

海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能

刘彩, 刘芳, 黄方, 王晓娟

(中国石油大学(华东) 化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 青岛 266580)

摘要: 光催化降解技术能够高效去除废水中的有机污染物, 具有广阔的应用前景。本研究以海藻为碳源, 采用微波水热法制备海藻基碳量子点(CDs), 并进一步合成 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料作为可见光催化剂用于污染物降解。结果表明, 复合材料中 CDs、Cu²⁺ 与 TiO₂ 紧密结合在一起, 可见光区吸收明显增强, 荧光发射效率降低。CDs 与 Cu²⁺ 的引入产生协同效应, 使复合材料的禁带宽度降低到 2.35 eV, 并有效抑制了电子-空穴的复合。以罗丹明 B 为污染物模型的光催化性能实验显示, 海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料在可见光照射下降解 RhB 的一级反应速率常数能够达到纯 TiO₂ 纳米颗粒的 6.4 倍, 150 min 降解率接近 100%, 是 TiO₂ 纳米颗粒的 2 倍。

关键词: CDs-Cu-TiO₂; 复合光催化剂; 光催化降解; 染料废水

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Preparation and Photocatalytic Properties of Alga-based CDs-Cu-TiO₂ Composite Material

LIU Cai, LIU Fang, HUANG Fang, WANG Xiaojuan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Photocatalytic degradation can efficiently reduce the organic pollutants in wastewater which has broad application prospects. Herein, an algae *Enteromorpha Prolifera*, was used as the raw material to prepare alga-based carbon dots (CDs) through a hydrothermal method, and CDs-Cu-TiO₂ composite nanomaterials were further synthesized as a photocatalyst for pollutant degradation. The results show that CDs, Cu²⁺ and TiO₂ are closely combined within the composite material. Compared to the pure TiO₂ nanoparticles, the absorption of CDs-Cu-TiO₂ in the visible light range is significantly enhanced and the fluorescence emission efficiency is decreased. Introduction of CDs and Cu²⁺ produces a synergistic effect, which changes the band gap of the composite material to 2.35 eV, and effectively inhibits the recombination of electrons and holes. The photocatalytic degradation experiment using Rhodamine B as a model pollutant shows that under visible light irradiation the first order rate constant of degradation catalyzed by alga-based CDs-Cu-TiO₂ reaches 6.4 times of that degraded by pure TiO₂ nanoparticles, and the degradation efficiency after 150 min is close to 100%, which is double of the value when TiO₂ nanoparticles apply.

Key words: CDs-Cu-TiO₂; composite photocatalyst; photocatalytic degradation; dye wastewater

收稿日期: 2021-02-05; 收到修改稿日期: 2021-04-13; 网络出版日期: 2021-04-25

基金项目: 青岛市科技惠民专项(17-3-3-76-nsh)

Qingdao Municipal People's Livelihood Science and Technology Project (17-3-3-76-nsh)

作者简介: 刘彩(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: liucui662@163.com

LIU Cai(1996-), male, Master candidate. E-mail: liucui662@163.com

通信作者: 王晓娟, 副教授. E-mail: xwang@upc.edu.cn

WANG Xiaojuan, associate professor. E-mail: xwang@upc.edu.cn

化学工业的发展在给人类生活带来便利的同时, 也产生了大量的染料废水。这些染料废水生物毒性较大, 对水资源以及生态环境造成不可遏制的伤害^[1-2]。目前处理染料废水的主要方法有物理法、生物法以及化学法^[3-7]。光催化降解法以其降解效率高和成本较低等优点而受到很多关注^[8-9], 包括 TiO₂、WO₃、Bi₂WO₆、ZnO、Bi₂O₃、CdS 在内的各种半导体材料作为光催化剂用于废水中有机污染物的降解, 其中 TiO₂ 具有温和无毒、化学稳定性高、成本低的特点, 应用较为广泛^[10-11]。但是 TiO₂ 仍然存在一些缺陷, 主要包括以下两点: (1) TiO₂ 禁带宽度较宽, 光响应范围主要集中在紫外区, 在可见光及红外区间没有催化活性^[12], 而紫外光仅占不足 5% 的太阳光^[13], 光能利用率有待提高; (2) TiO₂ 的光生电子与空穴易复合, 影响电子的转移速率, 不利于光催化反应的进行^[12-13]。因此对 TiO₂ 进行改性以改善其光催化性能, 受到各国技术人员的重视, 开发 TiO₂ 半导体纳米结构复合材料一直是光催化研究的热点。

相关研究表明, 相比单一晶相的 TiO₂, 不同晶相组成的 TiO₂ 存在混晶效应, 具有较强的光催化活性, 由锐钛矿相和金红石相组成的 P25 TiO₂ 是污水处理的“金标准”光催化剂。科学家们进一步利用各种技术对 TiO₂ 加以改性^[14-18], 结果表明某些金属离子的掺杂能够改变 TiO₂ 光生电子-空穴对的复合速率、调整能带结构进而提高光催化效率。Pongwan 等^[19]发现掺杂 2.0mol% 铜离子可以使 TiO₂ 光响应范围扩大, 禁带宽度减小为 2.83 eV。Liu 等^[20]利用沉淀法制备了含有不同价态 Cu 的 Cu/TiO₂ 复合光催化剂, 其禁带宽度降至 2.85 eV。

碳点(CDs)也称碳量子点, 凭借其纳米级的颗粒尺寸、良好的电子传输能力、环境友好、表面功能化容易等优点, 受到广泛关注^[21-23]。碳点既可以用柠檬酸、聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺等实验室化学品为原料制备^[24-26], 也可以利用多种含有碳源的自然物质进行合成^[27-33]。Sui 等^[34]以石墨为碳源制备

了 CDs, 并合成了 CDs-TiO₂ 复合材料, 研究发现 TiO₂ 和 CDs 的协同作用促进了光生电子的运输并抑制电子-空穴的复合。同时, CDs 能够作为光敏剂并通过形成新的 Ti-O-C 键拓展可见光吸收, 从而获得更好的光催化活性。受到上述工作的启发, 依托青岛沿海区位优势, 本研究选取浒苔等海藻为原料合成了生物基碳量子点, 并在此基础上制备了 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料, 力图通过海藻基碳量子点以及铜离子的掺杂, 提高 TiO₂ 复合光催化剂对光能的吸收, 增强光生电子有效利用, 构建一种新型的用于降解废水中有机污染物的光催化剂。

1 实验方法

本课题组前期以浒苔为原料, 成功制备了新型碳量子点, 并利用该产品的荧光性能构建了一种能够对多酚化合物清除自由基过程实时监测的探针^[35]。本研究制备了海藻基 CDs 与 Cu 协同复合半导体 TiO₂, 具体步骤如图 1 所示, 首先采用微波水热合成法将浒苔一步转化为含氮的 CDs, 再利用水热法分步添加 TiO₂ 和铜离子, 在较低温度下合成海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 三组分复合光催化剂。

1.1 海藻基 CDs 的合成

采集青岛近海的浒苔等海藻, 利用微波水热法合成 CDs^[35], 具体步骤如下: 除去海藻中夹杂的泥沙并将其洗净沥干, 称取约 150 g 沥干的海藻与 600 mL 超纯水混合, 放入搅拌机搅拌粉碎, 然后离心收集糊状海藻浆料。称取 10 g 海藻浆料加入到密封的聚四氟微波反应罐中, 200 °C 反应 30 min, 得到黑褐色浑浊液。利用 0.22 μm 孔径滤膜除去产物中的大颗粒不溶杂质, 然后将所得溶液放入截留分子量 1000D 的透析袋, 在超纯水中透析除去小分子, 获得最终 CDs 产品。

1.2 海藻基 CDs-TiO₂ 复合材料的制备

采用水热法制备海藻基 CDs-TiO₂ 复合材料, 具

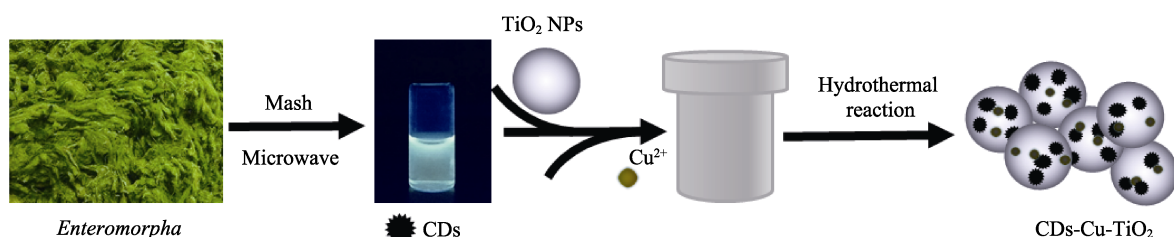


图 1 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram for synthesizing CDs-Cu-TiO₂ nanocomposite

体步骤为: 将一定体积、浓度为 5.46 mg/mL 的海藻基 CDs 溶液与 26 mL 的乙醇水溶液(体积比 10:3)混合均匀, 在搅拌条件下加入 400 mg 的 P25 TiO₂ 粉末, 继续搅拌 24 h, 然后将悬浮液转移到聚四氟乙烯反应罐中, 140 °C 反应 4 h。产物用超纯水、无水乙醇洗涤数次, 60 °C 烘干, 得到负载量分别为 3.6%, 7%, 10% 的海藻基 CDs-TiO₂ 复合材料。

1.3 海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的制备

将制备的 CDs-TiO₂ 复合材料加入到一定浓度的 Cu(NO₃)₂ 溶液中(3, 4, 5 mmol/L), 搅拌 4 h 后将悬浮液转移到聚四氟乙烯反应罐中, 120 °C 反应 5 h, 所得产品用超纯水、无水乙醇洗涤数次后, 60 °C 烘干, 即得不同配比的海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料。

1.4 光催化降解性能测定

以罗丹明 B 为污染物模型测定一系列光催化剂的光催化降解性能, 具体步骤为: 将 25 mg 光催化剂与 50 mL RhB 水溶液(10 mg/L), 转移到配有循环冷却水的光催化降解反应器中。反应器在黑暗中连续搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 然后用带有 420 nm 长通滤光片的 300 W 氙灯作为光源, 自上而下照射反应器, 保持温度在(25±2)°C, 每隔一定时间取出少量反应液, 并用 0.45 μm 微孔过滤器过滤。采用紫外-可见分光光度计测试滤液的吸光度, 取 553 nm 处的吸收值计算溶液浓度。

1.5 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, χ 'Pert PRO MPD, 铜靶电压 40 kV, 电流 30 mA)测试样品的物相。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 20 kV)观察样品的显微形貌。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100UHR)表征样品的显微结构。采用 X 射线光电电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)对样品进行成分标定及元素化学状态分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet i 67000)研究材料的分子结构和化学键。采用荧光光谱仪(PL, Hitachi FluoroMax-4)研究材料的光致发光性能。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, PECORD plus210)测量紫外-可见光谱。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的形貌及微结构分析

海藻基 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱如图 2 所示, TiO₂、CDs-TiO₂ 以及 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的衍射峰大致相同, 2 θ =25.31°, 36.95°, 37.80°, 38.57°, 40.04°, 53.90°, 55.06°, 62.69°, 70.29° 处的衍

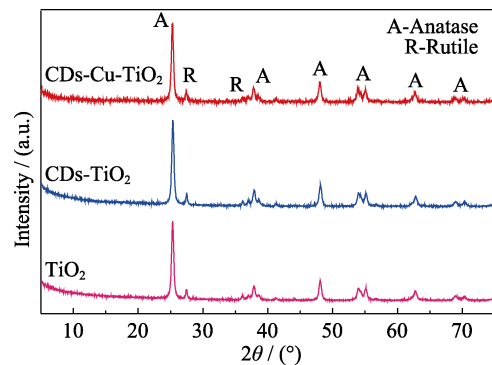


图 2 TiO₂、CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of TiO₂, CDs-TiO₂ and CDs-Cu-TiO₂ composite

射峰与锐钛矿型二氧化钛(JCPDS 73-1764)的(101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (220)晶面对应; 2 θ = 27.50°, 36.01°, 41.26°, 54.35°, 56.67°, 69.05° 处衍射峰与金红石型二氧化钛(JCPDS 89-4920) (110), (101), (111), (211), (220), (301)晶面对应。

CDs-TiO₂ 以及 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱只显示了 TiO₂ 中锐钛矿和金红石相的特征峰, 无附加碳峰, 这可能是由于 CDs 的含量少且结晶度低造成的^[36], XPS 以及 EDS 的分析结果均表明样品中存在 CDs。在 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料中, 没有 Cu 的相关特征衍射峰, 这可能是由于 Cu²⁺ 在复合材料中分散性很好; 也可能是由于掺杂 Cu²⁺ 的浓度低含量少; 还有可能是由于 Cu²⁺ (0.072 nm) 和 Ti⁴⁺ (0.068 nm) 的离子半径接近, 能够以替代的方式结合到 TiO₂ 矩阵的晶体中^[36-37]造成的。

利用透射电镜观察样品的微观结构, 结果如图 3 所示, 海藻基 CDs 粒径在 2~6 nm, 较 P25 TiO₂ 的粒径(25 nm 左右)更小, 从 CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 的 TEM 照片均能清晰观察到分散分布在 P25 TiO₂ 表面的 CDs, 其尺寸形貌与单独的海藻基 CDs 类似, 表明海藻基 CDs 与 TiO₂ 已成功复合。图 3(D)中能够清楚地看到晶格条纹, 晶格条纹间距为 0.352 nm, 对应于锐钛矿 TiO₂ (101)晶面, 与 XRD 结果一致; CDs 的晶格间距为 0.236 nm, 与石墨碳的(202)晶面相吻合; 而晶格间距为 0.203 nm 的条纹与 CuO 的(111)晶面吻合。CDs-Cu-TiO₂ 的选区电子衍射(SAED)图(图 3(E))证实了混合相结构, 不同的衍射斑点可以组成不同的同心圆, 对应不同的平面: TiO₂ 的(204)晶面、CuO 的(200)晶面、TiO₂ 的(103)晶面以及 C 的(202)晶面, 证实复合材料中存在铜和 CDs。材料的元素分析(EDS)结果表明, CDs-TiO₂ 中含有 Ti、O、C、N 四种元素, 说明 CDs 已经负载到 TiO₂ 上, 并由海藻

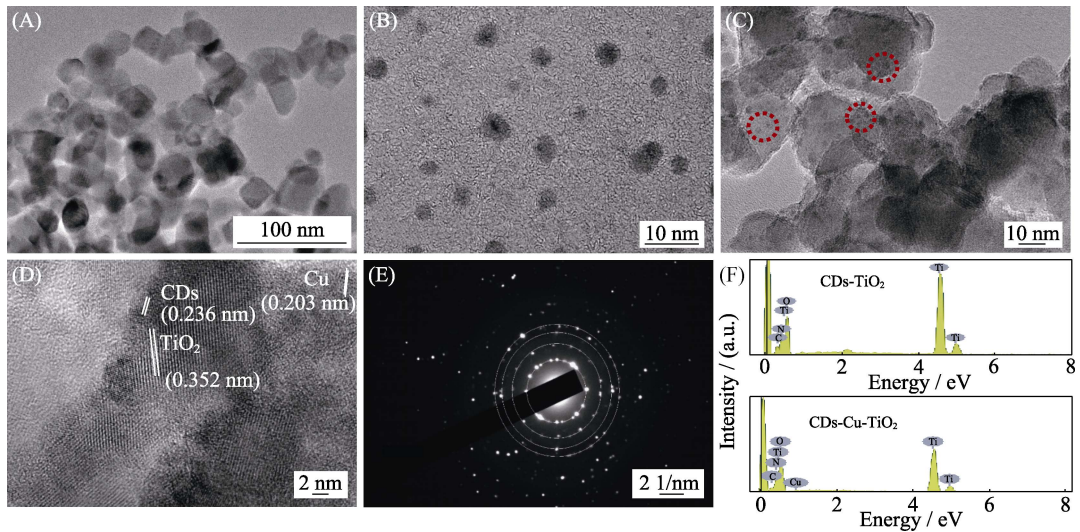


图 3 样品(A)TiO₂, (B)CDs, (C, D)CDs-Cu-TiO₂ 的 TEM 照片; (E)CDs-Cu-TiO₂ 的 SAED 图片; (F)CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 样品的 EDS 分析
 Fig. 3 TEM images of (A) TiO₂, (B) CDs, (C, D) CDs-Cu-TiO₂; (E) SAED image of CDs-Cu-TiO₂ composite; (F) EDS patterns of CDs-TiO₂ and CDs-Cu-TiO₂ composite

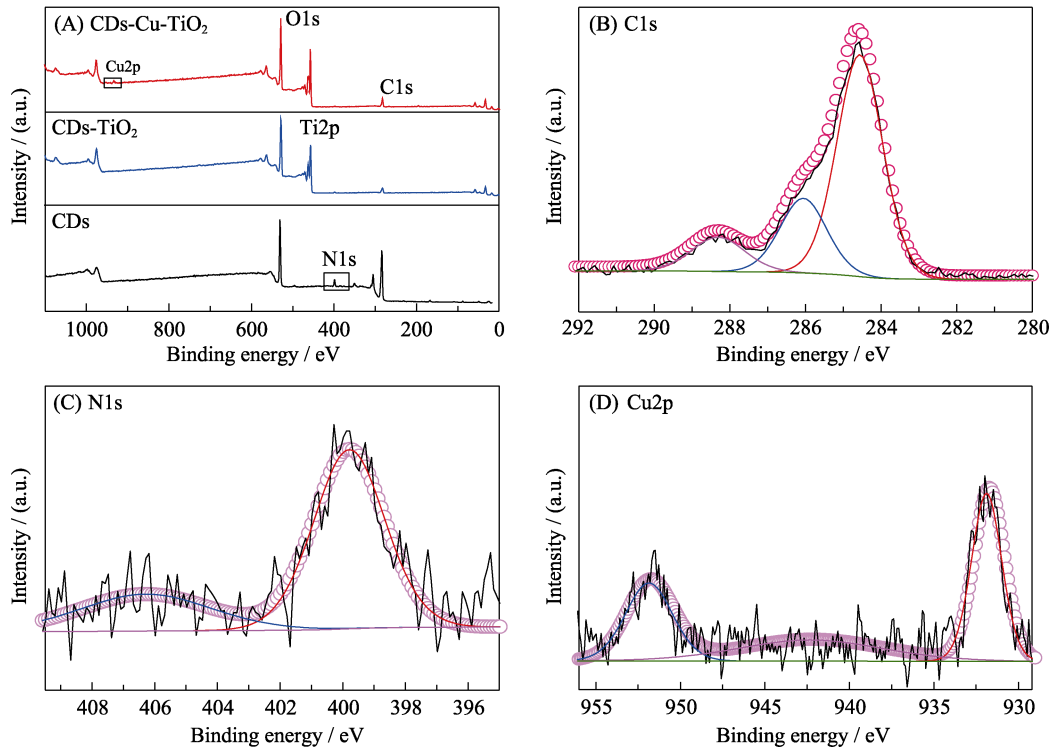


图 4 (A)不同样品的 XPS 全谱图; CDs-Cu-TiO₂ 的(B)C1s, (C)N1s, (D)Cu2p 的高分辨分峰拟合谱
 Fig. 4 (A) XPS survey spectra of different materials; XPS spectra of (B) C1s, (C) N1s, and (D) Cu2p for the CDs-Cu-TiO₂ composite

所含的生物质引入了 N 元素。相较 CDs-TiO₂, CDs-Cu-TiO₂ 的 EDS 图谱中出现了 Cu 元素, 表明 Cu²⁺ 已经成功掺杂到复合材料中。

利用 X 射线光电子能谱对复合材料中各元素的化合价态进行了分析。图 4(A)为不同复合材料的 XPS 全谱图, 进一步证明合成了掺杂 N 的 CDs, 也证实了 CDs-TiO₂ 复合材料中存在 Ti、O、C、N 元

素。CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的谱图中 932.08 eV 处的峰对应 Cu2p, 表明材料中掺杂了 Cu²⁺[38]。图 4(B)是 C1s 的 XPS 高分辨谱图, 主峰位于 284.58 eV, 对应 sp² 杂化碳原子, 两个位于 286.08 和 288.18 eV 的峰分别对应环氧/羟基基团(C-O)和金属羰基化合物(C=O)。高分辨率 N1s 谱位于 399.78 和 406.18 eV 处的两个主峰, 分别归属于 C-N 和 N-H(图 4(C))。

图 4(D)中位于 931.88 和 951.78 eV 的 Cu2p 的两个峰分别对应 Cu2p^{2/3} 和 Cu2p^{1/2}, 位于 941.98 eV 的卫星峰则证明存在 CuO^[38]。由此可以推断, CDs-Cu-TiO₂ 复合材料中掺入的 Cu 大部分以二价离子形式存在。上述结果可以证实实验成功制备了 CDs-Cu-TiO₂。

2.2 复合材料的光谱表征

利用各种光谱技术对复合材料的光学性质进行了分析。复合材料的红外吸收光谱(FT-IR, 图 5(A))显示, TiO₂、CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料中均存在位于 1624 和 3448 cm⁻¹ 的特征峰, 这是因为存在 Ti-O 键和表面吸附的水分子(-OH 基团)。在复合材料中, 位于 1521 和 1690 cm⁻¹ 的吸收带分别对应于 C=O 和 C=C 基团的振动, 位于 1467 cm⁻¹ 的吸收带是由 C-H 键引起的, 位于 2919 cm⁻¹ 附近的特征峰显示存在 -CH₂ 基团, 而位于 1417 cm⁻¹ 的吸收带表明存在 C-N 键。上述结果表明, TiO₂ 在合成过程中被 CDs 修饰并功能化^[35-36]。

从图 5(B)中可以看出, TiO₂ 的紫外-可见光漫反射光谱只在紫外区域表现出基本的吸收带, 在可见光区域没有更多的吸收。而 CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料在 400~800 nm 表现出明显的光吸收增强, 这一特性也与改性后光催化剂颜色由白色变为棕褐色的现象相吻合。根据 Tauc's plots

法^[39-40]计算了样品的禁带宽度:

$$(ahv)^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

其中, α , h , ν , E_g 和 A 分别为吸收系数、入射光子能量、频率、半导体禁带宽度和常数。经计算, TiO₂、CDs-TiO₂、CDs-Cu-TiO₂ 的 E_g 分别为 3.12、2.66 以及 2.35 eV, 说明 CDs-TiO₂ 以及 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的带隙比 TiO₂ 小, 光学响应相应增大。CDs-Cu-TiO₂ 光催化剂在可见光处吸收增强可以归因于以下三个方面: 一是新建立的 Ti-C-O 键将 CDs 与 TiO₂ 紧密相接; 二是 Cu²⁺ 结合到 TiO₂ 矩阵的晶体中替代了 Ti⁴⁺^[37]; 三是 TiO₂、CDs 和 Cu²⁺ 之间形成的连接电子系统协同属性, 有利于电子转移。上述结果表明用 CDs、Cu²⁺ 对 TiO₂ 进行敏化和复合, 可以扩大 TiO₂ 的光响应范围进入可见光区^[3, 36]。

海藻基 CDs 的 UV-Vis 吸收光谱(图 6(A))显示该材料在 282 nm 处有一个吸收峰, 归因于 π - π^* 跃迁^[8, 35]。当激发波长为 380 nm 时, 在 450 nm 处观察到明亮的蓝色荧光; 当激发波长为 650~950 nm 时, 能够检测到波长为 400~600 nm 的荧光发射(图 6(B)), 这一现象表明海藻基 CDs 具有荧光上转换(UCPL)性能, 能够更有效地利用长波范围的光能。TiO₂ 及其复合材料的荧光强度受光吸收效率及光生电子-空穴对的共同影响, 在 CDs 用量较低条件下, 通过复合材料的荧光发射光谱变化可以探究其光致电荷转移行为以及电子-空穴对复合速率。如图 6(C)所示, 当激发波长为 320 nm 时, 三种材料的荧光发射峰位置及峰形基本相同, 说明 TiO₂ 是三种光催化剂的主要组成, 而 CDs-TiO₂ 以及 CDs-Cu-TiO₂ 的荧光强度较 TiO₂ 依次降低, 说明引入 CDs 与 Cu²⁺ 使得电子在材料中发生迁移, 减缓了电子-空穴对的复合速率, 这与文献研究结果一致^[8, 36]。

2.3 复合材料光催化降解污染物性能探究

以罗丹明 B 为废水污染物模型, 表征复合材料的光催化性能。暗反应实验结果显示, 加入光催化剂后, RhB 溶液的吸收值随搅拌混合时间延长而下降, 30 min 左右吸收值下降约 5%~10%, 继续搅拌过程中吸收值不再改变, 显示吸附达到平衡(图 7(A))。根据这一结果, 在后续实验中, 催化剂加入后的暗反应时间定为 30 min。光照过程中, 随着照射时间的延长, 含有复合光催化剂的红色 RhB 溶液, 颜色逐渐变淡直至消失, 光照过程的吸收值变化更为迅速和显著, 下降值可达 100%, 且与催化剂种类密切相关。由此可知, 造成 RhB 浓度下降的主要原因是光催化降解, 吸附过程有助于催化剂和 RhB 接触, 对光催化降解有一定贡献。

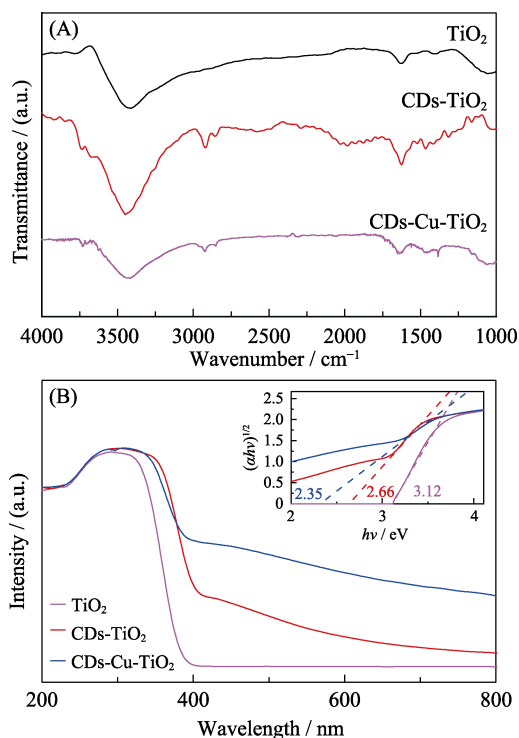


图 5 复合材料的(A)红外光谱和(B)紫外-可见漫反射光谱
Fig. 5 (A)FT-IR spectra and (B) UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO₂, CDs-TiO₂ and CDs-Cu-TiO₂ composite with inset showing the Tauc's plots

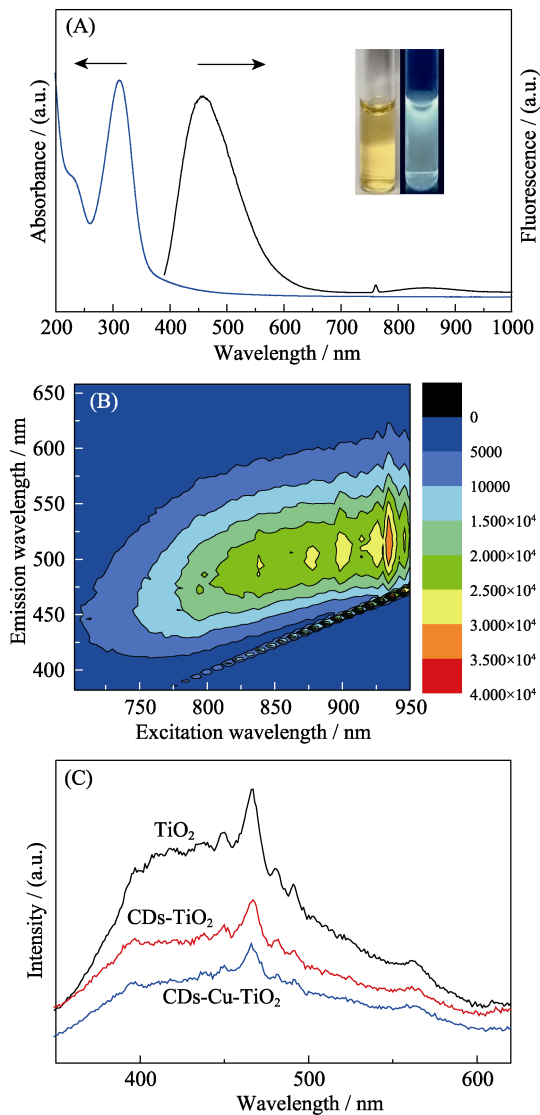


图 6 (A) CDs 的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱(激发波长 380 nm); (B) 不同近红外波长激发的 CDs 溶液的荧光光谱; (C) TiO₂, CDs-TiO₂ 和 CDs-Cu-TiO₂ 样品的荧光光谱(激发波长 320 nm)

Fig. 6 (A) UV-Vis absorption spectrum and FL spectrum ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm) of CDs; (B) Photoluminescence emission spectra of CDs at different near infrared excitation wavelengths; (C) FL spectra ($\lambda_{\text{ex}}=320$ nm) of TiO₂, CDs-TiO₂ and CDs-Cu-TiO₂ composite

从图 7(A)可以看出, CDs-TiO₂ 光催化剂比 TiO₂ 展现出更快的光催化降解性能, 表明 TiO₂ 复合 CDs 后光催化活性增强^[36]。随着样品中 CDs 含量的增加, 复合光催化剂的光催化降解效率先提高后降低, 其中 7% CDs-TiO₂ 的光催化活性最高, 在可见光下光照 150 min 时, 降解效率达到 66%。继续提高 CDs 的含量, 光催化效率会降低, 10% CDs-TiO₂ 的光催化降解效率仅有 46%, 说明负载适量的 CDs 能够有效提高 TiO₂ 的光催化降解活性, 但是引入过多的 CDs 会逐渐降低对污染物的光催化降解性能, 这一

变化趋势与已报道的结果^[8]类似。这是由于复合适量的 CDs 可以增强可见光范围的吸收, 并有效传输电子, 但复合过多 CDs 会占据 TiO₂ 的催化活性位点, 阻碍对光能的转化, 致使光催化性能降低。从图 7(B)可以看出, CDs-Cu-TiO₂ 复合材料的光催化性能明显优于 CDs-TiO₂, 在 150 min 的光照下, 7% CDs-4mmol/L Cu-TiO₂ 几乎将 RhB 全部降解(99%), 而此时 TiO₂ 光降解效率仅为 53%, 7.0% CDs-TiO₂ 的光催化效率为 66%。对催化效果最好的 7.0% CDs-4mmol/L Cu-TiO₂ 进行定量分析(表 1), C 的原子含量为 28%左右, 铜的原子含量为 0.93%。掺杂的 Cu²⁺ 在 CDs-TiO₂ 中形成协同体系, Cu²⁺ 可作为光生电子俘获位点, 与 CDs 相互协调, 将光生电子从 TiO₂ 转移到复合材料的表面, 能够有效转移和储存电子, 从而促进电子-空穴的分离^[9]。

光催化 RhB 降解的反应进程符合 Langmuir-Hinshelwood 提出的动力学一级方程式^[36],

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (2)$$

其中, C_0 是 RhB 溶液的初始浓度, C_t 是在光照时间为 t 时 RhB 溶液的浓度, k 是光催化反应的速率常数。将不同光催化剂参与的 RhB 可见光降解反应进程对反应时间作图(图 7(C)), 并根据上述方程式分别拟合得到不同催化剂的光催化反应常数, 由大到小依次为 CDs-Cu-TiO₂>CDs-TiO₂>TiO₂, 其中性能最优的 7% CDs-4mmol/L Cu-TiO₂ 参与的 RhB 可见光催化降解反应速率常数是 0.02735 min⁻¹, 大约是 TiO₂ 纳米颗粒的 6.4 倍。实验还表明, 该复合材料循环使用 3 次后, 对 RhB 的光降解效率仍能够保持在 80%以上(图 7(D)), 显示出该复合光催化剂良好的稳定性。综合以上分析, 可以认为 CDs 与 Cu²⁺ 在 CDs-Cu-TiO₂ 复合材料中可能扮演了一个电荷储存和转移的中心, 两者共同作用提高了 TiO₂ 中电子和空穴的分离效率, 增加了自由载流子的浓度, 从而增强了 TiO₂ 纳米颗粒的光催化性能。

结合上述实验数据以及前人的研究结果, 对 CDs-Cu-TiO₂ 光催化的机理作出推理。如图 8 所示, CDs-Cu-TiO₂ 光催化性能提高是由于 Cu²⁺ 和 CDs 提

表 1 CDs-Cu-TiO₂ 中各元素的原子含量分析

Table 1 Analysis of the atomic content of each element in CDs-Cu-TiO₂ composite

Atomic content of each element in CDs-Cu-TiO ₂					
Element	Ti2p	C1s	N1s	O1s	Cu2p
/%					
	27.11	13.61	1.14	57.21	0.93

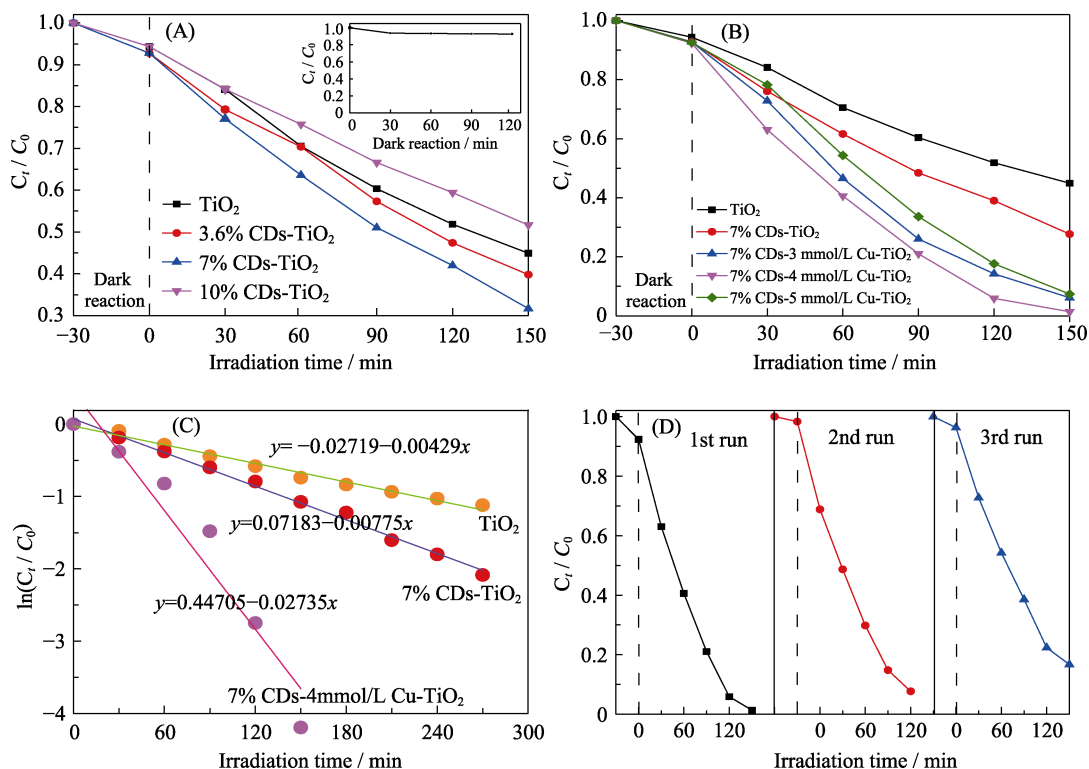


图 7 (A)不同配比 CDs-TiO₂ 催化剂和(B)不同配比 CDs-Cu-TiO₂ 催化剂可见光降解 RhB; (C)不同催化剂可见光下降解 RhB 的一级动力学分析; (D)CDs-Cu-TiO₂ 催化降解 RhB 的循环实验

Fig. 7 RhB degradation under visible light irradiation using CDs-TiO₂ (A) or CDs-Cu-TiO₂ (B) as the photocatalyst; (C) the first order kinetics of RhB degradation in the presence of various photocatalysts; (D) recycling runs of the photocatalytic activity of CDs-Cu-TiO₂ toward RhB degradation

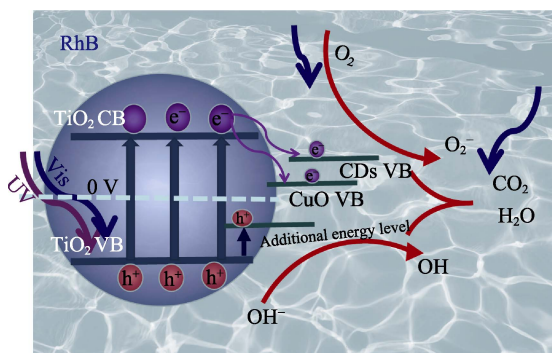


图 8 CDs-Cu-TiO₂ 催化剂的光催化机理

Fig. 8 Photocatalytic mechanism of CDs-Cu-TiO₂ composite

高了光催化剂对可见光的吸收并延长了载流子的寿命。CDs 的复合在 TiO₂ 的价带上方产生了一个附加能级。当催化剂受到光的激发时, e^- 从附加能级跃迁到 TiO₂ 的导带。同时 Cu^{2+} 的掺入在 TiO₂ 导带下方产生了一个表面态能级, e^- 可由 TiO₂ 表面迁移到 CuO 表面, 这意味着电子-空穴对的复合速率减缓。Zhang 等^[41-42]研究表明, Cu^{2+} 可以促进载流子在 TiO₂ 和碳材料表面的运输。并且 CDs 也可以充当电子捕获中心, 受激发电子可以从 TiO₂ 转移到 CDs 表面, 多重作用下极大地降低了光生电子-空穴对的

复合速率, 提高了电子、空穴参与氧化还原反应的效率。因此, CDs-Cu-TiO₂ 光催化剂的光催化效率得以提升。

3 结论

本研究以海藻为原料制备了 CDs, 并通过水热法在较低温度下合成了 CDs-Cu-TiO₂ 复合光催化剂。在此三组分体系中, CDs、 Cu^{2+} 均匀地对 TiO₂ 粒子进行改性。这种负载结构能够加速载流子运输, 提高光催化活性。所制备的 CDs-Cu-TiO₂ 样品在可见光催化降解罗丹明 B 时表现出卓越的光催化性能, 降解速率常数能够达到商品化 P25 TiO₂ 的 6.4 倍。CDs 以及 Cu^{2+} 的引入量对光催化活性的影响显著, 当 C 原子含量为 28% 左右, Cu^{2+} 原子含量为 0.93% 时, CDs-Cu-TiO₂ 复合材料具有最高的光催化活性, 可见光照射 150 min 后, 其对于罗丹明 B 的降解率接近 100%。光催化活性的增强是因为引入 Cu^{2+} 和 CDs 减小了 TiO₂ 的带隙, 从而扩大了光吸收范围; 同时, CDs 作为优异的电子受体和传输体, 抑制了光生电子-空穴的复合, 进而提高了光催化活性。本研究为可见光催化剂的设计制备提供了新的思路。

参考文献:

- [1] ZHU Z, WU P, LIU G E, *et al.* Ultrahigh adsorption capacity of anionic dyes with sharp selectivity through the cationic charged hybrid nanofibrous membranes. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 957–966.
- [2] YE Y, WAN J, LI Q, *et al.* Catalytic oxidation of dyeing wastewater by copper oxide activating persulfate: performance, mechanism and application. *International Journal of Environmental Research*, 2020, **15**: 1–10.
- [3] MARTINS N C T, ÂNGELO J, GIRÃO A V, *et al.* N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **193**: 67–74.
- [4] SUN M, HUANG W, CHENG H, *et al.* Degradation of dye in wastewater by Homogeneous Fe(VI)/NaHSO₃ system. *Chemosphere*, 2019, **228**: 595–601.
- [5] BHAVIYA RAJ R, UMADEVI M, PARIMALADEVI R. Enhanced photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater under UV and visible light using ZnO/MgO nanocomposites as a novel photocatalyst. *Particulate Science and Technology*, 2020, **38(7)**: 812–820.
- [6] GARBA Z N, XIAO W, ZHOU W, *et al.* Process optimization and synthesis of lanthanum-cobalt perovskite type nanoparticles (LaCoO₃) prepared by modified proteic method: application of response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, **36(11)**: 1826–1838.
- [7] CAO Z, ZHANG J, ZHANG J, *et al.* Degradation pathway and mechanism of reactive brilliant red X-3B in electro-assisted microbial system under anaerobic condition. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 159–165.
- [8] QU A, XIE H, XU X, *et al.* High quantum yield graphene quantum dots decorated TiO₂ nanotubes for enhancing photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2016, **375**: 230–241.
- [9] QIAO S, FAN B, YANG Y, *et al.* Copper nanoparticle/carbon quantum dots hybrid as green photocatalyst for high-efficiency oxidation of cyclohexane. *RSC Advances*, 2015, **5(54)**: 43058–43064.
- [10] HUNGE Y M, YADAV A A, LIU S, *et al.* Sonochemical synthesis of CZTS photocatalyst for photocatalytic degradation of phthalic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, **56**: 284–289.
- [11] HUNGE Y M, YADAV A A, KHAN S, *et al.* Photocatalytic degradation of bisphenol a using titanium dioxide@nanodiamond composites under UV light illumination. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **582**: 1058–1066.
- [12] TURKTEN N, BEKBOLET M. Photocatalytic performance of titanium dioxide and zinc oxide binary system on degradation of humic matter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, **401**: 112748.
- [13] TEH C M, MOHAMED A R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509(5)**: 1648–1660.
- [14] WANG J, WANG G, WEI X, *et al.* ZnO nanoparticles implanted in TiO₂ macrochannels as an effective direct Z-scheme heterojunction photocatalyst for degradation of RhB. *Applied Surface Science*, 2018, **456**: 666–675.
- [15] WANG P L X Y, SHI Z L, LI H T. Synergistic effect of Ag and Ag₂O on photocatalytic H₂-evolution performance of TiO₂. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 781–788.
- [16] TEK B, YURDAKAL S, ÖZCAN L, *et al.* N-doped anatase/rutile photocatalysts for the synthesis of aromatic aldehydes under ultraviolet and solar irradiation. *Science of Advanced Materials*, 2015, **7(11)**: 2306–2319.
- [17] WANG X C, DENG H, JIANG Z Y, *et al.* Photocatalytic reduction of Re (VII) on amorphous TiO₂/g-C₃N₄ derived from different N sources. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(12)**: 1340–1348.
- [18] WU T, ZHU X, XING Z, *et al.* Greatly improving electrochemical N₂ reduction over TiO₂ nanoparticles by iron doping. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(51)**: 18449–18453.
- [19] PONGWAN P, WETCHAKUN K, PHANICHPHANT S, *et al.* Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, **42(4)**: 2815–2830.
- [20] LIU L, GAO F, ZHAO H, *et al.* Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134-135**: 349–358.
- [21] WANG X, SUN X, HE H, *et al.* A two-component active targeting theranostic agent based on graphene quantum dots. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3(17)**: 3583–3590.
- [22] ZHANG Q Q, CHEN B B, ZOU H Y, *et al.* Inner filter with carbon quantum dots: a selective sensing platform for detection of hematin in human red cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, **100**: 148–154.
- [23] ZHANG J, LIU Q, HE H, *et al.* Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for visible light photodegradation of rhodamine B. *Carbon*, 2019, **152**: 284–294.
- [24] WANG J, WEI J, SU S, *et al.* Novel fluorescence resonance energy transfer optical sensors for vitamin B12 detection using thermally reduced carbon dots. *New Journal of Chemistry*, 2015, **39(1)**: 501–507.
- [25] WANG J, LI R S, ZHANG Z H, *et al.* Highly fluorescent carbon dots as selective and visual probes for sensing copper ions in living cells via an electron transfer process. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, **97**: 157–163.
- [26] HUA J, YANG J, ZHU Y, *et al.* Highly fluorescent carbon quantum dots as nanoprobes for sensitive and selective determination of mercury (II) in surface waters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, **187**: 149–155.
- [27] GEDDA G, LEE C Y, LIN Y C, *et al.* Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **224**: 396–403.
- [28] BAIG M M F, CHEN Y C. Bright carbon dots as fluorescence sensing agents for bacteria and curcumin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **501**: 341–349.
- [29] JOSHI P N, MATHIAS A, MISHRA A. Synthesis of ecofriendly fluorescent carbon dots and their biomedical and environmental applications. *Materials Technology*, 2018, **33(10)**: 672–680.
- [30] SABET M, MAHDAVI K. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, 2019, **463**: 283–291.
- [31] RAMAR V, MOOTHATTU S, BALASUBRAMANIAN K. Metal free, sunlight and white light based photocatalysis using carbon quantum dots from Citrus grandis: a green way to remove pollution. *Solar Energy*, 2018, **169**: 120–127.
- [32] FAN H, ZHANG M, BHANDARI B, *et al.* Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, **95**: 86–96.

- [33] JIANG X, QIN D, MO G, *et al.* Ginkgo leaf-based synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots for highly sensitive detection of salazosulfapyridine in mouse plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, **164**: 514–519.
- [34] SUI Y, WU L, ZHONG S, *et al.* Carbon quantum dots/TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 2019, **480**: 810–816.
- [35] WANG X, CHEN Q, ZHANG Z, *et al.* Novel enteromorpha prolifera based carbon dots: probing the radical scavenging of natural phenolic compounds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, **174**: 161–167.
- [36] WANG F, WU Y, WANG Y, *et al.* Construction of novel Z-scheme nitrogen-doped carbon dots/{001} TiO₂ nanosheet photocatalysts for broad-spectrum-driven diclofenac degradation: mechanism insight, products and effects of natural water matrices. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**: 857–868.
- [37] PERARASAN T, JOHN PETER I, MUTHU KUMAR A, *et al.* Copper doped titanium dioxide for enhancing the photovoltaic behavior in solar cell. *Materials Today: Proceedings*, 2019, DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.377.
- [38] ZHANG T, LOW J, HUANG X, *et al.* Copper-decorated microsized nanoporous titanium dioxide photocatalysts for carbon dioxide reduction by water. *ChemCatChem*, 2017, **9(15)**: 3054–3062.
- [39] YAGHOUBI H, LI Z, CHEN Y, *et al.* Toward a visible light-driven photocatalyst: the effect of midgap-states-induced energy gap of undoped TiO₂ nanoparticles. *ACS Catalysis*, 2015, **5(1)**: 327–335.
- [40] ZHANG S, ZOU Y T, CHEN Z S, *et al.* Visible-light-driven activation of persulfate by RGO/g-C₃N₄ composites for degradation of BPA in wastewater. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(3)**: 329–336.
- [41] ZHANG N, YANG M Q, TANG Z R, *et al.* Toward improving the graphene–semiconductor composite photoactivity via the addition of metal ions as generic interfacial mediator. *ACS Nano*, 2014, **8(1)**: 623–633.
- [42] QIAO S, FAN B, YANG Y, *et al.* Copper nanoparticle/carbon quantum dots hybrid as green photocatalyst for high-efficiency oxidation of cyclohexane. *RSC Advances*, 2015, **5(54)**: 43058–43064.