

碳量子点/TiO₂ 复合光催化剂的研究进展

谢晨晨 王爱军 陈胜利*

(中国石油大学(北京),重质油国家重点实验室,北京 102249)

摘 要 总结了碳量子点/TiO₂ 复合光催化剂的制备方法,介绍了碳量子点提高 TiO₂ 光催化效率的作用机理,归纳了碳量子点/TiO₂ 的优化途径,对其在光催化研究中存在的问题及未来的研究方向进行了探讨,为进一步制备高性能的碳量子点/TiO₂ 复合光催化剂提供参考。

关键词 碳量子点, TiO₂, 制备方法, 反应机理, 光催化

Advance in study of carbon quantum dots/TiO₂ composite for photocatalysis

Xie Chenchen Wang Aijun Chen Shengli

(China University of Petroleum (Beijing), State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Beijing 102249)

Abstract The preparation methods and photocatalytic mechanism as well as the performance optimization of carbon quantum dots/TiO₂ composite were summarized. The problems existing in current research and the possible focuses in future research were discussed. The guidance for the preparation of carbon quantum dots/TiO₂ composite with high photocatalytic performance was provided.

Key words carbon quantum dots, TiO₂, preparation method, mechanism, photocatalysis

TiO₂ 是目前应用最多的光催化剂,但因其禁带较宽且光生电子-空穴易复合而导致光催化性能受到限制。近年来的研究发现,碳量子点(CQDs)在提高 TiO₂ 光催化方面有着良好的效果,其良好的电子存储和运输能力能有效地抑制电子和空穴的复合^[1-2],其对可见光的吸收能力及上转换发光性能使 TiO₂ 在可见光下也表现出良好的光催化能力^[3-5]。另外, CQDs 具有无毒、化学稳定、合成方法简单等优点^[6]。这些特性使 CQDs 成为光催化领域一颗极具潜力的新星,为长期受可见光吸收限制的 TiO₂ 类催化剂打开了一扇新的大门。

笔者针对 CQDs/TiO₂ 光催化反应体系,回顾了近 10 年间 CQDs/TiO₂ 复合光催化剂的制备方法,总结了 CQDs 提高 TiO₂ 光催化性能的作用机理和优化 CQDs/TiO₂ 的途径,最后,对其发展趋势作了总结和展望。

1 CQDs/TiO₂ 的制备方法

1.1 直接混合法

直接混合法是分别单独合成 TiO₂ 和 CQDs,然

后通过机械混合或物理吸附的方法使二者结合在一起。2010 年, Kang 等^[7] 在 CQDs 水溶液中加入 TiO₂ 纳米颗粒,混合干燥后得到 CQDs/TiO₂,并以甲基蓝(MB)的可见光光催化降解为探针反应测试其光催化性能。结果显示,在相同时间内, CQDs/TiO₂ 对 MB 的降解率几乎达到 100%,而对比实验中, CQDs 或 TiO₂ 对 MB 的降解率只有 2%~4%。这项研究首次以一种简单直接的方法获得了性能优异的 CQDs/TiO₂ 催化剂。

直接混合法操作简便,复合物中 TiO₂ 或 CQDs 的含量易于调节,且 CQDs 和 TiO₂ 均是单独制备,形成过程互不影响。制备 CQDs 时往往经过透析、离心等提纯步骤,纯度高,粒径均匀;制备 TiO₂ 时,其晶型和结构也易得到精确控制,不管是简单的 TiO₂ 纳米晶,还是结构复杂的 TiO₂ 纳米管^[8]、TiO₂ 纳米片^[9]、三维 TiO₂ 纳米棒微球^[10]、氢化 TiO₂^[11]、TiO₂ 纳米纤维^[12]、TiO₂ 光子晶体^[13-15] 等,均可以与 CQDs 直接混合得到复合催化剂。但直接混合得到的催化剂中 CQDs 和 TiO₂ 之间靠物

基金项目:国家自然科学基金(21376260)

作者简介:谢晨晨(1993-),女,硕士研究生,主要从事碳量子点、TiO₂ 和光子晶体在光催化方面的应用研究。

联系人:陈胜利。

理吸附连接,作用力弱,不利于电子的传输^[16],因此限制了 CQDs/TiO₂ 光催化性能的提高。

1.2 水热合成法

水热合成法也可称为原位生长法,主要有 3 种合成路径:在 CQDs 上原位生长 TiO₂^[17-20];在 TiO₂ 上原位生长 CQDs^[21-22];同时合成 TiO₂ 和 CQDs^[23]。

Ming 等^[17]将 CQDs 和异丙醇钛的混合水溶液在 180℃ 下水热反应 48h,获得的 CQDs/TiO₂ 在可见光区的吸光度明显高于 CQDs 和 TiO₂ 的直接混合物,Zhang 等^[18-19]采用类似的方法合成 CQDs/TiO₂,发现水热法合成的 CQDs/TiO₂ 的光催化性明显优于物理混合得到的 CQDs/TiO₂。

Ho 等^[21]将 TiO₂(P25)与维生素 C(VC)混合,二者通过—OH 连接在一起,形成 TiO₂/VC。在水热条件下,VC 原位转化为 CQDs,CQDs 和 TiO₂ 通过 Ti—O—C 键连接,所得 CQDs/TiO₂ 的光解水制氢速率是 TiO₂ 的 9.7 倍。

Wang 等^[23]以柠檬酸钠和钛箔为原料,通过一步水热法合成了 CQDs/TiO₂,在可见光下对罗丹明 B(RhB)的降解率由 75% 提高至 100%。与直接混合法及先合成 CQDs(或 TiO₂)再生长 TiO₂(或 CQDs)相比,这种一步水热法的提高效果明显较低。这可能是因为一步水热法的反应过程更为复杂,CQDs 和 TiO₂ 的形成会受到彼此影响,产物中不可避免地会掺有中间产物,这些都会对光催化过程造成不利影响。

整体来看,尽管水热法合成的 CQDs/TiO₂ 更有利于电子传输,但目前大部分研究仍趋向于使用直接混合法,这种方法不仅操作简便,而且便于定量控制各物质的含量,虽然电子传输速率受到限制,但从工业应用的角度来看,简便的制备方法更利于节省成本和大规模生产。

近来,有研究者^[12,24]将 TiO₂ 和 CQDs 先混合后水热处理,这种方法结合了物理混合和水热法二者的优势,为 CQDs/TiO₂ 的制备和改进提供了新的思路。

2 CQDs 提高 TiO₂ 光催化性能的作用机理

CQDs 在 TiO₂ 光催化过程中有两个重要作用:促进光生电子和空穴的分离;拓宽光谱响应范围。

2.1 促进光生电子和空穴的分离

Ma 等^[25]利用 CQDs 作为电子转换介质,在 RhB 和 TiO₂ 之间建立起电子运输的桥梁,使光电转换效率大幅提高。Yu 等^[24]认为 CQDs 在不同光

源下具有不同的作用,在紫外光下,TiO₂ 受激发产生电子,电子向 CQDs 迁移,CQDs 作为电子受体;而在可见光下,CQDs 受激发产生电子,电子向 TiO₂ 迁移,此时 CQDs 作为电子给体。

尽管大部分文献^[1-2,26-31]都提出了 CQDs 和 TiO₂ 之间的电子转移能促进光催化性能的提高,但对于 CQDs 与 TiO₂ 的能级相对位置以及光生电子的迁移方向仍没有统一认识。部分研究者认为光生电子是从 CQDs 迁移到 TiO₂^[10,16,18,25,32-34],部分研究者认为是从 TiO₂ 迁移到 CQDs^[7,9,17,20,23,35],而另一部分研究者则认为光生电子可以在 CQDs 和 TiO₂ 之间互相迁移^[21,24]。产生这样分歧的原因是 CQDs 的能级位置受很多因素的影响,如结构、粒径、表面官能团等,不同碳源和制备方法所得 CQDs,其能级位置也不尽相同,因此电子迁移方向必然受到影响。要想对电子的迁移有更清晰的认识,需要结合实验结果、理论分析及先进的检测仪器,对 CQDs 和 TiO₂ 的能带结构及光生电子的微观行为进行更深入的研究。

2.2 拓宽光谱响应范围

目前报道的反应机理中,CQDs 主要通过两条途径拓宽 TiO₂ 的光谱响应范围:(1)作为光敏剂,在可见光激发下产生光生电子和空穴;(2)基于上转换发光性能,将可见光转换为紫外光,利用紫外光激发 TiO₂。其中途径(1)与传统光敏剂的作用机理类似,不再赘述。下面主要对途径(2)进行阐释。

上转换发光是指在长波长光的激发下发射出短波长光的现象。Cao 等^[36]首次发现了 CQDs 的上转换发光现象,随后涌现出一批基于 CQDs 上转换发光性能进行光催化剂设计的研究^[9,11,34,37-39],并提出了如下反应机理:CQDs 吸收可见光和近红外光后,发射出短波长的光,该短波长光激发 TiO₂ 产生活性物种,进而进行光催化反应。

然而,近年来对 CQDs 的上转换发光性能出现了一些争议。Qiu 课题组^[40]首次指出用非相干单色光作光源观察到的上转换发光其实只是单色仪的二级衍射造成的假象。以单色仪的 400 和 800nm 光为光源激发 CQDs,发射光波长相同,且 800nm 激发的荧光强度约是 400nm 激发的 1/100,而在 800nm 激发时,若在入射光路径上插入滤光片过滤掉 400nm 光后,荧光便不复存在。也就是说,当选择 800nm 的氙灯光作为激发光时,会有少量强度较弱的 400nm 光同时穿过入射狭缝。因此,人们观察到的荧光其实是漏掉的 400nm 光激发产生的普通

荧光。

随后, Wu 等^[41-43]也提出并证明了类似的观点。Barati 等^[43]指出检测 CQDs 的上转换荧光时,应以高功率相干光(如激光)作为激发光源;Wen 等^[42]认为 CQDs 真正的上转换荧光应该具有激发强度依赖性,即发射光强度依赖于激发光强度。甘志星^[44]以高功率飞秒脉冲激光激发 CQDs,观察到了上转换发光,且发光强度与激发功率成二次关系,证实了 Wen 等^[42]的观点。

由此可见,虽然 CQDs 在高功率激光的激发下确实存在上转换荧光^[36,44-45],但大部分文献报道中提出的以氙灯为光源、利用 CQDs 的上转换发光性能来提高光催化效率的反应机理值得怀疑。

3 优化 CQDs/TiO₂ 的途径

3.1 CQDs 的优化

3.1.1 掺杂杂原子

Zhang 等^[18]将 N 掺杂 CQDs(NCQDs)与 TiO₂ 复合,获得的 NCQDs/TiO₂ 与 CQDs/TiO₂ 相比,光催化降解能力提高了 1.3 倍。这可能是 CQDs 在掺杂 N 后,功函数降低,有利于电子从 NCQDs 向 TiO₂ 迁移,从而使量子产率得以提高。Qu 等^[33]将掺 S 和 N 的石墨烯量子点(S,N-GQDs)与 P25 复合,得到的 S,N-GQDs-P25 的光催化速率分别是 N-GQDs 和 P25 的 3 倍和 10 倍。这可能是 C=S 键和 S=O 键的 $\pi-\pi^*$ 、 $n-\pi^*$ 跃迁导致 S,N-GQDs 在可见光区有很强的吸收带,使得 S,N-GQDs-P25 表现出优良的光催化能力。

Wu 等^[46]制备了 Cu 掺杂 CQDs(Cu-CQDs),通过电子自旋共振(ESR)测试反应体系中 $O_2^{\cdot-}$ (由氧气与光生电子作用产生)的数量。ESR 信号显示,以 Cu-CQDs 为催化剂时,反应体系中存在更多的 $O_2^{\cdot-}$ 。也就是说,Cu 的加入抑制了 CQDs 中光生电子和空穴的复合,使得更多的电子与氧气反应生成活性物种 $O_2^{\cdot-}$ 。这项工作以更直接的方式验证了掺杂原子对 CQDs 光催化过程的影响,同时为研究光催化过程的微观行为提供了参考。

3.1.2 表面功能化

CQDs 的表面状态会影响其带隙大小。Jin 等^[47]在 CQDs 表面连接了氨基基团($-NH_2$),N 原子上的孤对电子向 CQDs 迁移,使 CQDs 内部的电子密度增大,引起 CQDs 的电子带隙变窄。

Zhao 等^[48]研究了反应体系 pH 对 CQDs 光催化性能的影响,发现在 pH=1 时,CQDs 降解罗丹

明 B(RhB)的能力最强。这是因为在强酸环境下,CQDs 表面的含氧官能团($-COOH$ 、 $-OH$)之间形成分子内氢键,加强了能带弯曲效应,这种效应能有效促进光生电子和空穴的分离。

以上研究表明,对 CQDs 进行表面功能化处理能改变其带隙,而环境 pH 会影响 CQDs 的表面状态,进而影响光催化性能。

3.2 TiO₂ 的优化

目前使用较多的锐钛矿型 TiO₂ 纳米颗粒主要由热力学稳定的(101)晶面组成,而具有较高活性的(001)晶面所占比例较少。若将 CQDs 与(001)晶面主导的 TiO₂ 结合,能得到活性更高的光催化剂。

Yu 等^[9]将(001)晶面主导的二维 TiO₂ 纳米片与 CQDs 复合,所得复合物的光催化活性高于 CQDs/P25。

Liu 等^[10]将 TiO₂ 纳米棒组装成三维微球结构,利用 TiO₂ 的纳米棒结构促进电荷转移,抑制电子和空穴的复合。

Tian 等^[11]将 TiO₂ 纳米带在氢气气氛中高温处理,获得氢化 TiO₂ (H-TiO₂)。在氢气高温处理的过程中,氢原子与 TiO₂ 表面的晶格氧反应,形成氧空位;氢原子上的电子向 TiO₂ 表面的 Ti^{4+} 迁移,形成 Ti^{3+} 。氧空位作为电子捕获剂, Ti^{3+} 作为空穴捕获剂,促进了电子和空穴的分离。

Zhang 等^[13]将 TiO₂ 反 Opal 光子晶体(TiO₂ IOS)与 CQDs 复合,利用光子带隙和慢光效应来提高 TiO₂ 对光的利用率。

尽管目前有很多提高 CQDs/TiO₂ 光催化性能的方法,但这些方法都是从 CQDs 或 TiO₂ 单方面进行改进,提高效果有限。要想进一步提高光催化性能,CQDs 和 TiO₂ 之间的界面优化十分重要,良好的界面接触能改善 CQDs 与 TiO₂ 之间的电子迁移速率^[26],但遗憾的是,目前关于界面优化的研究还很少。

除此之外,适当的 CQDs 负载量也是获得高性能 CQDs/TiO₂ 的必要条件。现有研究中,CQDs 的最佳负载量一般在 3%~10%^[9-10,22,24,39,49-50]。其次,将 CQDs/TiO₂ 复合上窄带隙半导体量子点构造梯级能级结构,也能进一步提高光催化活性^[51]。

4 结语与展望

CQDs 以其独特的性能在提高 TiO₂ 光催化能力方面有着显著的效果,目前研究存在的问题是:(1)对 CQDs 上转换发光性能的研究不够深入,甚至

存在误解,利用 CQDs 的上转换发光性能进行光催化剂设计的研究值得怀疑;(2)对 CQDs/TiO₂ 的优化方式单一,优化效果不明显。

在以后的工作中,应进一步加强理论研究,探索 CQDs/TiO₂ 光催化体系中光生电子和空穴的分离机理,从而对 CQDs/TiO₂ 光催化体系进行更合理高效的设计。具体可从以下几个方面进行探索:

(1)优化 CQDs 与 TiO₂ 之间的界面接触,如提高分散度或加强作用力等,从而促进光生电子在 CQDs 和 TiO₂ 之间的传输。

(2)调整 CQDs 的粒径和形貌,加深能带理论研究,构造与 TiO₂ 相匹配的能级结构,进一步提高电子传输效率。

(3)在 CQDs/TiO₂ 体系中引入其他窄带隙半导体材料,构造梯级能级结构,从吸光范围和量子效率两个方面同时提高光催化能力。

参考文献

- [1] Yu H, Zhang H C, Huang H, et al. ZnO/carbon quantum dots nanocomposites; one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature[J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(4): 1031-1035.
- [2] Di J, Xia J X, Ji M X, et al. The synergistic role of carbon quantum dots for the improved photocatalytic performance of Bi₂MoO₆[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(26): 11433-11443.
- [3] Martindale B C M, Hutton G A M, Caputo C A, et al. Solar hydrogen production using carbon quantum dots and a molecular nickel catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 6018-6025.
- [4] Li H T, Liu R H, Liu Y, et al. Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(34): 17470-17475.
- [5] Duo F F, Wang Y W, Fan C M, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity and stability of CQDs/BiOBr composites; the upconversion effect of CQDs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 34-41.
- [6] Li X M, Rui M C, Song J Z, et al. Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(31): 4929-4947.
- [7] Li H T, He X D, Kang Z H, et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(26): 4430-4434.
- [8] Xie Y B, Du H X. Electrochemical capacitance of a carbon quantum dots-polypyrrole/titania nanotube hybrid[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(109): 89689-89697.
- [9] Yu X J, Liu J J, Yu Y C, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂ nanosheet composites[J]. *Carbon*, 2014, 68(3): 718-724.
- [10] Liu J C, Zhu W Y, Yu S Y, et al. Three dimensional carbogenic dots/TiO₂ nanoheterojunctions with enhanced visible light-driven photocatalytic activity[J]. *Carbon*, 2014, 79(1): 369-379.
- [11] Tian J, Leng Y H, Zhao Z H, et al. Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 419-427.
- [12] Saud P S, Pant B, Alam A M, et al. Carbon quantum dots anchored TiO₂ nanofibers: effective photocatalyst for waste water treatment[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11953-11959.
- [13] Zhang W J, Zhang X Z, Zhang Z X, et al. A nitrogen-doped carbon dot-sensitized TiO₂ inverse opal film: preparation, enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(9): H638-H644.
- [14] Huang Z, Fang L, Dong W, et al. Design and fabrication of carbon quantum dots/TiO₂ photonic crystal complex with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(6): 4156-4163.
- [15] 肖长河. 碳点敏化反蛋白石半导体氧化物薄膜的制备及其光电性能研究[C]. 合肥: 安徽大学, 2014.
- [16] Tang Q W, Zhu W L, He B L, et al. Rapid conversion from carbohydrates to large-scale carbon quantum dots for all-weather solar cells[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1540-1547.
- [17] Ming H, Ma Z, Liu Y, et al. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(31): 9526-9531.
- [18] Zhang Y Q, Ma D K, Zhang Y G, et al. N-doped carbon quantum dots for TiO₂-based photocatalysts and dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(5): 545-552.
- [19] Lin C, Song Y, Cao L X, et al. Effective photocatalysis of functional nanocomposites based on carbon and TiO₂ nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(11): 4986-4992.
- [20] Chen J, Shu J, Zhang A Q, et al. Synthesis of carbon quantum dots/TiO₂ nanocomposite for photo-degradation of Rhodamine B and cefradine[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 70: 137-144.
- [21] Wang J, Gao M M, Ho G W. Bidentate-complex-derived TiO₂/carbon dot photocatalysts; in situ synthesis, versatile heterostructures, and enhanced H₂ evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(16): 5703-5709.
- [22] Zhang L W, Fu H B, Zhu Y F. Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(15): 2180-2189.
- [23] Wang W, Ni Y R, Xu Z Z. One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with high-reactive TiO₂ for photocatalytic application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 303-308.
- [24] Yu H J, Zhao Y F, 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.
- [25] Ma Z, Zhang Y L, Wang L, et al. Bioinspired photoelectric conversion system based on carbon-quantum-dot-doped dye-semiconductor complex[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11): 5080-5084.
- [26] Chai N N, Wang H X, Hu C X, et al. Well-controlled layer-by-layer assembly of carbon dot/CdS heterojunctions for efficient visible-light-driven photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(32): 16613-16620.
- [27] Di J, Xia J X, Ge Y P, et al. Novel visible-light-driven CQDs/ Bi_2WO_6 hybrid materials with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 168-169: 51-61.
- [28] Li Q, Cui C, Meng H, et al. Visible-light photocatalytic hydrogen production activity of ZnIn_2S_4 microspheres using carbon quantum dots and platinum as dual co-catalysts[J]. Chemistry An Asian Journal, 2014, 9(7): 1766-1770.
- [29] Li Y, Zhang B P, Zhao J X, et al. ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2013, 279(9): 367-373.
- [30] Lin X, Wang Y, Zheng J, et al. Graphene quantum dot sensitized leaf-like $\text{InVO}_4/\text{BiVO}_4$ nanostructure: a novel ternary heterostructured QD-RGO/ $\text{InVO}_4/\text{BiVO}_4$ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(44): 19185-19193.
- [31] Kang Z H, Yang Y M, Liu J, et al. Nickel nanoparticle/carbon quantum dot hybrid as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution under alkaline condition [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36): 18598-18604.
- [32] Li H P, Zhu Y H, Cao H M, et al. Preparation and characterization of photocatalytic carbon dots-sensitized electrospun titania nanostructured fibers[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 232-237.
- [33] Qu D, Zheng M, Du P, et al. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts[J]. Nanoscale, 2013, 5(24): 12272-12277.
- [34] Zhang Y N, Tian H Y, Zhao G H. Enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of {001} TiO_2 electrodes assisted with carbon quantum dots[J]. Chem Electro Chem, 2015, 2(11): 1728-1734.
- [35] Zhang J, Zhang X Y, Dong S S, et al. N-doped carbon quantum dots/ TiO_2 hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 325: 104-110.
- [36] Cao L, Wang X, Meziani M J, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(37): 11318.
- [37] Pan J Q, Sheng Y Z, Zhang J X, et al. Preparation of carbon quantum dots/ TiO_2 nanotubes composites and their visible light catalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42): 18082-18086.
- [38] Zhang H C, Huang H, Ming H, et al. Carbon quantum dots/ Ag_3PO_4 complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(21): 10501-10506.
- [39] Miao R, Luo Z, Zhong W, et al. Mesoporous TiO_2 modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 189: 26-38.
- [40] Tan D Z, Zhou S F, Qiu J R. Comment on "upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis"[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6530-6531.
- [41] Gan Z X, Wu X L, Zhou G X, et al. Is there real upconversion photoluminescence from graphene quantum dots? [J]. Advanced Optical Materials, 2013, 1(8): 554-558.
- [42] Wen X M, Yu P, Toh Y R, et al. On the upconversion fluorescence in carbon nanodots and graphene quantum dots[J]. Chem Commun, 2014, 50(36): 4703-4706.
- [43] Barati A, Shamsipur M, Abdollahi H. A misunderstanding about upconversion luminescence of carbon quantum dots[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2015, 12(3): 441-446.
- [44] 甘志星. 一些碳基纳米材料的发光、光热特性研究[C]. 南京: 南京大学, 2015.
- [45] Li J L, Bao H C, Hou X L, et al. Graphene oxide nanoparticles as a nonbleaching optical probe for two-photon luminescence imaging and cell therapy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(8): 1830-1834.
- [46] Wu W T, Zhan L Y, Fan W Y, et al. Cu-N dopants boost electron transfer and photooxidation reactions of carbon dots[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(22): 6640-6644.
- [47] Jin S H, Kim D H, Jun G H, et al. Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups[J]. Acs Nano, 2013, 7(2): 1239-1245.
- [48] Yang P, Zhao J, Zhang L, et al. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon nanodots[J]. Chemistry, 2015, 21(23): 8561-8568.
- [49] Qu D, Sun Z C, Zheng M, et al. Three Colors emission from S, N co-doped graphene quantum dots for visible light H_2 production and bioimaging[J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(3): 360-367.
- [50] Zheng F Y, Wang Z H, Chen J, et al. Synthesis of carbon quantum dot-surface modified P25 nanocomposites for photocatalytic degradation of p-nitrophenol and acid violet 43[J]. RSC Advances, 2014, 4(58): 30605-30609.
- [51] Zhang X, Huang H, Liu J, et al. Carbon quantum dots serving as spectral converters through broadband upconversion of near-infrared photons for photoelectrochemical hydrogen generation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(38): 11529-11533.

收稿日期: 2017-06-23

修稿日期: 2017-08-17