

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0249-03

可磁性分离的介孔分子筛 MCM-41 的合成及其表征

孙晓红¹, 郑春明^{1,2}, 张冉冉¹, 严晶晶¹, 任景云¹, 关乃佳¹

(1. 南开大学 化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 南开大学 云南研究院, 云南 昆明 650091)

摘要: 为了解决粉体介孔分子筛 MCM-41 在实际应用中的分离回收问题, 将介孔分子筛材料与磁性纳米粒子相结合制备介孔磁性材料成为研究的热点。笔者在采用水热法制备 MCM-41 分子筛的过程中, 加入磁性纳米 NiFe_2O_4 粒子, 合成了 NiFe_2O_4 含量不同的磁性 MCM-41 分子筛。并对制备的磁性 MCM-41 进行了 XRD、TEM、 N_2 吸附脱附、磁滞回线等分析。合成的磁性 MCM-41 材料在室温下显示良好的超顺磁特性, 且其磁化率随 NiFe_2O_4 含量的增加而增大。

关键词: MCM-41; NiFe_2O_4 ; 介孔; 磁性; 纳米粒子

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETICALLY SEPARABLE MESOPOROUS MCM-41

SUN Xiao-hong¹, ZHENG Chun-ming^{1,2}, ZHANG Ran-ran¹,YAN Jing-jing¹, REN Jing-yun¹, GUAN Nai-jia¹(1. *Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;**2. Yunnan Institute, Nankai University, Kunming 650091, China)*

Abstract: In order to solve the difficulty in separating powdery mesoporous MCM-41 molecular sieve from solution during the practical applications, magnetic MCM-41 containing different NiFe_2O_4 contents was synthesized hydrothermally by adding magnetic NiFe_2O_4 particles in the MCM-41 synthetic solution and subsequently crystallizing at 110 °C for 4 d. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption analysis and magnetic susceptibility. The results showed that the magnetic mesoporous MCM-41 molecular sieve had good magnetism and its magnetic susceptibility enhanced with the increasing of the NiFe_2O_4 amount.

Key words: MCM-41; NiFe_2O_4 ; mesoporous; magnetic; nanoparticle

有序介孔硅分子筛材料, 如 MCM-41, 具有高的比表面积、可调的孔径、均一的孔尺寸分布及高的热稳定性, 广泛应用于多相催化、主客体化学、环境技术及吸附等领域^[1-2]。分子筛的小粒子性状有助于其高效地应用于各个领域, 但液相过程中的分离问题给实际生产带来极大不便^[3], 因此必须将其制备成具有一定形状和尺寸的颗粒。一般采用在分子筛粉末中加入黏合剂的方法成型, 但必然

带来分子筛性能的下降; 浮选法也能从溶液中分离出微细分子筛, 然而在此过程中须加浮选剂, 造成二次污染^[4]。

近年来, 磁性分离技术在生物分离、环境治理等领域被广泛研究。在适当外加磁场下, 为磁性材料的分离提供了一条方便有效的途径^[5]。将具有大比表面积、均一孔径的介孔分子筛材料与磁性纳米粒子相结合, 制备成介孔磁性材料, 将有效解决介

收稿日期: 2008-08-11

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2003CB615801)、国家自然科学基金(20573059, 20777039)、云南省院省校合作基金项目(2005YX39)资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

孔分子筛材料在催化、吸附过程中的分离回收问题,从而引起了人们的极大兴趣。

笔者在采用水热法制备 MCM-41 分子筛过程中,加入磁性纳米 NiFe_2O_4 粒子,合成了 NiFe_2O_4 含量不同的磁性 MCM-41 分子筛。并对制备的磁性 MCM-41 进行了 XRD、TEM、 N_2 吸附脱附、磁滞回线等分析。合成的磁性 MCM-41 材料显示良好的超顺磁特性,并具有很好的磁稳定性,其磁化率随 NiFe_2O_4 含量的增加而增大。

1 实验部分

1.1 合成方法

向按一定比例配好的 200 ml Si 前体混合溶液中^[6]加入不同量(0.5 g 和 1.5 g)的磁性纳米 NiFe_2O_4 粒子(粒径在 2~8 nm 之间,自制),搅拌 4 h 后,移入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密封后放入 110℃ 烘箱中晶化 4 d。晶化结束冷却至室温取出,抽滤,烘干后空气中 550℃ 下焙烧 4 h 待用。

1.2 表征方法

采用 XRD 方法(X-ray diffraction, Rigaku D/max 2500)鉴定合成样品的结构组成, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) 射线源,石墨单色器,电压 40 mV,电流 100 mA, 2θ 测量范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 TEM 方法(Transmission electron microscopy,

JEOL 2010)观测合成样品的介孔及磁性粒子形貌,在 200 kV 加速电压下测定。通过低温液氮吸附法(美国产 TriStar 3000 型孔径测试仪)测定样品的比表面积和孔径分布。测定前将样品在 300℃ 下真空处理至系统真空度为 0.8 Pa 左右,然后以容积法获得 N_2 的低温(77 K)吸附等温线,通过 BET 方法计算出样品的比表面积,通过 BJH 方法计算样品的孔径分布。在 LDJ 9600 VSM 磁分析仪上进行样品的磁性表征。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为制备样品的 XRD 图。图 1(a)为 MCM-41 和磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的 XRD 曲线,图 1(b)为 NiFe_2O_4 纳米颗粒和磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的广角 XRD 曲线。从图 1 曲线(1)与曲线(2)对比中可以明显看出,制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 仍然具有规整的 MCM-41 结构,各衍射峰与标准谱图的各个衍射峰一一对应,未发现其它杂峰。说明所制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 仍然保持了 MCM-41 介孔分子筛良好的介孔结构。图 1 曲线(4)与曲线(3)相比,前者只在高角度处出现一低的无定形宽峰,没有出现 NiFe_2O_4 的对应衍射峰,表明磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 中 NiFe_2O_4 纳米粒子相对量较少,并部分进入介孔分子筛的孔道中,分

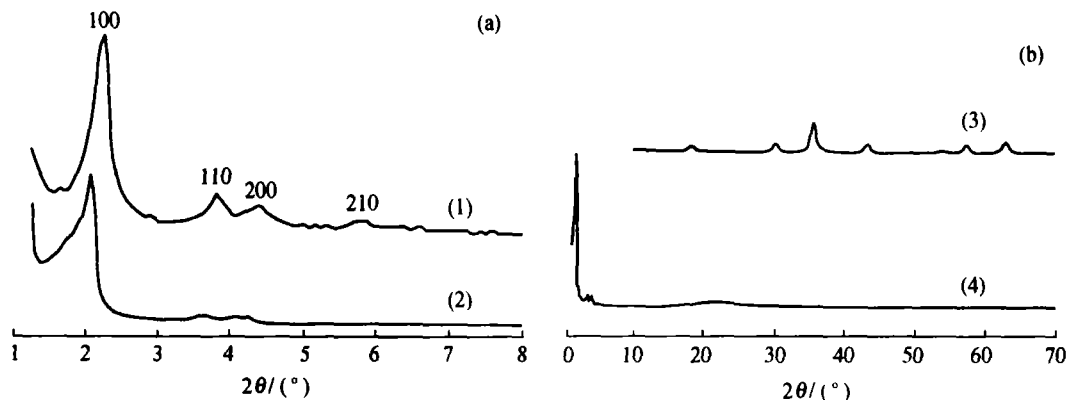


图 1 制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ samples

(a) Small angle XRD; (b) Wide angle XRD

(1) MCM-41; (2) Magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$; (3) NiFe_2O_4 particles; (4) Magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

散较均匀。

图 2 为制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的 TEM 照片。从图中箭头等处可以明显看出,制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 除了具有 MCM-41 介孔分子筛

规整的介孔结构外,在介孔孔道内及孔道外均有纳米 NiFe_2O_4 粒子的存在,且 NiFe_2O_4 晶粒分散较均匀。为了进一步证明 NiFe_2O_4 粒子的存在,对样品进行了 ICP 分析,其 Fe 和 Ni 的含量分别为

1.45% 和 0.82%，基本符合 NiFe_2O_4 中 Fe/Ni 的摩尔比 2(实际计算值为 1.85)，进一步说明制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 很好地将 NiFe_2O_4 粒子的磁性与 MCM-41 分子筛的均匀介孔特征结合起来。

为了表征制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 样品的介孔结构，绘制了其 N_2 吸附-脱附曲线，示于图 3(a)。从图 3(a)可知，样品的 N_2 吸附-脱附等温线为 IV 型等温线，说明样品具有介孔特征。同时也可以看到其滞后环为 H2 型，表明介孔的孔通道为墨水瓶状孔口。样品的 BET 比表面积为 $658 \text{ m}^2/\text{g}$ 。样品的孔尺寸分布示于图 3(b)。可以看到孔尺寸分布约为 2.9 nm，进一步说明其介孔结构。

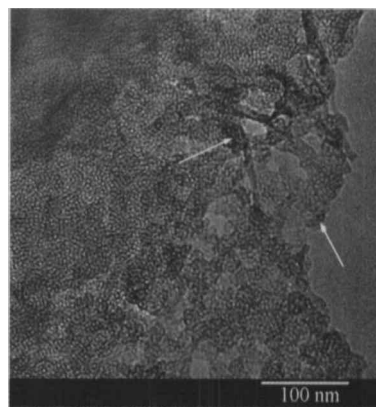


图 2 制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的 TEM 照片
Fig. 2 TEM image of the as-synthesized magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

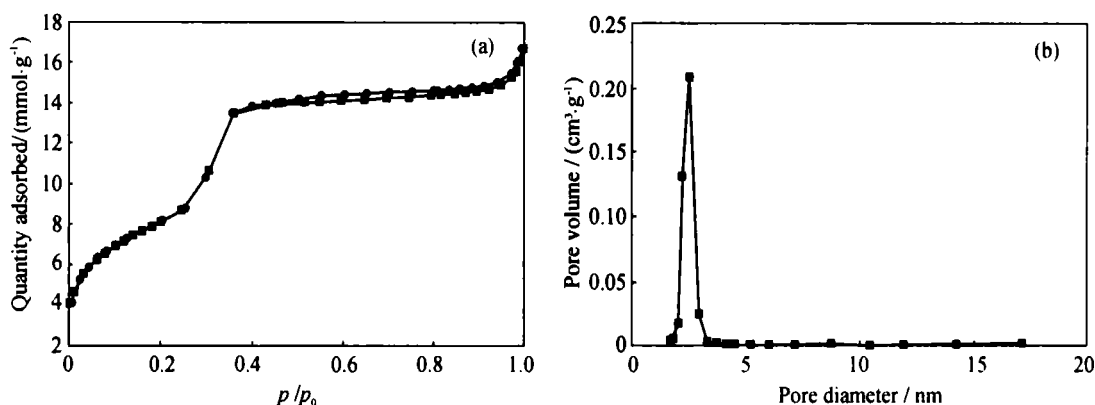


图 3 制备的磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线及其 BJH 孔分布

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding BJH pore size distribution of the as-synthesized magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$

(a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) BJH pore size distribution

2.2 磁性研究

不同 NiFe_2O_4 含量的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 样品的室温磁性分析如图 4 所示。从图 4 可以明显看出， NiFe_2O_4 含量不同的样品均具有室温下的超顺磁性，说明 NiFe_2O_4 粒子的加入有效地与介孔 MCM-41 材料相结合，可以实现粉体 MCM-41 介孔分子筛的磁性分离。且随着 NiFe_2O_4 含量的增加，样品的磁性明显增加，因而可以通过改变 NiFe_2O_4 的含量方便地改变需要制备的磁性分子筛的磁性大小。

3 结论

笔者采用水热法成功地制备了磁性可分离的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 材料，合成的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 材料在室温下均具有良好的超顺磁性，且其磁化率随 NiFe_2O_4 含量的增加而增大。

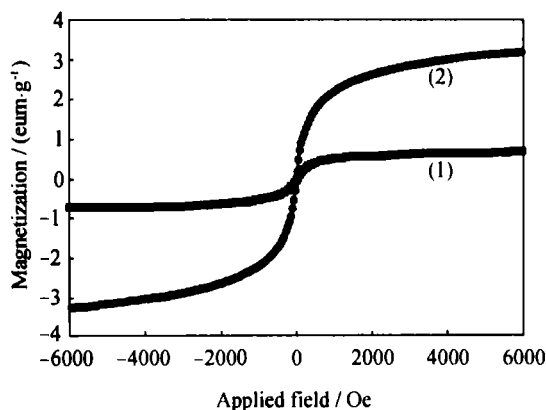


图 4 不同磁性纳米粒子含量的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ 的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis cycle at room temperature of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MCM-41}$ with different NiFe_2O_4 amounts
 $m(\text{NiFe}_2\text{O}_4)/\text{g}$: (1) 0.5; (2) 1.5

(下转 255 页)

表 1 壳聚糖, 二氧化硅, CTS-S 复合材料脱色效果对比
Table 1 Decolorization results of chitosan, silica and CTS-S composite

Sample	Decolorization ratio/%	Turbidity reduction ratio/%	Purity difference /AP	Sugar color/IU	Sugar SO ₂ content/(mg·kg ⁻¹)
Chitosan	66.5	82.5	0.65	66	7.1
Silica	18.3	63.1	0.37	121	16.3
CTS-S(freezing)	70.5	87.0	0.79	45	3.9

All values were the average values for three tests

脱色效率。

由表 1 也可以明显看出, 该复合材料与传统活性炭及糖浆上浮工艺相比, 对于中间制品以及成品白砂糖的重要指标都有了改进, 对糖浆的脱色率和浑浊度降低显著, 尤其二氧化硫含量在原料及生产正常情况下远低于国家精制糖标准的含量(10 mg/kg)。从复合材料脱色评价方法可知, 操作过程简易; 由于复合材料以二氧化硅为主, 仅添加少量壳聚糖即可达到比纯壳聚糖更好的使用效果, 故使用成本低, 是适应于甘蔗制糖生产使用的新型低成本高效脱色材料。

3 结 论

以二氧化硅作为硅源, 加入壳聚糖乙酸溶液与戊二醛交联, 经冷冻干燥法制备出的壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料具有多级孔结构, 存在由冷冻干燥制备而得的由壳聚糖及二氧化硅共同组成的孔径 50 至 150 nm 的大孔, 及二氧化硅自身具有的平均孔径 13.5 nm 的介孔; 复合材料孔壁由壳聚糖和二氧化硅粒子构成, 两相结合紧密。复合材料对甘蔗压榨清汁的脱色效率达到 70% 以上, 脱色效率高、操作过程简易、成本低。

参 考 文 献

- [1] HONIG P. Principles of Sugar Technology[M]. Vol. II. Amsterdam; Elsevier Co, 1963.
- [2] CHEN, J C P, CHOU C C, MEADE G P. Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists[M]. John Wiley & Sons, 1993.
- [3] HUO H Z. Effect of color and ash constituents on cane sugar quality[J]. Sugar Journal, 1992, 56(5): 18-22.
- [4] SGUALDINO G, AQUILANO B D, TAMBURINIA E, et al. On the relations between morphological and structural modifications in sucrose crystals grown in the presence of tailor-made additives: Effects of mono- and oligosaccharides[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 66(2-3): 316-322.
- [5] 郭海蓉. 离子交换树脂对甲原蜜脱色的研究[J]. 广西大学学报(自科版), 1996, 21(2): 58-62.
- [6] MAJETI N V, RAVI K. A review of chitin and chitosan applications [J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46(1): 1-27.
- [7] ENKE D, JANOWSKIA F, SCHWIEGERB W. Porous glasses in the 21st century—A short review [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60(1-3): 19-30.

(上接 251 页)

参 考 文 献

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Nature, 1992, 359: 710.
- [2] YING J Y, MEHNERT C P, WONG M S. Angew, Chem Int Ed, 1999, 38: 56.
- [3] LU A H, LI W C, KIEFER A, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 8616.
- [4] ARRUEBO M, HO W Y, LAM K F, et al. Chem Mater, 2008, 20: 486.
- [5] GROSS A F, DIEHL M R, BEVERLY K C, et al. J. Phys Chem B, 2003, 107: 5475.
- [6] WU C G, BEIN T. Chemical Communications, 1996, 8: 925.