



NH₂-SBA-15 介孔分子筛制备及其吸附重金属离子性能

张丹, 李君华*

辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州 121001

* 联系人, E-mail: lijunhua0521@163.com

2012-06-10 收稿, 2012-08-24 接受

摘要 利用甲苯二异氰酸酯(TDI)作桥连分子制备氨基官能化介孔 SBA-15 分子筛. 首先, SBA-15 表面的 Si-OH 与 TDI 分子中的一个-NCO 基反应, 然后, TDI 分子中另一端未参与反应的-NCO 基与乙二胺分子中的一个-NH₂ 基反应, 通过上述两步反应, -NH₂ 被成功嫁接到介孔 SBA-15 分子筛表面. X 射线粉末衍射仪(XRD)、N₂ 吸脱附、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 ²⁹Si MAS NMR 表征结果表明, -NH₂ 被成功引入到 SBA-15 分子筛表面, 且材料具有高氨基官能化和良好的介孔结构. 由于金属离子与所嫁接氨基间的络合作用, NH₂-SBA-15 介孔分子筛对水溶液中的 Pb²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Ag⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附率分别为 99.9%, 99.7%, 99.8%, 99.5% 和 99.9%.

关键词

SBA-15
表面官能化
氨基
重金属
吸附

有机官能化介孔分子筛具有良好的结构稳定性、高比表面积、大的有序孔道和较窄的孔分布, 在催化、吸附和分离中得到广泛应用. 氨基官能化的介孔硅基分子筛由于具有独特的结构特性和碱性而备受关注, 被应用于吸附重金属离子^[1]、蛋白质分离^[2]、固载酶^[3]、药物缓释^[4]和催化^[5,6]. 这种氨基改性的硅基介孔材料通常由共水解法^[7-11]和后嫁接法^[12-15]制备. 在共水解法中, 正硅酸乙酯(TEOS)和氨基硅氧烷共水解缩聚制备氨基改性的介孔分子筛, 此方法的优点是氨基能够很容易地引入到介孔分子筛的骨架中, 但是所得介孔分子筛的孔道有序性遭到破坏, 这是由于 TEOS 和氨基硅氧烷的水解速率不匹配和氨基硅氧烷中氨基链干扰硅源与表面活性剂间的自组装所导致的^[16]. 为了解决这个问题, 研究人员^[7,17]在加入氨丙基三乙氧基硅烷前对 TEOS 进行预水解, 制备了介孔有序的氨基官能化 SBA-15.

尽管共水解法制备氨基官能化介孔分子筛取得了很大进步, 但是后嫁接法中, 合成介孔分子筛和官能化分两步进行, 可以对孔道尺寸和介孔有序性有效调控. 因此, 后嫁接法能够得到良好孔道有序性的官能化介孔分子筛. 然而, 最先嫁接在介孔硅材料表面的氨基链与表面硅羟基形成氢键, 进而阻止介孔

硅表面进一步氨基官能化^[18,19]. 为了克服这个缺点, Zeng 等人^[12]和 Daehler 等人^[14]分别通过溶剂热法和气相反应制备了氨基官能化的介孔材料. 研究者^[20,21]致力于削弱氨基与硅羟基、氨基与氨基间的相互作用来制备高氨基官能化的 SBA-15.

因此, 制备具有较大孔径和高度有序性的氨基官能化介孔材料仍是一个挑战, 本文提出了一种新颖的制备高氨基官能化介孔 SBA-15 的方法, 如图 1 所示. 利用甲苯二异氰酸酯(TDI)做桥连分子, TDI 分子中一端的-NCO 基与 SBA-15 表面的 Si-OH 相连, 另一端的-NCO 基与乙二胺分子中的一个-NH₂ 基相连. 由于 TDI 分子中含有两个-NCO 基, 且-NCO 与 Si-OH 和-NH₂ 有非常好的反应活性^[22]. 本方法中 TDI 具有很好的“桥连”效应. 同时, 分步连接可以避免-NH₂ 与 Si-OH 或-NH₂ 与-NH₂ 间的氢键效应, 从而制得高氨基官能化的介孔 SBA-15 分子筛.

1 实验

(i) 制备 NH₂-SBA-15 介孔分子筛. NH₂-SBA-15 介孔分子筛的制备包括如下 3 步. 首先, 参照文献[23,24]合成纯硅 SBA-15 介孔分子筛; 然后, 在已除去模板剂的 SBA-15 分子筛加入到 8.3 和 16.7 mL

引用格式: 张丹, 李君华. NH₂-SBA-15 介孔分子筛制备及其吸附重金属离子性能. 科学通报, 2013, 58: 206-210

英文版见: Zhang D, Li J H. Ordered SBA-15 mesoporous silica with high amino-functionalization. Chin Sci Bull, 2013, 58, doi: 10.1007/s11434-010-0180-9

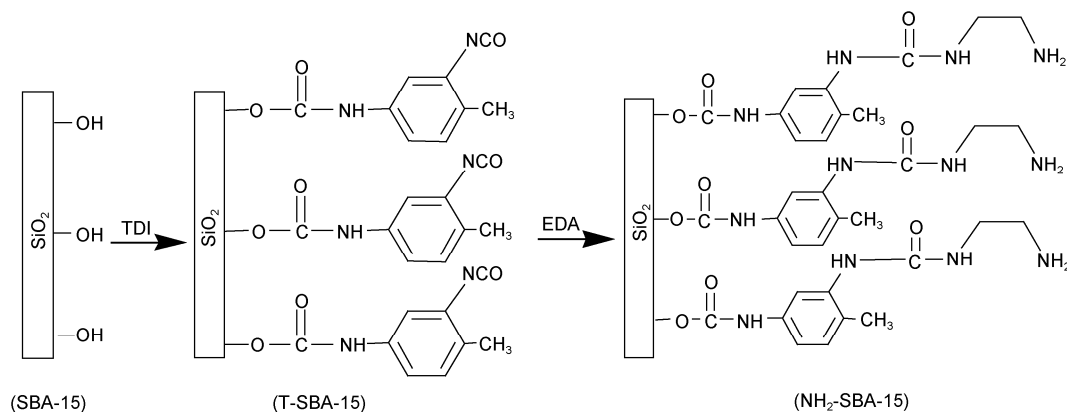


图1 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的合成示意图

的混合溶液中, 60 搅拌 5 h 后过滤并用 CH_2Cl_2 索氏提取 48 h, 所得固体标为 T-SBA-15; 最后, 1.0 g 干燥的 T-SBA-15 粉末加入到 20.0 mL 乙二醇和 20.0 mL 乙醚的混合溶液中, 在室温下搅拌 24 h 后过滤, 乙醇索氏提取、干燥, 所得固体标为 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 。

(ii) 吸附实验. 在装有 20 mL 一定浓度的重金属离子溶液的烧瓶中加入 150 mg 吸附剂, 室温搅拌 24 h, 取部分溶液离心分离. 用 TJA AtomScan16 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪测定溶液离子浓度。

(iii) 样品表征. 采用日本岛津 Shimadzu XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对产物物相进行解析, 扫描范围 $0.8^\circ\sim 10^\circ$, 扫描速度 $2.0^\circ/\text{min}$; N_2 吸附分析采用 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪, 前处理温度 200 ; 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱分析在 Nicolet 公司生产的 Nicolet 470 型红外光谱仪上进行 (KBr 压片); 固体 ^{29}Si MAS NMR 分析在 Varian InfinityPlus-300 超导核磁谱仪上进行, ^{29}Si 共振频率为 79.5 MHz, 相对磁场强度为 9.4 T; 用 Perkin-Elmer 公司 TGA-7 热分析仪测定样品的 TG-DTA 曲线, 在 30~1000 范围内加热, 升温速率为 $20^\circ/\text{min}$, 氮气流速为 100 mL/min。

2 结果与讨论

图 2 为 SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 3 个样品的 XRD 小角衍射图谱. 如图所示, 3 个样品都有 100, 110 和 200 衍射峰, 说明 3 个样品均有较好的六方介孔结构^[12]. 这一结果表明 SBA-15 在表面官能化过程中, SBA-15 仍保持较好的介孔有序性。

SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的 N_2 -吸脱附

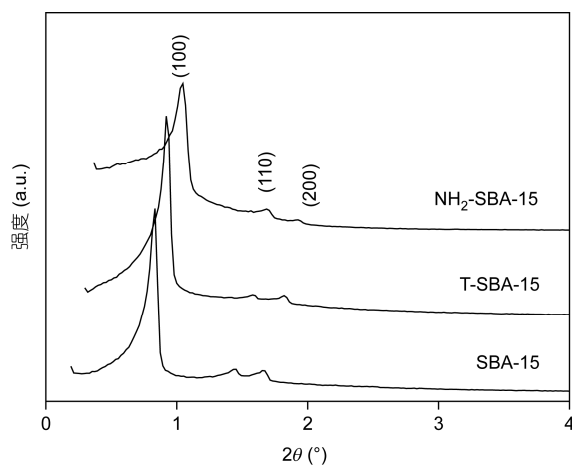


图2 SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的 XRD 小角衍射图谱

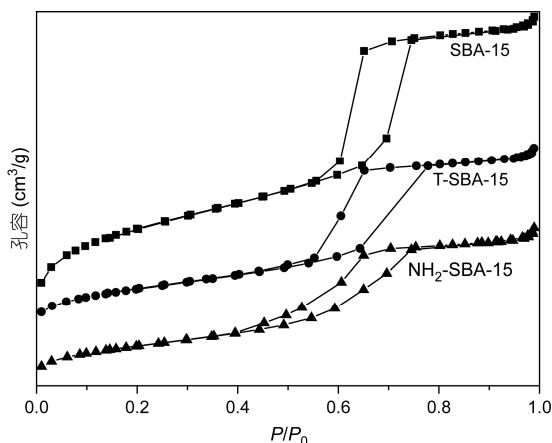


图3 SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的 N_2 -吸脱附曲线

曲线如图 3 所示, 3 个样品都具有 IV 吸附等温线和 H1 型滞后环, 进一步说明它们具有良好的介孔结

构^[25]. 由图 4 可见, 3 个样品的孔分布分别为: SBA-15(7.7 nm)>T-SBA-15(6.6 nm)>NH₂-SAB-15 (5.3 nm). 这一结果表明, 随着 SBA-15 表面的逐步官能化, 孔尺寸越来越小. 对 T-SBA-15, SBA-15 表面的 Si-OH 与 TDI 分子中的-NCO 基反应, 使得其孔尺寸小于 SBA-15 的孔尺寸. 当 T-SBA-15 中 TDI 的另一个 -NCO 基与 EDA 分子中的 -NH₂ 反应, 从而使得 NH₂-SBA-15 的孔尺寸小于 T-SBA-15 的孔尺寸. 由孔分布曲线可以看出, 3 个样品的孔分布都较窄, 表明 T-SBA-15 和 NH₂-SBA-15 具有较为均一的表面官能化.

图 5 为 SBA-15, T-SBA-15 和 NH₂-SBA-15 的 FT-IR 图谱. T-SBA-15 的 FT-IR 图谱在 2280 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 TDI 分子中-NCO 基^[26], 这一结果表明 TDI 分子只是一端的-NCO 基嫁接在 SBA-15 的表面, 另一端未反应的-NCO 基则朝外; 在 NH₂-SBA-15 的 FT-IR 图谱中, 2280 cm⁻¹ 处的吸收峰消失, 在 3186 和 3385 cm⁻¹ 处出现了两个吸收峰, 这两个峰归因于 EDA 分子中的-NH₂ 基^[27]. 上述结果表明, 通过 TDI 分子作为“桥梁”, EDA 分子的一端被成功嫁接在 SBA-15 的表面.

图 6 为 SBA-15 和 T-SBA-15 的 ²⁹Si MAS NMR 图谱, 图谱中各峰的相对峰面积如表 1 所示. Q⁴, Q³, Q^{3'}和 Q²分别代表(SiO)₄Si, (SiO)₃SiOH, (SiO)₃SiOTDI 和(SiO)₂Si(OH)₂, 其中(SiO)₃SiOTDI(Q^{3'})代表 TDI 分子与(SiO)₃SiOH(Q³)中的 Si-OH 相连^[28]. 从图 5 可以看出, T-SBA-15 的图谱中 Q³ 峰消失了, 说明 (SiO)₃SiOH(Q³)中的 Si-OH 几乎完全参与了与 TDI 分子中-NCO 基的反应, 转化为(SiO)₃SiOTDI(Q^{3'}), 且 Q^{3'}峰的化学位移与 Q⁴相近, 进而重合在一起. 如表 1 所示, SBA-15 和 T-SBA-15 具有几乎相等的 Q² 峰相对面积, 这可能是因为(SiO)₂Si(OH)₂ 中邻位的两个 Si-OH 有很强的氢键作用, 使其难被有机官能化^[16]. SBA-15 表面 Si-OH 的相对含量为 57.4%, 但是 T-SBA-15 表面 Si-OH 的相对含量仅为 13.2%, 这一

结果表明, 此方法实现了对 SBA-15 高的 TDI 嫁接.

图 7 为 SBA-15, T-SBA-15 和 NH₂-SBA-15 的热重分析曲线. 3 个样品在 200 以下的弱失重归因于样品中残余的微量水. 对 SBA-15, 在 200~600 间

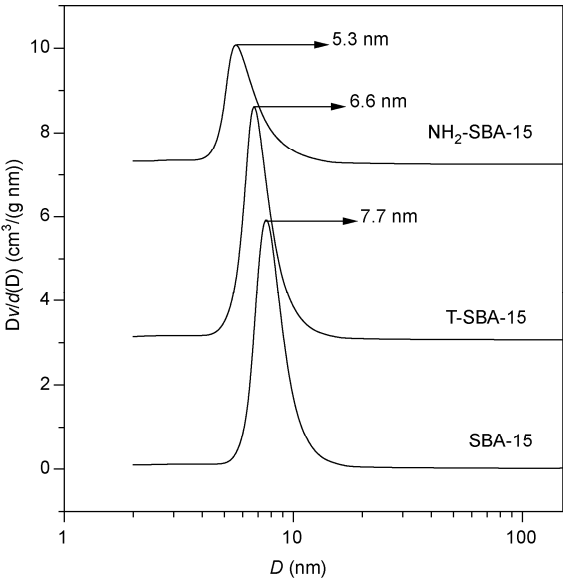


图 4 SBA-15, T-SBA-15 和 NH₂-SBA-15 的孔分布曲线

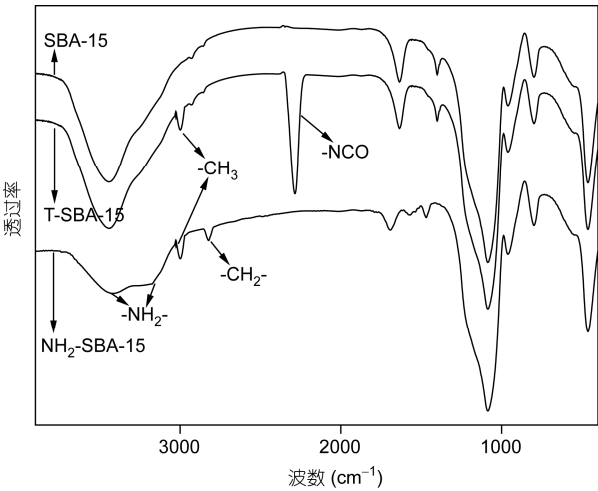


图 5 SBA-15, T-SBA-15 和 NH₂-SBA-15 的 FT-IR 图谱

表 1 SBA-15 和 T-SBA-15 ²⁹Si MAS NMR 中各峰的化学位移和相对峰面积

样品	δ /相对峰面积				
	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ^{3'} +Q ⁴	(2Q ² +Q ³) ^{a)}
SBA-15	-92.7/6.8%	-102.4/44.2%	-110.0/49.0%	-	57.4%
T-SBA-15	-93.1/6.6%	-	-	-109.1/93.4%	13.2%

a) 表面 Si-OH 的百分含量

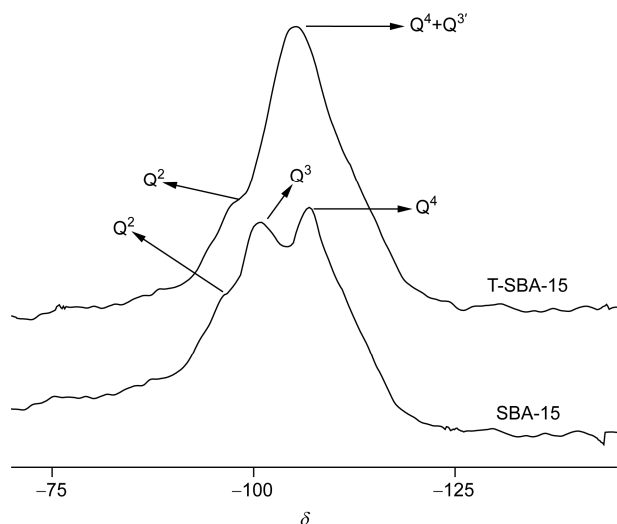


图 6 SBA-15 和 T-SBA-15 的 ^{29}Si MAS NMR

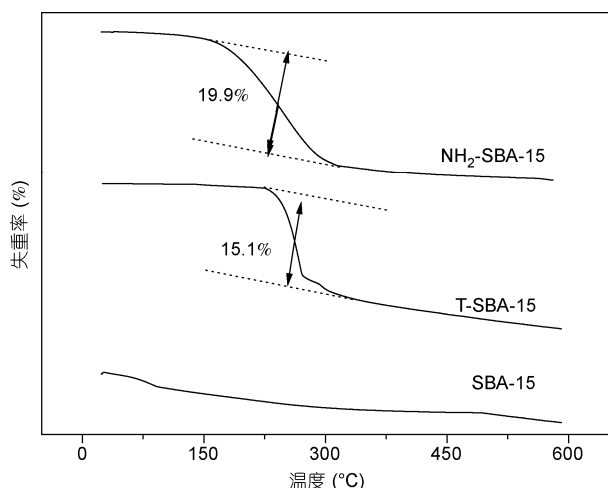


图 7 SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的热重分析曲线

的弱失重为 Si-OH 间的缩聚所致; 而 T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 在 200~300 都有明显的失重, 这可能是由于其中有机成分分解造成的, 而且 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

表 2 吸附前后重金属离子的浓度(mg/L)

溶液	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Ag^+	Cu^{2+}
吸附前	9.79	9.12	10.13	9.81	9.57
SBA-15 吸附后	9.73	9.12	10.01	9.72	9.49
T-SBA-15 吸附后	7.59	8.03	8.32	8.16	8.01
$\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 吸附后	0.011	0.025	0.019	0.052	0.008
$\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 的吸附率(%)	99.9	99.7	99.8	99.5	99.9

的失重率为 19.9%, 是 T-SBA-15 失重率(15.1%)的 1.32 倍, 这个倍数刚好等于 TDI 和 EDA 分子重量之和与 TDI 分子重量的比值. 说明 TDI 分子是一端 -NCO 基与 SBA-15 表面结合, TDI 的另一端 -NCO 与 EDA 一端的 $-\text{NH}_2$ 结合, 这也证明了 TDI 分子的桥连作用.

$\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 对重金属离子表现出优异的吸附能力, 表 2 列出了不同重金属离子溶液经 SBA-15, T-SBA-15 和 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 吸附前后的浓度. 可以看出, SBA-15 对重金属离子没有吸附能力, 经 T-SBA-15 吸附后, 重金属离子浓度有一定程度的减少, $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 几乎可以完全吸附去除溶液中的重金属离子. T-SBA-15 能吸附部分重金属离子, 这是由于其表面含有酰胺键. $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 优异的重金属离子吸附能力归因于其嫁接的氨基与重金属离子间的络合作用.

3 结论

提出了一种新颖的制备高氨基官能化介孔 SBA-15 分子筛的方法, 利用甲苯二异氰酸酯(TDI)作为桥连分子实现对 SBA-15 氨基官能化, 本方法具有以下优点: (1) 能避免 $-\text{NH}_2$ 与 Si-OH , $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NH}_2$ 间的氢键作用; (2) 能够避免材料的介孔结构遭到破坏; (3) 所得分子筛的氨基官能化程度高. 所得 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 对重金属离子具有优异的吸附能力.

参考文献

- 1 Liu A M, Hidajat K, Kawi S, et al. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions. *Chem Commun*, 2000, 13: 1145-1146
- 2 Han Y J, Stucky G D, Butler A. Effect of hexafluoroisopropanol on the thermodynamics of peptide secondary structure formation. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 9879-9880
- 3 Descalzo A B, Jimenez D, Marcos M D, et al. A new approach to chemosensors for anions using MCM-41 grafted with amino groups. *Adv Mater*, 2002, 14: 966-969
- 4 Balas F, Manzano M, Horcajada P, et al. Confinement and controlled release of bisphosphonates on ordered mesoporous silica-based materials. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8116-8117

- 5 Sharma K K, Asefa T. Efficient bifunctional nanocatalysts by simple postgrafting of spatially isolated catalytic groups on mesoporous Materials. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2879–2882
- 6 Macquarrie D J, Jackson D B. Aminopropylated MCMs as base catalysts: A comparison with aminopropylated silica. *Chem Commun*, 1997, 18: 1781–1782
- 7 Wang X G, Lin K S K, Chan J C C, et al. Preparation of ordered large pore SBA-15 silica functionalized with aminopropyl groups through one-pot synthesis. *Chem Commun*, 2004, 23: 2762–2763
- 8 Zhang L, Liu J, Yang J, et al. Direct synthesis of highly ordered amine-functionalized mesoporous ethane-silicas. *Microporous Mesoporous Mat*, 2008, 109: 172–183
- 9 Zhang W H, Lu X B, Xiu J H, et al. Synthesis and characterization of bifunctionalized ordered mesoporous materials. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 544–552
- 10 Chong A S M, Zhao X S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12650–12657
- 11 Mouawia R, Mehdi A, Reye C, et al. Bifunctional ordered mesoporous materials direct synthesis and study of the distribution of two distinct functional groups in the pore channels. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4193–4203
- 12 Zeng W, Qian X F, Zhang Y B, et al. Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process as drug delivery system. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 766–772
- 13 Zheng S, Gao L, Guo J K. Synthesis and characterization of copper(II)-phenanthroline complex grafted organic groups modified MCM-41. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 174–178
- 14 Daehler A, Boskovic S, Michelle L, et al. Postsynthesis vapor-phase functionalization of MCM-48 with hexamethyldisilazane and 3-aminopropyldimethylethoxysilane for bioseparation applications. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16263–16271
- 15 Ritter H, Nieminen M, Karpinen M, et al. A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase. *Microporous Mesoporous Mat*, 2009, 121: 79–83
- 16 Chong A S M, Zhao X S, Kustedjo A T, et al. Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis. *Microporous Mesoporous Mat*, 2004, 72: 33–42
- 17 Wei Q, Nie Z R, Hao Y L, et al. Effect of synthesis conditions on the mesoscopic order of mesoporous silica SBA-15 functionalized by amino groups. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, 39: 103–109
- 18 Hicks J C, Jones C W. Controlling the density of amine sites on silica surfaces using benzyl spacers. *Langmuir*, 2006, 22: 2676–2681
- 19 Perrin C L, Gipe P K. Rotation, solvation, and hydrogen bonding of aqueous ammonium ion. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1088–1089
- 20 Kanan S M, Tze W T Y, Tripp C P. Method to double the surface concentration and control the orientation of adsorbed (3-aminopropyl) dimethylethoxysilane on silica powders and glass slides. *Langmuir*, 2002, 18: 6623–6227
- 21 Mckittrick M W, Jones C W. Toward single-site functional materials: Preparation of amine-functionalized surfaces exhibiting site-isolated behavior. *Chem Mater*, 2003, 15: 1132–1139
- 22 Inoue K, Ono Y, Kanekiyo Y, et al. Facile preparation of robust organic gels by cross-link of a sugar-integrated gelator by toluene-2, 4-diisocyanate. *Chem Lett*, 1999, 28: 225–226
- 23 Sayari A, Han B H, Yang Y. Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14348–14349
- 24 Escax V, Delahaye E, Clerc M I, et al. Modifying the porosity of SBA-15 silicas by post-synthesis basic treatments. *Microporous Mesoporous Mat*, 2007, 102: 234–241
- 25 Gao Q, Xu W J, Xu Y, et al. Amino acid adsorption on mesoporous materials influence of types of amino acids, modification of mesoporous materials, and solution conditions. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2261–2267
- 26 Chantarasiri N, Chulamanee C, Mananunsap T, et al. Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate schiff base metal complexes and diisocyanates. *Polym Degrad Stabil*, 2004, 86: 505–513
- 27 Song S W, Hidajat K, Kawi S. Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: Influence of surface properties on matrix-drug interactions. *Langmuir*, 2005, 21: 9568–9575
- 28 Hench L L, West J K. The sol-gel process. *Chem Rev*, 1990, 90: 33–72