

外磁场诱导下的硫化钴晶相转变

王 巍¹, 王声乐², 王登志²

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210046)

(2. 东南大学物理系, 江苏 南京 210096)

[摘要] 利用磁场诱导生长技术,成功地控制了 Co_9S_8 晶体向 Co_3S_4 晶体的晶相过渡生长.通过对晶体产物的 XRD, SEM 和 TEM 分析,证实了这种磁场诱导下的晶相结构转变.研究结果表明,通过设计在完全相同的化学反应条件下施加不同磁场,证明外磁场是该晶相相变的唯一诱导因素.并对诱导相变的机理进行了解释.该成果有望为过渡金属硫化物的低温生长提供新技术.

[关键词] 硫化钴 相变 磁场诱导 晶体生长

[中图分类号] TG174, TB383 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0034-05

Magnetic Field Induced Phase Transition of Crystalline Cobalt Sulfides

Wang Wei¹, Wang Shengyue², Wang Dengzhi²

(1. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

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

Abstract: Applied magnetic-field was proved to be an effective approach for inducing crystal phase transition from Co_9S_8 to Co_3S_4 . XRD, SEM and TEM were employed to identify the crystal phase transitions between the samples as-prepared. The growth and magnetic-field-induced mechanism was proposed and validated by synthesizing cobalt sulfide under an identical chemical reaction condition except for the intensity of applied magnetic field. This technique is hopeful for realizing crystal phase transformation at a lower temperature in the transition-metal sulfide system.

Key words: cobalt sulfide, phase transition, magnetic-field-induced, crystal growth

由于具有多样性的化学结构和晶相结构组成,过渡金属硫化物通常会具有许多优异的半导体物理特性.钴的硫化物存在较多稳定的相,如 CoS 、 CoS_2 、 Co_9S_8 和 Co_3S_4 等,而其中的 Co_9S_8 是重要的磁性材料和氢化脱硫催化剂^[1, 2]. Co_3S_4 是具有尖晶石型结构的化合物,可用作高温耐火材料和电子陶瓷材料^[3]. 因而,有关过渡金属硫属化合物的合成、物性和应用研究成为热点,例如 CoS_2 , Co_3S_4 , Co_9S_8 等^[4-6]. 至今为止,有关过渡金属硫化物的制备技术,主要依赖于对化学反应条件的控制,例如对反应温度的控制^[7-10]. 但是,如果通过晶相转变的方式来获得更多多样性的硫属化合物,一般需要很高的温度.为了实现这类半导体材料的更广泛的工业应用,就需要研究其低温生长技术.为此,近年来,除了 X 射线^[10] 和电场^[11] 诱导技术外,人们发现磁场辅助化学反应技术也有望成为改变或控制晶体结构和形貌的最有效途径^[12]. 例如,已有报道提出外磁场能够显著影响磁性材料的生长过程^[13, 14]. 因此,与热能、电能的作用原理相似,由外磁场提供的磁能主要影响磁性半导体材料在化学反应中的生长速率^[15, 16],晶体取向生长方式^[17],相貌和晶相结构等^[18]. 最近的研究还发现,借助外磁场的诱导,不仅可以在碳团簇生长过程中控制 C_{60} 和 C_{70} 的成份比例^[19],甚至能够加速顺磁性离子在液相中的扩散速度^[15-18],例如 OH^- , Fe^{3+} , Fe^{2+} 以及顺磁性气体 O_2 .

为了实现硫属半导体材料的低温生长,以扩大硫属半导体的应用范围,本文通过设计磁场辅助化学反应装置,以证明外磁场对硫属半导体在半导体晶相转变的特定作用.即在完全相同的化学反应条件下施加

收稿日期: 2011-05-20.

基金项目:国家自然科学基金(50572016).

通讯联系人:王 巍,副教授,研究方向:纳米材料制备. E-mail: wangwei1@njnu.edu.cn

不同的磁场在 Co_9S_8 的反应生长中,实现由 Co_9S_8 晶体向 Co_3S_4 晶体的结构转变.这种转变,对实现硫属化合物的低温生长具有重要的应用前景.

1 实验

为了确证诱导磁场对硫属化合物生长中相变的惟一作用机制,所设计的磁场诱导装置见图 1(A).为了提供完全相同的化学反应条件,我们将标号为 1 2 3 的普通玻璃片分别放置到磁钢特定位置的表面,如图 1(B)所示.经测试,磁钢上位置 1 2 3 处玻璃片上表面处的磁感应强度分别为 0T,0.2T 和 0.4T.

反应前驱液的配制方法如下:首先,将 0.05 mol/L 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 mol/L 的 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (thiourea) 分别溶解到乙醇中,然后,适当搅拌并混合在一起,以备雾化为亚微米的反应雾滴.向反应室内通入 Ar 约 20 min 以排除 O_2 ,同时,通过电加热板将玻璃片加热到反应所需的温度.当玻璃片温度上升到 170°C 时,以 Ar 为载气,将含有雾化器产生的亚微米雾滴导入反应室.雾滴进入反应室并落到热的玻璃片表面时,雾滴中的硫脲首先发生热分解反应,产生 H_2S 气体,并与雾滴中的 CoCl_2 反应生成 Co_9S_8 .在一定强度的外磁场的诱导下, Co_9S_8 与 H_2S 继续反应生成 Co_3S_4 .这里,使用循环冷水以避免磁钢退磁.反应剩余气体被从反应室的出口排出,并经过简易的吸收装置吸收.衬底为普通载玻片,反应液的雾化使用家用雾化加湿器改装^[20].

分别用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, D/max2500VL/PC, XRD) 和扫描电子显微镜(JSM-5610LV-VANTAGE scanning electron microscopy, SEM), 投射电子显微镜(transmission electron microscopy, JEM-2000EX, TEM) 进行产物晶体的晶相结构测试和晶体形貌的观测.

2 结果与讨论

图 2 为分别在 0T, 0.2T 和 0.4T 的磁感应强度下所制备的 3 个典型样品的 XRD 谱图.对照粉末样品的 JCPDS 卡可知, 1[#], 2[#] 和 3[#] 样品的晶相结构分别为 Co_9S_8 (JCPDS: No. 73-1442, $a = 0.9928 \text{ nm}$; calculated: $a = 1.013 \text{ nm}$), Co_9S_8 和 Co_3S_4 的混合相, 以及 Co_3S_4 (JCPDS No. 74-0138, $a = 0.9382 \text{ nm}$; calculated: $a = 0.9338 \text{ nm}$). 实验发现, 当磁感应强度提高到 0.2T 时, 除了 Co_9S_8 晶体外, 将产生新相 Co_3S_4 . 而且, 当磁感应强度增强到 0.4T 时, 所制备的样品中将仅有 Co_3S_4 相存在. 这里, 由于除了磁场的强度不同外, 这 3 个样品生长的化学反应环境或条件均完全一致, 因此, 磁场的存在和强度的提高是 Co_9S_8 向 Co_3S_4 转化的惟一因素.

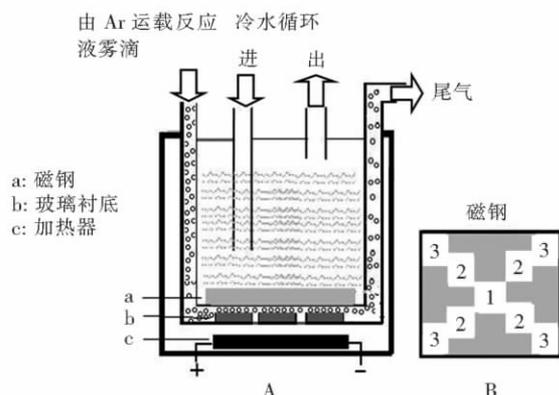


图 1 (A)自制的磁场诱导下的喷雾热解反应生长装置示意图;(B)玻璃片载体在磁钢表面的位置分布

Fig.1 (A) Schematic illustration of the magnetic-field-induced device. (B) Distribution of glass slices on surface of Alnico

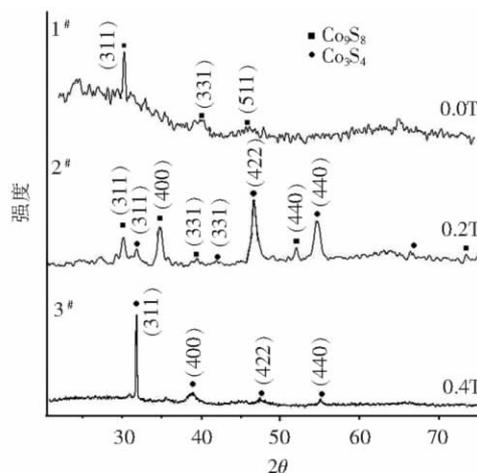
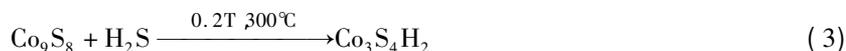
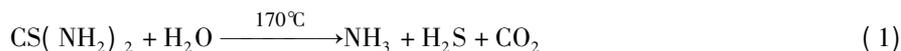


图 2 外磁场强度分别为 0T (1[#]), 0.2T (2[#]) 和 0.4T (3[#]) 下生长样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the as-prepared samples prepared under the external magnetic-field intensities of 0T (1[#]), 0.2T (2[#]) and 0.4T (3[#]) respectively

除了提高反应温度^[4,5]、增加反应中硫的浓度^[6,7]外,增强 Co_9S_8 的反应活性也是制备高硫含量的

Co₃S₄ 相的有效途径之一^[9]. 已有研究表明,与热能相似,磁能作为化学反应的活化能时同样具有很强的活化反应能力^[21]. 这种磁化学作用机理主要是通过控制电子自旋与核自旋,引起化学键的松弛,进而减弱分子或晶体中的原子间力或离子键合力. 化学键的断裂将有助于形成新的化学键合,即形成新的化合物^[22,23]. 这里,由于具有相同的化学反应环境,以及由雾滴分解并在磁钢表面产生的 H₂S 浓度也是相同的,显然外磁场在诱导 Co₉S₈ 相转化成 Co₃S₄ 相生长中起到了非常关键的作用. 这个反应的过程可表示如下:



虽然在 Co₉S₈ 的生长过程中,由 Co₉S₈ 相转化为 Co₃S₄ 晶相的生长过程可能比较复杂,而且磁场的诱导作用至今也难以被直接观察到. 但是,根据已有的磁化学理论,在反应中,外磁场使液体中的 H₂S 激发了一个很高的活化能,导致液滴表面形成了一个很强的反应活化区域. 这个反应活化能可以加速 H₂S 在晶体 Co₉S₈ 中的扩散,通过加速 H₂S 与 Co₉S₈ 的反应,进而在较低的温度下(例如:300℃)诱导了高硫的 Co₃S₄ 晶核的生成. 这里 0.2 T 的外磁场可能是磁诱导 Co₉S₈ 相转化为 Co₃S₄ 相的临界值,或接近了产生足够反应活化能的临界磁场值.

通过对所制备样品的 SEM 和 TEM 测试分析,也证实了外磁场对产品的形貌的诱导转化作用. 如图 3 所示,当没有外磁场作用或外磁场强度为零时,样品薄膜主要由平均直径为 6nm(通过 Scherrer's 公式对 1[#]样品的 XRD 的 (311) 峰进行计算)的球状颗粒组成(图 3a). 这些颗粒实际为具有一定厚度的球壳,通过对球壳进行选区电子衍射(Selected area electron diffraction SAED)显示,这些球壳为多晶体球壳,即由纳米级的微晶体组成. 由于球壳具有较微弱的磁性,我们还可以观测到一些成对的破损球壳相互“口对口”方式相吸附(图 3b). 另外,借助 TEM,我们也观测到了许多固态或实心的球体颗粒,见图 3c. 由于具有很厚的深度,电子束无法穿透,因此,无法看到内部的形貌. 如果外磁场的强度低于 0.2T,样品中将有至少两种晶体的粒子形成,例如:球壳和固体球或厚的球壳(图 3d). 然而,当外磁场的强度提高到 0.4T,则样品主要有棒状纳米晶构成,如图 3e 所示. 这些微棒状颗粒趋向于以层状方式排列,并聚集成一个较大的球体颗粒. 通过 SAED 分析可知,这些微小的纳米棒均为单晶体,并具有显著的趋向生长.

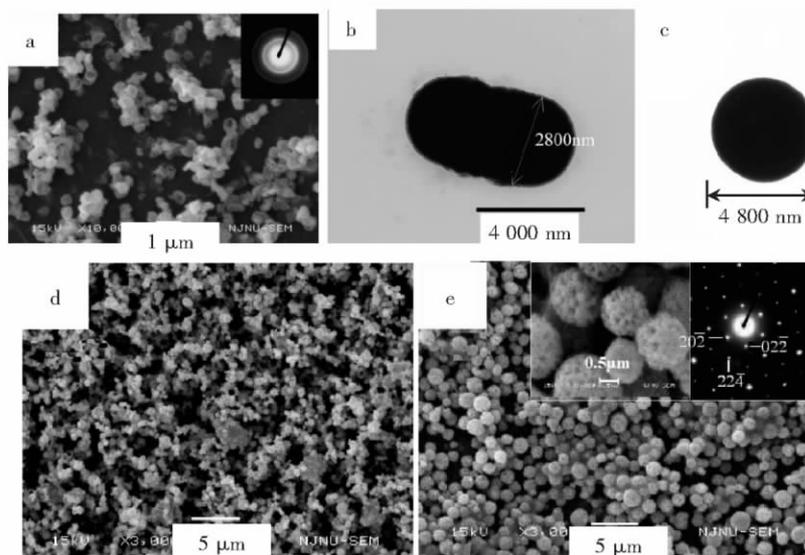


图 3 (a) Co₉S₈ 球壳状颗粒形貌的 SEM 图片; (b) and (c) 两个典型的 Co₉S₈ 破裂球壳以及实心球体(0T)的 TEM 图片; (d) 由 Co₉S₈ 和 Co₃S₄ 混合晶体颗粒组成的典型样品薄膜的 SEM 形貌图片,磁场强度为 0~0.2T; (e) 由单一 Co₃S₄ 晶体颗粒组成的薄膜样品的 SEM 形貌图片,磁场强度为 0.4T

Fig.3 (a) SEM image of Co₉S₈ ball-shells; (b) and (c) TEM images of two broken spherical shells and a solid sphere of Co₉S₈ prepared under a 0T magnetic field by a spray pyrolysis method, respectively; (d) SEM images of samples composed of mixture of Co₉S₈ and Co₃S₄ crystal prepared under 0~0.2T; (e) SEM images of samples composed of Co₃S₄ crystal only prepared under a 0.4T magnetic field

磁场对这种产物颗粒形态的诱导作用可以推测如下,见图4:首先,随着环境温度的升高,雾滴的表面开始分解,并在雾滴的最外表面产生 H_2S 气体。 H_2S 气体与雾滴外表面的 Co^{2+} 离子迅速发生反应。根据反应式(1)和(2),如果没有外磁场作用,样品薄膜将由致密的、均匀的球壳状颗粒组成。然而,随着热量的不断深入传递,反应将在雾滴中不断深入,球壳不断变厚。随着球壳的致密,球壳内产生的 H_2S 气体将无法释放出来,产生的高压将球壳破裂(图4a),于是产生大量的开口状的球壳,这些球壳有望发展为药物缓释胶囊的载体。这里,如果球壳在形成的早期就有破裂或出现气孔,由于 H_2S 无法积压,于是部分厚球壳或实心的球状颗粒就形成了(图3c)。

我们知道,对于铁磁性、顺磁性和反铁磁性材料,磁场均具有一定的诱导取向生长能力。因此,当晶体在磁场中诱导生长时,磁能够控制分子沿特定的方向取向生长,并形成各向异性结构,例如形成单晶纳米棒或纳米线等^[24]。因此,在磁场诱导的帮助下,本实验中球壳内最初形成的晶体也将沿某个取向进行生长,而不是沿各向同性的方向,如图4b所示。这种各向异性的晶体结构导致薄壳内的 H_2S 气体很容易被释放,不容易出现积压。随着棒状纳米晶粒的大量形成,这些晶体棒将以层状的方式堆积成球体大颗粒。

显然,如果我们根据需要控制颗粒在磁场中的形成方式,例如形成薄壳或厚壳,或控制棒状颗粒的排列方式,我们将不仅能通过磁场诱导,在低温下合成更多种类的硫属化合物晶体,还有望为药物缓释胶囊提供新的载体制备途径^[25]。作为潜在的应用技术,我们期望通过调控磁场参数来控制药物在病人体内的释放速度和释放程度。更深入的磁场控制生长机理还有待于进一步研究和开发。

3 结语

通过利用外磁场控制 Co_9S_8 晶体生长过程中向 Co_3S_4 相的转化,证明了利用磁场诱导法低温制备过渡金属硫属化合物的新途径。作者通过对样品的 XRD, SEM 和 TEM 分析,证实了样品所发生的晶相结构转化;通过对实验装置的设计,证实了外磁场是 Co_9S_8 相向 Co_3S_4 相结构转化的惟一诱因,外磁场在晶体生长过程中通过提供较高的活化反应能促进了这种转化。研究结果对实现金属硫属化合物薄膜的低温制备提供了新的途径。

[参考文献]

- [1] Dai Z, Dahne L, Mohwald H, et al. Novel capsules with high stability and controlled permeability by hierarchic templating [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4 019-4 023.
- [2] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating [J]. *Science*, 1998, 282(6): 1 111-1 114.
- [3] Bao S J, Li Y B, Li C M, et al. Shape evolution and magnetic properties of cobalt sulfide [J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(10): 3 745-3 749.
- [4] Xia F, Zhou J W, Brugger J, et al. Novel route to synthesize complex metal sulfides: hydrothermal coupled dissolution-precipitation replacement reactions [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(8): 2 809-2 817.
- [5] Hu Q R, Wang S L, Zhang Y, et al. Synthesis of cobalt sulfide nanostructures by a facile solvothermal growth process [J]. *J Alloys Compounds*, 2010, 491(1/2): 707-711.
- [6] Deng L, Bill E, Wiegardt K, et al. Cubane-type Co_4S_4 clusters: synthesis, redox series, and magnetic ground states [J]. *J Amer Chem Soc* 2009, 131(31): 11 213-11 221.
- [7] Martin M J, Qiang G H, Schleich D M. New low-temperature synthesis of transition-metal sulfides [J]. *Inorg Chem*, 1988, 27(16): 2 804-2 808.
- [8] Jeong Y U, Manthiram A. Synthesis of nickel sulfides in aqueous solutions using sodium dithionite [J]. *Inorg Chem*, 2001,

40(1):73-77.

- [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(11): 2621-2623.
- [10] Wang S Y, Qiao Z P, Wang W, et al. XPS studies of nanometer CeO₂ thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis [J]. *J Alloys Compounds* 2000, 305(1/2): 121-124.
- [11] Xu G Y, Zhong Z, Bing Y, et al. Electric-field-induced redistribution of polar nano-regions in a relaxor ferroelectric [J]. *Nature Mater*, 2006, 5(2): 134-140.
- [12] Chiriac A P, Simionescu C I. Polymerization in a magnetic field. 10. Solvent effect in poly(methyl methacrylate) synthesis [J]. *J Polym Sci*, 1996, 34: 567-573.
- [13] Dunin R E, McCartney M R, Frankel R B, et al. Magnetic microstructure of magnetotactic bacteria by electron holography [J]. *Science*, 1998, 282: 1868-1870.
- [14] Bodea S, Vignon L, Ballou R, et al. Electrochemical growth of iron arborescences under in-plane magnetic field: morphology symmetry breaking [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(13): 2612-2615.
- [15] Fujiwara M, Chie K, Sawai J, et al. On the movement of paramagnetic ions in an inhomogeneous magnetic field [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(11): 3531-3534.
- [16] Ikezoe Y, Hirota N, Nakagawa J, et al. Making water levitate [J]. *Nature*, 1998, 393: 749-750.
- [17] Niu H L, Chen Q W, Zhu H F, et al. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(6686): 1803-1805.
- [18] Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic field induced shape recovery by reverse phase transformation [J]. *Nature*, 2006, 439(7079): 957-960.
- [19] Yokomichi H, Sakima H, Ichihara M, et al. Effects of high magnetic field on the morphology of carbon nanotubes and selective synthesis of fullerenes [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(13): 1827-1829.
- [20] Wang W, Wang S Y, Liu M. Growth of rod-like crystal BiSI films by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(10): 1781-1786.
- [21] Kakeshita T, Kuroiwa K K. Effect of magnetic fields on athermal and isothermal martensitic transformation in FeNiMn alloys [J]. *Mater Transactions*, 1993, 34: 415-422.
- [22] Turro N J, Chow M F, Chung C J, et al. An efficient, high conversion photoinduced emulsion polymerization. Magnetic field effects on polymerization efficiency and polymer molecular weight [J]. *J Am Chem Soc*, 1980, 102(24): 7391-7393.
- [23] Turro N J, Weed G C. Micellar systems as supercages for reactions of geminate radical pairs. Magnetic effects [J]. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(7): 1861-1868.
- [24] Wang J, Chen Q, Zeng C, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires [J]. *Adv Mater*, 2004, 16(2): 137-140.
- [25] Lai X Y, Li J, Korgel B A, et al. General synthesis and gas sensing properties of multiple-shell metal oxide hollow microspheres [J]. *Angew Chem International Edition*, 2011, 50: 2738-2741.

[责任编辑:顾晓天]