

# One pot synthesis of carbon microspheres decorated with metal nanoparticles

## “One pot” síntesis de microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas

S. Acevedo<sup>1</sup>, J. Arévalo<sup>1</sup>, E. Plaza<sup>2</sup>, Ramos. M<sup>2</sup>, R. Atencio<sup>2</sup>, Rodríguez. A<sup>1</sup>, R. Le Parc<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Venezuela.

<sup>2</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela

<sup>3</sup> Universidad de Montpellier 2, Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier, Francia.

\*sacevedo.inzit@gmail.com

### Abstract

The preparation of metal nanoparticles (nickel, cobalt, iron and silver) decorated on the shell of carbon microspheres (CMS) is reported. Through a simple one-pot hydrothermal method using a starch solution, gave MSC (diameter 1–5 μm), which consist of a hydrophobic core with a hydrophilic shell due to the presence of oxygen containing functional groups. The samples were characterized with SEM, X-ray, Raman, TGA and FT-IR. The metal nanoparticles (size 20–80 nm) are decorated on the circumference of the MCS in line with its core-shell structure, the analysis with FTIR determined oxygen groups on the surface, the Raman studies showed disarrayed structures and aromatic elements, and the X-ray diffraction indicated a low degree of “graphitization” in the structures.

### Resumen

Se sintetizaron microesferas de carbono empleando almidón como fuente de carbono decoradas con nanopartículas metálicas de níquel, cobalto, hierro y plata respectivamente, mediante una reacción de “one pot” vía carbonización hidrotérmica. Se obtuvieron microesferas de carbono con tamaño de diámetro de partículas entre 1-5 μm, los materiales obtenidos se caracterizaron por SEM, XRD, TGA y FT-IR, el análisis por FT-IR determinó grupos oxigenados en la superficie de las microesferas de carbono, las cuales están compuesta por una cascara hidrofílica y núcleo hidrófobo, el estudio por espectroscopía Raman determino desorden en la estructuras y elementos aromáticos, el estudio por difracción de rayos X indicó un bajo grado de grafitización en estas estructuras.

### 1. Introducción

La síntesis de materiales estructurados de carbono ha despertado el interés de la comunidad científica por la diversidad de aplicaciones que pueden realizarse con estos materiales entre algunas de las aplicaciones se encuentran catálisis, baterías de ión-Li, purificación de aguas otros.[1], [2]. Las microesferas de carbono, son estructuras de carbono de forma esférica[3], se han logrado sintetizar por diferentes técnicas entre las que se encuentran; deposición química en fase de vapor (DQV)[4], arco de chispa, ablación con laser y carbonización hidrotérmica[5]; esta última en especial presenta ventajas con

respecto a las otras debido a que emplea el agua en el proceso, siendo este un solvente amigable con el ambiente. Las esferas de carbono se generan en un sistema cuyas características de síntesis las compone un ambiente hidrotérmico, en temperaturas menores a 220 °C y presión autógena[6], ocurriendo procesos de polimerización y deshidratación, lo cual permite la obtención de esferas funcionalizadas con oxígeno[7]. Las esferas de carbono con metales de transición se han utilizado en diferentes usos entre los más destacados se encuentran como ánodo de baterías de ion-litio mejorando la capacidad de carga y descarga,[8],[9], así como también se emplean como catalizadores y como adsorbentes[10]. La síntesis one-pot permite realizar la reacción de manera simplificada y generalizada, en lugar de la fabricación mediante un proceso de varios pasos como el decorado por impregnación incipiente en donde primero es la formación de la esfera de carbono y después impregnación con las sales metálicas [11]

Por todo lo antes expuesto, la importancia de este trabajo reside en la preparación de materiales nanoestructurados de carbono empleando biomasa y decorado con nanopartículas de níquel, hierro, plata y cobalto, Presentamos una ruta de una sola etapa con notable sencillez y universalidad para la síntesis de nanopartículas metálicas, estudiando el método de síntesis y el mecanismo de formación de los materiales decorados con nanopartículas metálicas.

### 2. Materiales y métodos experimentales

#### 2.1 Síntesis de microesferas de carbono por medio de la técnica Carbonización Hidrotérmica (CHT)

Para la síntesis hidrotérmica se empleo 1 gramo de almidón (Aldrich) en 10 mL de agua y 0,01 mol/L de la sal metálica, el ensayo se realizo empelando sales como nitrato de cobalto (Merck), nitrato de níquel (Merck), nitrato de plata (Aldrich) y cloruro de hierro (Riedel-de Haën), la solución fue transferida a un autoclave de teflón, se coloco en un horno a 200 °C por 6 h, luego del tratamiento térmico las muestras se filtraron y se lavaron con agua y etanol, los materiales carbonáceo obtenidos se colocaron en una estufa por 5 horas a 105 °C. Para el caso del decorado con nanopartículas de plata, se mezclo nitrato de plata (Aldrich) 0,01 mol/L con 0,5 mL de

hidróxido de amonio (Riedel-de Haën), la solución fue transferida a un autoclave de teflón y se realizó el proceso de carbonización hidrotérmica mencionado anteriormente.

## 2.2 Caracterización de las microesferas de carbono decorada con nanopartículas de plata

Para la caracterización de los materiales obtenidos se empleó las técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 200, en modo alto vacío y con detector de EDS para el análisis elemental de las muestras, la caracterización estructural y química de los materiales se realizó por medio de las técnicas; difracción de rayos X (XRD), en un Difractómetro de polvo marca Bruker D8 en el rango de análisis desde  $2^\circ$  hasta  $70^\circ$  de  $2\theta$  y por Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), empleando un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer Spectrum GX, preparando pastilla de KBr, las medidas fueron realizadas por transmisión, resolución  $4\text{ cm}^{-1}$  y 10 barridos y en un rango de número de onda de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , Espectrómetro Raman marca Jobin Yvon modelo TG4000 con laser de  $532\text{ nm}$ , se realizó análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo marca Mettler Toledo, en un rango de temperatura de  $50\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, en aire. Además se realizó el análisis elemental de almidón comercial y de la microesfera de carbono sintetizada con almidón comercial, para conocer las proporciones de carbono, oxígeno e hidrógeno, para ello se empleó un equipo analizador elemental CHN marca Leco y el oxígeno se determina por diferencia.

## 3. Resultados

### 3.1 Síntesis y caracterización de microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas.

En la figura 1 se muestran micrografías de microesferas de carbono (CMS) obtenida por carbonización hidrotérmica de almidón sin metal, con tamaño de diámetro de partícula entre  $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ .

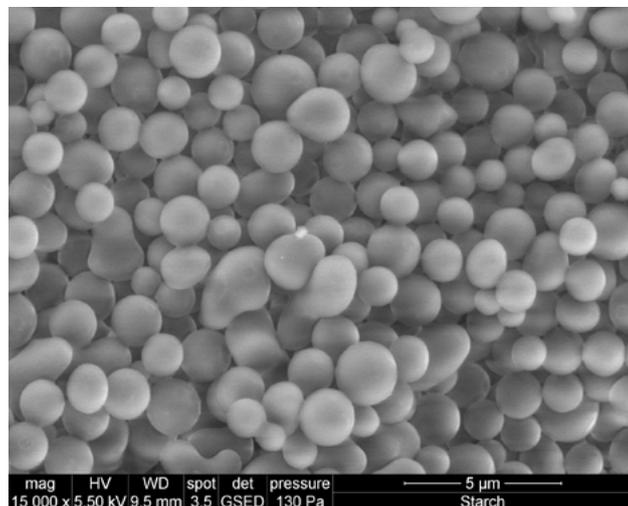


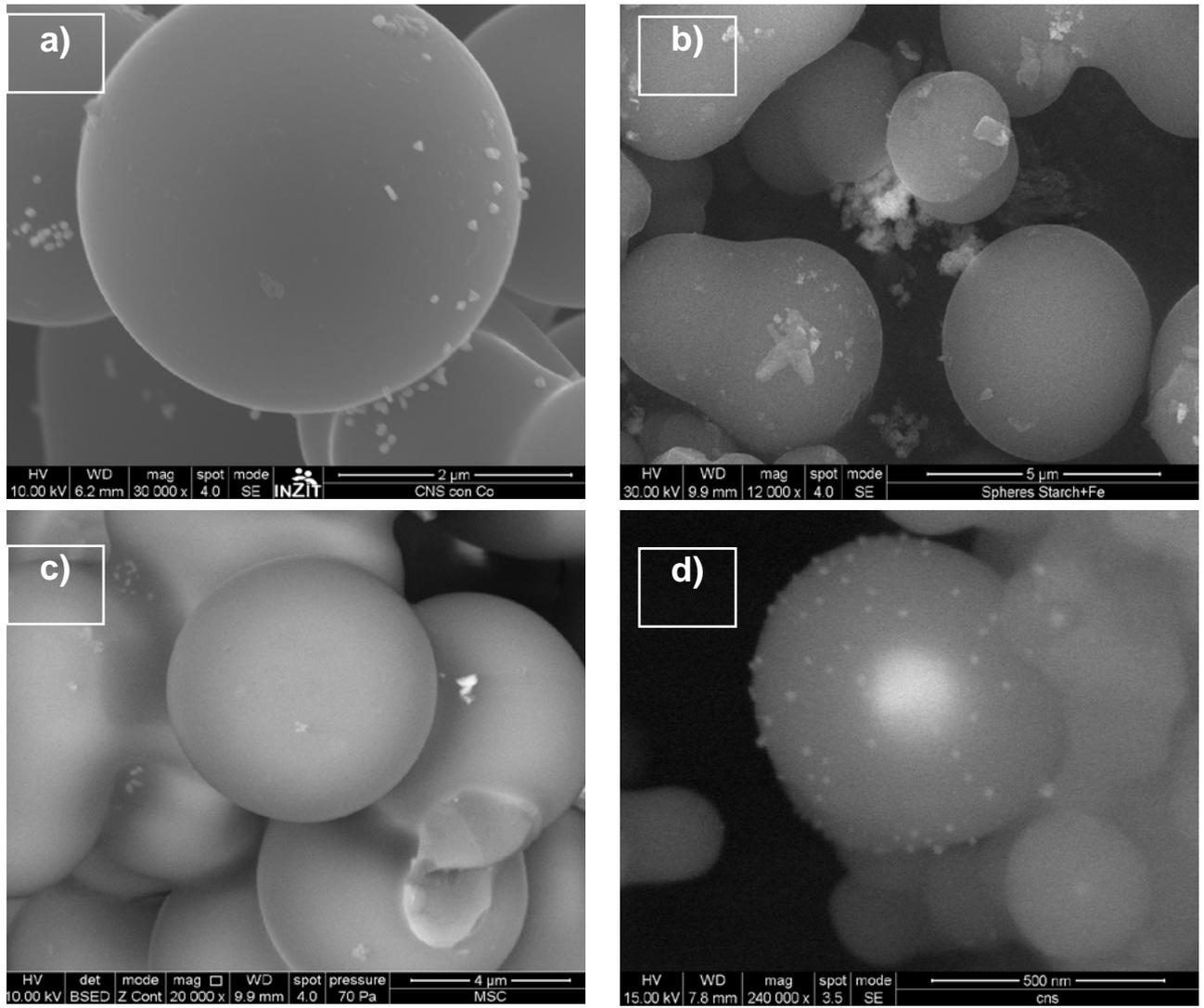
Figura 1. Micrografías SEM de CMS

Figure 1. SEM micrographs of CMS of starch (a)  $15\text{kX}$ , (b)  $25\text{kX}$ . Se realizó el decorado de esferas de carbono

con metales tales como: níquel (Ni), hierro (Fe), cobalto (Co) y plata (Ag), empleando como fuente de carbono, almidón en una reacción de un solo paso. La síntesis produjo residuos sólidos de características morfológicas esféricas. En la Figura 2 (a-d) se muestran las micrografías de las estructuras obtenidas. Para todos los casos el análisis de las micrografías muestran esferas de carbono de distribución de tamaños entre  $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ . El análisis morfológico se observa una distribución heterogénea de partículas en la superficie de la esfera de carbono, de tamaños nanométrico entre  $20\text{-}80\text{ nm}$ . Este tipo de material se compone por C-M, donde C es la parte carbonácea y M el metal. La formación de la capas de grafeno debajo de las nanopartículas indican que las nanopartículas están conectada por fuerzas de Van der Waals [12]. Se realizó el análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. (EED), los resultados indicaron la presencia de nanopartículas de cada metal en la superficie de las CMS respectivamente. Para el caso de las esferas de carbono con nanopartículas de plata (figura 2 (d)), se observó la presencia de una estructura conocida como "core-shell"[10] núcleo-cascara conocida también como C@M donde C es la parte carbonácea y M el metal en el núcleo, este tipo de estructura se forma cuando la partícula metálica, se encuentra formando un núcleo con la estructura carbonácea de la esfera la cual sería la cascara.[13]

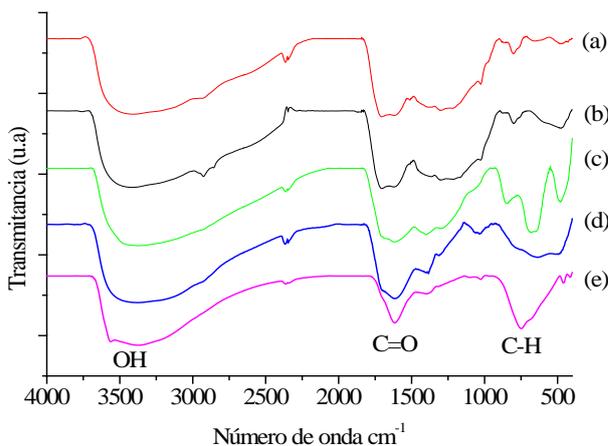
El análisis morfológico indica que las especies activas están colocadas en la superficie de la esferas de carbono, la cual consiste en un núcleo hidrófobo con una capa hidrofílica de grupos funcionales con oxígeno. El método aquí descrito proporciona un medio para obtener nanopartículas de metales depositados en un soporte carbonácea, en un solo paso de reacción.

El análisis químico y estructural de los materiales obtenidos se estudio por medio de FT-IR, XRD, TGA y Raman. En la figura 4, se muestran los espectros de infrarrojos obtenidos donde se observan bandas características de esferas funcionalizadas con oxígeno, en la zona  $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión OH, a  $3000\text{-}2815\text{ cm}^{-1}$  la cual es atribuida a la vibración de estructuras alifáticas C-H en el cual sugiere que ocurre un proceso de aromatización, una banda a  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de los grupos carboxílicos (posibles esteres, éter, quinonas y ácidos carboxílicos),  $1620\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de C=C y  $1000\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$  flexión del enlace C-O y vibración de O-H [12],[14]. La superficie de las EC es de naturaleza hidrofílica debido a que tiene una distribución de grupos hidroxilos (OH) y carbonílicos (C=O) en su superficie, que favorece la interacción con iones metálicos, la banda carbonílica disminuye cuando se decora con las nanopartículas metálicas esto debido a la ruptura del enlace C=O para formar C-O-M por interacción química entre ambas especie [2],[15]. El análisis de infrarrojo indica que la reacción ocurre por un proceso de deshidratación y subsiguiente aromatización para formar las estructuras esféricas.[7].



**Figura 2.** Micrografías de Microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS-Co, (b), CMS-Fe (c) CMS-Ni, (d) CMS@Ag

**Figure 2.** SEM microphotographs and EDX of carbon microspheres decorated with metal nanoparticles (a) CMS-Co, (b), CMS-Fe (c) CMS-Ni, (d) CMS@Ag



**Figura 3.** Espectros FTIR de CMS decoradas con nanopartículas metálicas. (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

**Figure 3.** FTIR of carbon microspheres (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

Se realizó el análisis elemental del almidón y de CMS sin metal, donde se puede observar un aumento en las proporciones de C, después del proceso de CHT el porcentaje de carbono de los precursores aumentó de 35% hasta 69%, por otra parte se

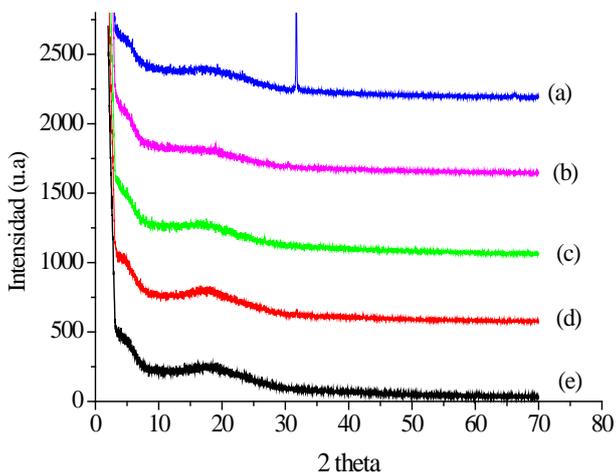
observó una disminución del porcentaje de oxígeno y de hidrógeno, estas variaciones se atribuyen a una posible condensación estructural y al reordenamiento de la composición química del precursor durante el proceso de reacción.

**Tabla 1.** Análisis Elemental de los materiales

**Table 1.** Elemental analysis of materials

Muestra	% w/w Carbono	% w/w Oxígeno	% w/w Hidrógeno
Almidón Comercial	39,34	6,62	53,98
CHT Almidón	69,18	4,82	26,01

En la Figura 5. Se muestran los patrones de difracción de los productos carbonáceos, se observa la señal de pico de la familia del plano (002) que es característicos de materiales grafiticos[5], el cual aparece la señal 18-25° de 2θ, observándose menor intensidad y anchura cuando el material se encuentra decorado con nanopartículas, los resultados indican un bajo grado de grafitización en estas estructuras, esto posiblemente debido a el



**Figura 5.** XDR de CMS decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

**Figure 5.** XRD of carbon microspheres (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

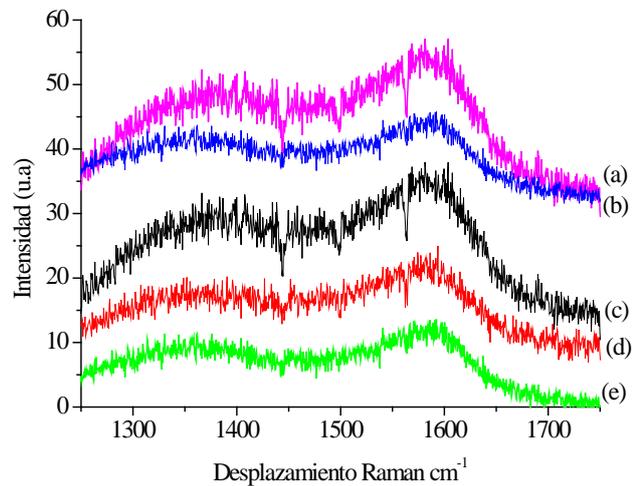
tamaño de las partículas los cuales son pequeño en el rango nanométrico para que difracte.

En la Figura 5. Se muestran los espectros de Raman, en el rango de 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , el cual es el rango típico de los materiales estructurados de carbono[16], donde se observan dos bandas una a 1360 y 1587  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 1587  $\text{cm}^{-1}$ , conocida como la banda G, se debe a la vibración de materiales grafiticos de átomo de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , que corresponden a moléculas aromáticas y olefinicas, la banda a 1360  $\text{cm}^{-1}$ , conocido como banda D, esta banda indica vibraciones de anillos de benceno y determina la estructura amorfa de los planos grafiticos en los materiales carbonáceos. Los resultados indican la presencia de aglomerados de moléculas aromáticas en las microesferas de carbono, lo que concuerda con la aromatización de los materiales observados por espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 3.36, se muestran los TGA de las EC decorada con metales, donde se pueden observar pérdida de masa alrededor de 105°C debido a pérdida de agua[17] y otro entre 400-600°C, donde la pérdida de CO y  $\text{CO}_2$  se puede atribuir a la descomposición de grupos funcionales oxigenados. Las muestras presentaron pérdidas de masa de: 87,28 % para A-Co, 91,15 % para C@Ag, 90,67 % para A-Ni, 89,38 % para A-Fe. El residuo de cenizas de las CMS después de  $T = 900^\circ\text{C}$ , fue la conversión de los metales en óxidos; NiO, AgO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indicando el decorado de las CMS con metales evidenciado por SEM.

### 3.2 Mecanismo de formación EC con nanopartículas metálicas

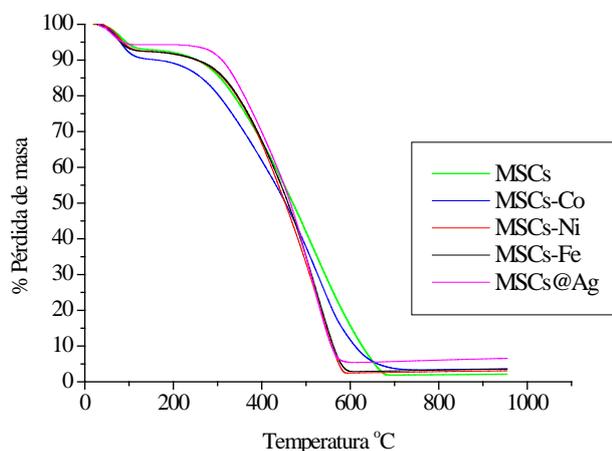
El decorado con nanopartículas metálicas a la superficie de la CMS, se debe a que estos iones son parcialmente adsorbidos en la capa hidrofílica, posiblemente por coordinación o por interacciones electrostáticas del tipo de fuerzas Van der Wall. [18]. Durante el tratamiento hidrotérmico los iones



**Figura 6.** Espectros Raman de CMS decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

**Figure 6.** Raman of CMS, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

metálicos son incorporados en la capa hidrofílica de la CMS, el recubrimiento de las partículas puede lograrse por precipitación a la superficie de precursores inorgánicos por autoensamblaje de las nanopartículas, debido a la presión y la temperatura. El mecanismo de reacción simplificado de la formación de las esferas de carbono implica la deshidratación de las biomásas en la primera etapa y la subsiguiente carbonización de los compuestos orgánicos. La superficie de las esferas de carbono es de carácter hidrofílico y tiene una distribución de grupos OH y COOH, que se forman a partir de las biomásas parcialmente deshidratadas. El análisis elemental reveló un contenido promedio de oxígeno de 24-30 % y el espectro de FTIR también se observó bandas características de estos grupos funcionales; indicando que durante la reacción, las nanopartículas forman enlaces C-O-M. La formación de estructura del tipo C@Ag core-shell implica dos pasos primarios: nucleación de las nanopartículas de plata en el interior, y consiguiente crecimiento epitaxial y engrosamiento de la cáscara del material carbonoso al núcleo de plata.



**Figura 7.** TGA de microesferas de carbono (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

**Figure 7.** TGA (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

#### 4. Conclusiones

Según los resultados se obtuvo microesferas de carbono decoradas en la superficie con nanopartículas metálicas, los resultados estructurales confirman la presencia de grupos oxigenados en la superficie de las esferas y estructuras con bajo grado de cristalización, posiblemente las nanopartículas metálicas quedan adheridas a la superficie de la esferas por fuerzas de Van Der Waals y por procesos de interacciones químicas entre los grupos oxigenados y la nanopartículas metálica. El análisis elemental mostró la composición química de estos materiales indicando la funcionalización con oxígeno de las esferas de carbono. En el presente trabajo el método "one pot" usado presento mejores ventajas con los anteriores reportados en la literatura por la formación de estructuras híbridas metal/carbono en un solo envase de reacción (one pot), donde empleando agua como solvente y concentraciones bajas de sales metálicas se obtienen EC decoradas con nanopartículas metálicas, en menor tiempo de reacción.

#### 5. Agradecimiento

Los autores agradecen al fondo nacional de ciencia y tecnología (FONACIT) por el financiamiento del cual hacen parte los resultados expuestos en este trabajo.

#### 6. Bibliografía

- [1] H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liu, F. Jia, L. Zhang, One-pot synthesis of CoO/C hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008; 185(1): 486–491.
- [2] S. Li, X. Yan, Z. Yang, Y. Yang, X. Liu, J. Zou. Preparation and antibacterial property of silver decorated carbon microspheres. *Appl. Surf. Sci.*, 2014; 292:480–487.
- [3] A. a. Deshmukh, S. D. Mhlanga, and N. J. Coville. Carbon spheres. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2010; 70(1):1–28.
- [4] H. Qian, F. Han, B. Zhang, and Y. Guo. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size. *Carbon N. Y.*, 2004; 42: 761–766.
- [5] M. Sevilla and a. B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon N. Y.*, 2009; 47(9): 2281–2289.
- [6] M.-M. Titirici and M. Antonietti. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, 2010; 39(1): 103–16.
- [7] M. Sevilla and A. B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry*, 2009; 15(16):4195–203.
- [8] H. Qiao, Z. Zheng, L. Zhang, and L. Xiao. SnO<sub>2</sub>@C core-shell spheres: synthesis, characterization, and performance in reversible Li-ion storage. *J. Mater. Sci.* 2008; 43(8): 2778–2784.
- [9] Y. Liu, C. Mi, L. Su, and X. Zhang, "Hydrothermal synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres as anode material for lithium-ion batteries," vol. 53, pp. 2507–2513, 2008.
- [10] Sun, X.; Li, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2004; 43(5): 597-601

Chem Int Ed Engl, 2004; 43(5): 597-601

- [11] Geus, JW. Jenneskens, LW. Shell decoration of hydrothermally obtained colloidal carbon spheres with base metal. *New J Chem*, 2015; 39: 6593-6601.
- [12] Q. Chen and Q. Wu. Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 2015; 283: 193–201.
- [13] X. Sun and Y. Li. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004; 43(5): 597–601.
- [14] H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liu, F. Jia, and L. Zhang. One-pot synthesis of CoO/C hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008, 185(1): 486–491.
- [15] Chen, Q.; Wu, Q., 2015, "Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution". *J Hazard Mater.*; 283, 193-201.
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and a. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 2005; 409(2): 47–99.
- [17] M. J. Sobkowicz, J. R. Dorgan, K. W. Gneshin, A. M. Herring, and J. T. McKinnon. Controlled dispersion of carbon nanospheres through surface functionalization. *Carbon N. Y.*, 2009; 47(3): 622–628.
- [18] H. Du, L. Jiao, Q. Wang, J. Yang, L. Guo, Y. Si, Y. Wang, and H. Yuan. Facile carbonaceous microsphere templated synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres and their electrochemical performance in supercapacitors. *Nano Res.*, 2012; 6(2): 87–98.
- [19] Acevedo S, Arevalo J, Plaza, E, Atencio, R, Le Parc, R. Síntesis y caracterización de esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmica de biomasa Síntesis y caracterización de esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmica de biomasa. *Ciencia*, 2015; 23:11-20.