

Fe³⁺与碳量子点共修饰 TiO₂ 复合催化剂微结构调控 及可见光下降解双酚 A

高 博¹, 史焕鑫¹, 薛怡然¹, 陈 柠¹, 邢玉鲁¹, 张留科¹, 赵 璇², 马丙瑞¹, 赵宝秀¹, 刘 杰¹

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266525; 2. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130119)

摘 要: 针对 TiO₂ 光谱响应范围较窄、光生载流子易复合的缺点, 本研究采用溶胶-凝胶共混法成功制备了微结构可控的 Fe³⁺ 与碳量子点(CDs)共修饰 TiO₂ 的复合催化剂 Fe³⁺/CDs-TiO₂。结果表明, Fe³⁺ 与 CDs 共修饰不仅拓宽了 TiO₂ 光谱响应范围, 而且形成的界面化学键为光电子转移提供通道, 抑制载流子的复合, 提高光电子转移效率, 当 Fe³⁺ 与 CDs 的负载量为 0.5% (质量分数)和 1.5%时, 复合材料对双酚 A 的降解效果最佳, 可见光下光照 120 min, BPA 降解率可达 92.8%, Fe³⁺/CDs-TiO₂ 循环使用 7 次后, 去除率保持在 86%以上。Fe³⁺/CDs-TiO₂ 降解双酚 A 光催化反应符合一级反应动力学方程, 反应速率常数为 0.022 16 min⁻¹, 自由基捕获实验证实空穴是降解 BPA 的主要物种, 光催化降解产物毒性逐渐消减。

关键词: 铁离子/碳量子点-二氧化钛; 光催化降解; 双酚 A

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2057-11

网络出版时间: 2024-06-03



近来, 由个人护理品、内分泌干扰物及人工合成物质造成的环境污染日益严重^[1], BPA (Bisphenol A)作为内分泌干扰物的一种, 已在水、土壤、空气、城市废物和食品中被检测出来^[2]。因 BPA 具有很强的生物毒性^[3]和环境持久性^[4], 所以设计节能、高效、绿色的处理技术, 研究 BPA 在处理过程中的迁移、降解、转化机制和毒性消减规律, 对水环境污染防治及水质安全保障具有重要科学意义。

目前, 去除水中 BPA 的主要方法有吸附、纳滤、光化学氧化和电化学氧化等^[5-6], 其中, 光催化氧化技术备受关注。TiO₂ 是当前研究最多的一种光催化材料。虽然 TiO₂ 具有优异的光催化性能, 但仍存在 2 个显著的缺点^[7]: 可见光利用率低和光生载流子易复合。负载是提高可见光利用率行之有效的方法, Kumar 等^[8]在 TiO₂ 表面负载 N 元素并与 SiO₂ 构造异质结, 制备了一种具有可见光响应的磁性 Fe₃O₄-N@TiO₂@SiO₂ 复合催化剂, 降解布洛芬、二苯甲酮-3 及卡马西平, 降解率分别为 94%、93%

和 71%。Wang 等^[9]在 TiO₂ 上负载碳量子点, 光催化产 H₂ 能力提高了 9.7 倍。

CDs 可拓展 TiO₂ 光谱响应范围, Fe³⁺ 可促进光电子的转移, 基于此, 本研究首次制备了具有可见光响应的 Fe³⁺/CDs-TiO₂ 复合材料, 研究了 CDs 与 Fe³⁺ 共修饰对 TiO₂ 微结构及光催化性能的影响并阐释光催化降解机制, 为光催化反应的实际应用提供理论支撑与技术参考。

1 实验

1.1 样品制备

原料为分析纯的钛酸四丁酯、双酚 A、乙醇、乙酸、尿素、柠檬酸、硝酸铁。

首先称取 3 g 柠檬酸与 6 g 尿素于 30 mL 去离子水中超声 30 min, 置入微波炉中在 650 W 功率下微波辐射加热 5 min, 得到黑褐色固体, 用去离子水洗涤、离心分离, 取上清液烘干将其配成 100 mg·mL⁻¹ 的 CDs 溶液, 避光保存。

收稿日期: 2023-10-07。 修订日期: 2023-11-15。

基金项目: 国家自然科学基金(20907026)。

第一作者: 高 博(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵宝秀(1978—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-10-07. Revised date: 2023-11-15.

First author: GAO Bo (1997—), male, Master candidate.

E-mail: bb300517@163.com

Correspondent author: ZHAO Baoxiu (1978—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhaobaoxiu@tsinghua.org.cn

使用溶胶-凝胶法制备 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 复合催化剂。将 10 mL $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 与一定量的无水乙醇和适量乙酸充分混合后配置成溶液 A；将一定量的 CDs 溶液与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液充分混合配置为溶液 B；将溶液 B 缓慢滴加入溶液 A 中持续磁力搅拌 30 min，得到溶液 C；将溶液 C 置于干燥箱中，70 °C 条件下使之加快陈化形成凝胶，再置于 105 °C 干燥得到黄色颗粒，研磨充分后放置于马弗炉中 300 °C 煅烧 4.5 h，得到复合催化剂 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 。

1.2 样品表征

采用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。采用 Nova Nano SEM 400 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的显微结构进行表征，并结合 INCA IE 350 型能谱仪(EDS)分析微区元素组成。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS)对 Fe 元素的价态和 Ti、O、C 元素存在方式进行分析，测试条件：Al($K\alpha$) (1486.6 eV) 靶，工作电压 12 kV，工作电流 6 mA，在真空度高于 2×10^{-9} Pa 条件下进行测试。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Varian, Cary 5000, 美国)测试样品紫外-可见漫反射光谱(DRS)。采用紫外-可见分光光度计(L5S, 上海仪电分析仪器有限公司)测量样品在 276 nm 下的吸光度。采用电化学工作站(CHI-660E, 上海辰华仪器有限公司)，以 Pt 片为对电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解质，记录模拟太阳光照下的光电流响应及阻抗。采用 350 W 球形氙灯，(AHD350 W, 深圳市安宏达光电科技有限公司)安装模拟太阳滤光片(FU-532LGP, 深圳市红外线激光科技有限公司)模拟太阳光。

1.3 光催化降解实验

以 BPA 为目标污染物，称取一定量 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 催化剂加入到 BPA 水溶液中，避光状态下搅拌 20 min 达到吸附平衡。随后打开氙灯启动光催化反应，为滤掉日光中的紫外光，将 420 nm 滤光片置于烧杯顶部，每隔一定时间取样，使用 0.22 μm 滤膜过滤，置于离心管中以备测试。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 分析 图 1 为 TiO_2 、 CDs-TiO_2 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的 XRD 谱。在 TiO_2 谱中，在 25.31°、36.97°、37.86°、38.63°、48.11°、53.93°、55.14°、

62.72°、68.75°、70.28°和 75.13°处出现特征衍射峰，这与锐钛矿 TiO_2 的标准卡片(JCPDS 21-1272)一致，其中，分别对应锐钛矿 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)、(224)晶面，表明合成的复合催化剂中 TiO_2 均以锐钛矿的形式结晶。在 CDs-TiO_2 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ XRD 谱中，锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰没有发生明显变化，证实铁与 CDs 的加入并不会改变 TiO_2 的物相结构。后续 2.1.2 节 SEM 分析中检测到了 CDs 与铁元素的存在，但 XRD 谱中无 CDs 与铁的特征衍射峰，这是 CDs 与铁的含量少造成的，与 Wang 等^[10]的研究类似。

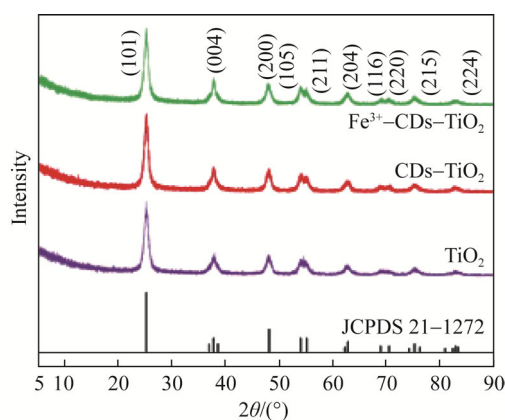


图 1 TiO_2 、 CDs-TiO_2 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 , CDs-TiO_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$

2.1.2 SEM 和 TEM 分析 图 2 为 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 样品的微观形貌图。由图 2a 和图 2b 可以看出， $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 呈椭圆球状，结构较为紧密，尺寸较为均匀。为分析复合催化剂各元素的存在及分布，对其进行了 Mapping 元素分布测试，如图 2c 所示。由图 2c 可以看出， $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 复合材料中含有 Ti、Fe、O、C 元素，且均匀分布在表面。由图 2d 可见，CDs 和 TiO_2 均存在于复合材料中，分散性良好，没有明显的聚集现象，其中 CDs 的粒径较 TiO_2 更小，而 Fe^{3+} 是由于晶格掺杂从而进入 TiO_2 内部，因而在图 2d 中没有显示。从图 2e 可以看出，在复合材料中具有不同的晶格条纹间距，其中，0.33 nm 的晶格条纹间距与石墨碳的(002)晶格面一致，而晶格间距为 0.35 nm 对应于锐钛矿 TiO_2 (101)晶面^[11]。图 2f 对应 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 电子衍射(SAED)图，证实其混合相结构，不同衍射斑点可以组成不同的同心圆，对应不同的平面：锐钛矿相 TiO_2 的(101)、石墨碳的(002)、Fe 的(110)晶面，证明复合材料存在 Fe 与 CDs。

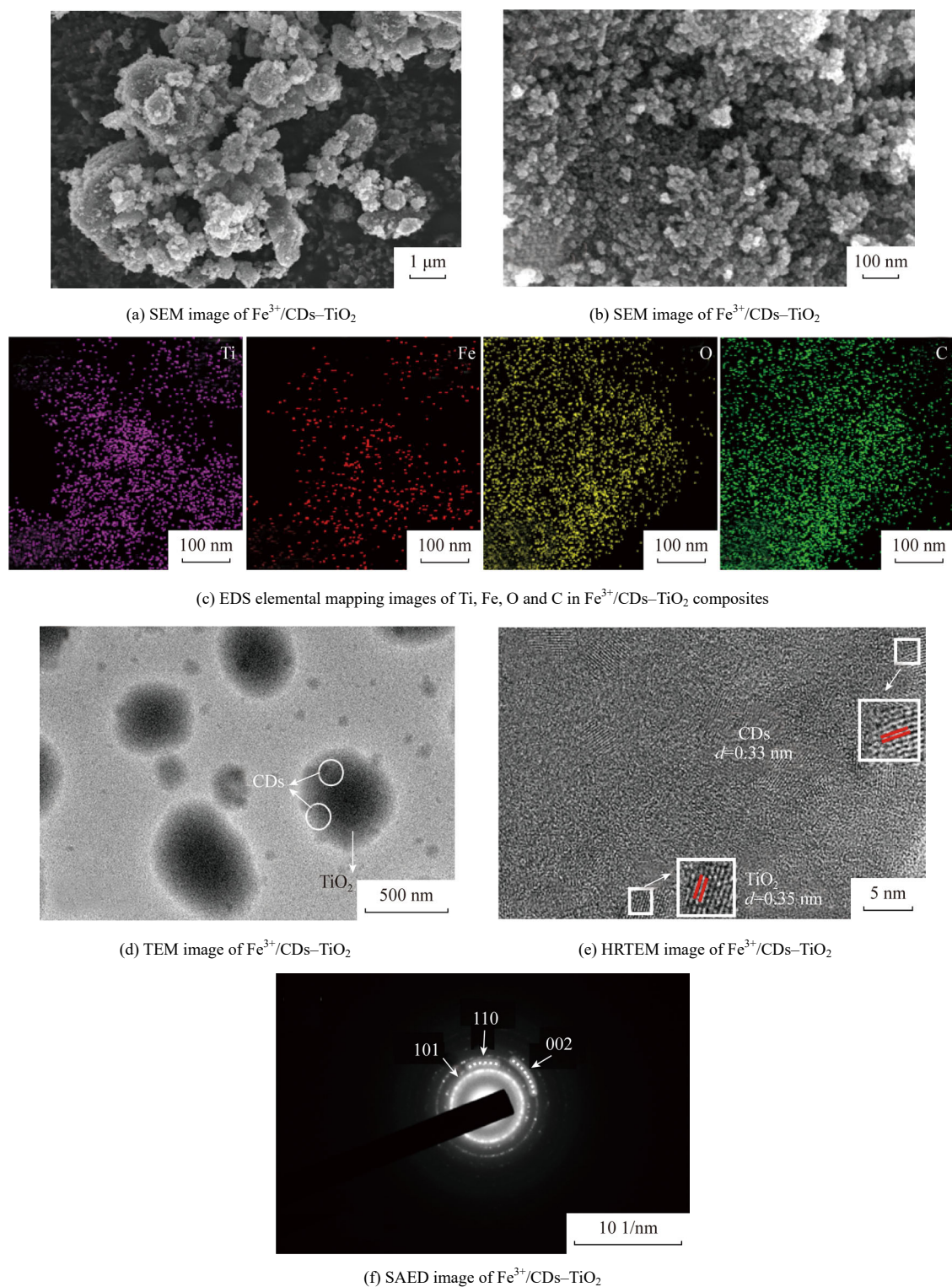


图 2 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 样品的微观形貌
Fig. 2 Microscopic morphology of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ samples

2.1.3 UV-Vis DRS 分析 为研究 CDs 与 Fe^{3+} 负载量对 TiO_2 光谱响应范围的影响, 对 TiO_2 、 CDs-TiO_2 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 进行了紫外-可见漫反射扫描, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 3 种材料在紫外光波段均表现出较强的光响应能力, 但

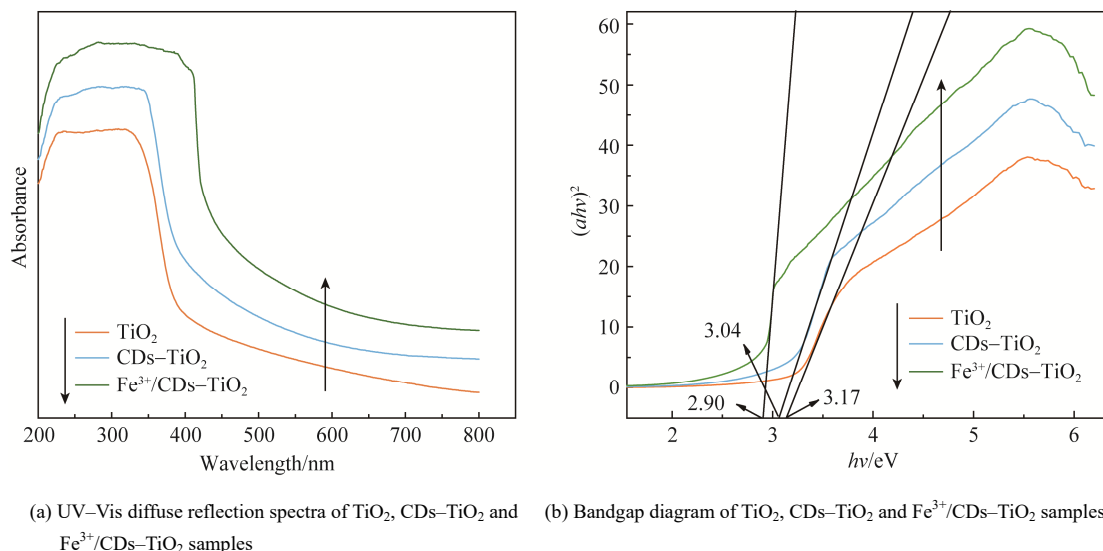
CDs-TiO_2 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的漫反射光谱出现明显红移现象, 可见光的吸收能力明显增强。根据 Kubelka-Munk^[12]公式:

$$\alpha h\nu^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中: α 、 h 、 ν 、 A 和 E_g 分别为吸光系数、Planck's

常数、频率、比例常数以及半导体禁带宽度。由式(1)计算出 TiO_2 、 CDs-TiO_2 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的禁带宽度分别为 3.17、3.04、2.90 eV, 说明 CDs 以及 Fe^{3+} 的负载使复合材料的带隙明显减小, 这归因于 CDs 的负载使之新建立的 Ti-C-O 键将 CDs 与 TiO_2

紧密相连; Fe^{3+} 负载进 TiO_2 的缺陷位置取代了部分 Ti^{4+} , 从而进入 TiO_2 晶格, 产生杂质能级, 杂质能级与 TiO_2 导带之间发生电子转移^[13], 从而使半导体在跃迁所需能量降低, 产生紫外光谱红移, 使复合材料的光响应范围增大, 光催化活性增强。



α is absorptivity; h is Planck constant; ν is frequency; A is proportional constant; E_g is Semiconductor bandgap width.

图3 TiO_2 、 CDs-TiO_2 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 样品的紫外-可见漫反射光谱和带隙图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflection spectra and bandgap map of TiO_2 , CDs-TiO_2 and $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ samples

2.1.4 XPS 分析 图4为 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的 XPS 光谱。由图 4a 可见, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 复合材料中存在 Ti、O、C、Fe 元素; 此外, 光催化反应前后催化剂各元素状态没有发生变化, 侧面证实复合材料具有较强的稳定性。由图 4b 可见, Ti 2p 谱, Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 特征峰主要出现在 464.74 eV 和 459.04 eV, 而相比较于纯 TiO_2 , 这 2 个特征峰的位置略微偏移, 是由于负载 CDs 后复合材料中存在 Ti-O-C 键而导致^[14]。图 4c 为 O 1s 的 XPS 光谱, 主要包括 2 个特征峰, 530.06 eV 与 531.76 eV 分别归属于 Ti-O 键和 O-H 键。由图 4d 可知, 碳有 3 种化学状态, 分别为 288.8 eV 处的 C=O 、286.4 eV 处的 C-O 、284.8 eV 处的 C-C 。而 Ti-O 、 C-O 和 O-H 化学键的存在, 进一步表明 CDs 和 TiO_2 之间有 Ti-C-O 化学键形成^[15]。由图 4e 可以看出, 反应中生成了 Fe^{2+} , 表明导带上的光生电子可能将负载的 Fe^{3+} 原位还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与溶解氧反应生成 Fe^{3+} 和 $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 微循环可以有效促进光生电子的转移, 而生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 可以进一步参与反应去除污染物。

2.1.5 电化学性能分析 电化学阻抗和瞬态光电

流密度是测试材料光电子产生、运输及分离的有效途径^[16], 瞬态光电流越大, 光生电子-空穴对的分离速率也越快^[17]。3 种材料在可见光下的瞬态光电流强度如图 5a 所示, 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 比 1.5% CDs-TiO_2 和 TiO_2 的光电流密度高, 表明 CDs 与 Fe^{3+} 的引入有效地促进了电子-空穴对分离。采用交流阻抗谱(EIS)进一步评价 3 种材料的电荷转移能力^[18], 电化学阻抗谱中半圆半径的大小与电荷转移电阻的大小成正比关系^[19]。由图 5b 可以看出, 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的阻抗曲线圆弧半径最小, 表明复合材料的阻抗最低, 电子转移率也更快, 更能有效的抑制载流子的复合。

2.2 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降解 BPA 性能

为研究 Fe^{3+} 与 CDs 的负载量对 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 可见光下降解 BPA 性能的影响, 分别选用纯 TiO_2 、CDs 负载量为 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 质量 0.50%、1.50%、3.00%、6.00% CDs-TiO_2 及 Fe^{3+} 负载量为 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 质量 0.125%、0.250%、0.500%、1.000%, CDs 负载量为 1.5%的 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 为光催化材料, 在 350 W 可见光照射下, 进行了光催化降解实验, 结果如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 随着 CDs 含量的增加,

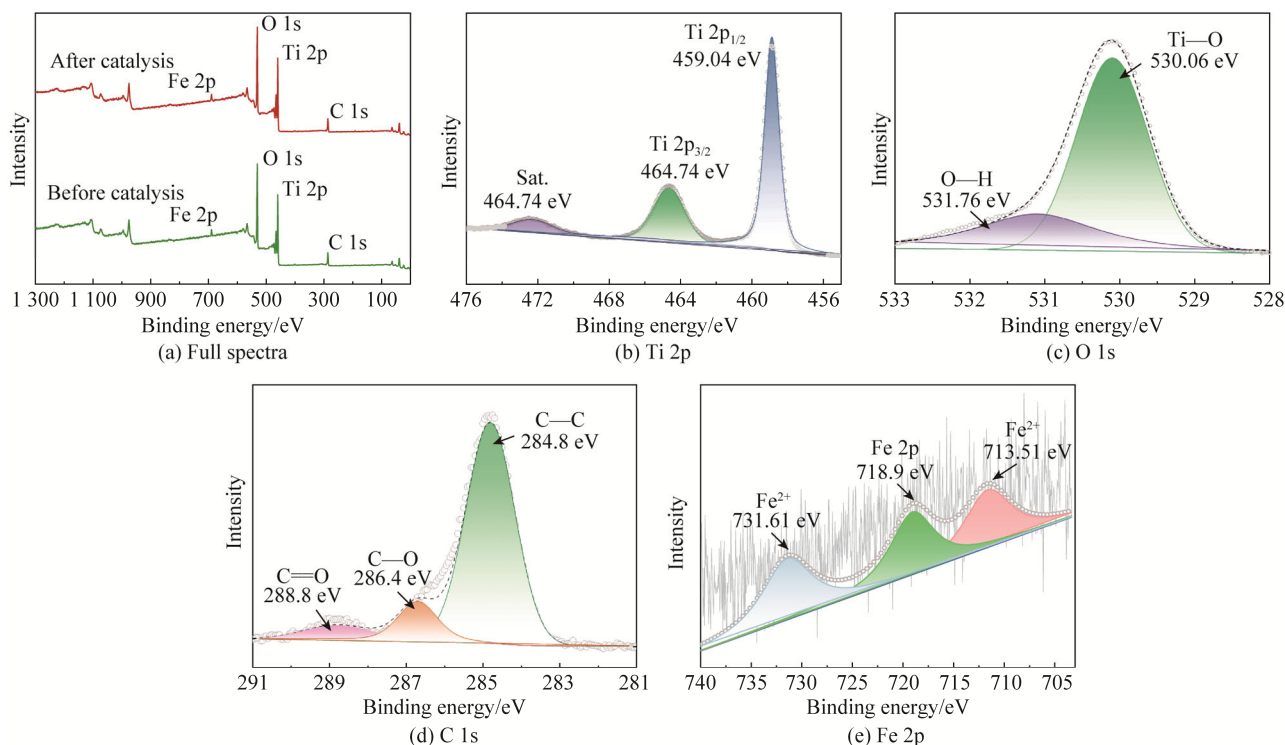
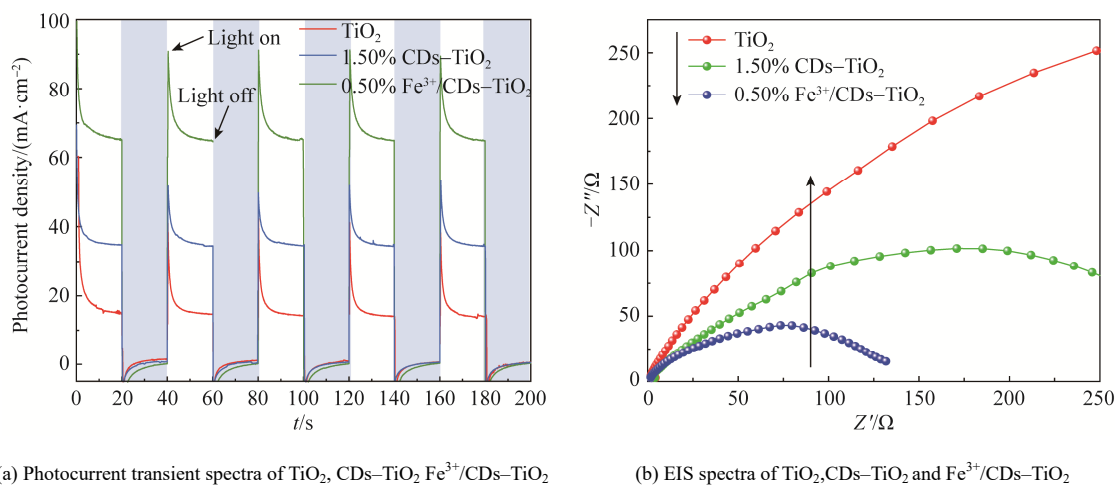


图 4 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的 XPS 光谱
Fig. 4 XPS spectra of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$



(a) Photocurrent transient spectra of TiO_2 , CDs-TiO_2 and $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$

(b) EIS spectra of TiO_2 , CDs-TiO_2 and $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$

Z is impedance.

图 5 TiO_2 、 CDs-TiO_2 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 的瞬态光电流和电化学阻抗谱
Fig. 5 Transient photocurrent and electrochemical impedance spectra of TiO_2 , CDs-TiO_2 and $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$

CDs-TiO_2 光催化剂的光催化降解效率先提高后降低, 其中, 1.5% CDs-TiO_2 的光催化活性最高, 在可见光下光照 120 min, 降解效率达到 72.3%, 从而确定 CDs 的负载量为 1.5%。由图 6b 可以看出, 0.50% $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ 的效果最好, 降解效率为 58.8%。由图 6c 可以看出, 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 复合材料的光催化性能最优。由图 6d 可以看出, 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 对 BPA 的降解效果明显优于 1.5% CDs-TiO_2 、0.50%

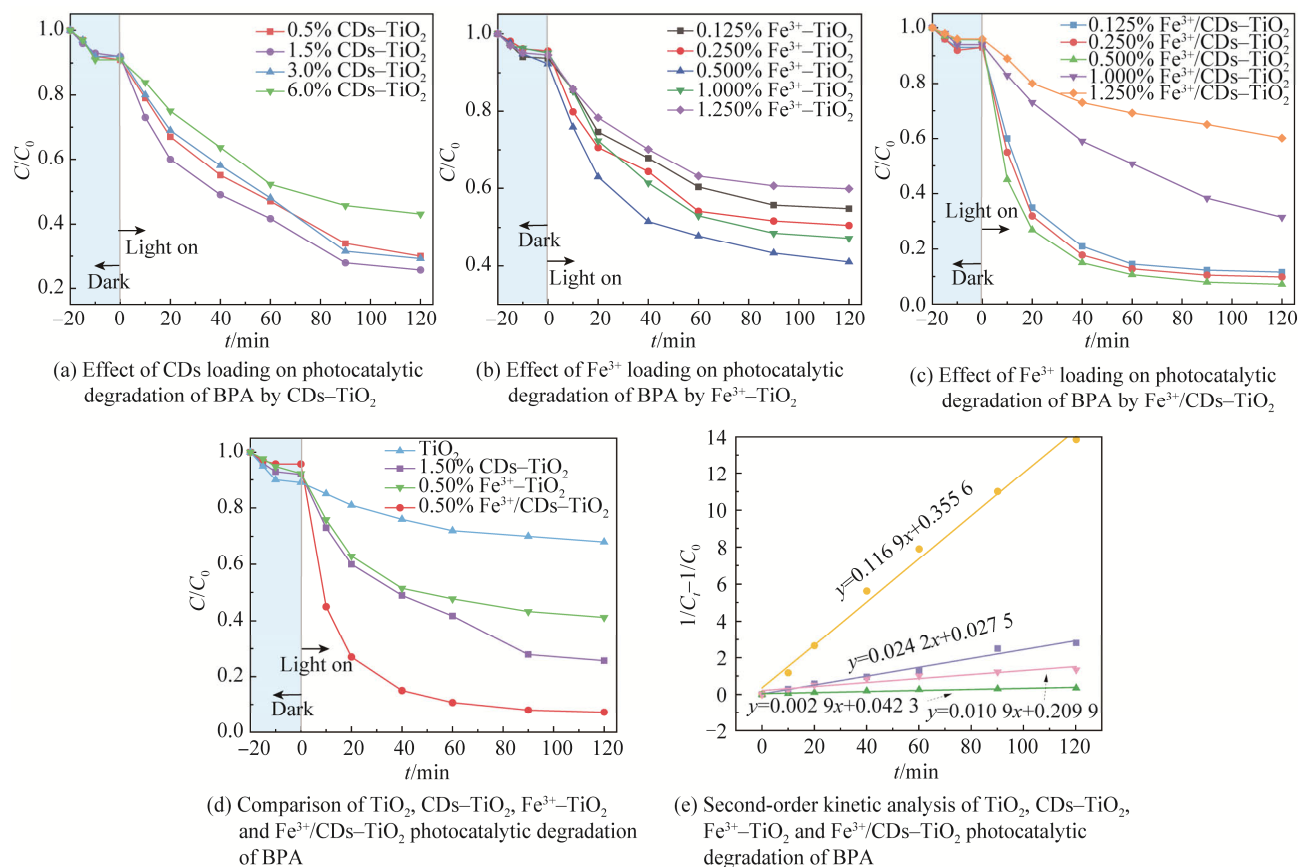
$\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ 与纯 TiO_2 , 当光催化至 120 min 时 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 对 BPA 的降解效率可以达到 92.8%。光催化降解 BPA 的反应符合二级反应动力学方程, 根据式(2)^[20]计算速率常数

$$1/C_t - 1/C_0 = kt \quad (2)$$

式中: C_0 为 BPA 溶液的初始浓度; C_t 为光照 t min 时溶液的浓度; k 为光催化反应的速率常数。 TiO_2 、 CDs-TiO_2 、 $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降

解 BPA 的反应速率常数如图 6e 所示。由图 6e 可以看出, 0.50% $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 反应速率常数最大为

$0.116\ 9\ \text{min}^{-1}$, 约为 CDs-TiO_2 ($0.024\ 20\ \text{min}^{-1}$) 的 4.83 倍, $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ ($0.016\ 90\ \text{min}^{-1}$) 的 6.91 倍。



C is concentration of BPA at time t ; C_0 is initial concentration of BPA.

图 6 CDs 和 Fe^{3+} 的负载量对复合催化剂光催化降解 BPA 的影响及复合催化剂的一级动力学分析

Fig. 6 Effects of CDs and Fe^{3+} loading on photocatalytic degradation of BPA by composite catalyst and first-order kinetic analysis of composite catalyst

2.3 光催化氧化降解反应条件及自由基机理分析

在光催化反应过程中, 催化剂投加量、污染物初始浓度及 pH 值等均会对 BPA 降解效率产生影响。图 7a 是 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 投加量对 BPA 降解效率的影响, 随着光催化剂用量的增加, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 降解 BPA 的光催化效率先增大后减小, 最佳用量为 $4\ \text{g/L}$ 。当光催化剂投加量较低时, 催化剂用量是制约光催化反应的主要因素之一, 随着催化剂用量的增加, 产生的光生电子、空穴以及其它活性基团也随之增加从而大大提升降解速率^[21]。但催化剂投加量超过一定值, 遮光效应^[22]增强, 影响催化剂对可见光的吸收, 造成催化效率下降^[23]。由图 7b 可见, 随 BPA 初始浓度的增加, 光催化降解效率降低, 当 BPA 初始浓度为 $5\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 光催化降解效率最高可以达到 92.93%。随着 BPA 浓度的提高, 其大量产生的中间产物与 BPA 产生反应竞争^[24], 导致没有足够

多的活性物质如($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$)与 BPA 反应。此外, 大量 BPA 占据了原本用来反应的活性位点使反应饱和, 降解效率下降^[25–26]。由图 7c 可以看出, 酸性条件下更有利于 BPA 的降解, 而中性和碱性条件对光催化性能有一定抑制作用, 当 pH 值为 3 时, 光催化反应在 40 min 内可基本达到降解平衡。催化剂表面电荷及 BPA 的电离状态均受到 pH 值的影响^[27], 而光催化反应一般发生在固液体两相界面处及固体光催化剂的表面, 因此, 催化剂与 BPA 的有效接触面积会影响降解效率。BPA 的电离点为 9.6, 在碱性状态下, BPA 以 $\text{Bis}(\text{O}_2)^{2-}$ 的形态存在^[28], 此时 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 表面也携带负电荷, 静电斥力使催化剂与 BPA 的有效接触面积减少, 从而抑制降解性能; 另一方面, 活性物质的产生也与溶液的 pH 值有密切关系, 酸性条件下 h^+ 是主要的活性物质^[29], 光催化剂在酸性条件下对 BPA 的优良降解效率也

侧面证实了 h^+ 是参与光催化反应的主要活性物质,这也与接下来的自由基捕获实验的结果相吻合。

通过自由基猝灭实验确定光催化降解过程中的主要活性基团。分别以硝酸银(AgNO_3)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)^[30]、叔丁醇(TBA)^[31]和对苯醌(BQ)^[32]作为电子(e^-)、空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂进行了实验,空白组不加任何捕获剂,结果如图 7d 所示。由图 7d 可见,加入 AgNO_3 、 EDTA-2Na 、 TBA 、 ABQ 后, BPA 的

降解率分别降至 79.5%、26.1%、80.2%、49.1%,表明 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是参与了 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化氧化降解 BPA 的活性物种,其中, h^+ 为贡献最大的活性物种, $\cdot\text{O}_2^-$ 为次要活性物种,这与吴瞳等^[33]的研究一致。与加入其它捕获剂相比,光生电子捕获剂硝酸银的加入也可提高 BPA 的降解速率,这是由于电子被捕获:一方面加快了空穴-电子对分离;另一方面促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,从而加快 BPA 的降解。

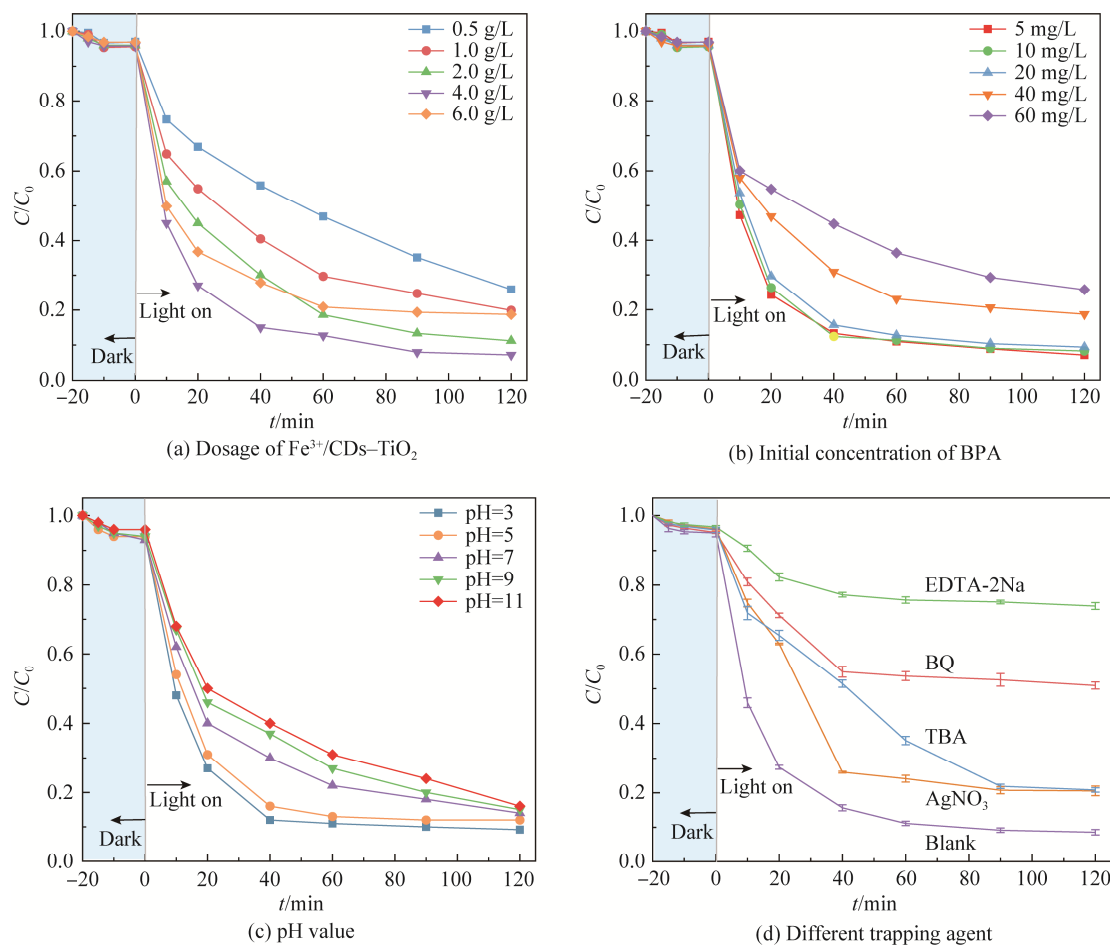


图 7 不同条件下 BPA 的降解效率

Fig. 7 Degradation efficiency of BPA under different conditions

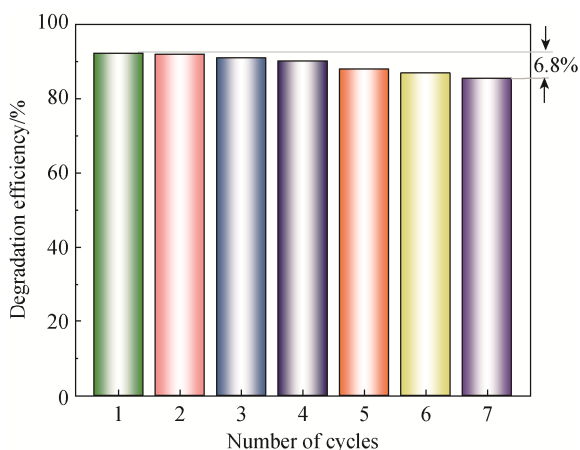
2.4 稳定性分析

催化剂结构及性能稳定是评价催化剂优良的重要指标。每次反应后的 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 用纯水和乙醇分别清洗、烘干后再次使用,共进行了 7 次循环降解实验,结果由图 8 所示。由图 8 可以看出,随着 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 催化剂重复使用次数的增加, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 对 BPA 的光催化降解效率逐渐缓慢减小,经过 7 次循环实验后, BPA 降解率下降了 6.8%。这说明 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 复合光催化材料具有

良好的稳定性及循环利用能力,在光催化降解 BPA 的实际使用中具有一定的使用前景。

2.5 毒性分析

借助液相色谱,发现 BPA 经光催化降解后主要生成 5 种中间产物,如表 1 所示。为评价 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降解 BPA 过程中毒性变化,借助 Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T) 软件对 BPA 及其光催化降解中间产物进行了毒性分析,如图 9 所示。由图 9a 可见, BPA 对大型水蚤的半致死

图 8 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降解 BPA 的稳定性测试Fig. 8 Stability test of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ photocatalytic degradation of BPA

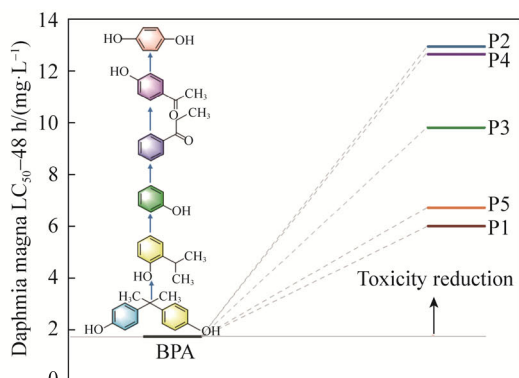
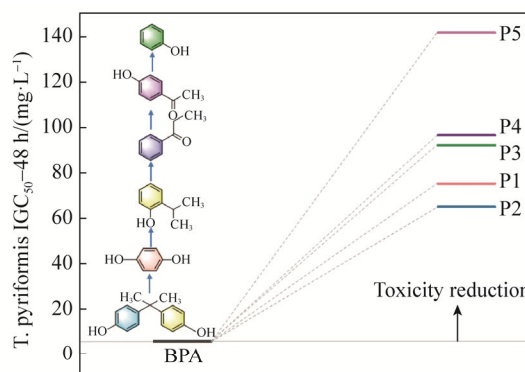
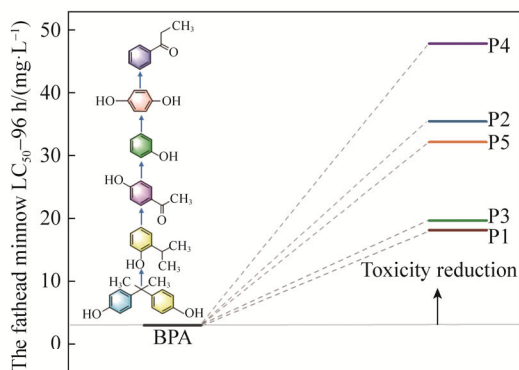
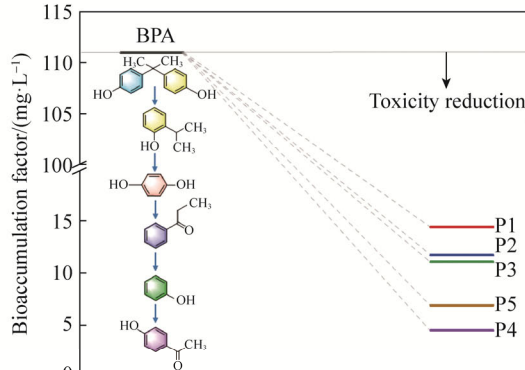
浓度($\text{LC}_{50-48\text{ h}}$)为 $1.73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 属于有毒污染物, BPA 降解的中间产物 P1、P2、P3、P4 和 P5 对大型水蚤的 $\text{LC}_{50-48\text{ h}}$ 分别提高到 5.99、12.9、9.80、 $12.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其远高于 BPA 所需的质量浓度, 这进一步说明了 BPA 在经过 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光

催化后其毒性效应大大降低。由图 9b 和图 9c 可见, BPA 对 *Tetrahymena pyriformis* (T. pyriformis) 的半数生长抑制浓度($\text{IGC}_{50-48\text{ h}}$)以及对黑呆头鱼的半致死浓度($\text{LC}_{50-96\text{ h}}$)也明显低于中间产物, 说明 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降解 BPA 能够有效地降低其急性毒性。同时通过分析生物积累因子(有毒化学物质), 进一步预测其潜在毒性变化。如图 9d 所示, 发现 BPA 降解中间产物的生物积累因子均低于 BPA, 上述毒性分析结果表明, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs-TiO}_2$ 光催化降解 BPA 过程中虽然产生了中间产物, 但经过降解后 BPA 的急性毒性和生物积累因子均有所降低。

表 1 液相色谱检测到 BPA 的主要中间产物

Table 1 Main intermediates of BPA were detected by liquid chromatography

Serial number	Appearance time/min	Name
P1	2.3	2-isopropyl phenol
P2	3.2	Hydroquinone
P3	4.2	Propiophenone
P4	5.7	4-hydroxyacetophenone
P5	7.5	Phenol

(a) Effects of BPA and its intermediates on $\text{LC}_{50-48\text{ h}}$ of daphnia magna(b) Effects of BPA and its intermediates on $\text{IGC}_{50-48\text{ h}}$ of T. pyriformis(c) Effects of BPA and its intermediates on $\text{LC}_{50-96\text{ h}}$ of fathead minnow

(d) Effects of BPA and its intermediates on bioaccumulation factor

图 9 BPA 及其中间产物的毒性分析

Fig. 9 Toxicity analysis of BPA and its intermediates

2.6 反应机理

根据主要降解物质及反应中间产物, 对 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 光催化降解 BPA 的机理进行了分析, 如图 10 所示。由图 10 可见, CDs 的 π 轨道与 TiO_2 的导带之间存在电子耦合现象, 形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 键, 电子可以通过界面化学键从 TiO_2 导带经 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 键迅速转移到复合催化剂表面, 并与溶解氧反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。价带上的空穴可以直接与有机分子反应或形成羟基自由基, 羟基自由基随后氧化有机分子。此外, 导带上的光生电子还可能将负载的 Fe^{3+} 原位

还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与溶解氧反应生成 Fe^{3+} 和 $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 微循环对光生电子进行了有效传递和转移, 反应过程如下:

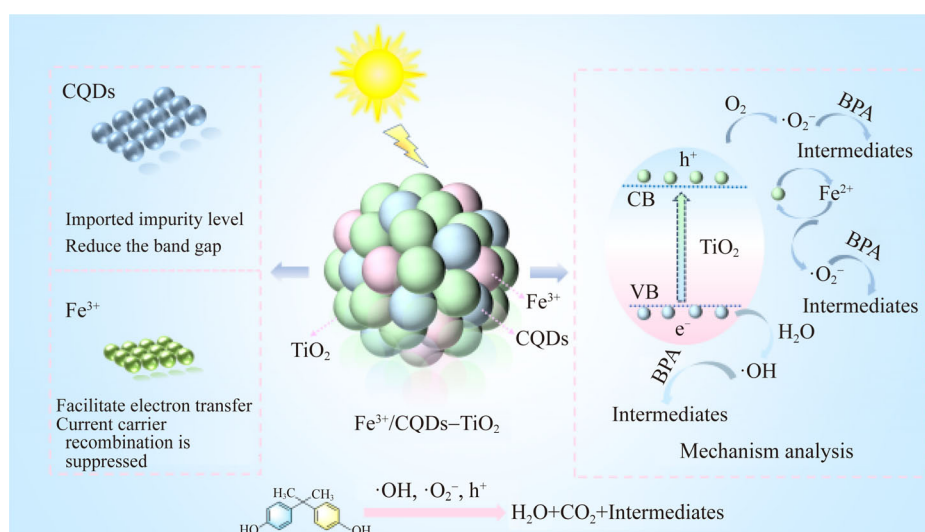
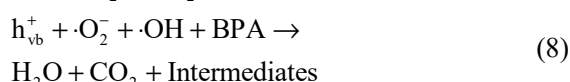


图 10 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 催化剂的光催化机理

Fig. 10 Photocatalytic mechanism of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ catalyst

3 结论

1) 通过溶胶-凝胶法成功制备具有可见光响应的 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 复合材料, 其中, CDs 与 Fe^{3+} 的最佳负载比例分别为 1.5% 与 0.5%。

2) $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 光催化降解 BPA 最佳反应条件如下: $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 投加量为 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 值为 3 时, BPA 降解效率可达到 92.5%。 $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 降解 BPA 光催化反应符合一级反应动力学方程, 速率常数是 TiO_2 的 10.02 倍, 是 $\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 的 2.01 倍。

3) $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 光催化降解 BPA 的主要活性物种为 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 光催化反应中间产物毒性随反应时间逐渐消减。

4) 循环利用实验表明, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ 具有良好的稳定性, 经过 7 次循环实验后降解率仅下降了 6.8%, 具有良好的稳定性及循环利用能力。

参考文献:

- [1] TRAN N H, REINHARD M, GIN K Y H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—A review[J]. Water Res, 2018, 133: 182–207.
- [2] HUANG Y Q, WONG C K C, ZHENG J S, et al. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts[J]. Environ Int, 2012, 42: 91–99.
- [3] O'CONNOR J C, CHAPIN R E. Critical evaluation of observed adverse effects of endocrine active substances on reproduction and development, the immune system, and the nervous system[J]. Pure Appl Chem, 2003, 75(11/12): 2099–2123.
- [4] CIMMINO I, FIORY F, PERRUOLO G, et al. Potential mechanisms of bisphenol A (BPA) contributing to human disease[J]. Int J Mol Sci, 2020, 21(16): 5761.
- [5] WANG Z J, SUN P Z, LI Y X, et al. Reactive nitrogen species mediated degradation of estrogenic disrupting chemicals by biochar/monochloramine in buffered water and synthetic hydrolyzed urine[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(21): 12688–12696.
- [6] BASILE T, PETRELLA A, PETRELLA M, et al. Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: An EU perspective[J]. Ind Eng Chem

- Res, 2011, 50(14): 8389–8401.
- [7] ZHAO Z, SHEN B X, HU Z Z, et al. Recycling of spent alkaline Zn–Mn batteries directly: Combination with TiO_2 to construct a novel Z-scheme photocatalytic system[J]. J Hazard Mater, 2020, 400: 123236.
- [8] KUMAR A, KHAN M, FANG L P, et al. Visible-light-driven $\text{N-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic nanophotocatalysts: Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of PPCPs[J]. J Hazard Mater, 2019, 370: 108–116.
- [9] WANG J, GAO M M, HO G W. Bidentate-complex-derived TiO_2 /carbon dot photocatalysts: *In situ* synthesis, versatile heterostructures, and enhanced H_2 evolution[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(16): 5703–5709.
- [10] WANG F L, WU Y L, WANG Y F, et al. Construction of novel Z-scheme nitrogen-doped carbon dots/ $\{001\}$ TiO_2 nanosheet photocatalysts for broad-spectrum-driven diclofenac degradation: Mechanism insight, products and effects of natural water matrices[J]. Chem Eng J, 2019, 356: 857–868.
- [11] ALIYEVA H, GUREL A, NOWAK S, et al. Photo-anodes based on TiO_2 and carbon dots for photo-electrocatalytic measurements[J]. Mater Lett, 2019, 250: 119–122.
- [12] ZHANG S, ZOU Y T, CHEN Z S, et al. Visible-light-driven activation of persulfate by $\text{RGO/g-C}_3\text{N}_4$ composites for degradation of BPA in wastewater[J]. J Inorg Mater, 2019: 101.
- [13] 陈桂华, 葛昌华, 潘富友, 等. 化学沉淀法制备纳米 Fe/TiO_2 及其光催化活性的研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 433–439.
CHEN Guihua, GE Changhua, PAN Fuyou, et al. J Synth Cryst, 2010, 39(2): 433–439.
- [14] XIANG Q J, LV K L, YU J G. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air[J]. Appl Catal B Environ, 2010, 96(3/4): 557–564.
- [15] YU H J, ZHAO Y F, ZHOU C, et al. Carbon quantum dots/ TiO_2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(10): 3344–3351.
- [16] LIU Y Z, ZHANG H Y, KE J, et al. 0D (MoS_2)/2D ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) heterojunctions in Z-scheme for enhanced photocatalytic and electrochemical hydrogen evolution[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 228: 64–74.
- [17] SHINDE S, MAJUMDAR P, SIL S, et al. Energy-inexpensive galvanic deposition of BiOI on electrodes and its conversion to 3D porous BiVO_4 -based photoanode[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(35): 18930–18945.
- [18] XIE Y B, ZHOU L M, HUANG C J, et al. Fabrication of nickel oxide-embedded titania nanotube array for redox capacitance application[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(10): 3643–3649.
- [19] CAO W, YUAN Y H, YANG C, et al. *In-situ* fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MIL-68}(\text{In})\text{-NH}_2$ heterojunction composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of ibuprofen[J]. Chem Eng J, 2020, 391: 123608.
- [20] 刘彩, 刘芳, 黄方, 等. 海藻基 CDs-Cu-TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2021, 36(11): 1154–1162.
LIU Cai, LIU Fang, HUANG Fang, et al. J Inorg Mater, 2021, 36(11): 1154–1162.
- [21] BAHRAMI M, NEZAMZADEH-EJHIEH A. Effect of the supported ZnO on clinoptilolite nano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution[J]. Mater Sci Semicond Process, 2015, 30: 275–284.
- [22] MOHAMED M A, ZAIN M F M, MINGGU L J, et al. Enhancement of visible light photocatalytic hydrogen evolution by bio-mimetic C-doped graphitic carbon nitride[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(26): 13098–13105.
- [23] HU X Y, FAN J, ZHANG K L, et al. Photocatalytic removal of organic pollutants in aqueous solution by $\text{Bi}_4\text{Nb}_x\text{Ta}_{(1-x)}\text{O}_8$ [J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1155–1160.
- [24] XU Y G, LIU J, XIE M, et al. Construction of novel CNT/LaVO_4 nanostructures for efficient antibiotic photodegradation[J]. Chem Eng J, 2019, 357: 487–497.
- [25] SAHU R S, SHIH Y H, CHEN W L. New insights of metal free 2D graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. J Hazard Mater, 2021, 402: 123509.
- [26] TANG Y, YIN X H, MU M M, et al. Anatase $\text{TiO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2020, 596: 124745.
- [27] AKPAN U G, HAMEED B H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. J Hazard Mater, 2009, 170(2/3): 520–529.
- [28] 陈煌辉, 陆帅帅, 刘亚男, 等. 超分散钻修饰多孔石墨相氮化碳光催化处理水中双酚 A[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1992–2002.
CHEN Huanghui, LU Shuaishuai, LIU Yanan, et al. Environ Chem, 2023, 42(6): 1992–2002.
- [29] DING J F, LU S H, SHEN L L, et al. Enhanced photocatalytic reduction for the dechlorination of 2-chlorodibenzo-p-dioxin by high-performance $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiO}$ heterojunction composites under ultraviolet-visible light illumination[J]. J Hazard Mater, 2020, 384: 121255.
- [30] LI W J, LI D Z, LIN Y M. Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl orange on TiO_2 [J]. J Phys Chem C Nanomater Interfaces, 2012, 116(5): 3552–3560.
- [31] 罗伟, 冯晓青, 黄影, 等. 微波水热合成花球状 BiOCl 光催化降解甲硝唑[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1545–1554.
LUO Wei, FENG Xiaoqing, HUANG Ying, et al. China Environ Sci, 2020, 40(4): 1545–1554.
- [32] 罗璇, 易子铭, 谢金伶, 等. 硼氮共掺杂多孔碳活化过硫酸盐降解罗丹明 B 性能和机制[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 1–12.
- [33] 吴瞳, 顾佳玉, 彭晨, 等. 石墨相氮化碳同质结光催化处理水中双酚 A[J]. 中国环境科学, 2021, 41(7): 3255–3265.
WU Tong, GU Jiayu, PENG Chen, et al. China Environ Sci, 2021, 41(7): 3255–3265.

Microstructure Regulation of TiO_2 Doped with Fe^{3+} and Carbon Dots and Photocatalytic Degradation of BPA Under Visible Light Irradiation

GAO Bo¹, SHI Huanxin¹, XUE Yiran¹, CHEN Ning¹, XING Yulu¹, ZHANG Liuke¹, ZHAO Xuan²,
MA Bingrui¹, ZHAO Baoxiu¹, LIU Jie¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130119, China)

Extended Abstract

Introduction Environmental pollution caused by personal care products and synthetic substances become worse. Bisphenol A (BPA) as a type of endocrine disrupting chemical is detected in water, soil, air, urban waste and food. BPA is difficult to be removed from water body due to its strong biological toxicity and environmental persistence, so it is beneficial to designing the related efficient treatments. At present, main methods removing BPA include adsorption, nanofiltration, photochemical oxidation and electrochemical oxidation, in which photocatalytic oxidation technology has received much attention. TiO_2 is extensively investigated due to its advantages. Although TiO_2 has an excellent photocatalytic performance, it has significant drawbacks, such as low visible light utilization and easy recombination of photo generated carriers. Loading is an effective method to improve photocatalytic capability. In this paper, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ composite photocatalyst was prepared by a sol-gel method.

Methods For the preparation of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ catalyst, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, anhydrous ethanol and acetic acid were mixed under stirring to obtain a transparent solution. CDs and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were added into the solution under stirring until forming a gel. The gel was heated in an oven at 70°C to obtain yellow particles. The particles were ground into the finer particles and calcined in a muffle furnace at 300°C for 4.5 h, hence obtaining $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$. The photocatalytic performance of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ was analyzed with BPA as a target pollutant. $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ was added into BPA aqueous solution, stirred in a dark environment for 20 min to achieve adsorption equilibrium. The photocatalytic reaction occurred after turning on an Xenon lamp. The concentrations of samples taken at regular intervals were determined by the HPLC method. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS) and electrochemical method.

Results and discussion Compared with TiO_2 , the absorption spectra of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ range to visible light zone and photoinduced electrons transfer quickly through interface chemical bonds, indicating that the co-doping of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}$ boosts a photocatalytic efficiency. The degradation efficiency of BPA can be 92.8% after 120 min with $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ at a loading ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}$ of 0.5% or 1.5%. $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ has a satisfied stable and reusable performance for 86% BPA, which is still degraded after 7 cycles. The photocatalytic degradation process of BPA with $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ follows the first-order kinetic equation, and the reaction rate constant is 0.02216 min^{-1} . Based on the results of free radical capture experiments, the holes are the dominant species for BPA degradation, and the toxicity of the intermediates decreases, which is simulated by Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T). The mechanism of $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ photocatalytic degradation of BPA was analyzed based on main degradation substances and dominant intermediates. There is an electron coupling phenomenon between the orbital and the conduction band of TiO_2 , forming $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ bonds. Electrons can quickly transfer from the TiO_2 conduction band through $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ bonds at the interface to the surface of the composite catalyst, and react with dissolved oxygen to generate $\cdot\text{O}_2^-$. The holes on the valence band can directly react with organic molecules or form hydroxyl radicals, which almost decompose organic molecules. In addition, the photogenerated electrons on the conduction band also reduce the loaded Fe^{3+} in-situ to Fe^{2+} , which reacts with dissolved oxygen to generate Fe^{3+} and $\cdot\text{O}_2^-$. The $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ microcirculation effectively transfers photogenerated electrons.

Conclusions The co-modification of Fe^{3+} and CDs widened the spectral response range of TiO_2 , and formed interface chemical bonds that provided channels for photoelectron transfer, suppressing carrier recombination and improving photocatalytic efficiency. When the loading amounts of Fe^{3+} and CDs were 0.5% and 1.5%, respectively, the composite material had the optimum degradation performance. In the presence of visible light, the degradation efficiency of BPA could reach 92.8% after 120 min. After 7 cycles, $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ still performed well and degradation efficiency was 86%. $\text{Fe}^{3+}/\text{CDs}-\text{TiO}_2$ photocatalytic reaction of BPA followed the first-order reaction kinetic equation, with a reaction rate constant of 0.02216 min^{-1} . According to the results of free radical capture experiments, the holes were the main species for the degradation of BPA, and the toxicity of the photocatalytic degradation products gradually decreased.

Keywords titanium dioxide doped with iron and carbon dots; photocatalytic degradation; bisphenol A