

大尺度 NiS_2 纳米线的超声喷雾热解制备

申秋芳, 周晓锋, 王声乐

(东南大学 物理系, 江苏 南京 211189)

[摘要] 以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲为前驱液, 在 350 °C 的玻璃衬底上, 通过超声喷雾热解技术与软模板相结合, 成功地制备了产率较高的二硫化镍大尺度纳米线. 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、偏光显微镜分别对产物的物相和形貌进行了表征. 结果表明: 所制备的 NiS_2 纳米线沿 (200) 晶面具有明显的取向生长, 长径比约为 25:1 并对其生长机理做了初步的探讨.

[关键词] NiS_2 纳米线, 超声喷雾热解法, 软模板

[中图分类号] TB383 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2008)02-0059-03

Synthesis of Large-scale NiS_2 Nanowires by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

Shen Qiufang Zhou Xiaofeng Wang Shengyue

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

Abstract Large-scale nanowires of NiS_2 were synthesized using $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) as reactant by an ultrasonic spray pyrolysis technique combining with soft-template on glass substrate at 350 °C. The prepared samples were characterized by using XRD, TEM and optical microscope. The results show that these large-scale nanowires were NiS_2 nanowires with (200) preferential growth and diameter and length ratio of 25:1. Its growth mechanism was preliminarily discussed as well.

Key words NiS_2 nanowires, ultrasonic spray pyrolysis, soft-template

过渡金属硫族化合物 MX_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 等) 具有独特的电子结构、分子结构, 其电学、磁学等物理性质具有许多潜在的应用前景. 由于其组成、结构的特殊性而具有的优异光、电、磁、润滑和催化等性能^[1,2], 已成为目前材料科学研究的热点, 引起越来越多的关注. 过渡金属硫化物的合成通常采用高温气相或者高温固相合成^[3]、离子交换反应合成^[4]、有机物热分解反应^[5]等方法, 近年来又发展了一些新的方法, 如 辐射法^[6]、乳液法^[7]、溶剂热合成法^[8,9]等. 目前, 有关硫化物一维纳米结构制备的报道并不多^[10]. 本文介绍了利用传统的超声喷雾技术, 通过控制雾滴的连接方式和类似软模板的方式, 制备出产率较高的硫化镍大尺度纳米线.

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 试剂均为分析纯. 产物的物相通过 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 USA SHIMADZU XD-3A) 进行分析, 采用高强度 $\text{Cu K}\alpha$ 线 ($\lambda = 1.5418 \times 10^{-10} \text{ m}$); 样品形貌通过偏光显微镜 (型号为 E600POL) 分析; 选区电子衍射 (SAED) 通过透射电子显微镜 (TEM, 型号为 JEM 2000EX) 进行测量, 加速电压为 120 kV.

1.2 实验过程

配制物质的量之比为 1:5 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 混合溶液, 将清洗好的玻璃片放入管式炉中,

收稿日期: 2008-02-19

基金项目: 江苏省普通高校研究生科研创新计划 (CX07B_032Z) 资助项目.

通讯联系人: 王声乐, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米材料物理与化学. E-mail: sywang@seu.edu.cn

并在氩气保护下升温到 350 ,实验装置如图 1 所示. 打开超声喷雾器, 通过调节功率的大小和氮气的流速使雾气缓慢流入炉中, 喷雾的时间为 30m in, 自然冷却到室温, 即可得到样品.

2 结果与讨论

2 1 XRD 分析

图 2 为制备的 N i S₂ 样品的 XRD 图谱. 通过对最强衍射峰的分析, 计算得到其晶格常数: $a = 5.623 \times 10^{-10} \text{ m}$, 与 ICSD 卡的报道 (No 766 84 $a = 5.687 \times 10^{-10} \text{ m}$) 是接近的, 产物为 N i S₂. 由图 2 可以看出, N i S₂ 的 (200) 衍射峰强而尖锐, 表明所制备的 N i S₂ 具有明显的取向生长. 其中有杂质馒头峰, 主要来自于衬底玻璃.

2 2 形貌分析

图 3 为偏光显微镜观察到 N i S₂ 的纳米线. 由图 3 可知 N i S₂ 的纳米线具有较大的长径比, 长度在几十个微米, 直径约为 100~ 500 nm.

由于 N i S₂ 纳米线的尺寸较大, 无法直接进行选区电子衍射. 为进一步研究 N i S₂ 纳米线的晶体特征, 首先利用大功率超声装置对样品进行破碎处理, 然后对其大量碎

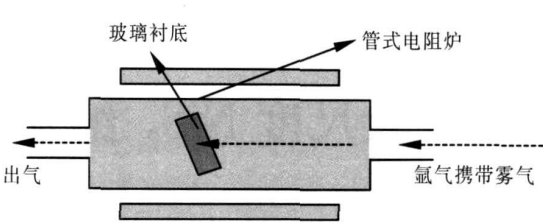


图 1 实验装置示意图

Fig.1 The schematic diagram of the experiment device

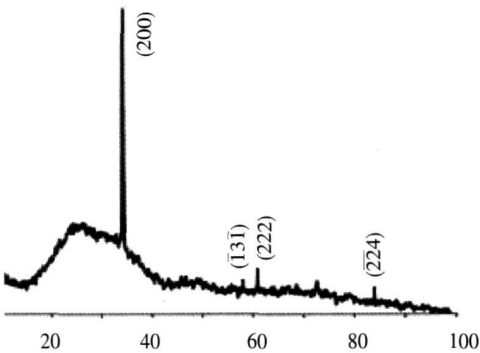


图 2 产物 NiS₂ 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of as-prepared NiS₂ samples

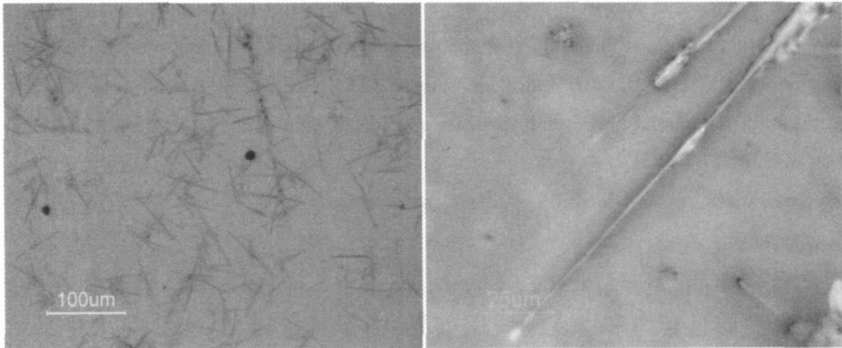


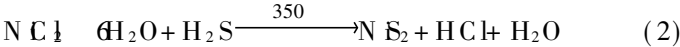
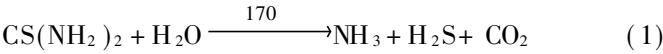
图 3 NiS₂ 纳米线的形貌

Fig.3 Images of NiS₂ samples

片进行电子衍射, 如图 4 中插入图所示. 从图 4 中可以看出, 样品碎片具有较清晰的衍射花样, 这表明用超声喷雾法制备的大尺度 N i S₂ 纳米线结晶性良好.

2 3 形成机理

以硫脲为硫源, 将 CS(NH₂)₂ 和 N C l₃ · 6H₂O 的混合溶液首先进行雾化, 形成亚微米尺度的雾气, 然后使其在 350 及氩气保护的环境中反应 30m in, 得到纯度较高的 N i S₂ 的纳米线 (如图 3 所示). N i S₂ 纳米晶的反应方程式表示如下:



N i S₂ 纳米线生长过程如下: 前驱溶液经过超声雾化后, 产生的雾滴被氩气携带进入管式炉, 硫脲除提供硫源外还起到软模板的作用, 如图 5 所示. 硫脲在反应分解并释放 H₂S 气体的同时, 前驱液的亚微米雾滴会在喷雾过程中在玻璃衬底上沿着喷雾的方向形成雾滴串 (如

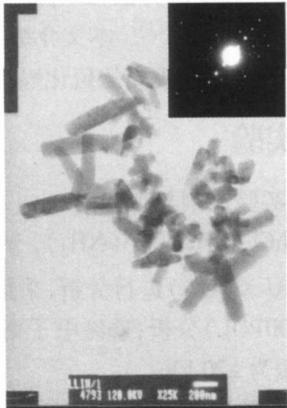


图 4 TEM 形貌和电子衍射图

Fig.4 TEM and SAED images of NiS₂ samples

图 6 所示), 甚至进而形成线形溶液; 随着溶剂的不断分解和硫脲的分解, 在这样的线形溶液的表面上就不断发生如方程 (2) 的反应, 最后反应层不断聚集生长, 溶剂蒸发和反应结晶等都被限制在一线形区域, 形成亚微米直径尺度的纳米线。

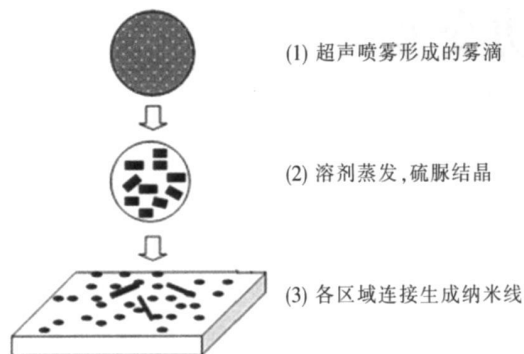


图 5 NiS_2 纳米线形成的示意图

Fig.5 The schematic growth of NiS_2 nanowires

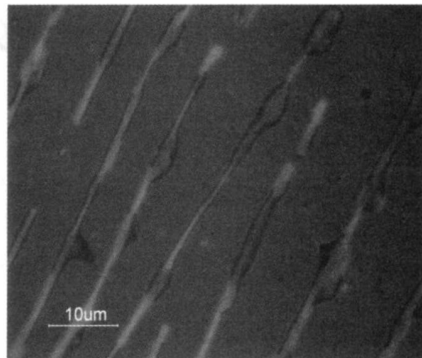


图 6 反应过程中的雾滴串

Fig.6 Wirelike Fogdrop in reaction process

3 结论

以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲为先驱物, 运用超声喷雾热解法在 350 °C 条件下在玻璃衬底上成功地制备了产率较高的二硫化镍大尺度纳米线, 并初步分析了其可能形成机理。结果表明, 在反应的过程中, 硫脲的软模板作用对二硫化镍大尺度纳米线的生长有着重要的作用。

[参考文献] (References)

- [1] Liu X H. Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines [J]. Mater Sci Eng B, 2005, 119: 19-24
- [2] Ouyang T, Loh K P, Zhang H, et al. A surface chemistry route to molybdenum sulfide and germanide films using the single source precursor tetrakis (diethylamino) dithiocarbamate molybdate () [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 17 537-17 545
- [3] Kaito C, Saito Y, Fujita K. Studies on the structure and morphology of ultrafine particles of metallic sulfides [J]. J Crystal Growth, 1989, 94: 9671.
- [4] Shu Lei, Yu Shuhong, Qian Yitai. Synthesis of metal sulfide semiconductor nanoparticles [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 15(1): 1-7
- [5] Vema A K, Rauchfuss T B, Wilson S R. Donor solvent mediated reactions of elemental zinc and sulfur sans explosion [J]. Inorg Chem, 1995, 34: 3072
- [6] 卞国柱, 殷亚东, 伏义路, 等. 辐照法制硫化镍纳米非晶及其晶化 [J]. 物理化学学报, 2000, 16(1): 55-59.
Bian Gouzhu, Yin Yadong, Fu Yili, et al. Preparation and crystallization of nanosized amorphous nickel sulfide by using γ -irradiation [J]. ACTA Physico-Chimica Sinica, 2000, 16(1): 55-59. (in Chinese)
- [7] 陈德良, 高濂. 水热微乳液法制备低维硫化镍纳米晶 [J]. 高等化学学报, 2004, 25(8): 407-412
Chen Deliang, Gao Lian. Preparation of low-dimensional nickel sulfide nanocrystals via microemulsion-assisted hydrothermal method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(8): 407-412 (in Chinese)
- [8] Qiang Xuefeng, Li Yadong, Xie Yi, et al. The synthesis and morphological control of nanocrystalline pyrite nickel disulfide and cobalt disulfide [J]. Material Chemistry and Physics, 2000, 66: 97-99
- [9] Gao Feng, Lu Qingyi, Xie Songhai, et al. A simple route for the synthesis of multi-walled CdS nanorod based material [J]. Advanced Materials, 2002, 24(4): 537-540
- [10] 殷鹏飞, 王声乐. 大尺度 Co_9S_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 wire Co_9S_8 nanowires [J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2006, 6(4): 50-52 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]