

## 聚乙二醇为分散剂的沉淀法制备 IF-MoS<sub>2</sub>

邹同征<sup>1</sup> 涂江平<sup>\*1</sup> 夏正志<sup>1</sup> 何丹农<sup>2</sup> 尹桂林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

(<sup>2</sup>上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘要:** 通过添加聚乙二醇(PEG)作为分散剂的沉淀法制备非晶态MoS<sub>3</sub>前驱体, 并在高温氩气气氛中用氢气脱硫制备了MoS<sub>2</sub>颗粒。用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)表征了MoS<sub>2</sub>颗粒的结构和形貌。溶液中添加PEG后, 脱硫温度对所制备的MoS<sub>2</sub>颗粒粒径没有明显影响。MoS<sub>3</sub>在900℃保温7 h脱硫获得了球形的嵌套层状封闭结构的IF-MoS<sub>2</sub>纳米颗粒。分析讨论了IF-MoS<sub>2</sub>形成机制以及聚乙二醇分散剂的作用机理。

**关键词:** 无机类富勒烯; 二硫化钼; 沉淀法; 聚乙二醇; 分散剂

中图分类号: O614.61+2; O613.51 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)08-1170-05

## Precipitation Preparation of IF-MoS<sub>2</sub> by Addition of PEG as Surface Dispersion Agent

ZOU Tong-Zheng<sup>1</sup> TU Jiang-Ping<sup>\*1</sup> XIA Zheng-Zhi<sup>1</sup> HE DanNong<sup>2</sup> YIN Gui-Lin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup>College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

**Abstract:** Amorphous MoS<sub>3</sub> precursor was prepared by precipitation with addition of polyethylene glycol (PEG) as surface dispersion agent, and then MoS<sub>2</sub> particles were obtained by desulphurizing in a mixture gas of hydrogen-argon at elevated temperatures. The as-prepared MoS<sub>2</sub> particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). By addition of PEG, the desulphurization temperature had little effect on the particle size. With increasing the temperature and prolonging the time, the crystallization degree of MoS<sub>2</sub> particles went better. Inorganic fullerene-like (IF) MoS<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized via desulphuration of MoS<sub>3</sub> at 900 ℃ for 7 h. The formation mechanism of IF-MoS<sub>2</sub> was also discussed including the influence of the surface dispersion agent.

**Key words:** inorganic fullerene-like (IF); MoS<sub>2</sub>; precipitation method; polyethylene glycol; surface dispersant agent

## 0 引言

层状结构的过渡金属硫化物(2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-WS<sub>2</sub>)作为传统的固体润滑剂已得到了广泛的应用, 但由于其晶体边缘的不饱和悬挂键具有化学活性, 在潮湿或富氧的环境中摩擦时容易被氧化, 从而降低其摩擦学性能<sup>[1]</sup>。以色列科学家 Tenne 首次在 Nature 上发表无机类富勒烯(简称 IF)过渡金属硫化物

(IF-MoS<sub>2</sub>, IF-WS<sub>2</sub>)的研究报道<sup>[2,3]</sup>。由于 IF-MoS<sub>2</sub> 或 IF-WS<sub>2</sub> 作为固体润滑剂具有良好的化学稳定性和优异的摩擦学性能<sup>[4-7]</sup>, 近年来有关无机类富勒烯过渡金属硫化物纳米颗粒的制备引起了人们的广泛关注。

层状结构化合物由于其边缘的原子很活泼, 层状结构不稳定, 趋向于卷曲闭合。如果这种闭合行为沿单一轴向进行, 会形成管状结构。如果沿垂直的双

收稿日期: 2005-01-17。收修改稿日期: 2005-03-28。

国家自然科学基金资助项目(No.50471044), “863”计划(2003AA305780), 教育部优秀青年教师资助计划(2002-350)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail:tujp@cmsce.zju.edu.cn; Tel:0571-87952856

第一作者: 邹同征, 女, 25岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机类富勒稀纳米材料及其复合镀层。

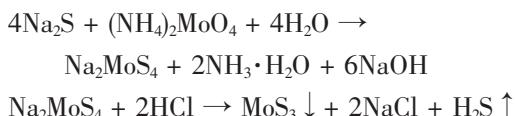
轴向进行,则可形成类富勒烯结构。这种闭合行为需要高能量,并存在一个活化能垒,所以制备无机类富勒烯过渡金属硫化物都需要高温加热或辐射等的高能源<sup>[8]</sup>。另外,非晶态的 MS<sub>3</sub>(M:Mo,W)也可以通过高温加热转变成 IF-MoS<sub>2</sub>(M:Mo,W)<sup>[9]</sup>。

目前为止,有关 IF-MoS<sub>2</sub>(M:Mo,W)纳米颗粒制备的方法主要有气相反应或固气反应法、激光溅射法、电弧放电法、溶剂热法和沉淀法等<sup>[9-13]</sup>。其中用沉淀法制备 IF-MoS<sub>2</sub>设备简单,操作简易。中国科技大学有关研究人士曾采用沉淀法合成了链状排列的 IF-MoS<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。浙江大学郑遗凡等人也用沉淀法制备了 IF-WS<sub>2</sub> 和双金属洋葱结构的 Mo<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>S<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[14,15]</sup>。

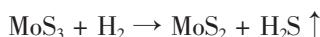
本文采用在溶液中加入一定量分散剂的沉淀法制得前驱体颗粒,并将前驱体在高温氩气保护气氛中用氢气脱硫,制备 IF-MoS<sub>2</sub> 颗粒。讨论了 IF-MoS<sub>2</sub> 的形成机制以及分散剂的作用机理。

## 1 实验部分

在室温下,将 28 g Na<sub>2</sub>S 粉末和 5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 分别溶于 250 mL 去离子水中配成溶液,混合并反应充分后,加入预先配好的质量分数为 10% 的聚乙二醇(PEG,分子量 20 000)水溶液作为分散剂,搅拌均匀。为了讨论分散剂对 IF-MoS<sub>2</sub> 形成的作用机理,加入了不同量的 PEG 溶液作为比较。加入量以反应理论可得到的前驱体 MoS<sub>3</sub> 的质量来衡量。在本试验中,分别未加和加入了 MoS<sub>3</sub> 理论质量的 10 倍、20 倍、30 倍的 PEG 溶液。用酸式滴定管逐滴向混合溶液加入一定量质量分数 5% 的稀盐酸,调节溶液的 pH 值,溶液产生了棕色沉淀 MoS<sub>3</sub>。反应方程式如下:



离心分离沉淀物,并用去离子水多次洗涤,真空干燥后将所得到的前驱体粉末置于石英管中,在氩气保护气氛中不同温度保温,用氢气脱硫,加热温度为 500~1 000 °C,保温时间 2~8 h 不等。脱硫反应为:



所制备的 MoS<sub>2</sub> 颗粒的形貌和结构用扫描电镜(SEM, SIRION JY/T010-1996),X 射线衍射(XRD, Thermo X' TRA X-ray diffractometer, Cu K $\alpha_1$ ) 和高

分辨透射电镜(HRTEM, JEM-2010)进行分析表征,用粒度分析仪(LS230)测试其粒径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱物的表征

图 1 为添加 30 倍的 PEG 溶液分散制得的 MoS<sub>3</sub> 前驱体的 SEM 照片。可见前驱体颗粒呈球形,平均粒径 150 nm,颗粒得到了较好的分散。由 XRD 衍射图(图 2)可知,前驱体 MoS<sub>3</sub> 为非晶态结构。而未加 PEG 制得的 MoS<sub>3</sub> 颗粒形状不规则,且颗粒尺寸相差较大。

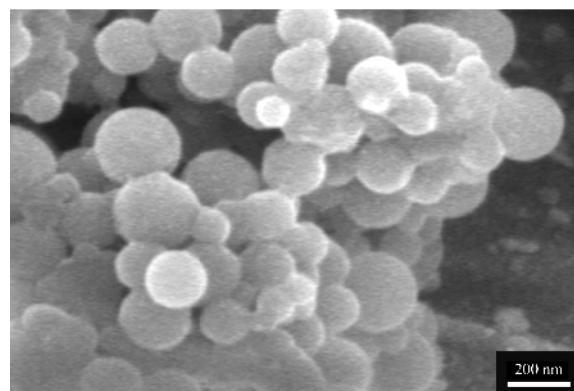


图 1 添加 30 倍 PEG 的 MoS<sub>3</sub> 前驱体 SEM 图

Fig.1 SEM image of MoS<sub>3</sub> precursor with the addition of 30 times of PEG

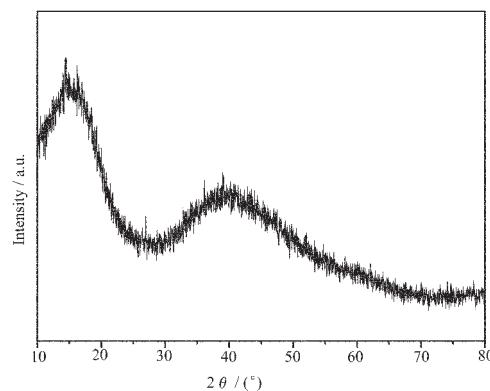


图 2 添加 30 倍 PEG 的 MoS<sub>3</sub> 的 X-射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of MoS<sub>3</sub> precursor with the addition of 30 times of PEG

### 2.2 分散剂和反应条件的影响

#### 2.2.1 分散剂的影响

图 3 给出了 800 °C 保温 2 h 脱硫所制备的 MoS<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 照片。添加 PEG 后获得了球状的 MoS<sub>2</sub> 颗粒(图 3a),且粒径比 MoS<sub>3</sub> 前驱体稍小;而未添加 PEG 所获得的 MoS<sub>2</sub> 为层状结构(图 3b)。随着

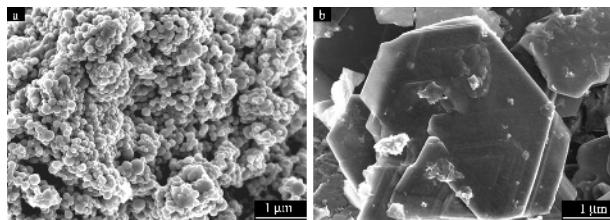
图 3 800 °C 保温 2 h 脱硫所得 MoS<sub>2</sub> 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of MoS<sub>2</sub> particles after desulphurization at 800 °C for 2 h: (a) with the addition of 30 times of PEG; (b) without PEG

PEG加入量的增加,MoS<sub>2</sub>颗粒的平均粒径减小。当加入30倍的PEG时,MoS<sub>2</sub>颗粒的平均粒径减小到100 nm,且尺寸比加10倍和20倍的PEG所得的颗粒更均匀。

### 2.2.2 脱硫温度的影响

已有研究表明,用沉淀法制备的MoS<sub>2</sub>颗粒粒径随脱硫温度的升高而增大<sup>[16]</sup>。但在本试验中,当加入了分散剂PEG后,脱硫温度对制备的MoS<sub>2</sub>颗粒粒径没有明显影响。比较加入了20倍PEG、分别在500 °C、600 °C、700 °C、800 °C和900 °C保温2 h脱硫所获得的MoS<sub>2</sub>颗粒的SEM图,颗粒形状基本一致。对加入30倍PEG、分别在500 °C、700 °C和900 °C下保温2 h所得的MoS<sub>2</sub>颗粒进行了粒度分析,结果显示颗粒大小基本相同(见图4),可见温度对MoS<sub>2</sub>颗粒的形貌和大小影响很小。通过XRD分析,如图5所示,脱硫温度越高,各衍射峰逐渐尖锐,表明所制备的MoS<sub>2</sub>颗粒的结晶程度越好。但当温度升高到1000 °C时,球状颗粒转变成了层状结构,如图6所示。由此可知,IF-MoS<sub>2</sub>是非晶态MoS<sub>3</sub>和2H-

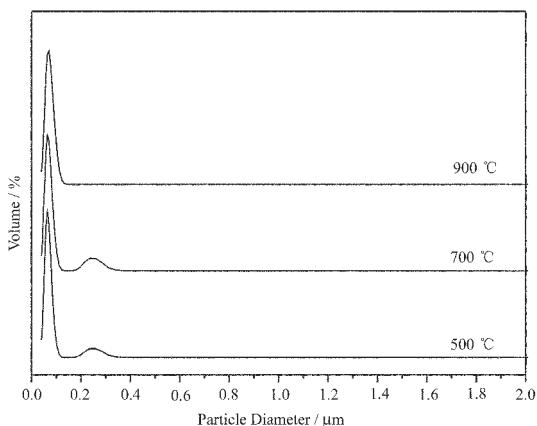
图 4 添加 30 倍 PEG 在不同温度下保温 2 h 脱硫所得 MoS<sub>2</sub> 颗粒的粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of MoS<sub>2</sub> with the addition of 30 times of PEG after desulphurization at different temperatures for 2 h

MoS<sub>2</sub>之间的一个中间阶段,这与Margulis等得出的结论相一致<sup>[3]</sup>。

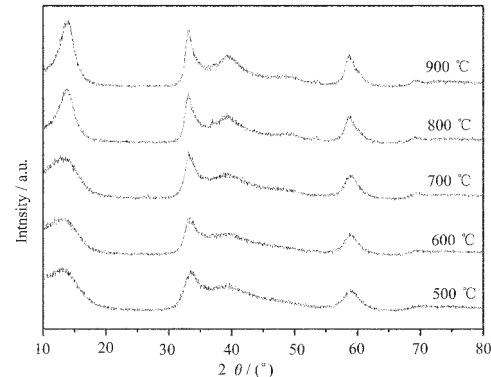
图 5 添加 20 倍 PEG 在不同温度下保温 2 h 脱硫所得 MoS<sub>2</sub> 颗粒的 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns of MoS<sub>2</sub> with the addition of 20 times of PEG after desulphurization at different temperatures for 2 h

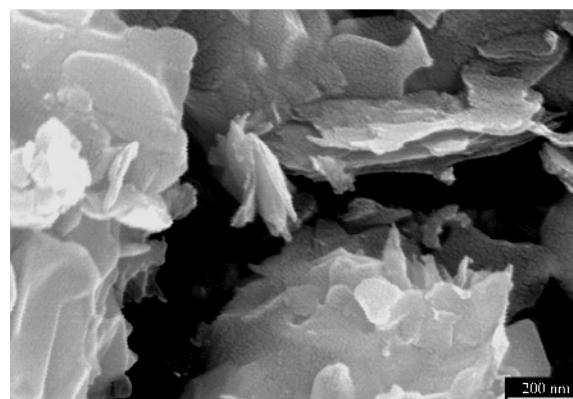
图 6 添加 30 倍 PEG 在 1000 °C 保温 2 h 脱硫所得 MoS<sub>2</sub> 的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of MoS<sub>2</sub> with 30 times of PEG after desulphurization at 1000 °C for 2 h

### 2.2.3 保温时间的影响

另一影响MoS<sub>2</sub>结晶程度的重要因素是在脱硫时的保温时间。保温时间越长,MoS<sub>2</sub>结晶程度越好。基于上面的实验,以添加了30倍PEG所得的MoS<sub>3</sub>前驱体在900 °C脱硫,分别保温2~8 h不等。保温2~7 h所获得的MoS<sub>2</sub>颗粒形貌和尺寸基本相同。但在保温8 h时,形成了2H-MoS<sub>2</sub>。这一现象再次验证了IF-MoS<sub>2</sub>是非晶态MoS<sub>3</sub>和2H-MoS<sub>2</sub>间的中间阶段这一结论。

### 2.3 TEM 分析

图7是前驱体MoS<sub>3</sub>和不同条件下制备的MoS<sub>2</sub>纳米颗粒的HRTEM图。前驱体MoS<sub>3</sub>是非晶态,故

结构不明显(图7a)。图7b和7c分别显示了添加30倍PEG在900℃脱硫并保温2 h和7 h所得MoS<sub>2</sub>颗粒的结构,两者都有明显的层状结构,由S-Mo-S原子层组成。但保温2 h的颗粒结晶较差,层状结构取向杂乱。当保温时间延长到7 h时,颗粒结晶完全,S-Mo-S原子层互相平行,构成嵌套的层状封闭结构,结合其低倍的TEM照片(图8)和粉末的XRD衍射图(图9),可知添加30倍的PEG在900℃脱硫并保温7 h所制备的粉末是IF-MoS<sub>2</sub>。颗粒具有近球形形状,平均粒径约100 nm。其主要衍射峰位与2H-MoS<sub>2</sub>的衍射峰基本一致,但由于结构和尺寸的不同,各衍射峰比2H-MoS<sub>2</sub>明显宽化,并测得(002)晶面间距为0.6275 nm,与HRTEM图中观测到的S-Mo-S层间距0.63 nm基本相符(图7d)。

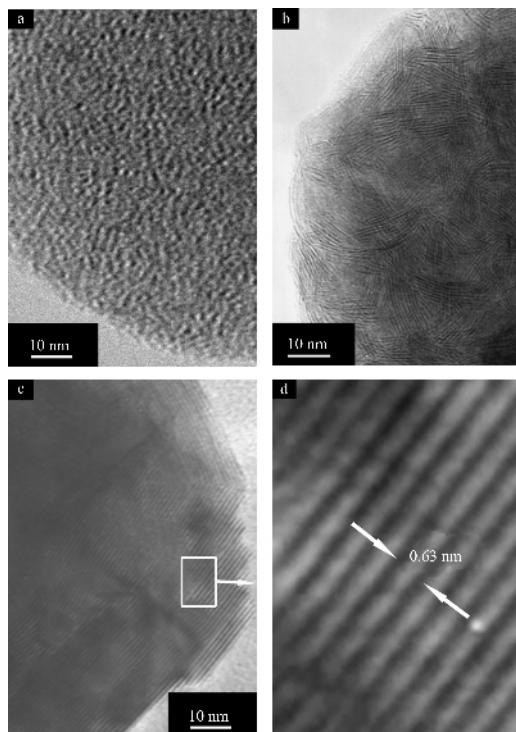


图7 前驱体MoS<sub>3</sub>和MoS<sub>2</sub>纳米颗粒的高分辨透射电镜图

Fig.7 HRTEM images

(a) MoS<sub>3</sub> nanoparticles; (b) MoS<sub>2</sub> nanoparticles desulphurization at 900 °C for 2 h; (c) lattice fringes of IF-MoS<sub>2</sub>; (d) enlargement of the box in (c)

## 2.4 PEG 的分散作用

对IF-MoS<sub>2</sub>颗粒形成起关键作用的是分散剂聚乙二醇。PEG的分子式中只有醚基和羟基两种亲水基而无疏水基,因而能很好地溶于水溶液中,并吸附在被分散的颗粒表面,形成一层大分子亲水膜,导致

空间位阻效应。加入PEG后,前驱体MoS<sub>3</sub>得到了良好的分散,每个颗粒处于一个相对隔绝的状态,在随后的高温脱硫中各自结晶,抑制了颗粒的团聚现象,削弱了温度和时间对颗粒大小的影响。PEG有效的分散作用也可以通过比较未加与添加分散剂最终制备的MoS<sub>2</sub>颗粒的形貌来说明验证。前驱体的平均粒径(30倍PEG,150 nm)比脱硫后制备的MoS<sub>2</sub>纳米颗粒的平均粒径(100 nm)稍大,这主要是因为在加热非晶MoS<sub>3</sub>颗粒的过程中,PEG会从颗粒表面蒸发(PEG的闪点温度≥240 °C),并最终脱离,从一定程度上减小了颗粒的粒径。

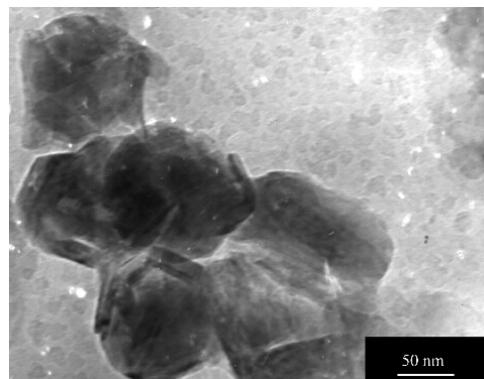


图8 IF-MoS<sub>2</sub>的TEM照片

Fig.8 TEM image of IF-MoS<sub>2</sub> particles

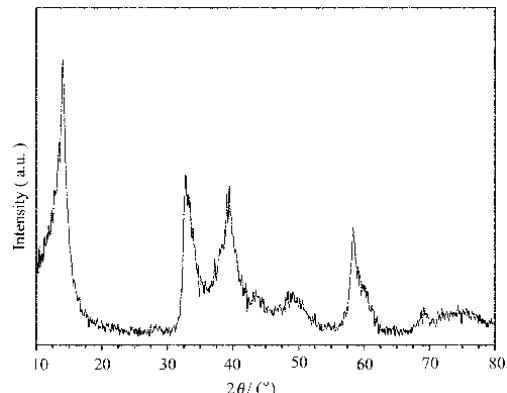


图9 IF-MoS<sub>2</sub>的XRD衍射图

Fig.9 XRD pattern of IF-MoS<sub>2</sub> particles

## 3 结 论

采用简单的沉淀法通过添加分散剂聚乙二醇,先制得非晶态前驱体MoS<sub>3</sub>,在900 °C氩气气氛中用氢气脱硫并保温7 h,制备了IF-MoS<sub>2</sub>纳米颗粒。PEG的加入有效地分散了前驱体,避免了其在高温脱硫时的团聚现象。随着脱硫温度的提高和保温时间的延长,MoS<sub>2</sub>颗粒的结晶度提高。但脱硫温度过

高时会生成层状的 MoS<sub>2</sub>, 表明 IF-MoS<sub>2</sub> 是非晶 MoS<sub>3</sub> 和 2H-MoS<sub>2</sub> 之间的一个中间过程。

IF-MoS<sub>2</sub> 纳米颗粒呈球状嵌套封闭结构, 由 S-Mo-S 原子层组成, 层间距为 0.63 nm, 与 XRD 衍射中得出的(002)晶面的晶面距相符。

## 参考文献:

- [1] Voevodin A A, Bultman J, Zabinski J S. *Surf. Coat. Technol.*, **1998**, *107*: 12~19
- [2] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. *Nature*, **1992**, *360*: 444~446
- [3] Margulis L, Salitra G, Tenne R, et al. *Nature*, **1993**, *365*: 113~114
- [4] Rapoport L, Feldman Y, Homyonfer M, et al. *Wear*, **1999**, *225*: 975~982
- [5] CHEN Wei-Xiang (陈卫祥), TU Jiang-Ping (涂江平), MA Xiao-Chun (马晓春), et al. *Mocaxue Xuebao (Tribology)*, **2003**, *23* (1): 76~80
- [6] Rapoport L, Lvovsky M, Lapsker I, et al. *Nano.Lett.*, **2001**, *1*(3): 137~140
- [7] Chen W X, Tu J P, Xu Z D, et al. *Adv. Eng. Mater.*, **2002**, *4* (9): 686~690
- [8] Tenne R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*: 5124~5132
- [9] Zak A, Feldman Y, Alperovich V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122* (45): 11108~11116
- [10] Xiong Y J, Xie Y, Li Z Q, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *382*: 180~185
- [11] Feldman Y, Zak A, Popovita-Biro R. *Solid State Sci.*, **2000**, *2*(6): 663~672
- [12] Sen R, Govindaraj A, Suenaga K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *340*(3): 242~248
- [13] Chhowalla M, Amaralunga G A J. *Nature*, **2000**, *407*: 164~167
- [14] ZHENG Yi-Fan (郑遗凡), SONG Xu-Chun (宋旭春), LIU Bo (刘波), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, *19*(3): 653~656
- [15] SONG Xu-Chun (宋旭春), ZHENG Yi-Fan (郑遗凡), HAN Gui (韩贵), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, *19*(10): 1095~1098
- [16] HU Xian-Guo (胡献国), WO Heng-Zhou (沃恒洲), HU Kun-Hong (胡坤宏), et al. *Jixie Gongcheng Cailiao (Materials for Mechanical Engineering)*, **2004**, *28*(1): 32~34