CDs/TiO₂纳米复合材料吸光度依赖的 光催化活性研究

李昱璇,张 蕾,孙明烨*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2025年1月13日; 录用日期: 2025年2月11日; 发布日期: 2025年2月20日

摘要

本文采用水热法合成了具有不同吸光度的碳点(CDs),研究CDs吸光度对CDs/TiO2纳米复合材料光催化 活性的影响。利用透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、X射线光电子能谱仪对CDs/TiO2纳米复合 材料的结构、形貌和化学组成进行了表征,并在太阳光照射下以RhB水溶液为模拟污染物,监测CDs/TiO2 纳米复合材料对RhB的降解情况。结果表明,改变CDs的吸收度可以影响TiO2的光催化性能,来自碳核 的本征吸收有助于提升光催化活性,而来自表面态的长拖尾吸收不利于光催化。此外,CDs的吸附量可 以很大程度上影响染料降解效率。

关键词

碳点,TiO2,光催化

Absorbance-Dependent Photocatalytic Activity of CDs/TiO₂ Nanocomposites

Yuxuan Li, Lei Zhang, Mingye Sun*

College of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: Jan. 13th, 2025; accepted: Feb. 11th, 2025; published: Feb. 20th, 2025

Abstract

In this paper, carbon dots (CDs) with different absorbances are synthesized by hydrothermal method, and the effect of the absorbance of CDs on the photocatalytic activity of CDs/TiO₂ nanocomposites is studied. The structure, morphology and chemical composition of CDs/TiO₂ nanocomposites are

*通讯作者。

characterized by transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometer and X-ray photoelectron spectrometer. The degradation of Rh B by CDs/TiO_2 nanocomposites is monitored by using Rh B aqueous solution as a simulated pollutant under sunlight irradiation. The results show that changing the absorption of CDs can affect the photocatalytic performance of TiO₂. The intrinsic absorption from carbon nuclei can improve photocatalytic activity, but the long-trailing absorption from surface states is not conducive to photocatalysis. In addition, the adsorption amount of CDs can greatly affect the degradation efficiency of dyes.

Keywords

CDs, TiO₂, Photocatalytic

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

近年来,随着工业化和社会的快速发展,人类正面临着日益严峻的环境污染挑战,尤其是水体资源 污染。由于工业废水、生活污水和农业方面污染等多种来源的水体排放,许多河流、湖泊和近海水域的 水质急剧恶化。这些污染物中包括重金属、有机物、病原微生物等有害物质,对人类健康和水生态系统 构成严重威胁。因此,污染物的高效去除或降解已经成为污染治理和环境修复的研究热点。在物理吸附、 混凝、生物降解等多种传统策略中,光催化技术是一种引人注目的环境修复与能量转换相结合的技术, 它将取之不尽的太阳能转化为化学能,将污染物降解为更良性的产物,且不会产生二次污染[1]。金属氧 化物(二氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化铜等)由于具有稳定、安全、无毒的理化性质,在光催化技术领域 中作为主要催化剂被广泛使用[2]。其中,TiO₂是最常用的半导体金属氧化物之一,具有成本低、易于合 成和毒性低等优点,是优异的光催化材料[3]。但是,TiO₂也存在两大缺点:(1)禁带宽度较大(3.2 eV), 使得其只能吸收处于紫外光区域的太阳光,而紫外光仅占太阳光的 3%~5%,导致其对太阳能的利用率太 低;(2) 受激发产生的光生电子 - 空穴复合率较高,限制了其光催化能力[4]。为了提高 TiO₂光催化效率, 目前报道了许多改性手段,包括金属掺杂[5]、非金属掺杂[6]、修饰贵金属[7]、用半导体调整其结构[8]或 与碳基材料[9]进行复合等。

碳基材料具有高比表面积、高的电导率、可调的光学性能、高表面吸附效率以及可控的结构等特点, 使得其改性的 TiO₂光催化剂的光催化效率均有显著提高。目前已改性过 TiO₂的碳基材料包括活性炭、石 墨烯、g-C₃N₄、碳纳米管、碳点[10]-[14]等。碳点(CDs)作为一种新型的碳基纳米材料,具有化学稳定性 好、低毒性、易于修饰以及良好的生物相容性等特点,最特别的在于其具有独特的上转换荧光特性以及 光电子转移特性[15],已被广泛应用于生物成像[16]、生物传感[17]、光电器件[18]、光催化[19]等领域。 与其他碳基材料一样,CDs 在用于改性 TiO₂以增强其光催化性能方面受到越来越多的关注。Han 等人[20] 采用水热法制备了红光发射 CDs 和 CDs/P25 异质结光催化剂,CDs 的宽吸收范围(200~700 nm)显著提升 了 P25 的可见光吸收能力。Mozdbar 等人[21]采用水热法制备了 CD/sTiO₂纳米复合材料,在可见光下降 解亚甲基蓝,具有较高吸收范围的 CDs-550/TiO₂纳米复合材料在可见光下的光催化降解效率更优异。Qu 等人[22]采用水热法制备了黄色荧光 CDs 和 CDs/TiO₂纳米管复合材料,发现在 TiO₂纳米管上沉积 CDs 可以明显拓宽 TiO₂纳米管的可见光吸收,提高其在紫外 - 可见光下光催化降解甲基橙的活性。目前的研 究大都是对比 CDs 改性前后 TiO₂的光催化性能,而关于 CDs 不同吸光度对 CDs/TiO₂纳米复合材料光催 化性能的影响的相关研究较少。基于以上考虑,本文以柠檬酸和尿素为反应前驱体,采用水热法合成了 具有不同吸光度的 CDs,并制备了一系列不同 CDs 吸附量的 CDs/TiO₂ 纳米复合光催化剂,研究该复合 材料对模拟污染物罗丹明 B (Rh B)的降解性能。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

柠檬酸(分析纯),辽宁泉瑞试剂有限公司;尿素(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;纳米二氧化钛(99.8%),阿拉丁试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(99.5%),阿拉丁试剂有限公司。

2.2. CDs 的制备

通过水热法改变反应溶剂中反应物浓度,制备具有不同吸光度的 CDs。将柠檬酸和尿素(质量比 1:2) 以 6、12、40、60、120 mg/mL 的浓度分别溶解在 25 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中,分别对应 CDs A、B、C、D、E 样品。将上述各混合溶液加入 40 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,再将高压釜转移到烘箱中,并在 160℃下保持 8 h。

2.3. CDs/TiO2纳米复合材料的制备

将 0.1 g 的 TiO₂分散在 10 mL 蒸馏水中, CDs 溶液稀释至相同浓度, 让二者在磁力搅拌下进行 2 h 充分复合。结束后对所得复合溶液进行 12,000 rpm 的离心,并用蒸馏水清洗,除去未吸附的 CDs,直至上清液无荧光。最后将清洗过的复合材料分散在 30 mL 蒸馏水中进行超声处理,单次超声时间 10 min,超声次数从 0 至 5,以改变 CDs 在 TiO₂上的吸附量,分别对应 CO、1、2、3、4、5,然后离心、烘干,制得 CDs/TiO₂纳米复合材料。

2.4. CDs/TiO₂纳米复合材料的表征

采用 UV-5500PC 紫外 - 可见分光光度计对所制备 CDs 的吸收进行了研究;用 JEM-2100F 透射电子 显微镜观察了制备的 CDs/TiO₂纳米复合材料的尺寸、形貌和晶格特征;通过 Nicolet iS20 傅里叶变换红 外光谱仪测定合成样品上的表面官能团;利用 K Alpha X 射线光电子能谱仪对 CDs/TiO₂纳米复合材料的 化学组成进行了分析。

2.5. 光催化活性测量

在可见光下研究所制备样品对 Rh B 的光催化降解活性。将 25 mg 复合材料与 50 mL Rh B 水溶液(10 mg/L)混合,使其在遮光环境下搅拌 1 h,以达到吸附/脱附平衡。然后,维持搅拌并将溶液置于可见光照射下,每隔 10 min 进行取样,离心并保留上清液。使用 UV-5500PC 紫外 - 可见分光光度计测量 Rh B 特征吸收峰(554 nm)处的吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. CDs 的表征

图 1 展示了在不同条件下合成的 CDs 样品的紫外 - 可见吸收光谱,可以发现 CDs A-E 不管在紫外区 域还是可见光区域均具有强的吸收,并且对可见区的吸光度逐渐增强。其中,在 320~360 nm 范围内的吸 收峰归因于 C=O 键的 n-π*跃迁,而 400 和 500 nm 处的吸收峰归因于芳香结构中 C=N 的 n-π*跃迁[23], 500~700 nm 范围内的吸收一般认为是来自表面态跃迁。



Figure 1. The ultraviolet-visible absorption spectra of CDs 图 1. CDs 的紫外 - 可见吸收光谱

3.2. CDs/TiO2纳米复合材料的表征

采用透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱对复合材料的结构进行了表征。图 2(a)为 CDs/TiO₂ 的透射电子显微镜图像,图像显示 TiO₂ 表面上的小颗粒是 CDs,其与 TiO₂ 紧密结合,图 2(b)为高分辨图像,CDs 的尺寸在 5 nm 左右,可以明显观察到晶格条纹,其中 0.211 nm 和 0.350 nm 的晶格条纹间距分别归属于石墨碳的(100)晶面和纳米 TiO₂ 的(101)晶面。



Figure 2. (a) Transmission electron microscope images and (b) high-resolution images of CDs/TiO₂ nanocomposites 图 2. CDs/TiO₂ 纳米复合材料的(a) 透射电子显微镜图像和(b) 高分辨图像



Figure 3. The Fourier transform infrared spectroscopy of CDs/TiO₂ nanocomposites 图 3. CDs/TiO₂ 纳米复合材料的傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱来研究复合材料中存在的官能团和化学成分,如图 3 所示为 5 种 CDs/TiO₂ 纳米复合材料的傅里叶变换红外光谱,所有材料的吸收峰位置均相同,仅存在吸收峰强度略微不同的情况。其中位于 500~600 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 Ti-O 的伸缩振动,1151 cm⁻¹ 处发现的吸收峰对应于 Ti-O-Ti 键[24],表明了 TiO₂ 的存在。在 1500~1700 cm⁻¹范围的伸缩振动与 C=C、C=O、C=N、C-N 的存在有关。此外,在 3200~3600 cm⁻¹范围内的吸收峰归因于 CDs 表面的氨基(N-H)和羟基(O-H)基团[25]。氨基、羧基、羟基的存在使得 CDs 具有亲水性和稳定性,是其在水溶液中具有良好分散性能的原因。结果表明 CDs 与 TiO₂之间实现了有效的复合。



Figure 4. the X-ray photoelectron spectroscopy (a) full spectra and (b) details of CDs/TiO₂ nanocomposites 图 4. CDs/TiO₂ 纳米复合材料的 X 射线光电子能谱(a) 全谱和(b) 细节图



Figure 5. The high resolution (a) C 1s; (b) N 1s; (c) O 1s, and (d) Ti 2p spectra of CDs/TiO₂ nanocomposites 图 5. CDs/TiO₂ 纳米复合材料的高分辨(a) C 1s 谱; (b) N 1s 谱; (c) O 1s 谱和(d) Ti 2p 谱

为了进一步分析复合材料的化学组成和元素化学状态,对样品进行了 X 射线光电子能谱检测,如图 4 所示,为 5 种复合材料的全谱,包括 C、N、O 和 Ti 四种元素。其中,C 1s、N 1s、Ti 2p 和 O 1s 的结

合能分别为284.8 eV、398.4 eV、457.3 eV、529.1 eV。表明不仅存在含氧基团,而且还存在氨基,其中C和N元素的存在表明CDs存在于CDs/TiO2纳米复合材料的表面。

图 5 为 C 1s、N 1s、O 1s 和 Ti 2p 的高分辨谱。如图 5(a)所示, C 1s 的高分辨谱由三个峰组成, 283.3 eV、285.1 eV 和 287.2 eV 处的峰分别归属于 C-C/C = C、C-N/C-O 和 C = O/C = N [26]。图 5(b)显示了 N 1s 的高分辨谱, 三个峰包括吡啶氮(C = N-C, 397.8 eV~398.2 eV)、吡咯氮(C₂-NH, 398.5 eV~398.8 eV)和石 墨氮(N-C₃, 400.2 eV) [27]。图 5(c)为 O 1s 的高分辨谱, 528.2 eV、529.7 eV 和 531.8 eV 三个峰分别归属 于 Ti-O、C = O 和 C-O/C-OH。图 5(d)展示了 Ti 2p 的高分辨谱, 456.8 eV 和 462.5 eV 处的峰分别为 Ti 2p_{3/2}和 Ti 2p_{1/2}, 说明钛以 Ti⁴⁺形式存在[28]。结合傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱等图谱表征 说明 CDs 与 TiO₂ 成功复合。

3.3. 光催化活性表征



Figure 6. The degradation (a) rates and (b) kinetics curves of Rh B by CDs/TiO₂ nanocomposites; (c) ultraviolet-visible absorption spectra of Rh B after degradation by CDs C/TiO₂ nanocomposites; (d) histogram of degradation rates **图 6.** CDs/TiO₂ 纳米复合材料降解 Rh B 的(a) 降解率; (b) 动力学曲线; (c) CDs C/TiO₂ 纳米复合材料降解 Rh B 的紫 外 - 可见吸收光谱; (d) 降解率直方图

为了研究 CDs 的吸光度对 CDs/TiO₂ 纳米复合材料光催化活性的影响,采用具有不同吸光度的 CDs A-E 与 TiO₂进行复合,在太阳光照射下,以 Rh B 水溶液为模拟污染物,监测 Rh B 的紫外 - 可见吸收光 谱,以确定 CDs/TiO₂ 纳米复合光材料对 Rh B 的降解情况。CDs A-E/TiO₂ 纳米复合材料在太阳光下降解 Rh B 水溶液的光催化性能如图 6(a)所示,计算在太阳光下照射恒定时间间隔(C)后和照射前(C₀) Rh B 特

征吸收峰的强度比。此外,太阳光照射下复合材料降解 Rh B 的动力学曲线如图 6(b)所示,由方程 ln (Co/C) = kt 表示。结果表明,在 60 min 的太阳光照射下,所有 CDs/TiO2纳米复合材料降解效率均比 TiO2高,其中 CDs C/TiO2纳米复合材料的光催化性能最佳,其降解 Rh B 水溶液的紫外 - 可见吸收光谱如图 6(c) 所示,可以明显观察到 Rh B 的特征吸收峰迅速降低。另外,峰波长发生蓝移,是由于 Rh B 在降解过程中发生了脱乙基生成了中间产物[29]。图 6(d)展示了 Rh B 降解效率(%)的直方图,可以明显看到,从 CDs A/TiO2到 CDs C/TiO2,复合材料光催化性能逐渐提升,这归因于 CDs 内核对可见光的本征吸收能力的增强,而从 CDs C/TiO2到 CDs E/TiO2,复合材料的光催化性能却有降低的趋势,这可能是因为 CDs 进一步增强的可见光吸收主要是位于 500~700 nm 的长拖尾吸收,如图 1 所示,而这部分吸收通常来自表面的能量陷阱态,无法实现有效的载流子分离,甚至会影响碳核光生载流子的分离。

为了进一步探讨 CDs 对 TiO₂ 光催化活性的改性作用,研究了 CDs 吸附量的影响。值得注意的是, CDs 的吸附量可以很大程度上影响染料降解效率。采用超声震荡的方式控制 CDs 的吸附量,选取 CDs C/TiO₂纳米复合材料,对其进行超声处理 0~5 次,降解率和动力学曲线如图 7 所示。当超声处理 2 次时, 光催化降解 Rh B 效率最高,40 min 内降解率达到 94.76%,然而减少超声次数或继续增加超声次数均会 使降解效率降低。这表明 CDs 的吸附量存在最优值,适当的 CDs 吸附量可以显著改善 TiO₂ 的光催化性 能。CDs 吸附量过少会使复合材料对可见光吸收能力受限,过多的 CDs 吸附量会占据大量活性位点。因 此,CDs/TiO₂纳米复合材料中控制 CDs 的最佳吸附量是改善光催化降解 Rh B 的重要因素。



Figure 7. The degradation (a) rates and (b) kinetics curves of Rh B by CDs C/TiO₂ nanocomposites **图 7.** CDs C/TiO₂ 纳米复合材料降解 Rh B 的(a) 降解率和(b) 动力学曲线

4. 结论

本文研究了 CDs 吸光度对 CDs/TiO₂ 纳米复合材料光催化活性的影响。结果表明, CDs 的引入可有 效改善 TiO₂ 的光催化活性,并且随着 CDs 内核对可见区本征吸光度的提升,CDs/TiO₂ 纳米复合材料的 光催化性能逐渐提升。进一步提升 CDs 可见区吸光度,复合材料的光催化性能却有降低的趋势,可能是 因为 CDs 进一步增强的长拖尾吸收通常是来自表面的能量陷阱态,无法实现有效的载流子分离,甚至会 影响碳核光生载流子的分离。另外,适当的 CDs 吸附量可以显著改善 TiO₂ 的光催化性能,过少的吸附量 会限制复合材料对可见光的吸收,过多吸附量则会占据大量活性位点。

基金项目

此项工作得到了牡丹江师范学院科研项目(GP2021003),黑龙江省省属高等学校基本科研业务费项目 (1451ZD007)和黑龙江省自然科学基金联合基金培育项目(PL2024F024)的支持。

参考文献

- [1] Jin, Y., Tang, W., Wang, J., Ren, F., Chen, Z., Sun, Z., et al. (2023) Construction of Biomass Derived Carbon Quantum Dots Modified TiO₂ Photocatalysts with Superior Photocatalytic Activity for Methylene Blue Degradation. Journal of Alloys and Compounds, 932, Article 167627. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167627</u>
- [2] Lebedev, A., Anariba, F., Tan, J.C., Li, X. and Wu, P. (2018) A Review of Physiochemical and Photocatalytic Properties of Metal Oxides against *Escherichia coli*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **360**, 306-315. <u>https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.013</u>
- [3] Hui, K.C., Ang, W.L., Yahya, W.Z.N. and Sambudi, N.S. (2022) Effects of Nitrogen/Bismuth-Doping on the Photocatalyst Composite of Carbon Dots/Titanium Dioxide Nanoparticles (CDs/TNP) for Enhanced Visible Light-Driven Removal of Diclofenac. *Chemosphere*, 290, Article 133377. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133377</u>
- [4] Gómez, I.J., Díaz-Sánchez, M., Pizúrová, N., Zajíčková, L., Prashar, S. and Gómez-Ruiz, S. (2023) Crystalline F-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles Decorated with Graphene Quantum Dots for Improving the Photodegradation of Water Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **443**, Article 114875. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114875
- [5] Wu, Z., Wang, Y., Sun, L., Mao, Y., Wang, M. and Lin, C. (2014) An Ultrasound-Assisted Deposition of Nio Nanoparticles on TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 8223-8229. https://doi.org/10.1039/c4ta00850b
- [6] Li, J., Wu, X. and Liu, S. (2020) Fluorinated TiO₂ Hollow Photocatalysts for Photocatalytic Applications. *Acta Physico Chimica Sinica*, 37, Article 2009038. <u>https://doi.org/10.3866/pku.whxb202009038</u>
- [7] Ingram, D.B. and Linic, S. (2011) Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near the Semiconductor Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 5202-5205. <u>https://doi.org/10.1021/ja200086g</u>
- [8] Xiao, F., Miao, J., Wang, H., Yang, H., Chen, J. and Liu, B. (2014) Electrochemical Construction of Hierarchically Ordered CdSe-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays: Towards Versatile Photoelectrochemical Water Splitting and Photoredox Applications. *Nanoscale*, 6, 6727-6737. <u>https://doi.org/10.1039/c4nr01380h</u>
- [9] Zhang, N., Yang, M., Tang, Z. and Xu, Y. (2013) Toward Improving the Graphene-Semiconductor Composite Photoactivity via the Addition of Metal Ions as Generic Interfacial Mediator. ACS Nano, 8, 623-633. https://doi.org/10.1021/nn405242t
- [10] He, J., Chen, J., Liu, S., Lin, L., Zhang, Y., Xiao, S., *et al.* (2023) Activated Carbon Modified Titanium Dioxide/Bismuth Trioxide Adsorbent: One-Pot Synthesis, High Removal Efficiency of Organic Pollutants, and Good Recyclability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 648, 1034-1043. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.206</u>
- [11] Bokare, A., Chinnusamy, S. and Erogbogbo, F. (2021) TiO₂-Graphene Quantum Dots Nanocomposites for Photocatalysis in Energy and Biomedical Applications. *Catalysts*, **11**, Article 319. <u>https://doi.org/10.3390/catal11030319</u>
- [12] Li, W., Ma, Q., Wang, X., Chu, X., Wang, F., Wang, X., et al. (2020) Enhanced Photoresponse and Fast Charge Transfer: Three-Dimensional Macroporous G-C₃N₄/Go-TiO₂ Nanostructure for Hydrogen Evolution. Journal of Materials Chemistry A, 8, 19533-19543. <u>https://doi.org/10.1039/d0ta07178a</u>
- [13] Zhan, B., Liu, Y., Zhou, W., Li, S., Chen, Z., Stegmaier, T., *et al.* (2021) Multifunctional 3D Go/G-C₃N₄/TiO₂ Foam for Oil-Water Separation and Dye Adsorption. *Applied Surface Science*, **541**, Article 148638. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148638
- [14] Artar, E., Arvas, M.B., Gorduk, O., Gorduk, S. and Sahin, Y. (2023) Facile Synthesis Strategy for Phthalocyanine-Titanium Dioxide/Multi-Walled Carbon Nanotube/poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Ternary Composite Electrodes via One-Step Electrochemical Method for Supercapacitor Applications. *Synthetic Metals*, 297, Article 117401. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117401
- [15] Liu, X., Yang, Y., Li, H., Yang, Z. and Fang, Y. (2021) Visible Light Degradation of Tetracycline Using Oxygen-Rich Titanium Dioxide Nanosheets Decorated by Carbon Quantum Dots. *Chemical Engineering Journal*, 408, Article 127259. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127259</u>
- [16] Zhang, J. and Yu, S. (2016) Carbon Dots: Large-Scale Synthesis, Sensing and Bioimaging. *Materials Today*, 19, 382-393. <u>https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.008</u>
- [17] Sun, X. and Lei, Y. (2017) Fluorescent Carbon Dots and Their Sensing Applications. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 89, 163-180. <u>https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.001</u>
- [18] Paulo, S., Palomares, E. and Martinez-Ferrero, E. (2016) Graphene and Carbon Quantum Dot-Based Materials in Photovoltaic Devices: From Synthesis to Applications. *Nanomaterials*, 6, Article 157. <u>https://doi.org/10.3390/nano6090157</u>
- [19] Sharma, S., Dutta, V., Singh, P., Raizada, P., Rahmani-Sani, A., Hosseini-Bandegharaei, A., et al. (2019) Carbon Quantum Dot Supported Semiconductor Photocatalysts for Efficient Degradation of Organic Pollutants in Water: A Review.

Journal of Cleaner Production, 228, 755-769. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.292

- [20] Han, J., Han, Z., Da, X., Yang, Z., Zhang, D., Hong, R., et al. (2021) Preparation and Photocatalytic Activity of Red Light-Emitting Carbon Dots/p25 Heterojunction Photocatalyst with Ultra-Wide Absorption Spectrum. Materials Research Express, 8, Article 025002. <u>https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdf81</u>
- [21] Mozdbar, A., Nouralishahi, A., Fatemi, S. and Talatori, F.S. (2023) The Impact of Carbon Quantum Dots (CQDs) on the Photocatalytic Activity of TiO₂ under UV and Visible Light. *Journal of Water Process Engineering*, **51**, Article 103465. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103465
- [22] Qu, A., Xie, H., Xu, X., Zhang, Y., Wen, S. and Cui, Y. (2016) High Quantum Yield Graphene Quantum Dots Decorated TiO₂ Nanotubes for Enhancing Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **375**, 230-241. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.077
- [23] Sun, X., Li, H., Ou, N., Lyu, B., Gui, B., Tian, S., et al. (2019) Visible-Light Driven TiO₂ Photocatalyst Coated with Graphene Quantum Dots of Tunable Nitrogen Doping. *Molecules*, 24, Article 344. https://doi.org/10.3390/molecules24020344
- [24] Rawat, J., Sharma, H. and Dwivedi, C. (2024) Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Quantum Dots and Their Integration with TiO₂ Nanotubes for Enhanced Photocatalytic Degradation. *Diamond and Related Materials*, **144**, Article 111050. <u>https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111050</u>
- [25] Nouralishahi, A., Mortazavi, Y., Khodadadi, A.A., Choolaei, M., Thompson, L.T. and Horri, B.A. (2019) Characteristics and Performance of Urea Modified Pt-MWCNTs for Electro-Oxidation of Methanol. *Applied Surface Science*, 467, 335-344. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.126</u>
- [26] Sui, Y., Wu, L., Zhong, S. and Liu, Q. (2019) Carbon Quantum Dots/TiO₂ Nanosheets with Dominant (001) Facets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, 480, 810-816. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.028</u>
- [27] Martins, N.C.T., Ângelo, J., Girão, A.V., Trindade, T., Andrade, L. and Mendes, A. (2016) N-Doped Carbon Quantum Dots/TiO₂ Composite with Improved Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 67-74. <u>https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.016</u>
- [28] Deng, Y., Chen, M., Chen, G., Zou, W., Zhao, Y., Zhang, H., et al. (2021) Visible-Ultraviolet Upconversion Carbon Quantum Dots for Enhancement of the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide. ACS Omega, 6, 4247-4254. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05182
- [29] Sun, M., Qu, S., Ji, W., Jing, P., Li, D., Qin, L., et al. (2015) Towards Efficient Photoinduced Charge Separation in Carbon Nanodots and TiO₂ Composites in the Visible Region. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 7966-7971. <u>https://doi.org/10.1039/c5cp00444f</u>