

可磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其性能

周银¹, 张平^{*1,2}, 邹赛¹, 康莉会¹, 杨志文¹, 祁洪存¹, 李四坤¹

(1. 西北民族大学 化工学院, 兰州 730124; 2. 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用重点实验室, 兰州 730124)

摘要: 为了利用 Fe_3O_4 的磁响应性及石墨相 C_3N_4 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 优良的光催化活性, 首先采用高温热聚合法, 以尿素为前驱体制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 然后采用水热法合成了可磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。利用 TEM、XRD、TGA、BET 和振动样品磁强计 (VSM) 等多种测试手段表征分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的形貌、晶型结构、比表面积、成分、饱和磁化强度等。通过模拟太阳光卜 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化吸附降解亚甲基蓝 (MB) 的实验, 评价了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的吸附性能及光催化性能。结果表明, 可磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有较大的比表面积, 约为 $71.89 \text{ m}^2/\text{g}$, 且具有较好的磁性, 饱和磁化强度为 18.79 emu/g , 可实现复合材料的分离回收; 光照 240 min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对 MB 的去除率为 56.54%。所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有优良的吸附性能、光催化活性和磁性, 并可通过外加磁场进行分离与回收。

关键词: 石墨相 C_3N_4 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$); Fe_3O_4 ; 复合材料; 吸附性能; 光催化

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3189-07

Preparation and properties of magnetic separation $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

ZHOU Yin¹, ZHANG Ping^{*1,2}, ZOU Sai¹, KANG Lihui¹, YANG Zhiwen¹, QI Hongcun¹, LI Sikun¹

(1. College of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, China;

2. Key Laboratory for Utilization of Environment-Friendly Composite Materials and Biomass in University of Gansu Province, Lanzhou 730124, China)

Abstract: In order to utilize the magnetic responsiveness of Fe_3O_4 and the excellent photocatalytic activity of graphite carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), high temperature thermal polymerization method was used to prepare $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with urea as a precursor. The magnetic separation $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst was synthesized by hydrothermal method. The obtained samples were characterized by TEM, XRD, TGA, BET and vibrating sample magnetometer (VSM) to investigate the morphology, crystalline phase, specific surface area, composition and saturation magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites. The adsorption and photocatalytic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites were evaluated by the adsorption and photocatalytic degradation of dye methylene blue (MB) under simulated sunlight. The results show that the specific surface area of magnetic separation $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites is large compared with $\text{g-C}_3\text{N}_4$, up to $71.89 \text{ m}^2/\text{g}$. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites possess good magnetic, and the intensity of saturation magnetic field reaches to 18.79 emu/g , which is enough for magnetic separation and recovery. The removal rate of MB reaches to 56.54% under irradiation for 240 min. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites not only exhibit good adsorption and photocatalytic activity and magnetic, but also can be recovered easily by external magnetic field.

Keywords: graphite carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$); Fe_3O_4 ; composites; adsorption performance; photocatalytic

收稿日期: 2017-12-19; 录用日期: 2018-03-06; 网络出版时间: 2018-03-20 13:24

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010>

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金(21762038); 西北民族大学中央高校基本科研业务费资金(Y17125); 西北民族大学中央高校基本科研业务费专项资金(31920170022); 西北民族大学引进人才科研项目(2016035); 甘肃省重点研发计划项目(17YF1GA014); 甘肃省自然科学基金(1506RJZA267); 甘肃省科技计划项目(18JR3RA372)

通讯作者: 张平, 博士, 副研究员, 研究方向为磁性光催化材料 E-mail: gszhangping@126.com

引用格式: 周银, 张平, 邹赛, 等. 可磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3189-3195.
ZHOU Yin, ZHANG Ping, ZOU Sai, et al. Preparation and properties of magnetic separation $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3189-3195 (in Chinese).

近年来,随着科学技术的进步,环境问题日益严重,环境治理成为人们关注的重点^[1-3]。而光催化剂在太阳光的激发下,能够将多种难降解有机物逐渐氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,利用光催化剂解决环境的恶化问题成为许多学者研究的方向^[4-7]。传统光催化剂 TiO_2 具有较好的光催化活性、廉价、无毒等优点,被广泛应用于光催化领域。但由于 TiO_2 的带隙较宽,对可见光的利用仍然有所限制,且其在催化过程中电子与空穴的复合率较高,导致其光量子效率变低,因此寻求新的高效光催化剂十分必要。Wang 等^[8]于 2009 年将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 首次应用于光催化领域,引起了广大学者的关注。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙约为 2.7 eV,比 TiO_2 的带隙小,是一种无毒、耐酸碱腐蚀、稳定性良好的非金属光催化剂^[9-14]。目前, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 主要合成方法有高温高压法^[15]、溶剂热法^[16]、沉积法^[17]、热聚合法^[18]等,其中,高温热聚合法^[19]是最简单的制备方法之一,但比表面积较小。另外,在光催化剂的使用与回收过程中存在催化剂损失大、利用率低、难回收等问题。磁性纳米 Fe_3O_4 同时具有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,是一种反尖晶石结构的超顺磁性材料。利用纳米 Fe_3O_4 的磁响应特性及耐光性等优点,Sajjadi 等^[20]制备了一种新型的磁分离 $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料,结果表明,通过外加磁场可以很容易地实现回收。将 Fe_3O_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合制备磁性光催化材料,用外加磁场能够很容易地回收,解决了光催化剂难回收的问题,同时通过磁性 Fe_3O_4 纳米粒子增强 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的剥离分散,提高复合材料的比表面积,进而增强其光催化及吸附性能。

本文以尿素为前驱体,采用高温热聚合法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,然后采用水热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料,利用 XRD、TEM、比表面积和孔隙度分析仪研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料的晶型结构、形貌及比表面积,通过 TGA 分析了复合材料中 Fe_3O_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比例,在模拟太阳光下测试了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料吸附、光催化降解亚甲基蓝(MB)的性能,并探讨了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的形成机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

尿素,上海建信化工有限公司试剂厂; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,烟台市双双化工有限公司; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

莱阳市双双化工有限公司; NaOH ,天津市致远化学试剂有限公司; HCl ,洛阳昊华化学试剂有限公司;亚甲基蓝(MB),天津凯通化学试剂有限公司;无水乙醇,天津市百世化工有限公司。以上试剂均为分析纯。实验用水均为去离子水。

1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 15 g 尿素,研细后放入马弗炉中,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 520°C ,煅烧 3 h。随炉冷却,取出于玛瑙研钵中研磨,即得淡黄色 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备

称取 0.15 g $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散在 50 mL 去离子水中,超声处理 1 h,得到均匀的分散液,加入 0.0005 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.000375 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,持续超声(搅拌)0.5 h,确保完全混合。再加入一定量的 NaOH 将混合物转移至水热反应釜中,然后将反应釜于 120°C 下加热 24 h。冷却后先用去离子水洗至中性,再用 0.01 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 1 h。最后的产品用去离子水洗涤数次,用无水乙醇洗涤数次,磁性分离,在 60°C 下真空干燥, N_2 保护下 300°C 煅烧 60 min,得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。

1.4 测试与表征

采用 JEM2100 型 TEM,在 50~200 kV 的加速电压下,进行 TEM 分析观察材料的微观结构。采用 D/Max-2400 型 XRD 测试材料的晶型,测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,步速为 $10^\circ/\text{min}$;在 Model 6000 PPMS 磁强计上进行磁测量,测量 4.2~295 K 温度范围内的零场磁化率 χ_{AC} 随温度的变化,所加驱动场为 1 Oe,频率为 300 Hz,在此温度范围内几个不同点测量等温磁化曲线,所加外场为 0~10 kOe;采用美国麦克仪器公司 ASAP-2020 比表面积和孔径分布仪测试不同压力下样品对 N_2 的吸附容量,得到样品对 N_2 的吸附和解吸等温线,根据 BET 方程计算样品的比表面积;采用德国 Netzsc STA449C 型同步热分析仪进行 TGA 分析,空气气氛,扫描区间为室温~ 800°C 。

1.5 吸附及光催化测试实验

采用 XPA-7 型光催化反应器对光催化材料进行吸附及光催化性能测试。用氙灯(800 W)模拟可见光光源,通过降解 MB 来评价复合光催化剂的活性。首先,将 0.05 g 光催化剂分散在浓度为

40 mg/L 的 MB 溶液中, 光照前在磁力搅拌及 O₂ (流量为 0.8~1 mL/min) 曝气下, 暗反应搅拌 30 min, 取样 6 mL, 测试清液中 MB 的浓度, 评价材料的吸附性能; 然后, 开始光照并计时, 每隔 30 min 取样 6 mL, 离心分离后测定清液中的 MB 浓度, 评价材料的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的结构

图 1 为 g-C₃N₄ 和 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的 TEM 图像和 EDS 图谱。从图 1(a) 可以看到, 由尿素作为前驱体制备的 g-C₃N₄ 表面光滑, 但仍存在块状结构, 比表面积相对较小, 表明在高温煅烧的过程中团聚现象比较严重。从图 1(b) 和 1(c) 可以看到, Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的片层结构清晰, 比表面积明显增大, Fe₃O₄ 能够很好地镶嵌在 g-C₃N₄ 上。

从图 1(d) 可以看到, Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料中含有 C、O、N 和 Fe 四种元素, 依据 EDS 和 TEM 的分析可以确定, Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料含有 g-C₃N₄ 和 Fe₃O₄ 两种物质, 表明在 g-C₃N₄ 片层上镶嵌了大量的 Fe₃O₄ 颗粒, 形成 Fe₃O₄/g-C₃N₄

复合材料。

图 2 为 g-C₃N₄、Fe₃O₄、Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的 XRD 图谱。从图 2 中 g-C₃N₄ 的 XRD 图谱可以看到, 在 $2\theta=27.5^\circ$ 存在一个强衍射峰, 对应 g-C₃N₄ 的特征衍射峰^[21-22]; Fe₃O₄ 的 XRD 图谱中, 在 2θ 位于 31.2° 、 35.5° 、 43.1° 、 57.3° 、 63.1° 处分别对应 Fe₃O₄ 的 (311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面特征衍射峰^[23-24]。通过对比图谱可以看出, 所制得的 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料中均有 Fe₃O₄ 和 g-C₃N₄ 的特征吸收峰, 说明 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料为 Fe₃O₄ 和 g-C₃N₄ 共存(图 2 中方框为 g-C₃N₄ 的衍射峰), 且 Fe₃O₄ 的掺入并未改变 g-C₃N₄ 的骨架结构。

采用 Scherrer 公式 ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) 对 Fe₃O₄ 的晶粒尺寸进行计算, 其中, D 为估算的晶粒尺寸, K 值取 0.89, β 为积分半高宽度, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长 (0.15418 nm)^[25-26]。结果显示, Fe₃O₄ 纳米粒子为 35.34 nm, Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料中的 Fe₃O₄ 纳米粒子为 29.26 nm。可见, g-C₃N₄ 片层限制了 Fe₃O₄ 纳米颗粒的生长, 同时, 分散在 g-C₃N₄ 片层上的 Fe₃O₄ 纳米颗粒使 g-C₃N₄ 片层得

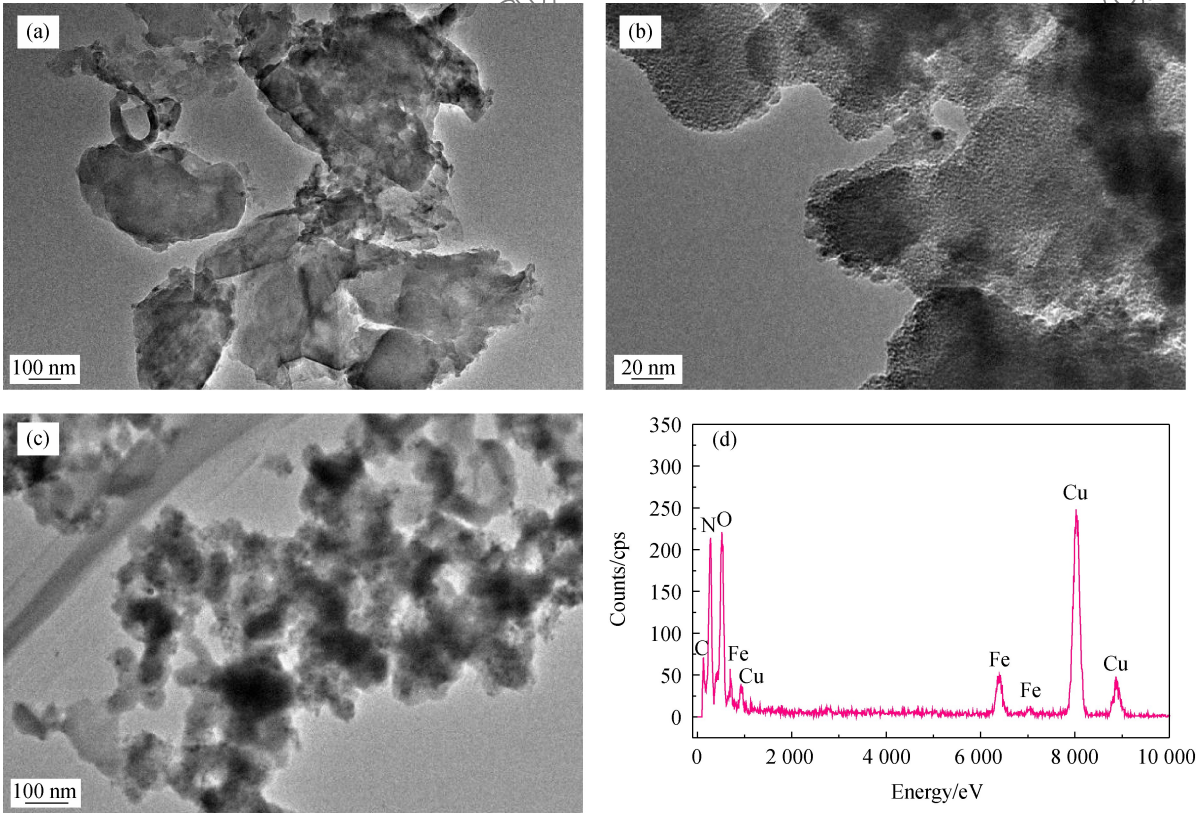


图 1 g-C₃N₄ (a) 和 Fe₃O₄/g-C₃N₄ ((b), (c)) 复合材料的 TEM 图像及 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的 EDS 图谱(d)

Fig. 1 TEM images of g-C₃N₄ (a) and Fe₃O₄/g-C₃N₄ ((b), (c)) composites and EDS spectrum of Fe₃O₄/g-C₃N₄ composites(d)

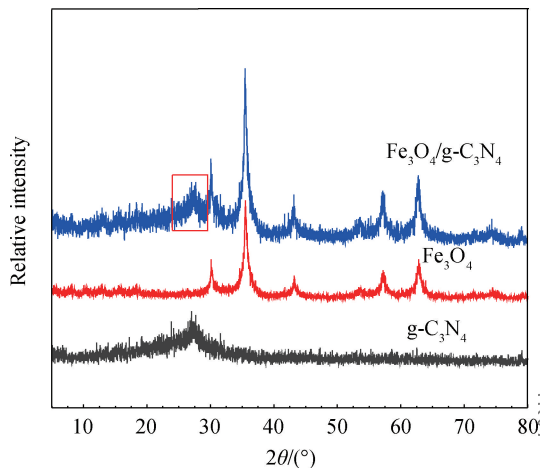


图2 g-C₃N₄、Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄, Fe₃O₄ and Fe₃O₄/g-C₃N₄ composites

以剥离分散，制得具有较大比表面积 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料。

图3为g-C₃N₄、Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的N₂吸附-解吸等温线。可以看出，在p/p₀接近1.0时，g-C₃N₄对N₂的吸附量出现突跃，材料中以大孔为主，可能是g-C₃N₄片层之间堆积而形成的狭缝孔^[27]。Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的等温线在低压区吸附量变化不大，当p/p₀在0.6~0.9范围内时，吸附量发生突跃，这是由于Fe₃O₄纳米颗粒之间堆积形成的介孔，在高压区吸附量大是由片层状的g-C₃N₄引起。

通过BET方程计算，得出g-C₃N₄和Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的比表面积分别为28.27 m²/g和71.89 m²/g。可见，Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料与g-C₃N₄相比，吸附量有了较大提高。其原因可能由

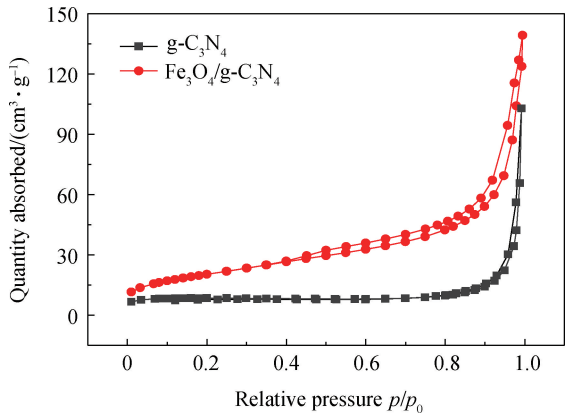


图3 g-C₃N₄ 和 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的 N₂ 吸附-解吸等温线
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm curves of g-C₃N₄ and Fe₃O₄/g-C₃N₄ composites

于两方面：一方面，在g-C₃N₄片层上形成的Fe₃O₄纳米粒子具有较大的比表面积；另一方面，Fe₃O₄纳米粒子使g-C₃N₄片层剥离分散，g-C₃N₄片层的比表面积增加，最终使Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的比表面积增大。

2.2 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的复合机制

图4为Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的形成过程示意图。尿素作为前驱体制得的g-C₃N₄具有明显的片层结构，再加入一定比例的FeCl₃·6H₂O和FeSO₄·7H₂O，然后超声确保完全混合，形成稳定的体系。并在碱性条件下水热反应，再在N₂保护下煅烧得到Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料，水热反应中生成的Fe₃O₄均匀紧密地镶嵌在片层g-C₃N₄载体上。采用水热合成法制备Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料过程中，磁性Fe₃O₄粒子形成和g-C₃N₄负载同步进行，相互牵制而保持均匀分散状态，有效地解决纳米粒子的团聚问题，省略了对无机纳米粒子进行改性及在前驱体中再分散等步骤，简化了复合材料制备程序，缩短了制备时间，操作简单，生产效率高，成本低，且便于工业化生产，是一种高效制备Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的方法。

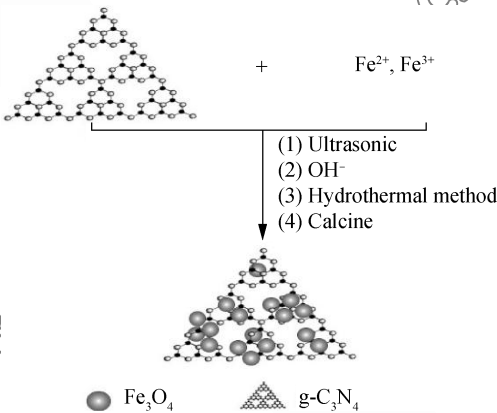


图4 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的形成示意图
Fig. 4 Schematic illustration of the formation of Fe₃O₄/g-C₃N₄ composite

2.3 Fe₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料的热稳定性

图5为Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料和g-C₃N₄的TGA曲线。可知，当温度在常温到100℃范围内时存在少量的失重现象，这是由于Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料和g-C₃N₄中会残留小部分从外界吸附的水蒸气，质量损失部分为水的质量。温度在100~450℃范围内时，Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料及g-C₃N₄失重现象不明显。当温度超过450℃时，g-C₃N₄开

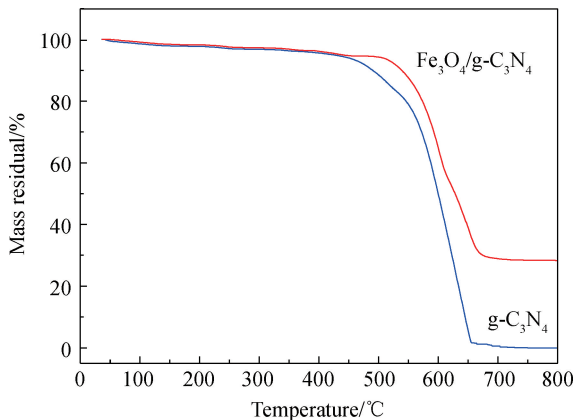


图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

始缓慢分解并伴随着放热反应。当温度超过 550°C 时, 出现明显的失重现象。当温度达到 650°C 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 完全燃烧失重。当温度超过 570°C 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料出现明显的失重现象。当温度达到 660°C 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 完全燃烧, 残留物为 Fe_3O_4 , 根据样品的残留量可以推算出复合材料中 Fe_3O_4 所占比例(质量分数)为 $28.36\text{wt}\%$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的热稳定性较 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有所提高, 这是由于 Fe_3O_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的界面之间存在一种强的相互作用, 即耐热的 Fe_3O_4 颗粒对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的阻隔和保护作用, 一方面限制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的活动性, 延缓了热分解反应进行^[28]; 另一方面使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层之间气体流通不畅, 从而抑制了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的热分解, 提高热分解所需要的能量, 即 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的耐热性提高。

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的磁性

图6为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料及纯 Fe_3O_4 粒子的振动样品磁强计(VSM)测试曲线。可知, 纯 Fe_3O_4 粒子的饱和磁化强度为 42.51 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的饱和磁化强度为 18.79 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的饱和磁化强度相对纯 Fe_3O_4 粒子明显降低^[29-30], 这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 Fe_3O_4 产生包裹和阻隔作用, 使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的饱和磁化强度下降。同时, 材料的饱和磁化强度值与磁性粒子 Fe_3O_4 的含量有关, 根据 TGA 测试分析, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中, Fe_3O_4 的质量分数为 $28.36\text{wt}\%$, 是磁性下降的主要原因。即使如此, 实验结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料也能很好的被磁性分离, 在外加磁场的作

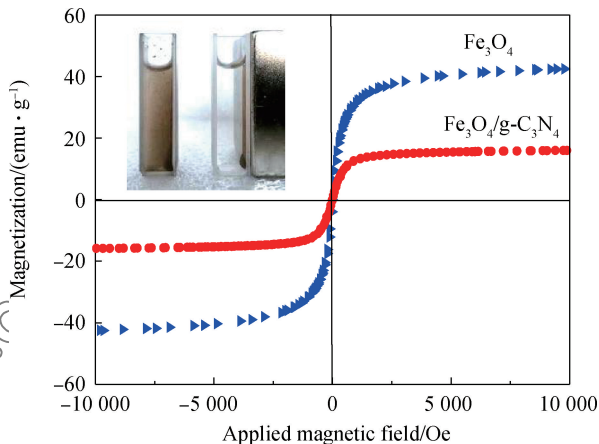


图6 Fe_3O_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的振动样品磁强计(VSM)分析($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料分散在水溶液中和外加磁铁吸引的数码照片)
Fig. 6 Vibrating sample magnetometer (VSM) analysis of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites dispersed in aqueous solution and by applying a magnet outside the vessel)

用下仍能顺利提取。图6插图是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料均匀分散在水溶液和在磁场作用可分离的照片, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料均匀分散的悬浊液在 1.44 T 的外加磁场作用下, 定向移向磁铁, 经过 50 s 全部移向磁铁方, 可实现磁分离以重复使用。

2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料吸附性能及光催化性能

图7为 Fe_3O_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的吸附性能和光催化性能曲线。可以看出, 在吸附 30 min 时, Fe_3O_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对 MB 的吸附率分别为 7.12% 、 13.3% 、 10.12% ; 在光照 240 min 时, 没有加催化剂的 MB 自身光解为 6.34% , Fe_3O_4 对 MB 的去除率为 14.54% , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的去除率为 58.74% , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对 MB 的去除率为 56.54% , 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的光催化性能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 性能相比略有下降, 这是由于 Fe_3O_4 对 MB 具有较差的吸附性能和光催化性能, Fe_3O_4 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生一定的阻隔作用, 复合材料吸附性能及光催化性能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量有关, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 占其中一部分, 根据 TGA 分析样品的残留量可以推算出复合材料中 Fe_3O_4 所占比例为 $28.36\text{wt}\%$, 因此复合材料的吸附性能及光催化性能与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比有所下降。

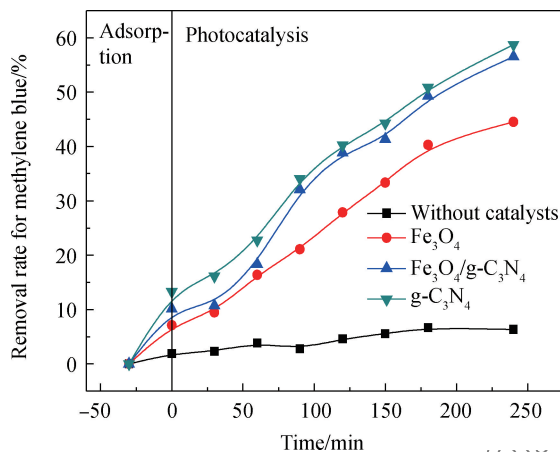


图7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料光催化吸附降解亚甲基蓝

Fig. 7 Adsorption and photodegradation of methylene blue by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite

3 结论

(1) 将尿素作为前驱体, 采用高温热聚合法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 利用制得的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为载体, 在碱性条件下, 采用水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 其分散度明显提高, Fe_3O_4 颗粒约为 29.26 nm, 比表面积增大, 约为 $71.89 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2) 通过水热法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有优良的吸附性能、光催化活性和磁性, 在光照 240 min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对亚甲基蓝的去除率为 56.54%, 饱和磁化强度为 18.79 emu/g , 可通过外加磁场进行分离回收。

(3) 以上结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料在有机污染降解方面具有良好的应用前景。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有良好的光催化活性, 又具备良好磁性, 实现了有效分离和回收。对深入开展光催化在降解有机污染物方面的研究具有重要意义, 促进光催化技术在水质净化领域的推广和产业化应用。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. *Nature*, 1972, 238(5385): 37-38.
- [2] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [3] ABBAS M, RAO B P, REDDY V, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11177-11186.

- [4] WU C H, KUO C Y, CHEN S T. Synergistic effects between TiO_2 and carbon nanotubes (CNTs) in a TiO_2/CNTs system under visible light irradiation [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(17): 2513-2519.
- [5] ZHANG P, MO Z, HAN L, et al. Magnetic recyclable TiO_2 /multi-walled carbon nanotube nanocomposite: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 402: 17-22.
- [6] 周琪, 钟永辉, 陈星, 等. 石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 255-262.
- [7] ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO_2 composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).
- [7] 李小娟, 黄斌, 李小飞, 等. $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(7): 1596-1602.
- [8] LI X J, HUANG B, LI X F, et al. Preparation and photocatalytic activity of magnetic $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(7): 1596-1602 (in Chinese).
- [8] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [9] LIU W, WANG M, XU C, et al. Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ via ZnO modification and the mechanism study [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2018, 368-369: 9-15.
- [10] LIAO G, CHEN S, QUAN X, et al. Graphene oxide modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2721-2726.
- [11] YE W, SHAO Y, HU X, et al. Highly enhanced photo-reductive degradation of polybromodiphenyl ethers with $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ under visible light irradiation [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(4): DOI: 10.3390/nano7040076.
- [12] ZHU B, XIA P, HO W, et al. Isoelectric point and adsorption activity of porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 188-195.
- [13] WANG H, LI J, MA C, et al. Melamine modified P25 with heating method and enhanced the photocatalytic activity on degradation of ciprofloxacin [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329: 17-22.
- [14] TIAN N, HUANG H, GUO Y, et al. $\text{Ag-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ composite with high visible-light-driven photocatalytic activity for rhodamine B degradation [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 322: 249-254.
- [15] MA H A, JIA X P, CHEN L X, et al. High-pressure pyro-

- ysis study of $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$: A route to preparing bulk C_3N_4 [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(44): 11269-11273.
- [16] 陈齐, 史振涛, 许士洪. 溶剂热法合成石墨相氮化碳纳米球 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2016, 42(3): 395-399.
- CHEN Q, SHI Z T, XU S H. Synthesis of graphite carbon nitride nanoball by solvothermal method [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2016, 42(3): 395-399 (in Chinese).
- [17] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 热聚合硫氰酸铵制备多孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片及其可见光催化分解水制氢性能 [J]. *催化学报*, 2016, 37(11): 1899-1906.
- CUI Y J, WANG Y X, WANG H, et al. Polycondensation of ammonium thiocyanate into novel porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets as photocatalysts for enhanced hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(11): 1899-1906 (in Chinese).
- [18] 张永平, 顾有松, 高鸿钧, 等. 微波等离子体化学气相沉积法制备 C_3N_4 薄膜的结构研究 [J]. *物理学报*, 2001, 50(7): 1396-1400.
- ZHANG Y P, GU Y S, GAO H J, et al. Structural characterization of C_3N_4 thin films synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(7): 1396-1400 (in Chinese).
- [19] 徐梦秋, 柴波, 闫俊涛, 等. $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及可见光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(3): 389-395.
- XU M Q, CHAI B, YAN J T, et al. Synthesis and visible light photocatalytic performance of $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 33(3): 389-395 (in Chinese).
- [20] SAJJADI M, NASROLLAHZADEH M, SAJJADI S M. Green synthesis of $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite using *Euphorbia peplus* Linn. leaf extract and evaluation of its catalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 1-13.
- [21] 张芬, 柴波, 廖翔, 等. $\text{RGO}/\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及可见光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30(4): 821-827.
- ZHANG F, CHAI B, LIAO X, et al. Preparation and visible light photocatalytic properties of $\text{RGO}/\text{C}_3\text{N}_4$ composites [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(4): 821-827 (in Chinese).
- [22] CUI Y, ZHANG J, ZHANG G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(34): 13032-13039.
- [23] ZHANG P, MO Z L, HAN L J, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic $\text{TiO}_2/\text{montmorillonite}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(19): 8057-8061.
- [24] MO Z L, ZHANG C, GUO R B, et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles using controlled ammonia vapor diffusion under ultrasonic irradiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(6): 3534-3539.
- [25] AKPAN U G, HAMEED B H. The advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 photocatalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375(1): 1-11.
- [26] XU A W, GAO Y, LIU H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 151-157.
- [27] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- XU R R, PANG W Q, YU J H, et al. Chemistry zeolites and porous materials [M]. Beijing: Science Press, 2004 (in Chinese).
- [28] 李宪华, 张雷刚, 王雪雪, 等. 界面聚合法制备 $\text{PANI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂及其热稳定性和可见光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4): 764-770.
- LI X H, ZHANG L G, WANG X X, et al. $\text{PANI}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites synthesized by interfacial polymerization and their thermal stability and photocatalytic activity [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(4): 764-770 (in Chinese).
- [29] ZHOU H, ZHANG C, WANG X, et al. Fabrication of TiO_2 -coated magnetic nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes and their photocatalytic activity [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(21): 2199-2205.
- [30] LIU H F, JIA Z G, JI S F, et al. Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 293-298.