



隧道内壁耐久型CQDs@TiO₂自洁净光催化涂层的制备与性能

夏慧芸 燕敏杰 吕昕 张文硕 宋莉芳 张景怡 牛艳辉

Preparation and properties of CQDs@TiO₂ based durable self-cleaning photocatalytic coating for tunnel wall

XIA Huiyun, YAN Minjie, LV Xin, ZHANG Wenshuo, SONG Lifang, ZHANG Jingyi, NIU Yanhui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

TiO₂/废弃涤纶无纺布的制备及光催化自洁性能

Preparation and photocatalytic self-cleaning properties of TiO₂/recycled polyethylene terephthalate nonwoven fabric

复合材料学报. 2019, 36(11): 2509–2514 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190314.001>

SiC/Al复合材料超疏水表面的制备

Preparation of superhydrophobic surface based on SiC/Al composite

复合材料学报. 2017, 34(1): 129–134 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160329.001>

超疏水、自清洁涂层对建筑墙体的防护

Superhydrophobic and self-cleaning coating for building wall protection

复合材料学报. 2018, 35(12): 3271–3279 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180314.001>

Ag对TiO₂@Ag/聚偏氟乙烯复合薄膜性能的影响

Effect of Ag on properties of TiO₂@Ag/polyvinylidene fluoride composite membranes

复合材料学报. 2020, 37(7): 1555–1561 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191128.001>

自清洁、防雾聚氨酯-SiO₂复合超亲水透明涂层的制备与表征

Preparation and characterization of polyurethane–SiO₂ composite super-hydrophilic transparent coating with self-cleaning and anti-fog

复合材料学报. 2020, 37(1): 191–197 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.004>

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4014–4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.004

隧道内壁耐久型 CQDs@TiO₂ 自洁净光催化涂层的制备与性能



分享本文

夏慧芸*, 燕敏杰, 吕昕, 张文硕, 宋莉芳, 张景怡, 牛艳辉

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要: 隧道因其半封闭结构通风不良导致汽车尾气在隧道中大量聚集, 从而造成严重的空气污染。本文首先通过一步法将碳量子点(CQDs)负载于一维 TiO₂纳米管(TNs)表面得到一种具有可见光响应、可高效降解 NO 的 CQDs@TNs 复合光催化剂; 其次采用喷涂法以环氧树脂为成膜基质, 通过引入低表面能组分, 以上述光催化剂作为光活性组分, 制备得到一种超疏水自清洁光催化涂层。采用 SEM、XRD、XPS、Brunauer-Emmett-Teller 计算(BET)、PL 和 UV-Vis 对复合光催化剂的微观结构和化学组成、光学性能进行表征, 并研究了其对 NO 的光催化降解性能; 通过 SEM、EDS、表面除灰测试、紫外老化测试、耐水冲测试、砂纸打磨测试对涂层的微观形貌、自清洁性及耐久性进行了系统研究, 并探究了其对 NO 的光降解性能和循环降解性能。结果表明: 该涂层具有良好的自清洁性、耐久性, 对 NO 降解率可达 42.9%, 且具有一定的循环稳定性, 可以长期适用于隧道等环境下对 NO 的降解处理。

关键词: CQDs@TiO₂ 复合材料; 自清洁; 光催化涂层; 超疏水; NO

中图分类号: TB34; O644.1; X511; TB33

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)10-5782-10

Preparation and properties of CQDs@TiO₂ based durable self-cleaning photocatalytic coating for tunnel wall

XIA Huiyun*, YAN Minjie , LV Xin , ZHANG Wenshuo , SONG Lifang , ZHANG Jingyi , NIU Yanhui

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Due to semi-closed tubular structure and poor ventilation, automobile exhaust gas accumulates in the tunnel, resulting in serious air pollution. In this paper, firstly, a kind of CQDs@TNs composite photocatalyst with visible light response and efficient degradation of NO was prepared by loading carbon quantum dots (CQDs) on the surface of unidimensional TiO₂ nanotubes (TNs). Secondly, a super hydrophobic self-cleaning photocatalyst coating was prepared by spraying epoxy resin as the film matrix, introducing low surface energy components and using the above photocatalyst as the photo active component. The microstructure, chemical composition and optical properties of the composite photocatalyst were characterized by SEM, XRD, XPS, Brunauer-Emmett-Teller calculation (BET), PL and UV-Vis, and the NO photodegradation performance was investigated. The microstructure, self-cleaning property and durability of the coating were systematically studied by SEM-EDS, ash adhesion resistance test, UV aging test, water flushing test, sandpaper abrasion test, and the photodegradation property and cyclic degradation performance of NO were also studied. The results show that the coating has good self-cleaning performance and durability, the NO degradation rate reaches 42.9%. Due to its good cycle stability, the coating is expected to be applied to the degradation of NO in tunnels and other semi enclosed environments.

收稿日期: 2022-11-03; 修回日期: 2022-12-31; 录用日期: 2023-01-08; 网络首发时间: 2023-01-18 11:21:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.004>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52278427); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金(300102310301; 300102311404); 浙江省交通厅科技项目(2021012)

National Natural Science Foundation of China (52278427); Basic Research Fund for Central Universities of Chang'an University (300102310301; 300102311404); Science and Technology Project of Transportation Department of Zhejiang Province (2021012)

通信作者: 夏慧芸, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事交通功能材料研究 E-mail: xiahuy@chd.edu.cn引用格式: 夏慧芸, 燕敏杰, 吕昕, 等. 隧道内壁耐久型 CQDs@TiO₂ 自洁净光催化涂层的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5782-5791.XIA Huiyun, YAN Minjie, LV Xin, et al. Preparation and properties of CQDs@TiO₂ based durable self-cleaning photocatalytic coating for tunnel wall[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5782-5791(in Chinese).

Keywords: CQDs@TiO₂ composite; self-cleaning; photocatalytic coating; super-hydrophobic; NO

随着我国公路面积不断扩大与立体交通的普及，隧道数量急剧增加。同时，随着机动车数量的不断增加，汽车尾气已成为大气污染的主要来源之一^[1-2]。隧道半封闭结构和通风不良使汽车尾气极易在隧道中聚集，汽车尾气的含量高于周围环境，在长隧道中尤为明显，从而造成严重的空气污染。NO 作为汽车尾气污染物中的主要成分之一，不仅会对人体造成严重的损害，还会引起雾霾、光化学烟雾和温室效应等环境问题^[3-4]。

光催化建筑涂层因其成本低廉、结构简单、适用性佳和经济性好而成为降解 NO 的常用方法^[5-6]。此外，TiO₂ 光催化剂由于其资源丰富、效率高、化学性质稳定等优点，已成功应用于光催化建筑涂料中^[7]。然而，这种光催化涂层在隧道中的应用存在以下局限性：(1) 由于隧道内光照强度较弱，光的利用效率较低，光催化涂层的有效降解性能不理想；(2) 隧道内污染严重，污染物极易附着于涂层表面，影响光催化涂层的长期使用效果，导致涂层的耐久性较低。

为了解决光催化涂层的光源响应问题，已有许多成功报道，如通过对 TiO₂ 改性来实现可见光响应，拓宽光响应范围。Liu 等^[8] 将碳量子点 (CQDs) 掺杂在富氧 TiO₂ 纳米片上，使 TiO₂ 的光吸收范围从紫外光拓展到可见光；Xu 等^[9] 用 CQDs 修饰 N 掺杂 TiO₂ 制备了一种具有可见光响应的纳米复合材料，提高了 TiO₂ 的光催化活性，但均未应用于光催化涂层；Xia 等^[10] 通过凝胶-溶胶法将 Fe、N 和 Co 掺杂在一维纳米 TiO₂(TNs) 上，并将其搭载在丙烯酸涂层上，实现了光催化涂层的可见光响应；Liu 等^[5] 进一步将 Fe/N/Co 掺杂 TiO₂ 负载在活性炭上，构建了一种紫外稳定性良好的可见光响应丙烯酸光催化涂层。

光催化涂层的长期有效性与涂层的使用寿命和维护成本有关，隧道内部的相对湿度较大，TiO₂ 的亲水性会使尾气中的 NO 与水分子产生吸附竞争，使光催化涂层的降解效率降低^[11-12]；此外，隧道内部的粉尘污染严重，粉尘颗粒吸附在催化活性位点处，阻碍光催化涂层的光吸收及光催化降解，导致光催化涂层失活^[13]。因此，赋予光催化涂层自清洁性能，可以使涂层表面保持清洁以保证光催化涂层的长期有效性。超疏水涂层具有卓越的自清洁性能和抗沾污能力，因而不仅可以有效防止无机粉尘的沉积，而且可以抵御水

基和油基污染物的污染^[14]，以增加光催化涂层在隧道环境的长期有效性。

本文首先通过水热法制备了 CQDs 分散液，再通过一步法将其负载于 TNs 表面形成复合光催化剂，研究了其微观形貌与化学组成、光学性质与光催化性能。进一步，基于荷叶效应^[15-16]，采用简单喷涂法，以环氧树脂为涂层基质，引入氟硅烷聚合物作为低表面能组分，以上述复合光催化剂为光活性物质，构建了一种一维纳米材料与低表面能材料协同作用的自清洁光催化涂层，最后研究了该涂层的微观结构、自清洁性、耐久性与光催化性能。

1 实验材料与方法

1.1 复合光催化剂的制备

气相二氧化钛 (P25)、氢氧化钠、盐酸、无水乙醇、尿素、柠檬酸、氨水 (NH₃·H₂O, 25%)、正硅酸乙酯 (TEOS)、1H, 1H, 2H, 2H 全氟十七烷三甲基氧硅烷 (PFDTES) 等均为分析纯，未做进一步纯化处理。商用环氧树脂 (E-44)，购自南通星辰合成材料有限公司，固化剂购自上海陆佳水性涂料有限公司。

(1) CQDs 分散液的制备：将 3.0 g 的柠檬酸和 1.0 g 的尿素混合分散在 10 mL 的去离子水中，随后将混合溶液加入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，在 180℃ 下反应 5 h，待冷却后，将上述黑色溶液在 10 000 r/min 下离心 30 min 以去除沉降的大颗粒，收集上清液并稀释至 20 g·L⁻¹，得到 CQDs 分散液。

(2) CQDs@TNs 复合光催化剂的制备：将 1.0 g 的 TNs 粉末 (制备过程参见文献 [17]) 分散在 20 mL 的无水乙醇中，加入不同体积的 CQDs 分散液 (CQDs 与 TNs 的质量比分别为 1:1、1:2、1:4)，搅拌使其混合均匀，在 60℃ 的水浴条件下持续搅拌至乙醇挥发完毕，得到褐色的混合粉末；将混合粉末置于马弗炉 (KSL-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司) 中 350℃ 下煅烧 3 h，所得粉末冷却至室温，研磨成粉，得到 CQDs@TNs 复合光催化剂。根据 CQDs 与 TNs 的质量比分别记为 1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs。

1.2 自清洁光催化涂层的制备

将 0.1 g 环氧树脂加入 22 mL 无水乙醇中，充

分搅拌溶解后，加入 0.1 g 上述制备的 CQDs@TNs 光催化剂，在 50 Hz 频率下超声处理 30 min，然后分别滴加 50 μL TEOS、250 μL PFDTES、3 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以及 0.05 g 固化剂，在 600 r/min 下继续搅拌 2 h，得到超疏水光催化涂层前驱体；然后用空气喷枪在距离基板 15~20 cm 处以 150~200 kPa 的压力喷涂均匀，室温固化 24 h 后得到光催化涂层，记为 1-xFCTE ($x=1, 2, 4$ ，代表复合光催化剂的种类)，样品具体命名见表 1。

表 1 碳量子点 (CQDs)@一维 TiO_2 纳米管 (TNs) 复合光催化剂及其对应涂层的命名

Table 1 Naming of carbon quantum dots (CQDs)@ unidimensional TiO_2 nanotubes (TNs) composite photocatalyst and corresponding coating

Composite photocatalyst	Mass ratio CQDs:TNs	Coating
1-1CQDs@TNs	1 : 1	1-1FCTE
1-2CQDs@TNs	1 : 2	1-2FCTE
1-4CQDs@TNs	1 : 4	1-4FCTE

Note: FCTE—Fluorosilane/CQDs@TNs/epoxy resin.

1.3 样品表征及光催化性能测试

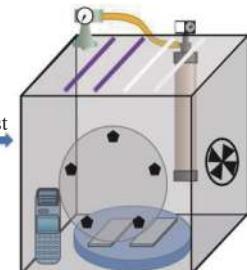
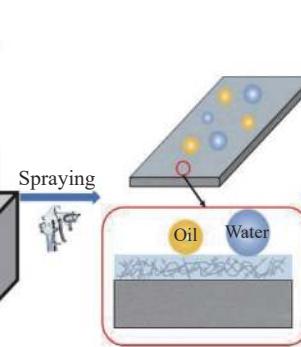
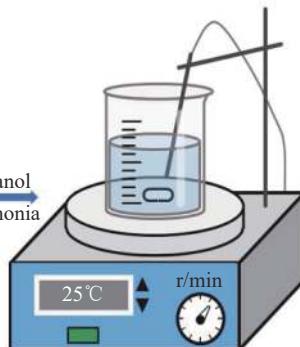
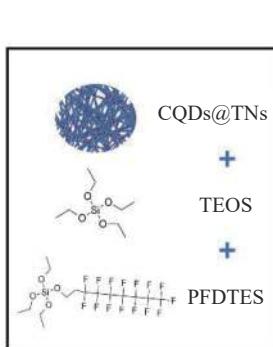
通过扫描电子显微镜 (S-4800, Hitachi) 对样品进行形貌分析；使用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE, BRUKER AXS GMBH) 进行物相结构分析；用 X 射线光能谱仪 (AXIS ULTRA, KRATOS Analytical) 分析元素的价态；比表面积由

Brunauer-Emmett-Teller 计算，紫外-可见光谱由紫外-可见分光光度计 (UV3600, Shimadzu Corporation) 测定分析，使用荧光光谱仪 (FluoroLog-3, HORIBA Jobin Yvon) 分析样品的光致发光 (PL) 光谱；用同步热分析仪 (SDT 650, TA Instruments) 分析涂层的热稳定性。

样品的 NO 光催化降解实验由本课题组自主设计的光催化汽车尾气反应箱完成。测试过程如下：将 8 块 150 mm×70 mm 涂覆有超疏水光催化涂层的无石棉纤维板，放置在反应室的平台上，将反应室密封，并用遮光布遮挡；注入 NO 气体，并打开分散风扇，NO 浓度检测仪 (XBL-NO, 深圳市普利通有限公司) 和 NO_2 浓度检测仪 (GWE6P, 苏州赣文环境科技有限公司)；气体分散均匀后，开启 4 盏紫外灯 (8 W, 主波长为 265 nm) 或荧光灯 (8 W, 主波长为 497 nm) 来模拟紫外光或可见光，并定时记录反应室中 NO 和 NO_2 的浓度；待反应室内气体耗尽后，关闭所有仪器。样品的光催化效率由下式给出：

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为样品的 NO 降解效率； C_0 是 NO 的初始浓度； C 是 NO 在 t 时刻的浓度。涂层制备及光催化降解测试示意图见图 1。



TEOS—Tetraacetoxy silane; PFDTES—1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane; PCD—Photocatalytic degradation

图 1 涂层制备及光催化降解测试过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of coating preparation and photocatalytic degradation test process

2 结果与讨论

2.1 复合光催化剂表征与光催化性能

2.1.1 微观形貌及化学组成

图 2 为 TNs 及 1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 复合材料的 XRD 图谱，所有样品的衍射峰都与典型锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰 ($2\theta=$

25.3°、37.9°、48.0°、54.0°、55.1°、62.8°、75.0°)^[18-19] 基本一致，表明成功制备得到锐钛矿型 TiO_2 纳米管，且引入 CQDs 后样品的晶型没有发生明显变化。在 3 种 1-xCQDs@TNs ($x=1, 2, 4$) 样品的 XRD 图谱中，均没有显示出 CQDs 的特征峰 (2θ 值约为 21.5°^[20])，这可能与 CQDs 在复合材料中的高分

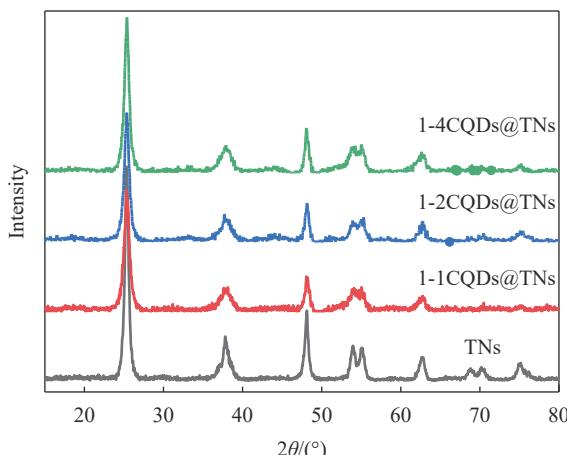


图 2 TNs、1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TNs, 1-1CQDs@TNs, 1-2CQDs@TNs and 1-4CQDs@TNs

散性与低结晶度^[9, 21]等因素有关。复合光催化剂在(101)面($2\theta=25.3^\circ$)和(200)面($2\theta=48.0^\circ$)处的衍射峰强度有所下降，且在(200)面($2\theta=70.3^\circ$)的衍射峰趋于消失，表明 CQDs 的引入对锐钛矿相的形成有抑制作用，这与文献报道的结果一致^[21-23]。

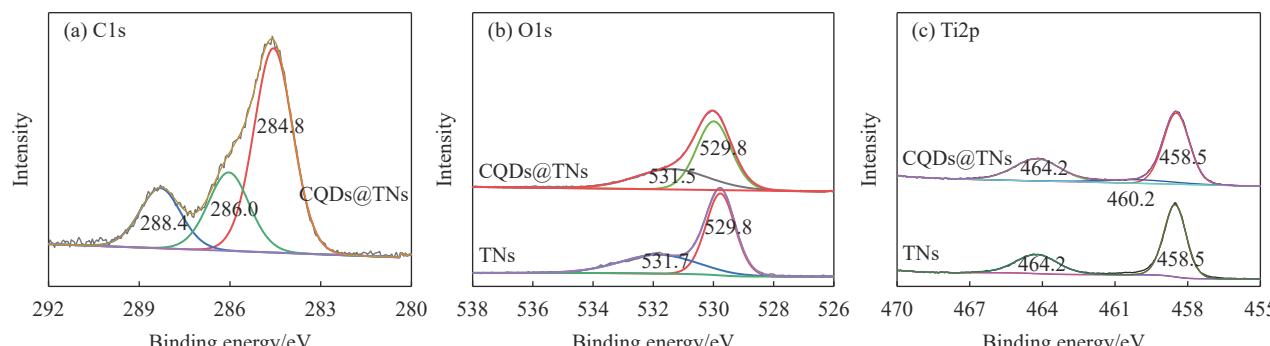


图 3 TNs 和 1-2CQDs@TNs 的 XPS 图谱：(a) C1s；(b) O1s；(c) Ti2p

Fig. 3 XPS spectra of TNs and 1-2CQDs@TNs: (a) C1s; (b) O1s; (c) Ti2p

表 2 TNs、1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 的 BET 测试结果

Table 2 BET test results of TNs, 1-1CQDs@TNs, 1-2CQDs@TNs and 1-4CQDs@TNs

Sample type	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
TNs	199.53
1-1CQDs@TNs	202.75
1-2CQDs@TNs	237.06
1-4CQDs@TNs	209.67

通过 TNs 和 1-2CQDs@TNs 的 SEM 图像(图 4)可以看出，与 TNs 相比，1-2CQDs@TNs 的微观形貌并未发生较大的变化，均呈现纳米管状结构，

图 3 为 TNs 和 1-2CQDs@TNs 的 XPS 图谱，可以看出 TNs 中含有 Ti 和 O 元素，而 1-2CQDs@TNs 中除 Ti 和 O 元素外还含有 C 元素。图 3(a) 为复合光催化剂 1-2CQDs@TNs 在 C1s 处的高分辨 XPS 图谱，元素结合能在 284.8、286.0 和 288.4 eV 分别对应 C—C/C=C、C—O 和 C=O 的结合方式^[20, 24]。O1s 的高分辨 XPS 图谱(图 3(b))于 529.8 eV 和 531.5 eV 处显示出两个强峰，分别对应 Ti—O 和氧空位的结合方式^[25]。对比 CQDs 复合前后的 TNs，其 Ti 元素的结合能(图 3(c))为 458.5 eV 和 464.2 eV，分别对应 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2}^[26]，表明 CQDs 的引入并未改变 TiO₂ 晶格中 Ti 原子周围的化学环境。

各样品的 BET 测试结果如表 2 所示，相较于 TNs，复合光催化剂的比表面积均有所提高，且呈现出先增大后减小的趋势，当 CQDs 负载量为 1:2 时达到最大值。相比 1-2CQDs@TNs，1-1CQDs@TNs 的比表面积明显下降，并接近纯 TNs，这是由于部分 CQDs 过量掺杂而团聚^[21]，使 1-1CQDs@TNs 的比表面积迅速下降。

管径基本一致，且这些纳米管相互交织、团簇在一起，这种纳米结构大大增加了光催化剂的比表面积，从而使光催化剂的活性位点和污染物与催化活性中心之间的接触面积增大，易于气体在其表面的吸附，因此能够进一步提高光催化降解效率。

2.1.2 光学性能

材料的光催化性能与材料的光生电子空穴对的分离效率、复合能力以及对光的利用效率有关^[27]。样品 TNs、1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 的 PL 光谱如图 5(a) 所示。可以发

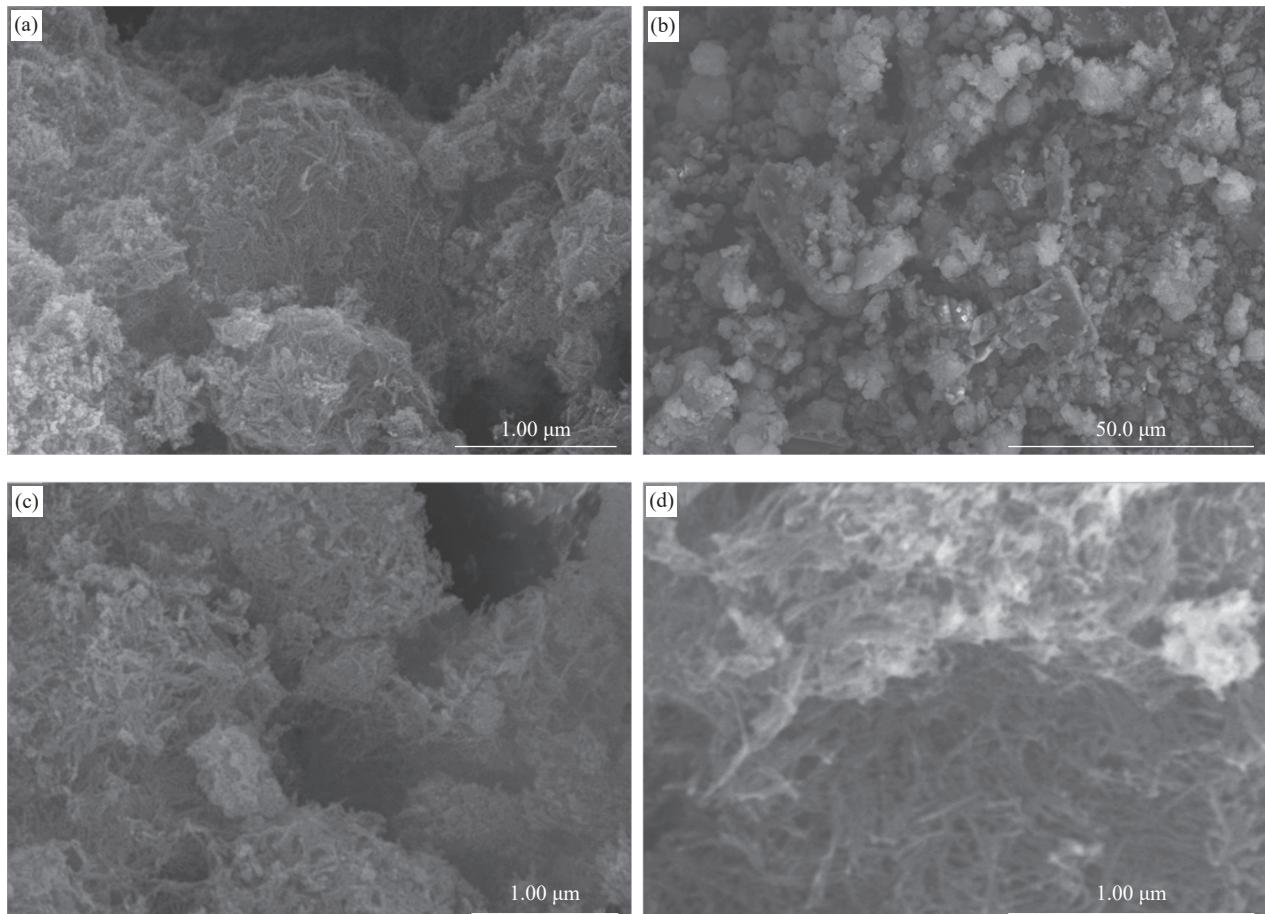


图 4 TNs (a) 与 1-2CQDs@TNs ((b)~(d)) 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of TNs (a) and 1-2CQDs@TNs ((b)-(d))

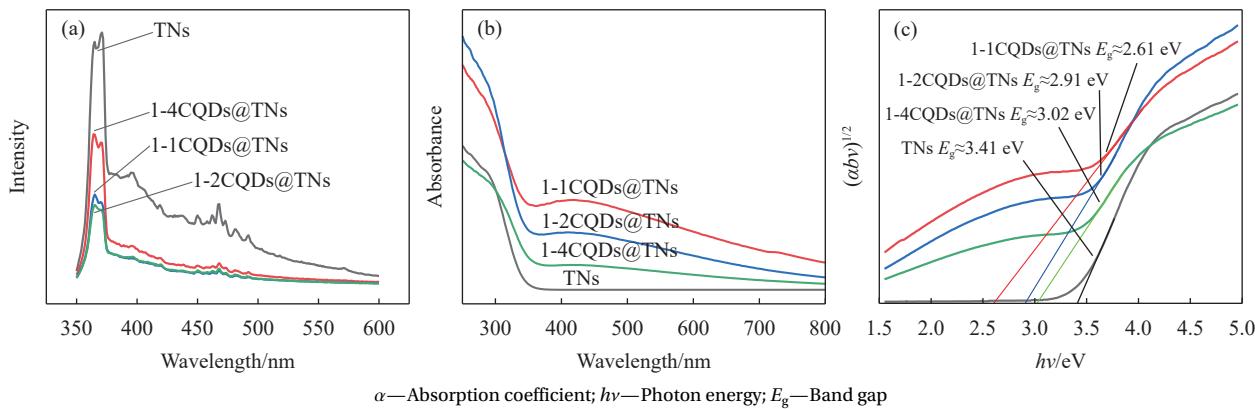


图 5 TNs、1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 的 PL 光谱 (a)、UV-Vis 光谱 (b) 及对应的 Tauc plot 图 (c)

Fig. 5 PL spectra (a), UV-Vis spectra (b) and the corresponding plot of Tauc plot pattern (c) of TNs, 1-1CQDs@TNs, 1-2CQDs@TNs and 1-4CQDs@TNs

现，负载了 CQDs 后的 TNs 发光强度明显降低，并且在负载量为 1 : 2 时达到最低的发光强度，表明 CQDs 的负载可以明显促进 TNs 载流子的分离，加快光催化降解过程中的电荷转移，从而达到抑制光生电子-空穴对的目的，有利于提高光催化降解的活性^[28]。

同时，测试了各样品 UV-Vis 漫反射光谱以探究复合光催化剂的光利用效率，如图 5(b) 所示。可知，各样品在 200~400 nm 范围内均出现明显的吸收，并且随着 CQDs 负载量的增加，TNs 的光吸收强度在全光谱范围内 (200~800 nm) 得到明显增强。同时，通过计算 UV-Vis 光谱对应的 Tauc

plot 图(图 5(c)), 未掺杂 CQDs 的 TNs 的禁带宽度 $E_g \approx 3.41$ eV, 而负载了 CQDs 的 TNs 的禁带宽度均有所降低, 1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 的禁带宽度分别约为 2.61、2.91 和 3.02 eV, 表明 TNs 经 CQDs 负载后光吸收范围从紫外区拓展到了可见光区, 大大提高了 TNs 的光利用效率。

2.1.3 NO 降解性能

采用光催化汽车尾气降解反应箱对复合光催化剂 1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs

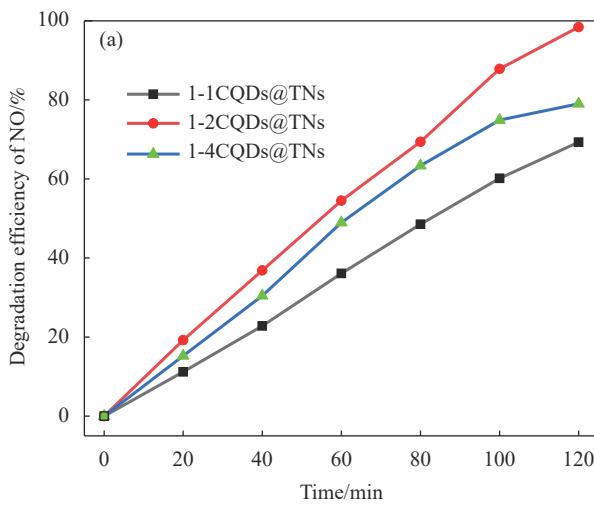


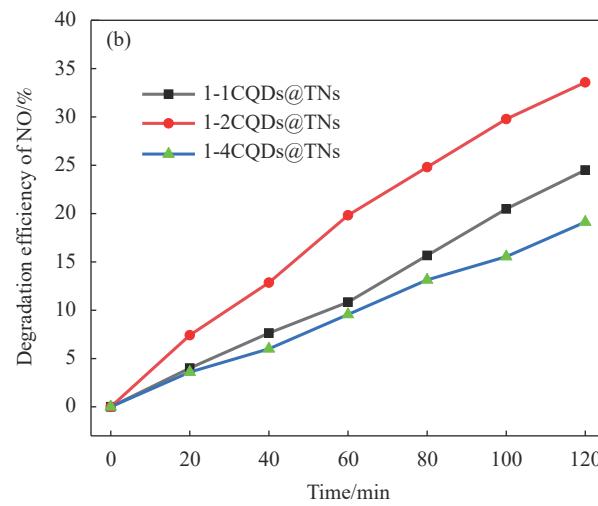
图 6 1-1CQDs@TNs、1-2CQDs@TNs、1-4CQDs@TNs 在紫外光 (a) 和可见光 (b) 下对 NO 的光降解效率

Fig. 6 Photodegradation efficiency of 1-1CQDs@TNs, 1-2CQDs@TNs, 1-4CQDs@TNs for NO under UV light (a) and visible light (b)

在可见光下(图 6(b)), 3 种复合光催化剂的降解效率分别为 24%、33%、19%, 1-2CQDs@TNs 的降解效果最佳。这一结果表明, 在可见光下, 复合光催化剂的降解效率和光催化活性位点数量有关, 1-2CQDs@TNs 由于其较大的比表面积, 活性位点数目较多, 因而降解效率最高; 此外, 复合光催化剂的降解效率还与可见光的吸收效率及载流子的复合效率有关, 尽管 1-1CQDs@TNs 的活性位点数目较少, 但相较 1-4CQDs@TNs 具有更高可见光利用率及与 1-2CQDs@TNs 相近的载流子复合效率, 因而其在可见光下的降解效率优于 1-4CQDs@TNs。

对比 3 种复合光催化剂在紫外光与可见光下对 NO 降解性能的差异, 表明在紫外光照下, 3 种复合光催化剂对 NO 的降解性能主要取决于活性位点的数目; 而在可见光照下, 对 NO 的降解效率取决于催化剂对可见光吸收率、载流子复合效率及活性位点数目等。当 CQDs 的负载量为

的 NO 降解性能进行了测试, 如图 6 所示。从图 6(a)可以看出, 在 2 h 内随着时间的延长, NO 浓度逐渐减小, 3 种复合光催化剂在紫外光下对 NO 的降解效率分别为 69%、98%、79%。这主要与光催化剂的比表面积与活性位点的数量有关, 当负载量为 1:2 时, 复合光催化剂的比表面积最大, 因而其光降解效率也更高。负载量为 1:4 和 1:1 时的复合光催化剂比表面积相近, 但负载量过高会占据 TNs 更多的活性位点, 因此 1-4CQDs@TNs 的光降解效率优于 1-1CQDs@TNs。



1:2 时, 其光吸收效率, 光生载流子的激发/复合及光生载流子利用效率三者的协同效应最佳^[27], 因此, 在后续的自清洁光催化涂层的表征与性能中, 无特殊说明时光催化涂层均代表搭载了 1-2CQDs@TNs 的 1-2FCTE 光催化涂层。

2.2 自清洁光催化涂层的表征与性能

2.2.1 微观形貌及化学组成

图 7 为光催化涂层的 SEM 及 EDS 图像。涂层表面具有大量的粗糙微纳结构和交互联穿、类似“蛛网”状的结构, 这有利于增加涂层的比表面积, 促进 NO 气体在催化剂表面吸附, 使涂层降解性能提高; 从涂层的元素分布图(图 7(c)~7(g))可以看出, 样品中主要含有 C、O、Ti、F、Si 元素, 其中 C 元素和 Ti 元素在涂层上均匀分布, 表明 CQDs 成功与 TNs 复合, 并均匀地分布在涂层的表面。

2.2.2 自清洁性能

涂层的自清洁性能可以通过涂层的润湿性表征。如表 3 所示, 3 种涂层对水的接触角分别

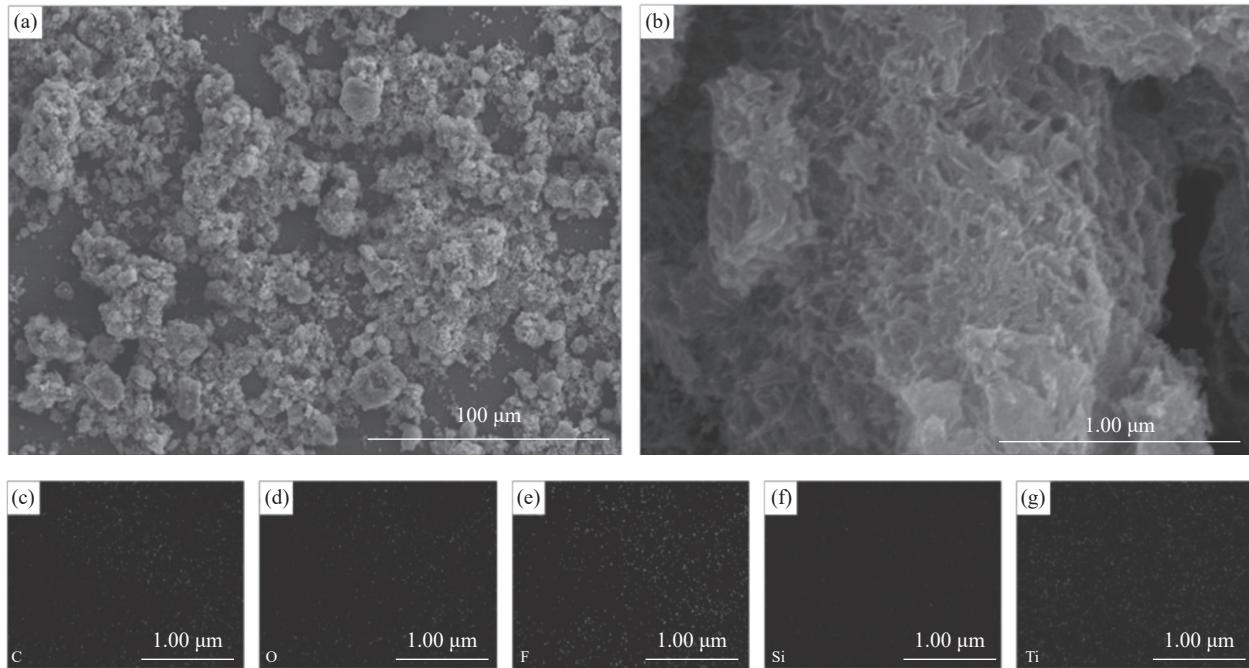


图 7 FCTE 涂层的 SEM 图像 ((a)、(b)) 与 EDS 图像 ((c)-(g))

Fig. 7 SEM images ((a), (b)) and EDS images ((c)-(g)) of FCTE coating

表 3 1-xFCTE 涂层对水、橄榄油及丙三醇的接触角 (CA)

Table 3 Contact angles (CA) of 1-xFCTE coating on water, olive oil and glycerol

Coating type	1-1FCTE coating/(°)	1-2FCTE coating/(°)	1-4FCTE coating/(°)
Water	158.1	160.4	150.2
Olive oil	129.3	130.2	125.8
Glycerol	149.5	151.5	144.4

158.1°、160.4°、150.2°，对橄榄油的接触角分别为129.3°、130.2°、125.8°，对丙三醇的接触角分别为149.5°、151.5°、144.4°，说明涂层具有良好的超疏水性与疏油性，这与低表面能的氟硅烷聚合物基体有关；同时，3种涂层对水、橄榄油及丙三醇的接触角，均以1-2FCTE涂层最大，表明一维纳米结构的1-2CQDs@TNs与低表面能的氟硅烷聚合物具有协同效应^[15-16]。

涂层的耐沾污性能也是自清洁性能的重要指标^[17]。使用矿粉、细土及胶粉——隧道路面常用的3种具有代表性的灰粉，对光催化涂层进行表面除灰测试，如图8(a)所示，分别为涂层在负载不同灰粉时、冲洗时和冲洗完成后的状态照片，可以看出，当用去离子水对涂层进行冲洗处理时，去离子水携带涂层表面的灰粉呈现明显的滚落状态；用去离子水冲洗处理后，涂层表面的3种灰粉均被带离涂层，涂层表面恢复洁净状态，表明

涂层具有良好的耐沾污性能。

2.2.3 耐久性能

涂层的耐候性是涂层耐久性的重要指标^[29]。为此，测试了FCTE涂层紫外老化前后对水、乙二醇、丙三醇的接触角。如表4所示，随着紫外老化时间的延长，涂层对水、乙二醇、丙三醇的接触角均略有下降，但在紫外老化5天后，涂层对水的接触角仍大于150°，对乙二醇和丙三醇的接触角仍大于135°，涂层仍具有良好的超疏水性和疏油性，表明FCTE涂层具有优良的耐紫外老化性能。

光催化涂层的微纳米结构通常会被雨水和冲洗过程破坏，因此通过耐水冲测试检验涂层的耐雨性。如图8(b)所示，分别测试了1-2FCTE涂层使用水、乙二醇、丙三醇经过3次、6次、12次冲击后的接触角。从图中可以看出随着冲击次数增加，涂层对水、乙二醇、丙三醇的接触角均略有下降，但经过12次冲击后，涂层对水的接触角仍大于150°，对乙二醇和丙三醇的接触角仍大于144°，说明FCTE涂层具有良好的耐水(油)冲性能。

除了雨水的侵袭，风沙的打磨也会破坏光催化涂层的表面结构，因此通过涂层的砂纸打磨测试检验涂层的耐磨损性。如图8(c)所示，在对1-2FCTE涂层的耐磨损测试中，随着打磨次数的增加，涂层对水、乙二醇、丙三醇的接触角均略有

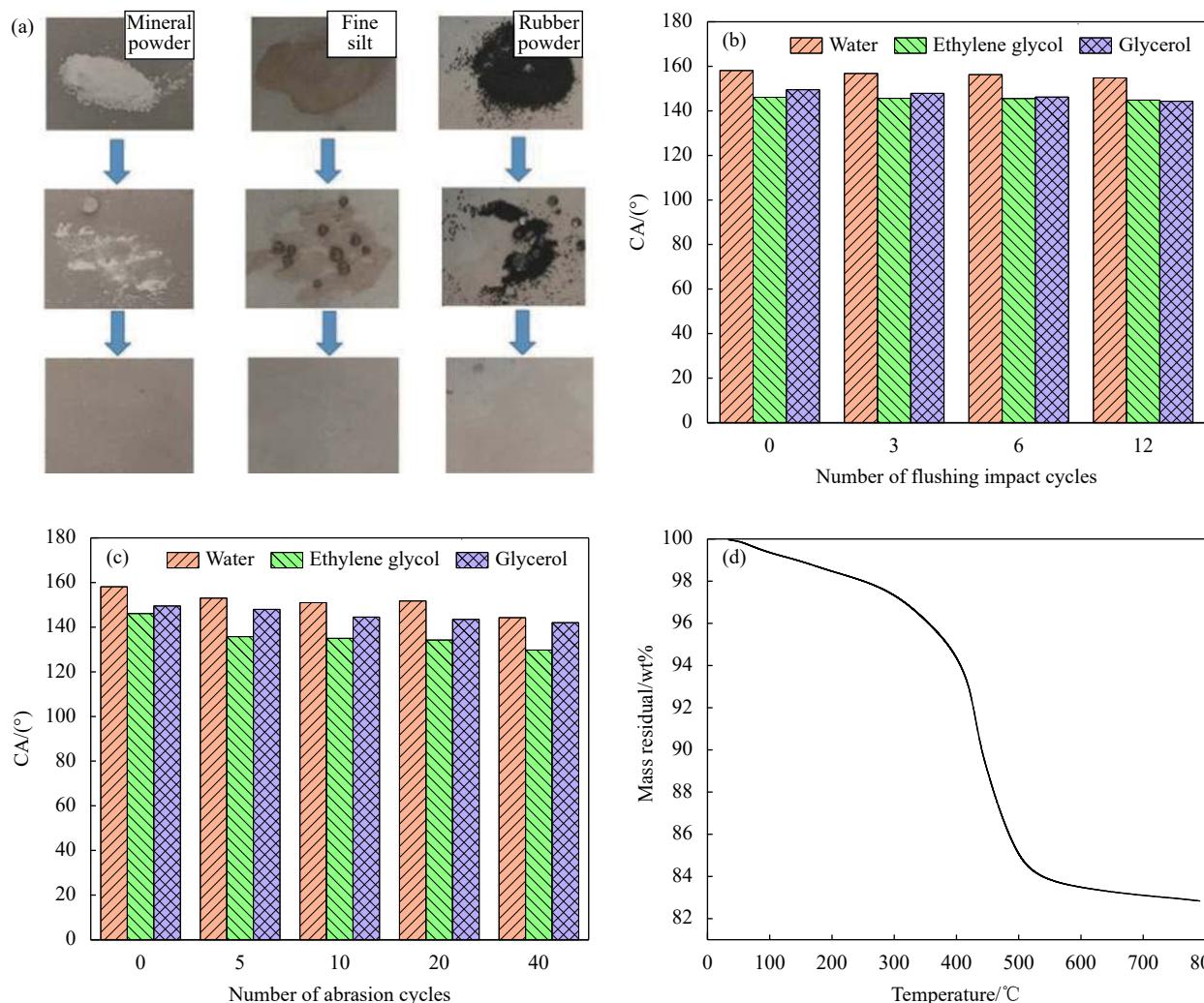


图 8 1-2FCTE 涂层: (a) 表面除灰测试; (b) 耐水冲测试; (c) 砂纸打磨测试; (d) 热重分析

Fig. 8 1-2FCTE coatings: (a) Ash adhesion resistance test; (b) Water flushing test; (c) Sandpaper abrasion test; (d) Thermogravimetric analysis

表 4 紫外老化前后 1-2FCTE 涂层对水、乙二醇及丙三醇的 CA

Table 4 CA of 1-2FCTE coatings to water, ethylene glycol and glycerol before and after UV aging

Solvent type	Water/(°)	Ethylene glycol/(°)	Glycerol/(°)
CA before UV aging	160.4	146.1	151.5
CA after UV aging for 2 d	158.0	140.5	143.0
CA after UV aging for 5 d	154.3	137.9	139.5

下降，但经过 20 次打磨后，涂层对水的接触角仍大于 150°，对乙二醇和丙三醇的接触角仍大于 140°，涂层仍处于超疏水和疏油状态；即使打磨次数达到 40 次后，涂层对水的接触角减小至 144.25°，对乙二醇和丙三醇的接触角也均大于 135°，说明 FCTE 涂层具有良好的耐磨损性。

涂层的热稳定性是隧道用涂层的一个重要指标，因此，对 1-2FCTE 涂层进行了热重分析。如

图 8(d) 所示，在温度达到 300℃ 左右时，涂层的质量开始下降，这部分质量损失主要源自于涂层中结合水的分解，随着温度的升高，涂层继续分解，重量持续下降，当温度升高至 700℃ 左右时，曲线开始平缓，涂层的质量达到稳定状态，为原来重量的 83% 左右，涂层的热分解温度远高于使用温度，FCTE 涂层具有优异的热稳定性。

2.2.4 NO 降解性能

采用光催化汽车尾气降解反应箱对涂层的 NO 降解性能进行测试，如图 9 所示。在紫外光下（图 9(a)），经过 2 h 后，降解效率为 99.8%，仅略低于 P25 涂层；而在可见光下（图 9(b)），经过 2 h 后，降解效率为 42.9%，相比 P25 涂层得到了明显提高。同时，也说明 FTCE 涂层表面的粗糙微纳结构，促进了 NO 气体的吸附，从而进一步提高了涂层对 NO 的降解效率。

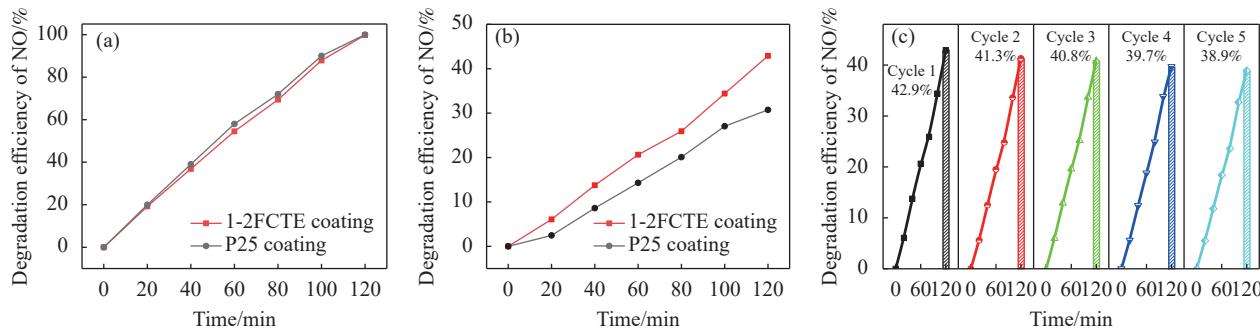


图 9 自清洁光催化 FCTE 涂层在紫外光下 (a)、可见光下 (b) 和可见光下循环 5 次 (c) 对 NO 的光降解效率

Fig. 9 Photodegradation efficiency of the self-cleaning photocatalytic FCTE coating for NO under UV light (a), visible light (b), and visible light for five cycles (c)

光催化涂层的长效性通过在可见光下对 NO 的循环降解测试来测定, 如图 9(c) 所示, 随着循环次数的增加, NO 降解效率稍有降低, 原因可能为 FCTE 涂层表面部分光催化剂活性位点失去活性, 但下降程度较小, 对 NO 的降解效果比较稳定, 循环 5 次后对 NO 的降解效率仍然能达到 40% 左右, 说明制备的自清洁光催化涂层的循环稳定性良好, 可以重复循环使用。

3 结论

通过一步法制备了一种具有可见光响应、可高效降解 NO 的碳量子点 (CQDs)@一维纳米 TiO_2 (TNs) 复合光催化剂, 研究了 CQDs 掺量对复合光催化微观形貌与化学组成、光学性质及 NO 降解性能的影响。进一步, 通过简单的喷涂法制备了一种 CQDs@TNs 基耐久型自洁净光催化涂层 (FCTE), 并研究了其微观形貌与化学组成、自洁性、耐久性及 NO 降解性能, 得到了如下结论:

(1) CQDs 掺量对 CQD@TNs 复合光催化剂的晶体结构与微观形貌基本影响较小, 当 CQDs 与 TNs 质量比为 1:2 时复合光催化剂的比表面积最大;

(2) CQDs 的引入, 抑制了 TNs 光生电子-空穴对复合, 使 TNs 光吸收范围拓展至可见光区, 实现了 TNs 在可见光下对 NO 的光催化降解, NO 最佳降解效率为 33%;

(3) FCTE 光催化涂层表面具有大量粗糙微纳结构, 元素分布均匀; 该涂层具有良好的自洁性、耐紫外老化性、耐水冲性、耐磨损性与耐热性;

(4) FCTE 光催化涂层在可见光下对 NO 的降解效率为 42.9%, 且具有一定的循环稳定性, 可以长期适用于隧道等环境下对汽车尾气中的 NO 降

解处理。

参考文献:

- [1] YANG F, GAO Y W, ZHONG K, et al. Impacts of cross-ventilation on the air quality in street canyons with different building arrangements[J]. *Building and Environment*, 2016, 104: 1-12.
- [2] KEYTE I J, ALBINET A, HARRISON R M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro-derivative compounds measured in road tunnel environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566: 1131-1142.
- [3] ZHAO Y B, GAO P P, YANG W D, et al. Vehicle exhaust: An overstated cause of haze in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 490-491.
- [4] SHAHADIN M S, MUTALIB N S A, LATIF M T, et al. Challenges and future direction of molecular research in air pollution-related lung cancers[J]. *Lung Cancer*, 2018, 118: 69-75.
- [5] LIU G Y, XIA H Y, NIU Y H, et al. Photocatalytic performance of doped TiO_2 /AC coating and its UV stability research[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105882.
- [6] SALVADORES F, ALFANO O M, BALLARI M M. Kinetic study of air treatment by photocatalytic paints under indoor radiation source: Influence of ambient conditions and photocatalyst content[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118694.
- [7] MAO H, JIN Z N, ZHANG F F, et al. A high efficiency photocatalyst based on porous Bi-doped TiO_2 composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 17535-17538.
- [8] LIU X H, YANG Y, LI H P, et al. Visible light degradation of tetracycline using oxygen-rich titanium dioxide nanosheets decorated by carbon quantum dots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127259.
- [9] XU L, BAI X, GUO L K, et al. Facial fabrication of carbon

- quantum dots (CDs)-modified N-TiO_{2-x} nanocomposite for the efficient photoreduction of Cr(VI) under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 473-486.
- [10] XIA H Y, LIU G Y, ZHANG R, et al. The photocatalytic degradation of vehicle exhausts by an Fe/N/co-TiO₂ water-borne coating under visible light[J]. *Materials*, 2019, 12(20): 3378.
- [11] LIU G Y, XIA H Y, ZHANG W S, et al. Improvement mechanism of NO photocatalytic degradation performance of self-cleaning synergistic photocatalytic coating under high humidity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126337.
- [12] GOPALAN A I, LEE J C, SAIANAND G, et al. Recent progress in the abatement of hazardous pollutants using photocatalytic TiO₂-based building materials[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1854.
- [13] 夏慧芸, 赵旭, 刘冠宇, 等. 自清洁阻燃型可见光催化降解汽车尾气涂层的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(3): 589-595.
XIA Huiyun, ZHAO Xu, LIU Guanyu, et al. Preparation and properties of self-cleaning flame retardant coatings for automobile exhaust degradation by visible light photocatalysis[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(3): 589-595(in Chinese).
- [14] LIU G Y, XIA H Y, YAN M J, et al. Performance and mechanism of self-cleaning synergistic photocatalytic coating inhibiting NO₂ for green degradation of NO[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152787.
- [15] LAI Y K, HUANG J Y, CUI Z Q, et al. Recent advances in TiO₂-based nanostructured surfaces with controllable wettability and adhesion[J]. *Small*, 2016, 12(16): 2203-2224.
- [16] NUNDY S, GHOSH A, MALLICK T K. Hydrophilic and super-hydrophilic self-cleaning coatings by morphologically varying ZnO microstructures for photovoltaic and glazing applications[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(2): 1033-1039.
- [17] LIU G Y, XIA H Y, NIU Y H, et al. Fabrication of self-cleaning photocatalytic durable building coating based on WO₃-TNs/PDMS and NO degradation performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128187.
- [18] ONG W J, TAN L L, CHAI S P, et al. Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: Synthesis, formation mechanism and characterization[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 1946-2008.
- [19] YANG H, YOON J. A short note on the error estimates of Yuan-Shu discontinuous Galerkin method based on non-polynomial approximation spaces[J]. *Journal of Computational Physics*, 2016, 320: 33-39.
- [20] LI Y W, WANG J, SUN L L, et al. LncRNA myocardial infarction-associated transcript (MIAT) contributed to cardiac hypertrophy by regulating TLR4 via miR-93[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2018, 818: 508-517.
- [21] QIN J, ZHAO R, XIA M. A facile approach to synthesis carbon quantum dots-doped P25 visible-light driven photocatalyst with improved NO removal performance[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020, 11(2): 303-309.
- [22] PAN J, SHENG Y, ZHANG J, et al. Preparation of carbon quantum dots/TiO₂ nanotubes composites and their visible light catalytic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18082-18086.
- [23] YU H, ZHAO Y, ZHOU C, et al. Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(10): 3344-3351.
- [24] QIU B C, ZHOU Y, MA Y F, et al. Facile synthesis of the Ti³⁺ self-doped TiO₂-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8591.
- [25] FANG W Z, ZHOU Y, DONG C C, et al. Enhanced photocatalytic activities of vacuum activated TiO₂ catalysts with Ti³⁺ and N co-doped[J]. *Catalysis Today*, 2016, 266: 188-196.
- [26] TAN H Q, ZHAO Z, NIU M, et al. A facile and versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10216-10223.
- [27] LI X, YU J, JARONIEC M. Hierarchical photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(9): 2603-2636.
- [28] DI J, XIA J X, HUANG Y, et al. Constructing carbon quantum dots/Bi₂SiO₅ ultrathin nanosheets with enhanced photocatalytic activity and mechanism investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 334-343.
- [29] ENEA D, BELLARDITA M, SCALISI P, et al. Effects of weathering on the performance of self-cleaning photocatalytic paints[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 96: 77-86.