



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202110017 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

赵岳, 鲁雅梅, 孙远博, 等. CQDs/g-C₃N₄ 的制备及其光催化降解四环素性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1199-1207. [ZHAO Yue, LU Yamei, SUN Yuanbo, et al. Synthesis of CQDs/g-C₃N₄ for visible light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1199-1207.]

CQDs/g-C₃N₄ 的制备及其光催化降解四环素性能

赵岳¹, 鲁雅梅², 孙远博¹, 冯威^{1,✉}

1. 吉林大学新能源与环境学院, 长春 130021; 2. 长春市城市科学研究所, 长春 130021

摘要 以三聚氰胺为原料, 通过煅烧制得石墨相氮化碳 (g-C₃N₄), 以柠檬酸和尿素作为碳量子点 (CQDs) 的碳源, 采用水热法制备出 CQDs/g-C₃N₄ 复合光催化材料。通过 FESEM、FETEM、XRD、XPS、UV-vis 对材料的形貌结构进行了表征, 研究了其在可见光下降解盐酸四环素性能和机制。结果表明, CQDs 的负载增强了材料的可见光吸收, 提高了材料的光催化活性。在催化剂的投放量为 0.3 g, pH=7 的最适光催化反应条件下, 光照 110 min 后, CQDs/g-C₃N₄ 复合材料对盐酸四环素的降解率达到 99%。此外, CQDs/g-C₃N₄ 复合材料具有较高的稳定性和可重复利用性。CQDs/g-C₃N₄ 复合材料光催化反应是由·OH 与 h⁺ 主导的, CQDs 的引入提高了载流子迁移和分离效率, 从而提高了材料光催化降解盐酸四环素效率。

关键词 碳量子点; 石墨相氮化碳; 光催化材料; 光催化机制

石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 是一种类石墨烯层状二维结构的聚合物半导体, 其内部七嗪环结构单元使其具有较高的化学和热稳定性, 较低的带隙能量使其可有效吸收可见光^[1-2], 这些特性使 g-C₃N₄ 成为具有较好应用前景的光催化材料。但在实际研究中发现, g-C₃N₄ 存在光生电子与空穴易于复合、比表面积小等不足^[3], 这在一定程度上限制了其光催化活性。研究人员通过将其与其他半导体材料复合^[4]、助催化剂修饰^[5]、染料敏化^[6]、形貌结构优化^[7] 等方法, 提高 g-C₃N₄ 的可见光吸收能力和载流子迁移与分离效率, 从而加强其催化效果。

利用碳量子点 (CQDs) 负载修饰半导体光催化剂, 可以提高光的利用率和催化效率^[8-9]。CQDs 本身具有良好的导电性, 既可以作为电子供体也可以作为电子受体^[10], 有利于光生电子的快速迁移。此外, 由于 CQDs 光化学稳定性高, 具有上转换性等特有光学性质^[11]。HU 等^[12] 制备了 CQDs/BiOCOOH/ucCN 光催化剂, 构建 Z 型电荷转移机制, 引入 CQDs 作为电子穿梭桥, 从而提高了磺胺噻唑降解率。因此, 将 CQDs 引入 g-C₃N₄, 二者之间以 π-π 键相连^[13], 形成异质结结构, 可有效抑制载流子空穴复合效率, 从而增强材料的光催化活性。

本研究基于 g-C₃N₄ 与 CQDs 的结构和性能特点, 采用水热法制备了 CQDs 与 g-C₃N₄ 质量比为 10% 的 CQDs/g-C₃N₄ 复合光催化材料, 且将其用于盐酸四环素的光催化降解, 通过 FESEM、FETEM、XRD、XPS 以及 UV-vis 等方法表征了催化剂形貌和结构变化, 并考察了该催化剂在可见光下对盐酸四环素的降解效果, 进一步探究了 CQDs/g-C₃N₄ 复合材料的光催化机制。

收稿日期: 2021-10-11; 录用日期: 2022-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61774073)

第一作者: 赵岳 (1995—), 女, 硕士研究生, 2395272186@qq.com; ✉通信作者: 冯威 (1972—), 男, 博士, 教授, weifeng@jlu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

所用试剂：三聚氰胺 ($C_3H_6N_6$)、柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、尿素 (CH_4N_2O)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, C_3H_7NO)、盐酸四环素 ($C_{22}H_{25}ClN_2O_8$)、无水乙醇 (C_2H_5OH)、氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 和盐酸 (HCl) 均为分析纯；所有实验用水均为超纯水。

所用仪器包括：XL-30 ESEM FEG 型场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 有限公司)；Tecnai G2 20 型场发射透射电子显微镜 (美国 FEI 有限公司)；BRUCKR D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪 (德国布鲁克公司)；ESC ALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo 公司)；UV3600 型紫外-可见近红外分光光度计 (日本岛津公司)；CHI1660C 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司)。

1.2 $g-C_3N_4$ 的制备

在槽型坩埚中放入适量三聚氰胺粉末，并将其置于管式炉内，以 $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率向管内通 5 min 氮气排净空气。随后，设置管式炉升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，煅烧 6 h 后得到 $g-C_3N_4$ 样品，随炉自然冷却至室温，取出后研磨成粉末。将制备的 $g-C_3N_4$ 样品与适量的无水乙醇混合均匀，放入超声波仪器中，将剥离后的样品放在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干备用。

1.3 CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品制备

称取 1 g 制备的 $g-C_3N_4$ 样品，溶于 10 mL DMF 中，同时称取适量柠檬酸和尿素调整 CQDs 与 $g-C_3N_4$ 的质量百分比为 10%，将其加入上述溶液，搅拌至其完全溶解。将混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中，在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温反应 4 h 后自然冷却至室温。冷却后取出样品离心 15 min，用无水乙醇反复洗涤 3 次， $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干得到 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品。

1.4 光催化实验

选用 300 W 氙灯 (400~800 nm) 作为可见光光源。配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸四环素水溶液，溶液 pH 用 HCl 和 NaOH 水溶液进行调节。称取 $g-C_3N_4$ 和 CQDs/ $g-C_3N_4$ 催化剂分散于 250 mL 盐酸四环素水溶液中，在避光状态下以 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 10 min 进行吸附。随后打开氙灯光源，每隔 10 min 取样 2.5 mL，将所取样品用 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 针式过滤器过滤，最后用紫外-可见分光光度计测定所得滤液吸光度值，计算盐酸四环素的降解率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

由图 1 可以看出， $g-C_3N_4$ 样品在 2θ 为 12.94° 和 27.59° 处出现的特征衍射峰，分别对应 $g-C_3N_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面^[14]。这说明样品为纯相 $g-C_3N_4$ 。其中 (100) 晶面与 $g-C_3N_4$ 面内三嗪基基团相对应，(002) 晶面与芳香环层间堆积相对应^[15]。负载 CQDs 的复合材料中同样出现了对应的特征衍射峰，无其他明显杂峰。复合材料中由于 CQDs 的引入，衍射峰半峰宽增加且发生红移，晶粒尺寸减小，衍射峰强度减弱。这说明样品结晶度降低，但变化幅度并不明显。由此可以看出，碳量子点的负载对氮化碳本身的结构影响不大。

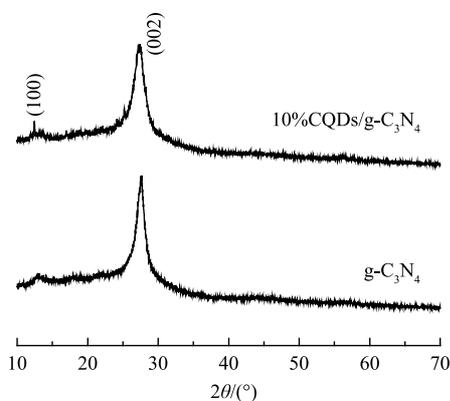


图 1 纯 $g-C_3N_4$ 以及 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of pure $g-C_3N_4$ and 10% CQDs/ $g-C_3N_4$

由图2可以看出, g-C₃N₄基材料呈现出类石墨层状堆叠, 具有不规则分布无定型团聚特征。与纯g-C₃N₄相比, 负载CQDs的样品形貌未发生明显改变, CQDs的引入使得材料表面更加粗糙, 团聚颗粒粒径变小。图2(c)和图2(d)分别为g-C₃N₄和10%CQDs/g-C₃N₄的EDS的表征结果。纯g-C₃N₄和10%CQDs/g-C₃N₄材料中都只含有C、N 2种元素, 说明制备的样品具有较高的纯度。

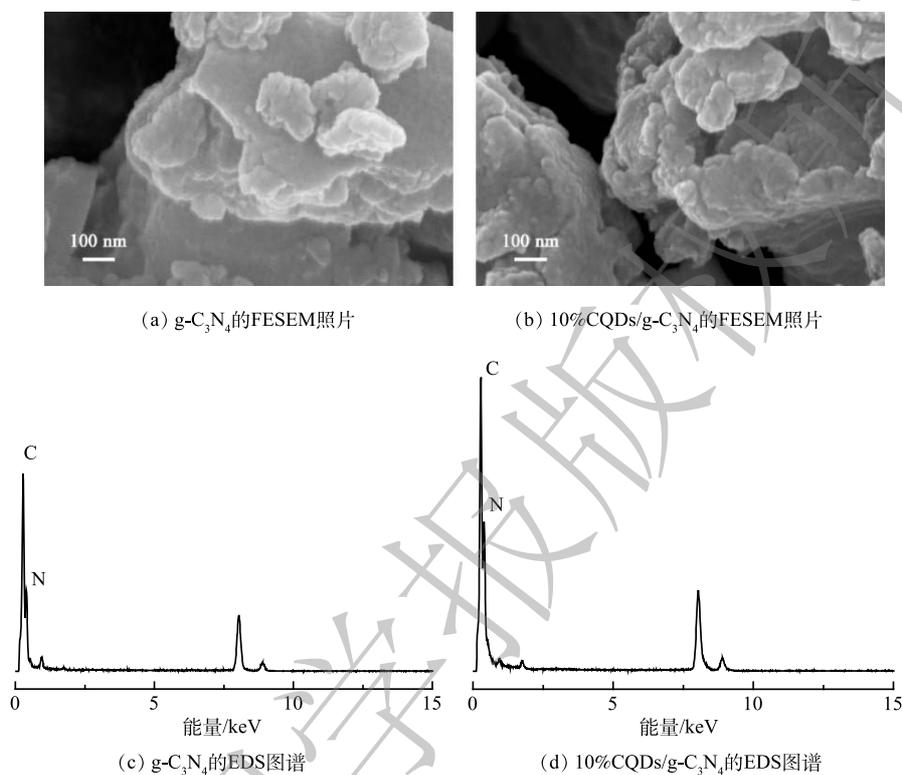


图2 g-C₃N₄和10%CQDs/g-C₃N₄的FESEM和EDS图谱

Fig. 2 FESEM and EDS images of g-C₃N₄ and 10%CQDs/g-C₃N₄

为进一步探究材料形貌变化, 对纯g-C₃N₄和10%CQDs/g-C₃N₄样品进行了FETEM表征。在图3(a)中可以清晰地观察到g-C₃N₄样品的层状结构。这进一步证明g-C₃N₄为二维薄纳米片, 表面相对光滑。由图3(b)可以看到, 10%CQDs/g-C₃N₄表面可以明显观察到量子点分布。这说明量子点的成功负载。与纯g-C₃N₄相比, CQDs的负载并未明显改变材料形貌。由图3(c)可以看到, 10%CQDs/g-C₃N₄样品表面量子点粒径为4~5 nm。

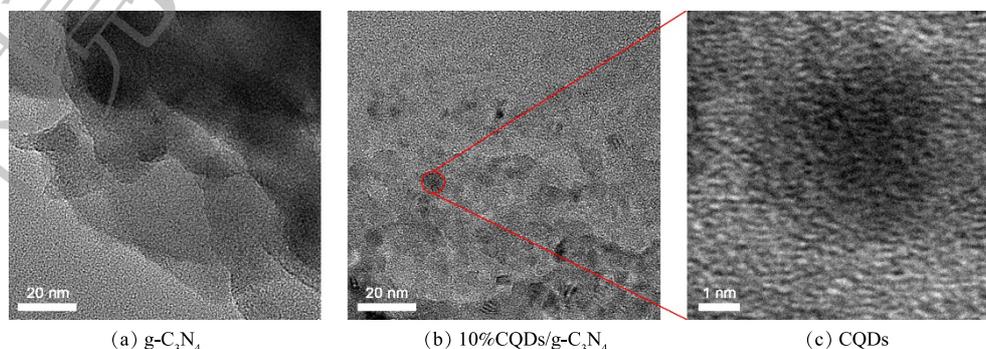


图3 FETEM图谱g-C₃N₄、10%CQDs/g-C₃N₄、CQDs

Fig. 3 FETEM images of g-C₃N₄, 10%CQDs/g-C₃N₄, CQDs

为确定样品表面各元素化学状态变化情况,对纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品进行了 XPS 分析。由图 4(a) 可见,纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品图谱中含有明显的 C1s 和 N1s 的信号峰。这说明样品由 C、N 元素组成。由图 4(b) 可以看出,10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在 284.61 eV 和 288.42 eV 处的信号峰分别对应 N—C=N 和 C=C 键作用。与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,在 286.22 eV 处出现的信号峰对应 CQDs 中的 sp_2 杂化碳,说明 CQDs 已成功被负载^[16-17]。由图 4(c) 可见,在 398.40、399.5 和 400.55 eV 处的信号峰分别对应 C=N—C、N—(C)₃ 和 C—N—H 键^[18]。负载 CQDs 后,C=N—C 键峰面积增加,说明 CQDs 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 二者之间存在化学相互作用^[19],导致碳氮共轭 π 键强度增加。

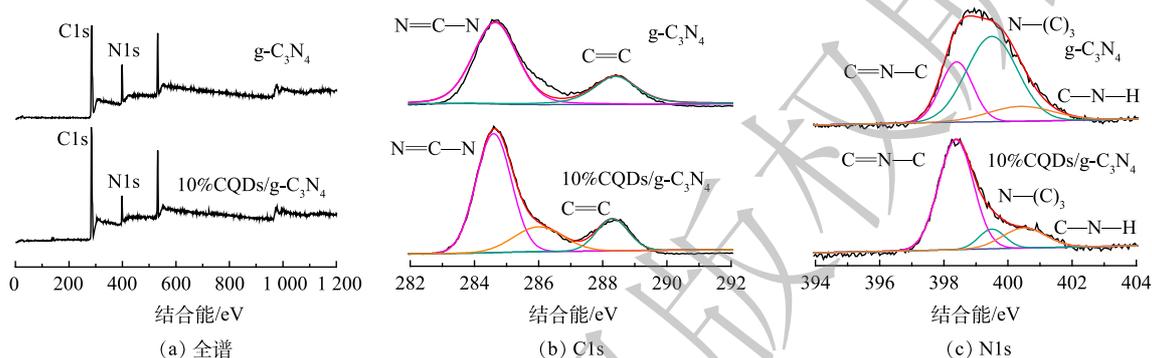


图 4 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

采用紫外-可见漫反射光谱图进一步探究了 CQDs 的引入对催化材料的光学性质的影响。由图 5(a) 中可以看出,与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料相比,10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光波长范围内表现出了较强的光吸收特性,复合材料的吸收带边向可见光区发生了红移。这说明碳量子点的引入增强了材料的可见光吸收响应^[20]。根据 Kubelka-Munk 公式,作如图 5(b) 所示切线图,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度分别为 2.55 eV 和 2.36 eV。由此可见,CQDs 的掺杂使材料的禁带宽度变低,有利于光催化反应中电子的迁移和分离,提高了材料光催化活性。

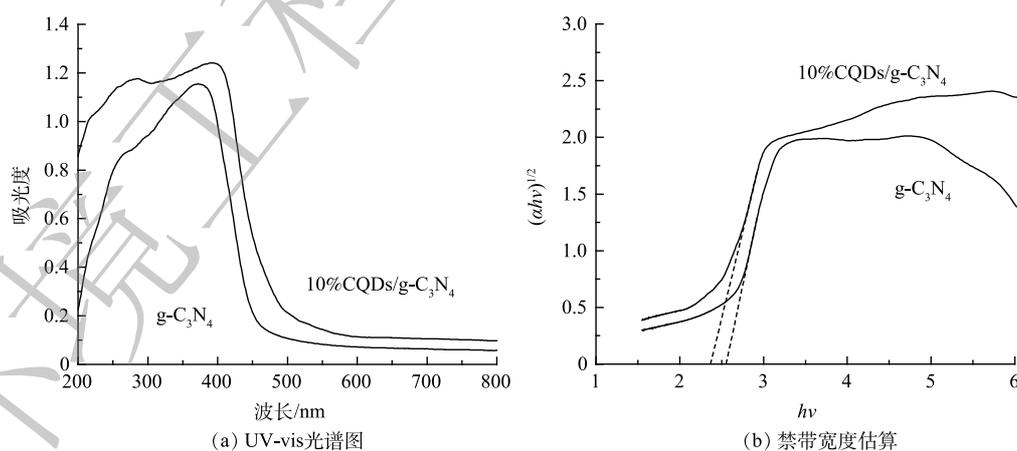


图 5 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 UV-vis 图谱

Fig. 5 UV-vis spectra of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and 10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ samples

电化学阻抗谱中高频区半圆直径的大小可表征电子迁移和分离效率,直径越小,催化材料中电荷转移阻抗越小^[21]。由图 6(a) 可见,与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,10% CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有较小的半圆直径。这说明 CQDs 的负载增强了材料迁移和分离载流子的效率,光生电子更容易发生跃迁,进而可提

高材料催化活性;同时也进一步说明 CQDs 与 g-C₃N₄ 之间存在化学键使电子可以在两相间实现转移。图 6(b) 反映了纯 g-C₃N₄ 和 10% CQDs/g-C₃N₄ 的光响应电流。二者均具有快速的光电流响应, 10% CQDs/g-C₃N₄ 的响应值明显高于纯 g-C₃N₄, 这说明 10% CQDs/g-C₃N₄ 对载流子的分离效率更高^[22], 更有利于光催化反应中载流子的参与。

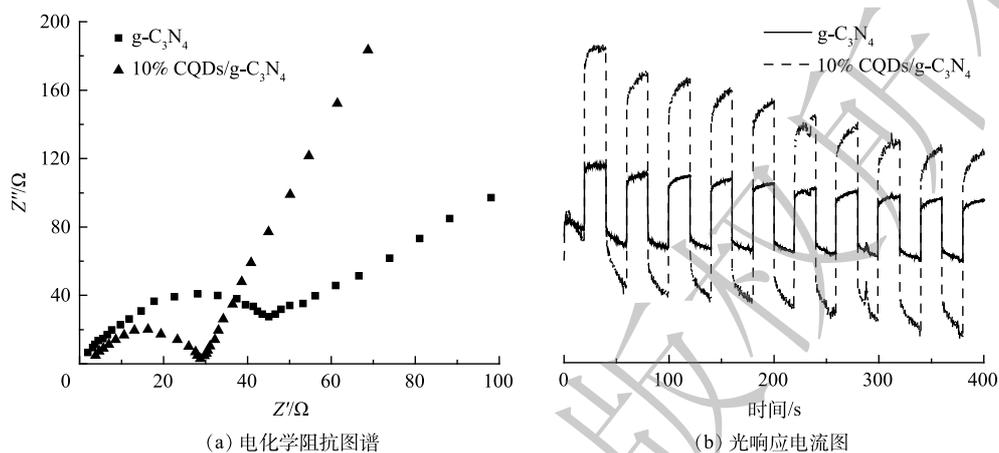


图 6 $g-C_3N_4$ 与 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品的电化学阻抗图谱和光响应电流图

Fig. 6 EIS spectrum and transient photocurrent responses of $g-C_3N_4$ and 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ samples

2.2 光催化降解效果

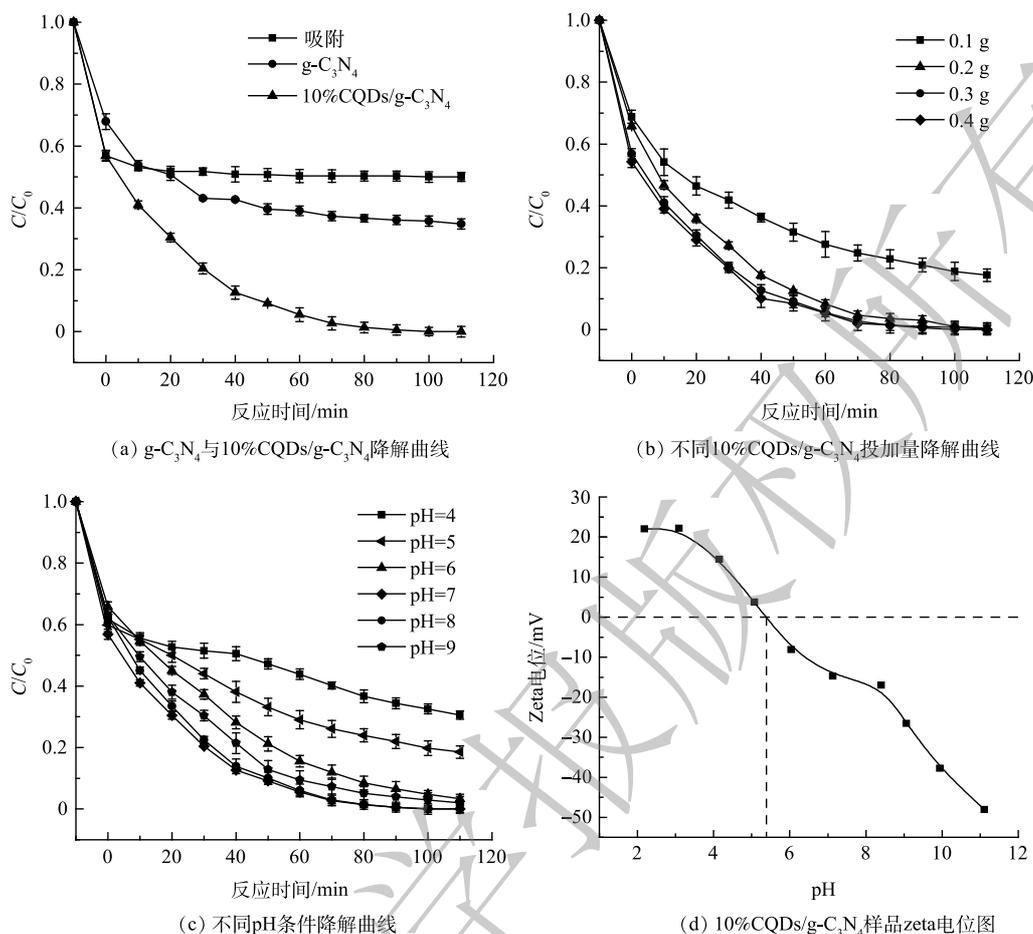
图 7(a) 为 300W 氙灯照射下 0.3 g 纯 $g-C_3N_4$ 和 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸四环素的降解效率。在可见光照射下, 纯 $g-C_3N_4$ 对盐酸四环素具有一定的降解效果, 光照 110 min 时降解率达到了 45.46%; 而 CQDs/ $g-C_3N_4$ 复合材料对盐酸四环素的降解效果明显高于纯 $g-C_3N_4$, 光照 110 min 时对盐酸四环素的降解率为 99%。以上结果说明 CQDs 的引入提高了复合材料的光催化活性。

在室温条件下, 探究了 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 的投加量对降解 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸四环素的影响。如图 7(b) 所示, 投加 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g 的催化剂在避光状态下对盐酸四环素的去除率分别为 31.2%、34.2%、43.2% 和 45.8%。当催化剂投加量为 0.1 g 时, 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 在光照 110 min 后对盐酸四环素的去除率为 82%; 当增加 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 投加量时, 去除率也明显提升, 这是因为催化剂的增加为光催化反应提供了更多的活性点位。催化剂投加量为 0.3 g 时, 去除率提升到 99%; 当投加量继续增加至 0.4 g 时, 去除率降解率接近 100%。考虑到经济因素, 选取 0.3 g 作为 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 光催化剂的最佳投放量。

反应体系的 pH 可在一定程度上影响目标污染物和催化剂表面的带电情况、二者之间的相互作用关系以及活性物质的形成。本研究在 pH 为 4~9 时, 考察了 pH 对 0.3 g 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 光催化降解盐酸四环素的影响。随着 pH 的升高, 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 对盐酸四环素的去除率逐渐增大, 在 pH 为 7 时达到最大, 随后随着 pH 的升高而降低。因此, 本研究中最优 pH 为 7。

如图 7(d) 所示, 测得 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 复合材料在不同 pH 条件下的 Zeta 电位, 得到材料等电点为 5.4。当溶液中 pH 低于催化材料的等电点时, 催化剂材料表面带正电荷, 反之则带负电荷。四环素的 $pK_{a1}=3.3$ 、 $pK_{a2}=7.7$ 、 $pK_{a3}=9.7$, 当 $3.3 < \text{pH} < 7.7$ 时, 溶液中的四环素以两性离子形态存在^[23]。因此, 当催化剂与四环素带异种电荷时, 二者之间相互吸引, 可提高对污染物的去除效率^[24], 在 pH=7 时四环素去除率达到最大; 另一方面, 在酸性条件下, H^+ 浓度的增大, 会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的形成, 从而不利于光催化反应的进行。

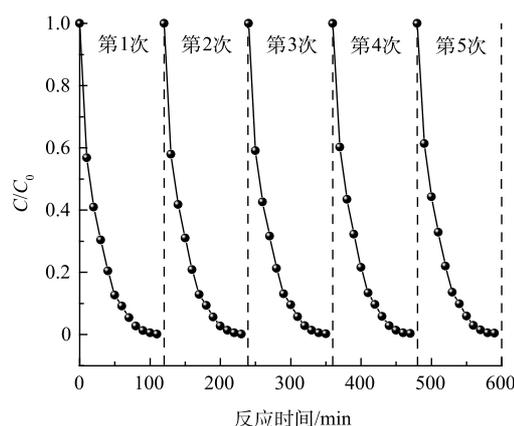
催化剂材料的稳定性和可重复利用性是影响其实际应用的一项重要因素, 因此, 对

图7 盐酸四环素降解曲线和10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品 Zeta 电位图Fig. 7 Degradation curve of tetracycline hydrochloride and Zeta potentials of 10% CQDs/ $g-C_3N_4$

10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 材料进行了循环实验, 共重复光催化降解盐酸四环素实验5次。每次实验后回收催化剂用超纯水反复冲洗, 并在60℃条件下烘干供下一次循环实验使用。由图8可以看出, 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 在5次循环光催化实验中对盐酸四环素均表现出良好的降解性能, 降解率由99%下降至97%, 且这一过程中催化剂基本无损耗。因此, 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 具备良好的稳定性和可重复利用性。

2.3 光催化机制

在光催化降解有机物的反应过程中, 催化剂表面产生具有氧化性的自由基活性物质, 如空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot OH$)以及超氧自由基($\cdot O_2^-$), 与污染物发生反应将其氧化^[25]。为探究10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 复合材料光催化降解盐酸四环素反应中起主要作用的活性物质, 在实验过程中分别加入250 mmol·L⁻¹ 草酸铵、叔丁醇和对苯醌作为抑制剂, 观察对降解盐酸四环素的影响。如图9(a)所示, 对苯醌的加入对盐酸四环素的降解并未

图8 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ 样品循环利用性能Fig. 8 Recycling of 10% CQDs/ $g-C_3N_4$ samples

产生影响。如图9(a)所示, 对苯醌的加入对盐酸四环素的降解并未

产生明显影响,光照 110 min 后最终去除率为 91%,草酸铵的加入使得去除率下降到 70%,而叔丁醇对于光催化降解的抑制作用十分显著,最终去除率仅为 50%。由此可以推断,·OH 在 10% CQDs/g-C₃N₄ 光催化降解盐酸四环素反应中为主要活性物质。

为了进一步探究 10% CQDs/g-C₃N₄ 复合材料光催化反应机理,进行了电子自旋共振 (ESR) 测试。如图 9(b) 所示,黑暗状态下没有检测到 ESR 信号;光照条件下可看到明显的 DMPO·OH 和 DMPO·O₂⁻ 信号。其中 DMPO·OH 特征信号峰相对强度为 1:2:2:1, DMPO·O₂⁻ 特征信号峰相对强度为 1:1:1:1。这说明在光照条件下反应体系中同时产生了·OH 和·O₂⁻。根据上述活性物种捕获实验和 ESR 分析的结果,推断·OH 在 10% CQDs/g-C₃N₄ 的光催化反应中起主要作用^[26]。此外,·OH 的产生与 h⁺ 密切相关。因此,可以认为 CQDs/g-C₃N₄ 材料光催化反应由·OH 与 h⁺ 主导。

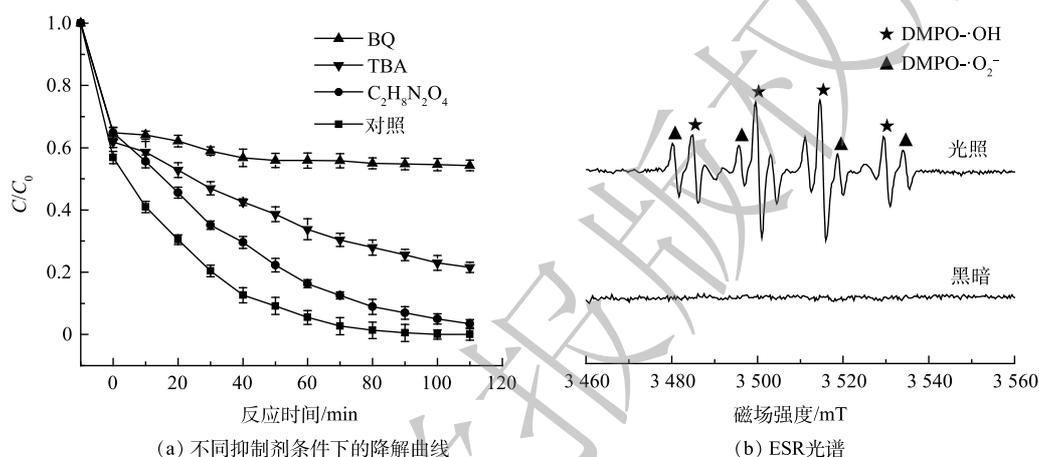


图 9 10% CQDs/g-C₃N₄ 样品不同抑制剂条件下的降解曲线和 ESR 光谱

Fig. 9 Degradation curve with different inhibitors and ESR spectra of 10% CQDs/g-C₃N₄ samples

图 10 为 CQDs/g-C₃N₄ 复合材料光催化降解机理示意图。可见,在可见光照射下,当入射光能量大于催化剂材料的禁带宽度时,光生电子(e⁻)被激发,从价带(VB)跃迁至导带(CB),同时价带上产生具有强氧化性的光生空穴(h⁺)。碳量子点能够捕获电子,有效抑制光生载流子与空穴的复合^[27],此外,碳量子点的引入可以在两相间形成共轭π键,增强电子迁移能力。CQDs 上的 e⁻ 与材料表面的吸附氧发生还原反应生成·O₂⁻,·O₂⁻ 将 H₂O 氧化生成·OH^[28];另一方面,光生空穴与 H₂O、OH⁻ 发生氧化反应生成·OH,·OH 具有强氧化性,能够将盐酸四环素氧化降解。

3 结论

1) 与纯 g-C₃N₄ 相比, CQDs/g-C₃N₄ 可见光吸收范围更宽,光催化效率明显提高,光照 110 min 后 10% CQDs/g-C₃N₄ 对盐酸四环素的去除率达到 99%。

2) 10% CQDs/g-C₃N₄ 光催化剂最佳投放量为 0.3 g, 最适 pH 为 7。在此条件下其稳定性和可重复

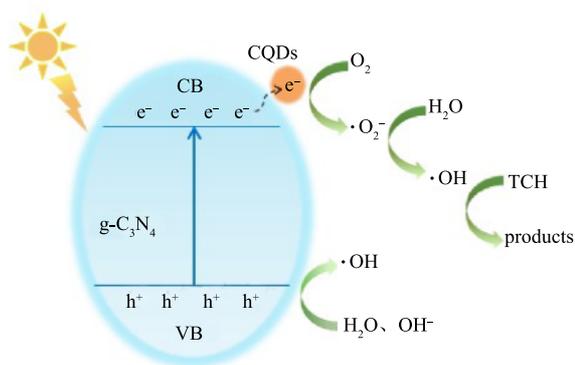


图 10 CQDs/g-C₃N₄ 复合材料光降解机理示意图

Fig. 10 Photodegradation mechanism of CQDs/g-C₃N₄ composite materials

利用性均较好。

3) CQDs/g-C₃N₄参与的光催化反应是由·OH和h⁺主导的, CQDs的引入提高了载流子迁移和分离效率, 从而提高了材料的光催化活性。

参考文献

- [1] RAJENDRAN R, VIGNESH S, SUGANTHI S, et al. g-C₃N₄/TiO₂/CuO S-scheme heterostructure photocatalysts for enhancing organic pollutant degradation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 161: 110391.
- [2] WU T F, HUANG J F, CHENG G, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution based on ternary noble-metal-free Co₃O₄/CdS/g-C₃N₄ composite[J]. *Materials Letters*, 2020, 292: 129274.
- [3] 杨婷婷, 陈星, 陈长斌, 等. CeO₂/g-C₃N₄光催化-芬顿高效降解盐酸强力霉素[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(8): 2576-2587.
- [4] WANG J, WANG G H, WANG X, et al. 3D/2D direct Z-scheme heterojunctions of hierarchical TiO₂ microflowers/g-C₃N₄ nanosheets with enhanced charge carrier separation for photocatalytic H₂ evolution[J]. *Carbon*, 2019, 149: 618-626.
- [5] 李钱. 助催化剂修饰g-C₃N₄光催化还原CO₂的性能优化与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [6] QIAN X B, PENG W, HUANG J H. Fluorescein-sensitized Au/g-C₃N₄ nanocomposite for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 362-368.
- [7] WANG H Q, SUN Z X, LI Q, et al. Surprisingly advanced CO₂ photocatalytic conversion over thiourea derived g-C₃N₄ with water vapor while introducing 200–420 nm UV light[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 14: 143-151.
- [8] 梁磊. 二氧化钛基光催化剂的制备及其降解性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [9] ZHANG J J, KUANG M, WANG J, et al. Fabrication of carbon quantum dots/TiO₂/Fe₂O₃ composites and enhancement of photocatalytic activity under visible light[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 730: 391-398.
- [10] 于子洋. 氧化锌和碳量子点基复合材料的制备及其气敏性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [11] 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.
- [12] HU Z Z, XIE X Y, LI S, et al. Rational construct CQDs/BiO(COOH)/uCN photocatalyst with excellent photocatalytic performance for degradation of sulfathiazole[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126541.
- [13] JIAN X, LIU X, YANG H M, 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] 吴茂. 多级氮化碳基催化剂的可控构筑及其光催化产氢性能研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.
- [15] MI G K, WAN-KUEN J. Visible-light-activated N-doped CQDs/g-C₃N₄/Bi₂WO₆ nanocomposites with different component arrangements for the promoted degradation of hazardous vapors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 40(5): 168-175.
- [16] HONG Y Z, MENG Y D, ZHANG G Y, et al. Facile fabrication of stable metal-free CQDs/g-C₃N₄ heterojunctions with efficiently enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 29-237.
- [17] ZHOU J R, TIAN Y F, WU X, et al. Visible light photochemical vapor generation using metal-free g-C₃N₄/CQDs composites as catalyst: Selective and ultrasensitive detection of mercury by ICP-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 132: 319-326.
- [18] TANG C Y, LIU C, HAN Y, et al. Nontoxic carbon quantum dots/g-C₃N₄ for efficient photocatalytic inactivation of staphylococcus aureus under visible light[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(10): 1801534.
- [19] 周进, 丁玲, 张婷, 等. g-C₃N₄/CQDs光催化材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(4): 702-709.
- [20] KADI M W, MOHAMED R M, BAHNEMANN D W. MgFe₂O₄ decoration of g-C₃N₄ nanosheets to enhance CIP oxidation in visible-light photocatalysis[J]. *Optical Materials*, 2021, 121: 111598.
- [21] INGRAM D B, LINICC S. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5202-5205.
- [22] CUI E T, LU G X. New evidence for the regulation of photogenerated electron transfer on surface potential energy controlled co-catalyst on TiO₂—The investigation of hydrogen production over selectively exposed Au facet on Au/TiO₂[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 7672-7685.
- [23] 郑凯. 改性氮化碳光催化材料的制备及其光催化性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [24] WANG H, WU Y, FENG M, et al. Visible-light-driven removal of tetracycline antibiotics and reclamation of hydrogen energy from natural water matrices and wastewater by polymeric carbon nitride foam[J]. *Water Research*, 2018, 144: 215-225.
- [25] 黄浩. Ultrathin g-C₃N₄/AgI异质结的原位构建及其光催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

- [26] ZHANG J, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Highly efficient photocatalysis toward tetracycline of nitrogen doped carbon quantum dots sensitized bismuth tungstate based on interfacial charge transfer[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2018, 511: 296-306.
- [27] FENG S T, CHEN T, LIU Z C, et al. Z-scheme CdS/CQDs/g-C₃N₄ (责任编辑: 曲娜)
- composites with visible-near-infrared light response for efficient photocatalytic organic pollutant degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135404.
- [28] 陈鸿毅, 华涛, 李冬梅, 等. IL/GO/88A的制备及其对四环素的光催化降解性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 1862-1872.

Synthesis of CQDs/g-C₃N₄ for visible light photocatalytic degradation of tetracycline

ZHAO Yue¹, LU Yamei², SUN Yuanbo¹, FENG Wei^{1,*}

1. College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Urban Science Research Institute of Changchun City, Changchun 130021, China

*Corresponding author, E-mail: weifeng@jlu.edu.cn

Abstract Graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) was synthesized by calcination of melamine, carbon quantum dots (CQDs) were prepared from citric acid and carbamide. Then the CQDs/g-C₃N₄ composite photocatalytic materials were prepared by hydrothermal method. The morphology and structure of these materials were characterized by FESEM, FETEM, XRD, XPS and UV-VIS. Then, the performance and mechanism of tetracycline hydrochloride degradation by CQDs/g-C₃N₄ in visible light were studied. The results showed that CQDs loading enhanced the visible light absorption and photocatalytic activity of the materials. Furthermore, the degradation rate of the tetracycline hydrochloride in aqueous solution by CQDs/g-C₃N₄ reached 99% after 110 min visible light irradiation at CQDs/g-C₃N₄ dosage of 0.3 g and pH=7. In addition, CQDs/g-C₃N₄ composite material had good stability and recycling ability. The photocatalytic reaction of CQDs/g-C₃N₄ composite material was dominated by ·OH and H⁺, and the introduction of CQDs helped the migration and separation of the carriers, thereby improving the efficiency of the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride.

Keywords CQDs; g-C₃N₄; photocatalytic materials; photocatalytic mechanism