碳量子点/TiO_2 复合材料的制备及性能研究

李胜英 郭呈若 李富丽 陈慧文 王基成

(河池学院化学与生物工程学院,宜州 546300)

摘 要 以丙三醇为碳源采用一步微波法制备碳量子点(CQDs)溶液;以四氯化钛和硅酸钠为钛源和硅源用水解法制备二氧化钛(TiO_2)/二氧化硅(SiO_2),TiO_2/SiO_2 经强碱刻蚀后加入 CQDs 溶液进行真空复合制备 CQDs/TiO_2 复合材料。并对 CQDs/TiO_2 进行形貌结构表征,同时探讨 CQDs/TiO_2 在普通白炽灯照射下对亚甲基蓝的降解吸附效果。在普通白炽灯照射条件下,0.1g CQDs/TiO_2 对 25mL 20mg/L 的亚甲基蓝溶液吸附降解率达到 90.36%,比 TiO_2/SiO_2 和 TiO_2 的降解率分别提高 3.141 倍和 0.2261 倍。

关键词 二氧化钛,碳量子点,降解

Preparation and property of CQDs /TiO_2 composite

Li Shengying Guo Chengruo Li Fuli Chen Huiwen Wang Jicheng

(College of Chemical and Biological Engineering, Hechi University, Yizhou 546300)

Abstract Used glycerol as carbon source, carbon quantum dots' s solution(CQDs) was prepared by one-step microwave, and TiO_2/SiO_2 was prepared by hydrolysis with titanium and silicon source whose raw matetials were titanium tetrachloride and sodium silicate, at last CQDs/TiO_2 composite materials were prepared by reaction of TiO_2 which was etched by alkali and carbon quantum solution at vacuum. The morphology and structure of CQDs/TiO_2 were characterized, at the same time, the adsorption and degradation of CQDs/TiO_2 on the methylene blue under the irradiation of common incandescent lamp were investigated. The adsorption-degradation of methylene blue at 0.1g CQDs/TiO_2 on 25mL 20mg/L solution could reach to 90.36% under common incandescent lamp, which was increased by 3.141 times and 0.2261 times than that of original TiO_2/SiO_2 and TiO_2.

Key words titanium dioxide, carbon quantum dot, degradation

光催化氧化[1-3]处理污染物是一种新兴的颇有发展前途的技术,其中纳米二氧化钛(TiO_2)光催化应用技术工艺简单、成本低廉,利用自然光即可催化分解细菌和污染物,具有高催化活性、良好的化学稳定性和热稳定性、无二次污染、无刺激性和安全无毒等特点,且能长期有益于生态自然环境,是最具有开发前景的绿色环保催化剂之一[4]。由于 TiO_2 属于宽禁带半导体,对太阳光中紫外光的吸收利用率仅占 5%,使其在具体的应用中受到极大限制,因此通过改性来增强对可见光的光催化效率,包括非金属和金属元素的掺杂[5],以提高 TiO_2 光催化活性。

不同于传统的量子点[6-8],碳量子点(CQDs)带隙的吸收受量子限效应影响,其吸收覆盖了广泛的紫外/可见光谱范围,延伸到近红外,覆盖了太阳光谱的整个重要区域,有较宽的吸收光谱和较高的吸收系数,因此对光吸收有很好的转化效果[9-10]。Sk 等[11]证明了石墨烯量子点的荧光性是由于 sp^2 碳网络上的共 π 电子引起的,通过调节粒子尺寸、形状、原子掺杂和缺陷等让发射波长蓝移或红移,这为 CQDs 在光催化化领域的应用有很好的理论基础。Wang 等[12]研究表明氮(N),硫(S)共掺杂 CQDs 和 Jahan 等[13]采用硼(B)和 N 共修饰 CQDs 都能提高对太阳光的收集捕获能力和光催化活性。Ma 等[14]以葡萄糖和氨水在超声反应条件下一步合成 N 修饰的水溶性 CQDs,对比未修饰的 CQDs,可见光下对亚甲基蓝的光降解性有很大提高。Tyagi 等[15]采用柠檬皮通过水热法制备 CQDs,除修饰后用于铬(Cr^{6+})的检测外,还将 CQDs 固定在 TiO_2 薄膜上,在亚甲基蓝的降解实验中,其修饰后的光降解性是未修饰 2.5 倍以上。

基金项目:广西高校中青年教师基础能力提升项目(2018KY0504);广西高校微生物及植物资源开发利用重点实验室(2017HL001);2017 年自治区级大学生创新创业计划项目(201710605089)

作者简介:李胜英(1986-),女,硕士,讲师,主要从事环境化学与新材料研究。

本研究主要以四氯化钛为原料,丙三醇为 CQDs 碳源,制备 CQDs/TiO_2 复合材料,提高 CQDs/TiO_2 复合材料光催化降解染料污染物的性能。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

四氯化钛、硫酸铵、氢氧化钠、盐酸、亚甲基蓝、丙三醇、氨水、硅酸钠、无水乙醇,均为分析纯,光复精细化工研究所。

恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;真空管式炉(BTF-1500C 型),安徽贝意克设备技术有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型),上海凯朗越仪器设备厂;循环水真空泵(SHZ-D-Ⅲ型)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),上海予正仪器设备有限公司;美的微波炉(M1-211A 型),广东美的厨房电器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,NICOLET6700 型),美国赛默飞世尔公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Agilent/8453 型),安捷伦科技有限公司;差示量热分析仪(TG,TG/DTA6300 型),上海将来实验设备有限公司;电子显微镜(FEI Quanta 200FEG 型),荷兰飞利浦公司;X 射线衍射仪(XRD,MiniFlex600 型),深圳市莱雷科技发展有限公司;能谱仪(EDS,OXFORD INCA 250 型),英国 Oxford Instruments 公司。

1.2　样品的制备

1.2.1　TiO_2/SiO_2 的制备

称取 12.57g 硫酸铵加 10mL 蒸馏水溶解;加入 6mol/L 盐酸调节溶液 pH＝6;称取并加入 1.42g 硅酸钠;采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)在冰水浴条件下(＜4℃)强力搅拌逐滴快速加入 5mL 四氯化钛,混合反应后转至 95℃的恒温水浴 1h;恒温水浴结束后,称取浓氨水加入至 pH 约 6;陈化 12h;用蒸馏水过滤淋洗去除 Cl^- 离子;再用无水乙醇清洗,取沉淀物采用电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型,上海凯朗越仪器设备厂)烘干,放入坩埚,采用真空管式炉(BTF-1500C 型,安徽贝意克设备技术有限公司)600℃煅烧 2h,即制得 TiO_2/SiO_2。

1.2.2　CQDs/TiO_2 的制备

称取 1g TiO_2/SiO_2 加入 10mL 6mol/L 氢氧化钠,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,上海予正仪器设备有限公司)磁力搅拌刻蚀 2h;采用盐酸溶液中和清洗,采用电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型,上海凯朗越仪器设备厂)烘干后得 TiO_2 产品;将 10mL 丙三醇采用美的微波炉(M1-211A 型,广东美的厨房电器制造有限公司)调至中高火功率,反应 15min,冷却至室温,即制得 CQDs 溶液;将刻蚀好的 TiO_2 加入 CQDs 溶液,在室温条件下采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,上海予正仪器设备有限公司)磁力真空搅拌 4h;透析袋透析 24h;透析完成后,取出,采用电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型,上海凯朗越仪器设备厂)80℃恒温干燥,冷却至室温,即制得 CQDs/TiO_2。

1.3　样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用分子荧光仪(LS55 型,美国 PerkinElmer 公司)对 CQDs 水溶液的激发光谱进行测试,激发光 300nm～380nm,间隔 20nm。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Agilent/8453 型,安捷伦科技有限公司)对样品进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,NICOLET6700 型,美国赛默飞世尔公司)测试样品的吸收、透过光谱,扫描范围 400～4000cm^{-1}。采用差示量热分析仪(TG,TG/DTA6300 型,上海将来实验设备有限公司)测定样品的失重情况,温度范围 20～800℃,升温速率为 10℃/min。采用 X 射线衍射仪(XRD,MiniFlex600 型,深圳市莱雷科技发展有限公司)对不同成分修饰的样品进行测试。采用能谱仪(EDS,OXFORD INCA 250 型,英国 Oxford Instruments 公司)对样品表面元素进行测试。

吸附降解测试。称取 0.10g CQDs/TiO_2 加入 25mL 的 20mg/L 亚甲基蓝溶液,放置在普通白炽灯下进行吸附降解,测试 CQDs/TiO_2 对亚甲基蓝的吸附降解率。降解率计算见式(1)。

$$D=[1-(A\div A_0)]\times 100\% \quad (1)$$

式中,D 为降解率,%;A 为亚甲基蓝降解后溶液的吸光度;A_0 为亚甲基蓝初始溶液吸光度。

2　结果与讨论

2.1　SEM 分析

CQDs/TiO_2 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,经 CQDs 修饰的 CQDs/TiO_2 的团聚现象较弱,表面粗糙,呈球状颗粒。

2.2　FT-IR 分析

TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,TiO_2、SiO_2/TiO_2 和

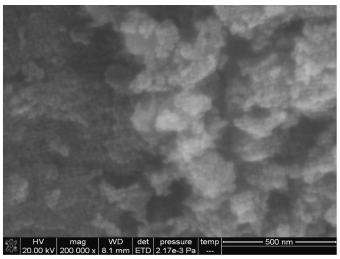

图 1 CQDs/TiO_2 的 SEM 图

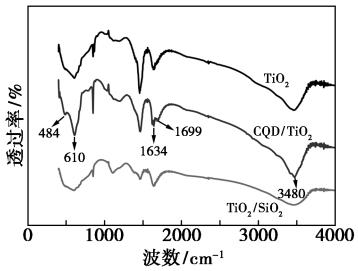

图 2 TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的 FT-IR 谱图

CQDs/TiO_2 的特征峰基本相同，峰位置在 3480cm^{-1}和 1634cm^{-1}处为—OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰，可能是因样品中游离水的存在，484cm^{-1}和 610cm^{-1}附近的峰一般被认为是 Ti—O 和 O—Ti—O 的拉伸与结合所引起[16]，而 CQDs/TiO_2 比 TiO_2、SiO_2//TiO_2 多了 1 个 1699cm^{-1}吸收峰，可能是因 CQDs 的存在引起的 C═C 伸缩振动峰。

2.3 热性能分析

TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的热重曲线见图 3。从图可以看出，TiO_2 在温度 600℃前失重率约 5%，在 600℃后的失重率约 3%，SiO_2/TiO_2 在温度 600℃前失重率约 5%，在 600℃后的失重率约 4%，2 种材料的失重率较接近，600℃后失重差别可能为 TiO_2 和 SiO_2 晶型转变而引起的失重所致；而经刻蚀加入 CQDs 后的 CQDs/TiO_2 在 600℃前失重率约 10%，而在 600℃后失重率约 3%，根据分析及对比，判断 600℃前的失重为碳点热解引起，在 600℃后出现的失重为 TiO_2 的晶型由锐钛型转为金红石型转变而出现的失重现象。

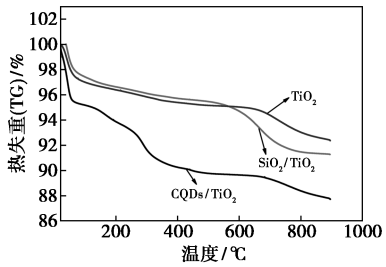

图 3 TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的热重曲线图

2.4 XRD 分析

TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出，不同成分修饰的样品在 2θ 为 25.46°、37.71°、48.07°、53.84°、55.13°、62.80°和 70.37°的位置出现多重衍射峰，对应正方晶系 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)和(220)晶面的衍射，其衍射数据与 CJPDS 卡 PDF＃73—1764 相符，说明制备的纳米 TiO_2 为典型的正方晶系锐钛矿型 TiO_2；而 CQDs/TiO_2 谱中未见有明显的复合碳点衍射角，而且衍射峰强度减弱，原因可能因碳点复合量较少导致。

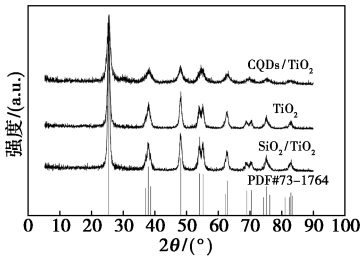

图 4 TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 的 XRD 谱图

2.5 元素含量分析

CQDs/TiO_2 元素含量数据见表 1。从表 1 可知，CQDs/TiO_2 含有 C、O、Ti、Si、Ca 和 Au 元素，Au 元素是因为 SEM 测试时喷金所引进，Si 是 SiO_2 作为模板剂引入的杂质元素，而极微量的 Ca 是由于样品原料杂质引入，C 的含量达 0.1520%(wt，质量分数)，说明 C 成功复合到 TiO_2 材料上。

表 1 CQDs/TiO_2 元素含量数据

元素	C	O	Ti	Au	Ca	Si
原子百分比/%	0.3900	58.67	36.83	0.7700	0.3400	3.010
质量百分比/%	0.1520	31.73	59.67	5.140	0.4559	2.857

2.6 光吸收性能分析

TiO_2、CQDs/TiO_2 的紫外漫反射曲线见图 5。从图可以看出，在 350nm 波长之前的 CQDs/TiO_2 光吸收性略低于 TiO_2，但在 400nm 波长以后，

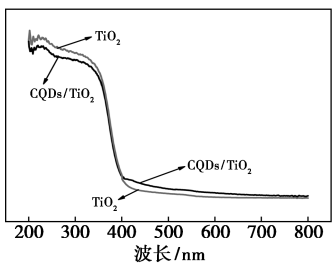

图 5 TiO_2、CQDs/TiO_2 的紫外漫反射曲线图

CQDs/TiO_2 光吸收性略高于 TiO_2。造成这个现象的主要原因是 CQDs 的加入虽不能提高在紫外光区的吸收性，但可以提高 CQDs/TiO_2 的可见光的吸收性。

2.7　吸附降解性能分析

在 CQDs/TiO_2 用量为 0.100g，25mL 20mg/L 亚甲基蓝溶液，普通白炽灯照射 4h 条件下，TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 对亚甲基蓝的吸附降解率见图 6。从图可以看出，在 0.100g CQDs/TiO_2，25mL 20mg/L 亚甲基蓝溶液，普通白炽灯照射 4h 条件下，TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 对亚甲基蓝的吸附降解率分别为 73.70%、21.82% 和 90.36%，CQDs/TiO_2 相对于 TiO_2 和 SiO_2/TiO_2 分别提高了 22.61%和 314.12%。研究结果表明；CQDs/TiO_2 经刻蚀和负载修饰 CQDs 后，材料的比表面积及对光的吸收降解性能得到增强，提高了 CQDs/TiO_2 对亚甲基蓝的光吸附降解性能。

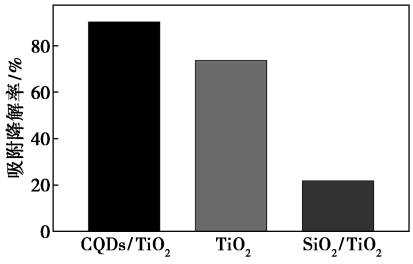

图 6　TiO_2、SiO_2/TiO_2 和 CQDs/TiO_2 对亚甲基蓝的吸附降解率图

3　结论

分别采用水热和微波法制备 SiO_2/TiO_2 和 CQDs，对 SiO_2/TiO_2 进行刻蚀、与 CQDs 进行真空复合制得 CQDs/TiO_2 复合材料。对未刻蚀 SiO_2/TiO_2 与刻蚀 TiO_2 和 CQDs/TiO_2 材料进行探究。在普通白炽灯光照条件下，0.1g CQDs/TiO_2 对 25mL 20mg/L 的亚甲基蓝溶液的降解率达到 90.36%。经刻蚀和负载修饰 CQDs 后，CQDs/TiO_2 的比表面积及对光的吸附降解性能得到增强，提高了对亚甲基蓝的光吸附降解性能。

参考文献

[1] Fujishima A，Honda K.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature，1972，238(5538)：37-38.

[2] 李铃.光催化氧化处理印染废水新进展[J].三峡环境与生态，2008，1(2)：34-37.

[3] 任小荣，柴锐，周祁雄.光催化氧化处理低浓度含醇废水实验[J].油气田环境保护，2012，22(5)：11-13，79.

[4] 阮继锋，李春喜，王子镐，等.TiO_2 纳米粒子制备及其光催化性能研究[J].北京化工大学学报，2002，29(3)：1-4.

[5] 陈孝云，陆东芳，张淑惠，等.SiO_2 负载氮掺杂 TiO_2 可见光响应光催化剂的制备及性能[J].无机化学学报，2012，28(2)：307-313.

[6] Wang W S，Wang D H，Qu W G，et al.Large ultrathin anatase TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity[J].J Phys Chem C，2012，116(37)：19893-19901.

[7] Li T Y，Tian B Z，Zhang J L，et al.Facile tailoring of anatase TiO_2 morphology by use of H_2O_2；from micro owers with dominant {101} facets to microspheres with exposed {001} facets[J].Ind Eng Chem Res，2013，52(20)：6704-6712.

[8] Wang W，Ni Y R，Xu Z Z.One-step uniformly hybrid carbom quantum dots with high-reactive TiO_2 for photocatalyticapplication[J].J Alloys Compd，2015，622：303-308.

[9] Fernando K A，Sahu S，Liu Y，et al.Carbon quantum dots and applications in photocatalitic energy conversion[J]. Applied Materials & Interfaces，2015，7(16)：8363-8376.

[10] Wang Y，Hu A.Carbon quantum dots：synthesis，properties and applications[J].J Mater Chem C，2014(34)：6921-6939.

[11] Sk M A，Ananthanarayanan A，Huang L，et al.Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots[J].Journal of Materials Chemistry C，2014，2(34)：6954-6960.

[12] Wang H X，Xiao J，Yang Z，et al.Rational design of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for efficient photoelectrical conversion applications[J].J Mater Chem A，2015，3：11287-11293.

[13] Jahan S，Mansoor F，Naz S，et al.Oxidative synthesis of highly fluorescent boron/nitrogen co-doped carbon nanodots enabling detection of photosensitizer and carcinogenic dye[J].Anal Chem，2013，85：10232-10239.

[14] Ma Z，Ming H，Huang H，et al.One-step ultrasonic synthesis of uorescent N-doped carbon dots from glocose and their visible-light sensitive photocatalytic ability[J].New J Chem，2012(4)：861-864.

[15] Tyagi A，Tripathi K M，Singh N，et al.Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel wast：applications in sensing and photocatalysis[J].RSC Adv，2016，6：72423-72432.

[16] 崔佳丽，高永华，高利珍.SDP 法制备碳纳米管-TiO_2 纳米复合光催化剂及降解喹啉[J].新型炭材料，2016，31(4)：399-406.

收稿日期：2017-10-09

修稿日期：2018-11-11