

氨基功能化介孔吸附剂的一步合成及其重金属吸附性能

翟尚儒 李明慧 寇自农 安庆大* 翟 滨 宋 宇

(大连工业大学化工与材料学院, 大连 116034)

摘要: 以聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)、正硅酸乙酯(TEOS)和氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)作为反应前驱体,在无需传统结构导向剂的溶胶-凝胶体系中制备了介孔结构发达的氨基功能化凝胶吸附剂,并采用元素分析、固体核磁共振、傅里叶红外光谱、低温氮气吸附/脱附、透射电镜和热重分析等手段对产物结构性能进行了表征。氮气吸附和透射电镜测试结果证实,氨基功能化介孔凝胶吸附剂具有典型三维“蠕虫状”孔道排布,孔径分布集中,且比表面积和孔体积随氨基引入量变化可在 $615\sim 850\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.83\sim 1.19\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内变化。元素分析,固体核磁共振,红外光谱和热重分析结果表明:氨基功能组分已被有效地引入介孔凝胶材料的网络结构体系。金属吸附实验表明:氨基功能化介孔凝胶吸附剂对重金属 Pb^{2+} 具有选择吸附特性,吸附量并随反应原料中 APTMS 含量提高呈现出相应增加趋势。

关键词: 多孔氧化硅; 溶胶-凝胶法; 吸附剂; 氨基功能团; 重金属

中图分类号: O614.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)07-1271-06

One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Mesoporous Adsorbents for Selective Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution

ZHAI Shang-Ru LI Ming-Hui KOU Zi-Nong AN Qing-Da* ZHAI Bin SONG Yu

(Faculty of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: Mesoporous amino-functionalized adsorbents with developed frameworks were facilely synthesized using polymeric polymethylhydrosiloxane (PMHS), tetraethylorthosilicate (TEOS) and aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS) as co-precursors via a one-step sol-gel method in absence of traditional structure-directing agents. The as-prepared materials were characterized by elemental analysis, solid state NMR, FTIR, N_2 -adsorption-desorption, TEM and TGA. The N_2 -sorption and TEM results indicate that the resulting samples with APTMS in the framework are in three-dimensional wormhole-like pore structures with narrow pore size distribution and the specific surface area and pore volume could be tuned in the range of $615\sim 850\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.83\sim 1.19\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In addition, the results from elemental analysis, MAS NMR, FTIR and TGA results reveal that a certain amount of amino moieties have been effectively introduced into the mesostructured samples via co-condensation of siliceous species. The adsorption toward metal ions implies that the amino-functionalized mesostructures show favorable affinity to Pb^{2+} ions under simulated conditions and the adsorption amount of Pb^{2+} increases with increasing of the APTMS amount in the adsorbents.

Key words: porous silica; sol-gel method; adsorbents; amino groups; heavy metal

随着城市化进程的不断加快和工业化水平的迅速发展,大量有害金属及其化合物随工业和生活废

弃物被排放入大气和水体中,直接威胁着生态环境及人类健康。目前,治理有害金属污染、净化水质的

收稿日期:2011-01-13。收修改稿日期:2011-04-12。

辽宁省自然科学基金(No.2010401),辽宁省高校优秀人才支持计划(201005)和大连市科学技术基金(2010J21DW021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: anqingda@dlpu.edu.cn

方法很多,其中,吸附法以其操作简单和实用有效的特点而备受关注,因此研制高效重金属离子吸附剂是人们孜孜以求的目标^[1]。

介孔氧化硅凝胶材料因具有比表面积高、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/富集领域具有广阔的应用前景^[2]。目前主流吸附剂仍然是活性炭,但其无选择性且吸附容量较低、再生困难。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]。Burke等^[4]采用表面同时键合氨基和巯基的介孔硅吸附剂可有效去除水体中的重金属离子。然而,无论是采用共同组装或者后处理嫁接途径,目前介孔硅吸附剂的制备过程均存在环节繁多的不利因素,从而给规模化应用带来瓶颈难题,因此,寻求高效路线研制介孔硅吸附剂是其应用过程中有待解决的问题之一。

基于前期研究基础^[6-7],本工作采用 3 种常见硅烷化合物(氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)和正硅酸乙酯(TEOS)单体及线型聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)共同作为反应组分,通过溶胶-凝胶途径一步合成了氨基功能化的介孔硅凝胶材料,研究体系利用 PMHS 同时起到部分硅源和“结构导向剂”的双重作用,避免了传统合成路线中相对繁琐的制备环节。采用多种手段对产物进行了表征并考察其对重金属离子的选择吸附性能。吸附结果表明其对 Pb^{2+} 离子有良好的选择吸附能力。

1 实验部分

1.1 试剂

氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS, 纯度 98%, Sigma-Aldrich 化学试剂公司);正硅酸乙酯(TEOS, A. R., 天津科密欧化学试剂有限公司);聚甲基含氢硅氧烷(PMHS, 分子量 2 000~4 000, A. R., 中国阿拉丁-上海晶纯化学试剂公司);无水乙醇(A. R., 天津市科密欧化学试剂有限公司);氢氧化钠(A. R., 天津市科密欧化学试剂有限公司);硝酸铜、硝酸铅、硝酸镉、硝酸锌、硝酸镍(A. R., 天津市化学试剂厂);去离子水(自制)。

1.2 氨基化介孔吸附剂的制备

典型制备过程:将 0.08 g NaOH(催化剂)溶于含 70 mL 无水乙醇的三角瓶中,随后滴加 0.6 mL PMHS、2.6 mL APTMS 和 6.7 mL TEOS, 室温搅拌

24 h 充分混合有机硅前驱物并促使乙氧基取代线型聚合物 PMHS 中的活泼氢原子^[10];随后加入 2 mL 去离子水,继续搅拌 3 h 并于室温静置老化 48 h 后得到弹性胶状体;所得湿凝胶经过 80℃处理 24 h 可直接得到透明玻璃状固体;经研磨成粉状后,用去离子水洗涤 3 次,80℃干燥后待用。制备过程中,调节 APTMS 与 TEOS 的物质的量的比例可方便制得不同氨基含量的介孔凝胶吸附剂,对应 APTMS/TEOS 物质的量的比例为 0, 1/10, 1/6, 1/4 和 1/2 时所得产物分别记为 AX-0, AX-1, AX-2, AX-3 和 AX-4。

1.3 吸附实验

首先,为比较凝胶吸附剂对不同金属离子的吸附性能,将 0.1 g 凝胶材料 AX-2 与 50 mL 离子浓度为 100.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铜、硝酸铅、硝酸镉、硝酸锌和硝酸镍溶液混合,室温下搅拌 12 h,离心,上层清液取出用原子吸收光谱仪检测剩余金属离子浓度,计算重金属离子的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和去除率。

此外,为重点考察不同氨基含量介孔凝胶材料对 Pb^{2+} 的吸附作用,我们对 AX-1, AX-2, AX-3 和 AX-4 进行了对比吸附试验。称取 0.1 g 固体粉末与 50 mL 离子浓度为 200.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铅溶液混合并搅拌 12 h,离心分离,上层清液取出进行原子吸收光谱分析。

1.4 仪器表征

利用傅里叶红外光谱仪(DIGILAB FTS-25PC)分析凝胶样品的有机组分。采用核磁共振仪(Bruker AVANCE III 400 WB)表征网络骨架化学组成,²⁹Si 谱图共振频率为 100.6 MHz。使用 TriStar 3000 型物理吸附仪来考察样品的孔道结构特征,样品测定前均在 180℃下真空预处理 12 h,氮气为吸附质,-196℃下进行吸附。利用热分析仪(WCT-2)考察样品的热稳定性,氮气气氛,测试温度区间为 0~700℃,升温速率为 10℃·min⁻¹。N 元素含量测定在 Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司)上进行,氧化炉温度为 1 150℃,还原炉温度为 850℃。吸附实验中金属离子的浓度则采用原子吸收光谱仪(HITACHI 180-80)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 氮气吸附和 TEM 分析

前期研究表明,基于 PMHS 线性分子链携带活性-SiH 键和疏水-CH₃ 基团的“两性结构”特性,通过

一步合成路线可制得具有典型介孔特征的凝胶材料^[6-7]。图 1 为用不同数量 APTMS 的反应原料所合成氨基介孔凝胶材料的氮气吸附/脱附等温线和孔径分布曲线,从等温线可以看出,合成材料在相对压力区间 0.5~0.9 之间有明显的吸附突跃,而此突跃源于多层吸附后介孔中的毛细凝聚现象^[8],说明相应材料均具有发达的介孔结构。同时据图 1 可知,随着反应原料中 APTMS 含量增加,吸附曲线回滞环形状未呈现明显变化,但其位置依次负移至较低相对压力区间,表明样品孔径逐渐变小,与孔径分布曲线一致(见图 1b);说明氨基进入孔道内,产生位阻效应,使得比表面积和孔容逐渐减小。所有介孔凝胶材料的平均孔径、BET 比表面积、孔容和 N 元素分析等结果见表 1。随合成体系中 APTMS 的含量变化,样品结构性能呈现规律性变动,比表面积、孔径分布和孔容可分别在 615~850 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、4.9~6.6 nm 和 0.83~1.19 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内调变。

相比直接合成中氨基引入量限于 0.20(APTES/(APTES+TEOS))的氨基功能化 SBA-15^[7],即使对于 APTMS/TEOS 物质的量的比为 1/2 的 AX-4 而言,仍

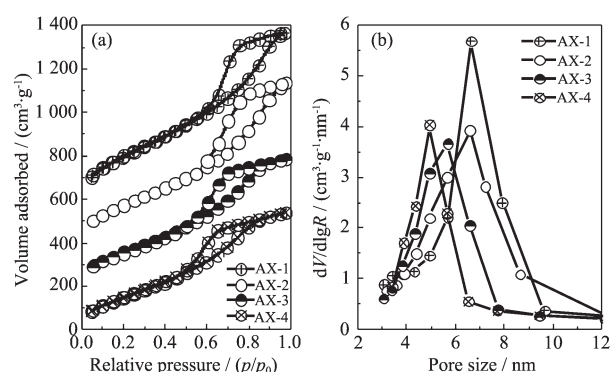


图 1 不同氨基含量介孔吸附剂的 N_2 吸附/脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig.1 N_2 sorption isotherms and pore size distribution for amino-functionalized adsorbents with different amino group loadings

然呈现孔径分布范围窄的结构特点,这可能与 PMHS 参与路线制得样品具有的典型无序孔道结构(worm-like)有关。如图 2 中 AX-4 的 TEM 图像所示,虽然代表样品呈现类似 MSU-n 的 3D 无序孔道排布,但其孔隙率分布集中,与 N_2 -吸附/脱附等温线分析结果吻合。

表 1 氨基改性介孔材料的性能参数

Table 1 Properties for amino-functionalized mesoporous materials with different amino group loadings

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm	N content / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
AX-1	850	1.19	6.6	1.25
AX-2	708	1.14	6.6	1.76
AX-3	640	0.91	5.7	2.84
AX-4	615	0.83	4.9	5.38

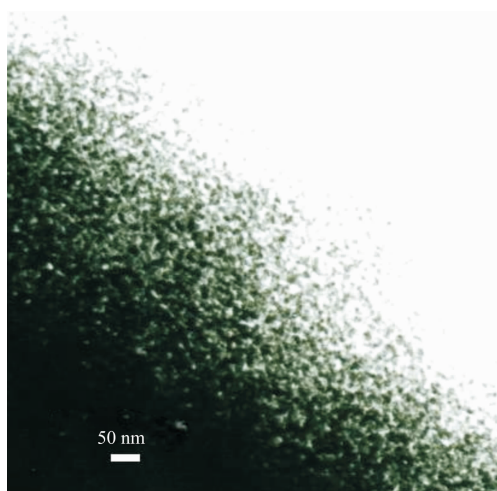


图 2 氨基介孔凝胶吸附剂的 TEM 图

Fig.2 TEM image of a typical amino-functionalized sample

2.2 红外光谱和核磁分析

通过红外测试考察凝胶材料改性前后的特性,从而表征氨基组分的存在状况。图 3 显示的是氨基改性样品 AX-3 和未引入氨基凝胶材料的红外光谱图。从图中可以看出,样品在 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 均有一个强吸收峰,对应于骨架中 Si-O-Si 的伸缩振动^[9]; $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 为吸附水峰,表明凝胶材料表面含有一定数量的羟基;对于未改性样品的谱线 a,其在 $1\,407$ 和 $2\,978\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰可分别归于 Si-CH₃ 不对称伸缩振动和 -CH₃ 的振动峰,证实 PMHS 携带的甲基基团通过硅物种溶胶-凝胶反应被引入网络骨架中^[7,10]。相比而言,改性样品谱线 b 出现了新的吸收峰, $1\,477\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 -NH 的特征峰,而 -NH₂ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰出现在 $3\,000\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处,与 SiO₂ 表面羟基的伸缩振动吸收峰

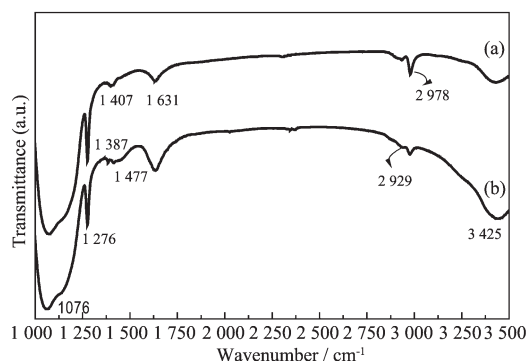


图 3 未改性 AX-0(a)和氨基改性材料 AX-3(b)的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra for samples without (a) and with (b) amino functional groups

重叠^[2]。此外,由于极性 NH_2 基团的引入,谱线 b 在 $1\,631$ 和 $3\,425\text{ cm}^{-1}$ 附近呈现更强的吸附水峰,说明样品的亲水性随着 APTMS 的引入变得更高。结合表 1 中的 N 元素分析结果,证明 APTMS 的氨丙基三乙氧基硅烷已通过共同组装路线实现了氨基功能化效果。

氨基功能化材料 AX-3 的 ^{29}Si MAS NMR 图谱如图 4 所示,在 δ 为 -60 和 -68 ppm 处分别为 T^2 和 T^3 键合态硅 [$\text{T}^n=\text{RSi}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{3-n}$, $\text{R}=\text{CH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$], -100 和 -110 ppm 处分别为 Q^3 和 Q^4 键合态硅 [$\text{Q}^n=\text{Si}$

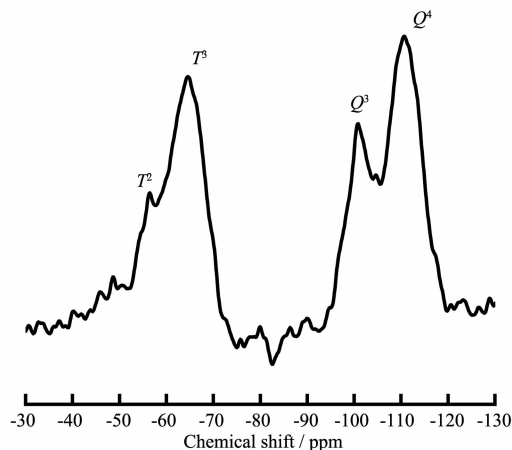


图 4 氨基介孔材料 AX-3 的 ^{29}Si MAS NMR 谱图

Fig.4 Solid state ^{29}Si MAS NMR spectrum for a typical amino-functionalized sample

$(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}]$,表明 APTMS、TEOS 和 PMHS 有机硅前驱体通过共同缩聚已形成聚合度较高的杂化网络骨架^[7,10],进一步证实 APTMS 中氨丙基已引入到多孔凝胶材料的网络结构中。

2.3 TGA-DTG 分析

图 5 是未改性 AX-1 和氨基改性材料 AX-3 的热分析结果。由 TGA-DTG 曲线可知,二者在考察区间均出现连续失重现象,其中低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的热损失为物理吸附水的脱除,而从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 起开始出现的失重可归结为氨丙基和甲基的热分解损失,因此在 N_2 保护时,氨基改性介孔凝胶材料可以在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下稳定存在。

显然,红外光谱,热失重,固体核磁以及氮气吸附等均说明氨基功能团成功进入材料网络骨架,且保持较高的比表面积和孔容,这对材料的吸附性能是相当重要的。

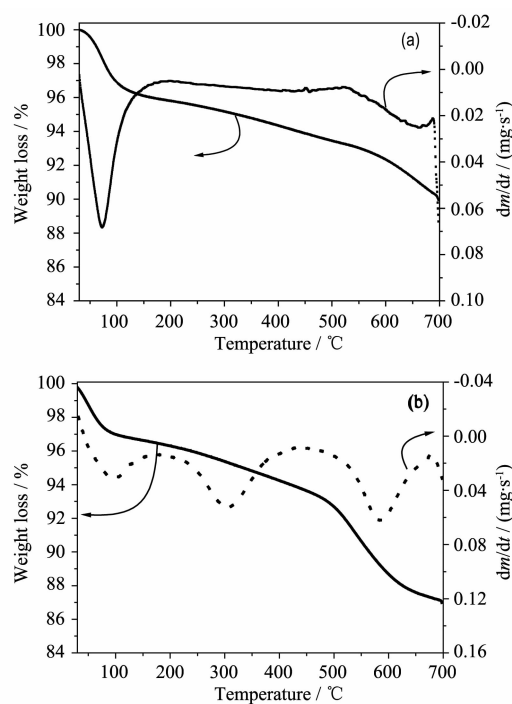


图 5 未改性 AX-0(a)和氨基改性凝胶材料 AX-3(b)的 TGA-DTG 曲线

Fig.5 TGA-DTG curves for samples of AX-0 (a) and AX-3 (b)

表 2 AX-2 对不同金属离子的吸附性能比较

Table 2 Adsorption capacity for AX-2 toward different metal ions

Metal ion	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
Adsorption amount / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	31.9	42.5	27.6	21.2	15.4
Removal percentage / %	67.8	78.5	53.3	41.9	30.2

2.4 氨基改性介孔材料的吸附性能

为了研究氨基功能化凝胶材料对金属离子的吸附性能,以对常见有害重金属离子如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附作为探针反应,考察了凝胶材料 AX-2 对不同金属离子的选择吸附效果(见表2)。从表2可见,在同样初始浓度($100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的情况下,氨基功能化凝胶材料 AX-2 对水体中几种重金属离子的平衡吸附量大小顺序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。此结果表明,氨基功能化介孔凝胶材料对金属 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 离子具有优先选择吸附特性。该实验结果与 Aguado 等^[11]报道的氨基改性介孔氧化硅的吸附性能研究结论相吻合(初始质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂的投加质量浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

为了考察介孔凝胶材料中氨基组分的利用效率,采用 Pb^{2+} 离子作为吸附探针对不同氨基含量凝胶材料的吸附性能进行了比较研究。由图6可以看到,在初始质量浓度为 $200.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,未改性材料 AX-0 几乎没有吸附性能,而氨基改性材料 AX-1、AX-2、AX-3 和 AX-4 均表现出选择吸附性能,说明材料中氨基基团可与铅离子发生螯合反应,所以能选择移除大量 Pb^{2+} 离子。

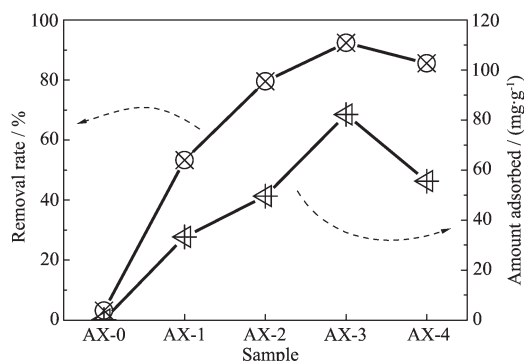


图6 不同氨基含量凝胶材料对重金属 Pb^{2+} 的吸附量和去除率

Fig.6 Adsorption capacity and removal rate toward Pb^{2+} for amino-functionalized sample with different amino group loadings

然而,随着材料中氨基含量增加,氨基功能团的吸附效率或可接近性存在差异。由图6可以看到,随 APTMS/TEOS 物质的量的比值介于 $1/10 \sim 1/4$ 范围,即对应 AX-1、AX-2 和 AX-3,材料对 Pb^{2+} 的吸附性能依次显著增加,在扩散主导的吸附过程中绝大部分氨基可与金属离子发生螯合反应,所以吸附量和去除率随氨基含量增加而显著升高。而随 APTMS/TEOS 物质的量的比值进一步增加,所得材料 AX-4

的吸附性能反而降低,这可能与氨基含量高造成孔径和孔容均比较小,且孔洞口的 APTMS 与 Pb^{2+} 发生螯合形成“刚性”基团封堵部分孔道,妨碍了 Pb^{2+} 离子进入孔道内部。因此,氨基功能团的可接近性是在扩散-吸附过程中影响吸附性能的重要因素。该结论与 Wei 等^[12]关于氨基改性 SBA-15 对金属 Ni^{2+} 的吸附性能结果是一致的。

吸附实验说明,要想扩大孔道型凝胶材料在吸附领域的应用,同时具备选择吸附特性和高效合成路线的协同作用才能充分发挥其应用潜能。基于研究路线所得氨基改性介孔凝胶材料具有合成过程简单和界面特性突出的特点,结合氨基和甲基赋予的双重特性,考察其在超低浓度染料/有机废水处理领域的吸附应用正在进行中。

3 结 论

(1) 采用 PMHS、APTMS 和 TEOS 作为反应组分,通过一步法合成了氨基功能化介孔凝胶材料。表征结果表明,三元前驱体通过共同缩聚形成了蠕虫状孔道排列的网络骨架,且具有较高的比表面积和孔体积。

(2) 氨基功能化凝胶材料的三维 worm-like 孔道结构可使金属离子接近氨基有机组分发生螯合配位作用,选择性移除体系中的 Pb^{2+} 离子;优化条件下, Pb^{2+} 离子去除率达 80% 以上,初步说明氨基功能化凝胶材料可作为重金属离子的选择吸附剂。

参考文献:

- [1] WU Sheng-Ju(吴胜举), LI Feng-Ting(李凤亭), ZHANG Bing-Ru(张冰如). *Industrial Water Treatment (Gongyeshui Chuli)*, **2010**,**30**(4):1-8
- [2] YUAN Jin-Fang(袁金芳), LI Jian-Sheng(李健生), GU Juan(顾娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(6):1711-1716
- [3] Fu F L, Wang Q. *J. Environ. Management*, **2011**,**92**(3):407-408
- [4] Burke A M, Hanrahan J P, Healy D A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**164**(1):229-234
- [5] Salah A I, Christine M D, Colm M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**185**(2/3):898-904
- [6] Yang D J, Xu Y, Zhai S R, et al. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**(8): 1138-1139
- [7] ZHAI Shang-Ru(翟尚儒), WU He-Juan(武贺娟), AN Qing-

- Da(安庆大), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2010**,**38**(12):2335-2339
- [8] HAO Shi-You(郝仕油), XIAO Qiang(肖强), ZHONG Yi-Jun(钟依均), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(6):982-988
- [9] YANG Na(杨娜), ZHU Shen-Min(朱申敏), ZHANG Di(张荻). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1627-1630
- [10] Yoshitake H. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:537-4550
- [11] Aguado J, Arsuaga J M, Arencibia A, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**163**(1):231-221
- [12] WEI Qi(韦奇), ZHONG Zhen-Xing(钟振兴), NIE Zuo-Ren(聂祚仁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):130-137