

研究简报

利用淀粉制备碳保护金属 Ni、Co 纳米粒子

陈金花, 郑明波, 陈勇平, 刘劲松, 姬广斌, 曹洁明

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 纳米材料研究所, 江苏 南京 210016)

关键词: 可溶性淀粉; 镍纳米粒子; 钴纳米粒子; 碳保护纳米复合材料

中图分类号: O 614.81⁺2; O 614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0259-06

Synthesis of carbon-protected metallic Ni and Co nanoparticles by using starch

CHEN Jinhua, ZHENG Mingbo, CHEN Yongping, LIU Jinsong, JI Guangbin, CAO Jieming

(Nanomaterials Research Institute, School of Materials Science and Technology, Nanjing

University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, Jiangsu, China)

Abstract: Carbon-protected metallic nanoparticles (nickel and cobalt) composites were prepared by the pyrolysis of the mixture of soluble starch and metallic acetate in N₂ flow *via* an easy green synthetic route. The obtained samples were highly stable in air. Reducing agent was not used in the experiments. The as-synthesized samples were characterized by XRD, TEM, and N₂ adsorption-desorption analysis. The results of N₂ adsorption-desorption analysis indicated that the obtained samples possessed mesoporous structures and high BET surface areas.

Key words: soluble starch; nickel nanoparticles; cobalt nanoparticles; carbon-protected nano-composites

引 言

镍、钴、铁等金属纳米粒子, 在催化、磁性材料和吸波材料等领域有着广泛的应用^[1-2]。相比金属块体, 金属纳米粒子具有极高的活性, 一方面, 它在空气中很容易发生氧化; 另一方面, 它具有极高表面能的金属纳米粒子, 很容易发生团聚。目前, 制备这些金属纳米粒子要解决的主要问题是防止其在空气中发生氧化及团聚。因此, 采用有效的方法来提高这些纳米粒子的稳定性非常重要。其中一种重要的方法就是利用核/壳技术在纳米粒

子的外表面包覆一层保护层来阻止氧化反应^[3]。已有报道利用有机物和 SiO₂ 作为包覆剂在金属纳米粒子的外表面负载保护层防止其氧化及团聚^[4-5]。与有机物、SiO₂ 包覆的金属纳米粒子相比, 碳保护的金属纳米粒子在酸性、高温、高压等条件下具有更高的稳定性。国际上对这种碳保护的金属纳米粒子复合材料已开展了一些研究。Hayashi 等^[6]采用碳和钴共沉积的方法在 300℃ 下退火, 得到类似石墨结构的碳保护钴纳米粒子结晶颗粒薄膜。Lu 等^[7]通过在氮气保护下 1000℃ 热处理 P123 与钴纳米粒子的复合物, 得到碳保护的钴纳米粒子, 此纳

2009-06-08 收到初稿, 2009-09-29 收到修改稿。

联系人: 曹洁明。第一作者: 陈金花 (1983—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50502020, 50701024); 江苏省自然科学基金项目 (BK2006195)。

Received date: 2009-06-08.

Corresponding author: Prof. CAO Jieming, jmcao @ nuaa.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50502020, 50701024) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK2006195).

米粒子在强酸、强碱下,具有极高的稳定性。Teunissen等^[8]通过高温处理充满甲烷气流的 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} /氧化铝前驱体,并酸处理去除氧化铝,得到碳保护的 NiFe 纳米粒子复合材料。Hamaoui等^[9]通过热分解钴与树枝状低聚苯的配合物,得到碳保护的钴纳米棒和碳保护的钴纳米球。Zalich等^[10]通过热处理八羰基二钴与以 4-乙炔苯氧基邻苯二甲腈为主体的有机聚合物[poly(styrene-*b*-4-vinylphenoxyphthalonitrile)]的共聚物,得到石墨包裹的钴纳米粒子,此材料具有极强的抗氧化稳定性。

多糖材料(如淀粉、纤维素等)由于其特殊的结构及环境友好的性质,越来越受到纳米材料领域研究人员的重视。Raveendran等^[11]利用可溶性的淀粉为模板, β -D-葡萄糖为还原剂,在水溶液中绿色合成了银纳米粒子。He等^[12]利用多孔的纤维素为模板,利用 NaHB_4 为还原剂原位合成了 Ag、Au、Pt 及 Pd 的纳米粒子,在此基础上,他们利用已经合成的 Pt 和纤维素的复合物在氮气气氛下热处理制备了无定形碳保护的 Pt 纳米粒子复合材料^[13]。本课题组利用还原性的多糖(葡聚糖与糊精)为稳定剂,制备了银的纳米粒子、多孔银及银纳米粒子/碳复合材料^[14],还利用淀粉多糖为模板合成了具有纳米多孔结构的氧化镍^[15]。Wu等^[16]利用壳聚糖为模板,合成了 Au 纳米颗粒的线性聚集体,壳聚糖在此还充当了还原剂和稳定剂。最近,Yu等^[17]利用淀粉为碳源、硝酸盐为前驱物,在氢气气氛下热处理制备了核/壳结构的碳包覆的 Co、Ni 纳米粒子。Yang等^[18]以右旋糖酐为模板剂、还原剂和稳定剂,得到稳定的 Pt 纳米结构。

本文利用淀粉多糖和醋酸盐作为前驱体,通过一种简单的绿色合成方法制备了碳保护 Ni、Co 纳米粒子的复合材料,这类材料具有高比表面积和良好的稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

表征仪器:采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=1.54178\text{ nm}$),管流 40 mA,管压 40 kV;采用 FEI 公司的 TECNAI-20 透射电子显微镜(TEM)对样品的结构进行表征,加速电压 200 kV;氮气等温吸附-脱附测试在 Micromeritics

ASAP 2010 仪器上完成。采用 SDT 2960 热分析仪对复合物前驱体进行热重-差热分析(TGA-DTA 分析)。

实验试剂:可溶性淀粉(soluble starch,分析纯,上海实意化学试剂有限公司),四水醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,四水醋酸钴 $[\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,硝酸(分析纯,上海实意化学试剂有限公司),蒸馏水(自制)。

1.2 样品合成与表征

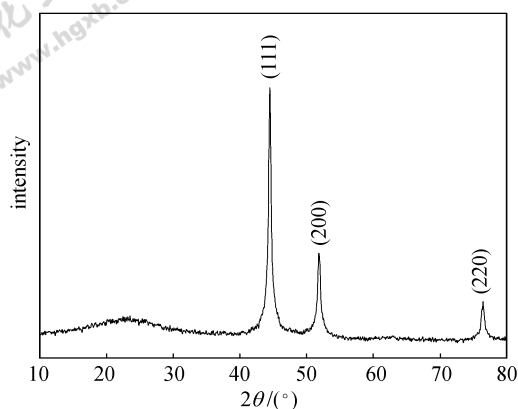
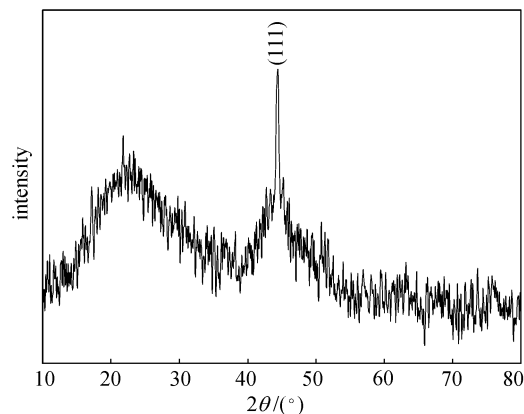
将 1.0 g 可溶性淀粉溶于 20 ml 蒸馏水中,强烈搅拌,得到乳白色悬浊液。本实验中分别以 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱物,各配制两种不同浓度($5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的醋酸盐。将 10 ml 醋酸盐溶液加入上述淀粉悬浊液中,强烈搅拌,并加热蒸发水分,得到醋酸盐与淀粉的糊状前驱体 $[\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}]$ 和 $[\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}]$,置于 90°C 烘箱中干燥处理 24 h,将干燥后的固体产物分别充分研磨,在 550°C 氮气气氛下热处理 3 h,升温速率 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。对处理后的产物进行 XRD、TEM 及氮气等温吸附-脱附表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

热处理后所得的产物为膨胀的黑色固体,表明多糖在热处理过程中发生了碳化。样品经过研磨后对其进行了 XRD 分析。图 1(a)、(b)分别为 $\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 和 $\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 前驱体(醋酸盐浓度为 $100\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)在氮气气氛中 550°C 热处理 3 h 所得产物的 XRD 谱图。从图中可以看出,在 $2\theta=24^\circ$ 左右,相应的晶面间距 d 约为 0.37 nm,都出现了宽化的衍射峰胞,这是由淀粉多糖在 550°C 氮气气氛下裂解碳化的产物所引起的,0.37 nm 正好在碳材料的(002)晶面间距的变化范围(0.34~0.39 nm)内^[19]。

经分析,图 1(a)中的其余各衍射峰与立方相金属 Ni 的(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰能很好地对应,并且单质 Ni 具有很好的结晶度;图 1(b)中尽管只在 44° 附近出现了一强度不是很高的衍射峰,但根据 JCPDS 数据,图中 44° 处的衍射峰与立方相结构金属 Co 的(111)晶面的衍射峰能很好地对应,很可能是由于形成的金属 Co 的

(a) $\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ (b) $\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 图 1 不同的前驱体在氮气气氛下热处理
所得样品的 XRD 谱图Fig. 1 XRD patterns of samples heat-treated
in N_2 from different precursors

尺寸较小而造成 XRD 只观察到其最强的衍射峰。XRD 结果表明, 金属离子 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 在热处理过程中被还原成金属单质 Ni 和 Co。相应产物分别命名为 Ni/C 与 Co/C。通过磁铁对 Ni/C 复合物和 Co/C 复合物进行磁性测试 (如图 2)。从图 2 中可以看出, 两种复合物均被磁铁吸至玻璃瓶侧壁, 证明这两种复合物均具有良好的磁性, 也进一步证明了 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 在热处理过程中被还原成了 Ni、Co 金属单质。在整个实验过程中, 未添加任何还原剂或使用还原性气体, 金属离子被还原主要是淀粉热分解产生的碳在高温下具有还原性, 及淀粉裂解碳化释放出的还原性气氛 (如 CO 、 CH_4 、 H_2) 所致^[20]。

将以上得到的样品在空气中放置一个月以后, 进行 XRD 表征, 所得到的谱图与原来的结果一致, 样品在空气中长期放置并未发生明显氧化, 这



(a) Ni/C complex



(b) Co/C complex

图 2 磁性测试照片

Fig. 2 Photos of magnetism test

表明所制备的样品在空气中具有良好的稳定性。同时进行了产物的抗酸性测试, 把 Ni/C 复合物和 Co/C 复合物分别浸泡于 53% 的硝酸中, 2d 后未见发生明显变化, 测试其磁性, 磁性依旧很强, 进一步证明了其稳定性^[7,9]。

2.2 TGA-DTA 分析

对 $\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 和 $\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 前驱体 (醋酸盐浓度均为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别进行了在氮气气氛中的热重-差热分析, 从室温升到 800°C , 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。从图 3 (a) 可以看出, 在氮气气氛中热处理的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 前驱体经历了 3 个明显的失重区域: ① 在 250°C 下有部分失重, 主要是由于样品脱水造成的; ② $250 \sim 330^\circ\text{C}$ 出现主要的失重, 并在 300°C 附近呈现出一个明显的吸热峰, 主要是由于 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 分解形成 NiO 和大部分淀粉碳化造成的; ③ 最后一

个失重区为 $330 \sim 550^\circ\text{C}$ ，并在 410°C 附近出现一个很小的吸热峰，这主要是由于淀粉继续碳化和 NiO 被在高温下具有还原性的碳及淀粉碳化过程中产生的还原气氛还原成 Ni 单质共同造成的。在 550°C 下热处理并保温 3 h，目的是让 NiO 完全还原成单质 Ni 。从图 3 (b) 中可看出， $\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ 也经历了相似的失重过程，主要的失重区也发生在 $250 \sim 330^\circ\text{C}$ 之间， 300°C 附近也呈现出一个明显的吸热峰。

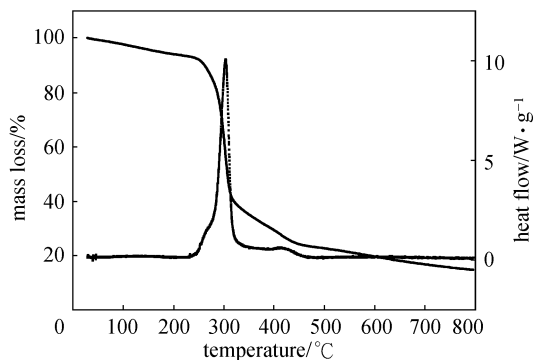
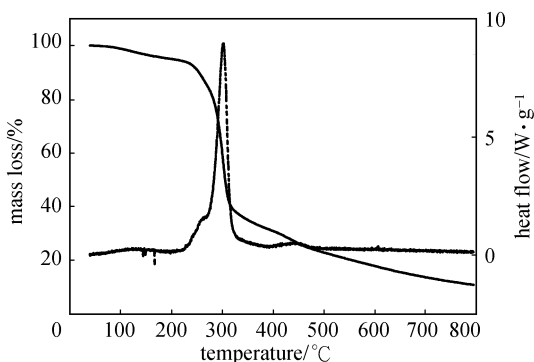
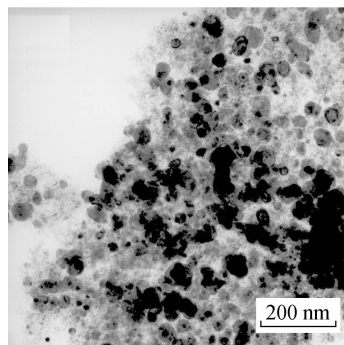
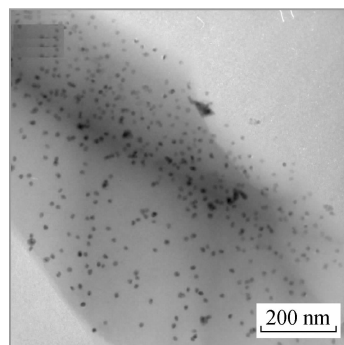
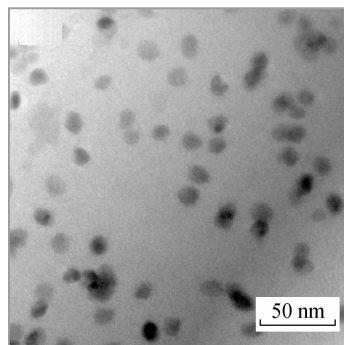
(a) $\text{Ni}(\text{Ac})_2/\text{starch}$ (b) $\text{Co}(\text{Ac})_2/\text{starch}$

图 3 前驱体的 TGA-DTA 曲线图

Fig. 3 TGA-DTA curves of precursors

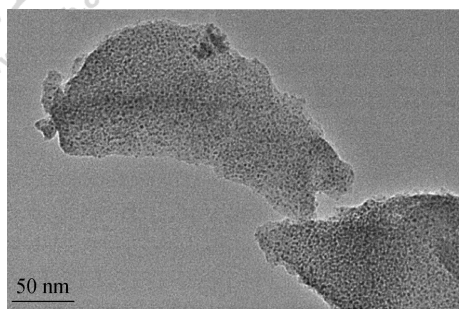
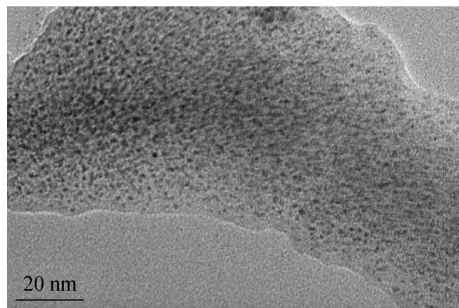
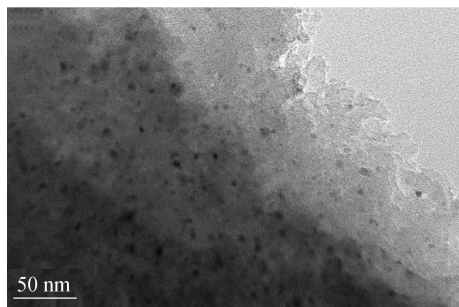
2.3 TEM 分析

对热处理后得到的产物进行了 TEM 表征，图 4 为不同 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 浓度条件下所得 Ni/C 产物的 TEM 照片。在高浓度下所制备的碳保护的 Ni 纳米粒子的尺寸较大，粒径分布宽，且有局部团聚现象 [图 4 (a)]；而在低浓度下得到尺寸小且粒径分布均匀的 Ni 纳米粒子。可见 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 浓度对 Ni 纳米粒子的尺寸与粒径分布有较大的影响 [图 4 (b)、(c)]。从图 4 (b) 中可以看出， Ni 纳米粒子（黑点）被碳（灰色背景）完全包覆，图 4 (c) 为图 4 (b) 局部放大的照片，从图中可以看出， Ni

(a) $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}(\text{Ac})_2$ (b) $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}(\text{Ac})_2$ (c) $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}(\text{Ac})_2$ 图 4 不同 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 浓度条件下所得 Ni/C 产物的 TEM 照片Fig. 4 TEM images of Ni/C products obtained from different concentrations of $\text{Ni}(\text{Ac})_2$

纳米粒子尺寸均一，而且具有良好的分散性。

对以 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 为前驱体盐热处理后得到的 Co/C 产物也进行了 TEM 表征，图 5 (a)、(b) 为在 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所得 Co/C 样品的 TEM 照片，结果表明块状固体内分散有大量的纳米粒子，粒径分布均匀，并且纳米粒子尺寸明显小于相同浓度下所得 Ni/C 样品中 Ni 纳米粒子的尺寸。图 5 (c) 为在 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所得 Co/C 样品的 TEM 照片，相比于 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下所得样品，碳载体上所负载的

(a) 100 mmol · L⁻¹ Co(Ac)₂(b) 100 mmol · L⁻¹ Co(Ac)₂(c) 5 mmol · L⁻¹ Co(Ac)₂图 5 Co(Ac)₂ 为前驱物所得 Co/C 产物的 TEM 照片Fig. 5 TEM images of Co/C products obtained from different concentrations of Co(Ac)₂

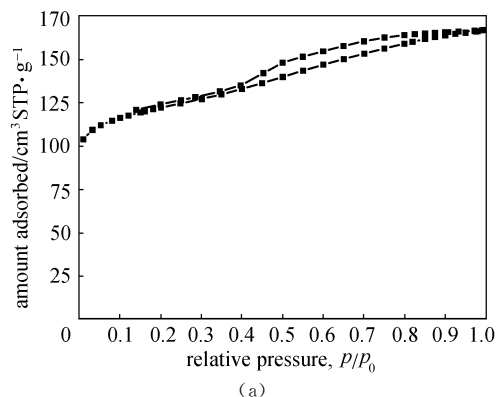
Co 纳米粒子的密度明显减小，但纳米粒子的平均尺寸没有明显变化。

氮气气氛下热处理后的产物为黑色，表明淀粉多糖在热处理过程中发生了碳化，能谱分析也说明样品中含有大量的碳；同时还发现热处理后的样品有了明显的膨胀，这是由于多糖碳化过程中，随着 C—C 链的裂解不断地释放出气体小分子所致^[14]。淀粉多糖在碳保护金属纳米粒子的整个制备过程中主要起 3 个作用：①在水溶液中，淀粉分子中大量的羟基与金属离子相结合形成配合物，把金属离子限制于淀粉分子链空隙，为金属离子在碳化过程中转变成金属单质提供纳米粒子结晶的潜在场所，起到纳米颗粒导向作用^[11]；②在氮气气氛下热处理的过程中，淀粉多糖裂解碳化并释放出的还原性气

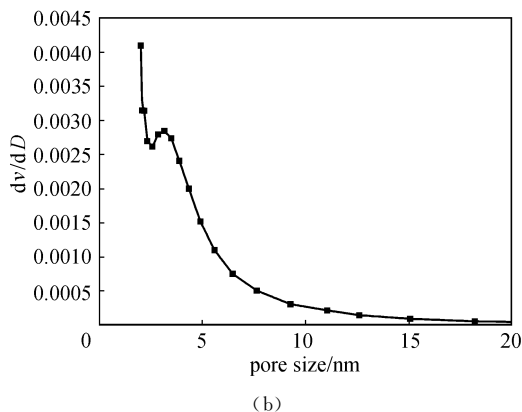
氛，把金属离子还原成金属单质；③为金属纳米粒子提供碳包裹保护层。

2.4 N₂ 等温吸附-脱附分析

对 Ni/C 与 Co/C 产物进行了氮气等温吸附-脱附分析，结果表明，100 mmol · L⁻¹ 浓度下所得的 Ni/C 与 Co/C 的比表面积分别约为 295 m² · g⁻¹ 和 278 m² · g⁻¹，5 mmol · L⁻¹ 浓度下所得的 Ni/C 与 Co/C 的比表面积分别约为 404 m² · g⁻¹ 和 400 m² · g⁻¹。图 6 (a) 为 5 mmol · L⁻¹ 浓度下所得的 Co/C 样品的氮气等温吸附-脱附曲线，表明这种碳保护的磁性纳米复合材料具有纳米孔结构。图 6 (b) 为吸附支对应的 BJH 孔径分布，也表明样品内部具有纳米尺度的孔道。这主要是由于多糖在碳化过程中不断地释放出气体小分子，最终形成大量的孔道结构。这与文献中报道^[7]的结果相类似。这种高比表面积的碳保护金属纳米粒子复合材料，将多孔碳材料具有的优异吸附性能和被包覆 Ni、



(a)



(b)

图 6 Co/C 产物的氮气等温吸附-脱附曲线与吸附支对应的 BJH 孔径分布

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and BJH pore size distribution curve from adsorption branch (b) for Co/C product obtained at Co(Ac)₂ concentration of 5 mmol · L⁻¹

Co 纳米粒子的磁性能相结合, 在催化、磁性材料以及吸波材料等领域有着很好的应用前景。

3 结 论

利用可溶性淀粉制备了碳保护的镍纳米粒子和碳保护的钴纳米粒子两种复合材料, 在实验过程中未添加任何还原剂或使用还原性气体, 而将金属离子还原成金属单质。此外, 这两种材料具有介孔材料的特征, 并且在空气和酸中具有很好的稳定性。这种简单、绿色的合成方法为碳保护的金属纳米复合材料的制备提供了一条新途径, 同时由于其制备成本较低, 为大规模工业应用提供了可能。

References

- [1] Tartaj P, Morales M P, Veintemillas-Verdaguer S, Gonzalez-Carreno T, Serna C. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Appl. Phys.*, 2003, **36**: 182
- [2] Sun S, Zeng H, Robinson D B, Raoux S, Rice P M, Wang S X, Li G. Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 273
- [3] Kim D K, Mikhaylova M, Zhang Y, Muhammed M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1617
- [4] Bao Y, Michael B, Alexandre B P, Kannan M K. Controlled crystalline structure and surface stability of cobalt nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 7220
- [5] Wu M Z, Zhang Y D, Hui S, Xiao T D, Ge S H, Hines W A, Budnick J I. Structure and magnetic properties of SiO_2 coated Co nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (1): 491
- [6] Hayashi T, Hirono S, Tomita M, Umemura S. Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon. *Nature*, 1996, **381**: 772
- [7] Lu A H, Li W C, Matoussevitch N, Spliethoff B, Bonnemann H, Schuth F. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. *Chem. Commun.*, 2005 (1): 98-100
- [8] Teunissen W, Groot F M F, Geus J, Stephan O, Tence M, Colliex C. The structure of carbon encapsulated NiFe nanoparticles. *J. Catal.*, 2001, **204**: 169
- [9] Hamaoui B E, Zhi L J, Wu J S, Kolb U, Mullen K. Uniform carbon and carbon/cobalt nanostructures by solid-state thermolysis of polyphenylene dendrimer/cobalt complexes. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 2957
- [10] Zalich M A, Baranauskas V V, Riffle J S, Saunders M, Pierre T G S. Structural and magnetic properties of oxidatively stable cobalt nanoparticles encapsulated in graphite shells. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 2648
- [11] Raveendran P, Fu J, Wallen S L. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 13940
- [12] He J, Kunitake T, Nakao A. Facile *in situ* synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 4401
- [13] He J, Kunitake T, Nakao A. Facile fabrication of composites of platinum nanoparticles and amorphous carbon films by catalyzed carbonization of cellulose fibers. *Chem. Commun.*, 2004 (4): 410-411
- [14] Cao Jieming (曹洁明), Zheng Mingbo (郑明波), Lu Peng (陆鹏), Deng Shaogao (邓少高), Chen Yongping (陈勇平), Wen Fan (文凡), Guo Jing (郭静), Zhang Fang (张防), Tao Jie (陶杰). Synthesis of silver nanoparticles by reductive polysaccharides. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2005, **63**: 1541
- [15] Chen Y P, Cao J M, Zheng M B, Ke X F, Ji H M, Liu J S, Ji G B. Novel synthesis of nanoporous nickel oxide and nickel nanoparticles/amorphous carbon composites using soluble starch as the template. *Chem. Lett.*, 2006, **35**: 700
- [16] Wu L L, Shi C S, Tian L F, Zhu J. A one-pot method to prepare gold nanoparticle chains with chitosan. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 319
- [17] Yu C, Qiu J S. Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated cobalt and nickel nanoparticles from starch. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008, **86**: 904
- [18] Yang W, Yang C, Sun M, Yang F, Ma Y, Zhang Z X, Yang X R. Green synthesis of nanowire-like Pt nanostructures and their catalytic properties. *Talanta*, 2009, **78** (2): 557
- [19] Kiang C H, Endo M, Ajayan P M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Size effects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**: 1869
- [20] Park I S, Choi M, Kim T W, Ryoo R. Synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbons using furfuryl alcohol and cobalt nitrate in a silica template. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**: 3409