

综述

碳量子点在石油领域中的研究进展与展望

李 驰, 郭继香*, 王 立, 陈祥伟, 薛鹏程, 张文龙

[中国石油大学(北京) 非常规油气科学技术研究院, 北京 102249]

摘要: 近年来, 随着碳纳米材料的发展, 碳量子点(CQDs)的合成与应用取得了显著进展。CQDs作为一种绿色、环保、安全无毒的碳纳米材料, 在石油领域中展现出巨大的应用潜力。该文分析了CQDs在石油领域中的应用潜力, 特别是在高效驱油、稠油降黏、油水分离、防腐、阻垢等方面的研究进展和技术成果; 针对CQDs在石油领域应用中存在的问题和不足阐述了改性策略, 介绍了不同改性技术对其性能调控的影响与当前的研究动态, 总结了CQDs在石油领域中应用所面临的挑战, 并对未来的研究方向进行展望。最后, 指出优化合成方法, 用结合的策略可实现CQDs的快速稳定大量生产; 此外, 还要深入研究作用机制、提升表面改性技术, 采用智能响应型聚合物进行改性或实现多元素掺杂等来提高CQDs的使用性和稳定性, 充分利用其优异性能来拓宽应用范围, 以此满足其在石油行业中的不同使用需求。

关键词: 碳量子点; 表面改性; 纳米材料; 石油领域; 研究进展

中图分类号: TQ127.11; TB383.1; TE35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2025)05-0976-10

Research progress and prospect of carbon quantum dots in the field of petroleum

LI Chi, GUO Jixiang*, WANG Li, CHEN Xiangwei, XUE Pengcheng, ZHANG Wenlong

(Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: With the development of carbon nanomaterials, the synthesis and application of carbon quantum dots (CQDs) have achieved remarkable progress in recent years. As a kind of green, environmentally friendly, safe and non-toxic carbon nanomaterials, CQDs has shown great application potential in the petroleum field. In this review, the application potential of CQDs in the field of petroleum, especially the research progress and technical achievements in high efficiency displacement, viscosity reduction of heavy oil, oil-water separation, corrosion prevention, scale inhibition, etc. was analyzed. The existing problems and shortcomings of CQDs in the field of petroleum were then described, the influence of different modification technologies on its performance regulation and the current research trends were introduced, the challenges faced by CQDs in the field of petroleum were summarized, and the future research direction was prospected. Finally, it was pointed out that the rapid and stable mass production of CQDs could be achieved by optimization on synthesis method and combining strategy. In addition, it was necessary to further study the mechanism of action, improve the surface modification technology, modify with intelligent responsive polymers or achieve multi-element doping to improve the usability and stability of CQDs, and make full use of its excellent properties to expand the application range, to meet the different needs of the oil industry.

Key words: carbon quantum dots; surface modification; nanomaterials; petroleum field; research progress

随着工业发展和人们生活水平的提高, 石油作为能源和化工原料的需求日益攀升, 成为推动世界

收稿日期: 2024-01-07; 定用日期: 2024-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240075

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174047); 中石化基金资助项目(P23138)

作者简介: 李 驰(2002—), 男, 硕士生, E-mail: 15773196240@163.com. 联系人: 郭继香(1965—), 女, 教授, E-mail: guojx002@163.com.

经济增长的关键因素^[1]。但石油在前期勘探与开采和后期加工与应用过程中存在一系列问题, 在环境保护、能源转型和技术创新等方面面临着巨大的挑战。为了应对这些挑战, 纳米材料提供了新的可能性和突破口, 为石油行业带来了许多改进和创新。

纳米材料已在多个领域得到广泛应用。特别是, 具有独特结构和性能的碳纳米材料, 如碳纳米管、碳纳米纤维和碳纳米球等^[2-3], 还有近年来备受青睐的碳量子点 (CQDs)。CQDs 是一种尺寸 <10 nm 的零维碳纳米材料, 通常以杂化碳原子为核心, 其表面具有多种含氧官能团, 拥有 sp^2 共轭结构、独特的电子性能和复杂的带隙结构。与传统碳材料相比, CQDs 具有独特的光学、电学和化学性能^[4], 同时具备优异的生物相容性和水溶性, 表现出良好的光致发光性、导电性和导热性^[5]。相较于传统的量子点, 其具有更低的毒性、更稳定的物理化学性能和更低的生产成本, 成为一种极具潜力的材料。

CQDs 的合成方法非常多, 通常被分为两大类: 从上至下法和从下至上法。其中, 从上至下法虽能生产大量的碳点, 但尺寸和形态难以控制, 且需要苛刻的实验条件和昂贵的设备; 而从下至上法能更好地控制碳点的尺寸和形状, 但合成过程较为复杂、耗时^[6-7]。应用最广泛的有电化学法、水热法、化学氧化法等。但这些方法存在诸多缺点, 如电化学法粒径均匀、原料广泛、环境友好、操作简单, 但产率较低、纯化耗时长^[8-12]; 水/溶剂热法原料广泛、成本低、操作简单, 但分离步骤多、合成的 CQDs 尺寸不均匀^[13-16]; 模板合成法合成的 CQDs 尺寸可控、粒径均匀, 但纯化困难、产率低、成本高^[17-18]; 化学氧化法原料广泛、装置简单, 但产率低、存在污染、CQDs 尺寸不均匀^[19-21]; 热解法成本低、操作简单, 但分离步骤多、CQDs 尺寸不均匀^[22-23]; 燃烧法原料广泛, 但不稳定、难控制^[24]。

CQDs 合成方法较多, 且具有高度可调控的表面化学活性, 通过各种表面改性处理, 可广泛应用于生物成像、光催化、电催化、环保、医药和能源等领域^[25]。同时, CQDs 在石油领域也备受关注, 展现出巨大的应用潜力, 如图 1 所示, 通过表面功能化、表面钝化、杂原子掺杂等改性, 其能用于驱油、降黏、油水分离、防腐、阻垢等石油方向。

本文结合 CQDs 的最新研究进展, 综述 CQDs 在石油领域的不同应用, 重点探讨其应用优势和存在的不足, 总结改性对 CQDs 在石油领域应用的影响与调控, 最后对未来的研究方向和发展趋势提出建议, 旨在进一步推动 CQDs 在石油领域的发展和应用。

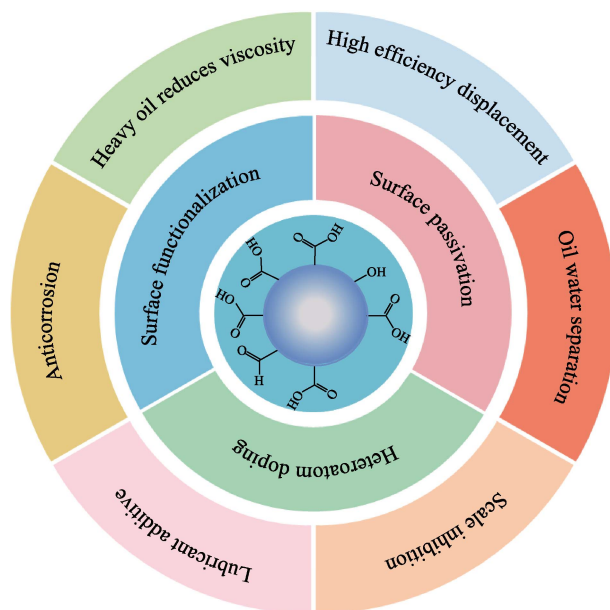


图 1 CQDs 在石油领域的不同改性和应用

Fig. 1 Different modifications and applications of CQDs in the petroleum field

1 CQDs 在石油领域中的应用

在当今能源需求日益增长的时代背景下, 石油行业面临着推动能源转型和减少对化石燃料依赖的压力。随着纳米技术的不断发展, 研究者们逐渐意识到石油行业在提高采收率、优化生产过程以及应对环境挑战方面具有巨大潜力^[26]。CQDs 作为近年来新兴的一种碳纳米材料, 因其多种优异的性能而得到广泛的应用^[27-31], 其 <10 nm 的小尺寸具有更大的比表面积, 独特的结构使其表面具有丰富的官能团, 易于进行表面改性和功能化来适应不同用途^[32]。本节将聚焦于 CQDs 在石油领域中的应用, 主要包括高效驱油、稠油降黏、油水分离、防腐、阻垢等方面, 旨在探讨其发展现状和应用潜力。

1.1 高效驱油

驱油的目标是通过不同技术手段, 最大限度地提高油田的采收率, 使更多的原油能被开采出来。纳米尺寸的 CQDs 能够容易地渗透到岩石孔隙中, 从而改善岩石渗透性。CQDs 表面存在很多的羧基、羟基等含氧官能团, 通过表面修饰可以进一步改善驱油效果。此外, CQDs 具有很大的比表面积和高分散性, 可作为表面活性剂改善原油和岩石之间的相互作用, 降低油-水界面张力, 增加原油的流动性, 从而提高采收率^[33-35]。丁宏娜等^[36]发明了一种煤基 CQDs 驱油剂, 实现了油气原位开采或与基液混合制备驱油剂, 驱油效率高达 81.9%, 为油气原位开采提供了新技术; 此外, CQDs 优异的荧光性为追

踪探索孔隙介质中流体的运移规律提供了新思路。目前, CQDs 驱油剂因技术和成本的限制还不能进行大规模的生产, 相关的驱油机理研究也不够深入。LIU 等^[37]以尿素和柠檬酸 (CA) 为原料, 通过微波辅助法合成了碳点 (CDs), 然后通过水热法用油酸酰胺丙基甜菜碱 (OAB) 对其进行接枝修饰, 得到

了具有耐温、耐盐性的 OCDs, 其能显著降低界面张力, 增强界面活性, 可降低注入压力 46.3%, 提高采收率 31.1%。如图 2 所示。该法为 CQDs 提高油水和油固界面活性提供了极具前景的解决方案, 彰显了其在驱油方面的巨大应用潜力, 不同改性方法也为适应不同油田的油气开采提供了新突破。

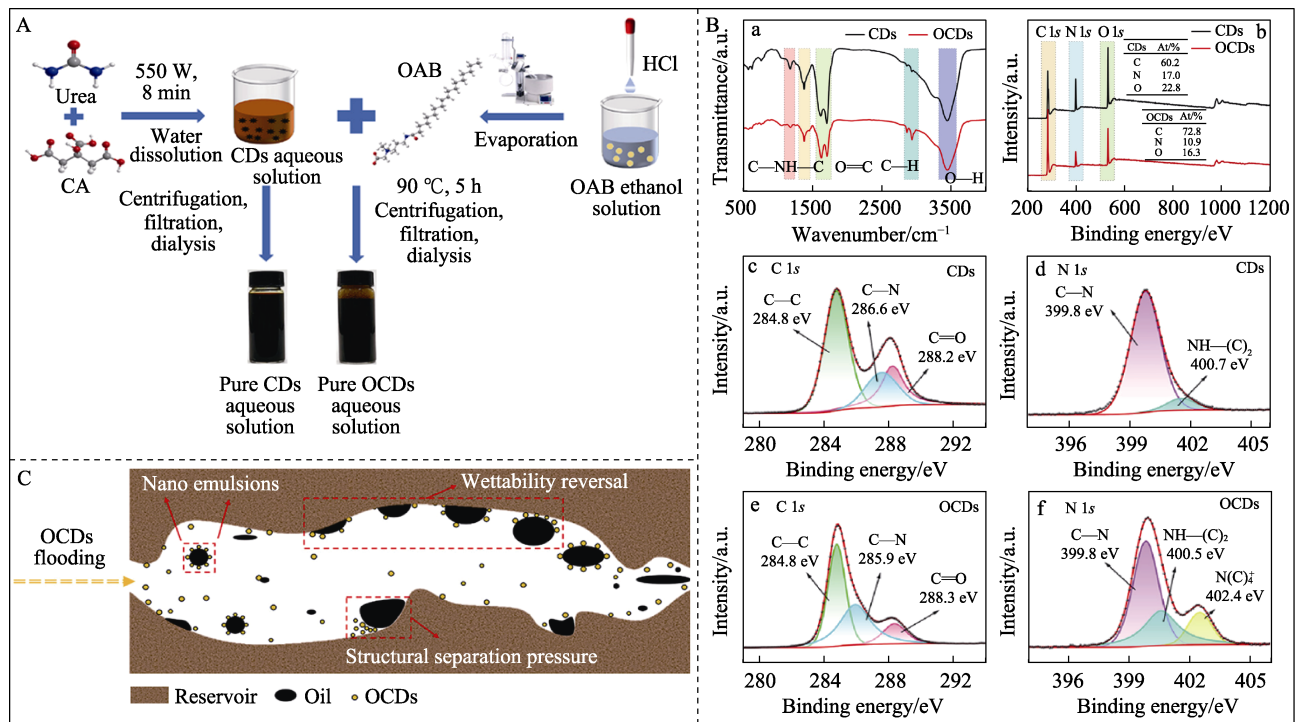


图 2 OAB 修饰 CDs 的合成 (A)、表征 (B) 及机理示意图 (C)^[37]

Fig. 2 Schematic diagrams of synthesis (A), characterization (B) and mechanism (C) of OAB modified CDs^[37]

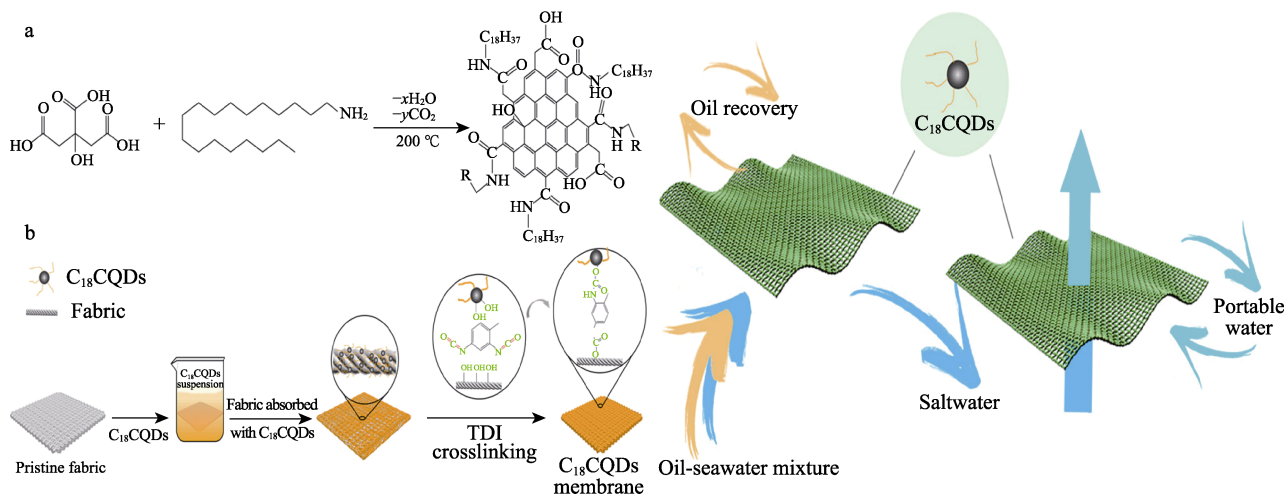
1.2 稠油降黏

陈港等^[38]报道, 稠油和超稠油约占世界石油储量的 50% 左右, 其高黏度对开采、运输等过程产生了严重影响, 同时还会对油藏造成损害并形成沉淀, 因此, 需对稠油进行降黏处理^[39]。CQDs 经表面改性后可作为表面活性剂使用, 在稠油中添加 CQDs 后, 可在油水界面形成活性层, 降低稠油黏度, 提高流动性。同时 CQDs 可吸附沥青质, 破坏沥青质聚集体, 改变稠油内部结构, 进一步降低稠油的黏度^[40-41]。WU 等^[42]利用柠檬酸和 1,8-二氨基辛烷一步水热法合成了两亲性 CQDs, 然后进一步制得 CQDs/SiO₂ 复合材料, 结果表明, 引入的烷基链使 CQDs 具备亲水性和一定程度的疏水性, 在稠油降黏方面具有显著的工业应用前景。CHOI 等^[43]利用微波辅助热解柠檬酸和 4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺 (TTDDA), 成功合成了两亲性 CQDs, 其中, TTDDA 既作为单体, 又起到表面钝化剂的作用, 使 CQDs 在不同极性和非极性溶剂中表现出高荧光性和两亲性, 该法可有效合成具有不同成分、性能和应用目标的两亲性 CQDs, 为降低稠油黏度和

提高采收率提供了新思路。总之, CQDs 用于稠油降黏的研究还有待进一步实验和验证, 用于降黏的功能化 CQDs 和复合纳米材料展现出巨大的应用潜力。

1.3 油水分离

在石油开采与后处理过程中, 无论是处理含油废水还是应对石油泄漏等情况, 油水分离都是一项至关重要的技术手段, 因此, 对经济高效的油水分离材料的探索从未停止。CARBALLO 等^[44]先在醋酸纤维素膜表面接枝 CQDs, 然后进行两性电离, 制得了一种油水分离膜 (ZQDs-g-CA), 该膜具有优异的超滤性能和良好的防污性能, CQDs 的引入增强了膜的亲水性和疏油性, 可用于油水高效分离, 为净化含油废水提供了新方法。如图 3 所示, LEI 等^[45]通过热解法制备了十八胺官能化的 CQDs (C₁₈CQDs), 然后, 结合二异氰酸酯 (TDI) 用于棉纺织品的改性, 结果发现, C₁₈CQDs 膜即使在酸性、碱性、高温、低温或极端盐度等条件下仍能表现出高达 99% 的油水分离性能, 而且该膜在海水淡化中也表现出优异的脱盐率。

图 3 $C_{18}CQDs$ 膜制备 (a) 及油水分离过程 (b) 示意图^[45]Fig. 3 Schematic diagrams of preparation (a) and oil-water separation process (b) of $C_{18}CQDs$ membrane^[45]

CQDs 是原料广泛、制取简单的可再生材料, 用于油水分离具有很高的吸附能力和分离效率, 同时还具有良好的化学稳定性和机械强度, 但表面改性技术仍需进一步优化, 长期使用稳定性和抗污染性是今后重点突破方向。

1.4 防腐

无论是在石油开采和输送过程中使用的管道和设备, 还是在存储过程中使用的储罐和容器, 都需要考虑防腐问题。为了满足酸洗除锈、设备除垢及石油采掘油井酸化等生产需求, 在不同的场合和环境条件下需要采用不同的防腐技术和材料^[46]。与传统的防腐材料相比, CQDs 具有更优异的化学稳定性、抗腐蚀性和绿色环保性, 经改性后能直接作为涂层材料用来增强管道和储罐的抗腐蚀性能, 也可作为纳米材料添加到传统防腐涂料中, 提高涂层的耐化学性^[47-48]。WANG 等^[49]通过氮掺杂 CQDs (N-CQDs) 与石墨烯 (Gr) 之间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 制备了 N-CQDs 改性石墨烯 (N-CQDs@Gr), 该材料在水中表现出良好的分散性和相容性; 此外, 在没有使用有机溶剂的情况下, 采用简单的旋涂法成功制备了 N-CQDs@Gr/水性环氧树脂 (EP) 涂层, 该涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 260 d, 仍表现出优异的防腐性能。即使在恶劣氧腐蚀环境下也具有优异的耐腐蚀性, 可有效用于石油管道或储罐的防腐。LYU 等^[50]先通过水热法将 CQDs 接枝到 $g-C_3N_4$ 纳米片 (CNNs) 上, 得到了 CQDs@CNNs 混合物, 然后制备了 CQC/N_x/EP 复合涂层, 其中, $x\%$ 代表 CQDs@CNNs 中 CNNs 的含量 (以 EP 和固化剂的质量计)。小尺寸的 CQDs 能填充涂层的微小孔洞和间隙, 从而提高涂层的防腐性能; 另外, 当涂层受损时, 水溶性 CQDs 会从涂层中释放出来, 与 Q235 钢中的 Fe^{3+} 配位并形成钝化膜, 阻止进一

步的腐蚀。如图 4 所示, 该 CQDs 水溶液在自然光下显示橙色, 经紫外线照射后显示出荧光绿色, 与 Fe^{3+} 相互作用后出现荧光猝灭现象。这种复合涂层还可利用 CQDs 的光致发光, 通过荧光检测到肉眼看不见的微裂纹, 实现涂层的腐蚀监测。该防腐涂层不仅能实现石油管道和储罐的基本防腐, 还能实现自修复、荧光监测等功能, 在防腐领域具有非常重要的研究意义。

1.5 阻垢

在石油开采过程中, 由于存在诸如砂、黏土和油蜡等沉积物, 管道和设备表面容易形成垢层或造成堵塞, 从而影响产能和设备寿命。此外, 在油田注水过程中, 水中的溶解物和悬浮物也容易形成垢层, 导致注水管道堵塞, 进而影响注水效果。因此, 在石油开采过程中, 需要根据实际情况选择合适的阻垢剂和阻垢技术。CQDs 具有较大的比表面积和表面活性, 能有效吸附结垢组分; 此外, 其表面的大量官能团易与结垢离子发生螯合作用, 从而阻止垢层的形成。CQDs 还具有良好的分散性, 能更好地将结垢粒子或团聚体分散开来, 防止其聚集^[51]。如图 5 所示, HAO 等^[52]通过简单的柠檬酸热分解法合成了羧基碳量子点 (CCQDs), 通过静态阻垢法测定了其对 $CaSO_4$ 和 $BaSO_4$ 垢的阻垢率, 结果表明, 在 0~80 °C 内只需要少量 CCQDs 即可达到 100% 的阻垢率, 这种富含羧基的 CQDs 能作为一种绿色、高效阻垢剂用于油田注水系统, 防止水垢的形成。ZHANG 等^[53]利用聚琥珀酰亚胺与 N-CQDs 进行开环反应, 成功合成了一种阻垢剂, 结果表明, 在质量浓度为 5 mg/L 时, 该阻垢剂对 $CaSO_4$ 的静态阻垢率接近 100%。该阻垢剂是通过螯合、吸附和晶格畸变的协同作用来抑制 $CaSO_4$ 水垢的形成。此外, CQDs 的引入可通过荧光强度进行实时浓度监测。

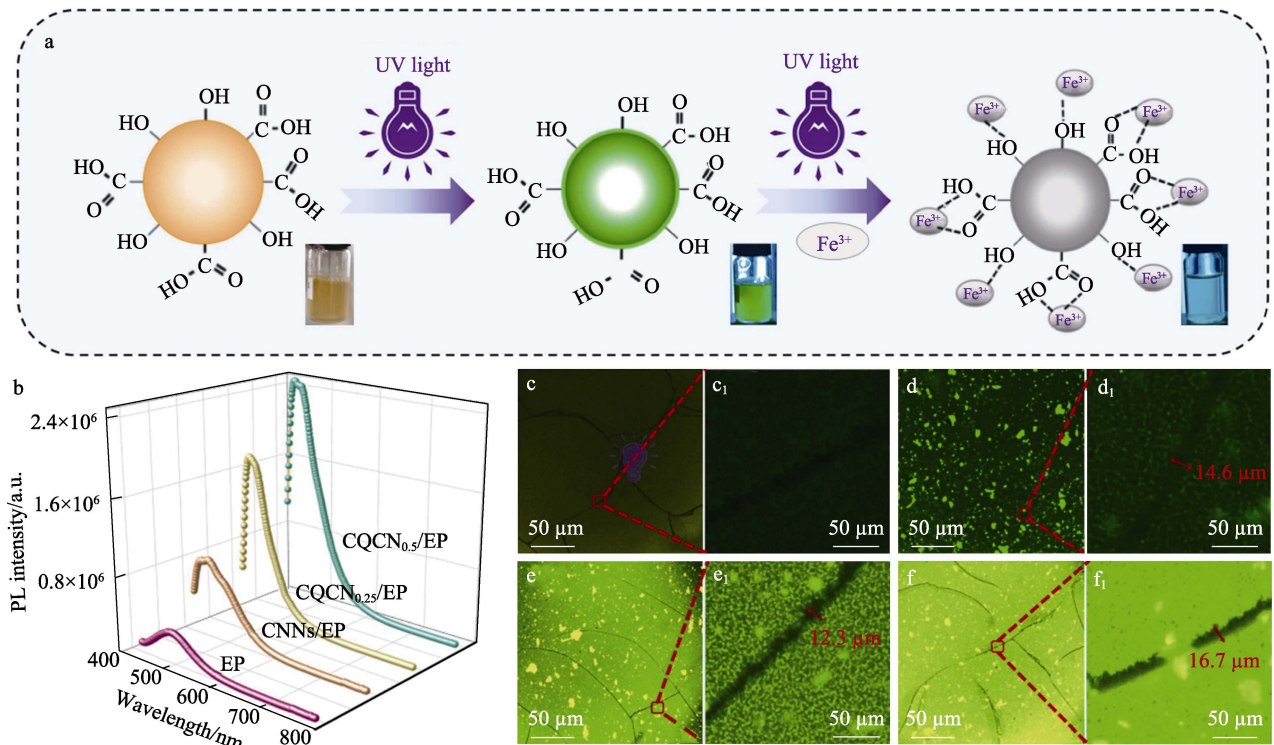


图 4 CQDs 的荧光响应图 (a), 不同 EP 涂层的荧光发射光谱 (b) 和带微裂纹的生物型激光共焦图 (c~f)^[50]
 Fig. 4 Fluorescence response diagram of CQDs (a), fluorescence emission spectra of different EP coatings (b) and bio-type laser confocal diagram with micro-cracks (c~f)^[50]

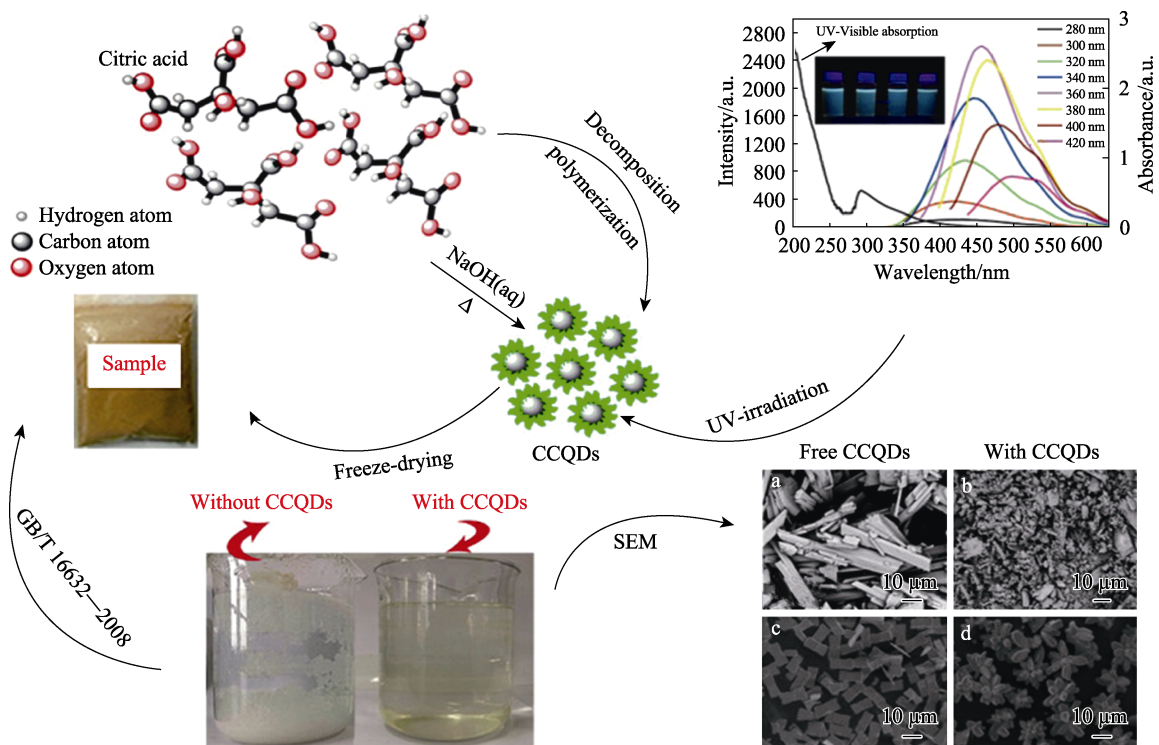


图 5 CCQDs 的合成示意图、表征及阻垢效果示意图^[52]
 Fig. 5 Schematic diagram of synthesis, characterization and schematic diagram of scale inhibition of CCQDs^[52]

上述结果表明, CQDs 在阻垢方面展现出巨大的工业应用前景, 对石油开采过程中的各种管道和设备的阻垢具有重要意义。然而, 目前的研究仅考虑了对单一类型垢的短期阻垢效率, 并未探究其长

期稳定性。因此, 降低合成成本、延长使用寿命仍是未来重点攻克方向。

1.6 润滑油添加剂

润滑油能减少磨损、冷却吸热、密封、清洁和

抗氧化,已广泛应用于交通运输、机械制造、石油和天然气等领域,因此,对环保润滑油添加剂的研究尤为重要^[54]。随着纳米技术的发展,纳米润滑油添加剂已成为研究热点,其中,CQDs具有作为高性能纳米润滑油添加剂的多种优点,如尺寸均匀、理化性能优异、绿色低毒等^[55-56]。SHANG等^[57]以柠檬酸为原料,通过热解法合成了CQDs和氧化石墨烯的混合材料,其在作为聚乙二醇(PEG)合成润滑油添加剂时具有明显改善润滑性能的能力,能降低摩擦系数60.8%~71.4%,在588 N载荷下润滑油抗磨效果从无添加时的1.85%提升到83.50%。WANG等^[58]使用水热法合成了银掺杂的碳量子点(Ag-CQDs),其较普通CQDs具有更优异的性能,能明显提高聚 α 烯烃(PAO)油的润滑性能。此外,Ag-CQDs具有超小的尺寸,能在摩擦过程中渗入受损区域实现修复,还能沉积在磨损表面形成一层复合摩擦膜,防止接触界面进一步损坏。

研究表明,CQDs具有成为高性能润滑油添加剂的潜力,在未来的研究中,通过不同掺杂和改性方法,可极大地推动润滑技术的发展。

2 改性对CQDs的性能调控

CQDs作为具有众多优异性能的新兴纳米材料,在高效驱油、稠油降黏、油水分离等石油领域中具有广阔的应用前景。但目前国内用于石油方向

的CQDs仍处于探索研究阶段,面临一系列问题和挑战。首先,在CQDs合成方面,存在成本高、产率低、尺寸形态难以控制等问题;其次,在应用过程中还会出现稳定性差、活性位点不足、效果不佳等问题,如在不同的油藏条件或不同温度压力下,CQDs的物化性能和应用效果会随时间的延长而逐渐下降,限制了其在恶劣条件下的长期使用;再次,未经改性的CQDs在驱油、降黏、防腐和阻垢等方面通常达不到理想的要求。因此,未来对CQDs进行表面改性处理以提高其使用价值具有重要意义。

CQDs表面含有多种官能团,如羟基、羧基等,在强静电力、氢键、 π 键相互作用的影响下,不同纳米颗粒、有机小分子、聚合物分子等很容易接枝到CQDs表面上,从而实现表面改性,达到提高荧光效率、增强不同性能的目的^[59]。常见的改性方法如图6所示,共价修饰主要包括甲硅烷基化反应、磺酰化反应、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺(EDC)或N-羟基丁二酰亚胺(NHS)参与的酰胺偶联反应等,非共价修饰包括与各种金属离子(Me^{2+})间的螯合反应、与聚醚酰亚胺(PEI)之间的静电相互作用等,这些方案既可在制备过程中同时进行,也可在制备完成后再进行改性处理。本文重点讨论表面钝化、表面功能化、掺杂和复合材料共混等改性措施。

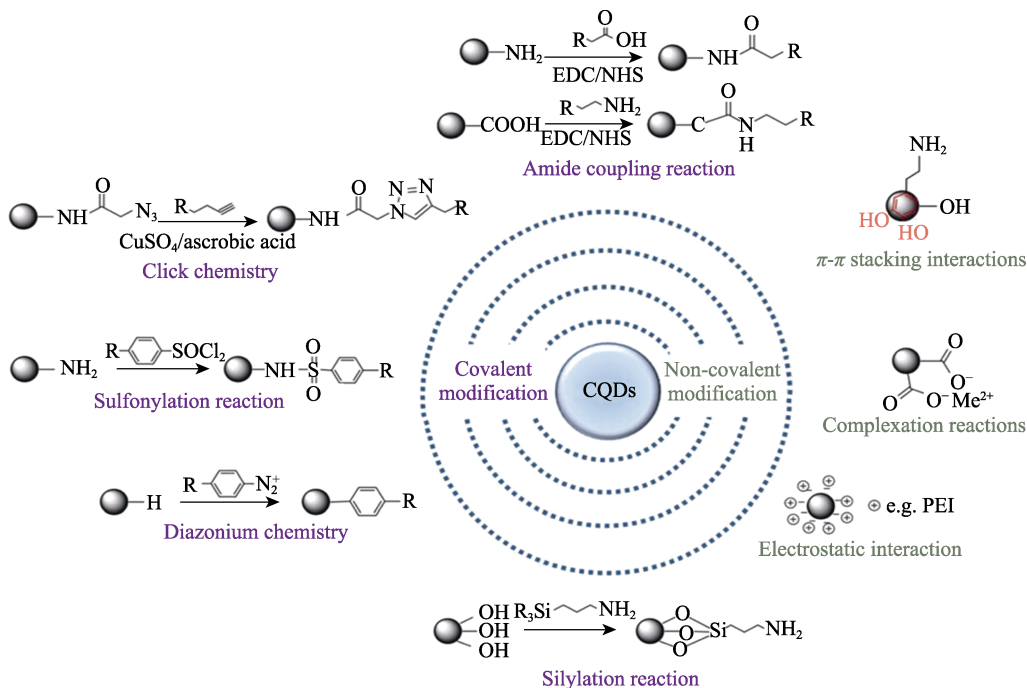


图6 CQDs的改性方案^[60]

Fig. 6 Modification schemes of CQDs^[60]

2.1 表面钝化

为了避免或降低高温、高压和高腐蚀等石油环

境对CQDs的性能和效果产生影响,在其表面镀上一层隔离保护层可实现钝化处理来延长CQDs的使

使用寿命, 提高其抗氧化性能。在进行钝化前, 通常先对 CQDs 进行氧化处理, 引入一些含氧官能团, 为钝化剂提供充足的结合位点, 然后钝化剂在静电作用、配位作用或范德华力的作用下附着在 CQDs 表面^[60-62]。2006 年, SUN 等^[63]提出了采用有机分子对 CQDs 进行表面钝化。HOU 等^[64]改进了此前广泛使用的加热柠檬酸和 PEI 混合前驱体的方法, 制得了荧光性能优异的 CQDs, 在绿色光谱区域的量子产率高达 85%。BARAGAU 等^[35]采用 4-磺酰杯[4]芳烃 (SCX4) 对 CQDs 进行钝化处理, 得到了功能化的 S-CQDs, 其在水溶液和盐水溶液中表现出优异的胶体稳定性和沙子表面的低保留性, 能显著提高原油采收率。即使在高盐度的条件下, S-CQDs 仍表现出很高的稳定性。提高采收率的机制主要包括改变岩石润湿性, 使其更容易被水润湿, 从而降低原油在岩石表面的滞留, 进而有效地回收被困在岩石孔隙中的石油。

通过表面钝化不仅能提高 CQDs 的稳定性和使用寿命, 还能提高其量子产率, 改善使用性能。钝化剂的加入有助于提高 CQDs 与石油中其他成分的相容性, 增强其在石油中的分散性, 实现更佳的应用效果。此外, 传统的表面钝化主要是小分子配体或聚合物的包覆, 为了进一步提高 CQDs 的稳定性, 并实现智能控制, 可考虑采用智能响应型聚合物进行钝化处理, 如温度响应型聚合物

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM), 在低于其临界溶解温度时具有亲水性, 高于临界溶解温度时变为疏水性, 因此, 当温度变化时, 经 PNIPAM 改性的 CQDs 能在油水界面形成稳定的乳状液, 有效提高驱油效率。

2.2 表面功能化

CQDs 的表面功能化和表面钝化在所用试剂和改性方法等方面具有相似之处, 但表面功能化对 CQDs 的性能影响更显著, 如图 7 所示, 可引入特定的官能团, 使 CQDs 能与石油中的特定组分发生相互作用, 同时也能提高相容性和稳定性^[65-67]。其中最早、最简单的功能化方法是酸处理, 即将 CQDs 置于浓硝酸中回流, 从而引入大量的含氧官能团和表面缺陷^[68]。MONDAL 等^[69]通过一步溶剂热法进行表面功能化, 分别合成了甲胺、正丁胺、正辛胺功能化的 CQDs, 结果表明, 随着 CQDs 表面烷基链的增长, CQDs 在有机溶剂中的溶解度不断增加, 其中, 正丁胺功能化的 CQDs 由于同时具有疏水基和亲水基而可溶于任何溶剂, 进而可通过改变溶剂来适用于不同原油环境。LEI 等^[45]采用十八胺选择性接枝 CQDs, 制备了十八胺官能化的 CQDs, 其超疏水性可制成用于油水分离的高性能膜, 实现稳定高效的油水分离, 同时为解决海上石油泄漏问题提供了新途径。

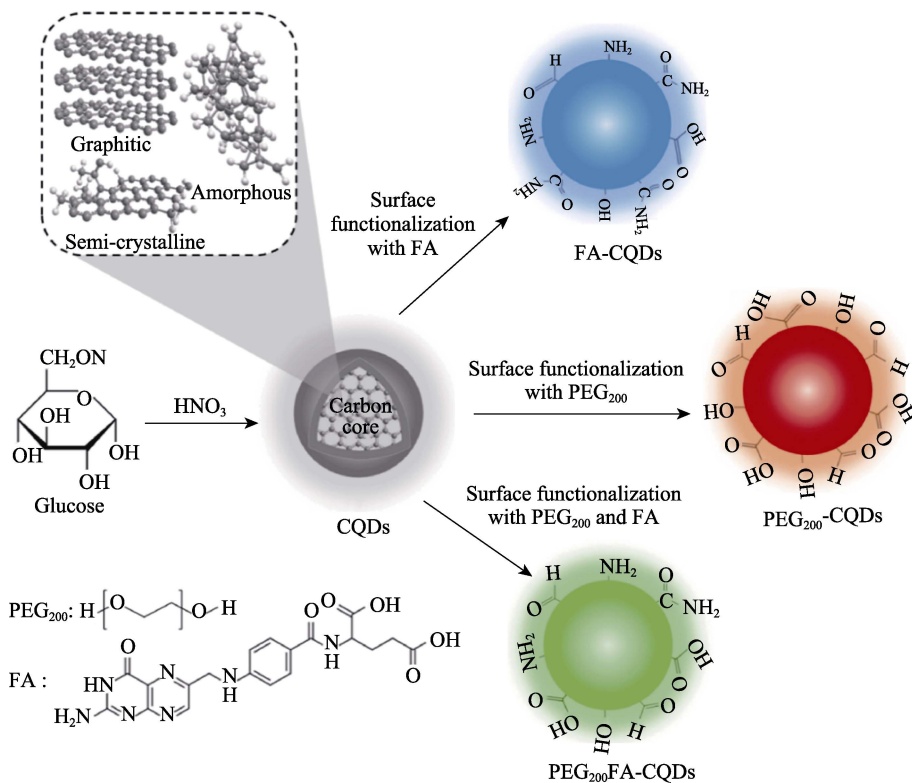


图 7 不同功能化 CQDs 的制备示意图^[67]

Fig. 7 Schematic diagram of preparation of different functionalized CQDs^[67]

综上所述, 表面功能化可调节 CQDs 的结构与性能, 提高应用效果, 从而扩展其在石油领域中的应用。此外, 为了达到应用目标, 可针对性地对 CQDs 进行表面功能化, 在 CQDs 表面引入想要的基团种类和数量, 实现可控性和多功能化应用。

2.3 杂原子掺杂

掺杂是在 CQDs 表面或内部引入金属或非金属原子, 通过杂原子中的孤对电子来增强 CQDs 的基本特性^[60]。随着杂原子的掺入, 电子分布会发生改变, 从而影响最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占有分子轨道 (LUMO) 之间的能隙, 调整 CQDs 的跃迁能级, 并改变表面构型^[70-71]。GAO 等^[72]采用水热法合成了镧系元素掺杂的 CQDs, 利用镧系元

素强大的配位能力和能量转移效应, 增强了 CQDs 的光吸收能力, 从而显著提高光响应性能。此外, 镧系元素的特定激发区域也赋予 CQDs 独特的性能。如图 8 所示, 表征结果展现了掺杂 CQDs 的形貌和尺寸, 显示了 C、O、Eu 和 Gd 元素的存在。该研究突显了稀土元素掺杂 CQDs 的潜在应用, 为 CQDs 的定制合成和功能化提供了新思路。WU 等^[73]首先使用浓 H_2SO_4 和 HNO_3 对石油焦进行氧化处理, 然后经过氨水热处理, 得到了尺寸均匀、分散性好、水溶性优异的 N-CQDs, 表征结果表明, N-CQDs 量子产率和荧光寿命显著提高, 且改变氮掺杂量可调控 CQDs 的荧光颜色。该法为高质量处理石油焦生产元素掺杂的碳点开创了先河。

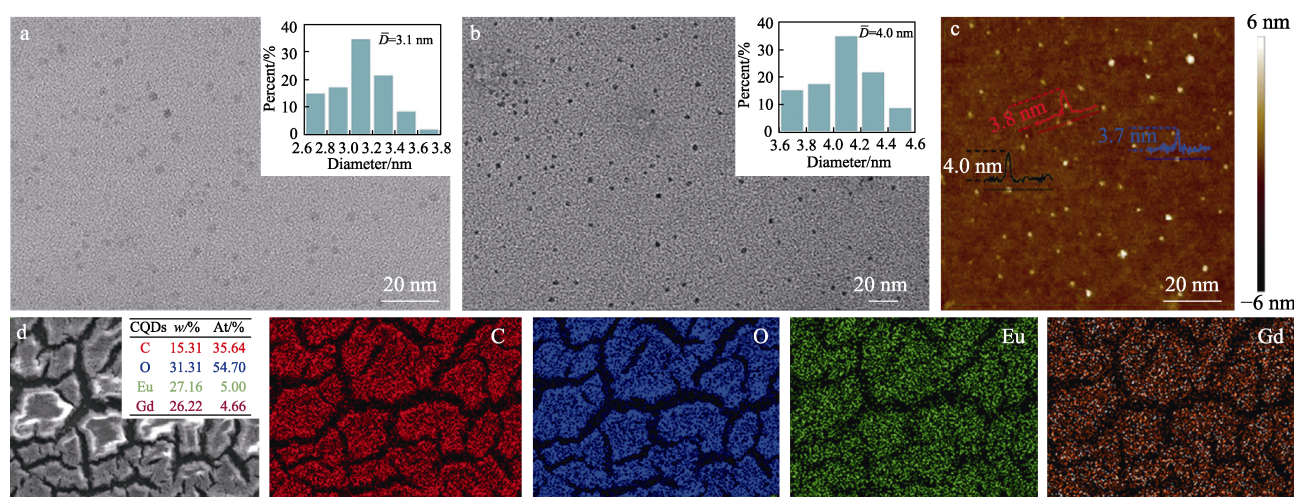


图 8 CQDs 及镧系元素掺杂 CQDs 的 TEM (a、b)、AFM (c) 和 SEM 及 EDS 元素分布 (d) 图^[72]

Fig. 8 TEM (a, b), AFM (c) as well as SEM and EDS element distribution (d) images of CQDs and lanthanide doped CQDs^[72]

综上所述, 一方面, 可选择不同的掺杂元素、掺杂浓度和掺杂方法来实现 CQDs 不同性能的定制化调控, 扩展其在石油领域中的应用范围, 并满足具体需求; 另一方面, 可增强 CQDs 的稳定性, 延长其在恶劣油藏环境中的使用寿命; 此外, 通过掺杂改性能在提高 CQDs 性能的同时减少合成成本, 对规模化应用和商业化具有重大意义。然而, 单一元素的掺杂已得到广泛研究应用, 所以可考虑多元素协同掺杂的可能性, 如在 N 掺杂 CQDs 中同时掺杂镧系金属元素或过渡金属元素, 可改变 CQDs 表面能, 并提高其表面活性和催化性能, 从而进一步改善其在驱油、降黏等方面的应用效果。

2.4 复合材料共混

CQDs 的复合材料共混主要是 CQDs 与 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_3O_4 等材料复合, 形成性能更优异的复合纳米材料。如 HUANG 等^[74]将 CQDs 与 TiO_2 共混后得到光致发光效率更高、物化性能更好的复合材料。CQDs 还可与聚合物共混以实现改性^[75-76], 如 GU

等^[77]采用绿色水热法合成了 DMF-CQDs, 由于具有两亲性, 易与聚合物结合得到具有优异荧光特性的聚合物复合材料, 其中, DMF 为 *N,N*-二甲基甲酰胺。这种复合材料共混的方式操作简单, 能充分发挥 CQDs 的优异性能, 高效稳定地促进与石油组分的相互作用, 降低对传统材料的依赖, 促进可持续发展。

3 结束语与展望

CQDs 因其生物相容性、绿色低毒性、荧光特性等优异的性能, 逐渐在不同领域展现出应用潜力, 随着中国石油行业的快速发展和政策导向的转变, CQDs 在石油领域中的应用将迎来新的机遇和挑战。目前, CQDs 在石油领域中还尚未有工业化应用, 虽然在高效驱油、稠油降黏和油水分离等方面具有巨大的应用潜力, 但这些研究仍处于探索阶段, 国内目前仍存在成本过高、稳定性低、效果较差等问题, 在未来的研究中可以从以下 4 个方面展开:

(1) 为了克服成本、原料和纯化等方面的局限性, 充分发挥各方法的优势, 利用目前已有的微波或超声辅助合成、模板和化学氧化结合以及机械球磨和化学氧化结合等方法, 未来可考虑用结合的策略来实现 CQDs 的快速稳定大量生产。

(2) 目前, 合成的 CQDs 通常达不到理想的效果, 与国外相比, 国内在基础研究方面还存在不足, 未来可进一步探索 CQDs 的性能, 深入地了解其与石油组分之间的相互作用机制, 优化合成改性的设计和应用, 进一步探索功能化的新方法, 如使用温度或 pH 等智能响应型聚合物进行改性, 提高 CQDs 的环境响应性; 掺杂方面可以深入探究多元素掺杂, 引入过渡金属或稀土元素, 进一步改善 CQDs 的使用性能。

(3) 在石油领域, 目前, 主要是利用 CQDs 的化学稳定性、高分散性、小尺寸、大比表面积和表面活性等性能用于驱油、油水分离、防腐等方面。未来还可充分发挥 CQDs 的绿色环保性和优异的荧光特性, 与 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒或聚丙烯酸类两亲聚合物材料协同作用, 拓宽应用范围, 如示踪剂、催化剂、堵水剂和破乳剂等, 来实现油藏改造、实时监测与催化改质。

(4) 为响应国内一直致力推广的绿色能源和可持续发展, 适应“双碳”目标的时代背景, 目前 CQDs 的制备已趋于绿色材料, 未来还可大力发展以不同含碳废料来合成 CQDs 的方法, 如重油残渣、果皮、秸秆等, 坚持走节约资源、保护环境的绿色道路。

参考文献:

- LI Z W (李镇武), PU D (蒲迪), XIONG Y C (熊亚春), *et al.* Research progress of nanomaterials for oil displacement in enhanced oil recovery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2024, 43(9): 5035-5048.
- RAJA I S, SONG S J, KANG M S, *et al.* Toxicity of zero- and one-dimensional carbon nanomaterials[J]. Nanomaterials (Basel), 2019, 9(9): 1214.
- ROY A, KABRA D, PAREEK G, *et al.* A review of nanomaterials and their applications in oil & petroleum industries[J]. Nano Express, 2023, 4(2): 022002.
- LIU Y H, HUANG H, CAO W J, *et al.* Advances in carbon dots: From the perspective of traditional quantum dots[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(6): 1586-1613.
- LIU Q (刘青), GAO X (高翔), YUE Y (岳燕), *et al.* Preparation of carbon quantum dots and its application in environmental field[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(8): 23-28, 34.
- LI L B, DONG T. Photoluminescence tuning in carbon dots: Surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(30): 7944-7970.
- HUANG L G (黄李纲), LYU C (吕冲), LI X X (李欣欣), *et al.* Progress in synthesis, surface modification and application of carbon quantum dots[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2023, 54(4): 4045-4053.
- YU G P (虞恭鹏). Design of carbon quantum dots system based on electrochemical method[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2023.
- FANG S Y, LIN Y, HU Y H. Recent advances in green, safe, and fast production of graphene oxide via electrochemical approaches[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(15): 12671-12681.
- KAKAEI K, KHODADOOST S, GHOLIPOUR M, *et al.* Core-shell polyaniline functionalized carbon quantum dots for supercapacitor[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 148: 109753.
- AN Q X, LIN Q L, HUANG X H, *et al.* Electrochemical synthesis of carbon dots with a Stokes shift of 309 nm for sensing of Fe^{3+} and ascorbic acid[J]. Dyes and Pigments, 2021, 185: 108878.
- LIN Y S, LIN Y L, PERIASAMY A P, *et al.* Parameters affecting the synthesis of carbon dots for quantitation of copper ions[J]. Nanoscale Adv, 2019, 1(7): 2553-2561.
- HUANG Q T (黄启同), LIN X F (林小凤), LI F M (李飞明), *et al.* Synthesis and application of carbon quantum dots[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2015, 27(11): 1604-1614.
- SAHOO S, SATPATI A K, SAHOO P K, *et al.* Incorporation of carbon quantum dots for improvement of supercapacitor performance of nickel sulfide[J]. ACS Omega, 2018, 3(12): 17936-17946.
- CHEN L Z (陈良哲), JIANG X Y (江欣怡), ZHANG Q (张强), *et al.* Preparation and anti-counterfeiting application of water-soluble carbon quantum dots[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 317-322.
- JING S S, ZHAO Y S, SUN R C, *et al.* Facile and high-yield synthesis of carbon quantum dots from biomass-derived carbons at mild condition[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8): 7833-7843.
- GUO B S (郭博森), WANG W D (王闻达), ZHAO H (赵航), *et al.* Research progress of carbon quantum dots in wastewater treatment[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2023, 54(2): 2082-2090.
- CHERNYAK S, PODGORNOVA A, DOROFEEV S, *et al.* Synthesis and modification of pristine and nitrogen-doped carbon dots by combining template pyrolysis and oxidation[J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145027.
- ZHU J J, ZHU M Y, HE Z Y, *et al.* Chemical oxidation synthesized high-yield carbon dots for acid corrosion inhibition of Q235 steel[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(7): e202204621.
- CHALMPES N, ASIMAKOPOULOS G, SPYROU K, *et al.* Functional carbon materials derived through hypergolic reactions at ambient conditions[J]. Nanomaterials, 2020, 10(3): 566.
- HAO H C, CHEN S, TAN Z X, *et al.* Preparation of high-yield carbon quantum dots and paper-based sensors from biomass wastes by mechano-chemical method[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111406.
- LIU R L, WU D Q, FENG X L, *et al.* Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(39): 15221-15223.
- SHEJALE K P, JAISWAL A, KUMAR A, *et al.* Nitrogen doped carbon quantum dots as co-active materials for highly efficient dye sensitized solar cells[J]. Carbon, 2021, 183: 169-175.
- VARISCO M, ZUFFEREY D, RUGGI A, *et al.* Synthesis of hydrophilic and hydrophobic carbon quantum dots from waste of wine fermentation[J]. Royal Society Open Science, 2017, 4(12): 170900.
- MAGESH V, SUNDRAMOORTHY A K, GANAPATHY D. Recent advances on synthesis and potential applications of carbon quantum dots[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9: 906838.
- BERA A, BELHAJ H. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery-A comprehensive review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 34: 1284-1309.
- ZHAO F X, LI X Y, ZUO M X, *et al.* Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and their applications: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109487.
- WANG X, FENG Y Q, DONG P P, *et al.* A mini review on carbon quantum dots: Preparation, properties, and electrocatalytic application[J]. Front Chem, 2019, 7: 671.
- DEVI P, RAJPUT P, THAKUR A, *et al.* Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 114: 171-195.
- FARSHBAF M, DAVARAN S, RAHIMI F, *et al.* Carbon quantum dots: Recent progresses on synthesis, surface modification and applications[J]. Artif Cells Nanomed Biotechnol, 2018, 46(7): 1331-1348.
- GUO M Y (郭明媛), ZHANG G H (张光华), WANG Z R (王子儒). Preparation and properties of coumarin-modified carbon quantum dot light stabilizer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(11): 1948-1955, 1973.
- LIM S Y, SHEN W, GAO Z Q. Carbon quantum dots and their applications[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(1): 362-381.
- ZHANG N (张娜), LYU Y J (吕艳军), YAO R Q (姚瑞清), *et al.*

- Study on optimization of nano-intelligent oil displacement agent to enhance oil recovery based on response surface method[J]. Energy Chemical Industry (能源化工), 2020, 41(6): 73-80.
- [34] WU Y N, TANG L S, CAO M J, *et al.* Facile and controllable synthesis of amino-modified carbon dots for efficient oil displacement[J]. Nano Research, 2022, 16(5): 6048-6056.
- [35] BARAGAU I A, LU Z, POWER N P, *et al.* Continuous hydrothermal flow synthesis of S-functionalised carbon quantum dots for enhanced oil recovery[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126631.
- [36] DING H N (丁宏娜), ZHANG J H (张继红), WANG Y N (王亚楠), *et al.* A coal-based carbon quantum dot oil displacement agent and its application in oil and gas exploitation: CN113528107A[P]. 2021-07-13.
- [37] LIU J M, SUN Y, WANG X L, *et al.* Carbon dot nanomaterials with high interfacial activity for unconventional reservoir development[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(8): 9305-9313.
- [38] CHEN G (陈港), LI F (李飞). Research progress of different kinds of viscosity reducers in viscosity reduction of heavy oil[J]. Contemporary Chemical Industry (当代化工), 2023, 52(5): 1181-1185, 1223.
- [39] LI X N, ZHANG F S, LIU G L. Review on new heavy oil viscosity reduction technologies[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022, 983(1): 012059.
- [40] KE H (柯辉). Study on the preparation and properties of Fe₃O₄-based heavy oil viscosity reducer[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2021.
- [41] TAN J, ZHANG J, LI W, *et al.* Synthesis of amphiphilic carbon quantum dots with phosphorescence properties and their multifunctional applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(42): 10146-10153.
- [42] WU Q, HOU X D, ZHANG X F, *et al.* Amphiphilic carbon quantum dots-functionalized silica stationary phase for reversed phase/hydrophilic interaction chromatography[J]. Talanta, 2021, 226: 122148.
- [43] CHOI Y, JO S, CHAE A, *et al.* Simple microwave-assisted synthesis of amphiphilic carbon quantum dots from A₃B₂ polyamidation monomer set[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(33): 27883-27893.
- [44] CARBALLO G V, HSU Y X, YANG H L, *et al.* Novel *in-situ* zwitterionization of carbon quantum dots on membrane surface for oil/water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 348: 127757.
- [45] LEI S J, ZENG M X, HUANG D L, *et al.* Synergistic high-flux oil-saltwater separation and membrane desalination with carbon quantum dots functionalized membrane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(16): 13708-13716.
- [46] PAN L (潘亮). Synthesis and corrosion inhibition of carbon quantum dots[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2022.
- [47] HOSSEINPOUR A, REZAEI A M, MIRZAEI M, *et al.* Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 23: 100994.
- [48] MADHI A. Smart epoxy/polyurethane/carbon quantum dots hybrid coatings: Synthesis and study of UV-shielding, viscoelastic, and anti-corrosive properties[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, 62(4): 403-418.
- [49] WANG X, LI C, ZHANG M, *et al.* A novel waterborne epoxy coating with anti-corrosion performance under harsh oxygen environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133156.
- [50] LYU Y Q, ZHAO W J, QIANG Y J, *et al.* Constructing the interface of g-C₃N₄/epoxy composites using carbon quantum dots to achieve self-repairing, early corrosion monitoring and superior anticorrosion performance[J]. Corrosion Science, 2023, 225: 111601.
- [51] ZHAO L N, QIU L, WANG Y Y, *et al.* Sustainable synthesis of carbon quantum dots with tailored surface functional groups from pomelo peel waste for inhibiting scale[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(21): e202104524.
- [52] HAO J, LI L Y, ZHAO W W, *et al.* Synthesis and application of CCQDs as a novel type of environmentally friendly scale inhibitor[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(9): 9277-9282.
- [53] ZHANG T T, ZHANG D Q, LIU D D, *et al.* Polyaspartic acid modified by fluorescent carbon quantum dots as an environmentally friendly scale inhibitor for calcium sulphate[J]. Desalination, 2024, 584: 117740.
- [54] NYHOLM N, ESPALLARGAS N. Functionalized carbon nanostructures as lubricant additives-A review[J]. Carbon, 2023, 201: 1200-1228.
- [55] KUMAR V B, SAHU A K, RAO K B S. Development of doped carbon quantum dot-based nanomaterials for lubricant additive application[J]. Lubricants, 2022, 10(7): 144.
- [56] TANG W W, ZHANG Z, LI Y F. Applications of carbon quantum dots in lubricant additives: A review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(21): 12061-12092.
- [57] SHANG W J, CAI T, ZHANG Y X, *et al.* Facile one pot pyrolysis synthesis of carbon quantum dots and graphene oxide nanomaterials: All carbon hybrids as eco-environmental lubricants for low friction and remarkable wear-resistance[J]. Tribology International, 2018, 118: 373-380.
- [58] WANG J H, LI X R, DENG Y Y, *et al.* Carbon quantum dots doped with silver as lubricating oil additive for enhancing tribological performance at various temperatures[J]. Applied Surface Science, 2022, 599: 154029.
- [59] LI J, WANG W, AN B L, *et al.* Luminescence color regulation of carbon quantum dots by surface modification[J]. Journal of Luminescence, 2022, 246: 118811.
- [60] JOHN V L, NAIR Y, VINOD T P. Doping and surface modification of carbon quantum dots for enhanced functionalities and related applications[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2021, 38(11): 2100170.
- [61] PAN J H, ZHENG Z Y, YANG J Y, *et al.* A novel and sensitive fluorescence sensor for glutathione detection by controlling the surface passivation degree of carbon quantum dots[J]. Talanta, 2017, 166: 1-7.
- [62] DIMOS K. Tuning carbon dots' optoelectronic properties with polymers[J]. Polymers, 2018, 10(12): 1312.
- [63] 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.
- [64] HOU X F, HU Y, WANG P, *et al.* Modified facile synthesis for quantitatively fluorescent carbon dots[J]. Carbon, 2017, 122: 389-394.
- [65] PHANG S J, TAN L L. Recent advances in carbon quantum dot (CQD)-based two dimensional materials for photocatalytic applications[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(21): 5882-5905.
- [66] DIMOS K. Carbon quantum dots: Surface passivation and functionalization[J]. Current Organic Chemistry, 2016, 20: 682-695.
- [67] CARDOSO M A, DUARTE A J, GONCALVES H M R. Carbon dots as reactive nitrogen species nanosensors[J]. Anal Chim Acta, 2022, 1202: 339654.
- [68] LIU R L, WU D Q, LIU S H, *et al.* An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2009, 48(25): 4598-4601.
- [69] MONDAL T K, KAPURIA A, MIAH M, *et al.* Solubility tuning of alkyl amine functionalized carbon quantum dots for selective detection of nitroexplosive[J]. Carbon, 2023, 209: 117972.
- [70] SOUSA H B A, MARTINS C S M, PRIOR J A V. You don't learn that in school: An updated practical guide to carbon quantum dots[J]. Nanomaterials, 2021, 11(3): 611.
- [71] DING C H, DENG Z Q, CHEN J C, *et al.* One-step microwave synthesis of N,S co-doped carbon dots from 1,6-hexanediamine dihydrochloride for cell imaging and ion detection[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 189: 110838.
- [72] GAO L F, WANG L D, KUKLIN A V, *et al.* A facile approach for elemental-doped carbon quantum dots and their application for efficient photodetectors[J]. Small, 2021, 17(52): e2105683.
- [73] WU M B, WANG Y, WU W T, *et al.* Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke[J]. Carbon, 2014, 78: 480-489.
- [74] HUANG P, XU S J, ZHANG M, *et al.* Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells[J]. Optical Materials, 2020, 110: 110535.
- [75] XIA C L, TAO S Y, ZHU S J, *et al.* Hydrothermal addition polymerization for ultrahigh-yield carbonized polymer dots with room temperature phosphorescence *via* nanocomposite[J]. Chemistry, 2018, 24(44): 11303-11308.
- [76] ZHAO X, WANG A L, GAO S L, *et al.* Enhancing photoluminescence of carbon quantum dots doped PVA films with randomly dispersed silica microspheres[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 5710.
- [77] GU J J, LI X L, HU D H, *et al.* Green synthesis of amphiphilic carbon dots from organic solvents: Application in fluorescent polymer composites and bio-imaging[J]. RSC Adv, 2018, 8(23): 12556-12561.