

多核超顺磁性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 催化载体的制备与表征

王红霞^{1,2}, 张法玲¹, 曹媛², 周波¹, 刘志国¹, 苏文辉¹

(1. 哈尔滨工业大学应用物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150025)

摘要 采用化学共沉淀法与溶胶-凝胶法相结合, 在制备过程中改变磁性纳米粒子和 TEOS 的引入方式, 成功地制备了多核超顺磁性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂载体. 采用透射电子显微镜(TEM)、氮气吸附、X 射线衍射(XRD)及物理性质综合测试系统(PPMS)对样品进行了表征, 利用永磁铁对载体的分离效果进行了验证. 研究表明, 改进制备方法后, 制备的载体比表面积明显增大, 这有利于催化剂在载体上的分散与固载; 样品的饱和磁化强度明显增加, 表明样品具有很好的磁响应能力, 有利于催化剂的分离, 同时, 载体的超顺磁特性也有利于液相催化体系中催化剂的分散.

关键词 超顺磁性; 多核; 催化剂分离; 饱和磁化强度; 比表面积

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)07-1428-04

在液相催化体系中, 反应结束后催化剂的分离是很重要的环节. 分离效果的好坏, 将直接影响产物的分离与提纯. 相对而言, 多相催化剂的使用往往比均相催化剂在催化剂分离方面具有更明显的优势. 采用过滤或离心, 通常可以有效地将多相催化剂从反应体系中分离出来. 但为了得到更好的催化活性, 使催化剂具有更大的比表面积或者提供更多的活性中心, 常常需要将催化剂的尺寸做小. 当催化剂处于亚微米尺度乃至纳米尺度时, 对其进行简单地过滤或离心已不能满足分离要求, 但繁杂的分离程序又会提高分离成本. 寻求简单、有效的分离方法已成为人们关注的热点. 因此, 制备磁可分离催化剂备受研究者的青睐^[1~9]. 这种磁可分离催化剂大致可以分为两种, 一种是催化剂本身既有催化性能, 又有磁响应性能; 另一种是催化剂本身无磁响应性能, 而催化载体有磁响应性能. 赋予催化载体以磁可分性能, 有助于推广磁可分离催化剂在液相反应体系中的应用.

SiO_2 是一种常用的催化载体, 在 SiO_2 载体中引入超顺磁性的铁氧体磁性纳米粒子, 即可得到超顺磁性的 SiO_2 催化载体. 目前, 这种材料已经在核磁共振成像、药物传输等生物、医药领域得到了广泛的应用^[10~15]. 这主要是因为加上外磁场, 它能随着外磁场的走向而移动; 去掉外磁场后又能很好地分散. 传统制备超顺磁性铁氧体- SiO_2 材料的方法^[5~7, 16], 首先采用化学共沉淀的方法制备超顺磁性的铁氧体纳米粒子, 并制成稳定的磁性溶液(或使用商品磁流体), 然后采用 Stöber 方法^[17] 引入 SiO_2 . 但是这种方法得到的超顺磁性的 SiO_2 载体中常常含有较少的磁性纳米粒子. 载体内磁性纳米粒子的含量越高, 磁分离的性能越强. 因此, 我们对合成方法进行了改进, 不使用稳定的磁性溶液, 而是将制备好的超顺磁性铁氧体纳米粒子, 在超声的条件下直接分散在 pH 为 9 以上的去离子水和异丙醇的混合液中, 并在超声的条件下滴加 TEOS. 这是因为铁氧体纳米粒子的等电点在 7 左右^[16, 18], 溶液的 pH 偏离其等电点, 可以使粒子表面带上相同的电荷, 在一定程度上抑制了铁氧体纳米粒子的团聚. 本文通过改进制备方法, 成功制备了多核超顺磁性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 催化载体, 与传统制备方法相比, 该方法具

收稿日期: 2007-11-01.

基金项目: 黑龙江省青年基金(批准号: QC07C20), 黑龙江省教育厅科研项目基金(批准号: 11511129, 1152G018, YJSCX2007-0318HLJ), 哈尔滨师范大学骨干教师科研项目基金(批准号: KG2005-01)和哈尔滨市青年基金(批准号: 2007RFQXG060)资助.

联系人简介: 苏文辉, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高压下复合氧化物纳米固体材料的制备、表征及高压对于其内部微结构和界面微观状态的影响方面的研究. E-mail: hsdzks@163.com

有制备简单、磁响应性能强、易分离、分散性好等特点, 有助于液相反应催化剂的分散与分离.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镍、硝酸锌、硝酸铁、氢氧化钠均为 A. R. 级和质量分数为 28% 的浓氨水(北京化学试剂公司), 异丙醇 A. R. 级(天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司), 正硅酸乙酯(Aldrich 公司).

采用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(日本)观察样品的形貌、粒子尺寸分布, 加速电压 100 kV; X 射线衍射测定采用日本理学 12 kW 的铜靶旋转阳极 X 射线衍射仪, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 2θ 为 $15^\circ \sim 75^\circ$; 样品的孔结构参数在 Micromeritic ASAP 2020 型自动吸附仪上进行, N_2 气为吸附质; 采用物理性质综合测试系统(Quantum Design PPMS, USA)测试样品的室温磁滞回线.

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的制备 按比例称取适量的硝酸镍、硝酸锌和硝酸铁, 以去离子水溶解成硝酸盐混合液, 使其中金属离子的摩尔比为 $n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1:1:4$; 配制 10 mol/L 的 NaOH 溶液, 将其加热至沸腾; 然后将硝酸盐混合溶液在剧烈搅拌下加入到沸腾的 NaOH 溶液中, 反应 30 min; 对产物进行离心分离, 用去离子水反复洗涤, 于室温干燥.

1.2.2 多核超顺磁性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 催化载体的制备 (1) 配制体积比为 1:4 的去离子水和异丙醇的混和溶液, 用浓氨水调节 pH 至 9 以上; (2) 在超声条件下, 将 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子慢慢撒入上述去离子水和异丙醇的混和溶液中, 得到棕黄色的分散体系; (3) 继续保持超声条件, 慢慢滴加 TEOS; (4) 滴加 TEOS 结束之后, 停止超声, 改用机械搅拌, 继续慢速搅拌 12 h. 在整个实验过程中, 保持体系的 pH 为 9 以上. 样品标记为 NZ-Si-m(m 代表改进). 由稳定的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁性溶液制备的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 载体, 标记为 NZ-Si-s(s 代表稳定). 稳定的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁性溶液的制备方法参照文献[19]. 两种方法制备的载体, TEOS 用量均为 1 mL, 样品 NZ-Si-s 和 NZ-Si-m-1 中的磁性纳米粒子含量约为 200 mg, 样品 NZ-Si-m-2 中磁性纳米粒子的含量约为 300 mg.

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 是载体 NZ-Si-s 的 TEM 照片. 从图 1 可以看出, 由稳定的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁性液体制备的 NZ-Si-s 载体, 由粒径均一的球形纳米粒子组成, 粒子尺寸在 50 nm 以下. 对比度上的差别显示, 位于球形粒子上颜色较深的部分应该是 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子. 图 2 是两个 NZ-Si-m 载体的 TEM 照片, 分别标记为 NZ-Si-m-1 和 NZ-Si-m-2. 结果显示, 两个 NZ-Si-m 载体的粒子粒径明显大于 NZ-Si-s 载体, 而且粒径分布范围较宽, 从 70 nm 到 200 nm 不等. 相比之下, NZ-Si-m-1 载体的形貌更接近完美的球形粒子, 在每一个球形粒子上还能观察到许多细小的粒子, 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子, 说明制备过程中加入的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子已经进入 SiO_2 载体中, 形成了多核 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 载体. 而在制备

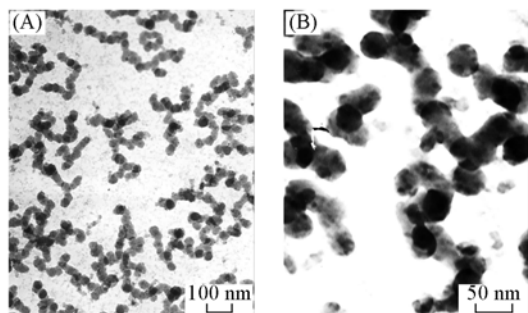


Fig. 1 TEM images of NZ-Si-s support taken with different magnifications of 50000 (A) and 150000 (B), respectively

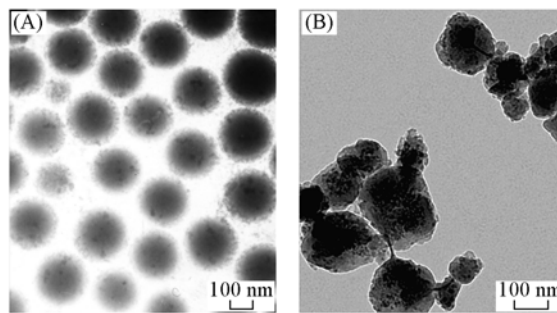


Fig. 2 TEM images of multicore NZ-Si-m-1 (A) and NZ-Si-m-2 (B) supports

NZ-Si-m-2 载体时,增加了 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的含量,在产品形貌上除了有球形形貌外(图略),还存在一些不规则的片状形貌. 分析图 2 可知, NZ-Si-m 和 NZ-Si-s 载体在尺寸分布上有明显差异,这应该与实验过程中引入磁性纳米粒子的方式有关. 在制备 NZ-Si-s 载体时, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子是以稳定的磁性液体引入的,此种状态的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子具有较好的稳定性,粒子之间不易团聚,因此 TEOS 在其表面较均匀地沉积,形成粒径较小、单分散的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 载体. 而在制备 NZ-Si-m 载体时,需在超声的条件下,将 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子直接分散在 pH 为 9 以上的去离子水和异丙醇的混和溶液中,并在超声的条件下滴入 TEOS. 尽管在实验过程中使用了超声并控制溶液的 pH 偏离了等电点,但仍然存在团聚的趋势,因此沉积在 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子表面的 TEOS 更容易聚合,形成尺寸较大的多核 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Si}$ 载体. 对比载体 NZ-Si-m-1 和 NZ-Si-m-2 可知,制备方法改进后,更容易提高 SiO_2 载体内磁性纳米粒子的含量.

2.2 XRD 分析

图 3 是 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子和载体 NZ-Si-m-1 的 XRD 谱图. 图 3 中 30° , 35° , 43° , 53° , 57° 和 63° 的谱峰分别对应尖晶石型铁氧体 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面的衍射峰,表明 Ni-Zn 铁氧体相的形成. 在图 3 谱线 *b* 中 2θ 左右的位置还出现了一个宽而弱的衍射峰,这是 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 载体中无定形 SiO_2 的衍射峰. 用谢乐公式的计算结果表明,制备载体前, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的平均粒径为 9 nm,制备载体后,载体内的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的平均粒径为 10.2 nm,平均粒径略有增大. 平均粒径的增大,可能是在载体的制备过程中 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子发生了部分团聚所致. 结合 TEM 照片[图 2(A)]分析,载体内绝大部分粒子的粒径都在 10 nm 以下,只有极少数 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的粒径在 10 nm 以上,团聚现象非常弱,基本可以忽略. 但是图 2(B) 显示,当载体内 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的含量进一步增加后,团聚现象有所加重. 因此,不能无限制的向 SiO_2 载体内增加超顺磁性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的含量,否则将对载体的相关性质如比表面积和孔容的下降等产生不利影响.

2.3 氮气吸附分析

表 1 是样品的氮气吸附数据. 表 1 数据表明,制备方法改进之后样品的比表面积明显增大,孔容增加了 20% ~ 30%,孔径基本保持不变. 结合 TEM 分析可以推断,改进的制备方法对样品的孔径基本没有调变作用,但对孔的形成有促进作用,因此使样品的比表面积明显增大. 样品 NZ-Si-m-2 与 NZ-Si-m-1 相比,比表面积和孔容略有下降,这可能是由于产品中产生了不规则的片状形貌所致.

Table 1 Physical properties of the samples*

Sample	BET surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter/nm
NZ-Si-s	147.1	0.23	1.92
NZ-Si-m-1	281.1	0.30	1.92
NZ-Si-m-2	265.2	0.28	1.92

* Calculated from adsorption branches.

2.4 载体的磁分离性能分析

图 4 是载体 NZ-Si-m-1 和载体 NZ-Si-s 在室温时测得的磁化曲线. 载体 NZ-Si-s 具有完全闭合的磁滞回线,说明具有超顺磁特性;而载体 NZ-Si-m-1

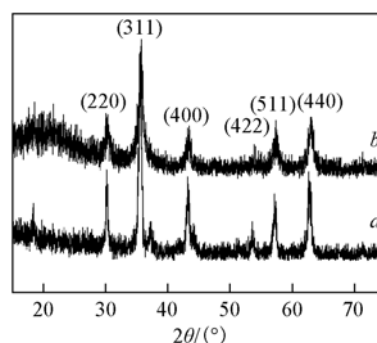


Fig. 3 XRD patterns of Ni-Zn ferrite nanoparticles (a) and the formed NZ-Si-m-1 support (b)

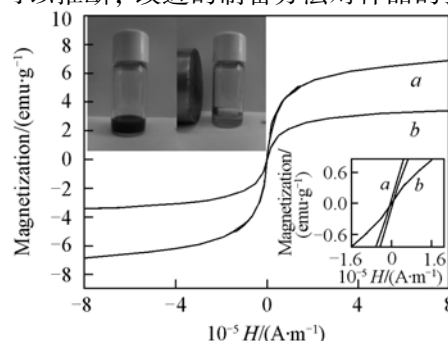


Fig. 4 Magnetization hysteresis loop curves measured at 300 K for NZ-Si-m-1 (a) and NZ-Si-s support (b)

Inset at the bottom shows the magnified hysteresis loops, the top inset illustrates the behavior of NZ-Si-m-1 support in the absence of external field (left) and in the presence of external field (right).

在原点附近有一个微弱的磁滞环, 剩磁 (M_r) 和矫顽力 (H_c) 分别显示为 0.055 emu/g 和 360 A/m, 如此微弱的数值, 完全可以说明超顺磁特性的存在^[17]. 插图给出的载体 NZ-Si-m-1 在乙醇溶液中对永磁铁的响应照片也说明载体 NZ-Si-m-1 具有超顺磁特性, 即在外磁场时, 载体均匀地分散在乙醇溶液中, 有外磁场存在时, 载体 NZ-Si-m-1 又随着外磁场的走向而从体系中分离出来. 载体的这种超顺磁特性, 既有助于催化剂在液相体系中的分散, 又有助于催化剂的分离. 此外, 对 $M-1/H$ 作图, 并外推至 $1/H=0$ ^[18], 可以得到载体的饱和磁化强度 (M_s). 外推结果显示, NZ-Si-m-1 和 NZ-Si-s 的 M_s 分别为 9.1 和 3.7 emu/g, 表明载体内的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子数量增加, 其饱和磁化强度也相应增加, 具有更优越的磁响应性能.

参 考 文 献

- [1] Fu W. , Yang H. , Li M. , *et al.* . Mater Lett. [J] , 2006 , **60** : 2723—2727
- [2] Fu W. , Yang H. , Chang L. , *et al.* . Colloids and Surfaces A [J] , 2006 , **289** : 47—52
- [3] Zhang J. , Wang Y. , Ji H. , *et al.* . J. Catal. [J] , 2005 , **229** : 114—118
- [4] Xu R. , Xie T. , Zhao Y. , *et al.* . Nanotechnology [J] , 2007 , **18** : 055602-1—5
- [5] Wang Z. , Xiao P. , Shen B. , *et al.* . Colloids and Surfaces A [J] , 2006 , **276** : 116—121
- [6] Stevens P. D. , Li G. , Fan J. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2005 : 4435—4437
- [7] Stevens P. D. , Fan J. , Gardimalla H. M. R. , *et al.* . Org. Lett. [J] , 2005 , **7**(11) : 2085—2088
- [8] Dong Kee Yi, Su Seong Lee, Jackie Y. Ying, *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2006 , **18**(10) : 2459—2461
- [9] Kotani M. , Koike T. , Yamaguchi K. , *et al.* . Green Chem. [J] , 2006 , **8** : 735—741
- [10] HONG Jun(洪军) , XU Dong-Mei(徐冬梅) , SUN Han-Wen(孙汉文) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(1) : 177—182
- [11] Tartaj P. , Morales M. D. , Veintemillas-Verdaguer S. , *et al.* . J. Phys. D [J] , 2003 , **36** : 182—197
- [12] Kim D. K. , Zhang Y. , Kehr J. , *et al.* . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 2001 , **225** : 256—261
- [13] Jordan A. , Scholz R. , Wust P. , *et al.* . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 1999 , **201** : 413—419
- [14] TAN Fang(谭芳) , ZHUANG Zhi-Xia(庄峙厦) , YANG Huang-Hao(杨黄浩) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2007 , **28**(8) : 1483—1485
- [15] Bonnemain B. . J. Drug Targeting. [J] , 1998 , **6** : 167—174
- [16] Albert P. Philipse, Michel P. B. van Bruggen, Chellapah P. . Langmuir [J] , 1994 , **10** : 92—99
- [17] Stöber W. , Fink A. , J. Colloid Interface Sci. [J] , 1968 , **26** : 62—66
- [18] Kale A. , Gubbala S. , Misra R. D. K. . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 2004 , **277** : 350—358
- [19] Sousa M. H. , Tourinho F. A. , Depeyrot J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 2001 , **105** : 1168—1175

Fabrication and Characterization of Multicore Superparamagnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Catalyst Support

WANG Hong-Xia^{1,2} , ZHANG Fa-Ling¹ , CAO Yuan² , ZHOU Bo¹ , LIU Zhi-Guo¹ , SU Wen-Hui^{1*}

(1. Center for the Condensed Matter Science and Technology, Department of Applied Physics,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract A multicore superparamagnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ catalyst support was synthesized by slightly modifying the conventional preparation method, namely, altering the manner of introducing $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles into TEOS. The modified method resulted in a great increase in specific surface area, saturation magnetization of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and better separation in liquid system. The synthesized catalyst supports were characterized by means of X-ray diffraction, N_2 gas adsorption-desorption experiments, transmission electron microscopy and a physical properties measurement system (PPMS).

Keywords Superparamagneticity; Multicore; Catalyst support separation; Saturation magnetization; Specific surface area

(Ed. : V, I)