

文章编号: 1000-324X(2006)01-0070-05

水热合成  $\text{Ni}_X(\text{W}_Y\text{Mo}_{1-Y})_{1-X}\text{S}_2$  纳米管李国华<sup>1,2,3</sup>, 马淳安<sup>1,2,3</sup>, 郑遗凡<sup>2,3</sup>, 徐铸德<sup>4</sup>

(1. 浙江工业大学纳米科学与技术工程研究中心, 杭州 310014; 2. 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014; 3. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014; 4. 浙江大学化学系, 杭州 310027)

**摘 要:** 无机类富勒烯纳米粒子具有良好的润滑性能。宏量制备高纯度的样品以满足性能测试的要求, 是目前面临的主要技术难题。本文采用剥离-掺杂-水热处理这一工艺流程制备了多元金属二硫化物纳米粒子, 应用 XRD、TEM、HRTEM 和 EDS 等分析手段对其形貌、晶相组成、结构和化学组成进行了表征。实验结果表明, 多元金属二硫化物纳米颗粒具有管状形貌, 管壁为多层状结构, 化学组成为  $\text{Ni}_X(\text{W}_Y\text{Mo}_{1-Y})_{1-X}\text{S}_2$ 。同时, 样品中具有类富勒烯结构的纳米粒子大幅度提高; 并依据实验结果对多元金属二硫化物纳米管的形成机理进行了探讨。

**关键词:** 剥离-掺杂-水热处理; 多元金属二硫化物; 纳米管; 结构; 机理

**中图分类号:** TB383, TQ127 **文献标识码:** A

## 1 引言

R. Tenne 等先后报道了具有类富勒烯结构的  $\text{WS}_2$ <sup>[1]</sup> 和  $\text{MoS}_2$ <sup>[2,3]</sup>。由于具有类富勒烯结构的金属二硫化物纳米粒子具有优越的物理化学性能, 尤其是良好的摩擦与催化性能, 引起了专家学者的广泛兴趣。目前, 已报道制备具有类富勒烯结构的金属二硫化物纳米粒子的方法有数十种之多。具有代表性的有: 气固反应<sup>[4]</sup>、溶剂(水)热合成<sup>[5]</sup>、热分解<sup>[6]</sup>、剥离-重新堆垛-结构控制<sup>[7,8]</sup>、气相反应<sup>[9]</sup>、碘气输运<sup>[10]</sup>、碳纳米管模板法<sup>[11]</sup>、隧道扫描电子显微镜诱导<sup>[12]</sup>、微波等离子体<sup>[13]</sup>、电子照射<sup>[14]</sup>、 $\gamma$ 射线照射<sup>[15]</sup>、弧光放电<sup>[16]</sup>等。研究表明, 制备金属二硫化物纳米粒子时, 对结构控制存在一些问题, 如多面体或洋葱状结构  $\text{MoS}_2$  或  $\text{WS}_2$  晶体的形成是一个小概率事件<sup>[13]</sup>, 从而严重影响了样品中具有类富勒烯结构的晶体颗粒含量。如何将小概率事件转变成为大概率事件, 从而制备纯度较高的具有类富勒烯结构的纳米粒子以满足对其性能研究的需要, 这是无机类富勒烯纳米粒子研究领域目前所面临的难点与热点之一。

自 20 世纪 70 年代末以来, 国内外学者对层状金属二硫化物开展了大量的研究工作, 尤其是对二硫化钨和二硫化钼的研究最为深入<sup>[17~21]</sup>。上述工作侧重于其结构和性能, 尤其是在太阳能电池、摩擦材料和超导方面的应用研究, 而在利用插层作用过程中二硫化钨(钼)结构变化特点来控制产物结构和形貌方面, 未开展深入的研究工作。研究表明, 在插层作用过程中层状金属二硫化物的配位形式会发生较大变化, 同时产生大量的超晶格<sup>[17~19]</sup>;

收稿日期: 2004-12-06, 收到修改稿日期: 2005-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(20171039, 50171063); 浙江省教育厅重点项目

作者简介: 李国华(1966-), 男, 博士, 副教授。E-mail: nanोजut@zjut.edu.cn

另一方面, 在掺入某些金属离子时, 金属二硫化化合物  $M-X-M$  ( $M$ -金属元素,  $X$ -硫元素) 的键角和键的化学性质会发生改变<sup>[20,21]</sup>. 能否以金属二硫化物为前驱体, 利用其在插层作用过程中的上述结构变化特点来制备具有类富勒烯结构的纳米粒子? 针对这一问题, 我们曾经采用剥离-重新堆垛-结构控制这一技术方法制备了  $\text{Mn}_x(\text{MoW})_{1-x}\text{S}_2$  纳米管<sup>[7,8]</sup>. 但是, 采用上述方法制备  $\text{Mn}_x(\text{MoW})_{1-x}\text{S}_2$  纳米管时, 一方面, 在后续高温硫化还原过程中不仅要消耗大量的能源, 且易使反应产物氧化; 另一方面, 纳米管的结晶程度不高, 结构不稳定, 易发生变化<sup>[7]</sup>. 为克服上述问题, 本文采用剥离-掺杂-水热处理这一方法, 制备了三元金属二硫化物  $[\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2]$  纳米管, 且产物的结晶程度明显提高, 结构稳定性有了改善.

## 2 实验部分

所用试剂: 正丁基锂 ( $\geq 99\%$ ), 二硫化钨 (99%), 二硫化钼 (99%), 硝酸镍 (99%), 硫化铵 ( $\geq 99\%$ ), 正己烷 ( $\geq 99\%$ ), 无水乙醇 ( $\geq 99.7\%$ ) (均为市售化学纯试剂); 去离子水 (自制).

取二硫化钨和二硫化钼粉末 50g, 加入到大口玻璃瓶中, 用浓度为  $2.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的正丁基锂 500mL 处理 15d, 过滤后用正己烷冲洗 5 次; 真空干燥后取 10g 加入浓度为 5wt% 硝酸镍溶液 65mL, 同时加入硫化铵 5mL, 然后将混合溶液置于带有四氟乙烯内胆、容积为 100mL 的高压反应釜内, 在  $180^\circ\text{C}$  下处理 12h; 自然冷却后, 将样品过滤, 用除氧的去离子水冲洗 5 次, 真空干燥后分别用 XRD、TEM、SAED、HRTEM 和 EDS 进行表征.

## 3 实验结果

### 3.1 XRD 表征

XRD 分析结果如图 1 所示, 曲线 a 为经正丁基锂剥离后的样品, 曲线 b 为经水热处理

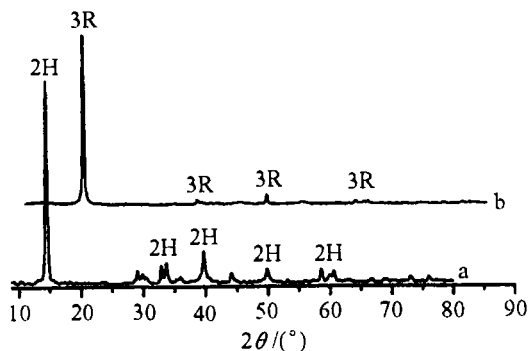


图 1 不同样品的 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD patterns of the samples at different stages

a: *n*-butyllithium exfoliated; b: Hydrothermal treated

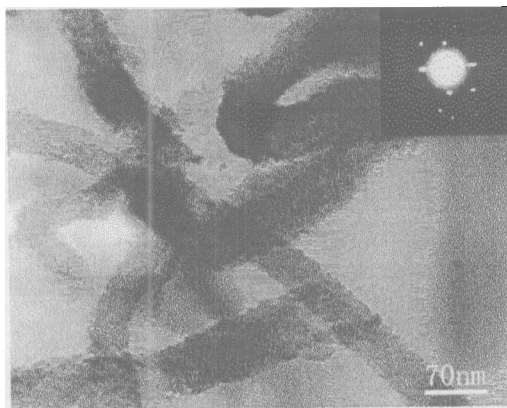


图 2 样品 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of the sample

后的样品. 从图 1a 可以看出, 经正丁基锂剥离后金属二硫化物的结构未发生变化, 仍然为 2H 相 (JCPDS 卡 06-0097 和 08-0237). 从图 1b 可以看出, 经掺杂和水热处理后仅有 3R 相 (JCPDS 卡 77-0341 和 35-0651), 样品中金属二硫化物的 2H 相消失. 说明经掺杂和水热处理后, 样品中金属二硫化物的结构发生了变化, 由 2H 相转变为 3R 相.

### 3.2 TEM和HRTEM 表征

图2为样品的透射电子显微镜照片.从照片中可以看出,样品的形貌为管状,并有明显的开口,管长>200nm,管径30~70nm,长径比>5;电子衍射结果说明其结晶程度较高,并具有层状结构特征,如图2中嵌入图所示.这与文献[8]所报道的结果有明显差别.

图3为纳米管高分辨透射电子显微镜照片.从图3可以看出,管体内部具有明显的空隙,管长>150nm,外径约为50nm,内径约为10nm.为进一步了解其管壁结构特征,将图3区域(如图中所示)局部放大,其结果如图4所示.从图4可以看出,纳米管壁具有层状结构及清晰的晶格条纹.这与电子衍射的结果吻合.晶格条纹的层间距为0.62nm,如图4所示.这与文献[11]所报道的结果一致,也与层状金属二硫化物晶格条纹间距的理论值相同.

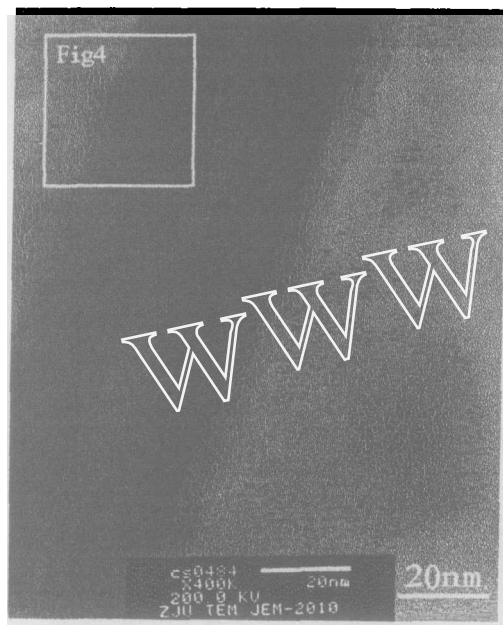


图3 纳米管 HRTEM 照片

Fig. 3 HRTEM image of the nanotube

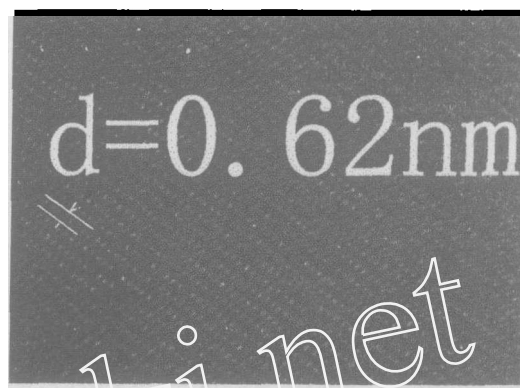


图4 纳米管壁晶格结构

Fig. 4 Lattice structure of nanotube layers

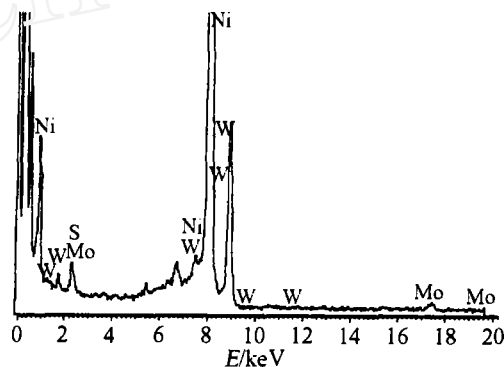


图5 纳米管 EDS 分析结果

Fig. 5 EDS patterns of the nanotube

### 3.3 EDS表征

样品 EDS 的分析结果如图5所示.从图5可以看出,EDS 图谱中由 C、Cu、W、Mo、Ni 和 S 六种元素组成,其中 Cu 可能是铜网所致,C 为铜网上碳支持膜引起,因此,在 EDS 图谱中未标明 C 和 Cu 峰.扣除 C 和 Cu,样品的主要成分为 W、Mo、Ni 和 S,其分子式可能为  $Ni_x(W_yMo_{1-y})_{1-x}S_2$ .

## 4 分析与讨论

从 XRD 的分析结果可知,二硫化钨和二硫化钼混合粉末经正丁基锂剥离、掺杂和水热处理后,其晶相由原来的 2H 型转变为 3R 型,金属二硫化物中金属原子的配位形式没

有发生变化, 仍为三角棱柱配位; 但是金属二硫化物的晶胞参数发生了改变, 即由二个  $\text{S-M-S}$  ( $M$  代表金属原子) 单元构成一个晶胞转变为由三个  $\text{S-M-S}$  单元构成一个晶胞. 说明样品中颗粒的晶格结构有了明显的改变.

从 TEM 的分析结果可知, 二硫化钨和二硫化钼混合粉未经正丁基锂剥离后, 其形貌由原来的颗粒状转变成了单层状或薄层状<sup>[7]</sup>. 这种单层状或薄层状结构的金属二硫化物会生成大量的超晶格<sup>[17~19]</sup>, 从而为镍离子掺入到金属二硫化物的基体中提供了必要的条件. 样品经镍离子掺杂和水热处理后, 由单层状或薄层状结构转变为多壁纳米管状结构, 如图 2~4 所示. 这是由于镍离子进入到金属二硫化物的基体中, 使其金属-硫-金属键角和键的化学性质发生了改变<sup>[20,21]</sup>. 这种变化为单层状或薄层状结构的金属二硫化物卷曲成管状, 并为最终形成多壁纳米管状结构提供了驱动力. EDS 分析结果表明, 纳米管的化学组成为: W、Mo、Ni 和 S. 这也间接证明上述分析推理是合理的.

基于上述实验结果, 单从金属二硫化物的角度来考虑, 其晶格结构发生了改变, 由稳定相转变成了亚稳定相; 从样品的整体考虑, 掺杂并水热处理后, 由于镍离子进入到金属二硫化物基体中, 生成  $\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2$  纳米管, 并具有完整而清楚的层状结构和清晰明了的晶格条纹, 反映了样品具有较为稳定的晶体结构形式, 正如 HRTEM 和 EDS 的分析结果所示. 同时也充分说明, 经镍离子掺杂和水热处理后, 二硫化钨和二硫化钼的配位形式发生了较大的变化. 这与文献<sup>[17~19]</sup>所报道的结果一致. 同时也说明,  $\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2$  纳米管的钨-硫-钨和钼-硫-钼的键角和键的化学性质也发生了一定程度的变化. 这与文献<sup>[20,21]</sup>所研究的结果相一致.

上述结果从实验的角度验证了以金属二硫化物为前驱体, 利用其在插层作用过程中结构变化的特点来制备具有类富勒烯结构的纳米粒子的技术方法是可行的.

## 5 结论

以金属二硫化物为前驱体, 经正丁基锂剥离、金属离子掺杂和水热处理这三个主要步骤制备了三元金属二硫化物  $[\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2]$  纳米管, 纳米管具有多壁结构特征, 管壁具有清晰的晶格结构条纹, 晶格条纹的间距为 0.62nm.

$[\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2]$  纳米管的形成机理: 金属二硫化物经正丁基锂剥离后生成带有大量超晶格的单层状或薄层状结构体; 掺杂过程中镍离子占据了上述超晶格位; 水热处理过程中, 镍离子的存在使金属二硫化物基体中的金属-硫-金属键的键角和键的化学性质发生变化, 为单层状或薄层状结构卷曲和形成纳米管状结构提供了驱动力, 并最终生成多壁纳米管.

## 参考文献

- [1] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. *Nature*, 1992, **360**: 444-446.
- [2] Margulies L, Salitra G, Tenne R, et al. *Nature*, 1993, **365**: 113-114.
- [3] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. *Science*, 1995, **267**: 222-225.
- [4] Chen Jun, Li Suo-Long, Xu Qiang, et al. *Chem. Commun.*, 2002, 1722-1723.
- [5] XU Xian Yun, LI Xiao Guang. *Chinese Chemical Letters*, 2003, **14** (7): 759-762.
- [6] Chen Jun, Li Suo-Long, Gao Feng, et al. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 1012-1010.
- [7] Liguohua, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, **24**(12): 2155-2157.
- [8] Liguohua, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(3): 481-486.

- [9] Tenne R. *Colloids and Surfaces A*, 2002, **208**: 83–92.
- [10] Hassanien A, Mrzel A, Remskar M, et al. *Structure and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, 2002, 279–282.
- [11] Zhu Y Q, Hsu W K, Kroto H W, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 7623–7626.
- [12] Homyonfer M, Mastai Y, Hershfinkel M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 7804–7808.
- [13] Vollath D, Szabo D V. *Materials Letters*, 1998, **35**: 236–244.
- [14] Josè-Yacamán M, López H, Santiago, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(8): 1065–1067.
- [15] Chu Gaosheng, Bian Guozhu, Fu Yilu, et al. *Materials Letters*, 2000, **43**: 81–86.
- [16] Noriaki Sano, Haolan Wang, Manish Chhowalla, et al. *Chemical Physics Letters*, 2003, **367**: 331–337.
- [17] Jean Rouxel. *Mat. Res. Bull.*, 1978, **13**: 1425–1431.
- [18] Zubavichus Yan V, Slovokhotov Yrii L, Schilling Paul J, et al. *Inorganic Chimica Acta*, 1998, **280**: 211–218.
- [19] Zubavichus Y V, Golub A S, Leninko N D, et al. *Materials Research Bulletin*, 1999, **34**(10/11): 1601–1613.
- [20] Pandey K K. *J. of Molecular Structure (Theochem)*, 1999, **491**: 231–235.
- [21] Zhao Yongfang, Jing Xiaogong, Su Wenhui. *J. of molecular Structure (Theochem)*, 2002, **587**: 43–48.

## Preparation and Characteristic of $\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2$ Nanotubes

LI Guo-Hua<sup>1,2,3</sup>, MA Chun-An<sup>1,2,3</sup>, ZHENG Yi-Fan<sup>2,3</sup>, XU Zhu-Jie<sup>4</sup>

(1. Research Center of Nano. Sci. & Tech., Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base of Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310014, China; 3. School of Chem. Engi. and Mater. Sci., Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 4. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The lubricating property of inorganic fullerene-like nanoparticles is excellent. As restricted by fabrication technology, only a few particles with fullerene-like structure in the micro-scale resultant can be fabricated by updated approaches. And this can not meet the need for the test and evaluation of the capability of fullerene-like nanoparticles. In order to overcome this problem, a new approach of exfoliation-adulteration-hydrothermal synthesis was used to fabricate multi-metal disulfide nanoparticles in macro-scale. The morphology, crystal phase, structure and chemical components of the resultants were characterized by XRD, TEM, HRTEM and EDS respectively. These results show that multi-metal disulfide nanotubes can be fabricated by this new approach; The characteristic of the nanotubes is multilayer, and they are composed of Ni, W, Mo and S elements. The percentage of the nanoparticle with fullerene-like structure in the sample is increased. We regard that the approach of exfoliation-adulteration-hydrothermal synthesis is a promising technic for fabrication multi-metal disulfide nanoparticles with fullerene-like structure. On the basis of the above results, the formation mechanism of  $\text{Ni}_x(\text{W}_y\text{Mo}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2$  nanotube was discussed.

**Key words** exfoliation-adulteration-hydrothermal synthesis; multi-metal disulfide; nanotube; structural characteristic; formation mechanism