

DOI:10.11973/jxgecl230326

CQDs/g-C₃N₄复合材料合成及其光催化性能的研究进展

刘志信^{1,2}, 刘成宝^{1,2,3}, 郑磊之^{1,2,3}, 陈丰^{1,2,3}, 钱君超^{1,2,3}, 邱永斌⁴, 孟宪荣⁵, 陈志刚^{1,2,3}

(苏州科技大学 1. 江苏省环境功能材料重点实验室, 2. 材料科学与工程学院, 3. 江苏水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009; 4. 江苏省陶瓷研究所有限公司, 宜兴 214221;
5. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215007)

摘要: 石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)在新能源开发和环境修复方面具有巨大的应用潜力, 但纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在的光吸收范围小、结晶度高、光生载流子复合率高和活性位点偏少等缺点限制了其应用范围。引入碳量子点(CQDs)构建复合相, 可以增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的反应活性位点, 加快其表面电荷的转移, 抑制载流子的复合, 从而提升其光催化活性。对CQDs的制备方法和原料来源, 以及CQDs/g-C₃N₄复合材料的合成方法(溶剂热法、煅烧法、自组装法)和光催化性能的提升策略等方面的研究进展进行了综述, 介绍了近年来CQDs/g-C₃N₄复合材料在氢气制取、污染物降解、抗菌方面的应用, 最后对CQDs/g-C₃N₄复合材料的未来发展方向进行了展望。

关键词: CQDs/g-C₃N₄复合材料; 合成方法; 光催化性能; 污染物降解; 氢气制取; 抗菌

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2024)07-0001-10

0 引言

社会和经济的快速发展造成了日益严重的环境污染和能源短缺问题, 这已成为21世纪人类生存和发展面临的紧迫困境。环境污染和能源短缺之间会产生连锁反应, 如果处理不当, 就会演变成恶性循环。光催化技术利用取之不尽、用之不竭的太阳能作为能源, 既能消除环境污染物, 又能产生理想的能源, 已被广泛应用于环境催化、能源催化和能源存储等多个领域。光催化技术的发展主要取决于光催化材料的创新。因此, 各种半导体光催化材料和相应的改性策略得到了广泛的发展。

石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种典型的无机非金属半导体, 呈淡黄色的粉末状, 具有良好的二维结构且易于合成, 同时具有良好的可见光驱动性能^[1], 受到光催化领域研究人员的广泛关注。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能源于碳原子和氮原子以 sp^2 杂化形成的高度离域的大 π 共轭体系。THOMAS等^[2]研究表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的最高占据分子轨道(HOMO)由氮原子 p_z 轨道组成, 位于+1.6 eV结合能处, 而最低未占据分子轨

道(LUMO)由碳原子 p_z 轨道组成, 位于−1.1 eV结合能处, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度为2.7 eV, 可以吸收波长小于475 nm的光, 主要为蓝紫光和紫外光, 可以吸收利用的光占太阳光总量的46%。但是, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生载流子复合率高, 结晶度低, 致使出现缺陷多、光吸收范围小、反应活性位点不足等缺点。为了解决上述问题, GAO等^[3]在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中掺杂了ZnO, 掺杂ZnO的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对环丙沙星抗生素的降解速率是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的4.9倍。然而, 金属化合物掺杂存在成本高、难以在催化剂中大剂量使用、形成的复合光催化剂因结构不稳定而易发生快速失活以及金属离子溶解于水中会造成水体二次污染等问题。碳量子点(CQDs)是一种成本低廉、制备简单的新型碳基纳米材料, 其直径在2~10 nm之间, 呈准球形; 在纳米尺寸下, CQDs表面可被光照激发而产生电子空穴对, 激发电子跃迁从而出现荧光特性。研究^[4]指出, CQDs可以同时扮演电子供体和电子受体2种角色, 能够承担接收、储存、转移电子的任务, 广泛应用于高效光催化领域^[5-6], 同时CQDs也能够作为光敏剂, 增强材料对近红外光区的吸收能力^[7]。采用CQDs对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行修饰, 有望成为拓展 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光催化领域应用的一种有效解决方案。ZHANG等^[8]用柠檬酸制备CQDs, 并采用煅烧法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现当CQDs质量分数达到0.98%时, 该光催化材料展现出了对亚甲基蓝(MB)最高的降解

收稿日期: 2023-07-14; 修订日期: 2024-06-03

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20180103, BK20180971);

苏州市科技发展计划项目(民生科技—关键技术应用研究)(SS202036)

作者简介: 刘志信(1999—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生

通信作者(导师): 刘成宝副教授

效果,速率常数达到0.214 min⁻¹,是纯g-C₃N₄的54倍。为了给相关人员提供参考,作者综述了CQDs的制备方法和原料来源、CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料的合成方法和相应的光催化增强机制以及其在环境和能源方面的应用进展。

1 CQDs的制备方法和原料来源

CQDs由尺寸小于10 nm的准球形碳纳米颗粒组成^[9]。现有合成的CQDs以碳为基本骨架,表面有丰富的羧基、羟基等含氧基团,且位点不均匀,这些结构特点赋予其优异的水溶性和合适的化学反应活性。CQDs的碳核为无定形碳、纳米结晶碳等,这主要取决于类金刚石sp³杂化碳的插入和利用石墨或涡流层碳(sp²碳)或石墨烯片的融合^[10]。CQDs的层间距通常约为0.34 nm,与结晶石墨的层间距一致。

1.1 制备方法

“自上而下”合成法是指将大尺寸的碳源(碳纳米管、碳纤维、石墨棒、碳灰和活性炭等)通过物理或者化学的方法(电弧合成、激光烧蚀、电化学合成等)剥离出尺寸很小的CQDs^[11],通过这种方法制备的CQDs通常缺乏官能团,容易发生π-π堆积。与“自上而下”合成法不同,“自下而上”合成法多采用柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇、尿素等有机小分子或低聚物作为碳源,常见的合成方法包括燃烧法、溶剂热合成法、超声波法和微波法等。前驱体的高效继承可以引入更多的杂原子掺杂,促进CQDs表面负载大量含氧官能团^[12],从而影响其光催化性能。此外,CQDs还可以被各种有机物、聚合物、无机或生物材料进一步功能化或表面钝化,以改变其光学性质或增强其电子转移能力。

人类首次发现CQDs的合成方法是电弧合成法。2004年,XU等^[9]在采用电弧合成法制备单壁碳纳米管时,意外得到了CQDs,所制备的CQDs可以在365 nm处发出蓝绿、黄色和橙色荧光,同时CQDs表面附着亲水性的羧基;通过电弧合成法获得的CQDs具有良好的水溶性,然而鉴于放电过程中形成了不同尺寸的碳颗粒,CQDs通常具有较宽的粒度分布,而大粒径会大大降低CQDs的比表面积,减少电催化过程中的活性反应位点。

激光烧蚀法是利用激光作为热源烧蚀废弃生物质和富碳物质等目标材料来制备CQDs的工艺。SINGH等^[13]将结晶石墨微粒混合在水中,然后将脉冲光纤激光器的激光束聚焦在距离气/液界面5 mm

处的石墨微粒上,利用激光束的热能将碳材料破碎成更小的颗粒,这些颗粒即为CQDs,最后通过离心将CQDs悬浮液与处理过的石墨微粒悬浮液分离。该方法可以通过改变激光照射时间、脉冲重复率、脉冲持续时间、激光功率和激光波长等对CQDs尺寸进行调整。激光烧蚀法制备的CQDs具有粒径分布均一、水溶性好和荧光性能稳定等优点,但该方法存在仪器设备成本高、合成过程复杂、荧光量子产率低等缺点。

电化学合成法是通过调整外加电压或电流的大小,在阳极氧化的同时使溶液中的离子进入石墨层中,从而促使大块碳材料发生剥离得到CQDs的方法。SUI等^[14]以2根石墨棒为电极,在2个电极之间施加40 V直流电压,经电化学处理5 d,离心干燥后收集得到CQDs粉末。电化学法制备的CQDs稳定性好,具有非晶核和高发光性能,但是原材料的前期处理工作繁琐耗时,后期CQDs纯化耗时较长,且量子产率较低。

溶剂热合成法是一种十分常见的材料制备方法,具有简单、安全、高效、对环境破坏性小等特点,且原料来源很广泛,果汁、牛奶、柠檬汁、维生素C、葡萄糖等均可作为原料。JIA等^[15]在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中将草莓汁加热至180 °C反应12 h,经过滤、高速离心、蒸干溶剂得到含氮的荧光CQDs,该CQDs对汞离子敏感,可以作为检测汞的试剂。ARUMUGAM等^[16]用西兰花作为碳源,采用溶剂热合成法制备的CQDs可以用来检测金属银。溶剂热合成法是一种简单易行、成本较低且易于控制的制备CQDs的方法,但也存在产品制备时间长、分离困难、尺寸分布不均匀、量子效应低、稳定性差等问题。

超声波法是利用超声波在溶液中传播时产生的高速液体射流和强烈的剪切力来剥离层状碳源材料得到CQDs的方法。YANG等^[17]先将葡萄糖溶于水,然后加入NaOH溶液,再利用超声波对溶液作用4~5 h,利用超声波产生的高能量破坏碳键制备了CQDs。相比溶剂热合成法,超声波法制备CQDs可以产生更多的自由基和气泡,从而提高反应物的反应活性,减少CQDs的表面缺陷^[18]。LI等^[19]以淀粉为碳源,采用超声波法合成的CQDs展现出优良的生物相容性和荧光性质。然而,超声波法存在CQDs尺寸和性能控制困难、表面修饰困难、反应条件敏感、原料限制和设备依赖等缺点。

微波法利用微波辐射对碳源和表面活性剂进

行加热, 通过化学反应来制备CQDs, 该方法可对碳源进行瞬时均匀加热, 从而产生尺寸均匀的CQDs。LIM等^[20]以柠檬酸为碳源, 通过微波法制备出粒径分布在2~3 nm的CQDs, 制备的CQDs可作为电子传输层制作器件。TANG等^[21]采用微波辅助水热技术生产出精确尺寸的葡萄糖衍生水溶性CQDs。微波法制备CQDs具有高效快速、收率和荧光量子产率高、操作简单等优点, 但也存在粒径分布不均匀、分离纯化困难等缺点。

燃烧法是通过燃烧有机物产生碳粉, 再对碳粉进行氧化处理得到CQDs的方法。2007年, LIU等^[22]首次通过简单的燃烧法制备出了CQDs, 即先将铝箔放在蜡烛上方燃烧, 收集蜡烛烟灰, 然后将烟灰用硝酸处理, 回流一段时间后分离提纯, 从而得到直径约1 nm的表面具有羧基和羟基的亲水性CQDs。利用燃烧法制备的CQDs虽然产率很低, 粒径不均匀, 但是操作简单, 原料易得。

1.2 原料来源

CQDs可以采用天然碳源制备, 包括无机碳源(碳纳米管和石墨)、有机碳源(柠檬酸、抗坏血酸和葡萄糖等)和生物质碳源(树叶、淀粉、果皮等)。ZHANG等^[23]以柠檬酸和支化聚乙亚胺为原料通过燃烧法合成了CQDs, 再采用热聚合法合成了CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 该复合材料对苯酚的降解率是纯g-C₃N₄的3.7倍。LI等^[24]用柠檬酸成功制备了蓝色和绿色CQDs, 蓝色CQDs可溶于水但不溶于乙醇, 而绿色CQDs可溶于乙醇有机溶剂; 当绿色CQDs溶解在乙醇中时, 溶液中的分子间形成氢键, 从而增强CQDs的稳定性, 并促进绿色CQDs的荧光变为蓝色。

近年来, 生物质基材料(如天然产物或废物)因其价格低、可持续性高、碳含量高等优点而被用于合成CQDs。AL-DOURI等^[25]从马铃薯、木薯、大米和山药等食物中提取淀粉, 再经微波辅助碳化合成CQDs。LIU等^[26]以油菜花的蜂花粉为原料合成CQDs, 再利用溶剂热法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现制备过程中所形成的2D/0D异质结结构可以增强g-C₃N₄的光催化活性、扩大光捕获的光学区域以及缩短电子捕获的传输距离, 所制备的复合材料的产氢率是纯g-C₃N₄的1.91倍。西兰花也可用作碳源, 通过溶剂热法合成CQDs^[17]。此外, 利用高碳作物废弃物以及食物残渣、棕榈和石油工业废弃物等生产CQDs也成为研究重点。WONGSO等^[27]

使用产量丰富且低成本的稻壳, 采用溶剂热法合成了硅碳量子点(Si-CQDs), 稻壳灰的碳化速率可以通过控制温度来调节。

目前, 使用最为广泛的碳源为小分子有机物或多糖类原料, 此外由衍生自木质纤维素残余物的环境友好的纸浆和纸制备的CQDs显示出显著的荧光行为^[28]。不同的碳源制备CQDs的性质会有很大差异。柠檬酸、抗坏血酸等小分子有机碳源的分子小, 可以直接形成量子尺寸的碳核, 但量子产率低; 糖、淀粉、蛋白质等大分子有机碳源需要经过水解切片, 生成的碳核尺寸分布广, 需要分类提取, 量子产率可控性较差; 炭黑、活性炭、碳纳米管等无机碳源一般需要强酸来激发生成碳核, 量子产率高, 但CQDs的形状和尺寸难以控制。综上, 需要根据CQDs的性能要求对碳源进行综合考虑和评估。

2 复合材料的合成方法

2.1 溶剂热法

溶剂热法通过将CQDs和g-C₃N₄在特定溶剂中进行反应来制备CQDs/g-C₃N₄复合材料, 最常用的溶剂是超纯水和乙醇。在反应过程中, CQDs会在g-C₃N₄表面原位生长, 该方法的优点是步骤较少, 但要求CQDs前驱体的官能团能与g-C₃N₄表面相互作用。

SENG等^[29]以尿素作为前驱体烧制出块状g-C₃N₄, 以柠檬酸和尿素为原料采用溶剂热合成法制备出氮碳量子点(N-CQDs), 随后以超纯水为溶剂, 采用溶剂热法合成了N-CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 结果表明N-CQDs和g-C₃N₄之间优化的异质界面增加了电荷密度, 促进了电荷快速迁移, 使得含质量分数1% N-CQD的复合材料对亚甲基蓝的降解率为54.6%, 比纯g-C₃N₄高出3.85倍。TAI等^[30]以超纯水为溶剂, 通过简单的溶剂热法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现与纯g-C₃N₄相比, 复合材料的电子-空穴对复合率较低, 光吸收范围较大, 对2, 4-二氯苯酚的降解率为71.53%, 为纯g-C₃N₄的1.5倍。YUAN等^[31]以超纯水为溶剂, 采用溶剂热法制备出CQDs/g-C₃N₄纳米棒复合材料, 发现当CQDs的质量分数达到0.75%时, 该复合材料在50 min后对土霉素的降解率可达到80%, 最大倍率常数是纯g-C₃N₄的3.46倍。

由于有些前驱体, 如尿素、硫脲、双氰胺、糖类(如葡萄糖、果糖)等有机小分子不易溶于水或会

与水反应, 在用溶剂热法制备CQDs/g-C₃N₄复合材料时可以使用有机溶剂, 所制备的复合材料形貌和粒径可控, 产物分散性好^[32]。LI等^[33]以无水乙醇为溶剂, 采用溶剂热法合成了CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 发现CQDs以层状结构均匀地嵌入在g-C₃N₄表面, 利用该复合材料制备H₂的产率达到116.1 μmol·h⁻¹, 是纯g-C₃N₄的3倍。LI等^[34]采用溶剂热法在乙醇和H₂O₂的混合溶液中制备CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现当CQDs的质量分数达到25%时, CO₂催化成CH₄的产率最高达到1.2 μmol·g⁻¹, 比纯g-C₃N₄高出近14倍。

溶剂热法的反应条件温和, 可一步完成g-C₃N₄和CQDs的合成, 避免了复杂的后处理, 可通过调控反应条件控制g-C₃N₄和CQDs的质量、形貌及其比例, 产率高, 成本低。但是, 溶剂的残留可能会影响产物的光致发光性能, 因此产物需要经过严格的分离提纯过程, 以降低杂质的影响。

2.2 煅烧法

疏水g-C₃N₄和亲水CQDs之间只能建立一个弱的电子耦合, 这不利于彼此的电子传输^[35]。煅烧法可以有效地促使g-C₃N₄和CQDs之间形成π-π堆积和共价键^[36], 并极大地提高二者的结合程度。

煅烧中最常见的策略是将CQDs与g-C₃N₄的前驱体进行预组装, 然后进行煅烧。在煅烧过程中, CQDs可以嵌入到g-C₃N₄骨架中, 这大大增加了二者的结合力。SHI等^[37]以柠檬酸为原料制备CQDs, 并采用煅烧法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现当合成时引入1 mL CQDs溶液时, 该材料的光催化性能最佳, 对四环素的降解率达到86%, 是纯g-C₃N₄的5倍。张昊岩^[38]将前驱体三聚氰胺和CQDs在N₂保护下以3 °C·min⁻¹的速率升温至570 °C并保温2 h煅烧, 制备得到CQDs/g-C₃N₄复合材料。DUAN等^[39]通过煅烧法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现带隙的缩小和独特的面内异质结的形成增强了复合材料的光催化性能, 复合材料对磺胺嘧啶的降解率比纯g-C₃N₄高3.2倍; 当煅烧温度为500 °C时, CQDs/g-C₃N₄复合材料对磺胺嘧啶的降解率进一步提高^[40], 这是因为在较低温度下聚合的CQDs/g-C₃N₄复合材料的价带宽度增加了0.42 eV, 氧化还原电位和比表面积均增加, 这有利于载流子的分离。

煅烧法可以通过强化学键连接前驱体化合物而形成g-C₃N₄和CQDs的紧密接触界面, 从而得到性

能稳定、形貌理想的CQDs/g-C₃N₄复合材料。但是, 在制备过程中需严格控制升温速率, 避免复合材料中形成大量的缺陷, 同时防止产生挥发性有机物污染环境。

2.3 自组装法

自组装法因工艺简单和成本低而广泛用于制备复合材料^[41-44], 该方法不需要苛刻的条件和额外的化学试剂, 是一种绿色的合成方法。CQDs/g-C₃N₄的自组装过程包括g-C₃N₄和CQDs的预制备以及在适当条件下的自组装。

2.3.1 超声处理法

超声处理法主要利用范德华力、氢键和静电作用等非共价键力实现CQDs/g-C₃N₄复合材料的制备, 在该方法中g-C₃N₄和CQDs是预先单独制备的, 然后在超声条件下进行复合。ASADZADEH-KHANEHGHAH等^[45]以三聚氰胺、柠檬酸和尿素为原料, 采用超声处理法合成了CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 发现将CQDs与g-C₃N₄复合后, 材料的BET表面积和电子孔分离率提高, 在60 min内复合材料对罗丹明B的降解率为100%, 是纯g-C₃N₄的34.7倍。PREEYANGHAA等^[46]采用超声处理法将g-C₃N₄与CQDs复合, 合成后材料的比表面积(685 m²·g⁻¹)显著大于纯g-C₃N₄, 且在120 min内该复合材料对四环素的降解率达到68%。黄强兵^[47]以尿素、柠檬酸和维生素B1为原料, 采用超声处理法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 结果表明CQDs的负载提高了g-C₃N₄的吸光能力, 光催化1 h后2-苯氧基-1-苯乙醇的转化率由纯g-C₃N₄的52.9%提高到94.6%, 产物苯甲醛和甲酸苯酯的产率分别由47.5%和18.6%提高到66.7%和67.3%。

2.3.2 静电自组装法

静电自组装法通过静电作用将不同成分的材料结合起来^[48]。由于大多数采用“自下而上”合成的CQDs表面含有羧基、氨基和羟基等官能团, 导致CQDs带负电荷^[49], 因此需要采用一些修饰策略使g-C₃N₄带正电荷; 此外, 还需要利用强酸使g-C₃N₄质子化, 然后将其与CQDs进行自组装。静电作用有助于CQDs在g-C₃N₄上的均匀分散, 从而诱导光生电子的快速传输, 提高光生载体的分离^[50]。

LI等^[51]以三聚氰胺为原料制备出g-C₃N₄, 以柠檬酸为原料制备出CQDs, 然后采用静电自组装法合成了CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 发现g-C₃N₄在强酸处理后显示出一维纳米棒结构, 显著

缩短了载流子从内部到表面的扩散距离, 当CQDs质量分数为0.5%时, 该材料达到最高的光催化析氢速率($382 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), 约为纯g-C₃N₄的3倍。JIAN等^[50]以尿素为原料, 采用静电自组装法合成了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现CQDs和g-C₃N₄之间形成混合异质结, 使得复合材料可在90 min内将亚甲基蓝完全降解。

自组装法具有制备简单、无需复杂设备、易于大规模制备等优点, 但是g-C₃N₄和CQDs界面结合程度依赖于自组装的效果, 这就需要优化自组装的湿化学条件, 如pH、温度、时间等。

综上, 溶剂热法、自组装法和煅烧法等合成技术可以使g-C₃N₄和CQDs之间形成紧密接触的界面, 从而提高光生载流子的电子导电性和分离转移效率。通过调整各种反应参数可以使CQDs/g-C₃N₄复合材料具有更好的结构、更大的比表面积和更多的反应位点。在复合材料的实际合成中, 一般需要结合2种或多种方法才能获得理想的CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料。

3 复合材料光催化性能的提升策略

3.1 元素掺杂

元素掺杂是半导体复合材料常见的改性方法之一, 通过在材料中加入具有光催化性能的金属元素或非金属元素可以直接改变原半导体材料的晶体结构、能级结构和微观形貌, 从而极大改善其光催化性能。

CHEN等^[52]以柠檬酸铵为原料, 采用溶剂热法合成氮掺杂CQDs(N-CQDs)/g-C₃N₄复合材料, 发现N-CQDs作为电子陷阱, 提高了光生载流子的分离速率, 使得该材料在60 min内对盐酸四环素($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的降解率达到90.0%。YANG等^[53]以苯二胺和尿素为原料, 采用溶剂热法合成N-CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现N-CQDs的添加使得g-C₃N₄对波长小于500 nm的可见光吸收能力增强, 并抑制了光生电子和空穴的重新结合, 该复合材料在82 min内对亚甲基蓝的降解率达到60%, 是纯g-C₃N₄的2倍。XU等^[54]以葡萄糖为原料, 采用煅烧法合成CQDs/硫掺杂g-C₃N₄复合材料, 发现当CQDs与硫掺杂g-C₃N₄的质量比达到3:4时, 该复合材料的光催化性能最佳, 对抗生素的降解率是纯g-C₃N₄的2倍。CHANG等^[55]以对氨基苯磺酸为原料, 采用煅烧法合成了硫和氮共掺杂CQDs(SN-

CQDs)/g-C₃N₄光催化复合材料, 发现多种元素的掺杂使得CQDs表面富含官能团, CQDs与g-C₃N₄界面结合更紧密, 从而促进电荷的快速传输, 复合材料的光电流响应比纯g-C₃N₄提高了2倍。

3.2 形貌调整

YUAN等^[32]研究发现, 散装g-C₃N₄在与CQDs的溶剂热合成过程中, 其形态从较大的不规则块状变为不同直径和长度的棒状。由纳米棒纵向交错形成的三维框架和多孔结构赋予了复合材料高孔隙率, 这大大提高了CQDs/g-C₃N₄复合材料的可见光吸收能力, 促进了光生电子和空穴的产生和分离。

XU等^[56]采用溶剂热法使CQDs均匀分散在g-C₃N₄层间, 增大了层间距但不破坏g-C₃N₄的骨架结构, 所得材料的比表面积比纯g-C₃N₄增大了3.56倍, 光响应和光氧化还原能力显著提高。WANG等^[57]以三聚氰胺和氰尿酸超分子为原料, 采用超声处理法合成了硫掺杂CQDs/g-C₃N₄复合材料, 该复合材料的孔径、孔容和比表面积分别是纯g-C₃N₄的1.2倍、2.8倍和2.6倍, 中空管状结构g-C₃N₄上提供了更多的反应活性位点, 该复合材料对废水体系中抗生素的降解速率为 0.0293 min^{-1} , 在可见光照射下大肠杆菌的破坏率为99.99%。FENG等^[58]采用煅烧法合成Z型异质结复合材料CdS/CQDs/g-C₃N₄, 发现当CQDs和CdS的质量分数分别达到0.5%, 0.25%时, 该复合材料的光催化性能最优, 对罗丹明B的降解率是纯g-C₃N₄的3.5倍。

4 复合材料的应用领域

4.1 H₂的制取

2009年, WANG等^[59]发现可以通过光催化裂解水实现氢气的制取, 这被认为是未来满足能源需求的一个重要发展方向。在一定能量的外加光照下, g-C₃N₄光催化材料的电子被激发, 产生光生电子-空穴对, 光生空穴将H₂O氧化为H⁺和·OH, 光生电子将H⁺还原为H₂。CQDs和g-C₃N₄之间的复合是增强光催化氢气演化的最有效方式之一。

通过CQDs修饰来优化g-C₃N₄光催化材料的形貌和结构, 以提供更多的活性位点是提高光催化性能的有效手段之一。LI等^[33]通过溶剂热反应将CQDs沉积在热聚合成的g-C₃N₄纳米片上形成CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现在可见光照射下, 该复合材料的产氢率为 $116.1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 是纯g-C₃N₄纳米片($37.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)的3倍。WANG

等^[59]采用热聚合法合成了g-C₃N₄, 并采用溶剂热法制备了CQDs/g-C₃N₄复合材料, 发现纳米管可以促进光电子传输, 并可通过形成的微区异质结构来抑制电荷的复合, 该复合材料的产氢率为3 538.3 μmol·g⁻¹·h⁻¹。

综上, 在CQDs修饰g-C₃N₄的光催化剂制氢体系中, g-C₃N₄良好的形貌和结构可以提供更多的活性位点, 促进水分子的吸附和解离, 从而加速氢气的产生。CQDs的光学性质和电子转移能力可以扩大复合材料的光吸收范围, 有效抑制电子空穴对的复合, 从而实现高效制氢^[60]。因此, CQDs/g-C₃N₄光催化剂对水裂解制氢具有重要意义。

4.2 污染物的降解

制药、印染工业的排放以及抗生素的滥用造成的水污染已成为社会和经济可持续发展的障碍, 这些污染物的低生物降解性和化学稳定性增加了环境问题的严重性, 发展光催化降解污染物技术显得尤为重要。CQDs对g-C₃N₄的修饰不仅可以有效调节光催化剂的形貌和能带结构, 还可以扩大光吸收范围, 提高光生载流子的分离率, 促使溶解氧和H₂O/OH生成·O²⁻和·OH以分解污染物^[61]。

ZHANG等^[23]研究发现, 当CQDs的质量分数为0.5%时, 采用溶剂热法制备的CQDs/g-C₃N₄复合材料具有最佳的光降解能力。QIU等^[62]采用溶剂热法合成了CQDs/SAPO-5/g-C₃N₄三元复合光催化剂, 并采用该催化剂对罗丹明B进行光催化降解, 发现当CQDs的质量分数达到0.25%时, 该复合材料的光降解性能最好, 其对罗丹明B的降解率达到72.6%, 比纯g-C₃N₄和SAPO-5/g-C₃N₄分别提高了47.15%和24.43%。ZHAO等^[63]采用吸附-聚合法合成了CQDs/g-C₃N₄光催化复合材料, 发现该复合材料在400 nm波长的光照下对卡马西平的降解率比纯g-C₃N₄提高了5倍。CQDs修饰g-C₃N₄的光催化剂在降解污染物的过程中不会产生金属污染物, 可以避免二次污染。

4.3 抗菌

目前, 微生物污染给人类和社会带来了不可低估的负面影响, 而光催化技术是解决该问题的理想方法之一。CQDs/g-C₃N₄光催化剂在细菌光催化灭活方面表现良好, 在光照下所形成的活性氧自由基, 如·O²⁻和·OH可以破坏细菌细胞壁的细菌基质和细胞膜结构, 从而导致细菌失活。

为治疗金黄色葡萄球菌感染, TANG等^[64]采

用溶剂热法合成了CQDs/g-C₃N₄异质结光催化复合材料, 发现在可见光下该复合材料可以使细胞内活性氧含量迅速增加, 使得细胞膜破坏, 最终导致细菌死亡, 与纯g-C₃N₄相比, 该复合材料在体外对金黄色葡萄球菌的光催化灭活能力明显增强, 同时产生的副作用可以忽略不计。WANG等^[57]设计了一种空心管状的S-CQDs/g-C₃N₄复合材料, 用于在模拟废水系统中对大肠杆菌进行光催化灭活, 研究发现S-CQDs作为光敏剂和电子媒介, 促进了·O²⁻和·OH的形成, 导致大肠杆菌的细胞膜损伤和细胞内成分的泄漏, 经过40 min的可见光照射后, 该复合材料能够灭活接近7个数量级的大肠杆菌。综上, 在g-C₃N₄材料中添加CQDs以增加活性自由基的含量是提高细菌光催化灭活效率的关键。

5 结束语

CQDs/g-C₃N₄复合材料的合成方法包括溶剂热法、自组装法和煅烧法等, 不同方法均有各自的优缺点。形貌调整和元素掺杂是提高CQDs/g-C₃N₄复合材料光催化性能的2种常见手段, 而获得优良性能的CQDs/g-C₃N₄复合材料的关键是选择一种或多种与特定目的相结合的合适改性方法。CQDs/g-C₃N₄复合材料主要在H₂的制取、污染物的降解以及抗菌方面得到广泛的应用。虽然在CQDs/g-C₃N₄复合材料的合成、改性和应用方面取得了重大进展, 但仍需要对以下几个方面进行深入的研究。
(1) CQDs/g-C₃N₄的合成依赖于高温条件下的热聚合条件, 所制备材料具有显著的个体变异性不可控性, 极大地阻碍了其光催化性能的进一步提高。虽然自组装复合策略相对温和简单, 但大多数制备的CQDs/g-C₃N₄复合材料的结合界面松散, 不利于载流子的高效传输。因此, 需要进一步探索更先进的合成方法和复合策略来提高合成过程的可控性。
(2) 开发CQDs/g-C₃N₄复合材料依赖于精确的理论指导, 因此寻求更合适的表征仪器、建立更完善的理论模型来分析复合光催化剂的载流子迁移和电子性能, 是促进CQDs/g-C₃N₄复合材料发展的基础。
(3) CQDs/g-C₃N₄复合材料的应用主要集中在制氢和污染物降解方面, 而对CO₂催化和细菌消毒的应用研究相对较少。此外, CQDs/g-C₃N₄复合材料的低毒性使其在生物医学和食品安全领域也有广阔的应用前途。

参考文献:

- [1] DING F, YANG D, TONG Z W, et al. Graphitic carbon nitride-based nanocomposites as visible-light driven photocatalysts for environmental purification[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4 (7): 1455-1469.
- [2] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, et al. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18 (41): 4893-4908.
- [3] GAO D G, ZHAO P, LYU B, et al. Carbon quantum dots decorated on ZnO nanoparticles: An efficient visible-light responsive antibacterial agents[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(8): 5665.
- [4] PIRSAHEB M, ASADI A, SILLANPÄÄ M, et al. Application of carbon quantum dots to increase the activity of conventional photocatalysts: A systematic review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 271: 857-871.
- [5] QU A, XIE H L, XU X M, et al. High quantum yield graphene quantum dots decorated TiO₂ nanotubes for enhancing photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2016, 375: 230-241.
- [6] 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: 229-237.
- [7] HAN Q, HU C G, ZHAO F, et al. One-step preparation of iodine-doped graphitic carbon nitride nanosheets as efficient photocatalysts for visible light water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (8): 4612-4619.
- [8] ZHANG L L, ZHANG J X, XIA Y Y, et al. Metal-free carbon quantum dots implant graphitic carbon nitride: Enhanced photocatalytic dye wastewater purification with simultaneous hydrogen production[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(3): 1052.
- [9] XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [10] ZHU S J, MENG Q N, WANG L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2013, 52(14): 3953-3957.
- [11] 蔡萌. 荧光碳量子点用于多巴胺检测方法的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [12] CAI M. Study on dopamine detection methods using fluorescent carbon quantum dots[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [13] YUAN T, MENG T, HE P, et al. Carbon quantum dots: An emerging material for optoelectronic applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(23): 6820-6835.
- [14] SINGH A, MOHAPATRA P K, KALYANASUNDARAM D, et al. Self-functionalized ultrastable water suspension of luminescent carbon quantum dots[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 225: 23-27.
- [15] SUI Y L, WU L, ZHONG S K, et al. Carbon quantum dots/TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 810-816.
- [16] JIA X F, LI J, WANG E K. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence[J]. Nanoscale, 2012, 4(18): 5572-5575.
- [17] ARUMUGAM N, KIM J. Synthesis of carbon quantum dots from broccoli and their ability to detect silver ions[J]. Materials Letters, 2018, 219: 37-40.
- [18] YANG W M, YANG H F, DING W H, et al. High quantum yield ZnO quantum dots synthesizing via an ultrasonication microreactor method[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 33: 106-117.
- [19] XIE X, YANG Y H, XIAO Y H, et al. Enhancement of photoelectrochemical activity of Fe₂O₃ nanowires decorated with carbon quantum dots[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(14): 6954-6962.
- [20] LI J P, GUO H M, WEI A Q, et al. Preparation and characterization of blue-emitting carbon quantum dots and their silicone rubber composites[J]. Materials Research Express, 2019, 6(4): 045310.
- [21] LIM H, LIU Y, KIM H Y, et al. Facile synthesis and characterization of carbon quantum dots and photovoltaic applications[J]. Thin Solid Films, 2018, 660: 672-677.
- [22] TANG L B, JI R B, CAO X K, et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5102-5110.
- [23] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot[J]. Angewandte Chemie, 2007, 119(34): 6593-6595.
- [24] ZHANG H, ZHAO L X, GENG F L, et al. Carbon dots

- decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 656-662.
- [24] LI D Y, WANG S P, AZAD F, et al. A simple method for the preparation of multi-color carbon quantum dots by using reversible regulatory color transformation[J]. Mikrochimica Acta, 2019, 186(9): 612.
- [25] AL-DOURI Y, BADI N, VOON C H. Synthesis of carbon-based quantum dots from starch extracts: Optical investigations[J]. Luminescence, 2018, 33(2): 260-266.
- [26] LIU Q, CHEN T X, GUO Y R, et al. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with carbon nanodots as 2D/0D composites for efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 248-258.
- [27] WONGSO V, SAMBUDI N S, SUFIAN S, et al. The effect of hydrothermal conditions on photoluminescence properties of rice husk-derived silica-carbon quantum dots for methylene blue degradation[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2021, 11(6): 2641-2654.
- [28] RODRÍGUEZ-PADRÓN D, ALGARRA M, TARELHO L A C, et al. Catalyzed microwave-assisted preparation of carbon quantum dots from lignocellulosic residues[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(6): 7200-7205.
- [29] SENG R X, TAN L L, LEE W P C, et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots-decorated 2D graphitic carbon nitride as a promising photocatalyst for environmental remediation: A study on the importance of hybridization approach[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 255: 109936.
- [30] TAI J Y, LEONG K H, SARAVANAN P, et al. Bioinspired synthesis of carbon dots/g-C₃N₄ nanocomposites for photocatalytic application[J]. E3S Web of Conferences, 2018, 65: 05015.
- [31] YUAN A L, LEI H, XI F N, et al. Graphene quantum dots decorated graphitic carbon nitride nanorods for photocatalytic removal of antibiotics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 56-65.
- [32] REN Z X, LIU X J, CHU H P, et al. Carbon quantum dots decorated MoSe₂ photocatalyst for Cr(VI) reduction in the UV-vis-NIR photon energy range[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 488: 190-195.
- [33] LI K, SU F, ZHANG W D. Modification of g-C₃N₄ nanosheets by carbon quantum dots for highly efficient photocatalytic generation of hydrogen[J]. Applied Surface Science, 2016, 375: 110-117.
- [34] LI Q, WANG S C, SUN Z X, et al. Enhanced CH₄ selectivity in CO₂ photocatalytic reduction over carbon quantum dots decorated and oxygen doping g-C₃N₄[J]. Nano Research, 2019, 12(11): 2749-2759.
- [35] GUO Y, YAO P J, ZHU D Q, et al. A novel method for the development of a carbon quantum dot/carbon nitride hybrid photocatalyst that responds to infrared light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25): 13189-13192.
- [36] CHEN S Q, CAI D C, CHEN J X, et al. Altered brain regional homogeneity following contralateral acupuncture at Quchi (LI 11) and Zusanli (ST 36) in ischemic stroke patients with left hemiplegia: An fMRI study[J]. Chinese Journal of Integrative Medicine, 2020, 26(1): 20-25.
- [37] SHI W L, YANG S, SUN H R, et al. Carbon dots anchored high-crystalline g-C₃N₄ as a metal-free composite photocatalyst for boosted photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(3): 2226-2240.
- [38] 张昊岩. 量子点修饰g-C₃N₄光催化还原U(VI)的性能及作用机理研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2020.
ZHANG H Y. Study on the performance and mechanism of photocatalytic reduction of U (VI) by quantum dots modified g-C₃N₄[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2020.
- [39] DUAN Y, DENG L, SHI Z, et al. Efficient sulfadiazine degradation via in situ epitaxial grow of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) on carbon dots heterostructures under visible light irradiation: Synthesis, mechanisms and toxicity evaluation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 561: 696-707.
- [40] DUAN Y, ZHOU S, DENG L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine via g-C₃N₄/carbon dots nanosheets under nanoconfinement: Synthesis, biocompatibility and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104612.
- [41] ONG W, TAN L, CHAI S, et al. Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane[J]. Nano Energy, 2015, 13: 757-770.
- [42] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with

- enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 22-35.
- [43] TIAN J Q, NING R, LIU Q, et al. Three-dimensional porous supramolecular architecture from ultrathin g-C₃N₄ nanosheets and reduced graphene oxide: Solution self-assembly construction and application as a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(2): 1011-1017.
- [44] ZHANG H Q, HUANG Y H, HU S R, et al. Self-assembly of graphitic carbon nitride nanosheets-carbon nanotube composite for electrochemical simultaneous determination of catechol and hydroquinone[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 28-35.
- [45] ASADZADEH-KHANEGHAH S, HABIBI-YANGJEH A, NAKATA K. Decoration of carbon dots over hydrogen peroxide treated graphitic carbon nitride: Exceptional photocatalytic performance in removal of different contaminants under visible light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 374: 161-172.
- [46] PREE YANG HAA M, VINESH V, SABARIKIRISHWARAN P, et al. Investigating the role of ultrasound in improving the photocatalytic ability of CQD decorated boron-doped g-C₃N₄ for tetracycline degradation and first-principles study of nitrogen-vacancy formation[J]. Carbon, 2022, 192: 405-417.
- [47] 黄强兵. 量子点负载氮化碳材料的制备及其光催化转化木质素模型化合物的研究[D]. 南昌:南昌航空大学, 2021.
- HUANG Q B. Study on preparation of quantum dot supported carbon nitride material and its photocatalytic conversion of lignin model compounds[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2021.
- [48] ZHAO J L, LIU Y S, WANG Y P, et al. Boron doped graphitic carbon nitride dots dispersed on graphitic carbon nitride/graphene hybrid nanosheets as high performance photocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 923-932.
- [49] CHANDRA S, PATRA P, PATHAN S H, et al. Luminescent S-doped carbon dots: An emergent architecture for multimodal applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(18): 2375-2382.
- [50] 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.
- [51] LI L L, ZHU X J. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution of carbon quantum dot modified 1D protonated nanorods of graphitic carbon nitride[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 5337-5344.
- [52] CHEN H Y, ZHANG X, JIANG L B, et al. Strategic combination of nitrogen-doped carbon quantum dots and g-C₃N₄: Efficient photocatalytic peroxydisulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride and mechanism insight[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118947.
- [53] YANG X C, YANG Y L, ZHANG S L, et al. Facile synthesis of porous nitrogen doped carbon dots (NCDs)@g-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic and anti-counterfeiting applications[J]. Applied Surface Science, 2019, 490: 592-597.
- [54] XU S P, ZHAO Y, SUN X, et al. Introduction of porous structure via facile carbon-dot modulation: A feasible and promising approach for improving the photocatalytic capability of sulfur doped g-C₃N₄[J]. Catalysis Today, 2019, 335: 502-510.
- [55] CHANG Q, YANG S S, LI L Q, et al. Loading sulfur and nitrogen co-doped carbon dots onto g-C₃N₄ nanosheets for an efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(18): 6435-6443.
- [56] XU Z M, CHEN Z Y, JI T H, et al. The critical role of surface area optimization in carbon quantum dots modified g-C₃N₄ for photocatalytic enhancement[J]. Materials Letters, 2022, 309: 131273.
- [57] WANG W J, ZENG Z T, ZENG G M, et al. Sulfur doped carbon quantum dots loaded hollow tubular g-C₃N₄ as novel photocatalyst for destruction of Escherichia coli and tetracycline degradation under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122132.
- [58] FENG S T, CHEN T, LIU Z C, et al. Z-scheme CdS/CQDs/g-C₃N₄ composites with visible-near-infrared light response for efficient photocatalytic organic pollutant degradation[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135404.
- [59] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, 8: 76-80.
- [60] QU D, LIU J, MIAO X, et al. Peering into water splitting mechanism of g-C₃N₄-carbon dots metal-free

- photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 418-24.
- [61] GAO H, WANG F, WANG S, et al. Photocatalytic activity tuning in a novel Ag₂S/CQDs/CuBi₂O₄ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism[J]. Materials Research Bulletin, 2019, 115: 140-9.
- [62] QIU L F, ZHOU Z W, QIU X B, et al. Synthesis and photocatalytic degradation performance of g-C₃N₄/CQDs/SAPO-5 ternary composite[J]. Key Engineering Materials, 2018, 768: 201-205.
- [63] ZHAO C, LIAO Z Z, LIU W, et al. Carbon quantum dots modified tubular g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for carbamazepine elimination: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120957.
- [64] 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): e1801534.

Progress on Synthesis of CQDs/g-C₃N₄ Composites and Their Photocatalytic Performance

LIU Zhixin^{1,2}, LIU Chengbao^{1,2,3}, ZHENG Leizhi^{1,2,3}, CHEN Feng^{1,2,3}, QIAN Junchao^{1,2,3}, QIU Yongbin⁴, MENG Xianrong⁵, CHEN Zhigang^{1,2,3}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, 2. School of Materials Science and Engineering, 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material for Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 4. Jiangsu Province Ceramics Research Institute Co., Ltd., Yixing 214221, China; 5. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou 215007, China)

Abstract: Graphite carbon nitride (g-C₃N₄) has great application potential in the new energy development and environmental remediation, but the shortcomings of pure g-C₃N₄, such as small light absorption range, high crystallinity, high photo-generated carrier recombination rate and few active sites, limit its application range. The introduction of carbon dots (CQDs) to construct composite phase can increase the reactive sites of g-C₃N₄, accelerate the transfer of surface charges, inhibit the recombination of carriers, and then enhance its photocatalytic activity. The preparation methods and raw material sources of CQDs, the synthesis methods (solvothermal method, calcination method and self-assembly method) of CQDs/g-C₃N₄ composites and the strategies for improving photocatalytic performance were reviewed. The applications of CQDs/g-C₃N₄ composites in hydrogen production, pollutant degradation and antibacterial in recent years are described. Finally, the future development direction of CQDs/g-C₃N₄ composites is prospected.

Key words: CQDs/g-C₃N₄ composite; synthetic method; photocatalytic performance; pollutant degradation; hydrogen production; antibacterial