

油菜秸秆基碳量子点敏化 P25 光催化性能研究

白亚星, 赵润泽, 黄宏霞*, 杨蕊, 熊瑾仪

(湖北工程学院 生命科学技术学院, 湖北 孝感 432000)

摘 要:以油菜秸秆为碳前驱体,采用水热法制得碳量子点(CQDs),与商业用二氧化钛(P25)真空复合后得到 CQDs-P25 复合材料。以偶氮染料罗丹明 B 为研究对象,探讨了 CQDs 在可见光条件下敏化 P25 后的催化性能。结果表明:在可见光条件下,CQDs-P25 的降解效果明显优于 P25,降解 120 min 时,对 5 mg/L 罗丹明 B 溶液的去除率可达到 94.66%,是 P25 降解率的 2.11 倍。CQDs-P25 在酸性环境中的降解率高于碱性环境,而且具有良好的重复使用性,在 7 次重复使用后,样品的降解效果与初次相差仍然很小,淬灭剂实验结果表明,CQDs-P25 光催化降解罗丹明 B 的主要活性基团为超氧自由基。

关键词:油菜秸秆;碳量子点;二氧化钛;降解;光催化剂

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-4824(2020)06-0019-05

光催化氧化处理污染物是近年来一个比较活跃的研究领域,其原理是光催化剂在光照下拥有氧化还原污染物的能力,合适的光催化剂对污染物进行催化降解,可以达到理想的效果^[1]。光催化剂的种类有很多,例如氧化锌、氧化锡^[2],一些银盐^[3]、卟啉^[4]等物质也有催化性质,但是大部分的光催化剂都存在稳定性和重复使用性较差的问题^[5],对人体也不太安全。在已知的光催化剂中,二氧化钛凭借本身优良的性质脱颖而出,有着良好的应用前景^[6]。二氧化钛本身绿色环保,对人体也比较友好,有着优良的重复使用性。

碳量子点是一种新型的量子点,与传统的量子点相比,它的原料来源更加广泛,成本更低,性能也比较稳定,而且具有良好的生物相容性和较低的细胞毒性^[7],对环境的危害很小,有着良好的应用前景^[8-9]。在过去的研究中,研究者制备碳量子点的方法大概可以分为两类:自上而下合成法和自下而上合成法^[10]。自上而下合成法是从大尺寸的碳源如石墨碳棒上面剥离出极小的碳量子点,自下而上合成法则是将有机小分子或者低聚物作为碳源来制备出碳量子点,如水热法等。

本文以油菜秸秆为碳源,采用水热法制备得到 CQDs,再与 P25 复合得到 CQDs-P25,并以偶氮染料罗丹明 B 为模拟污染物,探讨 CQDs-P25 在可见光条件下的光催化降解性能,并研究不同影响因素对光催化降解过程的影响及可能的降解机理。

1 材料与实验

1.1 仪器与试剂

油菜秸秆粉末(过 100 目筛),其余试剂皆为市售分析纯。所用仪器有 UV-5200 紫外可见分光光度计(上海元析)、FA1004 分析天平(上海菁华)、SHZ-82 水浴恒温振荡器(常州亿能)、P2F-6020 真空鼓风干燥箱(上海精宏)、GM-0.33A 隔膜真空泵(天津津腾)、SXL-1008 程控箱式电炉(上海精宏)、PHS-3C pH 计(上海雷磁)、BL-GHX-V 光化学反应仪(上海)。

1.2 CQDs-P25 复合材料的制备

1.2.1 油菜秸秆碳量子点的制备

称取 5 g 油菜秸秆粉末,加入 60 mL 纯水,搅拌均匀后超声 30 min。放到电炉中,200℃ 环境

收稿日期:2020-09-20

作者简介:白亚星(1999-),男,河南鹤壁人,湖北工程学院生命科学技术学院学生。

黄宏霞(1980-),女,湖北荆州人,湖北工程学院生命科学技术学院讲师,博士,本文通信作者。

下保持 6 h。待炉内冷却至室温, 从电炉中取出, 得到棕褐色液体, 进行过滤, 过滤后的液体用透析袋(MD44, NW1000)在纯水中透析。透析完成后的碳量子点溶液, 保存在 4 ℃ 冷藏环境中。

1.2.2 P25 与油菜秸秆碳量子点的复合过程

分别称取 0.25、0.50、0.80 g P25 粉末, 加入备用碳量子点溶液 5 mL, 编号记录。搅拌 10 min, 待混合均匀后, 放入真空干燥箱, 80 ℃ 环境真空烘干, 得到不同碳量子点掺杂比例的 CQDs-P25 复合样品。制备完成的样品粉末呈浅褐色, 颜色随碳量子点掺杂比例的增高加深。记录各个样品碳量子点掺杂比例, 分别标记为 CQDs-P25-1、CQDs-P25-2、CQDs-P25-3, 装袋备用。

1.3 光催化降解实验

称取一定质量样品, 置于石英管内, 加入 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液 50 mL, 调节 pH 并放置转子。将石英管放到光化学反应仪中, 调节转速, 在无光环境下暗反应一段时间后, 吸取混合溶液离心后测定其吸光度。暗反应完成后, 开始进行光反应。设置光照环境, 光源为日照灯, 其余条件与暗反应相同。光化学反应一段时间后, 关闭光源, 吸取混合溶液离心后测定吸光度。再次进行光反应 3 次, 测定每次溶液吸光度。将测定的吸光度值代入标准曲线得出浓度值, 罗丹明 B 的降解率 D 由下式计算可得。

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中: C_0 为罗丹明 B 溶液初始浓度(mg/L), C_t 为光催化降解反应进行 t min 后罗丹明 B 溶液的浓度(mg/L)。

1.4 影响因素实验

选择 50 mL 浓度为 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液作为反应体系, 称取不同样品, 投加量分别为 0.00、0.10、0.15 g, 调节混合溶液初始 pH 分别为 3、5、7、9、11, 其余条件保持相同。取样时间间隔 30 min, 测定各阶段罗丹明 B 溶液的吸光值, 并计算相应阶段复合样品对罗丹明 B 溶液的降解率。

1.5 猝灭实验

分别称取 4 份 0.15 g CQDs-P25-1, 转移到石英管内, 加入 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液 50 mL。其中 3 份分别添加一定量的异丙醇、甲醇、对苯醌, 其余条件保持一致。每间隔 30 min 吸取一次混合溶液, 离心后测定吸光度, 计算得出样品在每阶段的降解率。

1.6 循环实验

称取 0.15 g CQDs-P25-1 样品, 移取 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液 50 mL, 其余条件保持不变, 重复光催化降解实验。实验完成后收集所有混合溶液, 离心后获得样品粉末, 用清水清洗干净, 作为第二次光催化降解实验所用样品, 重复实验操作直至复合样品对罗丹明 B 溶液降解效果明显变差。测定每次实验中相应阶段的混合溶液吸光度, 记录并计算分析。

2 结果与分析

2.1 材料表征分析

图 1 为 CQDs 在紫外线照射条件下荧光显微镜所拍下的图像。



图 1 CQDs 在荧光显微镜下的图像

从图 1 中可以看出, 以油菜秸秆为碳源前体所制备出的碳量子点具有光致发光特性, 能在紫外照射下发出荧光。

样品 P25、CQDs-P25-1、CQDs-P25-2 和 CQDs-P25-3 的 XRD 谱图见图 2。

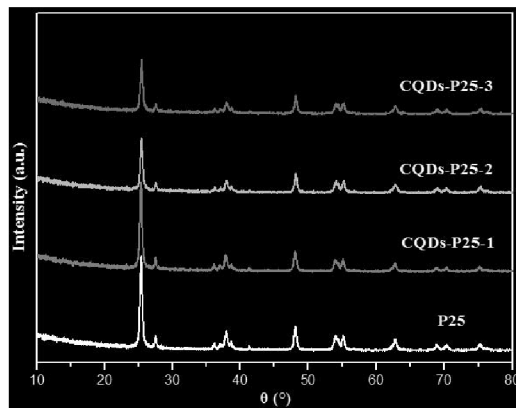


图 2 P25、CQDs-P25-1、CQDs-P25-2 和 CQDs-P25-3 的 XRD 谱图

从图 2 可以看出, 复合样品的所有特征衍射峰与 P25 保持一致。随着复合样品中碳量子点的掺杂比例增高, 相对应的衍射峰强度减弱。在复合样品的 XRD 光谱图像中, 未发现与碳量子点相

关的明显衍射峰,可能是因为被 P25 的光谱图像覆盖和制备样品中碳量子点含量低的原因^[11]。

2.3 不同碳量子点掺杂比例样品对罗丹明 B 的光催化降解效果

我们对不同掺杂比例的 CQDs-P25 样品在可见光光照下降解罗丹明 B 的效果进行了测试。P25、CQDs-P25-1、CQDs-P25-2 和 CQDs-P25-3 在不同反应时间降解率的变化见图 3。

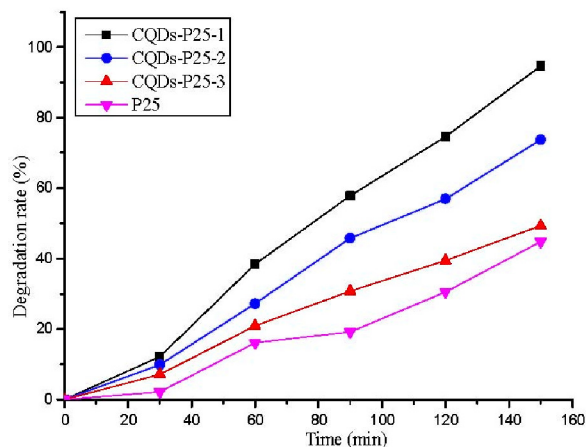


图 3 不同碳量子点掺杂比例的 CQDs-P25 对罗丹明 B 的降解率

由图 3 可知, P25 降解罗丹明 B 的速率明显慢于相同投加量的复合样品(CQDs-P25), 其中 CQDs-P25-1 的降解效果最好, 最终降解率为 94.66%, CQDs-P25-2、CQDs-P25-3 的降解率依次为 73.76%、49.34%。这些数据表明, 随着碳量子点掺杂比例越大, 复合样品对罗丹明 B 的降解效果变得越好。这说明 P25 与 CQDs 真空复合后, 其光催化性能得到了明显敏化, 光催化降解能力有了明显增强。

2.4 不同投加量的 CQDs-P25 对光催化降解罗丹明 B 的影响

在光催化降解实验中, 改变反应体系中样品 CQDs-P25-1 的投加量, 罗丹明 B 的降解效果也随之发生变化, 不同反应时间的降解率变化如图 4 所示。

从图 4 中我们可以看出, 随着样品投加量的增加, 罗丹明 B 的降解效果也随之增加。在实验的最后阶段, 0.1 g 样品 CQDs-P25-1 对罗丹明 B 溶液的降解率为 94.66%, 投加量为 0.15 g 时, 样品对罗丹明 B 的降解率则接近 100%, 这些数据表明: 增大投加量, CQDs-P25-1 对罗丹明 B 的降解率也随之增加。

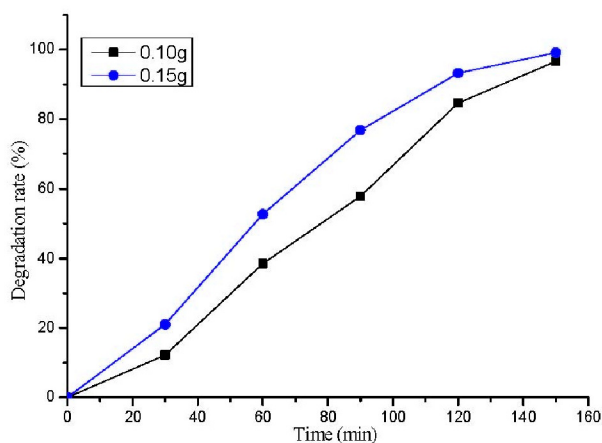


图 4 不同投加量的 CQDs-P25 对光催化降解罗丹明 B 的影响

2.5 初始 pH 对 CQDs-P25 降解罗丹明 B 的影响

体系初始 pH 对 CQDs-P25-1 样品降解罗丹明 B 的效果影响如图 5 所示。

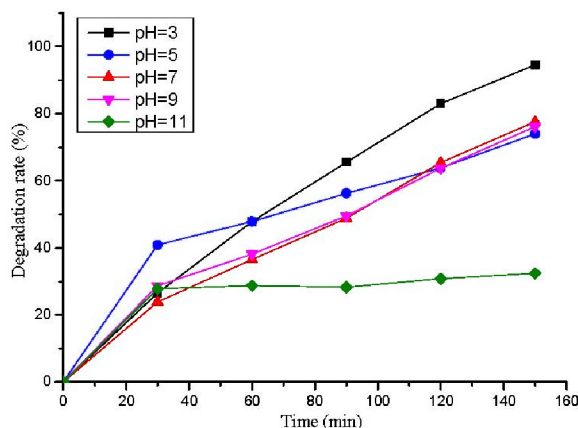


图 5 不同初始 pH 下 CQDs-P25-1 对罗丹明 B 的降解率

从图 5 中可知, 在 pH 为 3 的时候, CQDs-P25-1 样品的降解效果最好, 对罗丹明 B 的降解率达到了 94.56%; pH 为 11 时效果最差, 降解率仅为 32.35%。由此可以看出, 该复合样品在酸性环境下降解性能表现良好, 在碱性环境中降解性能变差。

2.6 猝灭实验分析

在对 CQDs-P25 降解罗丹明 B 的猝灭实验中, 得到各阶段的降解数据如图 6 所示。

从图 6 中我们发现, 在添加甲醇(Methanol)和异丙醇(Isopropanol)的实验组中, 复合样品的降解率分别可达到为 99.79% 和 100%, 两组的降解率相差不大, 并且与对照组相比, 三者的差异也是在一个很小的范围之内。在添加对苯醌

(Benzoquinone)的实验组中,样品对污染物的最终降解效果为 54.56%,这个数据与添加甲醇和异丙醇的实验组中的降解率差别较大,并且与空白对照组中的数据差异也很明显。添加甲醇和异丙醇后,样品对罗丹明 B 的降解效果不发生改变,即羟基自由基在此过程中不是主要作用。在添加对苯醌后,复合物在光降解过程中产生的超氧根自由基受到对苯醌的影响,从而对罗丹明 B 的降解效果有着明显的下降,这说明超氧根自由基在光降解过程中发挥主要作用。

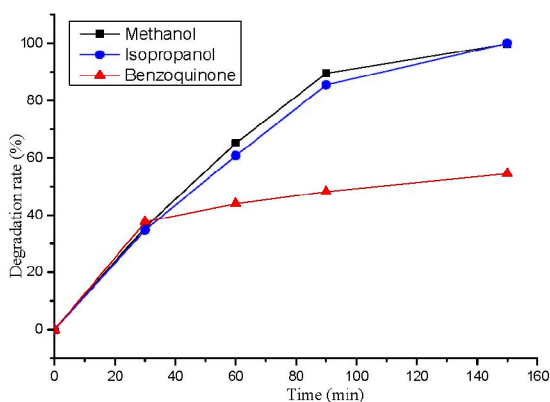


图 6 添加不同猝灭剂后的降解率变化

2.7 CQDs-P25 的循环利用性能

我们设计了循环实验来研究复合物样品样品的耐用性。每次重复实验得到的降解率变化如图 7 所示。

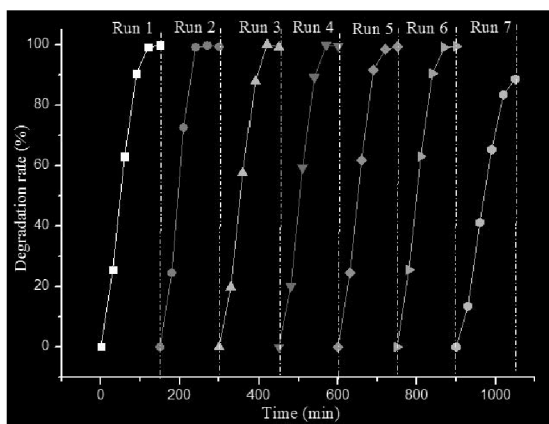


图 7 循环实验中降解率的变化

从图 7 可以看出,该样品在循环实验中,只有第 7 次循环中样品的降解率为 87.43%,其余循环实验最终的降解率均接近 100%。结果表明重复使用对样品的降解性能并不会产生很大影响,即该复合物有良好的耐用性。考虑到每次循环收集样品时都会有一定的损耗,该复合样品的重复使用性应该比在循环实验中表现地更好。

3 结论

本研究以湖北省常见的油菜秸秆为碳源,采用水热法制备出碳量子点,将此碳量子点与 P25 以不同比例真空复合后,可以得到新型的 CQDs-P25 复合材料。对各碳量子点掺杂比例复合样品进行了降解罗丹明 B 的实验,研究了碳量子点敏化 P25 光催化降解性能。通过改变相应的实验条件,分析研究了各因素对复合物光催化降解性能的不同影响,结果表明:CQDs-P25 复合材料在光催化降解的性能上明显优于 P25,说明 CQDs 在可见光区域能有效敏化 P25 使得光降解性能大大提升,并且在酸性环境下的降解性能表现优于碱性环境。此外,CQDs-P25 重复利用性较强,在重复使用 7 次后仍对罗丹明 B 有着较强的光催化降解效果。淬灭实验结果表明,在 CQDs-P25 光催化降解溶液中罗丹明 B 的过程中,超氧根自由基发挥了主要作用。

[参 考 文 献]

- [1] 张娜,任会学,郭正午,等. TiO_2 光催化剂改性及其净化抗生素废水研究进展[J]. 山东建筑大学学报, 2020, 35(5): 70-77.
- [2] 颜世博,张成亮,郑传柯. 光催化材料的发展概论[J]. 山东陶瓷, 2008(5): 28-33.
- [3] 贾勐,张嘉宾,冯亚青,等. 金属-卟啉框架材料在光催化领域的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(9): 4046-4057.
- [4] 周文喆,石洪飞,冯小佳,等. 负载银纳米粒子的多酸银盐复合材料的可见光催化性能研究[J]. 中国科学:化学, 2017, 47(6): 742-750.
- [5] 卜聃. 光催化降解抗生素废水的研究[J]. 中小企业管理与科技, 2017(5): 138-140.
- [6] 徐斌海. 光催化纳米二氧化钛材料及其应用的探讨[J]. 科学技术创新, 2019(16): 55-56.
- [7] 郑广强,吕小慧,朱小山,等. 碳量子点的生物毒性研究进展[J]. 中国科学:化学, 2017, 47(10): 1170-1178.
- [8] 李婷,唐吉龙,方芳,等. 碳量子点的合成、性质及其应用[J]. 功能材料, 2015, 46(9): 9012-9018.
- [9] 齐帆,任海涛,黄浩,等. 碳量子点的制备、性质及应用[J]. 化学研究, 2020, 31(3): 270-277.
- [10] 高雪,孙靖,刘晓,等. 碳量子点的合成、性质及应用[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1734-1742.
- [11] 李少海,翁波,卢康强,等. 聚胺界面修饰改善碳量子点可见光光敏化性能[J]. 物理化学学报, 2018,

34(6):708–718.

光催化剂的研究进展[J].材料导报,2018,32(19):

[12] 王春来,李钊,杨焜,等.碳量子点-二氧化钛复合

3348–3357.

Study on the Photocatalytic Performance of Rape Straw-based Carbon Quantum Dots Sensitized P25

Bai Yaxing, Zhao Runze, Huang Hongxia*, Yang Rui, Xiong Jinyi

(School of Life Science and Technology, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: In this paper, rape straw was used as the carbon precursor, and carbon quantum dots (CQDs) were prepared by hydrothermal method, and the CQDs-P25 composite material was obtained by vacuum compounding with commercial titanium dioxide (P25). Taking the azo dye (Rhodamine B) as the research object, the catalytic performance of CQDs sensitized to P25 under visible light conditions was discussed. The experimental results showed that the degradation effect of CQDs-P25 was significantly better than that of P25 under visible light conditions, and the removal rate of 5 mg/L rhodamine B solution could reach 94.66% after 120 min degradation, which was 2.11 times than the degradation rate of P25. The degradation rate of CQDs-P25 in an acidic environment was higher than that in an alkaline environment, and it had good reusability. After 7 times of repeated use, the degradation effect of the sample was still very small from the initial one. The quencher test results showed that the main active group for CQDs-P25 photocatalytic degradation of Rhodamine B was superoxide radical.

Key Words: rape straw; carbon quantum dots; titanium dioxide; degradation; photocatalyst

(责任编辑:邹礼平)