

无机类富勒烯 MoS_2 纳米材料的制备与表征*

宋旭春, 徐铸德**, 陈卫祥, 郑遗凡, 韩 贵

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用简单的沉淀法, 利用聚乙二醇作为分散剂, 盐酸羟胺为还原剂, 以硫化铵为硫源合成了具有无机类富勒烯结构的纳米二硫化钼, 通过粉末 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 等方法对其形貌和结构进行了表征. 结果表明, 用聚乙二醇做分散剂, 使其吸附在前驱物表面使颗粒环境呈现出一个相对隔绝的状态, 在煅烧过程中, 其空间位阻作用有利于 MoS_2 纳米颗粒形成无机类富勒烯结构.

关键词: 无机类富勒烯; 二硫化钼; 纳米材料; 沉淀法

中图分类号: O64 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Inorganic Fullerene-like MoS_2 Nano-Material*

Song Xuchun, Xu Zhude**, Chen Weixiang Zheng Yifan, Han Gui

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The Inorganic Fullerene-like MoS_2 was obtained by a simple precipitation method using the polyethylene glycol as the dispersant, the hydroxylamine hydrochloride as the reductant, and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as the sulfur source. The morphology and structure of the product were characterized by Powder X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The results suggest that the polyethylene glycol dispersant can be adsorbed on the particle surface of the reaction precursor, amorphous MoS_2 powders, to form a relative isolated environment. This isolated environment may induce an obstruct effect which helps the precursor nano-particles transfer to the IF structure in the subsequent calcination process.

Keywords Inorganic fullerene-like, MoS_2 , Nano-material, Precipitation method

1 引言

富勒烯碳和碳纳米管^[1-3]的发现为物理、化学、材料科学和纳米科学开辟了全新的研究领域. 继碳富勒烯和碳纳米管的发现, 1992 年 Tenne 等首次发表了具有类富勒烯和纳米管结构的 WS_2 ^[4], 1993 年又报道了无机类富勒烯的 MoS_2 ^[5], 开创了非碳无机类富勒烯 (Inorganic Fullerene-like, 简称 IF)

纳米化合物研究的新领域.

迄今为止报道的无机类富勒烯纳米化合物主要有过渡金属硫化物 (MS_2 , $M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}$)^[4-9]、 TiO_2 ^[10,11] 和 Al_2O_3 ^[12] 纳米管等. 由于具有与碳富勒烯或碳纳米管相类似的嵌套的中空或管状结构, 它们具有特异的物理化学特性. 研究发现, IF- MoS_2 和 IF- WS_2 作为固体润滑剂具有优异的摩擦学性能^[13]; 理论计算表明, NbS_2 纳米管具有超导性

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20171039, 50171063).

** Corresponding author, E-mail: cheezd@mail.hz.zj.cn Received 3 June 2003; in final form 22 December 2003.

能^[9]; TiO₂ 纳米管比一般 TiO₂ 具有更高的比表面和更高的光电催化性能^[11]. 因此, 这些具有类富勒烯和纳米管结构的非碳无机类富勒烯纳米化合物在纳米电子学、纳米技术、催化、能源和高性能的复合材料等领域具有广泛的应用前景. IF-过渡金属硫化物纳米材料是最早被发现和研究较多的 IF-纳米材料, 其合成方法主要有固-气相反应^[14]、模板技术^[6]、激光溅射^[7] 等方法. 本工作采用简单的沉淀法, 利用聚乙二醇作为分散剂, 盐酸羟铵为还原剂, 以硫化铵为硫源合成了具有无机类富勒烯结构的纳米二硫化钼, 并对其结构进行了表征, 为批量的合成无机类富勒烯 MoS₂ 纳米材料探索了一条新的路线.

2 实 验

2.1 无机类富勒烯 MoS₂ 纳米颗粒的制备

无定形 MoS₂ 粉末按文献^[15] 制取, 称取一定量的钼酸铵和 NH₂OH · HCl, 用去离子水溶解并在一定温度下反应. 待反应液颜色变为褐色后, 降至室温, 加入 (NH₄)₂S 溶液继续反应, 最后加入 HCl 调节溶液 pH 值. 在反应过程中, 加入一定量的聚乙二醇(分子量 20000) 作为分散剂. 生成的沉淀经去离子水充分洗涤, 然后放入真空干燥箱中, 在 100 °C 下脱水干燥, 得到无定形 MoS₂ 粉末, 在 850 °C 氮气保护下煅烧 2 h, 得到无机类富勒烯 MoS₂ 纳米颗粒.

2.2 分析与表征

无机类富勒烯形貌和结构用扫描电镜 (SEM, AMRAY 1840) 和高分辨透射电镜 (HRTEM, PHILIPS CM200) 观察. 用透射电镜上的 X 射线能量散射仪 (EDAX) 对产物进行成份分析. X 衍射采用 X pert MPD Philips 全自动衍射仪, 功率为 40 kV × 45 mA, 选用 CuK_α 辐射, 采用阶梯扫描方式收集衍射峰型, 阶宽 0.02°, 步扫时间为 1 s.

3 结果与讨论

图 1 为二硫化钼未经焙烧及在 550、650、750、850 °C 下焙烧 2 h 后的 X 射线衍射图谱. 从图上看, 未经煅烧的二硫化钼没有明显的衍射峰, 应为无定形. 随着煅烧温度的提高, 衍射峰总体越来越强, 表明晶化程度越来越高. 在 850 °C 下煅烧得到的纳米二硫化钼(经 HRTEM 照片证明其结构为 IF 结构) 的特征峰已显示出来, 表明纳米二硫化钼晶化已经完全.

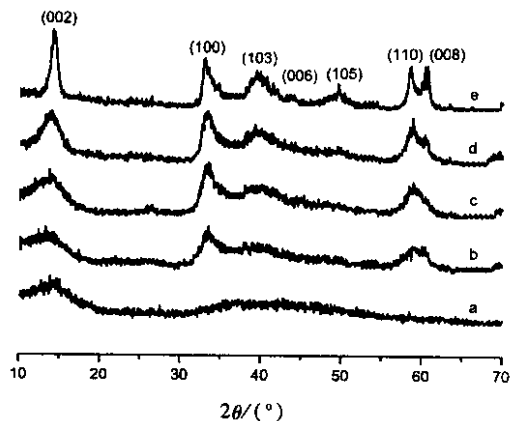


图 1 不同温度处理后的 MoS₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MoS₂ at different calcination temperatures for 2 h

a. Not calcined, b. 550 °C, c. 650 °C, d. 750 °C, e. 850 °C

图 2 为纳米二硫化钼在 850 °C 煅烧 2 h 的 SEM、TEM 及 HRTEM 照片. 从图 2a 上可以看到, 二硫化钼纳米微晶为大约 100 nm 的球形颗粒. 图 2b(透射电镜照片, TEM) 也验证了 SEM 的结果, 颗粒基本为球形, 直径在 100 nm 左右. 并且也可以清楚的看到在大的颗粒之间还有一些直径在 10~30 nm 的小颗粒. 图 2c、d 是纳米二硫化钼颗粒的 HRTEM 结构分析, 从图上可以看到, 纳米二硫化钼为具有嵌套类富勒烯的球形层状封闭结构, 图 2c 的箭头所指的是一个团聚在大的 IF 结构纳米二硫化钼上的一个约 15 nm 大的具有 IF 结构的纳米二硫化钼颗粒. 图中插入的环状电子衍射图显示了二硫化钼微晶为多晶. 由图 2d 可以看到一个外层结构不完善的 IF-MoS₂, 对其缺陷的形成我们将做进一步研究. 为了进一步对单个 IF-MoS₂ 纳米颗粒的组成成分进行分析, 我们对图 2c 中的 IF-MoS₂ 纳米颗粒进行能谱元素分析(图 3), 通过仪器自带软件分析 Mo : S 原子比为 1 : 2.

目前无机类富勒烯 MoS₂ 和 WS₂ 纳米材料的合成方法都比较复杂, 不能大规模合成. 众所周知, 纳米粒子的形态与通常晶体粒子一样, 受自身结晶习性的影响与控制, 而这种习性又受到环境相和生长条件的制约. Tenne 等研究证明对具有层状结构的纳米颗粒^[4,5], 它的层状结构是不稳定的, 倾向于转化为类富勒烯结构. 我们基于这一观点, 用聚乙二醇做分散剂, 使其吸附在前驱物表面使颗粒环境呈现出一个相对隔绝的状态, 在煅烧过程中, 因其空间

位阻作用不但阻止颗粒间团聚而起到分散作用,而且 MoS₂ 纳米晶的生长也受到影 响. 纳米相压缩中的晶粒基本是等轴的,我们用聚乙二醇做分散剂在阻隔作用上类似于对 MoS₂ 晶骸生长的压缩,其结果使其粒子有“蠕变”产生,使 MoS₂ 原有层状开放结构渐变为层状封闭结构.而在一定的纳米尺度范围内,二硫化钼纳米晶倾向于转化为类富勒烯结构.

图 4 给出了未加聚乙二醇做分散剂的 MoS₂ 的电镜照片,从图 4 上可以看见,MoS₂ 形貌主要为棒状和一些不规则的形状,这主要是受自身结晶习性的影响与控制,未受外界环境因素影响.我们使用简单的沉淀法来合成具有嵌套球形层状封闭结构的 IF-MoS₂ 纳米材料,为大批量的合成探索了一个新的路线.

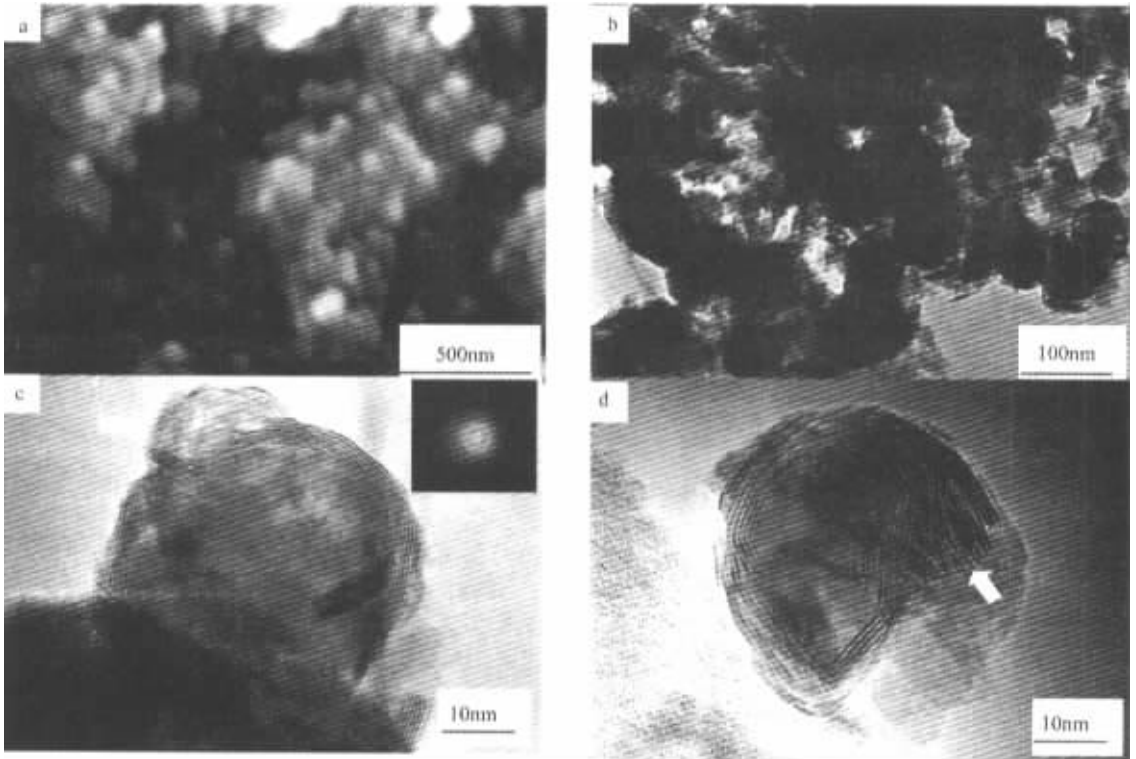


图 2 IF-MoS₂ 纳米颗粒的 SEM (a)、TEM (b)和 HRTEM (c)、(d)图

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) and HRTEM (c), (d) images of IF-MoS₂ particles

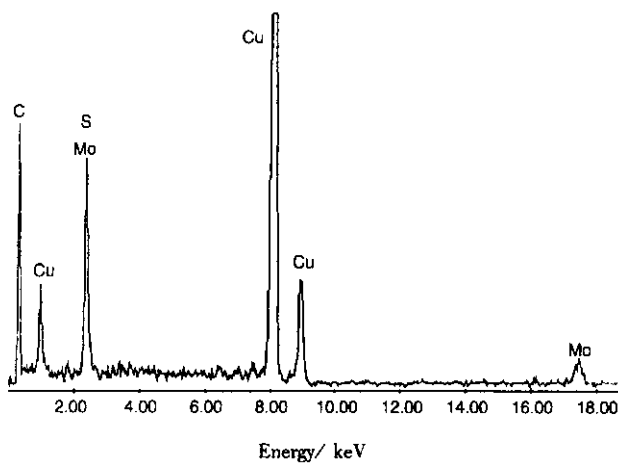


图 3 IF-MoS₂ 纳米颗粒的 EDAX 谱图

Fig. 3 EDAX pattern of IF-MoS₂ particles

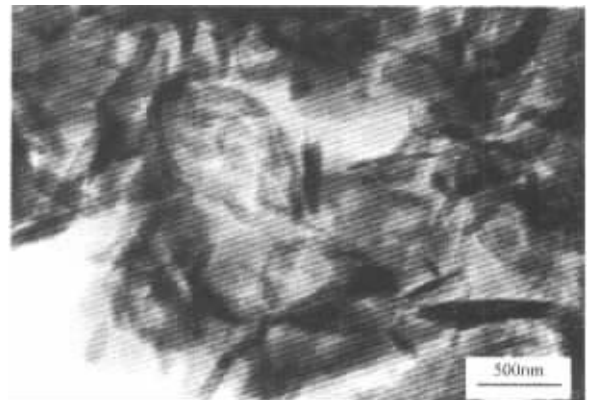


图 4 MoS₂ 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of MoS₂

4 结 论

采用简单的沉淀法,利用聚乙二醇作为分散剂,盐酸羟铵为还原剂,以硫化铵为硫源合成纳米二硫化钼,通过粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)等方法对其形貌和结构进行了表征.结果证明,用聚乙二醇做分散剂有利于形成具有嵌套类富勒烯的球形层状封闭结构的二硫化钼纳米颗粒.

参 考 文 献

- [1] Chen Weixiang (陈卫祥), Wu Guotao (吴国涛), Xu Zhude (徐铸德), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 88
- [2] Li Hongjian (李宏建), Peng Jingcui (彭景翠), Chen Xiaohua (陈小华), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 211
- [3] Huang Wanzhen (黄宛真), Zhang Xiaobin (张孝彬), Kong Fanzhi (孔凡志), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 51
- [4] Tenne R, Margulis L, Genut M, *et al. Nature*, 1992, **360**: 444
- [5] Margulies L, Salitra G, Tenne R, *et al. Nature*, 1993, **365**: 113
- [6] Zelenski C M, Dorhout P K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 734
- [7] Rahul S, Govindaraj A, Suenaga K. *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2001, **340**: 242
- [8] Li Y D, Li X L, He R R. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 1411
- [9] Seifert G, Terrones H, Terrones M, *et al. Solid State Communications*, 2000, **115**: 635
- [10] Dong S S, Jong K L, Hwan K. *J. Crystal Growth*, 2001, **229**: 428
- [11] Zhang Shunli (张顺利), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), *et al. Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2000, **45**: 1104
- [12] Hang Y J, Liu J, He R G, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2002, **360**: 579
- [13] Apoport L, Lvovshy M, Lapsheer I, *et al. Wear*, 2001, **249**: 150
- [14] Feldman Y, Zak A, Tenne R, *et al. Solid State Sciences*, 2000, **2**: 663
- [15] Zhang Z J, Zhang J, Xue Q J. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 12973