

NCDs/TiO₂ 复合材料的制备及其在太阳光下催化制氢的应用

魏 婕¹, 李雪冬¹, 王宏志¹, 张青红², 李耀刚¹

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室; 2. 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘 要: 采用溶剂热法, 以乙腈为溶剂和葡萄糖为原料制备了粒径约 4 nm 的氮掺杂碳量子点 NCDs。当激发波长从 330 nm 增加到 470 nm, NCDs 水溶液发射光谱出现红移。随后, 将一定配比的 NCDs、TiO₂ 及 5 mL 超纯水超声混合 60 min, 并在 80℃ 烘箱内陈化 24 h, NCDs 纳米颗粒成功地复合到 TiO₂(TiO₂) 表面。该方法有效地拓宽了 TiO₂ 吸收光谱的范围, 并且减少了光生电子和空穴对, 从而增强了 TiO₂ 的光催化制氢性能。实验结果表明: 投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ 时, 以甲醇为牺牲剂的反应体系光催化制氢效果最好, 该复合材料具有一定的稳定性, 循环三次使用后仍然有一定的光催化制氢性能。

关 键 词: NCDs; 碳量子点/TiO₂ 复合材料; 太阳光催化制氢; 溶剂热合成

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Nitrogen Doped Carbon Quantum Dots/Titanium Dioxide Composites for Hydrogen Evolution under Sunlight

WEI Jie¹, LI Xue-Dong¹, WANG Hong-Zhi¹, ZHANG Qing-Hong², LI Yao-Gang¹

(1. State Key Laboratory of Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China 2. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Using acetonitrile as the solvent and glucose as the raw material, nitrogen doped carbon quantum dots (NCDs) were prepared by the solvothermal method. The size of NCDs is around 4 nm. The emission spectrum of NCDs showed red shift when the excitation wavelength of quantum dots increased from 330 nm to 470 nm. Titanium dioxide was coated by NCDs by mixing a certain proportion of NCDs, TiO₂ and ultrapure water through 60 min ultrasonic and aging under 80℃ for 24 h. NCDs/titanium dioxide composites show good photocatalyst performance as compared with pure NCDs and pure titanium dioxide, because the NCDs can expand the absorption spectrum and reduce the photogenerated electrons and holes. The NCDs/TiO₂ composites at the raw ratio of $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ show the best hydrogen evolution performance, using methanol as the sacrificial agent. The composite material displays good stability and certain photocatalytic performance after three cycles.

收稿日期: 2015-02-09; 收到修改稿日期: 2015-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(51172042); 高等学校学科创新引智计划资助(111-2-04); 高等学校博士学科点专项科研基金(20110075130001); 教育部创新团队发展计划(IRT1221); 上海市科委项目(12nm0503900, 13JC1400200); 中央高校基本科研业务费

National Natural Science Foundation of China(51172042); Program of Introducing Talents of Discipline to Universities(111-2-04); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(20110075130001); Innovative Research Team in University(IRT1221); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality(12nm0503900, 13JC1400200); Shanghai Natural Science Foundation

作者简介: 魏 婕(1981-), 女, 博士研究生. E-mail: donghuaweijie@163.com

通讯作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

Key words: nitrogen doped carbon quantum dots; nitrogen doped carbon quantum dots/titanium dioxide composite; hydrogen evolution under sunlight; solvothermal reaction

由于石油资源日益枯竭, 氢气作为一种重要的清洁能源和化工原料受到人们广泛的重视。在众多的氢气制备方法中, 使用半导体材料对水进行分解反应是一种价格低廉且无污染的制备方法。1972 年, Fujishima 和 Honda^[1]以水为原料采用电化学方法在二氧化钛(TiO_2)电极的表面制备了 H_2 , 开启了半导体制备氢气的先河。此后, ZnO 和 WO_3 等多种半导体作为光催化材料先后成功实现了水分解制氢。在众多半导体催化剂中, TiO_2 具有制氢效率高, 本身没有毒性, 化学性能稳定, 制备成本低等优点, 得到广泛关注。但是, 该材料存在着两方面的不足: (1) TiO_2 的带隙很宽(以锐钛矿为例, 其带隙为 3.2 eV), 只能利用太阳光中的紫外光激发; (2) TiO_2 表面的电子和空穴在催化过程中容易快速复合, 导致光量子效率低^[2]。对于 TiO_2 的改性方法, 主要有半导体材料与 TiO_2 复合, 金属离子和非金属离子的掺杂, 贵金属沉积等, 其中半导体材料与 TiO_2 复合一直是非常有效的方法。

作为碳材料家族的新成员, 碳量子点具有独特光学性能和电学性能、生物相容性好、比表面积大和无毒等优点, 被广泛应用于光催化^[3]、检测^[4]和光学等领域^[5]。氮掺杂碳量子点是在碳量子点的基础上发展起来的一种新材料, 由于氮原子的引入, 改变了碳量子点的内部电子运输, 进而影响了材料的各种性能。已有研究发现, 氮原子的引入能够拓宽碳量子点在可见光区域的吸收光谱^[6]。使用氮掺杂的碳量子点与 TiO_2 复合, 更加有利于体系在可见光区域的光吸收^[7]。本工作使用水热法制备的 NCDs 能够吸收紫外光和可见光, 与 TiO_2 复合, 不仅拓宽了催化剂对太阳光的响应范围, 而且能够有效抑制电子和空穴的复合, 提高催化效率。

1 实验方法

1.1 原料

葡萄糖, 乙腈和二氯甲烷, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; TiO_2 , AEROXIDE TiO_2 P25, 赢创(EVONIK INDUSTRIES); 超纯水, 采用 PURIST 超纯水系统制备, RephiLe Bioscience, Ltd.。

1.2 仪器与测试

采用日本 JEOL 公司的(JEM-2100F 型)场发射透射电子显微镜对所制备光催化剂的晶粒形貌和尺寸进行微观分析, 加速电压为 200 kV。采用美国 Thermo Fisher 生产的(Nicolet 6700)傅里叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱。光谱范围: $7800\sim 350\text{ cm}^{-1}$; 信噪比: $\geq 50000:1$; 分辨率: $\leq 0.09\text{ cm}^{-1}$ 。采用日本 JASCO 公司生产的(FP-6600)荧光光谱仪进行发射光谱分析。采用美国 PerkinElmer 生产的(Lambda 35)紫外-吸收光谱仪测试样品的紫外-吸收光谱。采用美国 Thermo Fisher 生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的 X 射线光电子能谱。采用北京泊菲莱科技有限公司生产的 Labsolar 系列光催化设备 Labsolar-IIAG 进行光催化制氢测试。采用 UV-1800 型紫外-可见分光光度计(岛津仪器苏州有限公司)测定样品的紫外光谱。采用北京泊菲莱科技有限公司生产的氙灯光源 PLS-SXE300/UV, 每次实验时将电流控制在 15 A。氢气的气相色谱采用上海天美公司生产, 型号为 GC7900 的进行检测。

1.3 NCDs 的制备

用分析天平称取葡萄糖 0.02 g, 用量筒量取乙腈溶液 80 mL, 分别放入容积为 100 mL 的聚四氟乙烯水热釜内胆中。随后, 把水热釜放入 180°C 的烘箱中水热反应 8 h。待水热釜冷却后, 取出内胆, 倒出反应液。用孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜对反应液进行抽滤。再用二氯甲烷对反应液进行反复洗涤直到水溶液层完全透明为止。使用旋转蒸发仪蒸发溶液直到溶液剩下 5 mL, 再将 5 mL 浓缩液进行冷冻干燥 24 h。待干燥结束得到的褐色粉末即为 NCDs。

1.4 NCDs/ TiO_2 复合材料的制备

按照投料比 $m(\text{NCDs}): m(\text{TiO}_2)$ 为 5: 95, 10: 90, 15: 85, 20: 80 称量 NCDs 和 TiO_2 的混合物。随后, 将混合粉末分别添加到 5 mL 超纯水中超声 60 min, 使之充分混合均匀。将超声后的混合液放在冰箱中冷冻成块后送至真空冷冻机内冷冻干燥, 条件为 -40°C , 24 h; 最后, 将得到的粉末放在 80°C 的烘箱内处理 24 h。收集得到的复合材料粉末进行测试。

1.5 光催化制氢性能的研究

取 1 g NCDs 放入 200 mL 超纯水中, 随后加入 5 mL 甲醇作为光催化牺牲剂。在磁力搅拌下进行太阳光

光催化制氢反应, 反应 1 h 和 2 h 后取样采集氢气。重复以上步骤测试纯的 NCDs, NCDs/TiO₂ 复合材料和纯的 TiO₂ 的光催化制氢性能。

2 结果与讨论

2.1 NCDs 的表征结果

2.1.1 显微结构分析

图 1 为 NCDs 的透射电镜照片, 由图可以看出, 在乙腈溶剂中加入葡萄糖, 通过溶剂热法制备得到的 NCDs 尺寸分布均匀, 粒径在 4 nm 左右。从图 1 中还可以看出, 通过此方法制备的产物没有明显的团聚现象, 这可能是由于 NCDs 表面含有亲水性基团, 使其能够稳定分散在水溶液中。

2.1.2 荧光和吸收光谱分析

图 2 为 NCDs 的荧光激发和发射光谱图, NCDs 的激发光谱显示, 400 nm 左右的激发光可以激发出

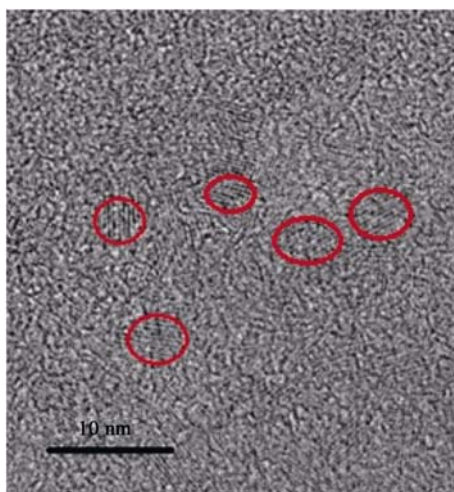


图 1 NCDs 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of nitrogen doped carbon quantum dots

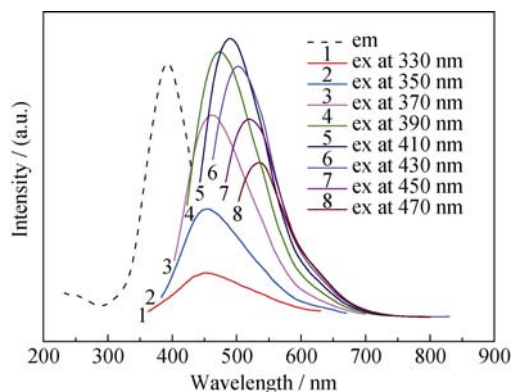


图 2 NCDs 的荧光激发和发射光谱图

Fig. 2 Fluorescence emission and excitation spectra of nitrogen doped carbon quantum dots

最强的荧光光谱。随着激发波长从 330 nm 增加到 470 nm, NCDs 的发射光谱出现了红移, 该现象说明 NCDs 可以被比较宽的激发光所激发。

图 3 为 NCDs 的紫外吸收光谱, 插图分别为在日光灯下的 NCDs 的水溶液和 365 nm 紫外光激发下显示出蓝色荧光的 NCDs 的水溶液。从图 3 可以看出, NCDs 从 200 nm 到 800 nm 均有吸收, 包括了可见光部分和紫外光部分, 这有利于更好地利用太阳光进行光催化制氢。紫外吸收光谱在 280 nm 左右非常强的吸收是典型的芳香族 π 体系吸收^[8]。

2.1.3 红外光谱分析

图 4 为 NCDs 的红外光谱图, 在 1051 cm⁻¹ 的波峰为环氧官能团的伸缩震动; 1633 cm⁻¹ 的波峰为苯环的 C=C 键的震动, 正好对应紫外吸收光谱, 证明有大 π 键存在。1138 cm⁻¹ 的波峰是 C-N 键引起的, 由于葡萄糖本身不含有氮元素, C-N 键的存在证明乙腈参与了化学反应。3423 cm⁻¹ 的波峰对应于 O-H 的伸缩震动, 氮掺杂石墨烯量子点具有良好的亲水性正是 O-H 所赋予的。1402 cm⁻¹ 的波峰对应 O-H 的变形震动^[9-10]。

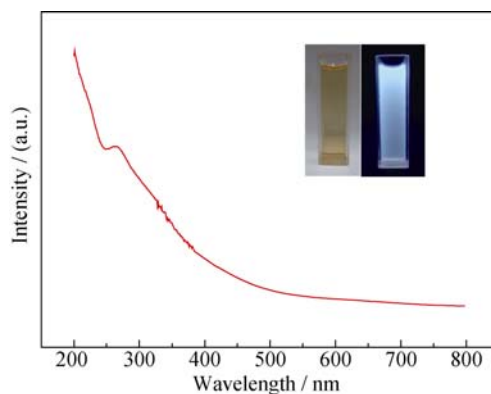


图 3 NCDs 的紫外吸收光谱

Fig. 3 Ultraviolet absorption spectrum of NCDs

Inset shows the NCDs solution under daylight lamp and 365 nm excitation

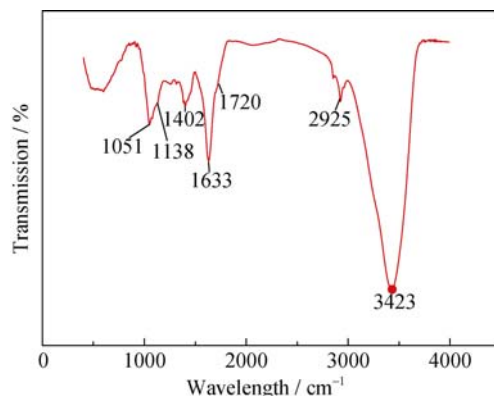


图 4 NCDs 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of NCDs

2.1.4 X 射线光电子能谱分析

图 5(a)为 NCDs 的 X 射线光电子能谱全谱。从图谱中可以看出, NCDs 含有氮、氧和碳三种元素。碳元素对应于 282.6 eV 的峰, 氮元素对应于 397 eV 的峰, 氧元素对应于 531 eV 的峰。图 5(b)为 NCDs 的高分辨率 C1s 谱, 该图谱中的峰 284.2、285.5、286.2、287.4、288.2 eV 分别对应于 C-C、C-N、C-O、C=O、O-C=O^[11]。图 5(c)为 NCDs 的高分辨率 N1s 谱, 图谱中的波峰对应于三种不同形式的掺杂氮, 398.50、399.20 和 400.60 eV 分别对应于氮原子替代吡啶形状碳环中的碳原子(pyridine-like N atom)、氮

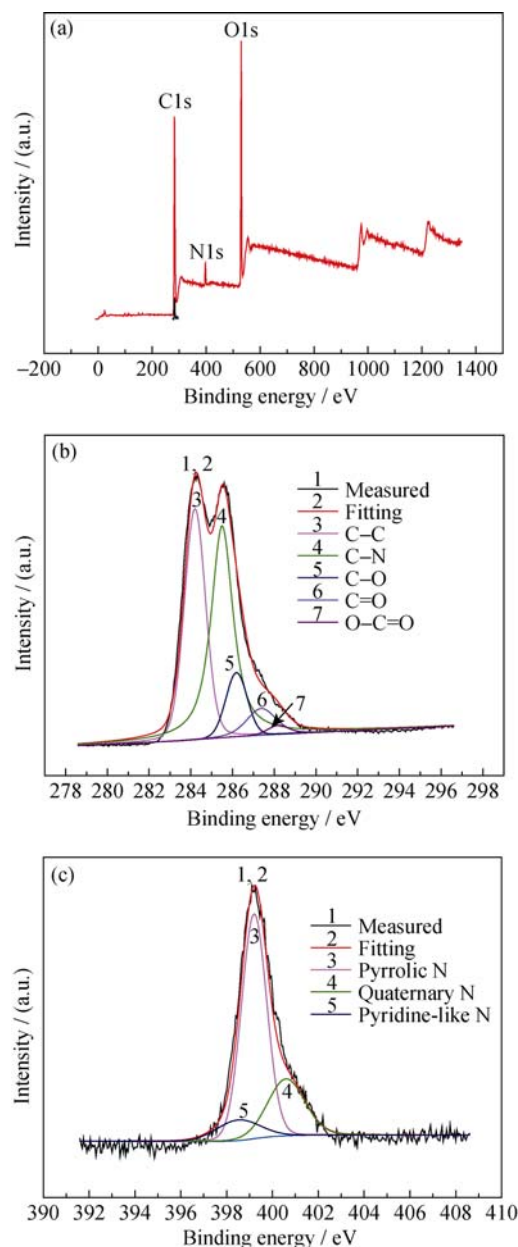


图 5 NCDs 的 X 射线光电子能谱

Fig. 5 XPS spectra of NCDs

(a) Full scan spectrum, (b) C1s and (c) N1s

原子替代吡咯形状的碳结构中的碳原子(pyrrolic N atom)和氮原子替代四元环结构中的碳原子(quaternary N atom)^[12]。

2.2 NCDs/TiO₂ 复合材料的表征结果

2.2.1 显微结构分析

图 6 为 NCDs/TiO₂ 复合材料的高分辨透射电子显微镜照片。通过测量晶面间距可以发现, 球形材料的中心部分的晶面间距为 0.351 nm, 对应于 TiO₂ 的(101)晶面。在 TiO₂ 的表面包覆着一层晶面间距为 0.263 nm 的 NCDs。从高分辨透射电镜照片中可以看出 NCDs 包裹在 TiO₂(P25)表面。同时, 从复合材料的 SEM 照片(图 7)中也可以看到 NCDs 包裹在 TiO₂ 表面。

2.2.2 紫外-可见吸收光谱

图 8 为 NCDs/TiO₂ 复合材料和纯的 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱图, 从图中可以看出, 纯的 TiO₂(P25)在 400 nm 之前没有吸收; TiO₂ 与 NCDs 复合后, 光吸收

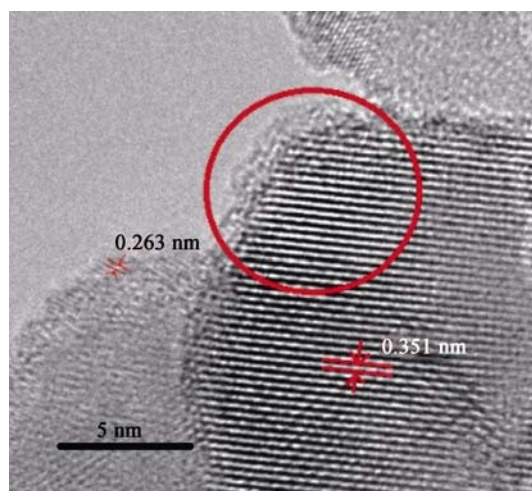


图 6 NCDs/TiO₂ 复合材料的高分辨透射电镜照片

Fig. 6 HRTEM image of NCDs/TiO₂ composite

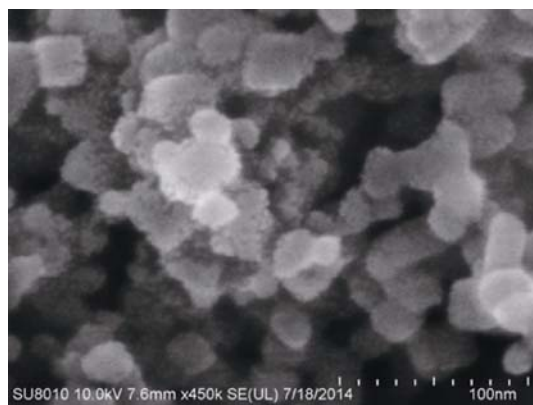


图 7 NCDs/TiO₂ 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM image of NCDs/TiO₂ composite

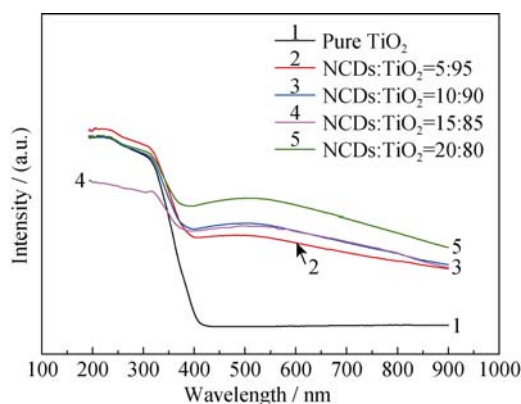


图8 NCDs/TiO₂ 复合材料和纯的TiO₂的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 8 UV-visible absorption spectra of NCDs/TiO₂ composite and pure TiO₂

从800 nm开始,整个体系的光吸收被拓宽,有利于光催化制氢反应的进行。随着NCDs含量的增加,体系的光吸收强度增大。

2.2.3 荧光光谱分析

从图9可以看出,随着复合材料中NCDs含量的减少,材料的荧光光谱强度也在下降。说明复合材料中的光生电子的空穴对被抑制,复合材料将表现出比NCDs和TiO₂更好的光催化制氢性能。

从以上分析结果可以推断NCDs/TiO₂复合材料光催化制氢可能的机理为:在光的激发下,电子从TiO₂的价带被跃迁到导带;然后电子从TiO₂和NCDs的接触面迁移至NCDs;随后,在NCDs表面的活性中心进行水的还原制氢。在整个反应的过程中,NCDs除了作为反应的活性中心,本身也能够吸收可见光和紫外光进行光催化制氢反应。

2.2.4 太阳光催化制氢分析

图10为投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ 的

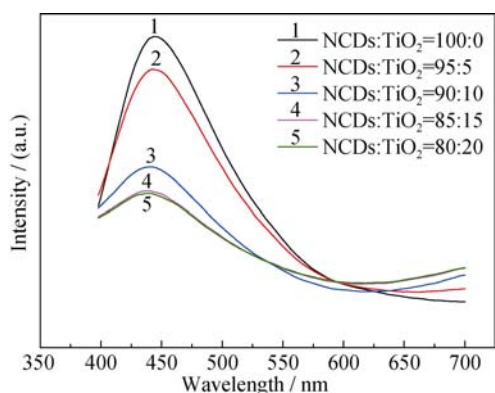


图9 NCDs/TiO₂复合材料在室温下的荧光光谱,激发波长为365 nm
Fig. 9 Room temperature photoluminescence spectra of NCDs/TiO₂ composite excited by the light with wavelength of 365 nm

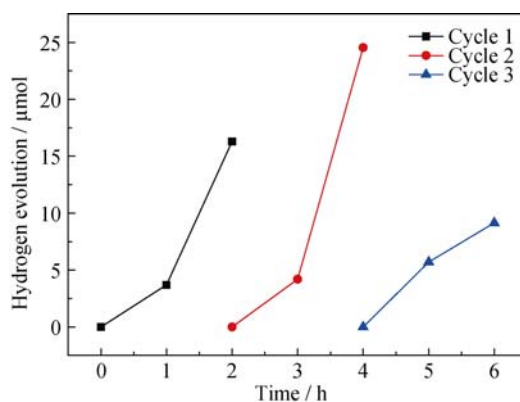


图10 投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ 的条件下制备的复合材料产生氢气的稳定性研究

Fig. 10 Stability study of photocatalytic time course of hydrogen production for the composites prepared at weight ratio of $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$

The black line indicates using photocatalysis to produce hydrogen for the first time. The red line indicates the second time, and the blue line indicates the third time

条件下制备的复合材料产生的氢气与反应时间的关系,从图中可以看出:随着反应的进行,催化反应进行2 h生产氢气的量明显高于1 h生产氢气的量,说明催化反应有一个活化过程。在回收第一次经催化反应的催化剂后,重新进行第二次反应,2 h的催化效果明显比第一次催化的效果好,但是随着进行第三次催化反应,催化效果比第二次差,催化剂颜色变淡。主要是由于包裹在TiO₂表面的褐色NCDs随着反应的进行,表面的生色官能团即催化制氢的活化官能团随着反应的进行逐渐被消耗造成的。

图11为纯的NCDs、NCDs/TiO₂复合材料和纯的TiO₂样品的光催化制氢活性。(这些数据是

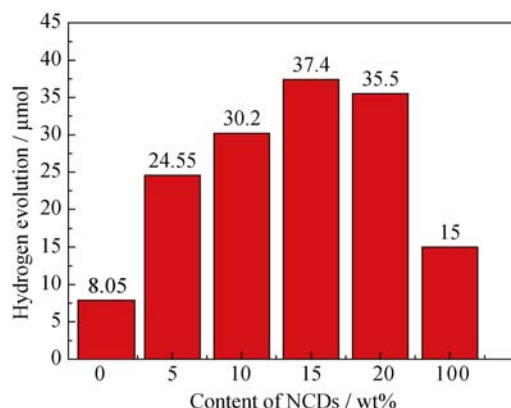


图11 纯的NCDs、NCDs/TiO₂复合材料和纯的TiO₂在太阳光下光催化制氢活性

Fig. 11 Comparison of the photocatalytic hydrogen production activities of pure NCDs, pure TiO₂ and NCDs/TiO₂ compound under sunlight

第二次循环使用催化剂时,体系反应 2 h 产生氢气的量)。从图 11 可以看出:纯的 NCDs 和纯的 TiO_2 的光催化制氢效果都小于 NCDs/ TiO_2 复合材料,主要因为两者的复合减少了光生电子和空穴复合的机会;同时,NCDs 能够有效拓宽本来只能吸收紫外光的 TiO_2 的吸收光谱。复合材料的光催化性能随着 NCDs 的增加而增强,当投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ 时,体系的制氢量最高,为 $37.4 \mu\text{mol}$ 。当投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=20:80$ 时,体系的光催化制氢性能不再提高。可能的原因:体系中 NCDs 具有不透明性,并且造成光散射,从而降低了复合材料内部颗粒对光的吸收;此时整个体系减少的光吸收的量抵消了因为 NCDs 的增加而多吸收的光,致使光催化性能降低^[13]。

3 结论

采用溶剂热法,将葡萄糖放入乙腈溶剂中合成了 NCDs,方法简单易操作,制备的 NCDs 颗粒分布均匀,能够稳定地分散在水溶液中。同时,使用物理混合并且陈化的方法制备了 NCDs/ TiO_2 复合材料。由于 NCDs 能够同时吸收紫外光和可见光,有效地拓宽了材料光吸收的范围;此外,复合材料能够有效地阻止空穴与电子的复合,很大程度上提高了光催化效率。随着 NCDs 在复合材料中含量的增加,光催化制氢性能也随着提高。当投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=15:85$ 时,催化效果最佳。但由于复合材料表面被过量的 NCDs 包覆会影响内部颗粒对于光的吸收,以及造成了光的散射,当投料比为 $m(\text{NCDs}):m(\text{TiO}_2)=20:80$ 时,复合材料的光催化制氢性能有所下降。实验所获得的材料不但没有毒性,而且原料简单易得,可有效提高光催化制氢性能。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] YU Z M, MENG J L, XIAO J R, *et al.* Cobalt sulfide quantum dots

modified TiO_2 nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**: 15387–15393.

- [3] CHEN F, ZOU W W, QU W W, *et al.* Photocatalytic performance of a visible light TiO_2 photocatalyst prepared by a surface chemical modification process. *Catalysis Communications*, 2009, **10**: 1510–1513
- [4] LIU Q L, XU S H, NIU C X, *et al.* Distinguish cancer cells based on targeting turn-on fluorescence imaging by folate functionalized green emitting carbon dots. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, **64**: 119–125.
- [5] CHEN J, LIU W, MAO L H, *et al.* Synthesis of silica-based carbon dot/nanocrystal hybrids toward white LEDs. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(21): 7391–7398.
- [6] YE H T, CHEN S, YE H C, *et al.* Tuning the electronic structure of graphite oxide through ammonia treatment for photocatalytic generation of H_2 and O_2 from water splitting. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, **117**: 6516–6524.
- [7] ZHANG Y Q, MA D K, ZHANG Y G, *et al.* N-doped carbon quantum dots for TiO_2 -based photocatalysts and dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2013, **2**: 545–552.
- [8] RAN C X, WANG M Q, GAO W Y, *et al.* A general route to enhance the fluorescence of graphene quantum dots by Ag nanoparticles. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 21772–21776.
- [9] MA Z, MING H, HUANG H, *et al.* One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. *New J. Chem.*, 2012, **36**(4): 861–864.
- [10] HU S L, NIU K Y, SUN J, *et al.* One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(4): 484–488.
- [11] LI Y, ZHAO Y, CHENG H, *et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(1): 15–18.
- [12] LI Y, HU Y, ZHAO Y, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(6): 776–780.
- [13] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of graphene-modified titanium nanosheets. *Nanoscale*, 2011, **3**: 3670–3678.