

## 偕胺肟基螯合氧化硅的合成及其 $\text{Cu}^{2+}$ 亲和性能

魏建文, 王记华, 赵淞盛, 耿琳琳

(桂林理工大学 环境科学与工程学院, 桂林 541004)

**摘 要:** 以氯化钾为晶体结构导向剂, 以正硅酸乙酯和 2-氰乙基三乙氧基硅烷为硅源, 聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)三嵌段共聚物为模板剂, 合成了偕胺肟基螯合氧化硅(AO-SBA-15)。通过 X 射线衍射(XRD)、低温氮气吸附-脱附、傅里叶红外光谱(FT-IR)、Zeta 电位分析和元素分析技术对样品的结构、孔性质和螯合官能团等进行了表征。XRD 分析结果表明, 偕胺肟基螯合氧化硅材料具有有序的二维六方结构, 通过氮气物理吸附数据计算得到材料的平均孔径和比表面积分别为 3.96 nm 和 435  $\text{m}^2/\text{g}$ 。FT-IR 分析表明将氰基成功地引入材料中并转化为偕胺肟基螯合官能团, 元素分析发现材料的偕胺肟基含量约为 1.6 mmol/g, 此外, Zeta 电位分析表明材料呈现电负性。相对未改性的氧化硅材料(SBA-15), AO-SBA-15 对铜离子吸附容量提高了 2 倍; 相对氰基功能化氧化硅(CN-SBA-15), AO-SBA-15 吸附容量提高了 3.6 倍。这表明通过引入偕胺肟基螯合官能团, SBA-15 对铜离子的亲和力得到显著提高。

**关 键 词:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; SBA-15; 氰基; 偕胺肟; 亲和力

中图分类号: X703 文献标识码: A

## Synthesis and Copper(II) Affinity Performance of Amidoxime Functionalized Mesoporous Silica

WEI Jian-Wen, WANG Ji-Hua, ZHAO Song-Sheng, GENG Lin-Lin

(College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Amidoxime-functionalized mesoporous silica was synthesized with tetraethylorthosilicate and 2-cyanoethyl triethoxysilane as silicon source, potassium chloride as the crystal structure directing agent and poly (ethylene glycol)-poly (propylene glycol)-poly (ethylene glycol) three block copolymers as template. The structure of the samples, pore properties and chelating function groups were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR),  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and elemental analysis. XRD spectra and  $\text{N}_2$  physical adsorption-desorption results indicate that amidoxime functionalized mesoporous silica has ordered two-dimensional hexagonal structure with average pore size of 3.96 nm and specific surface area of 435  $\text{m}^2/\text{g}$ . FT-IR spectra shows that cyano is introduced into silica and converted into amidoxime successfully. Amidoxime concentration is about 1.6 mmol/g by elemental analysis and Zeta potential analysis results show that the adsorbent is electro-negative. Compared with the  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption capacities of unmodified silica material (SBA-15) and cyano functionalization of porous silicon oxide (CN-SBA-15), the adsorption capacity of AO-SBA-15 increases by 2 fold and 3.6 fold, respectively. This shows that with the introduction of amidoxime chelating function groups, affinity performance of SBA-15 to the copper ions are markedly improved.

收稿日期: 2015-10-08; 收到修改稿日期: 2016-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(51566003); 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139231)

National Natural Science Foundation of China (51566003); Natural Science Foundation of Guangxi (2015GXNSFAA139231)

作者简介: 魏建文(1975-), 男, 博士, 副教授. E-mail: jianwen988@126.com

**Key words:**  $\text{Cu}^{2+}$ ; SBA-15; cyano; amidoxime; affinity performance

SBA-15 型氧化硅属于二维六方相结构分子筛材料, 具有比表面积大、孔径分布窄和孔径大等特点, 并且其较厚的孔壁改善了材料的水热和机械稳定性。此外, SBA-15 型氧化硅表面含有大量的硅醇基, 通过浸渍和共价键嫁接可以对其进行化学改性, 获得冠醚、 $\text{C}_{18}$ 、有机硅烷和有机配体功能化官能团, 对金属离子, 甚至是超痕量金属离子具有良好的选择性捕获能力<sup>[1]</sup>。自 1997 年第一次报道巯基功能化介孔二氧化硅吸附汞以来, 功能化氧化硅分子筛的应用迅速扩展到其他污染物去除领域, 如有毒阴离子、放射性核素、染料、芳香烃及其衍生物、农药和部分药物等<sup>[1-5]</sup>。

偕胺肟基由胺基和肟基组成, 其中肟基( $-\text{RC}=\text{NOH}$ )是含有弱碱性的氮原子和中等酸性的羟基的两性复合基团。因此, 理论上含偕胺肟官能团的吸附剂对重金属具有优越的吸附性能。目前, 偕胺肟基螯合氧化硅吸附水中  $\text{Cu}^{2+}$  的研究还鲜有报道。

本工作以正硅酸乙酯和 2-氰乙基三乙氧基硅烷为硅源, 聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)三嵌段共聚物为模板剂, 制备偕胺肟基螯合氧化硅, 并对材料结构和  $\text{Cu}^{2+}$  亲和性能进行了研究。

## 1 实验方法

### 1.1 AO-SBA-15 和 SBA-15 的制备

将 1.0 g 聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)三嵌段共聚物和 1.0 g KCl 溶于 7.5 g 去离子水与 30 mL 2 mol/L 的盐酸混合液中, 38℃ 下搅拌至澄清。然后加入 0.44 g 2-氰乙基三乙氧基硅烷, 剧烈搅拌下水解 0.5 h 后缓慢滴加入 1.67 g 正硅酸乙酯, 继续搅拌 20 h。再将混合液转移至聚四氟乙烯反应釜中于 60℃ 静置陈化 40 h, 冷却、过滤、60℃ 干燥得到新合成的氰基功能化 SBA-15。最后将 1.5 g 氰基功能化 SBA-15 与 400 mL 无水乙醇在索氏提取器中加热 24 h 去除模板剂, 用去离子水洗涤后干燥便得到氰基功能化 SBA-15(CN-SBA-15)。

将 1.0 g CN-SBA-15 与 40 mL 1.0 mol/L 羟胺(2.78 g 盐酸羟胺与 2.12 g 无水碳酸钠溶于 40 mL 去离子水)在 70℃ 下搅拌反应 12 h, 反应结束后过滤混合物, 并用去离子水洗涤至滤液呈中性, 滤渣在 60℃ 干燥 24 h 得到目标吸附剂偕胺肟基功能化介孔二氧化硅(AO-SBA-15)。

SBA-15 的合成参照文献[6]进行, 采用萃取法

去除模板剂。

### 1.2 结构表征

采用  $\chi$ Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构, BELSORP-mini II 型比表面积和孔径分析仪进行低温氮气吸附脱附实验测定样品的孔结构, 采用 Thermo Nexus 470 型红外光谱仪分析样品的红外光谱, 采用 EA2400 II 型元素分析仪分析样品 C、H 和 N 元素, 采用 ZS90 型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪测定样品的 Zeta 电位。

### 1.3 亲和性能表征

称取约 25 mg 吸附剂置于 250 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 25.00 mL 一定量硝酸铜与超纯水配置的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 71 mg/L 的模拟废水进行吸附实验。将三角烧瓶固定在恒温水浴振荡箱中, 在 25℃、150 r/min 回旋振荡的频率下一直达到吸附平衡。吸附结束后用注射器取上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 测定其铜离子浓度作为吸附结束后溶液中铜离子浓度。根据吸附前后溶液中铜离子浓度差、吸附剂质量和加入模拟废液体积计算表观吸附容量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 AO-SBA-15 与 SBA-15 的小角度 XRD 图谱, SBA-15 图谱在  $2\theta=1.007^\circ$  处有较强的衍射峰, 在  $2\theta=1.665^\circ$  和  $1.892^\circ$  处有两个较弱的衍射峰, 这是 SBA-15 的特征衍射峰<sup>[6]</sup>, 说明成功地合成了 SBA-15。AO-SBA-15 图谱在  $2\theta=1.057^\circ$  处也有较强的衍射峰, 而在  $2\theta=1.678^\circ$  和  $1.842^\circ$  处的衍射峰则不甚明显, 须要经过放大才能分辨出来, 这表明 2-氰乙基三乙氧基硅烷的加入使 SBA-15 的有序性有所降低, 这与相似条件下引入氰基使 SBA-15 的有序性降低现象类似<sup>[7-8]</sup>。

同时, 衍射峰的位置也向右有所移动, 表明介孔分子筛 SBA-15 的晶面间距和晶胞大小有所变化。SBA-15 的晶面间距分别为  $d_{100}=9.57\text{ nm}$ 、 $d_{110}=5.50\text{ nm}$ 、 $d_{200}=4.77\text{ nm}$ , 而 AO-SBA-15 的晶面间距分别为  $d_{100}=8.35\text{ nm}$ 、 $d_{110}=5.26\text{ nm}$ 、 $d_{200}=4.79\text{ nm}$ 。其中(100)晶面间距和(110)晶面间距变小, 其余变化不大, 这与吴宝虎等<sup>[9]</sup>研究中发现 3-氰乙基三乙氧基硅烷对介孔分子筛的周期结构影响有限、晶胞大小变化不大的结论一致。

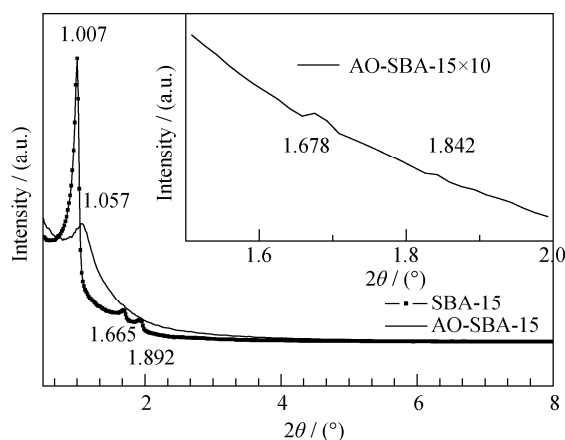


图1 AO-SBA-15 与 SBA-15 的粉末 XRD 图谱  
Fig. 1 Powder XRD patterns of AO-SBA-15 and SBA-15

## 2.2 低温氮气吸附脱附

如图 2 所示, AO-SBA-15 吸脱附氮气的等温线属于 IV 型, 且具有 H2 型迟滞环<sup>[10]</sup>, 表明 AO-SBA-15 具有瓶状介孔结构。经过计算, AO-SBA-15 的比表面积为  $435 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $3.96 \text{ nm}$ , 总孔体积为  $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

如图 3 所示, AO-SBA-15 平均孔径主要分布在  $1.4 \sim 12.2 \text{ nm}$  间, 其中微孔主要分布在  $1.5 \text{ nm}$  处, 介孔主要分布在  $4.76 \text{ nm}$  处, 相应的孔体积分别为  $0.35$  和  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。说明在 AO-SBA-15 的孔结构中也存在大量的微孔结构, 约占 50%, 类似的研究也表明有机基团的引入可以使 SBA-15 的孔结构中含有一定比例的微孔<sup>[7]</sup>。这种介孔和微孔同时存在的孔道结构对吸附过程固定铜离子有利, 但同时也增加了吸附过程的阻力。

## 2.3 傅里叶红外光谱分析

CN-SBA-15 和 AO-SBA-15 的红外光谱如图 4 所示。CN-SBA-15 图谱中  $2260 \text{ cm}^{-1}$  处峰为氰基吸收峰<sup>[11]</sup>, 表明氰基功能化硅源参与了共缩聚反应,

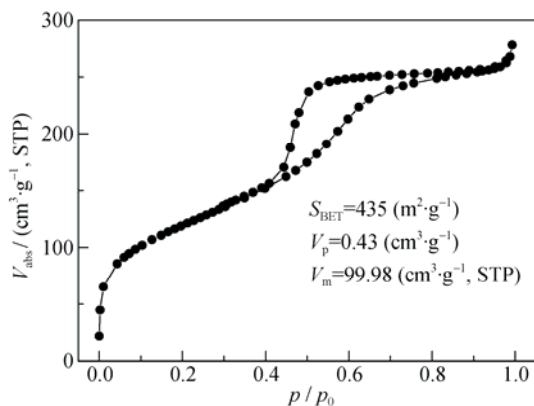


图2 AO-SBA-15 的氮气吸脱附等温线  
Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of AO-SBA-15

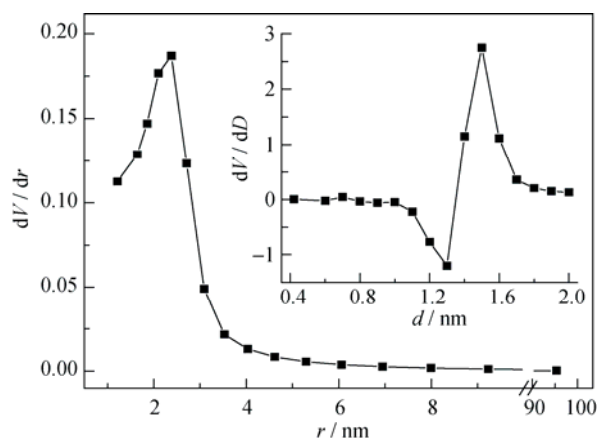


图3 AO-SBA-15 的孔径分布曲线  
Fig. 3 Pore size distribution curve of AO-SBA-15

顺利将氰基引入合成了 CN-SBA-15。图谱中未发现  $1733$ 、 $1714 \text{ cm}^{-1}$  附近的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 吸收峰<sup>[12-13]</sup>, 表明合成过程中氰基得到了较好的保护, 没有出现被氧化为羧基的现象。此外,  $1636 \text{ cm}^{-1}$  处附近为物理吸附水的吸收峰<sup>[14-15]</sup>。

AO-SBA-15 图谱中  $2260 \text{ cm}^{-1}$  处的氰基吸收峰消失, 在  $1658 \text{ cm}^{-1}$  和  $952 \text{ cm}^{-1}$  处分别出现了  $\text{C}=\text{N}$ -和  $\text{O}-\text{N}$ -吸收峰<sup>[16-18]</sup>, 并且  $3432 \text{ cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰附近  $3445 \text{ cm}^{-1}$  处也出现了氨基吸收峰<sup>[16]</sup>, 这表明胺肟化反应较彻底地将氰基转化为偕胺肟基。

## 2.4 元素分析

CN-SBA-15 和 AO-SBA-15 的 C、H、N 元素分析结果如表 1 所示。平行样的平行性表明合成的材料均匀, 并没有出现文献<sup>[19]</sup>中提到的氰基含量不均匀的情况。

在 2-氰乙基分子结构中, C:N 和 H:N 的比值分别为 3:1 和 4:1, 而 CN-SBA-15 样品元素分析结果中 (如表 1 所示) C:N 和 H:N 的比值分别为 3.86 和 9.75。

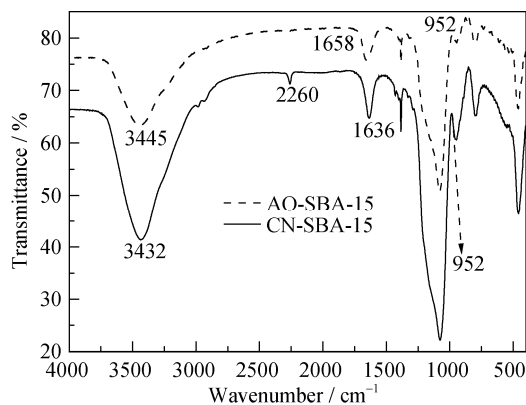


图4 CN-SBA-15 与 AO-SBA-15 的傅里叶红外光谱图谱  
Fig. 4 Fourier transform infrared spectra of AO-SBA-15 and CN-SBA-15

表 1 样品的元素分析结果  
Table 1 Elemental analysis of AO-SBA-15

Samples	Element content/%			C:N	-CN, -AO /(mmol·g <sup>-1</sup> )
	C	N	H		
CN-SBA-15	11.35	2.34	3.43	3.86	2.5
	11.24	2.45	3.45	3.80	
AO-SBA-15	8.28	2.71	4.44	2.18	1.6
	8.38	2.58	4.48	2.18	

当 2-氰乙基发生胺基反应后分子结构中 C:N 和 H:N 的比值分别为 3:2 和 6:2, 而 AO-SBA-15 样品元素分析结果中(如表 1 所示)C:N 和 H:N 的比值分别为 2.18 和 8.30。这些元素分析数据表明 CN-SBA-15 和 AO-SBA-15 中 C:N 和 H:N 的比值高于理论计算值, 同时图 4 中 CN-SBA-15 的红外谱图中 2980 和 2932 cm<sup>-1</sup> 处存在微弱的吸附峰, 也表明 SBA-15 中还存在 -CH<sub>2</sub>-, 这可能是由硅烷水解不完全或者结构中还存在含 -CH<sub>2</sub>- 的模板剂引起。

以氮元素分析结果计算得到 CN-SBA-15 上的氰基含量为 2.5 mmol/g, 通过胺基化改性后 AO-SBA-15 上偕胺基基的含量为 1.6 mmol/g。Yang 等<sup>[8]</sup>将相同氰基比例的 CN-SBA-15 中的氰基氧化为羧基, 得到羧基含量为 1.7 mmol/g 的羧基功能化 SBA-15。本研究在相同条件下得到的偕胺基基含量与羧基含量接近, 这也说明 SBA-15 中引入了氰基, 并且氰基较好地转化为偕胺基基。

## 2.5 Zeta 电位分析

Zeta 电位分析技术是一种重要的研究手段, 在吸附、有机物大分子运载研究中均有应用<sup>[20-21]</sup>。通过分析 Zeta 电位, 可以了解吸附剂的电负性情况, 进而了解吸附机理。此外 Zeta 电位结合原子力学显微镜还可深入研究粒子间的吸附作用<sup>[21]</sup>。因此, 分析吸附剂的 Zeta 电位, 进而了解其电负性, 具有重要意义, 同时也是判断静电作用是否参与吸附过程的直接依据<sup>[22]</sup>。

如图 5 所示, AO-SBA-15-Cu(吸附 Cu<sup>2+</sup> 后的吸附剂)和 AO-SBA-15 表面的 Zeta 电位有所差异。AO-SBA-15 的 Zeta 电位为 -50.6 mV, AO-SBA-15-Cu 的 Zeta 电位为 -36.4 mV, 后者相对前者的 Zeta 电位减少了 14.2 mV。电荷的减少是由吸附在 AO-SBA-15 上的铜离子所致, 也就是说静电作用参与了 AO-SBA-15 与铜离子之间的吸附过程。

## 2.6 不同功能化基团对亲和力的影响

SBA-15、CN-SBA-15 和 AO-SBA-15 对铜离子的吸附容量如图 6 所示。相对未改性的介孔二氧化硅(SBA-15), AO-SBA-15 吸附容量有了显著提高,

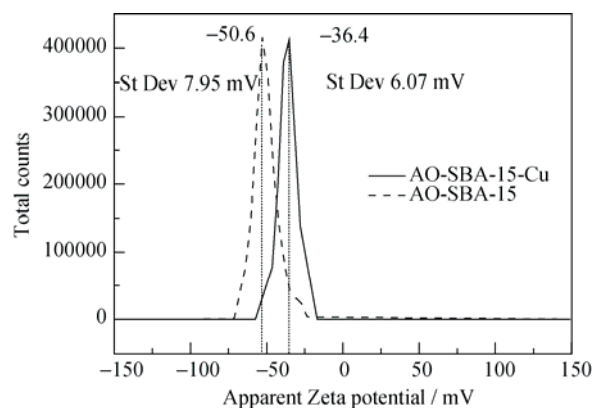


图 5 AO-SBA-15 吸附 Cu<sup>2+</sup> 前后的  $\zeta$  电位变化

Fig. 5 Zeta potential distribution of AO-SBA-15 before and after adsorbing Cu<sup>2+</sup>

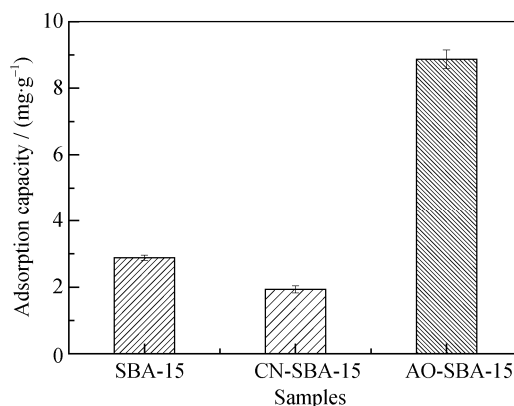


图 6 含不同基团的材料对铜离子的亲和力

Fig. 6 Cu<sup>2+</sup> affinity of materials containing different groups

吸附容量提高了 2 倍; 相对氰基功能化介孔氧化硅 CN-SBA-15, 吸附容量提高了 3.6 倍。偕胺基基由氨基(-NH<sub>2</sub>)和脒基(-RC=NOH)组成, 其中脒基(-RC=NOH)是含有弱碱性的氮原子和中等酸性的羟基的两性复合基团, 作为一种络合官能团存在通过氮原子络合的方式, 表现出对铜离子很好的亲和能力; 而氨基(-NH<sub>2</sub>)中氮原子电负性高、极化性低, 是难以被氧化的配位原子, 电荷密度与粒子半径的比值大, 属于硬碱, 主要通过库仑力作用与硬酸作用, 反应较快, 易形成较强的化学键, 相关研究表明氨基对铜离子能在较低浓度的情况下快速达到吸附平衡, 且具有较大吸附容量<sup>[23]</sup>。即偕胺基基团引入 SBA-15 后对铜离子的亲和力显著提高。

## 3 结论

以正硅酸乙酯和 2-氰乙基三乙氧基硅烷为硅源, 聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)三嵌段共聚物为

模板剂,合成了偕胺肟基螯合氧化硅。研究表明成功地将氰基引入材料中并转化为偕胺肟基,偕胺肟基含量约为1.6 mmol/g。Zeta 电位分析表明材料呈现电负性。偕胺肟基介孔氧化硅具有有序的二维六方结构,平均孔径和比表面积分别为3.96 nm 和435  $\text{m}^2/\text{g}$ 。相对未改性的SBA-15, AO-SBA-15 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附容量提高了2倍;相对氰基功能化氧化硅(CN-SBA-15),对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附容量提高了3.6倍。这表明通过引入偕胺肟基螯合官能团, SBA-15 对铜离子的亲和力得到显著提高。

## 参考文献:

- [1] JAL P K, PATEL S, MISHRA B K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 2004, **62**(5): 1005–1028.
- [2] ZHANG D, LI J H. Ordered SBA-15 mesoporous silica with high amino-functionalization for adsorption of heavy metal ions. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(8): 879–883.
- [3] WALCARIUS A, MERCIER L. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(22): 4478–4511.
- [4] SIERRA I, PEREZ-QUINTANILIA D. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(9): 3792–3807.
- [5] ENSHIRAH D, ABDELHAMID S. Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. *Desalination*, 2012, **285** (31): 62–67.
- [6] ZHAO D, FENG J, HUO Q, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, **279**(5350): 548–552.
- [7] YANG C M, WANG Y Q, BODO Z, *et al.* Formation of cyanide-functionalized SBA-15 and its transformation to carboxylate-functionalized SBA-15. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**(9): 2461–2467.
- [8] YANG C M, ZIBROWIUS B, SCHUTH F. A novel synthetic route for negatively charged ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemical Communications*, 2003, **14**(14): 1772–1773.
- [9] WU B H, ZHANG S C, TANG T, *et al.* Small-angle X-ray scattering studies of carboxyl functionalized SBA-15 type mesoporous molecular sieves. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, **26**(8): 2217–2223.
- [10] 韩喜江. 固体材料常用表征技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2011: 263.
- [11] BIAN W, LOU L L, YAN B, *et al.* Immobilization of papain by carboxyl-modified SBA-15: rechecking the carboxyl after excluding the contribution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **143**(2): 341–347.
- [12] PAN Y C, WU H Y, LEE L P, *et al.* Cyanide- and carboxylate-functionalized cubic mesoporous silicas SBA-1: synthesis, characterization and reactivity of organic functional groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **123**(1): 78–90.
- [13] FIORILLI S, ONIDA B, BONELLI B, *et al.* In situ infrared study of SBA-15 functionalized with carboxylic groups incorporated by a co-condensation route. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(35): 16725–16729.
- [14] KHAYOON M S, HAMEED B H. Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdophosphoric acid as efficient catalyst for glycerol esterification to fuel additives. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **433–434**(31): 152–161.
- [15] WANG H B, ZHANG Y H, YANG H L, *et al.* Palladium immobilized in the nanocages of SBA-16: an efficient and recyclable catalyst for Suzuki coupling reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **168**(1): 65–72.
- [16] NILCHI A, BABALOU A A, RAFIEE R, *et al.* Adsorption properties of amidoxime resins for separation of metal ions from aqueous systems. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, **68**(12): 1665–1670.
- [17] SAEED K, HAIDER S, OH T J, *et al.* Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *Journal of Membrane Science*, 2008, **322**(2): 400–405.
- [18] GAO B J, GAO Y C, LI Y B. Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly (amidoxime)/ $\text{SiO}_2$  towards heavy metal ions. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **158**(3): 542–549.
- [19] GUO F, ZHU G R, GAO C J. Preparation and characterization of cyano-functionalized mesoporous silica. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 134–138.
- [20] MARKIEWICZ M, MROZIK W, REZWAN K, *et al.* Changes in Zeta potential of imidazolium ionic liquids modified minerals: Implications for determining mechanism of adsorption. *Chemosphere*, 2013, **90**(2): 706–712.
- [21] FERRARI L, KAUFMANN J, WINNEFELD F, *et al.* Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, Zeta potential, and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **347**(1): 15–24.
- [22] 邓述波, 余刚. 环境吸附材料及应用原理. 北京: 科学出版社, 2012: 23.
- [23] AGUADO J, ARSUAGA J M, ARENCIBIA A, *et al.* Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(1): 213–221.