

# 改性 MCM-41 负载铁基催化剂的制备及其催化降解亚甲基蓝的研究

宋 瑾<sup>1,2</sup>, 吴凤龙<sup>1,2\*</sup>

(1.河套学院生态治理与绿色发展院士专家工作站, 内蒙古 巴彦淖尔 015000;  
2.河套学院生态与资源工程系, 内蒙古 巴彦淖尔 015000)

**摘要:**以自制二元共聚物聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]改性 MCM-41, 并以其为载体制备铁基非均相催化剂。研究了该催化剂对亚甲基蓝的催化降解性能, 同时利用 FT-IR、XRD、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD、氮气等温吸附(BET)等手段分析了分子筛改性后对铁基催化性能的影响。结果表明, 改性 MCM-41 负载铁基催化剂具有优异的催化降解亚甲基蓝性能, 25 min 时去除率达到 81.2%, 与纯 MCM-41 负载铁基催化剂相比, 性能提高了 33.9%。

**关键词:** MCM-41; 亚甲基蓝; 负载型催化剂

**中图分类号:** O634.41

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)09-0155-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.031

## Preparation of modified MCM-41 supported iron-based catalyst and its application in degradation of methylene blue

SONG Jin<sup>1,2</sup>, WU Feng-long<sup>1,2\*</sup>

(1. Academician Experts Workstation for Ecological Governance and Green Development, Hetao College, Bayannur 015000, China; 2. Department of Ecology and Resources Engineering, Hetao College, Bayannur 015000, China)

**Abstract:** Iron-based heterogeneous catalysts are synthesized by using poly(styrene-3-methacryloxypropyltrimethoxy silane) modified MCM-41 as support. The activity of the catalyst to degrade methyl blue is investigated systematically. FT-IR, XRD, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD and nitrogen isothermal adsorption (BET) are utilized to analyze the effect of modified MCM-41 on catalyst performance. It is indicated that the modified MCM-41 supported iron-based catalyst shows excellent performance in the degradation of methylene blue, over which the removal rate reaches 81.2% in 25 minutes, which is 33.9% higher than the performance of pure MCM-41 supported iron-based catalyst.

**Key words:** MCM-41; methylene blue; supported catalyst

目前传统均相芬顿法工艺成熟, 广泛应用于前期有机染料污水处理。但是, 水体中有机染料浓度较低导致其与芬顿试剂接触时间短、接触面积小、接触频率低, 影响了去除效果<sup>[1-2]</sup>。非均相催化芬顿法不但可以提高芬顿试剂的使用效率, 而且催化剂可回收和重复使用的特点逐步取代了传统均相芬顿法。此外, 具有开放且规整的孔道、稳定的骨架结构、较高的比表面积和孔容的 MCM-41 分子筛成为载体首选<sup>[3-4]</sup>。但是, 纯 MCM-41 晶格缺陷少、掺杂金属原子后孔道结构易改变等缺点制约了其应用。因此, 有机官能团修饰或功能化法、金属杂原子取代法、负载法等成为拓宽其应用的主要改性手段。在

有机官能团改性中, 氨基、羧基、磺酸基、巯基、酰胺基等是常见的耦合基团; 在金属杂原子取代法中, 主族金属 (Al、Sn、K、Mg、Bi)、过渡金属 (Ti、Mn、Cu、Ni、Cr)、稀土金属 (La、Ce、Pr、Eu、Er) 是常见的引入元素; 负载法中, 金属氧化物 (ZrO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>)、无机杂多酸 (磷钨酸、磷钼酸)、席夫碱等是常见的活性组分<sup>[5-8]</sup>。这些改性方式对于完善 MCM-41 结构、提高以其为载体制备催化剂的活性有着重要意义。

基于此, 笔者以自制二元共聚物聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]改性 MCM-41, 并以其为载体制备铁基催化剂, 同时以亚甲基

收稿日期: 2020-10-18; 修回日期: 2021-07-07

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZY19243); 乌梁素海流域山水林田湖草生态保护修复试点工程支持计划项目 (2019HYYSZX); 河套学院引进人才科研启动项目 (HYRC2019001)

作者简介: 宋瑾 (1984-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为能源与环境催化材料, songjin198472@163.com; 吴凤龙 (1982-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料改性, 通讯联系人, wufenglong1983@126.com。

蓝溶液模拟有机废水进行催化氧化研究。利用 FT-IR、XRD、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD、氮气等温吸附(BET)等手段分析了分子筛改性后产生的孔洞及硅羟基对催化性能的影响并给出协同作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

苯乙烯、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、过硫酸铵、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯、碳酸氢钠、氢氧化钠、七水硫酸亚铁、亚甲基蓝、MCM-41,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产。

T9S 型紫外-可见分光光度计;SAXS 型小角 X 射线衍射仪;SU-8220 型冷场发射扫描电子显微镜;FTIR-7600 型红外光谱仪;AutoChem II 2920 型高性能全自动化学吸附仪;ASAP-2460 型全自动快速比表面物理吸附仪。

### 1.2 催化剂合成方法

将 200 mL 蒸馏水、10 mL 苯乙烯、1.13 mL 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、7.5 mL 20 mg/mL 碳酸氢钠、一定体积的无水乙醇(0、0.7、2.2、4.4 mL)分别加入到三口烧瓶中,于 75℃ 的水浴锅内搅拌 10 min 后滴加 12 mL 10 mg/mL 过硫酸铵,滴速为 0.4 mL/min。恒温 6 h 后过滤得到 4 种白色乳液。

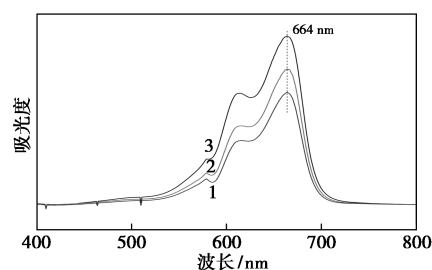
取 4 种白色乳液各 75 mL,分别加入 1.5 g 十六烷基三甲基溴化铵、0.75 g 氢氧化钠,置于三口烧瓶中,于 65℃ 的水浴锅内搅拌 3 h。滴加 9.4 mL 正硅酸乙酯,滴速为 0.94 mL/min,恒温 30 min 后置于反应釜内,于 120℃ 的烘箱中晶化 12 h。过滤并用蒸馏水清洗滤饼至滤液 pH 等于 7,80℃ 下烘干滤饼并研磨,得到改性分子筛原粉。取 4 种分子筛原粉各 2 g 于管式炉内焙烧,升/降温速率为 1℃/min,100、200、300、400℃ 各恒温 1 h,500℃ 恒温 3 h。研磨后得到改性分子筛。其中,以无水乙醇加入量为 0.7 mL 和 4.4 mL 制得乳液改性分子筛,分别记为 B'、D'。

取 4 种改性分子筛及 MCM-41 各 0.2 g,分别加入 0.11 g 七水硫酸亚铁和 15 mL 蒸馏水,室温搅拌 24 h 后以转速为 6 000 r/min 的离心机离心 3 min,弃去上清液,80℃ 下烘干得到 4 种铁基催化剂,分别记为 A、B、C、D、E。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最大吸收波长的确定和标准曲线的绘制

取 6、8、10 mg/L 3 种质量浓度的标液分别于 400~800 nm 波长范围内扫描,绘得吸收光谱扫描曲线,结果如图 1 所示。由图 1 可知,亚甲基蓝在 664 nm 处有最大吸收,故选择 664 nm 为检测波长。取 2、4、6、8、10 mg/L 5 种质量浓度标液,在该波长下,以吸光度为纵坐标、亚甲基蓝质量浓度为横坐标绘制标准曲线,结果如图 2 所示,该曲线的回归方程为  $y=0.02717+0.19845x$ ,  $R^2=0.991$ ,  $N=6$ 。



1—6 mg/L; 2—8 mg/L; 3—10 mg/L

图 1 亚甲基蓝吸收光谱扫描曲线

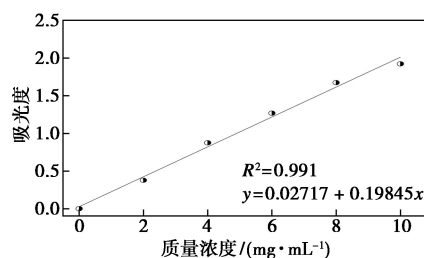
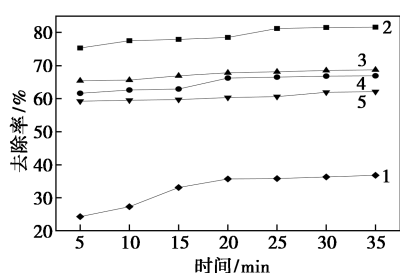


图 2 亚甲基蓝质量浓度与吸光度标准曲线

### 2.2 乙醇-水反应介质对铁基催化剂性能的影响

A、B、C、D、E 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化亚甲基蓝的结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, A 中 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷易水解固化产生聚硅氧烷均聚物,导致乳液中苯乙烯—3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷的共聚物较少,减弱了对 MCM-41 改性效果,降低了催化剂活性。B、C、D 中乙醇的加入提高了苯乙烯及 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷在水中的溶解度,增加了短链自由基数量和 2 种单体捕捉该自由基的几率,增大成核速度;同时乙醇的极性弱于水,乙醇的加入减小了 2 种单体的竞聚率,有利于两者共聚,起到改性 MCM-41 的效果,提高了催化活性。但是,过量的乙醇对二元共聚物有溶胀作用,聚合过程会产生凝胶,反而影响催化性能。当乙醇用量(0.7 mL)为水油总用量

(220 mL)的0.3%时,催化活性最佳,25 min时亚甲基蓝去除率可达81.2%。而相同时间E对亚甲基蓝去除率为60.6%,性能提高33.9%。催化性能提高的原因:①高温焙烧脱除聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]中单元苯乙烯后,出现孔洞,有利于 $\text{Fe}^{2+}$ 负载。②聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]的加入使MCM-41结构发生变化,增加了酸性位点,增强了酸性,进而增大了催化剂的吸附能力。



1—A;2—B;3—C;4—D;5—E

图3 不同改性分子筛负载铁基催化剂对亚甲基蓝去除率的影响

为了验证不同浓度的乙醇-水反应介质制备的二元共聚物改性剂对MCM-41的酸性位点有影响,选择B'、D'分子筛进行吸附实验,但不加入30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,结果如表1所示。实验结果表明,以不同浓度乙醇-水反应介质制备的二元共聚物改性MCM-41负载铁基催化剂对亚甲基蓝的吸附效果是不同的。结合图3中曲线2、4可以看出,催化剂的催化性能与其吸附能力正相关,而吸附能力与载体的酸性位点也正相关,表明聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]的加入使改性MCM-41的酸性位点增加。

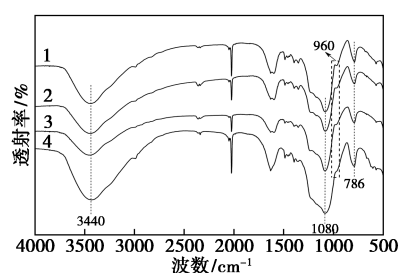
表1 不同改性分子筛对亚甲基蓝吸附率的影响

| 催化剂   | B'   | D'   |
|-------|------|------|
| 吸附率/% | 1.36 | 0.81 |

### 2.3 FT-IR 分析

MCM-41的酸性很弱,其表面酸性主要由硅羟基引起,也就是说硅羟基的数量可以间接体现酸性位点的多少。将B、B'、D'、MCM-41进行红外表征,结果如图4所示。由图4中可以看出,4种曲线的主要特征峰位一致,表明4种物质所含的主要官能团是一样的。波数 $3440\text{ cm}^{-1}$ 为—OH的伸缩振动

峰,为吸附水分子所致。波数 $1080\text{ cm}^{-1}$ 为Si—O—Si的不对称伸缩振动峰,波数 $786\text{ cm}^{-1}$ 为Si—O—Si的对称伸缩振动峰,为MCM-41特征骨架。波数 $960\text{ cm}^{-1}$ 为Si—OH的伸缩振动峰,为MCM-41的硅烷醇结构;但4种曲线在该处峰的数量却不同:MCM-41在该处的特征峰已消失,B'及D'在该处的特征峰很弱,B在该处的特征峰较明显。说明用聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]改性MCM-41,会增加分子筛中Si—OH的数量,即增加酸性位点和增强表面酸性。由于焙烧后不存在单元苯乙烯,故增加的Si—OH来源于单元3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷。当引入铁金属后,金属会表现路易斯酸位点并进一步增加催化剂酸性<sup>[9]</sup>。这也佐证了用改性分子筛负载铁基催化剂中Si—OH的数量和酸性位点都多于MCM-41负载铁基催化剂,这与2.2部分得到的结论是一致的。

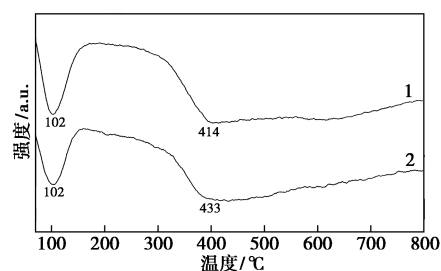


1—B;2—D';3—B';4—MCM-41

图4 不同改性分子筛及其负载铁基催化剂、MCM-41的红外光谱图

### 2.4 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

据文献[10]中报道,在低温区,纯MCM-41只有1种类型的弱酸性位。将B'、D'进行 $\text{NH}_3$ -TPD表征,结果如图5和表2所示。由图5和表2可知,改性分子筛具有2个 $\text{NH}_3$ 脱附峰,说明该分子筛具有2种类型的酸性位。酸量和酸强弱顺序为:B' > D',说明B产生了较多的弱酸性位点。



1—B';2—D'

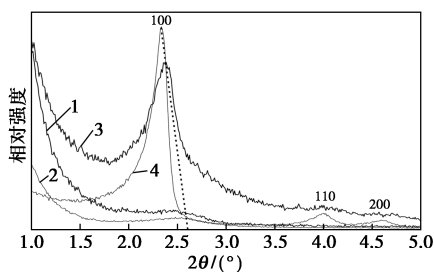
图5 不同改性分子筛 $\text{NH}_3$ -TPD曲线

表 2 改性分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果

| 样品编号 | 脱附峰值温/°C | 总酸量/(mmol·g <sup>-1</sup> ) | 峰值质量分数/% |
|------|----------|-----------------------------|----------|
| B'   | 102      | 0.827                       | 0.585    |
|      | 414      | 5.140                       | 0.637    |
| D'   | 102      | 0.613                       | 0.431    |
|      | 433      | 5.129                       | 0.533    |

### 2.5 XRD 分析

为了进一步考察聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]对分子筛晶体结构的影响,将 B、B'、D'、MCM-41 进行小角 XRD 表征,结果如图 6 所示。



1—B; 2—B'; 3—D'; 4—MCM-41

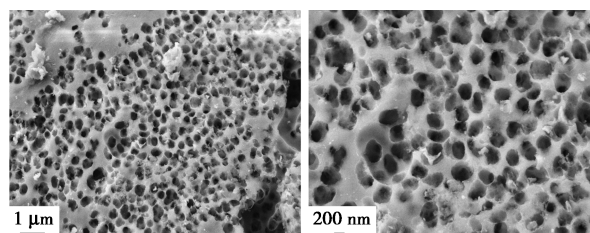
图 6 不同改性分子筛及其负载铁基催化剂、MCM-41 的 XRD 图

由图 6 可知,纯 MCM-41 在 2θ 为 2.3、4.0° 和 4.6° 具有明显的衍射峰(特别是 2.3° 处),分别对应分子筛的(100)、(110)和(200)晶面。当引入聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]后,(100)晶面的特征衍射峰强度降低、峰形宽化且向高角度方向移动,且(110)和(200)晶面的特征衍射峰已不明显,表明分子筛的结晶性下降、有序性降低。对比 B' 和 D', B' 比 D' 更加无序;而对比 B' 和 B,衍射峰形状、峰宽及强度几乎未变。说明分子筛晶体结构的改变是由聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]的改性引起,而非金属的负载导致。进一步结合 2.2 的结论可知,晶体结构无序性大的改性分子筛,以其为载体制备的铁基催化剂的活性也强。

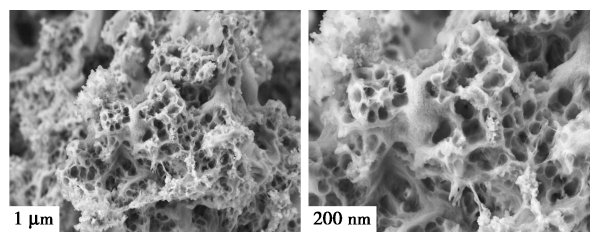
### 2.6 SEM 分析

为探究改性分子筛的微观形貌,将 B、B'、D' 进行 SEM 测试,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,改性分子筛表面布满圆形孔洞,该孔洞是焙烧聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]单元苯乙烯形成的。B' 比 D' 表面更加平滑,孔也更加均匀,分散性更好。负载 Fe<sup>2+</sup> 前后改性分子筛的

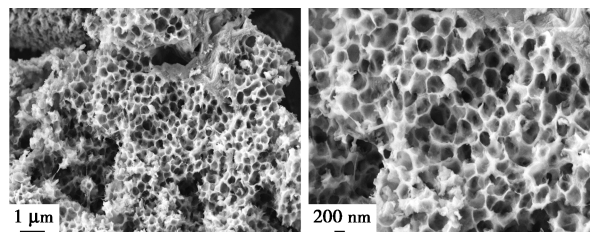
孔洞并无明显变化,Fe<sup>2+</sup> 并没有破坏或堵塞改性分子筛的孔道。0.3% 乙醇-水反应介质制备的铁基催化剂 EDS-mapping 图如图 8 所示。由图 8 中可以看出,改性分子筛表面含有 Si、O、Fe、S 4 种元素,且 Fe 的质量分数为 6.68%,小于理论加入量 10%,说明部分 Fe<sup>2+</sup> 都存在于表面孔道中;结合 Mapping 结



(a) 0.3% 乙醇-水反应介质制备二元共聚物改性 MCM-41 SEM 图

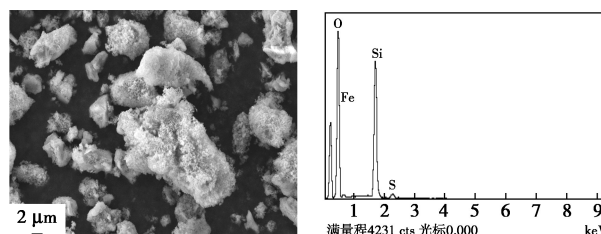


(b) 2% 乙醇-水反应介质制备二元共聚物改性 MCM-41 SEM 图



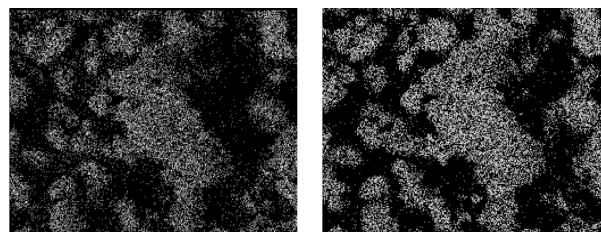
(c) 0.3% 乙醇-水反应介质制备二元共聚物改性 MCM-41 负载铁基催化剂 SEM 图

图 7 改性 MCM-41 及其负载催化剂 SEM 图



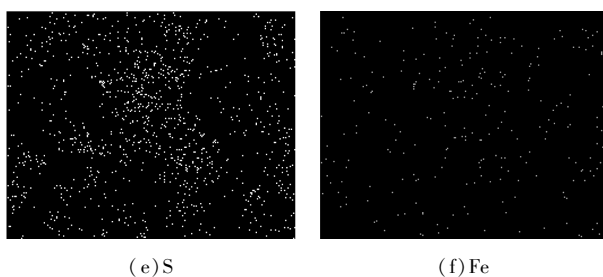
(a) SEM 图

(b) 总谱图



(c) O

(d) Si



(e)S (f)Fe

图8 0.3%乙醇-水反应介质制备的铁基催化剂 EDS-mapping 图

果说明,均匀的孔道有利于  $\text{Fe}^{2+}$  负载,对提高催化剂活性有利。这也印证了 2.2 的结论。

### 2.7 BET 测试

为探究分子筛表面与孔的性质,进而确定孔径分布、孔类型及孔比表面积等因素对催化剂性能的影响,将 B'、D' 进行 BET 测试,结果如图 9、图 10 所示。从图 9、图 10 中可以看出,2 个曲线的形状基本一致,均属于 IUPAC 类别中 IV 型等温线、H4 回滞环,且在  $p/p_0$  为 0.45 左右均有一突增,为介孔模型。对比孔径分布曲线可知,最可几孔径仅相差 0.48 nm。此外,比表面积仅差  $13.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此,催化剂性能的差异并不主要是由改性分子筛的孔径分布、孔类型及孔比表面积等因素的不同而引起。

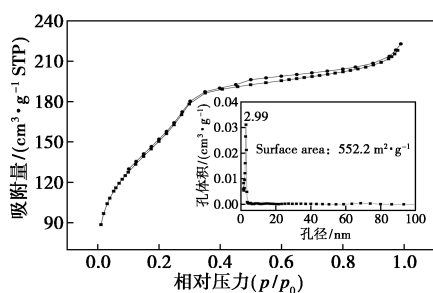


图9 0.3%乙醇-水反应介质制备二元共聚物改性MCM-41等温吸附-脱附曲线

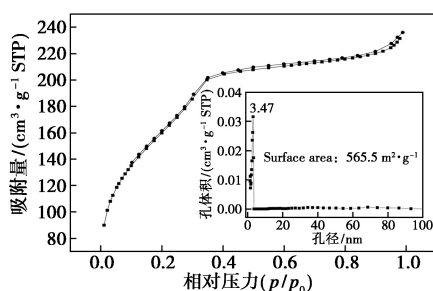


图10 2%乙醇-水反应介质制备二元共聚物改性MCM-41等温吸附-脱附曲线

### 2.8 协同作用机理分析

聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]改性MCM-41的过程和作用机理如图11所示。首先,以聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]为乳液、正硅酸乙酯为硅源,合成改性分子筛原粉;其次,焙烧改性分子筛原粉,二元共聚物单元苯乙烯被烧掉,导致改性分子筛形成孔洞,二元共聚物单元3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷产生一定数目的硅羟基,增加了酸性位点数量;最后,以改性分子筛为载体,采用等体积浸渍法制备铁基催化剂。在“孔”和“硅羟基”的协同作用下,该催化剂25 min时催化降解亚甲基蓝的去除率达到81.2%,与纯MCM-41负载铁基催化剂相比,性能提高了33.9%。

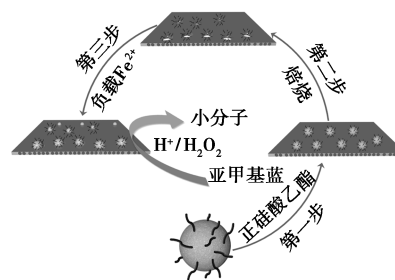


图11 MCM-41的改性过程和作用机理图

### 3 结论

(1)以0.3%乙醇-水为反应介质,制得聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]并用其改性MCM-41。以改性MCM-41为载体制备的铁基催化剂25 min时催化降解亚甲基蓝的去除率为81.2%,比纯MCM-41负载铁基催化剂的性能提高33.9%。

(2)通过表征表明,焙烧聚[苯乙烯-3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷]中单元苯乙烯形成的孔洞和单元3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷增加的酸性位点,两者的协同作用使催化剂的活性提高。

### 参考文献

- [1] 李沛东,高颖,吴荣础,等.异相芬顿反应降解废水中有机污染物的研究进展[J].应用化工,2019,48(3):717-720,727.
- [2] 关桦楠,薛悦,彭勃,等.基于芬顿反应纳米模拟酶快速去除水中有机污染物的应用进展[J].精细化工,2020,37(9):1738-1743,1774.

(下转第164页)

糖醇/甘露糖醇,二者均没有明显地提升,主要是由于在 3 h 内稳定性较好没有发生明显的沉降。其中,在质量分数为 0.7% 时提升的百分比最大,为 0.47%;在质量分数为 0.1% 时提升的百分比最小,为 0.02%。

表 5 各质量分数二氧化钛的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

| 质量分数/<br>% | 赤藻糖醇<br>总体吸光度 | 赤藻糖醇/甘露糖醇<br>总体吸光度 | 提升百分比/<br>% |
|------------|---------------|--------------------|-------------|
| 0.1        | 10540.45      | 10538.17           | -0.02       |
| 0.3        | 10558.44      | 10538.38           | -0.19       |
| 0.5        | 10579.29      | 10588.81           | 0.09        |
| 0.7        | 10579.64      | 10529.66           | -0.47       |
| 1.0        | 10596.92      | 10602.19           | 0.05        |

### 3 结论

研究了不同纳米颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇稳定性的影响,结果表明,以赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物为相变材料,添加的 6 种纳米颗粒中,氮化硼和二氧化硅表现出的稳定性优于赤藻糖醇,其中添加氮化硼最大提升 11.96%,添加二氧化硅最大提升 61.38%。氧化铝/赤藻糖醇的稳定性优于赤藻糖醇/甘露糖醇。添加二氧化钛、氧化镁和氧化锌的纳米流体测试阶段稳定性较好,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的稳定性差异不太明显。

### 参考文献

[1] 田东东,王会,刁永发,等.金属泡沫/石蜡复合相变材料融化传热特性的可视化实验研究[J].西安交通大学学报,2020,(3):

1-10.

[2] 顾庆军,费华,王林雅,等.脂肪相变储能材料热性能研究进展[J].化工进展,2019,38(6):2825-2834.

[3] Jia Rui, Sun Keyan, Li Rongchun, *et al.* Capacities of some sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2017, 115, 233-248.

[4] 戴远哲,唐波,张振宇,等.多孔载体基水合盐相变材料热物性研究进展[J].精细化工,2020,37(9):1755-1761,1824.

[5] Manish K. Rathod, Jyotirmay Banerjee. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18: 246-258.

[6] Kaizawa, Maruoka, Kawai, *et al.* Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system[J]. Heat Mass Transfer, 2008, 44: 763-769.

[7] 章学来,丁锦宏,罗孝学,等.纳米二氧化钛-赤藻糖醇储能体系实验研究[J].制冷学报,2016,37(1):70-76.

[8] 王为,章学来,韩中,等.纳米氧化铝与赤藻糖醇复合相变材料的实验研究[J].化学工程,2012,40(10):21-24.

[9] Xu Tao, Chen Qinglin, Huang Gongsheng, *et al.* Preparation and thermal energy storage properties of d-Mannitol/expanded graphite composite phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 155: 141-146.

[10] Srikanth Salyan, Suresh S. Study of thermo-physical properties and cycling stability of d-Mannitol-copper oxide nanocomposites as phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2018, 15: 245-255.

[11] Zeng Julan, Chen Yuhang, Shu Li, *et al.* Preparation and thermal properties of exfoliated graphite/erythritol/mannitol eutectic composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 84-90.

[12] Shao Xuefeng, Yang Sheng, Wang Chao, *et al.* Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. (II): Isothermal melting and crystallization behaviors[J]. Energy, 2019, 180: 572-583. ■

(上接第 159 页)

[3] Veregue F R, de Lima H H C, Ribeiro S C, *et al.* MCM-41/chondroitin sulfate hybrid hydrogels with remarkable mechanical properties and superabsorption of methylene blue[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116558.

[4] Nada A A, Bekheet M F, Roualdes S, *et al.* Functionalization of MCM-41 with titanium oxynitride deposited via PECVD for enhanced removal of methylene blue[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274: 505-515.

[5] 代国宾,高书霞,王德义,等. TiO<sub>2</sub> 纳米晶制备条件对降解亚甲基蓝的影响研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 33-37.

[6] 陈平,王晨,王瑶. MCM-41 介孔分子筛合成与改性的研究进展

[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3024-3029, 3035.

[7] Yılmaz M S, Özdemir Ö D, Pişkin S. Synthesis and characterization of MCM-41 with different methods and adsorption of Sr<sup>2+</sup> on MCM-41[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(1): 199-211.

[8] 陈炳才,何倩,胡森,等. MCM-41 分子筛合成与官能化的研究进展及应用[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(6): 546-552, 558.

[9] 潘兆琪,韦郁梅,刘家诚,等. Fe-MCM-41 分子筛催化臭氧氧化水中磺胺研究[J]. 科技创新导报, 2019, (29): 94-97.

[10] 马守涛,田然,孙发民,等. MCM-41/HY 介-微孔复合分子筛的合成与表征[J]. 应用科技, 2010, 37(1): 50-52. ■