复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第35卷 第6期 6月 2018年
Vol. 35 No. 6 Jun 2018

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.002

类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能

孙志明*，李雪，马建宁，李春全，郑水林
（中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，北京 100083）

摘　要： 以伊利石为载体、双氰胺（$C_2H_4N_4$）为类石墨氮化碳（g-C_3N_4）前驱体，采用液相浸渍-热聚合联合工艺制备出一种可见光响应的 g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料。利用 XRD、FESEM、AFM、UV-Vis、BET 及 PL 对样品的微观结构、界面特性及光学性能进行检测分析，同时考察 g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料在可见光照射下光催化降解环丙沙星（CIP）的效果。结果表明：相比纯 g-C_3N_4，g-C_3N_4/伊利石复合材料在可见光下具有更高的光催化性能，其光催化速率是纯 g-C_3N_4 的 11.26 倍；伊利石与 g-C_3N_4 构成的复合结构能够有效地抑制光生载流子的复合，改善了纯 g-C_3N_4 材料的吸附性能和光催化活性。

关键词： 浸渍-热聚合法；伊利石；类石墨氮化碳；光催化；环丙沙星

中图分类号： TD985　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2018)06-1558-08

Preparation of g-C_3N_4/illite composite and its visible-light-driven photocatalytic activity

SUN Zhiming*, LI Xue, MA Jianning, LI Chunquan, ZHENG Shuilin
(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Using illite as carrier and dicyandiamide ($C_2H_4N_4$) as g-C_3N_4 precursor, a novel visible light responding g-C_3N_4/illite photocatalytic composite was prepared through chemical impregnation combined with thermal polymerization technique. The microstructure, interface and optical properties of the obtained photo-catalytic composites were characterized by XRD、FESEM、AFM、UV-Vis、BET and PL. In addition, using ciprofloxacin (CIP) as the target pollutant, the photo-catalytic activity of photo-catalytic composite was evaluated under visible light. The results indicate that the as-synthesized g-C_3N_4/illite sample exhibits significantly enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, whose reaction constant rate is almost 11.26 times that of the pure g-C_3N_4. The g-C_3N_4 nanosheets are firmly attached on the surface of illite, which could effectively inhibit the recombination of photogenerated carriers and then further improve the adsorption capacity and photoactivity of g-C_3N_4 photocatalyst.

Keywords: impregnation-thermal polymerization; illite; g-C_3N_4; photocatalyst; ciprofloxacin

近年来，抗生素由于其广谱抗菌及强抗菌能力的特点而被广泛使用，而医药废水处理不完全、生物污泥中残余及污染环境水体粪肥径流等问题的存在，导致大量抗生素排放或释放至地表水，抗生素本身及其衍生物作为微量污染物所造成的水环境污染已经引起了广泛的关注。目前，已广泛用于人体及动物体的第三代氟奎喏酮类光谱抗菌素环丙沙星（Ciprofloxacin，CIP）使用最为广泛[1]。目前 CIP 已在国内外的污水及地表水中都有所检出，浓度达到 μg/L 至 mg/L[2]。水环境中的 CIP 虽然浓度很低，不易引起急性毒性，但一方面会促进环境中微生物的抗药性，随着食物链不断富集，这种抗药性

收稿日期： 2017-07-01；**录用日期：** 2017-09-10；**网络出版日期：** 2017-10-12　16:24
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.002
基金项目： 国家自然科学基金(51504263)；中央高校基本科研业务费(2015QH01)
通讯作者： 孙志明，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为环境矿物材料　E-mail：zhimingsun@cumtb.edu.cn
引用格式： 孙志明，李雪，马建宁，等. 类石墨氮化碳/伊利石复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 复合材料学报，2018，35(6)：1558-1565.
SUN Zhiming, LI Xue, MA Jianning, et al. Preparation of g-C_3N_4/illite composite and its visible-light-driven photocatalytic activity [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1558-1565 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

最终会转移到危害人体的微生物体内；另一方面环丙沙星一旦进入人体，会对人体产生中枢系统毒性、肝肾毒性、血液系统毒性及光毒性。此外，饮用水源中 CIP 浓度的提高会直接威胁饮用水的生物安全性，而 CIP 在通常情况下比较稳定，很难被生物降解，常规水处理工艺也不能将其有效去除，因此在其排放入环境之前采用有效手段将其完全降解是十分必要的[3]。光催化技术可以将低密度的太阳能转化为高密度的电能和化学能，同时可以利用太阳能降解矿化水中的各种污染物，是一种理想的水污染治理技术[4-5]。类石墨氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)是一种不含金属、与石墨具有类似层状结构的窄带隙(2.7 eV)非金属半导体材料，具有良好的热稳定性和化学稳定性，对可见光有较好的响应，近年来在环境治理领域受到广泛关注[6-7]。目前，传统的热聚合法制备的 $g\text{-}C_3N_4$ 材料中原有层状结构易发生团聚，导致催化剂比表面积较低，对污染物吸附捕捉能力差[8]。此外，单体 $g\text{-}C_3N_4$ 还存在光生载流子寿命短、电子-空穴对复合率较高等问题，极大限制了 $g\text{-}C_3N_4$ 光催化材料在环保领域的实际应用[9]。此外，现有的 $g\text{-}C_3N_4$ 改性工艺虽能部分解决 $g\text{-}C_3N_4$ 的缺陷，但材料本身仍具有易团聚、效率低、难分离、生产成本高及吸附能力差等问题[10]。鉴于 $g\text{-}C_3N_4$ 本身存在的缺陷，近来的研究热点集中于制备 $g\text{-}C_3N_4$ 复合材料克服以上缺点，但主体方向是 $g\text{-}C_3N_4$ 与其他半导体材料的复合[11-13]，而有关 $g\text{-}C_3N_4$ 与天然矿物材料复合制备高性能光催化剂的公开研究报道却相对较少[14]。

伊利石是一类 2∶1 型层状硅酸盐云母类粘土矿物，晶体间由于晶格取代作用而使单位晶胞带负电，因其来源丰富、成本低廉且具有较强的吸附能力、良好的热稳定性和化学稳定性，是一种理想的吸附材料和光催化剂载体材料[15]。本文针对目前可见光响应的 $g\text{-}C_3N_4$ 光催化剂及其制备和修饰方法存在的不足，利用伊利石的片层状结构与吸附特性，通过液相浸渍-热聚合联合的工艺实现伊利石与 $g\text{-}C_3N_4$ 二者组装，建立 2D/2D 复合结构，制备出一种可见光响应的光催化复合材料，并考察其在可见光下对 CIP 溶液的降解特性。

1 实验方法

1.1 原材料

伊利石(Illite)产于河北承德，其主要化学成分(wt%)：SiO_2 为 53.50，Al_2O_3 为 27.67，K_2O 为 7.77，MgO 为 1.25，Fe_2O_3 为 1.14；双氰胺($C_2H_4N_4$)，分析纯，北京化工厂；罗丹明 B($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$，RhB)，分析纯，北京瀛海精细化工厂。

1.2 催化剂的制备

催化剂前驱体制备：取不同质量的双氰胺置于 50 mL 蒸馏水中，60℃条件下搅拌分散 30 min 直至 $C_2H_4N_4$ 完全溶解，然后将 2 g 伊利石缓慢加入，继续搅拌 12 h 后置于烘箱中 60℃干燥，干燥样品研磨至 97%不大于 0.074 mm。通过控制 $C_2H_4N_4$ 的用量，得到不同 $g\text{-}C_3N_4$ 与伊利石比例的$g\text{-}C_3N_4$/伊利石复合材料前驱体，其 $C_2H_4N_4$ 用量及 $g\text{-}C_3N_4$ 与伊利石的质量比见表 1。

$g\text{-}C_3N_4$/伊利石光催化复合材料的制备：将不同 $g\text{-}C_3N_4$ 与伊利石比例的 $g\text{-}C_3N_4$/伊利石前驱体进行两次煅烧：初次密闭条件煅烧温度 550℃，煅烧时间 4 h，升温速率 2.3℃/min；二次开放式煅烧温度 300℃，煅烧时间 2 h，升温速率 5℃/min。最终得到可见光响应的 $g\text{-}C_3N_4$/伊利石光催化复合材料。

利用上述工艺，制备出纯 $g\text{-}C_3N_4$ 与单一相伊利石作为对比样，并在相同条件下进行性能对比实验。

表 1 不同类石墨氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)与伊利石质量比的 $g\text{-}C_3N_4$/伊利石复合材料样品名称及其双氰胺($C_2H_4N_4$)用量

Table 1 Samples and dicyandiamide($C_2H_4N_4$) dosage of $g\text{-}C_3N_4$/illite composites with different $g\text{-}C_3N_4$ and illite mass ratios

Sample name	$C_2H_4N_4$ dosage/g	$g\text{-}C_3N_4$ to illite mass ratio
CN/IL-1	2	1∶5.8
CN/IL-2	3	1∶4.2
CN/IL-3	4	1∶2.7
CN/IL-4	5	1∶2.1
CN/IL-5	6	1∶1.8

Notes：CN—$g\text{-}C_3N_4$；IL—illite.

1.3 结构表征

$g\text{-}C_3N_4$ 在 $g\text{-}C_3N_4$/伊利石复合材料中的实际负载量由瑞士 METTLER SF/1382 热重分析仪测定，温度范围为室温到 1 000℃，升温速率为 10℃/min，测定气氛为 O_2；微观形貌分析采用日本日立公司的 S-4800 场发射扫描电子显微镜进行测定；物相分析采用德国布鲁克(D8)X 射线衍射仪进行测定；表面形貌分析采用德国布鲁克的原子力显微镜(Dimension icon)；紫外-可见(UV-Vis)漫反射

http://hcxb.buaa.edu.cn

光谱采用上海元析仪器有限公司的紫外-可见分光光度计(UV-9000S)测定；N_2 等温吸脱附曲线和孔径分布曲线由北京精微高博科学技术有限公司的静态氮吸附仪(JW-BK)进行测定。荧光光谱分析能够揭示光生载流子的迁移、捕获和复合等规律，是研究半导体纳米材料的电子结构和光学性能的有效方法之一；光致荧光光谱的测定由日本日立公司的F-7000 光谱仪进行测定，激发波长为 370 nm。

1.4　光催化性能评价

实验中采用上海比朗公司生产的 BL-GHX-V 型光化学反应仪为光催化实验装置，以 500 W 氙灯作为光源，加滤波片使波长 $\lambda>420$ nm，研究催化剂在可见光下的光催化性能。采用 CIP 作为目标降解物，将 0.2 g 催化剂加入到 100 mL 浓度为 0.01‰的 CIP 溶液中，在避光条件和 500 W 氙灯照射下分别进行暗吸附和光催化实验。采用上海元析 UV-9000S 紫外-可见分光光度计检测 CIP 溶液浓度的变化，其去除率按式计算，

$$D_R=(C_0-C)/C_0 \tag{1}$$

其中：C_0 为 CIP 溶液初始浓度；C 为样品反应时间 t 时的 CIP 溶液瞬时浓度。

2　结果与讨论

2.1　g-C_3N_4/伊利石复合材料的物相

图 1 为伊利石、g-C_3N_4 及 g-C_3N_4/伊利石复合材料样品(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)的 XRD 图谱。纯 g-C_3N_4 的图谱中存在两处衍射角 2θ 为 12.8°和 27.6°的特征衍射峰，分别对应于 g-C_3N_4(JCPDS No. 87-1526)中的(100)和(002)晶面，(100)晶面是由层间的三嗪结构堆叠而成，而(002)晶面是由 g-C_3N_4 结构中的芳香环体系发生层间堆叠所致。伊利石在 2θ 为 17.83°、19.85°和 26.83°的峰为典型的伊利石(JCPDS No. 02-0056)特征衍射峰，对应(004)、(110)和(006)晶面；同时位于 20.86°和 50.13°的峰属于石英相的(100)和(112)晶面，表明伊利石中含有石英成分。g-C_3N_4/伊利石复合材料图谱中出现了 g-C_3N_4 结构中对应(002)晶面的特征峰，其角度没有发生改变，但衍射峰强度大大减弱，而 g-C_3N_4 的另一个特征衍射峰则完全消失；复合材料中伊利石的特征峰也发生了类似的变化，部分衍射峰消失或强度减小，而且角度发生偏移，说明 g-C_3N_4 与伊利石实现了有效复合。但由于g-C_3N_4/伊利石复合材料中 g-C_3N_4 含量不高，因而 g-C_3N_4 的特征峰强度不高；而伊利石经煅烧前后的晶型结构变化不大，说明煅烧对伊利石性质的影响并不明显。

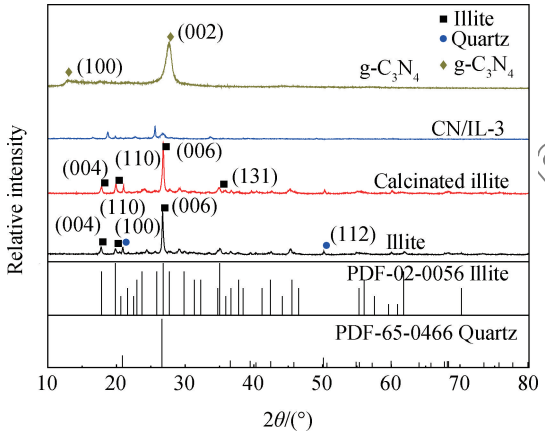


图 1　g-C_3N_4/伊利石复合材料样品(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns for g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

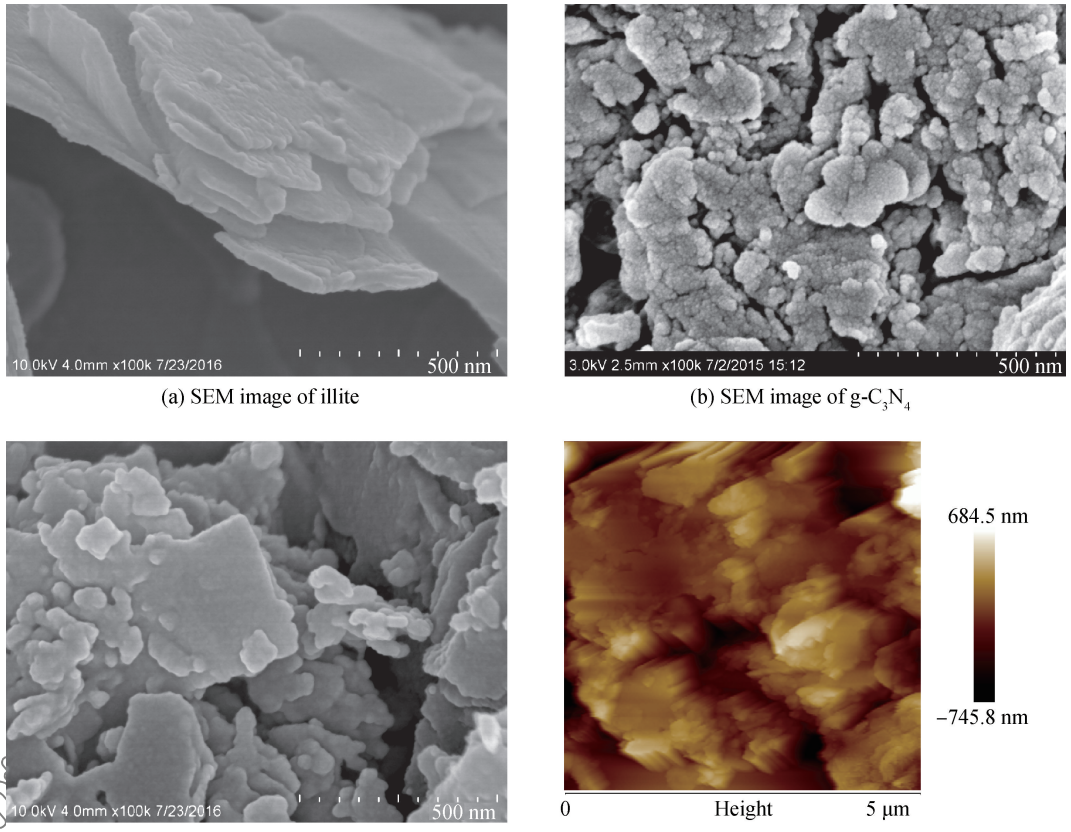
2.2　g-C_3N_4/伊利石复合材料的微观形貌

图 2 为伊利石、g-C_3N_4 及 g-C_3N_4/伊利石复合材料(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)样品的 SEM 图像和 AFM 图像。由图 2(a)可知，伊利石由二维片层状结构堆叠而成，表面整齐光滑，这种片层状结构有利于 g-C_3N_4 在其表面的均匀负载。由图 2(b)可知，g-C_3N_4 在高温聚合过程中颗粒团聚现象严重，造成 g-C_3N_4 比表面积较低，不利于光催化过程中对污染物的吸附及光生电子空穴对的迁移。由图 2(c)可知，所制备的 g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料仍保持伊利石原有的片状结构，但伊利石原始片层表面变的粗糙，孔结构更为丰富，证明 g-C_3N_4 成功负载到了伊利石表面。与纯 g-C_3N_4 相比，通过伊利石载体的引入，使 g-C_3N_4/伊利石复合材料中 g-C_3N_4 的分散性有所提高，有利于对污染物的吸附及加速电子空穴对的迁移，进而提高复合材料的光催化性能[16]。由图 2(d)可以看出，g-C_3N_4/伊利石复合材料的表面粗糙，表明伊利石表面负载上了 g-C_3N_4 片层，且 g-C_3N_4 片层并没有团聚堆积在一起，而是有序地与伊利石结合在一起；g-C_3N_4 与伊利石的有序结合有利于 g-C_3N_4/伊利石复合材料对水中污染物的有效吸附与光降解[17]。

2.3　g-C_3N_4/伊利石复合材料的禁带宽度

图 3 为伊利石、g-C_3N_4 及 g-C_3N_4/伊利石复合

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) SEM image of illite (b) SEM image of g-C_3N_4

(c) SEM image of g-C_3N_4/illite (CN/IL-3) (d) AFM image of g-C_3N_4/illite (CN/IL-3)

图 2 伊利石、g-C_3N_4 和 g-C_3N_4/伊利石复合材料样品(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)的 SEM图像((a)、(b)和(c))和 AFM 图像(d)

Fig. 2 SEM images ((a), (b) and (c)) and AFM image(d) of the illite, g-C_3N_4 and as-prepared g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

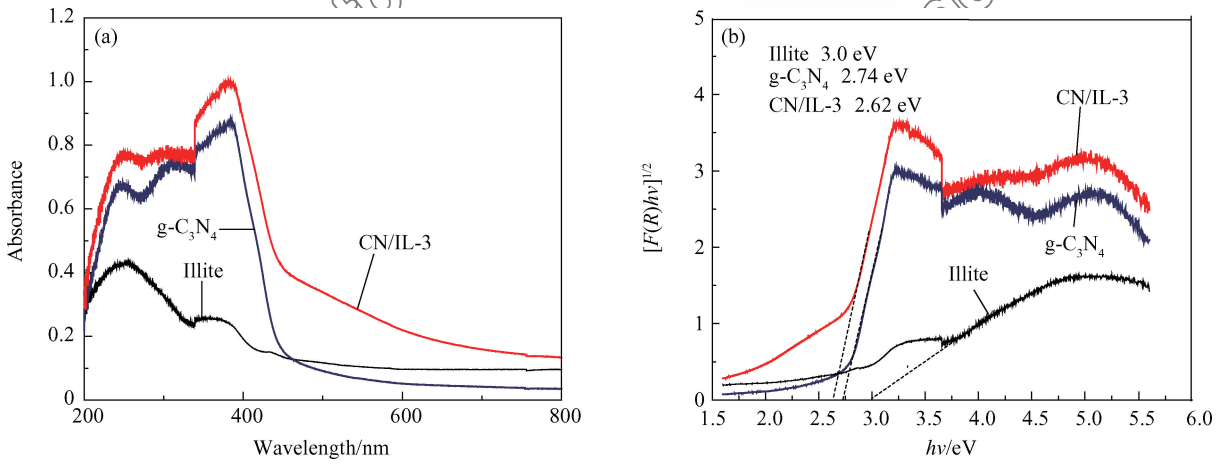


图 3 伊利石、g-C_3N_4 和 g-C_3N_4/伊利石复合材料(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)的 UV-Vis 吸收光谱图(a)和禁带宽度(b)

Fig. 3 UV-Vis graphs (a) and band gaps (b) of illite, g-C_3N_4 and the as-prepared g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

材料(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)样品的 UV-Vis 吸收光谱图和禁带宽度。由图 3(a)可知，所制备的 g-C_3N_4/伊利石复合材料在整个波长范围内都具有较强的吸收能力，高于单一相伊利石和纯 g-C_3N_4。较强的吸收能力有助于在单位时间内产生更多的载流子，从而提高参与反应的载流子密度，进而提升材料的光催化活性[18]。另外，相比于单一 g-C_3N_4 材料，g-C_3N_4/伊利石复合材料在

可见光区的吸收显著增强，说明 g-C_3N_4/伊利石复合材料具有更优异的可见光吸收性能。由图 3(b)利用半导体材料的禁带宽度公式可以计算出各类光催化材料的禁带宽度[19]：

$$F(R)h\nu=A(h\nu-E_g)^2,\ F(R)=(1-R)^2/2R \quad (2)$$

其中，$F(R)$、h、v、E_g 和 A 分别是吸收系数、普朗克常数、光的频率、半导体禁带宽度和常数。

结果表明：单一相伊利石的禁带宽度为 3.00 eV，纯 g-C_3N_4 的禁带宽度为 2.74 eV，而所制备的 g-C_3N_4/伊利石复合催化剂的禁带宽度比纯 g-C_3N_4 的禁带宽度有所减小，为 2.62 eV，禁带宽度的减小有利于光生载流子的跃迁，进而提升量子效率[20]。

2.4　g-C_3N_4/伊利石复合材料的比表面积和孔结构

g-C_3N_4/伊利石复合材料(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)样品的 BET 比表面积、孔容和平均孔径数据列于表 2。可知，负载前后伊利石和 g-C_3N_4/伊利石复合材料的孔结构特性变化并不大。与单一伊利石及 g-C_3N_4 相比，由于 g-C_3N_4 已均匀负载在伊利石表面上，孔结构更丰富，使 g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料比表面积有所增大(13.067 m^2/g 增加至 17.182 m^2/g)。N_2 等温吸附-脱附及 BJH 孔容孔径微分分布曲线见图 4。根据 IUPAC 分类[21]，由图 4(a)可知，复合材料属等温线Ⅳ型，而由图 4(b)可知，其孔径以微孔为主。与单一伊利石相比，由于 g-C_3N_4 的引入，材料微孔体积有所增加，平均孔径有所下降，使 g-C_3N_4/伊利石复合材料孔体积增大、比表面积增加。

表 2　伊利石、g-C_3N_4、g-C_3N_4/伊利石复合材料样品(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)的比表面积、孔容和孔径

Table 2　BET surface area, pore volume and pore size of illite, g-C_3N_4 and g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

Samples	Surface area/($m^2\cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3\cdot g^{-1}$)	Pore size/nm
Illite	13.067	0.030	9.205
CN/IL-3	17.182	0.038	8.864
g-C_3N_4	15.316	0.043	11.175

2.5　g-C_3N_4/伊利石复合材料光生电子-空穴对分离效率

对于光催化剂而言，光照时催化材料的光生电子-空穴对分离效率是影响其催化能力强弱的重要因素之一，由于只有分离的光生电子和空穴才能参与到后续的氧化还原反应[22]。图 5 为 g-C_3N_4 及 g-C_3N_4/伊利石复合材料(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)样品的 PL 光谱图。可见，纯 g-C_3N_4 在 450 nm 左右有一强发光峰，说明其光生电子-空穴对较易复合，而 g-C_3N_4 与伊利石形成复合材料后，该发光峰强度明显降低，表明 g-C_3N_4/伊利石复合材料中 g-C_3N_4 的电子-空穴对的分离效率显著提升，因此有利于提高材料的光催化活性。

2.6　g-C_3N_4/伊利石复合材料的光催化性能

伊利石、g-C_3N_4 和不同比例的 g-C_3N_4/伊利石复合材料在可见光下对 CIP 的光催化降解效果如图 6(a)所示。g-C_3N_4 在暗处理 60 min 内并未对 CIP 具有明显的吸附作用，光处理 240 min 内

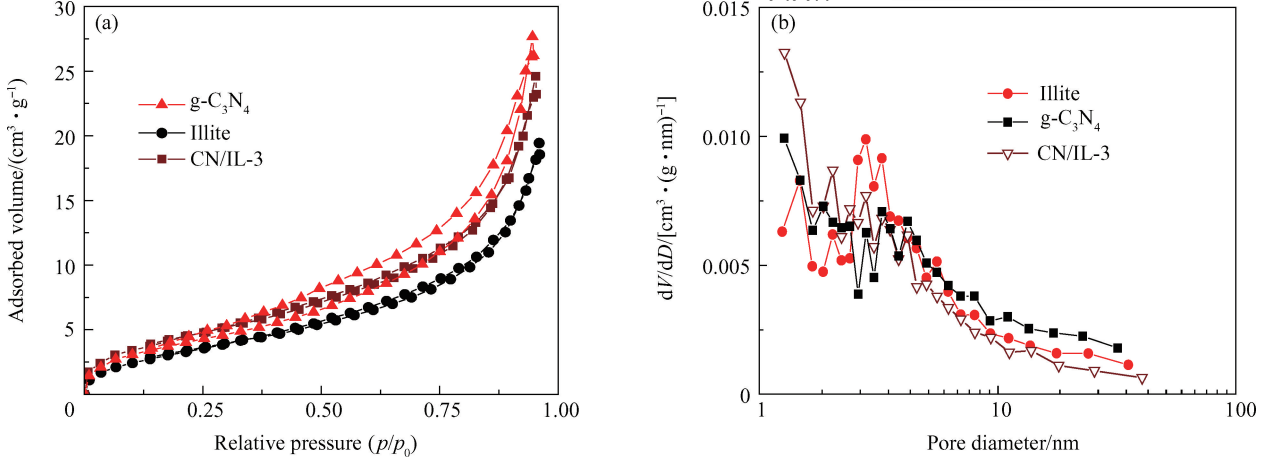


图 4　标准状况下伊利石、g-C_3N_4 和 g-C_3N_4/伊利石复合材料样品(CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7)N_2 吸附-脱附等温线(a)及其孔容孔径微分分布曲线(b)

Fig. 4　Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) at standard condition and pore volumes and pore sizes distribution curves (b) of illite, g-C_3N_4 and g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

http://fhcxb.buaa.edu.cn

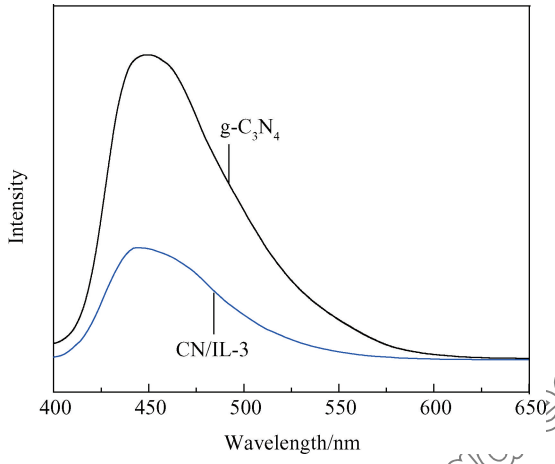


图 5　g-C_3N_4 及 g-C_3N_4/伊利石复合材料样品（CN/IL-3，g-C_3N_4 与伊利石质量比 1∶2.7）的 PL 光图谱

Fig. 5　PL spectra of g-C_3N_4 and g-C_3N_4/illite composite (CN/IL-3, g-C_3N_4 to illite mass ratio is 1∶2.7)

对 CIP 的降解效果也不明显，而伊利石对 CIP 具有良好的吸附效果，但不具备对 CIP 的光降解能力。本研究所制备的不同比例的 g-C_3N_4/伊利石复合材料具备明显优于 g-C_3N_4 的光催化活性，而且与伊利石相比，吸附能力虽有所降低，但光催化降解性能却大幅提升，且其中以 g-C_3N_4/伊利石复合材料的效果最为显著，表明通过构建伊利石与 g-C_3N_4 复合结构，一方面显著增强了 g-C_3N_4/伊利石复合材料的吸附能力；另一方面使伊利石的结构发生了部分变化，对于调控表面性质和电位提供了可能。此外，g-C_3N_4 在伊利石上的均匀负载，加速了光生电子空穴对的转移，大大降低了电子空穴对的复合效率，提高了 g-C_3N_4/伊利石复合材料的光催化活性，而 g-C_3N_4 与伊利石结合的部分也为污染物降解提供了更多的活性位点，大大加快了光催化的反应进程[23]。图 6(b)为g-C_3N_4 和所制备的不同比例的 g-C_3N_4/伊利石复合材料光催化降解 CIP 的准一级反应动力学曲线，其中的数据为计算得到的反应速率常数(min^{-1})。可知：两种材料对 CIP 光催化降解反应均较好地符合准一级动力学模型；与单一相 g-C_3N_4 相比，所制备的不同比例的 g-C_3N_4/伊利石复合材料对 CIP 的降解速率均有所增强，其中 CN/IL-3 样品的增强效果最明显，反应速率常数达 0.00597 min^{-1}，是纯 g-C_3N_4 的 11.26 倍。这主要是由于所制备的g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料与纯 g-C_3N_4 催化剂相比，具有更高的量子利用效率与更强的吸附能力；由于同晶型替代作用，载体伊利石的表面呈电负性，形成的静电场促使 g-C_3N_4 内部的光生电子和空穴分离转移到表面，从而有效地促进了光生电子与污染物分子的碰撞反应，抑制了光生电子和空穴的复合，大大提高了量子效率[24-26]。同时，g-C_3N_4/伊利石复合材料表现出了纯 g-C_3N_4 所不具备的良好吸附性能，而且复合结构有效建立了g-C_3N_4与伊利石的紧密界面，为载流子的有效传输和快速转移提供了可能。

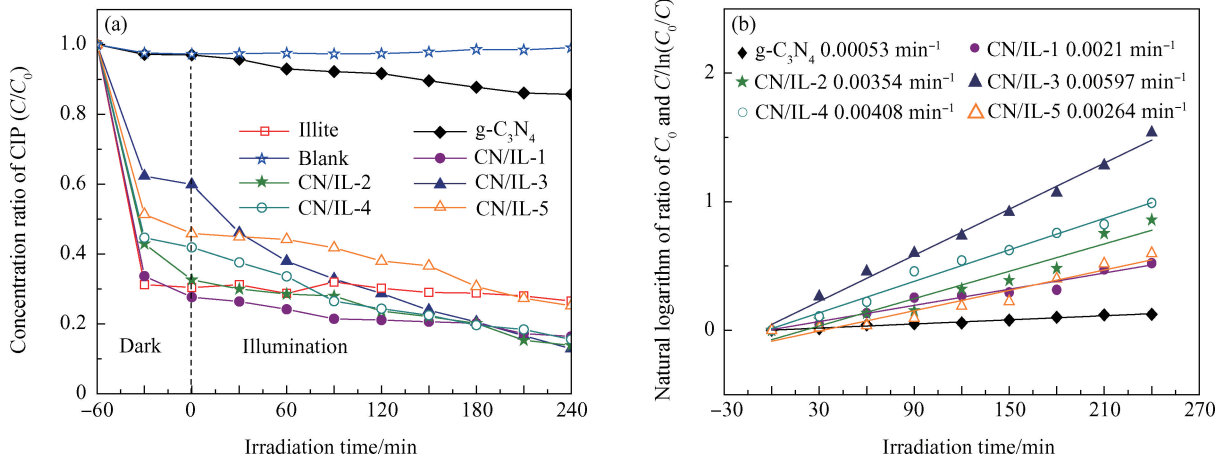


图 6　可见光下不同比例的 g-C_3N_4/伊利石复合材料对 CIP 的光催化降解曲线(a)及准一级动力学曲线(b)

Fig. 6　Photocatalytic degradation of ciprofloxacin of the composites of different mass ratios under visible light (a) and linear transform ln (C_0/C) of the kinetic curves (b)

3　结　论

选用成本低廉、来源广泛的伊利石作为类石墨氮化碳(g-C_3N_4)载体来制备 g-C_3N_4/伊利石复合材料。

(1) 通过液相浸渍热聚合联合法成功地制备出 g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料，该 g-C_3N_4/伊利

石复合材料具有良好的吸附性能和可见光光催化性能。

（2）g-C_3N_4/伊利石复合材料表现出良好的可见光光催化性能，对目标污染物环丙沙星（CIP）的降解速率是纯 g-C_3N_4 的 11.26 倍。

（3）g-C_3N_4/伊利石光催化复合材料与纯g-C_3N_4 催化剂相比，具有更高的电子-空穴对的分离效率，增加了纯 g-C_3N_4 所不具备的较强的吸附能力。

参考文献：

[1] HASSANI A, KHATAEE A, KARACA S, et al. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO_2 nanoparticles on montmorillonite[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35: 251-262.

[2] SERNA-GALVIS E A, JOJOA-SIERRA S D, BERRIO-PERLAZA K E, et al. Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 552-561.

[3] 何占伟. 环丙沙星在水溶液中的光化学降解研究[D]. 新乡：河南师范大学，2011.
HE Zhanwei. Study on photochemical degradation of ciprofloxacin in aqueous solution [D]. Xinxiang: He'nan Normal University, 2011 (in Chinese).

[4] 姚志强，李惠娟，周徐胜，等. TiO_2/蒙脱土复合材料的制备及光催化降解苯酚性能[J]. 复合材料学报，2015，32(6)：1581-1589.
YAO Zhiqiang, LI Huijuan, ZHOU Xusheng, et al. Preparation and photocatalysis degradation performances for phenol of TiO_2/montmorillonite composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (6): 1581-1589 (in Chinese) .

[5] 马晓军，何淑娟. Mn、N 共掺杂 TiO_2 负载竹质活性炭纤维的制备及可见光光催化性能[J]. 复合材料学报，2016，33(7)：1591-1597.
MA Xiaojun, HE Shujuan. Preparation and visible light photocatalysic properties of Mn-N co-doped TiO_2 loaded bamboo based activated carbonfibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1591-1597 (in Chinese) .

[6] LIU Q, CHEN T X, GUO Y R, et al. Ultrathin g-C_3N_4 nanosheets coupled with carbon nanodots as 2D/0D composites for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 248-258.

[7] JI M X, DI J, GE Y P, et al. 2D-2D stacking of graphene-like g-C_3N_4/ultrathin $Bi_4O_5Br_2$ with matched energy band structure towards antibiotic removal[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 372-380.

[8] XIA J X, ZHAO J Z, CHEN J, et al. Facile fabrication of g-C_3N_4/$BiPO_4$ hybrid materials via a reactable ionic liquid for the photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 339: 59-66.

[9] ZHANG Y C, ZHANG Q, SHI Q W, et al. Acid-treated g-C_3N_4 with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 142: 251-257.

[10] LI C Q, SUN Z M, LI X, et al. Facile fabrication of g-C_3N_4/precipitated silica composite with enhanced visible-light photoactivity for the degradation of rhodamine B and Congo red [J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27: 2051-2060.

[11] SUN J X, YUAN Y P, QIU L G, et al. Fabrication of composite photocatalyst g-C_3N_4-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light[J]. Dalton Transactions, 2012, 41: 6756-6763.

[12] WANG X X, WANG S S, HU W D, et al. Synthesis and photocatalytic activity of SiO_2/g-C_3N_4 composite photocatalyst[J]. Materials Letters, 2014, 115: 53-56.

[13] SHI X W, FUJITSUKA M, LOU Z Z, et al. In situ nitrogen-doped hollow-TiO_2/g-C_3N_4 composite photocatalysts with efficient charge separation boosting water reduction under visible light[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 9671-9681.

[14] SUN Z M, LI C Q, YAO G Y, et al. In situ generated g-C_3N_4/TiO_2 hybrid over diatomite supports for enhanced photodegradation of dye pollutants[J]. Materials and Design, 2016, 94: 403-409.

[15] WANG G F, WANG S, SUN W, et al. Synthesis of a novel illite@carbon nanocomposite adsorbent for removal of Cr(VI) from wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 57(7): 62-71.

[16] FU M, LIAO J Z, DONG F, et al. Growth of g-C_3N_4 layer on commercial TiO_2 for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 44: 1-8.

[17] SUN Z M, YAO G Y, ZHANG X Y, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C_3N_4 composite synthesized via mechanochemical treatment[J]. Applied Clay Science, 2016, 129: 7-14.

[18] FINLAYSON A P, TSANEVA V N, LYONS L, et al. Evaluation of Bi-W-oxides for visible light photocatalysis[J]. Physical Status Solidi A, 2006, 203(2): 327-335.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[19] LI S N, DONG G H, HAILILI R, et al. Effective photocatalytic H_2O_2 production under visible light irradiation at g-C_3N_4 modulated by carbon vacancies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 190: 26-35.

[20] HUANG Z F, SONG J J, PAN L, et al. Carbon nitride with simultaneous porous network and O-doping for efficient solar-energy-driven hydrogen evolution[J]. Nano Energy, 2015, 12: 646-656.

[21] 何余生，李忠，奚红霞，等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. 离子交换与吸附，2004，20(4)：376-384.
HE Yusheng, LI Zhong, XI Hongxia, et al. Progress in gas-solid adsorption isotherms[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(4): 376-384 (in Chinese).

[22] YAO G Y, SUN Z M, ZHENG S L, et al. Synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity of wollastonite/g-C_3N_4 composite[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 86: 186-193.

[23] ZHANG Y L, GAN H H, ZHANG G K, et al. A novel mixed-phase TiO_2/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172: 936-943.

[24] WAINIPEE W, CUADROS J, SEPHTON M A, et al. The effects of oil on As(V) adsorption on illite, kaolinite, montmorillonite and chlorite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 121: 487-502.

[25] FU X L, HU Y F, YANG Y G, et al. Ball milled h-BN: An efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO_2[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244-245: 102-110.

[26] LI Y P, ZHAN J, HUANG L Y, et al. Synthesis and photocatalytic activity of a bentonite/g-C_3N_4 composite[J]. RSC Advances, 2014, 4: 11831-11839.

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn