

# 碳量子点及其功能化与银复合的催化性能

董英鸽<sup>1</sup>, 杨金龙<sup>2</sup>, 魏志佳<sup>1</sup>, 丁艳丽<sup>1</sup>, 胡胜亮<sup>1</sup>

(1. 中北大学, 山西 太原 030051)

(2. 清华大学, 北京 100084)

**摘要:** 采用水热反应釜法制备碳量子点以及氯化亚砷功能化碳量子点, 然后分别与用乙二醇还原的银纳米粒子进行混合, 制成复合催化剂。利用 FTIR、TEM 对样品进行表征, 利用荧光分光光度计测试荧光光谱, 紫外-可见分光光度计测试吸收谱和甲基橙浓度。结果表明: 碳量子点的平均粒径约 3.5 nm, 类球形银纳米粒子的平均粒径约 18 nm。银纳米粒子和碳量子点复合催化剂能够使荧光猝灭, 使可见光区的吸收增强。复合催化剂比单独的银纳米粒子和碳量子点的催化能力更好。银纳米粒子和碳量子点以体积比为 1:2 的比例复合时催化效率最高。氯化亚砷功能化的碳量子点与银纳米粒子复合能提高降解甲基橙的浓度和降解速率, 降解完 50 mg/L, 50 mL 的甲基橙仅需 12 min。

**关键词:** 碳量子点; 银纳米粒子; 光催化性能

中图分类号: O643.3; TG146.3\*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0219-06

纳米材料是材料科学中的一个重要研究领域。在各种纳米材料中, 贵金属纳米材料以其突出的物理性能和化学性能在电子、催化、医学、生物等领域有着巨大的潜在应用。贵金属纳米粒子 Ag、Au、Pd 等在一定频率的光照下能够产生等离子共振, 在可见光区有着强烈的吸收<sup>[1-4]</sup>。半导体和纳米贵金属间形成的界面可以起到促进光生电荷分离的作用, 减少电子-空穴的复合, 从而提高光催化效率。文献报道的贵金属与半导体材料复合催化如氧化锌<sup>[5]</sup>, 二氧化钛<sup>[6]</sup>, 石墨烯<sup>[7]</sup>等均表现出很高的催化活性。

碳量子点 (CQDs) 是 2006 年被报道的一种新型的光致发光纳米材料。CQDs 经过表面氧化过程和有机物表面修饰的过程, 表面被钝化, 产生新的能量势阱, 这种能量势阱导致了荧光的产生。而这种能量势阱的数量受到碳颗粒比表面积的影响, 比表面积越大, 有机分子修饰的相对丰富程度越大, 能量势阱的相对数量越多, 荧光越强。研究还发现有机物修饰越丰富, 荧光量子产率越高<sup>[8,9]</sup>。同时, CQDs 有着良好的上转换光致发光及光诱导电子转移的特点, 而且具有半导体性质, 既可以作为电子受体<sup>[10]</sup>, 也可以作为电子给体<sup>[11]</sup>, 可以在光催化方面用作强大的能量转换器。而贵金属纳米粒子的光催化活性又受粒径、形貌或表面状态等的影响。因此, 贵金属银纳米粒子与 CQDs 相结合制备复合光催化剂

(Ag/CQDs), 将能够更有效地提高光催化作用。

本实验利用乙二醇还原硝酸银制备银纳米粒子, 用反应釜法制备 CQDs 和氯化亚砷功能化的 CQDs, 研究 CQDs 的加入量和功能化对 Ag/CQDs 的吸收特性和光催化性能的影响。

## 1 实验

所用试剂硝酸银, 乙二醇, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 粘度  $K=30$  k, 相对分子量  $K_w=40000$ ), 丙酮和氯化亚砷 ( $\text{SOCl}_2$ ) 均为分析纯。银纳米粒子和 CQDs 的形貌和大小采用透射电镜 (TEM, JEOL-JEM-2010, 日本电子公司) 观察。将银纳米粒子溶液或 CQDs 溶液以及复合粒子溶液分别滴加在铜网上, 室温下自然干燥后在电镜下观察。红外光谱用傅里叶变换红外光谱仪 SHIMADZU FT-IR-8400S 测定。荧光光谱采用 F-280 型荧光分光光度计测定。

### 1.1 CQDs 的制备和功能化

取 25 mL 乙二醇加入到容积 50 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜内, 密封, 将反应釜置于烘箱中, 加热到 200 °C, 保温 5 h 后, 自然冷却到室温, 然后将反应釜中的悬浮液离心, 得到的上层清液即为 CQDs 溶液。实验中利用氯化亚砷对 CQDs 表面进行改性。取 10 mL 碳量子点悬浮液加入到 50 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中, 再加入

收稿日期: 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51272301, 51172120)

作者简介: 董英鸽, 女, 1977 年生, 硕士, 讲师, 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051, 电话: 0351-3559638, E-mail: yinggedong@yeah.net

536  $\mu\text{L}$  的氯化亚砷溶液, 密封, 采用与 CQDs 制备时相同的反应条件制备氯基团功能化的 CQDs (Cl-CQDs)。

### 1.2 银纳米粒子的制备

银纳米粒子利用多元醇还原法制备<sup>[12]</sup>。本实验用乙二醇作为还原剂和溶剂, 在反应过程中, 乙二醇的羟基形成了氢过氧化物, 从而使  $\text{Ag}^+$  还原成单质  $\text{Ag}$ 。实验中先将 0.75 g PVP 加入到含有 50 mL 乙二醇的 100 mL 烧杯中, 超声分散均匀, 然后边搅拌边加入 0.05 g 硝酸银, 形成完全透明的溶液。将烧杯置于烘箱中加热到 120  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 1.5 h 得到黄色胶状物, 在冰水中冷却得到透明黄色银溶胶。产物用丙酮反复洗涤和离心, 最后将银纳米颗粒分散到 10 mL 水中, 置于冰箱中保存。

### 1.3 CQDs 和银纳米颗粒的复合

银纳米粒子溶液和 CQDs 溶液分别以体积比 1:1, 1:2, 1:3 进行混合, 每种混合液均被稀释至 10 mL, 然后用磁力搅拌器在密闭黑暗的条件搅拌 48 h, 得到 Ag/CQDs 纳米颗粒。Ag/Cl-CQDs 纳米颗粒也在相同的实验条件下制备。

### 1.4 光催化实验

取 2 mL 待测的光催化剂溶液 (CQDs、银纳米颗粒或复合催化剂) 分散在甲基橙 (MO) 溶液中 (50 mL, 5 mg/L 或 50 mg/L), 在黑暗处磁力搅拌 1 h 以达到吸附解析平衡。然后将 300 W 氙灯放置在距离溶液表面 25 cm 处照射, 照射光强度为 550  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 用滤波片滤除波长小于 420 nm 的光。每隔一定时间, 取出 3 mL

溶液离心去除光催化剂粒子, 上层溶液放入比色皿中, 利用岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计在激发波长为 462 nm 的条件下检测甲基橙的浓度, 并计算其降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

图 1 为 CQDs 和 Cl-CQDs 的红外光谱。图 1 中 CQDs 和 Cl-CQDs 的相同点是都含有 3200~3600  $\text{cm}^{-1}$  处的 OH 伸缩振动, 2944  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=C 伸缩振动, 2121  $\text{cm}^{-1}$  处的 C $\equiv$ C 伸缩振动和 1640  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=O 伸缩振动。不同点是在 Cl-CQDs 谱图中, 1147 和 869  $\text{cm}^{-1}$  处的 C-O-C 伸缩振动减弱, 625  $\text{cm}^{-1}$  处的 C-Cl 伸缩振动显现, 说明氯基团已经嫁接到 CQDs 的表面。

CQDs、Cl-CQDs 的形貌和粒径分布如图 2。图 2a

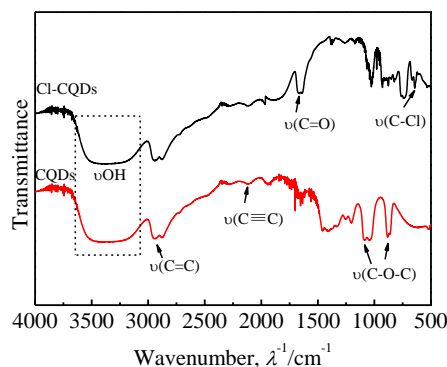


图 1 CQDs 和 Cl-CQDs 的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of CQDs and Cl-CQDs

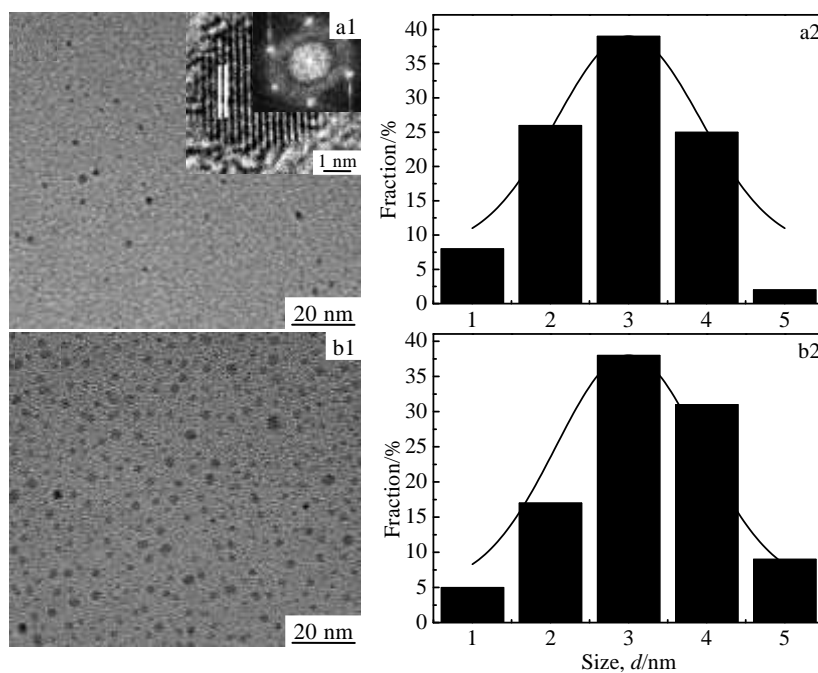


图 2 CQDs 和 Cl-CQDs 的 TEM 照片和粒径分布

Fig.2 TEM images and size distribution of CQDs (a1, a2) and Cl-CQDs (b1, b2)

中晶面间距  $d=0.25$  nm, 对应石墨碳的 (100) 晶面, (100) 晶面的快速傅里叶变换呈现六边形, 更加能够说明制得的 CQDs 是石墨结构的 CQDs, 平均粒径约为 3.5 nm, 氯化亚砷修饰之后, 平均粒径约 3.6 nm, 如图 2b。两者的粒径范围都在 1~5 nm, 变化比较小。EDS 分析结果表明, CQDs 中含有 78.646% 的 C 和 21.353% 的 O, 而 Cl-CQDs 中含有 81.59% 的 C, 13.44% 的 O, 2.97% 的 Cl。由此可以看出, 氯基团修饰 CQDs 后导致氧的相对含量减少, 说明氯基团与含氧基团发生了反应, 与傅里叶红外光谱分析一致。

Ag、Ag/CQDs 以及 Ag/Cl-CQDs 的形貌和结构如图 3。由图 3a 中可以看出, 利用乙二醇作溶剂和还原剂还原硝酸银得到的银纳米粒子不是规则的球形, 大多是类球形, 平均粒径约 18 nm。图 3b 中晶面间距  $d=0.204$  nm, 根据 PDF # 65-2871 查得, 对应银的 (200) 晶面, 圆圈标识为 CQDs。图 3c 中用箭头标出了银和 Cl-CQDs 的位置, 由此可以看出, 此种复合方式能够使 CQDs 和银纳米粒子紧密结合在一起, 形成了稳定的复合结构。

### 2.2 样品的可见光催化

实验中利用 Ag、CQDs、Ag/CQDs 作为催化剂降解 5 mg/L 的 50 mL 甲基橙 (MO) 水溶液, 入射光的

波长  $\lambda > 420$  nm, 结果见图 4。图 4a 中, 光照 30 min 后银纳米粒子对 MO 的降解率为 11%, CQDs 对 MO 的降解率为 34%, Ag 和 CQDs 以 1:1, 1:2, 1:3 的比例复合时得到的复合催化剂 (分别记为 1# Ag/CQDs, 2# Ag/CQDs, 3# Ag/CQDs), 它们对 MO 的降解率分别为 67%, 74%, 63%。图 4b 表明  $\ln(C_0/C)$  与光照时间的关系是一种线性关系, 也就是它们符合反应物浓度与反应速率的一级动力学方程<sup>[5]</sup>:  $\ln(C_0/C)=kt$ ,  $C_0$  是溶液中 MO 的初始浓度,  $C$  是  $t$  时刻溶液中 MO 的浓度,  $k$  是表观反应速率常数。Ag、CQDs、1# Ag/CQDs、2# Ag/CQDs 和 3# Ag/CQDs 作为催化剂时, 光催化反应的表现反应速率分别为 0.003 84, 0.012 68, 0.036 69, 0.044 74, 0.033 24  $\text{min}^{-1}$ 。2# Ag/CQDs 的光催化反应速率是 CQDs 的 3.5 倍, Ag 的 11.6 倍, 1# Ag/CQDs 的 1.22 倍, 3# Ag/CQDs 的 1.34 倍。由此可以看出, CQDs 与银复合能够提高催化能力, 并且 2# Ag/CQDs 催化能力高于 1# Ag/CQDs 和 3# Ag/CQDs。这是由于 CQDs 的增加可以促进 Ag/CQDs 的光催化活性, 但是 CQDs 增加到一定量时, 虽然催化剂对有机物的吸附量增加, 反应表面积增大, 但可见光的有效辐射区域不变, 使得单位粒子获得的光强度减弱, 单位质量的

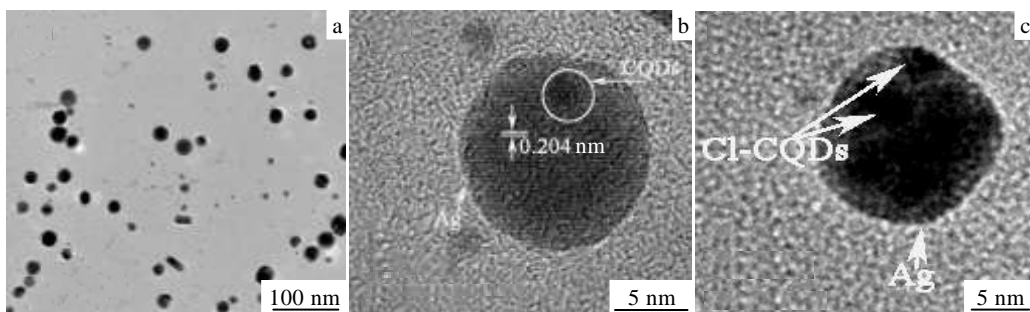


图 3 Ag、Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of Ag (a), Ag/CQDs (b), and Ag/Cl-CQDs (c)

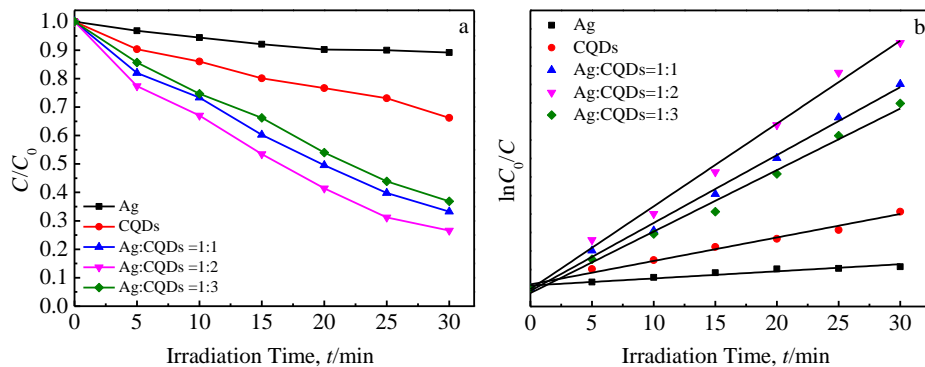


图 4 可见光照射时在 Ag、CQDs 和 Ag/CQDs 的作用下 MO 浓度的变化以及  $\ln(C_0/C)$  与光照时间的关系

Fig.4 MO concentration changes with irradiation time (a) and plots of  $\ln(C_0/C)$  versus  $t$  (b) over Ag, CQDs and Ag/CQDs under visible light irradiation

催化剂活性降低，而且催化剂用量增大会引起光散射作用增强，从而导致光利用率降低<sup>[13]</sup>。据此 Ag 和 Cl-CQDs 采取 1:2 的比例复合制备复合催化剂。

为进一步增强复合催化剂的催化效果，用氯化亚砷功能化 CQDs，制成氯基修饰的 CQDs，然后再与银纳米粒子复合，得到 Ag/Cl-CQDs。在可见光下降解 50 mg/L 的 50 mL MO 溶液，具体过程同 Ag/CQDs 一样，催化结果见图 5。经可见光照射 18 min，Ag 和 CQDs 对降解 MO 没什么作用，Ag/CQDs 对 MO 的降解率为 28%，Cl-CQDs 能够使 MO 完全降解，而 Ag/Cl-CQDs 则在 12 min 内降解完 MO，比 Cl-CQDs 所需的光照时间减少了 6 min，即 Ag/Cl-CQDs 的催化活性远高于 Cl-CQDs、Ag/CQDs、Ag 和 CQDs。

为揭示 Ag/Cl-CQDs 的催化机制，进行了荧光光谱分析见图 6a，吸收光谱分析见图 6b 和羟基活性分析见图 7。图 6a 荧光光谱表明，激发波长为 420 nm 时，Cl-CQDs 的荧光强度高于 CQDs，同时发射峰红移约 30 nm。这是由于氯化亚砷修饰碳表面后，产生新的能量势阱，它们的存在使 CQDs 的荧光发生了改变<sup>[8,9]</sup>。银纳米粒子没有荧光，CQDs、Cl-CQDs 和 Ag 复合后都发生了荧光猝灭。这是由于 CQDs 在吸收可见光光子后，其内部电子会由基态跃迁到激发态，而 Ag 纳米粒子的存在可以减少 CQDs 的受激辐射作用，使大量处于激发态的电子可以迁移到 Ag 纳米粒子<sup>[11,14]</sup>，从而使碳量子点的光致发光强度下降。这些处于激发态的电子容易脱离催化剂进入溶液，Ag/CQDs，Ag/Cl-CQDs 复合催化剂光照过程中脱离材料的电子会增多，相对应的空穴就更多。因此使得空穴氧化催化剂表面的 OH<sup>-</sup>或 H<sub>2</sub>O 生成的羟基自由基（OH）增加，MO 的降解更快<sup>[15]</sup>。

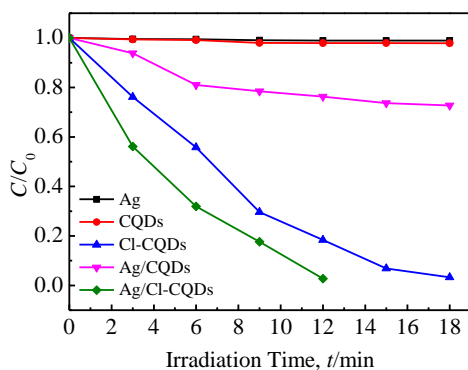


图 5 可见光照射时在 Ag、CQDs、Cl-CQDs、Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 的作用下 MO 浓度的变化  
Fig.5 MO concentration changes with irradiation time over Ag, CQDs, Cl-CQDs, Ag/CQDs and Ag/Cl-CQDs under visible light irradiation

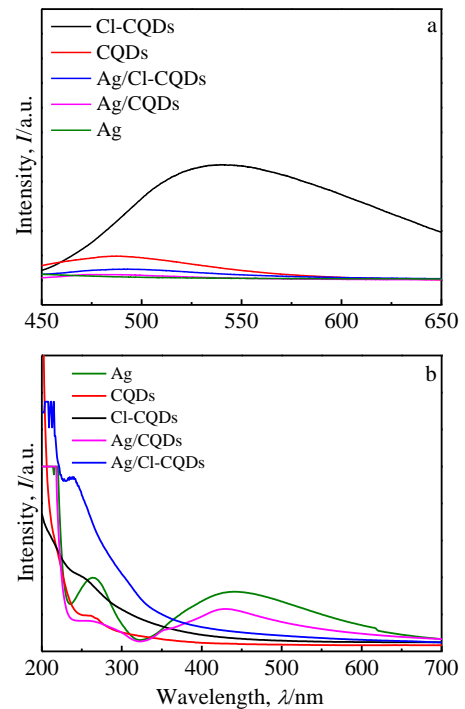


图 6 Ag、CQDs、Cl-CQDs、Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 的荧光光谱和吸收谱  
Fig.6 Fluorescence spectra (a) and UV-Vis spectra (b) of Ag, CQDs, Cl-CQDs, Ag/CQDs, and Ag/Cl-CQDs

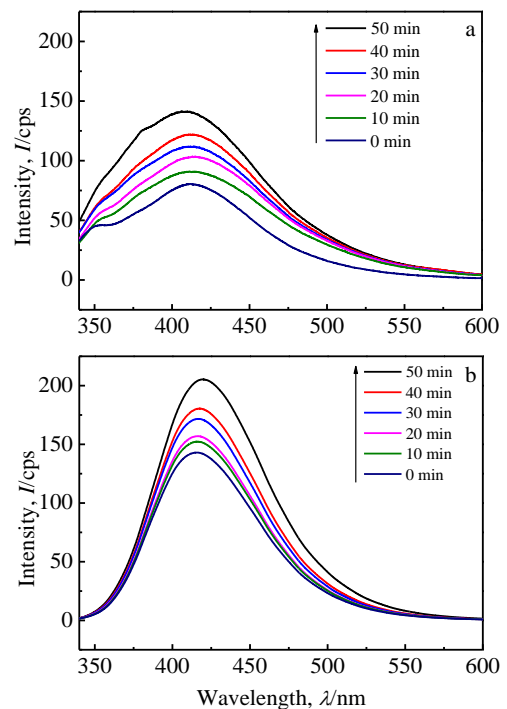


图 7 Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 分别与 TA 混合经可见光照射不同时间后的荧光光谱  
Fig.7 Fluorescence spectra of the mixture of Ag/CQDs and TA (a), Ag/Cl-CQDs and TA (b) after visible light irradiation

图 6b 中 CQDs 的吸收峰为 255 nm, Cl-CQDs 的吸收峰为 260 nm, 是由于  $\pi-\pi^*$  跃迁引起的紫外光区的吸收, 对可见光的吸收较弱, 因而对 MO 的降解速率慢。Ag 的吸收峰为 263 和 443 nm, 这是由银的价电子与电磁场的相互作用中产生的连续振动, 即表面等离子共振引起的<sup>[16,17]</sup>。Ag/CQDs 的吸收峰为 257 和 429 nm, 与 Ag 的吸收峰相比较, 紫外区的吸收减弱, 复合之后的吸收主要在可见光区。CQDs 和 Ag 复合后, 银的表面状态发生了改变, 从而使吸收发生了变化。Ag/Cl-CQDs 在 239 nm 有 1 个小的吸收峰, 其在波长小于 600 nm 的范围内有吸收, 吸收强度增加, 可见光的利用率提高, 电子-空穴对形成的几率增加。由此可以推断出, 在光催化过程中, 银纳米粒子受到可见光的照射后, 由于表面等离子共振的作用产生电子, 这些电子在 CQDs 和银复合形成界面上产生肖特基势垒<sup>[18]</sup>, 能够有效阻止电子与空穴 ( $h^+$ ) 的复合。这些空穴和电子能够反应生成羟基自由基, Ag/Cl-CQDs 在可见光照射下能够产生更多的电子和空穴, 即能够产生更多的羟基自由基 ( $\cdot OH$ )。为了说明这一点, 实验中进行了活性羟基自由基测试, 活性羟基是光催化过程中形成的具有强氧化性的物质, 它可以与对苯二甲酸 (TA) 反应生成羟基对苯二甲酸 (TAOH), TAOH 发光峰的位置在 420 nm 左右。因此可以将催化剂与 TA 混合, 经可见光照射后进行荧光强度测试, TAOH 的荧光强度高可以用来代表生成的  $\cdot OH$  的多少<sup>[19-21]</sup>, 测试结果见图 7。Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 与 TA 混合后经可见光照射一定时间后, 在激发波长为 312 nm 时, 发射峰为 425 nm。Ag/CQDs 和 Ag/Cl-CQDs 的荧光强度随着光照时间的增加而增加。同样的照射时间后, Ag/Cl-CQDs 与 TA 混合产生的荧光强度更高, 也就是在此过程中产生的羟基自由基更多, 因此 Ag/Cl-CQDs 催化降解 MO 的效率更高。

### 3 结 论

1) Ag/CQDs 复合催化剂比单独的银纳米粒子或者 CQDs 的催化效率高, 而且在两者以 1:2 的比例复合时, MO 的降解速率最快。Ag/CQDs 在 30 min 内能够有效降解 5 mg/L 的 50 mL MO 溶液, Ag/Cl-CQDs 能够在 12 min 内降解完 50 mg/L 的 50 mL MO。

2) Ag/Cl-CQDs 光催化剂不仅能提高催化降解效率, 而且能够降解高浓度的甲基橙溶液。

### 参考文献 References

- [1] Quisenberry L R, Loetscher L H, Boyd J E. *Catal Commun*[J], 2009, 10(10): 1417
- [2] Armelao L, Barreca D, Bottaro G *et al.* *Nanotechnology*[J], 2007, 18(37): 1
- [3] Akhavan O. *J Colloid Interface Sci*[J], 2009, 336(1): 117
- [4] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2008, 130(5): 1676
- [5] Qin Yao, Zhou Yanjie, Li Jie *et al.* *J Colloid Interface Sci*[J], 2014, 418: 171
- [6] Sung-Suh Hyung Mi, Choi Jae Ran, Hah Hoe Jin *et al.* *J Photochem Photobiol A*[J], 2004, 163: 37
- [7] Neppolian B, Wang C, Ashokkumar M. *Ultrason Chem*[J], 2014, 21(6): 1948
- [8] Sun Y P, Zhou B, Lin Y *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2006, 128(24): 7756
- [9] Cao L, Wang X, Meziani M *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2007, 129(37): 11 318
- [10] Wang Xin, Cao Li, Lu Fushen *et al.* *Chem Commun*[J], 2009, 25: 3774
- [11] Cao L, Sahu S, Anilkumar P *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(13): 4754
- [12] Li Jing, Zhang Bing, Wang Fu *et al.* *New J Chem*[J], 2011, 35(3): 554
- [13] Li Yan, Zhang Boping, Zhao Jinxian *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 279: 367
- [14] Kamat P V. *J Phys Chem Lett*[J], 2012, 3(5): 663
- [15] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *J Am Chem Soc*[J], 2004, 126(15): 4943
- [16] Kowalska E, Mahaney O O P, Abe R *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2010, 12(10): 2344
- [17] Tanaka A, Hashimoto K, Kominami H. *Chem Commun*[J], 2011, 47(37): 10 446
- [18] Ma Jizhen, Xiong Zhigang, Waite T David *et al.* *Microporous Mesoporous Mater*[J], 2011, 144(1-3): 97
- [19] Hirakawa T, Nosaka Y. *Langmuir*[J], 2002, 18(8): 3247
- [20] Nosaka Y, Komori S, Yawata K *et al.* *Phys Chem Chem Phys* [J], 2003, 5(20): 4731
- [21] Liu G, Niu P, L Yin C *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134(22): 9070

## Original and Functional CQDs@Ag Composite Nanostructure for Photocatalytic Applications

Dong Yingge<sup>1</sup>, Yang Jinlong<sup>2</sup>, Wei Zhijia<sup>1</sup>, Ding Yanli<sup>1</sup>, Hu Shengliang<sup>1</sup>

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Original CQDs and functionalized CQDs with  $\text{SOCl}_2$  (Cl-CQDs) were prepared in an autoclave, and silver nanoparticles were synthesized using ethylene glycol as a reducing agent. Ag/CQDs and Ag/Cl-CQDs were synthesized by simple mixing. The samples were detected by TEM and FTIR. Fluorescence and absorption spectra were recorded on a fluorescence spectrophotometer and UV-Vis spectrometer, respectively. The results show that the average diameter of CQDs is about 3.5 nm, and the mean diameter of roundish silver nanoparticles is about 18 nm. Fluorescence quenching happens after incorporating Ag into CQDs, and absorption capacity is strengthened in the visible light wavelength range. The photocatalytic property of the composite catalysts is stronger than that of single Ag and CQD. The composite catalyst with a volume ratio of Ag/CQDs of 1/2 has the highest catalytic efficiency. Ag/Cl-CQDs can promote the degradation of methyl orange, and 50 mL, 50 mg/L methyl orange is degraded in 12 min.

**Key words:** CQDs; silver nanoparticles; photocatalytic property

---

Corresponding author: Dong Yingge, Master, Lecturer, Engineering Center of Advanced Ceramics, College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China, Tel: 0086-351-3559638, E-mail: yinggedong@yeah.net