

引用:周永航,安兴龙,王敏,等. C_3N_5 -P25 二元量子点敏化 P25 复合材料在光催化还原 $Cr(VI)$ 中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(5):719-728.

Citation:Zhou Yonghang, An Xinglong, Wang Min, Feng Jianguang, Sun Qiong. Application of C_3N_5 -P25 binary quantum dots sensitized P25 composite materials in photocatalytic reduction of $Cr(VI)$ [J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(5): 719-728.

文章编号 1672-6634(2026)05-0719-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025120021

C_3N_5 -P25 二元量子点敏化 P25 复合材料在 光催化还原 $Cr(VI)$ 中的应用

周永航,安兴龙,王敏,冯建光,孙琼

(青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要 将氮化碳(C_3N_5)和商用二氧化钛(P25)复合,并通过超声辅助液相剥离法制备成二元量子点(QDs),再分散于块状 P25 表面得到 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料,用于重金属 $Cr(VI)$ 的还原去除。表征结果显示, C_3N_5 -P25 QDs 以 2~5 nm 的尺寸均匀分散于 P25 表面;在光照激发激发下,材料中的电子可从 P25 向 C_3N_5 转移,且复合材料中形成了一条低电阻通道,从而促进电子的定向迁移。在光催化还原 $Cr(VI)$ 实验中, C_3N_5 -P25 QDs/P25 表现出极高的催化活性,较纯 P25 和单一 C_3N_5 QDs 修饰的 P25 分别提升了 2.8 和 1.7 倍。P25 QDs 的引入产生了同质结效应,在 C_3N_5 QDs 和块体 P25 间构建了更为匹配的能带结构,进一步降低了界面电荷传输阻力,最终在 P25 与 C_3N_5 之间形成了典型的 Z 型电子传输路径,因此表现出优异的光催化活性。

关键词 C_3N_5 ; C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料;光催化还原 $Cr(VI)$;Z 型异质结

中图分类号 X703;O644.1;O643.36 **文献标志码** A **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**



Application of C_3N_5 -P25 binary quantum dots sensitized P25 composite materials in photocatalytic reduction of $Cr(VI)$

ZHOU Yonghang, AN Xinglong, WANG Min, FENG Jianguang, SUN Qiong

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract This study designed a novel photocatalyst by integrating carbon nitride (C_3N_5) with commercial titanium dioxide (P25) using an ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation method to prepare binary quantum dots (QDs), which were then dispersed onto bulk P25, yielding a C_3N_5 -P25 QDs/P25 composite for the reductive removal of heavy metal $Cr(VI)$. Characterization results indicated that the C_3N_5 -P25 QDs were uniformly distributed on the P25 surface with a size of 2~5 nm. Under external energy excitation, electrons in the material could transfer from P25 to C_3N_5 , and a low-resistance channel was formed within the composite to facilitate directional electron migration. In photocatalytic $Cr(VI)$ reduction experiments,

收稿日期:2025-12-26

基金项目:国家自然科学基金项目(52002198)资助

通信作者:孙琼,女,汉族,博士,副教授,研究方向:光催化材料,E-mail: sunqiong@qust.edu.cn.

the C_3N_5 -P25 QDs/P25 composite exhibited significantly enhanced catalytic activity, which was 2.8 and 1.7 times higher than that of pure P25 and P25 modified with C_3N_5 QDs alone, respectively. The incorporation of P25 QDs introduced a homojunction effect, establishing more compatible band alignment between C_3N_5 QDs and bulk P25, further reducing interfacial charge transfer resistance. Ultimately, a typical Z-scheme electron transfer pathway was formed between P25 and C_3N_5 , contributing to the exceptionally high photocatalytic activity.

Keywords C_3N_5 ; C_3N_5 -P25 QDs/P25 composites; photocatalytic reduction of Cr(VI); Z-type heterojunction

0 引言

随着工业化进程的快速发展,重金属污染已经成为全球水环境安全面临的严峻挑战之一。六价铬[Cr(VI)]作为一种高毒性、高迁移性的金属污染物,广泛存在于电镀、皮革鞣制、印染及金属加工等行业废水中^[1]。其化学性质稳定且易溶于水,可通过生物富集作用进入食物链,对生态系统和人体健康造成严重威胁,世界卫生组织已将其列为 I 类致癌物。尽管传统处理技术(如化学还原沉淀、吸附和离子交换等)在一定程度上可以降低废水中 Cr(VI)的浓度,但仍面临处理效率不足、二次污染风险高及运行成本高昂等瓶颈问题^[2]。开发高效、经济且环境友好的 Cr(VI)去除技术,既是水污染治理领域的研究热点,也是实现绿色可持续发展目标的迫切需要。

随着光催化技术在水污染治理领域的快速发展,开发用于环境和能源催化的高性能光催化剂成为科研人员的研究重点。以碳化氮(C_3N_4)为典型代表的氮化碳类半导体催化剂,因其制备工艺简单、化学稳定性优异等特点成为了研究热点。研究者们发现,调控碳氮元素比例是一种提升其催化活性的有效策略。通过调整催化剂中 C 或 N 元素的含量,可以优化 C_3N_4 的能带结构,如降低带隙以拓宽光响应范围,或提升电子传输性能,最终达到提高光催化活性的目的。更重要的是,这种方法不会向基体结构中引入任何杂质原子,确保了材料结构与成分的高均一性,且制备过程简单、重复性好且适合大批量生产应用^[3-4]。作为新型氮化碳材料,通过热脱氮合成的高氮比 C_3N_5 得益于其拓展的 π 共轭体系,展现出了窄的带隙和优异的太阳光捕获能力,在光催化领域显示出巨大潜力^[5]。针对 C_3N_5 光生载流子快速复合和比表面积有限等半导体光催化剂固有短板^[6],研究人员陆续开发出多种 C_3N_5 基复合催化材料。其中,将 C_3N_5 与传统光催化剂二氧化钛(TiO_2)复合的策略尤为引人注目。 TiO_2 存在可见光响应范围窄、光生载流子易复合等问题,限制了其在可见光区($\lambda > 400\text{ nm}$)的应用,因而有机污染物降解和 Cr(VI)还原能力受到制约,与实际应用要求存在显著差距^[7]。根据文献报道^[8],通过构建 C_3N_5 - TiO_2 复合体系,可以充分发挥两种材料的协同效应,这种优势互补为开发高效稳定的可见光催化材料提供了新思路。

量子点(QDs)是一类纳米尺度的半导体材料,尺寸可接近甚至小于电子的德布罗意波长,因而展现出显著的量子限域效应,实现电子能级离散化,类似于单个原子,被称为“人造原子”^[9]。QDs 不仅具有可调的光学特性、高量子产率和宽吸收窄发射等优势,还具有优异的稳定性以及多激子效应,展现出巨大的应用潜力。另外,在半导体的异质结体系中,不同材料间的晶格常数差异会导致界面处产生大量悬挂键和缺陷态,这些缺陷态不仅成为载流子复合的中心,还会增加界面电阻,严重制约光催化效率。相比之下,同质结体系由于采用相同的化学组成,确保了界面处完美的晶格匹配和化学连续性,从根本上消除了晶格失配引起的界面缺陷问题。因而,同质结相较于异质结的核心优势在于其本征材料的连续性和界面的原子级匹配^[10]。

本研究通过一步聚合法制备了 C_3N_5 -P25 复合材料。随后利用超声辅助液相剥离法将 C_3N_5 -P25 制备成 QDs,再与 P25 复合,最终制得 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料。实验结果表明,与单一的 P25、 C_3N_5 以及 C_3N_5 QDs/P25 等体系相比,采用二元 QDs 修饰的复合材料表现出更高的光催化还原 Cr(VI)活性和循环稳定性,这一优异性能来源于 P25 与 C_3N_5 -P25 QDs 之间构建的典型 Z 型异质结结构,为光生载流子建立了低阻高效的定向传输通道。同时,二元 QDs 中的 P25 与基体 P25 形成同质结,成功整合了量子限域效应的可调控性、同质结的界面完整性优势以及 Z 型异质结的高效电荷分离机制,为解决光催化中界面复合与电荷传输效率的矛盾提供了创新性解决方案。

1 实验部分

1.1 实验试剂

3-氨基-1,2,4-三唑($C_2H_4N_4$, 3-AT, 96%)购自山东科源生化有限公司。P25 型 TiO_2 购自大连七色光太阳能科技开发有限公司。1-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO , NMP)、无水乙醇(C_2H_5OH , 99.7%)、氯化铵(NH_4Cl)、硫酸(H_2SO_4)均购自国药集团化学试剂有限公司。Nafion 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)购自莱阳经济开发区精细化工厂。1,5-二苯卡巴肼($C_{13}H_{14}N_4O$)、2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物($C_9H_{18}NO$, TEMPO)均购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物($C_6H_{11}NO$, DMPO)购自同仁化学研究所。所有试剂未作进一步纯化,购买后直接使用。

1.2 材料制备

1.2.1 C_3N_5 的制备。将 3 g 3-AT 和 3 g NH_4Cl 研磨成均匀的粉末混合物,于马弗炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 180 min,自然冷却后得到的红棕色样品,记为 C_3N_5 ^[11]。

1.2.2 C_3N_5 -P25 的制备。将 3-AT 与 P25 以 4:1 的质量比加入到 40 mL 去离子水中,随后加入与 3-AT 相同质量的 NH_4Cl 作为制备 C_3N_5 的模板。将混合物在烧杯中常温搅拌 30 min 后转移至反应釜中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 6 h,反应结束后经离心、干燥得到白色前驱体。将前驱体转移到马弗炉中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 180 min,自然冷却后得到黄色固体粉末,记为 C_3N_5 -P25。

1.2.3 C_3N_5 -P25 QDs 的制备。通过超声辅助液相剥离法制备 C_3N_5 -P25 QDs。将 80 mg C_3N_5 -P25 粉末分散在 60 mL NMP 溶液中形成 C_3N_5 -P25 悬浮液,并将悬浮液放置在超声波细胞破碎仪中(JY92-IIDN, SCIENTZ),在 540 W 的功率下超声 180 min(探针操作和间隔时间分别为 2 和 4 s)。将破碎后的悬浮液在 9 000 r/min 下离心 15 min,收集上清液,标记为 C_3N_5 -P25 QDs。

1.2.4 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的制备。取一定体积 C_3N_5 -P25 QDs 分散液,与 C_2H_5OH 混合配制成 40 mL 溶液,加入 80 mg P25 后超声 10 min,搅拌 120 min。将搅拌后的溶液离心,并用 C_2H_5OH 反复洗涤,最后转移至烘箱中烘干,标记为 x - C_3N_5 -P25 QDs/P25。其中 x 表示加入 C_3N_5 -P25 QDs 的体积(mL)。作为对比,按照相同步骤,不加入 P25 或者 C_3N_5 ,依次制备了 C_3N_5 QDs/P25 和 P25 QDs/P25 样品。

1.3 形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, JEOL)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, JEOL)观察样品的微观形貌。采用能量散射光谱仪(EDS)分析样品中的元素分布。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D-max- γ A, JEOL),扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $15(^\circ)/\text{min}$,电压和电流分别设置为 40 kV 和 100 mA,以铜靶为辐射源,对样品的晶体结构进行了表征。利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific)来分析催化剂中元素组成与价态。利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, CARY500, VARIAN)和荧光光谱仪(PL, FLS100, Edinburgh)来测试样品的光学性质。使用电子顺磁共振波谱仪(EPR, EPR200-Plus, CIQTEK)在连续波 X 波段频率(微波频率, 9.5 GHz;微波功率, 1 mW)下检测光催化反应过程中产生的自由基。

1.4 电化学测试

在常规三电极体系的电化学工作站(CHI 750E, 辰华仪器)上测试样品的电化学性能。将 4 mg 催化剂、30 μL Nafion、50 μL 异丙醇和 200 μL 去离子水混合,超声后形成均匀的电极浆料。采用滴涂法将浆料均匀涂在 FTO 导电玻璃(有效面积为 1 cm^2)上制备工作电极。分别使用 Ag/AgCl 和碳棒作为参比电极和对电极,使用 1 mol/L 的 KOH 水溶液作为电解质溶液。

1.5 光催化还原 Cr(VI)

在氙灯(300 W, CEL-HXF300, 北京中教金源有限公司,未加装滤光片)下测试 Cr(VI)的还原速率,评价所制备光催化剂的性能。具体操作如下:首先,取 40 mg 光催化剂置于反应器中,加入 40 mL 浓度为 25 mg/L 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液。光照实验前在黑暗条件下搅拌 40 min,确保 $Cr_2O_7^{2-}$ 在催化剂表面达到吸附平衡。搅拌完成后,将反应器移至氙灯下进行实验。在实验过程中,每隔固定时间采集 3 mL 样品,并通过

0.45 μm 有机滤膜过滤,保留滤液。

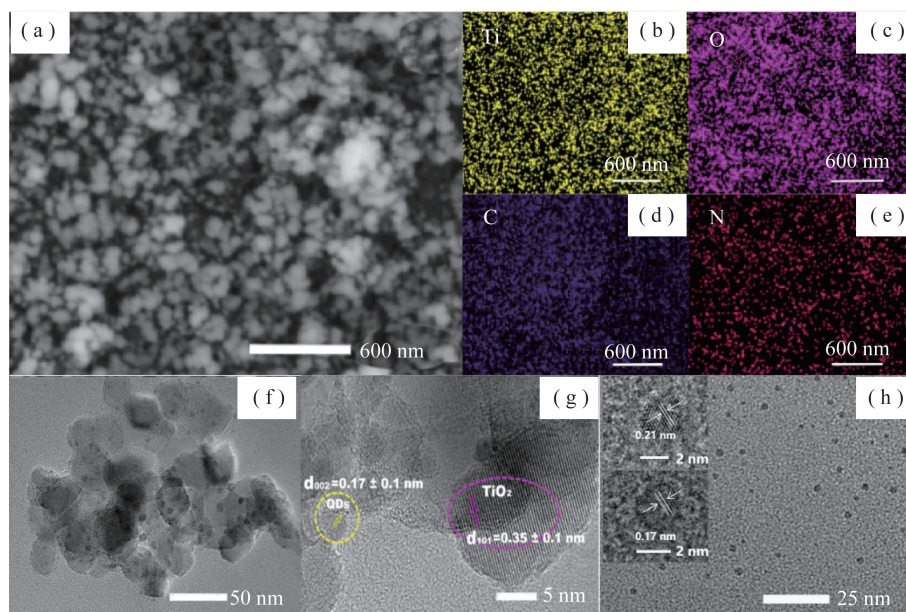
采用 1,5-二苯卡巴肼显色法测试滤液中剩余 Cr(VI) 浓度^[12]。首先配制显色剂溶液,取 0.125 g 1,5-二苯卡巴肼至 50 mL 容量瓶中,加入 49.5 mL 丙酮,再加入 0.5 mL H_2SO_4 溶液 $[V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 9]$ 。

具体显色步骤如下:取 2 mL 反应溶液转移至 10 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 显色剂,然后用 $\text{pH}=1$ 的 H_2SO_4 溶液定容至刻度线,静置 10 min。显色完成后,使用紫外-可见分光光度计检测滤液的吸收光谱,记录 543 nm 处的最大吸收峰的吸光度值,结合朗伯-比尔定律计算 Cr(VI) 浓度。实验数据采用准一级动力学模型进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

通过 FESEM 对 C_3N_5 -P25 QDs/P25 的微观形貌进行了表征[图 1(a)]。根据 C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 EDS 结果[图 1(b~e)],Ti、O、C 和 N 四种元素分布均匀,证明 C_3N_5 -P25 QDs 可均匀负载于 P25 表面。HRTEM 表征用于更好地阐明 C_3N_5 -P25 QDs/P25 中 QDs 的精细结构,在图 1(f,g)中可以看到,尺寸在 2~5 nm 的 QDs 均匀沉积于 P25 表面,证明通过超声辅助液相剥离法成功制备出具有量子尺寸的 C_3N_5 -P25,且分散性良好。其中,0.17 nm 的晶面间距对应于 C_3N_5 的(002)晶面^[13],0.35 nm 的晶面间距对应于锐钛矿相 TiO_2 的(101)晶面^[14]。为进一步阐明 C_3N_5 -P25 QDs 的形貌与结构,对 QDs 母液进行了表征。如图 1(h)所示,大量尺寸为 2~5 nm 的 QDs 均匀分布,可分辨出 P25 QDs[晶面间距约 0.21 nm,对应锐钛矿相的(112)或金红石相的(111)晶面]和 C_3N_5 QDs[晶面间距约 0.17 nm,对应(002)晶面]。与粉末 P25 不同的是,经超声辅助液相剥离法制备的 P25 QDs 中,并未发现(101)主晶面。



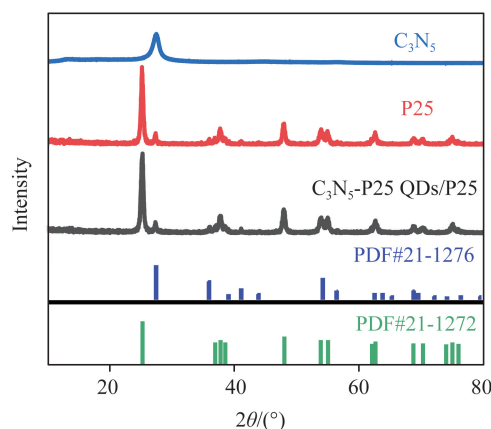
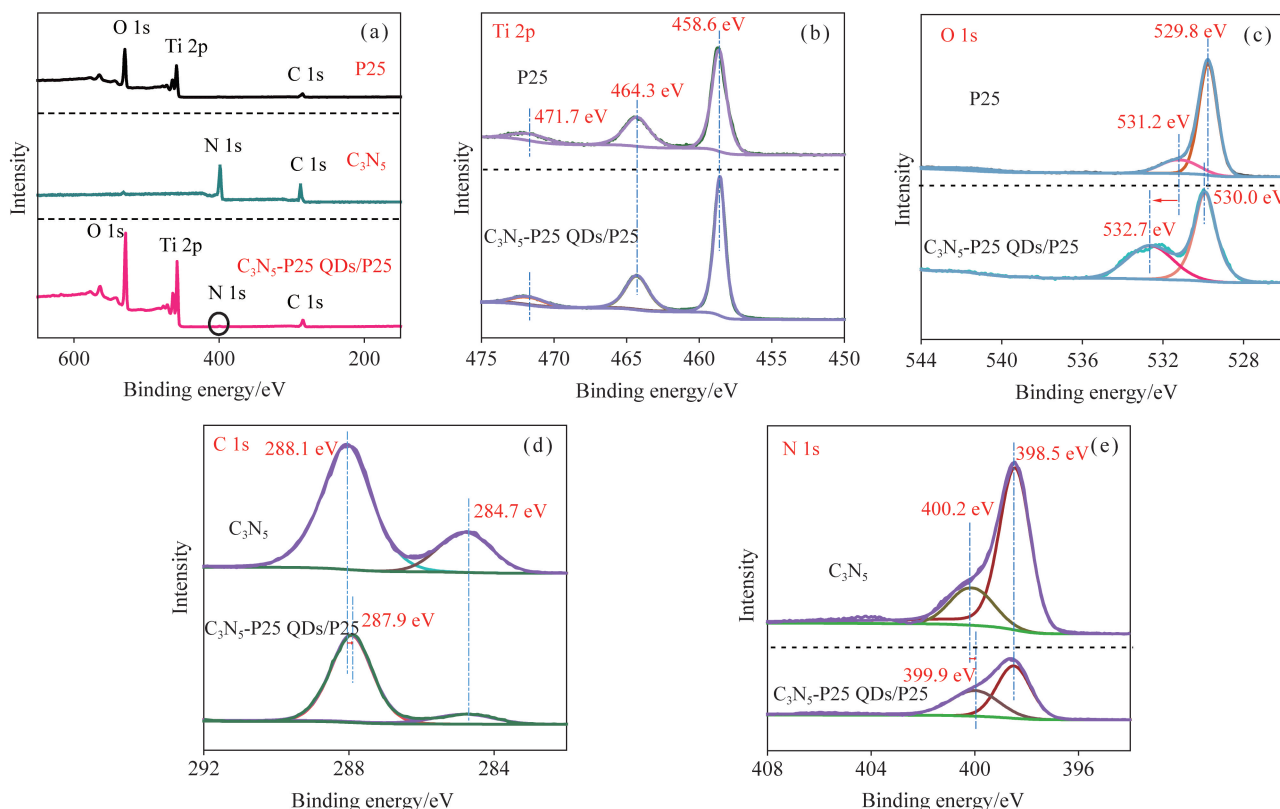
注: C_3N_5 -P25 QDs/P25 的(a) FESEM 图、(b~e) EDS 结果和(f~g) HRTEM 图;(h) C_3N_5 -P25 QDs 的 HRTEM 图。

图 1 样品的形貌和元素分布图

Fig. 1 Morphologies and elemental distribution maps of samples

通过 XRD 对 P25、 C_3N_5 和 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的晶体结构进行了表征,结果如图 2 所示。 C_3N_5 在 27.2° 处的强衍射峰可归属于(002)晶面,这是石墨材料中芳香环体系层间堆积的典型特征峰^[8]。而 P25 与 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的所有衍射峰的位置和相对强度几乎一致,均为 TiO_2 的锐钛矿相和金红石相的混晶(PDF # 21-1272 和 PDF # 21-1276)^[15-16],以锐钛矿相为主晶相。复合材料的 XRD 图谱中未观察到 C_3N_5 的特征衍射峰,这是因为复合材料中 C_3N_5 的含量低于 XRD 的检测限。

采用 XPS 对 P25、 C_3N_5 以及 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的元素组成和电子结构进行了详细分析,如图 3 所示。由 XPS 全谱可见[图 3(a)], C_3N_5 -P25 QDs/P25 含有 Ti、O、C 以及少量的 N。P25 中少量的 C 1s 信号可能是源于 XPS 仪器内部的外来烃类污染,可作为校准标准(284.6 eV)^[17]。图 3(b)中,P25 与 C_3N_5 -P25 QDs/P25 中的 Ti 元素在 458.6 和 464.3 eV 有两个信号峰,分别归属于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 轨道,表明 Ti⁴⁺ 的存在,进一步证实 Ti 元素在复合材料中以氧化态稳定存在^[18]。图 3(c)中,P25 的 O 1s 在 529.8 和 531.2 eV 处有两个信号峰,可分别归因于 O₂⁻ 物种和—OH 键^[15,18]。在 P25 中引入 QDs 后,O 1s 的信号峰向结合能更高的方向移动(从 531.2 到 532.7 eV),表明 O 周围电子云密度下降,即 QDs 与 P25 之间发生了电子转移,且 P25 为电子供体。此外, C_3N_5 -P25 QDs/P25 中—OH 键信号比例的增强可能是由于复合材料在煅烧过程与空气中的水蒸气发生反应,导致氧化反应的发生。图 3(d)中, C_3N_5 和 C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 C 1s 光谱在 284.7 和 288 eV 附近有两个信号峰,分别对应于 C—C 键和 N—C=N 基团^[4-5]。图 3(e)中, C_3N_5 和 C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 N 1s 光谱在 398.5 和 400 eV 附近有两个信号峰,分别对应于 C=N—C 和 C—N=N—C 基团^[19]。与纯 C_3N_5 相比, C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 C 1s(从 288.1 到 287.9 eV)和 N 1s(从 400.2 到 399.9 eV)的结合能都略有降低,说明复合材料 C_3N_5 的 QDs 表面电子云密度有所增加,这与 O 1s 谱的变化规律刚好相反,共同表明在外界能量激发下复合材料中电子有从 P25 向 C_3N_5 转移的趋势。另外,EDS 以及 XPS 结果,计算出 C_3N_5 -P25 QDs/P25 中 C_3N_5 -P25 QDs 的质量分数约为 1.06%。

图2 C_3N_5 、P25 和 C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of C_3N_5 , P25 and C_3N_5 -P25 QDs/P25

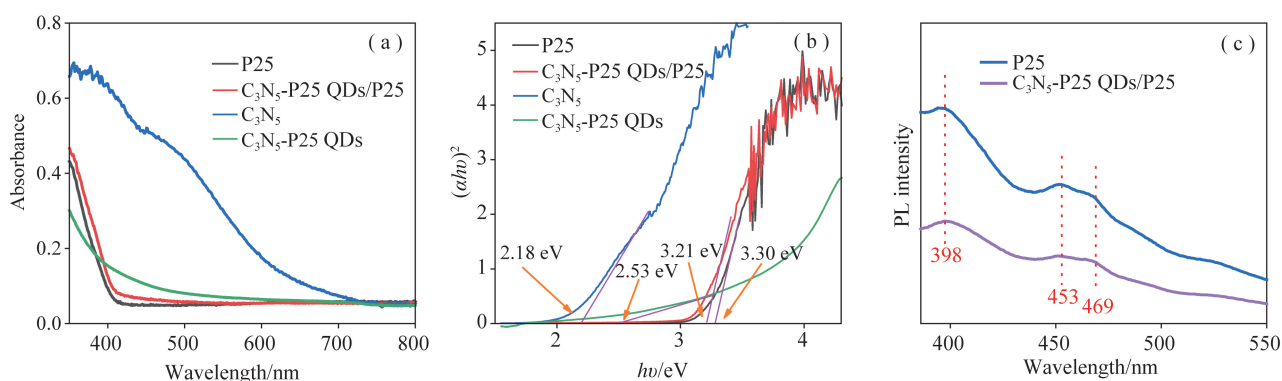
注:(a) XPS 全谱;(b) Ti 2p;(c) O 1s;(d) C 1s;(e) N 1s。

图3 样品的 XPS 光谱

Fig. 3 XPS spectra of samples

为了测试所制备材料的光学性能,分析能带结构及载流子复合特性,进行了 UV-Vis 和 PL 光谱测试。如图 4(a)所示,P25 在 400 nm 以下有较强的紫外光吸收,来源于 P25 的宽带隙,而 C_3N_5 的吸收边拓展到约 570 nm 处,展现出显著的可见光吸收能力。 C_3N_5 -P25 QDs 母液的吸收边缘与纯 C_3N_5 相比发生明显蓝移。后者加入 QDs 后, C_3N_5 -P25 QDs/P25 相对于 P25 仅出现微弱的红移现象。通过绘制 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线[图 4(b)]并计算不同材料的直接带隙能量(E_g), C_3N_5 和 C_3N_5 -P25 QDs 的 E_g 分别为 2.18 和 2.53 eV,显著高于纯相 C_3N_5 ,说明该尺寸下的 C_3N_5 QDs 已具备量子限域效应,能够与 P25 QDs 形成更优的能带匹配。 C_3N_5 -P25 QDs/P25(3.21 eV)和 P25(3.30 eV)的 E_g 值相差甚微,表明少量的 QDs 修饰后对基体 P25 的带隙结构几乎无影响。

通过 PL 光谱对催化剂中载流子激发后的复合程度进行了分析。如图 4(c)所示,在 325 nm 激发光照射下, C_3N_5 -P25 QDs/P25 和 P25 均在 398、453 和 469 nm 处出现三个特征荧光发射峰,分别对应氧空位或钛间隙缺陷态、P25 的带隙跃迁以及 TiO_6 八面体络合物中从 Ti^{3+} 到氧阴离子的缺陷跃迁^[20]。将 C_3N_5 -P25 QDs 引入到 P25 后,复合材料的所有发射峰位置未发生偏移,但强度均明显下降,证实了 QDs 的加入可有效抑制载流子的复合。



注:(a) UV-Vis DRS 光谱和(b) $(ah\nu)^{1/n}$ - $h\nu$ 曲线;(c) PL 光谱。

图 4 样品的光学性能

Fig. 4 Optical properties of samples

为了研究催化剂的光生电子产生能力和电荷传输电阻,对催化剂的瞬态光电流和 EIS 进行了测试。图 5(a)是在每 30 s 时明暗场切换的情况下测得的样品瞬态光电流密度随时间变化曲线。随着光源的开/关,两种样品均表现出快速且稳定的光电流响应,表明样品在光照时都可以快速产生光生电子,在暗场中逐渐衰减至基态。 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料产生的光电流密度显著高于 P25,即 C_3N_5 -P25 QDs 的引入能够使 P25 在单位时间内产生更多有效分离的光生电子。

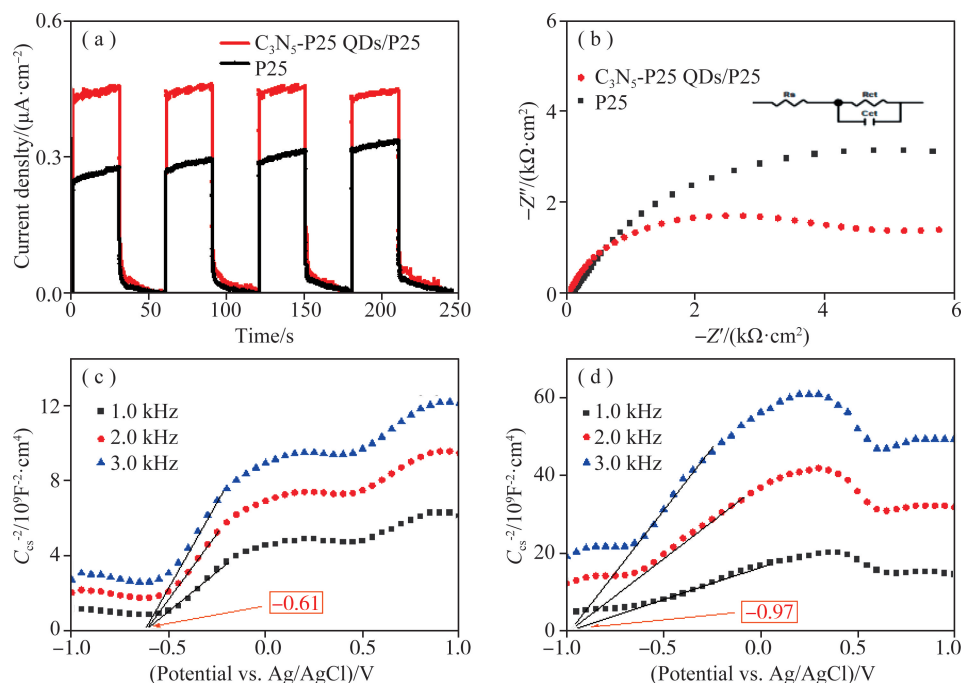
通过测试 EIS 谱来对比不同材料的电子转移电阻大小。从图 5(b)所示的 Nyquist 曲线可以看出,在 -0.33 V 的测试电位下, C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的半圆弧半径明显小于 P25,说明前者具有更低的电荷转移电阻。通过拟合出的等效电路,计算得 C_3N_5 -P25 QDs/P25 复合材料的电荷转移电阻(R_{ct})值为 3.2 k Ω ,P25 的 R_{ct} 值为 6.3 k Ω 。结合瞬态光电流测试结果,进一步证实 C_3N_5 -P25 QDs 与 P25 的复合有助于促进光生载流子在半导体材料中的定向传输过程。

利用莫特-肖特基(M-S)曲线研究了半导体类型和能带位置。在图 5(c, d)可以看出, C_3N_5 -P25 QDs/P25 和 P25 的 M-S 曲线切线斜率均呈现正值,表明这两种材料均为 n 型半导体^[21]。经参比电极校正后(Ag/AgCl vs. +0.199 eV)对应的导带位置(E_{CB})分别为 -0.77 和 -0.41 eV,证明 C_3N_5 较 P25 有更负的导带位置,推测其光照激发后具备更强的还原性。结合 UV-Vis DRS 计算可得, C_3N_5 和 P25 的价带位置(E_{VB})分别为 1.41 和 2.89 eV。

2.2 光催化性能测试

氙灯照射下,以重铬酸钾溶液为污染物模型,测试 Cr(VI)在光催化反应中还原为低价态 Cr(III)的速

率,评价不同催化剂的光催化活性。如图 6(a)所示,在光照而无催化剂时, $Cr(VI)$ 浓度随时间几乎没有变化,说明 $Cr(VI)$ 在光照下不会自发还原成 $Cr(III)$ 。暗场条件下, C_3N_5 -P25 QDs/P25 无法使 $Cr(VI)$ 还原。仅当光照与 C_3N_5 -P25 QDs/P25 同时存在时, $Cr(VI)$ 能够在 20 min^{-1} 内完全还原至 $Cr(III)$,充分验证了复合材料良好的光催化性能。内插图为该反应 $-\ln(C/C_0)$ 与反应时间的拟合图,其良好的线性关系表明反应遵循准一级动力学模型,斜率值即为表观动力学常数 k_{app} ,可以用来评估样品的光催化活性。图 6(b)比较了光照条件下不同催化剂的动力学常数 k_{app} 。光照下, C_3N_5 几乎无法还原 $Cr(VI)$,说明 C_3N_5 本身的半导体结构并不能产生良好的光催化效果。简单异质结型的 C_3N_5 -P25 (0.09 min^{-1})和 P25 (0.08 min^{-1})对 $Cr(VI)$ 的还原速率相差不大,说明反应还是以 P25 光催化为主导。将 C_3N_5 制成 QDs 后, C_3N_5 QDs/P25 对应的 k_{app} 值 (0.13 min^{-1})较 C_3N_5 -P25 和 P25 均有小幅提升,证实了量子尺寸下的 C_3N_5 对能带结构的调整,进而促进了电荷传递过程。同时,仅仅将 P25 制成 QDs 后再与 P25 粉末复合,反应速率常数 (0.07 min^{-1})相对于基体 P25 略有下降,推测可能由于 P25 本身已具有合适比例的混晶结构,通过超声辅助液相剥离法制备成 QDs 后,负载过程中可能增大了 QDs 与基体 P25 之间的界面传输阻力,因而催化活性略有下降。所有样品中,复合材料 C_3N_5 -P25 QDs/P25 表现出最高的 k_{app} 值 (0.22 min^{-1}),分别是 P25 和 C_3N_5 QDs/P25 的 2.8 和 1.7 倍。结合形貌表征结果,推测量子尺寸下的 P25 QDs 在 C_3N_5 QDs 和块状 P25 起到了电荷传输桥梁的作用,不仅构建了更匹配的能带结构,还形成了高效的电荷传输通道,进一步降低了电荷传输阻力,从而显著提升光催化活性。

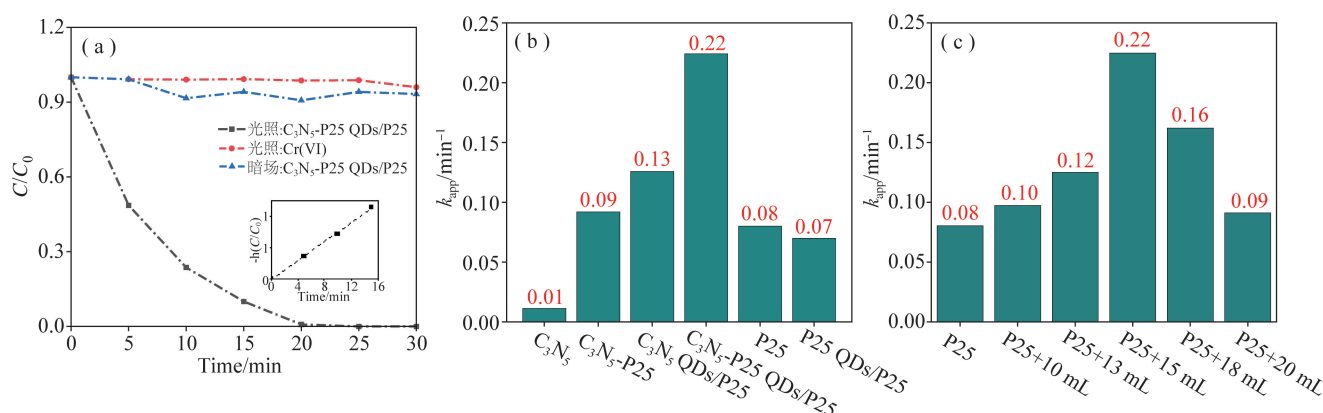


注:(a) 瞬态光电流曲线;(b) Nyquist 曲线;(c) P25 和(d) C_3N_5 -P25 QDs/P25 的 M-S 曲线。

图 5 样品的光电化学性能

Fig. 5 Photoelectrochemical properties of samples

进一步研究了复合材料中 C_3N_5 -P25 QDs 添加量对光催化活性的影响,如图 6(c)所示。随着 QDs 添加量的增多, k_{app} 值呈先升高后降低的变化趋势,在母液加入量为 15 mL 时升至最高 (0.22 min^{-1})。此后,过量的 QDs 修饰导致催化性能下降,推测其原因是过量 C_3N_5 -P25 QDs 在 P25 表面发生聚集现象^[22]。根据文献,当 QDs 负载量超过载体材料的单层分散阈值时,QDs 倾向于发生聚集形成较大的颗粒,这不仅会显著降低催化剂的有效比表面积,还会覆盖 P25 表面原本暴露的活性位点^[23],最终抑制了光生电荷的有效迁移。同时, C_3N_5 -P25 QDs 与反应过程中产生的中间产物或活性物种还会对反应位点产生竞争吸附作用,进一步削弱催化性能。



注: (a) 对 Cr(VI) 的还原曲线; (b) 和 (c) 对 Cr(VI) 的光催化还原反应速率。

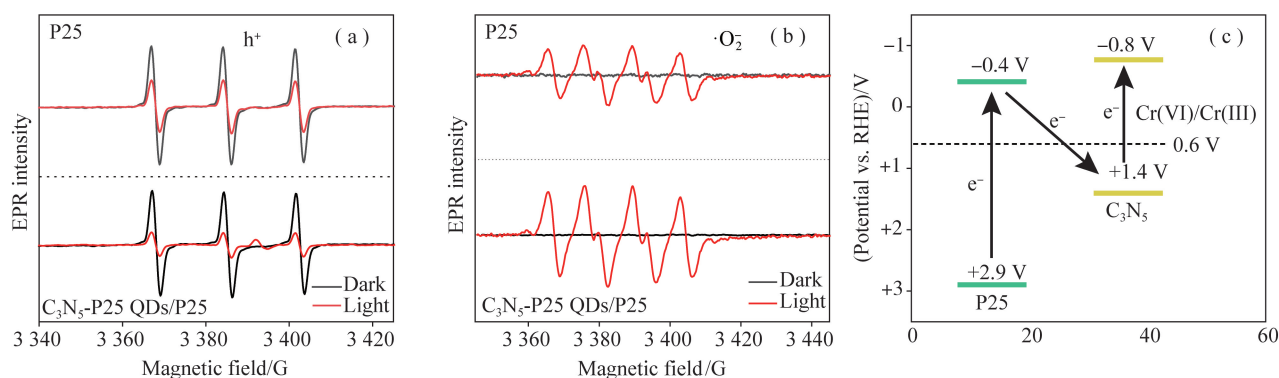
图 6 样品的光催化性能

Fig. 6 Photocatalytic performances of samples

2.3 光催化机理研究

通常情况下,光照射到催化剂表面后可以激发光催化剂产生电子-空穴对,分别迁移到催化剂的表面,电子参与还原反应,空穴参与氧化反应,从而完成 Cr(VI) 的还原或其他污染物的降解。然而在实际过程中,光生电子和空穴容易复合导致能量以热能或光能形式耗散,进而降低反应效率。

为了直观比较 P25 在经 QDs 修饰前后在光照下活性物种的产生情况,对反应体系进行了 EPR 自旋捕获测试。如图 7(a) 所示,暗场时,两组反应液中 TEMPO 显示出强度相近的三重峰信号,光照 3 min,原有的三重信号峰都有明显减弱,且复合材料体系的降低程度远高于 P25,表明复合材料经光照激发后能产生更多的电子-空穴对,即有更多的电子可以直接参与到 Cr(VI) 的还原中。如图 7(b) 所示,将催化剂分散于甲醇-水悬浮液(体积比 1 : 1)中,加 DMPO 后,暗场均未出现明显信号。氙灯照射 3 min 后,P25 与复合材料体系都检测到了 DMPO · OOH/ · O₂⁻ 加合物的六重峰,且复合材料体系峰值显著高于 P25,说明复合材料在光照下能产生更丰富的超氧自由基(· O₂⁻),进一步证实了复合材料能够生成更多还原性的光生电子,这些电子不仅可以直接还原 Cr(VI),也能高效地将吸附的 O₂ 分子还原为 · O₂⁻。



注: (a) 光生空穴和(b) 超氧基的 EPR 谱; (c) C₃N₅-P25 QDs/P25 在光催化反应过程中的电荷转移途径。

图 7 EPR 谱和 C₃N₅-P25 QDs/P25 光催化机理示意图

Fig. 7 EPR spectra and photocatalytic mechanism schematic diagram of C₃N₅-P25 QDs/P25

根据上述测试结果,P25 与 C₃N₅-P25 QDs 之间形成的 Z 型电子传输机理在能带结构与界面电场方面得到了系统性验证与支撑。UV-Vis 光谱与 M-S 曲线分析表明,P25 的导带位于 -0.41 eV,价带位于 2.89 eV,而 C₃N₅ 的导带位于 -0.77 eV,价带位于 1.41 eV。这一能带排列显示出跨界电子传递具有显著能级梯度:P25 导带(-0.41 eV)与 C₃N₅ 价带(+1.41 eV)之间形成约 1.82 eV 的能量差,远大于传统 Type-II 异质结常见的跨带迁移势垒,常规电子转移路径受阻,体系更趋向于遵循 Z 型电荷传输机制。EIS

分析进一步证实,C₃N₅-P25 QDs/P25 复合材料表现出显著降低的界面传输阻抗,说明 QDs 的引入构建了低电阻电荷通道,尤其是在同质结(P25 QDs/P25)区域,形成了高度匹配的能带对齐结构,使电子更易于从 P25 导带经界面快速转移至 C₃N₅ 价带。结合 XPS 表征结果,激发态电子从 P25 价带跃迁至导带后,在内建电场驱动下进入 C₃N₅ 价带,随后受光激发跃迁至其更负的导带(-0.77 eV),最终实现电子在 C₃N₅ 导带的富集。这一路径不仅极大程度抑制了电子-空穴对在各自材料内部的复合,还因 C₃N₅ 导带具有更强还原电位,显著提升 Cr(VI)还原动力势垒,提高表面催化反应效率。由此可见,该 Z 型体系的建立依赖于匹配的能带结构、明确的内建电场方向及界面低电阻通道,最终在光生载流子空间分离、抑制复合以及提升表面催化活性方面实现协同增强,为高效光催化还原 Cr(VI)提供了关键机制保障。

3 结论

本实验采用 P25 和 3-AT 煅烧聚合法一步制备了 C₃N₅-P25 复合材料,进而将 C₃N₅-P25 通过超声辅助液相剥离法制备成二元 QDs,再次与基体 P25 进行复合。通过 XRD、XPS、FESEM、HRTEM、UV-Vis DRS 和 PL 等多种表征技术对材料的晶体结构、化学组成、微观形貌及光学性能进行系统分析,并通过 Cr(VI)的还原实验评估了不同催化剂的光催化性能。结果表明,使用超声辅助液相剥离法成功制备出了 2~5 nm 尺寸的 C₃N₅-P25 QDs,并均匀分散于 P25 表面,激发后可发生电子从 P25 向 C₃N₅ 的定向迁移,且复合材料中电荷传输的界面电阻明显降低,有效提升了光生载流子的产生效率并抑制其复合过程。根据 Cr(VI)的光催化还原反应,其 C₃N₅-P25 QDs/P25 具有最高的表观动力学常数(0.22 min⁻¹),与纯 P25(0.08 min⁻¹)或单一 C₃N₅ QDs 修饰的 P25(0.13 min⁻¹)相比都有大幅提升。在该二元 QDs 复合光催化系统中,P25 QDs 与 P25 之间首先通过形成同质结界面,不仅增强了材料间的晶格匹配度,还构建了从纳米尺度到体相材料的电荷传输通道,显著降低了载流子在界面迁移过程中的能量损失与复合几率。进一步引入 C₃N₅ QDs 后,其显著的量子限域效应实现了与 P25 QDs 的更优能带匹配,极大促进了光生电子从 P25 向 C₃N₅ 的定向迁移,并有效抑制了界面处的载流子复合。该体系中,光激发产生的载流子遵循 Z 型电子转移路径,既大幅提升了电荷分离效率,又通过 QDs 的量子限域效应拓展了光吸收范围、延长了载流子寿命。在多重界面协同与能带结构优化的共同作用下,体系表面富集了大量具有强还原能力的光生电子,显著促进了 Cr(VI)的高效光催化还原。

参 考 文 献

- [1] Sharma P, Singh S P, Parakh S K, et al. Health hazards of hexavalent chromium (Cr(VI)) and its microbial reduction[J]. Bioengineered, 2022, 13(3): 4923-4938.
- [2] Li M H, Liu Y B, Dong L M, et al. Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications-The marriage of photocatalysis and fuel cells[J]. Science of the Total Environment, 2019, 668: 966-978.
- [3] Chuang P K, Wu K H, Yen T F, et al. Extending the π -conjugation of g-C₃N₄ by incorporating aromatic carbon for photocatalytic H₂ evolution from aqueous solution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(11): 5989-5997.
- [4] Mane G P, Talapaneni S N, Lakhi K S, et al. Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon nitrides and their superior performance for sensing and photocatalytic hydrogen generation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(29): 8481-8485.
- [5] Kumar P, Vahidzadeh E, Thakur U K, et al. C₃N₅: a low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(13): 5415-5436.
- [6] Jin Z B, Wei T T, Huang J Y, et al. Fabrication of direct Z-scheme heterojunction between Zn_{0.5}Cd_{0.5}S and N-rich graphite carbon nitride for boosted H₂ production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(43): 22711-22721.
- [7] Shawky A, Alsheheri S Z, Alsaggaf W T, et al. Promoted hexavalent chromium ion photoreduction over visible-light active RuO₂/TiO₂ heterojunctions prepared by solution process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 429: 113906.
- [8] Zhang J L, Tao H C, Wu S S, et al. Enhanced durability of nitric oxide removal on TiO₂ (P25) under visible light: enabled by the direct Z-scheme mechanism and enhanced structure defects through coupling with C₃N₅[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120372.
- [9] Gidwani B, Sahu V, Shukla S S, et al. Quantum dots: perspectives, toxicity, advances and applications[J]. Journal of Drug Delivery

Science and Technology, 2021, 61: 102308.

- [10] Das S, Ng L S, Chong C, et al. Effective interfacing of surface homojunctions on chemically identical g-C₃N₄ for efficient visible-light photocatalysis without sacrificial agents[J]. Small, 2024, 20(33): 2400780.
- [11] Liu T Y, Yang G J, Wang W, et al. Preparation of C₃N₅ nanosheets with enhanced performance in photocatalytic methylene blue (MB) degradation and H₂-evolution from water splitting[J]. Environmental Research, 2020, 188:109741.
- [12] Li Y L, Bian Y Y, Qin H X, et al. Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 293-299.
- [13] Wu L Z, Yang X Y, Chen T, et al. Three-dimensional C₃N₅/RGO aerogels with enhanced visible-light response and electron-hole separation efficiency for photocatalytic uranium reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131773.
- [14] Li G H, Sun Y Y, Zhang Q M, et al. Ag quantum dots modified hierarchically porous and defective TiO₂ nanoparticles for improved photocatalytic CO₂ reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128397.
- [15] Lü C, Lan X F, Li F Q, et al. A facile acid treatment for P25 modification with enhanced photocatalytic H₂ evolution-effect of Brønsted acid sites and oxygen vacancies[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(3): 690-699.
- [16] Aamno F, Nakata M, Yamamoto A, et al. Rutile titanium dioxide prepared by hydrogen reduction of Degussa P25 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(14): 5693-5699.
- [17] Yang S, Lu Q P, Wang F G, et al. S-scheme SnO/TiO₂ heterojunction with high hole mobility for boosting photocatalytic degradation of gaseous benzene[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 478: 147345.
- [18] Yang C W, Zhang X Y, Qin J Q, et al. Porous carbon-doped TiO₂ on TiC nanostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light[J]. Journal of Catalysis, 2017, 347: 36-44.
- [19] Yang J, Long J Q, Wang J, et al. Synthesis of a visible light driven Ag-CeO₂/g-C₃N₅ heterojunction with efficient photocatalytic performance for organic dyes[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 187: 111867.
- [20] Sun Q, Wu S H, Li K J, et al. The favourable synergistic operation of photocatalysis and catalytic oxygen reduction reaction by a novel heterogeneous CoFe₂O₄-TiO₂ nanocomposite[J]. Applied Surface Science, 2020, 516: 146142.
- [21] Danish M, Muneer M. Facile synthesis of highly efficient Co@ZnSQDs/g-C₃N₄/MWCNT nanocomposites and their photocatalytic potential for the degradation of RhB dye; efficiency, degradation kinetics, and mechanism pathway[J]. Ceramics International, 2021, 47 (9): 13043-13056.
- [22] Smrithi S P, Kottam N, Narula A, et al. Carbon dots decorated cadmium sulphide heterojunction-nanospheres for the enhanced visible light driven photocatalytic dye degradation and hydrogen generation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 627: 956-968.
- [23] Xin S S, Ma X M, Lu J R, et al. Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of o-chloronitrobenzene through surface plasmonic Au nanoparticles and g-C₃N₄ co-modified TiO₂ nanotube arrays photoanode[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 323: 122174.

(责任编辑:陈梦圆)