

碳量子点修饰石墨相氮化碳光催化降解罗丹明 B 的研究

刘 帅¹,李学雷²,王烁天¹,王彦娟¹,苑兴洲¹,张 健^{1*},梁飞雪¹,胡绍争^{1*} (1.辽宁石油化工大学,辽宁 抚顺 113001; 2.营口理工学院,辽宁 营口 115014)

摘要: 利用抗坏血酸(AA)对石墨相氮化碳(g-C₃N₄)进行改性,制备出表面含有碳量子点(CQDs)的催化剂 CQDs/g-C₃N₄。通过 X 射线衍射(XRD)、紫外可见光漫反射(UV-Vis DRS)、透射电镜(TEM)、光致发光光谱(PL)、X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂进行结构、形貌、光学性能测试。发现 CQDs 很好的负载到了 g-C₃N₄ 表面,增加了催化剂表面活性位点。UV-Vis DRS 表明碳量子点能够使催化剂的吸收光谱发生红移,同时缩小了催化剂的带隙宽度,增强了对光的吸收能力。光致发光光谱则显示了碳量子点的修饰能够有效的抑制光生电子空穴对的复合,从而提高光催化性能。通过光降解实验表明 0.01g CQDs/g-C₃N₄ 催化剂在 80°C 下,3h 对罗丹明 B(RhB)的降解率为 57.2%。捕获剂实验则说明了超氧自由基(·O₂·)在光降解体系中起到了促进反应速率的作用。

关键词: 碳量子点; 光生电子空穴对; 超氧自由基

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)07-2909-08

Photocatalytic degradation of rhodamine B by carbon quantum dot modified graphite phase carbon nitride. LIU Shuai¹, LI Xue-lei², WANG Shuo-tian¹, WANG Yan-juan¹, YUAN Xing-zhou¹, ZHANG Jian^{1*}, LIANG Fei-xue¹, HU Shao-zheng^{1*} (1.Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2.Yingkou Institute of Tecnology, Yingkou 115014, China). *China Environmental Science*, 2020,40(7): 2909~2916

Abstract: In this study, CQDs/g-C₃N₄ was prepared by using ascorbic acid and urea as precursors. The characterizations of CQDs/g-C₃N₄ were carried out by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible light diffuse reflection (UV-vis), transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectrum (PL), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that carbon quantum dots were well loaded onto the surface of graphite phase carbon nitride bringing about the active sites of g-C₃N₄ increase. The CQDs modification could effectively improve the visible light absorbance of g-C₃N₄, as well as decrease its band gap. At the same time, the addition of carbon quantum dots could inhibit the recombination of photogenerated electron-hole pair in catalyst. Under simulated light irradiation, the RhB photodegradation ability of CQDs/g-C₃N₄ was significantly higher than that of single g-C₃N₄. 56.7% of RhB could be degraded over 0.01g of CQDs/g-C₃N₄ at 80°C in 3h. Capture agent experiment result showed that superoxide radical played a major role in the photodegradation reaction system.

Key words: carbon quantum dots; photogenic electron hole pair; superoxide radical

近年来,肆意排放染料废水所引起的水污染问题越来越严重。有机染料有着色度大,毒性高,分子结构复杂的特点,所以降解缓慢且又不能轻易的完全降解^[1-3],这样不仅会严重的污染环境,还会通过水循环,食物,皮肤接触等途径影响人类的身体健康。因此,科学工作者们寻找了一系列治理污染的高效方法,其中 g-C₃N₄ 光催化技术备受人们的关注。因为利用可见光激发光催化剂可以产生光生电子空穴对,其可以参与水中和空气中有有机污染物的氧化降解反应^[4]。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因其廉价易得、稳定性高、有着合适的带隙结构(约为 2.7eV),能够很好地对可见光响应而广泛应用于光催化降解领域^[5]。但是由于石墨相氮化碳对太阳光的吸收范围较窄,光

生载流子复合率高,不能有效利用可见光导致其光催化活性降低^[6]。同时石墨相氮化碳比表面积较低也使其在反应中不能够与反应物进行完全有效地接触,导致反应活性不理想。因此如何改性 g-C₃N₄,提高其光催化活性具有很好的研究意义。

碳量子点(CQDs)作为一种由 sp²/sp³ 杂化碳原子组成的纳米尺寸共轭 π 键结构材料,因其具有良好的光学和电学性能,而被广泛应用于提高光催化剂的活性^[7-9]。利用有着较强导电性的碳量子点修饰 g-C₃N₄ 可以有效抑制光生电子空穴对的复合^[10],从而提高 g-C₃N₄ 的光催化能力。同时碳量子点在荧

收稿日期: 2019-12-04

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20170540475)

* 责任作者, 副教授, zhangjian2011@lnpu.edu.cn

光转换功能方面也有着优越的能力,可以将太阳光长波低能量转变为短波高能量,从而使催化剂有着良好的光吸收能力^[11].Guo 等^[12]通过将三聚氰胺水溶液和 CQDs 水溶液进行混合,焙烧得到了 CQDs-g-C₃N₄ 催化剂.在红外光照射下表现出了对甲基橙良好的降解效果.Jian 等^[13]通过电化学法和物理混合法得到的 CQDs-g-C₃N₄ 在降解有机物的反应中展现出了良好的光催化性能.Zhang 等^[14]将氨基脒和柠檬酸作为前驱体,采用热浸渍法制备出的 g-C₃N₄/CQDs 催化剂对苯酚的降解速率是单纯 g-C₃N₄ 的 3.7 倍.总而言之, CQDs 修饰能够很好的提高 g-C₃N₄ 的光催化降解性能.

过往利用二次水热复合法^[15]和油浴加热法^[16]制备 CQDs 过程繁琐且耗时.因此本研究将抗坏血酸和尿素作为前驱体,通过一步水热法简便快速的制备出 CQDs/g-C₃N₄ 催化剂.利用 CQDs 与 g-C₃N₄ 之间 π - π 相互作用形成 II 型范德华异质结以及小尺寸 CQDs 可以与 g-C₃N₄ 复合后形成均匀分布且紧密界面的特点,有效分离了光生电子空穴对,从而提高 CQDs/g-C₃N₄ 的催化活性.在以高压钠灯模拟可见光源的条件下,考察了催化剂对罗丹明 B(RhB)的光催化降解效果,研究了 CQDs/g-C₃N₄ 中电荷的分离效率,并提出了相应的光降解机理.

1 实验部分

1.1 实验试剂

抗坏血酸(AA),纯度>99.7%,罗丹明 B(RhB),纯度>95%,尿素均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司,去离子水为实验室自制.

1.2 实验仪器

磁力搅拌器(HJ-4,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);循环水式真空泵(SHZ-D,巩义市予华仪器有限公司);电子天平(WT-B1003,杭州万特衡器有限公司);离心机(800 型,金坛市荣华仪器制造有限公司);台式干燥箱(101-1EBS,北京市永光明医疗仪器有限公司);恒温水浴锅(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司);马弗炉(SX2-4-10,沈阳市工业电炉厂);可见分光光度计(721,上海佑克仪器有限公司).

1.3 分析测试仪器

采用日本岛津公司的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对样品进行晶相结构测定分析,CuK α 辐射源,管

电流 30mA,管电压 40kV,Ni 滤波片,5°~90°扫描;采用日本 JASCA 公司的 UV-550 型紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)对自制样品进行最大吸收波长和禁带宽度分析.采用 JEOL JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行显微结构观测;采用赛默飞世尔科技有限公司 Thermo ESCALAB 250 型光电子能谱仪对样品进行元素分析;采用日本 HORIBA 公司的 FluoroMax-4 光致发光光谱仪分析光生电子空穴对的分离效果.

1.4 材料制备方法

1.4.1 g-C₃N₄ 的制备方法 将一定量的尿素放入带盖坩埚内,在马弗炉中以 5℃/min 的升温速率从常温升至 550℃保持 2h,冷却至室温后研磨得到黄色粉末.

1.4.2 CQDs/g-C₃N₄ 的制备方法 将抗坏血酸,去离子水和乙醇搅拌形成均匀溶液后,加入 g-C₃N₄ 粉末,超声分散和剧烈搅拌各 30min.放入含有聚四氟内衬的高压反应釜中,160℃反应 3h.冷却至室温后进行抽滤,洗涤处理,在 60℃的干燥箱中干燥 12h 得到 xCQDs/g-C₃N₄.在本实验中,x 代表抗坏血酸的加入量,分别为 2,4,6,8,10mmol.

1.5 催化剂光催化性能评价

1.5.1 光降解 RhB 实验过程 波长范围为 400~700nm,光效为 70~130lm/W 的 40W 高压钠灯模拟可见光光源.将一定量的催化剂与 100mL 罗丹明 B 溶液(10mg/L)置于具有冷凝回流的间歇釜式反应器中,反应过程持续搅拌.先进行暗反应 30min 以达到吸附-脱附平衡.开灯后,每隔 60min 取 5mL 样品充分离心,用 0.22 μ m 的微孔滤膜对溶液进行抽滤后,将可见分光光度计波长设置为 550nm 进行吸光度检测.

1.5.2 RhB 标准曲线 将不同浓度的 RhB 溶液进行吸光度测试,绘制出 RhB 标准曲线(图 1); $y=0.198x+0.0195$, $R^2=0.99906$,利用线性回归方程得出反应 t 时 RhB 的浓度,之后再利用降解率公式求出 RhB 的降解率.

表 1 不同 RhB 溶液浓度所对应的吸光度

Table 1 The absorbance of different concentrations of RhB

浓度(mg/L)	0	2	4	6	8	10
吸光度(A)	0	0.4197	0.8435	1.2165	1.5730	2.0066

RhB 降解率公式:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

η 为 RhB 的降解率, C_0 和 A_0 分别为反应前 RhB 的浓度和吸光度, C_t 和 A_t 分别为反应 t 时 RhB 的浓度和吸光度。

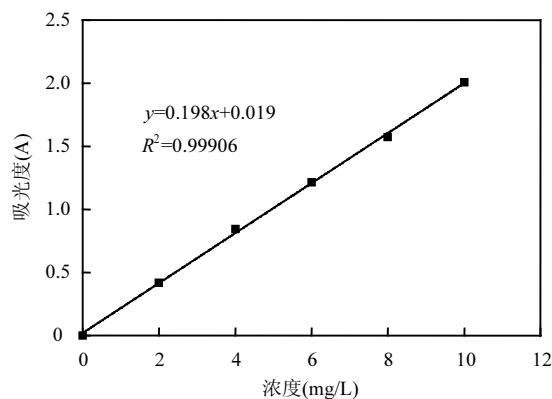


图 1 RhB 标准曲线

Fig.1 The standard curve of RhB

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 X 射线衍射分析 由图 2 中可见,纯 $g-C_3N_4$ 与复合材料在 $2\theta=12.7, 27.5^\circ$ 均出现衍射峰,说明碳量子点的掺杂并没有改变石墨相氮化碳的晶型结构。在 12.7° 出现的弱衍射峰对应着 $g-C_3N_4$ 中 3-s-三嗪环面内结构填充形成的(100)晶面,而在 27.5° 出现的强衍射峰对应着 $g-C_3N_4$ 中共轭芳香族层间堆积的(002)晶面^[17]。在 CQDs- $g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图中未发现 CQDs 的特征衍射峰,这可能是低结晶度 CQDs 的掺杂量较低,同时在 $g-C_3N_4$ 表面分布均匀所造成的结果。

2.1.2 紫外可见光漫反射分析 如图 3 所示, $g-C_3N_4$ 和 CQDs/ $g-C_3N_4$ 的吸光曲线相似,对紫外光和可见光都能有效的吸收。对于纯 $g-C_3N_4$ 而言,其吸收带边缘在 450nm 左右。 $g-C_3N_4$ 经过 CQDs 修饰之后,其吸收带边缘发生了红移现象,这可能是共轭长度的减小和孔隙结构的强量子约束效应所造成的^[18]。以 10CQDs/ $g-C_3N_4$ 为例,通过截线法对吸收曲线做切线,切线的延长线与 X 轴的交点为吸收波长阈值,利用公式 $E_g=1240/\lambda$ 发现 $g-C_3N_4$ 经过 CQDs 修饰之后,禁带宽度由 2.74eV 变为 2.63eV,这提高了催化剂对光的吸收,有利于光生电子空穴对的分离

和光生载流子的迁移。随着碳量子点负载量的增加, 200~400nm 范围内的吸收肩峰强度不断增强,吸收肩峰主要是碳量子点的光吸收引起的,峰强度的增强也能说明 CQDs 与 $g-C_3N_4$ 表面的界面 $\pi-\pi$ 相互作用提高了 CQDs/ $g-C_3N_4$ 催化剂对紫外光和可见光的吸收能力^[19]。

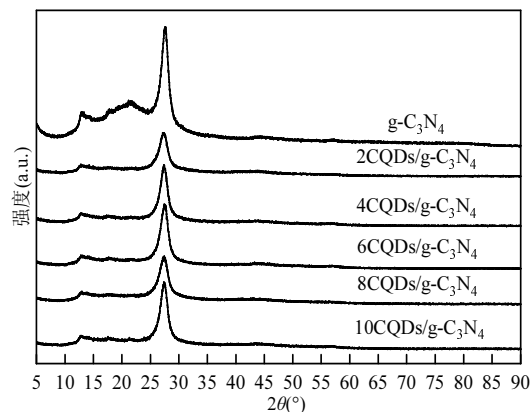


图 2 $g-C_3N_4$ 与(2~10)CQDs/ $g-C_3N_4$ 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of $g-C_3N_4$ and (2~10)CQDs/ $g-C_3N_4$

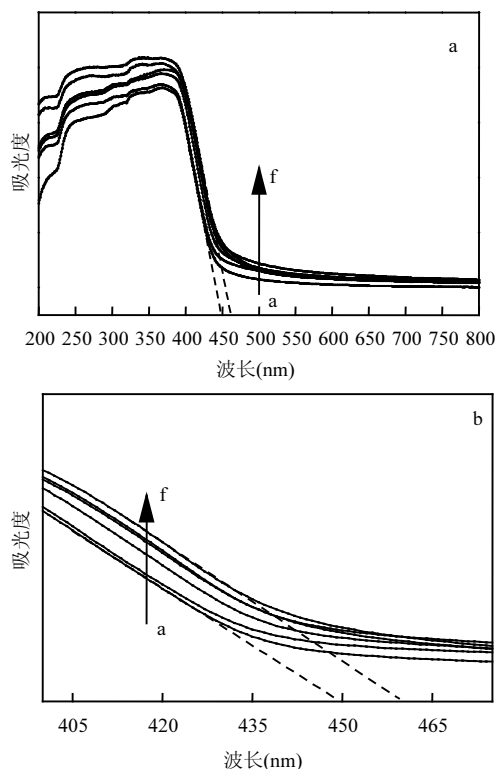


图 3 各个样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.3 UV-vis DRS spectra of each sample

a—UV-Vis DRS 全谱图;b—UV-Vis DRS 局部放大图

(a) $g-C_3N_4$, (b) 2CQDs/ $g-C_3N_4$, (c) 4CQDs/ $g-C_3N_4$, (d) 6CQDs/ $g-C_3N_4$, (e) 8CQDs/ $g-C_3N_4$, (f) 10CQDs/ $g-C_3N_4$

2.1.3 光致发光光谱分析 从图 4 可以发现,在

360nm 的激发波长下, $g-C_3N_4$ 和 $CQDs/g-C_3N_4$ 均在 450nm 处出现发射峰. 相比于纯 $g-C_3N_4$ 所产生的强发射峰而言, 经过 $CQDs$ 修饰后的 $g-C_3N_4$ 表现出较弱的峰强度, 峰强度的降低说明 $CQDs$ 与 $g-C_3N_4$ 之间形成 II 型范德华异质结, 二者之间的 $\pi-\pi$ 相互作用可以使光生电子快速转移到 $CQDs$ 上^[20], 从而促进了电荷的迁移, 抑制了光生电子空穴对的复合, 提高了催化剂的光催化活性.

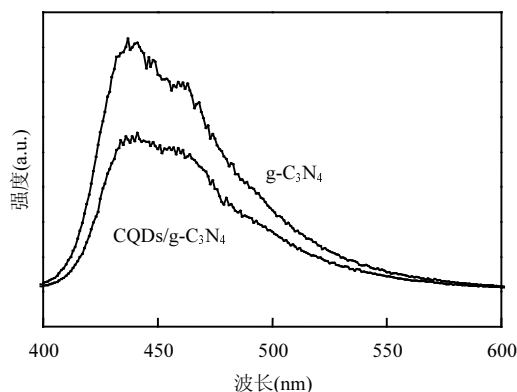


图4 $g-C_3N_4$ 与 $CQDs/g-C_3N_4$ 的光致发光光谱

Fig.4 PL spectra of $g-C_3N_4$ and $CQDs/g-C_3N_4$

2.1.4 透射电镜分析 由于不同的堆叠层数, 纯 $g-C_3N_4$ 表现出二维薄片多孔结构, 同时也可以看见灰暗程度不同的暗影, 呈现出边缘薄中间厚的形貌. 当 $CQDs$ 修饰 $g-C_3N_4$ 之后, 通过图中白色圈标注的地方可以发现 $CQDs$ 均匀分布在 $g-C_3N_4$ 表面, 并且没有产生团聚现象, 这很好说明了 $CQDs/g-C_3N_4$ 的成功复合.

2.1.5 X 射线能谱分析 图 6(a) 为 $g-C_3N_4$ 和 $CQDs/g-C_3N_4$ 的总谱图, 从图中可以发现 $CQDs$ 掺杂前后的 $g-C_3N_4$ 均含有 C, N, O 元素. 纯 $g-C_3N_4$ 在 $C1s$ 谱图中拟合出两个特征峰, 分别是 $g-C_3N_4$ 中 $C=C$ 在 284.6eV 处所产生的特征峰, 和芳香族 $N-C$

$C=N$ 中 sp^2 键合的 C 原子在 288.5eV 处所产生的特征峰. 当 $CQDs$ 掺杂之后, 发现 284.6eV 处的特征峰面积增高(59%变为 63%), 这是由于 $CQDs$ 中 sp^2 杂化的 $C-C$ 键造成的. 在 $N1s$ 谱图中, $g-C_3N_4$ 和 $CQDs/g-C_3N_4$ 均在 398.5, 400.8eV 处出现特征峰. 对于 $g-C_3N_4$ 而言, 在 $N1s$ 谱图中出现的两个特征峰分别对应着三嗪环的 $C-N=C$ 键和 $C-N-H$ 键中的氮^[21]. 对于 $CQDs/g-C_3N_4$ 的 $N1s$ 谱图而言, 在 397.6eV 处出现了一个肩峰, 这是因为 $CQDs$ 与 $g-C_3N_4$ 中的 N 原子发生了相互作用^[22]. 在 $g-C_3N_4$ 和 $CQDs/g-C_3N_4$ 的 $O1s$ 谱图中可以发现在 531.8eV 和 533.3eV 处出现了特征峰, 这两个特征峰分别归属于 $C=O$ 键和 $C-OH/C-O-C$ 键^[23-24]. 综上所述, XPS 表征结果可以说明在 $g-C_3N_4$ 表面存在碳量子点.

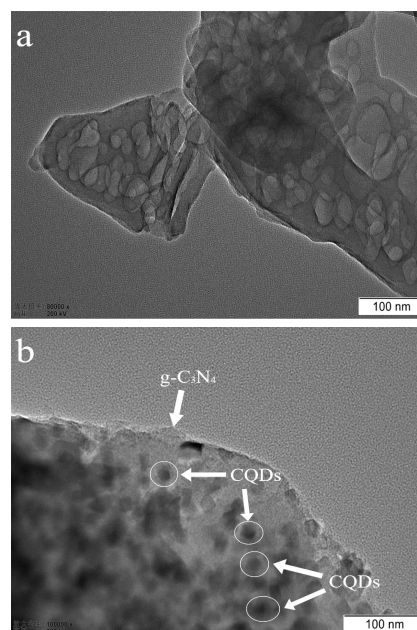
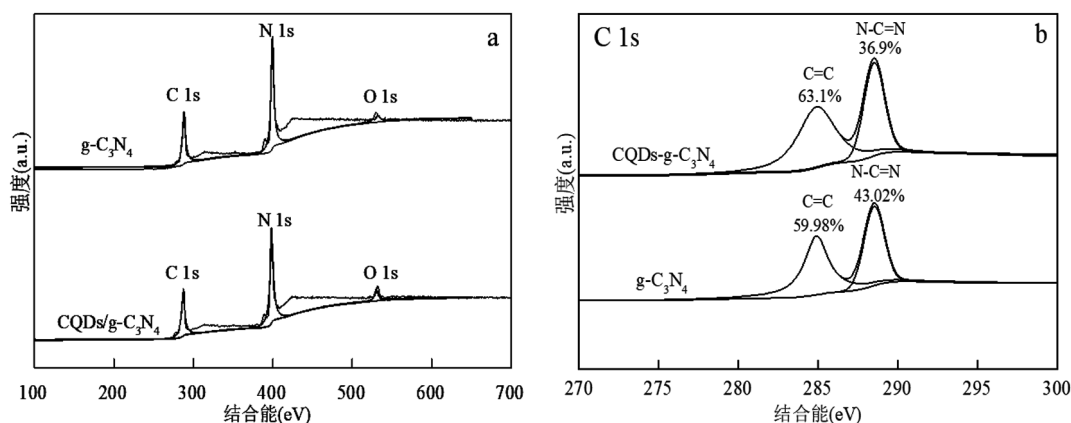
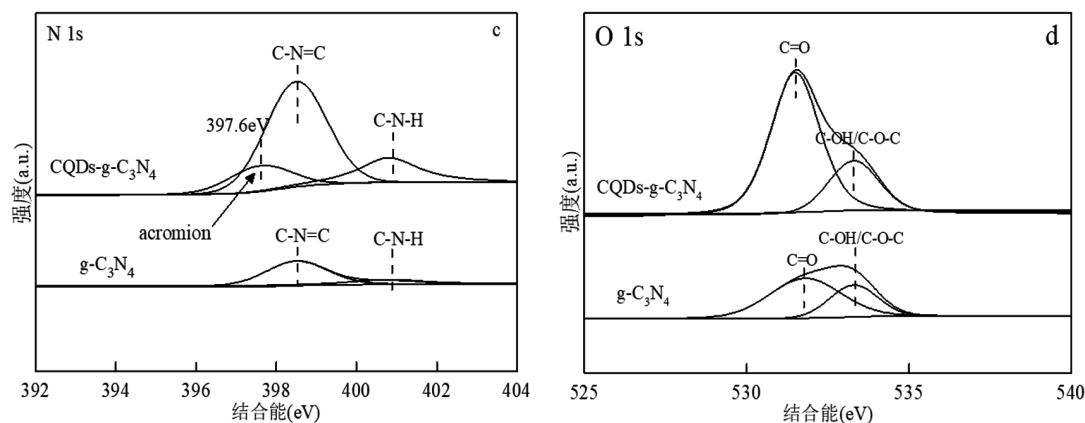


图5 $g-C_3N_4$ 与 $CQDs/g-C_3N_4$ 的 TEM 图片

Fig.5 TEM image of $g-C_3N_4$ and $CQDs/g-C_3N_4$

a— $g-C_3N_4$; b— $CQDs/g-C_3N_4$

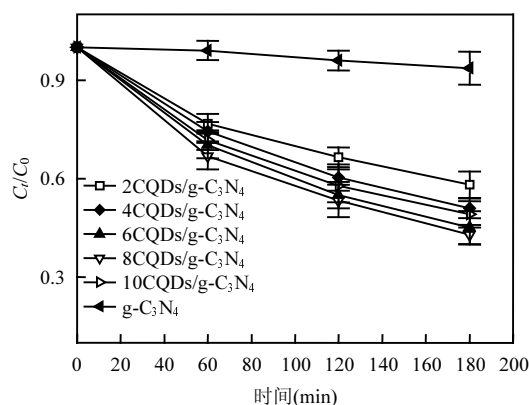


图 6 CQDs/g-C₃N₄ 的 XPS 谱图Fig.6 XPS spectra of CQDs/g-C₃N₄

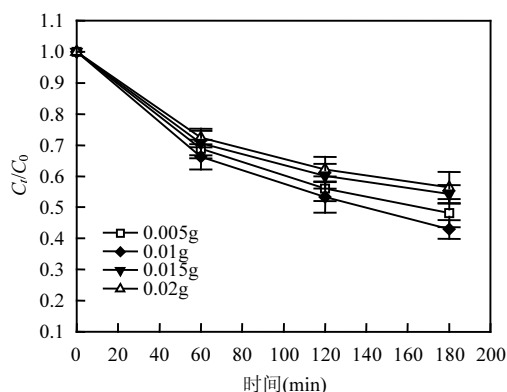
a—CQDs/g-C₃N₄ 全谱图; b—g-C₃N₄ 和 CQDs/g-C₃N₄ 的 C 1s 谱图; c—g-C₃N₄ 和 CQDs/g-C₃N₄ 的 N 1s 谱图; d—g-C₃N₄ 和 CQDs/g-C₃N₄ 的 O 1s 谱图

2.2 光催化降解 RhB 活性考察

2.2.1 不同抗坏血酸用量的影响 图 7 展现了当反应中只存在 g-C₃N₄ 时,反应 3h 后只有 6.4%的 RhB 被降解,说明在可见光的条件下,g-C₃N₄ 对 RhB 的降解作用比较弱.相比于 g-C₃N₄,所有 CQDs/g-C₃N₄ 样品对 RhB 光降解活性均有所提高.随着负载的碳量子点增加,CQDs/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解能力呈现出先上升后下降的趋势,当抗坏血酸的加入量为 8mmol 时,催化剂在反应 3h 时对 RhB 降解率可以达到 57.2%.然而继续增加抗坏血酸的引入量,催化剂的光降解能力减弱,这是因为过多的碳量子点覆盖在 g-C₃N₄ 表面,占据了 g-C₃N₄ 的活性位点,降低了催化剂的性能.同时过量的碳量子点也会与 g-C₃N₄ 争夺光子,对光产生内滤效应,进而降低了光生电子空穴对的产生^[25].

图 7 含不同碳量子点负载量的 CQDs/g-C₃N₄ 对降解 RhB 的影响Fig.7 The effect of CQDs/g-C₃N₄ with different quantum dot loads on the degradation of RhB

2.2.2 催化剂用量的影响 如图 8 所示,当催化剂的用量从 0.005g 增加到 0.01g 时,RhB 的降解率从 51.9%变为 57.2%,这是因为催化剂用量的增加使催化剂表面的活性位点增多,碳量子点越容易接触 RhB,进而提高催化剂的反应能力.但是当催化剂用量过高时,催化剂对 RhB 的降解能力下降,这是因为过多催化剂颗粒发生的团聚现象阻止了可见光对反应体系的照射,削弱了催化剂表面对可见光的吸收.同时过量的催化剂造成了受光粒子数量的减少,产生的光生电子空穴对随之减少,进而降低了催化剂的催化活性^[26].

图 8 CQDs/g-C₃N₄ 用量对降解 RhB 的影响Fig.8 Influence of CQDs/g-C₃N₄ dosage on degradation of RhB

2.2.3 反应温度的影响 反应温度的变化对光降解 RhB 也会产生一定的影响.当反应温度为 20℃时,催化剂对 RhB 的降解率仅为 30.1%,随着反应温度的升高,RhB 的降解率从 43.2%变为 50.9%,当反应温

度为 80℃时,RhB 的降解率可以达到 57.2%,上述现象说明了温度的升高有利于 RhB 的降解反应.升温增强了光催化体系的反应能力,导致 ΔC 变大.同时升温还有利于催化剂颗粒与 RhB 分子之间的有效碰撞,提高了催化剂的催化性能.但是过高的温度会给温控操作带来不便,也会增加水蒸气的蒸发量,导致可见光不能完全照射在反应溶液中,因此在该反应中不再选择更高的温度,而是将反应温度控制在 80℃.

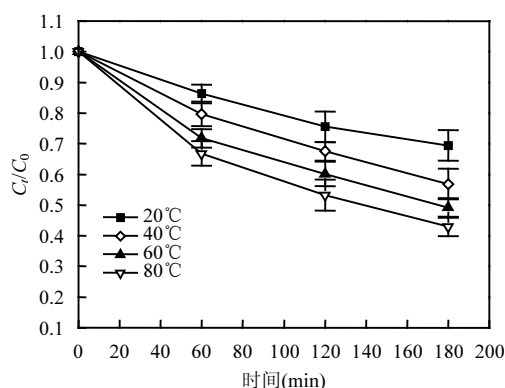


图9 反应温度对催化剂降解 RhB 的影响

Fig.9 Influence of reaction temperature on degradation of RhB by catalyst

2.2.4 催化剂循环实验 在实验条件和操作不变的情况下,考察了催化剂的稳定性.通过图 10 可以看出,经过 5 次循环实验后,CQDs/g-C₃N₄ 催化剂对 RhB 的降解能力没有明显的降低,说明 CQDs/g-C₃N₄ 催化剂具有良好的循环稳定性.

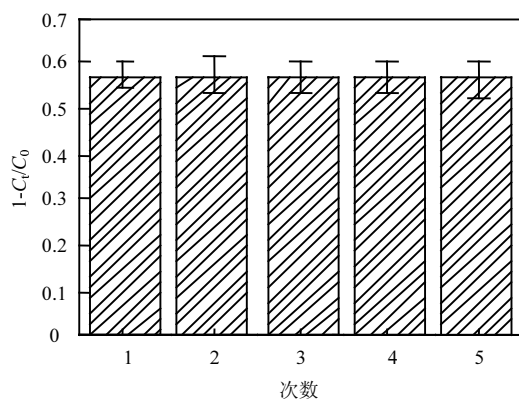


图10 CQDs/g-C₃N₄ 催化剂的循环实验

Fig.10 The cycle experiment of CQDs/g-C₃N₄ catalyst

2.3 光催化机理研究

2.3.1 活性组分的考察 在光降解 RhB 的实验中,

一些活性物质例如光生电子 e^- , 光生空穴 h^+ , 超氧自由基 $\cdot O_2^-$ 等对 RhB 的降解过程起到了重要作用.为了进一步了解 CQDs/g-C₃N₄ 对 RhB 的光降解机理,通过捕获剂实验来检测反应活性物质.苯醌(BQ)作为超氧自由基 $\cdot O_2^-$ 捕获剂,重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)作为电子 e^- 捕获剂^[27],异丙醇(IPA)作为羟基自由基 $\cdot OH$ 捕获剂,草酸铵(AO)作为空穴 h^+ 捕获剂^[28],分别加入到反应体系中,结果如图 11 所示.当反应体系中加入 BQ 时,催化剂对 RhB 的降解能力有明显的削弱,反应 3h 的降解率仅为 14.1%,这说明了 $\cdot O_2^-$ 在光降解 RhB 的过程中起到了很大作用.AO 和 K₂Cr₂O₇ 的加入在一定程度上也减弱了 CQDs/g-C₃N₄ 催化剂在光降解过程中的催化活性.而当 IPA 加入到光降解体系中时,可以发现在反应 3h 后催化剂对 RhB 的降解只有轻微的抑制作用,这说明了 $\cdot OH$ 对降解 RhB 产生的影响不大.

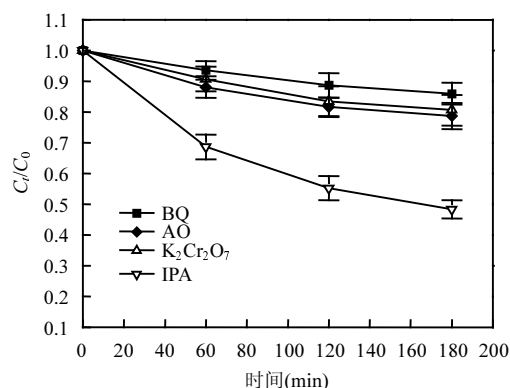


图11 捕获剂对光降解 RhB 的影响

Fig.11 Capture agent's effect on photodegradation of RhB

2.3.2 催化剂降解 RhB 机理分析 通过上述实验的结果,得到 CQDs/g-C₃N₄ 降解 RhB 的可能机理,如图 12 所示.利用式 $E_{VB}=X-E_C+1/2E_g$ 可以计算得到在 g-C₃N₄ 的禁带宽度为 2.74eV 时,其价带值(VB)为 1.54eV,导带值(CB)为-1.2eV.在可见光的照射下,小于 475nm 波长的光可以被 g-C₃N₄ 所吸收并且激发生成光生电子空穴对,光生空穴 h^+ 留在 g-C₃N₄ 的价带上,而光生电子 e^- 则迁移到导带上.而负载的 CQDs 不仅可以大于 475nm 波长的光转化为波长小于 475nm 的光,增强 g-C₃N₄ 对光的吸收,同时还可以利用其较强的电子转移能力将 g-C₃N₄ 导带上的 e^- 转移到 CQDs 的导带上,从而进一步的分离了光生电子空穴对,达到提高催化剂光催化能力的效果.

随后,处于 $g-C_3N_4$ 和 CQDs 导带上的 e^- 被溶解氧所捕获发生还原反应生成超氧自由基: $O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$,接着 $\cdot O_2^-$ 与 H^+ 反应得到羟基自由基 $\cdot OH$ ^[29-30], $\cdot OH$ 与未反应的 $\cdot O_2^-$ 共同参与对 RhB 的降解过程. 因为 $\cdot OH/OH^- (+1.99\text{eV})$ 和 $\cdot OH/H_2O (+2.73\text{eV})$ 的氧化还原电位高于 CQDs/ $g-C_3N_4$ 的价带值 (1.54eV), 所以 h^+ 无法与 OH^- 和 H_2O 反应生成 $\cdot OH$, 而是直接参与降解 RhB 的过程.

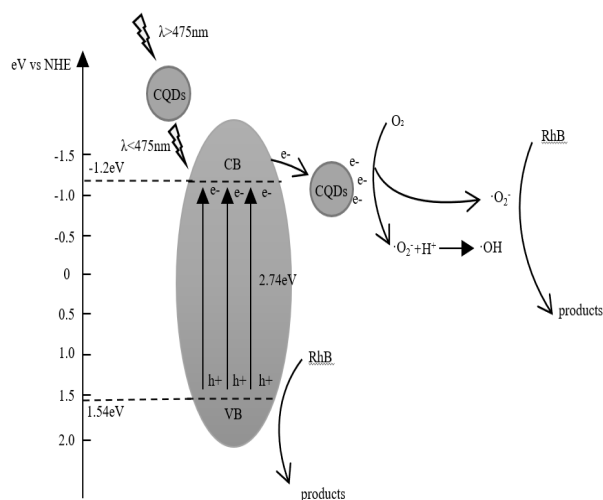


图 12 光催化降解 RhB 的机理示意

Fig.12 The photocatalytic degradation mechanism of RhB

3 结论

3.1 通过 UV-Vis DRS 表征可以发现,碳量子点的修饰使 $g-C_3N_4$ 的吸收带在可见光区域发生红移,减小了 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度,提高了 $g-C_3N_4$ 对可见光的吸收.

3.2 从光致发光光谱表征中可以发现,碳量子点的修饰可以有效的转移光生电子,很好的分离了光生电子空穴对.

3.3 以抗坏血酸和尿素作为前驱体,通过水热合成法制备出的碳量子点修饰 CQDs/ $g-C_3N_4$ 催化剂表现出对 RhB 良好的降解效果 (57.2%, 180min).

3.4 在 CQDs/ $g-C_3N_4$ 光催化降解 RhB 的实验中,参与降解过程的活性组分有光生电子 e^- ,超氧自由基 $\cdot O_2^-$,光生空穴 h^+ ,其中对光降解 RhB 起到主要作用的是超氧自由基 $\cdot O_2^-$.

参考文献:

[1] 周颜霞,甘小蓉,薛红波,等. Fe_2O_3/TiO_2 负载膨胀珍珠岩光催化降解

罗丹明 B [J]. 环境科学研究, 2017,30(12):1961-1969.

Zhou Y, Gan X, Xue H, et al. Rhodamine B was photocatalyzed by expanded perlite supported by Fe_2O_3/TiO_2 [J]. Environmental Science Research, 2017,30(12):1961-1969.

[2] 张明慧,曹占平,李松松. 蒽醌-2-磺酸盐强化电辅助微生物体系对偶氮染料的脱色效果 [J]. 环境科学研究, 2017,30(3):471-477.

Zhang M, Cao Z, Li S. Anthraquinone-2-sulfonate enhanced the decolorization of azo dyes in electroassisted microbial system [J]. Environmental Science Research, 2017,30(3):471-477.

[3] 韩志勇,韩 昆,郝昊天,等. 铜铁氧体法处理模拟染料废水 [J]. 环境科学, 2018,39(3):1195-1201.

Han Z, Han K, Hao H, et al. Treatment of simulated dye wastewater by copper ferrite method [J]. Environmental Science, 2018,39(3):1195-1201.

[4] 祝新护. 天然染料应用的现状与发展 [J]. 城市建设理论研究(电子版), 2016,(21):136-137.

Zhu X. Current situation and development of natural dyes [J]. Research on Urban Construction Theory (electronic version), 2016, (21):136-137.

[5] 王盈霏,王枫亮,黎杰华,等. 介孔氮化碳光催化降解诺氟沙星的动力学机制 [J]. 中国环境科学, 2018,38(4):1346-1355.

Wang Y, Wang F, Li J, et al. Kinetic mechanism of photocatalytic degradation of norfloxacin by mesoporous carbon nitride [J]. China Environmental Science, 2018,38(4):1346-1355.

[6] 郭 梅,任学昌,王建钊,等. $TiO_2/pg-C_3N_4$ 复合催化剂的制备及光催化性能 [J]. 中国环境科学, 2019,39(12):5119-5125.

Guo M, Ren X, Wang J, et al. Preparation and photocatalytic performance of $TiO_2/pg-C_3N_4$ composite catalyst [J]. China Environmental Science, 2019,39(12):5119-5125.

[7] Wang J, Liu R, Zhang C, et al. Synthesis of $g-C_3N_4$ nanosheets/Au@Ag nanoparticles hybrids as SERS probe for cancer cells diagnostics [J]. Rsc Advances, 2015,5(105):86803-86810.

[8] Jin J, Liang Q, Ding C, et al. Simultaneous synthesis-immobilization of Ag nanoparticles functionalized 2D $g-C_3N_4$ nanosheets with improved photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,691:763-771.

[9] Rong X, Qiu F, Jiang Z, et al. Preparation of ternary combined $ZnO-Ag_2O$ /porous $g-C_3N_4$ composite photocatalyst and enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of ciprofloxacin [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2016,111:253-261.

[10] Wang X, Cheng J, Yu H, et al. A facile hydrothermal synthesis of carbon dots modified $g-C_3N_4$ for enhanced photocatalytic H_2 -evolution performance [J]. Dalton Transactions, 2017,46(19):6417-6424.

[11] Chen P, Wang F, Chen Z, et al. Study on the photocatalytic mechanism and detoxicity of gemfibrozil by a sunlight-driven TiO_2 /carbon dots photocatalyst: The significant roles of reactive oxygen species [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016,204:250-259.

[12] Guo Y, Yao P, Zhu D, et al. A novel method for the development of a carbon quantum dot/carbon nitride hybrid photocatalyst that responds to infrared light irradiation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(25):13189-13192.

[13] Jian X, Liu X, Yang H, et al. Construction of carbon quantum

- dots/proton-functionalized graphitic carbon nitride nanocomposite via electrostatic self-assembly strategy and its application [J]. *Applied Surface Science*, 2016,370:514-521.
- [14] Zhang H, Zhao L, Geng F, et al. Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016,180:656-662.
- [15] He H, Huang L, Zhong Z, et al. Constructing three-dimensional porous graphene-carbon quantum dots/g-C₃N₄ nanosheet aerogel metal-free photocatalyst with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2018,441:285-294.
- [16] Han Q, Chen N, Zhang J, et al. Graphene/graphitic carbon nitride hybrids for catalysis [J]. *Materials Horizons*, 2017,4(5):832-850.
- [17] Hong J, Xia X, Wang Y, et al. Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30):15006-15012.
- [18] Cui Y, Zhang J, Zhang G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011,21:13032-13039.
- [19] 程晶晶. 石墨相氮化碳复合光催化材料的制备与制氢性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- Cheng J. Preparation and hydrogen production of graphite carbon nitride photocatalytic composites [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [20] Jian X, Liu X, Yang H, et al. Construction of carbon quantum dots/proton-functionalized graphitic carbon nitride nanocomposite via electrostatic self-assembly strategy and its application [J]. *Applied Surface Science*, 2016,370:514-521.
- [21] Hou Y, Wen Z, Cui S, et al. Constructing 2D porous graphitic C₃N₄ nanosheets/nitrogen-doped graphene/layered MoS₂ ternary nanojunction with enhanced photoelectrochemical activity [J]. *Advanced Materials*, 2013,25(43):6291.
- [22] Zhang J, Zhang M, Lin L, et al. Sol processing of conjugated carbon nitride powders towards thin-film fabrication [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015,54:6297-6301.
- [23] Yu J, Xu C, Tian Z, et al. Facile synthesized N-doped carbon quantum dots with high fluorescent yield for sensing Fe³⁺ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015,40(3):2083-2088.
- [24] Wang H, Sun P, Shan C, et al. Nitrogen-doped carbon dots for "green" quantum dot solar cells [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016,11(1): 1-6.
- [25] 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):1-1.
- [26] 王振华. 碳量子点表面修饰纳米TiO₂在芳香族污染物处理和铬价态转化中的应用 [D]. 漳州: 闽南师范大学, 2013.
- Wang Z. Application of carbon quantum dot surface modified nano TiO₂ in the treatment of aromatic pollutants and the conversion of chromium valence state [D]. Zhangzhou: Minnan Normal University, 2013.
- [27] 王枫亮. 金属与非金属改性氮化碳的制备及其可见光下降解典型PPCPs的活性与机理研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- Wang F. Preparation of carbon nitride modified by metal and nonmetal and study on the activity and mechanism of PPCPs in visible light degradation [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [28] Li Y, Wang J, Yao H, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011,334(1/2):116-122.
- [29] Li G, Nie X, Chen J, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* using g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst synthesized using a hydrothermal-calcination approach [J]. *Water Research*, 2015,86:17-24.
- [30] Ma J, Wang C, Hong H. Enhanced photocatalytic oxidation of NO over g-C₃N₄-TiO₂ under UV and visible light [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016,184:28-34.

作者简介: 刘 帅(1996-),男,辽宁抚顺人,辽宁石油化工大学硕士研究生,研究方向石墨相氮化碳光催化研究。