

用于产油藻高效分离的 Fe_3O_4 基磁性纳米材料的制备与机理研究

研究生：王婷；导师：洪喻 副教授



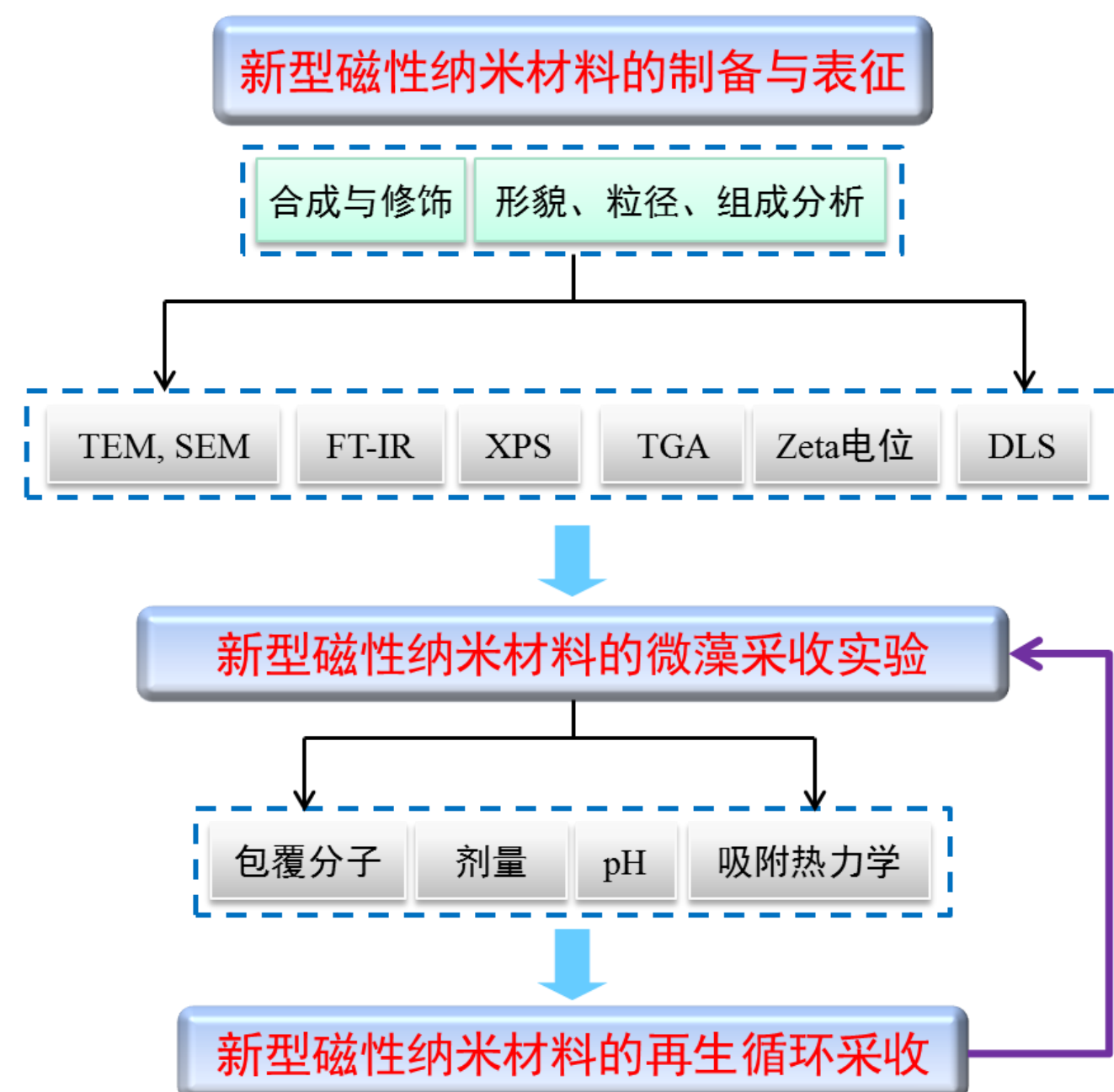
研究背景

微藻生物柴油作为可再生能源具有良好的应用前景，但其采收过程仍是生物柴油生产中的关键性技术难题。近年来兴起的磁性纳米材料采收微藻技术，由于其分离迅速、收获效率高、优势，具有良好的应用前景。由于裸露的纳米材料对微藻的采收效能较低，需对其进行表面修饰以提高采收效能。因此本研究设计功能化磁性纳米材料以实现微藻的高效采收。

研究内容

1. Fe_3O_4 基功能化磁性纳米材料的设计和制备
2. Fe_3O_4 基功能化磁性纳米材料对产油藻的采收效能评价
3. 影响 Fe_3O_4 基功能化磁性纳米材料采收的因素及机制解析
4. Fe_3O_4 基磁性纳米材料的再生循环性能评价

研究方法



研究结果

Fe_3O_4 @PAMAM对产油藻的采收效能及机理分析

富氨基聚酰胺胺树枝状分子修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米材料(Fe_3O_4 @PAMAM)

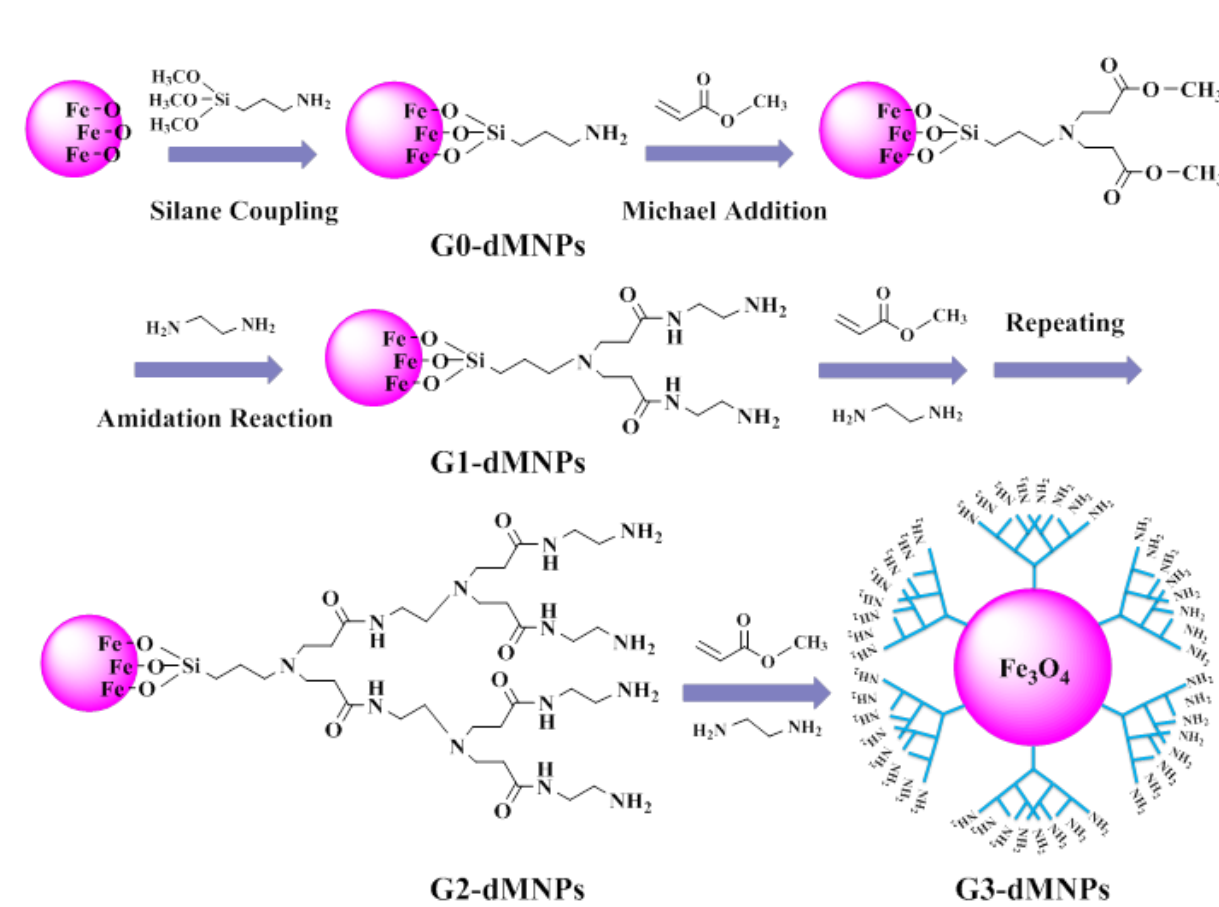


Fig.1 Fe_3O_4 @PAMAM的合成示意图

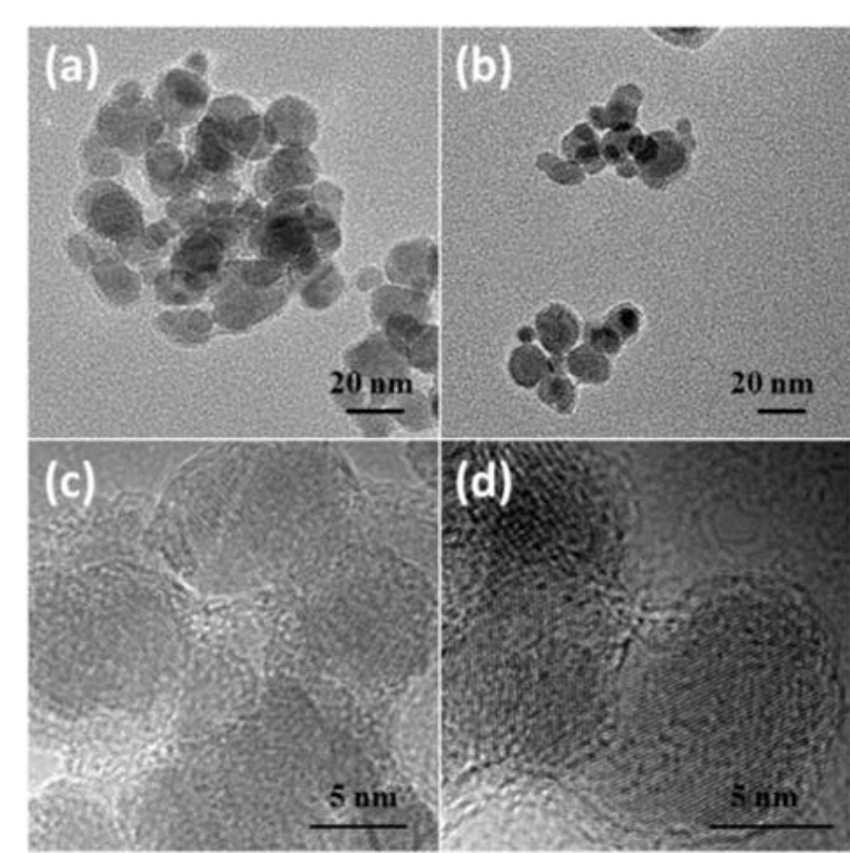


Fig.2 G0-dMNPs, (b) G3-dMNPs的TEM图像; (c) G0-dMNPs, (d) G3-dMNPs的HRTEM图像

PAMAM修饰代数越高，复合纳米材料分散性越好。

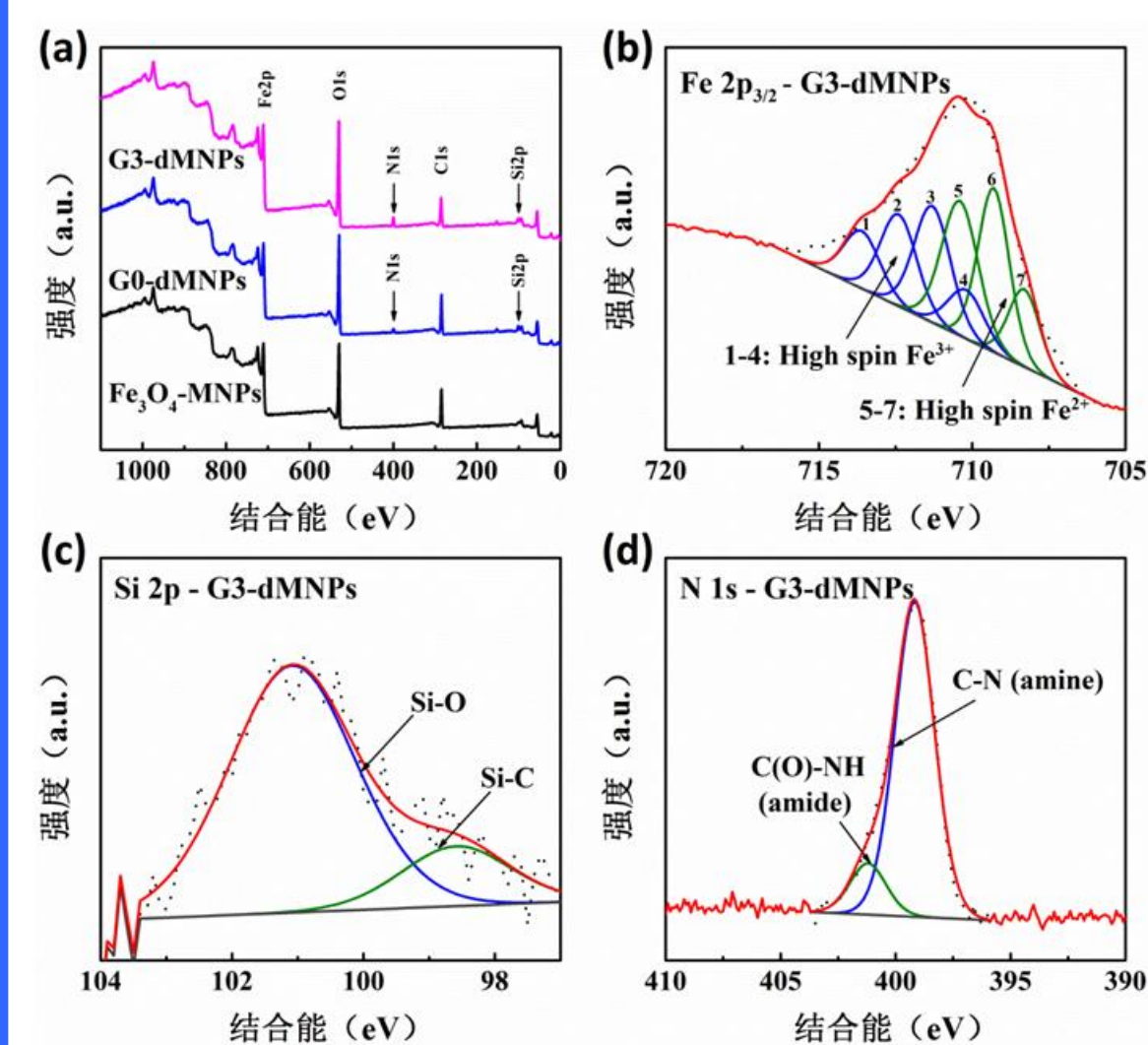


Fig.3 (a) Fe_3O_4 MNPs和G0, G3-dMNPs的XPS图谱, (b) Fe 2p_{3/2}, (c) Si 2p, (d) N 1s of G3-dMNPs的XPS高分辨图谱

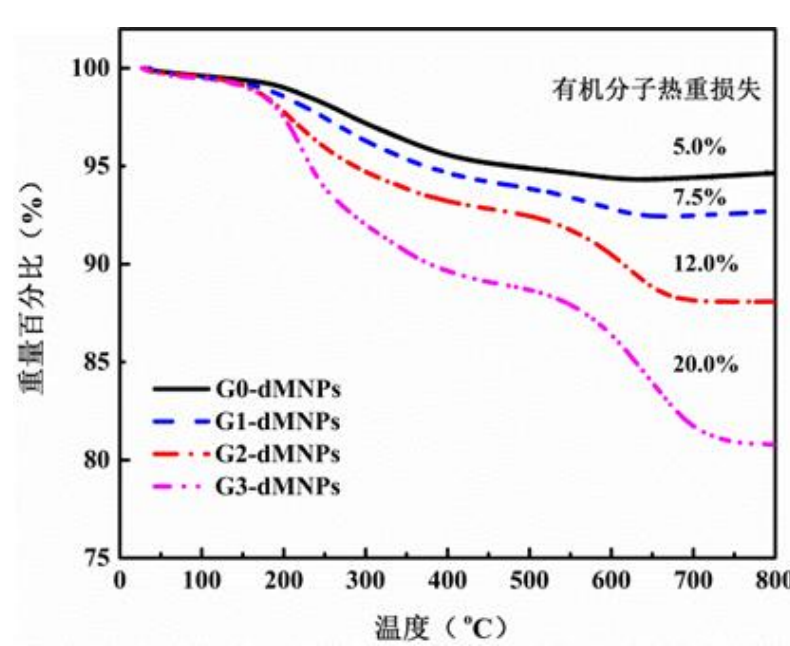


Fig.4 G0-dMNPs的TGA图线

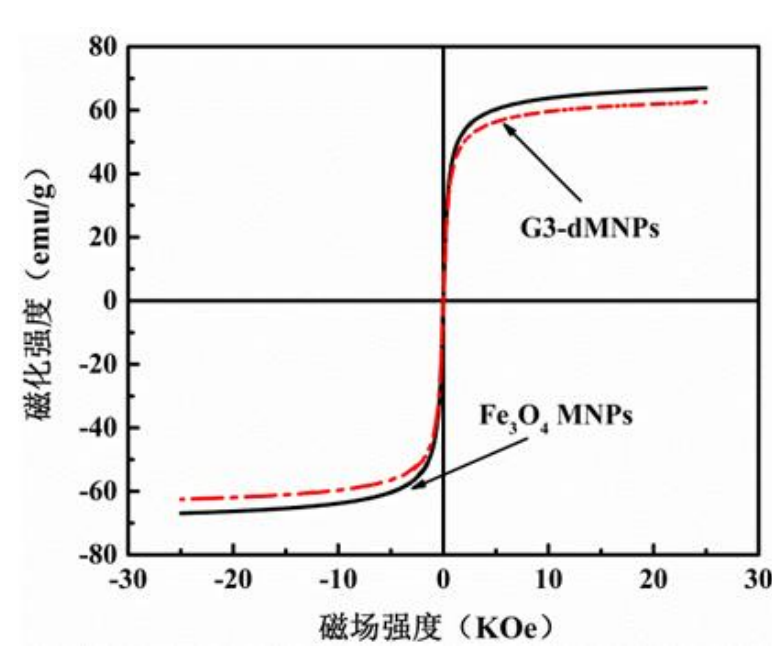


Fig.5 Fe_3O_4 MNPs和G3-dMNPs的磁滞回线

PAMAM分子成功修饰在 Fe_3O_4 表面，且有机物修饰量随修饰代数增加。复合材料表面富含活性基团： CO-NH 和 -NH_2 。

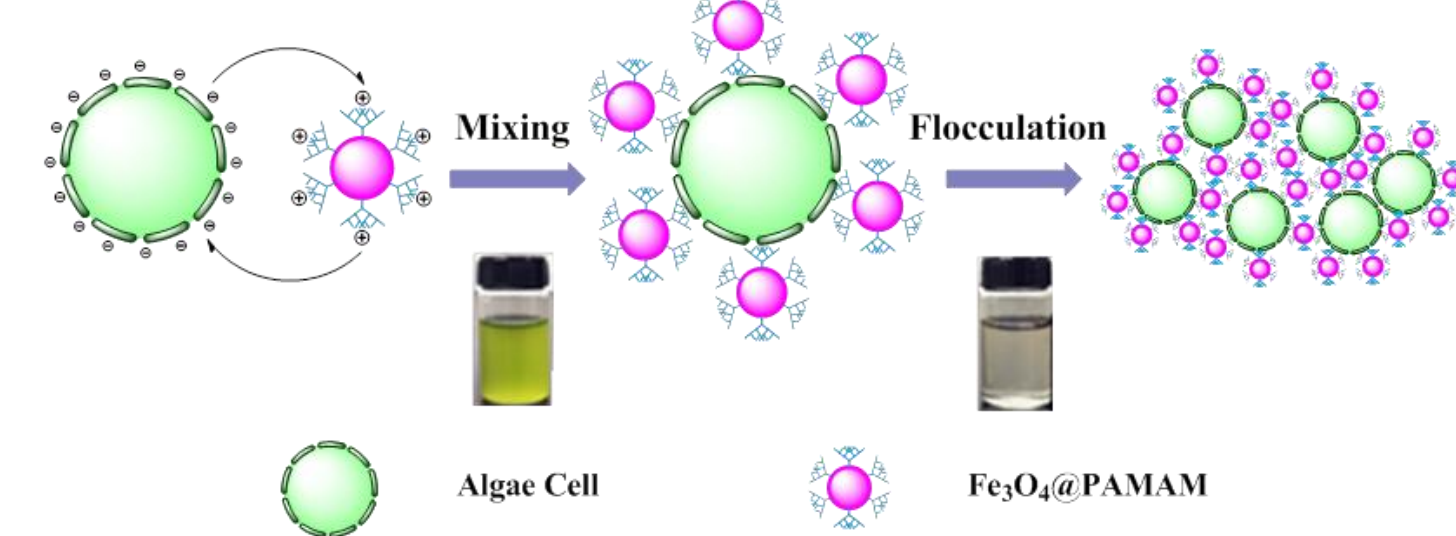


Fig.6 Fe_3O_4 @PAMAM与小球藻HQ吸附过程的宏观模拟图

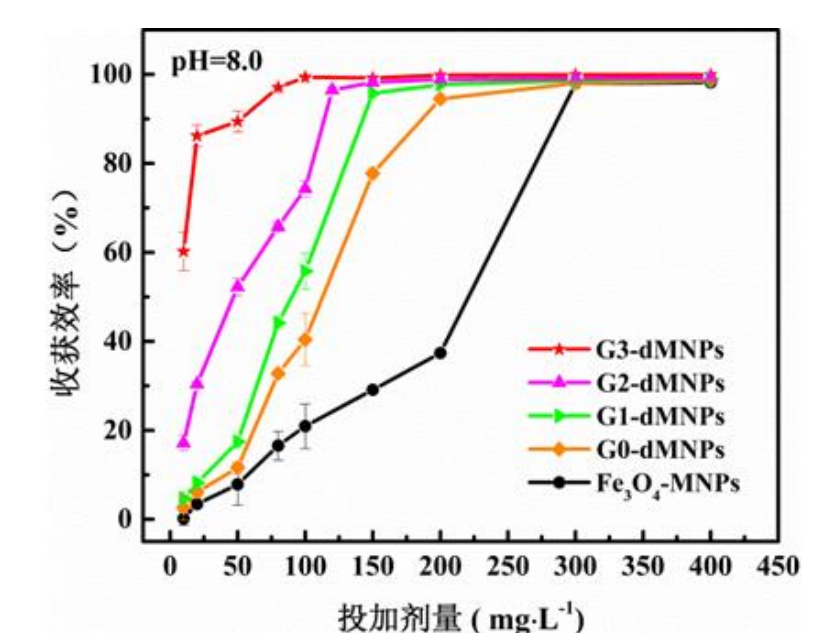


Fig.7 Fe_3O_4 MNPs和G0-dMNPs在pH 8.0时的收获效率随投加剂量变化曲线

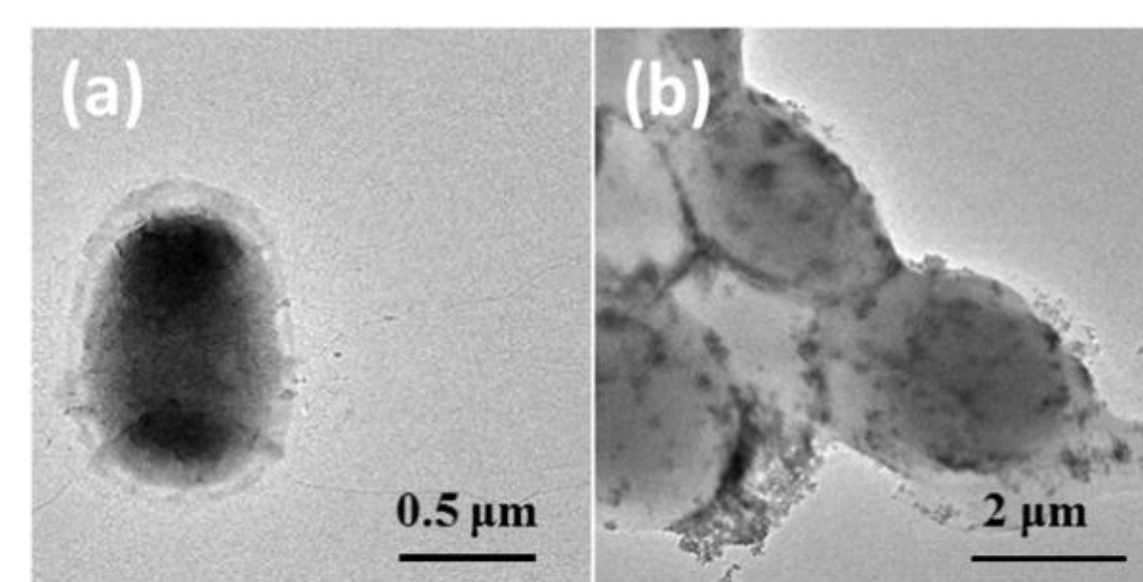


Fig.8 小球藻HQ, (b) 小球藻HQ和G3-dMNPs的吸附絮凝体的TEM照片

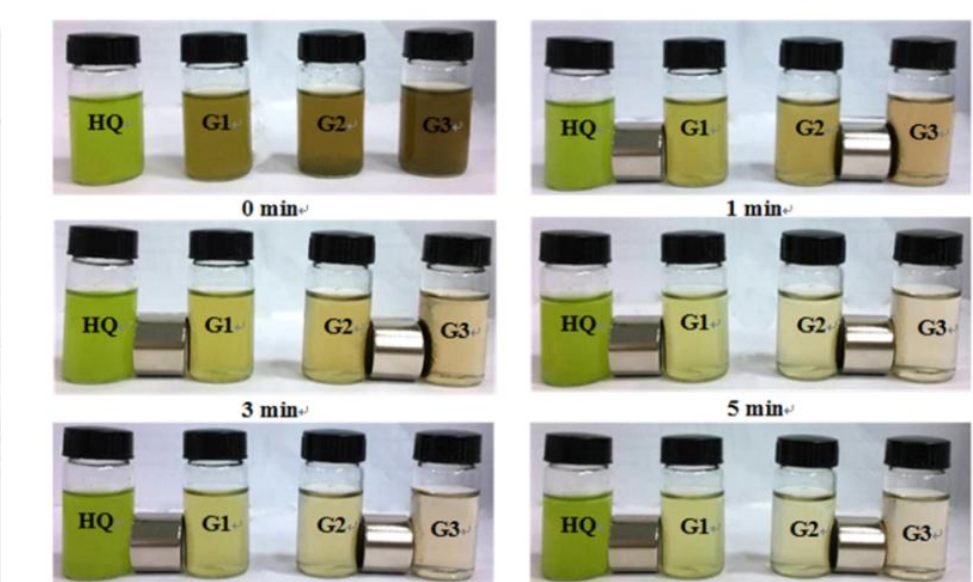


Fig.9 G1~G3-dMNPs对小球藻HQ的实时磁性收获过程

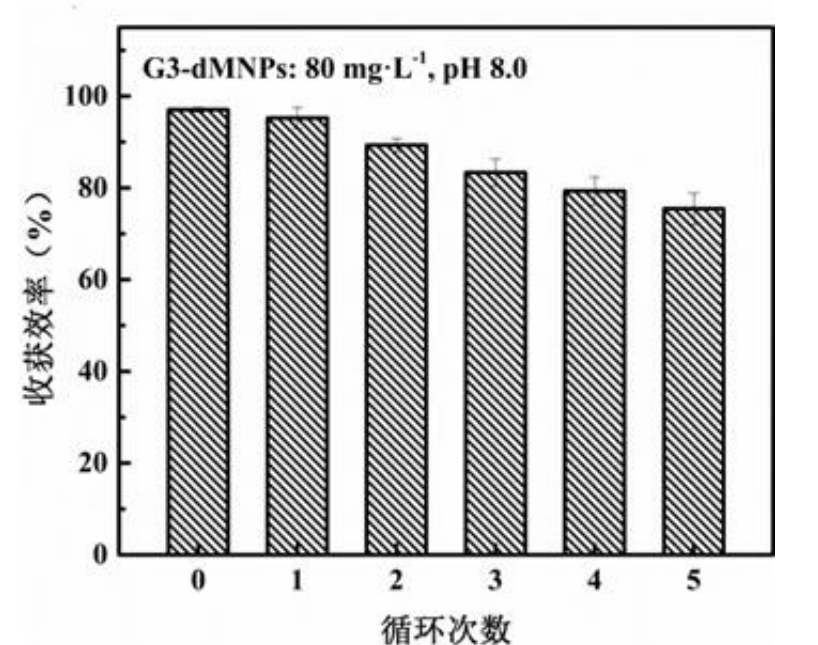


Fig.10再生循环0-5次后G3-dMNPs对小球藻HQ的收获效率

富氨基 Fe_3O_4 @PAMAM复合纳米材料能大幅度提升对小球藻HQ的采收效率。静电作用和高分子絮凝作用是其主要吸附机制。

$\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA对产油藻的采收效能及机理分析

强正电性长链多聚精氨酸修饰的多孔 Fe_3O_4 磁性纳米微球 ($\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA)

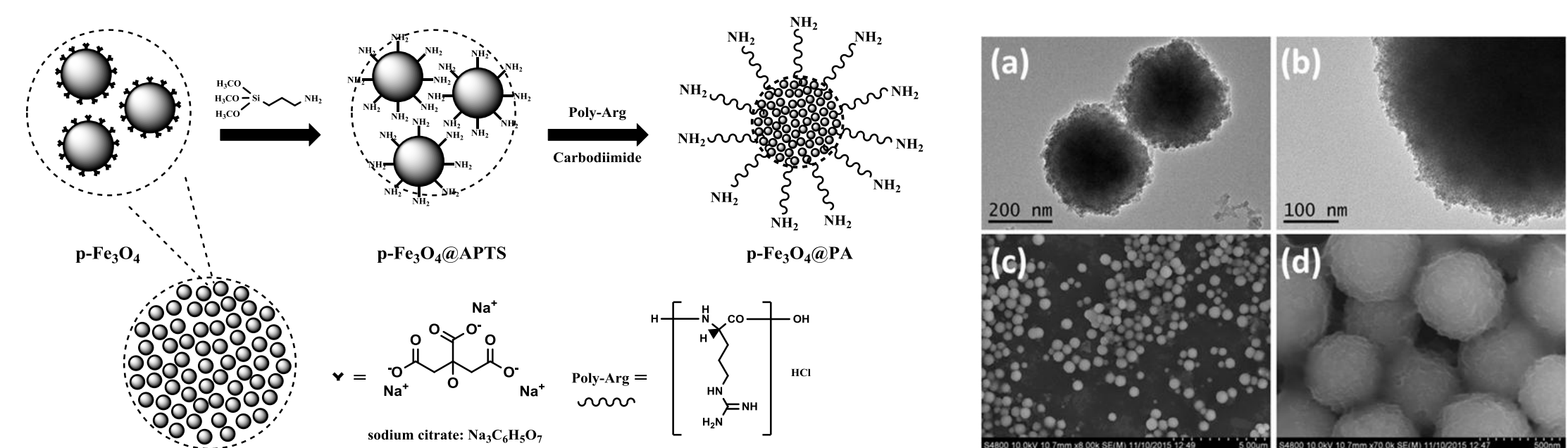


Fig.11 $\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA的修饰示意图

Fig.12 多孔 Fe_3O_4 微球的TEM (a, b)和SEM (c, d) 图像

高度分散的疏松多孔 Fe_3O_4 纳米微球，粒径为100-300 nm。

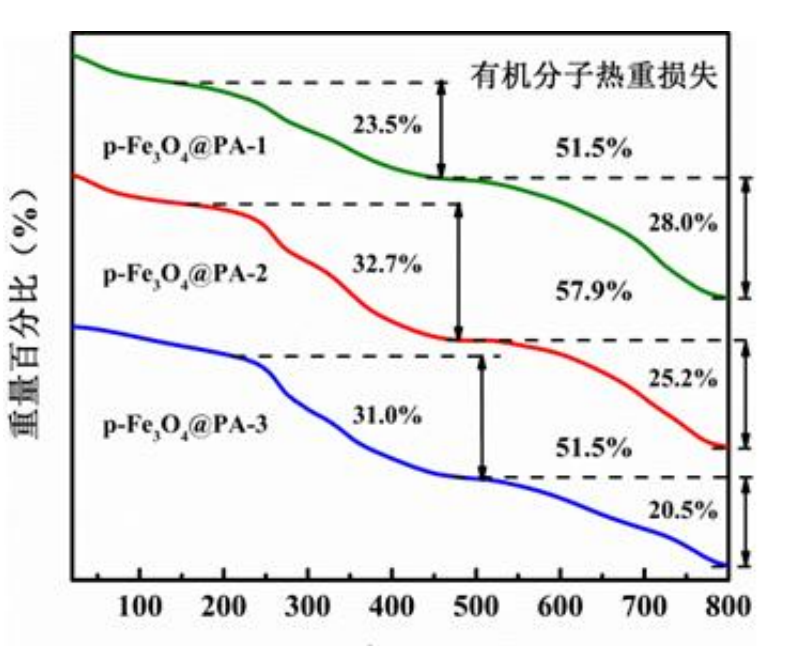


Fig.13 $\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA-1~3的热重曲线

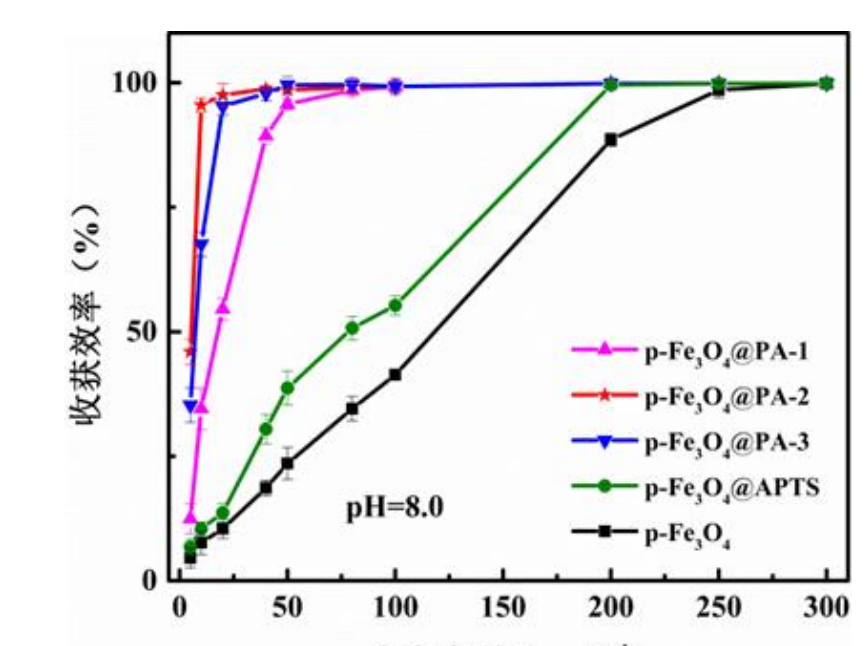


Fig.14 复合材料的收获效率图线, pH 8.0

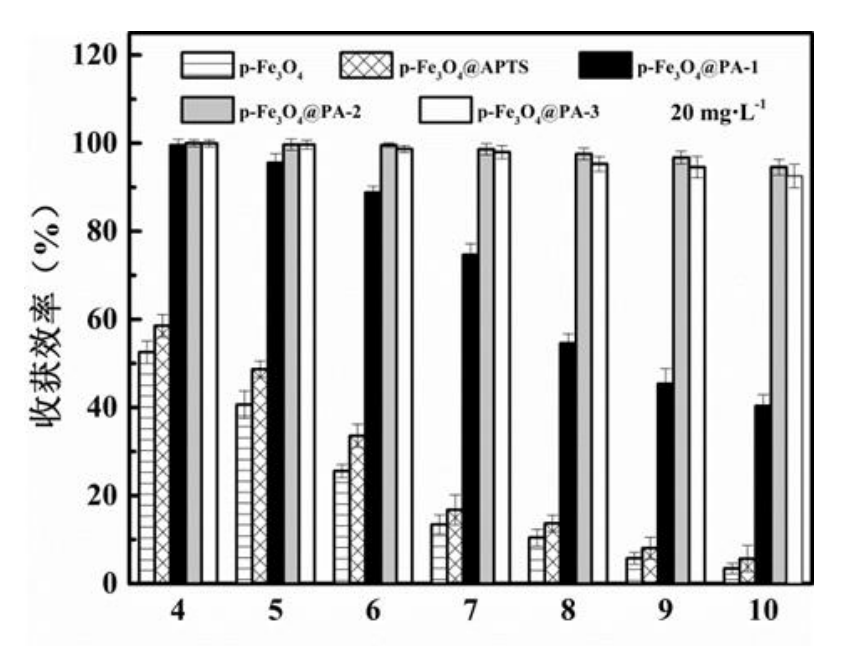


Fig.15 复合材料的收获效率-pH柱状图, 投加剂量为20 mg L^{-1}

$\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA复合纳米材料能够实现对小球藻HQ的高效采收。相当高的表面有机分子密度为吸附提供了丰富的吸附介质和活性基团。

研究结论

1. 本文设计制备的 Fe_3O_4 @PAMAM和 $\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA可高效采收产油藻小球藻HQ。
2. Fe_3O_4 @PAMAM对小球藻HQ的收获效率与其表面PAMAM分子的包覆厚度成正相关性。
3. 多孔 Fe_3O_4 微球表面修饰分子量相对较大的多聚精氨酸能促进对微藻的采收，但过大的分子量反而不利于对微藻的吸附。
4. Fe_3O_4 @PAMAM和 $\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA复合纳米材料表面高分子富含活性基团，使其和藻细胞之间的静电作用，絮凝作用和氢键作用增强。
5. 采用强碱和超声结合的处理方法能有效再生复合材料 Fe_3O_4 @PAMAM和 $\text{p-Fe}_3\text{O}_4$ @PA。

课题来源

- 国家自然科学基金面上项目：面向产油微藻采收的功能化磁性纳米材料的设计、制备及作用机制研究 (No. 51571034)

主要研究成果：

- [1] Wang T., Yang W.L., Hong Y. *, *et al.* Magnetic nanoparticles grafted with amino-rich dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.038.
- [2] Zhang Q., Wang T., Hong Y. * Investigation of initial pH effects on growth of an oleaginous microalgae Chlorella sp. HQ for lipid production and nutrient uptake[J]. Water Science and Technology, 2014, 70(4): 712-719.