

多壁 MoS₂ 纳米管的低温催化制备*

陈军** 李锁龙 高峰

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

徐强 田中孝治

(National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Osaka 563-8577, Japan)

摘要 在 H₂ + CH₄ + C₄H₄S 催化还原气氛中, 于 300℃ 加热分解高能球磨后的前驱体 (NH₄)₂MoS₄. 用 XRD, SEM, TEM, HRTEM, EDX 和 BET 对反应产物进行了分析表征. 实验结果表明反应产物是多壁的 MoS₂ 纳米管, 它们的长度可达 3~5 μm, 内径约为 15 nm, 外径约为 30 nm, 层间距为 0.62 nm. 实验测定了 MoS₂ 纳米管 N₂ 吸/脱附等温曲线及孔径大小分布. 这种低温催化热反应对该类纳米管的规模制备有着十分重要的意义.

关键词 二硫化钼 纳米管 催化热解 比表面

自 1992 年 Tenne 等^[1]首次报道无机富勒烯 WS₂ 纳米球和纳米管以来, 该类纳米结构材料因其独特的电子结构而成为人们深入研究的课题. WS₂ 和 MoS₂ 纳米材料在电子探针^[2]、固体润滑^[3]、多相催化^[4]、电极储氢^[5]方面有着广泛的应用前景. 目前, 国内外有关 MS₂(M = W 或 Mo) 纳米材料的研究取得了一定的进展. 制备它们的主要方法有高温热反应(800~1300℃)(如气/固反应^[6~9]、化学转换^[10]、电子辐射^[11]、原位加热^[12])和低温溶剂热合成(~400℃)(如模板制备^[13]、溶液化学^[14]). 虽然高温热反应比较容易获得纳米管材, 但反应能耗高, 且反应步骤复杂, 需要严格控制反应条件. 作为比较, 尽管低温溶剂热合成的反应温度较低, 但其反应产物一般为纳米棒或纳米纤维, 很难获得高纯纳米管. 这些工作严重影响了 MS₂ 纳米管的性质研究和实际应用. 因此, 探索高纯度的该类纳米管的低温规模制备无疑具有十分重要的意义.

本论文采用高能球磨技术来控制反应的前驱体 (NH₄)₂MoS₄, 在 H₂ + CH₄ + C₄H₄S(Thiophene) 催化还原气氛中对前驱体进行热解, 使用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、低倍和高分辨透射电子显微镜(TEM/HRTEM)和比表面(BET)等来分析表征反应产物. 结果表明: 通过本制备技术可获得多壁 MoS₂ 纳米管.

1 实验

将 5 g (NH₄)₂MoS₄ 粉末(Aldrich Ltd., 纯度 99.9%)、25 g 不锈钢球(Φ6 mm)放入不锈钢罐中, 加盖密封, 抽出罐内空气, 充入 Ar 气, 反复几次, 最后保持 0.2 MPa 的 H₂ 压力. 在 QM-ISP2 行星式球磨机上, 进行高能球磨 1 h (自转速度为 600 r/min).

2002-07-08 收稿, 2002-09-02 收修改稿

* 教育部留学回国人员科研启动基金(2002-247)和南开大学特聘教授基金(2001-0907)资助项目

** E-mail: chenabc@nankai.edu.cn

将球磨后的粉末平放在 Al_2O_3 薄片上, 放入如文献[15]所示的反应炉中。在实验中, 反应气氛及气体的流速可以调节。在大量实验改进的基础上, 获得如下最佳的催化反应条件: 按 18 : 1 : 1 的体积比例通入 $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (总流量 120 mL/min), 在 300°C 进行热反应 30 min。在此实验条件下, 每天可制备 MoS_2 纳米管 5 g。反应尾气由三通阀导入容器瓶进行气相色谱分析(GL Science GC353B)或导入 Dimethylformamide 和 ZnSO_4 溶液(1 mol/L), 以除去生成的气体, 如 H_2S 等。色谱分析表明 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 在反应中只是起催化剂的作用。

将反应所得样品分成 4 部分, 分别用 XRD(Rigaku INT-2000, 40 kV/150 mA); SEM(JEOL JSM-5600, 15 kV); TEM 和 HRTEM(JEOL JEM 3000F, 300 kV); BET(Shimadzu-Micromeritics ASAP 2010)观察。

2 结果与讨论

图 1 为多晶 MoS_2 粉末及球磨后的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在热反应前和热反应后的 XRD 谱图。从 XRD 谱图的衍射峰可以看出, 两者的衍射图有明显变化。热反应前, 在 2θ 角为 17.2° 处的特征峰说明其物相为正交结构(JCPDS-ICDD No.48-1662); 其峰宽化是由于高能球磨过程中晶粒细化及缺陷产生所致。而热反应后, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的衍射峰已消失, 新的衍射峰出现并且相当明显, 且反应产物的衍射图与多晶 MoS_2 的衍射图相似(JCPDS-ICDD No.39-1492)。进一步的谱图分析证实反应产物是六方结构(P63/mmc), 晶胞参数 $a = 0.31665 \text{ nm}$, $c = 1.2367 \text{ nm}$ 。

图 2 给出了低温催化热反应得到的 MoS_2 纳米管的 SEM 像, 从图中可以看出, MoS_2 纳米管的形状象一条条带子, 长度可达 3~5 μm , 直径在 25~50 nm 之间。

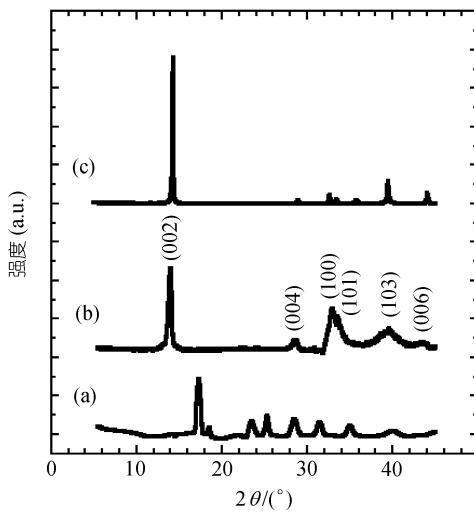


图 1 球磨后的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 在低温催化热反应前(a)和热反应后(b)的 X 射线衍射图及多晶 MoS_2 粉末的 X 射线衍射图(c)之间的对比

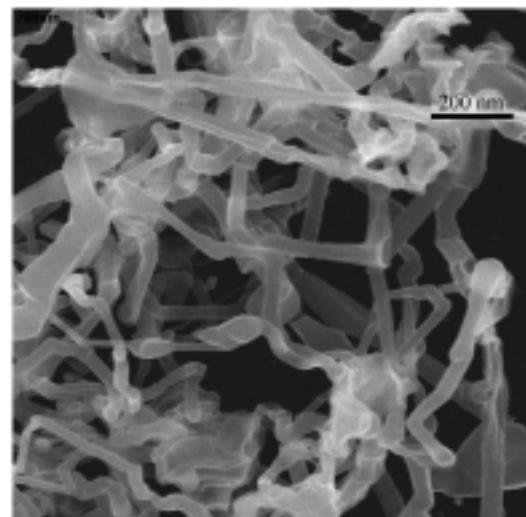


图 2 合成的 MoS_2 纳米管的 SEM 像

图 3 是 MoS_2 纳米管的 TEM 和 HRTEM 像。TEM 像进一步证实反应产物是由弯曲的带状物组成, 这些带状物是很长的纳米纤维。HRTEM 像则表明这些纳米纤维是纳米管, 它们的直径非常均匀, 内径约为 15 nm, 外径约为 30 nm, 层间距(即 $c/2$)为 0.62 nm。从 HRTEM 像中可以

看出 MoS₂ 纳米管各层之间的排列方向一致; 从 MoS₂ 纳米管多壁的有序取向得知纳米管中有一些缺陷(图 3(c)). EDX 分析表明纳米管仅由 Mo 和 S 元素组成, 经计算机分析 Mo : S 比值为 1 : 2. 因此, 反应产物是一种纯度较高的多壁 MoS₂ 纳米管.

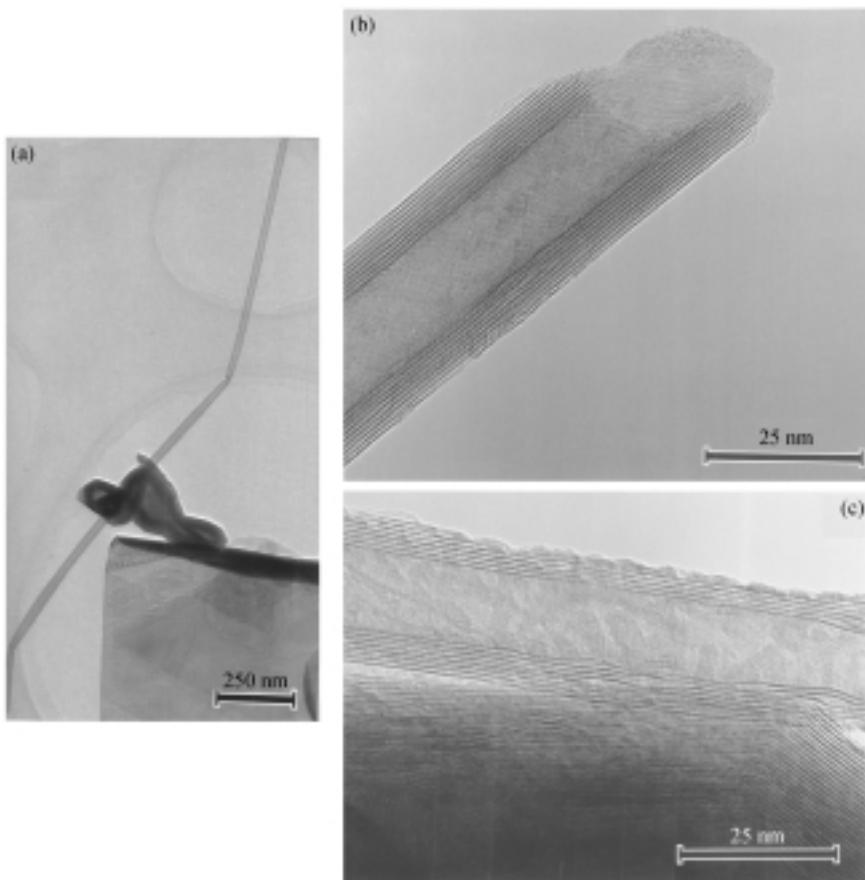


图 3 低温催化合成的 MoS₂ 纳米管的 TEM(a)和 HRTEM(b, c)像

在 MoS₂ 纳米管的制备中, 需要综合考虑反应温度、材料的前驱体及催化剂等关键因素. 利用高温气/固反应可在较短时间内制得纳米材料, 但由于形核较快, 产物不单一^[2]; 利用低温液相反应, 一般要加入有机溶剂, 使得实际操作较为复杂, 而且大多数产物为纳米纤维, 较难形成纳米管^[13]. 引入催化剂则对纳米管的制备起着非常重要的作用; Remskar 课题组^[8]在加入 C₆₀ 后, 于 800°C 成功制得单壁 MoS₂ 纳米管; 本研究则采用溶液化学与气固反应相结合的方法, 利用球磨技术控制材料的前驱体, 加入 C₄H₄S 做催化剂. 通过调整催化热分解的反应条件, 实现了 S-Mo-S 有序形成纳米管的生长, 同时也抑制了 Mo 与 S 原子在纳米管管口的堆积封口, 从而获得开口纳米管的规模制备. 其生长所包括的热分解反应是:

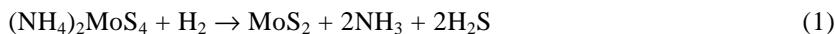


图 4 是 MoS₂ 纳米管的 N₂ 吸附/脱附及孔径大小分布的曲线. 所测得的 MoS₂ 纳米管的比表面积为 12.8 m²/g, 孔径分布窄, 平均孔径为 2.0 nm. 这些实验数据对气体在高纯 MoS₂ 纳米

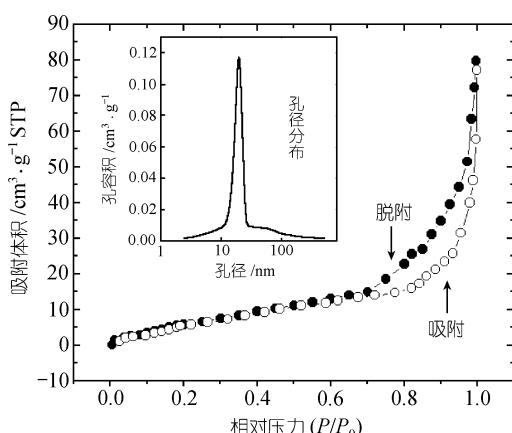


图 4 MoS₂ 纳米管的 N₂ 吸附/脱附曲线及孔径分布图

素组成、圆柱层状结构及较高的比表面积，使得它们成为具有希望的能量储存与转换纳米材料。

致谢 作者感谢日本 National Institute of AIST Kansai Centre 栗山信宏、境哲男教授，清华大学化学系李亚栋教授，南开大学材料化学系袁华堂教授给予的帮助与讨论。

参 考 文 献

- Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 1992, 360: 444~446
- Homyonfer M, Alperson B, Rosenberg Y, et al. Intercalation of inorganic fullerene-like structures yields photosensitive films and new tips for scanning probe microscopy. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 2693~2698
- Rapport L, Bilik Y, Homyonfer M, et al. Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. *Nature*, 1997, 387: 791~793
- Mdleni M M, Hyeon T, Suslick K S. Sonochemical synthesis of nanostructured molybdenum sulfide. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6189~6190
- Chen J, Kuriyama N, Yuan H T, et al. Electrochemical hydrogen storage in MoS₂ nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11813~11814
- Margulis L, Salitra G, Tenne R, et al. Nested fullerene-like structures. *Nature*, 1993, 365: 113~114
- Nath M, Govindaraj A, Rao C N R. Simple synthesis of MoS₂ and WS₂ nanotubes. *Adv Mater*, 2001, 13: 283~286
- Remskar M, Mrzel A, Skraba Z, et al. Self-assembly of subnanometer-diameter single-wall MoS₂ nanotubes. *Science*, 2001, 292: 479~481
- Li Y D, Li X L, He R L, et al. Artificial lamellar mesostructures to WS₂ nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 1411~1416
- Remskar M, Skraba Z, Regula M, et al. New crystal structures of WS₂: Microtubes, ribbons, and ropes. *Adv Mater*, 1998, 10: 246~249
- Mackie E B, Galván D H, Adem E, et al. Production of WS₂ nanotubes by an activation method. *Adv Mater*, 2000, 12: 495~498.
- Zhu Y Q, Hsu W K, Grobert N, et al. Production of WS₂ nanotubes. *Chem Mater*, 2000, 12: 1190~1194
- Zelenski, C M, Dorhout P K. Template synthesis of near-monodisperse microscale nanofibers and nanotubules of MoS₂. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 734~742
- Liao H W, Wang Y F, Zhang S Y, et al. A solution low-temperature route to MoS₂ fiber. *Chem Mater*, 2001, 13: 6~8
- Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 1995, 267: 222~225

管上的吸附储存及其相关吸附理论的发展有着积极意义。有关吸附机理及应用工作正在进行之中，并已有了初步的进展。

3 结论

本文研究了以(NH₄)₂MoS₄为前驱体、H₂ + CH₄ + C₄H₄S为催化还原气氛的低温热分解来制备多壁 MoS₂ 纳米管的方法，并对所合成的 MoS₂ 纳米管的结构、形貌、N₂ 吸/脱附进行了表征。结果表明：该低温催化热分解法能够生产大量的 MoS₂ 多壁纳米管。这种低温催化热分解法可延伸应用于 MX₂(M = Mo, W; X = S, Se, Te) 纳米管的规模制备。由于这类纳米管具有二元元素组成、圆柱层状结构及较高的比表面积，使得它们成为具有希望的能量储存与转换纳米材料。