

废轮胎粉热解炭黑为碳源的氮掺杂碳点的制备及性能

吴婷婷^{1,2}, 欧阳景豪^{1,2}, 李 瑶^{1,2}, 杨 凤^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 废轮胎难以自然降解, 大量堆积会造成严重的资源浪费和环境污染, 其主要由碳元素构成, 是合成碳点的理想前体。以废轮胎粉热解炭黑 (CBp) 为碳源、过硫酸铵 (APS)-三乙醇胺 (TEA) 氧化-还原体系为氧化剂和 N 掺杂剂, 采用无酸一步水热合成法制备了氮掺杂碳点 (N-CDs)。采用正交实验确定了 N-CDs 的最佳合成工艺, 利用 FTIR、XPS、TEM 和稳态荧光光谱仪对 N-CDs 组成、结构和荧光性能进行了表征。将 N-CDs 制成防伪用荧光墨水, 考察了其性能。结果表明, N-CDs 基本呈球形, 粒径为 3~6 nm。在 325 nm 波长激发下, N-CDs 在 410 nm 处的荧光发射强度最大, 其发射荧光具有激发波长依赖性。N-CDs 的光致发光量子产率为 5.14%, 是以硝酸为氧化剂的化学氧化法合成的碳点 (CDs) 的 12.5 倍。N-CDs 制成的防伪用荧光墨水在 365 nm 的紫外灯照射下发射蓝绿色荧光, 保存 7 d 后, 其发光仍稳定明显。

关键词: 废轮胎粉; 热解; 无酸一步水热合成法; 碳点; 荧光防伪; 功能材料

中图分类号: X705; TQ127.11 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-1021-09

Preparation and properties of nitrogen-doped carbon dots with carbon black from waste tires powder pyrolysis as carbon source

WU Tingting^{1,2}, OUYANG Jinghao^{1,2}, LI Yao^{1,2}, YANG Feng^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Key Laboratory for Rubber Elastomer of Liaoning, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Extensive accumulation of waste tires, which is hard to decompose naturally, have led to serious resource waste and environmental pollution. Carbon element, primarily contained in waste tire, making them an ideal precursor for the synthesis of carbon dots. N-doped carbon dots (N-CDs) were synthesized by acid-free one-step hydrothermal synthesis method using waste tires powder pyrolytic carbon black (CBp) as carbon source and ammonium persulfate (APS)-triethanolamine (TEA) oxidation-reduction system as oxidant and N element as doping agent, respectively. The synthesis conditions of N-CDs were optimized by orthogonal experiments, while the composition, structure and fluorescence properties of N-CDs were characterized by FTIR, XPS, TEM and steady-state fluorescence spectrometer. A fluorescent ink for anti-counterfeiting was further prepared from N-CDs and evaluated for its performance. The results showed that N-CDs exhibited a basic spherical structure with a particle size of 3~6 nm. Under excitation at 325 nm, N-CDs displayed a maximum fluorescence emission intensity at 410 nm, indicating its wavelength-dependent fluorescence emission property. The photoluminescence quantum yield of N-CDs was 5.14%, which was 12.5 times higher than that of carbon dots (CDs) synthesized by chemical oxidation method using nitric acid as oxidant. The anti-counterfeiting fluorescent ink emitted blue-green fluorescence under a 365 nm UV light, and luminescence phenomenon still remained stable and obvious after 7-day storage.

收稿日期: 2025-01-25; 定用日期: 2025-03-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250074

基金项目: 教育厅基本科研项目重点攻关项目 (LJKZZ20220055)

作者简介: 吴婷婷 (2002—), 女, 硕士生, E-mail: 2945117885@qq.com. 联系人: 杨 凤 (1973—), 女, 教授, E-mail: yf18231@163.com。

Key words: waste tires powder; pyrolysis; acid-free one-step hydrothermal synthesis method; carbon dots; fluorescent anti-counterfeiting; functional materials

2023 年, 中国产生废轮胎约为 1560 万 t, 年增长率 8%~10%, 大量废轮胎导致严重资源浪费和环境污染^[1-2]。目前, 热裂解是废轮胎的主要处理方法^[3-4]。热解固相产物为热解炭黑 (CBp), 其存在表面活性低、补强弱、分散均匀性差等问题, 限制了其再利用。通过物理或化学方法改性可提升其品质, 但改性过程中可能面临环境二次污染和循环利用难题^[5-7]。因此, 对 CBp 进行高值化处理, 不仅可以节约资源, 更能够为废轮胎的回收利用提供一条可持续和高效的路径。

碳点是碳材料中新兴的纳米材料, 由碳核及其表面官能团构成准球形荧光量子点^[8-10], 尺寸通常 <10 nm。碳点因其良好的水溶性、低毒性及高生物相容性、荧光性等性能而备受关注, 已在生物成像、传感器、离子检测、光催化、防腐涂层等领域展现出广阔的应用前景。以无机碳为碳源制备碳点主要采用化学氧化法和水热合成法, 通常需要使用腐蚀性强酸, 如硝酸、硫酸、磷酸等, 且合成产物的量子产率 (QY) <2%。为了进一步提高 QY, 通常需要在化学氧化的基础上, 通过掺杂或表面修饰的二次反应。GONZÁLEZ-GONZÁLEZ 等^[11]以废轮胎热解炭黑为碳源, 重点考察了硫酸或氢氧化钾活化碳源对碳点荧光性能的影响。MOLAEI^[12]采用硫酸-硝酸的混酸氧化炭黑 72 h, 制备了初级碳点, 随后使用六亚甲基四胺和聚乙烯亚胺进行氮掺杂合成了氮掺杂碳点 (N-CDs), 其 QY 分别为 0.03% 和 0.05%, 与文献[13]报道的由蜡烛烟灰为原料制备的碳点的 QY (0.02%) 相当。FAN 等^[14]采用硝酸回流 24 h 氧化炭黑制备了富含羧基的碳点, 再通过酰化反应, 制备了 *N,N'*-二甲基乙二胺修饰的碳点, 其 QY 为 15.6%, 为初始碳点的 28 倍。PHETCHAREE 等^[15]首先将天然橡胶胶乳热解, 再以热解产物为碳源、硝酸为氧化剂, 采用水热合成法制备了碳点, 其 QY 为 0.6%。MOHAMMAD 等^[16]以废轮胎粉为碳源、浓磷酸为氧化剂, 采用水热合成法制备了磷掺杂碳点。HU 等^[17]以轮胎碎片为碳源、过硫酸铵为氮源、220 °C 下水热反应 16 h 制备了碳点, 并将其应用于荧光传感器检测金属离子。但水热合成法同样需要使用腐蚀性强酸作为氧化剂。

元素掺杂可以改变碳点的电子结构, 调节其发光性能^[18]。N 元素是常用的掺杂元素^[19]。KALYTCHUK 等^[20]以柠檬酸为氮源、乙二胺为碳源, 制备了 N-CDs, 通过碳点的荧光寿命编码, 使仅通过荧光

寿命成像来鉴别标签成为可能。BU 等^[21]以菊花芽为碳源、乙二胺为氮源, 制备了荧光碳点油墨, 与传统油墨相比, 其具有无污染、清晰和持久的优势。SHEN 等^[22]以柠檬酸为碳源、尿素为氮源, 通过化学体系引发多色化学发光, 实现了信息的双层加密。XUE 等^[23]以蔗糖和尿素为原料, 制备了具有室温磷光特性的 N-CDs, 开发了一种新型多层次防伪技术。N 原子与 C 原子尺寸相似, 掺杂后在碳核及表面引入 N 相关态, 增强了 sp^2 共轭程度, 提高了电子跃迁或形成缺陷, 显著增强了荧光发射强度^[24]。碳点具有优异的光稳定性、抗光漂白性和纳米尺寸, 在微观防伪领域具有难以复制的优势。C、H、O、N 元素赋予碳点良好的生物相容性、低毒性、水溶性和分散性, 使其在荧光防伪领域具有广阔的应用前景。

本文拟以废轮胎粉热解炭黑为碳源、过硫酸铵 (APS) 和三乙醇胺 (TEA) 分别为氧化剂和 N 掺杂剂, 采用无酸一步水热法制备 N-CDs, 将其制成防伪用荧光墨水, 考察其性能。以期为废轮胎的高值利用和防伪用荧光墨水 N-CDs 的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

废轮胎粉 (80 目), 华益橡胶有限公司; APS、TEA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; MD34-1000 型透析袋, 湖南翊博生物科技有限公司; 炭黑 N330, 沈阳三橡有限公司; 去离子水, 自制。

SGM.T80/12 型气氛管式烧结炉, 洛阳西格马高温电炉有限公司; PF2-100ML 型水热反应釜, 南京正信仪器有限公司; SCIENTZ-10N/A 型冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; STA 6000 型热重分析仪 (TGA), 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; Unicube 型有机元素分析仪 (EA), 德国 Elementar 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、EscaLab Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Nanolink SZ901 纳米粒度分析仪, 珠海真理光学仪器有限公司; JEM-F200 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计 (UV), 美国 Agilent 公司; FS5 型一体化稳态瞬态荧光光谱仪 (FL), 英国爱丁堡仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 热解炭黑的制备

将废轮胎粉在室温下依次用去离子水和无水乙醇各洗涤1次,每次5 min,然后于40 °C鼓风干燥箱中干燥10 h,得到预处理废轮胎粉,备用。

将10.00 g预处理废轮胎粉加入到刚玉舟中,放入气氛管式烧结炉中,抽至炉内压力为-0.5 Pa;然后,以10 °C/min的速率升温至400 °C,热解1 h;最后,自然冷却至室温,得到3.75 g热解炭黑,研磨过筛(200目),记为CBp-1,备用。

将10.00 g预处理废轮胎粉加入到刚玉舟中,放入气氛管式烧结炉中,抽至炉内压力为-0.5 Pa;然后,以10 °C/min的速率升温至300 °C,热解1 h后,升温至400 °C,再热解1 h,冷却,研磨,得到3.45 g产物,记为CBp-2。

将10.00 g预处理废轮胎粉加入到刚玉舟中,放入气氛管式烧结炉中,抽至炉内压力为-0.5 Pa;然后,以10 °C/min的速率升温至300 °C,热解3 h,冷却,研磨,得到3.52 g产物,记为CBp-3。

1.2.2 N-CDs 的制备

采用无酸一步水热法制备N-CDs。将0.40 g CBp-1、4.00 g(17.5 mmol)APS、0.52 g(3.5 mmol)TEA、60 mL去离子水依次加入到100 mL水热反应釜中;搅拌均匀后将水热反应釜放入烘箱,在180 °C下反应15 h;待釜自然冷却到室温,取出产物,8000 r/min离心10 min,除去不溶大颗粒和未反应物,用22 μm滤膜过滤后,在去离子水中用透析袋(截留相对分子质量为1000)透析72 h至溶液澄清透明,然后冷冻干燥(-50 °C,3 d),得到6 mg浅黄色固体,即为N-CDs,产率1.5%,记为N-CDs-1,其制备过程示意图见图1。

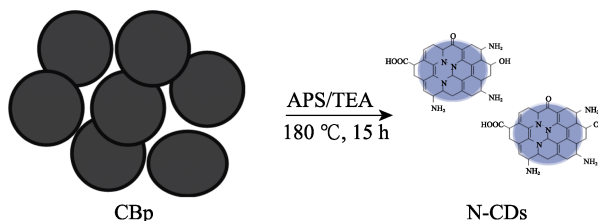


图1 N-CDs制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of N-CDs

1.2.3 碳点的制备

参照文献[14]化学氧化法制备碳点。将1.00 g CBp-1加入到100 mL浓度6 mol/L的HNO₃中,在110 °C下反应24 h,离心,过滤,在去离子水中用透析袋(截留相对分子质量为1000)透析,冻干(-50 °C,3 d),得到4 mg浅棕色粉末,即碳点,记为CDs-1。

1.3 结构表征与性能测试

TGA测试: N₂氛围,升温速率10 °C/min,室温~800 °C。EA测试: CHNS/O模式,载体为锡制样品舟,高纯氧气氛围充分燃烧。FTIR测试: KBr压片法,波数范围4000~500 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数32次。粒径测定: 采用纳米粒度分析仪测定,测试温度25 °C。TEM测试: 工作电压120 kV,分辨率0.24 nm,放大倍数1.1×10⁶倍,加速电压200 kV,点分辨率0.23 nm,线分辨率0.10 nm,信息分辨率0.12 nm,最小束斑尺寸0.2 nm,用Nano Measurer软件绘制N-CDs的纳米粒径分布曲线。XPS测试: Al K_α为射线源,并以C 1s(284.8 eV)为基准对数据进行校正,发射电压10 kV,发射电流5 mA。UV吸收光谱测试: 将少量N-CDs粉末溶于去离子水,通过紫外-可见-近红外分光光度计测试样品的吸收光谱。FL测试: 将少量N-CDs粉末溶于去离子水,通过FL测试样品在不同激发波长下的荧光发射光谱。QY测定: 采用直接法,将少量N-CDs粉末溶于去离子水,以去离子水为背底,测定样品在最佳激发波长下的荧光发射光谱,利用积分球附件测得N-CDs的QY。

1.4 N-CDs 制备的正交实验

1.4.1 单因素实验

按照1.2.2节的实验方法和步骤进行单因素实验。

(1) 在反应时间为16 h、CBp-1 0.40 g、 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 5 : 1$ 、 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 5 : 1$ 的条件下,考察反应温度(160、180、200、220、240 °C)对N-CDs产率的影响。

(2) 在反应温度为220 °C、CBp-1 0.40 g、 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 5 : 1$ 、 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 5 : 1$ 的条件下,考察反应时间(12、14、16、18、20 h)对N-CDs产率的影响。

(3) 在反应温度为220 °C、反应时间为16 h、APS 2.00 g、 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 5 : 1$ 的条件下,考察物料比 $[(m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 1 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1)]$ 对N-CDs产率的影响。

(4) 在反应温度为220 °C、反应时间为16 h、CBp-1 0.40 g、 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 5 : 1$ 的条件下,考察 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1$ 对N-CDs产率的影响。

N-CDs产率($Y, \%$)按照式(1)进行计算:

$$Y = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 和 m_0 分别为N-CDs和CBp-1的质量,g。

1.4.2 正交实验设计

以单因素实验结果为依据,以 A (反应温度)、

$B [m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})]$ 、 $C [n(\text{APS}) : n(\text{TEA})]$ 、 D (反应时间) 为因素, 以 N-CDs 产率为指标, 设计四因素三水平的正交实验 (表 1), 考察了不同条件对 N-CDs 产率的影响, 以确定合成 N-CDs 的最佳反应条件。

表 1 正交实验设计表
Table 1 Orthogonal test design table

因素	水平		
	1	2	3
$A/^{\circ}\text{C}$	220	200	180
B	5 : 1	7.5 : 1	10 : 1
C	5 : 1	4 : 1	3 : 1
D/h	16	15	14

1.5 荧光防伪实验

N-CDs 的荧光防伪应用基材采用木材。首先对木材表面进行处理, 保持平整干燥。将 N-CDs 粉末超声分散在去离子水中, 配制质量浓度 40 g/L 的水分散液, 超声处理 30 min, 作为防伪墨水, 在板材上书写字符“SYUCT”, 并用 365 nm 紫外线灯照射, 观察其发光现象。

2 结果与讨论

2.1 CBp 的制备及性能分析

废轮胎粉主要是由橡胶、炭黑构成, C 元素含量高达 76%^[25], 是碳点材料的理想碳源。图 2 为废轮胎粉的 TGA 和 DTG 曲线。

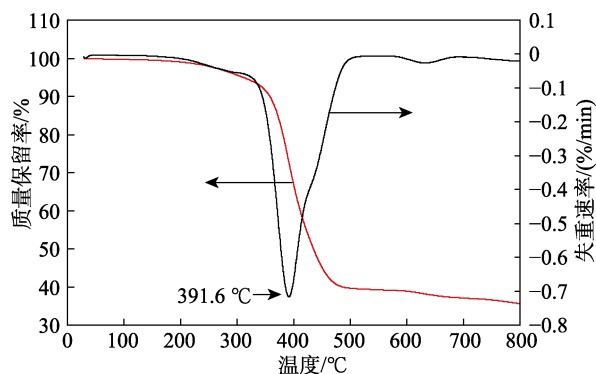


图 2 废轮胎粉的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 2 TGA and DTG curves of waste tires powder

从图 2 可以看出, 废轮胎粉热解主要发生在 300~450 $^{\circ}\text{C}$, 温度升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 后, 热解反应完成, 剩余固体产物的质量分数为 35.5%。废轮胎粉热解主要分为 3 个阶段^[26]: 第一阶段发生在 30~300 $^{\circ}\text{C}$, 质量损失为 4.7%, 主要是由水分及低沸点油性助剂挥发造成; 第二阶段为主要的失重区间, DTG 曲线在 300~450 $^{\circ}\text{C}$ 出现了明显的失重峰, 橡胶大分子主链在此温度区间内发生降解, 随着 C—C 键的断裂,

形成自由基, 进一步引发大分子链的降解; 第三阶段在 450~800 $^{\circ}\text{C}$, 此阶段的质量损失主要是由热解残渣及一些难分解的助剂进一步热解失重造成。

图 3 为不同热解工艺下 CBp 的 FTIR 谱图、有机元素质量分数及 CBp-1 和炭黑 N330 的粒径分布曲线。

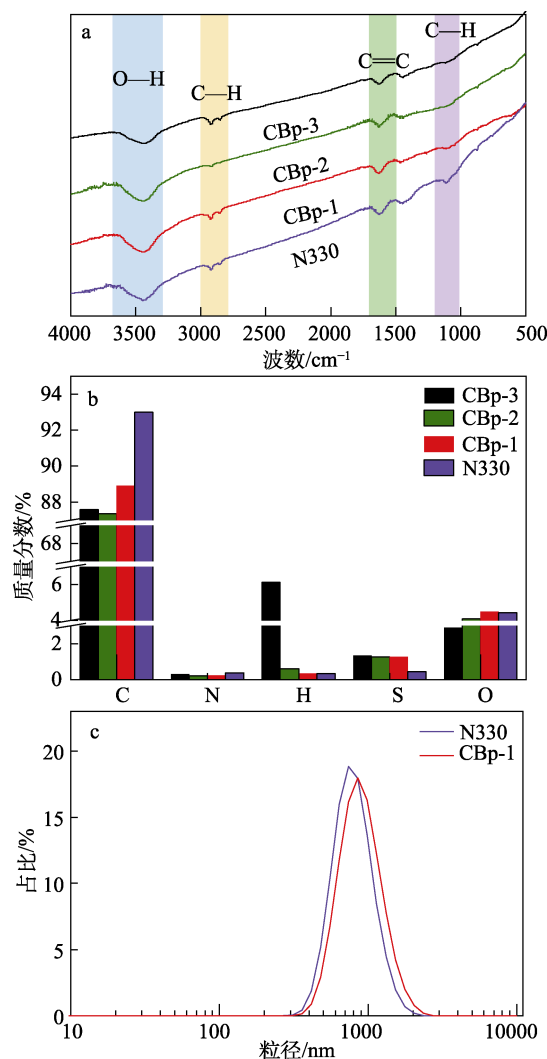


图 3 CBp 的 FTIR 谱图 (a) 和有机元素质量分数 (b)、CBp-1 和炭黑 N330 的粒径分布曲线 (c)

Fig. 3 FTIR spectra (a) and organic element mass fraction (b) of CBp, as well as particle size distribution curves of CBp-1 and carbon black N330 (c)

从图 3a 可以看出, 3460 cm^{-1} 处的吸收峰对应 O—H 的伸缩振动; 2944 cm^{-1} 处的吸收峰归属于亚甲基 C—H 的反对称伸缩振动; 1702 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环上 C=C 键的伸缩振动; 1038 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环上 C—H 的弯曲振动^[27]。不同热解工艺得到的热解产物峰形和峰强与 N330 相差不大。

从图 3b 可以看出, CBp-2 与 CBp-3 热解不充分, H 元素质量分数较高, C 元素质量分数相对较低。

CBp-1 热解较完全, H、O 元素质量分数与 N330 相当。

从图 3c 可以看出, CBp-1 平均粒径 (831 nm) 略大于 N330 (722 nm)。这可能是因为, 废轮胎粉在热解过程中所形成的固相产物是以原始炭黑为骨架, 表面可能吸附热解过程中生成的灰分, 导致最终生成的 CBp 粒径略大。

综上所述, 制备的 CBp-1 的 C、H、O 质量分数分别为 88.93%、0.34%、0.24%。

2.2 N-CDs 的制备、组成、结构及性能分析

2.2.1 单因素实验分析

图 4 为反应温度对 N-CDs 产率的影响。

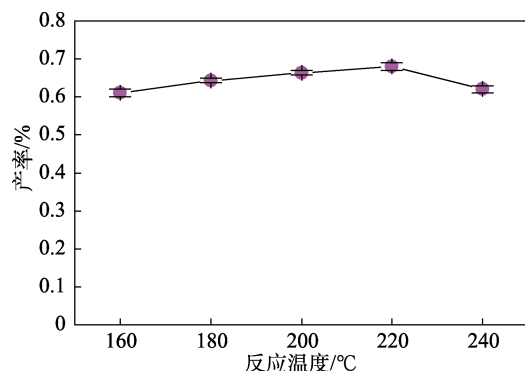


图 4 反应温度对 N-CDs 产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on yield of N-CDs

由图 4 可以看出, 随着反应温度的升高, N-CDs 产率缓慢平稳上升, 在 220 °C 时达到最大, 然后下降速率较快, 温度的进一步升高可能会导致过度炭化, 使产物灰化, 产率降低^[28]。因此, 选择 3 个产率较高的温度作为正交实验变量。

图 5 为反应时间对 N-CDs 产率的影响。

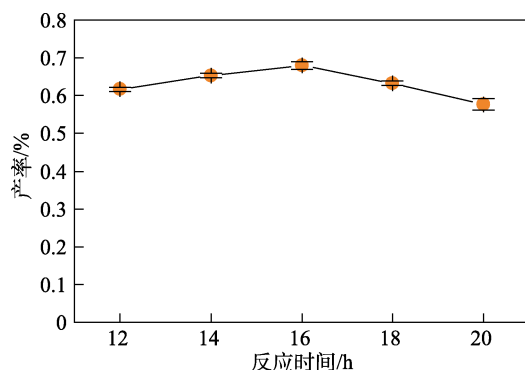


图 5 反应时间对 N-CDs 产率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on yield of N-CDs

由图 5 可以看出, 随着反应时间的逐渐增大, N-CDs 产率先增加后下降, 当反应时间为 16 h 时, N-CDs 产率达到最大, 16~20 h 产率快速下降。反应时间过短会导致反应不充分, 反应时间过长会造成过度炭化, 导致产率降低, 考虑到反应时间过长,

实验效率低下的问题, 选取了合成 N-CDs 产率最高的反应时间及其以下时间为正交实验变量。

图 6 为 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ 对 N-CDs 产率的影响。

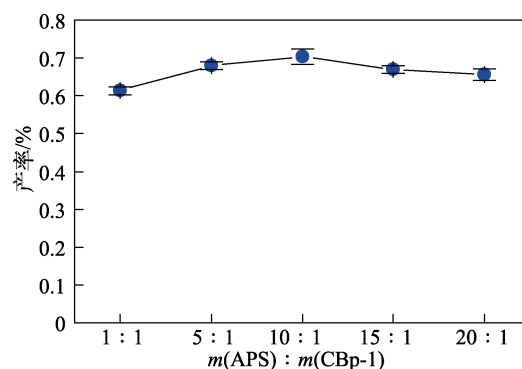


图 6 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ 对 N-CDs 产率的影响

Fig. 6 Effect of $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ on yield of N-CDs

由图 6 可以看出, 随着 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ 的逐渐增大, N-CDs 产率呈先升高后下降并趋于稳定的趋势。当作为氧化剂的 APS 用量逐渐增多时, 作为碳源的 CBp-1 消耗完全, 因此, 产物产率趋于稳定。当 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 10 : 1$ 时, N-CDs 产率达到最大, 出于对环保及安全的考量, 选择了满足合成高产率 N-CDs 的最低氧化剂量作为正交实验变量。

图 7 为 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ 对 N-CDs 产率的影响。

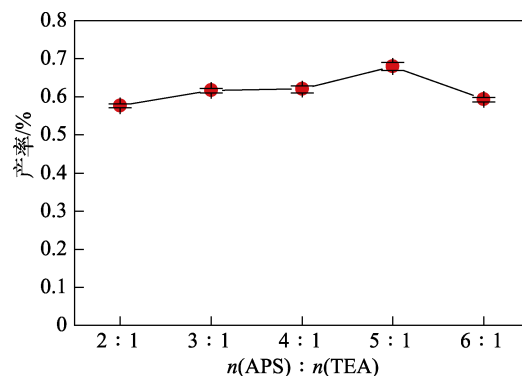


图 7 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ 对 N-CDs 产率的影响

Fig. 7 Effect of $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ on yield of N-CDs

由图 7 可以看出, 随着 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ 的增加, N-CDs 产率先增后降, 当 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 5 : 1$ 时, N-CDs 产率最大。TEA 作为还原剂, 能够促进 APS 的分解; 当还原剂用量确定时, 氧化剂用量增多, 产率有所提升; 当还原剂超出适当范围时, 会与 APS 发生反应消耗掉部分自由基^[29], N-CDs 产率降低。因此, 本实验选择了产率较高的 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ 作为正交实验水平变量。

根据单因素实验设计了四因素三水平的正交实

验, 出于对实验效率及环保安全的考量, 以反应温度 (220、200、180 °C)、反应时间 (16、15、14 h)、 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ (10 : 1、7.5 : 1、5 : 1) 和 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ (5 : 1、4 : 1、3 : 1) 为考察因素, 研究不同反应条件对 N-CDs 产率的影响, 以确定合成 N-CDs 的最佳条件。

2.2.2 正交实验结果

表 2 为 N-CDs 制备的正交实验结果。

表 2 N-CDs 制备的正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results of preparation of N-CDs

序号	A 反应温度/°C	B $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$	C $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$	D 反应时间/h	产率/%
1	220	5 : 1	5 : 1	15	0.80
2	220	7.5 : 1	4 : 1	16	0.58
3	220	10 : 1	3 : 1	14	0.90
4	200	5 : 1	4 : 1	14	0.68
5	200	7.5 : 1	3 : 1	15	0.93
6	200	10 : 1	5 : 1	16	0.88
7	180	5 : 1	3 : 1	16	0.53
8	180	7.5 : 1	5 : 1	14	1.05
9	180	10 : 1	4 : 1	15	1.42
K_1	2.28	2.01	2.73	3.15	
K_2	2.49	2.56	2.68	1.99	
K_3	3.00	3.20	2.36	2.63	
k_1	0.76	0.67	0.91	1.05	
k_2	0.83	0.85	0.89	0.66	
k_3	1.00	1.07	0.79	0.88	
R	0.24	0.40	0.12	0.39	
因素主次					$B > D > A > C$
最优水平					$A_3 B_3 C_1 D_1$

从表 2 可以看出, $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})$ 对 N-CDs 产率的影响最显著 ($R=0.40$), 其次分别是反应时间 ($R=0.39$)、反应温度 ($R=0.24$) 和 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})$ ($R=0.12$)。根据正交实验分析结果, 确定 N-CDs 最佳制备反应条件为 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1})=10 : 1$ 、 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA})=5 : 1$, 反应温度 180 °C、反应时间 15 h。TEA 通过与 APS 发生氧化还原反应, 促进了 APS 的分解, 和单纯使用 APS 作为水热合成的氧化剂相比^[17], 降低了反应温度和温度敏感性。

2.2.3 微观形貌分析

图 8 为 N-CDs-1 的 TEM 图和粒径分布曲线。

从图 8 可以看出, N-CDs-1 基本为球形, 分散均匀, 存在明显的晶格条纹状 (图 8a、b)。其粒径主要分布在 3~6 nm, 最大粒径为 5.31 nm, 最小粒径为 3.58 nm, 平均粒径为 4.26 nm。

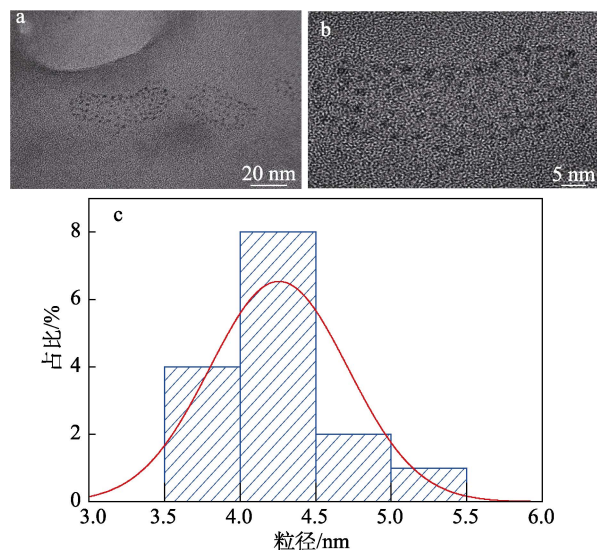


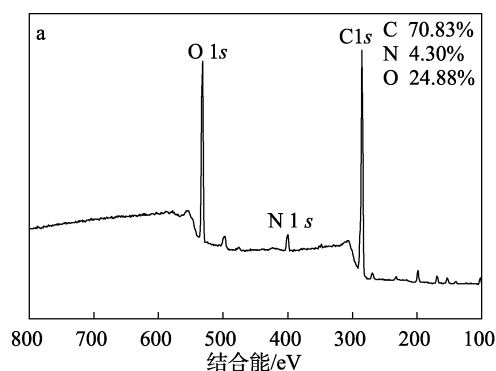
图 8 N-CDs-1 在不同放大倍数下的 TEM 图 (a、b) 及粒径分布曲线 (c)

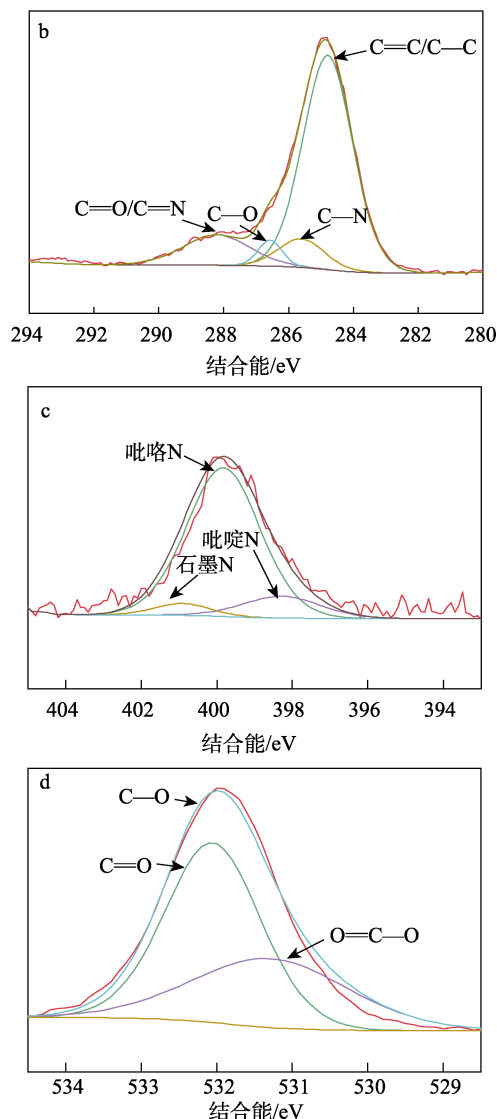
Fig. 8 TEM images at different magnifications (a, b) and particle size distribution curve (c) of N-CDs-1

2.2.4 结构组成分析

图 9 为 N-CDs-1 的 XPS 谱图。

从图 9 可以看出, N-CDs-1 在结合能 282.7、399.5 和 523.8 eV 处有 3 个峰, 分别对应于 C 1s、N 1s 和 O 1s, 原子百分数分别为 70.83%、4.30% 和 24.88% (图 7a)。C 1s 的高分辨 XPS 谱图 (图 9b) 可分解为 4 个峰, 分别为 288.0 eV (C=O/C=N)、286.5 eV (C—O)、285.6 eV (C—N) 和 284.5 eV (C=C/C—C)^[17]; N 1s 的高分辨 XPS 谱图 (图 9c) 可分解为 400.8、399.7 和 398.5 eV 3 个峰, 分别对应石墨 N、吡咯 N 和吡啶 N, 一部分 N 原子掺杂到碳核中, 另一部分位于 N-CDs-1 表面^[30], 石墨 N 嵌入碳骨架中替代 C 原子, 增强了 N-CDs-1 的共轭程度, 促进电子跃迁; 吡咯 N 提供一对孤对电子, 参与碳核的 sp^2 共轭体系, 增强电子离域性, 从而提高荧光强度; 吡啶 N 位于边缘, 孤对电子不参与共轭体系, 增加辐射跃迁概率或形成缺陷, 提升荧光量子产率; 此外, 边缘 N 掺杂与碳点前沿轨道的杂化程度差异可导致发射波长红移^[24,31]。





a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—N 1s 高分辨 XPS 谱图; d—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 9 N-CDs-1 的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of N-CDs-1

碳点中基团的变化与掺杂试剂的化学性质密切相关, 来自 APS 与 TEA 中的不同 N 原子可能也会在表面和碳核中形成不同的含 N 化学键。研究表明, 杂原子掺杂会导致碳点形成更多的缺陷, 形成发射中心, 提高荧光性能^[32]; O 1s 的高分辨 XPS 谱图(图 9d)包含 3 个峰, 分别为 532.6、532.4 和 531.1 eV 处的 C=O、C—O 和 O=C—O。

图 10 为 N-CDs-1 的 FTIR 谱图。

从图 10 可以看出, 3426 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—H 的伸缩振动, 3392 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基上 N—H 的伸缩振动, 2824 和 2933 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和碳原子上 C—H 的伸缩振动, 1700 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 C=O 键的伸缩振动, 3392 和 1401 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N—H 和 C—N 的弯曲振动。C=O 的伸缩振动、O—H 的伸缩振动和 1139 cm^{-1} 处的

C—O 的伸缩振动表明, N-CDs-1 表面存在大量含氧基团。使用 APS/TEA 氧化体系氧化和裂解 CBp, 同时进行 N 原子掺杂, N—H 和 C—N 的存在证明在产物中成功引入了 N 原子。XPS 结合 FTIR 表明, N-CDs-1 主要是由 C、O、N 和 H 组成, 表面是由 C=O、C—O、O—H 和 N—H 等含氧基团修饰, 且成功进行了 N 原子掺杂。

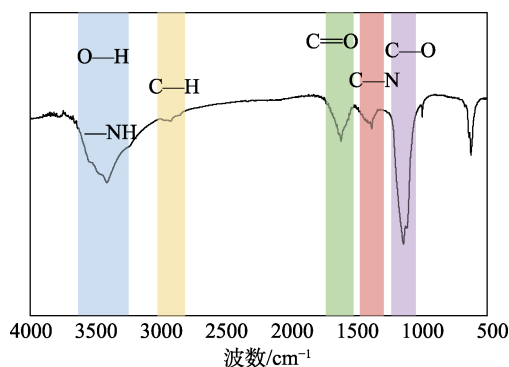


图 10 N-CDs-1 的 FTIR 谱图

Fig. 10 FTIR spectra of N-CDs-1

2.2.5 荧光性能分析

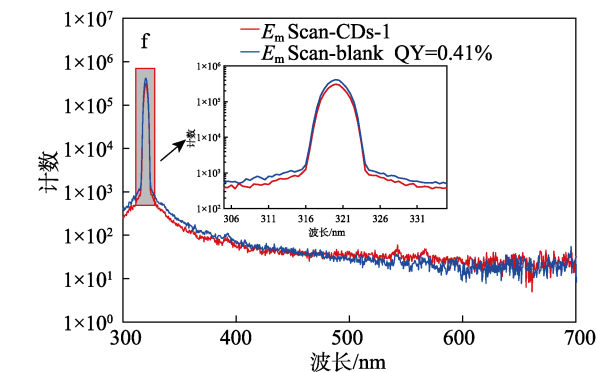
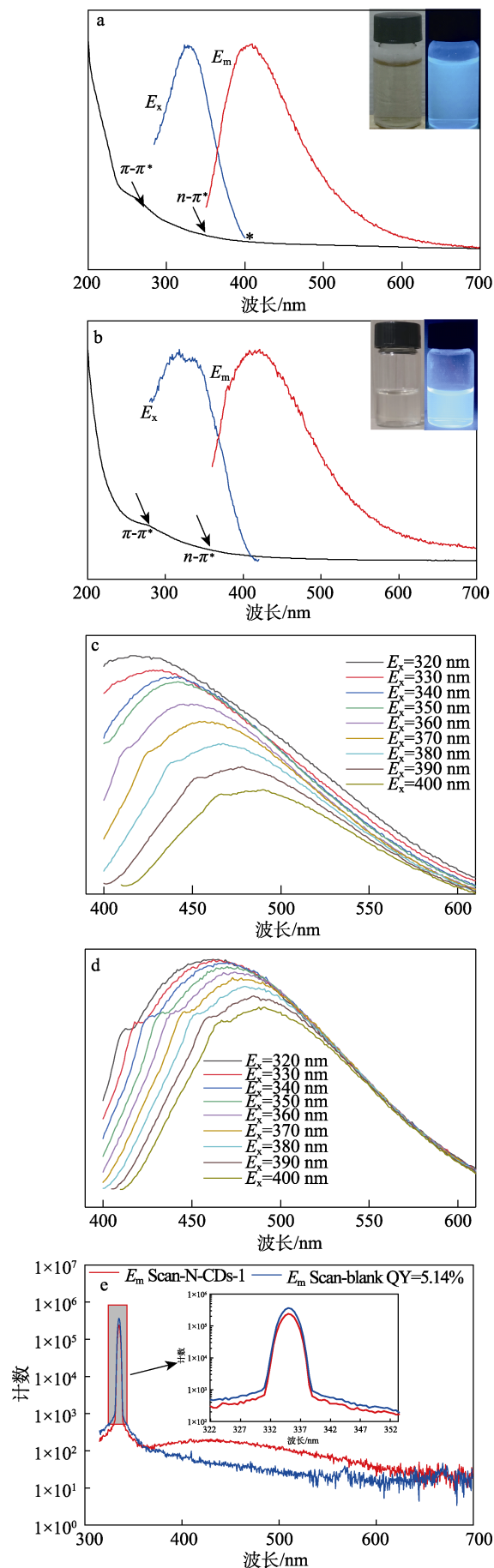
碳点是由碳核及其表面官能团组成, 其荧光主要来源于两种不同的机制: 共轭 π 结构电子跃迁的荧光发射和表面缺陷的荧光发射。原子掺杂和表面修饰是提高碳点发光效率的关键因素^[33]。图 11 为 N-CDs-1 和 CDs-1 的 UV 吸收光谱、最佳发射波长、荧光发射光谱及 QY。

从图 11a、b 可以看出, N-CDs-1 和 CDs-1 在 263 nm 处有 1 个明显的吸收峰, 为碳骨架上 sp^2 杂化的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[34], 350 nm 处的小吸收峰为 C=O 的 $n-\pi^*$ 电子跃迁^[16]。溶液在太阳光下呈现淡黄色, 在紫外光照射下发射蓝绿色荧光。最佳激发波长 (E_x) 为 325 nm, 在 325 nm 波长激发下, 最佳发射波长 (E_m) 为 410 nm, 存在最大荧光发射强度。

从图 11c、d 可以看出, N-CDs-1 和 CDs-1 的荧光发射强度均先增加后减小, 发射波长随着激发波长的增加而发生不同程度的红移, N-CDs-1 的红移程度比 CDs-1 大。这是因为, N 掺杂使 N-CDs-1 共轭程度增加, 荧光强度提高, 其存在边缘吡啶 N 引起缺陷, 因此, 红移程度比 CDs-1 大。N-CDs-1 表面存在多种官能团, 复杂的表面态引起荧光发射位点变化, 以及不同的颗粒尺寸导致了 N-CDs-1 激发态的多样性^[35]。当激发波长增加时, 样品表现出激发波长依赖性, 粒子聚集引起粒度分布的不均匀及碳点表面官能团的存在引起表面缺陷导致其表面状态差异。

从图 11e 可以看出, N-CDs-1 的 QY 为 5.14%,

是 CDs-1 (0.41%) 的 12.5 倍。



a、c、e—N-CDs-1; b、d、f—CDs-1; 插图左右分别为碳点在日光下和紫外光下的照片 E_m Scan-N-CDs-1 为 N-CDs-1 的荧光发射光谱; E_m Scan-blank 为空白样(去离子水)的荧光发射光谱; E_m Scan-CDs-1 为 CDs-1 的荧光发射光谱

图 11 N-CDs-1 和 CDs-1 的 UV 吸收光谱(a、b)、荧光发射光谱(c、d)及 QY 谱图(e、f)

Fig. 11 UV absorption spectra (a, b), fluorescence emission spectra (c, d) and QY spectra (e, f) of N-CDs-1 and CDs-1

表 3 为 N-CDs-1、CDs-1 及文献报道以无机碳为碳源, 采用化学氧化法制备的碳点的 QY。

表 3 无机碳源合成碳点的 QY 对比

Table 3 Comparison of QY of carbon dots synthesized from inorganic carbon sources

碳源	合成方法	氧化剂	QY/%	参考文献
CB	化学氧化	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	0.03	[12]
CB	化学氧化	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	0.05	[12]
蜡烛烟灰	化学氧化	HNO ₃	0.02	[13]
CB	化学氧化	HNO ₃	0.58	[14]
天然橡胶	水热合成	HNO ₃	0.60	[15]
CBp	化学氧化	HNO ₃	0.41 (CDs-1)	本文
CBp	水热合成	APS-TEA	5.14 (N-CDs-1)	本文

从表 3 可以看出, 无酸一步水热合成法制备的 N-CDs-1 的 QY (5.14%) 明显高于化学氧化法制备的碳点的 QY (0.02%~0.60%)。

2.3 荧光防伪分析

图 12 为 N-CDs-1 的荧光防伪实验结果。

从图 12 可以看出, N-CDs-1 水分散液在日光灯下呈现浅黄色, 在 365 nm 紫外光照射时发出明显的蓝绿色荧光(图 12a、b)。N-CDs-1 的字符发出蓝绿色的荧光(图 12c)。室温下储存 7 d 后, 在紫外光照射下, 仍能够观察到明显的字母图案(图 12d)。因此, N-CDs 具有良好的光稳定性和储存稳定性, 由于其在日光下“隐身”的特点, 可以很好地应用于木制基材防伪领域。

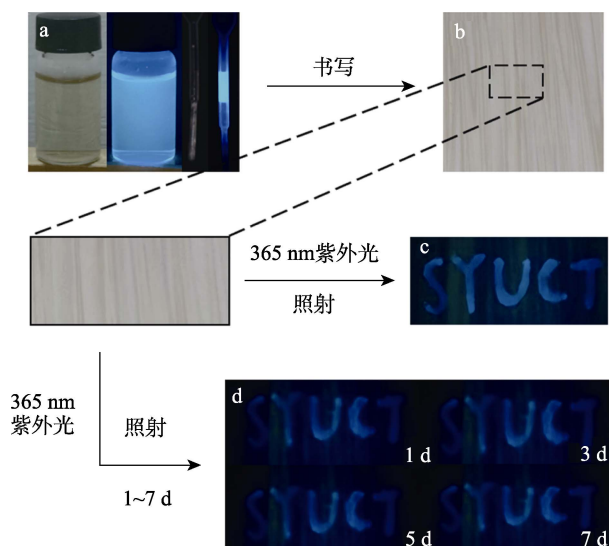


图 12 N-CDs-1 在日光下 (左) 和紫外光下 (右) 的照片 (a); 蘸取 N-CDs-1 溶液书写字符 (b)、365 nm 紫外光照射字符 (c) 及保持 1~7 d (d) 的照片

Fig. 12 Photos of N-CDs-1 under sunlight (left) and UV light (right) (a); Writing characters with N-CDs-1 solution (b), characters illuminated under 365 nm UV light (c) and keeping for 1~7 d (d)

3 结论

(1) 废轮胎粉热解工艺为 400 °C 保持 1 h, C、H、O 质量分数分别为 88.93%、0.34%、0.24%。与市售炭黑 N330 相当。

(2) 无酸一步水热合成法制备 N-CDs-1 的最佳工艺条件为: APS 4.00 g、 $m(\text{APS}) : m(\text{CBp-1}) = 10 : 1$ 、 $n(\text{APS}) : n(\text{TEA}) = 5 : 1$ 、反应温度 180 °C、反应时间 15 h。TEA 的引入降低了反应温度, 提升了反应速率。所得 N-CDs-1 为球形均匀分布, 平均粒径为 4.26 nm, 表面有大量含氧官能团, 包括 C=O、C—O、O—H 和 N—H, 成功实现 N 原子掺杂。

(3) 在 365 nm 紫外灯下发射蓝绿色荧光, 荧光发射具有激发波长依赖性, N-CDs-1 的 QY 为 5.14%, 是化学氧化法自制 CDs-1 的 12.5 倍。

(4) 将 N-CDs 应用于荧光墨水, 在板材上显现出明显的发光现象, 储存 7 d 后仍能够发射稳定良好的蓝绿色荧光。

本文制备的 N-CDs-1 具有高荧光量子产率和优异的光稳定性, 可在复杂环境下保持稳定荧光, 确保防伪标识的持久性和可靠性。

参考文献:

- [1] BI R S, ZHANG Y, JING X, *et al.* Simulation and techno-economic analysis on the pyrolysis process of waste tire[J]. *Energy*, 2022, 260: 125039.
- [2] KARAGOZ M, UYSAL C, AGBULUT U, *et al.* Energy, exergy, economic and sustainability assessments of a compression ignition

- diesel engine fueled with tire pyrolytic oil-diesel blends[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 264: 121724.
- [3] ZHAO X G (赵晓港). Rapidly develop new quality productive forces to promote the high-quality development of China's waste tire (rubber) pyrolysis industry[J]. *Comprehensive Utilization of Tire Resources in China (中国轮胎资源综合利用)*, 2024(8): 19-24.
- [4] GUO Q M (郭庆民). Innovation-driven, green development, jointly creating a new chapter in the tire circular economy[J]. *Comprehensive Utilization of Tire Resources in China (中国轮胎资源综合利用)*, 2024(8): 28-29.
- [5] WAN B Y, TIAN L X, FU M, *et al.* Green development growth momentum under carbon neutrality scenario[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128327.
- [6] FERDOUS W, MANALO A, SIDDIQUE R, *et al.* Recycling of landfill wastes (tyres, plastics and glass) in construction—A review on global waste generation, performance, application and future opportunities[J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2021, 173: 105745.
- [7] LIANG S Z (梁声振), YIN J (殷进), JIA X M (贾晓曼), *et al.* Research progress on the resource utilization of carbon black from waste tire pyrolysis[J]. *New Chemical Materials (化工新材料)*, 2024, 52(9): 231-236.
- [8] YANG J Y (杨佳怡), YANG L Q (杨丽琴), HE P Z (何璞楨), *et al.* Preparation of nylon 66-based carbon dots by solvothermal method and its application in fingerprint recognition, fluorescence anti-counterfeiting and light blocking[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(10): 2150-2157.
- [9] WEI J F (魏建斐), MA G C (马国聪), LIU Y Y (刘蕴钰), *et al.* Preparation of blue fluorescent carbon dots and its application in detection and anti-counterfeiting[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2233-2239.
- [10] XU Z G (徐振光), LU S Y (鲁诗言), LI X T (李晓婷), *et al.* Preparation and properties of corn starch/bio-based carbon dots composite films for light conversion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 650-655.
- [11] GONZÁLEZ-GONZÁLEZ R B, GONZÁLEZ L T, MADOU M, *et al.* Synthesis, purification, and characterization of carbon dots from non-activated and activated pyrolytic carbon black[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(3): 298.
- [12] MOLAEI M J. Synthesis and application of carbon quantum dots derived from carbon black in bioimaging[J]. *Journal of Fluorescence*, 2024, 34(1): 213-226.
- [13] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(34): 6593-6595.
- [14] FAN Z Y, LIU Z J, ZHANG R L, *et al.* Preparation of lysosome-targeting carbon dots and its application in cell imaging[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(7): 1208-1217.
- [15] PHETCHAREE K, SIRSIT N, AMONPATTARAKIT P, *et al.* High-performance Mg^{2+} sensors based on natural rubber-derived, label-free carbon dots[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(21): e202201280.
- [16] MOHAMMAD N N, OMER K M, BABAN S. Valorization of tire wastes to carbon quantum dots (P-CDs) and photocatalytic degradation enhancement of organic wastes using ZnO-CDs nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(12): 11598-11606.
- [17] HU Y P, GAO Z J. Sensitive detection of sudan dyes using tire-derived carbon dots as a fluorescent sensor[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 239: 118514.
- [18] MIAO S H, LIANG K, ZHU J J, *et al.* Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications[J]. *Nano Today*, 2020, 33: 100879.
- [19] YANG Z, XU M H, LIU Y, *et al.* Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1890-1895.
- [20] KALYTCHUK S, WANG Y, POLÁKOVÁ K, *et al.* Carbon dot fluorescence-lifetime-encoded anti-counterfeiting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29902-29908.

(下转第 1173 页)

- 2023, 11(3): 110318.
- [21] XU J, YI X T, ZHAO T, *et al.* Solvent-free aerobic selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by palladium nanoparticles supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 511: 111749.
- [22] WANG C K, YANG L, LIU F, *et al.* Sodium carbonate-modified activated carbon catalysts for enhanced hydrogen production via methane decomposition[J]. *Fuel*, 2025, 382: 133764.
- [23] YANG H P, CHEN P A, CHEN W, *et al.* Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H_3PO_4 activation and NH_3 modification of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 230: 107215.
- [24] JIN T X, SU J W, LUO Q Y, *et al.* Preparation of N, P co-doped porous carbon derived from daylily for supercapacitor applications[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(42): 37564-37571.
- [25] SPENCER W, IBANA D, SINGH P, *et al.* Effect of surface area, particle size and acid washing on the quality of activated carbon derived from lower rank coal by KOH activation[J]. *Sustainability*, 2024, 16(14): 5876.
- [26] REN Z J, FU X L, ZHANG G M, *et al.* Study on performance and mechanism of enhanced low-concentration ammonia nitrogen removal from low-temperature wastewater by iron-loaded biological activated carbon filter[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113859.
- [27] LIANG B L, GUO S, ZHAO Y B, *et al.* Single iron atoms anchored on activated carbon as active centres for highly efficient oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227683.
- [28] YANG J, GUO D H, ZHAO S L, *et al.* Cobalt phosphides nanocrystals encapsulated by doped carbon and married with P-doped graphene for overall water splitting[J]. *Small*, 2019, 15: 1804546.
- [29] ZHENG J, GAO C Y, DU X Y, *et al.* Synthesis of iron-manganese bimetallic materials supported by activated carbon and application of activated persulfate in the degradation of soil contaminated by crude oil[J]. *Environmental Research*, 2024, 258: 119455.
- [30] SHU Y R, ZHANG P, ZHONG Y J, *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by $ZnCo_xFe_{2-x}O_4$ loaded on rice hull carbon for degrading bisphenol A[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(72): 44551-44570.
- [31] KITENGE V N, TARIMO D J, RUTAVI G, *et al.* Influence of nitrogen and sulfur co-doped activated carbon used as electrode material in EmiFSI ionic liquid toward high-energy supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110453.
- [32] GUO J N, LI B J, ZHANG Q Y, *et al.* Highly accessible atomically dispersed Fe— N_x sites electrocatalyst for proton-exchange membrane fuel cell[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2002249.
- [33] WANG X P (王兴鹏), JIANG C (姜超), LI H Y (李慧玉), *et al.* *In situ* reduction of refined attapulgite for advanced oxidative degradation of sulfadiazin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(12): 2717-2726.
- [34] GARLYYEV B, FICHTNER J, PIQUÉ O, *et al.* Revealing the nature of active sites in electrocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(35): 8060-8075.
- [35] TANG L, LIU Y N, WANG J J, *et al.* Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [36] GLEASON J M, MCKAY G, ISHIDA K P, *et al.* Temperature dependence of hydroxyl radical reactions with chloramine species in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2017, 187: 123-129.
- [37] XIONG Z R, JI W J, YE M X, *et al.* Experimental and reactive molecular dynamics simulation of municipal sludge extract pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 114: 101625.
- [38] SANTOS D F M, SOARES O S G P, SILVA A M T, *et al.* Catalytic wet oxidation of organic compounds over N-doped carbon nanotubes in batch and continuous operation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2016, 199: 361-371.
- [39] YANG G, MO S, XING B, *et al.* Effective degradation of phenol via catalytic wet peroxide oxidation over N, S, and Fe-tridoped activated carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113687.
- [40] WANG J W, HU C G, WANG L G, *et al.* Suppressing thermal migration by fine-tuned metal-support interaction of iron single-atom catalyst for efficient ORR[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 202304277.
- [41] ZHANG X L, LIN Z Y, LIANG B L, *et al.* Highly efficient improvement of power generation and waste removal in microbial fuel cell by associating activated carbon with a novel porous iron-nitrogen-doped carbon nanosphere[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 498: 229883.

(上接第 1029 页)

- [21] BU L L, LUO T, PENG H J, *et al.* One-step synthesis of N-doped carbon dots, and their applications in curcumin sensing, fluorescent inks, and super-resolution nanoscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 1-12.
- [22] SHEN C L, LOU Q, LYU C F, *et al.* Bright and multicolor chemiluminescent carbon nanodots for advanced information encryption[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(11): 1802331.
- [23] XUE J K, MAO X, ZHSO X, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots with excitation-dependent room temperature phosphorescence for multi-level anti-counterfeiting applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2024, 275: 120757.
- [24] JIA J (贾晶). Preparation of nitrogen doped multicolor fluorescent carbon dots and their analytical application[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2022.
- [25] GÓMEZ-HERNÁNDEZ R, PANECATL-BERNAL Y, MÉNDEZ-ROJAS M Á. High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires[J]. *Heliyon*. 2019, 5(7): e02139.
- [26] HUANG P A (黄平安). Study on preparation of carbon black by pyrolysis of waste tire and ball milling modification[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2022.
- [27] QU B Y (屈搏宇). Kinetic analysis of waste tire pyrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2021.
- [28] ZHOU J J (周娇娇). The synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source and its bio-analytical applications[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (华中农业大学), 2011.
- [29] GU Y X (谷亚新), NIE Q (聂琦), WANG Z H (王子豪), *et al.* Effect of ammonium persulfate-triethanolamine redox initiation system on solidification of magnesium acrylate[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2022, 34(3): 504-510.
- [30] MIAO X, QU D, YANG D X, *et al.* Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704740.
- [31] NIU X H, LI Y H, SHU H B, *et al.* Revealing the underlying absorption and emission mechanism of nitrogen doped graphene quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(46): 19376-19382.
- [32] HAN X (韩星). Research on the effect of carbon quantum dots/ lignocellulose nanofibrils fluorescent composites performance[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2024.
- [33] BARHOUM A, MEFTAHI A, KASHEF SABERY M S, *et al.* A review on carbon dots as innovative materials for advancing biomedical applications: Synthesis, opportunities, and challenges [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(34): 13531-13579.
- [34] ZHENG J X (郑静霞), LIU X H (刘兴华), YANG Y Z (杨永珍), *et al.* Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white light-emitting diodes[J]. *New Carbon Materials (新型炭材料)*, 2018, 33(3): 276-288.
- [35] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7757.