

纳米碳粒子的表面功能化 *

安小宁 曾汉民

(中山大学)

摘 要 以纳米碳粒子为原料,用化学表面修饰技术使纳米碳粒子表面功能化,将乙二氨基、氨基羧基、硫脲基、脒基等官能团以共价键方式偶联在纳米碳粒的表面,制备出不同类型的纳米高分子络合吸附剂.吸附剂的粒径为 4~8 nm,功能团在纳米碳粒子的表面含量为 1.1 mmol/g. 纳米高分子络合剂对过渡金属离子的吸附速率高、吸附量大并具有很高的选择性.

关键词 高分子材料, 纳米碳粒子, 表面化学修饰, 纳米高分子络合吸附剂

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2003)05-0541-08

Surface functionalization of nanometer carbon beads and the use for nanometer complexant

AN Xiaoning ZENG Hanmin**

(Materials Science Institute, SUN YAT-SEN University, Guangzhou 510275)

* Supported by Chinese Ministry of Education Doctor Fund No.2000055804.

Manuscript received December 3, 2002; in revised form June 24, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:86-20-84112283,

E-mail:ceszhm@zsulink.ZSU.edu.cn

ABSTRACT Ethylenediamine, dithiocarbamate thioureido and amidine ligand functionalized nanoparticles, with average diameters ranging from 4 to 8 nm and containing 1.1 mmol of ligand/g, were readily obtained by nanometer carbon beads modified with silane coupling agent, and then functionalized. By means of TG, FTIR, TEM and other analytical methods, the configuration of nanocomplexant was investigated. It is concluded that the complex groups are covalently linked with the carbon nanobeads. Its sorption characteristics for transition metal cations were studied. The nanometer complexant exhibits very high selectivity, capacity and rate of complexing. The surface functionalization of the nanoparticles is a useful technique to produce ultrafine ligand-functionalized nanoparticles with a high density of ligands.

KEY WORDS polymer materials, nanometer carbon nanobeads, chemical treatment, complexation adsorption

高分子载体负载活性基团具有独特的光学、电子或催化特性,广泛应用于材料科学和分子生物技术等高新技术领域^[1~3]. 纳米材料的出现为高分子科学技术的发展提供了新的契机^[4~6]. 纳米微粒和枝状高分子是应用广泛的新型高分子载体,是纳米技术的重要组成部分之一^[1,5~13]. 高分子纳米微粒的制备方法通常为乳液聚合法,而通过纳米粒子表面共价键改性实现纳米粒子表面官能化的方法很少. 纳米碳粒子粒径为 4~8 nm,具有良好的化学稳定性、较大的硬度、导热

* 中国教育部博士点基金资助项目 No.2000055804. 2002 年 12 月 3 日收到初稿; 2003 年 6 月 24 日收到修改稿.
本文联系人: 曾汉民, 教授, 广州市 510275, 中山大学材料科学研究所

性、耐磨性、较大的比表面积和较高的表面活性,是理想的高分子载体.近年来国内外对纳米碳粒子的研究集中在润滑^[14]、研磨^[15]和制备纳米金刚石粒子^[14]等领域.本文采用表面改性试剂对纳米碳粒子的表面进行修饰,制备纳米高分子络合吸附剂.

1 实 验 方 法

实验用的纳米碳粒子采用 TNT-RDX 炸药爆炸法制备, N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、甲苯、异硫氰酸苯脂、二硫化碳、甲醇、二甲苯、丙烯腈、异丙醇、硫氰酸铵和盐酸均为分析纯. Ag^{1+} 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、和 Fe^{3+} 等离子分别配制成浓度为 10^{-3} mol/L 且 pH 值分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的系列标准溶液.

将纳米碳粒子超声分散在含 N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷的有机溶液中,搅拌反应,离心分离,依次用甲苯、无离子水洗涤,在 50 °C 恒温下真空干燥 24 h,得到所需的纳米乙二氨基高分子螯合剂.将表面含有乙二氨基官能团纳米碳粒子超声分散在二硫化碳的甲苯和异丙醇混合有机溶剂中,加入氢氧化铵的甲醇溶液,在室温下搅拌反应;离心分离出纳米粒子,依次用甲苯和异丙醇混合有机溶剂,无离子水洗涤,在 50 °C 恒温下真空干燥 24 h,得到所需的纳米氨荒酸基高分子螯合剂.将表面含有乙二氨基官能团纳米碳粒子超声分散在含异硫氰酸苯脂的二甲苯溶液中,在 106 °C 下搅拌反应;离心分离出纳米粒子,依次用二甲苯、无离子水洗涤,在 50 °C 恒温下真空干燥 24 h,得到所需的纳米含硫脲基高分子螯合剂.将表面含有乙二氨基官能团纳米碳粒子超声分散在含丙烯腈的甲苯溶液中,搅拌反应;离心分离出纳米粒子,依次用甲苯、无离子水洗涤,在 50 °C 恒温下真空干燥 24 h 后,再超声分散在含硫氰酸铵的 1 mol/L 盐酸溶液中, 50 °C 下搅拌反应;离心分离出纳米粒子.用 20 mL 浓度为 2 mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤,然后用无离子水洗涤使其 pH \approx 7,在 50 °C 恒温真空干燥 24 h,得到所需的纳米含脒基高分子螯合剂.

分别用 50 mL、 1×10^{-3} mol/L 的 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 等离子标准溶液,在不同 pH 值的条件下,平衡 0.1 g 纳米高分子螯合剂 15 min,过滤吸附金属离子的纳米高分子螯合剂,并用无离子水洗涤两次.滤液和洗涤液回收于 250 mL 容量瓶,并用无离子水稀释至刻度.采用 ICP-原子发射光谱法测定未配合的金属离子.分别用 50 mL 分别含 5 mg Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ca^{2+} ; 15 μg Au^{3+} ; 150 μg Pt^{4+} 和 50 μg Pd^{2+} 溶液在 pH = 1 的条件下,平衡 0.1 g 纳米硫脲基高分子螯合剂和纳米脒基高分子螯合剂 15 min,用于测定未配合的金属离子 ICP-原子发射光谱.

用 JEM-2010H 型透射电子显微镜测定纳米碳粒子和纳米高分子络合剂的粒径,用 Vario EL 型元素分析仪测定纳米碳粒子和纳米高分子络合剂的元素含量,计算络合功能团在纳米碳粒子的表面含量;用 Bruker Equinox-55 型红外光谱仪分析纳米高分子络合剂的络合功能团的结构类型;用 IRIS Advantage 型等离子体光源-发射光谱仪测定溶液中的金属离子浓度.

2 结 果 与 讨 论

2.1 结构表征

由图 1 可见,外观呈黑色的纳米碳粒子,其红外光谱分析结果为广谱吸收;纳米乙二氨基高分子螯合剂在 1577.8 cm^{-1} (-NH)、 1454.5 cm^{-1} (-N-CH₂) 和 1195.0 cm^{-1} (Si-CH₂) 有中等吸收和在 814.4 cm^{-1} (-NH) 有较弱吸收,表明在纳米粒子的表面具有乙二氨功能团;纳米氨荒酸

高分子螯合剂在 1502.0 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{C}=\text{S}$) 有中等吸收和在 615 cm^{-1} ($\text{C}-\text{S}$) 较弱吸收, 表明在纳米粒子的表面具有氨肼酸功能团; 纳米硫脲基高分子螯合剂的红外光谱图与纳米碳粒子和表面含乙二氨基官能团纳米碳粒子的红外光谱图相比较, 在 1400.4 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CS}-\text{N}-$) 有中等吸收, 表明在纳米粒子的表面具有硫脲功能团。

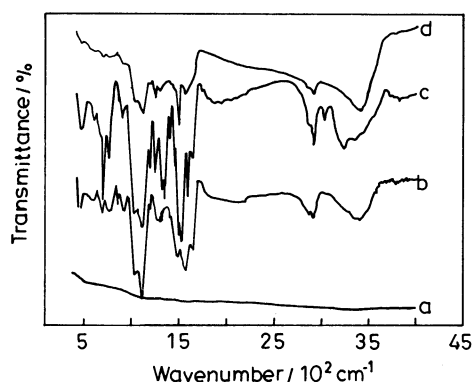


图 1 纳米乙二氨基、氨肼酸基和硫脲基高分子螯合剂和纳米碳粒子的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of the nanometer carbon beads and the nanoadsorbent (a) the nanometer carbon beads, (b) the ethylenediamine nanoadsorbent, (c) the dithiocarbamate nanoadsorbent, (d) the thioureido nanoadsorbent

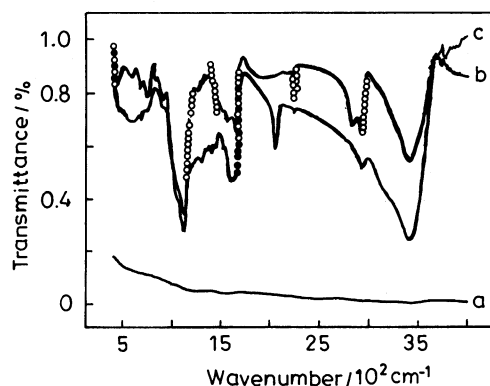


图 2 纳米脒基高分子螯合剂和纳米碳粒子的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of the nanometer carbon beads and the nanoadsorbent (a) the nanometer carbon beads, (b) the nitrile nanoadsorbent, (c) the amidine nanoadsorbent

图 2 表明, 纳米脒基高分子螯合剂有中等吸收在 1656.0 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$)、 2055.9 cm^{-1} ($-\text{N}^+\text{H}_3\cdot\text{SCN}\cdots\text{SCN}^-$) 和 1618.0 cm^{-1} ($-\text{N}^+\text{H}_3\cdots\text{N}-\text{H}$), 在纳米粒子的表面具有脒基功能团。

$\text{N}-\beta$ -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷的沸点在 $231\text{ }^\circ\text{C}$, 在纳米金刚石粒子的表面已接枝上 $\text{N}-\beta$ -(氨乙基)- γ -氨丙基硅氧基是以共价键的方式结合 (图 3)。

根据表 1 中的数据计算出纳米高分子螯合剂中乙二氨基、氨肼酸基和硫脲基的含量分别为 1.17 、 1.07 和 1.14 mmol/g , 因此可以得到纳米高分子螯合剂的简写结构式 (图 4)。

纳米碳粒子经乙二氨基功能化后, 分散性有所提高, 纳米乙二氨基高分子螯合剂的粒径为 $4\sim 8\text{ nm}$ (图 5)。

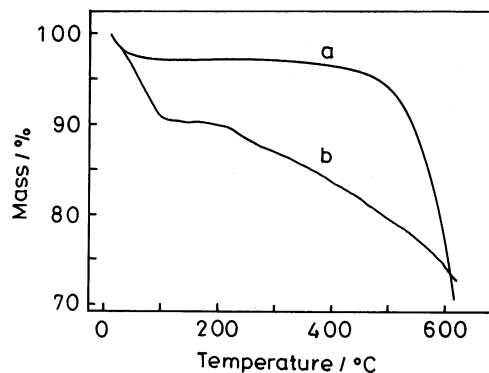


图 3 纳米碳粒子和纳米乙二氨基高分子螯合剂的热重分析

Fig.3 Thermo-gravimetric analysis of the carbon nanobeads and the nanoadsorbent (a) carbon nanobeads, (b) ethylenediamine nanoadsorbent

表 1 纳米乙二氨基、氨肼酸基和硫脲基高分子螯合剂和纳米碳粒子的元素分析
Table 1 Elemental analysis data of the carbon nanobeads and the nanoadsorbents

Name	Content of element(mass fraction, %)				
	C	N	H	Si	S
Carbon nanobeads	86.63	2.552	2.193	<0.05	<0.05
Ethylenediamine adsorbent	71.51	6.092	3.441	3.28	<0.05
Dithiocarbamate adsorbent	68.01	6.425	3.257	3.00	6.863
Thioureido adsorbent	66.11	8.974	4.064	3.01	3.651

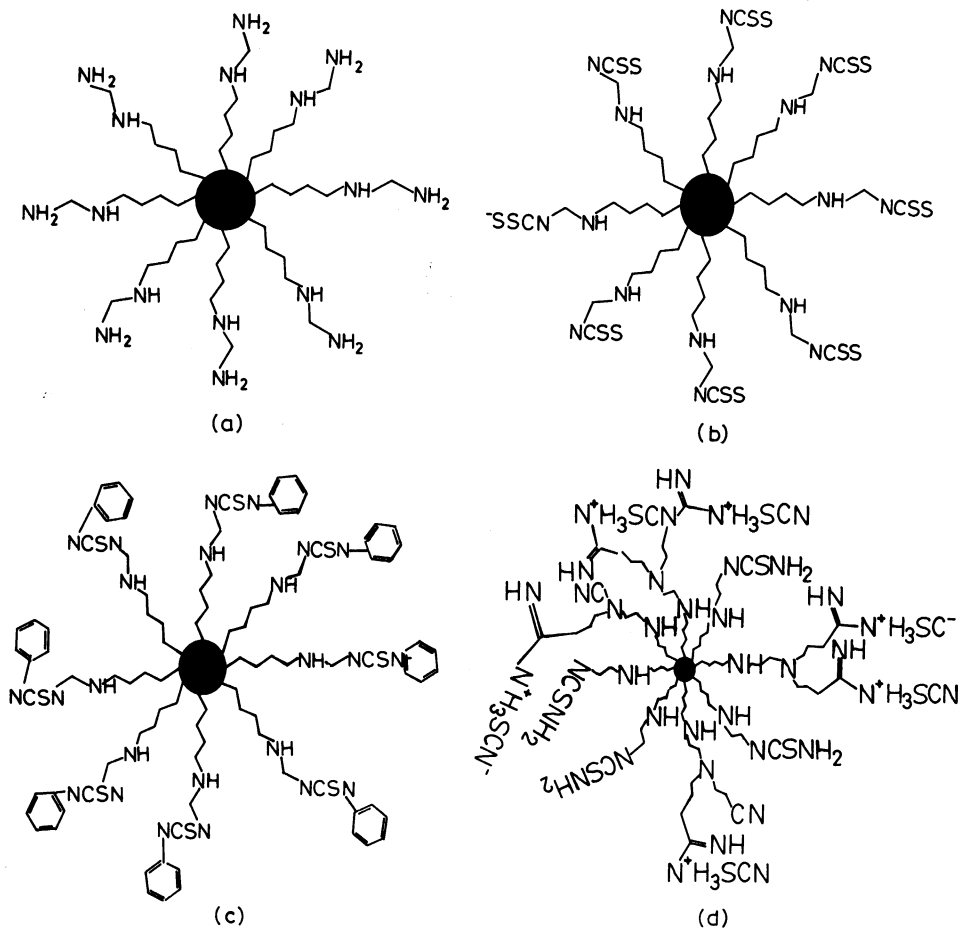


图 4 纳米高分子螯合剂结构式

Fig.4 Configuration of the nanoadsorbents (a) ethylenediamine adsorbent, (b) dithiocarbamate adsorbent, (c) thioureido adsorbent,(d) amidine adsorbent

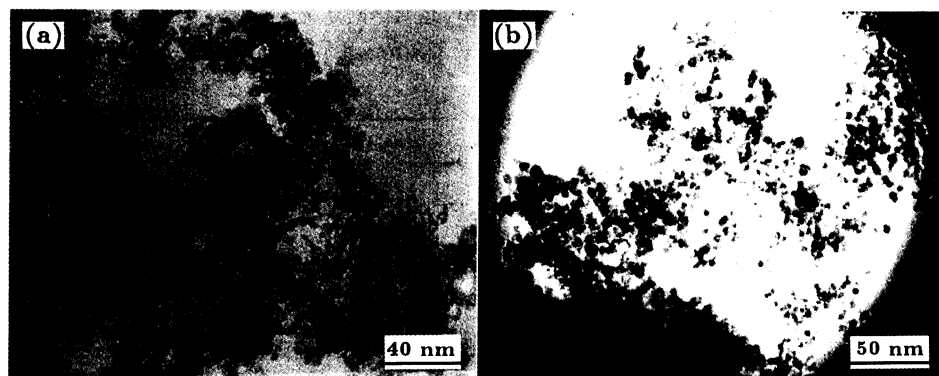


图 5 纳米碳粒子和纳米乙二氨基高分子螯合剂的透射电镜照片

Fig.5 TEM photos of the nanometer carbon beads and the ethylenediamine nanoadsorbent.

(a) nanometer carbon bead, (b) ethylenediamine nanoadsorbent

2.2 吸附百分率与酸度的关系

由图 6 和图 7 可见, 纳米乙二氨基高分子螯合剂和纳米氨基羧酸高分子螯合剂在不同酸度可选择吸附不同金属离子, 具有较高的吸附选择性.

当 Au^{3+} , Pt^{4+} 和 Pd^{2+} 在 pH 值为 3 左右时, 其吸附率已达到 90%; Pd^{2+} 在 $\text{pH} = 7$ 时, 其吸附率降至 7%(表 2), 表明纳米含硫脲基高分子螯合剂具有较高的吸附选择性, 选择不同酸度可进行 Pd^{2+} 与 Au^{3+} , Pt^{4+} 的分离. 在 pH 值为 3 左右时, 对 Au^{3+} , Pt^{4+} 和 Pd^{2+} 的吸附率达到 95% 以上 (表 3).

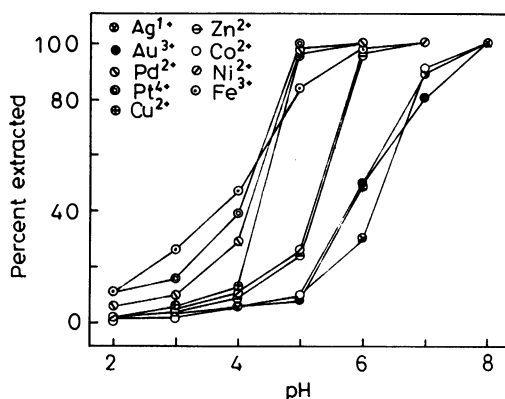


图 6 纳米乙二氨基高分子螯合剂的吸附百分率与酸碱度的关系

Fig.6 Extraction as a function of pH for the ethylenediamine adsorbent

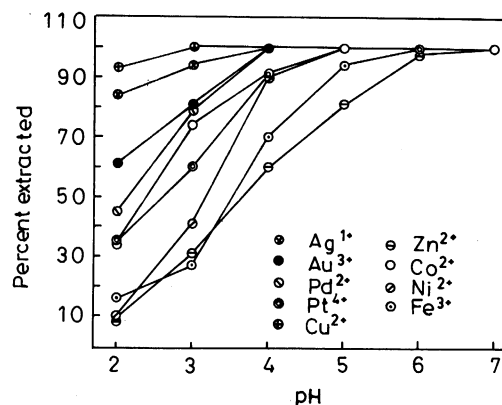


图 7 纳米氨基羧酸基高分子螯合剂的吸附百分率与酸碱度的关系

Fig.7 Extraction as a function of pH for the dithiocarbamate adsorbent

表 2 纳米硫脲基高分子螯合剂在不同 pH 值对不同金属离子的吸附百分率 (%)

Table 2 Percent extracted (mass fraction, %) of the metal ion by the thioureido adsorbent at different pH

Metal ion	pH						
	1	2	3	4	5	6	7
Au ³⁺	100	95	90	83	80	71	64
Pd ²⁺	100	100	96	73	19	10	7
Pt ⁴⁺	100	100	96	91	87	82	68

表 3 纳米脒基高分子螯合剂在不同 pH 值对不同金属离子的吸附百分率 (%)

Table 3 Percent extracted (mass fraction, %) of the metal ion by the amidine adsorbent at different pH

Metal ion	pH						
	1	2	3	4	5	6	7
Au ³⁺	100	100	98	97	95	87	60
Pd ²⁺	100	100	98	90	80	50	23
Pt ⁴⁺	100	100	96	96	96	96	95

2.3 静态饱和吸附量和平衡速率的测定

表 4 中的结果与高分子螯合树脂^[16~19]的静态饱和吸附量比较表明, 纳米高分子螯合剂具有较高的静态饱和吸附量.

表 4 纳米高分子螯合剂的静态饱和吸附量 (mmol/g)

Table 4 Results of maximum extracted capacity studies (mmol/g)

Metal ion	Ag ¹⁺	Au ³⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺
Carbon nanobeads	0.11	0.21	0.21	0.10
Ethylenediamine adsorbent	2.11	4.53	4.78	1.89
Dithiocarbamate adsorbent	2.81	4.46	3.31	1.28
Thioureido adsorbent	2.86	1.63	1.30	0.66
Amidine adsorbent	/	2.89	2.76	1.28

表 5 中的结果与高分子螯合树脂^[16~19]吸附速率的比较表明, 纳米高分子螯合剂具有非常高的吸附速率.

表 5 金属离子的吸附百分率分别达到 50% 和 95% 需要的时间 (min)
Table 5 Time required for 50% and 95% extraction of various metal ions

Adsorbent type	Cation	Time required/min	
		50%	95%
Ethylenediamine	Ag ⁺	<0.5	2
	Au ³⁺	<0.5	6
	Pd ²⁺	<0.5	2
	Pt ⁴⁺	<0.5	2
Dithiocarbamate	Ag ⁺	<0.5	1
	Au ³⁺	<0.5	1
	Pd ²⁺	<0.5	2
	Pt ⁴⁺	<0.5	1
Thioureido	Ag ⁺	2	10
	Au ³⁺	5	10
	Pd ²⁺	3	10
	Pt ⁴⁺	3	10
Amidine	Au ³⁺	<0.5	1
	Pd ²⁺	<0.5	2
	Pt ⁴⁺	<0.5	1

2.4 选择性试验

乙二氨基高分子螯合剂和氨基羧基高分子螯合剂对过渡金属离子具有广泛吸附性，并且其对过渡金属离子吸附百分率与酸度有很大的关系。图 6 和图 7 表明纳米乙二氨基高分子螯合剂和纳米氨基羧基高分子螯合剂在不同酸度可选择吸附不同金属离子，具有较高的吸附选择性。硫脲基高分子螯合剂和脒基高分子螯合剂对贵金属离子有高选择性络合能力^[16~19]。本研究重点讨论纳米硫脲基高分子螯合剂和纳米脒基高分子螯合剂对贵金属离子 Au³⁺、Pd²⁺ 和 Pt⁴⁺ 的选择性络合能力。当 pH = 1 时，纳米硫脲基高分子螯合剂对 Au³⁺、Pt⁴⁺ 和 Pd²⁺ 的吸附率达到 92%，而 Fe³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的吸附率不足 4%，Al³⁺ 和 Ca²⁺ 基本不吸附；纳米脒基高分子螯合剂吸附 Au³⁺、Pt⁴⁺ 和 Pd²⁺，在 pH = 1 时，其吸附率达到 95%，对 Fe³⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺、Al³⁺ 和 Ca²⁺ 基本不吸附 (表 6)。可见，纳米硫脲基高分子螯合剂和纳米脒基高分子螯合剂可选择吸附贵金属离子；选择不同酸度可进行 Pd²⁺、Au³⁺ 和 Pt⁴⁺ 等贵金属离子与非贵金属离子的分离。

表 6 纳米高分子螯合剂对不同金属离子的吸附百分率 (pH=1.0)
Table 6 Percent extracted (mass fraction, %) of the metal ion by the adsorbent at pH=1.0

Metal ion	Au ³⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Thioureido adsorbent	96	95	92	0	1	0	3	1	2
Amidine adsorbent	96	95	95	0	0	0	12	0	0

3 结 论

以纳米碳粒子为原料,通过化学表面修饰技术可以使纳米碳粒子表面功能化,将乙二氨基、氨羧酸基、硫脲基、脒基等官能团以共价键方式偶联在纳米碳粒的表面,制备出不同类型的纳米高分子络合吸附剂,这些吸附剂具有高吸附速率、高吸附量和高选择性.

参 考 文 献

- 1 D.E.Bergbreiter, Using Polymers to Control Substrate, Ligand, or Catalyst Solubility, *J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem.*, **39**, 2351(2001)
- 2 D.C.Sherrington, Polymer-Supported Reagents, Catalysts, and Sorbents: Evolution and Exploitation—a Personalized View, *J.Polym.Sci, Part A: Polym.Chem.*, **39**, 2364(2001)
- 3 A.Kirschning, H.Monenschein, R.Wittenberg, Functionalized Polymersemerging Versatile Tools for Solution-phase Chemistry and Automated Parallel Synthesis, *Angew Chem Int Ed*, **40**, 650(2001)
- 4 I.C.Hodges, J.Hearn, Reactive Latex Films, *Langmuir*, **17**, 3419(2001)
- 5 S.C.Hong, H.J.Paik, K.Matyjaszewski, An Immobilized/Soluble Hybrid Cat–Alyst System for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **34**, 5099(2001)
- 6 R.M.Crooks, M.Zhao, L.Sun, V.Chechik, L.K.Yeung, Dendrimer–Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application to Catalysis. *Acc Chem Res*, **34**, 181(2001)
- 7 S.A.Gerbier, S.Desert, T.G.Kryswicki, C.Larpernt, Ultrafine Selective Metal–Complexing Nanoparticles: Synthesis by Microemulsion Copolymerization, Binding Capacity, and Ligand Accessibility, *Macromolecules*, **35**, 1644(2002)
- 8 S.A.Gerbier, C.Larpernt, Synthesis and Properties of Selective Metal–Complexing Nanoparticles, *Macromolecules*, **33**, 9071(1999)
- 9 M.Antonietti, S.Lohmann, C.D.Eisenbach, C.D.Schubert, Synthesis of Metalcomplexing Latexes Via Polymerization in Microemulsion, *Macro–Mol Rapid Commun*, **16**, 283(1995)
- 10 B.Wang, M.R.Wasielewski, Design and Synthesis of Metal Ion–Recognition–Induced Conjugated Polymers: an Approach to Metal Ion Sensory Materials, *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, 12(1997)
- 11 K.Vassilev, W.T.Ford, Poly (Propy–Lene Imine) Dendrimer Complexes of Cu(II), Zn(II), and Co(III) as Catalysts of Hydrolysis of p–Nitrophenyl Diphenyl Phosphate. *J.Polym.Sci, Part A: Polym Chem*, **37**, 2727(1999)
- 12 M.D.Angelino, P.E.Laibinis, Polymer–Supported Salen Complexes for Heterogeneous Asymmetric Synthesis: Stability and Selectivity, *J.Polym.Sci., Part A: Polym Chem*, **37**, 3888(1999)
- 13 A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer, About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. *Chem.Rev.*, **99**, 1665(1999)
- 14 A.M.Staver, N.V.Gubareva, A.I.Lyamkin, E.A.Petrov, *Fiz. Goreniya Vzryva*, **20**, 100(1984)
- 15 N.I.Chkhalo, M.V.Fedorchenko, E.P.Kruglyakov, A.I.Volokhov, K.S.Baraboshkin, V.F.Komarov, S.I.Kostyukov, E.A.Petrov, *NIST Spec.Publ.*, **88**, 27(1995)
- 16 S.Siddhanta, H.R.Das, Separation and Concentration of Some Platinum Metal Ions with a Chelating Resin Containing Thiosemicabazide as Functional Group, *Talanta*, **32**, 457(1985)
- 17 Z.X.Su, D.R.Cao, Z.C.Chan, Chemical Conversion For Macroporous Spherical Resin of Poly(Vinylchloride): I. Study on Amidine Thiocyanate–Thiourea Resin. *Ion Exchange and Adsorption*, **4**, 454(1988)
- 18 D.R.Cao, Z.X.Su, Chemical Conversion for Macroporous Spherical Resin of Poly (Vinylchloride): III. Study on the Synthesis and Properties of Thiourea Resin, *J Lanzhou Univ (Nat Sci Ed)*, **33**, 63(1997)
- 19 Y.W.Xu, Y.H.Yang, H.P.Li, Study on Chelating Resins: Syntheses and Adsorption Properties of Thiourea Type Resins, *J Wuhan Univ(Nat Sci Ed)*, **45**, 129(1999)