



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105664887 A

(43) 申请公布日 2016.06.15

(21) 申请号 201610146876.6

(22) 申请日 2016.03.14

(71) 申请人 中国地质大学(武汉)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路
388号

(72) 发明人 李小水 范宇寒 祁士华

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 张秋燕

(51) Int. Cl.

B01J 20/286(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种功能化磁性硅球的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种功能化磁性硅球的制备方法,在合成二氧化硅包覆涂层过程中,同时加入含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂,一步反应即可得到功能化磁性硅球。本发明方法合成过程简单,原料价廉易得,并且官能团键合量大,所获得的产品在样品前处理,染料污水处理等相关领域都具有很大应用前景。

1. 一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于在合成二氧化硅包覆涂层过程中,同时加入含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂,一步反应即可得到功能化磁性硅球。

2. 一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于主要分为两步:

(1)将四氧化三铁分散于溶剂和氨水的混合溶液中,得到悬浮液;

(2)向步骤(1)所得悬浮液中加入四乙氧基硅烷和含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂,反应完成后所得固体产物即为功能化磁性微球。

3. 根据权利要求1或2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述所需功能化官能团包括氨基、十六烷基、辛基;含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂包括3-氨丙基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、N-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷。

4. 根据权利要求1或2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于四乙氧基硅烷和含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂的体积比为1:0.1~1:1。

5. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述溶剂由水和乙醇组成,所述水和乙醇的体积比为2:7~2:9。

6. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中四氧化三铁在悬浮液中的浓度为1~4mg/mL。

7. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中氨水在悬浮液中的质量分数为0.2-0.25%。

8. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中四乙氧基硅烷在悬浮液中的体积浓度为0.6~1.2%。

9. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中反应温度为15~30℃,反应时间为6-10小时。

10. 根据权利要求2所述的一种功能化磁性硅球的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)后还包括洗涤和干燥的步骤。

一种功能化磁性硅球的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能化磁性硅球的制备方法,属于化学领域。

背景技术

[0002] 具有超顺磁性的材料可以通过外加磁场很容易地实现固液分离,具有操作简便的优势,因此已被广泛地应用于催化、化学传感、样品制备及污染物的去除等领域。由于 Fe_3O_4 易于制备、修饰及操作,因此大多数应用选其作为磁性组分。为了达到特殊的应用目的,通常需要对 Fe_3O_4 进行功能化修饰。例如, Fe_3O_4 修饰氨基($-\text{NH}_2$)后可用于阴离子染料的选择性去除,以及重金属污染 Cu^{2+} 的吸附;而 Fe_3O_4 键合C18疏水长链后可用于各类复杂样品的预处理过程中,达到分析检测污染物的目的。由于 Fe_3O_4 易溶于酸性溶液,且易发生氧化,因此在 Fe_3O_4 颗粒外面包裹 SiO_2 再进行其它修饰是常用的合成方法之一。

[0003] 目前,功能化磁性硅球的制备方法通常是先利用溶胶-凝胶过程在 Fe_3O_4 上包裹 SiO_2 涂层,首先获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$,然后将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 分散在无水溶剂中,在该体系加热键合含有相应官能团的硅烷偶联剂。该过程操作步骤复杂繁琐,制备时间长,需要使用毒性较大的溶剂(如正己烷、甲苯等),以及消耗大量的劳动力。因此,开发更为简便的功能化磁性硅球的制备方法具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术存在的不足而提供一种功能化磁性硅球的制备方法,一步反应即可完成,操作简便快捷,条件温和,易于实现工业化生产,所制备的功能化磁性硅球表面基团的键含量更大,产率高。

[0005] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0006] 一种功能化磁性硅球的制备方法,在合成二氧化硅包覆涂层过程中,同时加入含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂,一步反应即可得到功能化磁性硅球。

[0007] 按上述方案,所述所需功能化官能团包括氨基、辛基、十六烷基等中的一种或任意几种;而含有相应官能团的硅烷偶联剂包括3-氨丙基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、N-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等等中的一种或任意几种。

[0008] 上述功能化磁性微球的制备方法,分为两步:

[0009] (1)将四氧化三铁分散于溶剂和氨水的混合溶液中,得到悬浮液;

[0010] (2)向步骤(1)所得悬浮液中加入四乙氧基硅烷和含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂,反应完成后所得固体产物即为功能化磁性微球。

[0011] 按上述方案,所述四氧化三铁优选为球形颗粒,优选尺寸在20-300nm范围内。

[0012] 按上述方案,所述溶剂优选由水和乙醇组成。更具体地,所述水和乙醇的体积比为2:7~2:9。

[0013] 按上述方案,所述步骤(1)中分散可以采用超声或者机械搅拌分散等方式。

[0014] 按上述方案,所述步骤(1)中四氧化三铁在悬浮液中的浓度为1~4mg/mL。

- [0015] 按上述方案,所述步骤(1)中氨水在悬浮液中的质量分数为0.2-0.25%。
- [0016] 按上述方案,所述步骤(2)中四乙氧基硅烷在悬浮液中的体积浓度为0.6~1.2%。
- [0017] 按上述方案,所述步骤(2)中四乙氧基硅烷和含有所需功能化官能团的硅烷偶联剂的体积比为1:0.1~1:1。
- [0018] 按上述方案,所述步骤(2)中反应条件为充分搅拌。其中,搅拌速率优选200~280r/min。
- [0019] 按上述方案,所述步骤(2)中反应温度为15~30℃。
- [0020] 按上述方案,所述步骤(2)中反应时间为6-10小时。
- [0021] 按上述方案,所述步骤(2)中提取固体产物时采用外加磁铁进行固液分离;或者采用普通的离心分离或者过滤进行固液分离。磁分离作为优选的固液分离方式,相比于普通的离心分离或者过滤更为简单便捷。
- [0022] 按上述方案,所述步骤(2)后还包括洗涤和或干燥的步骤。其中,所述洗涤采用乙醇等溶剂,反复清洗固体产物,直至磁分离后的上清液澄清。
- [0023] 与现有技术相比,本发明的优点在于:
- [0024] 第一,本发明所述功能化磁性硅球的制备方法的操作简便快捷,条件温和,易于实现工业化生产。以往的过程通常需要通过两锅反应来制备,且常常需要高温和惰性气氛等条件,操作复杂,不易实现;而本发明只需一锅反应即可完成,反应条件温和,不仅减少了溶剂的使用,缩短了合成时间,而且减少了合成人员的劳动力。
- [0025] 第二,本发明所制备的功能化磁性硅球表面基团的键合量更大。由于本发明是在溶胶-凝胶包裹SiO₂的过程中来水解键合含有相应官能团的硅烷偶联剂,因此相应的硅烷偶联剂更容易键合到材料上,且不需要高温和惰性气氛等条件。
- [0026] 第三,本发明所述方法的产率高,尤其适用于材料制备量大的情况。本发明在包裹SiO₂的过程中同时水解键合含有相应官能团的硅烷偶联剂不仅键合效率高,而且有利于提高最终产物的产率。

附图说明

- [0027] 图1是本发明实施例1的反应过程示意图。
- [0028] 图2是本发明实施例1中四氧化三铁颗粒和氨基键合磁性硅球的扫描电镜图。
- [0029] 图3是本发明实施例1所得氨基键合磁性硅球的X-射线电子能谱图。
- [0030] 图4是本发明实施例2所得十六烷基键合磁性硅球的红外光谱图。
- [0031] 图5是本发明应用例1中氨基键合磁性硅球对橙黄G(图5a)和活性黑5(图5b)的吸附等温线图。
- [0032] 图6是本发明应用例2中多环芳烃水溶液经十六烷基键合磁性硅球萃取后的气相色谱-质谱图。

具体实施方式

- [0033] 为了更好地理解本发明,下面结合实例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅局限于下面的实施例。
- [0034] 实施例1

[0035] 氨基键合磁性硅球的制备方法,步骤如下:

[0036] (1)量取100mL去离子水和400mL无水乙醇于1000mL的三口烧瓶中,然后加入1g四氧化三铁颗粒(平均直径为20nm),在机械搅拌下将其分散于上述溶剂,再加入4mL浓氨水(质量分数为28%),得到悬浮液;

[0037] (2)量取4mL四乙氧基硅烷(TEOS)和4mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)加入步骤(1)所得悬浮液中;在室温条件下以260r/min搅拌反应8小时;

[0038] (3)将步骤(2)所得黑色反应液倒入烧杯中,利用外加磁铁进行固液分离,倒掉液体;所得固体产物用乙醇反复清洗,直至磁分离后的上清液澄清,所得固体烘干后即为氨基键合的磁性硅球。

[0039] 图2和图3分别为所得氨基键合磁性硅球的扫描电镜图和X-射线电子能谱图。从图2的扫描电镜图中可以看到所用四氧化三铁颗粒大小约为20nm,反应后氨基键合磁性硅球的粒径约为500nm;从图3的X-射线电子能谱图可以明显的看到C和N的信号峰,其来源于3-氨丙基三乙氧基硅烷,说明氨基键合磁性硅球已成功制备。

[0040] 实施例2

[0041] 十六烷基键合磁性硅球的制备方法,步骤如下:

[0042] (1)量取100mL去离子水和400mL无水乙醇于1000mL的三口烧瓶中,然后加入1g四氧化三铁颗粒(平均直径为20nm),在机械搅拌下将其分散于上述溶剂,再加入4mL浓氨水(质量分数为28%),得到悬浮液;

[0043] (2)量取4mL四乙氧基硅烷和2mL十六烷基三甲氧基硅烷加入步骤(1)所得悬浮液中;在室温条件下以260r/min搅拌反应8小时;

[0044] (3)将步骤(2)所得黑色反应液倒入烧杯中,利用外加磁铁进行固液分离,倒掉液体;所得固体产物用乙醇反复清洗,直至磁分离后的上清液澄清,所得固体烘干后即为十六烷基键合磁性硅球。

[0045] 图4为十六烷基键合磁性硅球的红外光谱图。通过分析对比红外光谱图可以看到,产物在 1090cm^{-1} 的吸收峰为Si-O键的伸缩振动峰,在 2852cm^{-1} 和 2922cm^{-1} 处的收峰为饱和碳链上C-H键的伸缩振动峰,说明十六烷基键合磁性硅球已成功制备。

[0046] 实施例3

[0047] N-氨乙基- γ -氨丙基键合磁性硅球的制备方法,步骤如下:

[0048] (1)量取100mL去离子水和350mL无水乙醇于1000mL的三口烧瓶中,然后加入0.45g四氧化三铁颗粒(平均直径为200nm),在机械搅拌下将其分散于上述溶剂,再加入4mL浓氨水(质量分数为28%),得到悬浮液;

[0049] (2)量取3mL四乙氧基硅烷和0.3mL N-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷加入步骤(1)所得悬浮液中;在 15°C 以200r/min搅拌反应10小时;

[0050] (3)将步骤(2)所得黑色反应液倒入烧杯中,利用外加磁铁进行固液分离,倒掉液体;所得固体产物用乙醇反复清洗,直至磁分离后的上清液澄清,所得固体烘干后即为N-氨乙基- γ -氨丙基键合磁性硅球。

[0051] 实施例4

[0052] 辛基键合磁性硅球的制备方法,步骤如下:

[0053] (1)量取100mL去离子水和450mL无水乙醇于1000mL的三口烧瓶中,然后加入2.2g

四氧化三铁颗粒(平均直径为200nm),在机械搅拌下将其分散于上述溶剂,再加入4mL浓氨水(质量分数为28%),得到悬浮液;

[0054] (2)量取6.5mL四乙氧基硅烷和6.5mL辛基三乙氧基硅烷加入步骤(1)所得悬浮液中;在30℃以280r/min搅拌反应6小时;

[0055] (3)将步骤(2)所得黑色反应液倒入烧杯中,利用外加磁铁进行固液分离,倒掉液体;所得固体产物用乙醇反复清洗,直至磁分离后的上清液澄清,所得固体烘干后即即为辛基键合磁性硅球。

[0056] 应用例1:

[0057] 氨基键合磁性硅球已被多位国内外的研究者用于阴离子染料的吸附去除,因此应用例1将本发明合成的氨基键合磁性硅球也用于阴离子染料的吸附去除,并将其与其它方法合成的氨基键合磁性硅球进行对比。

[0058] 应用方法如下:称取10mg实施例1制备的氨基键合磁性硅球,将其分散在含有不同溶度的阴离子染料(橙黄G和活性黑5)的溶液中,吸附完全后,利用外加磁场进行固液分离,分别测定吸附前后阴离子染料的溶度,计算材料的吸附容量。

[0059] 该材料对两种染料的吸附等温线如图5所示。经过计算可以得出,该吸附剂对酸性橙的吸附容量为621.9mg/g,是以往报道过的氨基功能化磁性硅球吸附容量的10.1-12.7倍;该吸附剂对活性黑5的吸附容量为919.1mg/g,是以往报道过的氨基功能化磁性硅球吸附容量的4.2-11.0倍。

[0060] 应用例2:

[0061] 长链烷基键合磁性硅球在样品前处理中具有重要应用,可以通过长链的疏水作用有效地吸附目标分析物,达到分离富集的目的。因此,应用例2将本发明合成的十六烷基键合磁性硅球用于水体中多环芳烃的萃取及其气相色谱-串联质谱分析。

[0062] 应用方法如下:称取10mg实施例2制备的十六烷基键合磁性硅球,将其分散在加标的多环芳烃水溶液中,涡旋10min后,利用外加磁场进行固液分离,去掉上清液,然后用去离子水清洗所得固体材料后,利用5mL正己烷解吸,解吸液经除水和氮吹后进行气相色谱-串联质谱分析。

[0063] 图6为多环芳烃水溶液经十六烷基键合磁性硅球萃取后的气相色谱质谱图。从图中可以明显看到材料对水中的目标分析物具有很好的萃取效果。

[0064] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

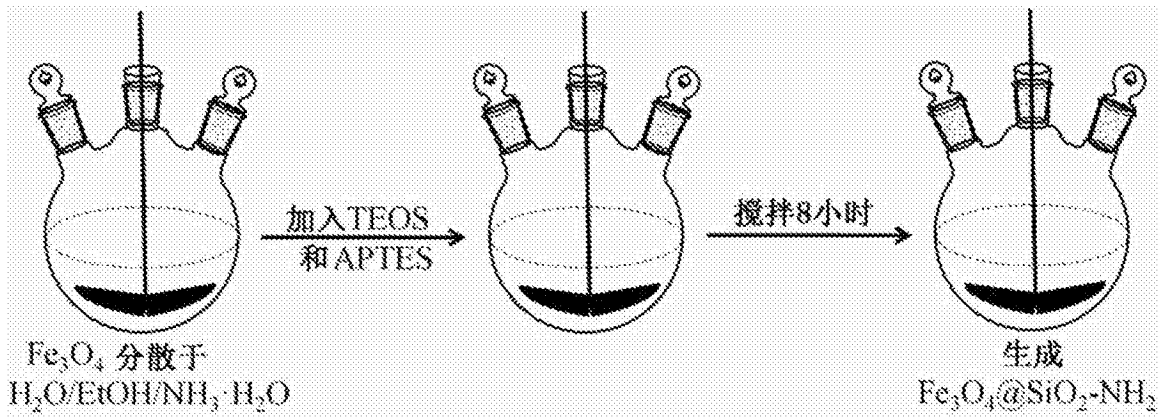


图1

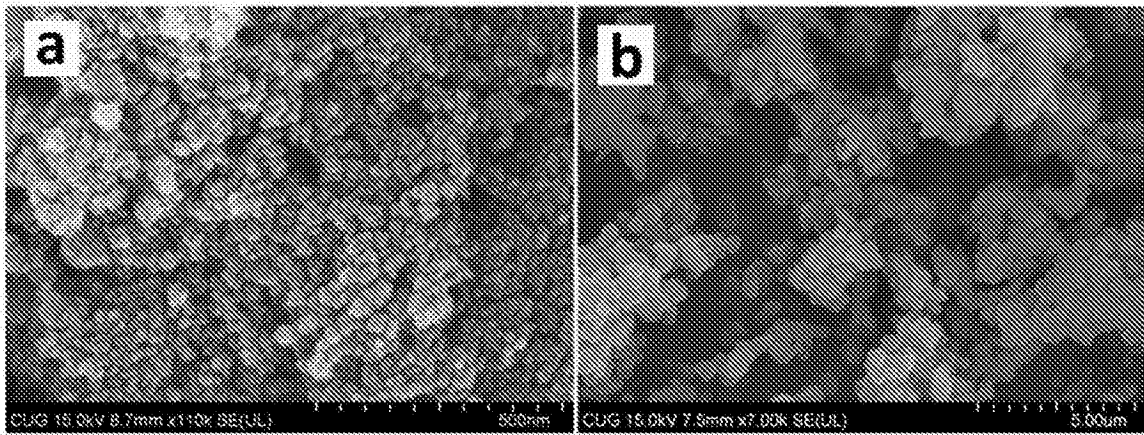


图2

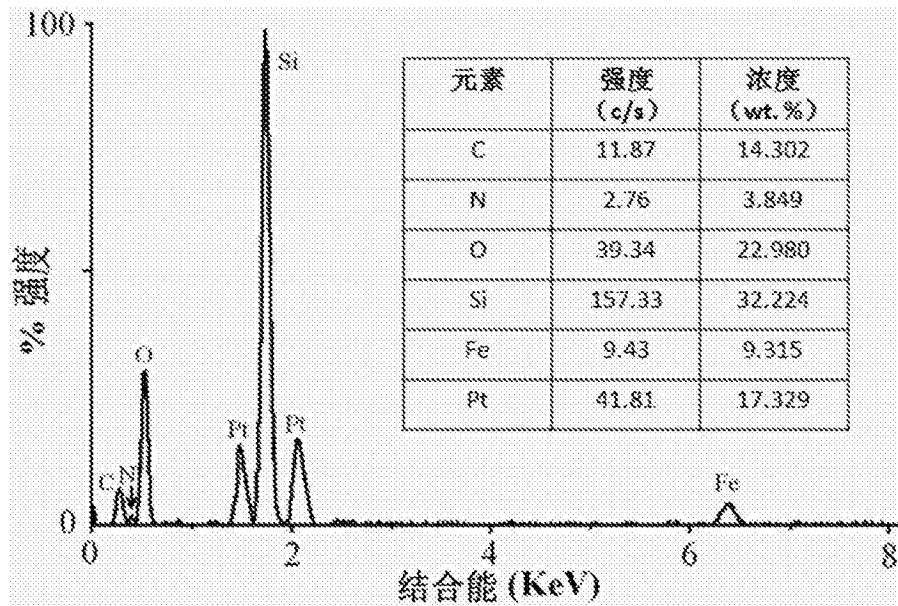


图3

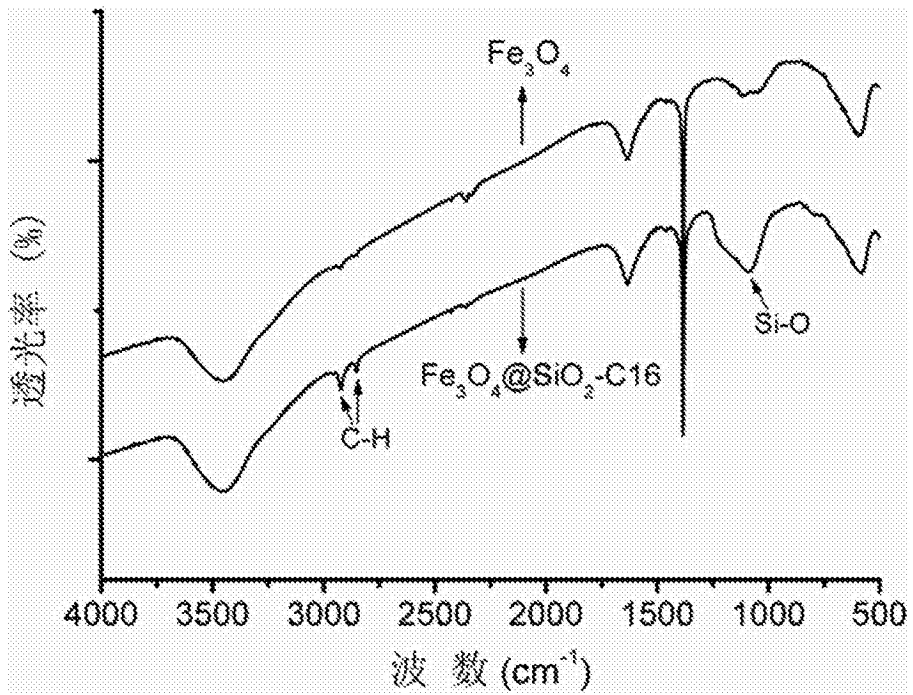


图4

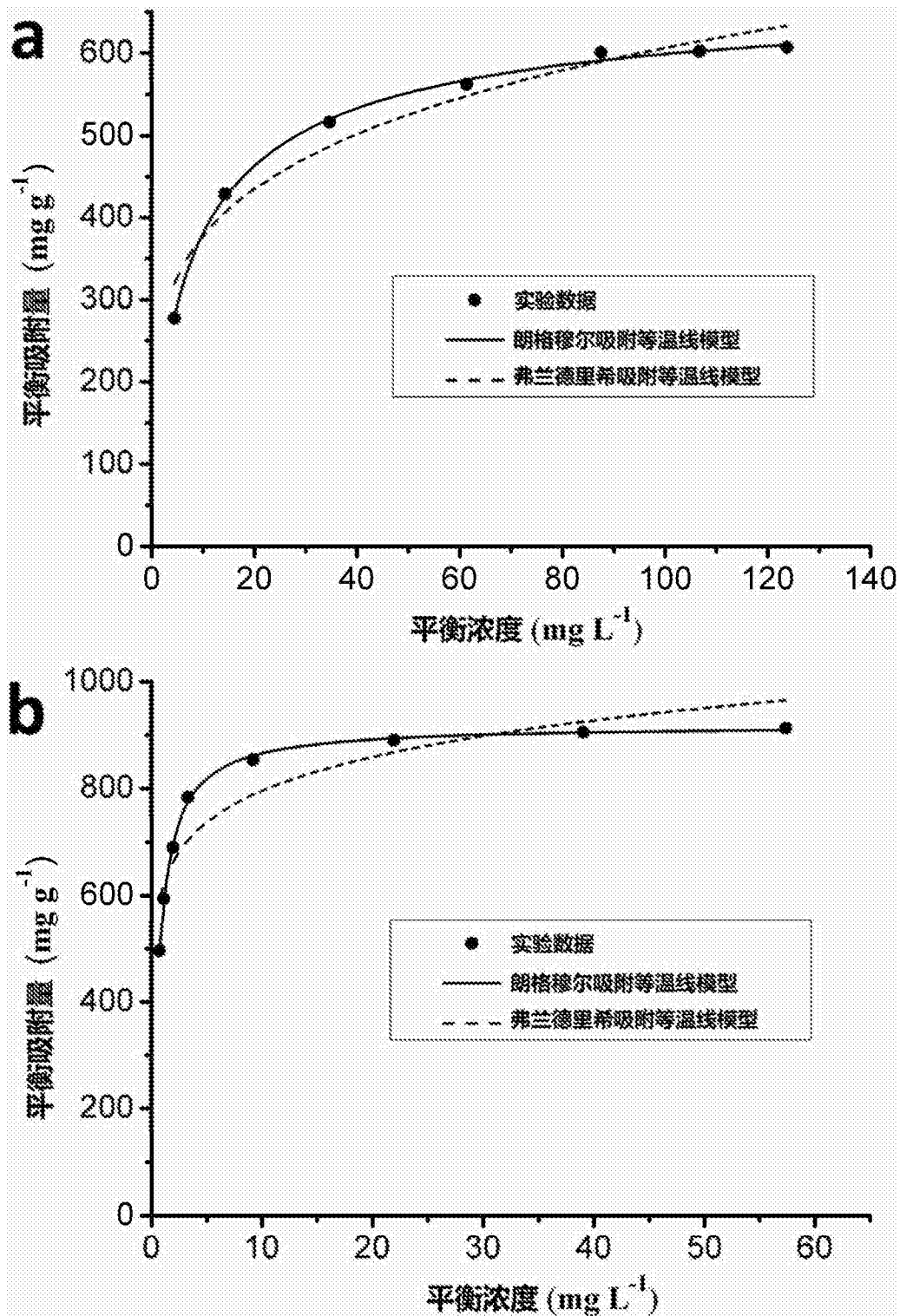


图5

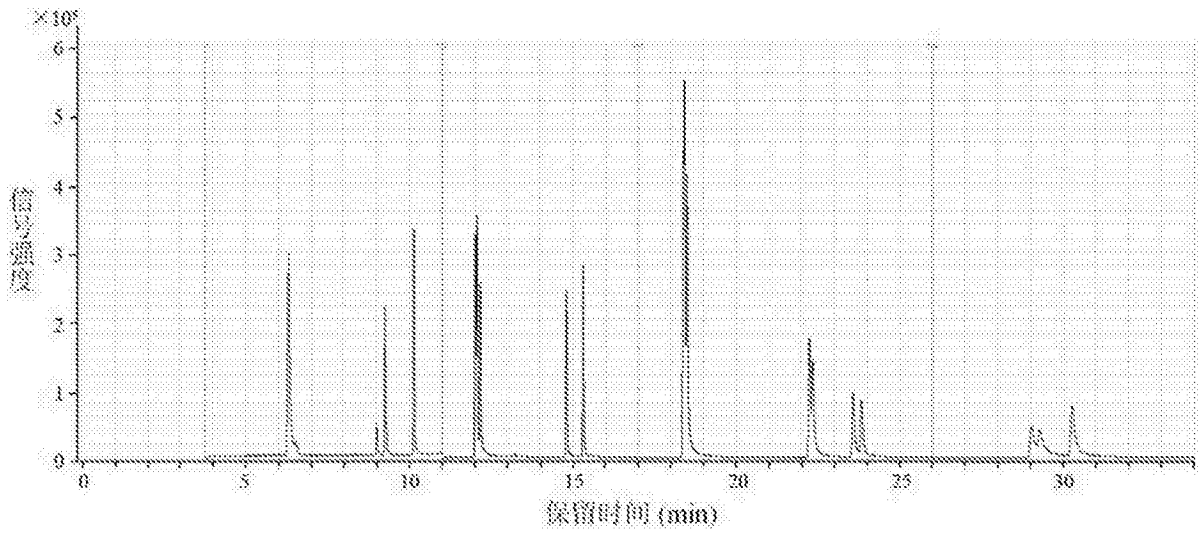


图6