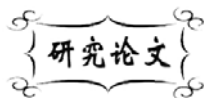


中图分类号: O614
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0217-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.008



TiO₂/SiO₂ 复合纳米纤维的 GQDs 改性及其对甲醛的可见光催化降解性能

宁伟伟, 陈超, 张青红, 王宏志, 李耀刚

东华大学材料科学与工程学院, 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

摘要: 采用静电纺丝法合成了 TiO₂/SiO₂ 柔性复合纳米纤维膜, 而后对其进行石墨烯量子点 (GQDs) 改性, 制备了 GQDs/TiO₂-SiO₂ 复合纳米纤维, 其中 GQDs 用水热法合成。用 X 射线衍射仪 (XRD)、电子万能材料试验机、扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对其物相组成、力学性能、微观形貌以及光催化性能进行了表征。结果表明: 尺寸在 7 nm ~ 15 nm 之间的 GQDs 松散沉积在直径为 200 nm ~ 400 nm 的 TiO₂/SiO₂ 纳米纤维上, 纤维连续性好, 复合薄膜有较好的力学性能; TiO₂ 的结晶较好, 为锐钛矿相; GQDs 复合后将 TiO₂ 的本征吸收从 390 nm 左右延伸到了 420 nm 左右, 拓宽了 TiO₂ 的吸收范围。在可见光催化降解中, 初始浓度为 0.32 mg/m³ 的甲醛气体 110 min 后的降解效率达到 70%。

关键词: 光催化; 二氧化钛; 石墨烯量子点; 纳米纤维; 甲醛

近年来, 有机物污染尤其是室内环境的有机污染问题变得越来越严重。我国已经开始逐步进入到第三污染时期——室内空气污染^[1], 化学建材、油漆、涂料等装饰材料会缓慢且不断地释放甲醛、甲苯、氨等气体污染物。长时间处在含有大量污染物的环境中, 轻微的会引起头痛、恶心等不适, 严重的可能会导致白血病、癌症等。

目前室内空气污染的治理方法主要有物理吸附技术、过滤技术、低温等离子技术等, 但这些技术大都存在着一些弊端, 如吸附不彻底、容易造成二次污染等。作为一种清洁、可持续的技术, 半导体光催化降解有机物受到人们的青睐, 其中纳米二氧化钛 (TiO₂) 因具有活性高、物理化学性能稳定、廉价、无毒等优点被认为是一种极具应用前景的光催化剂^[2-4]。但在实际光催化应用中, 纳米 TiO₂ 也存在着诸多问题。首先, 由于 TiO₂ 纳米颗粒具有较大比表面积, 具有较高的表面能, 因此这

收稿日期: 2016-12-21

收到修改稿日期: 2017-04-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51572046)。

第一作者: 宁伟伟 (1992 -), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生。E-mail: 18917290126@163.com。

通讯作者: 张青红 (1966 -), 男, 安徽池州人, 研究员。E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn。

些纳米颗粒会发生聚集从而导致表面积减小,这会在一定程度上减少 TiO₂ 与污染物的接触面积,而使其光催化效率下降;其次,在实际光催化反应中,粉末状的纳米 TiO₂ 存在难回收的问题,容易造成二次污染;再次,光催化活性较好的锐钛矿相纳米 TiO₂ 的禁带宽度达到了 3.2 eV,即只有在 387 nm 以下的紫外光辐照下才能够被激发,对太阳光的利用率不足 5%,极大地限制了其应用范围;最后, TiO₂ 的光生电子-空穴对的寿命为纳秒级别,极易在其内部发生复合,一定程度上影响了其光催化活性。为了克服上述缺陷,提高光催化降解有机物的效率,研究新型纳米 TiO₂ 基光催化材料迫在眉睫。

一维纳米结构的 TiO₂ 材料如纳米线、纳米管、纳米柱等以及由其构成的薄膜材料因具有高的比表面积,与颗粒状纳米 TiO₂ 相比有明显优势,引起了科研工作者的广泛关注^[5-7]。Li 等人^[8]采用静电纺丝法制备了 TiO₂ 纳米纤维,并讨论了不同直径的 TiO₂ 纳米纤维对降解罗丹明 B 光催化活性的影响,结果发现直径为 200 nm 的 TiO₂ 纳米纤维具有最好的光催化活性。Li 等人^[9]通过水热法向 TiO₂ 纳米纤维上生长 CdS 纳米颗粒,得到了光催化性能出色的 CdS/TiO₂ 异质纳米纤维。以上工作虽然在一定程度上提高了 TiO₂ 的光催化活性,但材料的力学性能较差,限制了纳米 TiO₂ 的应用。Wen 等人^[10]以 TiCl₃ 为原料,通过静电纺丝法合成出了具有很好力学性能的层状多孔 TiO₂-SiO₂ 纳米纤维膜,该纳米纤维膜在光催化降解亚甲基蓝的实验中表现出了优异的光催化性能。将 TiO₂ 与其他无定型材料进行复合是改善其较差力学性能的有效方法。

石墨烯量子点 (Graphene quantum dots, GQDs) 近年来备受关注,这是一类由单层或多层尺寸在 100 nm 内的石墨组成的新型零维纳米材料,因具有分散性好、化学惰性、稳定的光致发光、较好的生物相容性和低毒性等优点而受到了极大的关注^[11,12]。由于显著的小尺寸效应与量子限域效应,石墨烯量子点具有一个小于 2.0 eV 的带隙,并且具有特殊的载流子特性与较好的电学质量^[13-16]。因此,石墨烯量子点在太阳能电池^[17,18]、光催化^[19,20]、生物成像^[21]等领域具有广阔的应用前景。

本文首次采用石墨烯量子点对 TiO₂/SiO₂ 柔性纳米纤维薄膜进行后修饰,制备出了具有优异性能的 GQDs/TiO₂-SiO₂ 柔性复合纳米纤维,并探究了其在可见光照射下对甲醛气体的光催化降解性能。

1 实 验

1.1 TiO₂/SiO₂ 复合纳米纤维的制备

称取 1.2 g 分子量为 1300000 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 美国 Sigma-Aldrich 公司),加入到盛有 18.8 g 无水乙醇的烧杯中;将烧杯用保鲜膜密封后于常温下磁力搅拌 1 h 使其充分溶解,得到澄清溶液。本实验中溶液的 PVP 质量分数为 6 wt%。

称取 0.002 mol 硅烷偶联剂 KH-560 (化学纯, 国药集团) 放于烧杯中,保持磁力搅拌,向其中加入 0.02 mol 的 pH = 2.8 的硝酸溶液,待其混合均匀后加入 0.008 mol 正硅酸乙酯 (分析纯, 国药集团),再向其中缓慢加入 4 mL 上述配置的质量分数为 6 wt% 的 PVP 乙醇溶液,对其进行密封,常温搅拌 30 min,记为溶液 A。称取 0.01 mol 的钛酸四丁酯 (分析纯, 上海三爱思试剂公司) 于另一烧杯中,向其中加入 8 mL 的上述配置的 6 wt% 的 PVP 乙醇溶液,对其进行密封,常温搅拌 10 min,记为溶液 B。将溶液 A 吸入到 10 mL 注射器中,将溶液 B 放到 60°C 油浴锅中磁力搅拌加热,并同时用微量推进泵将溶液 A 以 6 mL/h 的速度注入到溶液 B 中,注入完毕后得到混合溶液 C。将混合溶液 C 放置到常温下搅拌 8 h 得到黄色透明的纺丝液,其中的钛与硅的原子比为 1: 1。

取 8 mL 纺丝液注入到 10 mL 注射器中,将注射器金属针头与直流高压发生器正极相连,负极与贴有铝箔的平板接收装置相连,保持针尖与接收装置之间的距离为 16 cm。纺丝过程中,保持纺丝电压为 15 kV,推进速度为 1.5 mL/h,控制空气温度为 20°C ~ 30°C,湿度保持在 30% 以下。

为了避免静电纺丝所得前驱体纤维发生吸水粘连, 得到较致密的前驱体纤维, 需要在热处理前将前驱体纤维膜置于 60°C 真空干燥箱内干燥处理 8 h。将干燥后的前驱体纤维薄膜放在马弗炉中, 控制升温速度为 3°C/min, 在 800°C 下煅烧 2 h, 自然降至室温, 获得 TiO₂/SiO₂ 纳米纤维薄膜。

1.2 GQDs 及 GQDs/TiO₂-SiO₂ 纳米纤维的制备

采用水热法合成石墨烯量子点^[22]。将 0.84 g 柠檬酸 (分析纯) 和 0.72 g 的尿素 (分析纯) 加入到 100 mL 烧杯中, 向其中加入 20 mL 去离子水, 超声至完全溶解。然后, 将上述溶液转移到容积为 80 mL 的水热釜内衬中, 在烘箱中于 160°C 保温 4 h, 得到的产物以 10000 r/min 的速度离心 10 min, 弃溶液得到石墨烯量子点沉淀, 向其中加入 15 mL 去离子水, 摇匀, 得到石墨烯量子点分散液。

将上述制备的 TiO₂/SiO₂ 纳米纤维完全浸入到石墨烯量子点溶液中, 浸泡 1 h 后取出, 然后将纤维薄膜放入到 60°C 真空干燥箱中干燥处理 12 h, 再将薄膜在氮气气氛下 300°C 热处理 2 h 即得到 GQDs/TiO₂-SiO₂ 纳米纤维。

1.3 样品的表征

采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合前后纳米纤维膜的微观形貌; 采用日本 JEOL 公司的 JEM 2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的晶体结构; 采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对复合前后的纳米纤维膜进行物相分析, 射线源为 Cu-K α (管压 40 kV, 电流 300 mA, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 扫描范围为 20°~80°, 扫描速度为 0.02°/s; 采用美国 Instron 公司的 5969 型电子万能材料试验机对复合前后纳米纤维膜的力学性能进行表征; 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对样品的吸光度进行测试; 采用日本分光公司的 Jasco FP6600 型荧光光谱仪表征样品的荧光发射情况。

1.4 光催化降解甲醛气体实验

实验装置左侧为一个边长 20 cm 的方形玻璃室, 光反应器部分为一个边长 5 cm 的方形石英室, 两室之间用圆形玻璃管连接成环形回路。光反应器中间放置光催化材料, 采用氙灯作为光源, 在光源发出的前方放置一块 JB400 滤光片, 滤掉光线中的紫外光部分。

为了保证实验安全进行, 整个实验过程在通风橱内进行。操作步骤如下: 把需要进行测试的薄膜材料平放好, 用 1 mL 注射器准确抽取 1 mg 质量分数为 0.37% 的甲醛溶液并迅速将其滴入表面皿中, 快速将光催化反应测试装置密封好, 并将整个装置用黑色不透明的布完全掩盖住, 将测试装置放置在恒温加热台上于 50°C 加热, 使溶液中的甲醛挥发出来, 打开装置内的风扇保持内部气体持续流动。当溶液挥发完全后关掉热台, 风扇持续运转 30 min, 使装置内部气体混合均匀。最后, 移去

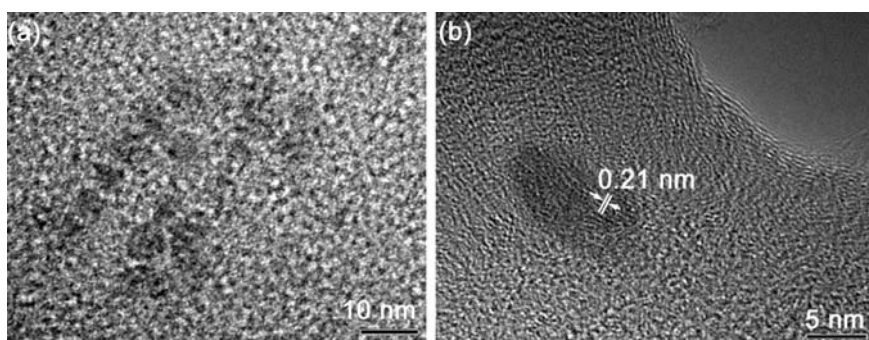


图 1 石墨烯量子点的 (a) 透射电子显微镜照片和 (b) 高分辨透射电子显微镜照片
Figure 1 (a) TEM microscope and (b) high-resolution TEM microscope images of GQDs

黑布,放置好滤光片,打开氙灯进行光催化反应,对装置内气体进行定时采样。对样品按照国家标准^[23]进行紫外分光光度的测定,测定了各个样品的吸光度以检测其光催化效率。

2 结果与讨论

2.1 GQDs 的表征

图 1 为水热法合成的石墨烯量子点的透射电子显微镜照片。从图中可以看出,石墨烯量子点的颗粒大小分布均匀,颗粒尺寸为 7 nm ~ 15 nm。图 1 (b) 所示的高分辨透射电镜图显示量子点的晶格间距为 0.21 nm 左右,与石墨烯的衍射面 (100) 相对应^[24]。

图 2 为石墨烯量子点在不同波长激发光的激发下的荧光发射光谱图。从图中可以看出,石墨烯量子点的光致发光具有一定的受激依赖性。随着激发光波长从 340 nm 增大到 420 nm,其发光强度先增强再减弱,但发射峰均在 450 nm 左右。当激发波长为 400 nm 时,在 450 nm 处出现的光致发光强度最强,激发波长增大到 420 nm 时,其发射峰的最高点发生了一些红移。

石墨烯量子点的受激发光现象是由不同能量轨道的电子跃迁而引起,在跃迁过程中并伴随有能量释放,当能量以可见光的形式释放时即表现为光致发光现象,同时由于不同能量轨道的电子跃迁

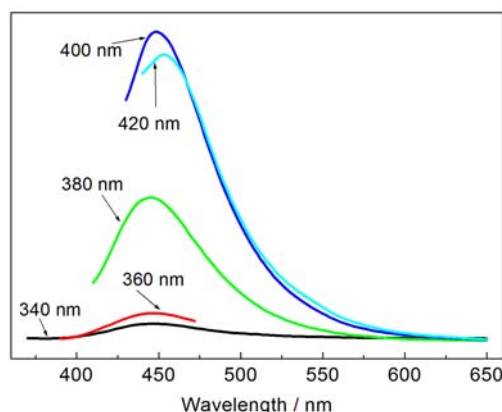


图 2 石墨烯量子点在不同激发波长下的荧光发射光谱图

Figure 2 PL emission spectra of GQDs colloids at different excitation wavelengths

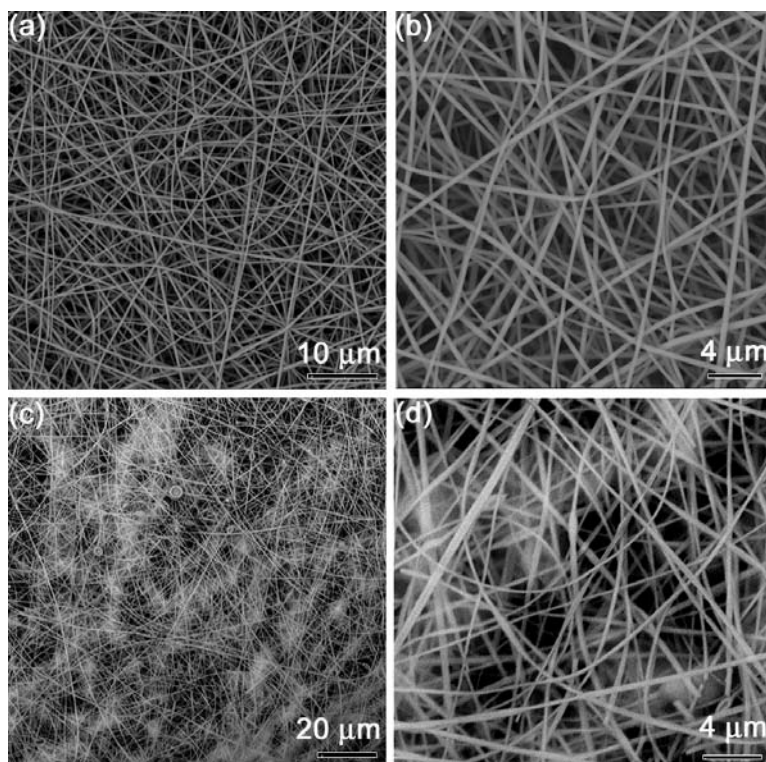


图 3 (a,b) TiO₂/SiO₂ 复合纳米纤维和 (c,d) GQDs/TiO₂-SiO₂ 复合纳米纤维的扫描电子显微镜照片
Figure 3 SEM images of (a,b) TiO₂/SiO₂ nanofibers and (c,d) GQDs/TiO₂-SiO₂ nanofibers

过程释放出来能量的不同或者说是电子跃迁回的能级轨道位置的不同, 就会导致不同的发光波长, 从而表现出光的上转换或下转换现象^[25]。

图3为TiO₂/SiO₂纳米纤维及GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维的SEM照片。可以看出, TiO₂/SiO₂纳米纤维表面光滑平整, 连续性好且无规分布, 纤维直径分布在200 nm~400 nm之间。对比图3(a)与图3(b), 可以看出GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维上明显有松散沉积的石墨烯量子点存在, 说明GQDs成功自组装到了TiO₂/SiO₂纳米纤维上, 而且量子点的掺入并未对纤维的形貌产生影响。

2.2 GQDs/TiO₂-SiO₂纳米纤维的表征

图4为GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维膜的能谱图。可以看出, Ti与Si的原子比为1:1左右, 与原料配比相符。经过复合后, 图谱中出现了碳元素, 说明石墨烯量子点成功复合到TiO₂/SiO₂纳米纤维上。经过计算, C元素的原子百分比为5.48%。

图5(a)所示为拉伸试验测得的TiO₂/SiO₂纳米纤维膜和GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维膜的应力-应变曲线。首先需要注意的是, 在应力达到最大值之后, 薄膜所受的应力出现了一定程度的缓慢降低, 而并非瞬间降为零, 这是因为由于拉伸速度较慢, 并且薄膜由于内部存在分层的情况。复合前TiO₂/SiO₂纳米纤维膜的最大应力为1.20 MPa, 而复合石墨烯量子点后, 薄膜的力学性能呈现较为明显的降低, 最大应力值约为0.60 MPa。这可能是GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维制备工艺中采

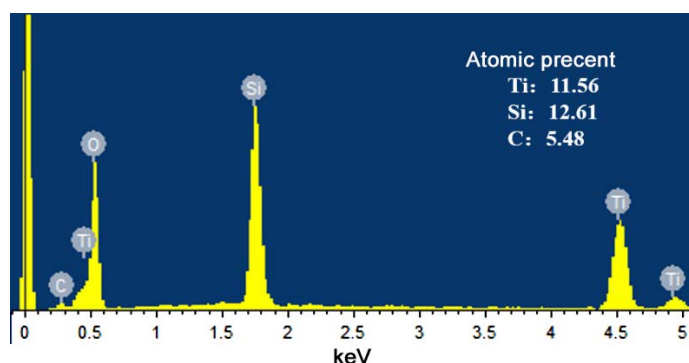


图4 GQDs/TiO₂-SiO₂纳米纤维能谱图
Figure 4 EDS patterns of GQDs/TiO₂-SiO₂ nanofiber membrane

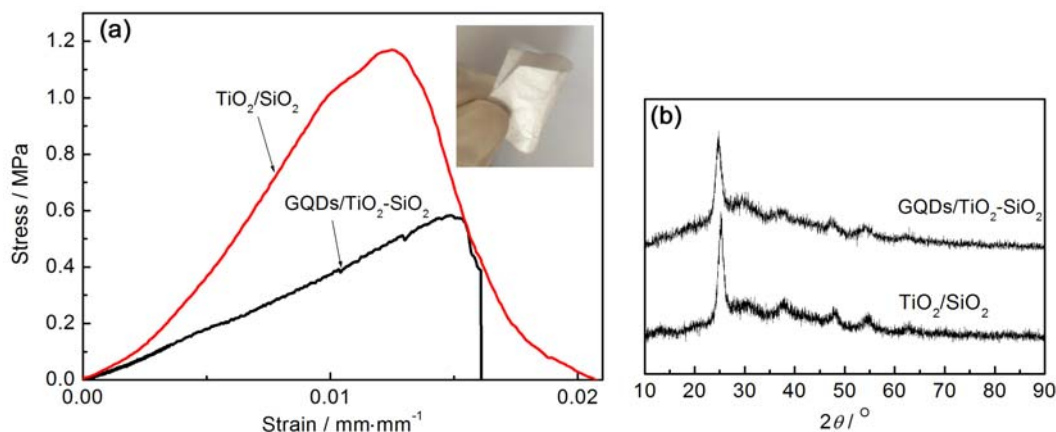


图5 TiO₂/SiO₂纳米纤维膜和GQDs/TiO₂-SiO₂复合纳米纤维膜的(a)应力-应变曲线和(b)XRD图谱
Figure 5 (a) Strain-stress curves and (b) XRD patterns of TiO₂/SiO₂ nanofiber membranes and GQDs/TiO₂-SiO₂ nanofiber membranes

用了水中浸泡及后续热处理,对其结构产生了一定的影响。图 5 (a) 中的插图所示为 GQDs/ TiO_2 - SiO_2 复合纳米纤维薄膜的数码照片,可以看出其仍然具有较好的柔性。

图 5 (b) 所示为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜和 GQDs/ TiO_2 - SiO_2 复合纳米纤维膜的 X 射线衍射图。从图中可以看出,锐钛矿相 TiO_2 衍射峰明显,与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜图谱相比,GQDs/ TiO_2 - SiO_2 复合纳米纤维膜图谱中只是峰的强度稍有减弱,其余并无差别,这说明经过复合后材料内部的结构保持较好。注意到图中并无明显的石墨烯衍射峰出现,其间的原因一是样品中石墨烯量子点的含量较少,二是其结晶性较锐钛矿二氧化钛差。

图 6 所示为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维和 GQDs/ TiO_2 - SiO_2 纳米纤维的紫外-可见 (UV-vis) 漫反射光谱图。可以看出,纳米纤维的吸收带边缘由复合前的 390 nm 附近的紫外光区延伸到了复合后的波长为 420 nm 附近的可见光区,说明石墨烯量子点的负载不仅没有影响到复合纳米纤维的本征吸收,而且还进一步拓宽了纳米复合薄膜的光吸收范围,这对复合薄膜的可见光光催化活性的提高是有利的。

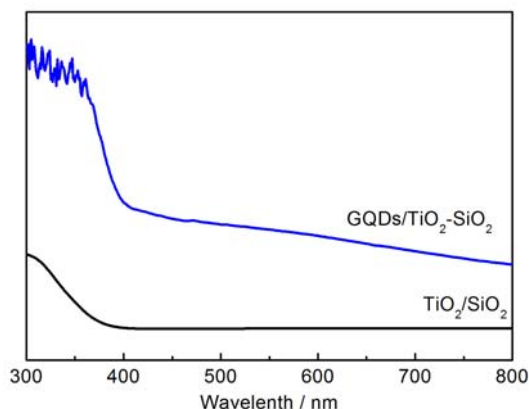


图 6 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜和 GQDs/ TiO_2 - SiO_2 复合纳米纤维膜的紫外可见漫反射光谱

Figure 6 Uv-vis diffuse reflection spectra of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanofiber and GQDs/ TiO_2 - SiO_2 composite nanofibers

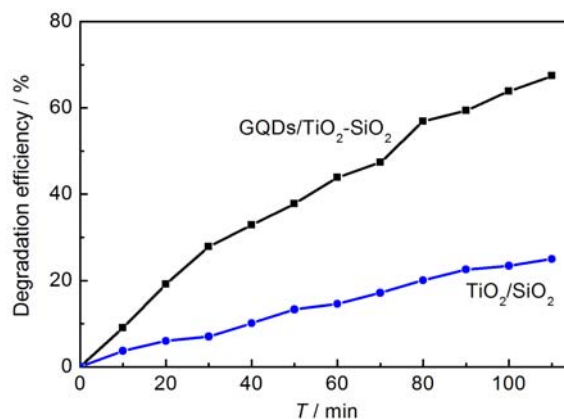


图 7 可见光照射下纳米纤维对甲醛气体的光催化降解效率

Figure 7 The photocatalytic degradation curves of formaldehyde over nanofibers under visible light irradiation

图 7 所示为纳米纤维对甲醛气体的可见光光催化降解效率测试结果。可以看出,GQDs/ TiO_2 - SiO_2 纳米纤维 110 min 后甲醛气体的可见光光催化降解效率达到 70%,此时装置内甲醛气体的浓度低于国家室内空气质量标准^[26] ($0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$),而复合前的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维在可见光照射相同时间后的光催化效率仅有 20%左右。因此,GQDs 的掺入明显提升了 TiO_2 在可见光照射下的光催化活性。光催化反应过程中,由于 GQDs 具有优异的导电性能,光激发的电子不会在半导体周围聚集,减少了电子和空穴的复合^[27],增强了光催化反应的活性。另外, π 共轭的 GQDs 能够通过吸收光子而被激发,因此可能充当光敏化剂敏化 TiO_2 ,将光激发电子从 GQDs 转移到 TiO_2 的导带,扩展了 TiO_2 的光吸收范围^[28]。因此 GQDs 与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维复合后能够明显改善其在可见光下的光催化活性。

3 结 论

通过对柔性 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维的后改性制备了 GQDs/ TiO_2 - SiO_2 复合纳米纤维,改善了纳米纤维的可见光催化活性。水热合成法制备的尺寸在 7 nm ~ 15 nm 之间的 GQDs 能够吸收可见光,且在 450 nm 发射荧光。将该量子点与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米纤维复合后能够有效降低光生电子-空穴对的复合,

并且在复合物中充当敏化剂的作用。由紫外可见漫反射光谱可以看出石墨烯量子点拓宽了 TiO₂ 的光吸收范围, 因此在可见光催化降解甲醛气体的实验中发现光催化降解效率提升了三倍。这种复合纳米纤维薄膜有望用于降解室内有机污染物。

参考文献

- [1] 尹维东, 刘来红. 室内空气污染物的净化[J]. 环境工程学报, 2002, 3 (2): 53–55.
- [2] YAWALKAR AA, BHATKHANDI DS, PANGARKAR VG, et al. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 76 (4): 363–370.
- [3] MARUYAMA T, MINAMI H. Light trapping in spherical silicon solar cell module [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 79 (2): 113–124.
- [4] ZHAO J, YANG X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review [J]. *Building and Environment*, 2003, 38 (5): 645–654.
- [5] 董素芳, 赵素梅. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛凝胶的影响因素分析[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 27 (3): 10–12.
- [6] WEN B, HUANG Y, BOLAND JJ. Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (1): 106–111.
- [7] JIANG X, WANG Y, HERRICKS, T, et al. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14 (4): 695–703.
- [8] LI H, ZHANG W, LI B, et al. Diameter-dependent photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofiber [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (9): 2503–2506.
- [9] LI X, CHEN X, NIU H, et al. The synthesis of CdS/TiO₂ hetero-nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 452: 89–97.
- [10] WEN Q, DI J, ZHAO Y, et al. Flexible inorganic nanofibrous membranes with hierarchical porosity for efficient water purification [J]. *Chemical Science*, 2013, 4 (12): 4378–4382.
- [11] QU A, XIE H, XU X, et al. High quantum yield graphene quantum dots decorated TiO₂ nanotubes for enhancing photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 375: 230–241.
- [12] SUN H, WU L, WEI W, et al. Recent advances in graphene quantum dots for sensing [J]. *Materials Today*, 2013, 16 (11): 433–442.
- [13] JIN SH, KIM DH, JUN GH, et al. Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups [J]. *ACS Nano*, 2013, 7 (2): 1239–1245.
- [14] TETSUKA H, ASAHI R, NAGOYA A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (39): 5333–5338.
- [15] KIM S, HWANG SW, KIM MK, et al. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape [J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (9): 8203–8208.
- [16] GUO CX, DONG Y, YANG HB, et al. Graphene quantum dots as a green sensitizer to functionalize ZnO nanowire arrays on F-doped SnO₂ glass for enhanced photo-electro-chemical water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (8): 997–1003.
- [17] ZHANG Z, ZHANG J, CHEN N, et al. Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (10): 8869–8890.
- [18] ZHU Z, MA J, WANG Z, et al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells through fast electron extraction: the role of graphene quantum dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (10): 3760–3763.
- [19] PAN D, XI C, LI Z, et al. Electrophoretic fabrication of highly robust, efficient, and benign heterojunction photoelectrocatalysts based on graphene-quantum-dot sensitized TiO₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (11): 3551–3555.
- [20] YE H TF, TENG CY, CHEN SJ, et al. Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for

- overall water-splitting under visible light illumination [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (20): 3297–3303.
- [21] ZHENG XT, ANANTHANARAYANAN A, LUO KQ, et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11 (14): 1620–1636.
- [22] QU D, ZHENG M, DU P, et al. Highly luminescent S,N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2013, 5 (24): 12272–12277.
- [23] GB/T 16129–1995, 居住区大气中甲醛卫生检验标准方法分光光度法[S].
- [24] LI Y, HU Y, ZHAO Y, et al. An Electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (6): 776–780.
- [25] 高鹏. 石墨烯量子点的可控制备及其光伏器件应用的研究[D]. 苏州: 苏州大学硕士学位论文, 2014.
- [26] GB/T 18883–2002. 室内空气质量标准[S].
- [27] NG YH, IWASE A, KUDO A, et al. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (17): 2607–2612.
- [28] HAO X, JIN Z, XU J, et al. Functionalization of TiO₂ with graphene quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 94: 237–244.

※ ※

GQDs Modified TiO₂/SiO₂ Composite Nanofibers and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Formaldehyde

NING Wei-Wei, CHEN-Chao, ZHANG Qing-Hong, WANG Hong-Zhi, LI Yao-Gang
Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: TiO₂/SiO₂ flexible nanofibers were prepared by electrospinning methods and then were modified with graphene quantum dots (GQDs), which were synthesized by hydrothermal method. The phase composition, mechanical property, microstructure and photocatalytic activity of the obtained GQDs/TiO₂-SiO₂ composite nanofiber membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD), electronic universal testing machine, scanning electron microscope (SEM) and ultraviolet-visible spectrophotometer(UV-Vis). The results showed that TiO₂/SiO₂ nanofibers were uniform, and the diameters were around 200 nm ~ 400 nm. The sizes of GQDs were 7 nm ~ 15 nm and GQDs were deposited on the the surface of TiO₂/SiO₂ nanofibers loosely. GQDs/TiO₂-SiO₂ composite nanofiber membranes had good mechanical properties. TiO₂ was anatase phase and possessed good crystallinity. The intrinsic absorded spectrum edge of TiO₂ was extended from 390 nm to 420 nm after the modifying of GQDs with TiO₂/SiO₂ nanofibers. The degradation efficiency could reach 70% in 110 min under visible light irradiation, when the initial concentrationof gas formaldehyde was 0.32 mg/m³.

Keyword: Photocatalysis; TiO₂; GQDs; Nanofiber; Formaldehyde