

# 大尺度 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 纳米线超声喷雾热解制备

殷鹏飞, 王声乐

(东南大学 物理系, 江苏 南京 210096)

[摘要] 以  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  为先驱物, 运用超声喷雾热解法在  $300^\circ\text{C}$  的玻璃衬底上成功地制备了  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线, 所得  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线的直径约为  $500\text{ nm}$ . 利用 X 射线衍射 (XRD)、光学显微镜分别对产物的物相和形貌进行了表征, 同时讨论了产生大尺度纳米线的软模板机理.

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

[中图分类号] TB383 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2006)04-0050-03

## Synthesis of the Wide $\text{Co}_9\text{S}_8$ Nanowires

Y N Pengfei, WANG Shengyue

(Department of Physics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract**  $\text{Co}_9\text{S}_8$  nanowires were synthesized using cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) as the starting materials with the spray pyrolysis method on glass substrate at  $300^\circ\text{C}$  with the diameter of about  $500\text{ nm}$ . The  $\text{Co}_9\text{S}_8$  samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and optical microscope respectively, and a soft template principle was discussed for the formation of the wide  $\text{Co}_9\text{S}_8$  nanowires.

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

## 0 引言

钴的硫化物存在较多相, 例如:  $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CoS}_2$  和  $\text{Co}_9\text{S}_8$ <sup>[1]</sup>等. 其中,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  由于其复杂的结构和优异特性而倍受关注<sup>[2]</sup>, 例如, 它可以作为重要的氢化脱硫催化剂和磁性材料<sup>[3, 4]</sup>. 到目前为止,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的多种形貌已经被合成, 如: 利用固-固相反应<sup>[5]</sup>和固-液相反应<sup>[6]</sup>生成块状结构的  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , 利用水热法合成纳米晶和海胆状结构的  $\text{Co}_9\text{S}_8$ <sup>[7-8]</sup>等. 由于其结构本身不倾向于成线, 因此, 目前尚未见到有关  $\text{Co}_9\text{S}_8$  一维纳米结构制备的报道. 一维纳米结构磁性半导体因其新异的物理特性在高密度磁存储器件、磁性传感器、存储器单元、光发射二极管等其他方面有潜在的应用价值, 成为纳米结构材料制备的热点. 喷雾热解技术是一种简易的、低成本的通用技术, 有很大的潜在实验室制备和产业化开发应用价值. 由于所产生的雾滴通常在亚微米尺度, 故利用超声喷雾热解方法不容易制备大尺度纳米线<sup>[9-11]</sup>. 作者利用硫脲微滴在喷雾中所构成的线状结构为模板, 在玻璃衬底上利用喷雾热解法制备了大尺度  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的纳米线, 并对产生机理进行了讨论.

## 1 实验

实验所用试剂均为分析纯. 分别配制  $0.05\text{ mol/L}$  的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.2\text{ mol/L}$  的  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  水溶液, 并按 1:1 比例混合, 利用超声加速溶质的完全溶解; 将清洗好的玻璃片放入管式炉中, 并在氩气保护下升

收稿日期: 2005-05-02

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2004076).

作者简介: 殷鹏飞 (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: chinese1002\_students@sina.com

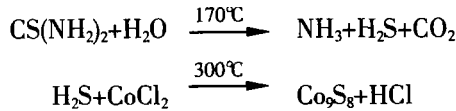
通讯联系人: 王声乐 (1964-), 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料物理与化学方面的教学与研究. E-mail: sywang@seu.edu.cn

温到  $300^\circ\text{C}$ ; 将超声所产生的雾气通过载气(氩气)喷到热衬底上, 喷雾时间为 30 min, 最后, 自然冷却到室温. 利用 E600POL 型偏光显微镜对样品 A 的形貌进行观察, 用日本理学 D/max- $\text{cC}$  型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

所制备的薄膜样品为黑灰色, 具有较好的光泽. 图 1 为所制备纳米线样品的 XRD 谱图, 与  $\text{Co}_9\text{S}_8$  的 X-Ray 粉末衍射卡 (PCPDF 卡, No. 73-1442) 相对比, 所制备的样品为  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (面心立方, 晶格常数  $a = 0.9932\text{ nm}$ ), 反应过程如下<sup>[11]</sup>:



$\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线晶格常数的计算值为  $a = 0.9932\text{ nm}$ , 与 PCPDF 卡 (No. 73-1442) 报道的  $a = 0.9928\text{ nm}$  值基本一致. 另外, 如图 1 所示, 强而尖锐的 (311) 衍射峰表明所制备的纳米线具有明显取向生长. 其中少量杂质峰, 主要来自钴的少量氧化物.

### 2.2 形貌分析

图 2 为偏光显微镜观察到的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线. 显示纳米线的长度在几十到几百微米, 直径比较均一约为  $500\text{ nm}$ , 长径比约为 200:1; 在样品雾气流的两边观察到了弯曲纳米线 (如图 2C 所示). 硫脲与纳米线的生成有重要关系, 表现在两种先驱物的比例关系. 两者物质的量浓度比小

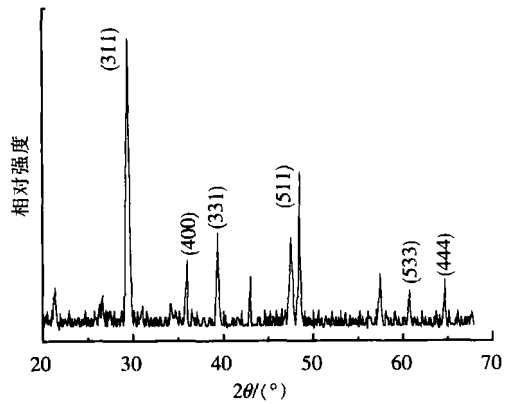
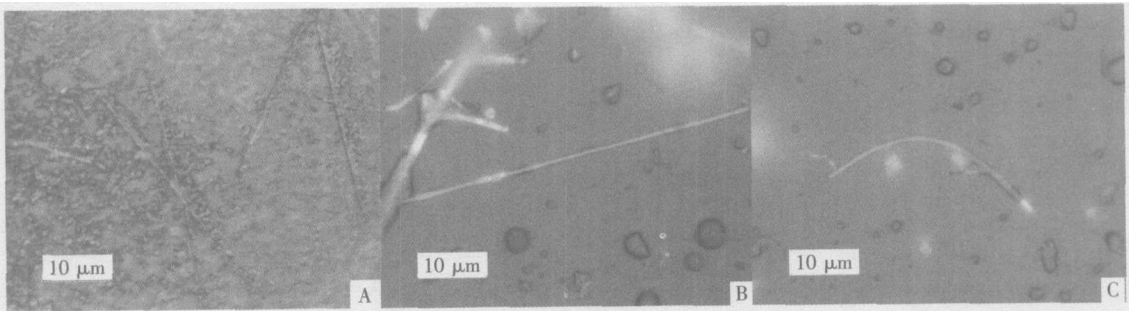


图 1  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线样品的 XRD 谱图



A: 薄膜表面

B: 大尺度单根纳米线

C: 弯曲纳米线

图 2  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线结构的薄膜形貌

于一定比例, 即溶液中硫脲的含量相对较低时, 观察到比较均匀的颗粒; 溶液中硫脲含量相对较高时, 观察到纳米线. 其可能机理如下: 反应过程中, 硫脲不仅提供硫源, 其本身性质起到软模板作用, 硫脲在反应的同时, 溶液中部分过剩硫脲在喷雾过程中由于溶剂蒸发结晶使部分混合液被限制在一针状区域, 区域间相互连接从而间接诱导了纳米线的生成. 图 3 为  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线形成可能机理的示意过程. 雾气流的两边观察到了弯曲纳米线, 可能是由于雾滴轨迹的弯曲或雾气流的发散, 导致所产生的硫脲软模板的弯曲, 因而反应产生的纳米线也是弯曲的.

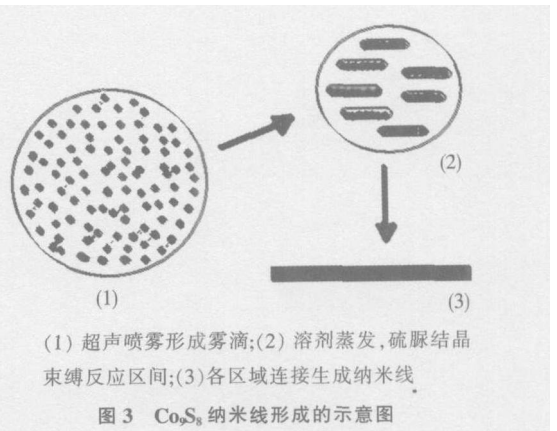


图 3  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线形成的示意图

### 3 结 论

以  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  为先驱物, 运用超声喷雾热解法在玻璃衬底上成功地制备了直径约 500 nm 的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  纳米线. 初步的机理分析表明, 在反应过程中, 硫脲对纳米线的生长有重要作用, 即过量的硫脲在纳米线的生长过程中起到了软模板的作用. 对所制备的大尺度纳米线的结构与制备工艺间的关系, 尚需要进一步的研究.

### [参考文献] (References)

- [1] WOLD A, DWIGHT K. Solid State Chemistry[M]. New York: Chapman & Hall Inc, 1993.
- [2] CHAUKE H R, NGUYEN-MANH D, NGOEPE P E, et al. Electronic structure and stability of the pentlandites  $\text{Co}_9\text{S}_8$  and  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$  [J]. Phys Rev B, 2002, 66(15): 155 105(5).
- [3] GOR B, PAVEL A, MICHEL D. Preparation of highly dispersed pentlandites  $(\text{M}, \text{M}')_9\text{S}_8$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) and their catalytic properties in hydrodesulfurization [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(23): 7 709–7 715.
- [4] YAMADA H, TERAOKA K, AOKI M. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{CoS}_2$  [J]. J Magn Magn Mater, 1998, 177–181(Part1): 607–608.
- [5] SCHNEEMEYER L F, SIENKO M J. Crystal data for mixed-anion molybdenum dichalcogenides [J]. Inorg Chem, 1980, 19(3): 789–791.
- [6] PASQUARIELLO D M, KERSHAW R, PASSARETTI J D, et al. Low-temperature synthesis and properties of  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , and  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  [J]. Inorg Chem, 1984, 23(7): 872–874.
- [7] 张元广, 郭范, 万松明, 等. 水热法合成六角片状  $\text{Co}_9\text{S}_8$  晶体 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(6): 927–929.  
ZHANG Yuanguang, GUO Fan, WAN Songming, et al. Hydrothermal-controlled synthesis of hexagonal  $\text{Co}_9\text{S}_8$  single crystal flake [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(6): 927–929. (in Chinese)
- [8] LIU X H. Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallites [J]. Mater Sci Eng B, 2005, 119(1–3): 19–24.
- [9] WANG S Y, WANG W, LIU Z H. Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x = 1/2$ ) thin films [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 103(2): 184–188.
- [10] WANG W, WANG S Y, LIU M. Preparation of  $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$  films by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Mater Chem Phys, 2005, 94(2–3): 182–184.
- [11] WANG W, WANG S Y, LIU M. Growth of rod-like crystal BSI films by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Mater Res Bull, 2005, 40(10): 1 781–1 786.

[责任编辑: 严海琳]