

Fe₃O₄/聚丙烯酸/CdS 复合粒子的 光化学制备及光催化性能

冒卫星 穆肖 吴凯萍 康志成 余文强 宫培军
(浙江师范大学化学与生命科学学院 金华 321004)

摘要 采用光引发丙烯酸聚合的方法对 Fe₃O₄ 纳米粒子进行表面改性, 制备了羧基功能化的 Fe₃O₄/聚丙烯酸复合纳米粒子(Fe₃O₄/PAA); 以 Fe₃O₄/PAA 为磁核, 以硫酸镉和硫代硫酸钠为原料, 采用光化学方法制备 Fe₃O₄/聚丙烯酸/CdS 复合粒子(Fe₃O₄/PAA/CdS), 并借助红外光谱、X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、荧光光谱和振动样品磁强计对其进行表征。结果表明, 核-壳结构的 Fe₃O₄/PAA/CdS 为表面粗糙的球形粒子, 平均粒径为 155 nm, 具有发光性能和准超顺磁性。Fe₃O₄/PAA/CdS 在有机染料罗丹明 B 的降解实验中显示出良好的可见光催化活性, 可以借助磁铁在 2 min 内从溶液中完全回收。

关键词 光化学合成, 磁性复合粒子, 硫化镉, 光催化

中图分类号 TL13, O644.14, O643.36

随着工业化进程的加快, 有机污染物废水已经导致严重的环境污染。近年来, 半导体光催化技术因其在降解水中有机污染物方面具有降解完全、高效等特点而受到广泛关注。然而, 一些关键问题的存在制约了半导体光催化技术走向实际应用。例如, 催化过程所用的光源, 由于 TiO₂、ZnO 等传统半导体的带隙较宽, 其光谱响应区域位于紫外光区, 因此只能利用成本较高的人造紫外光源实现其光催化活性, 难以有效利用太阳能这一清洁能源。另一方面, 半导体光催化剂的回收问题, 这些纳米材料从水相体系中直接分离的难度较大, 尽管将光催化剂负载在尺寸较大的微球或薄膜等材料表面可以解决这一问题, 但往往导致其光催化活性明显降低^[1]。

近年来, 研究人员围绕上述两方面问题开展了广泛研究。在利用太阳能方面, 尽管通过离子掺杂、半导体复合、贵金属沉积等方法可以促进宽禁带半导体光催化剂对可见光的吸收并提高其可见光催化活性, 但也存在制备工艺相对复杂、成本较高等弊端。为此, 研究人员不断开发很多良好可见光催化活性的窄带隙半导体及其复合材料^[2-4]。另一方面, 研究人员通过将半导体光催化剂负载在磁性纳米粒子表面, 制备出含不同组分的磁性纳米光催化剂,

这类光催化剂既能在溶液中保持高的分散程度和催化活性, 又能在外磁场下快速回收, 便于再利用^[5-6]。

CdS 是一种禁带宽度较窄(约 2.4 eV)、具有优异的光电转换性能的半导体材料, 被广泛应用于太阳能电池、光催化等领域^[7-9]。关于 CdS-磁性粒子复合材料的合成方法已有很多报道, 包括超声法、微波法、溶剂热法、金属有机前体热分解法、化学偶联法、反相微乳法等^[5,10-14], 其中后 3 种方法使用到多种的有机溶剂或表面活性剂, 较高的成本和繁杂的样品后处理一定程度上限制了材料作为光催化剂在实际中的应用。因此, 探索简便、经济地合成具有可见光催化活性的磁性 CdS 光催化剂的新方法仍十分必要。

光化学合成具有可控性强、相对绿色、操作简单等特点, 长期以来用于多种纳米材料的制备。利用 S₂O₃²⁻ 的光解反应^[15], 借助紫外光辐照含有 CdSO₄ 和 Na₂S₂O₃ 的水溶液, 可以制备出 CdS 纳米管^[16]。本文据此提出一种以廉价的 CdSO₄ 和 Na₂S₂O₃ 为原料简便制备 Fe₃O₄-CdS 复合粒子的光化学方法。为避免纳米 Fe₃O₄ 在制备过程中被氧化以及提高其在盐溶液中的分散稳定性, 利用光化学原位聚合法对 Fe₃O₄ 表面改性^[17], 得到羧基功能化

基金项目: 浙江省磁性材料重点创新团队子项目(2011R09006-06)和浙江省自然科学基金(Y4100074)资助

第一作者: 冒卫星, 男, 1988 年 11 月出生, 2011 年毕业于安庆师范学院, 现为浙江师范大学化学与生命科学学院 2011 级硕士研究生, 有机化学专业

通讯作者: 宫培军, 博士, 副教授, E-mail: skygpj@zjnu.cn

收稿日期: 初稿 2013-09-29, 修回 2013-10-31

的 Fe_3O_4 /聚丙烯酸复合粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$)；在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ 存在下，进一步通过紫外光辐照 CdSO_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的水溶液，利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ 表面的其表面羧基（羧酸根）与 Cd^{2+} 的相互作用将可以实现 CdS 在磁粒表面的复合，制备 Fe_3O_4 /聚丙烯酸/ CdS

磁性光催化剂($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$)，制备过程如图 1 所示。在表征该磁性光催化剂的结构、形貌和磁性能的基础上，本文通过对有机染料罗丹明 B 的降解，考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$ 的可见光催化活性。

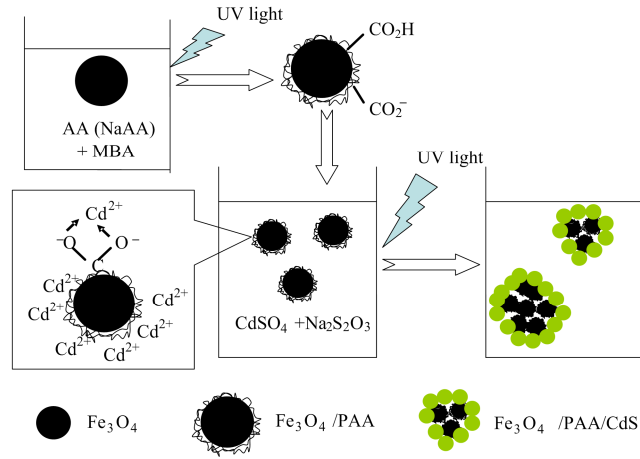


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$ 的光化学制备过程示意图
Fig.1 Schematic illustration for photochemical preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

丙烯酸 (AA, 国药集团化学试剂有限公司) 和 N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA, 阿拉丁试剂有限公司) 为化学纯，分别经过减压蒸馏和重结晶纯化后使用。其余试剂均为分析纯试剂，购自国药集团化学试剂有限公司。实验过程中使用二次蒸馏水和纯 N_2 (99.9%)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ 的制备使用装配 3 只 8 W 低压汞灯 (发射波长 254 nm, Phillip 公司) 的自制筒形光化学反应器^[18]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$ 的制备使用自制箱式光化学反应器，实验装置见图 2。

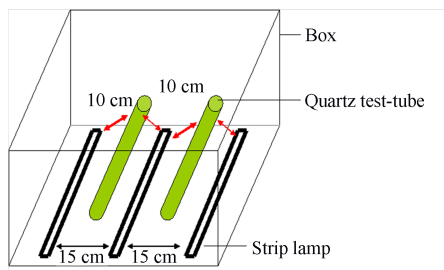


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$ 的制备装置示意图
Fig.2 Photoreactor illustration for preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$

灯箱内壁装配有平行排列的 3 只 8 W 低压汞灯，此装置也用于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}/\text{CdS}$ 的光催化实验，使用同规格的 3 只 8 W 日光灯管 (发射可见光, Phillip 公司)。

1.2 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

将 1.8 g FeCl_3 溶于 50 mL 稀盐酸 (pH=1.8) 中，在 N_2 保护下缓慢加入含 30 mL Na_2SO_3 水溶液 (0.5%，质量分数)，5 min 后迅速加入 50 mL 稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液 (5%，质量分数) 并高速搅拌，在 60 °C 下恒温反应 0.5 h 后撤去热源，冷却至室温，借助磁铁分离并用水反复洗涤，分散于一定体积水中得到纳米 Fe_3O_4 磁流体。

1.3 Fe_3O_4 纳米粒子的表面改性

将 50 μL AA 和 5 mg MBA 溶解在 40 mL 水中，转移入柱状三口石英烧瓶并在机械搅拌下通 N_2 鼓泡 30 min 以去除体系中 O_2 ，加入 1.5 mL 超声分散的 Fe_3O_4 磁流体 (含 Fe_3O_4 10 mg)，待分散均匀后进行紫外辐照 4 min，然后将预先用 NaOH 调节 pH 值至 4.3 的 10 mL AA 水溶液 (即丙烯酸钠溶液, NaAA, 体积分数 4.5%) 在光照和搅拌下滴入体系，10 min 后反应结束，借助磁铁分离所得磁性产物，

洗涤数次后得到聚丙烯酸修饰的 Fe₃O₄ (Fe₃O₄ / PAA)。

1.4 Fe₃O₄/PAA/CdS 复合粒子的制备

将 54 mg 的 Fe₃O₄/PAA 加入 15 mL 0.05 mol·L⁻¹ CdSO₄ 溶液中, 超声分散 1 min 后向其中加入 15 mL 0.10 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液, 将上述液体平均分装在 2 只石英试管(20 mm×200 mm)内, 按图 2 所示把石英试管水平固定在箱式光化学反应器内, 紫外辐照 14 h。借助磁铁收集磁性产物, 洗涤数次后得到黄色的 Fe₃O₄/PAA/CdS 复合粒子, 真空干燥后备用。当上述体系中不含 Fe₃O₄/PAA 时, 在相同紫外辐照条件下制备对照实验所用的纳米 CdS。

1.5 材料的表征

用 Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, KBr 压片, 扫描范围 400–4000 cm⁻¹) 确定 Fe₃O₄/PAA 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 的化学组成, 用 TGA/SDTA851e 型热重分析仪测定 (氮气气氛, 升温速率: 10 °C·min⁻¹) 确定 Fe₃O₄/PAA 中各组分的含量; 用 Philips-PW 3040/60 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD, Cu Kα 辐射, λ = 0.15416 nm, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 20°–80°) 分析样品的物相结构; 用 Tecnai 12 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/PAA 的形貌, 通过分别统计两种样品中不少于 120 个粒子的尺寸获得粒子的尺寸分布图, 对该尺寸分布图用 Origin 6.1 软件进行 Gaussian 拟合得出中心粒径和粒径宽度; 分别用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL 2010F 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察 Fe₃O₄/PAA/CdS 的形貌和微区结构; Fe₃O₄/PAA 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 的磁滞回线由 Lakeshore 7404 型振动样品磁强计 (VSM, 测试温度 25 °C) 测试; Fe₃O₄/PAA/CdS 的光致发射光谱由 FLS 920 型荧光分光光度计 (PL, 固体样品, 激发波长 325 nm) 测试。上述测试所用的固体样品均经常温真空干燥处理, 液体样品的分散剂为水。

1.6 Fe₃O₄/PAA/CdS 复合粒子的光催化性能

取 55 mg Fe₃O₄/PAA/CdS 加入到 50 mL 5 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B (RhB) 溶液中, 超声分散 5 min, 在黑暗下吸附 40 min 达到吸附-脱附平衡。将盛放样品的烧杯置于自制箱式光化学反应器中, 灯管距样品液

面 10 cm, 在可见光辐照下进行 RhB 的降解反应。每隔 20 min 取样 3 mL, 磁分离去除催化剂, 通过 Lambda 25 紫外-可见分光光度计 (光程 1 cm) 测定所得上清液的 UV-Vis 吸收光谱, 依据在实验所用的浓度范围内 RhB 的最大吸收波长 (554 nm) 处的吸光度 *A* 与其浓度 *C* 之间存在线性关系, 以降解 *t* 分钟后 RhB 的浓度 *C* 与其初始浓度 *C*₀ 之比 (即脱色率) 来衡量 RhB 的降解程度。

2 结果分析与讨论

2.1 Fe₃O₄/PAA 的表征

2.1.1 Fe₃O₄/PAA 的化学组成

图 3 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄/PAA 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 的 FTIR 谱图。Fe₃O₄/PAA (曲线 b) 在 3430 cm⁻¹ 附近强而宽的吸收带对应于 PAA 中羧基的 O–H 伸缩振动与样品中残余的少量水的 O–H 伸缩振动带的叠加, 1742 cm⁻¹ 和 1220 cm⁻¹ 处分别对应于羧基中 C=O 和 C–O 的伸缩振动; 1562 cm⁻¹ 和 1400 cm⁻¹ 处的吸收带对应于羧酸根 [O=C–O]⁻ 的反对称和对称振动^[19]; 1652 cm⁻¹ 对应于 MBA 中酰胺基团的 C=O 伸缩振动; 2926 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处的吸收带对应于 –CH₂– 的对称和反对称伸缩振动; Fe₃O₄/PAA (曲线 b) 中, Fe–O 的特征振动位于 580 cm⁻¹, 相比原料 Fe₃O₄ (曲线 a) 的振动峰 574 cm⁻¹ 略向高波数移动, 考虑到丙烯酸或聚丙烯酸可以与金属氧化物 MO 反应并形成 COO–M 键^[19], Fe–O 吸收峰的移动可能意味着 PAA 与 Fe₃O₄ 之间存在化学作用。

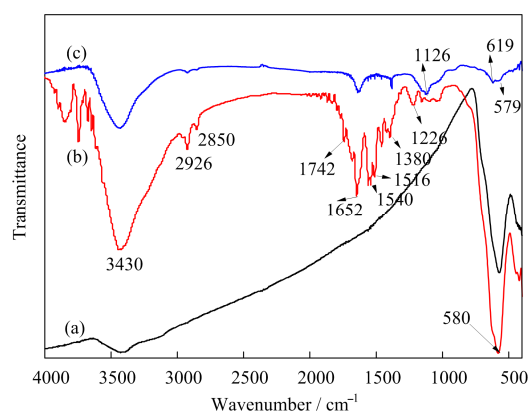


图 3 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄/PAA (b) 和 Fe₃O₄/PAA/CdS (c) 的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectra of Fe₃O₄ (a), Fe₃O₄/PAA (b) and Fe₃O₄/PAA/CdS (c)

综上所述, Fe₃O₄/PAA 是由 AA、NaAA 和 MBA

的共聚物及 Fe₃O₄ 构成的。另外，热重分析结果显示经常温真空干燥的 Fe₃O₄/PAA 中含有少量水（约 7.4%）和有机物（约 9.8%），在 470 °C 以上出现恒重，Fe₃O₄/PAA 中 Fe₃O₄ 的质量分数约为 83%。显然，PAA 修饰未明显降低 Fe₃O₄/PAA 中 Fe₃O₄ 的质量分数，这对于后续制备磁响应性能好的磁性光催化剂十分重要。

2.1.2 Fe₃O₄/PAA 的形貌和尺寸

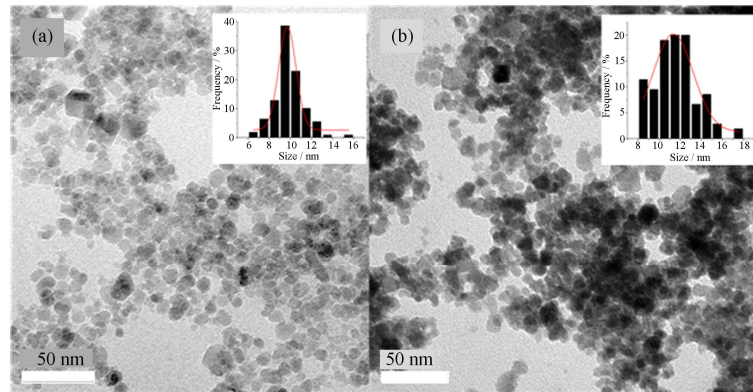


图 4 Fe₃O₄ (a)和 Fe₃O₄/PAA (b)的 TEM 图
Fig.4 TEM images of Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄/PAA (b)

2.2 Fe₃O₄/PAA/CdS 的表征

2.2.1 Fe₃O₄/PAA/CdS 的化学成分和物相

借助 FTIR 光谱表征了 Fe₃O₄/PAA/CdS 的化学组成（图 3 曲线 c）。图中 619 cm⁻¹ 和 1126 cm⁻¹ 处的振动吸收峰对应 Cd-S 的振动峰^[20-21]，其强度与 579 cm⁻¹ 处 Fe₃O₄ 振动峰的强度相近，证实 CdS 复合在 Fe₃O₄/PAA 表面。由于 CdS 的复合导致 PAA 在 Fe₃O₄/PAA/CdS 中很低的含量，以及样品中不完全去除的水分在 1630 cm⁻¹ 和 3436 cm⁻¹ 处强吸收带造成的干扰，导致 Fe₃O₄/PAA（曲线 b）中 C = O 等化学键的振动吸收带的强度减弱、难以观测。

图 5 是 Fe₃O₄/PAA 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 的 XRD 图。Fe₃O₄/PAA(曲线 a)在 2θ 为 30.1°、35.4°、43.1°、53.5°、57.0°和 62.6°出现的衍射峰分别对应于面心立方相 Fe₃O₄(JCPDS No.65-3107)的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。在复合 CdS 后，磁性样品（曲线 b）中 Fe₃O₄ 的特征衍射峰大部分消失，保留的 Fe₃O₄ 的最强衍射峰度(311)的强度也明显减弱，26.5°、43.9°和 52.0°处出现 3 个新的衍射峰，分别对应面心立方相 CdS (JCPDS No.89-0440)的(111)、(220)和(311)晶面衍射峰，表明复合在 Fe₃O₄/PAA 表面的 CdS 具有面心立方结构。根据

图 4 为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/PAA 的 TEM 图。由图 4(a)可见，Fe₃O₄ 的形貌类似于球形，统计所得粒径分布图呈现单峰分布，经 Gaussian 拟合得到 Fe₃O₄ 的中心粒径 9.7 nm，粒径分布宽度 1.6 nm。Fe₃O₄/PAA 的形貌（图 4b）与 Fe₃O₄ 近似，Fe₃O₄/PAA 的中心粒径为 11.3 nm，粒径分布宽度增大至 3.8 nm，这一变化表明聚合物对 Fe₃O₄ 的包覆存在一定程度的不均匀。

CdS 的(111)晶面衍射半高宽，借助 Scherrer 公式计算 Fe₃O₄/PAA/CdS 中 CdS 的平均尺寸为 5.6 nm。CdS 纳米粒子对 Fe₃O₄/PAA 的严密包覆导致了曲线 b 中 Fe₃O₄ 的特征衍射信号强度减弱或消失，这一点被 TEM 结果证实。

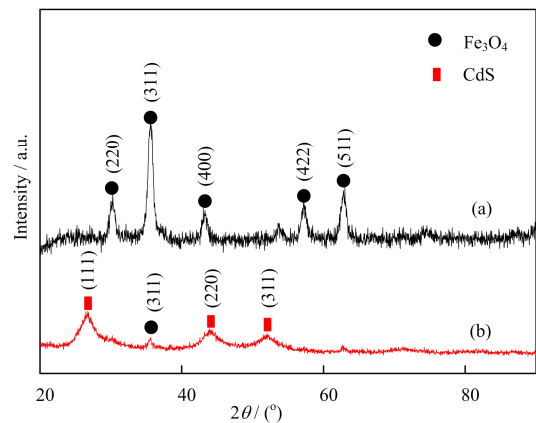


图 5 Fe₃O₄/PAA (a)和 Fe₃O₄/PAA/CdS (b)的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of Fe₃O₄/PAA (a) and Fe₃O₄/PAA/CdS (b)

2.2.2 Fe₃O₄/PAA/CdS 的形貌和尺寸

图 6(a)和(b)分别为 Fe₃O₄/PAA/CdS 形貌的 SEM 和 TEM 图。SEM 图显示 Fe₃O₄/PAA/CdS 呈球形且具有粗糙的表面，其尺寸介于 50–240 nm，平均粒

径为 155 nm。TEM 图证实 Fe₃O₄/PAA/CdS 是由十几纳米以下的小粒子聚集而成的。进一步观测了 Fe₃O₄/PAA/CdS 的表面微区结构 (图 6c), 可以看出很多 5–10 nm 的晶态粒子相互堆叠在一起, 多个晶粒的晶面间距介于 0.338–0.340 nm, 这一数值与 XRD 测定的面心立方结构 CdS 的(111)晶面间距一致。HRTEM 在 Fe₃O₄/PAA/CdS 表面厚度较薄的可

观测区域内仅有 CdS, 未能观测到面心立方结构 Fe₃O₄的微区结构。TEM 样品的能谱分析图 (图 6d) 显示 Fe、O、C、Cd、S 和 Cu 元素 (Cu 源于 TEM 制样所用的铜网), 证实了 Fe₃O₄ 和 CdS 的存在。综合 XRD 和 TEM 结果, 可以确认 Fe₃O₄/PAA/CdS 是由众多 CdS 纳米粒子组成的严密壳层包裹在 Fe₃O₄/PAA 表面形成的。

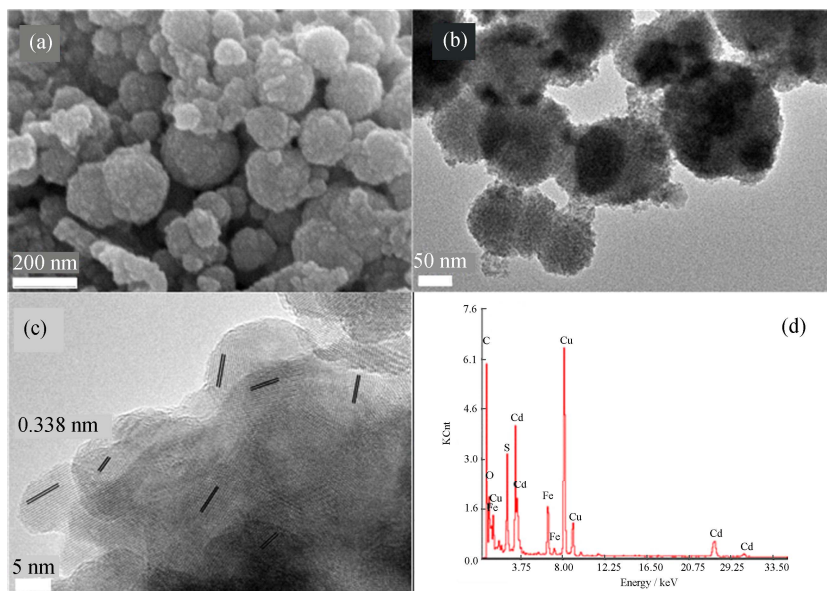


图 6 Fe₃O₄/P(AA-NaAA)/CdS 的 SEM (a)和 TEM (b, c)图及 EDX 能谱(d)
Fig.6 SEM (a), TEM images(b, c), and EDX spectrum (d) of Fe₃O₄/P(AA-NaAA)/CdS

2.2.3 Fe₃O₄/PAA/CdS 的磁学性质

Fe₃O₄/PAA 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 的 VSM 曲线见图 7。图中两个样品均无明显的磁滞现象, Fe₃O₄/PAA/CdS 和 Fe₃O₄/PAA 的饱和磁化强度(M_s)分别为 $29.74 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.4 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 后者较前者降低了 75%。由 $M_s = \varphi m_s$ (φ 为 Fe₃O₄ 的体积分数, m_s 为 Fe₃O₄ 的饱和磁矩)可知, 磁性成分 Fe₃O₄ 的 φ 决定了复合物的 M_s , 当大量非磁性成分 CdS 复合在 Fe₃O₄/PAA 的表面时, Fe₃O₄ 在 Fe₃O₄/PAA/CdS 中的体积分数 φ 显著降低, 因此 Fe₃O₄/PAA/CdS 的 M_s 变小。依据 Fe₃O₄/PAA/CdS 很小的剩余磁化强度 ($0.24 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)和矫顽力 ($1.5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$), 可以判断 Fe₃O₄/PAA/CdS 在室温下呈现准超顺磁性^[22], 这一性质可以避免该复合粒子因彼此的磁力作用而团聚、进而光催化性能减弱的发生。进一步考察 Fe₃O₄/PAA/CdS 的磁响应性, 发现在分散水中的 Fe₃O₄/PAA/CdS (图 7 插图 c) 可以被 NdFeB 磁铁 (50 mm × 50 mm × 25 mm) 在 2 min 内完全回收 (图 7 插图 d), 磁分离得到的样品经 1 min 搅拌或 20 s 超声振荡可

以再次分散在水溶液中。良好的磁学性能为 Fe₃O₄/PAA/CdS 作为磁性光催化剂在应用体系中的快速分离和重复利用奠定了良好的基础。

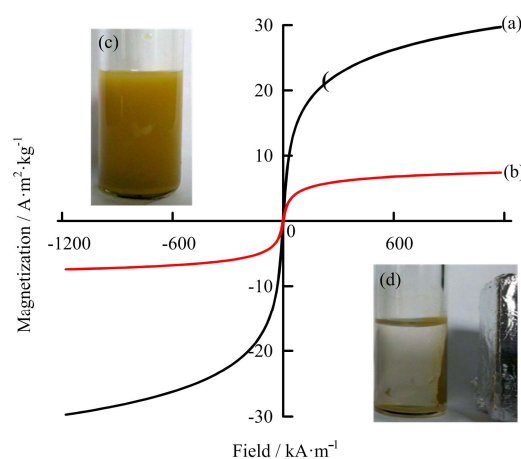


图 7 Fe₃O₄/PAA (a) 和 Fe₃O₄/PAA/CdS (b) 的室温磁滞回线插图为 Fe₃O₄/PAA/CdS 分散液在磁分离前(c)和后(d)的照片
Fig.7 Hysteresis loops of Fe₃O₄/PAA (a) and Fe₃O₄/PAA/CdS (b) The insets show the photographs of Fe₃O₄/PAA/CdS suspension before (c) and after (d) the magnetic separation process

2.2.4 Fe₃O₄/PAA/CdS 的荧光光谱

图 8 为 Fe₃O₄/PAA/CdS 的荧光光谱。由图 8 可知,复合粒子的发射峰位于 473 nm 处,对应于 CdS 的激子发射峰,较 CdS 块相材料的发射峰(500 nm 左右)发生了明显的蓝移,这是由纳米 CdS 的量子尺寸效应引起的^[23]。而在 540 nm 和 617 nm 处的较弱的发射峰可能是由纳米 CdS 的缺陷引起的^[24],适度的缺陷位点有利于 Fe₃O₄/PAA/CdS 表现出较高的光催化活性。

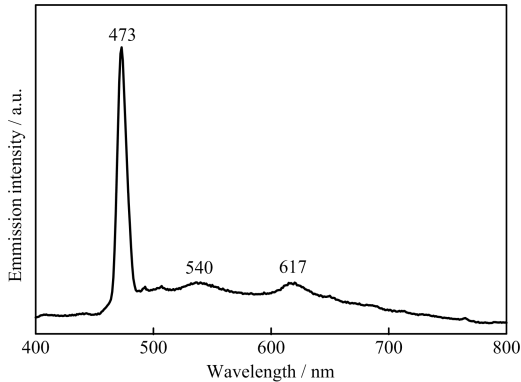


图 8 Fe₃O₄/PAA/CdS 的荧光光谱图
Fig.8 Fluorescence spectrum of Fe₃O₄/PAA/CdS

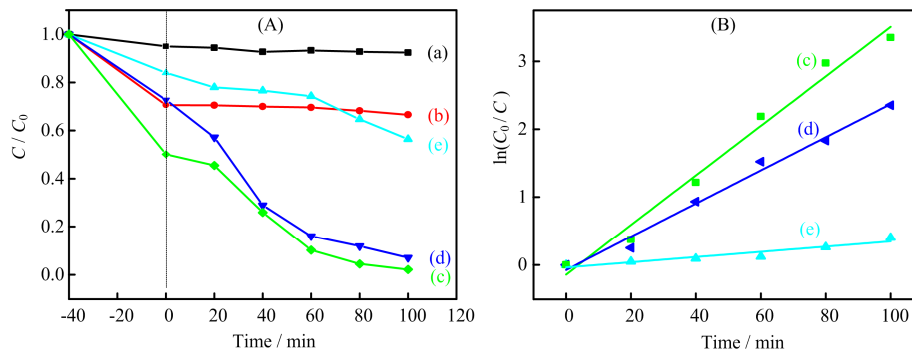


图 9 不同样品存在下 RhB 的降解效果(A)和光催化过程的 $\ln(C_0/C)$ 对光照时间 t 的拟合曲线(B)
(a)空白实验, (b) Fe₃O₄/PAA/CdS(黑暗), (c) Fe₃O₄/PAA/CdS, (d) CdS 和(e) P25

Fig.9 Photodegradation of RhB in the presence of different catalyst samples under visible light irradiation (A) and fitting curves of $\ln(C_0/C)$ vs. t for the photocatalytic reactions (B): (a) blank, (b) Fe₃O₄/PAA/CdS (dark), (c) Fe₃O₄/PAA/CdS, (d) CdS and (e) P25

3 结论

采用光化学法制备了 Fe₃O₄/PAA/CdS 复合粒子。该球形复合粒子的尺寸介于 50–240 nm 之间, CdS 纳米粒子在 Fe₃O₄/PAA 表面形成的致密堆积层导致复合粒子具有粗糙的表面。Fe₃O₄/PAA/CdS 在室温下呈现准超顺磁性,具有良好的发光性能和磁响应性。光催化结果表明 Fe₃O₄/PAA/CdS 具有优良的可见光催化性能,在 100 min 内对 RhB 的降解率达到 97.8%。

2.3 Fe₃O₄/PAA/CdS 的光催化性能

为了评价 Fe₃O₄/PAA/CdS 的可见光催化活性,研究了其在可见光照射下对 RhB 的降解效果,结果如图 9A 所示。在 100 min 内,在可见光照射下 RhB 的脱色率约为 7.6%。当 Fe₃O₄/PAA/CdS 加入 RhB 溶液后,在黑暗条件下搅拌 40 min 达到吸附平衡,被 Fe₃O₄/PAA/CdS 吸附的 RhB 含量为 29.6% (曲线 b)。Fe₃O₄/PAA/CdS 使 RhB 在可见光辐照 100 min 内的脱色率达到 97.8% (曲线 e),其催化活性优于采用相同光照条件制备的对照催化剂纳米 CdS 的催化活性,而商品光催化剂 P25 对 RhB 的脱色率仅为 43.6%。借助 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程 $\ln(C/C_0) = -kt$ ^[4]进一步分析了 P25、CdS 和 Fe₃O₄/PAA/CdS 参与的光催化过程,经线性拟合得到 $\ln(C_0/C)-t$ 直线 (图 9B)。由直线的斜率可知,催化反应的表观速率常数 k 分别为 $5.94 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $3.60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,由此说明,催化剂在可见光下的催化活性由高到低依次为 Fe₃O₄/PAA/CdS、CdS、P25, Fe₃O₄/PAA/CdS 具有良好的可见光催化活性。

参考文献

- Villacres R, Ikeda S, Torimoto T, *et al.* Development of a novel photocatalytic reaction system for oxidative decomposition of volatile organic compounds in water with enhanced aeration [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **160**(1-2): 121-126.
- LONG Mingce, JIANG Jingjing, LI Yan, *et al.* Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic and photoelectron-chemical performance of Au modified BiVO₄ [J].

- Nano-Micro Letters, 2011, **3**(3): 171-177.
- 3 TANG Yuxin, JIANG Zhelong, XING Guichuan, *et al.* Efficient Ag@AgCl cubic cage photocatalysts profit from ultrafast plasmon-induced electron transfer processes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(23): 2932-2940.
 - 4 周田, 陈炳地, 姚爱华, 等. CdS/石墨烯纳米复合物材料的超声化学法制备及光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2013, **29**(2): 231-236.
ZHOU Tian, CHEN Bingdi, YAO Aihua, *et al.* CdS-graphene nanohybrids: facile ultrasonic synthesis and photocatalytic performance [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29**(2): 231-236.
 - 5 LIU Xiaowang, FANG Zhen, ZHANG Xiaojun, *et al.* Preparation and characterization of Fe₃O₄/CdS nanocomposites and their use as recyclable photocatalysts [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(1): 197-202.
 - 6 许士洪, 赵松建, 谭东栋, 等. 类蛋结构的可磁分离光催化剂纳米球的制备及其催化性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, **33**(7): 1511-1516.
XU Shihong, ZHAO Songjian, TAN Dongdong, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of magnetically separable photocatalyst nanospheres with egg-like structure [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, **33**(7): 1511-1516.
 - 7 Khon E, Lambriht K, Khnayer R S, *et al.* Improving the catalytic activity of semiconductor nanocrystals through selective domain etching [J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(5): 2016-2023.
 - 8 许迪, 高爱梅, 邓文礼, 等. 簇形和花形 CdS 纳米结构的自组装及光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2008, **24**(7): 1219-1224.
XU Di, GAO Aimei, DENG Wenli, *et al.* Self-assembly and photocatalytic properties of clustered and flowerlike CdS nanostructures [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, **24**(7): 1219-1224.
 - 9 JANG Wanquan, JIANG Cuifeng, CAO Zhen, *et al.* Fabrication and characterization of photocatalytic activity of Fe₃O₄-doped CdS hollow spheres [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, **70**(3-4): 782-786.
 - 10 LIU Yu, ZHOU Liang, HU Yong, *et al.* Magnetic-field induced formation of 1D Fe₃O₄/C/CdS coaxial nanochains as highly efficient and reusable photocatalysts for water treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(45): 18359-18364.
 - 11 WANG Le, WEI Hongwei, FAN Yingju, *et al.* One-dimensional CdS/r-Fe₂O₃ and CdS/Fe₃O₄ heterostructures: epitaxial and nonepitaxial growth and photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(32): 14119-14125.
 - 12 GU Hongwei, ZHENG Rongkun, ZHANG Xixiang, *et al.* Facile one-pot synthesis of bifunctional heterodimers of nanoparticles: a conjugate of quantum dot and magnetic nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(18): 5664-5665.
 - 13 黄孟琼, 王秀玲, 刘勇健, 等. 双官能 Fe₃O₄/CdSe/CdS 荧光磁性复合物的制备和表征 [J]. *化学学报*, 2010, **68**(16): 1623-1628.
HUANG Mengqiong, WANG Xiuling, LIU Yongjian, *et al.* Synthesis and characterization of bifunctional Fe₃O₄/CdSe/CdS fluorescent magnetic nanocomposites [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, **68**(16): 1623-1628.
 - 14 刘祖黎, 彭凌霄, 卢强华, 等. Fe₃O₄/CdS 纳米复合微粒的合成及性能研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2006, **12**(6): 493-497.
LIU Zuli, PENG Lingxiao, LU Qianghua, *et al.* Preparation and property of Fe₃O₄/CdS hybrid nanoparticles [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2006, **12**(6): 493-497.
 - 15 Dogliotti L, Hayon E. Flash photolysis study of sulfite, thiocyanate, and thiosulfate ions in solution [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1968, **72**(5): 1800-1807.
 - 16 HUANG Yuying, SUN Fengqiang, WANG Hongjuan, *et al.* Photochemical growth of cadmium-rich CdS nanotubes at the air-water interface and their use in photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(37): 6901-6906.
 - 17 HONG Jun, GONG Peijun, XU Dongmei, *et al.* Synthesis and characterization of carboxyl-functionalized magnetic nanogel via "green" photochemical method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**(4): 1882-1887.
 - 18 GONG Peijun, SUN Hanwen, HONG Jun, *et al.* In-situ synthesis of PHEMA magnetic nanogels via photochemical method [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, **50**(2): 217-223.
 - 19 Saniger J, Hu H, Castano V M, *et al.* Fourier transform

- infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides [J]. *Materials Letters*, 1991, **12**(4): 281-285.
- 20 刘成林, 张新夷, 钟菊花, 等. CdS/聚电解质核-壳式复合微球的光谱特性研究 [J]. *分析测试学报*, 2009, **28**(4): 394-397.
- LIU Chenglin, ZHANG Xinyi, ZHONG Juhua, *et al.* Study on spectral characteristics of CdS/Polyelectrolyte core-shell composite microspheres [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, **28**(4): 394-397.
- 21 丘永樑, 陈洪龄, 徐南平. 水热法制备CdS/TiO₂及其光活性 [J]. *化工学报*, 2005, **56**(7): 1338-1342.
- QIU Yongliang, CHEN Hongling, XU Nanping. Preparation of CdS/TiO₂ by hydrothermal method and its photocatalytic activity [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005, **56**(7): 1338-1342.
- 22 YANG Yang, LI Ling, DING Jun, *et al.* Synthesis of magnetite nanooctahedra and their magnetic field-induced two-/three-dimensional superstructure [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(10): 3183-3191.
- 23 Revaprasadu N, Radhakrishnan T, Kolawole G A, *et al.* Preparation of CdS nanoparticles using the cadmium(II) complex of N, N'-bis(thiocarbamoyl)hydrazine as a simple single-source precursor [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**(6): 1555-1556.
- 24 孙聆东, 徐波, 付雪峰, 等. 聚合物为模板制备 CdS, ZnS 及其掺杂纳米材料 [J]. *中国科学: 化学*, 2001, **31**(2): 146-152.
- SUN Lingdong, XU Bo, FU Xuefeng, *et al.* Carboxylic-containing copolymer as template to prepare CdS, ZnS and doped nanoparticles [J] *Science China Chemistry*, 2001, **31**(2): 146-152.

Photochemical preparation and photocatalytic performance of Fe₃O₄/polyacrylic acid/CdS composite particles

MAO Weixing MU Xiao WU Kaiping KANG Zhicheng SHE Wenqiang GONG Peijun
(College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

ABSTRACT Poly (acrylic acid)-functionalized magnetic nanoparticles (Fe₃O₄/PAA) were synthesized by polymerization of acrylic acid initiated by UV light. CdS-modified Fe₃O₄/PAA composite particles (Fe₃O₄/PAA/CdS) were photochemically prepared in aqueous solution containing cadmium sulfate and sodium thiosulfate with Fe₃O₄/PAA as the magnetic core. The composite particles were characterized by infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence measurement (PL), and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the mean size of Fe₃O₄/PAA/CdS spheres with core-shell structure and rough surface is about 155 nm and the size distribution is rather wide. The composite spheres also exhibit luminescent and quasi-superparamagnetic properties. Besides, the magnetic composite spheres possess excellent activity as a recyclable photocatalyst for the degradation of Rhodamin B when exposed to visible light irradiation and can be covered by a magnet from aqueous solution within 2 min.

KEYWORDS Photochemical synthesis, Magnetic composite particle, CdS, Photocatalysis

CLC TL13, O644. 14, O643.36