

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.06.001

氨基功能化介孔二氧化硅的一步合成及 吸附性能研究

侯清麟, 李 露

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 用一步合成法合成了一种具有较大孔径的介孔二氧化硅材料; 通过透射电镜对样品的结构和性能进行分析; 分析比较了氨基化二氧化硅和普通二氧化硅对铜离子的吸附性能。实验结果表明: 介孔二氧化硅的粒径为 100 nm 左右, 介孔在 10 nm 左右, 介孔排列有序且规整; 介孔材料对铜离子的吸附率比普通纳米二氧化硅高出一倍多。

关键词: 介孔二氧化硅; 吸附性能; 重金属

中图分类号: O647

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2012)06-0001-03

One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Mesoporous Silica and Its Adsorption Performance Study

Hou Qinglin, Li Lu

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : Prepared a larger aperture mesoporous silica materials by means of one step synthesis, analyzed the sample's structure and performance through transmission electron microscope, and compared the copper ion adsorption between aminated silica and ordinary silica. The experimental results show that: mesoporous silica particle diameter is about 100 nm, mesoporous is controlled in 10 nm and mesoporous arranges orderly and regularly; the copper ion adsorption rate of mesoporous materials is twice as much as that of ordinary Nano silica.

Keywords : mesoporous silica; adsorption performance; heavy metal

0 引言

随着城市化进程的不断加快和工业化水平的迅速提高, 大量的有害金属及其化合物随工业和生活废弃物被排放到大气和水体中, 直接威胁着生态环境及人类健康。目前研制高效重金属离子吸附剂是

人们孜孜以求的目标^[1]。

介孔材料因其有比表面积大、孔隙率大、机械稳定性强以及应用性能可随结构控制而呈现连续调变的特点, 使其在分离领域具有广阔的应用前景^[2]。通过引入特定功能组分构建选择性吸附体系是介孔硅材料在重金属废水处理领域的一个重要研究方向^[3-5]。由

收稿日期: 2012-10-13

作者简介: 侯清麟(1956-), 男, 湖南安仁人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事矿物提纯方面的研究,

E-mail: 335660988@qq.com

通信作者: 李 露(1986-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为环保功能材料,

E-mail: 540086542@qq.com

于高度有序介孔二氧化硅具有规整的孔结构等优点,使其在大分子催化、吸附分离以及在化学组制备先进功能材料和光学器件等方面具有较大的潜在应用价值^[6-11]。然而,现在合成氨基化硅烷的主要方法是共组装或者后处理嫁接,这2种途径均存在环节繁多的不利因素,从而制约了规模化生产,因此,寻求高效路线研制氨基化二氧化硅是实际生产应用中待解决的问题之一。

基于前人的工作基础,本试验通过一步合成法,合成氨基功能化介孔二氧化硅,并考察其对铜离子的吸附性能。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

1) 实验仪器: 恒温数显搅拌器 (DF-101S, 湖南凯达科学仪器有限公司), 增力电动搅拌器 (D-840WZ, 江苏恒丰仪器厂), 真空干燥箱 (DP201, 重庆万达仪器有限公司), 比表面和孔径分布测定仪 (Micromeritics ASAP 2010), 透射电子显微镜 (JEOL 2010, 日本JEOL公司, transmission electron microscope, TEM), 等。

2) 试验试剂: 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (PPO-PEO-PPO, P123, 相对分子质量 5 800), 正硅酸四乙酯 (TEOS), 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 均购于 Sigma-Aldrich 试剂公司; 浓盐酸、无水乙醇属于分析纯, 购于株洲化工研究所; 试验用水均为去离子水。

1.2 一步合成方法

在 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 2.67 g P123, 再加入 67 mL 去离子水溶解, 待完全溶解后, 加入 16 mL 浓盐酸, 同时加入 17 mL 去离子水, 用保鲜膜封口, 该混合物在 50 °C 和 180 r/min 下反应 4~6 h, 反应结束后, 溶液呈澄清状态, 加入 5.6 g TEOS, 等待 15 min 后, 再滴加 1.487 g APTES, 此时, 将温度设置为 40 °C, 转速不变, 反应 24 h; 转移溶液至反应釜中, 在 90 °C 恒温下反应 48 h; 将反应液抽滤, 用去离子水洗涤 3 遍, 最后用无水乙醇洗涤一次, 将得到的白色粘稠物放置于索氏提取器中, 萃取 48 h; 再在 80 °C 的真空干燥箱中干燥, 最终得到白色粉末的氨基功能化介孔二氧化硅。

1.3 吸附试验

为了比较一步合成的氨基功能化介孔二氧化硅和普通纳米二氧化硅对铜离子的吸附性能, 将 20 mg 的介孔材料和纳米二氧化硅分别与 20 mL 的硝酸铜溶

液 (铜离子的质量浓度为 100 mg/L) 混合, 室温下搅拌 24 h, 离心, 取出上层清液, 再用原子力吸光光谱仪检测硝酸铜溶液的浓度, 计算吸附率。

2 结果分析

2.1 TEM分析

图 1 是氨基功能化介孔二氧化硅的 TEM 图。从图中可以看出, 大部分氨基功能化介孔二氧化硅的粒径在 100 nm 左右, 和一般的纳米二氧化硅的粒径 (150~200 nm) 相差不大。100 nm 的粒径能为介孔二氧化硅提供更多的介孔空间, 加大孔隙率, 为吸附提供空间位置。因此, 通过一步合成路线可制得具有良好介孔的氨基功能化介孔二氧化硅。

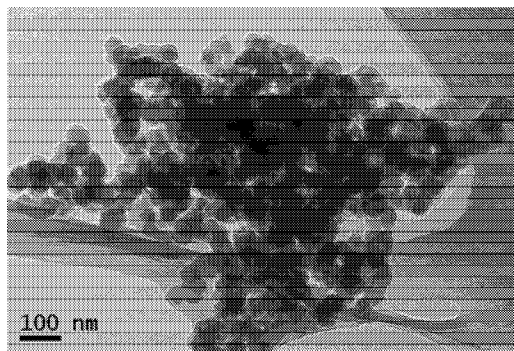


图 1 氨基功能化介孔二氧化硅 TEM 图

Fig. 1 TEM diagram of Amino functionalized mesoporous silica

图 2 是氨基功能化介孔二氧化硅介孔形态的 TEM 图。从图中可以看出, 样品介孔排列规则有序, 孔结构类似于墨水瓶形状, 细胞状的孔与孔之间由一些类似于窗户的结构相连接, 具有很高的规整性, 每个孔的直径约为 10 nm, 孔与孔的间距为 2~3 nm, 这种紧凑、开阔的三维介孔结构为材料吸附物质提供了良好的条件, 使其可以吸附更多的物质, 特别是在吸附重金属方面将会有较大的应用价值。

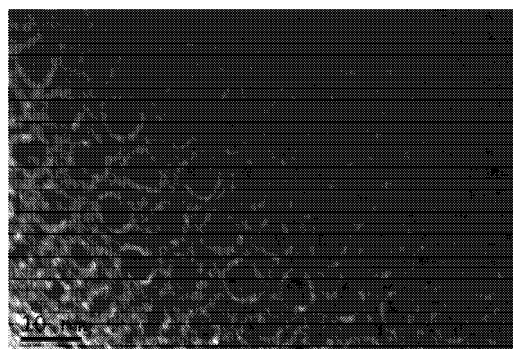


图 2 氨基功能化介孔二氧化硅介孔形态的 TEM 图

Fig. 2 TEM diagram of aminated silica mesoporous morphology

样品的比表面积经测得为 $107.307 \text{ m}^2/\text{g}$, 即合成的氨基功能化介孔二氧化硅的比表面积较大。从图 2 也能看出, 氨基功能化介孔二氧化硅有很多小孔, 这与样品比表面积检测数据相符。较大的比表面积说明了介孔材料的孔较多, 孔径较小, 这样可为吸附物质提供更多的吸附空间。氨基接枝在介孔材料的内壁上, 使氨基和重金属能很好地接触, 有利于氨基吸附重金属, 而且较大的比表面积能让更多的氨基基团暴露在介孔孔道中, 有利于提高氨基功能化介孔二氧化硅的吸附性能。

2.2 2 种材料对铜离子的吸附分析

为了研究氨基功能化介孔二氧化硅材料对金属离子的吸附性能, 本文以对铜离子的吸附作为探针, 考察了氨基功能化介孔二氧化硅和普通二氧化硅对铜离子的选择吸附效果。氨基功能化介孔二氧化硅和普通二氧化硅各取 20 mg , 分别放入质量浓度为 100 mg/L 的硝酸铜溶液中, 检测其对铜离子的吸附情况, 2 种材料对铜离子的吸附性能见表 1。

表 1 2 种材料对铜离子的吸附性能对比表

Table 1 The contrast table of 2 kinds of materials on copper ion adsorption performance

材料	Cu^{2+} 的质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		吸附率 / %
	初始质量浓度	最终质量浓度	
氨基功能化介孔二氧化硅	100	64	36
普通纳米二氧化硅	100	85	15

从表 1 可以看出, 质量相同的 2 种材料分别放入质量浓度相同的铜离子溶液中, 氨基功能化介孔二氧化硅对铜离子的吸附率是 36%, 纳米二氧化硅是 15%, 这说明加了氨基后, 二氧化硅对铜离子的吸附能力提高了一倍多。这可能是因为一步合成的氨基功能化介孔二氧化硅的介孔较多且规整, 特殊的三维孔结构便于铜离子的进入, 使铜离子可以充分地接触孔道表面的氨基基团。因此, 氨基功能化介孔二氧化硅的吸附性能比普通二氧化硅 (比表面积为 $87.209 \text{ m}^2/\text{g}$) 好。此结果证明, 比表面积对介孔材料吸附性能的影响较大, 比表面积越大, 单位质量所能吸附的重金属越多, 吸附性能越好; 而氨基在高比表面积的材料中, 能接触更多的重金属, 也是吸附性能提高的原因之一。

3 结论

1) 采用 P123 作为模板, 一步合成氨基功能化介孔二氧化硅, 其具有良好的介孔。表征结果表明, 二

氧化硅粒径为 100 nm , 介孔为 10 nm , 且介孔较规整、有序, 比表面积 ($107.307 \text{ m}^2/\text{g}$) 较大。开阔的三维孔道可以使铜离子更容易进入孔洞, 可充分地与氨基功能团发生螯合作用, 物理吸附和化学吸附的结合较大地提高了材料的吸附能力。

2) 吸附实验结果表明, 氨基功能化介孔二氧化硅对铜离子有良好的吸附性能, 吸附率达到 36%, 是普通纳米二氧化硅的 2 倍多, 初步说明氨基化介孔二氧化硅可作为重金属离子的吸附剂。

近年来, 接枝氨基和甲基的材料在超低浓度染料和有机废水处理领域的吸附应用进行了研究。因此, 若想扩大氨基功能化介孔二氧化硅在吸附领域的应用, 扩大材料的比表面积和有效氨基的含量是未来的一个研究方向。

参考文献:

- [1] 吴胜举, 李风亭, 张冰如. 介孔吸附剂在水处理中的应用研究进展[J]. 工业污水处理, 2010, 30(4): 1-3.
Wu Shengju, Li Fengting, Zhang Bingru. Research Progress in the Application of Mesoporous Adsorbent to the Field of Water Treatment[J]. Industrial Wastewater Treatment, 2010, 30(4): 1-3.
- [2] 袁金芳, 李健生, 顾娟, 等. 氨基功能化短孔道有序介孔材料 $\text{H}_2\text{N-Zr-Ce-SBA-15}$ 的合成及吸附性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(6): 1711-1716.
Yuan Jinfang, Li Jiansheng, Gu Juan, et al. Synthesis and Adsorption Properties of Amino-Functionalized $\text{H}_2\text{N-Zr-Ce-SBA-15}$ Mesoporous Materials with Short Mesochannels[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(6): 1711-1716.
- [3] Fu Fenglian, Wang Qi. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [4] Burke Aoife M, Hanrahan John P, Healy David A, et al. Large Pore Bi-Functionalised Mesoporous Silica for Metal Ion Pollution Treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 229-234.
- [5] 晋春, 马静红, 范彬彬, 等. MCM-41 介孔分子筛共价键联钴酞菁的制备, 表征及性质[J]. 无机化学学报, 2005, 21(12): 1838-1842.
Jin Chun, Ma Jinghong, Fan Binbin, et al. Preparation, Characterization and Properties of Cobalt Phthalocyanine Covalent Bonded to MCM-41[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(12): 1838-1842.
- [6] 郭卓, 朱广山, 辛明红, 等. 不同孔径的介孔碳分子筛对 VB12 的吸附性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 9-12.

(下转第 12 页)