

## Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球的制备与表征

赖文忠<sup>1,2</sup>, 董校捷<sup>1</sup>, 黄婧<sup>1</sup>, 冷永华<sup>1</sup>, 李星国<sup>1</sup>

(1. 北京分子科学国家实验室, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 三明学院 化学与生物工程系, 三明 365004)

**摘要:** 在无水无氧条件下通过热分解还原制备 Co 纳米微粒, 利用 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 和 ZnO 晶格的相匹配性, 通过层层自组装对 Co 表面进行修饰, 得到 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球. 采用 XRD、TEM、SQUID、光致发光光谱 (PL) 等对产物进行了表征. 通过调节反应参数制备出核壳结构的 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 复合纳米微球, 平均粒径 58.8 nm, 壳层厚度均匀, 常温下显示铁磁性, 矫顽力为 18.7 kA/m. PL 表明, 产物在 380~390 nm 处的带边跃迁不明显, 光致发光最强峰在 468 nm 处, 属氧缺陷发射峰, 研究了影响产物形貌的主要因素. 结果表明, 以油酸 (OLA) 及三正辛基氧化磷 (TOPO) 为溶剂和表面活性剂, Zn(acac)<sub>2</sub> 温度为 70℃、用量为 1 mmol, 控制 Co 的硫化反应时间为 5 min, 有利于核壳结构产物的形成. 初步分析了 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球的形成机理.

**关键词:** Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO; 核壳结构; 纳米微球; 制备; 光致发光; 磁学性能

中图分类号: TB383; O614

文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO Core-shell Nanospheres

LAI Wen-Zhong<sup>1,2</sup>, DONG Xiao-Jie<sup>1</sup>, HUANG Jing<sup>1</sup>, LENG Yong-Hua<sup>1</sup>, LI Xing-Guo<sup>1</sup>

(1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Lab of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Department of Chemistry and Biology Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China)

**Abstract:** Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO core-shell nanospheres were successfully prepared *via* a thermal decomposition in the water and oxygen-free environment. The lattice-match between Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> and ZnO played a significant role on the layer-by-layer self-assembly of the core-shell nanospheres. The as-synthesized nanospheres were characterized by XRD, TEM, SQUID and Photoluminescence Spectra. By controlling the reaction parameters, the core-shell nanostructure with uniform size of about 60 nm and shell thickness of 13.6 nm was obtained. The effects on the shape control of the product were further investigated, and a proper formation mechanism of the Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO core-shell nanostructures was presumed. The results show that the favorable procedure to obtain the core-shell nanostructure shape is as follows, the reactants of OLA as solution and TOPO as surfactant, and the optimal temperature and quantity for precursor Zn(acac)<sub>2</sub> is 70℃ and 1 mmol, respectively. In addition, the sulfidation reaction time for Co is 5 min. The products show ferromagnetism at room temperature with a coercive force of 18.7 kA/m. In the photoluminescence measurement, the strongest peak at 460 nm which is attributed to oxygen defects can be obtained, while the band edge transitions of ZnO between 380 nm and 390 nm can hardly be observed.

**Key words:** Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO; core-shell structure; nanospheres; preparation; photoluminescence (PL); magnetic property

近年来,具有核壳结构的纳米复合粒子由于兼有纳米粒子的特性以及核层和壳层材料的性质,引起人

们的极大兴趣和广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 通过在纳米粒子表面包覆其他纳米粒子可以改变作为核、壳的纳米粒子的

收稿日期: 2009-07-16, 收到修改稿日期: 2009-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(20671004, 20821091, 20971009); 科技部 863 项目(2007AA05Z118, 2007AA030114); 教育部重大培育项目(707002)

作者简介: 赖文忠(1966-),男,副教授. E-mail: smxylai@126.com 通讯联系人: 李星国,教授. E-mail: xgli@pku.edu.cn

性质,如可改变其表面电荷、表面功能性、表面反应活性,并增强作为核纳米粒子的稳定性和分散性,并可改变核的光、磁、催化性能<sup>[7-8]</sup>.目前,已经有很多合成核壳结构纳米复合颗粒的方法,例如,离子注入法<sup>[9]</sup>、表面沉积和表面反应法<sup>[10-11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>、自组装法<sup>[13]</sup>等.其中自组装技术是通过分子与基材之间的化学键或静电作用形成有序分子组装体系.设计灵活、操作简单,能在超分子水平控制壳层的组成结构和厚度,已成为当前化学、物理学、材料学和生物学交叉领域一个令人瞩目的技术,在组装各种不同功能的复合纳米粒子方面具有广阔的应用前景.层层自组装(LBL)技术是近年发展起来的制备核壳结构复合纳米粒子的新方法.在各种核壳结构纳米粒子中,其中重要的一种是核壳结构磁性复合粒子,作为一种新型功能材料,磁性纳米粒子在生物医学、细胞学和生物工程等领域应用广泛<sup>[14-18]</sup>.一般磁性材料都是由铁钴镍及其氧化物、合金或他们的盐组成,但因铁钴镍的电子能级致密,所以对荧光有明显的猝灭效应,因此,磁性-荧光纳米材料的合成十分困难.但设计以磁性成分为核,外层包覆荧光材料的核壳结构,并使二者之间有明显的界面,有可能得到具有磁性和荧光性质的复合纳米材料,有的研究已经获得了成功<sup>[19]</sup>.本研究以 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作为磁性粒子前驱物,油胺(OLA)及三正辛基氧化磷(TOPO)为溶剂和表面活性剂,在无水无氧条件下热分解还原 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 产生Co,通过硫化反应生成 $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,同时以乙酰丙酮锌热分解得到ZnO,利用 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 和ZnO晶格的相匹配性,通过自组装制备 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 核壳结构纳米微球复合材料.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (汕头市西陇化工厂);  $\text{ZnCl}_2$ 、升华硫(北京益利精细化学品有限公司);  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、环己烷、十二烷基磺酸钠(SDS)(北京化学试剂公司)均为分析纯;乙酰丙酮锌( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )(Lancaster合成)纯度为98%;三正辛基氧化磷(TOPO)(Alfa Aesar),纯度为98%;油胺(OLA)(Acros有机试剂),纯度为97%.

### 1.2 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 核壳结构纳米微球的制备

升华硫油胺溶液:称取32mg升华硫(1mmol)及1.5g油胺于小烧杯中,搅拌溶解,记为 $\text{S}_1$ .乙酰丙酮锌油胺溶液:称取0.264g  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (1mmol)、0.3g TOPO及5mL油胺于锥形瓶中,用反口塞密封,真空加热至60℃,恒温0.5h,得无色透明溶液,记为 $\text{S}_2$ .

在干燥洁净的三口瓶中加入0.124g

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5mmol),0.1~0.2g TOPO和10mL OLA,置磁力加热搅拌电热套中,装上空气冷凝管和热电偶温度计探头,用反口塞和生料带密封体系.搅拌,抽真空(真空度 $>0.095\text{MPa}$ ),加热至100~120℃,恒温0.5h.再充入 $\text{N}_2$ ,升温至280℃,恒温0.5h,体系由紫色溶液逐渐变为黑色,得Co纳米颗粒溶胶.当Co纳米溶胶自然冷却至100℃时,用注射器注入 $\text{S}_1$ ,剧烈搅拌5min,控制体系降温的速率,注入 $\text{S}_2$ ,搅拌10min,加热升温至250℃,恒温0.5h,停止加热及搅拌,自然冷却至室温.加入少量无水乙醇,4000r/min离心10min,沉淀用少量环己烷超声分散处理3~5min,再用无水乙醇超声洗涤沉淀3~4次,离心分离,沉淀自然晾干,即得 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 纳米微球.

### 1.3 表征与性能测试

用日本理学Dmax/2400型转靶全自动X射线粉末衍射仪测量产物的晶型结构,Cu靶, $\text{K}\alpha$ 射线(0.154178nm),管电压40kV,管电流100mA;用JEOL 200CX型透射电子显微镜观测产物的形貌和粒径,加速电压为160kV;将样品在Ar气氛中600℃加热处理2h,冷却,按固体粉末样品标准制样法制样,用F4500荧光分光光度计测定样品的光致发光性能,激发波长为325nm;用MPMSXL-5型超导量子干涉仪(SQUID)磁测量系统测定样品的磁性,温度为300K,磁场扫描范围为1600kA/m.

## 2 结果与讨论

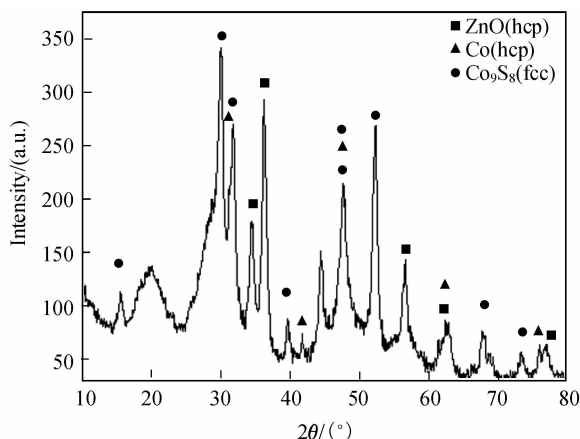
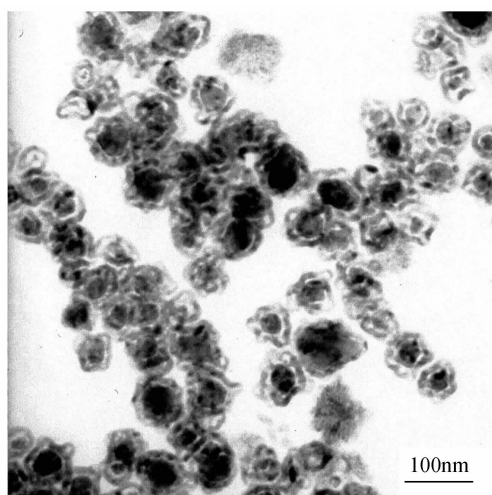
### 2.1 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 纳米微球的形貌和晶型结构

图1为产物的XRD图谱.将XRD图谱与标准卡片对比,样品含有 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 、Co(hcp)和ZnO(hcp)( $2\theta$ 为20°左右的宽峰属于玻璃片背底峰).结果表明 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 热分解还原为Co(hcp),加入S之后,部分Co与S反应生成 $\text{Co}_9\text{S}_8$ (fcc),而 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 热分解生成ZnO(hcp),通过自组装形成 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 复合纳米微球.产物的衍射峰较尖锐,说明产物结晶性能良好.

图2是产物的TEM照片.由图2可知,产物呈现明显的近球形核壳结构,略显不规则,但壳层厚度较均一.通过粒径分布计算软件统计,核壳结构微球平均粒径为58.8nm,其内核为33.8nm,壳层和空层厚度平均为13.6nm和11.4nm.图2显示在核与外壳层之间存在明显的界面缝隙,外层为具有荧光性质的ZnO.

### 2.2 ZnO前驱物对产物的晶型和形貌的影响

实验选用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 和 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 为ZnO前驱物.结果表明,不同的ZnO前驱物对产物的形貌和组成有明显的影响.XRD表明 $\text{ZnCl}_2$ 作前驱物

图1 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 的 XRD 图谱Fig. 1 XRD pattern of Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO nanocomposites图2 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 的 TEM 照片Fig. 2 TEM images of Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO nanocomposites

得到六方的 ZnS; Zn(acac)<sub>2</sub> 则易分解为六方的 ZnO. 由于 ZnS 与 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的晶格匹配程度较 ZnO 差, 影响核壳结构产物的生成, 以 Zn(acac)<sub>2</sub> 作 ZnO 前驱物则可得核壳结构的 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 纳米微球 (见图 2). Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 在油胺中的溶解度小, 难于生成 ZnS 或 ZnO, Co 的硫化反应完全, 产物为纯 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 纳米颗粒. 故实验以 Zn(acac)<sub>2</sub> 为 ZnO 前驱物, 以油胺及 TOPO 为溶剂和表面活性剂, 控制 Co 相同的硫化反应时间 (5 min), 研究了 Zn(acac)<sub>2</sub> 溶液温度为 70℃ 时, 改变其用量和 Zn(acac)<sub>2</sub> 用量为 1 mmol 时, 改变其温度对产物形貌和晶型的影响, 所得产物的 TEM 照片见图 3((a) ~ (c)) 和图 3((c) ~ (f)), XRD 图谱见图 4(a) 和图 4(b).

由图 3((a) ~ (c)) 可知, 在相同前驱体温度 (70℃) 及表面活性剂条件下, 不加 Zn(acac)<sub>2</sub> 时, Co 与 S 反应完全, 最终产物为 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 空壳 (图 3(a)); 加入 0.5 mmol Zn(acac)<sub>2</sub> 时, Co 的硫化反应不完全,

产物形貌为介于空壳和核壳结构之间的纳米颗粒 (图 3(b)); 加入 1 mmol Zn(acac)<sub>2</sub> 时, 得到核壳结构纳米微球产物 (图 3(c)). 产物形貌的变化可说明该核壳结构微球形成的可能过程, 即 Zn(acac)<sub>2</sub> 热分解产物 (ZnO) 对 Co 的硫化反应有阻滞作用及 ZnO 和 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 壳层的相互作用, 使 Co 核得以保留, 形成核壳结构的 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO. 可见, Zn(acac)<sub>2</sub> 溶液的浓度直接影响核壳结构产物的生成.

从图 3((c) ~ (f)) 可知, 在相同的表面活性剂及硫化反应时间条件下, 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 用量为 1 mmol 时, 改变 Zn(acac)<sub>2</sub> 的温度可以控制产物壳层的厚度. 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 的温度为 70℃ 时, 产物壳层厚度约为 13.6 nm 且较均匀 (图 3(c)); 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 的温度为 60℃ 时, 产物壳层明显增厚, 相邻颗粒粘连在一起 (图 3(d)); 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 的温度为 80 和 90℃ 时, 产物壳层明显变薄 (小于 8 nm) (图 3(e) ~ (f)). 其原因是不同温度的 Zn(acac)<sub>2</sub> 分解产生 ZnO 速率不同, 影响了 Co 的硫化反应. 在反应体系中注入 S 的油胺溶液时, S 在 Co 纳米颗粒表面形成吸附层<sup>[20]</sup>, 发生硫化反应; 注入的 Zn(acac)<sub>2</sub> 迅速分解生成 ZnO, 因 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (fcc) 的 (400) 面和 ZnO (hcp) 的 (101) 晶面间距差约为 0.0001 nm, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 和 ZnO 的晶格匹配性好, ZnO 和 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 通过自组装结合改变了 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 表面的结构, 可阻滞 Co 的硫化反应. 相对较低的前驱体温度有利于 ZnO 在 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 表面生长, 产物壳层随前驱体的温度降低而增厚, 其适宜的温度为 70℃.

从图 4(a) 可知, 在相同前驱体温度 (70℃) 及表面活性剂条件下, 随 Zn(acac)<sub>2</sub> 的用量增加, ZnO 的衍射峰变强, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的衍射峰宽化, Co 的衍射峰从无到有, 表明 Zn(acac)<sub>2</sub> 的分解产物 (ZnO) 对 Co 的硫化反应确有阻滞作用, 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 用量达 1 mmol 时可得核壳结构产物. 从图 4(b) 可知, 在相同表面活性剂及硫化反应时间条件下, 注入较高温度的 Zn(acac)<sub>2</sub> 产物衍射峰有宽化的倾向, 但晶型基本不变, 说明 ZnO 前驱物温度改变会影响产物的结晶性, 对产物形貌有较大影响.

### 2.3 不同表面活性剂及 Co 硫化反应时间产物形貌的影响

表面活性剂的链长、极性对溶液热分解法制备得到的纳米颗粒形貌有着显著的影响<sup>[21-22]</sup>. 当 Zn(acac)<sub>2</sub> 溶液温度为 70℃、用量为 1 mmol, 控制硫化反应时间 (5 min), 实验比较了油胺 + TOPO 和油胺 + SDS 二种表面活性剂体系对产物形貌的影响. 图 5((a)、(b)) 是产物的 TEM 照片. 实验表明不同的表面活性剂对产物的形貌、粒径大小及均匀程度都有明显的影响, 采用不同的表面活性剂可以得到不同形貌的核壳结构产物.

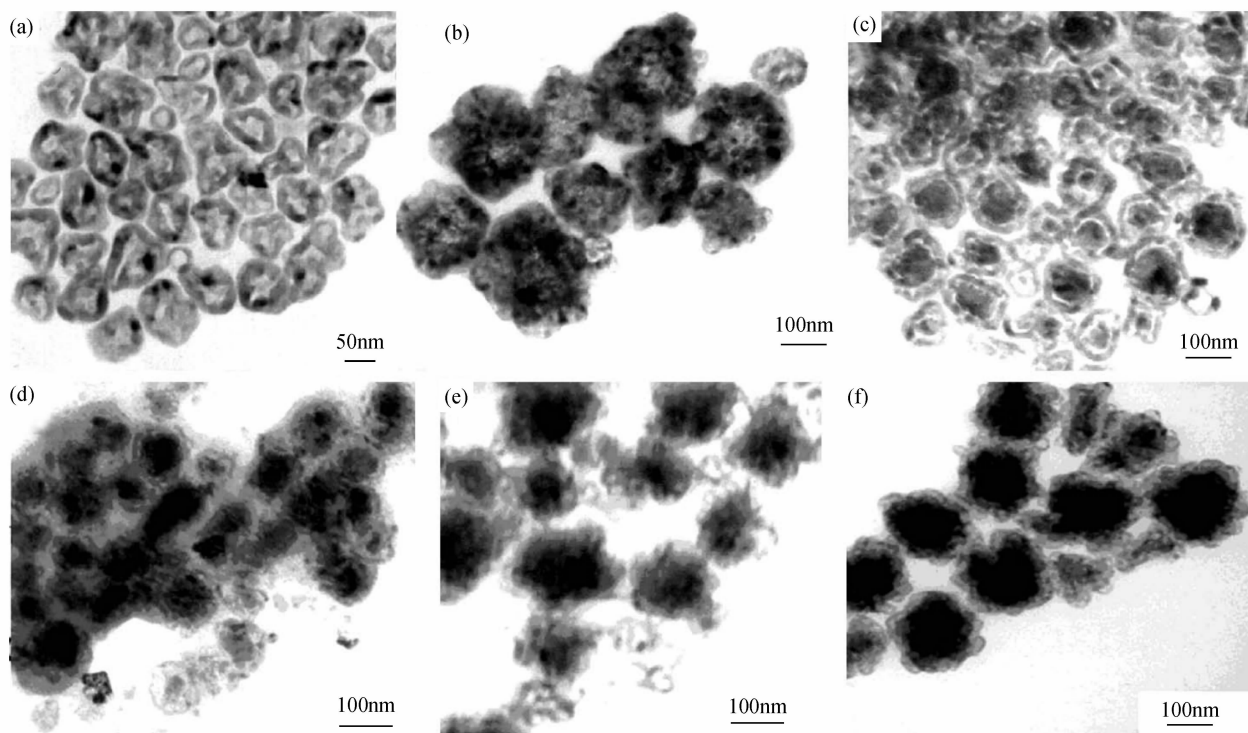


图 3  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  溶液不同用量((a)~(c))及不同温度((c)~(f))产物的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the as-products prepared by adding different quantities and different reaction temperatures of  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  solution

(a) 0 mmol, (b) 0.5 mmol, (c) 1 mmol, 70°C, TOPO 5 min; (d) 60°C, (e) 80°C, (f) 90°C, 1 mmol, TOPO 5 min

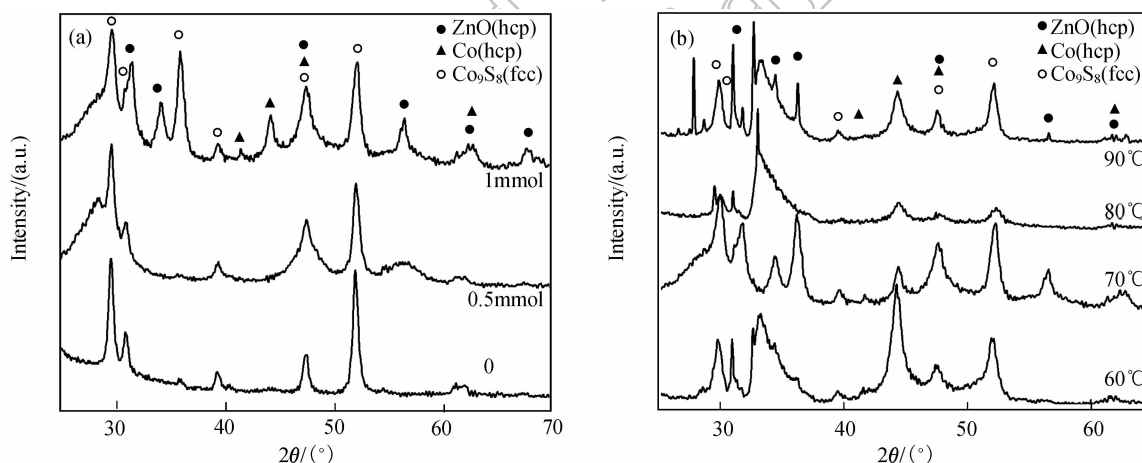


图 4  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  溶液不同用量(a)和不同温度(b)产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the as-products prepared (a) by adding different quantities (b) and at different reaction temperatures of  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  solution

当  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  溶液温度为 70°C、用量为 1 mmol 时,以油胺 + TOPO 为溶剂和表面活性剂,Co 的不同硫化反应时间产物的 TEM 照片见图 5((c)、(d)). 实验表明 Co 的硫化反应可快速进行,控制 Co 的不同硫化反应时间,对核壳结构产物的合成至关重要,该硫化反应速率较快,但过短的反应时间不利于壳层形成.

#### 2.4 $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$ 核壳结构纳米微球生成可能机理

根据晶体成核与生长的基本规律及实验投料顺

序,  $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$  核壳结构产物的内核由 Co 组成. Co 和 S 易发生硫化反应生成  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , 由  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  分解的产物( $\text{ZnO}$ )构成核壳外层.  $\text{Co}/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnO}$  核壳结构形成的可能的机理见图 6.

首先  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  在油胺溶液中热分解还原为 Co 纳米颗粒, 100°C 注入升华硫的油胺溶液后, S 附着在 Co 表面, 根据 Yin 等<sup>[23]</sup>的实验结果, S 与 Co 快速发生硫化反应生成  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , Co 不断向外扩散与 S 反应, 生成稳定的  $\text{Co}_9\text{S}_8$  包覆层. 但热还原生成的 Co

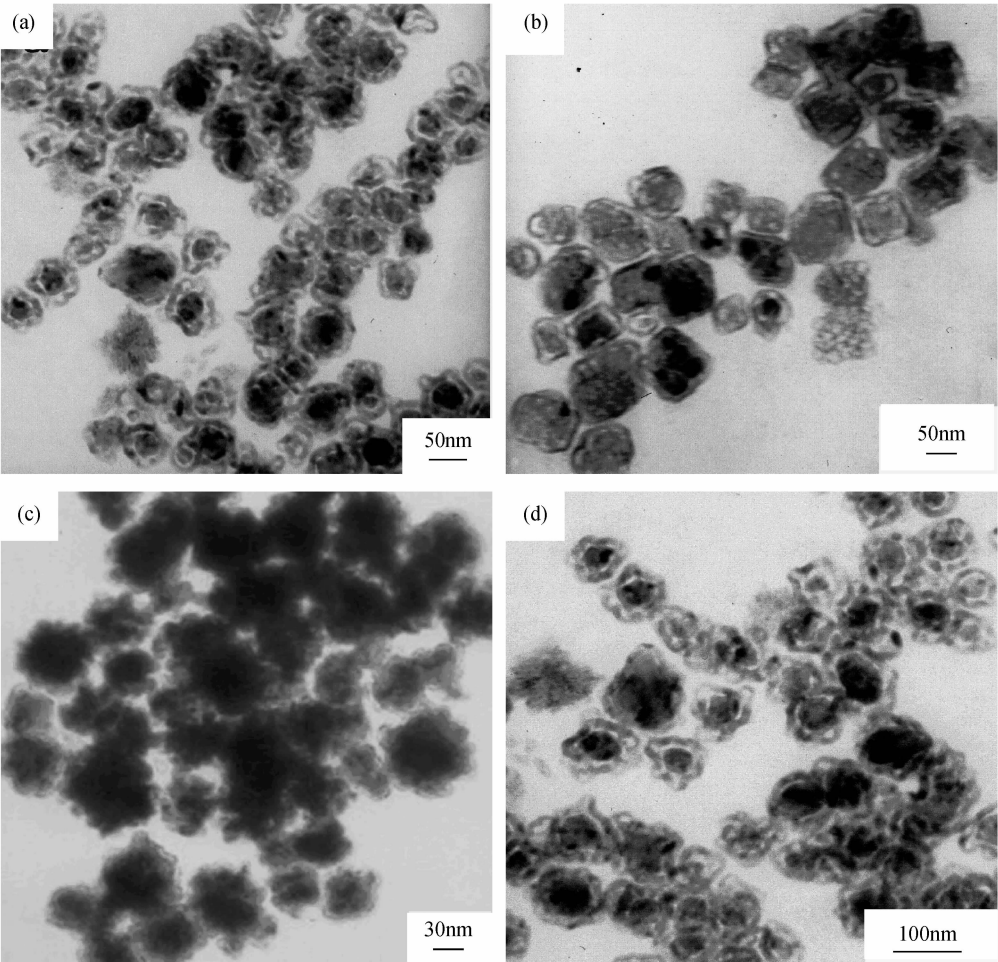


图 5 不同表面活性剂((a)、(b))和不同硫化反应时间((c)、(d))产物的 TEM 照片  
Fig. 5 TEM images of the as-products prepared by adding different surfactants with different sulfidation reaction times  
(a) OLA + TOPO, (b) OLA + SDS, Zn(acac)<sub>2</sub> 70℃, 1mmol, 5min; (c) 1min, (d) 5min, Zn(acac)<sub>2</sub> 70℃, 1mmol, OLA + TOPO

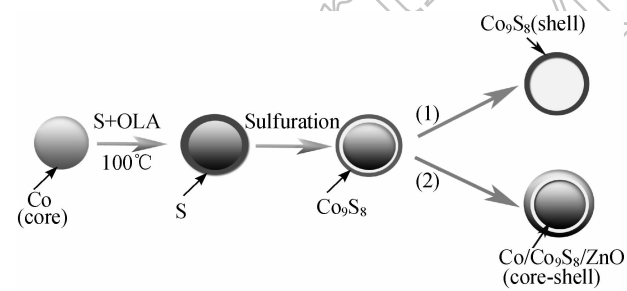


图 6 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构的形成机理  
Fig. 6 Mechanism of forming Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO core-shell structure  
Condition(1): Without Zn(acac)<sub>2</sub>; (2) With 1mmol Zn(acac)<sub>2</sub>)

颗粒较大,且固体 Co 扩散的速率有限,在短时间内(5min),S 不能与 Co 完全反应形成 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 空壳.当 Co 的硫化反应进行一定时间后,若不加 Zn(acac)<sub>2</sub>,或者加入的量不足,硫化反应继续进行,最终生成 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 空壳(见图 3(a)).若加入适量的 Zn(acac)<sub>2</sub>,其迅速分解生成 ZnO,利用 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 和 ZnO 晶格的相匹配性,通过层层自组装,在 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的表面形成 ZnO 包覆层,

改变了 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 表面结构,壳层的改变导致 Co 硫化反应的阻滞,最后得到核壳结构的 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 复合纳米微球(见图 3(c)).可见 Zn(acac)<sub>2</sub> 分解产生 ZnO 对形成核壳型结构产物至关重要.

2.5 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 纳米微球的性能表征

图 7 是常温下,激发波长为 325nm 时,Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球的光致发光光谱图.由图中可知,波长为 380~390nm 处的带边跃迁不明显.由产物的 TEM 照片(图 2)可知,壳层厚度小于 20nm,纳米尺寸效应使 ZnO 的能带结构发生了变化,所以带边跃迁不明显.同时,波长 400~600nm 的氧缺陷发射峰却较强,其峰值位于 468nm,属于可见光区的蓝绿光.该复合结构产物的核与壳之间明显的界面使得荧光猝灭效应得到较大程度的减少,保持了 ZnO 的半导体发光性质.

实验还对 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球的磁学性能进行了表征,图 8 是该产物的磁滞回线.实验表明,产物在常温(300K)显铁磁性,矫顽力为

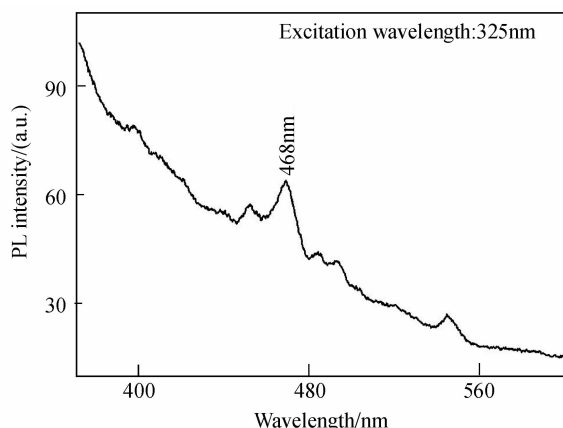


图 7 室温下 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构的纳米微球的 PL 光谱图  
Fig. 7 PL spectrum of the as-products

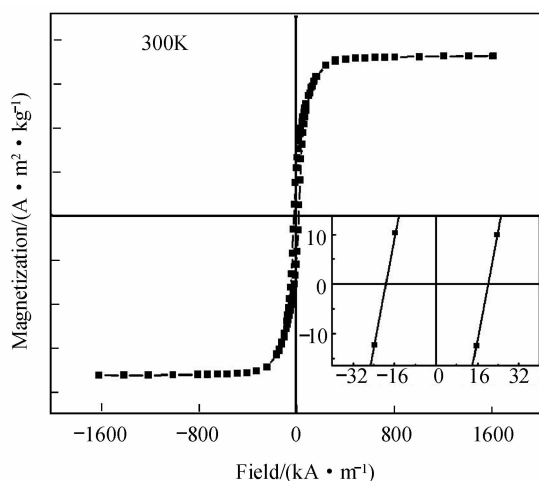


图 8 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球的磁滞回线  
Fig. 8 Hysteresis loop of the as-products

18.7kA/m. 样品由铁磁性转化为超顺磁性的转化温度( $T_B$ )高于室温,其在常温下具有铁磁性的性质,对于其应用非常有利.样品磁学性能的量化表征还有待深入研究.

### 3 结论

以 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 为磁性 Co 粒子前驱物,油胺及三正辛基氧化磷(TOPO)为溶剂和表面活性剂,在无水无氧条件下热还原得 Co 纳米颗粒,通过 Co 向外扩散的硫化反应生成 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>,利用乙酰丙酮锌热分解产物(ZnO)与 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 晶格的相匹配性,通过层层自组装,在 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 的表面形成 ZnO 包覆层,改变 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 表面结构,阻滞硫化反应的进行,制备出 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球.选择不同的 ZnO 前驱体对产物的形貌和组成有明显的影响,改变加入 Zn(acac)<sub>2</sub> 的温度可以调控产物壳层的厚度,改变 Zn(acac)<sub>2</sub> 的用量直接影响产物的形貌及生成,改变表面活性剂可

以得到不同形貌的核壳结构产物,控制 Co 的不同硫化反应时间对壳层产物的制备至关重要.根据产物的 TEM 和 XRD 表征,提出了 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球生成的可能机理.产物的性质表征说明合成的 Co/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/ZnO 核壳结构纳米微球是一种磁性和荧光复合材料,在常温下显示铁磁性,矫顽力为 18.7kA/m,光致发光的最强峰在 468nm 处,属于可见光区的蓝绿光.

### 参考文献:

- [1] Masala O, Seshadri R. Spinel ferrite/MnO core/shell nanoparticles: chemical synthesis of all-oxide exchange biased architectures. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(26):9354-9355.
- [2] Lehmann O, Kömpe K, Haase M. Synthesis of Eu<sup>3+</sup>-doped core and core/shell nanoparticles and direct spectroscopic identification of dopant sites at the surface and in the interior of the particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(45):14935-14942.
- [3] Sun X M, Li Y D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(5):597-601.
- [4] 徐扬子, 胡鹤(XU Yang-Zi, et al). ZnS 包覆 SiO<sub>2</sub> 核壳和空腔结构纳米球制备研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(5):847-852.
- [5] 俞建长(YU Jian-Chang). 核壳结构的氧化铝包裹氧化铝纳米复合粉体的制备研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(5):1054-1057.
- [6] 王毅, 姜伟, 程志鹏, 等(WANG Yi, et al). 核壳结构 Ni(Cu, Co)/Al 微纳米复合粒子的制备及其与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热反应性能表征. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Materials and Engineering), 2008, **37**(7):1197-1200.
- [7] Hines M A, Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(2):468-471.
- [8] Sobal N S, Ebels U, Möhwald H, et al. Synthesis of core-shell PtCo nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(30):7351-7354.
- [9] Battaglin G, Catalano M, Cattaruzza E, et al. Influence of annealing atmosphere on metal and metal alloy nanoclusters produced by ion implantation in silica. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2001, **178**(1-4):176-179.
- [10] Monteiro O C, Esteves A C C, Trindade T. The synthesis of SiO<sub>2</sub>@CdS nanocomposites using single-molecule precursors. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(7):2900-2904.
- [11] Gong J L, Jiang J H, Liang Y, et al. Synthesis and characterization of surface-enhanced Raman scattering tags with Ag/SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures using reverse micelle technology. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **298**(2):752-756.
- [12] 刘冰, 王德平, 黄文昂, 等(LIU Bing, et al). 溶胶-凝胶法制备核壳 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粒子的研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(1):33-38.
- [13] Caruntu D, Cushing B L, Carunru G, et al. Attachment of gold nanograins onto colloidal magnetite nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13):3398-3402.
- [14] Kim J, Lee J E, Lee J, et al. Magnetic fluorescent delivery vehicle

- using uniform mesoporous silica spheres embedded with monodisperse magnetic and semiconductor nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(3):688-689.
- [15] Arruebo M, Galín M, Navascués N, *et al.* Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery applications. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(7):1911-1919.
- [16] Zhang H R, Meyerhoff M E. Gold-coated magnetic particles for solid-phase immunoassays: enhancing immobilized antibody binding efficiency and analytical performance. *Anal. Chem.*, 2006, **78**(2):609-616.
- [17] Hu H, Zhang W H. Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(5):536-550.
- [18] 何 静, 江伟辉, 于 云, 等(HE Jing, *et al.*). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 双组分膜结构与光催化性能的研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(3):713-719.
- [19] Kim H, Achermann M, Balet L P, *et al.* Synthesis and characterization of Co/CdSe core/shell nanocomposites: bifunctional magnetic-optical nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(2):544-546.
- [20] Kwon K W, Shim M.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/II-VI sulfide nanocrystal heterojunctions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(29):10269-10275.
- [21] Shi W, Zeng H, Sahoo Y, *et al.* A general approach to binary and ternary hybrid nanocrystals. *Nano Lett.*, 2006, **6**(4):875-881.
- [22] Kanaras A G, Sönnichsen C, Liu H, *et al.* Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures. *Nano Lett.*, 2005, **5**(11):2164-2167.
- [23] Yin Y D, Rioux R M, Erdonmez C K, *et al.* Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Science*, 2004, **304**(5671):711-714.