

MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束的制备

宋旭春^{*,1} 郑遗凡² 殷好勇² 曹广胜² 徐铸德²

(¹ 福建师范大学化学系, 福州 350007)

(² 浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: MoS₂; 包覆; 单壁碳纳米管

中图分类号: O614

文献标识码: A

文献编号: 1001-4861(2005)05-0775-03

Preparation of MoS₂ Nanotube Coated SWNT Bundles

SONG Xu-Chun^{*,1} ZHENG Yi-Fan² YIN Hao-Yong² CAO Guang-Sheng² XU Zhu-De²

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract: MoS₂ nanotube coated SWNT (Single wall carbon nanotube) bundles have been successfully prepared by adsorbing (NH₄)₂MoS₄ onto SWNT bundles and subsequent heat treatment under H₂ at 900 °C in a tube furnace. The morphologies, structure and composition of the as-prepared sample were investigated by XRD, SEM, HRTEM coupled with EDS. The formation mechanism has also been preliminarily discussed.

Key words: molybdenum disulfide; coat; single wall carbon nanotube

单壁碳纳米管 (Single wall carbon nanotube, SWNT) 因其独特的一维管状结构和力学、电学、化学性质及在未来高科技领域的潜在应用价值, 迅速成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点。继碳纳米管的发现, 1992 年 Tenne 等^[1,2]首次在 Nature 上发表了具有类富勒烯和纳米管结构的 WS₂, 1993 年又报道了无机类富勒烯的 MoS₂, 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。基于单壁碳纳米管和非碳无机类富勒烯纳米管 (WS₂, MoS₂) 都具有类似的层状结构, 并且在高强度材料^[3]、电子导线及电子元件^[4]、储氢材料^[5]和电极材料^[6]等方面具有类似的应用, 自然使人们想到二者的复合材料将具有更加独特的物理化学性质。其在力学、电学、化学和材料学等领域的应用将更为广泛。在这里我们用载有硫代钼酸铵的单壁

碳纳米管束前驱物在 900 °C 氢气气氛下反应 1 h 得到了 MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束纳米材料。

1 实验部分

1.1 MoS₂ 管包覆单壁碳纳米管束的合成

单壁碳纳米管用 CVD 方法制备。MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束的制备是首先将 0.5 g 的硫代钼酸铵溶于 50 mL 蒸馏水中配成溶液待用, 将上述制备好的 0.2 g 单壁碳纳米管加入硫代钼酸铵溶液中, 超声 1 h 后, 静置 24 h, 然后将负载有硫代钼酸铵的单壁碳纳米管在烘箱中干燥。把上述载有硫代钼酸铵的单壁碳纳米管束前驱物先放在石英舟中, 然后放入石英管的中心部位。先通氮气把石英管中的空气置换掉, 然后改通氢气, 在 900 °C 下载有硫代钼酸铵的单壁碳纳米管束前驱物在氢气气氛下反应

收稿日期: 2004-10-20。收修改稿日期: 2005-01-07。

*通讯联系人。E-mail: songxuchun2001@sina.com

第一作者: 宋旭春, 男, 32 岁, 博士; 研究方向: 无机纳米材料。

1 h 得到了 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束纳米材料。反应方程式如下:



1.2 分析与表征

MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束形貌和结构用高分辨透射电镜(HRTEM, PHILIPS CM200)和 Hitachi S-4700 II 场发射扫描电镜(SEM)观察。用透射电镜所带 X 射线能量散射仪(EDS)对产物进行成分分析。X 射线衍射采用 X pert MPD Philips 全自动衍射仪,功率为 $40 \text{ kV} \times 45 \text{ mA}$,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,采用阶梯扫描方式收集数据,阶宽 0.02° ,步扫时间为 1 s 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 HRTEM 分析

图 1 是 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 SEM 照片,从图中我们可以看到 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束外形呈纤维状,产物中还明显的可以看到呈片状的没有包覆到单壁碳纳米管束上的二硫化钼。图 2 是对呈纤维状的样品做的 EDS 分析,样品的化学成分是由 MoS_2 和 C 组成的,其中 C 的含量(质量比)27.99%, MoS_2 的含量为 71.31%, $\text{Mo}:\text{S}$ 原子比为 1:2。样品中 Al 的元素峰归属与样品台中的铝。为了进一步观察 MoS_2 纳米包覆单壁碳纳米管束的结构,我们进行了 HRTEM 分析。图 3a 是 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的低倍电镜图像,图中箭头所指的边缘衍射较深的是 MoS_2 纳米管包覆的单壁碳纳米管束。图 3b 是一根 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 HRTEM 照片,从照片上看, MoS_2 纳米管的层数为 4~6 层,管内细小的管为单壁碳纳米管。图 4 为单独 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束

的 EDS 谱图,C 元素峰归属于单壁碳纳米管, Mo 和 S 元素峰归属于 MoS_2 ,Cu 元素峰是铜网产生的。通过仪器自带的软件分析 $\text{Mo}:\text{S}$ 原子比为 1:2,其中 C 的含量(质量比)32.47%, MoS_2 的含量为 65.72%。

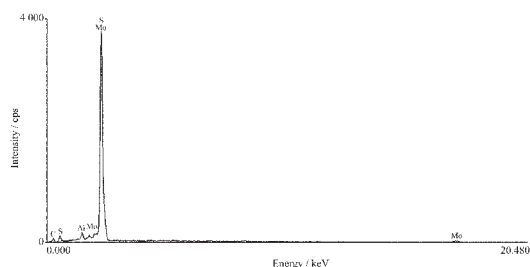


图 2 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 EDS 谱图

Fig.2 EDS patterns of MoS_2 coated SWNT bundles

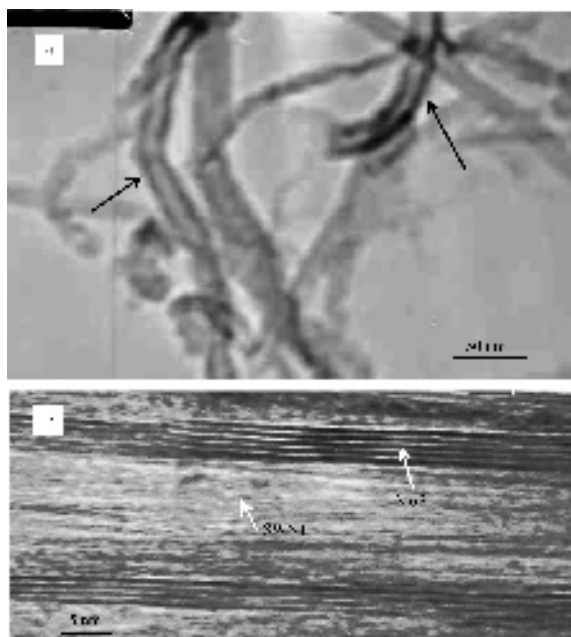


图 3 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 TEM(a) 和 HRTEM(b)图像

Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of MoS_2 coated SWNT bundles

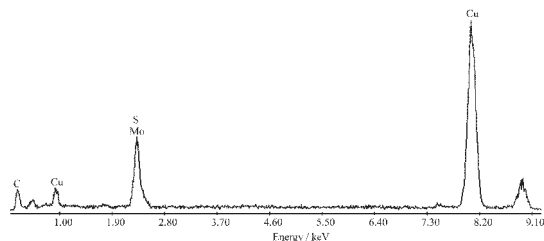


图 4 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 EDS 谱图

Fig.4 EDS pattern of MoS_2 coated SWNT bundles

2.2 XRD 分析

MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 X 射线衍射图谱如图 5 所示。从图中可以看到 MoS_2 纳米管包

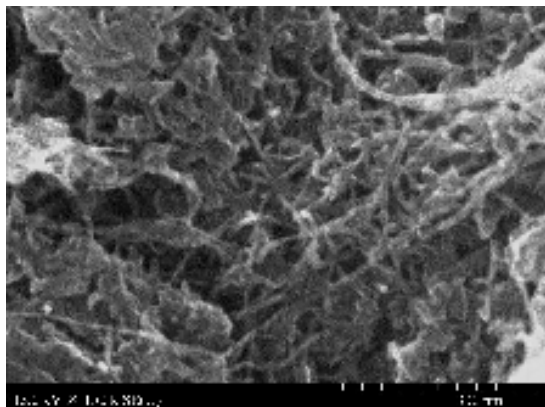


图 1 MoS_2 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of MoS_2 coated SWNT bundles

覆单壁碳纳米管束的 X 射线衍射图谱含有 MoS₂ 和两组衍射峰,碳的衍射峰是由于单壁碳纳米管中含有少量石墨造成的。MoS₂ 的这组 X 射线衍射峰与标准 2H-MoS₂ 谱图(标准卡号 8-237)进行比较,其各晶面衍射峰位置与标准 2H-MoS₂ 谱图基本相同。

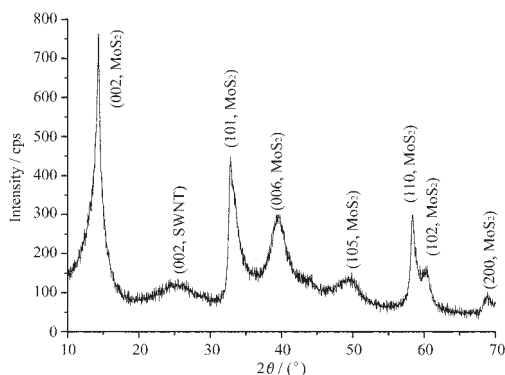


图5 MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束的 XRD 谱图

Fig.5 XRD profile of MoS₂ coated SWNT bundles

2.3 MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束形成机理初探

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。我们认为在单壁碳纳米管束上包覆的 MoS₂ 纳米管的形成主要与单壁碳纳米管束的形态和 MoS₂ 的层状结构有关。Tenne 等^[1]研究证明对具有层状结构的纳米颗粒,它的层状结构是不稳定的,它在一定条件下层状结构倾向于转化为封闭的类似碳富勒烯结构。当载有硫代钼

酸铵的单壁碳纳米管束前驱物在高温下煅烧形成 MoS₂ 时,单壁碳纳米管束的近一维几何学结构促进了 MoS₂ 纳米管的形成。

3 结 论

采用载有硫代钼酸铵的单壁碳纳米管束为前驱物,在 900 °C 氢气气氛下热分解得到 MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束纳米材料。通过扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、X 射线能量散射仪(EDS)和粉末 X 射线衍射(XRD)等方法对其形貌、结构和成份进行了表征。并且在 MoS₂ 纳米管包覆单壁碳纳米管束生长过程中,单壁碳纳米管束的近一维几何学结构和 MoS₂ 的层状结构起到了至关重要的作用。

参考文献:

- [1] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. *Nature*, **1992**,**360**:444~447
- [2] Margulies L, Salitra G, Tenne R, et al. *Nature*, **1993**,**365**:113~114
- [3] Zhu Y Q, Sekine T, Brigatti K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:1329~1333
- [4] Gotthard S, Humberto T, Mauricio T, et al. *Solid State Comm.*, **2000**,**114**:245~248
- [5] Chen J, Li S L, Tao Z L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:5284~5285
- [6] Michael E S, Petra S B, Reinhard N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**:2780~2784