

Preparation and Visible-Light Photocatalytic Performance of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ Composites

Qiaoyun Zhao, Chen Han, Fang Ran, Yuze Mi, Kaiping Wu, Peijun Gong*

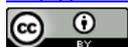
Department of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: 18757698105@163.com, * skygpj@zjnu.cn

Received: Jul. 1st, 2015; accepted: Jul. 26th, 2015; published: Jul. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The composite nanoparticle consisted of zinc ferrite and hematite ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) was prepared through a simple co-precipitation method. Then $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ was modified with polyaniline (PANI) via UV-assisted chemical oxidation polymerization to fabricate the composite photocatalysts ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$). And the products were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet spectrometer, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometer. Besides, the effect of the aniline amount on composition, absorption, morphology and photocatalytic efficiency of the composite photocatalysts was investigated. The results show that with the increase of the amounts of aniline in the synthetic process the composites present various morphologies including small nanoparticle, big granular nanoparticle, and nanofiber. At the same time, the mass content of PANI in the composite is enhanced, and the composite owns improved visible light-harvesting ability and photocatalytic activity under visible light irradiation. The degradation rate of rhodamine B (RhB) was up to 75.5% after 120 min. Ferromagnetism makes $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ susceptible to magnetic field and easy to be collected magnetically for iterative use. 64.4% RhB was degraded when the photocatalyst was used after 4 times.

Keywords

Zinc Ferrite, Polyaniline, Chemical Oxidation Polymerization, Photocatalysts, Magnetic Responsibility

*通讯作者。

ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI复合材料的制备及可见光催化性能

赵巧云, 韩 晨, 冉 方, 宓雨泽, 吴凯萍, 官培军*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华

Email: 18757698105@163.com, skygpi@zjnu.cn

收稿日期: 2015年7月1日; 录用日期: 2015年7月26日; 发布日期: 2015年7月29日

摘 要

本文采用共沉淀法制备了铁酸锌-氧化铁复合纳米粒子(ZnFe₂O₄·Fe₂O₃), 进一步采用紫外光辅助化学氧化聚合法使其与聚苯胺(PANI)复合, 制备了复合光催化剂(ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI), 借助X射线粉末衍射、红外光谱仪、紫外可见分光光度计、扫描电子显微镜、振动样品磁强计对产物进行表征, 并研究了苯胺用量对产物的组成、吸收光谱、形貌和光催化性能的影响。结果表明, 随苯胺用量的增大, 复合物的形貌呈现由小颗粒向大颗粒、至纳米纤维的变化, 样品中的PANI含量增大, 催化剂对可见光的吸收性能和罗丹明B(RhB)的降解率均增强。经过120 min可见光催化降解, 催化剂对RhB的降解效率为75.5%。铁磁性和良好的磁响应性使得ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI可以被磁铁回收和再利用, 在重复使用四次的催化剂对RhB的降解率为64.4%。

关键词

铁酸锌, 聚苯胺, 化学氧化聚合, 光催化剂, 磁响应性

1. 引言

现代工业飞速发展伴随的环境问题成为人类社会可持续发展面临的一个重大挑战。生活用水和工业废水中含有大量的有机染料, 传统方法(如吸附法、生物污泥法等)去除有机染料的效率很低。近几十年的研究表明半导体光催化技术有望借助太阳能实现高效、绿色地光催化降解污染物, 为我们提供一个洁净的生活空间。因此, 制备活性高、耐用性好的可见光响应型光催化剂成为光催化氧化技术的一大关键。

铁酸锌(ZnFe₂O₄)是一种禁带宽度约 1.9 eV 的 n 型半导体, 最大吸收波长在 652 nm 附近, 可以吸收较宽波段的可见光。然而纳米 ZnFe₂O₄ 的光生电子-空穴对容易复合, 导致其在光催化降解有机污染物的应用受到一定限制。将纳米 ZnFe₂O₄ 与其他半导体复合, 形成的异质结可以抑制电子-空穴对的复合, 增强光催化性能。McDonald 等将锌盐溶液涂在 α-Fe₂O₃ 电极表面, 经高温处理得到 ZnFe₂O₄ 覆盖的 α-Fe₂O₃ 复合物, 所得的复合半导体电极显示了更优的光电流响应, 在掺杂 Co²⁺后作为光解水产生 O₂ 的阳极性能也更优[1]。另一方面, 由于掺杂态的聚苯胺(PANI)可以吸收可见光且化学稳定性好, 其良好的导电性可以促进半导体的光生电子-空穴的有效分离、提高光量子效率, PANI 被用作 CoFe₂O₄ 等纳米粒子的表面修饰材料来提高光催化剂活性以及促进催化剂对可见光的响应[2] [3]。此外, PANI 的共轭结构使其对众多芳香族化合物具有较强的吸附能力, 这也有助于促进有机染料在催化剂表面的富集和随后的催化降解。

由于紫外光($\lambda \leq 310$ nm)可以使水溶液中苯胺(ANI)光激发并进一步经光电离生成苯胺阳离子自由基

ANI⁺ [4], 而后者是苯胺经聚合反应生成 PANI 的关键物种, 因此紫外光辐照对 ANI 的化学氧化聚合反应具有促进作用。Li 等在化学氧化聚合法制备 PANI 的过程中引入紫外光辐照, 制备出高产率 PANI 纳米纤维, 发现即使在机械搅拌时仍可以获得纳米纤维, 意味着紫外光照具有促进 PANI 均匀成核的作用[5]。本文以共沉淀法制备的铁酸锌-氧化铁磁性复合纳米粒子(ZnFe₂O₄·Fe₂O₃)为基材, 借助紫外光辅助化学氧化聚合法制备了 PANI 修饰的铁酸锌-氧化铁复合光催化剂(ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI), 研究了 ANI 用量对产物的组成、形貌和光催化活性的影响, 以及催化剂在可见光辐照下催化降解有机染料罗丹明 B (RhB) 的效果以及回收和再利用性能。良好的磁响应性及重复使用性表明该催化剂有望用于有机染料废水的处理。

2. 材料和方法

2.1. 试剂及仪器

所用试剂均为分析纯试剂, 购自国药集团化学试剂有限公司。ANI 在使用前需经过减压蒸馏纯化, 其他试剂无需进一步处理。自制箱式光化学反应器装配 3 只 8 W 低压汞灯灯管(发射 254 nm 紫外光)或日光灯管(发射可见光), 分别用于 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的制备或光催化实验。

2.2. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 纳米粒子的制备

将 0.020 mol Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 0.026 mol Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于 50 mL 水中, 在机械搅拌下加热至 80℃ 并缓慢滴加 6 M NaOH 溶液至溶液 pH 至 9.0, 恒温反应 2 h 后撤去热源, 冷却至室温, 用水洗涤沉淀数次后干燥, 在 500℃ 下煅烧 2 h, 得到红棕色 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 纳米粒子。

2.3. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的制备

将 0.15 g ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 超声分散在 20 mL 0.0625 M HCl 溶液中, 加入 0.15 g ANI, 在搅拌下以单体: 氧化剂配比 1:1 (物质的量之比)加入 10 mL (NH₄)₂S₂O₈ 水溶液, 继续搅拌并紫外光辐照 4 h。用水洗涤产物至中性, 得复合光催化剂 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI, 60℃ 真空干燥后研磨备用。

2.4. 材料的表征

用 Philips-PW 3040/60 型 X-射线粉末衍射仪(XRD, Cu K α 辐射)分析样品的物相结构, Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌, 样品的磁滞回线由 Lakeshore 7404 型振动样品磁强计(VSM, 测试温度 25℃)测试; 用 Nicolet Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, KBr 压片)和 Shimadzu UV-2501 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)分别测定复合光催化剂的化学组成和吸收光谱。

2.5. RhB 的光催化降解

将 50 mg 光催化剂在 15 mL 水中超声分散 5 min, 加入 15 mL 10 mg/L 的 RhB 溶液后避光搅拌 30 min 达到染料在催化剂表面的吸附平衡。将盛放样品的烧杯置于日光灯管下进行可见光辐照的催化降解反应。每隔 30 min 取样 3 mL, 离心去除催化剂, 借助紫外-可见分光光度计测定上清液在 554 nm 处的吸光度来确定 t 时刻剩余 RhB 的浓度 c。催化反应结束后, 借助磁铁回收催化剂并去除上清液, 用 10 mL 水洗涤催化剂 2 次后重新加入 10 mg/L 的 RhB 溶液进行光催化降解实验, 以测试催化剂的重复使用性能。

3. 结果分析及讨论

3.1. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 纳米粒子的表征

图 1(a)所示为 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的 XRD 图。样品在 2 θ 为 29.95°、35.27°、42.86°、53.16°、56.63°和 62.21° 处的衍射峰与立方尖晶石结构 ZnFe₂O₄ (JCPDS 89-1012)的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面

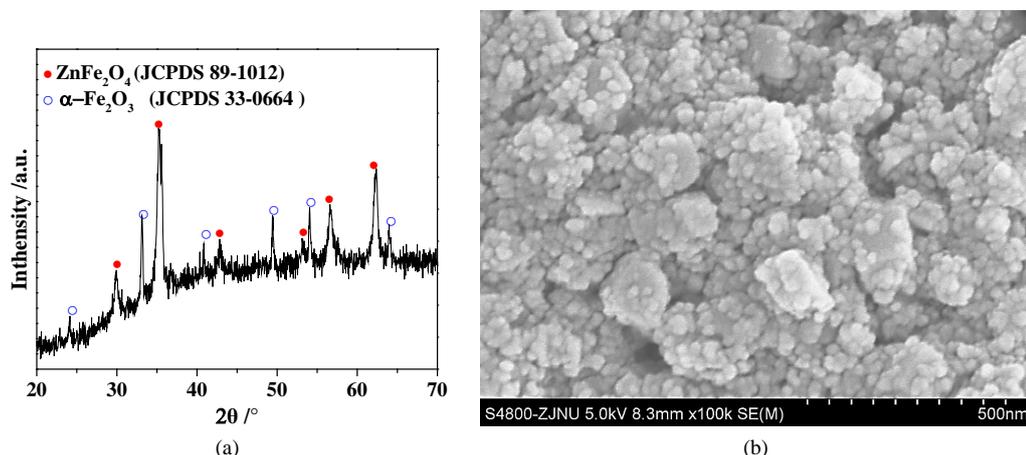


Figure 1. XRD patterns (a) and morphology (b) of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃
图 1. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的 XRD 图谱(a)和形貌(b)

衍射信号一致, 2θ 为 24.14° 、 33.13° 、 40.85° 、 49.41° 、 54.05° 和 63.98° 处的衍射峰与六方结构 α -Fe₂O₃ 标准图卡(JCPDS 33-0664)吻合, 对应(012)、(104)、(113)、(024)、(116)和(300)晶面, 此外未出现其他杂相的衍射峰, 表明该复合材料是由 ZnFe₂O₄ 和 α -Fe₂O₃ 构成。其中, ZnFe₂O₄ 的(220)与(400)峰强度之比约为 1.30, 小于 ZnFe₂O₄ 标准图卡对应峰之比 2.60, 表明 ZnFe₂O₄ 内存在部分 Zn 和 Fe 离子的换位, 即存在反尖晶石结构——(Zn_{1-x}Fe_x)[Zn_xFe_{2-x}]O₄ [6], 这会导致材料的磁学性质发生变化。SEM 图(图 1(b))显示 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 粒子的尺寸约 20~30 nm, 呈现近球形颗粒并伴随团聚, 高温烧结和铁磁性是导致粒子团聚的原因。

图 2 为 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的 VSM 曲线。VSM 曲线呈现 S 型且无明显的磁滞现象, 局部放大图显示材料的矫顽力 H_c (17 Oe) 和剩余磁化强度 M_r (0.08 emu/g) 均很小, 表明 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 呈现很弱的铁磁性, 不同于块体正尖晶石型 ZnFe₂O₄ 的反铁磁性。样品的铁磁性来源于原本占据氧四面体空隙(A 位)的部分 Zn 与占据氧八面体空隙(B 位)的 Fe 的位置交换, 导致晶格产生不为零的净磁矩[7] [8]。样品在 15,000 Oe 时磁化强度 M 达到 5.8 emu/g, 这一数值已经高于实现样品磁分离通常所需的 M 值[9], 磁响应实验也证实分散在水中的样品可以被磁铁较快地分离, 因而, ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 具备磁分离回收性能, 这使得催化剂可以在光催化降解染料废水后方便地回收和再利用。

3.2. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的制备和成分确认

随着反应的进行, 反应液逐渐呈现墨绿色, 意味着聚苯胺的生成。借助 UV-vis 谱(图 3(a))和 FTIR 谱(图 3(b))测试了产物的光学吸收特征和化学组成。相比 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃, 产物 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI (AN = 0.15 g)对紫外和可见光的吸收均有所增强, 在 335 nm、433 nm 和 680 nm 附近出现的吸收带对应于 PANI 分子链上苯环的 π - π^* 跃迁、Emeraldine 态 PANI 的极化子- π^* 跃迁和 π -极化子跃迁[10], 意味着 PANI 与 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的复合。FTIR 谱显示 PANI 在 1586 cm^{-1} 和 1495 cm^{-1} 吸收峰分别对应于醌环(Q)和苯环(B)的 C=C 伸缩振动, 1304 cm^{-1} 、 1145 cm^{-1} 、 822 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应(Q) C-N 伸缩振动、结构 N=Q=N 与结构 N-BH-N 的 C-H 弯曲振动、对位取代苯 C-H 面外弯曲振动[11] [12]。ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的 560 cm^{-1} 处吸收峰对应 Fe-O 特征振动。ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI (AN = 0.15 g) 的 FTIR 谱同时出现 PANI 和 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的特征吸收峰, 证明该光催化剂是由 PANI 和 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 构成。但与纯相 PANI 相比, 复合材料中 1145 cm^{-1} 、 822 cm^{-1} 等吸收峰位置向低波数发生轻微偏移, 意味着复合材料中 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 和 PANI 之间可能存在一定的相互作用。

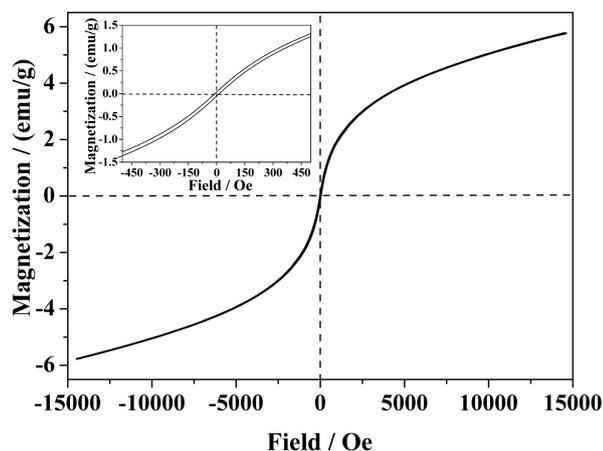


Figure 2. The magnetic hysteresis loop of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ at room temperature
图 2. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的室温磁滞回线

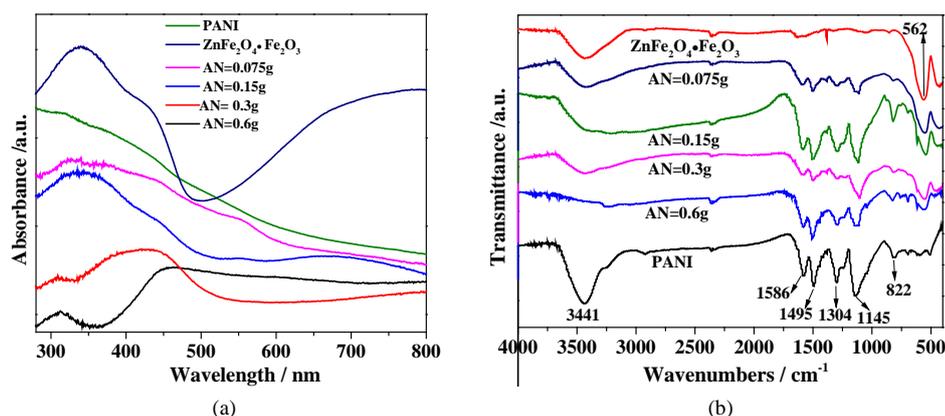


Figure 3. UV-Vis (a) and IR (b) spectra of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃, PANI and ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI composites prepared with different amounts of ANI

图 3. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃、PANI 和不同苯胺用量制备的 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的 UV-Vis (a)和 IR (b)谱

3.3. 苯胺用量对 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的组成、形貌和光催化性能的影响

考虑到 PANI 的存在会改变催化剂的光学吸收性能以及对染料的吸附效果, 进而影响到复合物的光催化性能, 研究了 ANI 用量对 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的光学吸收性质、组成、形貌及光催化性能的影响。在图 3(a)中, 使用不同 ANI 用量制备的 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在 UV-Vis 区均出现 PANI 的特征吸收峰, 随着 ANI 用量的增大, 位于可见光区的极化子- π^* 跃迁和 π -极化子跃迁的吸收带发生红移、吸收范围逐渐加宽且吸收峰强度逐渐增大, 反映出复合物中 PANI 共轭链不断增长且 PANI 的含量逐渐增大。良好的可见光吸收性能意味着催化剂有望更好地利用太阳光进行光催化反应。IR 谱(图 3(b))显示随着 ANI 用量的增大, 复合物中 1495 cm⁻¹和 1145 cm⁻¹等 PANI 的振动带与 560 cm⁻¹的 ZnFe₂O₄特征振动带的强度之比逐渐增大, 进一步证实复合物中 PANI 含量随单体用量的增加而增大。

SEM 图(图 4)显示当 ANI 用量较少(a, b)时, ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 表面复合的 PANI 量较少, ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的形貌与 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 近似, 均为颗粒状, 仅尺寸轻微增大。随着 PANI 用量的增加, ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 呈现为较大尺寸的颗粒状(c, d), 当 ANI 用量为 0.6 g 时复合物变为纤维状(e, f), 呈现出典型的 PANI 形貌, 也反映出 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 中 PANI 含量的增大。显然, 复合物的形貌与

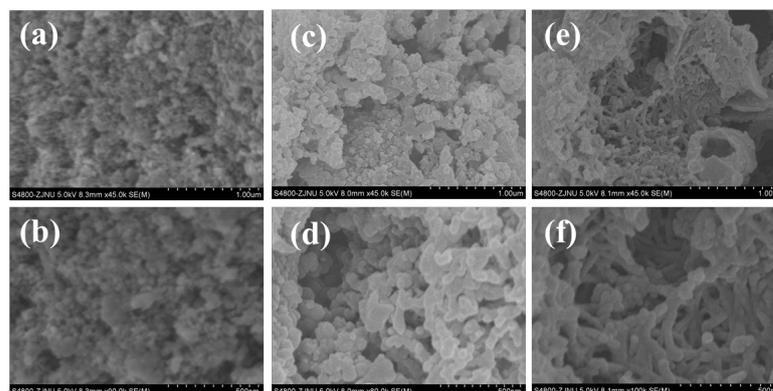


Figure 4. SEM images of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI prepared with different amount of ANI: (a, b) 0.075 g, (c, d) 0.15 g, (e, f) 0.60 g

图 4. 不同 ANI 用量制备的 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的 SEM 谱图。ANI 用量：0.075 g (a, b)；0.15 g (c, d)；0.60 g (e, f)

ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 中 PANI 含量密切相关。我们此前借助紫外光辅助化学氧化聚合法可以制备出 Fe₃O₄/PANI 纳米复合材料的研究也发现，提高溶液酸度和氧化剂用量有助于促进 ANI 在纳米 Fe₃O₄ 表面的复合，产物的形貌从颗粒状逐渐演变为纳米纤维(研究结果将于近期另外发表)。本文采用的溶液酸度 (pH 1.4) 较高且氧化剂相对过量((NH₄)₂S₂O₈ 与 ANI 的反应的化学计量比为 1:2)，适合于 ANI 的化学氧化聚合反应，因此，产物中 PANI 的含量和产物形貌取决于 ANI 用量。ANI 光电离生成 ANI⁺ 的速率尽管因较低的光照强度和光子效率很小，但是，紫外光辐照导致 ANI 被激发，ANI 在激发态时比基态时更容易被 (NH₄)₂S₂O₈ 氧化至 ANI⁺，因此，紫外光辐照具有加速 ANI⁺ 生成的作用。紫外光辐照和氧化剂的共同作用使得 ANI 在反应初期快速转变为 ANI⁺，且 ANI⁺ 浓度随 ANI 用量的增加而增大，高浓度 ANI⁺ 在随后的聚合反应中更容易生成 PANI 纳米纤维的晶胚 [13]，经后续聚合反应最终生成纤维状 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 复合物。当 ANI 用量较少时，生成的 PANI 也较少，因此复合物在形貌上与 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 更加接近。需要说明的是，由于 PANI 具有良好的化学稳定性，在紫外光辐照下 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 对 PANI 的催化降解效果较弱，因此紫外光辅助的化学氧化聚合法可以用来制备 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 复合光催化剂。

图 5 所示为 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 和 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在可见光下光催化降解 RhB 的效果图，0 min 对应于光催化剂在黑暗条件下吸附 30 min 后开始光照的时刻。显然，ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 对 RhB 的吸附能力优于 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃，且随着制备过程中 ANI 用量的增加而增大，意味着 PANI 具有更强的染料富集能力。当可见光辐照 120 min 后，空白实验中 RhB 几乎无降解，ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 对 RhB 的脱色率达到 60.8%，而复合物 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 对 RhB 的脱色率介于 65.6%~76.9%。复合光催化剂优于 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 的 RhB 去除效果可能是得益于 PANI 促进半导体的光生电子-空穴对有效分离 [14] 的作用提高了空穴和氧化性物种的量子产率，这些氧化性物种进攻被有效富集在催化剂表面的吸附态 RhB、促使其降解。深入的光催化反应机理正在研究中。

3.4. 复合光催化剂的磁学性能和重复使用性能

良好的磁学性能方便了光催化剂从应用体系中的快速分离和重复利用。图 6 为 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的室温磁滞回线。样品呈现铁磁性，对比 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃，在相同外磁场作用下 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的磁化强度减弱至 5.39 emu/g，这是因为非磁性组分 PANI 的存在导致磁性粒子在复合物中的体积分数降低所致。尽管如此，ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 仍具有较好的磁响应性，借助磁铁可以将分散在水溶液中的

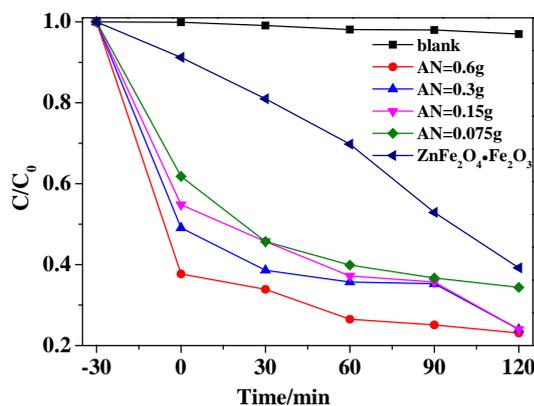


Figure 5. Photocatalytic degradation of RhB in aqueous suspension of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI under visible light irradiation

图 5. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 和 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在可见光辐照下光催化降解 RhB 的效率

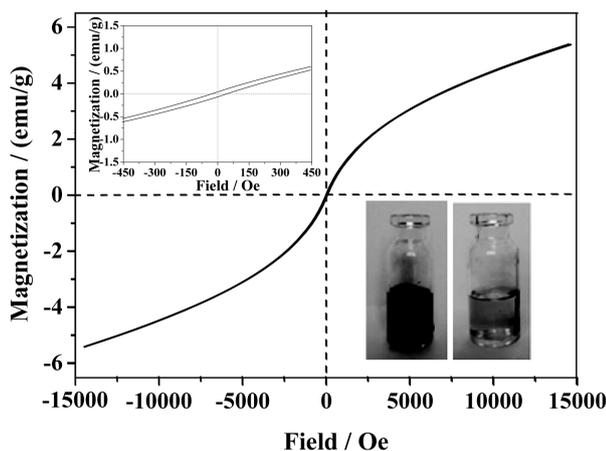


Figure 6. The magnetic hysteresis loop of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI at room temperature and the sample images before and after magnetic separation (the insert)

图 6. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 的室温磁滞回线和样品的磁分离效果(插图照片)

ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在 10 min 内回收 85% 以上(见插图), 所得催化剂样品经短时间超声振荡后可以再次分散在 RhB 水溶液中进行重复使用。

重复使用性能反应是衡量催化剂实用性能的一个重要指标。图 7(a)为 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI (AN = 0.15 g)四次重复用于光催化降解 RhB 的效果图。随着重复使用次数的增加, RhB 的降解率缓慢降低, 第 4 次催化降解 RhB 的效率为初次降解效率的 85.3%。考虑到多次回收和催化剂洗涤过程不可避免地造成导致催化剂的质量损失, 这一结果可以反映出该复合光催化剂在重复使用过程中具有较好的稳定性。

为了确定 RhB 仅是被光催化剂吸附还是已被降解, 借助 IR 谱检测了回收催化剂的化学组成。图 7(b)中未出现 RhB 的特征振动峰, 且谱图与新制样品在吸收峰位置和强度上均无明显差别, 因此确定 RhB 确实被 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 降解, 同时 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在可见光下催化降解染料过程中的化学稳定性良好。进一步研究该光催化剂对不同类型有机染料的吸附和光催化性能, 将有助于更加全面地评价其作为可见光响应型磁性光催化剂在有机染料废水催化降解方面的应用性能。

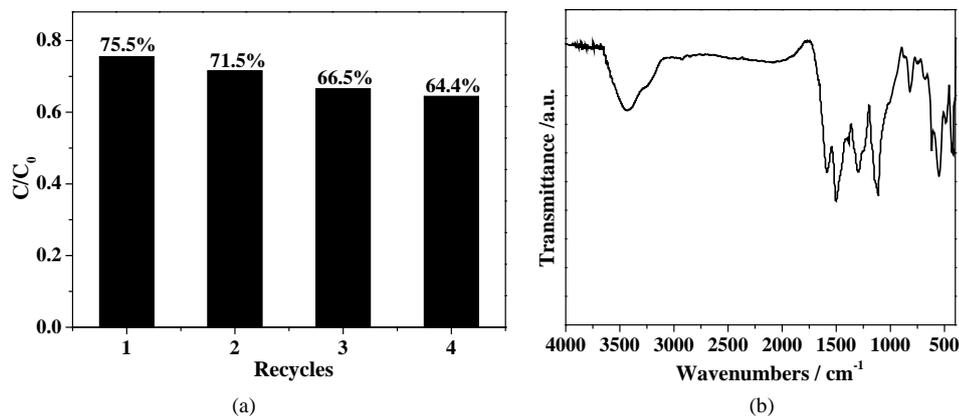


Figure 7. Reusability of ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI for the degradation of RhB under visible light irradiation (a) and the IR spectrum of the recycled photocatalyst (b)

图 7. ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 在可见光下催化降解 RhB 的重复使用性能(a)和回收催化剂的 IR 谱(b)

4. 结论

本文以共沉淀法制备的铁磁性 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃ 复合纳米粒子为原料,通过紫外光辅助化学氧化聚合法制备了 ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 复合光催化剂。聚苯胺的复合提高了催化剂对长波可见光的吸收和对染料 RhB 的富集效果。随苯胺用量的增加,制备的复合物中聚苯胺含量增大,复合物的形貌由小颗粒演变为大颗粒、直至纳米纤维,对可见光的吸收逐渐和在可见光下光催化降解染料 RhB 的性能均增强。具有铁磁性的复合光催化剂可以被磁铁回收并重复使用,在 4 次光催化反应中回收催化剂的活性仅轻微降低,且表现出良好的化学稳定性。ZnFe₂O₄·Fe₂O₃/PANI 具有制备简便、成本低、方便分离等特点,进一步优化该催化剂的组成和结构并研究其对不同类型有机染料的吸附和光催化过程,有望全面评价该磁性催化剂用于可见光催化降解有机染料废水的应用性能。

致 谢

感谢浙江师范大学实验技术开发项目(sj201206)和开放实验项目(2013-55)的资助。

参考文献 (References)

- [1] McDonald, K.J. and Choi, K.S. (2011) Synthesis and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ composite photoanodes for use in solar water oxidation. *Chemistry of Materials*, **23**, 4863-4869. <http://dx.doi.org/10.1021/cm202399g>
- [2] Xiong, P., Chen, Q., He, M.Y., et al. (2012) Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: A magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17485-17493. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm31522j>
- [3] Hidalgo, D., Bocchini, S., Fontana, M., et al. (2015) Green and low-cost synthesis of PANI-TiO₂ nanocomposite mesoporous films for photoelectrochemical water splitting. *RSC Advance*, **5**, 49429-49438.
- [4] 张超杰, 孙晓宇, 王玫, 等 (2001) 苯胺的脉冲辐解和激光光解研究. *辐射研究与辐射工艺学报*, **1**, 26-31.
- [5] Li, J., Tang, H.Q., Zhang, A.Q., et al. (2007) A new strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures: From nanofibers to nanowires. *Macromolecular Rapid Communications*, **28**, 740-745. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200600810>
- [6] Shenoy, S.D., Joy, P.A., Anantharaman, M.R., et al. (2004) Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **269**, 217-226. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00596-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00596-1)
- [7] Yao, C.W., Zeng, Q.S., Goya, G.F., et al. (2007) ZnFe₂O₄ nanocrystals: Synthesis and magnetic properties. *Journal of*

- Physical Chemistry C*, **111**, 12274-12278. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0732763>
- [8] Burghart, F.J., Potzel, W., Kalvius, G.M., et al. (2000) Magnetism of crystalline and nanostructured ZnFe₂O₄. *Physical B*, **289-290**, 286-290. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00394-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00394-X)
- [9] Hu, D., Chen, M., Gao, Y., et al. (2011) A facile method to synthesize superparamagnetic and up-conversion luminescent NaYF₄:Yb, Er/Tm@SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite particles and their bioapplication. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 11276-11282. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm11172h>
- [10] Ahmada, H., Kumara, K., Rahmana, M.A., et al. (2013) Preparation and characterization of conducting polyaniline layered magnetic nano composite polymer particles. *Polymers for Advanced Technologies*, **24**, 740-746. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.3138>
- [11] Amarnath, C.A., Venkatesan, N., Doble, M., et al. (2014) Water dispersible Ag@polyaniline-pectin as supercapacitor electrode for physiological environment. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**, 5012-5019. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TB00739E>
- [12] Choudhury, A. (2009) Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. *Sensors and Actuators B*, **138**, 318-325. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.019>
- [13] Li, D. and Kaner, R.B. (2007) How nucleation affects the aggregation of nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2279-2282. <http://dx.doi.org/10.1039/b700699c>
- [14] Zhang, H., Zong, R.L., Zhao, J.C., et al. (2008) Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI. *Environmental Science & Technology*, **42**, 3803-3807. <http://dx.doi.org/10.1021/es703037x>