

以污泥为基质的碳量子点的制备及表征

张婷婷 张家乐 薛少宸 单凤君

(辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州 121000)

摘 要 以污泥作为基质,经高温碳化后利用乙酸/过氧化氢(HAc/H₂O₂)氧化法制备碳量子点。通过荧光光谱仪和紫外-可见分光光度计对制备的碳量子点进行表征。结果表明:碳量子点在激发波长为 320nm 时荧光强度最高,达到 9999,可与传统石墨粉、碳棒为基质制备的碳量子点相媲美,并且在波长 320nm 和 400nm 处有明显的紫外吸收峰。傅里叶变换红外光谱分析表明,碳量子点表面含有丰富的含氧官能团,有利于其进一步功能化。以污泥为基质、采用 HAc/H₂O₂ 氧化法制备的碳量子点具有较高的应用潜力,能够为污泥的资源化利用开辟新途径。

关键词 污泥,碳量子点,化学氧化法

Preparation and characterization of CQDs based on sludge

Zhang Tingting Zhang Jiale Xue Shaochen Shan Fengjun

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology,
Jinzhou 121000)

Abstract Sludges were used as substrate to prepared carbon quantum dots (CQDs). After high temperature carbonization of sludges, CQDs were prepared by HAc/H₂O₂ oxidation method. CQDs were characterized by photoluminescence spectra (PL) and UV-visible spectroscopy (UV-Vis). The results shown that the fluorescence intensity of CQDs was the highest with the excitation wavelength 320nm, reached 9999. It had UV-Vis spectrums at 320nm and 400nm, respectively. The fluorescence property of CQDs can rival that of traditional CQDs which prepared with graphite powder and carbon rods. The fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) results shown that there were some oxygen-containing functional groups on CQDs surface. That was conducive to the further functionalization of CQDs. This indicated that CQDs prepared with sludge had high application potential. It provided a new developing orientation on the resource utilization of sludge.

Key words sludge, carbon quantum dots, chemical oxidation method

城市污水处理厂的污泥是指处理污水所产生的固态、半固态及液态的废弃物,含有大量的有机物、丰富的氮磷等营养物、重金属以及致病菌和病原菌等^[1],其最终处置方式主要是土地填埋、土地利用、建材制造及其他资源化利用^[2]。传统的土地填埋会使水质恶化,污染土壤和农作物,进而危害人体健康。污泥的处置已经成为一个世界性的社会和环境问题。近年来,随着我国污水处理能力的快速提高,污泥产量同步大幅增加。据统计 2016 年全国污泥处理能力约为 1300 万 t,全国污泥处理率仅仅达到 33%,有 67% 的污泥没有得到无害化处置^[3],因此寻找符合减量化、无害化、资源化利用原则的污泥处置方法刻不容缓。

碳量子点泛指粒径小于 10nm、具有石墨晶型

或类金刚石结构的新型荧光碳纳米材料,是以碳为基本骨架、表面含有大量含氧基团的单分散类球形纳米颗粒^[4-5]。碳量子点不仅具有传统半导体量子点的优良光学性能,而且还弥补了该材料在细胞毒性、环境及生物危害性等方面的不足。除此之外,碳量子点还因具有良好的水溶性、化学稳定性及耐光漂白、易于表面功能化和大规模制备等特点,在体内活体生物成像、荧光标记、药物传输、环境金属离子荧光探针、有机污染物降解、光解水制氢光催化剂及生物传感器和光电器件等方面具有重要的应用潜力,备受研究者青睐^[6-13]。

目前,制备碳量子点的方法很多,如化学氧化法、电化学剥离法、水热法等。乙酸/过氧化氢(HAc/H₂O₂)氧化法是化学氧化法的一种,是指无

基金项目:辽宁省教育厅高校基本科研项目(JQL201715403);工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金(KLIEEE-16-07)

作者简介:张婷婷(1985-),女,讲师,研究方向为固体废弃物资源化利用。

论哪种方法制备碳量子点都需要碳源。传统碳源有石墨、石墨烯、碳纳米管以及各种有机试剂(葡萄糖、抗坏血酸等)。近年来,以有机废弃物为碳源制备碳量子点受到研究人员广泛关注,已成功用于制备碳量子点的废弃物有柠檬酸^[14]、蜡烛灰^[15]、橘子汁^[16]、西瓜皮^[17]等。

污泥含有丰富的有机质,能够为碳量子点的制备提供所需碳源。本研究以污泥作为基质制备碳量子点,以期污泥资源化利用开辟新途径。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

实验用污泥取自辽宁省锦州市北控水务有限公司。

过氧化氢(H_2O_2 , 质量分数 30%)、氢氧化钠(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;乙酸(HAc),分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司。

电子天平(JM2002 型),余姚纪铭称重校验设备有限公司;机械超声波清洗机(410T 型),深圳市洁拓超声波清洗设备有限公司;循环水真空泵(SHZ-DⅢ型),巩义市予华仪器责任有限公司;离心机(TG16-WS 型),上海浦东物理光学仪器厂;拉曼光谱仪(Renishaw inVia 型),英国雷尼绍公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TNZ1-IR200 型),天津港东科技发展股份有限公司;荧光分光光度计(PL, F-4500 型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2450 型),北京京科瑞达科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 污泥的预处理

将污泥于 500°C 高温碳化 2h, 得到黑色固体。

1.2.2 碳量子点的制备

取 0.6g 黑色固体置于 250mL 圆底烧瓶中, 加入 80mL HAc 和 160mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 超声 30min, 于 100°C 加热回流 12h, 冷却。将溶液过滤, 除去大颗粒杂质和未反应完全的碳颗粒。以 12000r/min 转速离心 30min, 将上清液透析 24h, 得到碳量子点。

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱分析

图 1 为预处理后污泥的拉曼光谱谱图。从图可以看出: 经过高温碳化处理后, 污泥中同时含有 D 峰(1363cm^{-1})和 G 峰(1585cm^{-1}); D 峰表示材料

中的无定型碳, 是由污泥中的 $\text{C}=\text{C}$ 无序振动和缺陷引起的; G 峰表示结晶型碳, 代表碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。从图还可以看出, 预处理后污泥的主要成分为碳, 且 D 峰与 G 峰的强度比略小于 1, G 峰峰形更尖锐, 说明预处理后的污泥缺陷较少, 结晶度更高, 适合作为碳量子点的基质。

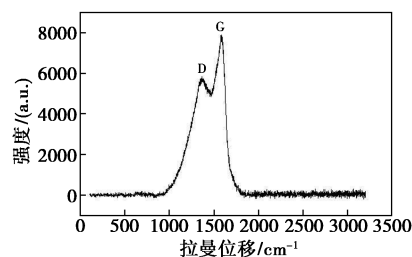


图 1 预处理后污泥的拉曼光谱谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为碳量子点的 FT-IR 谱图。从图可以看出: 3749cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 2993cm^{-1} 附近为 $-\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; 1573cm^{-1} 附近为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1421cm^{-1} 附近为 $-\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰; 1007cm^{-1} 和 1047cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰^[18]。说明制备的碳量子点表面含有大量的羟基和羧基等含氧官能团, 使其具有良好的可修饰性。

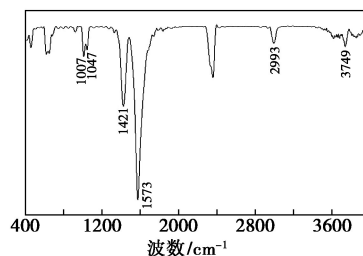


图 2 碳量子点的 FT-IR 谱图

2.3 PL 分析

在激发波长分别为 300nm、320nm、340nm、360nm、380nm、400nm 和 420nm 条件下, 利用荧光分光光度计测量的碳量子点的 PL 谱图见图 3。由图可以看出: 在激发波长为 300nm 和 320nm 时, 碳量子点的荧光强度达到最高, 分别为 9900 和 9999; 在不同的激发波长下, 碳量子点荧光发射峰的强度不同。激发波长从 300nm 到 420nm 发生改变时, 对应的荧光发射峰位置略有偏移, 说明所制备的碳量子点的激发光波长范围很宽, 并且具有一定的斯托克斯位移, 能够有效避免发射光谱与激发光谱的重叠。

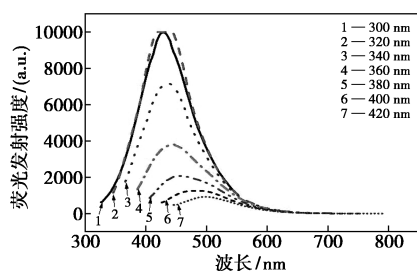


图3 激发波长不同条件下碳量子点的 PL 谱图

2.4 UV-Vis 分析

图4为碳量子点的UV-Vis谱图。由图可以看出,在波长320nm和400nm处有明显的紫外吸收峰。这些特征表现与文献[19]报道的碳量子点特征一致。

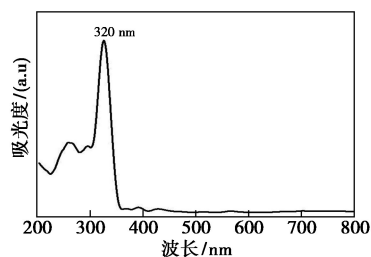


图4 碳量子点的UV-Vis谱图

3 结论

以经过高温碳化处理的污泥为基质,利用HAc/H₂O₂氧化法成功制备碳量子点。荧光光谱及紫外-可见吸收光谱表征结果表明,制备的碳量子点在激发波长为320nm时荧光强度最高,达到9999,可与以传统石墨粉、碳棒为基质制备的碳量子点相媲美^[20],碳量子点在波长320nm和400nm处出现明显的紫外吸收峰。傅里叶变换红外光谱分析表明碳量子点表面含有丰富的含氧官能团(如羟基和羧基等),有利于其进一步功能化,制备的碳量子点具有潜在的应用前景。

[致谢:感谢辽宁省教育厅高校基本科研项目(JQL201715403)和工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金(KLIEEE-16-07)的资助。]

参考文献

- [1] 查湘义.浅谈我国污水处理厂污泥利用现状[J].农业科技与信息,2016(22):47-48.
- [2] 朱玉珍,潘悛.我国城市污泥处理现状及资源化简述[J].山东工业技术,2018,19(211):245.
- [3] 胡春云,陈鹏,吴家桦,等.城市污泥处理处置技术现状及展望[J].东方电气评论,2018,32(127):16-19.
- [4] Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots synthesis properties and

applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2 (34):6921-6939.

- [5] Li S, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1):362-381.
- [6] Li H, Kang Z, Liu Y, et al. Carbon nanodots synthesis properties and applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(46):24230-24253.
- [7] Luo P, Yang F, Yang S, et al. Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues[J]. RSC Advances, 2014, 4(21):10791-10807.
- [8] Zhao Qiaoling, Zhang Zhiling, Huang Bihai, et al. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite[J]. Chemical Communications, 2008, 41:5116-5118.
- [9] Chen Guanxiong, Wu Shulin, Hui Liwei, et al. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes[J]. Scientific Reports, 2016, 6:19028-19037.
- [10] Shiral Fernando K A, Sushant Sahu, Liu Yamin, et al. Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:8363-8376.
- [11] Li Chenxiong, Yu Chao, Wang Caifeng, et al. Facile plasma-induced fabrication of fluorescent carbon dots toward high-performance white LEDs[J]. J Mater Sci, 2013, 48:6307-6311.
- [12] Nargish Parvin, Tapas Manda K, Dually Emissive P. N-Co-doped carbon dots for fluorescent and photoacoustic tissue imaging in living mice[J]. Microchim Acta, 2017, 184:1117-1125.
- [13] Zhang Tingting, Zhao Huimin, Fan Xinfei, et al. Electrochemiluminescence immunosensor for highly sensitive detection of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine based on carbon quantum dot coated Au/SiO₂ core-shell nanoparticles[J]. Talanta, 2015, 131:379-385.
- [14] 武仪,张海容.微波法一步合成柠檬酸碳量子点及其分析应用[J].化工时刊,2018,32(1):5-8.
- [15] Zhao H X, Liu L Q, Liu D Z, et al. Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off-on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots[J]. Chemical Communications, 2011, 47(9):2604-2606.
- [16] Zhu S, Meng Q, Wang L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 125 (14):4045-4049.
- [17] Zhou J J, Sheng Z, Han H, et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source[J]. Materials Letters, 2012, 66(1):222-224.
- [18] 莫测辉,蔡全英,王江海.城市污泥在矿山废弃地复垦的应用探讨[J].生态学杂志,2001,20(2):44-47.
- [19] 卢庆.碳量子点的制备及其在环境与生物分析中的应用[D].镇江:江苏大学,2016.
- [20] 吴鹏飞,敖燕辉,王沛芳,等.碳量子点的合成和应用[J].材料导报,2016,30(7):30-35.

收稿日期:2019-01-28

修稿日期:2020-02-27