$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$复合材料的制备及对盐酸四环素的降解研究*

韩嵩琳[1], 朱正如[1**], 姬建堂[1], 李 红[2]

(1. 辽宁师范大学地理科学学院, 辽宁 大连 116029; 2. 中国人民解放军海军大连舰艇学院基础部, 辽宁 大连 116018)

摘要:为了研究可见光下,$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$复合光催化剂对水体中盐酸四环素(TC-HCl)的光催化降解效果.采用简单的水热法制备了可见光响应的$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$,并采用多种仪器对所制备材料的性质进行表征,分析不同质量分数(10%~50%)$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$光催化剂在可见光下,对TC-HCl的光催化降解效率.结果表明:本研究成功制备了高效的可见光响应能力的$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$材料,扫描电子显微镜结果显示珊瑚状$GdVO_4$成功负载到片状$g\text{-}C_3N_4$上.与其他质量分数相比,40%$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$的催化活性最佳,可见光下对TC-HCl的降解率最高,达到了91%.

关键词:$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$;表征;光降解;盐酸四环素

中图分类号:O643.3 **DOI**:10.19789/j.1004-9398.2021.06.007

0 引 言

抗生素被广泛应用在工业、农业和畜牧业等领域,其中四环素类抗生素是目前使用较为广泛的一种广谱性抗生素[1-2].大量地生产和使用抗生素,会引发土壤污染和水体变质等环境问题[3],最终威胁人类生命安全.目前水体中抗生素的去除方法主要为吸附法[4-5]、高级氧化法[6]、电化学法[7]和光催化降解法[8]等.其中,光催化降解法对抗生素的降解有着良好的效果,其可将水体中抗生素降解至具有少量生物毒性,且在环境可承载范围内,甚至降解至无毒[9].

光催化降解法是在可见光的驱动下,在光催化剂表面进行化学反应的过程,该技术常用于水中制氢[10-12]、分解有机污染物[13-14]和光催化杀菌[15]等领域.ZnO作为传统半导体材料的代表[16],有着优异的光催化氧化活性[17],但ZnO只能响应紫外光,对可见光的利用率不足5%,这也限制了ZnO的广泛应用[18].石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$),因其具有特殊的能带结构、易制备和成本低廉等特点,成为光催化领域的核心材料.$g\text{-}C_3N_4$具有2.7 eV的禁带宽度,能被可见光照射激发.因此,在太阳能利用和转换方面具有很大的潜在价值.然而,$g\text{-}C_3N_4$仍然存在如比表面积低、对可见光利用率低等问题,因此,对$g\text{-}C_3N_4$的改性研究是当前的热点研究方向.

随着有机污染物降解研究的不断发展,单一半导体光催化剂已经无法满足对有较大相对分子质量的抗生素类进行降解的要求.因此,通过制备复合光催化剂来提升光催化技术对抗生素类的降解效率备受关注.Zhang等[19]制备了$Ag/AgBr/GdVO_4$复合材料,对罗丹明B的降解率达到了80%;Zeng等[20]制备了$g\text{-}MoS_2$修饰生物炭纳米复合材料,在4 h内对盐酸四环素(TC-HCl)的降解率达到了85%.现有研究中,为解决$g\text{-}C_3N_4$降解抗生素类污染物时,就光生电子-空穴对的重组问题,不少研究学者尝试将其结合其他半导体材料来提高光催化活性,如:$g\text{-}C_3N_4/BiVO_4$[21]、$g\text{-}C_3N_4/CaTi_2O_5$[22]、$g\text{-}C_3N_4/BiFeO_3$[23]、$g\text{-}C_3N_4$改性$Ag_3PO_4$[24]等.到目前为止,虽然现有研究分别对$GdVO_4$和$g\text{-}C_3N_4$的催化性能进行了改良,但对$GdVO_4/g\text{-}C_3N_4$复合材料的研究很少,且使用$GdVO_4$基复合材料对四环素类抗生素的降解鲜有报道,本研究通过$GdVO_4$对$g\text{-}C_3N_4$进行改性,分析其对TC-HCl的降解能力.

1 实验部分

1.1 实验试剂

分析纯Gd_2O_3、十二水合(原)钒酸钠($Na_3VO_4\cdot$

收稿日期:2020-10-19

* 2020年度辽宁师范大学教师党支部书记资助项目(203070112016)

** 通信作者:zhengruzhu@lnnu.edu.cn

$12H_2O$)、无水乙醇(C_2H_5OH)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、HNO_3、NaOH、尿素(CH_4N_2O)和TC-HCl,色谱纯CH_3OH均购自国药集团化学试剂有限公司.实验用H_2O均为超纯水.

1.2 实验仪器

使用上海一恒科学仪器公司生产的DHG-9071A型号的真空干燥仪进行材料真空干燥;使用上海慧泰电器有限公司生产的DHG-9050A鼓风干燥箱对材料进行干燥;使用湖南湘仪有限公司生产的TG16-WS型离心机进行样品离心,离心速度为6 000 r/min、离心半径10 cm、离心3 min;使用上海美普达公司生产的UV-1800PC型紫外分光光度计进行吸光度测量,测量波长为365 nm.

采用日本日立公司生产的S-570扫描电子显微镜(SEM)和日本JEOL公司生产的Hitachi-600型透射电子显微镜(TEM)进行材料形貌表征;采用日本理光公司生产的Y-2000型X射线衍射仪进行X射线衍射(XRD)测量,配备Cu靶,扫描角度为10°~80°,扫描速度为4°/min;采用美国热电公司生产的Nicolet 360型傅里叶红外光谱仪测量傅里叶变换红外光谱(FTIR);采用美国Thermo VG公司生产的ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪测量X射线光电子能谱(XPS);采用美国PerkinElmer公司生产的Lambda 35型的紫外可见分光光度计进行紫外-可见漫反射(DRS)测量,测试范围为200~800 nm;采用日本Shimadzu公司生产的RF-540型的荧光分光光度计测量荧光光谱(PL),激发波长为365 nm.

1.3 催化剂制备

(1)$GdVO_4$的制备[25].将362.5 mg Gd_2O_3加入3 mL 2.00 mol/L HNO_3中充分溶解,加热除去多余HNO_3,得到0.01 mol/L $Gd(NO_3)_3$溶液,为溶液A;将0.01 mol/L Na_3VO_4溶液与0.10 mol/L EDTA溶液混合,为溶液B;将A缓慢滴加到B中,混合搅拌1 h,滴加2.00 mol/L的NaOH溶液调节至pH 6,继续搅拌30 min,将所得溶液置于150 ℃高压反应釜中反应12 h后,冷却到室温.将所得样品用C_2H_5OH及H_2O各洗涤3次,置于80 ℃真空干燥箱内干燥12 h,得到$GdVO_4$.

(2)g-C_3N_4的制备[26].称取2.0 g CH_4N_2O,80 ℃干燥24 h后,从20 ℃加热到550℃,升温速度为2 ℃/min,保持4 h.然后用H_2O冲洗3次,真空干燥箱内80 ℃干燥24 h,制得g-C_3N_4.

(3)$GdVO_4$/g-C_3N_4的制备[27].取2.0 g的g-C_3N_4放入盛有20 mL CH_3OH的烧杯中,超声分散30 min,加入0.2 g $GdVO_4$粉末,磁力搅拌2 h,放入鼓风干燥箱中80 ℃干燥10 h,将样品放入坩埚中,250 ℃保持1 h后,冷却至室温,研磨得到10%$GdVO_4$/g-C_3N_4复合催化剂.重复上述过程,调节g-C_3N_4和$GdVO_4$的质量分数,制备20%、30%、40%和50% $GdVO_4$/g-C_3N_4复合催化剂.

1.4 TC-HCL样品配置

将20.0 mg TC-HCL溶于1 L去离子水中,无需过滤,得到20 mg/L的TC-HCL目标污染物.

1.5 光催化性能测试

以北京中教金源科技公司生产的CEL-S 500型500 W氙灯作为光源,对样品进行光催化降解.空白组,取50 mL 20 mg/L TC-HCl置于烧杯中,在氙灯下催化降解,每20 min取5 mL溶液测量吸光度;对照组(2组),称取0.2 g $GdVO_4$或g-C_3N_4,加入100 mL 20 mg/L TC-HCl溶液中,磁力搅拌1 h,在氙灯下催化降解,每20 min取5 mL悬浊液,离心取上层清液,测量吸光度;实验组(5组),分别将对照组的$GdVO_4$材料更换为同质量的10%~50%$GdVO_4$/g-C_3N_4,重复操作,测量溶液吸光度.

1.6 一级反应动力学拟合

为分析$GdVO_4$/g-C_3N_4对TC-HCL的降解效果,降解率则为不同时间点溶液浓度与初始浓度的比,为进一步表达降解速率,根据一级反应动力学方程,拟合光催化降解数据为

$$\ln(\rho_t/\rho_0) = kt\rho_0, \tag{1}$$

式中k为一级速率常数[28],t为反应时间,ρ_0为TC-HCl的初始质量浓度,ρ_t为t时的TC-HCl的质量浓度.

2 结 果

2.1 微观结构分析

不同材料的微观结构如图1所示.g-C_3N_4材料呈典型的片层状结构;$GdVO_4$材料存在珊瑚状结构,且$GdVO_4$的直径为40~50 nm,长度约为150 nm;$GdVO_4$/g-C_3N_4材料中,g-C_3N_4呈灰色半透明薄片状,珊瑚状的$GdVO_4$附着在g-C_3N_4上.

2.2 XRD分析

g-C_3N_4、$GdVO_4$及不同质量分数的$GdVO_4$/g-C_3N_4材料的XRD谱如图2所示.g-C_3N_4在13.04°、27.40°出现一弱一强2个衍射峰,分别对应了(100)和(002)晶面[29];$GdVO_4$在2θ为18.67°~73.18°存在衍射峰,分别对应正方晶型$GdVO_4$(JCPDF 17-0260)的(101)~(512)等晶面;10%~50%$GdVO_4$/g-C_3N_4

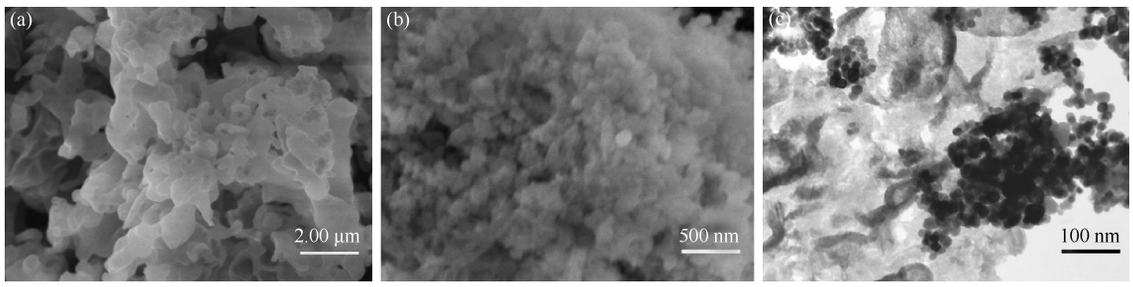


图 1　不同材料的微观结构

(a)g-C_3N_4的 SEM 图;(b)$GdVO_4$的 SEM 图;(c)$GdVO_4$/g-C_3N_4的 TEM 图

注:SEM 为扫描电子显微镜;TEM 为透射电子显微镜.

材料可观察到 27.40°处的 g-C_3N_4衍射峰,在 2θ=18.60°、24.66°、33.28°和 49.16°时,$GdVO_4$/g-C_3N_4样品衍射峰强度随 $GdVO_4$比例增加而增强,且所有样品的 XRD 图像中未出现杂峰.

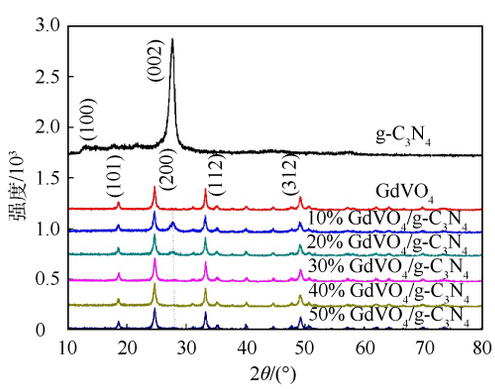


图 2　不同材料的 X 射线衍射(XRD)谱

2.3　FTIR 分析

不同材料的 FTIR 如图 3 所示. $GdVO_4$/g-C_3N_4样品与 g-C_3N_4和 $GdVO_4$相同位置的峰对应相同的表面基团,即 450 cm^{-1}处较弱的峰为 Gd—O 键的震动[30],750 cm^{-1}处 $GdVO_4$有 V—O 伸缩振动引起的宽吸收带[31];g-C_3N_4的吸收光谱与复合材料吸收光谱类似,2 850 ~ 3 750 cm^{-1}处的大吸收带 O—H 伸缩振动,1 200 ~ 1 650 cm^{-1}处是 C—N 伸缩振动引起,808 cm^{-1}处是三嗪结构的特征峰;随 $GdVO_4$掺杂量增高,810 cm^{-1}处特征峰逐渐增强.

2.4　XPS 分析

选择 40%$GdVO_4$/g-C_3N_4进行 XPS 表征分析,其全能谱和 5 种元素能谱如图 4 所示. Gd4d 的特征峰为 139.3 和 144.9 eV,分别代表 $Gd4d_{5/2}$和 $Gd4d_{3/2}$,这与晶体结构中 Gd^{3+}的结合能相同[32];C1s 的特征峰为 282.3 和 285.3 eV,分别表示 C 和 N—C=N 的 sp^2杂化影响下 C1s 轨道的结合能[33];N1s 的特征峰为 396.7 eV,对应于 sp^2杂化的 N 原子,而位于 397.6 eV

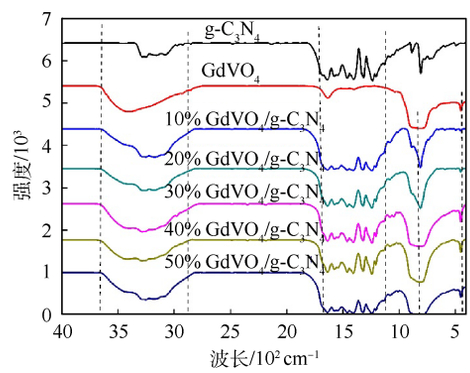


图 3　不同材料的傅里叶变换红外光谱

处较弱的峰则对应于 N—(C_3)中的 N 原子[34];V2p 的特征峰为 514.9 和 522.4 eV,分别表示 $V2p_{3/2}$和 $V2p_{1/2}$,可推测 V 以 V^{5+}的形式存在[35];O1s 的特征峰为 522.3 和 527.6 eV,分别表示 Gd—O 和 O—H.

2.5　DRS 分析

不同材料的 DRS 结果如图 5 所示. g-C_3N_4和 $GdVO_4$的吸收峰分别为 388 和 463 nm,随着 $GdVO_4$质量的增加,复合材料的吸收峰发生明显红移.通过图 5(b)计算,g-C_3N_4、$GdVO_4$和 40%$GdVO_4$/g-C_3N_4的禁带宽度分别为 2.8、3.5 和 3.4 eV.

2.6　PL 分析

不同材料的 PL 谱如图 6 所示.在激发波长为 365 nm 时,不同质量分数材料的 PL 光谱强度按照质量分数排序,由弱到强分别是 40%、50%、30%、10% 和 20%,可知 40%$GdVO_4$/g-C_3N_4光谱强度最低,光催化性能最高.

2.7　光催化性能评价

不同材料的光催化活性结果如图 7 所示.空白组,TC-TCl 几乎无降解;对照组,光照 180 min 时,g-C_3N_4和 $GdVO_4$对 TC-TCl 的降解率分别为 25% 和 51%;实验组,光照 180 min 时,10%、20%、30%、40% 和 50% $GdVO_4$/g-C_3N_4材料对 TC-TCl 的降解率分别为 68%、73%、83%、91% 和 85%.

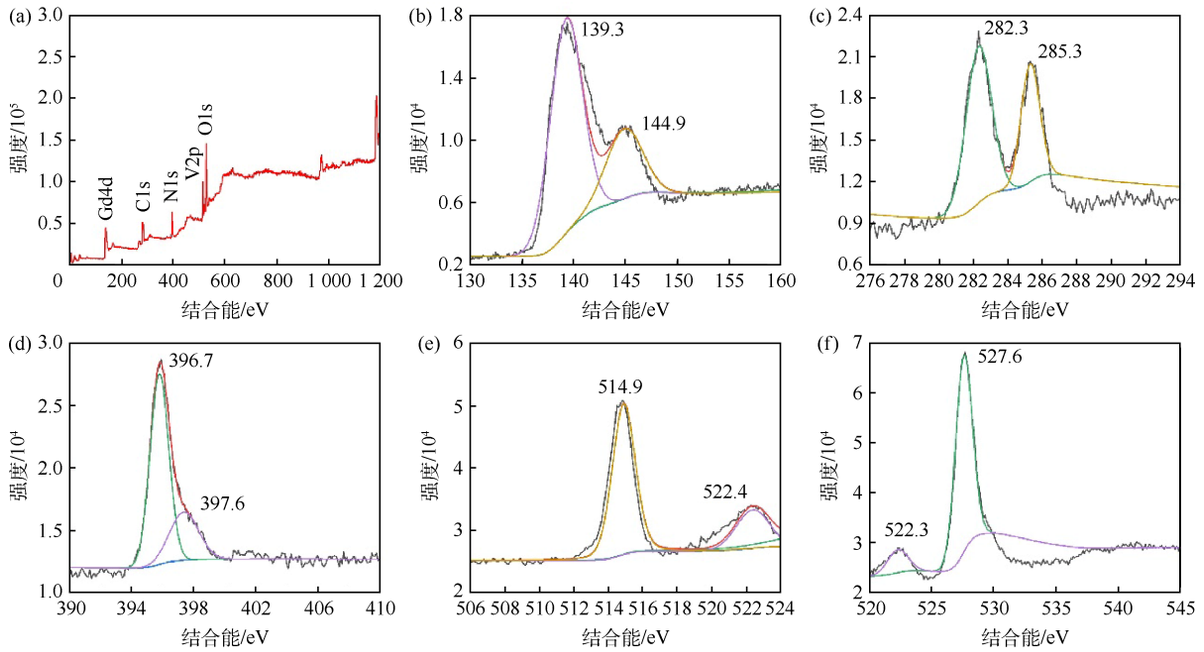


图4　40%$GdVO_4$/g-C_3N_4样品的X射线光电子能谱

(a)全谱图;(b)Gd4d能谱;(c)C1s能谱;(d)N1s能谱;(e)V2p能谱;(f)O1s能谱

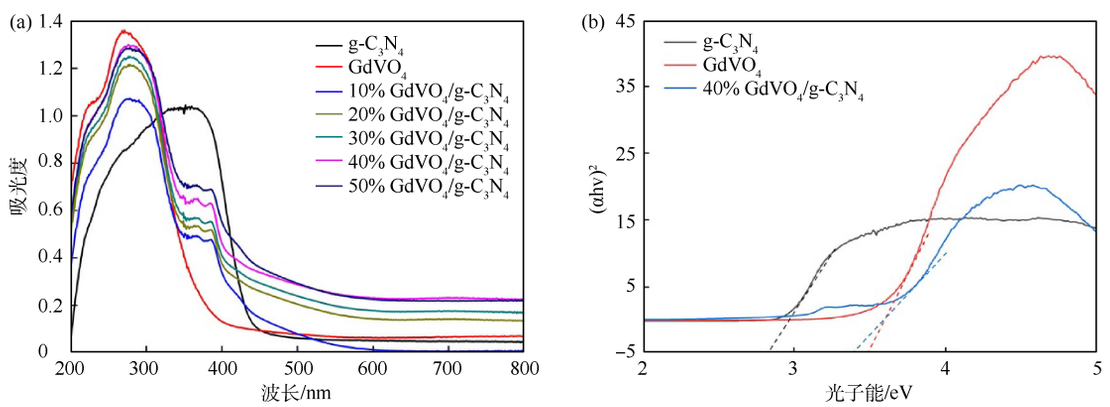


图5　不同材料的紫外-可见漫反射

(a)全谱图;(b)禁带宽度

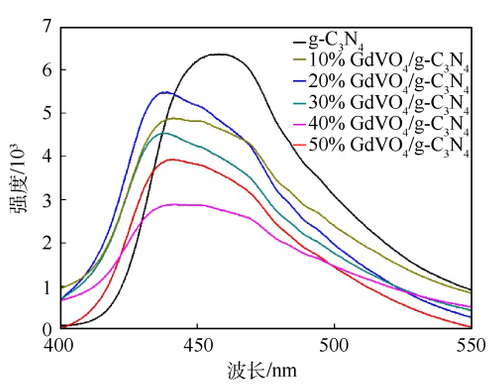


图6　不同材料的荧光光谱

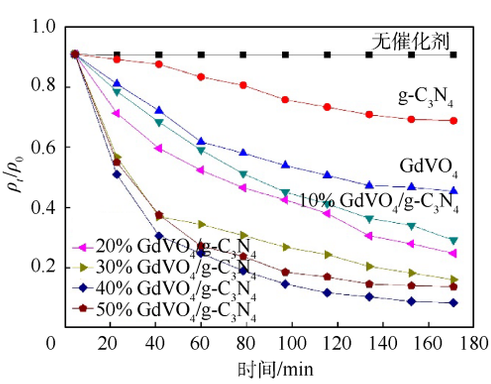


图7　不同材料对盐酸四环素(TC-TCL)的光催化效果

不同材料对TC-TCl催化降解的一级反应动力学结果列于表1.可知10%~50% $GdVO_4$/g-C_3N_4材料对TC-TCl的一级反应动力学常数为0.006 51~0.015 78 L/(mg·min),其中40%$GdVO_4$/g-C_3N_4的降解速率最高,为0.01 578 L/(mg·min),是g-C_3N_4和$GdVO_4$的9.8和3.4倍.

表 1　不同材料光催化降解 TC-TCl 的动力学曲线

材料	斜率/(L·(mg·min)$^{-1}$)	R^2
g-C_3N_4	0.001 66	0.991 83
$GdVO_4$	0.004 53	0.979 73
10%$GdVO_4$/g-C_3N_4	0.006 51	0.997 40
20%$GdVO_4$/g-C_3N_4	0.007 59	0.995 30
30%$GdVO_4$/g-C_3N_4	0.010 97	0.963 86
40%$GdVO_4$/g-C_3N_4	0.015 78	0.971 75
50%$GdVO_4$/g-C_3N_4	0.013 02	0.959 79

3　讨　论

3.1　材料性质

SEM 和 TEM 结果表明,g-C_3N_4呈片状结构,其为$GdVO_4$的负载提供了良好条件;珊瑚状$GdVO_4$的成功负载有利于电荷的转移,能够有效地提高光催化活性. XRD 结果显示,20% ~ 50%$GdVO_4$/g-C_3N_4材料 g-C_3N_4的衍射峰逐渐减弱,说明可能是$GdVO_4$的抑制作用; FTIR 结果显示 750 nm^{-1}处 V—O 键的存在,印证了异质结的形成,辅以 XPS 结果,综合表明$GdVO_4$/g-C_3N_4复合材料的成功制备; DRS 结果显示,随着$GdVO_4$的掺杂量增加,$GdVO_4$/g-C_3N_4复合催化剂在 270 nm 处吸收峰呈现逐渐增强的趋势,在 200 ~ 350 nm 内的光吸收也有相同表现,与$GdVO_4$的吸收峰相比,发生明显红移; PL结果表明,由于禁带跃迁发射能量与 g-C_3N_4禁带能量相似,g-C_3N_4在 458 nm 处出现强峰,同时生成光载流子以及电子-空穴复合,随着$GdVO_4$的掺杂量增加,荧光强度逐渐降低,这可能是由于$GdVO_4$掺杂越多,电荷重组受抑制的情况越严重,荧光猝灭现象越明显,阻碍了电子、空穴的重组. $GdVO_4$和 g-C_3N_4的复合大大增强了光生电子空穴对的复合效率.这就证明了异质结可以作为捕获位点从导带捕获光生电子,使光生电子空穴对分离,从而延缓光生电子空穴的复合速率,提高光催化活性[36].

3.2　催化效果

光催化活性主要取决于光生电子空穴对的分离效率[34]. $GdVO_4$/g-C_3N_4对 TC-HCl 的光催化机制如图 8 所示.根据绝对电负性理论[28],计算理论导带电位(E_{CB})和价带电位(E_{VB}):g-C_3N_4的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 −1.3 和 1.5 eV,$GdVO_4$的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 −0.3 和 3.2 eV.结合上述结果,可对$GdVO_4$/g-C_3N_4复合光催化剂降解 TC-HCL 的机制做如下解释:$GdVO_4$和 g-C_3N_4的价带(VB)中的电子(e^-)在可见光激发下,跃迁至导带(CB),从而在 VB 中留下大量空穴(h^+). $GdVO_4$的 E_{CB} 低于 $O_2/\cdot O_2^-$(−0.3 eV),可利用电子还原 O_2,进而氧化降解 TC-HCl. 由于$GdVO_4$比 g-C_3N_4的 E_{CB} 更高,当光照时,g-C_3N_4导带上的电子通过二者界面跃迁至$GdVO_4$导带上,因此,在 g-C_3N_4上形成空穴,为$GdVO_4$价带上的空穴跃迁至 g-C_3N_4价带提供条件. $GdVO_4$激发跃迁至导带的电子与 O_2 发生氧化还原反应,生成 $\cdot O_2^-$ 氧化降解 TC-HCl,g-C_3N_4价带空穴同时氧化四环素生成·OH,而·OH 是氧化降解 TC-HCL 的主要活性物质,利用其氧化性降解污染物,使得降解效果大大提升.在整个反应过程中,光生电子和空穴实现了有效分离,光反应生成的活性物质 $\cdot O_2^-$ 和·OH 与 TC-HCL 发生氧化还原反应,将污染物转化为 H_2O 和 CO_2.

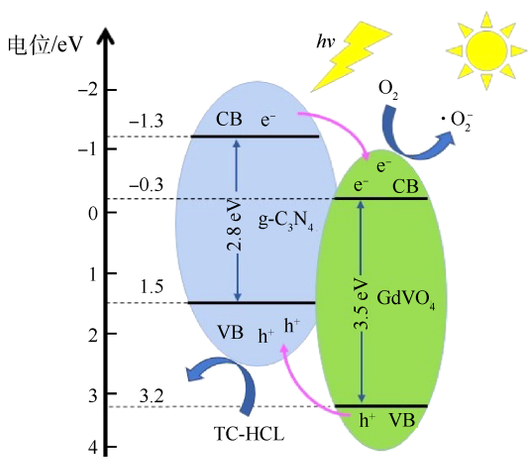


图 8　$GdVO_4$/g-C_3N_4光催化 TC-HCl 反应机制

4　结束语

本文制备了$GdVO_4$/g-C_3N_4复合材料,对比了 10% ~ 50%$GdVO_4$/g-C_3N_4对 TC-HCl 催化降解情况,探讨了其可能反应机制. $GdVO_4$的负载使得可见光吸收范围变宽,增加了电子、空穴的复合难度,$GdVO_4$/g-C_3N_4复合材料表现高效的可见光响应能力.未来在处理水中抗生素类污染物时,尤其是利用光催化技术处理水污染时,$GdVO_4$/g-C_3N_4复合材料可能具有远大前景.

参 考 文 献

[1] BURCH T R, SADOWSKY M J, LAPARA T M. Fate of antibiotic resistance genes and class 1 integrons in soil microcosms following the application of treated residual municipal wastewater solids[J]. Environmental Science and Technology,

2014,48(10):5620-5627.

[2] CHRISTGEN B,YANG Y,AHAMMAD S Z,et al. Metagenomics shows that low-energy anaerobic-aerobic treatment reactors reduce antibiotic resistance gene levels from domestic wastewater[J]. Environmental Science and Technology,2015,49(4):2577-2584.

[3] 霍朝晖,杨晓珊,陈晓丽,等.纳米银/二维石墨相氮化碳/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其光催化降解抗生素[J].应用化学,2020,37(4):471-480.

[4] DEHGHAN A,DEHGHANI M H,NABIZADEH R,et al. Adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions using 3D hierarchical mesoporous BiOI:synthesis and characterization,process optimization,adsorption and degradation modeling[J]. Chemical Engineering Research and Design,2018,129(11):217-230.

[5] CHANG S C,ZHANG Q,LU Y K,et al. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic $CoFe_2O_4$/graphene oxide adsorbents:experimental and molecular dynamics simulation study[J]. Separation and Purification Technology,2020,238(12):116400.

[6] WANG C Y,ZHANG X,QIU H B,et al. $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$ nanosheets with controllable thickness for visible-light-driven catalytic degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Applied Catalysis B (Environmental),2017,205(1):615-623.

[7] LIU Y,LIU H,ZHOU Z,et al. Degradation of the common aqueous antibiotic tetracycline using a carbon nanotube electrochemical filter[J]. Environmental Science and Technology,2015,49(13):7974-7980.

[8] SHI W L,REN H J,LI M Y,et al. Tetracycline removal from aqueous solution by visible-light-driven photocatalytic degradation with low cost red mud wastes[J]. Chemical Engineering Journal,2020,382(9):122876.

[9] HE P J,YU Z F,SHAO L M,et al. Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in a full-scale restaurant food waste treatment plant:implications of the roles beyond heavy metals and mobile genetic elements[J]. Journal of Environmental Sciences (China),2019,85:17-34.

[10] LI Y,WANG S,CHANG W,et al. Co-monomer engineering optimized electron delocalization system in carbon-bridging modified g-C_3N_4 nanosheets with efficient visible-light photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B (Environmental),2020,274(3):119116.

[11] LI Y,YANG M,XING Y,et al. Preparation of carbon-rich g-C_3N_4 nanosheets with enhanced visible light utilization for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Small,2017,13(33):1-8.

[12] SUN S,ZHANG X,LIU X,et al. Design and construction of cocatalysts for photocatalytic water splitting[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2020,36(3):1905007.

[13] SALMA A,THORÖE-BOVELETH S,SCHMIDT T C,et al. Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin[J]. Journal of Hazardous Materials,2016,313(3):49-59.

[14] ZHU B,ZHANG L,CHENG B,et al. First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C_3N_4:a review[J]. Applied Catalysis B (Environmental),2018,224(11):983-999.

[15] LI J,YIN Y,LIU E,et al. In situ growing Bi_2MoO_6 on g-C_3N_4 nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution and disinfection of bacteria under visible light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,321(9):183-192.

[16] KUMARAN N N,MURALEEDHARAN K. Photocatalytic activity of ZnO and Sr^{2+} doped ZnO nanoparticles[J]. Journal of Water Process Engineering,2017,17(3):264-270.

[17] WAN Q,WANG T H,ZHAO J C. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods[J]. Applied Physics Letters,2005,87(8):083105.

[18] ELEY C,LI T,LIAO F,et al. Nanojunction-mediated photocatalytic enhancement in heterostructured CdS/ZnO,CdSe/ZnO,and CdTe/ZnO nanocrystals[J]. Angewandte Chemie International Edition,2014,53(30):7838-7842.

[19] ZHANG X,WANG C,YU C,et al. Application of Ag/AgBr/$GdVO_4$ composite photocatalyst in wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Sciences (China),2018,63(1):68-75.

[20] ZENG Z,YE S,WU H,et al. Research on the sustainable efficacy of g-MoS_2 decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. Science of the Total Environment,2019,648(8):206-217.

[21] CHENG J,YAN X,MO Q,et al. Facile synthesis of g-C_3N_4/$BiVO_4$ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Ceramics International,2017,43(1):301-307.

[22] 彭刚,赵学国,董伟霞,等.g-C_3N_4/$CaTi_2O_5$复合材料制备及其光催化性能[J].无机化学学报,2017,33(2):292-298.

[23] FAN T, CHEN C, TANG Z, et al. Synthesis and characterization of g-C_3N_4/$BiFeO_3$ composites with an enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 40: 439-445.

[24] XIU Z, BO H, WU Y, et al. Graphite-like C_3N_4 modified Ag_3PO_4 nanoparticles with highly enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2014, 289(10): 394-399.

[25] 李雪，邸克书，姚爽，等. $GdVO_4$:Ln^{3+}(Ln=Eu, Tm, Dy)荧光粉的水热法制备及其发光性能[J].无机化学学报，2016，32(9)：1512-1518.

[26] 张竣蛟，李红，姜俊超，等. $ZnIn_2S_4$/g-C_3N_4异质结光催化剂的制备及可见光降解甲硝唑的研究[J].首都师范大学学报(自然科学版)，2020，41(1)：19-26.

[27] 姬建堂.吉林某药厂地下水中有机污染物盐酸四环素的治理研究[D].大连：辽宁师范大学，2019.

[28] ZHANG J, ZHU Z, JIANG J, et al. Ultrasound-assisted hydrothermal fabrication of sheet-sphere-sheet photocatalysts with enhanced[J]. Catalysts, 2020, 4(10): 373.

[29] DING F, YANG D, TONG Z, et al. Graphitic carbon nitride-based nanocomposites as visible-light driven photocatalysts for environmental purification[J]. Environmental Science (Nano), 2017, 4(7): 1455-1469.

[30] 刘桂霞，李若兰，董相廷，等.水热法制备不同形貌的$GdVO_4$:Eu^{3+}纳米发光材料[J].发光学报，2010，31(3)：385-389.

[31] XU Z, FENG B, GAO Y, et al. Uniform and well-dispersed $GdVO_4$ hierarchical architectures: hydrothermal synthesis, morphology evolution, and luminescence properties[J]. CrystEngComm, 2012, 14(17): 5530-5538.

[32] ZHANG N, CHEN D, NIU F, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped $BiFeO_3$ nanoparticles and mechanism insight[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 26467.

[33] LIANG Q, LI Z, YU X, et al. Macroscopic 3D porous graphitic carbon nitride monolith for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2015, 27(31): 4634-4639.

[34] LIN Z, WANG X. Nanostructure engineering and doping of conjugated carbon nitride semiconductors for hydrogen photosynthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(6): 1735-1738.

[35] THIRUMALAI K, SHANTHI M, SWAMINATHAN M. Natural sunlight active $GdVO_4$-ZnO nanomaterials for photo-electrocatalytic and self-cleaning applications[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 17(4): 149-160.

[36] LING F, ANTHONY O C, XIONG Q, et al. PdO/$LaCoO_3$ heterojunction photocatalysts for highly hydrogen production from formaldehyde aqueous solution under visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(14): 6115-6122.

Preparation of $GdVO_4$/g-C_3N_4 composite material and degradation of tetracycline hydrochloride

HAN Songlin[1], ZHU Zhengru[1], JI Jiantang[1], LI Hong[2]

(1. School of Geography, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning 116029; 2. PLA Dalian Naval Academy, Dalian Liaoning 116018)

Abstract: In order to study the photocatalytic degradation of tetracucline hydrochloride (TC-HCL) by $GdVO_4$/g-C_3N_4 composite photocatalyst under visible light. $GdVO_4$/g-C_3N_4 with visible light response was prepared by simple hydrothermal method in this study. A variety of instruments were used to characterize the properties of the prepared materials and analyze the photocatalytic degradation efficiency of TC-HCl under visible light with different mass fraction of (10%~50%) $GdVO_4$/g-C_3N_4 photocatalysts. The results showed that $GdVO_4$/g-C_3N_4 material with high visible light response ability was successfully prepared in this study, and scanning electron microscope results showed that coral-like $GdVO_4$ was successfully loaded onto sheet g-C_3N_4. Compared with other $GdVO_4$/g-C_3N_4 photocatalysts, 40%$GdVO_4$/g-C_3N_4 photocatalyst has the best catalytic activity, and the degradation rate of TC-HCl under visible light is the highest, reaching 91%.

Keywords: $GdVO_4$/g-C_3N_4; characterization; photodegradation; tetracycline hydrochloride

(责任编辑：王　媛)