

# 超声喷雾热解法制备 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 纳米球壳

王登志, 殷鹏飞, 王声乐

(东南大学 物理系, 江苏 南京 211189)

[摘要] 以  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 硫脲  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  为前驱物, 利用超声喷雾热解法在 300°C 玻璃衬底上制备了  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的纳米球壳. 运用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 对产物进行了物相和形貌分析, 结果表明: 产物为直径约 500 nm, 形状相似但不规则的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  球壳. 同时, 对其生长机理进行了初步研究.

[关键词]  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , 纳米球壳, 喷雾热解

[中图分类号] TB383 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2007)03-0052-04

## Hollow $\text{Co}_9\text{S}_8$ Nanoshells Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

Wang Dengzhi, Yin Pengfei, Wang Shengyue

(Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract**  $\text{Co}_9\text{S}_8$  hollow shells were successfully synthesized on glass substrates by ultrasonic spray method from cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) as the starting materials at 300°C. The as-prepared samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The results show that particle shells have similar morphology and the average diameter is about 500 nm. A possible growth mechanism was proposed.

**Key words**  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , nanoshells, ultrasonic spray pyrolysis

## 0 引言

近年来, 过渡金属硫化物由于其独特的光学和磁学性质, 引起了人们越来越多的关注. 特别是钴的硫化物, 钴的硫化物存在较多稳定的相, 如  $\text{CoS}$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8$  和  $\text{Co}_3\text{S}_4$ <sup>[1]</sup> 等, 而其中的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  由于其复杂的结构和特性<sup>[2]</sup> 及其作为磁性材料和氢化脱硫催化剂的应用<sup>[3,4]</sup>, 更是成为研究的热点.  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的制备通常采用固相反应法, 例如, 在石英管中, 按化学计量比混合固体的单质硫和单质钴, 在高温时可以合成  $\text{Co}_9\text{S}_8$  化合物<sup>[5,6]</sup>. 将钴的硫酸盐与氢气或硫化氢气体混合, 在 525°C 时反应也能够得到固体  $\text{Co}_9\text{S}_8$ <sup>[7]</sup>. 近几年已有文献报道水热法低温合成纳米  $\text{Co}_9\text{S}_8$  多晶<sup>[8,9]</sup>, 水热法制备的晶体具有结晶性好、质量优等特点<sup>[10]</sup>. 目前,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的多种形貌已经被合成<sup>[11]</sup>, 而其纳米球壳的制备却鲜见报道. 超声喷雾热解技术能够得到均匀和微米尺度的颗粒, 是一种简易的、低成本的通用技术. 本文利用超声喷雾得到的雾滴沉积在高温的玻璃衬底上合成了  $\text{Co}_9\text{S}_8$  球壳产物, 这种空心微球, 与其块状材料相比具有低密度、高比表面积、高的稳定性和表面渗透性的特点, 同时其空心部分可以容纳大量的客体分子或大尺寸客体, 从而产生一些奇特的基于微观“封装”“包裹”效应的性质, 使其在化学、生物技术、材料科学领域具有极其广泛的应用前景, 如用作微胶囊的缓释, 用于药物疏运、轻质填料、形状选择吸收剂和催化剂<sup>[12-14]</sup> 等. 而本文得到的是开口的空心纳米球壳, 更易于对客体的包裹和封装技术的应用, 具有一定的研究价值.

收稿日期: 2006-12-28

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2004076) 资助项目.

作者简介: 王登志 (1982-), 硕士研究生, 主要从事纳米材料制备及物性方面的学习与研究. E-mail: nanfeng1124@163.com

通讯联系人: 王声乐 (1964-), 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料物理与化学方面的教学与研究. E-mail: sywang@seu.edu.cn

## 1 实验

实验所用试剂均为分析纯, 使用前未做进一步处理. 将浓度分别为  $0.05 \text{ mol/L}$  的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.2 \text{ mol/L}$  的硫脲  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  在烧杯中混合在一起, 超声搅拌  $15 \text{ min}$ , 使之完全溶解, 然后注入超声雾化器中. 先通  $\text{Ar}$  气  $20 \text{ min}$  排除容器中空气进行保护, 同时打开加热装置对放在烧杯底的玻璃衬底进行加热. 当衬底温度达到  $300^\circ\text{C}$  时, 打开超声喷雾装置, 使雾气沉积在玻璃衬底上, 实验进行  $30 \text{ min}$ . 反应完毕后, 自然冷却至室温. 取出样品, 用 E600POL 型偏光显微镜进行初步观察可以看到玻璃衬底上一层灰黑的物质, 并有一定的光泽. 实验所用自制仪器如图 1 所示, 在一封口的烧杯底部依次放入玻璃衬底, 喷嘴在烧杯内左侧, 烧杯底部是加热装置, 可以提供精确的温度控制.

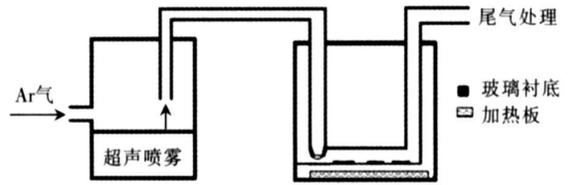


图 1 实验装置简易图

Fig.1 The schematic diagram of the experiment device

实验所用自制仪器如图 1 所示, 在一封口的烧杯底部依次放入玻璃衬底, 喷嘴在烧杯内左侧, 烧杯底部是加热装置, 可以提供精确的温度控制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 2 为得到的球壳产物的 XRD 图谱, 其衍射峰表明制备的为立方相的  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . 衍射峰从左到右对应 (311), (331), (422), (533) 晶面, 且基本无其他杂质峰的存在, 经计算产物的晶格常数 ( $a = 1.013 \text{ nm}$ ) 与文献报道的数据十分接近 ( $a = 0.9928 \text{ nm}$ , JCPDS 卡 No 73-1442), 但所得的峰并不十分尖锐, 强度也不大, 表明所制得样品结晶度不好, 所生长的晶粒比较小, 平均晶粒大小在  $6 \text{ nm}$  左右. 其生长机制和原理在结果与讨论中进行分析.

### 2.2 形貌和原理分析

图 3 是球壳产物的形貌 SEM 图和 TEM 图. 图 3 中的 a 图和 b 图是所得  $\text{Co}_9\text{S}_8$  球壳产物的形貌图, 由图可以明显的看出样品主要是由很多薄壁的球壳组成, 并有稍微的聚集现象, 由放大的图看出球壳的平均尺寸在  $500 \text{ nm}$ , 形状不规则. 此外还可以看到, 所有的球壳都出现了破裂的情况, 这与其形成过程的机理有关. 图 3 中的 c 图是距离喷嘴较远的位置得到的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  样品单个球的 TEM 图, 产物更倾向于实球结构, 可以看到其表面有缺陷, 在超声制备样品过程中, 样品仍然保持原有形貌而没有被破坏, 表明实球结构的小球拥有很好的结构稳定性.

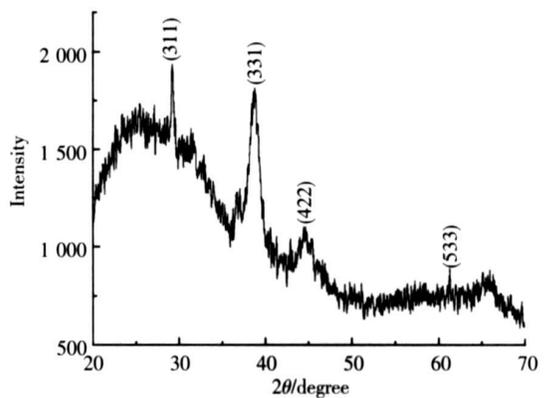
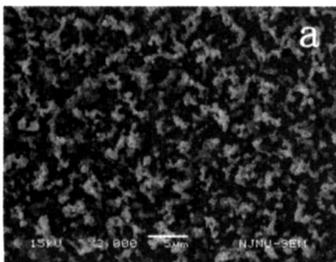
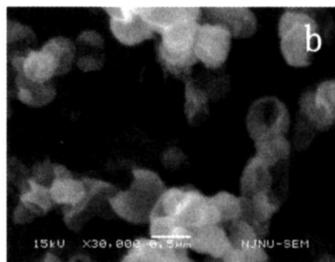


图 2  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米球壳样品的 XRD 图谱

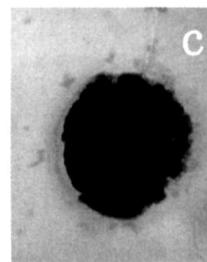
Fig.2 XRD pattern of as-prepared  $\text{Co}_9\text{S}_8$  samples



(a)  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米球壳样品的 SEM 图



(b) 球壳放大图



(c) 离喷嘴较远的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  实球结构 TEM 形貌图

图 3  $\text{Co}_9\text{S}_8$  球壳产物的形貌 SEM 图和 TEM 图

Fig.3 SEM and TEM images of  $\text{Co}_9\text{S}_8$  samples

实验中产物的生长过程是两种生长机制即表面反应和内部反应的共同过程, 衬底位置的不同造成了产物形貌的差别. 球壳样品离喷嘴比较近, 因为雾滴挥发比较快, 导致溶质快速沉淀在表面上, 反应进行的

不充分,这与电镜的观察是一致的,反应产物有部分未结晶的情况. 超声喷雾装置得到的尺寸在几微米的反应物雾滴,被 Ar 气带到反应室,根据尺寸的比较分析,反应首先在一个个的液滴表面开始反应形成一个以液滴为核心的球,随着反应在表面的进行,球表面开始增厚,并逐渐消耗掉液滴中的钴和硫离子,这时已经形成了钴的硫化物. 球内部的水汽分子以及硫脲的水解产生的 H<sub>2</sub>S 气体被束缚在球内部而形成较大的压力,由于温度很高,气体冲破球壳,因此观察到的球壳都是破裂的. 考虑到外部环境和温度不均匀,以及壳层的厚度薄,所以球壳看起来是不圆的. 图 4 是生成球壳和球的生长过程示意图.

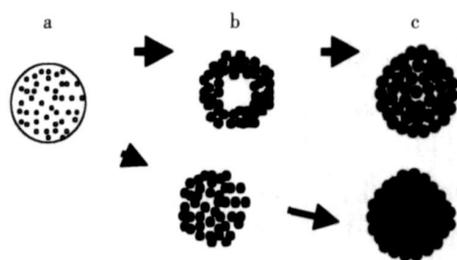


图 4 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 球壳和球的生长示意图

Fig.4 The schematic growth of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanoshells and spheres

而在离喷嘴较远的地方得到的样品倾向于实球结构,这是由于雾滴的速度很慢,在到达较远的玻璃衬底的过程中,会造成温度梯度的存在,因此反应有足够的时间而不会剧烈地产生大量气体,且表面的不致密使球的传热性很好,使内部发生同样的反应,直到反应进行完毕,形成实球形结构.

### 2.3 介电性质分析

纳米薄膜材料的介电性质受多种因素的影响,主要影响因素为薄膜化学成分、制备方法和薄膜的微结构等. 研究纳米薄膜的介电常数随频率的变化,可以深入了解材料的性质和极化机制. 图 5 中的 a 图是球壳薄膜的介电常数随频率变化的曲线. 薄膜的介电常数在低频范围较大,随频率的增加,急剧减小. 而在常规材料中,低频范围的介电常数的下降趋势远低于纳米材料. 在低频段,纳米薄膜材料的晶粒表面的各种缺陷引起了电荷在界面分布的变化,在电场作用下,正负电荷重新分布,形成电偶极子,产生界面极化. 因此在低频范围会有较大的介电常数. 按照介电理论,随着电场频率的增加,薄膜材料的各种极化逐渐跟不上外电场的变化,出现相位差,所以介电常数逐渐减小. 图 5 中的 b 图是介电损耗和频率的关系. 介电损耗随着频率的增加而减小并趋于零. 这是由介质的漏电流引起的. 在频率不太高时,介质的微弱电导产生的漏电流在损耗中占有主要地位,因此在低频范围,介电损耗随频率的增加急剧减小,在高频范围,介电损耗基本不变化. 由此可见,所得的材料具有较好的介电稳定性,可以用于电容材料.

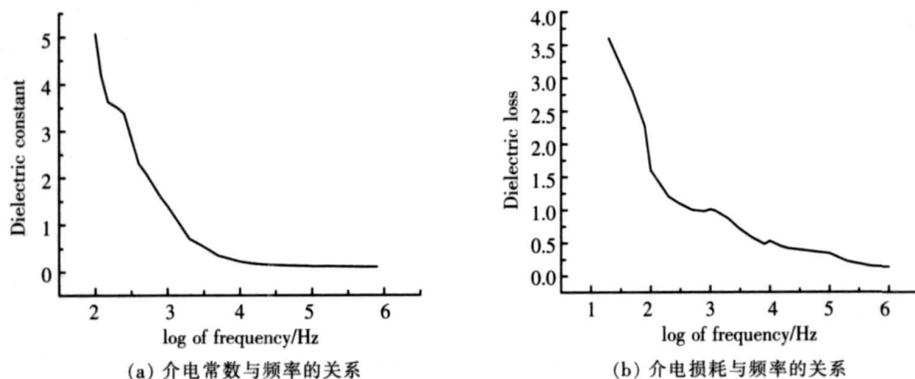


图 5 介电常数、介电损耗与频率的关系图  
Fig.5 Frequency-dependent diagrams of dielectric constant and dielectric loss

## 3 结论

实验运用超声喷雾法,以  $C_6Cl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $CS(NH_2)_2$  为前驱物,在 300°C 玻璃衬底上反应 30 min 合成了 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的纳米球壳和实球结构. XRD 和 TEM 结果表明,产物为立方相的 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. 通过机理分析表明:在反应过程中,过量的硫脲、合适的温度及衬底与喷口的距离对纳米球壳的生长起到了重要作用.

## [参考文献] (References)

- [1] Wolf A, Dwight K. Solid State Chemistry[M]. New York: Chapman & Hall Inc, 1993
- [2] Breen M L, Dinsmore A D, Pink R H, et al. Sonochemically produced ZnS-coated polystyrene core-shell particles for use in photonic crystals [J]. Langmuir, 2001, 17: 903-907
- [3] Dai Z, Dahne L, Mohwald H, et al. Novel capsules with high stability and controlled permeability by hierarchical templating [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(21): 4019-4023
- [4] Causo F, Causo R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating [J]. Science, 1998, 282(5367): 1111-1114
- [5] Schneemeyer L E, Sienko M. Crystal data for intercalated transition metal dichalcogenides [J]. J Inorg Chem, 1980, 19: 789
- [6] Zhan J H, Yang X G, Xie Y, et al. Hydrazine controlled hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{S}_8$  from a homogeneous solution [J]. J Mater Res, 1999, 14: 4418
- [7] Pasquarello D M, Kershaw R, Passaretti J D, et al. Low-temperature synthesis and properties of cobalt sulfide ( $\text{Co}_3\text{S}_8$ ), nickel sulfide ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), and iron sulfide ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) [J]. J Inorg Chem, 1984, 23: 872
- [8] Zhan J H, Xie Y, Yang X G, et al. Hydrazine-assisted low-temperature hydrothermal preparation of nanocrystalline jaspurite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146: 36
- [9] Qian X F, Zhang X M, Wang C, et al. The preparation and phase transformation of nanocrystalline cobalt sulfides via a toluene thermal process [J]. Inorg Chem, 1999, 38: 2621
- [10] 张元广, 郭范, 万松明, 等. 水热法合成六角片状  $\text{Co}_3\text{S}_8$  晶体 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(6): 927-929  
Zhang Yuan Guang, Guo Fan, Wan Songming, et al. Hydrothermal controlled synthesis of hexagonal  $\text{Co}_3\text{S}_8$  single crystal flake [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(6): 927-929 (in Chinese)
- [11] 殷鹏飞, 王声乐. 大尺度  $\text{Co}_3\text{S}_8$  纳米线超声喷雾热解制备 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2006, 6(4): 50-52  
Yin Pengfei, Wang Shengyue. Synthesis of the wide  $\text{Co}_3\text{S}_8$  nanowires [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2006, 6(4): 50-52 (in Chinese)
- [12] Breen M L, Dinsmore A D, Pink R H, et al. Sonochemically produced ZnS-coated polystyrene core-shell particles for use in photonic crystals [J]. Langmuir, 2001, 17: 903-907
- [13] Dai Z, Dahne L, Mohwald H, et al. Novel capsules with high stability and controlled permeability hierarchical templating [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(21): 4019-4023
- [14] Causo F, Causo R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating [J]. Science, 1998, 282(5367): 1111-1114

[责任编辑: 严海琳]