



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103084137 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201210140142. 9

(22) 申请日 2012. 05. 03

(30) 优先权数据

10-2011-0115503 2011. 11. 08 KR

(73) 专利权人 韩国科学技术研究院

地址 韩国首尔市

(72) 发明人 李相协 郑承建 崔在佑 洪锡垣

(74) 专利代理机构 北京青松知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 11384

代理人 郑青松

(51) Int. Cl.

B01J 20/06 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101511723 A, 2009. 08. 19, 说明书第 5 页
第 3 段至第 6 页第 1 段.

CN 101972632 A, 2011. 02. 16, 说明书第 4-8
段.

Feihu Li et al. Synthesis of
mesostructured ferric oxyhydroxides
templated by alkyl surfactants: Effect of
pH, F⁻ and solvents, and their adsorption
isotherms for As(V). 《Microporous and
Mesoporous Materials》. 2009, 第 123 卷第
177-184 页.

Hideaki Yoshitake et al. Adsorption
of Chromate and Arsenate by
Amino-Functionalized MCM-41 and SBA-1.
《Chem. Mater. 》. 2002, 第 14 卷第 4603-4610 页.

审查员 史立红

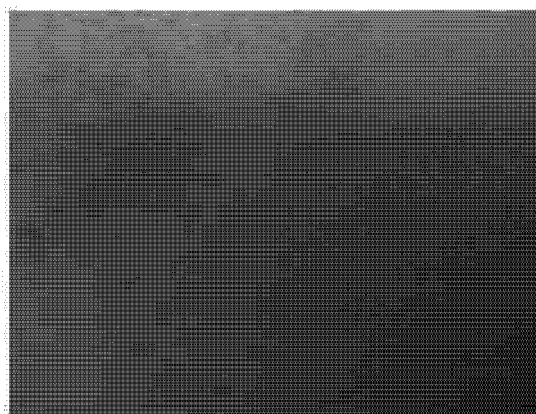
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

带有胺基的介孔氧化铁结构体及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及在具有大比表面积的 FeO_x 表面上带有与负离子重金属的反应性高的胺基, 从而能够有效地去除水中的负离子重金属的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体及其制备方法。根据本发明一个实例的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤: 第一步骤, 混合氯化铁 (FeCl₃) 水溶液和表面活性剂; 第二步骤, 在氯化铁 (FeCl₃) 水溶液和表面活性剂的水溶液中混合过氧化氢; 第三步骤, 对上述第二步骤的混合液进行离心分离之后, 干燥固体物质来制备粉末状的介孔 FeO_x 结构体; 以及第四步骤, 将上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯之后, 注入氨基硅烷来使氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体进行反应, 从而在介孔 FeO_x 结构体的表面带有胺基。



1. 一种带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

第一步骤,混合氯化亚铁水溶液和表面活性剂;

第二步骤,在氯化亚铁水溶液和表面活性剂的水溶液中混合过氧化氢;

第三步骤,对上述第二步骤的混合液进行离心分离之后,干燥固体物质来制备粉末状的介孔 FeO_x 结构体;以及

第四步骤,将上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯之后,注入氨基硅烷来使氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体进行反应,从而在介孔 FeO_x 结构体的表面带有胺基。

2. 根据权利要求1所述的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,上述表面活性剂为十二烷基硫酸钠。

3. 根据权利要求1所述的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,使上述氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体以 1:1 的质量比进行反应。

4. 根据权利要求1所述的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,将上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯时,每 1g 的介孔 FeO_x 结构体中混合 20ml ~ 40ml 的无水甲苯。

5. 根据权利要求1所述的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,上述氨基硅烷为 3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

6. 根据权利要求1所述的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法,其特征在于,在将上述第四步骤的上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯的过程以及注入氨基硅烷的过程中,注入氮来防止去除氧的同时防止无水甲苯蒸发的现象。

7. 一种带有胺基的介孔 FeO_x 结构体,其特征在于,通过权利要求1的制备方法而制备。

带有胺基的介孔氧化铁结构体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种带有胺基的介孔氧化铁(FeO_x) 结构体及其制备方法(Amine functionalized mesoporous iron oxides and method for fabricating the same)。更具体地涉及在具有大比表面积的 FeO_x 表面上带有与负离子重金属的反应性高的胺基,从而能够有效地去除水中的负离子重金属的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体及其制备方法。

背景技术

[0002] 废水中包含有机物以外的多种重金属,由于这种重金属借助普通的生物学废水处理方法也不能被去除,因此揭示了利用吸附剂来去除的方式。

[0003] 目前,正活跃地进行关于附着及去除重金属等无机物的吸附剂的研究,代表例为如下:利用赤铁矿(hematite)的铅(Zn),镉(Cd)等的 2 价重金属去除方法(荣等人, Jeon et al. ;水研究, Water Research ;38 卷, Vol. 38 ;2499-2504),利用结冷胶凝胶珠(gellan gum gel beads)的铅(Pb),铜(Cu)去除方法(拉萨罗等人, Lazaro et al. ;水研究, Water Research ;37 卷, Vol. 37 ;2118-2126)。

[0004] 并且,作为去除砷、铬之类的负离子重金属的方法,代表性的是,在韩国授权专利第 553179 号公开的利用氧化铝的方法。但由于氧化铝的比表面积小,气孔体积小,因此砷吸附量少,气孔形态不均匀,据此,完成饱和时所需的时间也长。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] (专利文献 1) 韩国授权专利第 553179 号

发明内容

[0008] (要解决的技术问题)

[0009] 本发明是为了解决如上所述的问题而提出的,其目的在于,提供一种在具有大比表面积的 FeO_x 表面上带有与负离子重金属的反应性高的胺基,从而能够有效地去除水中的负离子重金属的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体及其制备方法。

[0010] (解决问题的手段)

[0011] 用于达成上述目的根据本发明一个实例的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体制备方法,其特征在于,包括如下步骤:第一步骤,混合氯化铁(FeCl_2) 水溶液和表面活性剂;第二步骤,在氯化铁(FeCl_2) 水溶液和表面活性剂的水溶液中混合过氧化氢;第三步骤,对上述第二步骤的混合液进行离心分离之后,干燥固体物质来制备粉末状的介孔 FeO_x 结构体;以及第四步骤,将上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯之后,注入氨基硅烷来使氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体进行反应,从而在介孔 FeO_x 结构体的表面带有胺基。

[0012] 上述表面活性剂可以是十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecylsulfate),上述氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体能够以 1 : 1 的质量比进行反应。并且,将上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯时,在每 1g 的介孔 FeO_x 结构体中可以混合 20ml ~ 40ml 的无水甲苯。上述

氨基硅烷可以利用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 [(3-aminopropyl)trimethoxysilane]。在将上述第四步骤的上述介孔 FeO_x 结构体分散于无水甲苯的过程及注入氨基硅烷的过程中,可以注入氮来去除氧,并可以防止无水甲苯的蒸发。

[0013] (发明的效果)

[0014] 根据本发明实例的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体及其制备方法具有如下效果。随着在比表面积大的大介孔 FeO_x 结构体的表面带有胺基,能够通过胺基来选择性地仅去除负离子重金属(例如,砷,铬)。

附图说明

[0015] 图 1 是根据本发明一实施例而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的照片。

[0016] 图 2 是根据本发明一实施例而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的 X 射线衍射(XRD, X-ray diffraction)分析结果。

[0017] 图 3 是根据本发明一实施例而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的透射电子显微镜(TEM, Transmission electron microscope)照片。

具体实施方式

[0018] 本说明书中, FeO_x 作为非晶质氧化铁,例如,可以是氧化铁(FeO)、三氧化二铁(Fe_2O_3)中任一个或者也可以是这些化合物的混合物。

[0019] 本发明的实例,其特征在于,形成介孔 FeO_x 结构体之后,在介孔 FeO_x 结构体的表面上附着胺基(amine)来最终制备带有胺基的介孔 FeO_x 结构体。加上上述比表面积大的介孔 FeO_x 结构体的吸附性能,并通过胺基来可以使砷、铬等的负离子重金属的吸附及去除效率成加倍。

[0020] 根据本发明实例的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的制备方法主要分为,1)介孔 FeO_x 结构体的制备和,2)胺基的附着。

[0021] 首先,1)就介孔 FeO_x 结构体的制备而言,例如,可以将氯化铁(FeCl_2)溶液、表面活性剂及氧化剂作为前驱体来进行,2)就胺基的附着而言,能够通过搅拌已制备的介孔 FeO_x 结构体和氨基硅烷(amino-silane)来在介孔 FeO_x 结构体的表面附着胺基。

[0022] 制备介孔 FeO_x 结构体时,作为表面活性剂可以利用十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecylsulfate),作为上述氧化剂可以利用过氧化氢(H_2O_2)。上述氧化剂具有对氯化铁进行氧化来使其衍生为粉末状的介孔 FeO_x 结构体的作用。并且,附着胺基时,1:1 的质量比供应氨基硅烷与介孔 FeO_x 结构体,可以使用 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 [(3-aminopropyl)trimethoxysilane] 等多种形态的氨基硅烷。

[0023] 如上所述的本发明的带有胺基的 FeO_x 制备方法的具体实施例如下。

[0024] < 实施例 1 :制备带有胺基的 FeO_x >

[0025] 混合 200ml 的 0.20M FeCl_2 和 45ml 的 0.08M 十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecylsulfate)之后搅拌 6 小时。接着,在 FeCl_2 和十二烷基硫酸钠(SDS)的混合溶液中以一滴一滴的方式滴入 50ml 的 0.3M H_2O_2 溶液来进行反应,并搅拌(stirring)了约 1 小时左右。上述十二烷基硫酸钠(SDS, sodium dodecylsulfate)为表面活性剂,上述 H_2O_2 溶液为用于氧化 FeCl_2 的氧化剂。

[0026] 然后,利用离心分离器(3000rpm,15 分钟)来对上述经过混炼的溶液进行了固液分离。利用蒸馏水来洗涤 3 次已分离的固体物质之后,再次进行离心分离来分离了液态物质。在 100℃烘箱中干燥约 4 小时最终分离的固体物质,来制备了具有浅古铜色的介孔结构的 FeO_x 粉末(介孔 FeO_x 结构体)。

[0027] 接着,向装有无水甲苯(anhydrous toluene)的烧瓶注入已制备的介孔 FeO_x 结构体来进行了分散。此时,为了去除烧瓶内的氧,在烧瓶持续地注入了规定量的氮。为了介孔 FeO_x 结构体的均匀的分散,每 1g 的介孔 FeO_x 结构体需要 20ml ~ 40ml 的无水甲苯。

[0028] 在无水甲苯中介孔 FeO_x 结构体已分散的状态下,投入过量的氨基硅烷(amino-silane)。为了使氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体以 1:1 的质量比进行反应,优选的是,充分地投入氨基硅烷。并且,就本实验而言,使用了 3-氨基丙基三甲氧基硅烷[(3-aminopropyl) trimethoxysilane],但也可以使用另一种类的氨基硅烷。投入氨基硅烷之后,持续地注入了氮,并搅拌了 24 小时。借助氨基硅烷和介孔 FeO_x 结构体的反应,在介孔 FeO_x 结构体的表面上形成胺基。此时,为了防止因无水甲苯均蒸发而介孔 FeO_x 结构体成块状,需要适当地调节氮的供给量。

[0029] 最终,利用甲苯来洗涤 2 ~ 3 次之后,在 50℃真空烘箱中干燥 8 小时来完成了带有胺基的介孔 FeO_x 结构体。图 1 是根据本发明一实施例制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的照片,通过图 1 可以确认带有浅古铜色的胺基的介孔 FeO_x 结构体的粉末状。

[0030] < 实施例 2:带有胺基的 FeO_x 的物质特性 >

[0031] 通过 XRD 分析及 TEM 分析确认了通过实施例 1 而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的物质特性。参照图 2 的 XRD 图表,可以确认 FeO_x 峰和胺基峰明确,通过图 3 的 TEM 照片可以确认介孔结构的带有胺基的 FeO_x 。

[0032] < 实施例 3:砷吸附实验 >

[0033] 实施了通过实施例 1 而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的砷吸附实验。实验方法及实验结果如下。

[0034] 在 50ml 特氟龙材质的圆锥管(conical tube)以 10mg/L 的浓度分别准备了铜、镉、铅及砷水溶液。然后,利用离子层析仪(IC, ion chromatography)测定各个重金属水溶液的浓度之后,确认了是否符合实验浓度。

[0035] 接着,在各个重金属水溶液中注入了通过实施例 1 而制备的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体 0.05g。搅拌 6 小时之后测定了重金属吸附性能。此时,为了进行比较,在相同的条件下,在重金属水溶液中还注入不带有胺基的介孔 FeO_x 结构体之后进行了搅拌。实施例 1 的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体(Amine- FeO_x)及不带有胺基的介孔 FeO_x 结构体(FeO_x)的重金属吸附性能如下表 1 所示。

[0036] (表 1)

[0037] 带有胺基的介孔 FeO_x 结构体的重金属吸附性能

[0038]

| | 镉 (Cd) | 铜 (Cu) | 铅 (Pb) | 砷 (As) |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 最 初 浓 度 (10mg/L) | 平衡浓度 | 平衡浓度 | 平衡浓度 | 平衡浓度 |
| FeO _x | 10.08 | 10.92 | 10.146 | 3.973 |
| Amine-FeO _x | 10.204 | 11.06 | 9.903 | 0.382 |

[0039] 参照(表 1), 就作为阳离子重金属的铜、镉及铅而言, 可以确认全然未进行吸附, 就作为负离子重金属的砷而言, 可知, 借助实施例 1 的带有胺基的介孔 FeO_x 结构体 (Amine-FeO_x) 几乎被去除 (10mg/L → 0.382mg/L)。



图 1

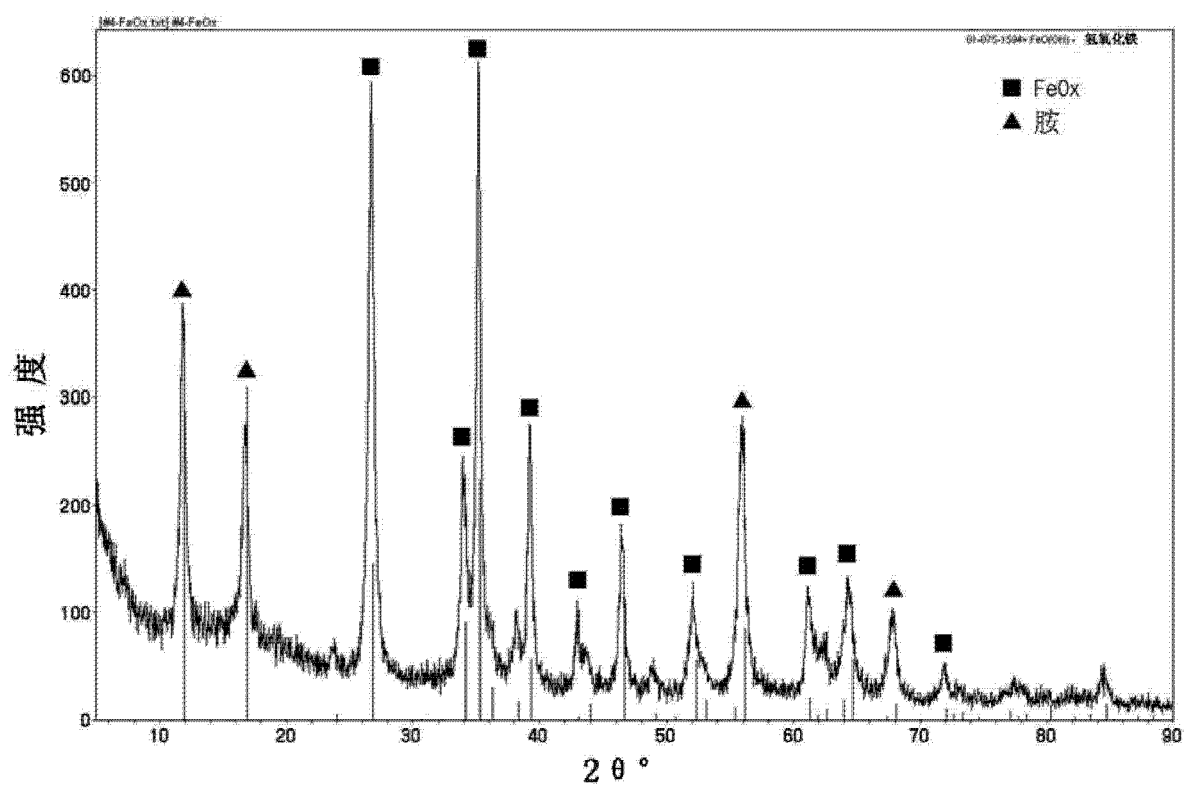


图 2

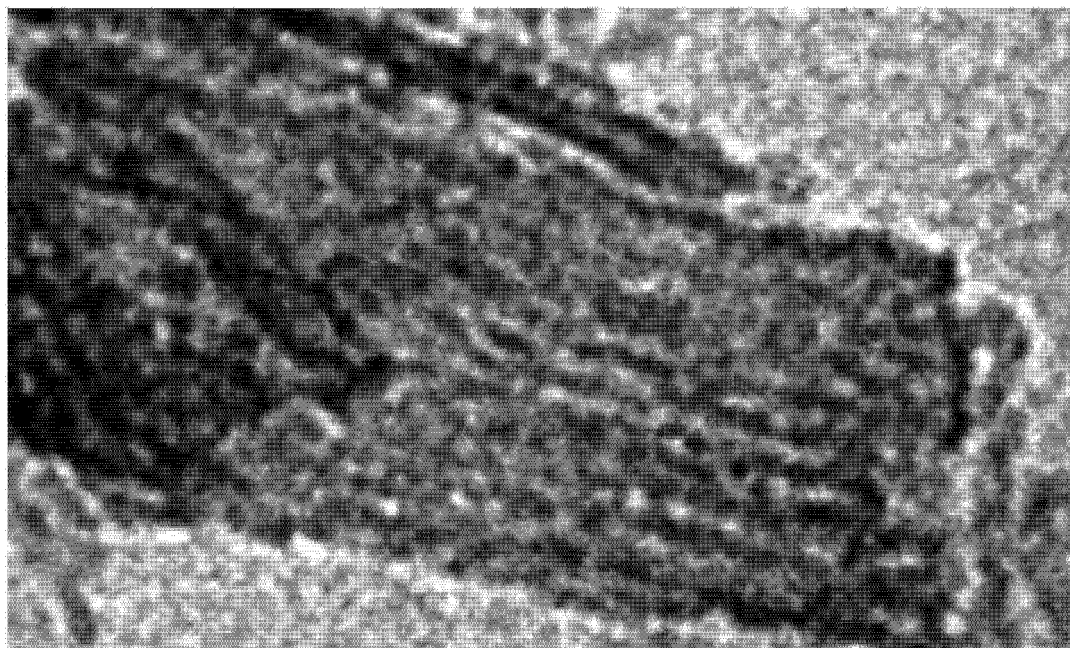


图 3