

基于碳量子点的 TiO_2 改性及降解污染物性能

姜婷婷¹, 石 勇², 柯 军^{2,3}, 许开立¹

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024; 3. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法合成掺入碳量子点(CQDs)的 TiO_2 纳米复合光催化剂, 通过荧光光谱、紫外-可见吸收光谱、X射线衍射、扫描电镜等进行表征, 并在可见光下降解亚甲基蓝(MB)染料溶液以评价其光催化性能。研究表明, CQDs 具备上转换荧光特性, 掺入 CQDs 的 TiO_2 样品可见光响应明显提升。水热法 180 °C 下反应 6 h 制备的 CQDs, 其溶液加入量为 10 mL 时 TiO_2 /CQDs 样品光催化活性最高, 115 min 后 MB 的降解率达 80%。 TiO_2 /CQDs 样品主要以锐钛矿相存在, 颗粒呈球形, 比表面积高达 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关 键 词: TiO_2 ; 碳量子点; 溶胶-凝胶法; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号: X 70

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)01-0138-05

TiO_2 Photocatalyst Modified by Carbon Quantum Dots and Its Activity in Pollutants Degradation

JIANG Ting-ting¹, SHI Yong², KE Jun^{2,3}, XU Kai-li¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Environment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China. Corresponding author: SHI Yong, E-mail: sys-99@163.com)

Abstract: The nanocomposite photocatalyst TiO_2 modified by carbon quantum dots(CQDs) was first prepared by sol-gel method and represented by fluorescence spectra, UV-vis absorption spectra, X-ray diffraction and scanning electron microscope. Then, the photocatalytic activity was investigated by degrading methylene blue(MB) in visible light. Results show that CQDs exhibits an upconversion fluorescence, meanwhile, the visible-light response of TiO_2 modified by CQDs was significantly improved. For the TiO_2 /CQDs obtained by hydrothermal method under 180 °C lasting for 6 h, when the doping amount is 10 mL, the photocatalytic activity is the highest. The degradation rate of MB comes to 80% after 115 min. The TiO_2 /CQDs is mainly composed by anatase, whose particles take on a spherical shape with a specific surface area up to $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: TiO_2 ; carbon quantum dots(CQDs); sol-gel method; photocatalytic degradation; methylene blue

染料纺织工业飞速发展的同时,染料废水给水体带来了严重的环境污染^[1]。由于染料具备良好的水溶性和生化稳定性,很难用传统的方法去除。近年来兴起的高级氧化-光催化技术在降解染料废水领域有良好的应用。 TiO_2 光催化剂化学性质较稳定且成本低、毒性低、催化活性高、氧化能力强,在众多半导体催化剂中应用最多^[2]。然而,对于这种催化剂,同样存在着一些明显缺陷,

其一,当以太阳光或者可见光为照射光源时,其利用光能效率较低,只有不到 5% 的太阳光是可利用的^[3];其二,其表面产生电子-空穴的复合可能性较大,进而使催化性能受到限制。因此在提升 TiO_2 光催化性能时通常从两个角度考虑:一是减小 TiO_2 的禁带宽度,增大其吸收光的波长区域;二是加入俘获剂,减小光生电子和光生空穴的复合可能性以提升量子效率。常用的改性方法包

括：光敏化、贵金属沉积、半导体复合等^[4-7]。

碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)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。CQDs 本身由无危害因素的碳元素组成,给环境带来的影响极小,制备成本相对较低^[8]。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。本文主要通过掺入 CQDs 对 TiO₂ 进行改性以提高其光催化过程中对可见光的响应,一方面通过在可见光下降解亚甲基蓝(methylene blue, MB)溶液考察 TiO₂/CQDs 催化剂的光催化活性;另一方面通过荧光光谱、紫外-可见光谱、X 射线衍射、紫外-可见漫反射吸收光谱、扫描电镜等进行表征。

1 实 验

1.1 主要试剂和仪器

L-抗坏血酸(维 C)、钛酸丁酯、氢氧化钠均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;亚氨基二乙酸为化学纯,购自天津市光复精细化工研究所;盐酸为分析纯,购自天津市化学试剂二厂;亚甲基蓝为分析纯,购自沈阳市华东试剂厂。

F-4500 荧光分光光度计(日本 HITACHI 公司);UV1100 紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);BRUKERVERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国);Shimadzu LabX-6000 型全自动粉末 X 射线衍射仪(日本);JSM-6700LV 型扫描电子显微镜(日本);JASCO V-550 型紫外-可见分光光度计(日本);500 W 短弧氙灯(北京卓立汉光公司)。

1.2 CQDs 制备

CQDs 的制备采用水热法。称取 1.1 g 维 C 作为碳源溶解于 25 mL 去离子水和 25 mL 无水乙醇中,剧烈搅拌至少 2 h 至澄清。把反应体系转移到反应釜中,在 180 ℃下反应 6 h,冷却到室温。得到深褐色产物,位于反应釜底部。将产物用二氯甲烷进行离心萃取,水相经透析去除杂质,最后得到的黄色溶液中含有 CQDs^[9]。

1.3 TiO₂ 制备

TiO₂ 的制备采用溶胶-凝胶法。以钛酸丁酯作为钛源,通过加入乙醇和亚氨基二乙酸进行稀释,其中钛酸丁酯、乙醇和亚氨基二乙酸三者的体

积比分别为 17:57.5:4.125。配好后通过 NaOH 溶液和盐酸将溶液 pH 值调节到 7。待钛酸丁酯完全水解后,混合液在室温下持续搅拌 1 h,随后,滴加 20 mL 乙醇,继续搅拌 0.5 h。最后,收集生成的混合物并用乙醇和去离子水进行彻底洗涤。在 60 ℃下干燥 8 h,在 300 ℃下煅烧 2 h 制得 TiO₂ 纳米粒子^[10]。

1.4 TiO₂/CQDs 催化剂制备

称取 TiO₂ 纳米粒子 0.05 ~ 0.1 g 加入到 5 mL CQDs 溶液中,搅拌 10 min,在真空烘箱中 80 ℃干燥 12 h 即可形成 TiO₂/CQDs 纳米复合光催化剂^[3]。

1.5 TiO₂/CQDs 催化剂光催化性能评价

TiO₂/CQDs 样品的光催化活性通过降解 MB 溶液的降解率加以测试。MB 是一种有机碱性显色剂,属硫氮蒽类。MB 同时还是一种氧化还原指示剂,其水溶液是天蓝色,氧化后呈紫色,还原后为无色。MB 降解率测定采用紫外-可见分光光度法,MB 溶液在 662 nm 处有特征吸收,故本文实验采用 662 nm 为 MB 的最大吸收波长。

实验步骤如下:称取 0.05 g TiO₂/CQDs 样品加入到质量浓度为 20 mg/L 的 100 mL MB 溶液中,把盛有反应液的反应容器放置超声清洗机中超声 10 min,随后转移至暗箱搅拌 30 min,使溶液达到吸附平衡。吸附平衡后将反应容器置于磁力搅拌器上,在氙灯的照射下(用滤光片滤去 400 nm 波长以下的紫外光)进行光催化反应。反应过程中每隔一段时间取 3 mL 溶液经离心分离后取上层清液,于紫外可见分光光度计测吸光度并取 662 nm 处的吸光度值。计算 MB 降解率的公式为

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中: η 为降解率; A_0 为降解前原 MB 溶液的吸光度; A_t 为光催化降解 t 时间后 MB 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 CQDs 荧光光谱分析

图 1 是利用荧光光度计测出的 180 ℃下反应 6 h 制备的 CQDs 在 350 ~ 450 nm 间不同激发波长下的荧光光谱。当增大激发波长时,荧光光谱也随之发生红移,发光强度逐渐减小,这表明所制备的 CQDs 具有不同颗粒大小。其中 350 nm 为最佳激发波长,最强峰出现在 435 nm 处,整个峰基本覆盖在 400 ~ 510 nm 波长区域,应属于蓝光区域,荧光光谱的半峰宽为 55 nm。CQDs 上转换荧光具

有激发波长依赖性^[11],这种上转换荧光特性可能是双光子或多光子活动过程.将 CQDs 掺入到 TiO₂ 表面,在可见光的激发下,电子与空穴能进行有效的分离,从而达到将 TiO₂ 的吸收带扩展到可见光区域.

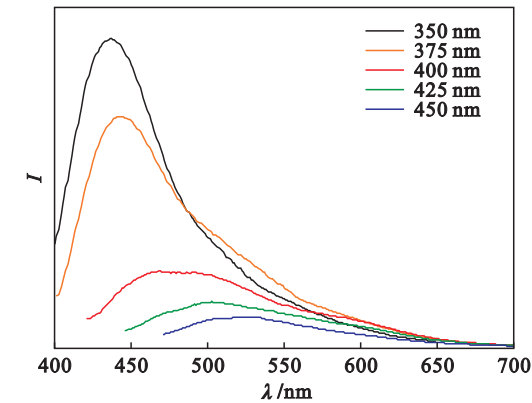


图 1 不同激发波长下 CQDs 荧光光谱
Fig. 1 Fluorescence spectra of CQDs under different excitation wavelengths

2.2 CQDs 紫外-可见吸收光谱分析

图 2 为 CQDs 在水溶液中的紫外-可见吸收光谱.由该吸收光谱可以看到所制备的 CQDs 在紫外光区有很强的吸收峰.

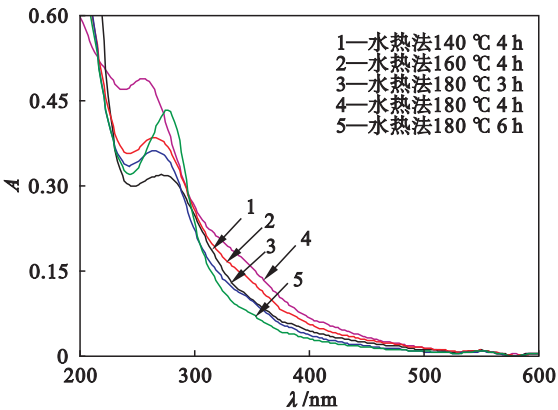


图 2 CQDs 紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 UV-vis absorption spectra of CQDs

2.3 CQDs 红外光谱分析

采用红外光谱法表征制备的 CQDs.从图 3 能够看到,在 3 460 cm⁻¹处出现了明显的吸收峰,表明有羟基的存在;在 2 980 cm⁻¹和 2 890 cm⁻¹处有吸收峰,这与碳氢键的振动有关;在 1 715 cm⁻¹处有吸收峰,表明有羰基的存在;在 1 635 cm⁻¹处有吸收峰与碳碳双键的振动有关;在 1 115 cm⁻¹处有吸收峰与 C—O 的振动有关.由以上分析,所制备的 CQDs 表面有羧基、羰基、羟基等基团,这些基团有利于 CQDs 利用静电作用吸附沉积到

TiO₂ 上,形成复合结构,且因 CQDs 表面存在亲水基团而使其具有水溶性^[3].

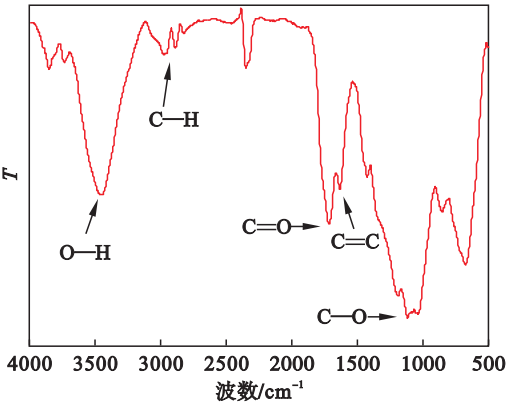


图 3 CQDs 红外光谱
Fig. 3 IR spectrum of CQDs

2.4 TiO₂/CQDs 催化剂 X 射线衍射分析

为了探讨掺入 CQDs 后 TiO₂ 的颗粒尺寸,对制备的 TiO₂/CQDs 样品进行 X 射线衍射分析.通过样品的 XRD 图谱能够看到,TiO₂/CQDs 样品主要以锐钛矿相存在,锐钛矿的 XRD 特征峰在各个 2θ 角处对应的晶面为:25.3°对应(101),38°对应(004),47.7°对应(105),54.8°对应(204)^[9].

TiO₂/CQDs 样品的平均粒径通过 Scherrer 公式^[9]推算得到:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中: D 为晶粒的粒径; K 为衍射峰形 Scherrer 常数,一般取 0.89; λ 为 X 射线的波长,一般取 0.154 056 nm; β 为衍射峰的半峰宽; θ 为衍射角.

图 4 为 TiO₂/CQDs 样品的 X 射线衍射图,图中样品分别加入 5, 10, 15 mL, 180 °C 反应 6 h 制备的 CQDs 溶液.根据 Scherrer 公式能够得出 3 个样品粒子的粒径分别为 6.92, 5.84, 6.62 nm.

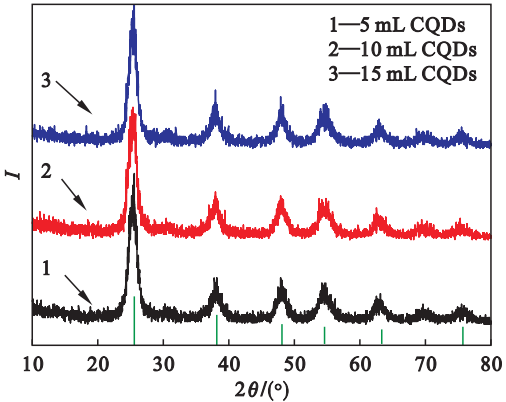


图 4 TiO₂/CQDs 样品 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD pattern of TiO₂/CQDs samples

根据 TiO₂/CQDs 样品的 XRD 图谱计算粒径能够得出,随着加入 CQDs 溶液体积增大,样品的尺寸有一个先变小后变大的趋势. 当加入 10 mL CQDs 溶液时,样品粒径达到最小. 一般来说,粒子的粒径越小,比表面积越大,对光催化性能越有利. 对比复合前后的 XRD 图,并没有看到明显变化,说明 CQDs 的掺入改性并没有改变 TiO₂ 微观晶型结构.

2.5 TiO₂/CQDs 催化剂扫描电镜分析

图 5 为 TiO₂/CQDs 样品的扫描电镜图,样品颗粒呈球形,因采用溶胶-凝胶法制备,样品颗粒尺寸分布并不是很均匀,对比发现复合前后颗粒尺寸及形貌变化不明显.

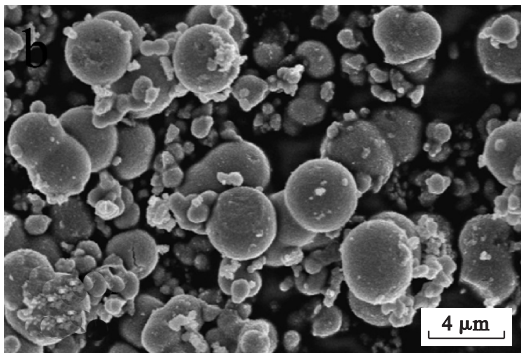


图 5 TiO₂/CQDs 样品扫描电镜图
Fig. 5 SEM image of TiO₂/CQDs samples

2.6 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品紫外-可见漫反射吸收光谱分析

图 6 为 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品紫外-可见漫反射吸收光谱,从图中能够看到,将 CQDs 掺入到 TiO₂ 表面后,在可见光波长区域出现了明显的拖尾现象,且吸收边缘波长大于 400 nm,这是由于 CQDs 可以吸收可见光,从而提高了 TiO₂ 对可见光的响应.

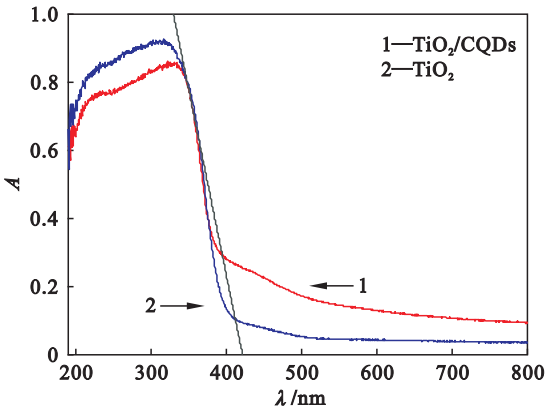


图 6 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品紫外-可见漫反射吸收光谱
Fig. 6 UV-vis DRS of TiO₂/CQDs and TiO₂ samples

2.7 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品 BET 分析

图 7 是 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线. 其中, p_{N_2} 为氮气分压. 根据吸附等温线 BDDT 分类标准,所制备的样品的吸附等温线属于 IV 型等温线. 在 0.1 到 0.95 的相对压力内,滞后环为 H1 型,表明样品的球形颗粒聚集特征. TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品的比表面积分别为 206.466, 193.663 m²/g, 与 XRD 计算的粒径大小顺序吻合,符合了颗粒尺寸越小,其比表面积越大的一般规律.

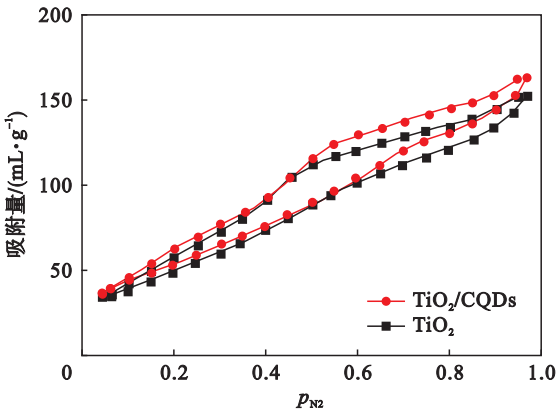


图 7 TiO₂/CQDs 及 TiO₂ 样品 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂/CQDs and TiO₂ samples

2.8 TiO₂/CQDs 催化剂光催化降解 MB 性能评价

针对水热法制备的 CQDs,依次改变反应时间为 6,4,3 h,实验结果表明,180 ℃ 下反应 6 h 的 CQDs 改性的 TiO₂ 活性较好. 通过改变 CQDs 溶液的加入量以优化反应条件,分别加入 5,10,15 mL CQDs 溶液. 结果表明 TiO₂/CQDs 催化剂的降解能力随着 CQDs 溶液加入量的增大表现出先增强后减弱的趋势. 从图 8 能够看到,加入 10 mL CQDs 溶液的 TiO₂ 最先完成催化降解,降解效率近 80%;而当 CQDs 溶液的加入量持续增大时, TiO₂/CQDs 催化剂的降解性能则降低. 原因可能是 TiO₂ 表面掺入 CQDs 的量达到饱和,继续增大掺入量,则会导致其催化活性降低.

通过比较纯 TiO₂ 和 TiO₂/CQDs 样品的降解性能图发现,前 30 min 暗态吸附阶段 TiO₂/CQDs 样品的吸附量高于纯 TiO₂,115 min 后催化活性最高的 TiO₂/CQDs 样品降解率近 80%,而纯 TiO₂ 的降解率仅 37% 左右. 可以看出掺入 CQDs 的 TiO₂ 样品在降解 MB 溶液时具有明显优势.

2.9 TiO₂/CQDs 催化剂光催化反应机理分析

图 9 是 TiO₂/CQDs 催化剂光催化降解的反

应机理图. 当可见光照射到 TiO_2/CQDs 样品表面时,CQDs 吸收可见光后激发出短波长的光,短波长的光反过来激发 TiO_2 产生电子空穴对. 电子空穴对在内部电场的作用下发生分离,迁移到样品表面,与吸附在样品表面的物质发生氧化还原反应,从而达到降解污染物的目的^[3].

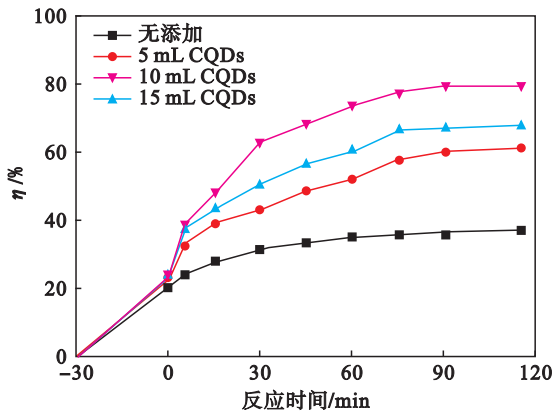


图 8 加入不同体积 CQDs 溶液的 TiO_2 样品降解性能
Fig. 8 Degradation efficiency of TiO_2 samples with different volumes CQDs solution

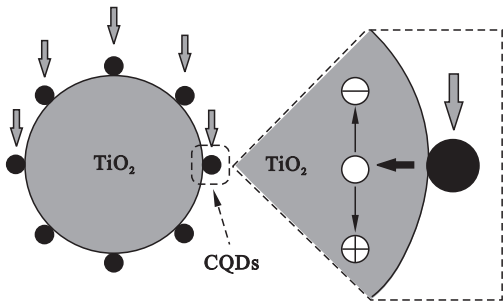


图 9 TiO_2/CQDs 光催化降解反应机理图
Fig. 9 Mechanism of photocatalytic degradation reaction for TiO_2/CQDs

3 结 论

1) 通过溶胶-凝胶法制备出了掺入不同制备条件、不同体积 CQDs 溶液的 TiO_2 样品. 这些样品在碱性条件下都具有良好的降解 MB 的能力,其中,加入 10 mL 采用水热法 180 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h 制备的 CQDs 溶液的 TiO_2 样品的催化活性相对较高,在可见光下可以快速降解 MB. 掺入量过少或过多都会阻碍其光催化活性的提升.

2) CQDs 的荧光光谱说明,水热法制备的 CQDs 具备上转换荧光特性;CQDs 的红外光谱可以证明在其表面存在有利于 TiO_2 形成复合结构的羟基、羧基、羰基等基团;根据 DRS 分析结果,掺入 CQDs 的 TiO_2 样品对可见光的响应明显增

强;XRD 计算的粒子粒径表明,掺入 CQDs 后的 TiO_2 复合结构具有更小的粒径;BET 数据表明,掺入 CQDs 后的 TiO_2 相比纯 TiO_2 具有更大的比表面积,从而有更强的吸附能力.

3) 本文合成的催化剂均为粉体催化剂,考虑到光催化技术的工业化,未来可以针对催化剂载体问题加以研究,以实现催化剂的高效回收利用.

参考文献:

[1] 刘立华,张连瑞. 处理染料废水的研究进展[J]. 化工科技市场,2005,28(11):20-23.
(Liu Li-hua, Zhang Lian-rui. Prospect in treating methods of wastewater containing dyes [J]. Chemical Technology Market, 2005, 28(11): 20-23.)

[2] 刘冬妮,陈健波,郑铭. 半导体光催化氧化技术的研究进展[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2003,24(3):40-44.
(Liu Dong-ni, Chen Jian-bo, Zheng Ming. Research and development of semiconductor photocatalytic oxidation technique [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science), 2003, 24(3): 40-44.)

[3] Li H T, He X D, Kang Z H, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 122(1): 4532-4536.

[4] Lim D H, Lee W J, Wheldon J, et al. Electrochemical characterization and durability of sputtered Pt catalysts on TiO_2 nanotube arrays as a cathode material for PEFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): B862-B867.

[5] Xu Z H, Yu J G. A novel solid-state electrochemiluminescence sensor based on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilization on TiO_2 nanotube arrays and its application for detection of amines in water [J]. Nanotechnology, 2010, 21(24): 245501.

[6] Zhang Y H, Xiao P, Zhou X Y, et al. Carbon monoxide annealed TiO_2 nanotube array electrodes for efficient biosensor applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(7): 948-953.

[7] Grätzel M. Photoelectrochemical cells[J]. Nature, 2001, 414(6861): 338-344.

[8] 周瑞琪,吕华,陈佳慧,等. 碳量子点的合成、表征及应用[J]. 药学进展,2013,37(1):24-30.
(Zhou Rui-qi, Lyu Hua, Chen Jia-hui, et al. Synthesis, characterization and application of carbon quantum dots[J]. Progress in Pharmaceutical Science, 2013, 37(1): 24-30.)

[9] Yu B Y, Kwak S Y. Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(17): 8345-8353.

[10] Li Y S, Jiang F L, Xiao Q, et al. Enhanced photocatalytic activities of TiO_2 nanocomposites doped with water-soluble mercapto-capped CdTe quantum dots [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 101(1): 118-129.

[11] Zhuo S J, Shao M W, Lee S T. Up conversion and down conversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis [J]. American Chemical Society Nano, 2012, 6(2): 1059-1064.