

碳点/TiO₂ 的制备及对亚甲基蓝的光催化性能

李胜英 陈慧文 苏 惠 苏志恒 冯建海*

(河池学院化学与生物工程学院, 宜州 546300)

摘 要 碱性条件下以葡萄糖为碳量子点源, 水热法制备碳量子点, 碳点与 TiO₂ 通过冷凝回流制备 TiO₂ 复合材料(CQDs/TiO₂), 通过分子荧光、扫描电镜等手段对碳点溶液和材料进行表征, 并研究 CQDs/TiO₂ 在紫外灯、白炽灯下不同时间、pH 下对亚甲基蓝的吸附降解性能及循环性能。结果表明: 通过分子荧光成功制备了碳点溶液; CQDs/TiO₂ 虽然在扫描电镜和 X 射线衍射中的形貌和结构与纯 TiO₂ 并无明显差异, 但其在红外谱图(1090 和 2354cm⁻¹)和热重(400~600℃)与纯 TiO₂ 相比均有差异, 在一定程度上证明了碳点成分的存在; 固体紫外漫反射结果显示在 200~800nm 波长下 CQDs/TiO₂ 材料对光的吸收都强于 TiO₂; CQDs/TiO₂ 在同种光源下对亚甲基蓝溶液的降解率都比纯 TiO₂ 的高, 且白炽灯效果要优于紫外灯; 材料对亚甲基蓝的降解率都随 pH 的增加而提高; CQDs/TiO₂ 在白炽灯下的循环性能较好。

关键词 TiO₂, 碳量子点, 光催化

Preparation of CQDs/TiO₂ and its photocatalytic activity for methylene blue

Li Shengying Chen Huiwen Su Hui Su Zhiheng Feng Jianhai

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

Abstract Carbon dots (CQDs)/TiO₂ composites were prepared by condensation reflux with TiO₂ and carbon quantum dots (CQDs) which were prepared by hydrothermal method at alkaline conditions, using glucose as carbon quantum dots' source. The carbon dots' solution and materials were characterized by molecular fluorescence and scanning electron microscopy. The adsorption and degradation of methylene blue by CQDs/TiO₂ at different pH, different time under ultraviolet lamp and white lamp were studied. The results showed that there was no significant difference between the morphology and structure of CQDs/TiO₂ in SEM and XRD, but the difference between CQDs/TiO₂ and pure TiO₂ in infrared spectra (1090cm⁻¹ and 2354cm⁻¹) and thermogravimetry (400~600℃) showed the existence of carbon dots components. The results of solid UV diffuse reflection showed that the light absorption of CQDs/TiO₂ was stronger than that of TiO₂ at 200~800nm wavelength. The degradation rate of CQDs/TiO₂ to methylene blue solution at the same light source was higher than that of pure TiO₂, and the effect of white lamp was better than that of UV lamp, and the degradation rate of methylene blue increased with the increase of pH value, the cycle performance of CQDs/TiO₂ at white light was better.

Key words TiO₂, carbon quantum dot, photocatalysis

TiO₂ 无毒, 且具有良好的紫外线吸收能力、较强的氧化还原能力、高的光催化效率、抗化学和光腐蚀等优点, 已成为目前最有前景的光催化材料^[1-2]。但纯 TiO₂ 光催化剂存在吸附能力差、对太阳光的利用效率低, 不能吸收利用可见光和光生载流子易复合等不足, 因此可以对 TiO₂ 进行改性以提高其

可见光催化活性^[3-6]。碳量子点(CQDs)可在可见光的激发下发射荧光, 具有光致发光效应, 同时由于量子尺寸效应, CQDs 具有较高的量子效率, 可以高效地产生电子空穴对, 且易于修饰化, 还有较好的转换发光以及半导体性质, 是一种与半导体量子点具有相似光学性能的环境友好型荧光纳米材料, 因此碳

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); 2018 年自治区级大学生创新创业计划项目(201810605083)

作者简介: 李胜英(1986-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料化学和环境治理。

联系人: 冯建海(1985-), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料化学和环境治理。

量子点在光催化领域中也具有广阔的应用前景^[7-9]。石鑫等^[9]和 Sun 等^[10]都研究了碳点与 TiO₂ 复合的光催化材料,其光催化效率高于纯 TiO₂;Li 等^[11]利用静电纺丝技术合成碳量子点 TiO₂ 纳米纤维,在可见光催化降解罗丹明 B 的实验中,复合材料降解效率优于纯 TiO₂。Wang 等^[12]以聚苯乙烯微球为模板剂和 C 源,先后负载上 TiO₂ 和 NiO,制备碳点协同的介孔 NiO/TiO₂ 混合材料,其对罗丹明、甲基蓝、和苯酚有很强的催化活性。

本研究以钛酸四丁酯为钛源,碱性条件下以葡萄糖为碳量子碳源,水热法制备碳量子点(CQDs),碳点与 TiO₂ 通过冷凝回流制备得到 TiO₂ 复合材料即 CQDs/TiO₂ 材料,探讨如何提高 CQDs/TiO₂ 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

钛酸四丁酯、氢氧化钠、硝酸、亚甲基蓝、无水乙醇、葡萄糖、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),均为分析纯,光复精细化工研究所。

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;电子天平(FA1004B 型),上海越平科学仪器有限公司;数显 pH 计(pHS-25 型),上海精密科学仪器有限公司;氙灯模拟日光光源(SQ-GX300/300UVX 型),北京三洽科技有限公司;傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国赛默飞世尔公司;紫外-可见分光光度计(Agilent/8453 型),安捷伦科技有限公司;差热分析仪(TG/DTG, 6300 型),日本精工株式会社;扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200FEG 型),荷兰飞利浦公司;分子荧光仪(LS55 型),美国 PerkinElmer 公司;X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600 型),日本理学公司;固体紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, Agilent Cary 5000 型),美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TiO₂ 的制备

采用水解法制备:移取 10mL 钛酸四丁酯加入 50mL 无水乙醇超声分散 15min,形成溶液 a;30mL 蒸馏水加 0.01g CTAB,用稀硝酸调节溶液 pH=2,形成溶液 b;将 b 逐滴加入到 a 中,并 70℃ 水浴加热,期间不断高速搅拌 3h;陈化 3.5h;用蒸馏水过滤

淋洗去除杂质离子,洗涤至中性,沉淀物放入干燥箱烘干后,放入马弗炉中 500℃ 焙烧 3h,冷却后将固体碾细。

1.2.2 碳量子点(CQDs)的制备

称取 0.5g 葡萄糖并加入 80mL 蒸馏水,搅拌混合均匀,溶液用氢氧化钠溶液调节 pH=9.8,放入反应釜 180℃ 高温反应 12h,冷却后用微孔过滤膜过滤杂质,用透析袋透析 24h 得到碳量子点溶液。

1.2.3 CQDs/TiO₂ 的制备

将 CQDs 溶液与水解法制备出的 TiO₂ 混合均匀后,在 80℃ 下冷凝回流 4h,期间不断搅拌充分反应,反应结束后烘干即可。

1.2.4 吸附降解性能测试

吸附降解方法:称取 0.10g 碳点材料于烧杯中,加入 20mL 10mg/L 亚甲基蓝溶液,分别放置在模拟紫外灯($\lambda=365\text{nm}$)和白炽灯($\lambda\geq 400\text{nm}$)照射下进行吸附降解,并分别探讨不同时间, pH 条件下的吸附降解效率,采用紫外-可见分光光度计测定吸附降解后溶液的吸光度,并按式(1)计算降解率。

$$D = [1 - (A_t/A_0)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率, %; A_t 为 t 时刻下亚甲基蓝溶液的吸光度; A_0 为亚甲基蓝初始溶液吸光度。

1.2.5 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的循环性能测试

材料进行吸附降解实验后,将吸附后的材料抽滤后直接用 pH=5 的 HCl 浸泡 1h 后再抽滤,洗去杂质烘干,进行下一次吸附降解实验。

1.2.6 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的表征

在室温下,利用荧光光谱仪测试碳量子点水溶液的激发光谱,激发光从 380~480nm,间隔 20nm 测试,测定其荧光光谱;采用紫外-可见分光光度计测试 CQDs 溶液的紫外光谱以及测试碳点材料的吸附降解性能;利用 SEM 观察 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 碳点材料的形貌;采用 FT-IR 比较 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 碳点材料的结构变化情况,溴化钾压片,扫描范围 400~4000cm⁻¹;采用 TG 测定碳点材料的失重情况,测定的温度范围为 30~800℃,升温速率为 10℃/min;采用 XRD 对材料进行结构分析;采用 UV-Vis DRS 测试样品的紫外-可见光谱, BaSO₄ 作空白, 200~800nm。

2 结果与讨论

2.1 CQDs 的光学性质分析

图 1 为 CQDs 溶液的紫外-可见光谱图。由图可知,碳点溶液的吸收波长在紫外区,但此区域并

没有明显的吸收峰,表明碳点不存在芳香的 π 系统等^[13-14]。

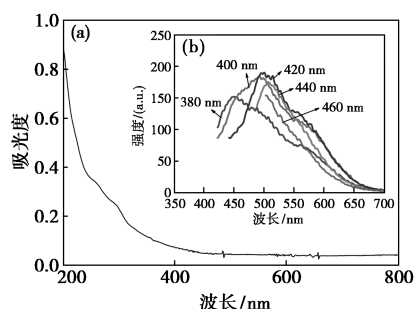


图 1 CQDs 溶液的紫外-可见光谱图
(插图为荧光发射光谱图)

图 1 插图为 CQDs/TiO₂ 荧光发射光谱图。由图可知,碳点溶液的荧光激发波长最佳激发波长为 420 nm,当激发波长由 380 nm 增加到 480 nm 时,发射波长由 450 nm 红移至 505 nm,荧光强度先增大后减小,当激发波长为 420 nm 时,荧光强度达到最大,合成的 CQDs 溶液的荧光发射峰具有激发波长依赖性。这种现象与大多数文献报道相一致,研究人员普遍认为可能与碳点的尺寸和不同的表面态有关^[15];实验还发现碳点溶液在白炽灯下呈淡棕色,在 365 nm 紫外灯下呈明亮蓝色。

2.2 CQDs/TiO₂ 的结构形貌分析

2.2.1 SEM 分析

图 2 为 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的 SEM 图。由图可知,两种材料的团聚现象都较为严重,原因可能是其纳米材料表面含有大量羟基,易形成较大的团聚颗粒。

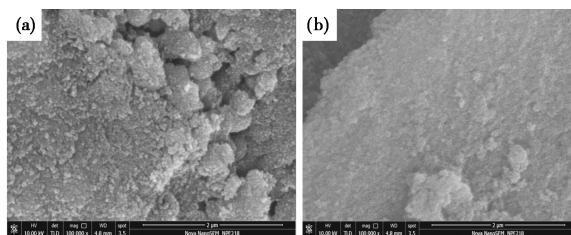


图 2 TiO₂ (a) 和 CQDs/TiO₂ (b) 的 SEM 图

2.2.2 FT-IR 分析

图 3 为 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的 FT-IR 谱图。由图可知,CQDs/TiO₂ 材料在 608 cm⁻¹ 对应 Ti—O—Ti 键的伸缩振动峰,1630 cm⁻¹ 处的吸收峰对应着 TiO₂ 材料自身丰富的表面·OH 的收缩和弯曲振动峰^[16];3440 cm⁻¹ 对应材料表面吸附水的一OH 伸缩振动峰;相比 TiO₂,CQDs/TiO₂ 在 1090 cm⁻¹ 多了一个特征峰,对应 C—O—C 的对称伸缩振动

峰,而 CQDs/TiO₂ 在 2354 cm⁻¹ 处的特征峰强度明显强于 TiO₂;因此,碳点很可能复合到 TiO₂ 材料上。

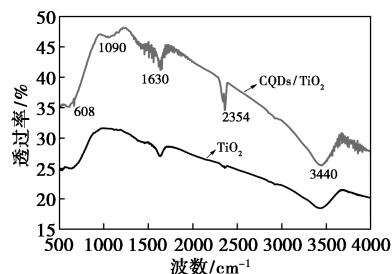


图 3 TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的 FT-IR 谱图

2.2.3 TG 分析

TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的 TG-DTG 曲线见图 4。由图可知,纯 TiO₂ 在 300℃ 前失重比例约为 3.440%,主要是材料吸附水和材料表面·OH 等官能团所致;300~600℃ 之间,材料失重为 1.599%,主要是材料晶型转变所致;而 CQDs/TiO₂ 在 300℃ 前失重比例约为 3.510%,300~600℃ 之间,材料失重为 4.240%,失重更为明显,同时 DTG 曲线上 400~600℃ 之间多了一个明显的放热峰,根据材料的制备过程,造成两个材料在 300~600℃ 之间热重数据有明显差异的原因是 CQDs/TiO₂ 中存在 CQDs;在 600℃ 后出现的失重比例约为 0.366%。综上,进一步证明 CQDs/TiO₂ 存在碳点成分。

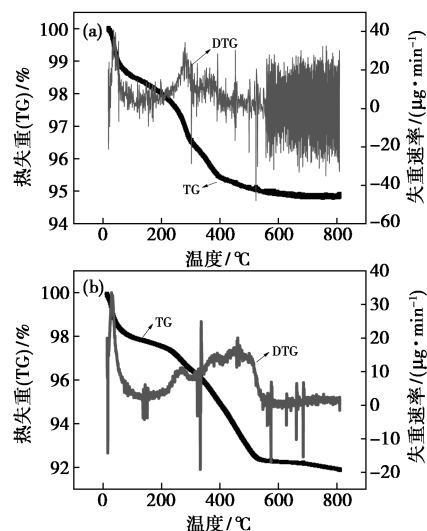


图 4 TiO₂ (a) 和 CQDs/TiO₂ (b) 的 TG-DTG 曲线图

2.2.4 XRD 分析

TiO₂ 和 CQDs/TiO₂ 的 XRD 谱图见图 5。由图可知,TiO₂ 在 $2\theta = 25.3^\circ, 36.2^\circ, 48.0^\circ, 54.5^\circ, 55.2^\circ$ 和 63.6° 出现衍射峰,分别对应锐钛矿相 TiO₂

的(210)、(102)、(321)、(131)、(421)和(521)晶面的衍射,其衍射数据与PDF#65-2448相符,说明制备的纳米TiO₂为典型的锐钛矿型TiO₂;另外,CQDs/TiO₂也出现了锐钛矿相应的特征峰,说明CQDs/TiO₂保持了锐钛矿的晶型结构,但图中并未出现明显的复合碳点特征衍射峰,原因可能为碳点复合量较少,使得XRD分析未能检测出碳点的衍射峰。

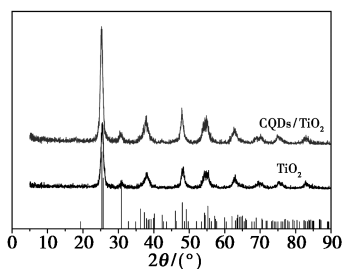


图5 TiO₂和CQDs/TiO₂的XRD谱图

2.2.5 UV-Vis DRS 分析

TiO₂和CQDs/TiO₂的UV-Vis DRS谱图见图6。由图可知,TiO₂只在紫外区有强吸收,光吸收截止波长小于400nm,在可见光区下几乎没有吸收,对比CQDs/TiO₂,其吸收边明显红移,其在可见光区下,对光的吸收明显增强,说明CQDs对把材料的光吸收区从紫外区扩展到可见光区起到了非常重要的作用^[17]。

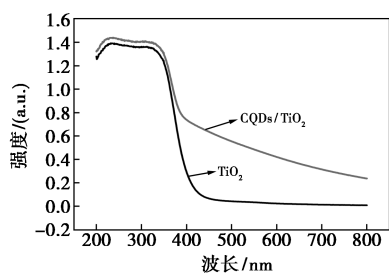


图6 TiO₂和CQDs/TiO₂的UV-Vis DRS谱图

2.3 CQDs/TiO₂ 的吸附降解性能研究

2.3.1 时间和 pH 对 CQDs/TiO₂ 吸附降解率的影响

时间和pH对CQDs/TiO₂吸附降解率的影响见图7。由图7(a)可知,前0.5h的吸附作用较为一致,随着光照时间的增加,90min后,CQDs/TiO₂在白炽灯和紫外灯下的降解率分别为75.26%和65.77%,而TiO₂在相应情况下的降解率分别为51.66%和61.75%。因此,CQDs/TiO₂在同种光源下的降解效果都优于纯TiO₂,且白炽灯效果要优于紫外灯。另外TiO₂在紫外灯下的降解效果优于

白炽灯,这跟UV-Vis DRS分析结果较为一致,可能是CQDs的存在提高了基底材料对白光源下的吸收与转换^[18-19]。

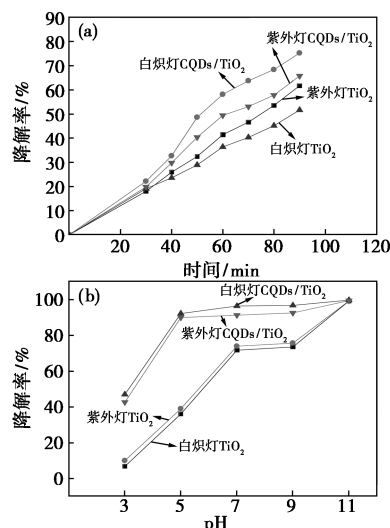


图7 时间(a)和pH(b)对CQDs/TiO₂ 吸附降解率的影响

由图7(b)可知,CQDs/TiO₂比TiO₂在同一光照条件下(pH=11例外)的降解率都高,且同一pH下在白炽灯下的降解率略好于紫外灯下;但同一pH下,TiO₂在紫外灯下的降解率略好于白炽灯下,这与图7(a)结果一致。两种材料随pH的增加,降解率都提高。不同的pH环境会影响CQDs/TiO₂的吸附降解性能,且在碱性条件下会有利于提高CQDs/TiO₂的吸附降解性能。因为在碱性条件下增加了OH⁻的浓度,材料表面被光激发的空穴能更快速地将OH⁻和H₂O氧化成更多的氢氧自由基(·OH),有利于光催化反应的进行。

2.3.2 CQDs/TiO₂ 的循环性能分析

TiO₂和CQDs/TiO₂的循环性能变化趋势见图8。由图可知,TiO₂和CQDs/TiO₂在亚甲基蓝溶液中不管是在白炽灯还是紫外灯下的降解效果都随着循环次数的增多而下降,但CQDs/TiO₂在白炽光下的吸附降解率高于紫外条件或TiO₂的,循环性能较好。

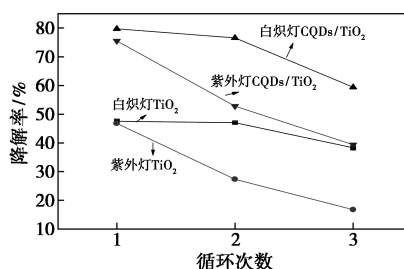


图8 TiO₂和CQDs/TiO₂的循环性能变化趋势图

3 结论

以葡萄糖为碳源,在微碱性条件 180℃ 下水热反应 12h 制备碳点溶液,并与 TiO_2 复合制备 CQDs/ TiO_2 。通过分子荧光、FT-IR 和 TG 等测试对碳点溶液及材料进行结构形貌表征,实验发现所制碳点溶液在紫外灯下呈明亮蓝色,最佳激发波长为 420nm;CQDs/ TiO_2 虽然在 SEM 和 XRD 中形貌和结构与纯 TiO_2 并无明显差异,但其在 FT-IR 谱图(1090cm^{-1} 和 2354cm^{-1})和热重($400\sim 600^\circ\text{C}$ 区间)与 TiO_2 谱图上的差异,一定程度证明碳点成分的存在;固体紫外漫反射结果显示在 $200\sim 800\text{nm}$ 波长下 CQDs/ TiO_2 对光的吸收都强于 TiO_2 ;由对亚甲基蓝吸附降解的相关实验得知, TiO_2 在紫外灯下的降解效果要优于白炽灯下,而 CQDs/ TiO_2 在同种光源下的降解效果都好于 TiO_2 ,且白炽灯效果要优于紫外灯;不同 pH 下,pH 为酸性时材料的吸附降解率受到抑制,随 pH 增加, TiO_2 和 CQDs/ TiO_2 的降解率都提高;循环性能实验中,CQDs/ TiO_2 在白炽光下的循环性能较好。

参考文献

- [1] Li H P, Zhu Y H, Cao H M, et al. Preparation and characterization of photocatalytic carbon dots-sensitized electrospun titania nanostructured fibers[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 232-237.
- [2] Wang M, Sun L, Lin Z, et al. p-n heterojunction photoelectrodes composed of Cu_2O -loaded TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities[J]. Energy Environ Sci, 2016(4): 1211-1220.
- [3] 张钱新,王枫亮,谢治杰,等.掺 N 碳量子点负载于 TiO_2 的复合催化剂光解甲芬那酸研究[J].中国环境科学,2017,37(8): 2930-2940.
- [4] Janjira S, Khanitta H, Sayan P. High photocatalytic activity of F- TiO_2 on activated carbon[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(5): 6495-6501.
- [5] Julián A, Rengifo H, Mirta B, et al. TiO_2 modified with polyoxotungstates should induce visible-light absorption and high photocatalytic activity through the formation of surface complexes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 189: 99-109.
- [6] Vipul S, Suneel K, Venkata K. Shape selective Au- TiO_2 nanocomposites for photocatalytic applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2016, 3(6): 1939-1948.
- [7] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photo luminescence[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [8] 孙英祥,孙相宝,何志伟,等.桃花水热法一步合成水溶性荧光碳点[J].材料科学与工程学报,2014,32(3): 393-397.
- [9] 石鑫,徐建萍,李霖霖,等.碳量子点负载 TiO_2 纳米棒阵列的光电化学性能[J].发光学报,2015,36(8): 898-905.
- [10] Sun M X, Ma X Q, Chen Xi, et al. A nanocomposite of carbon quantum dots and TiO_2 nanotube arrays: enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties[J]. RSC Adv, 2014, 4: 1120-1127.
- [11] Li H P, Zhu Y H, Cao H M, et al. Preparation and characterization of photocatalytic carbon dots-sensitized electrospun titania nanostructured fibers[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 232-237.
- [12] Wang M, Han J, Hu Y, et al. Carbon-Incorporated NiO/TiO_2 mesoporous shells with p-n heterojunctions for efficient visible light photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(43): 29511-29521.
- [13] Li H, He X, Liu Y, et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties[J]. Carbon, 2011, 49(2): 605-609.
- [14] 张静,江玉亮,程钰,等.微波法制备丙三醇碳量子点并用作 Fe^{3+} 探针[J].高等学校化学学报,2016,37(1): 54-58.
- [12] Zhang R, Chen W. Nitrogen-doped carbon quantum dots: facile synthesis and application as a "turn-off" fluorescent probe for detection of Hg^{2+} ions[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 55: 83-90.
- [16] 张钱新,王枫亮,谢治杰,等.掺 N 碳量子点负载于 TiO_2 的复合催化剂光解甲芬那酸研究[J].中国环境科学,2017,37(8): 2930-2940.
- [17] Li Y, Liu Zh M, Wu Y Ch, et al. Carbon dots- TiO_2 nanosheets composites for photoreduction of Cr(VI) under sunlight illumination: favorable role of carbon dots[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 508-517.
- [18] Zhang B, Halidan M, Zhang D D, et al. Preparation of coal-based C-Dots/ TiO_2 and its visible-light photocatalytic characteristics for degradation of pulping black liquor[J]. Journal of photochemistry and photobiology A-Chemistry, 2017, 345: 54-62.
- [19] Li Y R, Liu Z M, Wu Y C, et al. Carbon dots- TiO_2 nanosheets composites for photoreduction of Cr(VI) under sunlight illumination: Favorable role of carbon dots[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 224: 508-517.

收稿日期:2018-05-15

修稿日期:2018-07-04