



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103506139 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201310082045. 3

C02F 1/58(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 14

C02F 101/38(2006. 01)

C02F 101/34(2006. 01)

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301 号

(72) 发明人 刘馨琳 闫永胜 姚冠新 马长畅
汤艳峰 吴易霖 吴宇霆 霍鹏伟

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

B01J 27/057(2006. 01)

C01B 19/04(2006. 01)

C02F 1/32(2006. 01)

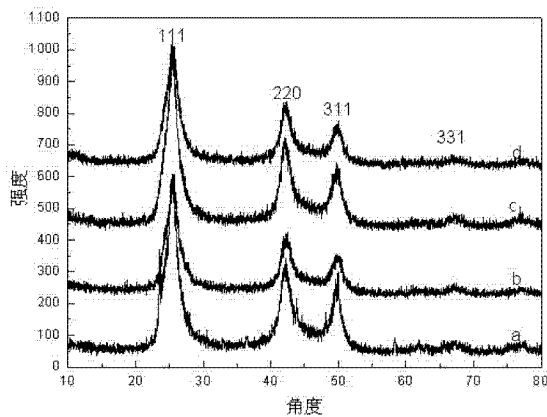
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法
及其应用

(57) 摘要

本发明涉及水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法及其应用,属于环境材料制备技术领域。本发明包括 NaHSe 前驱体的制备,去离子水磁力搅拌下通氮气除氧气,然后加入硼氢化钠和硒粉,得到 NaHSe 前驱体溶液;还包括 CdSe 量子点光催化剂的制备,是在离子水中加入氯化镉和稳定剂,充分搅拌后用氢氧化钠调节溶液的 pH 值。然后将上述制备的 NaHSe 前驱体溶液通氮气除氧气,待溶液由无色变成橙黄色后,将溶液倒入到高压反应釜中加热、冷却、离心,洗涤并真空干燥,得到 CdSe 量子点光催化剂。其优点为按照本发明所述的制备方法得到的 CdSe 量子点光催化剂,能够有效利用紫外光在抗生素废水中降解头孢氨苄抗生素。



1. 水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法,按照下述步骤进行:

(1)NaHSe 前驱体的制备:

取 20mL 三颈圆底烧瓶,磁力搅拌下通氮气除氧气后加入硼氢化钠和硒粉,硼氢化钠和硒粉的摩尔比为 $(0.0005\sim 0.01):(0.0005\sim 0.002)$,迅速加入去离子水密封搅拌,去离子水与硼氢化钠的比为 $(1\sim 5):(0.0005\sim 0.01)$ mL/mol,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用;

(2)CdSe 量子点光催化剂的制备:

在小烧杯中加入去离子水,去离子水与硼氢化钠的比为 $(10\sim 30):(0.0005\sim 0.01)$ mL/mol,通氮气除氧气后加入镉源,镉源与硼氢化钠的摩尔比为 $(0.0001\sim 0.0004):(0.0005\sim 0.01)$,搅拌至完全溶解后加入稳定剂,稳定剂与硼氢化钠的摩尔比为 $(0.0003\sim 0.00065):(0.0005\sim 0.01)$,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH =7~11,然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中加热 40 分钟,取出自然冷却,将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法,其特征在于:其中所述的稳定剂为 L- 盐酸半胱氨酸,硫代苹果酸,巯基乙酸,巯基丙酸或柠檬酸钠。

3. 根据权利要求 1 所述的水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法,其特征在于:其中所述的镉源为氯化镉,碳酸镉,硝酸镉或硫酸镉。

4. 根据权利要求 1 所述的水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法,其特征在于:其中所述的高压反应釜中加热温度为 120-200°C。

5. 权利要求 1 的水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法制得的 CdSe 量子点光催化剂在抗生素废水中降解头孢氨苄抗生素的应用。

水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法及其应用

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于环境材料制备技术领域,涉及水热合成 CdSe 量子点光催化剂的制备方法及其应用。

背景技术

[0003] 抗生素(Antibiotics)是由某些微生物或动植物产生的化学物质,能抑制微生物和其他细胞增殖的物质,广泛用于治疗各种细菌感染或抑制致病微生物感染的药物。由于抗生素药物的不合理利用,对环境产生了较大的危害,以头孢氨苄为例,许多研究报告表明抗生素已广泛存在土壤、地表水、地下水、沉积物、城市污水以及动物排泄物氧化塘中。因此,消除环境中抗生素残留带来的环境污染和食物链产品安全等问题已是科研工作者迫切需要解决的重大问题。

[0004] 量子点(Quantum dots, QDs)也称纳米晶,即半径小于或接近于激子玻尔半径的半导体纳米晶粒,一般是 II-VI、III-V 族窄禁带的纳米半导体颗粒,具有尺寸小,表面积大等优点。同时 QDs 表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面活性增加,使之具备作为催化剂的基本条件。此外,随着 QDs 粒径的减小,表面光滑程度变差,形成凹凸不平的原子台阶,极大地增加了化学反应的接触面^[9-11]。纳米级半导体粒子表面积的提高,使比表面积对反应速率的约束减小,表面缺陷和活性中心增加。同时,量子尺寸效应使其导带和价带能级变得更为分立,电子与空穴复合几率降低,这些特征都有利于提高 QDs 催化活性。因此,以半导体量子点具有尺寸分布窄、结晶性好、光稳定性好、表面性质可控等优点,选择半导体量子点作为光催化材料来处理环境中的废水是一种比较理想的材料。

发明内容

[0005] 本发明以水热法为技术手段,制备出 CdSe 量子点光催化剂。

[0006] 本发明按以下步骤进行:

(1)NaHSe 前驱体的制备:

取 20mL 三颈圆底烧瓶,磁力搅拌下通氮气除氧气后加入硼氢化钠和硒粉,硼氢化钠和硒粉的摩尔比为(0.0005~0.01):(0.0005~0.002),迅速加入去离子水密封搅拌,去离子水与硼氢化钠的比为(1~5):(0.0005~0.01)mL/mol,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用。

[0007] (2)CdSe 量子点光催化剂的制备:

在小烧杯中加入去离子水,去离子水与硼氢化钠的比为(10~30):(0.0005~0.01)mL/mol,通氮气除氧气后加入镉源,镉源与硼氢化钠的摩尔比为(0.0001~0.0004):(0.0005~0.01),搅拌至完全溶解后加入稳定剂,稳定剂与硼氢化钠的摩尔比为

(0.0003~0.00065):(0.0005~0.01),充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 PH=7~11,然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0008] 在本发明的一个优选例中,所述的稳定剂为 L- 盐酸半胱氨酸,硫代苹果酸,巯基乙酸,巯基丙酸,柠檬酸钠。

[0009] 在本发明的一个优选例中,所用的镉源为氯化镉,碳酸镉,硝酸镉,硫酸镉。

[0010] 在本发明的一个优选例中,所述的高压反应釜中加热温度为 120-200℃。

[0011] 按照本发明所述的制备方法得到的 CdSe 量子点光催化剂,在抗生素废水中降解头孢氨苄抗生素的应用。

[0012] 光催化活性评价:在 DW-01 型光化学反应仪(购自扬州大学教学仪器厂)中进行,紫外光灯照射,将 100mL 头孢氨苄模拟废水加入反应器中并测定其初始值,然后加入复合光催化剂,磁力搅拌并开启曝气装置通入空气保持催化剂处于悬浮或飘浮状态,光照过程中间隔 10min 取样分析,离心分离后取上层清液在分光光度计 $\lambda_{\max}=262\text{nm}$ 处测定吸光度,并通过公式: $DR=[(A_0-A_i)/A_0] \times 100\%$ 算出降解率,其中 A_0 为达到吸附平衡时四环素溶液的吸光度, A_i 为定时取样测定的头孢氨苄溶液的吸光度。

[0013] 本发明中所用的 L- 盐酸半胱氨酸,硫代苹果酸,巯基乙酸,巯基丙酸,柠檬酸钠,氯化镉,碳酸镉,硝酸镉,硫酸镉,硒粉,硼氢化钠均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司;

头孢氨苄抗生素为标品,购于上海顺勃生物工程有限公司。

[0014] 有益效果

本发明实现了以半导体量子点为催化剂降解抗生素废水的目的。半导体材料作为光催化剂,紫外光作为激发,通过与污染物分子的界面相互作用实现特殊的催化或转化效应,使周围的氧气及水分子激发成极具氧化力的自由负离子,从而达到降解环境中有害有机物质的目的,该方法不会造成资源浪费与附加污染的形成,且操作简便,是一种绿色环保的高效处理技术。

附图说明

[0015] 图 1 不同镉源的 CdSe 量子点 X 射线衍射图 (XRD),从图中可以明显的看出 CdSe 量子点的 3 个主要特征衍射峰。

[0016] 图 2 CdSe 量子点高分辨透射电镜图 (HRTEM),高分辨透射电镜图充分证明了 XRD 的三个衍射峰。

[0017] 图 3 头孢氨苄降解的高效液相色谱图 (HPLC),从图中可以直观的看出头孢氨苄的降解过程。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施实例对本发明做进一步说明。

[0019] 实施例 1:

(1)NaHSe 前驱体的制备:

取 20mL 三颈圆底烧瓶,磁力搅拌下通氮气除氧气后加入 0.0005mol 硼氢化钠和 0.0005mol 硒粉,迅速加入 1mL 去离子水密封搅拌,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用。

[0020] (2)CdSe 量子点光催化剂的制备:

在小烧杯中加入 10mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0001mol 氯化镉和 0.0003mol L- 盐酸半胱氨酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0021] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 56.23%。

[0022] 实施例 2:

按实施例 1 中的步骤,不同的是 (1) 中磁力搅拌下通氮气除氧气后加入 0.01mol 硼氢化钠和 0.00075mol 硒粉,迅速加入 5mL 去离子水密封搅拌,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用。

[0023] (2)CdSe 量子点光催化剂的制备:

在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol L- 盐酸半胱氨酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0024] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 68.73%。

[0025] 实施例 3:

按实施例 1 中的步骤,不同的是 (1) 中磁力搅拌下通氮气除氧气后加入 0.01mol 硼氢化钠和 0.001mol 硒粉,迅速加入 5mL 去离子水密封搅拌,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用。

[0026] (2)CdSe 量子点光催化剂的制备:

在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol L- 盐酸半胱氨酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0027] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 58.81%。

[0028] 实施例 4:

按实施例 1 中的步骤,不同的是 (1) 中磁力搅拌下通氮气除氧气后加入 0.01mol 硼氢化钠和 0.002mol 硒粉,迅速加入 5mL 去离子水密封搅拌,其间一直通氮气,反应由浑浊变澄清,制得澄清的 NaHSe 前驱体溶液备用。

[0029] (2) CdSe 量子点光催化剂的制备：

在小烧杯中加入 30mL 去离子水，通氮气除氧气后加入，搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol L- 盐酸半胱氨酸，充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中，继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后，倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟，取出自然冷却。将冷却后的溶液离心，洗涤并放入真空干燥箱中烘干，得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0030] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验，测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 57.43%。

[0031] 实施例 5：

按实施例 2 中的步骤，不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水，通氮气除氧气后加入，搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 硫代苹果酸，充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中，继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后，倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟，取出自然冷却。将冷却后的溶液离心，洗涤并放入真空干燥箱中烘干，得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0032] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验，测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 66.25%。

[0033] 实施例 6：

按实施例 2 中的步骤，不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水，通氮气除氧气后加入，搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 柠檬酸钠，充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中，继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后，倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟，取出自然冷却。将冷却后的溶液离心，洗涤并放入真空干燥箱中烘干，得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0034] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验，测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 67.13%。

[0035] 实施例 7：

按实施例 2 中的步骤，不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水，通氮气除氧气后加入，搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基丙酸，充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中，继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后，倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟，取出自然冷却。将冷却后的溶液离心，洗涤并放入真空干燥箱中烘干，得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0036] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验，测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 69.26%。

[0037] 实施例 8：

按实施例 2 中的步骤，不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水，通氮气除氧气后加入，搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基乙酸，充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=10。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅

速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0038] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 63.54%。

[0039] 实施例 9:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=7。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0040] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 66.30%。

[0041] 实施例 10:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=8。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0042] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 62.74%。

[0043] 实施例 11:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0044] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 70.34%。

[0045] 图 1 不同镉源的 CdSe 量子点 X 射线衍射图 (XRD),从图中可以明显的看出 CdSe 量子点的 3 个主要特征衍射峰。

[0046] 图 2 CdSe 量子点高分辨透射电镜图 (HRTEM),高分辨透射电镜图充分证明了 XRD 的三个衍射峰。

[0047] 图 3 头孢氨苄降解的高效液相色谱图 (HPLC),从图中可以直观的看出头孢氨苄的降解过程。

[0048] 实施例 12:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=11。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0049] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 60.73%。

[0050] 实施例 13:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 碳酸镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0051] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 65%。

[0052] 实施例 14:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 硝酸镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0053] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 67.02%。

[0054] 实施例 15:

按实施例 2 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 硫酸镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 160℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0055] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 69.47%。

[0056] 实施例 16:

按实施例 11 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅

速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 120℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0057] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 61.32%。

[0058] 实施例 17:

按实施例 11 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.00065mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 140℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0059] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 69.57%。

[0060] 实施例 18:

按实施例 11 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 180℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0061] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 68.61%。

[0062] 实施例 19:

按实施例 11 中的步骤,不同的是 (2) 中在小烧杯中加入 30mL 去离子水,通氮气除氧气后加入,搅拌至完全溶解后加入 0.0004mol 氯化镉和 0.0003mol 巯基丙酸,充分搅拌后用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH=9。然后将制备的新鲜的 NaHSe 前驱体溶液迅速的倒入到小烧杯中,继续氮气除氧气待溶液由无色变橙黄色后,倒入 50mL 高压反应釜中 200℃加热 40 分钟,取出自然冷却。将冷却后的溶液离心,洗涤并放入真空干燥箱中烘干,得到 CdSe 量子点光催化剂。

[0063] (3) 取 (2) 中样品在光化学反应仪中进行光催化降解试验,测得该光催化剂对头孢氨苄抗生素的降解率在 60min 内达到 64.89%。

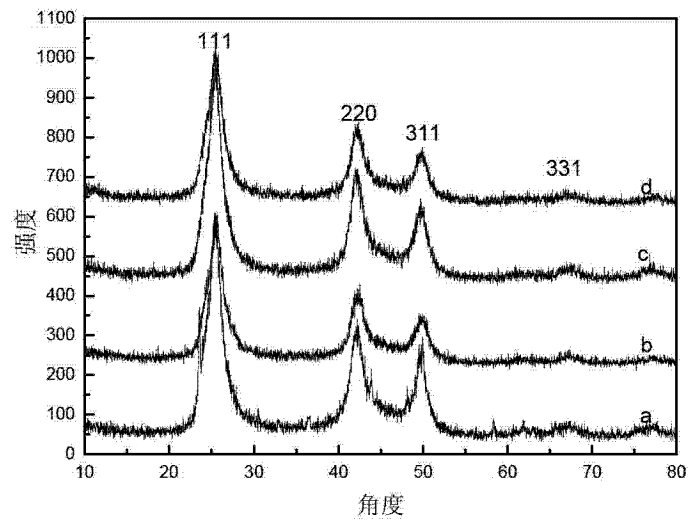


图 1

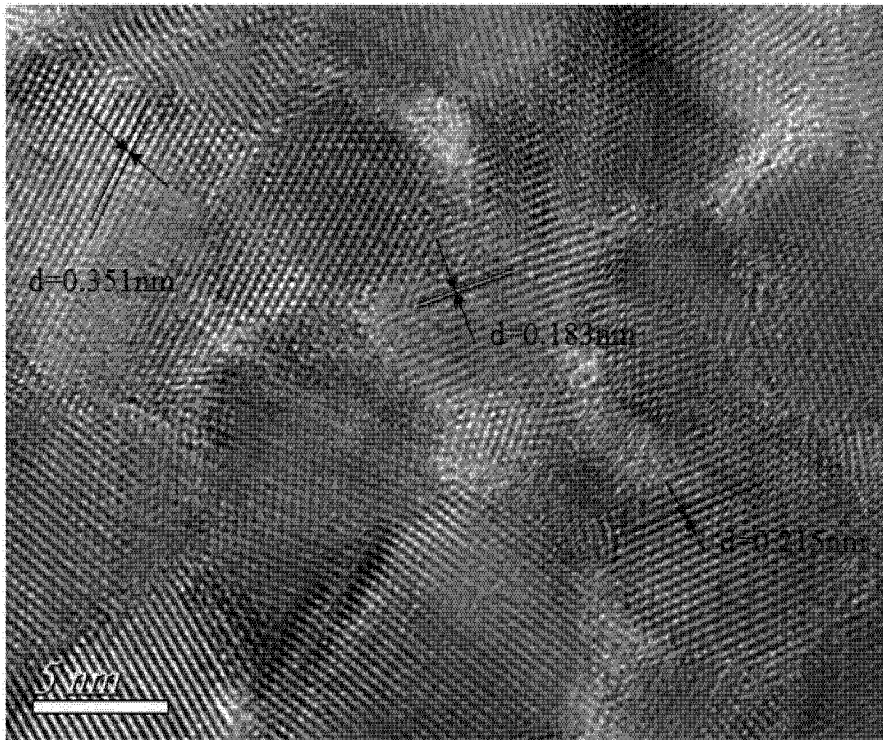


图 2

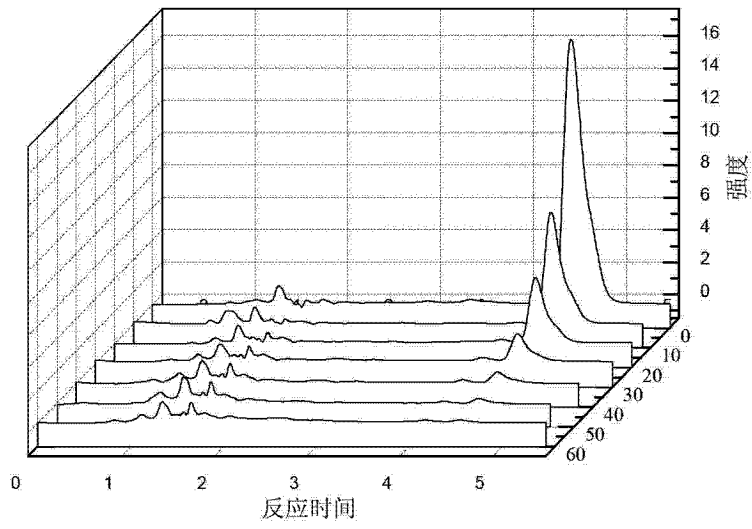


图 3