

# 原子层沉积法制备巯丙基硅胶及其对溶液中钯(II)离子的吸附行为

郭志强, 陈峰, 邓怡, 万谦宏, 陈磊  
(天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072)

**摘要** 采用原子层沉积技术, 在 3~5 kPa 真空和 125~150 °C 的反应条件下, 使  $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)、 $\gamma$ -巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)和  $\gamma$ -巯丙基二甲氧基甲基硅烷(MPDMMS)3种巯丙基硅烷试剂气化, 并在三乙胺的催化作用下, 分别将其键合于多孔硅胶表面, 制得贵金属钯(II)的高效吸附剂. 分别采用 FTIR、 $^{13}\text{C}$  和  $^{29}\text{Si}$  固体核磁、元素分析、热重分析和氮气吸附-脱附等技术研究了巯基硅胶的键合模式和功能基团键合量. 用分光光度法研究了在 pH=3.0 条件下水溶液中 Pd(II) 离子在巯基硅胶上的吸附行为. 结果表明, 在 MPTMS, MPTES 和 MPDMMS 所修饰的硅胶中, 硅烷试剂的功能基团均以双齿键合结构为主, 表面键合量分别达到 2.76, 2.53 和 2.70  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . 对 Pd(II) 离子的吸附遵从 Langmuir 等温吸附方程, 饱和吸附量分别达到 5.45, 4.21 和 4.81  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , Pd/S 的摩尔比分别为 1.44, 1.35 和 1.39. 原子层沉积法制备的巯丙基硅胶基质钯吸附剂的巯基键合密度和对钯(II)离子的吸附容量均比传统的有机溶剂介质法高.

**关键词** 原子层沉积; 巯丙基烷氧基硅烷; 多孔硅胶; 钯; 吸附剂

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)10-2017-07

以钯为代表的贵金属催化剂已被广泛应用于药物及其中间体的合成<sup>[1,2]</sup>. 由于贵金属的潜在毒性, 国内外对其在药品中的允许残留量进行了严格的限定, 口服和注射用药中钯的限量分别为 10  $\mu\text{g}/\text{g}$  和 1  $\mu\text{g}/\text{g}$ . 因此, 研究开发药品中钯的去除技术及去除产品是制药工业中的一项重要课题<sup>[3]</sup>. 目前已有蒸馏、结晶和吸附等多项技术应用于化合物中钯的去除<sup>[4-6]</sup>. 蒸馏和结晶涉及加热处理, 需要消耗大量能量; 吸附技术因可在常温下进行而备受关注. 活性炭和聚合物树脂等吸附剂常因其吸附选择性差而导致产品的损失, 巯基官能团化的硅胶吸附剂由于其出色的吸附选择性和吸附容量受到人们的重视. 目前, 巯基硅胶的制备方法主要包括有机溶剂介质法<sup>[7]</sup>和有机硅烷试剂共聚法<sup>[8,9]</sup>. 前者存在有机溶剂用量大和键合官能团密度偏低的问题, 而后者则因使用有机硅烷为原料而导致成本偏高.

近年来, 原子层沉积法用于材料功能化的研究得到了快速发展. 原子层沉积技术是微电子工业中广泛采用的薄膜制备方法<sup>[10]</sup>. 它利用前躯体蒸气在材料表面的化学吸附反应, 可生成具有高阶梯覆盖率和良好厚度均匀性的薄膜. 通过控制反应气体循环的过程, 将物质以单原子层的形式逐层沉积在衬底表面. 在原子层沉积过程中, 膜的化学反应是在前一层膜的基础上进行的, 此种反应每次只形成厚度为单个原子层的致密薄膜<sup>[11,12]</sup>. 原子层沉积技术已被用于环氧基<sup>[13]</sup>和氨基<sup>[14]</sup>键合硅胶的制备, 其配体的表面键合率均高于有机溶剂介质法. 本文采用原子层沉积技术制备了巯丙基键合硅胶, 并通过 FTIR、 $^{13}\text{C}$  和  $^{29}\text{Si}$  固体核磁、元素分析和热重分析等手段对巯基硅胶的表面化学结构和官能团浓度进行表征, 并以钯(II)离子为模型, 研究了贵金属离子在巯基硅胶上的吸附行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

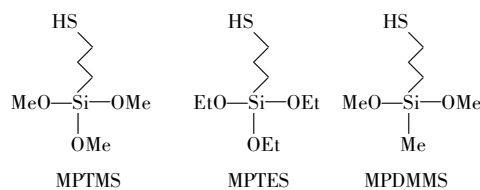
$\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)、 $\gamma$ -巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)和  $\gamma$ -巯丙基二甲氧基甲基硅

收稿日期: 2009-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20875067, 20775053)资助.

联系人简介: 陈磊, 女, 博士, 副教授, 主要从事生物医药分析研究. E-mail: chenlei@tju.edu.cn

烷(MPDMMS)(3种巯丙基硅烷试剂的热稳定温度均为240℃,结构见Scheme 1)均购自应城市德邦化工新材料有限公司;二乙基二硫代氨基甲酸钠、三乙胺和氯化钡均购自天津市江天化工技术有限公司;多孔硅胶(比表面积304 m<sup>2</sup>/g,孔径12.2 nm,孔容0.93 cm<sup>3</sup>/g)购自青岛海洋化工有限公司,使用前经活化预处理<sup>[15]</sup>.



Scheme 1 Structures of mercaptopropyl alkoxysilanes

Bruker Tensor 27 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Infinity Plus Varian 核磁共振波谱仪(300 MHz 共振频率,交叉极化和魔角旋转,美国 Virian 公司); Vanio-EL 元素分析仪(德国元素分析系统公司); Shimadzu TA-50 热重分析仪(日本岛津公司); Quantachrome Nova 2000 孔结构分析仪(美国康塔仪器公司).

## 1.2 巯丙基硅胶的制备

称取 5.0 g 已活化预处理的硅胶放入坩埚中并置入高压釜内,抽真空至 3~5 kPa,升温到 110℃,保温 3 h 以除去吸附的微量水分.冷却后将 3.0 mL 巯丙基烷氧基硅烷和 1.0 mL 三乙胺分别加入高压釜中,并抽真空至 3~5 kPa,升温(MPTMS 和 MP TES 作为硅烷试剂时升温至 150℃,MP DMMS 作为硅烷试剂时升温至 125℃)后再恒温反应 3 h,冷却后将固体产物取出. MPTMS, MP TES 和 MP DMMS 硅烷试剂所修饰的多孔硅胶分别用 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 表示.

## 1.3 Pd(II) 离子的吸附

吸附实验的典型操作如下:将 10.0 mg 巯丙基键合硅胶加入到含有一定浓度的 10.0 mL Pd(II) 水溶液(pH=3.0)的离心管中,室温条件下振荡 2 h,用孔径 0.22 μm 的滤膜过滤.采用二乙基二硫代氨基甲酸盐显色比色法测定滤液中 Pd(II) 离子的浓度,检测波长为 297 nm<sup>[16]</sup>.

# 2 结果与讨论

## 2.1 巯丙基硅胶的表征

MPTMS, MP TES 和 MP DMMS 3 种巯丙基硅烷的热稳定温度均为 240℃,当反应温度高于 240℃时将发生分解.因此,在原子层沉积过程中采用 125~150℃ 范围内的反应温度,保证了 3 种巯丙基硅烷试剂以稳定的分子形态参与化学键合反应.图 1 所示为多孔硅胶载体修饰前后样品的 FTIR 图谱.由图 1(A)可见,未经修饰的硅胶在 3630 cm<sup>-1</sup>附近存在一个较宽的峰,这和硅羟基的伸缩振动峰相对应<sup>[15,17]</sup>.经过 MPTMS, MP TES 和 MP DMMS 气相沉积修饰后,硅羟基的伸缩振动峰强度明显减弱,而对于 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3,在 2570 cm<sup>-1</sup>处均能观察到 S—H 弱的伸缩振动峰[图 1(B)]<sup>[7,17]</sup>,且 3 种巯丙基硅胶在 3000~2800 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 2 个峰带,分别对应于 C—H 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰[图 1(A)]<sup>[15,17]</sup>.这些数据初步证明巯丙基功能基团被修饰到了硅胶表面.

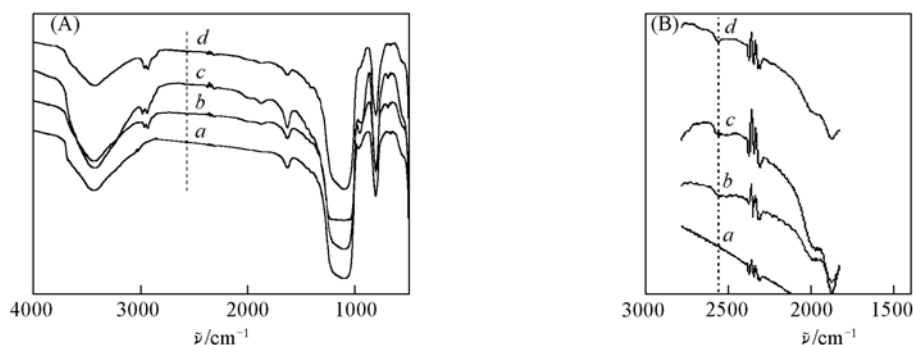


Fig. 1 FTIR spectra of silica adsorbents(A) and their magnified views of the spectral region near 2570 cm<sup>-1</sup>(B)  
a. Bare silica; b. Sil-SH-1; c. Sil-SH-2; d. Sil-SH-3.

图 2(A) 为样品的固体核磁共振谱图,由图 2(A)可见,δ 28 的峰对应于 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 巯丙基链中亚甲基 C2 和 C3 原子,而 δ 为 11.6, 11.2 和 16.4 的信号分别对应于 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 巯丙基链中亚甲基 C1 原子<sup>[15,17]</sup>.由图 2(A)谱线 a 可见,δ 50.5 源自 Sil-SH-1 中甲氧基

C 原子. 对于 Sil-SH-2,  $\delta$  58.5 和 16.6 分别对应于乙氧基中的亚甲基 C 原子和甲基 C 原子[图 2(A) 谱线 b]. 根据图 2(A) 谱线 c,  $\delta$  50.8 和 0.2 分别对应 Sil-SH-3 中甲氧基的 C 原子和甲基 C 原子. 以上数据表明, 3 种硅烷试剂分子中除了和硅羟基发生反应的烷氧基之外的碳原子均出现在修饰后的硅胶表面, 证明了键合到硅胶表面的硅烷试剂分子的完整性.

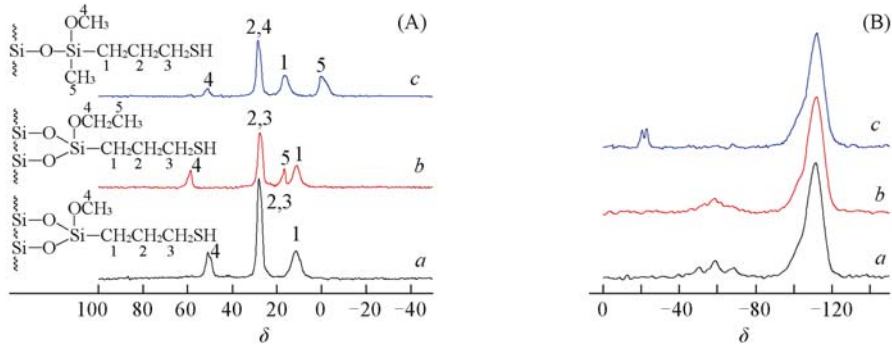
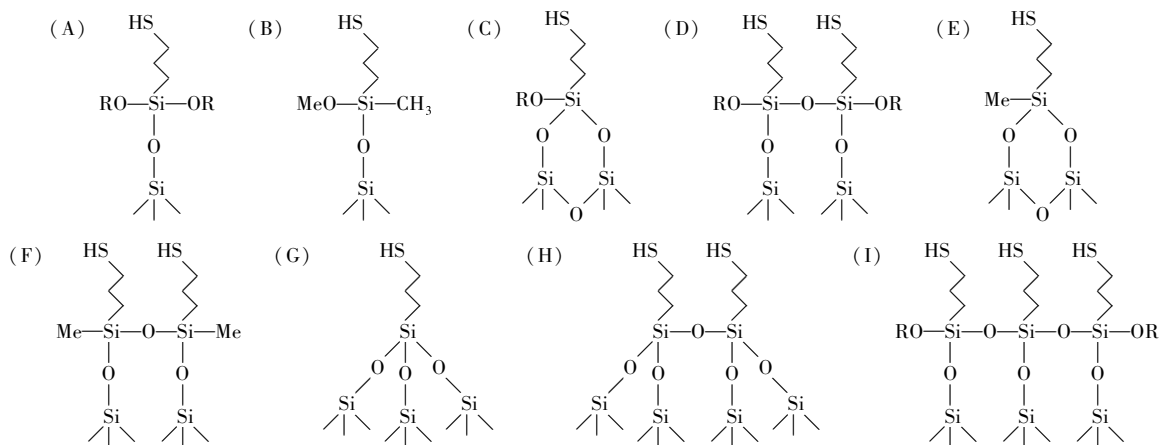


Fig. 2  $^{13}\text{C}$  (A) and  $^{29}\text{Si}$  NMR-CPMAS spectra (B) of thiol-functionalized silica

a. Sil-SH-1; b. Sil-SH-2; c. Sil-SH-3.

为考察 3 种巯丙基硅烷分子与硅胶表面的键合模式, 对样品进行了  $^{29}\text{Si}$  固体核磁分析, 结果如图 2(B) 所示. 可见, 3 种巯丙基硅胶的  $^{29}\text{Si}$  共振信号均出现在  $\delta$  111 [  $(\text{SiO})_4\text{Si}^*$  ] 和  $\delta$  102 [  $(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OH}$  ] 处<sup>[18,19]</sup>. 与传统的有机溶剂介质法<sup>[17]</sup> 所制得的巯丙基硅胶相比, Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 的 [  $(\text{SiO})_4\text{Si}^*$  ] 和 [  $(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OH}$  ] 所对应的  $^{29}\text{Si}$  核磁共振谱峰强度间的比值明显增大, 表明原子层沉积法制备的巯丙基硅胶表面具有反应活性的孤立硅羟基残存量明显减少. 对于 Sil-SH-1,  $\delta$  为 -50.5, -58.5 和 -68.4 的信号分别对应于巯丙基基团与硅胶表面单齿 [ Scheme 2(A) ], 双齿 [ Scheme 2(C), (D) ] 和三齿 [ Scheme 2(G), (H), (I) ] 的共价键合结构. 对于 Sil-SH-2,  $\delta$  为 -53.0, -58.4 和 -68.1 的信号分别归属于巯丙基基团与硅胶表面单齿 [ Scheme 2(A) ], 双齿 [ Scheme 2(C), (D) ] 和三齿 [ Scheme 2(G), (H), (I) ] 的结构键合. 对于 Sil-SH-3,  $\delta$  为 -20.4 和 -22.8 的信号分别对应于巯丙基与硅胶表面单齿 [ Scheme 2(B) ] 和双齿 [ Scheme 2(E), (F) ] 的键合结构<sup>[20]</sup>. 根据谱峰的相对强度可知, 3 种巯丙基硅胶均以稳定的双齿键合结构为主. Sil-SH-1 中以单齿和三齿键合结构存在的巯丙基量基本相等, 而 Sil-SH-2 中以三齿键合结构存在的巯丙基量较少, 而 Sil-SH-3 中巯丙基基团以单齿和双齿键合形式存在的数量基本相等.



Scheme 2 Surface species of MPTMS, MPTES and MPDMMS modified silica

R = Me or Et.

吸附剂的孔结构框架是决定其吸附能力的关键因素<sup>[5,21~24]</sup>. 图 3(A) 和 (B) 分别为样品的氮气吸附-脱附等温线和根据脱附曲线 BJH 模型所计算的孔径分布. 未经修饰的多孔硅胶载体具有典型的第 IV 类吸附曲线的特征, 并且在相对压力  $p/p_0 = 0.6 \sim 1.0$  的范围内具有 H1 类型的脱附回滞环, 说明未经修饰的硅胶载体具有典型的介孔结构<sup>[25]</sup>. 经过原子层沉积, 使巯丙基基团在硅胶孔道内壁沉积, 其

比表面积、孔容和孔径均有所下降(表1).

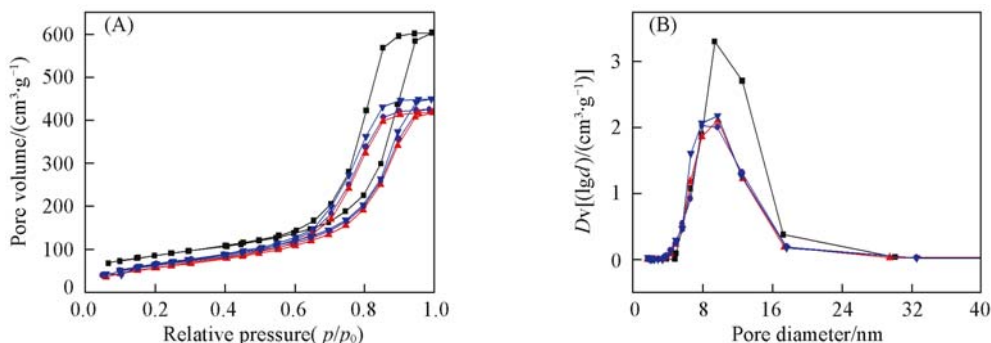


Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and the corresponding pore-size distributions calculated from the desorption branches of the isotherms (B)

■ Initial silica; ▲ Sil-SH-1; ▼ Sil-SH-2; ● Sil-SH-3.

Table 1 Textural parameters, sulfur contents and palladium loading capacities of the particles samples

Sample	Textural property			Sulfur content/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Sulfur content/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Maximum Pd(II) ions loading( $q_0$ )/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Maximum Pd(II) ions loading( $q_0$ )/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Molar ratio of Pd to S
	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p^a/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p^b/$ nm					
Bare silica	304	0.93	9.74	—	—	—	—	—
Sil-SH-1	222	0.64	7.89	0.84	2.76	1.21	5.45	1.44
Sil-SH-2	247	0.69	7.90	0.77	2.53	1.04	4.21	1.35
Sil-SH-3	237	0.65	7.89	0.82	2.70	1.14	4.81	1.39
Thio-SBA-15 <sup>c</sup>	437	0.67	7.30	1.01	1.40	1.60	3.66	1.50

*a.*  $V_p$  is the single point adsorption total volume at  $p/p_0 = 0.98$ ; *b.*  $D_p$  is the peak value in pore size distribution; *c.* data taken from ref. [7].

Kang 等<sup>[7]</sup>采用传统的甲苯溶液反应法,将 MPTMS 键合于介孔硅胶 SBA-15 表面制得巯基功能化的介孔硅胶 Thio-SBA-15. 虽然反应时间长达 20 h,但其巯基表面键合密度仅为  $1.40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , 约为原子层沉积法所得产品相应数据的一半. 原子层沉积法制备巯丙基硅胶能获得比液相法更高的键合密度的原因可能与真空条件下产生的巯基硅烷蒸气与多孔硅胶孔道表面硅羟基之间的化学反应特点有关. 键合反应必须经历气体分子的扩散、气体分子在孔道表面的吸附与反应、气体反应产物的解吸等步骤. 在反应过程中,孔隙中的扩散速率主要由钮森扩散系数决定,而钮森扩散系数随着温度升高而增大,因此升高反应温度有利于提高扩散速率和反应速率. 而在有机溶剂反应体系中,巯基化学键合反应的过程也要经历扩散、吸附、反应和解吸等步骤. 由于溶剂沸点的限制,其反应温度通常低于原子层沉积法中所使用的反应温度. 即使通过选用高沸点的有机溶剂作为反应介质以提高反应温度,但由于有机溶剂介质中巯基硅烷分子的扩散系数比气态下的扩散系数低  $10^4$ ,因此,有机溶剂中硅烷化反应速率要大大低于气相中的反应速率.

采用元素分析法测定了 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 中硫元素的含量分别为 2.69%, 2.46% 和 2.62%, 相应的表面巯丙基键合量分别为 0.84, 0.77 和 0.82  $\text{mmol}/\text{g}$ (表 1).

为了考察巯丙基硅胶的热稳定性,对其进行了热重分析(TGA),结果如图 4 所示. 可见,当反应温度自室温逐渐加热到 230  $^{\circ}\text{C}$  时, Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 分别失重 0.77%, 0.94% 和 0.76% (质量分数),这个阶段主要是材料物理吸附水的脱附. 继续升温到 900  $^{\circ}\text{C}$ , Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 均存在 2 个失重阶段: 230 ~ 370  $^{\circ}\text{C}$  分别失重 6.45%, 6.01% 和 6.30%, 且失重速率较快; 370 ~ 900  $^{\circ}\text{C}$  分别失重 5.21%, 4.55% 和 4.98%, 且较为平缓. 这两个阶段的热失重均是由于所键合的巯丙基硅烷氧基硅烷的分解造成的. 第一阶段的热失重是由于巯丙基基团的分解,而第二阶段的热失重可以

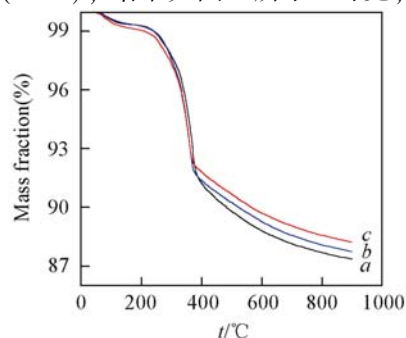


Fig. 4 TGA plots of thiol-functionalized silicas

*a.* Sil-SH-1; *b.* Sil-SH-2; *c.* Sil-SH-3.

归因为烷氧基与邻近硅羟基缩合形成 O—Si—O 结构的过程<sup>[26]</sup>. 由于 240 ~ 370 °C 阶段的热失重主要源自巯丙基基团( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ,  $M = 75$ )的热分解, 通过 TGA 数据计算可知 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 的巯丙基键含量分别为 0.86, 0.80 和 0.84 mmol/g, 这与元素分析测定的结果相吻合.

## 2.2 Pd(II) 离子在巯丙基硅胶上的吸附

实验表明, 未经修饰的多孔硅胶对水溶液中 Pd(II) 离子的吸附量很低 ( $< 0.01 \text{ mol/g}$ ), 因此 Pd(II) 离子在巯丙基硅胶表面的吸附可完全归结于其与功能基团间的螯合作用.

考察了 Pd(II) 离子溶液在 3 种巯丙基硅胶作用下达达到吸附平衡所需的时间. 图 5 为不同浓度的 Pd(II) 离子溶液在 Sil-SH-1 上的吸附量  $q_e$  (mmol/g) 随吸附时间的变化. 在起始的 60 min 内,  $q_e$  随着吸附时间的延长迅速增加; 60 min 之后,  $q_e$  的变化趋于平缓, 表明 Pd(II) 离子的吸附达到了平衡. 经考察, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 均能在 60 min 内实现对 Pd(II) 离子的吸附平衡, 因此, 实验均选择吸附时间为 120 min.

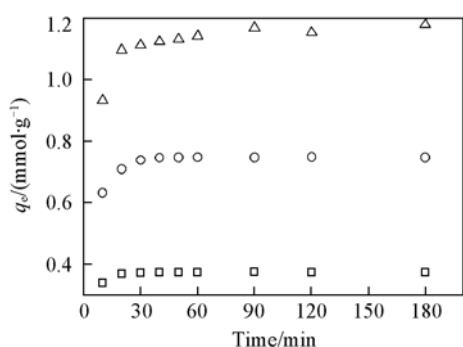


Fig. 5 Adsorption amounts of Pd(II) ions on Sil-SH-1 at different initial concentrations

Initial concentration/( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): □ 0.38;  
○ 0.75; △ 2.82.

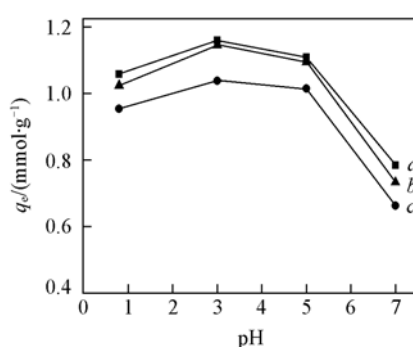


Fig. 6 Adsorption amounts of Pd(II) ions on thiol-functionalized silicas as a function of pH

Initial concentration was 2.82 mmol/L in all cases.  
a. Sil-SH-1; b. Sil-SH-2; c. Sil-SH-3.

考察了吸附液 pH 对 3 种巯丙基硅胶吸附容量  $q_e$  的影响, 结果如图 6 所示. 当  $\text{pH} < 3.0$  时,  $q_e$  随着吸附液 pH 的增加而略有增加. 在  $\text{pH} = 3.0 \sim 7.0$  范围内,  $q_e$  随着 pH 的提高而降低. 这是因为随着 pH 的提高, Pd(II) 离子逐渐水解生成复合物  $\text{Pd}^+(\text{OH})$ , 从而影响钯在巯丙基硅胶表面的吸附.  $\text{pH} \geq 9.0$  时,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  沉淀开始形成, 所以此条件下的吸附实验未进行. 在  $\text{pH} = 3.0$  时, 3 种巯丙基硅胶对 Pd(II) 离子的吸附均达到最佳效果.

考察了 Pd(II) 离子在 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 上的饱和和吸附量. 在室温及  $\text{pH} = 3.0$  的条件下, 分别测定吸附剂在 0.38 ~ 2.82 mmol/L 的 Pd(II) 离子浓度范围内的吸附量, 结果如图 7(A) 所示.

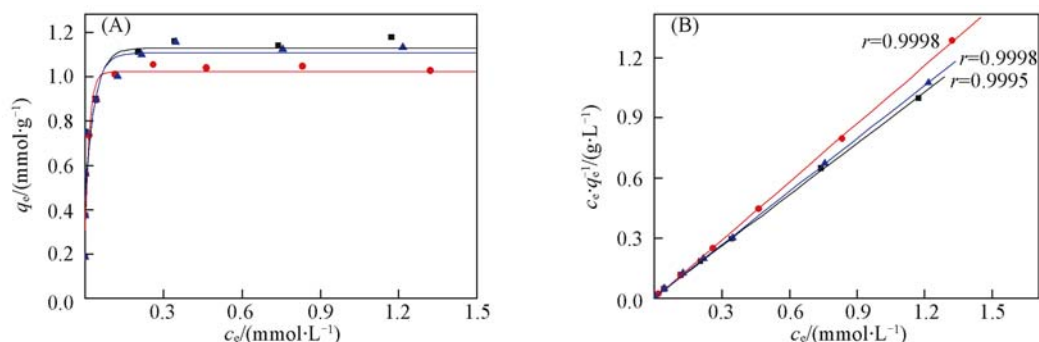


Fig. 7 Isotherms (A) and corresponding Langmuir linear plots (B) of Pd(II) adsorption at  $\text{pH} = 3.0$  on thiol-functionalized silica

■ Sil-SH-1; ● Sil-SH-2; ▲ Sil-SH-3.

图 7 中,  $q_e$  (mmol/g) 表示达到吸附平衡时巯丙基硅胶对 Pd(II) 离子的吸附量,  $c_e$  (mmol/L) 表示吸附平衡状态下 Pd(II) 离子的浓度. 所测定的等温吸附数据根据如下的 Langmuir 线性方程进行分析.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{c_e}{q_0}$$

式中,  $q_0$  (mmol/g) 和  $b$  (L/g) 分别代表最大吸附容量和 Langmuir 吸附平衡常数.  $c_e/q_e$  对  $c_e$  作图均为直线[图 7(B)], 表明 Pd(II) 离子在 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 上的吸附均遵从 Langmuir 等温吸附模型. 根据这些直线的斜率和截距计算 3 种巯丙基硅胶吸附剂对 Pd(II) 离子的最大吸附容量分别为 1.21, 1.04 和 1.14 mmol/g, 吸附平衡常数  $b$  分别为 142.5, 259.9 和 187.2 L/g. 3 种巯丙基硅胶所能吸附的 Pd(II) 离子与键合的巯基官能团的摩尔比, 即 Pd/S 摩尔比, 均在 1.4 左右, 与 Kang 等<sup>[7]</sup> 用溶液法制备得到的巯基键合介孔硅胶的比值 1.5 相近(表 1). Pd/S 摩尔比大于 1 的结果说明硅胶表面的每个巯基可以结合一个以上的 Pd(II) 离子. 由于空间位阻的原因, Pd(II) 离子可能以 1 和 2 两种 Pd/S 摩尔比的络合物混合存在于巯丙基硅胶表面. 巯基硅胶表面的金属络合物的确切结构还有待于进一步研究<sup>[27]</sup>. 根据 Sil-SH-1, Sil-SH-2 和 Sil-SH-3 的比表面积计算 3 种巯基键合硅胶对 Pd(II) 离子的最大吸附量分别达到 5.45, 4.21 和 4.81  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , 均高于巯基介孔硅胶的 3.66  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . 另外, 由图 7(A) 可以看出, 对于一定浓度的 Pd(II) 离子溶液, 只要加入足量的巯丙基硅胶, 达到吸附平衡后溶液中的 Pd(II) 离子的浓度可低于  $10^{-7}$  ( $<0.001$  mmol/L), 能够满足药典对药品及其中间体中钯(II) 的限量要求.

### 3 结 论

采用原子层沉积法制备巯丙基功能化材料具有反应耗时短、不需要消耗有机溶剂和功能基团键合密度高等优点, 是一种绿色环保、节能降耗的硅烷化方法. 所制备的巯丙基硅胶除了可应用于贵重金属离子的吸附清除, 还可以作为中间体构建具有特定用途的功能材料, 如可用作固体酸催化剂的磺酸基硅胶<sup>[28]</sup> 和手性药物分离的色谱填料<sup>[29]</sup> 等.

### 参 考 文 献

- [1] Prashad M. . Top. Organomet. Chem. [J], 2004, **6**: 181—203
- [2] King A. O. , Yasuda N. . Top. Organomet. Chem. [J], 2004, **6**: 205—245
- [3] Pink C. J. , Wong H. , Ferreira F. C. , *et al.* . Org. Process Res. Dev. [J], 2005, **12**: 589—595
- [4] Garrett C. E. , Prasad K. . Adv. Synth. Catal. [J], 2004, **346**(8): 889—900
- [5] Bien J. T. , Lane G. C. , Oberholzer M. R. . Top. Organomet. Chem. [J], 2004, **6**: 263—283
- [6] Welch C. J. , Albaneze-Walker J. , Leonard W. R. , *et al.* . Org. Process Res. Dev. [J], 2005, **9**(2): 198—205
- [7] Kang T. , Park Y. , Yi J. . Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2004, **43**(6): 1478—1484
- [8] Bibby A. , Mercier L. . Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 1591—1597
- [9] Aguado J. , Arsuaga J. M. , Arencibia A. . Ind. Eng. Chem. Res. [J], 2005, **44**(10): 3665—3671
- [10] Haller I. . J. Amer. Chem. Soc. [J], 1978, **100**(26): 8050—8055
- [11] Tedder L. L. , Lu G. , Crowell J. E. . J. Appl. Phys. [J], 1991, **69**(10): 7037—7049
- [12] Hoffmann P. W. , Stelzle M. , Rabolt J. F. . Langmuir [J], 1997, **13**(7): 1877—1880
- [13] Wikstrom P. , Mandenius C. F. , Larsson P. O. . J. Chromatogr. [J], 1988, **455**: 105—117
- [14] Ek S. , Iiskola E. I. , Niinistö L. . Langmuir [J], 2003, **19**(8): 3461—3471
- [15] Arakaki L. N. H. , Airolti C. . Polyhedron [J], 2000, **19**(4): 367—373
- [16] Stoffregen S. A. , Griffin A. K. K. , Kostic N. M. . Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(24): 8899—8907
- [17] Arakaki L. N. H. , Augusto Filha V. L. S. , Espinola J. G. P. , *et al.* . J. Environ. Monit. [J], 2003, **5**(2): 366—370
- [18] Albert K. , Bayer E. . J. Chromatogr. [J], 1991, **544**: 345—370
- [19] Pfeleiderer B. , Albert K. , Bayer E. . J. Chromatogr. [J], 1990, **506**: 343—355
- [20] Ek S. , Iiskola E. I. , Niinistö L. . J. Phys. Chem. B [J], 2004, **108**(31): 11454—11463
- [21] Antochshuck V. , Olkhoviyk O. , Jaroniec M. , *et al.* . Langmuir [J], 2003, **19**(7): 3031—3034
- [22] Brown J. , Richer R. , Mercier L. . Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2000, **37**(1/2): 41—48
- [23] Brown J. , Mercier L. , Pinnavaia T. J. . Chem. Commun. [J], 1999, (1): 69—70
- [24] Lim M. H. , Blanford C. F. , Stein A. . Chem. Mater. [J], 1998, **10**(2): 467—470
- [25] Kruk M. , Jaroniec M. . Chem. Mater. [J], 2001, **13**(10): 3169—3183

- [26] Mercier L., Detellier C. . Environ. Sci. Technol. [J], 1995, **29**(5): 1318—1323
- [27] Billinge S. J. L., McKimby E. J., Shatnawi M., *et al.* . J. Amer. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 8492—8498
- [28] Crudden C. M., Sateesh M., Lewis R. . J. Amer. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 10045—10050
- [29] Horak J., Maier N. M., Lindner W. . J. Chromatogr. A[J], 2004, **1045**: 43—58

## Preparation of Mercaptopropyl Bonded Silica by Atomic Layer Deposition and Its Adsorption of Palladium( II ) Ions

GUO Zhi-Qiang, CHEN Feng, DENG Yi, WAN Qian-Hong, CHEN Lei\*

(School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Atomic layer deposition was employed for preparation of thiol-functionalized silica as efficient adsorbent of palladium( II ) ions. Under reaction conditions of 3—5 kPa and 125—150 °C, trifunctional  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane( MPTMS ),  $\gamma$ -mercaptopropyltriethoxysilane ( MPTES ) and bifunctional  $\gamma$ -mercaptopropyldimethoxymethylsilane( MPDMMS ) were vaporized in an autoclave, and chemically bonded to porous silica, respectively. The bonding mode, morphology and thiol group content of the thiol functional silica were characterized by FTIR, solid state  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance, elemental analysis, TGA, and nitrogen adsorption-desorption analysis. The behavior of the adsorption of Pd( II ) ions from aqueous solutions at pH = 3.0 onto thiol functionalized silica samples was studied by measuring the changes in concentration of Pd( II ) solution in contact with the silica using spectrophotometry. The results show that bidentate bonding mode is preferred for all three silane reagents and the thiol contents are determined to be 0.84, 0.77 and 0.82 mmol/g, respectively, for MPTMS, MPTES and MPDMMS modified silica. The adsorption of Pd( II ) ions on MPTMS, MPTES and MPDMMS modified silica could be described by the Langmuir equation with a saturation adsorption capacity of 1.21, 1.04 and 1.14 mmol/g, respectively. The molar ratios of Pd/S were 1.44, 1.35, and 1.39. Thus, both thiol content and adsorption capacity of the materials prepared by atomic layer deposition are higher than those of the bonded silica made by reaction in organic solvent as generally practiced. The present work has demonstrated that atomic layer deposition, characterized by short reaction time, no consumption of organic solvents and high functional group density, is a cost-effective and eco-friendly approach for preparation of silica based palladium scavengers.

**Keywords** Atomic layer deposition; Mercaptopropyl alkoxy silane; Porous silica; Palladium; Absorbent

(Ed. : V, I)