

# 利用 Ostwald 熟化作用合成空心碳纳米材料

陈 镛<sup>1,2</sup>, 马 丁<sup>1</sup>, 黄伟新<sup>2</sup>, 包信和<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023;  
2. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要** 以淀粉等易获得的生物质为碳前驱物, 亚铁盐为添加剂, 采用水热法制备了碳材料. 实验发现, 在反应过程中, 首先生成了被无定形碳包裹的铁氧化物纳米棒, 形成碳/铁氧化物的核/壳结构. 在进一步的反应中, 铁氧化物核自发溶解, 最终得到了空心的碳纳米棒. 讨论了铁氧化物自发溶解的原因, 认为空心碳纳米棒的形成是由 Ostwald 熟化现象造成的. 当以葡萄糖或环糊精为碳前驱物时, 得到的是空心碳球, 这可能与各种碳前驱物不同的表面活性剂作用有关.

**关键词** 水热合成; Ostwald 熟化; 中空结构; 碳材料; 淀粉

**中图分类号** O613      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)08-1501-04

具有空腔的纳米材料由于其特殊的结构, 在催化剂负载<sup>[1]</sup>、药物运输<sup>[2]</sup>、不稳定物质的保护<sup>[3]</sup>等方面具有广泛的应用前景. 文献中已经报道了多种金属<sup>[4]</sup>、氧化物<sup>[5]</sup>和碳<sup>[6]</sup>等中空材料的合成方法. 其中模板法(包括软模板法和硬模板法)是中空材料制备中广为采用的方法. 但是采用这种方法, 为了得到中空纳米材料, 最终必须除去模板, 这使得制备工艺相对复杂化. 另外, 如果模板未除干净, 还有可能作为杂质对材料的性质造成影响. 例如, Sun 等<sup>[7]</sup>采用水热法合成了  $Sb_8O_{11}Cl_2@C$  和  $BiOCl@C$  核/壳结构, 再将其在 Ar 气氛下灼烧至 850 °C, 以除去内部的核, 最后得到无定形碳构成的空心碳管. Zhang 等<sup>[8]</sup>通过以水溶性的碱性聚合的酚醛树脂(Resol resin)和嵌段共聚物 Pluronic F127 自组装的方法, 制备出了介观有序的有机-有机介观结构材料(FDU-14), 经过低温除去模板剂再高温碳化制备出了有序的介孔碳材料(C-FDU-14).

近几年来, 科学家发现了基于 Kirkendall 效应和 Ostwald 熟化合成中空纳米材料的新方法<sup>[9-12]</sup>. 其中 Kirkendall 效应是指在两相的界面上, 由于不同物质的迁移速率不同, 而造成孔状结构的现象. Ostwald 熟化则是在粒子生长过程中, 由于稳定性不同, 较小的粒子被较大的粒子逐渐消耗的现象. 在 Kirkendall 效应或 Ostwald 熟化作用下, 纳米材料的合成过程中原来作为模板的核可以自发溶解, 无需进一步处理, 一步得到中空材料, 大大简化了制备和纯化过程. 本文报道了一种利用 Ostwald 熟化, 水热一步法制备碳纳米空心棒和空心球的方法.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (分析纯, 上海国药集团)、可溶性淀粉(分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心)、葡萄糖(分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心)及  $\alpha$ -环糊精(食品药品级, 广州市泰龙生化科技有限公司)均未经纯化, 直接使用. 所有溶液均使用三次蒸馏水配制.

样品的电镜表征使用 FEI 公司 Tecnai G2 Spirit 型透射电子显微镜, 工作电压 120 kV; 高分辨电镜采用 FEI 公司 F30 型高分辨电子显微镜, 工作电压 300 kV; 扫描电镜采用 FEI 公司 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜, 对样品表面进行喷金处理; XRD 采用日本理学电机株式会社 Rigaku D/MAX 2400 型转靶型 X 射线衍射仪,  $Cu K\alpha$  线为射线源( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ); Raman 光谱在室温下使用 Jobin

收稿日期: 2008-04-10.

基金项目: 中国科学院大连化学物理研究所青年基金(批准号: S200608)和中国科学院百人计划基金资助.

联系人简介: 马 丁, 男, 博士, 研究员, 主要从事用于催化的新材料的设计研究. E-mail: dma@dicp.ac.cn

Yvon U1000双光栅拉曼光谱仪测量,采用 DPSS 532 Model 200 激光器波长为 532 nm 的发射光作为激发光.

## 1.2 实验过程

水热实验在有聚四氟乙烯内衬的自压釜中进行,容积为 23 mL. 将 0.5 g 可溶性淀粉加入到 10 mL 去离子水中,于 80 °C 下搅拌使其完全溶解. 在上述溶液中加入 1 mmol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 溶解后,将溶液转移至釜中,在 180 °C 烘箱中加热一定的反应时间后取出,冷却至室温. 产物经离心分离、超声分散、水和乙醇洗涤,反复多次后,于 40 °C 下真空干燥过夜,用于表征.

当使用葡萄糖或  $\alpha$ -环糊精代替淀粉进行上述实验时,其加入的量相同. 由于它们的溶解性能更好,溶解时无需加热,其余各步骤均相同.

## 2 结果与讨论

当水热处理时间大于 7 h 时,可以得到黑褐色的粉末产物. 将水热反应不同时间所得到的产物经 XRD 进行了物相表征[图 1(A)]. XRD 结果表明,当水热时间为 7 h 时,得到的产物是针铁矿( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , JCPDS No. 29-0713)和无定形碳(26°附近的宽峰),谢乐公式计算结果表明,针铁矿粒子的粒径约为 20 nm; 如果水热时间延长至 9 h,针铁矿的衍射峰变弱,出现了赤铁矿( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS No. 33-0664)的衍射峰; 进一步延长水热时间至 12 h,针铁矿的衍射峰完全消失,而赤铁矿的衍射峰继续增强,谢乐公式计算结果表明,赤铁矿粒子的粒径约为 40 nm. 由于赤铁矿衍射峰很强,26°附近的对应于碳的宽峰的相对强度降低.

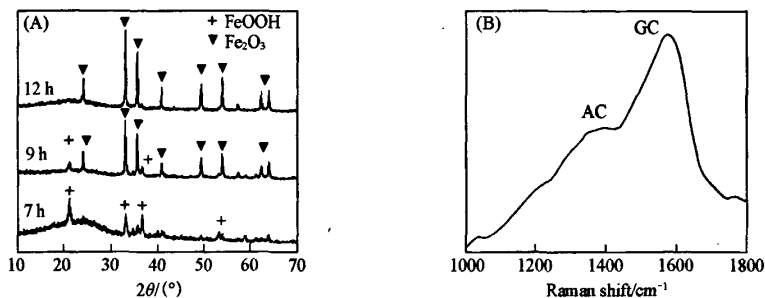


Fig. 1 XRD patterns of products for different hydrothermal time(A) and Raman spectrum of product of 12 h(B)  
(B) GC: graphitic carbon; AC: amorphous carbon.

水热反应 12 h 后得到产物的 Raman 光谱也证实了碳的生成[见图 1(B)]. 从 Raman 谱峰上可以看出,除 1590  $\text{cm}^{-1}$  处对应于石墨碳(GC)的谱峰外,1350  $\text{cm}^{-1}$  附近代表无定形碳(AC)振动的 D 带仍然较强,证明所得到的碳材料的石墨化程度还不高,这与文献[13]中得到的结果类似.

产物的形貌由透射电镜表征(图 2),在水热处理 7 h 后,得到的产物是  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  纳米棒外壁包裹薄薄一层碳的核/壳结构[碳壳厚度约为 5 nm,图 2(A)],其直径约为 30 nm,长度约为 200 nm,与 XRD 中谢乐公式计算的结果基本吻合. 当水热时间为 9 h 时[图 2(B)],可以发现大部分纳米棒外包裹的碳壳加厚(约为 10 nm),有少数纳米棒的铁核已经消失,留下中空的碳壳. 同时还发现产物中有

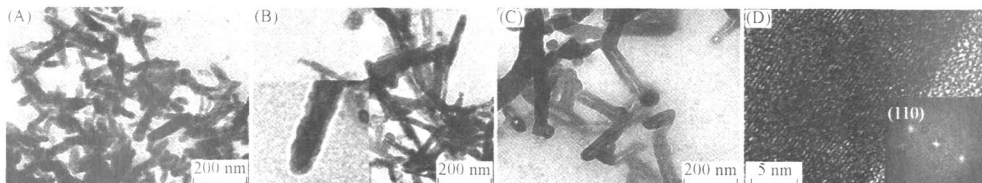
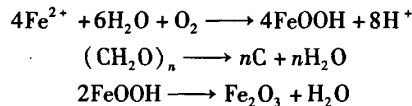


Fig. 2 TEM images of products for different hydrothermal time  
(A) 7 h; (B) 9 h, inset shows one nanorod; (C) 12 h; (D) HRTEM image of product of 9 h, inset is the Fourier transform of the image.

少量铁氧化物/碳复合物小球生成, 其直径小于  $1 \mu\text{m}$ . 而经水热处理 12 h 之后[图 2(C)],  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒完全溶解, 得到空心碳纳米棒材料(壁厚约为 20 nm). 同时, 铁氧化物/碳复合物小球继续长大, 从图 3 的扫描电镜照片可以看出, 原来 9 h 水热条件下直径小于  $1 \mu\text{m}$  的小球已生长至约  $2 \mu\text{m}$ . 由于这些铁氧化物/碳复合物球的尺寸和密度都比较大, 在分散均匀的溶液中会很快沉淀至底部, 很容易与分散性较好的空心碳纳米棒材料分离, 从而得到纯净的产物.

图 2(D) 为经水热处理 9 h 后得到的一根纳米棒的高分辨电镜照片, 图 2(D) 插图为它的傅里叶变换图像, 可以测出晶格条纹的周期为 0.42 nm, 这与  $\alpha\text{-FeOOH}$ (110) 晶面间距相吻合, 进一步证实了纳米棒的成分为  $\alpha\text{-FeOOH}$ . 从图 2(D) 中还可以看出,  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒外包裹的碳没有石墨的层状结构, 为无定形碳. 据文献报道, 使用特定的表面活性剂<sup>[14]</sup>或在一定的 pH 值下<sup>[15]</sup>用水热法可以合成  $\alpha\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒. 用铁盐加淀粉<sup>[16]</sup>或葡萄糖<sup>[17]</sup>水热法合成铁氧化物/碳复合物小球也有报道.

根据文献和本文观察到的实验结果, 提出生成空心碳纳米棒的可能的机理如下: 首先,  $\text{Fe}^{2+}$  离子被溶液中溶解的  $\text{O}_2$  氧化成为  $\text{Fe}^{3+}$  离子,  $\text{Fe}^{3+}$  离子再进一步水解, 生成  $\text{FeOOH}$ , 并产生  $\text{H}^+$  离子; 在此过程中, 溶液中的淀粉分子起到了表面活性剂的作用, 导致  $\text{FeOOH}$  有取向地生长, 生成了  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒; 同时, 在高温和酸催化的作用下, 淀粉分子逐步脱水碳化, 在  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒的表面生长了一层碳壳. 在进一步的水热过程中, 生成了少量  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子, 并与同时沉积的碳结合、聚集, 形成直径数百纳米的铁氧化物/碳复合物球. 在这种酸性、水热的实验条件下,  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒的稳定性可能低于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子, 按照 Ostwald 熟化的过程,  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒渐渐溶解,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子继续长大, 并且与沉积的无定形的碳结合生长, 最终得到空心的碳纳米棒和直径为  $2 \mu\text{m}$  的  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  复合物球. 其各步反应的方程式如下:



为了进一步摸索合成空心碳纳米材料的条件, 使用等摩尔的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  代替  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  进行上述实验发现, 只有不规则形状的铁氧化物/碳复合物生成. 测量水热反应前后溶液的 pH 值时发现, 在使用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时, 反应前的  $\text{pH} = 4.5$ , 反应后的  $\text{pH} = 2.3$ ; 而使用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  时 pH 分别为 3.2 和 0.8. 我们认为反应溶液不同的 pH 值可能是  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒无法生成的原因<sup>[15]</sup>. 此外, 试验了在不加淀粉的情况下, 单独水热  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液, 发现得到的都是直径 50 至 200 nm 的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  球, 证明了淀粉分子所起到的表面活性剂作用也是生成  $\alpha\text{-FeOOH}$  纳米棒所必需的.

当采用葡萄糖或  $\alpha$ -环糊精代替淀粉进行水热实验时, 可以得到相似的结果, 只是生成的  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子长径比变小, 更类似于椭球形(图 4), 经过更长时间的水热处理, 最终得到的是空心碳纳米球材料. 这样的空心碳纳米球, 其外径大约为 80 nm, 碳壳厚度为 15 ~ 20 nm. 这种由于不同碳前驱物而产生的不同的产物形貌可以归结为葡萄糖和  $\alpha$ -环糊精与淀粉有所不同的表面活性剂效应, 导致铁氧化物核生长的取向不同, 最终得到大小不同、形貌各异的铁氧化物/碳纳米复合物或空心碳纳米材料.

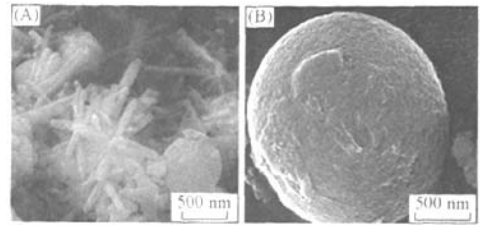


Fig. 3 SEM images of products for different hydrothermal time of 9 h(A) and 12 h(B)

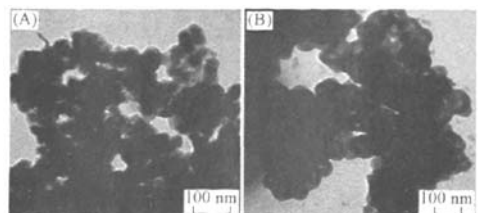


Fig. 4 TEM images of products when using glucose as the precursor (A) 7 h; (B) 9 h.

### 3 结 论

本文提供了一种易于操作的利用简单前驱物在水热条件下合成金属氧化物/碳纳米结构的方法。通过改变碳前驱物的种类,可以得到不同形貌的金属氧化物/碳纳米结构,如金属氧化物/碳纳米棒或者是金属氧化物/碳纳米球。同时,通过改变反应时间,金属氧化物内核可以通过 Ostwald 熟化机理从碳壳中溶解脱出,形成空心的碳纳米结构。这种通过简单的一步法制备不同形貌结构的空心碳纳米结构,特别是空心碳纳米棒的方法尚未见报道,可望在催化剂载体,药物传输等方面得到应用。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Arnal P. M., Comotti M., Schuth F.. *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 2006, **45**(48): 8224—8227
- [ 2 ] Mathiowitz E., Jacob J. S., Jong Y. S., *et al.*. *Nature [J]*, 1997, **386**(6623): 410—414
- [ 3 ] Gill I., Ballesteros A.. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1998, **120**(34): 8587—8598
- [ 4 ] Sun Y., Mayers B. T., Xia Y.. *Nano Lett. [J]*, 2002, **2**(5): 481—485
- [ 5 ] Arnal P. M., Schuth F., Kleitz F.. *Chem. Commun. [J]*, 2006, (11): 1203—1205
- [ 6 ] Hu G., Ma D., Cheng M., *et al.*. *Chem. Commun. [J]*, 2002, (17): 1948—1949
- [ 7 ] Sun X. M., Liu J. F., Li Y. D.. *Chem. Mater. [J]*, 2006, **18**(15): 3486—3494
- [ 8 ] Zhang F. Q., Meng Y., Gu D., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2005, **127**(39): 13508—13509
- [ 9 ] Yin Y. D., Rioux R. M., Erdonmez C. K., *et al.*. *Science [J]*, 2004, **304**(5671): 711—714
- [ 10 ] Huang F., Zhang H. Z., Banfield J. F.. *Nano Lett. [J]*, 2003, **3**(3): 373—378
- [ 11 ] Li H. X., Bian Z. F., Zhu J., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2007, **129**(27): 8406—8407
- [ 12 ] Liu B., Zeng H. C.. *Small [J]*, 2005, **1**(5): 566—571
- [ 13 ] Sun X. M., Li Y. D.. *Angew. Chem. Int. Ed. [J]* 2004, **43**(5): 597—601
- [ 14 ] Liu L., Kou H. Z., Mo W. L., *et al.*. *J. Phy. Chem. B [J]*, 2006, **110**(31): 15218—15223
- [ 15 ] Tang B., Wang G. L., Zhuo L. H., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 2006, **45**(13): 5196—5200
- [ 16 ] Cui X. J., Antonietti M., Yu S. H.. *Small [J]*, 2006, **2**(6): 756—759
- [ 17 ] Titirici M. M., Antonietti M., Thomas A.. *Chem. Mater. [J]*, 2006, **18**(16): 3808—3812

## Hydrothermal Syntheses of Hollow Carbon Nano-materials by Ostwald Ripening

CHEN Kai<sup>1,2</sup>, MA Ding<sup>1\*</sup>, HUANG Wei-Xin<sup>2</sup>, BAO Xin-He<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** A facile method to fabricate carbon nano-materials, with starch as a carbon precursor and ferrous salt as an additive, was reported. TEM studies indicated that the FeOOH nanorods were first generated as templates, on which carbon deposited, leading to the formation of FeOOH/carbon core-shell composite nanowires. With longer reaction time, the FeOOH cores can be dissolved spontaneously, leaving hollow carbon nanorods. The mechanism of this dissolution was attributed to Ostwald ripening. When glucose or CD was used as the precursor, hollow carbon spheres would be obtained, which could be attributed to the different surfactant effects of those precursors. This provides a very efficient method to prepare hollow carbon nanostructures *via* the one-pot synthesis approach. The new synthetic method has a potential to be extended to the preparation of various hollow nanostructures.

**Keywords** Hydrothermal synthesis; Ostwald ripening; Hollow structure; Carbon material; Starch

(Ed.: V, I)