

文章编号:1674-2869(2009)03-0052-04

一种简单的制备碳包覆金属 Co 纳米粒子的方法

陈树存, 薛俊, 李晶, 唐浩奎, 李儒, 曹宏

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以亲水性较强的多糖(蔗糖、纤维素等)为碳源, 钴的硝酸盐为金属源, 通过 500 ℃ 碳化, 700~1 000 ℃ 退火, 浓硝酸浸泡纯化等工艺制备了碳包覆金属钴纳米颗粒。采用 XRD、HRTEM 等测试手段对产物的形态、组成和结构进行了表征, 结果表明产物具有明显的 Co/C 核壳结构, 金属 Co 核尺度为 20~50 nm, 碳壳一般由十到二十几个石墨结构层组成。此外, 还系统考察了制备过程主要工艺参数, 如碳源与金属初始比例、退火温度、退火时间等对碳包覆 Co 纳米颗粒形成的影响。

关键词:碳包覆; Co 纳米粒子; 蔗糖; 纤维素

中图分类号: Q611.4; Q653

文献标识码: A

0 引言

自 1993 年 Ruoff^[1]等用掺 La 石墨棒作为阳极进行电弧放电, 在所产烟灰中发现核/碳壳结构的碳包覆纳米粒子 (Carbon-coated nanoparticles) 以来, 碳包覆金属纳米材料成为了新型碳材料研究的热点。由于碳包覆金属纳米材料独特的核/壳结构, 一方面碳壳可阻止金属纳米颗粒的团聚; 另一方面可保护金属颗粒免被氧化。因此扩展了金属纳米材料的应用范围, 使其在催化^[2]、生物医学^[3]、微电子^[4-5]、电磁学、光学^[6]等诸多领域显示出了广泛的应用前景。不同的制备技术也相继出现, 主要有电弧放电法^[7-9]、热解法^[10]、化学气相沉积法^[11-13]、催化裂解法^[14]、湿化学法^[15]等。所有这些方法或装置复杂、成本高, 或能耗高, 且每次仅能合成毫克级的样品, 从而严重阻碍了碳包覆金属纳米粒子的应用基础研究。本文以纤维素、蔗糖等为碳源, 金属 Co 的硝酸盐为金属源, 经过混合、碳化、退火、纯化等比较简单、易操作的工艺, 在温和的实验条件下制备了碳包覆 Co 纳米粒子复合材料 (Carbon Encapsulated Cobalt Nanoparticles, 简称 CECNPs), 通过 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 等对碳包覆 Co 纳米粒子

复合材料的形貌、成分和结构进行了表征。在此基础上, 探讨了初始反应物中碳/金属质量比、退火温度、退火时间等参数对产物成分、结构的影响。

1 实验

按照表 1 所列配比, 称取作为碳源的有机物和作为金属源的硝酸钴倒入烧杯中, 加入 200 mL 蒸馏水配成混合液, 在电炉边搅拌边浓缩, 直至蒸干成膏状得到前躯体; 将前躯体装入密封罐放入马弗炉加热碳化得到碳化产物; 将碳化产物装入石英舟, 放入管式炉中在 N₂ 气氛下退火; 将退火产物用 14 mol/L 的浓硝酸中搅拌浸泡 4 h 进行纯化, 使未被石墨结构层包覆的 Co 以及未石墨化的碳溶于浓硝酸; 然后用蒸馏水稀释、过滤、洗涤至中性, 烘干就得到了所合成样品。碳化与退火的工艺参数列于表 2, 碳源分别选取了羟乙基纤维素 (HC)、羟甲基纤维素钠 (SCC) 和蔗糖 (S)。但是, 以 HC、SCC 为碳源的退火样品用浓硝酸浸泡后都已溶解殆尽, 没有得到固体产物。因此只对以蔗糖为碳源的样品进行了 XRD 分析 (仪器型号: Shimadzu XD-5A, CuK α 辐射, 30 kV \times 30 mA) 和 HRTEM 观察 (仪器型号: JEOL JEM-2100FEF, 操作电压: 200 kV)。

收稿日期: 2008-09-25

基金项目: 国家 863 计划资源环境技术领域专题课题 (2007AA06Z205); 国家自然科学基金项目 (50774071/E0402); 武汉工程大学青年科学基金 (Q200804)。

作者简介: 陈树存 (1983-), 男, 河北唐山人, 硕士研究生, 研究方向: 新型炭材料研究

* 通信联系人: 曹宏, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 新型炭材料研究。

表1 碳源与金属源的配比

Table 1 The rate of carbon source to metal source

编号	碳源与硝酸钴的质量比(C/M)	碳源/g	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$
A	10/1	50.0	5.0
B	10/2	50.0	10.0
C	10/3	50.0	15.0

表2 样品的制备条件

Table 2 Condition of sample preparation

编号	碳化温度/ ℃	碳化时间/ h	退火温度/℃	退火时间/h
A	500	2	700,800,900,1 000	5,6,7,8,9
B	500	2	700,800,900,1 000	5,6,7,8,9
C	500	2	700,800,900,1 000	5,6,7,8,9

2 结果与讨论

2.1 结果

以蔗糖为碳源所制备样品的 HRTEM 观察结果表明,样品中碳包覆 Co 纳米粒子含量丰富(图1),同时有较多空心碳纳米胶囊. CECNPs 颗粒大小在 20~50 nm 之间,表明被包覆的钴纳米粒子粒径均匀且产物没有彻底纯化还存在较多杂质. 将单个碳包覆钴纳米粒子放大可以看到(图2),CECNPs 具有明显的核/壳结构,Co 核为单晶粒子,壳层碳的石墨化程度较高,能清晰数出石墨结构层的数目,一般是十几到二十几层,石墨结构层与钴核之间紧密接触,没有空隙.

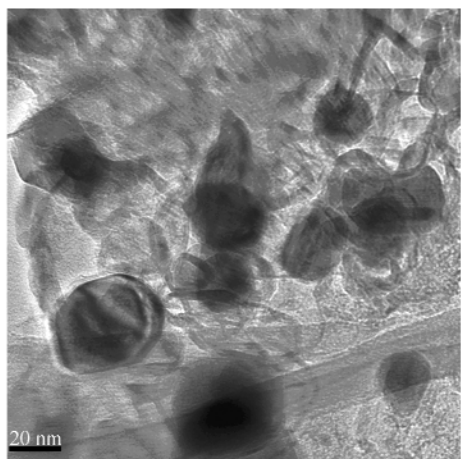


图1 样品的 HRTEM 图像

Fig. 1 Typical HRTEM image of purified carbon nano capsules

图3是蔗糖为碳源样品的典型X射线衍射花样,其中b是只经过退火处理样品的XRD,a是同一样品用 HNO_3 纯化后的XRD.在图3中, 2θ 约为 26° 处是石墨(002)面网的衍射峰, 42.5° 处是石墨(100)面网的衍射峰,约 44° 处是金属Co(111)面网的衍射峰.比较衍射图a与b可以看

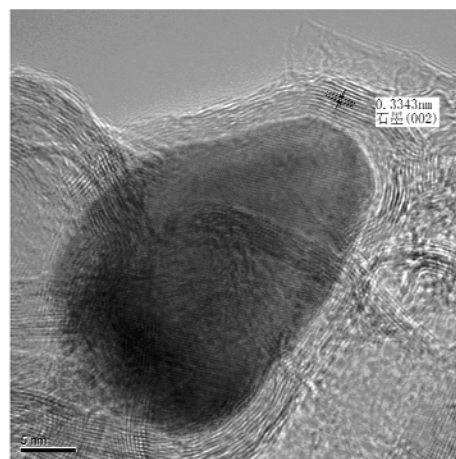


图2 样品的 HRTEM 图像

Fig. 2 Typical HRTEM image of purified carbon nano capsules

出,a图中石墨的衍射峰变得更平滑,而且金属Co衍射峰的相对强度明显降低,说明样品中无定形碳及部分石墨化程度较低的碳在纯化处理时被浓硝酸氧化掉了,同时没有被包覆的金属Co也被浓硝酸洗掉了.

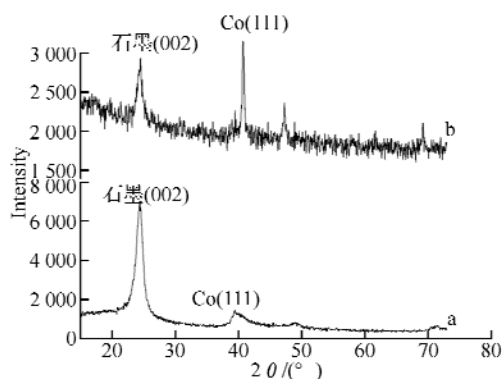


图3 样品的XRD图谱

Fig. 3 The XRD patterns of CECNPs sample

注:a,经过纯化处理样品的衍射图;b,没有经过纯化处理样品的衍射图.

从实验现象和上述表征结果推测,制备CECNPs过程中金属源 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的还原机理如下:在碳化过程中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 已经分解成 Co_2O_3 ,在干燥过程中 100°C 时有大量刺激性气味的黄烟产生,反应式为 $4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Co}_2\text{O}_3 + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 在碳化化和退火过程中均有可能存在 $\text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Co} + 3\text{CO}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Co} + 3\text{CO}_2$ 这两个还原反应.制备中碳源蔗糖既要形成石墨层,又要作还原剂.因此蔗糖是过量的.

上述这种经过前躯体制备、碳化、退火等简单工艺并在温和的实验条件制备碳包覆Co纳米粒子复合材料的方法与电弧放电法、化学气相沉积

法、催化裂解法等传统的制备方法相比具有明显的低能耗、低成本、高产量等优点. 这种方法每次能够获得十几克的 CECNPs, 只要加大退火炉的尺寸还可增大单批次样品量, 因而为其应用性研究提供了基础.

2.2 碳源的影响

前已述及, 以羟乙基纤维素和羟甲基纤维素钠为碳源的退火产物, 在浓硝酸后处理后基本被氧化-溶解殆尽. 这说明无论退火温度、退火时间如何, 样品基本上都不能石墨化. 以蔗糖为碳源的样品通过 XRD、IIRTEM 表征表明样品中有明显的核/壳结构的碳包覆 Co 纳米粒子, 表明以蔗糖为碳源的样品能石墨化. 出现上述结果可能与碳源的初始结构有关. 羟乙基纤维素和羟甲基纤维素钠都以链状结构为主导, 其中碳的核外电子轨道以 sp 杂化轨道为主, 而石墨结构层是典型的 sp^2 杂化形式, 两者间存在较大差异. 蔗糖结构中存在多种环状结构, 其中的碳更接近于 sp^2 杂化状态, 所以易于转化石墨结构层. 由此推断, 作为碳源的有机物选择具有环状结构的有机物更为恰当.

2.3 反应条件对碳包覆 Co 纳米粒子的影响

以蔗糖为碳源制备 CECNPs 是一个复杂的反应过程, 实验中分别考察了退火温度 T 、退火时间 t 对样品的石墨化程度 (G)、Co 相对含量 (C) 以及 Co 晶粒度 (D) 的影响. 石墨化程度 G 是指碳结构偏离理想石墨结构的程度, 计算公式如下^[16]:

$$G = \frac{(0.3440 - d_{002}) \times 100\%}{0.3440 - 0.3554} \quad (1)$$

式(1)中: d_{002} -石墨(002)面网间距; 在多相粉晶 XRD 图谱中, 物相的相对含量与其衍射峰强度成正比. 因此, 在此以 Co(111) 衍射峰积分强度 $I_{Co(111)}$ 和石墨(002)衍射峰积分强度 $I_{石墨(002)}$ 的比值作为 CECNPs 中 Co 相对含量 C , 即

$$C = \frac{I_{Co(111)}}{I_{石墨(002)}} \quad (2)$$

被包覆 Co<111>晶向晶粒度 D 用 Debye-Scherrer 公式计算:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_{Co(111)}} \quad (3)$$

式(3)中: λ 为入射 X 射线波长, nm; B 为经仪器宽化校正的 Co(111) 衍射峰半高宽, 用弧度表示; θ 为 Co(111) 衍射的 Bragg 角. 以上公式中所用到的 XRD 图谱均以 $1(^{\circ})/\text{min}$ 的速度扫描获得, 用多晶 Si 标样进行了仪器宽化校正. 图 4 是退火温度对上述三者的影响. 从图 4 中可以看出金属含量 C 、Co 晶粒度 D 、石墨化程度 G 三者随温度的

三者的变化趋势一致. 图 5 是退火时间对三者的影响, 退火时间从 5~9 h 时 G 、 C 、 D 都变化不大, 但退火时间为 10 h 时三者都突然增大, 这表明退火时间小于 9 h 时样品的石墨化程度、钴金属的相对含量和钴晶粒度基本不发生变化, 但当退火时间超过 9 h 时三者就会突然增大; 而且石墨化程度、钴金属的相对含量和钴晶粒度三者的变化也是正向相关的. 而影响金属 Co 相对含量的因素主要是金属源在碳源中的分散情况, 金属源在碳源中的分散越好, 金属源被包覆的可能性就越大, 金属源被包覆的可能性越大, 金属 Co 的相对含量就越大. 而样品的石墨化程度就越好, Co 晶粒度就越大.

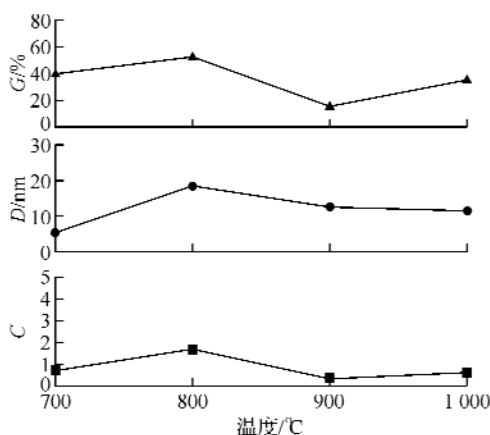


图 4 退火温度的样品石墨化程度、金属的相对含量及 Co 晶粒度影响

Fig. 4 The temperature of anneal affect sample's graphitization degree, metal comparative content and size of Co crystal grain

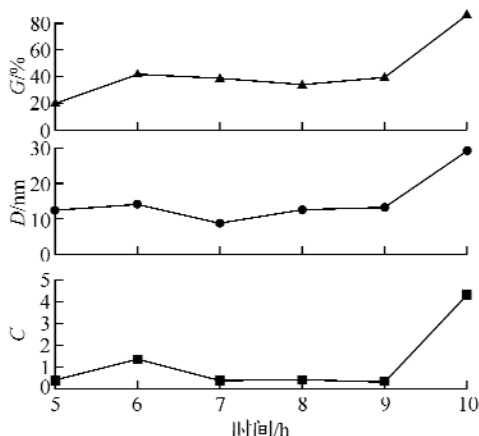


图 5 退火时间的样品石墨化程度、金属的相对含量及 Co 晶粒度影响

Fig. 5 The time of anneal affect sample's graphitization degree, metal comparative content and size of Co crystal grain

3 结 语

a. 以蔗糖为碳源、硝酸钴为金属源在温和简

易实验条件下(在氮气保护下,700~1 000 ℃),批次制备了十几克碳包覆Co纳米粒子复合材料。XRD、HRTEM分析表明,样品具有明显金属核/碳壳包覆结构。与电弧放电法、化学气相沉积法、催化裂解法等传统的制备方法相比具有明显的低能耗、低成本、高产量特点;

b. 碳源的初始结构决定了是否可以获得碳包覆金属纳米粒子,初始结构中具有环状结构的有机物更加适合作碳源;

c. 退火过程中石墨化温度在700 ℃左右,初始反应物中碳/金属比例、退火温度、退火时间对石墨化程度、金属纳米粒子尺度、碳包覆程度等都有一定影响,但其变化规律尚有待进一步探讨。

参考文献:

- [1] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. Subramoney, Single-crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles[J]. Science, 1993, 259: 346-348.
- [2] Narayanan R, El-Sayed MA. Carbon-supported spherical palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Suzuki reaction [J]. Catalysis, 2005, 234: 348-355.
- [3] Sabino Veintemillas-Verdaguer, Yann Leconte, Rocio Costo, et al. Continuous production of inorganic magnetic nanocomposites for biomedical applications by laser pyrolysis [J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 311: 120-124.
- [4] Alcantara R, Lavcla P, Ortiz GF, et al. Nanodispersed iron, tin and antimony in vapor grown carbon fibers for lithium batteries: an EPR and electrochemical study [J]. Carbon, 2004, 42: 2153-2161.
- [5] Johnson R D, Vries M S, Salem J, et al. Electron paramagnetic resonance studies of lanthanum containing C82 [J]. Nature, 1992, 355: 239-240.
- [6] Bubke K, Gnewuch H, Hempstead M, et al. Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric-field [J]. Applied Physics Letter, 1997, 71: 1906-1908.
- [7] Si P Z, Zhang Z D, Geng D Y, et al. Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor [J]. Carbon, 2003, 41: 247-251.
- [8] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, et al. Synthesis of carbon encapsulated nickel nanocrystals by arc discharge of coalbased carbons in water [J]. Fuel, 2004, 83: 615-617.
- [9] Sano N, Akazawa H, Kikuchi T, et al. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen [J]. Carbon, 2003, 41: 2159-2179.
- [10] Michal Bystrzejewski, Andrzej Huczko, Hubert Lange, et al. Combustion synthesis route to carbon-encapsulated iron nanoparticles [J]. Diamond & Related Materials, 2007, (16): 225-228.
- [11] Wang Z H, Zhang Z D, Choi C J, et al. Structure and magnetic properties of Fe (C) and Co (C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation [J]. Alloys Compounds, 2003, 361: 289-293.
- [12] Flahaut E, Agnoli F, Sloan J, et al. CVD synthesis and characterization of carbon encapsulated cobalt nanoparticles [J]. Chem Mater, 2002, 14: 2553-2558.
- [13] Singjai P, Wongwigkarn K, Laosiritaworn Y, et al. Carbon encapsulated nickel nanoparticles synthesized by a modified alcohol catalytic chemical vapor deposition method [J]. Current Applied Physics, 2007, 7: 662-666.
- [14] Nolan P E, Lynch D C, Cutler A H. Catalytic disproportionation of Co in the absence of hydrogen: Encapsulating shell carbon formation [J]. Carbon, 1994, 32: 477.
- [15] Tsai S H, Lee C L, Chao C W, et al. A novel Technique for the Formation of Carbon encapsulated Metal Nanoparticles on Silicon [J]. Carbon, 2000, 38: 781-785.
- [16] 钱湛芬. 碳素工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 218-219.

(下转第59页)