主体结构为 2~3 个苯环或芳香杂环化合物, 接枝大量含氧官能团, 为进一步理解 CQDs 的结构组成提供了新的参考依据。

2.3.4　光电性能与应用　现有研究广泛利用 CQDs 的荧光特性来探索其在生物成像、重金属荧光探针等方面的应用, 对其在光催化抗菌领域中的应用探索相对较少[28]。本研究将 CQDs 溶解在去离子水中, 并测试了其电化学性能。通过分析循环伏安(CV)图(如图 7(a))获得有关氧化还原峰、峰电位、峰电流和反应可逆性的重要信息。CV 曲线显示出明显的氧化峰和还原峰, 峰的存在表明 CQDs 具有电化学活性, 这可能与羧基和羟基等表面官能团的氧化还原反应有关。图 7(b) 中的光电流幅度反映了光生载流子分离的效率, 较高的光电流表明 CQDs 具有优异光电转换能力。当灯打开/关闭时, 电流的上升/下降时间短, 表明载流子分离和传输速率快, 复合速率低。经过多次光开关循环后, 光电流没有明显衰减, 表明材料结构稳定, 抗光腐蚀能力强。在图 7(c) 中, Nyquist 曲线高频区域的半圆直径对应于电荷转移电阻($R_{ct}$)。较小的 $R_{ct}$ 表示 CQDs 和电极之间的界面具有高电荷转移效率和良好的导电性。通过对 CV、光电流和电化学阻抗谱(EIS)数据的多角度分析, 可以全面评估 CQDs 的氧化还原活性、光电转换效率和界面电荷转移特性, 为 CQDs 在能源、催化或传感领域的应用提供理论依据[29]。

从光电特性可以看出, CQDs 具有优异的光电响应特性。为了验证 CQDs 的抗菌效果, 研究利用涂层板法探究其对大肠杆菌生长的抑制作用。如图 7(d)~7(f) 所示, 当 CQDs 质量浓度为 30 μg/mL 时, 它的平均杀菌效果达到 97.27%, 显示出较佳的抗菌性能。为阐明 CQDs 的抗菌机制, 通过电子自旋共振(ESR)技术结合活性氧自由基(ROS)的定性分析, 系统探究了 CQDs 的光催化抗菌反应路径。以 DMPO 为捕获

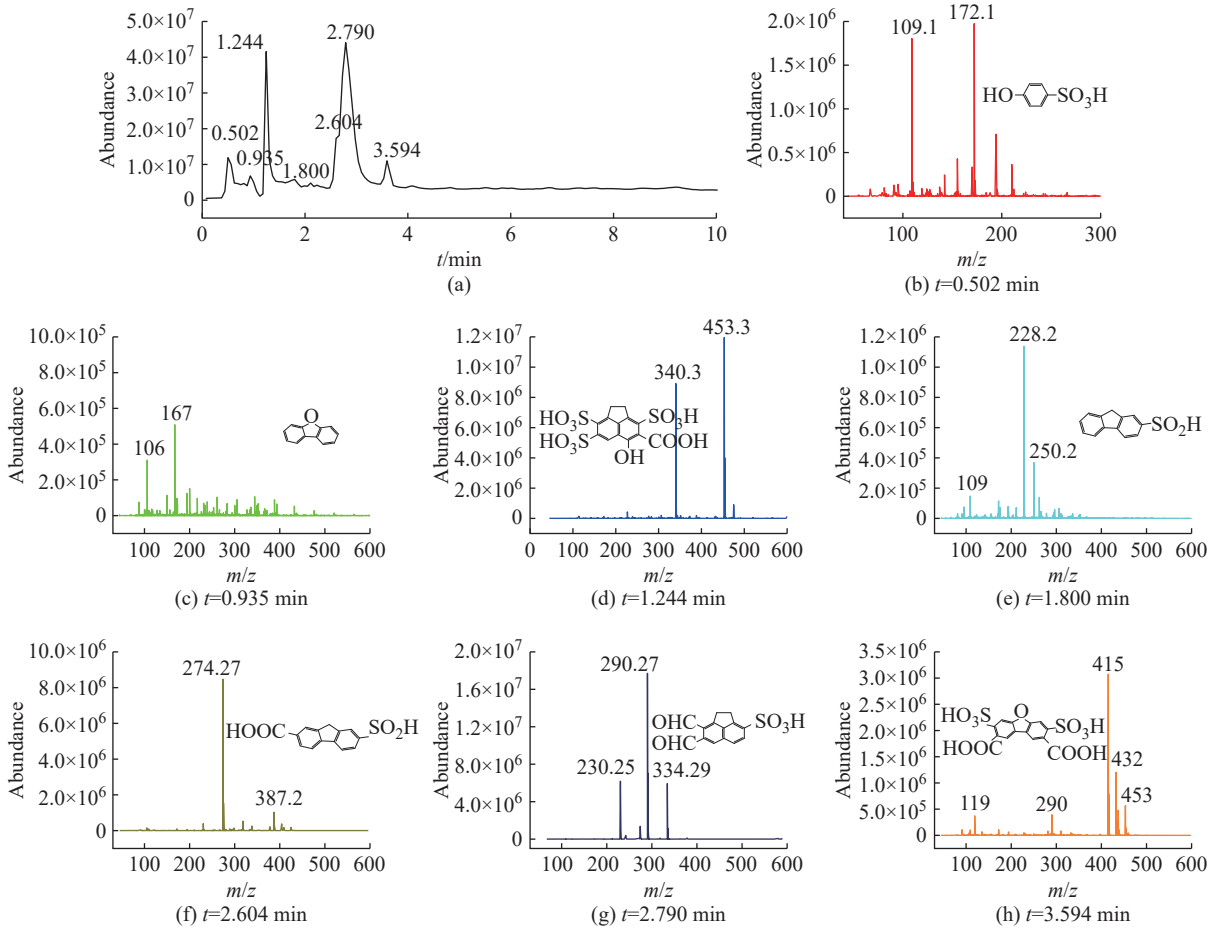
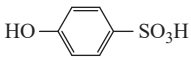
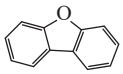
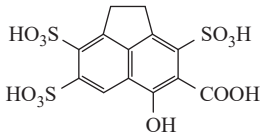
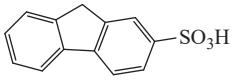
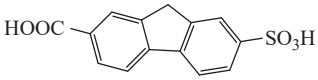
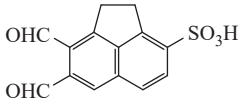
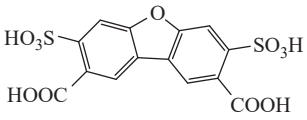



图 6　CQDs 的 LC-MS 分析: (a) 总离子流图; (b~h) 不同出峰时间的质谱图

Fig. 6　LC-MS analysis of CQDs: (a) Total ion chromatogram; (b~h) Mass spectra with different peak time

表 6 CQDs 的组成与结构

Table 6 Composition and structure of CQDs

| *t*/min | *M* | Molecular formula |
|---|---|---|
| 0.502 | 172.13 |  |
| 0.935 | 167.08 |  |
| 1.244 | 453.35 |  |
| 1.800 | 228.20 |  |
| 2.604 | 274.28 |  |
| 2.790 | 290.28 |  |
| 3.594 | 415.21 |  |

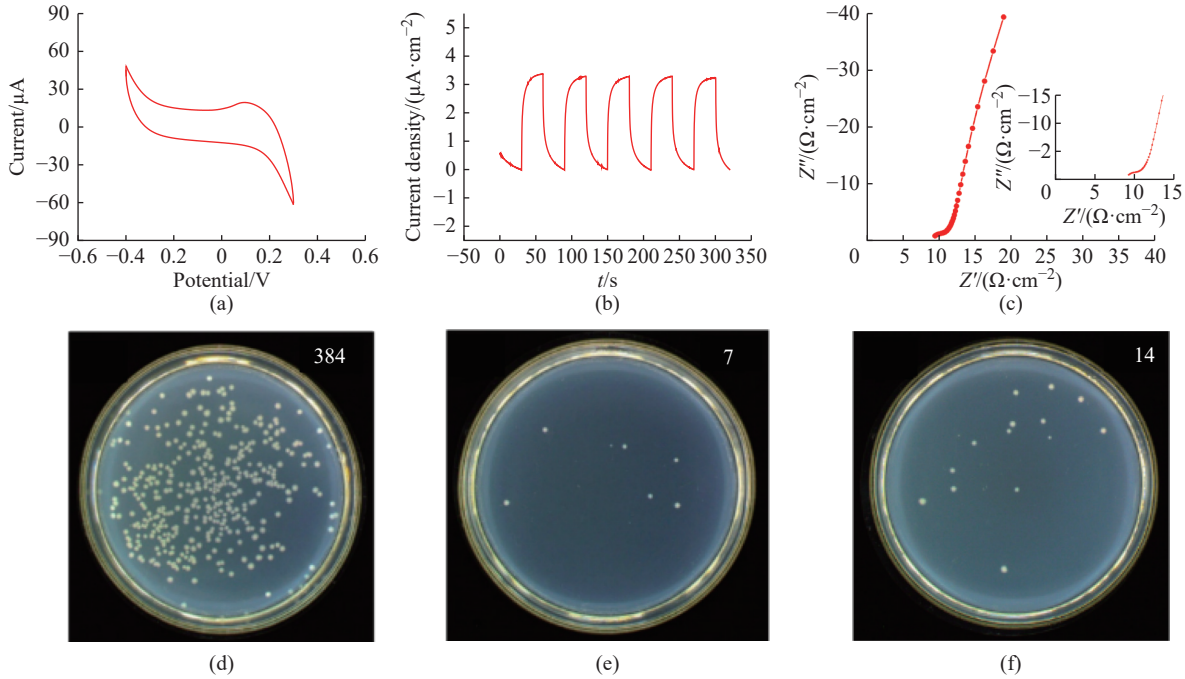



图 7 CQDs 的电化学性能分析: (a) 循环伏安图, (b) 光电流响应, (c) 电化学阻抗谱(EIS)。光催化抗菌效果对大肠杆菌杀灭作用的影响: (d) 空白样品(384 孔板), (e) 光催化条件下 CQDs 样品, (f) 光催化条件下 CQDs 样品的平行样品

Fig. 7 Electrochemical performances analysis of CQDs: (a) CV curve; (b) Photocurrent; (c) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Effect of photocatalytic antimicrobial on killing of *E. coli*: (d) Blank sample (384-well plate); (e) CQDs under photocatalysis; (f) CQDs parallel sample under photocatalysis

剂分别于甲醇分散液(检测·$O_2^-$)与水溶液(检测·OH)中开展原位 ESR 测试(图 8), 结果表明: 黑暗条件下未检测到特征自由基信号, 而光照后 CQDs 在甲醇体系中呈现典型的 DMPO-·$O_2^-$四重峰(峰强比 1∶1∶1∶1),

表明光生电子向 $O_2$ 转移并生成·$O_2^-$; 同时, 在水体系中观察到 DMPO-·OH 的四重峰, 其峰强比依次为 1∶2∶2∶1, 说明在该体系中, 空穴参与了 $H_2O$ 或 $OH^-$的氧化反应, 进而生成了·OH。综上所述, CQDs 在光照下产生 ROS, 即光生电子($e^-$)还原 $O_2$ 生成·$O_2^-$, 空穴($h^+$)氧化 $H_2O$ 生成·OH[30]。这些 ROS 具有高氧化性, 会破坏细菌细胞膜、蛋白质和 DNA, 造成细菌死亡。此外, CQDs表面的官能团, 如羟基和羧基, 可以与细菌细胞膜上的脂质和蛋白质分子相互作用, 导致细菌死亡[31], 从而起到协同杀菌作用。综上, CQDs 在光照下拥有优异的抗菌效果, 为其在抗菌领域的应用提供了思路。

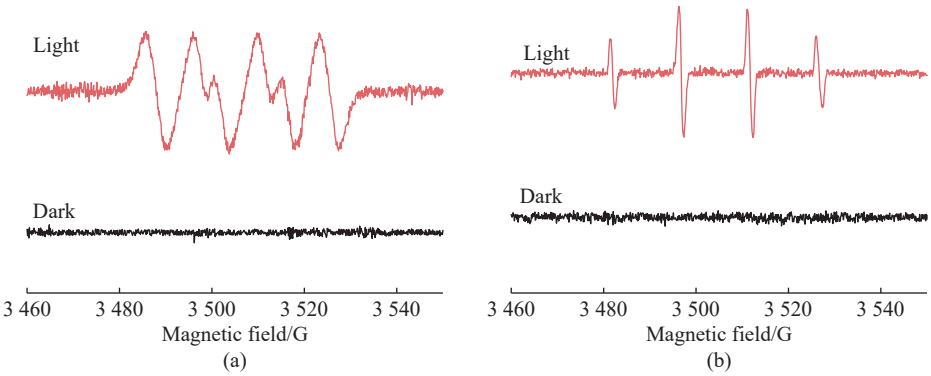



图 8　CQDs 的 ESR 检测: (a) ·$O_2^-$; (b) ·OH

Fig. 8　ESR detection of CQDs: (a) ·$O_2^-$; (b) ·OH

为体现本研究中煤基沥青 CQDs 的优越性, 对本文中 CQDs、异质结($WO_3/Cu_xO$)、复合金属纳米颗粒(AgNPs)及其他报道 CQDs 的抗菌效果进行对比分析, 如表 7 所示。通过对比发现, 本文制备的 CQDs 在低浓度、短时间和可见光驱动条件下产生 ROS(以·$O_2^-$和·OH 为主), 即可实现高效杀菌。其光催化抗菌活性虽略逊于离子型杀菌剂, 但与异质结光催化体系相当; 同时, 该材料兼具优异的生物相容性与安全性, 不易诱发细菌耐药性。相较于其他材料来源的 CQDs, 本文的 CQDs 展现出更优异的抗菌性能, 在生物医学领域更具应用潜力。

表 7　抗菌性能比较

Table 7　Comparison of antibacterial performance

| Material | Total viable count/(CFU·mL$^{-1}$) | $\rho$/(μg·mL$^{-1}$) | Antimicrobial rate/% | Antibacterial substance | Referance |
|---|---|---|---|---|---|
| CQDs | $1.0\times10^7$ | 30 | 100 | ·$O_2^-$ and ·OH | This work |
| $WO_3/Cu_xO$ | $1.0\times10^5$ | 15 | 100 | ·$O_2^-$ and ·OH | [32] |
| Composite-AgNPs | $1.0\times10^6$ | 80 | 100 | $Ag^+$ | [33] |
| CQDs | $1.0\times10^6$ | 125 | 71.7 | Not discussed | [34] |

## 3　结　论

(1) 煤基沥青作为煤液化的副产物, 其碳含量高(质量分数 90% 以上), 是制备 CQDs 的优质原料。本研究采用硫酸氧化法对沥青进行解聚, 并通过响应面法确定了最佳工艺条件: 反应温度 58 ℃, 持续时间 2.1 h, 液固比为 17.5∶1。

(2) 表征结果表明, 合成的 CQDs 具有均匀的粒径(2~8 nm), 并在紫外光下发出蓝色荧光。CQDs 主要采用由 3 个芳香环组成的缩合结构, 表面富含—OH、—COOH 和—$SO_3H$ 等含氧官能团, 使其具有优异的亲水性。CQDs 的吸收光谱在 205、230 nm 和 280 nm 附近显示出明显的峰值, 这可能是由于 π-π*和 n-π*电子跃迁造成的。在 340 nm 荧光激发下, CQDs 的荧光发射强度在 394 nm 处达到峰值, 量子产率约为 32.5%。

(3) 对光电化学性质的进一步研究表明, CQDs 表现出电化学活性和出色的光电转换能力, 这可能是由羧基和羟基等表面官能团的氧化还原反应引起的。将 CQDs 作为光催化抗菌材料利用时, CQDs 在光照下产生 ROS, 主要包括·OH 和·$O_2^-$, 联合其表面官能团破坏细菌结构进行协同杀菌, 其杀菌率超过

97%, 从而发挥了 CQDs 绿色、长效、稳定的抗菌作用。

## 参考文献:


[1] 赵鹏, 阙建磊, 黄澎, 等. 神华煤液化沥青脱灰精制体系流变特性的研究 [J]. 煤炭技术, 2025, 44(4): 283-286.

[2] 陈俊潜, 张园林, 黄胜, 等. 煤液化沥青转化过程中循环溶剂典型供氢组分的相互作用规律研究 [J]. 煤炭转化, 2025, 48(3): 3-11.

[3] LIU Y, HUANG H, CAO W, *et al*. Advances in carbon dots: From the perspective of traditional quantum dots[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(6): 1586-1613.

[4] BO T, TIANXIN F, YANG W, *et al*. B- and N- doped carbon dots by one-step microwave hydrothermal synthesis: Tracking yeast status and imaging mechanism[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19: 1-12.

[5] ŠAFRANKO S, STANKOVIĆ A, HAJRA S, *et al*. Preparation of multifunctional N-doped carbon quantum dots from citrus clementina peel: Investigating targeted pharmacological activities and the potential application for $Fe^{3+}$ sensing[J]. Pharmaceuticals, 2021, 14(9): 857.

[6] GIUSEPPE M, GIULIA S, MATTIA B, *et al*. An overview on carbon quantum dots optical and chemical features[J]. Molecules, 2023, 28(6): 2772.

[7] 梁桥玲, 张永正, 马成, 等. 硫掺杂沥青基硬碳的制备及其储锂性能研究 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(4): 460-467.

[8] LI H, HE X, WU T, *et al*. Synthesis, modification strategies and applications of coal-based carbon materials[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 230: 107203.

[9] HU S, WEI Z, CHANG Q, *et al*. A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2016, 378(15): 402-407.

[10] FENG X, ZHANG Y. A simple and green synthesis of carbon quantum dots from coke for white light-emitting devices[J]. RSC Advances, 2019, 9(58): 33789-33793.

[11] GENG B, YANG D, ZHENG F, *et al*. Facile conversion of coal tar to orange fluorescent carbon quantum dots and their composite encapsulated by liposomes for bioimaging[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(23): 14444-14451.

[12] QIN F, LI Q, TANG T, *et al*. Functional carbon dots from a mild oxidation of coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2022, 322: 124216.

[13] PRASAD J M, CHELLAPPAN S, SHENBAGAMOORTHY S, *et al*. Green synthesis of multifunctional carbon quantum dots: An approach in cancer theranostics[J]. Biomaterials Advances, 2022, 136: 212756.

[14] HU M, ZHANG P, LI T, *et al*. Optimization of the hydrothermal synthesis process and its formation mechanism and fluorescence mechanism of Lophatherum gracile-based CQDs[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2025, 462: 116235.

[15] 邓祥意, 冯雅丽, 李浩然, 等. 生物质焦油制备的碳量子点 [J]. 发光学报, 2017, 38(8): 1015-1020.

[16] WANG K, LV M, SI T, *et al*. Mechanism analysis of surface structure-regulated $Cu_2O$ in photocatalytic antibacterial process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132479.

[17] PENG X, LUO W, WU J, *et al*. Carbon quantum dots decorated heteroatom co-doped core-shell FeO@POCN for degradation of tetracycline via multiply synergistic mechanisms[J]. Chemosphere, 2020, 268: 128806.

[18] MENG X, CHANG Q, XUE C, *et al*. Full-colour carbon dots: From energy-efficient synthesis to concentration-dependent photo-luminescence properties[J]. Chemical Communications, 2017, 53(21): 3074-3077.

[19] GUO T, LI Z, CHEN Y, *et al*. Study on the performance and mechanism of graphene oxide/polyurethane composite modified asphalt[J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 2482.

[20] ZHU J, XIA G, SHEN D, *et al*. Selection of representative asphaltene molecules in an asphalt molecular model based on quantum chemistry and statistical analysis[J]. Molecules, 2024, 29(24): 6015.

[21] HAO Q, MA H, XING X, *et al*. Mercury chalcogenide colloidal quantum dots for infrared photodetectors[J]. Materials, 2023, 16(23): 7321.

[22] MO F, CHEN Q, ZHANG X. Synthesis of hollow calcium carbonate microspheres by a template method for DOX loading and release with carbon dots photosensitivity[J]. Materials, 2022, 15(24): 8768.

[23] DING H, LI H X, CHEN B X, *et al*. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(23): 231101.

[24] LEI B, CUI L, ZHI L Z, *et al*. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: Surface-state energy-gap tuning[J]. Advanced Materials, 2015, 27(10): 1663-1667.

[25] 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, 2014, 10: 4926-4933.

[26] 李雪华, 雷国暄, 李缘, 等. 水力空化法剥离煤制备荧光碳点的性质 [J]. 化工进展, 2024, 43(7): 3972-3979.

[27] 刘雅雯, 董付涛, 安迪娜·艾萨江, 等. 水回流法提取煤基碳点及其荧光性能应用研究 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(1): 412-417.

[28] HUANG C, DONG H, SU Y, *et al*. Synthesis of carbon quantum dot nanoparticles derived from byproducts in biorefinery process for cell imaging and *in vivo* bioimaging[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 387.

[29] NGUYEN T C D, KIM S, KIM S B, *et al*. High volumetric-energy-density flexible supercapacitors based on PEDOT: PSS incorporated with carbon quantum dots hybrid electrodes[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2025, 223: 1-10.

[30] HAO P, SHI R, WANG X, *et al*. Efficient tetracycline degradation using carbon quantum dot modified $TiO_2$@$LaFeO_3$ hollow core shell photocatalysts[J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 27057.

[31] WANG W, LIU X, LI Z, *et al*. Efficiency and mechanistic insights of photocatalytic degradation and sterilization utilizing g-$C_3N_4$/$WO_{3-x}$ Z-scheme heterojunction under full-spectrum light[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114392.

[32] WANG K, LYU M, ZHOU T, *et al*. Enhanced photodynamic antimicrobial performance of $WO_3$/$Cu_xO$ double Z-type heterojunction using carrier multichannel conversion[J]. 2025, 442: 115924.

[33] 汤琼芳, 伍书翰, 李诗茵. 负载纳米银改性聚氨酯海绵的制备及其消毒效能 [J]. 中国给水排水, 2025(13): 71-78.

[34] 姚敏慧, 马骞. 碳量子点的抗菌机制与促成骨效能研究进展 [J]. 口腔医学研究, 2024, 40(7): 573-577.

# Efficient Preparation and Optoelectronic Properties of Coal Liquefaction Asphalt-Based Carbon Quantum Dots

ZHANG Kaiyi[1,2], LI Huan[3], BI Jiyang[3], REN Changzai[4], XU Yanan[4], GAO Xun[3], HUANG Sheng[1,2], TANG Xiaoning[3], WU Shiyong[1,2]

(1. State Key Laboratory of Coal Liquification, Gasification and Utilization with High Efficiency and Low Carbon Technology, Shanghai 200237, China; 2. Engineering Research Center of Resource Utilization of Carbon-Containing Waste with Carbon Neutrality, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China; 4. School of Energy and Power Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

**Abstract:** Coal liquefaction pitch is a by-product of the direct coal liquefaction process. In this paper, it was used as a high-quality carbon source to prepare fluorescent carbon quantum dots (CQDs) by sulfuric acid oxidative depolymerization, and the preparation process was optimized by response surface methodology. The key technical parameters such as reaction temperature (58 ℃), duration (2.1 h) and liquid-solid ratio (ratio of the volume of 98% concentrated sulfuric acid to the mass of liquefaction pitch) (17.5∶1) were obtained, and blue fluorescent CQDs with uniform particle size (2—8 nm), high yield and high fluorescence yield were successfully synthesized. The CQDs have a graphitized core-shell structure, which is mainly composed of 3 aromatic ring aggregates, and the surface is rich in oxygen-containing functional groups such as −OH, −COOH and −$SO_3H$. Optical performance tests show that the CQDs exhibit wavelength-dependent fluorescence emission characteristics under 340 nm ultraviolet excitation, show a maximum emission peak at 394 nm, and have a relatively high quantum yield (32.5%). In addition, CQDs exhibit excellent photoelectric conversion ability, which destroys bacterial structures by generating reactive oxygen species (ROS) such as $\cdot O_2^-$ and ·OH under light, with an average bactericidal efficiency of 97.27%. This study provides a new idea for the high-value utilization of coal pitch.

**Key words:** coal-based asphalt; carbon quantum dots; response surface methodology; photoelectric performance; antibacterial; reactive oxygen specy

（责任编辑：张欣）