

# 尿素还原法制备碳量子点

崔存浩, 吴宝山, 范建标, 明江, 邓顺柳\*, 谢素原

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 将富勒烯 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 分别在空气气氛中煅烧, 进而采用尿素还原法在温和条件下制备得到碳量子点; 以透射电子显微镜 (TEM)、X-射线粉末衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等分析手段对碳量子点组成和形貌进行表征, 通过紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 和荧光光谱 (PL) 对其光学性能进行研究; 并推测碳量子点的形成机制。结果表明, 在激发光波长为 320 nm 时, 两种碳量子点荧光最大发射峰波长位于 450 nm 附近, 相对荧光量子产率分别为 23.24% 和 27.55%, 并推测其形成机理为尿素对空气气氛中煅烧过的富勒烯表面氧化位点的还原。该结果为温和条件下合成碳量子点提供了一种新的思路。

**关键词:** 富勒烯; 碳量子点; 尿素还原法; 荧光

**中图分类号:** O 613.71; O 622.6      **文献标志码:** A

碳材料家族自 1985 年富勒烯被报道以来一直得到人们的广泛关注。富勒烯是零维的碳纳米材料, 其碳原子的杂化方式介于 sp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup> 之间, 并在 1990 年实现了宏量制备<sup>[1]</sup>。次年一维的碳纳米管被发现<sup>[2]</sup>, 并在材料和能源器件等领域得到重要应用。2004 年, 石墨烯被发现, 引发了层状碳材料的研究热潮<sup>[3]</sup>。同年, 美国南卡罗来纳州立大学的 Xu 等<sup>[4]</sup>在纯化单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes) 的过程中首次发现了具有荧光的碳纳米粒子, 被称为碳量子点 (carbon quantum dots)。由于其水溶性好, 易于修饰, 具有优良的生物相容性、高的光稳定性和可调的荧光性能, 所以碳量子点迅速得到了研究人员的关注。

碳量子点的制备方法通常分为自上而下法和自下而上法两种。自上而下法是通过物理和化学方法将石墨、石墨烯和碳纳米管等大尺寸的碳材料破碎、剥落成碳纳米颗粒的方法, 包括激光刻蚀、电弧放电、电化学氧化、水热和溶剂热等方法<sup>[5-8]</sup>。而自下而上法则从含碳的有机小分子出发, 如柠檬酸、丙酮、乙二醇、葡萄糖等, 通过液相合成和机械研磨等方法

收稿日期: 2018-11-23

录用日期: 2018-12-11

基金项目: 国家自然科学基金 (21571151)

\*通信作者: sldeng@xmu.edu.cn

得到尺寸更大的碳量子点<sup>[9-13]</sup>。从含有富勒烯的粗提碳灰出发也可以通过自上而下的方法得到碳量子点, 如 Zhang 等<sup>[14]</sup>采用浓硝酸和浓硫酸的混合体系处理含富勒烯的碳灰, 制得了一系列具有黄色荧光的碳量子点; Erica 等<sup>[15]</sup>采用改进的 Hummers 法制备了富勒烯 C<sub>60</sub> 碳量子点并将其应用于重金属离子的检测; Chen 等<sup>[16]</sup>在高温下用 KOH 多步活化 C<sub>60</sub> 得到碳量子点, 经过冷冻干燥并在 800℃ 下退火后将其应用于超级电容器电极材料。但是这些以富勒烯或含富勒烯的碳灰为前体的合成反应大多需要强酸、强碱或强氧化剂条件, 反应过程的可控性较差, 也带来了环境污染等各种问题。

本研究使用富勒烯 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 为前体, 首先在空气气氛中煅烧, 进而在温和的液相反应条件下经过简单的还原即可制备得到两种碳量子点。通过透射电子显微镜 (TEM)、X-射线粉末衍射 (XRD)、拉曼 (Raman) 光谱和傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱等分析手段对碳量子点的组成和形貌进行表征, 并以紫外-可见 (UV-vis) 吸收光谱和荧光 (PL) 光谱对其光学性能进行研究, 并推测碳量子点的形成机制, 为温和条件下合成碳量子点提供了一种新的思路。

## 1. 实验部分

### 1.1 试剂

富勒烯 C<sub>60</sub> (质量分数 99%) 和 C<sub>70</sub> (质量分数 99%) 购于福纳新材料有限公司; 尿素、无水乙醇和甲苯均为分析纯, 购于国药试剂股份有限公司; 透析袋 (100~200 u) 购于美国光谱医学 (Spectrumlabs) 公司。

### 1.2 实验方法

富勒烯 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 经过研磨后分别在空气气氛、350 °C 马弗炉中煅烧 4 h, 煅烧产物标记为 C<sub>60</sub>-C 和 C<sub>70</sub>-C。分别称取 0.1 g 煅烧产物超声分散于 100 mL 去离子水中, 随后加入 10 g 尿素, 在机械搅拌下于 90 °C 下反应 24 h。反应产物经过 0.22 μm 孔径的微孔滤膜抽滤, 得到深褐色溶液和深褐色不溶物, 深褐色不溶物标记为 C<sub>60</sub>-CR 和 C<sub>70</sub>-CR。通过旋转蒸发仪将深褐色溶液旋干, 在乙醇中进行重结晶除去大部分尿素, 最终得到黄色澄清溶液。将该溶液浓缩至体积为 10 mL 左右后将溶液置于透析袋中透析 3d, 并采用薄层色谱法检测至无尿素残余, 得到黄色的碳量子点水溶液, 分别标记为 C<sub>60</sub>-CQDs 和 C<sub>70</sub>-CQDs, 经过冷冻干燥后待表征。为研究碳量子点的形成过程, 还进行以下对照实验: 1) 在氨水和水合肼条件下分别进行 C<sub>60</sub>-C 和 C<sub>70</sub>-C 的还原实验; 2) 将未煅烧的纯富勒烯 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 进行尿素还原实验; 3) 将 Hummers 法<sup>[17]</sup>制备得到石墨烯氧化物 (GO) 进行尿素还原实验。

### 1.3 表征方法

样品形貌采用 Jet 1400TEM 表征, 将两种碳量子点的水溶液滴于超薄碳膜铜网上, 自然晾干后进行形貌观测; 以 Rigaku IVXRD 用于样品的物相分析,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ); IR 光谱测试采用 Nicolet 380 型 FTIR 光谱仪, 样品经过 KBr 压片后进行分析。Raman 光谱采用 Xplora 型 Raman 光谱仪, 激发波长为  $532 \text{ nm}$ 。碳量子点的光学性质采用 UV-2100 型 UV-Vis 分光光度仪和 F700 型 PL 光谱仪进行测试, 相对量子产率的测试采用罗丹明 B 作为参比, 溶剂为乙醇。

## 2.结果与讨论

### 2.1 碳量子点的形貌和组成表征

图 1 为  $\text{C}_{60}$ -CQDs 和  $\text{C}_{70}$ -CQDs 的 TEM 图, 可以看出, 二者的粒径分布较为均匀, 经统计可知其粒径分布范围主要集中在  $2.5\sim 3.5 \text{ nm}$ , 尺寸明显小于以 KOH 活化富勒烯得到的碳量子点<sup>[16]</sup>。而且本文方法与文献中其他方法<sup>[14-16]</sup>相比不需要逐级的透析筛选, 仍能得到尺寸分布较为均匀的碳量子点, 说明尿素还原法制备碳量子点时选用具有确定分子结构的富勒烯将有助于形成尺寸均匀分布的碳量子点。富勒烯分子直径约为  $0.7 \text{ nm}$ , 一个富勒烯分子展开后的粒径 (约  $1.24 \text{ nm}\times 1.24 \text{ nm}$ ) 明显小于图中观察到的碳量子点的粒径, 说明在尿素处理过程中碳笼发生了破碎, 同时表面接有大量的官能团, 并有可能发生聚合反应导致粒径增大。

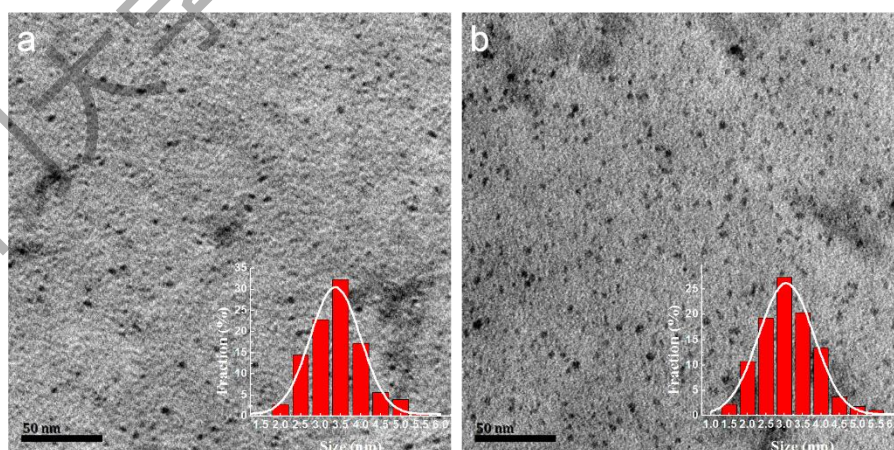
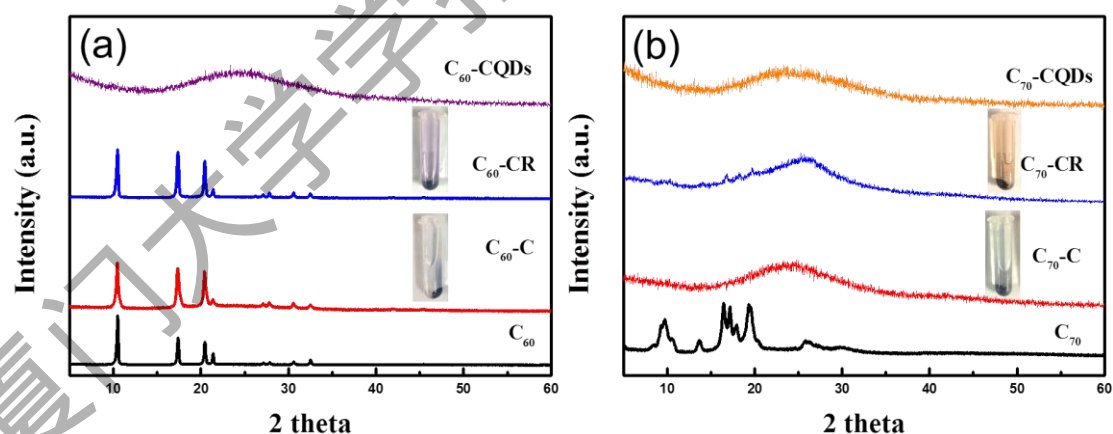


图 1  $\text{C}_{60}$ -CQDs (a) 和  $\text{C}_{70}$ -CQDs (b) 的 TEM 图和粒径分布图  
Fig.1 TEM images and size distributions of  $\text{C}_{60}$ -CQDs (a) and  $\text{C}_{70}$ -CQDs (b)

为进一步探究碳量子点的组成和形成过程，对富勒烯  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  以及各步骤产物进行了 XRD 表征。如图 2 (a) 所示：纯  $C_{60}$  为典型的面心立方 (fcc) 结构，具有完整的晶型；经空气气氛煅烧后， $C_{60}$  的各衍射峰位置基本保持不变，但峰形略有变宽，这可能是煅烧过程中富勒烯  $C_{60}$  表面发生氧化或团聚，导致晶型被破坏的缘故；经与尿素溶液作用后，得到的碳量子点  $C_{60}$ -CQDs 的 XRD 图上  $C_{60}$  特征峰完全消失，但剩余固体产物  $C_{60}$ -CR 的 XRD 图中仍能观察到  $C_{60}$  特征峰，与煅烧产物  $C_{60}$ -C 相比晶型完整度略有提高。图 2 (a) 中的插图分别为煅烧产物  $C_{60}$ -C 与还原剩余固体  $C_{60}$ -CR 在甲苯中的溶解情况，可以发现  $C_{60}$ -C 几乎不溶于甲苯，而  $C_{60}$ -CR 能部分溶解在甲苯中，呈现  $C_{60}$  甲苯溶液特征的紫色（产物经大气压化学电离质谱确证实为  $C_{60}$ ）。这可能是一些表面氧化程度较小的  $C_{60}$  在尿素的作用下表面含氧官能团被还原，分子结构得以恢复，所以能溶解在甲苯溶液中，而  $C_{60}$ -CR 中剩余不溶于甲苯的固体物质推测主要为  $C_{60}$  聚合物。如图 2 (b) 所示：与  $C_{60}$  的反应不同，经过煅烧后  $C_{70}$  的特征衍射峰几乎完全消失，说明在相同的煅烧条件下  $C_{70}$  的氧化和聚合程度要严重得多，从图 2 (b) 的插图也可以看出， $C_{70}$ -C 在甲苯中完全不溶解；在  $C_{70}$ -CQDs 的 XRD 谱图上也完全观察不到  $C_{70}$  的特征峰，而  $C_{70}$ -CR 则在  $2\theta = 10^\circ, 16^\circ, 18^\circ$  和  $19^\circ$  处均出现微弱的  $C_{70}$  的特征衍射峰，说明在尿素的还原作用下有少数氧化程度较低的  $C_{70}$  表面含氧基团被还原而恢复原状。将  $C_{70}$ -CR 溶解在甲苯中得到的特征  $C_{70}$  颜色也证实确有少数  $C_{70}$  被还原恢复原本的结构。 $C_{70}$ -CR 中剩余不溶于甲苯的固体物质推测主要为  $C_{70}$  聚合物。



插图分别为相应产物在甲苯溶液中的溶解照片。

图 2  $C_{60}$  (a) 和  $C_{70}$  (b) 体系原料及各部分产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $C_{60}$ (a),  $C_{70}$ (b) and products at various reaction stages

图 3 (a) 和 (b) 分别为以  $C_{60}$  和  $C_{70}$  为原料的各步骤产物的 Raman 光谱。由图 3 (a) 可见，原料  $C_{60}$  在  $1\ 000\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  范围内存在五元环的 Hg (7)、Ag (2) 和六元环的 Hg (8) 3 种振动模式<sup>[16]</sup>。经过空气气氛煅烧后，除  $C_{60}$  的特征峰外，产物还呈现出碳材料典

型的 D 峰和 G 峰。在碳材料的 Raman 表征中，G 峰为  $sp^2$  杂化碳原子的  $E_{2g}$  振动模式，D 峰为  $sp^3$  杂化碳原子的  $A_{1g}$  振动模式，D 峰的出现说明煅烧后  $C_{60}$  发生了不同程度的氧化和聚合现象。经与尿素水溶液作用后，得到的碳量子点  $C_{60}$ -CQDs 的 Raman 光谱图中观察不到  $C_{60}$  的特征峰，仅观察到碳材料特征的 D 峰和 G 峰。一些表面氧化程度小的  $C_{60}$  在尿素处理过程中表面含氧官能团被还原，因此在剩余固体产物  $C_{60}$ -CR 的拉曼光谱中能仍观察到  $C_{60}$  的特征峰。除此以外， $C_{60}$ -CR 还包含大量的  $C_{60}$  聚合物，仍显示很高的 D 峰和 G 峰的强度比 ( $I_D/I_G$ )。从图 3 (b) 可以看出， $C_{70}$  的 Raman 特征峰在经过煅烧后完全消失，说明  $C_{70}$  发生了严重的氧化和聚合作用，与 XRD 表征结果一致。与  $C_{60}$  体系类似，经尿素处理后得到  $C_{70}$ -CQDs 的 Raman 光谱中观察不到  $C_{70}$  的特征峰，仅观察到碳材料特征的 D 峰和 G 峰。尽管在剩余固体产物  $C_{70}$ -CR 中可能含有少数被还原的  $C_{70}$ ，但因其含量太少，在 Raman 谱图中并没有观察到  $C_{70}$  的特征峰。

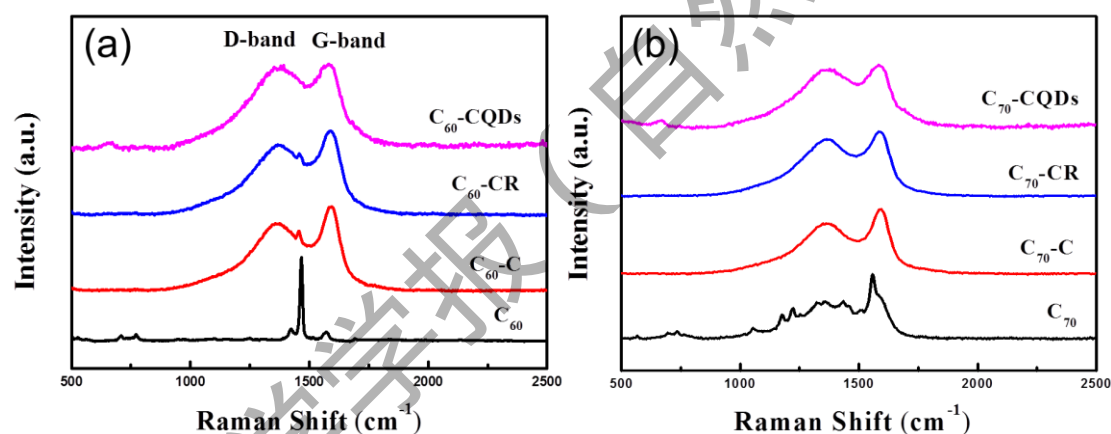


图 3  $C_{60}$  (a) 和  $C_{70}$  (b) 体系原料及各部分产物的 Raman 谱图

Fig.3 Raman spectra of  $C_{60}$ (a),  $C_{70}$ (b) and products at various reaction stages

采用 KBr 压片法测定了各步骤产物的 FTIR 谱图。如图 4 (a) 所示，纯  $C_{60}$  因其完美的对称性只有 4 条特征谱线<sup>[18]</sup>，分别位于 526, 574, 1 182 和 1 428  $cm^{-1}$  处。经过煅烧后，除了  $C_{60}$  的红外特征峰外，还出现了明显的 C=O 键伸缩振动峰 ( $\sim 1 720 cm^{-1}$ ) 和 C=C 键伸缩振动峰 ( $\sim 1 600 cm^{-1}$ )，说明  $C_{60}$  在空气中煅烧确实发生了氧化作用，并导致  $C_{60}$  分子的对称结构被破坏。经尿素还原处理后，剩余固体物质  $C_{60}$ -CR 的 C=O 键伸缩振动峰大大减弱，而  $C_{60}$ -CQDs 的 FTIR 谱图上，3 440, 3 350 和 3 180  $cm^{-1}$  为  $-NH_2$  中 N-H 键的伸缩振动峰，1 670  $cm^{-1}$  处为酰胺键中 C=O 伸缩振动峰，1 622  $cm^{-1}$  可归属为 C=C 的伸缩振动，780  $cm^{-1}$  处为 N-H 键面外变形振动的特征吸收峰，说明该方法制备得到的碳量子点表面发生了酰胺化反应

<sup>[19]</sup>。如图 4 (b) 所示, 经过煅烧后  $C_{70}$  因发生严重的氧化和聚合反应导致其红外特征峰完全消失, 同时在  $1720$  和  $1600\text{ cm}^{-1}$  左右出现明显的  $C=O$  和  $C=C$  伸缩振动峰, 这一结果和 XRD 与 Raman 分析结果一致。经尿素处理后所得量子点  $C_{70}$ -CQDs 和剩余固体产物  $C_{70}$ -CR 的 FTIR 谱图和  $C_{60}$  体系类似, 均有明显的氨基和酰胺基的特征吸收峰。这些结果说明, 以  $C_{60}$  和  $C_{70}$  为前驱体制备得到的碳量子点的组成非常类似。

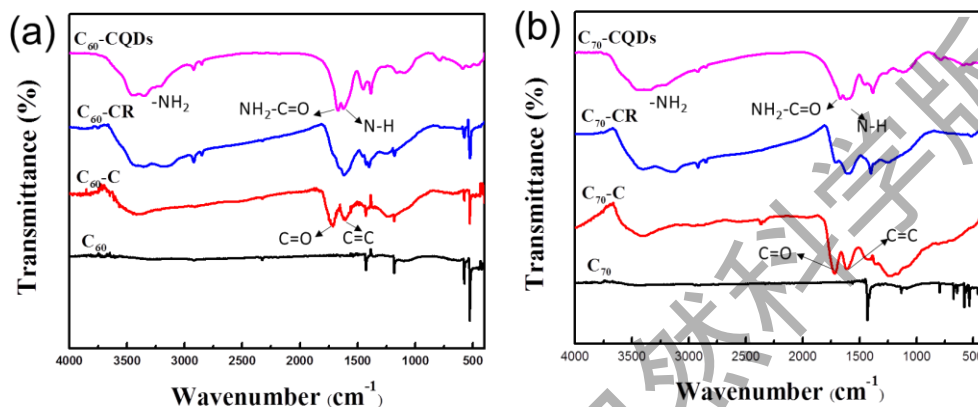
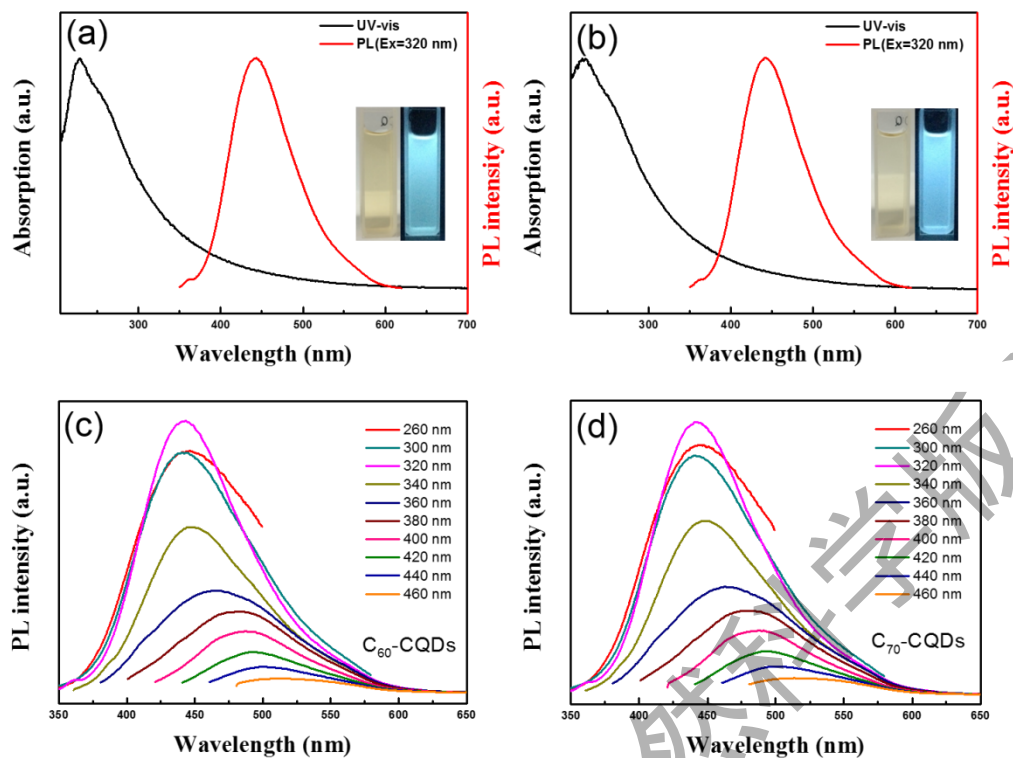


图 4  $C_{60}$  (a) 和  $C_{70}$  (b) 体系原料及各部分产物的 FTIR 光谱

Fig.4 FTIR spectra of  $C_{60}$ (a),  $C_{70}$ (b) and products at various reaction stages

## 2.2 碳量子点的光学性质研究

图 5 (a) 和 (b) 分别为  $C_{60}$ -CQDs 和  $C_{70}$ -CQDs 水溶液的 UV-Vis 吸收光谱图、PL 光谱图以及在白光和  $365\text{ nm}$  紫外灯照射下的照片。由图可以看出, 两种量子点最大吸收峰都在  $225\text{ nm}$  附近, 除此以外, 在  $255\text{ nm}$  附近还有一肩峰, 当激发波长为  $320\text{ nm}$  时, 其荧光发射波长为  $450\text{ nm}$ 。这些结果说明, 以  $C_{60}$  和  $C_{70}$  为前驱体制备得到的碳量子点的光学性能非常类似。由图 5 (c) 和 (d) 可见, 当荧光激发光波长从  $260\text{ nm}$  变为  $460\text{ nm}$  时, 两种碳量子点的最大荧光发射峰从  $440\text{ nm}$  红移至  $515\text{ nm}$ , 这一现象被认为与碳量子点的尺寸分布导致的光学带隙的差异有关, 与文献报道的碳量子点纳米尺寸效应带来的光选择性相一致<sup>[14]</sup>。以罗丹明 B( $365\text{ nm}$  激发波长下绝对荧光量子产率为  $65\%$ ) 作为参比, 测得  $C_{60}$ -CQDs 与  $C_{70}$ -CQDs 的相对荧光量子产率分别为  $23.24\%$  和  $27.55\%$ 。



插图为  $C_{60}$ -CQDs 和  $C_{70}$ -CQDs 分别在白光和 365 nm 紫外灯照射下的照片。

图 5  $C_{60}$ -CQDs (a) 和  $C_{70}$ -CQDs (b) 的紫外-可见吸收光谱图和荧光发射光谱图;  $C_{60}$ -CQDs (c) 和  $C_{70}$ -CQDs (d) 的荧光发射峰随激发波长变化情况图

Fig. 5 UV-vis and PL spectra of  $C_{60}$ -CQDs (a) and  $C_{70}$ -CQDs (b); PL spectra of  $C_{60}$ -CQDs (c) and  $C_{70}$ -CQDs (d) at different excitation line

### 2.3 碳量子点的可能形成机制

$C_{60}$  和  $C_{70}$  在 350 °C 空气气氛煅烧条件下, 表面发生氧化或聚合现象, 因而煅烧产物在甲苯溶液中完全不溶解。由于尿素具有一定的还原性<sup>[20]</sup>, 在 90 °C 尿素水溶液处理过程中煅烧产物发生还原作用: 表面氧化程度高、共轭结构被破坏严重的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  在还原过程中碳骨架被破坏, 生成的碎片分子在尿素作用下发生酰胺化反应和团聚作用, 最后形成具有荧光性能的碳量子点; 表面氧化程度小的  $C_{60}$  和  $C_{70}$  在尿素的作用下其表面含氧官能团被还原, 分子结构得以恢复, 因而能溶解在甲苯中; 在煅烧中因热聚合而产生的富勒烯聚合物即使在尿素的作用下也难以被还原并恢复到富勒烯的初始状态。以水合肼为还原剂也得到了类似的实验结果。

以未煅烧的纯富勒烯  $C_{60}$  和  $C_{70}$  替代煅烧产物进行同样的尿素还原实验, 结果表明富勒烯没有发生任何变化, 也没有碳量子点的生成。这说明, 富勒烯表面的氧缺陷及其含量对碳

量子点形成具有关键作用。还以 Hummers 法制备得到的 GO 为原料进行相同的尿素还原实验,也可以得到少量荧光碳量子点,同时发现 GO 表面的含氧官能团被部分还原,证实了尿素在还原带有氧化位点的碳材料时可以生成碳量子点。富勒烯具有确定的分子量,所以采用尿素还原法时无需进行逐级的透析筛选就可以得到尺寸均一的碳量子点,与文献报道的其他方法<sup>[14-16]</sup>相比更加简便温和,同时扩展了富勒烯的应用。

### 3 结 论

以富勒烯 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 煅烧产物为原料,采用尿素还原法在温和条件下制备得到了荧光碳量子点,产物具有良好的水溶性与发光特性。通过 TEM、XRD、Raman 光谱、FTIR 光谱等手段对原料和各步产物的组成和形貌进行研究,推测了碳量子点的可能形成机制。煅烧产物中表面氧化程度较高、共轭结构被破坏严重的 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 在还原过程中碳骨架被破坏,生成的碎片分子在尿素作用下发生酰胺化反应和团聚作用,最后形成具有荧光性能的碳量子点。碳量子点具有良好的荧光性能,相对荧光量子产率分别为 23.24% 和 27.55%。本研究为温和条件下合成碳量子点提供了一种新的思路。

### 参考文献:

- [1] KRAETSCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K, et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347(6291): 354-358.
- [2] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6, 183-191.
- [4] XU X, RAY R, GU Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nano tube fragments[J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126: 12736-1273.
- [5] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128: 7756-7757.
- [6] BOTTINI M, BALASUBRAMANIAN C, DAWSON M I, et al. Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 831-836.
- [7] NGUYEN V, SI J, YAN L, et al. Electron-hole recombination dynamics in carbon nanodots[J]. Carbon, 2015, 95:659-663.
- [8] LEE J, KIM K, PARK W I, et al. Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots[J]. Nano Letters, 2012, 12: 6078-6083.
- [9] YU H, LI X, ZHENG X, et al. Preparation of carbon dots by non-focusing pulsed laser irradiation in toluene[J]. Chemical Communications, 2016, 52: 819-822.
- [10] YAN X, CUI X, LI L S, et al. Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size[J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132: 5944-5945.
- [11] LAI C W, HSIAO Y H, PENG Y K, et al. Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing[J]. Journal of Material Chemistry C, 2013, 1: 4676-4684.



- [12] JIA X, LI J, WANG E. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence[J]. *Nanoscale*, 2012,4: 5572-5575.
- [13] JIANG J, HE Y, LI S, et al. Amino acids as the source for producing carbon nanodots: microwave assisted one-step synthesis, intrinsic photoluminescence property and intense chemiluminescence enhancement[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 9634-9636.
- [14] ZHANG Q H, SUN X F, RUAN H, et.al. Production of yellow-emitting carbon quantum dots from fullerene carbon soot[J]. *Science China Materials*, 2017, 60: 141-150.
- [15] ERICA C, STEFANO P, MARIA R, et al. Sensitivity to Heavy-Metal Ions of Unfolded Fullerene Quantum Dots[J]. *Sensors*, 2017, 17: 2614-2629.
- [16] CHEN G, WU S L, HUI L, et al. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:19028-19037.
- [17] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1958, 80 (6): 1339-1339.
- [18] JONATHAN P H, JOHN D, HAROLD W K. The IR spectra of fullerene-60 and -70[J]. *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, 1991, 412-413.
- [19] KATERINA H, MARIA S, SERGII K, et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 12042-12410.
- [20] SUN Li, WANG L, TIAN C G, et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 4498-4506.

## Carbon quantum dots prepared with reduction of urea

CUI Cunhao, WU Baoshan, FAN Jianbiao, MING Jiang, DENG Shunliu\*, XIE Suyuan  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Carbon quantum dots (CQDs) exhibit excellent photoluminescent property and environmental friendliness. In this work, fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> were treated at 350 °C in muffle furnace under air condition, followed by the reduction of urea at 90 °C. The chemical composition and structure of CQDs were characterized using Transmission Electron Microscope, X-ray diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Raman spectra. The optical properties of CQDs were studied using Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometry and Photoluminescence Spectroscopy. The results showed that the emission wavelength was around 450 nm under the excitation wavelength of 320 nm and the relative quantum yield of CQDs was about 23.24% and 27.55%, respectively. Our studies revealed a possible mechanism of the reduction of oxygen defects on the calcined fullerene. This work proposed a new method for the synthesis of CQDs under mild conditions.

**Keywords:** fullerene; carbon quantum dots; urea reduction method; fluorescence