



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102527351 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201110444622. X

1-10.

(22) 申请日 2011. 12. 27

CN 102275998 A, 2011. 12. 14, 实施例.

(73) 专利权人 山东大学

审查员 李娇

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号

(72) 发明人 赵宝祥 葛飞 叶慧

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 李健康

(51) Int. Cl.

B01J 20/26 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009137889 A1, 2009. 11. 19, 实施例.

CN 101623623 A, 2010. 01. 13, 权利要求 1.

CN 102188957 A, 2011. 09. 21, 权利要求

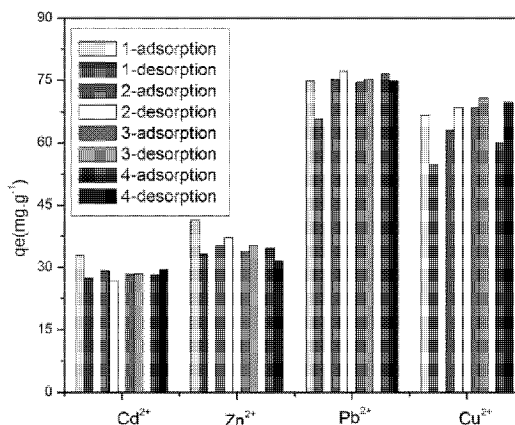
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四
氧化三铁纳米颗粒及其制备与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种四氧化三铁纳米材料吸附
剂,是巴豆酸和丙烯酸共聚物连接的 3- 氨丙基三
乙氧基硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒吸附剂。
实验结果表明,本发明的吸附剂在一定的条件下
对水中的重金属离子 (Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) 具有
很好的吸附效果,而且在一定条件下可以实现循
环利用。



1. 一种四氧化三铁纳米材料吸附剂,是巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒,其特征在于,所述吸附剂是巴豆酸和丙烯酸共聚物连接的 3- 氨丙基三乙氧基硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒吸附剂;由如下方法制得:

(1) 制备四氧化三铁纳米颗粒;

(2) 制备巴豆酸和丙烯酸的共聚物;

(3) 使用硅烷试剂修饰步骤(1)所制备的四氧化三铁纳米颗粒;

(4) 使用步骤(2)所制备的聚合物修饰步骤(3)所制备经硅烷试剂修饰的四氧化三铁纳米颗粒;

其中:步骤(1)所述四氧化三铁纳米颗粒的制备采用水热法获得;

步骤(2)所述巴豆酸和丙烯酸共聚物的制备方法是:将巴豆酸和丙烯酸溶解在甲苯中,加入偶氮二异丁腈,于 80℃ 反应 4h,反应产物用乙醇洗涤,烘干获得;

步骤(3)所述硅烷修饰步骤(1)所得四氧化三铁纳米颗粒的方法是:将四氧化三铁纳米颗粒均匀分散在甲苯介质中,加入 3- 氨丙基三乙氧基硅烷,在回流条件下反应 3.5 ~ 4 小时,产物用去离子水和乙醇洗涤后,烘干;

步骤(4)所述聚合物修饰经硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒的方法是:将聚合物均匀分散在四氢呋喃溶液中,加入二环己基碳二亚胺,搅拌均匀,0.5h 后加入经硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒,常温反应 3 ~ 4h,产物用去离子水和乙醇洗涤后,烘干,即得巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒。

2. 权利要求 1 所述四氧化三铁纳米材料吸附剂对水中的重金属离子处理的应用,其特征在于,所述金属离子为镉、锌、铅或铜;所述处理的方法是:将四氧化三铁纳米材料吸附剂加入水中,在 pH5-9 条件下,搅拌 30min 以上。

3. 如权利要求 2 所述的应用,其特征在于,所述处理的方法是:将四氧化三铁纳米材料吸附剂加入水中,在 pH=5.5 条件下,搅拌 45min 以上。

4. 如权利要求 2 所述的应用,其特征在于,当 pH<2 时四氧化三铁纳米材料吸附剂能够释放吸附的重金属离子,选 H^+ 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为巴豆酸和丙烯酸共聚物连接的 3- 氨丙基三乙氧基硅烷修饰的四氧化三铁纳米材料循环利用的条件。

巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒及其制备与应用

发明领域

[0001] 本本发明涉及一种四氧化三铁纳米材料吸附剂,即巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒吸附剂及其制备与其对水中的重金属离子 (Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) 处理方面的应用。

背景技术

[0002] 重金属污染对环境和人类的健康有很大危害。重金属污染与一般有机物污染不同,不可以通过生物降解等方式去除。而且重金属很容易通过食物链富集而对人体产生很大的危害。

[0003] 人们耗费了很大精力来处理重金属污染物。传统的重金属污染物处理方法有:离子交换,化学沉淀,吸附等。其中吸附由于其简单、方便、高效而备受关注。而近几年表面修饰的纳米材料尤其聚合物修饰的纳米材料处理重金属污染物备受关注。因为聚合物可以防止纳米颗粒的团聚,增强吸附效果。而硅材料修饰的纳米颗粒已经被证实具有很好的生物相容性,对环境和生物体影响较小。四氧化三铁是一种低毒且后处理简单的纳米材料,其中不同聚合物修饰的和硅烷试剂修饰的四氧化三铁纳米颗粒已经有很多。相关文献见 M. H. Liao, D. H. Chen, Fast and efficient adsorption/desorption of protein by a novel magnetic nano-adsorbent, *Biotechnol. Lett.* 24 (2002) 1913-1917 ;M. H. Liao, D. H. Chen, Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3654-3659 ;S. Y. Mak, D. H. Chen, Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles, *Dyes Pigm.* 61 (2004) 93-98 ;Y. C. Chang, D. H. Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 446-451 ;S. Y. Mak, D. H. Chen, Binding and Sulfonation of Poly(acrylic acid) on Iron Oxide Nanoparticles: a Novel, Magnetic, Strong Acid Cation Nano-Adsorbent, *Macromol. Rapid. Commun.* 26 (2005) 1567-1571 ;S. H. Huang, M. H. Liao, D. H. Chen, Fast and efficient recovery of lipase by polyacrylic acid-coated magnetic nano-adsorbent with high activity retention, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 113-117 ;S. Shin, J. Jang, Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions, *Chem. Commun.* (2007) 4230-4232 ;M. T. Pham, K. K. Soo, Surface Functionalized Nano-Magnetic Particles for Wastewater Treatment: Adsorption and Desorption of Mercury, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 905-908. 但是,硅材料和聚合物同时修饰的四氧化三铁纳米颗粒还未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种四氧化三铁纳米材料吸附剂,即巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒吸附剂及其制备与其对水中的重金属离子(Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+})处理方面的应用。

[0005] 本发明所述的四氧化三铁纳米材料吸附剂,即巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒,其特征在于,所述吸附剂是巴豆酸和丙烯酸共聚物连接的3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$)。

[0006] 本发明所述四氧化三铁纳米材料吸附剂的制备方法,是由如下方法制得:

[0007] (1) 制备四氧化三铁纳米颗粒;

[0008] (2) 制备巴豆酸和丙烯酸的共聚物;

[0009] (3) 使用硅烷试剂修饰步骤(1)所制备的四氧化三铁纳米颗粒;

[0010] (4) 使用步骤(2)所制备的聚合物修饰步骤(3)所制备经硅烷试剂修饰的四氧化三铁纳米颗粒;

[0011] 其中:步骤(1)所述四氧化三铁纳米颗粒的制备采用水热法获得;

[0012] 步骤(2)所述巴豆酸和丙烯酸共聚的制备方法是:将巴豆酸和丙烯酸溶解在甲苯中,加入偶氮二异丁腈,于 80°C 反应4h,反应产物用乙醇洗涤,烘干获得;

[0013] 步骤(3)所述硅烷修饰步骤(1)所得四氧化三铁纳米颗粒的方法是:将四氧化三铁纳米颗粒均匀分散在甲苯介质中,加入3-氨基丙基三乙氧基硅烷,在回流条件下反应3.5~4小时,产物用去离子水和乙醇洗涤后,烘干;

[0014] 步骤(4)所述聚合物修饰经硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒的方法是:将聚合物均匀分散在四氢呋喃溶液中,加入二环己基碳二亚胺,搅拌均匀,0.5h后加入经硅烷修饰的四氧化三铁纳米颗粒,常温反应3~4h,产物用去离子水和乙醇洗涤后,烘干,即得巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有硅结构四氧化三铁纳米颗粒。

[0015] 本发明所述四氧化三铁纳米材料吸附剂对水中的重金属离子处理的应用。

[0016] 其中,所述金属离子为镉、锌、铅或铜;所述处理的方法是:将四氧化三铁纳米材料吸附剂加入水中,在pH 5-9条件下,搅拌30min以上。

[0017] 进一步优选的实施方式是,将四氧化三铁纳米材料吸附剂加入水中,在pH = 5.5条件下,搅拌45min以上。

[0018] 当pH < 2时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料能够释放吸附的重金属离子实验循环利用,优选 H^+ 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料循环利用的条件。

[0019] 鉴于聚合物和硅材料的各自优点,硅材料和聚合物同时修饰的四氧化三铁材料可望用于重金属的处理。本发明者设计合成了巴豆酸和丙烯酸共聚物修饰的含有3-氨基丙基三乙氧基硅烷结构的四氧化三铁纳米材料吸附剂。实验结果表明,所合成的吸附剂在一定的条件下对重金属离子(Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+})具有很好的吸附效果,而且在一定条件下可以实现循环利用。

[0020] 本发明提供的用于净化环境(如河流,湖泊等)中少量重金属离子污染物的纳米材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$)吸附剂通过整合金属的机理,能够高效的处理水中的重金属离子,而且能够实现循环利用,大大降低了废水处理的成本。

[0021] 本发明所提供的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料吸附剂具有以下有益效果:

[0022] (1) 制备方法简单, 条件要求低: 本发明的制备过程通过水热法, 回流, 常温搅拌等条件即可, 重复效果好, 设备简单。

[0023] (2) 使用范围广: 本发明在 $\text{pH} > 4$ 时对水中的重金属离子均具有很好的吸附效果。

[0024] (3) 吸附容量大: 本发明对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量分别可达到 29.6、43.4、166.1、126.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0025] (4) 后处理简单: 本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料具有磁性, 可在外界磁场条件下分离, 实现了快速, 简便的后处理过程。

[0026] (5) 可循环利用: 本发明在 H^+ 浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以循环利用 5 次以上仍具有很好的重金属吸附效果。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的电镜图片。

[0028] 图 2 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的傅里叶转换红外光谱图片。

[0029] 图 3 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的粉末晶体衍射图片。

[0030] 图 4 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的热失重曲线图片。

[0031] 图 5 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂循环利用图。

具体实施方式

[0032] 实施例 1: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的制备。

[0033] 首先, Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的制备: 将 5.2g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.0g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.85ml 的浓盐酸溶解于 25ml 去离子水中。将溶液滴加到含有 60g NaOH 的 250ml 去离子水中, 在 80°C 条件下机械搅拌 30min。用强磁铁分离 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 用 300ml 去离子水和无水乙醇分别洗涤三次, 常温真空干燥。

[0034] 其次, 巴豆酸和丙烯酸共聚物 (AA-co-CA) 的制备: 6.0g 巴豆酸和 4.0g 丙烯酸溶解于 50ml 甲苯中, 通氮气并加热到 70°C , 在溶液中加入 0.050g 偶氮二异丁腈作为引发剂, 搅拌反应 4.5h, 冷却后固体洗出, 为巴豆酸和丙烯酸共聚物, 产物抽滤, 用 300ml 乙醇洗涤三次, 真空干燥。

[0035] 再次, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}$) 的制备: 1.0g Fe_3O_4 分散到 120ml 甲苯中, 超声 5min 分散均匀, 在通氮气条件下, 加热回流, 加入 8ml 的 APS, 机械搅拌, 反应 3.5h, 产物用强磁铁分离, 用 300ml 乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 产品真空干燥。

[0036] 最后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的制备: 0.2g AA-co-CA 和 0.2g 二环己基碳二酰亚胺溶解于 20ml 四氢呋喃中, 常温搅拌半小时, 在加入 0.1g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}$, 常温搅拌反应 3h, 产物用磁铁分离, 用 300ml 乙醇和去离子水分别洗涤 3 次, 产品真空干燥。

[0037] 实施例 2: 本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的结构表征:

[0038] 为本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂的结构表征, 包括以下几个方面:

[0039] 1 形貌观察:

[0040] 用透射电子显微镜 JEM-1011 对本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APS}@ \text{AA-co-CA}$ 纳米材料吸附剂进行

形貌观察,结果如图 1 所示,设置电压为 120kV,电流 30mA。

[0041] 2 晶型

[0042] X射线粉末衍射仪 (Bruker D8 Advance X-ray diffraction analyzer) 用于分析 APS 和 AA-co-CA 修饰的四氧化三铁纳米颗粒的晶型,其中辐射源为 Cu Ka,电流 30mA,电压 40kv,对样品以 $0.4^{\circ}/\text{min}$ 的速度从 10° 到 80° 进行扫描分析,结果见图 2。从图中看出,通过 X 射线衍射可以看到两种官能团修饰后,四氧化三铁纳米颗粒仍然保持了立方尖晶石晶型。

[0043] 3 表面性质:

[0044] 吸附剂表面性质通过傅立叶转换红外光谱仪 (FTIR) (Bruker VERTEX 70) 进行表征,结果如图 3 所示。在图 3 所示的红外图谱上,可以看到明显的 NH_2 两个伸缩振动峰 3430 and 1620cm^{-1} ,以及 $-\text{OH}$ 二聚体的伸缩振动峰 3326cm^{-1} 。

[0045] 4 修饰材料含量

[0046] 修饰材料含量使用 SDTQ600 热失重分析仪进行测定,结果如图 4 所示。通过计算可得 APS 含量为 4.8%,而 AA-co-CA 得含量为 36.7%。

[0047] 实施例 3:本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米吸附材料的吸附能力测试。

[0048] 本实施例为使用本发明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料吸附剂对污染物质 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 进行吸附实验。

[0049] 1. 不同 pH 条件下的吸附能力测试

[0050] 实验方法如下:配置 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的水溶液,用 0.1M 的 NaOH 和盐酸溶液调节 pH 1 ~ 12,分别取 50ml 金属离子溶液,加入 0.050g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料吸附剂,搅拌 2h 后,磁铁分离吸附剂,溶液通过 Hewlett-Packard 3510 火焰原子吸收装置测试金属离子量。结果表明在 $\text{pH} > 4$ 的条件下吸附剂的吸附效果都很好。而碱性太强金属离子容易沉淀且对人体不好,因此优选 $\text{pH} = 5.5$ 吸附最好。

[0051] 2 不同时间条件下的吸附能力测试

[0052] 实验方法如下:配置 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的水溶液,用 0.1M 的 NaOH 和盐酸溶液调节 $\text{pH} = 5.5$,分别取 50ml 不同金属离子溶液,加入 0.050g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料吸附剂,搅拌不同的时间后,磁铁分离吸附剂,溶液通过 Hewlett-Packard 3510 火焰原子吸收装置测试金属离子量。结果表明在时间大于 30min 的条件下吸附剂的吸附效果都很好。时间太长无益,太短吸附不完全,因此优选 45min 吸附最好。

[0053] 3 吸附量的测定

[0054] 实验方法如下:配置 $0 \sim 450\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的水溶液,用 0.1M 的 NaOH 和盐酸溶液调节 $\text{pH} = 5.5$,分别取 50ml 不同浓度金属离子溶液,加入 0.050g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$ 纳米材料吸附剂,搅拌 45min,磁铁分离吸附剂,溶液通过 Hewlett-Packard 3510 火焰原子吸收装置测试金属离子量。结果如表 1:

[0055] 表 1 Langmuir, Freundlich 吸附曲线常数以及最大吸附量 q_m

[0056]

金属离子	Langmuir			Freundlich		
	k_L ($L \cdot mg^{-1}$)	q_m ($mg \cdot g^{-1} / mmol \cdot g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg^{1-(1/n)} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	n	R^2
Cd^{2+}	0.5157	29.6 / 0.264	0.9995	16.54	9.191	0.5622
Zn^{2+}	0.0554	43.4 / 0.668	0.9988	12.10	4.577	0.9605
Pb^{2+}	0.1379	166.1 / 0.802	0.9992	32.93	3.103	0.9940
Cu^{2+}	0.0345	126.9 / 1.995	0.9886	17.85	2.9303	0.9680

[0057] 实施例 4 : $Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$ 纳米材料吸附剂的循环利用

[0058] 本实施例为吸附有重金属的 $Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$ 纳米材料吸附剂的循环利用。

[0059] 1 解吸附条件的测定

[0060] 实验方法如下：在 50ml 去离子水中加入 0.050g 吸附有重金属的 $Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$ 纳米材料吸附剂，调节 H^+ 浓度分别为 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M, 1M, 2M, 搅拌 2h, 磁铁分离吸附剂，溶液通过 Hewlett-Packard 3510 火焰原子吸收装置测试剩余溶液金属离子量。实验表明酸性太强，吸附剂结构被破坏，而太弱解吸附效果不理想，因此 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 的 H^+ 浓度为最佳的解吸附条件。

[0061] 2 循环利用

[0062] 实验方法如下：在 50ml 去离子水中加入 0.050g 吸附有重金属的 $Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$ 纳米材料吸附剂，调节 H^+ 浓度分别为 0.1M 搅拌 2h, 磁铁分离吸附剂，将分离回收的吸附剂投入 $100mg \cdot L^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的 50ml 水溶液中，用 0.1M 的 NaOH 和盐酸溶液调节 $pH = 5.5$, 搅拌 45min, 磁铁分离吸附剂，重复上述过程 4 次，溶液通过 Hewlett-Packard3510 火焰原子吸收装置测试金属离子量。

[0063] 循环利用四次结果如图 5。

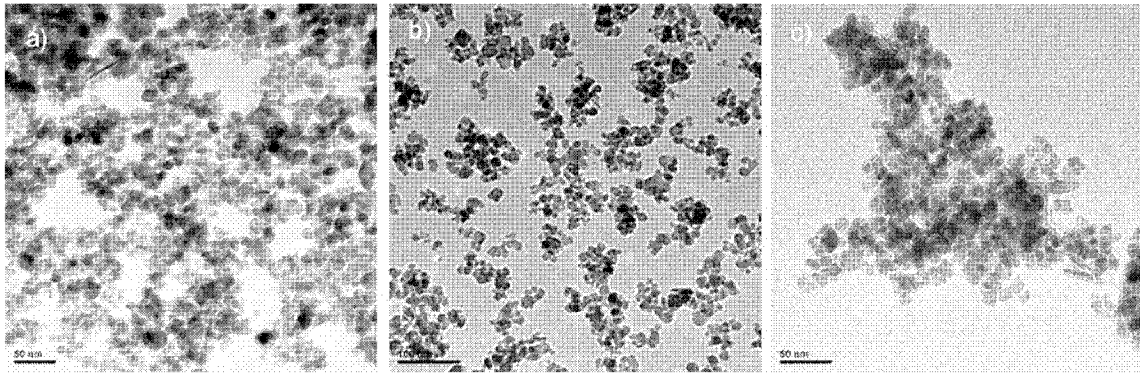


图 1

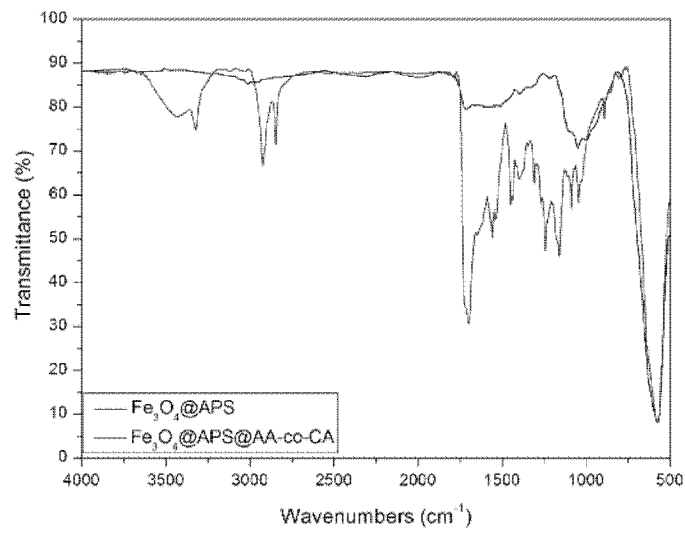


图 2

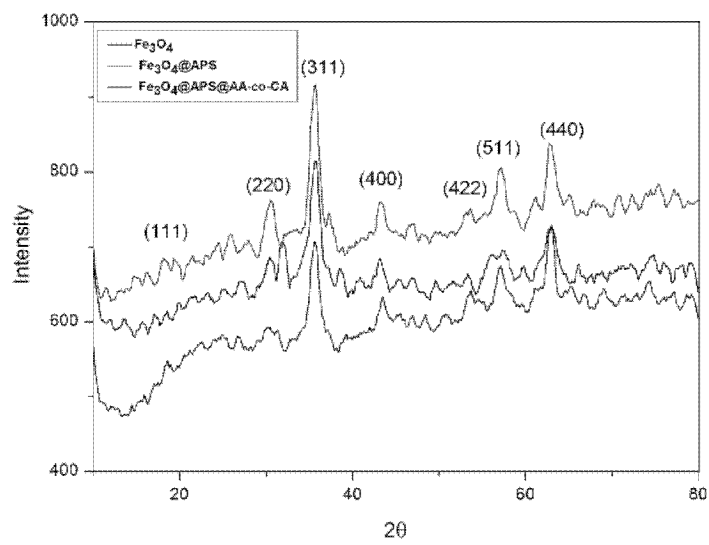


图 3

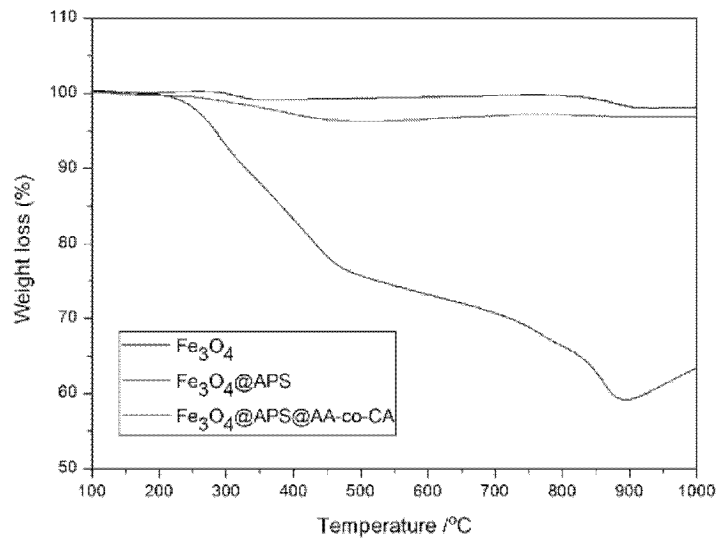


图 4

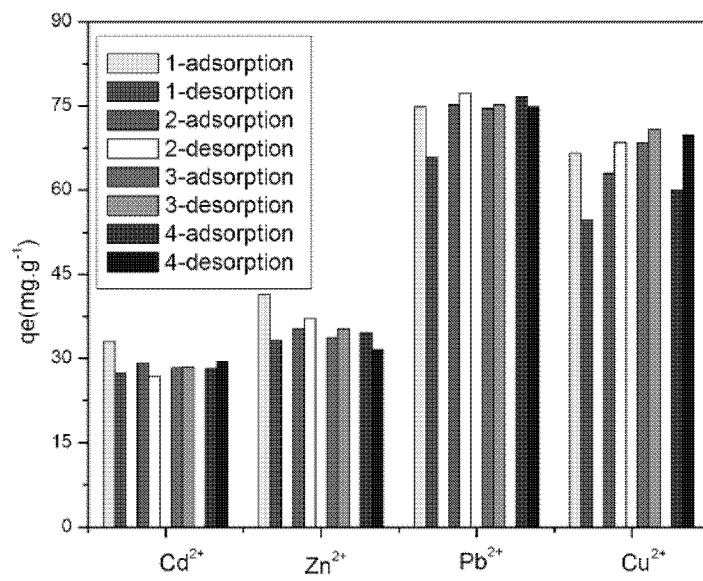


图 5