

多孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的制备及其对 RhB 的吸附性能

刘大锐¹, 高桂梅¹, 张宝亮², 张秋禹²

(1. 神华准能资源综合利用有限公司煤炭伴生资源综合利用研发及工程示范中心, 北京 010300;
2. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要:以油酸同步修饰共沉淀法制备的 Fe_3O_4 为铁磁性原料, 通过悬浮聚合的方法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDVB}$ 磁性复合微球, 氮气氛围下烧结最终得到了具有多孔结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球。采用 SEM、TGA、VSM 及压汞仪等手段对复合微球的形貌、磁性能和孔性能等进行了表征。结果表明, 微球平均粒径约为 120 μm , 磁含量和最大比饱和磁化强度分别为 49.29% 和 39.31 emu/g, 平均孔径和累积比表面积分别为 382.5 nm 和 21.41 m^2/g 。将制得的多孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球用于罗丹明 B (RhB) 的吸附研究, 微球表现出了良好的吸附效果和重复使用性。

关键词:磁性材料; 复合微球; 悬浮聚合; 吸附; RhB

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0081-04

Preparation of porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ magnetic composite microspheres and its adsorption property for RhB

LIU Da-rui¹, GAO Gui-mei¹, ZHANG Bao-liang², ZHANG Qiu-yu²

(1. Comprehensive Utilization of Coal Resources Associated Research and Development and Engineering Demonstration Center, Shenhua Zhungeer Resources Comprehensive Development Co., Ltd., Beijing 010300, China;
2. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Surface modified Fe_3O_4 is prepared as magnetic core by coprecipitation. Porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ magnetic composite microsphere is prepared via calcination of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDVB}$ microsphere which is prepared by suspension polymerization under nitrogen protection. The morphology, magnetic and pore properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ magnetic composite microspheres are characterized by SEM, TGA, VSM and mercury porosimeter. The results show that the average particle size of the microsphere is 120 μm . Magnetic content and specific saturation magnetization are 49.29% and 10.92 emu/g, respectively. Average pore diameter and specific surface area are 382.5 nm and 21.41 m^2/g , respectively. Adsorption property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ microspheres is studied using degradation of RhB as a model reaction. The microspheres exhibit excellent adsorption efficiencies and cycle property.

Key words: magnetic material; composite microsphere; suspension polymerization; Adsorption; RhB

多孔碳材料(包括活性炭、介孔碳、膨胀石墨、石墨烯等)由于其高的接触面积及高效的吸附速率与吸附量使其在分离富集方面展现了独到的优势,因此,被广泛地应用于脱色、水体污染物去除等领域^[1-7]。但活性炭等多孔碳材料在使用时多以填料的形式作为固定相,使用完成后采用过滤或离心的手段进行再生,因此,为了保证使用过程中的强度,一般要求多孔材料的孔径较小,孔隙率降低,这些均会在某些程度上降低材料的使用性能。

磁性吸附材料以其便捷的富集、回收特性而受到广泛的关注,并在水处理、载酶工程、生物医药、负载型催化剂等领域得到良好的应用^[8-11]。目前研究较多的是将无机磁性粒子与聚合物、天然大分子等进行复合得到有孔或无孔的功能化磁性复合微球,将其用于吸附分离。因此,如果将多孔碳材料赋予磁性能,

所得材料将兼具两者的优良特性。目前已有将二者复合的报道,如多壁碳纳米管表面原位生成 Fe_3O_4 纳米粒子^[3],但所得材料主体是碳纳米管,因此其使用过程中的分散问题限制其应用性能的发挥。

笔者提出了一种制备磁性多孔碳球的制备方法,即先制备得到 Fe_3O_4 /聚合物磁性复合微球($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDVB}$),之后使其在惰性氛围下进行烧结,使聚合物转换为碳,在此过程中聚合物中除碳以外组分的流失使复合微球上充满孔洞,进而得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球,同时,还研究了该微球对 RhB 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR, 西安三浦精细化工厂生产;

FeCl₃·6H₂O, AR, 西安三浦精细化工厂生产; NaOH, AR, 西安化学试剂厂生产; 油酸, AR, 天津市北辰方正化工试剂厂生产; 罗丹明 B (RhB), AR, 上海试剂三厂生产; 明胶, CR, 郑州超凡化工产品有限公司生产; 丙酮, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 次甲基蓝, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 二乙烯基苯 (DVB), CR, 百灵威科技有限公司生产; 正庚烷, AR, 天津福晨化工试剂厂生产; 过氧化苯甲酰 (BPO), AR, 上海山浦化工有限公司生产; 实验过程所用水均为艾科浦公司 AJY-2002-U 型超纯水机制取的超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 亲油性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备

亲油性 Fe₃O₄ 纳米粒子采用油酸同步修饰共沉淀法制得^[12], 具体过程如下: 称取 6.5 g 的 FeSO₄·7H₂O 和 9 g 的 FeCl₃·6H₂O, 充分溶于 150 mL 的水中, 并加入到 500 mL 的三口瓶中, 加热至 60℃; 然后将 6.0 g 的 NaOH 溶解在 80 mL 水中加入到体系中, 高速搅拌并加入 6.0 g 的油酸, 保温 30 min, 升温至 90℃ 保温熟化 45 min。冷却至室温后, 油酸修饰的磁性纳米粒子用正庚烷分散出来, 调节固含量为 10%, 密封储存备用。

1.2.2 Fe₃O₄/PDVB 磁性复合微球的制备

悬浮聚合制备 Fe₃O₄/PDVB 磁性复合微球的过程如下^[13]: 向 1 L 的三口瓶中加入 400 mL 质量分数为 1.5% 的明胶水溶液, 并向其中加入 4 mL 质量分数为 1% 的次甲基蓝水溶液配成水相; 称取 0.25 g 的 BPO 溶解于 100 g DVB 中, 再向其中加入 15.00 g 油酸修饰的 Fe₃O₄ 纳米粒子, 并使其均匀分散, 将混合均匀的油相加入三口瓶中, 开启搅拌, 转速为 350 r/min, 升温到 85℃ 后反应 8 h, 磁分离得到复合微球。该微球经热水洗、干燥后得到 Fe₃O₄/PDVB 磁性复合微球。

1.2.3 Fe₃O₄/C 磁性复合微球的制备

将制备得到的 Fe₃O₄/DVB 磁性复合微球装在石英舟中, 放入马弗炉并以 4℃/min 的升温速度加热到 500℃, 保温反应 4 h, 反应结束后, 随炉冷却至室温, 即得 Fe₃O₄/C 磁性复合微球, 煅烧及冷却过程均在氮气氛围下进行。

1.2.4 Fe₃O₄/C 磁性复合微球对 RhB 的吸附

称取 150 mg 的 Fe₃O₄/C 磁性复合微球加入到 50 mL 的 RhB 溶液 (0.028 mmol, 测得其最大吸收波长 λ_{max} = 551 nm) 中, 一定时间间隔取悬浮液磁分离去除 Fe₃O₄/C 磁性复合微球的上清液进行吸光度测量。吸附率:

$$\xi(\%) = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

其中, A₀ 为初始溶液吸光度值, A 为降解后溶液吸光度值。

1.3 表征

热失重分析 (TGA) 在 Q50 热分析仪 (美国 TA 公司生产) 上测定, 升温速率为 10℃/min, 氧气氛围下进行; 磁性能测试 (VSM) 在 LakeShore 7307 型振动样品磁强计 (美国 LakeShore 公司生产) 上进行, 于 -10 ~ 10 KOe 之间室温下测定; 扫描电子显微镜测试在日本电子株式会社生产的 JSM-6700F 型扫描电镜上进行; XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司生产; 紫外光谱及吸光度数据由北京莱伯泰科仪器有限公司生产的 BlueStar 紫外可见光谱仪 (检测波长 λ 范围: 190 ~ 1100 nm, 双光路, 六联池) 测得。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄/C 磁性复合微球的形貌表征

油酸修饰 Fe₃O₄ 纳米粒子、Fe₃O₄/DVB 磁性复合微球、Fe₃O₄/C 磁性复合微球的电镜照片如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 所制备的 Fe₃O₄ 纳米粒

(上接第 80 页)

参考文献

[1] 姜忠义, 吴洪. 分子印迹技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-117.

[2] Vlatakis G, Andersson L I, Muller R, et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting [J]. Biosensors & Bioelectronics, 1993, 361: 645-647.

[3] 虞頌庭, 翁铭庆. 生物医学工程的基础与临床 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1988: 271.

[4] 何炳林, 赵晓斌. 高分子金属络合物配位吸附尿素分子的研究

[J]. 中国科学, 1993, 23(6): 567-574.

[5] Li Y, Chen X G, Liu N, et al. Physicochemical characterization and antibacterial property of chitosan acetates [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, (67): 227-232.

[6] Lang H P, Zhang X J. Synthesis of complexes of different molecular weights chitosan-Fe and their sorption capability of urea [J]. Food Science, 2005, (3): 31-34.

[7] 陈天, 张晓红, 郭荣. 壳聚糖的表面活性和聚集 [J]. 物理化学学报, 2000, 11(16): 1039-1042.

[8] 付秀娟, 壳聚糖应用近况 [J]. 食品与药品, 2005, 7(8A): 67-69.

[9] 吴章, 孔凡玲. 深度水解液中微量尿素的测定 [J]. 四川化工, 2004, 7(5): 3. ■

子粒径在 10 nm 左右,在油相中具有良好的分散性。由图 1(b)可以看出,所制备的微球具有良好的球型度,外表面光滑,且粒径主要分布在 150 ~ 200 μm 。由图 1(c)可以看出,微球表面明显变得粗糙不平,且微球粒径也较烧结前有所降低, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的粒径主要分布在 120 ~ 180 μm ,微球烧结后粒径减小是由于聚合物组分流失使得残余碳组分收缩塌陷导致的。对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球表面进行放大,结果如图 1(d)所示,由图 1(d)可以看出,微球表面粗糙且有孔洞存在,该孔洞的形成是由于烧结聚合物产生的气体穿透基体流失所致,即 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球内部及表面的孔道为烧结过程产生的出气孔。

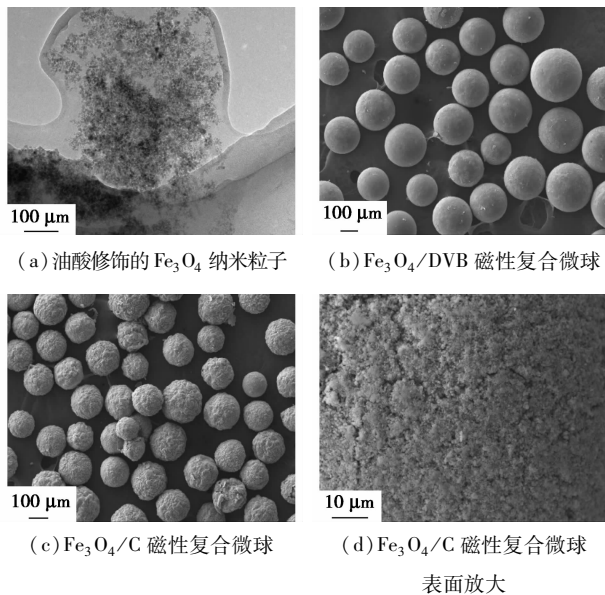


图 1 Fe_3O_4 纳米粒子以及复合微球的形貌表征

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的磁含量

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球进行磁含量分析,由 TGA 曲线可以读出复合微球的磁含量为 49.29%,即微球内部 Fe_3O_4 纳米粒子质量分数为 49.29%,如图 2 所示。样品分解过程中,200 $^{\circ}\text{C}$ 之前的失重是样品吸收的水汽造成的,200 $^{\circ}\text{C}$ 之后的失重分为 2 部分:第 1 部分中除了复合微球中碳的分解以外,还包

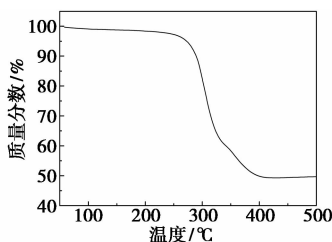


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的 TGA 曲线

括在氮气烧结下没有完全碳转化的有机物;第 2 部分则是纯的复合微球中碳的分解。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的磁性能

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的 XRD 图谱比对标准卡发现,无机组分 XRD 衍射峰位置和强度与 JCPDS 卡上反尖晶石结构 Fe_3O_4 相一致,证明通过氮气保护氛围下的烧结不会改变 Fe_3O_4 纳米粒子的晶型结构,且不会使其氧化。对复合微球的磁性能进行分析, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的磁响应性曲线如图 3 所示,从图 3 中可以读出微球的最大比饱和和磁化强度为 39.31 emu/g ,且由磁滞回线完全重合可知制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球具有超顺磁性。

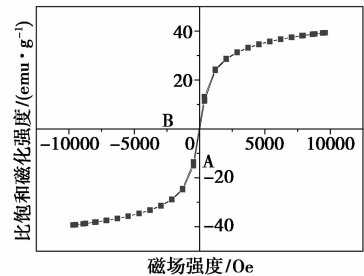


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的 VSM 曲线

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的孔性能

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球含有孔道,因此对微球的孔性能进行了表征,其孔径分布曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,微球孔径主要集中在 2 个区段:一部分在 80 ~ 150 nm;另一部分在 350 ~ 550 nm。这种孔道结构有利于微球对被吸附物的吸附,小孔用

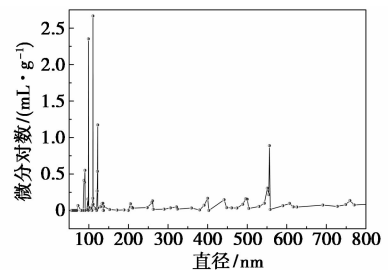


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的孔径分布曲线

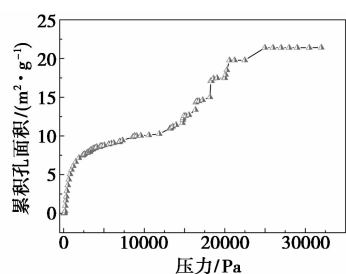


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球累积比表面积曲线

于提高表面积,大孔用于快速扩散。微球的平均孔径为 382.5 nm。复合微球的累积表面积曲线如图 5 所示,由图 5 可以读出微球的累积比表面积为 $21.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的吸附性能

将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球用于 RhB 的吸附研究,吸附时间与吸附效率的对应关系如图 6 所示。由图 6 可以看出,微球在前 40 min 时吸附迅速,这是由于大孔道快速扩散及微球吸附活性高导致的,40 min 之后发挥吸附作用的主要是微球上的小孔道,在吸附 150 min 以后基本达到吸附平衡,最大饱和和吸附量达到 85% 以上。

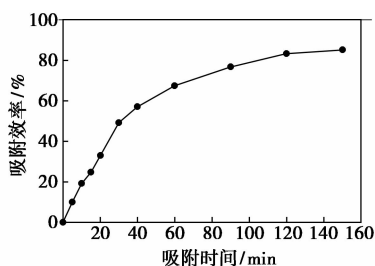


图 6 吸附效率随时间变化的关系曲线

对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球的重复使用性进行考察,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,重复使用 6 次,微球的吸附效率没有明显降低,仍可以维持在 80% 以上,这说明微球具有良好的重复使用性。

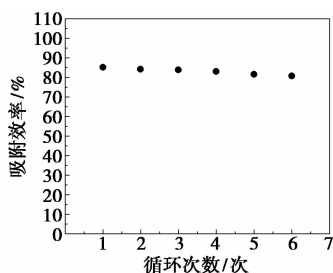


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球重复使用次数与吸附效率的关系曲线

3 结论

通过两步法制备得到了一种对 RhB 具有良好吸附性及重复使用性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性复合微球,该微球表现出有利的孔道特性,即大孔与小孔共存。微球平均粒径约为 $120 \mu\text{m}$,磁含量和最大比饱和磁化强度分别为 49.29% 和 39.31 emu/g ,平均孔径和累积比表面积分别为 382.5 nm 和 $21.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时,微球的磁性能为微球的回收利用提供了简单便

捷的方法,该材料有望在吸附分离领域得到应用。

参考文献

- [1] Chen L G, Wang T, Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(7): 1095 - 1108.
- [2] Yin Y Y, Zhou S X, Min C, et al. Preparation of rattle-type magnetic mesoporous carbon spheres and their highly efficient adsorption and separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361: 527 - 533.
- [3] Zhou H F, Zhang C, Wang X D, et al. Fabrication of TiO_2 -coated magnetic nanoparticles on functionalized multi-walled carbon nanotubes and their photocatalytic activity[J]. Synthetic Metals, 2011, 161: 2199 - 2205.
- [4] Shi K Y, Chi Y J, Yu H T, et al. Controlled growth of mesostructured crystalline iron oxide nanowires and Fe-filled carbon nanotube arrays templated by mesoporous silica SBA-16 film[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 2546 - 2551.
- [5] Zhao Y S, Liu C X, Feng M, et al. Solid phase extraction of uranium (VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 119 - 124.
- [6] Hameed B H, Din A T M, Ahm A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141: 819 - 825.
- [7] Yahya S Al-Degs, Musa I El-Barghouthi, Amjad H El-Sheikh, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes and Pigments, 2008, 77: 16 - 23.
- [8] Zhang D H, Zhang Y F, Zhi G Y, et al. Effect of hydrophobic/hydrophilic characteristics of magnetic microspheres on the immobilization of BSA[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 82: 302 - 306.
- [9] Fei Xu, James H Geiger, Gregory L Baker, et al. Polymer brush-modified magnetic nanoparticles for his-tagged protein purification[J]. Langmuir, 2011, 27: 3106 - 3112.
- [10] Lei L, Liu X, Li Y F, et al. Study on synthesis of poly(GMA)-grafted $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_x$ magnetic nanoparticle using atom transfer radical polymerization and their application for lipase immobilization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125: 866 - 871.
- [11] 付庆涛, 何婷婷, 于濂清, 等. 磁性核壳介孔氧化硅微球的制备与应用[J]. 化学进展, 2010, 6(22): 1116 - 1124.
- [12] 马忠华, 杨秋红, 马敬中, 等. 二氧化硅负载全氟丁基磺酰亚胺的制备与耐水性研究[J]. 化学学报, 2012, 70(3): 311 - 317.
- [13] 张宝亮, 张秋禹, 张和鹏, 等. 模板沉积法制备大孔高比表面积 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA}-\text{EDGMA})$ 磁性复合微球[J]. 化工学报, 2012, 63(4): 1308 - 1314. ■