

文章编号: 1007-8827(2006)03-0202-04

淀粉基碳包覆铁纳米胶囊的合成及其磁学性能

邱介山^{1,2}, 孙玉峰¹, 周 颖^{1,2}, 孙天军¹, 李杞秀¹

(1. 大连理工大学化工学院炭素材料实验室 大连理工大学精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116012;

2. 大连理工大学 辽宁省微纳技术及系统重点实验室 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以淀粉为碳源,通过热解炭化铁/淀粉复合物,成功制备出碳包覆铁(Fe@C)纳米胶囊。在这一过程中淀粉有双重作用,既是碳源又是铁纳米颗粒的稳定剂。采用透射电镜、X 射线衍射及振动样品磁强计研究了(Fe@C)纳米胶囊的结构和磁学性能。发现 Fe@C 纳米胶囊具有完美的铁核(bcc-Fe)/碳壳(石墨层片)包覆结构,其尺寸介于 30 nm~40 nm 之间,Fe@C 纳米胶囊在室温下有低的剩磁比($M_r/M_s = 0.11$),表明它在室温下具有超顺磁性。

关键词: 淀粉 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 碳包覆 磁性能

中图分类号: TB 333 **文献标识码:** A

1 前言

1985 年富勒烯的发现^[1],开辟了炭材料科学研究的新领域,各种形态的纳米结构炭材料的研究,比如碳壳或碳纳米管包裹第二相物质的纳米材料^[2-4],吸引了众多科学家的关注。碳包覆金属纳米胶囊(Carbon encapsulated metal(M@C) nanocapsule)是在类富勒烯空心处填充金属,从而得到的一种具有金属核/碳壳结构的纳米材料。碳壳将金属纳米颗粒禁锢并保护在很小的空间内,一方面阻止了金属颗粒的相互聚集,另一方面保护金属颗粒免受外部环境的影响。这种独特的碳包覆结构极大地拓展了金属纳米颗粒的应用范围,使其在催化、电磁学、生物、微电子学等诸多领域显示出广泛的应用前景^[5-7]。迄今为止,文献报道的 M@C 纳米胶囊制备方法主要有电弧法^[2,8,9]、离子束法^[10]、生物模板法^[11,17]、化学气相沉积法^[12]、爆炸法^[13]等,这些方法各有特点,但在不同程度上存在各种需要进一步解决的问题,如 M@C 纳米胶囊的产率低、纯度差或形态、结构难于控制等。

本文提出以淀粉为前驱体制备碳包覆铁(Fe@C)纳米胶囊的新方法。首先通过乙二醇还原法得到铁纳米颗粒,再与淀粉混和制得铁/淀粉复合物,然后在氢气气氛下进行控温炭化合成粒度均匀的 Fe@C 纳米胶囊。淀粉在其中既作为碳源,同时又作为铁

纳米颗粒的稳定剂。与现有的制备碳包覆金属纳米材料的技术相比,新方法的工艺条件更加温和。

2 实验

2.1 原料和试剂

实验用淀粉为可溶性淀粉(Starch soluble)分析纯试剂,硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)分析纯试剂,均为天津市科密欧化学试剂开发中心产品;乙二醇(Ethylene glycol)分析纯试剂,天津市博迪化工有限公司产品;氢氧化钠(NaOH)分析纯试剂,天津市津沽工商实业公司产品;高纯氢气购自大连光明特种气体公司。

2.2 碳包覆铁纳米胶囊的制备

2.2.1 铁/淀粉复合物制备

铁纳米颗粒制备采用文献[14]报道方法。称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.50 g,将其溶于 10 mL 乙二醇中,称取 NaOH 0.20 g,将其溶于 20 mL 乙二醇中。在搅拌条件下将 NaOH 的乙二醇溶液缓慢加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的乙二醇溶液中,所得混合液在 170℃~180℃ 搅拌反应 3 h 得到棕黄色液体。称取可溶性淀粉 10.00 g,加入 10 mL 去离子水,搅成糊状,然后加入上述棕黄色液体中。混合搅拌后得到米黄色浆体,置于烘箱中在 100℃ 下干燥 24 h,用研

收稿日期 2006-06-13 修回日期 2006-09-07

基金项目 辽宁省杰出(优秀)青年人才基金(3040009),教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-04-0274)。

作者简介 邱介山(1964-)男,山东人,教授,博导,主要从事新型炭材料、煤化工和多相催化等方面的研究和教学工作。

Fax: +86-411-88993991, E-mail: jqiu@dlut.edu.cn

钵将干燥后的样品研成粉末。

2.2.2 热解炭化

取 1.00 g 上述粉末置于管式炭化炉内进行炭化。整个炭化过程保持氢气气氛,氢气流率为 30 mL/min ~ 40 mL/min。炭化升温曲线 5 °C/min 由室温升至 300 °C,恒温 1 h;然后以 5 °C/min 升温至 900 °C,并恒温 4 h。自然冷却至室温得到的黑色粉末状物质,即为最终产品。

2.3 碳包覆铁纳米胶囊的表征

采用透射电子显微镜(TEM, Philips G² 20, 200 kV)观察 Fe@C 纳米胶囊的微观形貌和结构。采用 XRD 技术(Rigaku D/MAX 2400, CuK α , 40 kV & 100 mA)分析 Fe@C 纳米胶囊中 Fe/C 的物相结构。采用振动样品磁强计(VSM, JDM-13, -12~+12 kOe)测定 Fe@C 纳米胶囊的磁滞回线。

3 结果与讨论

3.1 产品的形态和结构表征

图 1 是 Fe@C 纳米胶囊的 TEM 照片,从图中可以看出,Fe@C 纳米胶囊(深色圆形颗粒物质)呈准球形,且 Fe@C 纳米胶囊的粒度比较均匀,其大小在 30 nm ~ 40 nm 之间。

Fe@C 纳米胶囊的高分辨透射电镜(HRTEM)

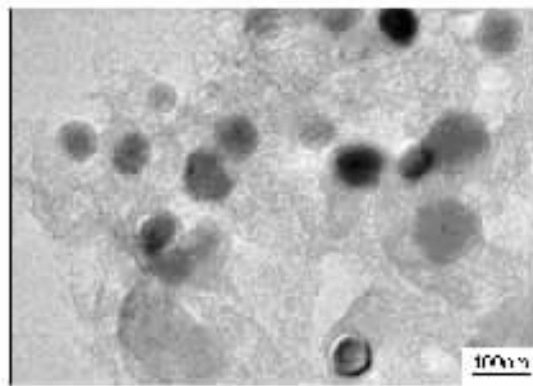


图 1 碳包覆铁纳米胶囊的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of the Fe@C nanocapsules

照片如图 2 所示。从图 2 可以看出 Fe@C 纳米胶囊具有明显的外壳/内核包覆结构(内部深色为金属核,外围浅色为碳包覆壳层),且壳层与内核紧密接触。碳包覆层厚度为 5 nm ~ 10 nm,铁核直径为 25 nm ~ 30 nm。包覆碳壳具有完美的条纹状层片结构,但壳层外边缘部分条纹紊乱(图 2a, 2b 中箭头所示),呈无定形微晶状态,对比图 1 可知 Fe@C 纳米胶囊间均为无定形炭(见图 1 中浅色物质)。这可能是由于热解炭化过程中,铁纳米颗粒周围的碳在铁的催化作用下形成石墨结构,而远离催化剂铁颗粒的碳则形成了无定形炭^[15]。图 2c 为局部放大的 Fe@C 纳米胶

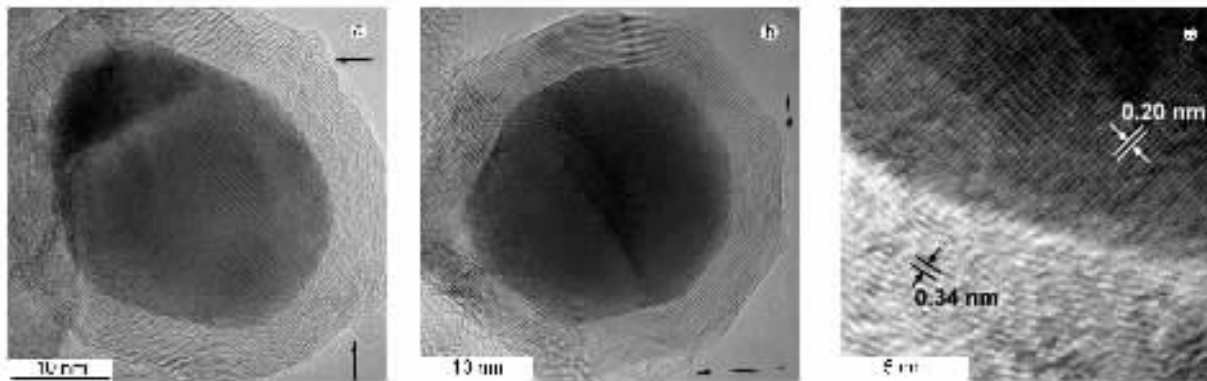


图 2 碳包覆铁纳米胶囊的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM images of the Fe@C nanocapsules

囊的 HRTEM 照片,碳壳层片结构和金属核晶格条纹清晰可见,且外壳与内核间存在明显界线。碳包覆层的晶格条纹间距较大,由图中测量的条纹间距为 0.34 nm,对应于石墨层片(002)面间距,这说明 Fe@C 纳米胶囊为石墨片层包覆结构。金属核的晶格条纹间距较小,测量的晶面间距为 0.20 nm,接近

于 bcc-Fe 的(110)面间距(JCPDS 85-1410)。

为进一步验证 Fe@C 纳米胶囊的晶相结构,对所得样品进行了 XRD 测试。图 3 是制得的 Fe@C 纳米胶囊的 XRD 谱图。从图中可以看出,在 $2\theta = 26.0^\circ$ 附近出现的碳(002)晶面衍射峰显示为驼峰状态,这是无定形炭的特征。由于产物中伴生的大

量无定形碳背景的影响,使得包覆炭层的石墨化的特征被掩盖,这与 TEM 观测结果一致。在 $2\theta = 44.6^\circ$ 、 65.0° 处的两个衍射峰清晰可见,则分别归属于 bcc-Fe 的 (110)、(200) 晶面的衍射 (JCPDS 85-1410)。在 XRD 谱图中,没有观察到碳化铁或氧化铁的信号,这与 Lu 等人^[18]的结果是一致的,即 Fe@C 纳米胶囊包覆的铁核为 bcc-Fe。此外,我们用 Debye-Scherrer 公式估算包覆 bcc-Fe 核的大小,约为 25 nm,这与 TEM 观测结果相吻合。

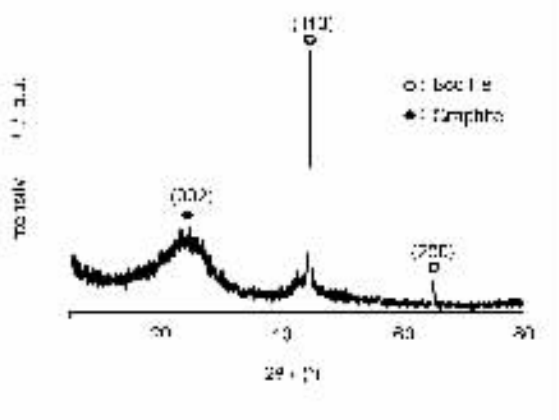


图 3 碳包覆铁纳米胶囊的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of the Fe@C nanocapsules

可溶性淀粉属于直链淀粉,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,是由脱水葡萄糖结构单元通过 α -1,4-糖苷键联结而成,分子通常呈线性螺旋形结构。在铁/淀粉复合物中,淀粉链将铁纳米颗粒隔开,在加热过程中可以有效避免铁纳米颗粒的聚集。加热到 300°C 左右,淀粉开始热解和脱水并析出 H_2O 、 CO_x 和有机小分子碎片^[16],而残留的炭在进一步热处理过程中将转化成各种类石墨烯结构^[15]。这些类石墨烯结构在铁的催化作用下,进一步发生重构,最终形成类石墨层片包覆在铁纳米颗粒表面,形成准球形的碳包覆铁纳米颗粒。

3.2 磁学性能研究

碳包覆铁纳米颗粒的潜在应用途径是作为磁记录材料、磁性催化剂载体等使用。为此我们研究了所得产品的磁学性能,测定了 Fe@C 纳米胶囊样品在室温 (25°C) 下的磁滞回线,结果图 4 所示。从图 4 可以看出,Fe@C 纳米胶囊显示出独特的磁学性能:饱和磁化强度 (M_s) 为 3.33 emu/g ,剩余磁化强度 (M_r) 为 0.37 emu/g ,矫顽力 (H_c) 为 284 Oe 。材料的磁性质可用剩磁比 (M_r/M_s) 来表征^[19],产品碳包覆铁纳米颗粒的 $M_r/M_s = 0.11$,这个低的剩磁比 (< 0.25) 说明所得的 Fe@C 纳米胶囊在室温下显示出

超顺磁性。

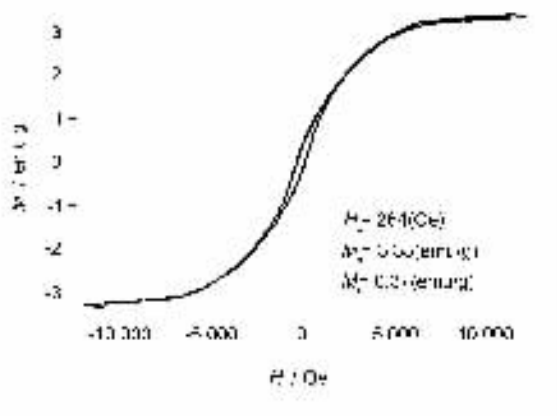


图 4 碳包覆铁纳米胶囊在 25°C 下的磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loop of the Fe@C nanocapsules measured at 25°C

4 结 论

以廉价、无毒的生物材料-淀粉为基质,与金属铁的硝酸盐混合得到铁淀粉复合物,然后在氢气保护下控温炭化,制得了粒度均匀 ($30 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$) 的准球形碳包覆铁纳米胶囊材料。该材料在室温下显示出超顺磁性,在磁学领域具有潜在的应用前景。这种制备方法涉及碳纳米材料和生物材料的交叉技术领域,为碳包覆纳米材料的制备提供了一种新的技术途径。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C60: Buckminsterfullerene [J]. Nature, 1985, **318**: 162-163.
- [2] Ruoff R, Lorents D C, Chan B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles [J]. Science, 1993, **259**: 346-348.
- [3] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity induced filling of carbon nanotubes [J]. Nature, 1993, **361**: 333-335.
- [4] 张滨,刘畅,成会明,等. 纳米碳管内包覆外来物质的研究进展 [J]. 新型炭材料, 2003, **18**(3): 174-180.
(ZHANG Bin, LIU Chang, CHENG Hui-ming, et al. Progress in carbon nanotubes filled with foreign substances [J]. New Carbon Materials, 2002, **18**(3): 174-180.)
- [5] Teunissen W, de Groot F M F, Geus J, et al. The structure of carbon encapsulated NiFe nanoparticles [J]. Journal of Catalysis, 2001, **204**: 169-174.
- [6] Gadd G E, Collola M, Balckford M, et al. The encapsulation of Ni in graphitic layers using C60 as a precursor [J]. Carbon, 2001, **39**(12): 1769-1787.
- [7] LEI Zhong-xing, LI Xuan-ke, WANG Hou-zhi, et al. Magnetic properties of carbon nanotubes encapsulating nanosized nickel particles [J]. New Carbon Materials, 2002, **17**(4): 67-70.

- (雷中兴,李轩科,汪厚植,等. 包覆纳米镍粒子的碳纳米管磁性研究[J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 67-70.)
- [8] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, et al. Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc-discharge of coal-based carbons in water[J]. Fuel, 2004, 83(4/5): 615-617
- [9] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, et al. Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(3): 267-274.
- [10] Hayashi T, Hirono S, Tomita M. Magnetic thin film of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon[J]. Nature, 1996, 381: 772-774.
- [11] Tsang S C, Qiu J, Harris P J F. Synthesis of fullerene nanocapsules from bio-molecule carbonization[J]. Chem Phys Lett, 2000, 322: 553-560.
- [12] Sano N, Akazawa H, Kikuchi T. Separated synthesis of iron-included carbon nanocapsules and nanotubes by pyrolysis of ferrocene in pure hydrogen[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2159-2179.
- [13] 吴卫泽, 朱珍平, 刘振宇. 热处理对爆炸法制备的碳包裹炭化铁纳米颗粒的影响[J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 7-12.
(WU Wei-ze, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. Effect of heat-treatment on carbon-encapsulated Fe_7C_3 nanoparticles prepared by explosion of iron-containing carbonaceous xerogel[J]. New Carbon Materials. 2002, 17(4): 7-12.)
- [14] Wang Y, Ren J W, Deng K, et al. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media[J]. Chem Mater, 2000, 12(6): 1622-1627.
- [15] Han S, Yun Y, Park K W, et al. Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes[J]. Adv Mater, 2003, 15(22): 1922-1925.
- [16] Zhang X Q, Golding J, Bugar I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ^{13}C high-resolution solid-state NMR spectroscopy[J]. Polymer, 2002, 43(22): 5791-5796.
- [17] 邱介山, 安玉良, 李杞秀, 等. 生物基碳包覆纳米材料(Mn, Co)的制备[J]. 物理化学学报, 2004, 20(3): 260-264.
(QIU Jie-shan, AN Yu-liang, LI Qi-xiu, et al. Preparation of carbon encapsulated metal (Mn, Co) nanomaterials with apoferritin as the constrained nano-sized reactor[J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(3): 260-264.)
- [18] Lu Y, Zhu Z P, Liu Z Y. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene[J]. Carbon, 2005, 43(2): 369-374.
- [19] Sajitha E P, Prasad V, Subramanyam S V, et al. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon[J]. Carbon, 2004, 42(14): 2815-2820.

Preparation and magnetic properties of carbon encapsulated iron nanocapsules from starch

QIU Jie-shan^{1,2}, SUN Yu-feng¹, ZHOU Ying^{1,2}, SUN Tian-jun¹, LI Qi-xiu¹

(1. Carbon Research Laboratory, School of Chemical Engineering, Center for Nanomaterials and Science, State Key Lab of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Carbon encapsulated iron (Fe@C) nanocapsules were successfully prepared by pyrolyzing iron/starch composites under mild conditions, in which starch functioned as carbon precursor and stabilizer for iron nanoparticles. The as-obtained Fe@C nanocapsules were examined by TEM, XRD and a vibrating sample magnetometer. Results show that the Fe@C nanocapsules with diameters in a narrow range of 30-40 nm feature well-constructed core/shell structures, consisting of a bcc-Fe core and a graphitic shell. The Fe@C nanocapsules have a low ratio of remanence to saturation magnetization ($M_r/M_s = 0.11$), implying that they are superparamagnetic at room temperature.

Keywords: Starch; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; Carbon encapsulated; Magnetic properties

Foundation item: The Natural Science Foundation of Liaoning Province of China (3040009) and Program for New Century Excellent Talents in Universities supported by the Education Ministry of China (NCET-04-0274).

Author introduction: QIU Jie-shan (1964-), male, Ph. D., Professor, research interests are in new carbon materials, coal chemistry and heterogeneous catalysis. Fax: +86-411-88993991, E-mail: jqiu@dlut.edu.cn