

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200207

## 木质素基石墨烯量子点的制备及其复合 光催化剂的降解性能

桑然然<sup>1</sup>, 江 闯<sup>1</sup>, 师亚荣<sup>1</sup>, 刘 苇<sup>1,2,3</sup>, 侯庆喜<sup>1</sup>, 李劲松<sup>2</sup>, 严亚韩<sup>1</sup>

(1. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457;

2. 牡丹江恒丰纸业股份有限公司, 牡丹江 157013;

3. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

**摘要:** 以木质素为原料, 采用磷酸辅助的一步水热法制备了木质素基石墨烯量子点(lignin-based graphene quantum dots, LGQDs), 对其进行分析与表征, 研究磷酸掺杂量对 LGQDs 性能的影响. 将 LGQDs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行复合, 构建了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs 复合光催化剂, 进一步评价了该复合光催化剂对亚甲基蓝(MB)的光催化降解性能. 研究表明: LGQDs 具有明亮的蓝色荧光和良好的水溶性, 这主要与表面丰富的官能团和磷元素的掺杂有关; 在不同的 pH 环境下, LGQDs 具有不同的荧光强度, 且不同磷酸掺杂量影响了 LGQDs 荧光强度的稳定性; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs 复合光催化剂对 MB 具有良好的光催化降解能力, 降解率可达 96.5%, 相较于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 增幅为 154.6%.

**关键词:** 木质素; 一步法; 石墨烯量子点; 光催化

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2021)05-0022-08

## Preparation of Lignin-based Graphene Quantum Dots and the Degradation Performance of Their Composite Photocatalyst

SANG Ranran<sup>1</sup>, JIANG Chuang<sup>1</sup>, SHI Yarong<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1,2,3</sup>,

HOU Qingxi<sup>1</sup>, LI Jinsong<sup>2</sup>, YAN Yahan<sup>1</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Mudanjiang Hengfeng Paper Co., Ltd., Mudanjiang 157013, China;

3. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** In this study, phosphoric acid assisted hydrothermal treatment was proposed and used to fabricate lignin-based graphene quantum dots(LGQDs). The resultant LGQDs were characterized, and the effects of phosphoric acid doping on LGQDs properties were investigated. The LGQDs were used to construct a photocatalyst with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, i.e., g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs, and the photocatalytic degradation ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs was evaluated by degrading methylene blue(MB). The results showed that LGQDs had bright blue fluorescence and good water solubility, which was mainly attributed to the abundant functional groups on LGQDs and phosphoric acid doping; the LGQDs showed different fluorescence intensities at different pH environments, and the phosphoric acid doping affected the stability of resultant LGQDs; the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs photocatalyst showed good degradation ability for MB, i.e., the photocatalytic degradation ability reached up to 96.5%, increased by 154.6% compared with that of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Key words:** lignin; one-pot method; graphene quantum dots; photocatalysis

收稿日期: 2020-12-07; 修回日期: 2021-03-23

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2019M651050); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金资助项目(2019KF32)

作者简介: 桑然然(1994—), 女, 河南人, 硕士研究生; 通信作者: 刘 苇, 副研究员, weiliu@tust.edu.cn

生物质资源具有储量丰富、可再生、价格低廉、碳含量高优势<sup>[1]</sup>,其高附加值开发利用成为了目前研究的热点和重点.木质素是世界上含量最丰富的天然酚类聚合物,其碳含量高达60%,占有非化石有机碳的30%<sup>[2-3]</sup>.木质素是一种复杂的芳香族生物高聚物,通常由紫丁香基、愈创木基和对羟基苯基3种苯丙烷类结构单元聚合而成<sup>[4]</sup>.木质素具有许多吸引人的特性,如高碳含量、高热稳定性、可降解性、抗氧化活性和良好的硬度等.这些优势激发了人们将其开发成各种用途产品的兴趣,例如制备成催化材料<sup>[5]</sup>、储能材料<sup>[6]</sup>、吸附材料<sup>[7]</sup>等.

石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)是一种新型的零维碳纳米材料,具有光致发光稳定、细胞低毒性、生物相容性好等独特新颖的特性<sup>[8]</sup>.自从2004年被Xu等<sup>[9]</sup>研究人员发现以来,GQDs在能量储存、光催化、生物成像、荧光探针等方面得到了很好的应用.GQDs的制备方法较多,通常可根据碳源和产物关系将其分为“自上而下”和“自下而上”两大类.其中:“自上而下”包括水热法、溶剂热法、剥离法、强酸氧化法等.这些方法大多涉及昂贵的不可再生原料,如碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯等.“自下而上”的方法是指利用可控合成法和碳化法等将小型有机分子前体制成GQDs<sup>[10]</sup>.用于合成GQDs的碳源有很多,例如咖啡渣、柠檬酸、葡萄糖、淀粉、甘蔗渣等<sup>[11]</sup>.利用环境友好的生物质作为前体制成GQDs具有可持续、可再生、毒性低和绿色环保等优势.木质素作为木质纤维生物质原料的主要成分之一,是自然界中最丰富的天然芳香族聚合物,具有独特的优势.Xu等<sup>[12]</sup>以木质素磺酸盐为原料通过氧化裂解和 $sp^2$ 杂化两步法合成了具有多个官能团的GQDs.Ding等<sup>[13]</sup>以碱木质素为原料,采用两步法合成了具有高量子产率、明亮荧光、上转换功能和长期稳定性的氮基功能化单晶GQDs.目前,以木质素为原料制备量子点的研究一般采用工艺较复杂的两步法或在制备过程中使用硫酸或硝酸等强酸.采用磷酸辅助水热的一步法制备木质素基石墨烯量子点,并将其与二维材料复合用于光催化的研究尚未见报道.磷酸的加入不仅可以促进木质素中醚键的断裂,还能引入磷原子达到磷掺杂的目的.含磷官能团的存在为石墨烯量子点提供了更多的活性位点,进一步提升了其性能.

本研究以木质素为碳源、 $H_3PO_4$ 为磷源,通过磷酸辅助一步水热法合成了具有明亮蓝色荧光、光学性能稳定的木质素基石墨烯量子点(lignin-based graphene quantum dots, LGQDs).通过对比分析不同掺

磷量LGQDs的荧光性能、pH响应性和光催化降解亚甲基蓝(MB)的效率,确定制备LGQDs的较好的 $H_3PO_4$ 掺杂量,并探究了其对于促进氮化碳光催化降解有机污染物的潜力.该研究有利于促进木质素资源的高效高值化利用,有利于环境保护和经济的可持续发展.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

木质素,山东龙力生物科技股份有限公司;磷酸、碳酸氢钠、MB、一水合柠檬酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸,分析纯,天津市化学试剂一厂;柠檬酸三钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;去离子水,实验室自制.

### 1.2 实验仪器

4848型高温高压反应釜,美国帕尔仪器公司;IKA RV 10 digital型旋转蒸发仪,德国IKA集团;ALPHA 1-2 LD plus型真空冷冻干燥机,德国Christ公司;FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展股份有限公司;F-7100型荧光分光光度计,日本日立公司;DR-6000型紫外-可见分光光度计,哈希水质分析仪器(上海)有限公司;ZF-8型暗箱四用紫外分析仪,上海勤科分析仪器有限公司;RTC basic型磁力搅拌器,天津科诺仪器设备有限公司;CWF1100型马弗炉,上海欢奥科贸有限公司;HF-GHX-XE-300型氙灯光源,上海贺帆仪器有限公司;DC-0515型低温恒温槽,宁波新芝生物科技股份有限公司;JEM-F200型冷场发射透射电子显微镜,日本电子株式会社.

### 1.3 木质素基石墨烯量子点的制备

称取一定量的木质素和 $H_3PO_4$ ,二者的质量比控制在一定范围内(1:0、1:0.5、1:0.75、1:1),加入去离子水中搅拌直至分散均匀.将混合物转移至高温高压反应釜中,在180℃下保温5h,搅拌速率为200 r/min,反应结束后自然冷却至室温.过滤后收集液体部分,并在室温环境下将所得液体采用截留相对分子质量为3500的透析袋透析48h,期间每6h换一次去离子水.随后,收集透析袋中的液体,旋蒸,冷冻干燥后得到LGQDs粉末.分别将掺磷比为1:0、1:0.5、1:0.75和1:1的LGQDs命名为LGQDs-A、LGQDs-B、LGQDs-C和LGQDs-D.

#### 1.4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs 复合光催化剂的制备

称取一定量的三聚氰胺置于马弗炉中 550 °C 下保温 4 h, 升温速率为 5 °C/min, 冷却后得到黄色固体, 将所得黄色固体研磨成粉末备用, 即为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 称取 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末 1.0 g, LGQDs 粉末 5.0 mg, 采用物理共混的方式将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 LGQDs 混合, 制备出复合光催化剂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs, 分别命名为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs-A、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs-B、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs-C 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs-D.

#### 1.5 木质素基石墨烯量子点的性能表征

FTIR 分析: 采用溴化钾压片法, 将 LGQDs 与溴化钾按 1 : 100 的质量比混合后研磨, 使用 FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试; 测试时扫描范围为 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>.

TEM 分析: 配制质量浓度为 1 mg/mL 的 LGQDs 溶液, 超声分散 30 min. 将其滴于超薄铜网上, 使用透射电子显微镜分析样品的微观形貌和晶格结构, 加速电压为 200 kV.

荧光光谱分析: 荧光光谱的测定与样品的电子和振动状态有关. 将配制好的 LGQDs 溶液倒入比色皿中, 利用荧光光谱仪测试本文制备的 LGQDs 的激发波长、发射波长; 测试时使用 150 W 无臭氧氙灯作为激发光源, 电压为 220 V, 扫描速度为 100 nm/s.

紫外光谱分析: 采用紫外-可见分光光度计对 LGQDs 的光学性质进行研究. 将 LGQDs 溶液用去离子水稀释到合适的浓度, 放入比色皿中测定; 扫描速度为 240 nm/min, 扫描范围为 200 ~ 800 nm, 扫描狭缝为 2.0 nm.

pH 稳定性的测定: 用盐酸溶液 (10 mmol/L)、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液 (50 mmol/L)、磷酸缓冲溶液 (50 mmol/L)、碳酸氢钠-氢氧化钠缓冲溶液 (10 mmol/L) 配制成 pH 为 2.0 ~ 12.0 范围内的缓冲溶液. 将 100 μL 质量浓度为 0.5 mg/mL 的 LGQDs 溶液与 1.0 mL 的不同 pH 的上述缓冲溶液均匀混合, 静置 5 min. 静置结束后, 放入荧光光谱仪中测定该混合溶液的荧光强度, 以评价 LGQDs 在不同 pH 下的稳定性.

#### 1.6 复合光催化剂的性能测试

采用 300 W 氙灯作为光源, 以 MB 作为目标降解物, 评价复合光催化剂 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs) 的光催化性能. 光催化反应在圆柱形夹套石英反应器中进行, 反应温度控制在 25 °C, 光催化反应装置如图 1 所示. 具体操作步骤为: 称取 50 mg 复合光催化剂, 加

入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中, 避光搅拌 30 min, 达到吸附-脱附平衡. 暗反应结束后, 打开氙灯光源, 每隔 30 min 移取 3 mL 样品于离心管中, 在 10 000 r/min 的高速离心机下离心 5 min, 吸取离心后的上清液, 在 MB 的最大吸收波长 664 nm 处用紫外-可见分光光度计测定吸光度 *A*. 根据亚甲基蓝标准曲线方程 (式 (1)) 计算出质量浓度.

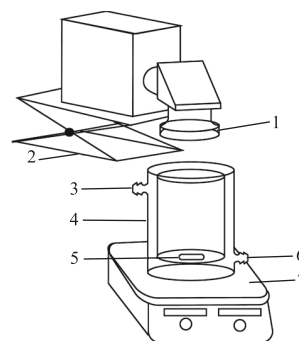
$$y = 5.263x + 0.257 \quad (1)$$

式中: *x* 表示吸光度; *y* 表示质量浓度.

MB 的降解率 ( $\eta$ ) 按照式 (2) 进行计算.

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\rho_0$  指 MB 的初始质量浓度;  $\rho_t$  指 MB 在 *t* 时刻的质量浓度.



1. 光源; 2. 升降台; 3. 冷却水出口; 4. 石英反应器; 5. 搅拌磁子; 6. 冷却水进口; 7. 磁力搅拌器

图 1 光催化反应装置图

Fig. 1 Schema of photocatalytic reactor

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素基石墨烯量子点的表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

利用 FTIR 对 LGQDs 的表面官能团进行分析, 结果如图 2 所示, FTIR 特征吸收峰归属见表 1. 由图 2 可知: 所有的 LGQDs 在 3 000 ~ 3 500 cm<sup>-1</sup> 处都有强烈的 O—H 和 N—H 的伸缩振动峰, 这表明 LGQDs 表面含有大量的羟基和氨基基团, 使 LGQDs 具有良好的亲水性和较高的分散性<sup>[14]</sup>; 2 933 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 的对称和不对称伸缩振动峰<sup>[15]</sup>; 在 1 614、1 513、1 455 cm<sup>-1</sup> 处出现的尖峰归因于 LGQDs 芳环骨架振动, 证明了 LGQDs 存在石墨烯结构的蜂窝晶格<sup>[15]</sup>; 1 398 cm<sup>-1</sup> 出现的峰归因于 C—N 的伸缩振动<sup>[16]</sup>, 说明 LGQDs 的石墨烯型结构中有氮原子存在; 1 205 cm<sup>-1</sup> 处的峰代表 P=O 的伸缩振动<sup>[17]</sup>. LGQDs-A 在 1 124 cm<sup>-1</sup> 处, LGQDs-B 在 1 114 cm<sup>-1</sup>

处, LGQDs-C 在  $1\ 108\ \text{cm}^{-1}$  处, LGQDs-D 在  $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$  处出现的峰可以归因于 P—O、C—N 或者 P—N 的伸缩振动<sup>[18]</sup>, 且随着磷酸加入量的增加, 吸收峰的强度越来越明显.

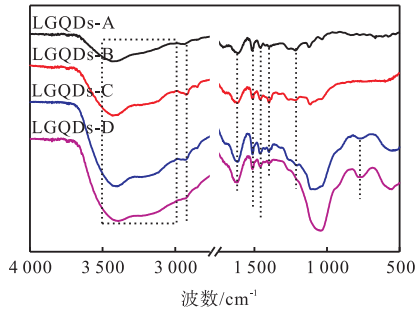


图 2 LGQDs 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of LGQDs

表 1 LGQDs 的 FTIR 特征吸收峰归属

Tab. 1 Signal assignment in FTIR spectra of LGQDs

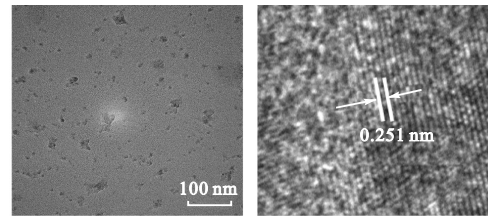
波数/ $\text{cm}^{-1}$	谱峰归属
3 000 ~ 3 500	O—H 和 N—H 的伸缩振动
2 933	C—H 的对称和不对称伸缩振动
1 614, 1 513, 1 455	芳环骨架振动
1 398	C—H 的伸缩振动
1 205	P=O 的伸缩振动
1 124, 1 114, 1 108, 1 049	P—O、C—N 或 P—N 的伸缩振动
761	P—C 或 P—OH 的伸缩振动

仅 LGQDs-C 和 LGQDs-D 在  $761\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 P—C 或 P—OH 的伸缩振动<sup>[19]</sup>, 且伴随着磷掺杂量的

增加, 吸收峰的强度增加. 通过上述分析可以发现, 掺杂磷元素后 LGQDs 表面官能团种类更加丰富, 这可以增加 LGQDs 表面的缺陷. 由于 LGQDs 具有显著的量子约束和边缘效应, 掺杂磷元素的 LGQDs 可以改变它们的电子特性, 提供更多的活性位点<sup>[20]</sup>.

### 2.1.2 TEM 分析

LGQDs-D 的 TEM 和 HRTEM 图如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, LGQDs-D 为近圆球形纳米颗粒, 尺寸分布均匀, 且在溶液中分散性良好. 由高分辨率透射电镜图(图 3(b))可知, LGQDs-D 的晶格间距为  $0.251\ \text{nm}$ , 与石墨碳的 (020) 晶面结构几乎相同<sup>[16]</sup>, 表明 LGQDs-D 具有石墨结构.



(a) TEM 图

(b) HRTEM 图

图 3 LGQDs-D 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 3 TEM image and HRTEM image of LGQDs-D

### 2.1.3 荧光光谱分析

LGQDs 的激发波长和发射波长的结果如图 4 所示.

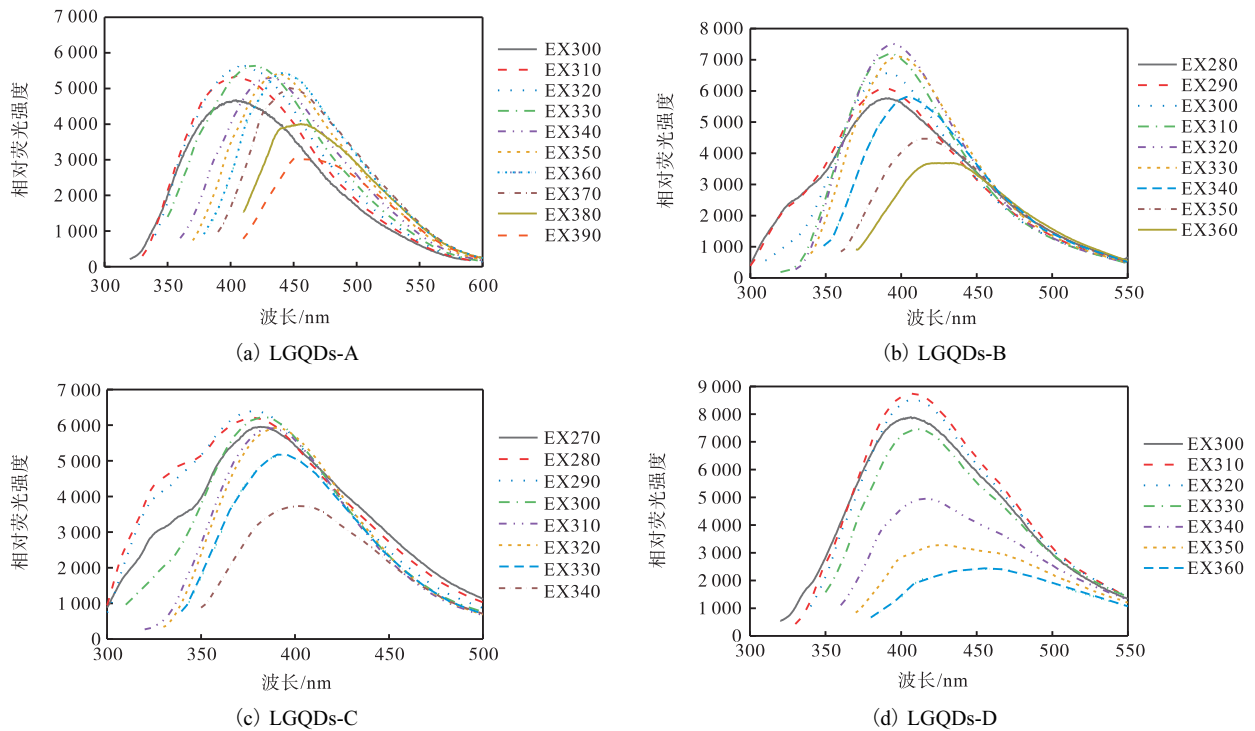


图 4 LGQDs 在不同激发波长下的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of LGQDs under different excitation wavelengths

LGQDs-A、LGQDs-B、LGQDs-C 和 LGQDs-D 的最大激发/发射波长分别为 320/405 nm、320/394 nm、290/377 nm、310/406 nm。从图 4 可知：由不同掺磷比得出的 LGQDs 的荧光强度有着显著差异，掺入磷元素后 LGQDs 的荧光强度均有所增加，其中 LGQDs-D 的荧光强度最强。LGQDs-D 在 300~310 nm 的激发波长下，发射峰的位置在 406 nm 附近，随着激发波长增大，荧光强度有所增加，在 310 nm 时荧光强度达到最大，此时发射峰位置在

406 nm 处。在 320~360 nm 的激发波长下，发射峰在 408~460 nm 之间，随着激发波长的增大，发射峰逐渐红移，并且荧光强度逐渐下降。其他 LGQDs 也有相似之处，这表明 LGQDs 的光致发光与激发波长密切相关，这主要是由 LGQDs 的表面缺陷造成的<sup>[16]</sup>。

2.1.4 pH 稳定性分析

pH 可能对荧光强度起关键作用，因此探究其对 LGQDs 荧光强度的影响，结果如图 5 所示。

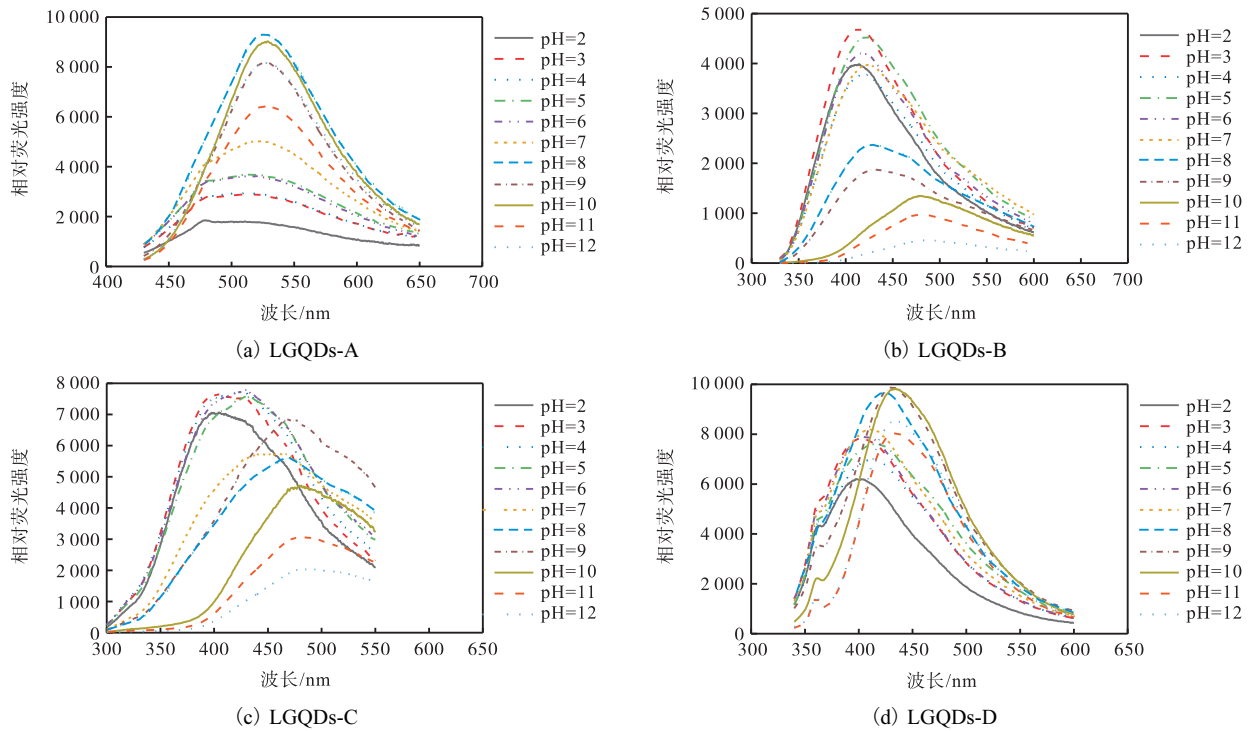


图 5 pH 对 LGQDs 荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the fluorescence intensity of LGQDs

由图 5 可知：随着 pH 的增大，LGQDs 光谱峰值呈现先增大后减小的趋势。当 pH 为 8.0 时，LGQDs-A 的荧光强度最高，在 pH 为 2.0~12.0 的环境中均表现出良好的荧光强度；而 LGQDs-B 在 pH 为 2.0~6.0 的范围内有较强的荧光强度，特别是当 pH 为 3.0 时荧光强度最强，表明 LGQDs-B 在强酸性环境下相对稳定；同样地，LGQDs-C 在 pH 为 2.0~6.0 时荧光强度几乎不变；LGQDs-D 在最佳激发波长下，当 pH 从 2.0 变化到 7.0 时，发射峰几乎不受影响，而当 pH 在 8.0~10.0 时，发射峰发生红移，这些结果可能意味着 LGQDs-D 的分子状态受周围 pH 的影响。当 pH = 8.0~10.0 时，LGQDs-D 的荧光强度均较强，表明其更适合碱性环境。pH 对荧光强度有影响是由于 LGQDs 所处的酸碱环境会影响其表面官能团的状态，进而影响其光学特性。

2.1.5 紫外光谱分析

利用 UV-Vis 对 LGQDs 进行分析，以探究不同磷酸掺杂量对 LGQDs 光吸收的影响。LGQDs 在扫描波长为 200~800 nm 所测得的吸收光谱图如图 6 所示。

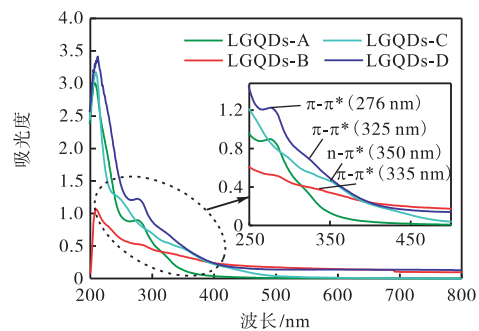


图 6 LGQDs 的 UV-Vis 光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of LGQDs

由图 6 可知: LGQDs 在 276 nm 处有较为明显的吸收峰, 这是由 LGQDs 石墨核中的 C=C 芳香族  $sp^2$  结构域中的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[21]</sup>造成的. LGQDs-B 在 335 nm 处有弱吸收峰, LGQDs-D 在 325 nm 处有弱吸收峰, 这可能是由石墨烯量子点中的 C=C 键的  $\pi-\pi^*$  吸收造成的<sup>[22]</sup>. LGQDs-C 在 350 nm 处的弱吸收峰归因于  $n-\pi^*$  跃迁官能团<sup>[23]</sup>. 随着波长的增加, LGQDs 的光吸收强度逐渐下降, 其中 LGQDs-B、LGQDs-C 和 LGQDs-D 的光吸收范围拓展到了可见光区域. 相反地, 当波长大于 500 nm 时, LGQDs-A 的吸光度几乎为零.

LGQDs 在 365 nm 紫外光下的照片如图 7 所示.

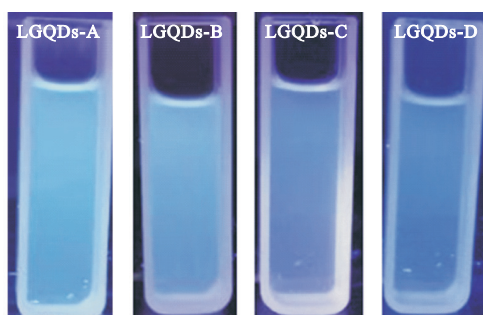


图 7 LGQDs 在 365 nm 紫外光下的照片

Fig. 7 Photo of LGQDs under UV lamp at 365 nm

从图 7 可以看出, 在 365 nm 紫外光照射下, LGQDs 均发出蓝色的荧光, 且随着掺磷比的增加, 样品由浅蓝色变为深蓝色. 未掺杂磷元素的样品 LGQDs-A 荧光性能最弱, 掺磷比为 1:1 的样品 LGQDs-D 的荧光强度最强, 证明了磷元素的掺杂可以显著改变 LGQDs 的荧光性能.

## 2.2 复合光催化剂对亚甲基蓝降解能力的分析

亚甲基蓝(MB)是一种碱性染料, 在工业生产中流失率高, 可以与多数无机盐生成复盐, 对自然环境和人体健康造成严重危害<sup>[24-25]</sup>.  $g-C_3N_4$  是一种无金

属半导体, 具有成本低、易制备、化学和热稳定性高、无毒等优点, 在光催化领域受到了广泛的关注; 然而, 光利用率低、活性位点少, 以及电荷重组快等缺陷也严重限制了  $g-C_3N_4$  的进一步应用. 本文将  $g-C_3N_4$  和 LGQDs 相结合, 构建了复合光催化剂, 在 300 W 氙灯光源照射下, 以 MB 为有机污染物, 评价了纯  $g-C_3N_4$  和复合光催化剂的光催化性能, 结果如图 8 所示.

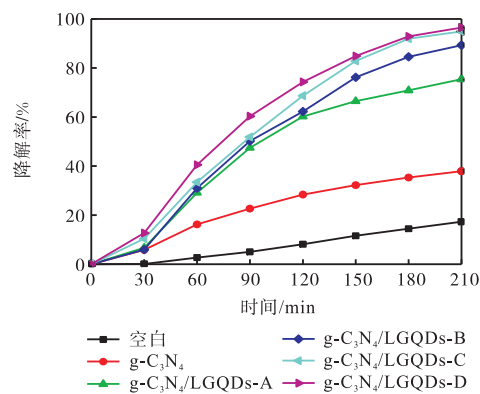


图 8 光催化降解亚甲基蓝的情况

Fig. 8 Photocatalytic degradation of methylene blue

由图 8 可知: 随着 LGQDs 的加入, 复合光催化剂的降解率明显高于纯  $g-C_3N_4$ , 这主要是由于 LGQDs 的加入可以提高复合光催化剂的光生电子-空穴对的分离效率. 当光照时间达到 180 min 时, 已基本完成降解.  $g-C_3N_4$  的降解率为 37.9%, 而复合光催化剂的降解率均在 75.4% 之上, 高于纯  $g-C_3N_4$ .  $g-C_3N_4/LGQDs-D$  的降解率最高, 达到了 96.5%, 相较于纯  $g-C_3N_4$ , 增幅为 154.6%. 当不加催化剂仅光照时, MB 经过 180 min 光照后其降解率仅为 17.3%.

本文对比分析了所制备的复合光催化剂与其他催化剂光催化降解 MB 的性能, 见表 2.

表 2 不同  $g-C_3N_4$  复合光催化剂对 MB 降解性能的比较

Tab. 2 Comparison of degradation performance of MB over different  $g-C_3N_4$  photocatalysts

光催化剂	催化剂用量/mg	MB 初始质量浓度/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	体积/mL	光源	光照时间/min	降解率/%	来源
$Bi_2O_3/g-C_3N_4$	50	10	50	250 W 氙灯 ( $\lambda > 420$ nm)	90	100	文献[26]
$CdS/CQDs/g-C_3N_4$	100	10	100	300 W 氙灯 ( $\lambda > 420$ nm)	120	98	文献[27]
$CQDs/g-C_3N_4$	60	20	60	500 W 金属汞灯	120	94.42	文献[28]
$P/g-C_3N_4$	200	10	250	LED 灯	180	15.3	文献[29]
$pg-g-C_3N_4/RGO$	30	20	50	500 W 氙灯	150	81.7	文献[30]
$g-C_3N_4/LGQDs-D$	50	10	100	300 W 氙灯	180	96.5	本研究

Fan 等<sup>[26]</sup>采用原位热聚合法设计并合成了 Z 型  $Bi_2O_3/g-C_3N_4$  异质结, 对 MB 的降解率在 90 min 时可

以达到 100%. Feng 等<sup>[27]</sup>以碳量子点(CQDs)为电子媒介, 将 CdS 与  $g-C_3N_4$  耦合, 通过简单的煅烧过

程形成 CdS/CQDs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料,其光催化降解 MB 的效率最高可达 98%。刘彩云等<sup>[28]</sup>以玉米秸秆为碳源制备出 CQDs,将其与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合,在 120 min 时,其降解率为 94.42%。艾兵等<sup>[29]</sup>采用焙烧法制备的 P/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂对 MB 的降解率为 15.3% (光照 180 min)。白苗苗等<sup>[30]</sup>制备得到质子化 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/石墨烯复合材料 (pg-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/RGO),其光催化降解 MB 的效率为 81.7%。与文献中报道的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂相比,本文所制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs 光催化剂具有成本低、制备方法简便、可以高效利用生物质资源的优势,而且催化降解效率较高。

### 3 结 论

(1) 通过磷酸辅助的一步水热法成功制备出了具有明亮蓝色荧光的木质素基石墨烯量子点,为木质素的高值化利用提供了一定的参考。

(2) 所制备的 LGQDs 的尺寸分布均匀,具有蓝色的明亮荧光,且随着磷酸加入量的增加,样品由浅蓝色变为深蓝色。在不同的 pH 环境下, LGQDs 具有不同的荧光强度,且不同磷酸掺杂量影响了 LGQDs 荧光强度的稳定性; LGQDs-A 和 LGQDs-D 适用于弱碱性环境,而 LGQDs-B 和 LGQDs-C 适用于酸性环境。

(3) 相较于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs 复合光催化剂光催化降解 MB 的性能得到了显著提升。复合光催化剂的光催化降解 MB 的效率均在 75.4% 之上,其中, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LGQDs-D 光催化降解 MB 效率可达 96.5%,相较于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,增幅为 154.6%。

#### 参考文献:

- [1] ZHANG B P, YANG D J, QIU X Q, et al. Influences of aggregation behavior of lignin on the microstructure and adsorptive properties of lignin-derived porous carbons by potassium compound activation[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2020, 82: 220–227.
- [2] 王桂平, 敖日格勒. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/木质素基纳米碳纤维复合材料的制备及其微波吸收性能探究[J]. *中国造纸*, 2020, 39(5): 1–9.
- [3] WEISS R, GUEBITZ G M, PELLIS A, et al. Harnessing the power of enzymes for tailoring and valorizing lignin[J]. *Trends in biotechnology*, 2020, 38(11): 1215–1231.
- [4] YOO C G, MENG X Z, PU Y Q, et al. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review[J]. *Bioresource technology*, 2020, 301: 122784.
- [5] GAO Q C, YUAN Z M, YANG G H, et al. Enhancement of lignin-based carbon quantum dots from poplar pre-hydrolysis liquor on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction via TiO<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Industrial crops and products*, 2020, 160(1): 113161.
- [6] 袁康帅, 郭大亮, 张子明, 等. 碱木质素基多孔炭材料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. *中国造纸*, 2019, 38(6): 47–53.
- [7] 刘祖广, 吕施贤, 闫晓雪, 等. 改性木质素胺吸附剂对废水中 Pb<sup>2+</sup>的吸附[J]. *中国造纸学报*, 2011, 26(2): 53–57.
- [8] 王瑞彬, 周雪莲, 徐婷婷, 等. 木质素基碳点和石墨烯量子点制备方法研究进展[J]. *林业工程学报*, 2021, 6(1): 29–37.
- [9] XU X, RAY R, GU Y, 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] TEMEROV F, BELIAEV A, ANKUDZE B, et al. Preparation and photoluminescence properties of graphene quantum dots by decomposition of graphene-encapsulated metal nanoparticles derived from Kraft lignin and transition metal salts[J]. *Journal of luminescence*, 2019, 206: 403–411.
- [11] ABBAS A, MARIANA L T, PHAN A N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications[J]. *Carbon*, 2018, 140: 77–99.
- [12] XU L S, CHENG C, YAO C L, et al. Flexible supercapacitor electrode based on liginosulfonate-derived graphene quantum dots/graphene hydrogel[J]. *Organic electronics*, 2020, 78: 105407.
- [13] DING Z Y, LI F F, WEN J L, et al. Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots derived from lignin biomass[J]. *Green chemistry*, 2018, 20(6): 1383–1390.
- [14] RODRIGUEZ-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.
- [15] RAHIMI-AGHDAM T, SHARIATINIA Z, HAKKARAINEN M, et al. Nitrogen and phosphorous doped

- graphene quantum dots:excellent flame retardants and smoke suppressants for polyacrylonitrile nanocomposites[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 381: 121013.
- [ 16 ] CHEN W F, LI D J, TIAN L, et al. Synthesis of graphene quantum dots from natural polymer starch for cell imaging[J]. *Green chemistry*, 2018, 20(19): 4438–4442.
- [ 17 ] XU Y, WANG S, HOU X Y, et al. Coal-derived nitrogen, phosphorus and sulfur co-doped graphene quantum dots: a promising ion fluorescent probe[J]. *Applied surface science*, 2018, 445: 519–526.
- [ 18 ] YANG Y X, HUO D Q, WU H X, et al. N, P-doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for carbendazim detection based on fluorescence resonance energy transfer[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2018, 274: 296–303.
- [ 19 ] TAMMINA S K, YANG D, KOPPALA S, et al. Highly photoluminescent N, P doped carbon quantum dots as a fluorescent sensor for the detection of dopamine and temperature[J]. *Journal of photochemistry and photobiology B: biology*, 2019, 194: 61–70.
- [ 20 ] YANG F, HE X, WANG C X, et al. Controllable and eco-friendly synthesis of P-riched carbon quantum dots and its application for copper(II) ion sensing[J]. *Applied surface science*, 2018, 448: 589–598.
- [ 21 ] LI Y P, REN J L, SUN R C, et al. Fluorescent lignin carbon dots for reversible responses to high-valence metal ions and its bioapplications[J]. *Journal of biomedical nanotechnology*, 2018, 14(9): 1543–1555.
- [ 22 ] CHENG Y L, BAI M, SU J, et al. Synthesis of fluorescent carbon quantum dots from aqua mesophase pitch and their photocatalytic degradation activity of organic dyes[J]. *Journal of materials science & technology*, 2019, 35(8): 1515–1522.
- [ 23 ] CALABRO R L, YANG D S, KIM D Y. Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: comparison with chemical oxidation[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 527: 132–140.
- [ 24 ] 李卓豪,陈秀婷,李俊航,等. Cu<sub>2</sub>O 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化降解亚甲基蓝的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(12): 3039–3042.
- [ 25 ] 陈嘉川,戢德贤,林兆云,等. 微晶纤维素基复合材料的制备及其对亚甲基蓝的催化降解性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(12): 250–259.
- [ 26 ] FAN G, MA Z, LI X, et al. Coupling of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(4): 5758–5766.
- [ 27 ] FENG S T, CHEN T, LIU Z C, et al. Z-scheme CdS/CQDs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with visible-near-infrared light response for efficient photocatalytic organic pollutant degradation[J]. *The science of the total environment*, 2020, 704: 135404.1–135404.14.
- [ 28 ] 刘彩云,李守博,包香梅,等. 玉米秸秆粉水热炭化制备碳量子点及其光催化性能研究[J]. *四川化工*, 2019(4): 1–5.
- [ 29 ] 艾兵,孙天琦,刘凡,等. P 掺杂氮化碳催化剂可见光降解亚甲基蓝废水[J]. *化学试剂*, 2020, 42(9): 1039–1044.
- [ 30 ] 白苗苗,袁迪,安小康,等. 质子化氮化碳的制备及其复合材料的光催化性能[J]. *工业催化*, 2020, 28(2): 27–34.

责任编辑:周建军