

文章编号:0253-2778(2015)02-0117-06

等温滴定微量热法测定腐殖酸与不同含氧量 碳纳米管的相互作用

周超群, 盛国平

(中国科学院城市污染转化重点实验室, 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要: 利用批次吸附实验和等温滴定微量热技术(ITC)测定了碳纳米管(CNT)与腐殖酸(HA)相互作用的热力学参数, 并研究了碳纳米管含氧量和离子强度的影响. 批次吸附实验结果表明, 碳纳米管与腐殖酸的结合强度和平衡吸附量随碳纳米管含氧量的增加而降低, 随离子强度的增加而升高, 证明了疏水作用力对二者的结合起了重要作用. ITC结果表明二者结合是放热反应, 能形成稳定的CNT-HA复合物, 加入腐殖酸后, 体系的有序度增加, 而负的焓变和熵变表明二者之间形成了氢键. 以上结果有助于理解和研究腐殖质对碳纳米管在自然水体中迁移特性的影响.

关键词: 碳纳米管; 腐殖酸; 相互作用; 等温滴定微量热; 含氧量

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.02.005

引用格式: Zhou Chaoqun, Sheng Guoping. Investigation of thermodynamics of interaction between humic acids and CNTs with various oxygen contents by isothermal titration calorimetry[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(2):117-122, 158.

周超群, 盛国平. 等温滴定微量热法测定腐殖酸与不同含氧量碳纳米管的相互作用[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(2):117-122, 158.

Investigation of thermodynamics of interaction between humic acids and CNTs with various oxygen contents by isothermal titration calorimetry

ZHOU Chaoqun, SHENG Guoping

(CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The interaction between carbon nanotubes (CNTs) with various oxygen contents and humic acids (HA) was studied through batch adsorption experiments and the isothermal titration calorimetry (ITC) technique. The effects of CNTs surface chemistry and solution ionic strength were evaluated. Adsorption results show that the binding strength between CNTs and HA and equilibrium adsorption capacity of HA increase with the decrease in CNTs' oxygen content decreases and the increase in ionic strength, implying that hydrophobic interaction could be one of the main interaction forces between CNTs and HA. ITC results indicate that interaction between CNTs and HA is exothermic and that a stable CNT-HA complex could be formed. CNTs solutions become more ordered after binding with HA. The negative enthalpy and entropy changes obtained from the ITC analysis imply the existence of hydrogen bonds between CNTs and

收稿日期:2014-10-22;修回日期:2014-11-11

基金项目:国家自然科学基金(21377123,51322802)资助.

作者简介:周超群,女,1988年生,硕士生.研究方向:污染控制化学. E-mail: zchaoqun@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:盛国平,博士/教授. E-mail: gpsheng@ustc.edu.cn

HA. This could provide a better understanding of interactions between humic substances and CNTs, and thus the migration and fate of CNTs in natural environments.

Key words: carbon nanotube (CNT); humic acid (HA); interaction; isothermal titration calorimetry (ITC); oxygen content

0 引言

碳纳米管(CNT)因其优异的物理化学性质被添加到大量产品中,比如超级电容器^[1]、网球拍^[2]、纺织物^[3]、膜以及吸附剂^[4]等。随着这些产品的损耗,碳纳米管会泄漏到环境中。由于碳纳米管尺寸小、比表面积大、反应和催化活性高,它对环境的潜在危害受到了人们越来越多的关注和研究^[2]。腐殖酸(HA)是一种广泛分布在土壤、水体和沉积物当中的天然有机物质。它是一类化学结构非常复杂的大分子聚合物,带有羟基、羧基、酮基、酰基、甲氧基、醛基等活性基团。这些活性基团能促进腐殖酸与环境中纳米颗粒的吸附^[5]。大量的研究表明,腐殖酸会促进各种纳米材料在水体中的分散稳定性和迁移,而这会使纳米材料的危害扩大到更广的范围^[6-9]。因此,研究纳米材料与腐殖酸的相互作用对于了解腐殖酸对纳米材料的迁移和环境毒性的影响有着非常重要的意义。

国内外学者对于碳纳米管对腐殖酸的吸附动力学已有较成熟的研究^[10-12],但缺乏精确的热力学数据。本文基于先进的热力学分析手段——等温滴定微量热法,建立了碳纳米管与腐殖酸相互作用的热力学参数分析方法,并结合吸附实验,深入探讨了二者相互作用的机制,揭示了碳纳米管含氧量和离子强度对二者相互作用的影响规律,对研究碳纳米管在环境中的迁移转化提供了理论依据和技术指导。

1 材料和方法

1.1 制备不同含氧量的碳纳米管

称取 100 mg 多壁碳纳米管(直径 10~20 nm, 长度 10~30 μm, Timenano Co. Ltd.), 加入 250 mL 浓度分别为 10%, 40%, 68% 的 HNO₃ 中, 超声分散 30 min (150 W, VGT-2227QT), 再在 140 °C 油浴中回流 1.5 h。这 3 种氧化程度的碳纳米管依次记为 CNT-1, CNT-2, CNT-3, 原始碳纳米管用 P-CNT 表示。氧化后的碳纳米管用大量去离子水洗涤并抽滤, 至滤液的 pH 值不再变化, 然后放入 100 °C 烘箱中烘 12 h^[13]。

1.2 材料表征方法

用红外光谱 (FTIR, VERTEX70) 表征碳纳米

管表面基团和腐殖酸; 凝胶渗透色谱法 (GPC, Waters Co., USA, 配置 Waters Ultrahydrogel 250, 500, 2000 色谱柱) 测定腐殖酸平均分子量; 自动酸碱滴定仪 (DL50 Mettler-Toledo Inc., Switzerland) 测定腐殖酸基团含量 (数据用 Donnan Shell Model 拟合^[14]); 电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250) 表征碳纳米管的含氧量; 全自动比表面积和孔隙分析仪 (Tristar II 3020M) 测定碳纳米管的比表面积; TOC 仪 (Vario TOC, Germany) 测腐殖酸的碳含量 (TOC); 紫外-可见分光光度计 (UV-2450, SHIMADZU) 用于腐殖酸浓度的快速测定, 以 254 nm 处吸光度为定量标准, 绘制吸光度-TOC 标准曲线, 根据标准曲线把吸光度数值转换为 TOC 值。

1.3 批次吸附实验

称取 2 mg CNT 加入 5 mL 的聚乙烯离心管中, 再加入 4 mL TOC 浓度范围为 5~60 mg/L 的腐殖酸溶液 (PBS 溶液, pH = 7, I = 1~100 mmol/L)。离心管放入 25 °C 摇床中振荡 96 h 以达吸附平衡, 之后进行超速离心 30 min (15 000 r/min), 测量上清液中腐殖酸浓度。以无腐殖酸的碳纳米管溶液为空白对照, 振荡 96 h 后经离心测得上清液在 254 nm 处吸光度低于最低检测限, 说明这种分离 CNT 的手段是有效的。每个条件下设置 3 个平行样, 取平均值, 吸附数据用 Langmuir 吸附模型进行拟合:

$$q_e = \frac{K_L C_e q_{\max}}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

式中, $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是 TOC 平衡吸附量; $C_e / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 是溶液中腐殖酸的 TOC 平衡浓度; $K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 是与吸附的键合力有关的常数; $q_{\max} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 是形成单分子层的 TOC 饱和和吸附量。

1.4 等温滴定微量热测量

碳纳米管与腐殖酸结合的热力学参数用 ITC200 (MicroCal Inc., USA) 测量, 实验温度设置为 25 °C^[15]。HA 和 CNT 都用 PBS 缓冲液 (pH 7.0, 1~100 mmol/L) 配制。由于 HA 与 CNT 结合过程放热量较小, 为了在 ITC 测定时获得更好的量热信号, 我们使用了高浓度的 HA 和 CNT 溶液。HA 的 TOC 浓度为 575~2 103 mg/L, CNT 浓度为 1.2

g/L. 用 HA 滴定 CNT 溶液, 每次滴 2 μL , 共滴 19 滴, 每两滴之间间隔 420 s 以使热量达到平衡. 以 HA 滴定 PBS 缓冲液测量 HA 的稀释热, 并在后续

计算时扣除.

数据处理基于 Langmuir 吸附模型, 结合常数、焓变和结合容量根据以下公式进行非线性拟合得到^[15]:

$$Q = \frac{\Delta H V_0}{2} \left[N M_0 \left(\frac{1 - \frac{\Delta V}{2V_0}}{1 + \frac{\Delta V}{2V_0}} \right) + S_0 \frac{\Delta V}{V_0} \left(1 - \frac{\Delta V}{2V_0} \right) + \frac{1}{K} - \sqrt{\left[N M_0 \left(\frac{1 - \frac{\Delta V}{2V_0}}{1 + \frac{\Delta V}{2V_0}} \right) + S_0 \frac{\Delta V}{V_0} \left(1 - \frac{\Delta V}{2V_0} \right) + \frac{1}{K} \right]^2 - 4 N M_0 \left(\frac{1 - \frac{\Delta V}{2V_0}}{1 + \frac{\Delta V}{2V_0}} \right) S_0 \frac{\Delta V}{V_0} \left(1 - \frac{\Delta V}{2V_0} \right)} \right] = f(\Delta V) \quad (2)$$

$$\sigma Q = f'(\Delta V) \sigma \Delta V \quad (3)$$

式中, $Q/\mu\text{J}$ 为滴定池中总热量; $\Delta H/(\text{J} \cdot \text{mg}^{-1})$ 为结合焓变(其中单位 mg 对应腐殖酸的 TOC 质量); $V_0/\mu\text{L}$ 为滴定池工作体积; N 为结合容量, 即每 mg CNT 上结合 N mg HA(以 TOC 计); $\Delta V/\mu\text{L}$ 为每滴 HA 的体积; $M_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为 CNT 的浓度; $S_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为 HA 的初始 TOC 浓度; $K/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 为结合常数(其中单位 mg 对应腐殖酸的 TOC 质量). 拟合得到 $\Delta H, N, K$ 的值后结合腐殖酸的平均分子量把单位换算成常用单位(见表 3).

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸和碳纳米管表征结果

GPC 结果表明腐殖酸平均分子量为 158 ku, 酸碱滴定结果表明腐殖酸含 4.89 mol/kg 的羧基和 2.82 mol/kg 的酚羟基, 二者 pKa 值分别为 3.06 和 8.01.

碳纳米管在氧化过程中表面会形成羟基和羧基等氧化性基团^[16]. 图 1(a) 为不同氧化程度碳纳米管

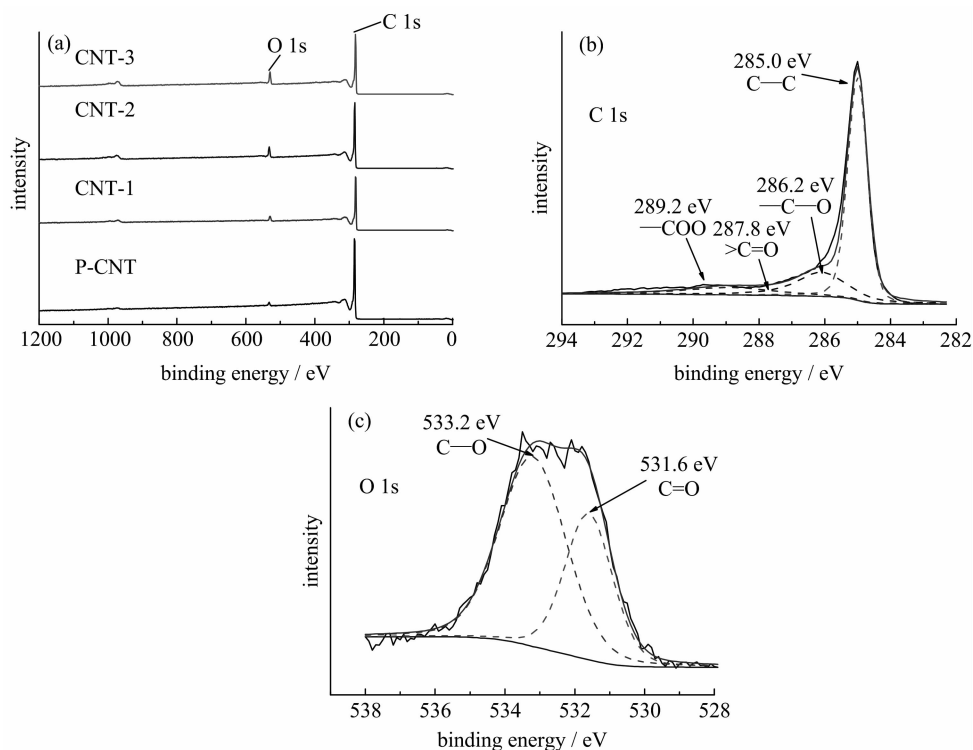


图 1 不同含氧量碳纳米管的 XPS 图(a), 以及 CNT-3 的 C 1s(b)和 O 1s(c)分峰拟合

Fig. 1 XPS spectra of CNTs with various oxygen contents (a), and deconvolution of the XPS C 1s (b) and O 1s (c) peaks of CNT-3

的 XPS 图谱,随着硝酸浓度的增加, O1s 峰强度越来越大,碳纳米管的含氧量从最初的 2.25% 增大到 8.11%,比表面积也随之增大(表 1). 以 CNT-3 为例,把 C 1s 谱(图 1(b))和 O 1s 谱(图 1(c))分别进行分峰拟合后可以得到 CNT 中 C, O 元素的价态信息: 285.0 eV 处是 CNT 石墨结构的 C—C 峰, 286.2 eV 处是羟基的 C—O 峰, 287.8 eV 处是 $>C=O$ 峰, 289.2 eV 处是羧基峰; 531.6 eV 和 533.2 eV 分别是 C—O 键和 C=O 键^[16-18].

表 1 碳纳米管含氧量和比表面积

Tab. 1 The oxygen contents and BET surface areas of various CNTs

	P-CNT	CNT-1	CNT-2	CNT-3
O 含量/%	2.25	4.04	6.99	8.11
BET surface area ($m^2 \cdot g^{-1}$)	182.96	186.16	203.42	242.36

图 2 为不同含氧量碳纳米管的红外光谱,未经

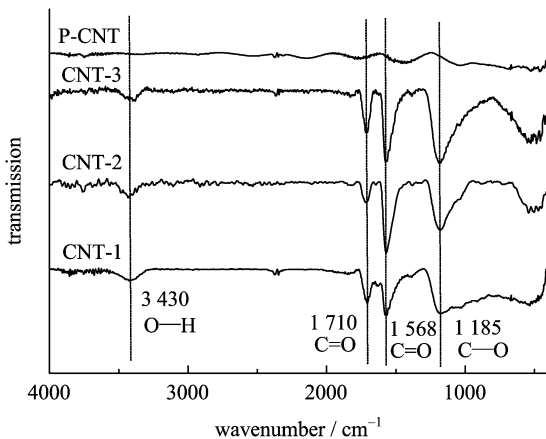
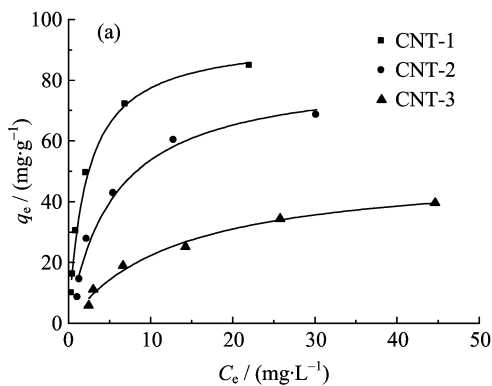


图 2 不同含氧量碳纳米管的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CNTs with various oxygen contents



氧化的碳纳米管的红外吸收峰很弱,说明其表面官能团含量较少,而氧化后碳纳米管的红外光谱出现了较明显的红外吸收峰,说明氧化后的碳纳米管含有较多的官能团: 3430 cm^{-1} 处为 O—H 键的对称伸缩振动峰; 1710 cm^{-1} 处为羧酸中 C=O 键的对称伸缩振动峰; 1185 cm^{-1} 处为醇或酚中 C—O 键伸缩振动峰; 1568 cm^{-1} 处为 C=O 双键的伸缩振动峰^[18-19]. 红外表征结果与 XPS 结果一致,说明氧化后的 CNT 表面含有羟基和羧基等氧化官能团.

2.2 不同含氧量碳纳米管对腐殖酸的吸附

图 3 给出了在给定条件下的不同含氧量碳纳米管对腐殖酸的吸附等温线,从拟合的相关程度看(表 2), Langmuir 模型非常适用于本吸附体系. 碳纳米管含氧量对腐殖酸吸附的影响较大: 平衡吸附量 (q_e)、最大吸附量 (q_{max}) 和 Langmuir 常数 (K_L) 都随含氧量的增大而减小. 由于碳纳米管表面疏水性很强,而腐殖酸也有大芳环疏水骨架,二者之间存在疏水作用力^[10-12, 20-22]. 当碳纳米管含氧量增大时,表面亲水性基团的增加会降低其疏水性,减弱二者之间

表 2 用 Langmuir 模型拟合出的吸附参数

Tab. 2 Adsorption parameters of HA onto CNTs at various conditions using Langmuir isotherms

CNTs	I /($mmol \cdot L^{-1}$)	K_L /($L \cdot mg^{-1}$)	q_{max} /($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
CNT-1	100	4.58×10^{-1}	94.30	0.988
CNT-2	100	1.83×10^{-1}	83.02	0.976
CNT-3	100	7.76×10^{-2}	51.00	0.982
CNT-2	1	4.44×10^{-3}	137.83	0.970
CNT-2	10	1.32×10^{-2}	106.82	0.977

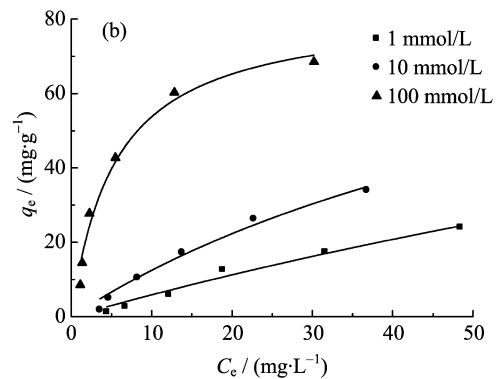


图 3 离子强度 100 mmol/L 下不同含氧量碳纳米管对腐殖酸的吸附等温线(a)

和 CNT-2 在不同离子强度下对腐殖酸的吸附等温线(b)

Fig. 3 Adsorption isotherms of HA adsorption onto CNTs with various oxygen contents at $I=100\text{ mmol/L}$ (a); and onto CNT-2 at various ionic strengths (b)

的疏水作用力,这是导致 q_{\max} 、 q_e 和 K_L 减小的主要原因。

离子强度也会对腐殖酸的吸附造成影响:随着离子强度的增大,双电层压缩程度增大,碳纳米管和腐殖酸表面负电荷减少,二者之间静电斥力减弱,吸附增强,所以 Langmuir 常数(K_L) 随离子强度增大而增大,但由 Langmuir 公式拟合得到的最大吸附量(q_{\max})反而随离子强度增大而减小,这可能是由于离子强度增大时碳纳米管团聚程度也随之增大,表面积减小,导致最大吸附量(q_{\max})减小。

2.3 不同含氧量碳纳米管与腐殖酸相互作用的热力学分析

图 4 给出了离子强度为 10 mmol/L 时 HA 滴加到 CNT-2 中的热量变化图. 每次滴加都有一个明显的负峰出现,表明这是一个显著的放热过程. 通过对 ΔQ_i 进行非线性拟合,可以得到 CNT 结合 HA 的结合容量 N 、结合常数 K 和结合焓变 ΔH ,结果如表 3 所示. 相关性系数都能达 0.9 以上,说明 Langmuir 模型能很好地模拟此吸附过程. 吉布斯自

由能(ΔG)都是负值,说明结合反应在热力学上是有利的,可以形成稳定的 CNT-HA 复合物,且在各种条件下差别不大. 熵变都是负值,说明结合腐殖酸后体系的有序度增加了. 由于 $|\Delta H| > |T\Delta S|$, 结合反应主要由焓驱动^[15]. CNT-1 与腐殖酸相互作用的焓变(ΔH)和熵变(ΔS)最大,可能是由于其含氧量最低,与腐殖酸之间的疏水作用最强. 随着含氧量的增加,CNT-2 对腐殖酸的结合容量比 CNT-1 的有所降低,但 CNT-3 对腐殖酸的结合容量最大,这可能是由 CNT-3 的比表面积增长幅度较大导致的。

以 CNT-2 为例,考察了离子强度对结合反应的热力学参数的影响. 如表 3 所示,结合常数(K)随离子强度的增大而增大,相应的吉布斯自由能(ΔG)也随之增大;焓变(ΔH)和熵变(ΔS)也随离子强度的增大而增大,这是由于离子强度的增大减弱了碳纳米管与腐殖酸之间的静电斥力,二者结合增强。

焓变和焓变的数值可以用来辨别相互作用力类型. Ross 等^[24]总结了大量蛋白质间结合的热力学参数,总结出以下规律:疏水相互作用会导致正的焓

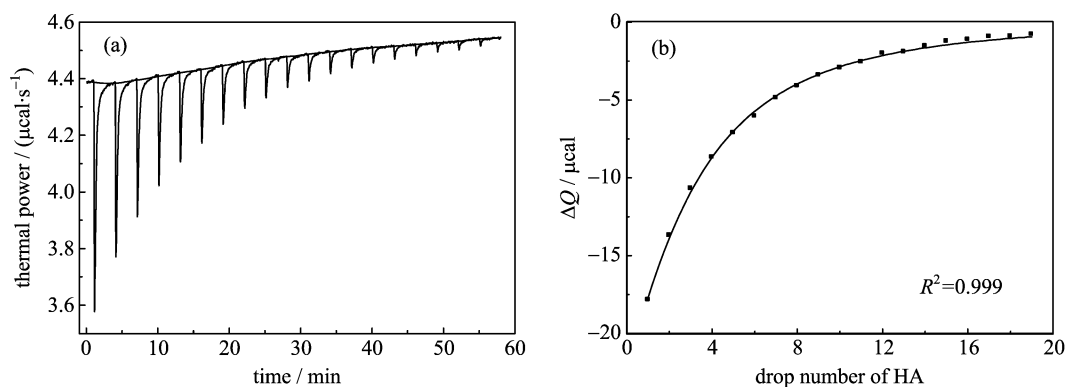


图 4 pH=7, $I=10$ mmol/L 时腐殖酸滴入到 CNT-2 溶液中的热量变化图(a), 以及热量与 HA 滴入量 i 的非线性拟合(b)

Fig. 4 Thermogram of HA binding to CNT-2 at pH=7 and $I=10$ mmol/L (a); and non-linear regression of the heat vs HA dosage i (b)

表 3 ITC 法测得的不同含氧量碳纳米管与腐殖酸相互作用的热力学参数

Tab. 3 Thermodynamic parameters of the interaction between CNTs with various oxygen contents and HA using ITC technique

CNT	I /(mmol · L ⁻¹)	ΔH /(kJ · mol ⁻¹)	N /($\times 10^{-3}$)	K /(L · mol ⁻¹)	ΔG /(kJ · mol ⁻¹)	ΔS /(kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	R^2
CNT-1	100	-9 119	11.63	1.62×10^6	-35.42	-30.48	0.963
CNT-2	100	-5 522	8.72	3.72×10^6	-37.48	-18.40	0.978
CNT-3	100	-6 697	18.16	1.42×10^6	-35.09	-22.36	0.996
CNT-2	1	-3 728	39.96	4.54×10^5	-32.28	-12.40	0.986
CNT-2	10	-4 220	32.48	1.49×10^6	-35.22	-14.04	0.999

变和焓变,而氢键作用会导致负的熵变和焓变. 前述吸附实验结果表明疏水作用是碳纳米管与腐殖酸之间的主要相互作用力,根据 Ross 的理论,二者结合的熵变和焓变可能会是正值,而 ITC 结果与此推测相反,这种现象在用 ITC 测量纳米颗粒与蛋白质相互作用的研究中经常出现:De 等^[25]在纳米金颗粒表面修饰长链疏水性基团,并测量其与糜蛋白酶结合的热力学参数,Lindman 等^[26]测量了 NIPAM/BAM 聚合物纳米球与人血清蛋白结合的热力学参数,这两项研究中主要的相互作用力都是疏水作用,而测得的熵变和焓变都是负值,这说明体系中存在其他的相互作用力,而 ITC 技术对这些微弱相互作用力很敏感. 由于氧化后的碳纳米管和腐殖酸都含有羟基和羧基等极性基团,所以负的熵变和焓变应该是由二者之间形成的氢键引起的^[26]. 另外,腐殖酸与碳纳米管结合后构象变化受到限制,这也会导致负的熵变^[25].

3 结论

碳纳米管的含氧量会极大地影响其与腐殖酸的相互作用,疏水作用和氢键是两种主要的相互作用力. 离子强度也会影响二者的相互作用. 二者的结合反应是放热的,能够形成稳定的 CNT-HA 复合物,且腐殖酸的加入会增加体系的有序度. 本研究阐述的相互作用机理对研究碳纳米管在自然水体中的迁移及其潜在的环境危害有着一定的指导作用.

参考文献(References)

- [1] Liu C, Cheng H M. Carbon nanotubes for clean energy applications [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(14): R231-R252; doi: 10.1088/0022-3727/38/14/R01.
- [2] Petersen E J, Zhang L, Mattison N T, et al. Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 9837-9856.
- [3] Lima M D, Fang S, Lepró X, et al. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns [J]. *Science*, 2011, 331(6013): 51-55.
- [4] Khin M M, Nair A S, Babu V J, et al. A review on nanomaterials for environmental remediation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8 075-8 092.
- [5] Yang K, Lin D, Xing B. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides [J]. *Langmuir*, 2009, 25(6): 3 571-3 576.
- [6] Chen G, Liu X, Su C. Distinct effects of humic acid on transport and retention of TiO₂ rutile nanoparticles in saturated sand columns [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7 142-7 150.
- [7] Hyung H, Fortner J D, Hughes J B, et al. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 179-184.
- [8] Saleh N B, Pfefferle L D, Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2 412-2 418.
- [9] Liu X, Chen G, Keller A A, et al. Effects of dominant material properties on the stability and transport of TiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes in aquatic environments: From synthesis to fate [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2013, 15(1): 169-189.
- [10] Hyung H, Kim J H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4 416-4 421.
- [11] Smith B, Yang J, Bitter J L, et al. Influence of surface oxygen on the interactions of carbon nanotubes with natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(23): 12 839-12 847.
- [12] Yang K, Xing B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1 095-1 100.
- [13] Smith B, Wepasnick K, Schrote K E, et al. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure-property relationship [J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 9 767-9 776.
- [14] Martinez R E, Smith D S, Kulczycki E, et al. Determination of intrinsic bacterial surface acidity constants using a donnan shell model and a continuous pK(a) distribution method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 253(1): 130-139.
- [15] Xu J, Sheng G P, Ma Y, et al. Roles of extracellular polymeric substances (EPS) in the migration and removal of sulfamethazine in activated sludge system [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5 298-5 306.
- [16] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(6): 833-840.
- [17] Yu R Q, Chen L W, Liu Q P, et al. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(3): 718-722.