

前驱体 Li_xMoS_2 的制备及其光谱分析

冯世宏¹, 贾太轩^{2,3}, 刘自力^{2,3*}

1 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121004

2 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

3 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006

摘要 在超声波作用下, 采用单分子层剥离-重堆技术, 利用正丁基锂对 MoS_2 夹层进行剥离, 合成了前驱体 Li_xMoS_2 。通过原子吸收光谱得到 $x = 0.93 \sim 0.96$; XRD、FTIR、UV-Vis 的检测揭示了 Li_xMoS_2 的微观结构和内在规律性, 证实了 Li_xMoS_2 为亚稳态的八面体构型。研究结果为进一步合成高活性、高选择性的柱撑 MoS_2 加氢催化剂提供了实验依据, 同时为加氢催化剂的研究及生产高附加值的二硫化钼奠定了基础。

关键词 Li_xMoS_2 ; 八面体构型; 二硫化钼; 加氢催化剂

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0756-03

引言

二硫化钼(MoS_2)有三种构型^[1-3]: 1T- MoS_2 , 2H- MoS_2 , 3R- MoS_2 , 其中 1T- MoS_2 和 3R- MoS_2 为亚稳态结构, 2H- MoS_2 为最稳定结构^[1]。将锂嵌入到 MoS_2 夹层中, 是一个氧化还原过程, 即离子-电子转移反应, MoS_2 提供主体位置及还原中心, 电子从锂转移到 MoS_2 最低未被占据能级上, 形成 Li_xMoS_2 夹层物^[4]。当锂插入后, MoS_2 发生了 2H- MoS_2 转变为 1T- MoS_2 的结构相变, 锂占据 MoS_2 层间的八面体位, 得到 Li_xMoS_2 。 Li_xMoS_2 作为一种重要的合成柱撑 MoS_2 复合材料的重要前驱体^[5], 伴随人们寻求新型的柱撑 MoS_2 的加氢精制^[6]、深度加氢脱硫^[7]、深度加氢脱氮^[8] 催化剂的不断深入, Li_xMoS_2 的研究显得更加重要。正丁基锂对 MoS_2 进行剥离, 合成 Li_xMoS_2 , 其和水反应, 生成 MoS_2 的单分子层, 再引入无机离子团, 进行重堆垛, 将无机离子插入 MoS_2 的夹层之间, 从分子水平上, 组装为无机柱撑 MoS_2 加氢催化剂^[9]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本 Rigaku D/Max-2500V 型 XRD 仪; 美国 PE-1100B 型原子吸收光谱仪; 德国 Bruker tensor 207 红外光谱仪; 北京普析 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计; 昆山 KQ-

600 型变频数控超声波反应器; 上海精宏 DZF-6051 型真空干燥箱。

正丁基锂; 二硫化钼均为化学纯; 正己烷为分析纯。

1.2 Li_xMoS_2 的制备

将一定量的 MoS_2 放入三颈瓶中, 氮气为保护气, 通氮气 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 10 min 后, 注入 $50 \text{ mL } 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正丁基锂的正己烷溶液, 密封, 超声波震荡 60 min, 静置 5 d 后, 移去上清液, 用正己烷洗涤数次后, 真空干燥, 得到黑色粉体 Li_xMoS_2 。

用美国 PE-1100B 型原子吸收光谱仪检测粉体 Li_xMoS_2 中 Li 原子含量, 结果表明 $x = 0.93 \sim 0.96$ 。

2 结果与讨论

2.1 Li_xMoS_2 的 XRD 光谱分析

根据 PDF# 06-0097, 结合 XRD 谱图(图1)可以发现, 三棱柱构型的原料 2H- MoS_2 在 14.4° , 33.2° , 39.3° , 49.1° , 58.3° 存在特征衍射峰, 对应晶面分别为 (002), (100), (103), (105), (110), 和本实验 XRD 检测结果一致。八面体构型的 Li_xMoS_2 的特征衍射峰有 7.9° 和 21.2° , 对应晶面分别为 (001) 和 (003); Li_xMoS_2 真空放置 20 d 后, 特征衍射峰变为 8.1° , 14.3° , 16.0° , 对应晶面分别为 (001), (002), (003), 出现了 (002) 晶面, 即有少部分三棱柱构型的 2H- MoS_2 生成。因此, 2H- MoS_2 与正丁基锂反应, 锂的嵌入不仅改变了 MoS_2 层能带中电子填充情况, 同时也使 Mo 的配

收稿日期: 2007-11-06, 修订日期: 2008-02-16

基金项目: 国家自然科学基金课题项目(20776031)资助

作者简介: 冯世宏, 女, 1966 年生, 辽宁工业大学材料与化学工程学院副教授 e-mail: shihong.feng@163.com * 通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

位构型由原料 2H-MoS_2 的三棱柱构型转变为 MoS_6 八面体构型。 MoS_6 八面体构型的 MoS_2 是一种亚稳态, 经过一段时间老化, 它逐渐转变为热力学稳定的三棱柱配位构型, 此处得到了很好的证明, 和文献[10]结论一致。

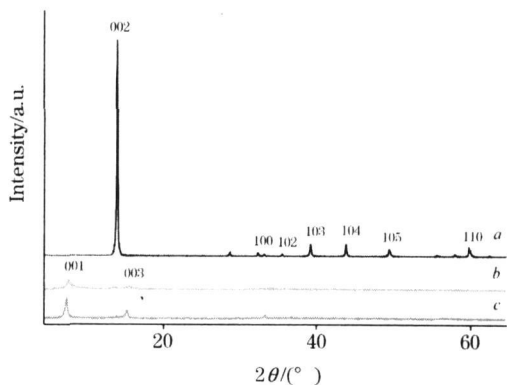


Fig 1 XRD patterns

a: MoS_2 ; b: Li_xMoS_2 in vacuum after 20 d; c: Li_xMoS_2

2H-MoS_2 的晶格参数为 $a = b = 0.316 \text{ nm}$, $c = 1.230 \text{ nm}$ 。根据 Li_xMoS_2 的 PDF# 21-1096, 结合 XRD 谱图, 其晶格参数为 $a = 0.5593 \text{ nm}$, $b = .5593 \text{ nm}$, $c = 2.2610 \text{ nm}$ 。对比发现, Li_xMoS_2 的晶格参数相对于 2H-MoS_2 , 有所增加, 特别是 c 轴方向上, 数值增加较多, 值得重点关注、还应做进一步的研究。

2.2 Li_xMoS_2 的 FTIR 光谱分析

Li_xMoS_2 的特征吸收峰^[11, 12] 有 465, 633, 681, 840, 1431, 1503 cm^{-1} (图 2)。633, 681, 1431, 1503 cm^{-1} 分别是 $\text{S}=\text{Mo}$ 双键的 ν_{as} 和 ν_{s} 伸缩振动引起的吸收峰(ν_{as} 和 ν_{s} 分别分裂为双峰), 它们很好地证实了 Li_xMoS_2 为八面体构型, 三棱柱构型 2H-MoS_2 没有这些峰; 465 和 840 cm^{-1} 分别是

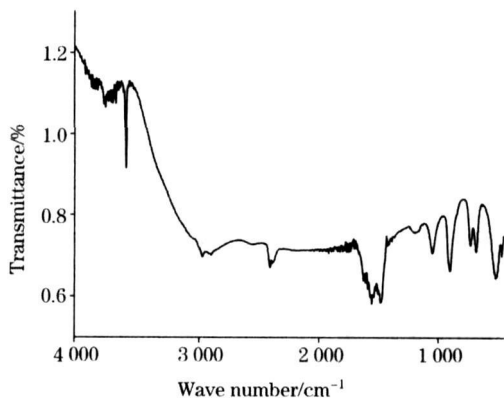


Fig 2 Typical FTIR spectra of Li_xMoS_2

Li-S 单键弯曲振动、伸缩振动引起的吸收峰; 3563 和 1001 cm^{-1} 是 Li_xMoS_2 表面少量吸附水引起的伸缩振动和弯曲振动引起的吸收峰^[13]。

2.3 Li_xMoS_2 水解液的 UV-Vis 光谱分析

用蒸馏水做参比, 对紫外-可见分光光度计进行基线校正。把一定量的 Li_xMoS_2 和 MoS_2 , 分别放入柱塞锥形瓶中, 加入适量的蒸馏水, 超声震荡 1 h 后, 对其悬浮液体进行对紫外-可见分光光谱检测, 结果表明, MoS_2 没有吸收峰, 基本上是一条直线; Li_xMoS_2 在 200.54 nm 处存在明显吸收, 该峰是单分子层 MoS_2 的特征吸收峰。 Li_xMoS_2 遇水发生反应, 锂将电子传递给 MoS_2 板层, MoS_2 板层带上负电荷, 具备了较强的还原性, 可与水反应生成 H_2 , 在超声波震荡下, MoS_2 层间氢气的生成及 MoS_2 板层间的静电排斥作用, 导致 MoS_2 层间距迅速增大, 并剥离成带负电荷的单分子层, 可以和带正电荷的羟基金属簇离子反应, 制备新型催化剂——柱撑复合材料^[14], 应用于现代工业, 这将是本研究的下一步工作重点。

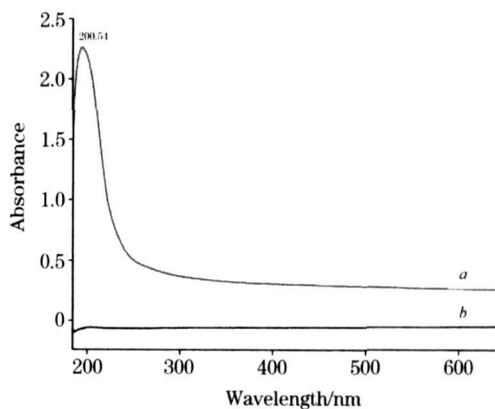


Fig 3 UV-Vis spectra

a: Liquid of single layer in suspension by Li_xMoS_2 reacted with water; b: MoS_2

3 结 论

- (1) 合成了柱撑 MoS_2 复合材料的重要前驱体 Li_xMoS_2 。
- (2) 通过原子吸收光谱得到 $x = 0.93 \sim 0.96$; XRD 和 FTIR 检测证实了 Li_xMoS_2 为八面体构型; UV-Vis 光谱检测从不同侧面证实了产物 Li_xMoS_2 。
- (3) 揭示 Li_xMoS_2 的微观结构和内在规律, 为进一步合成高性能的柱撑 MoS_2 加氢催化剂提供了实验依据, 为充分利用我国钼矿资源优势, 开拓其深加工及应用领域, 具有重要的经济价值。

参 考 文 献

- [1] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizabal F, et al. Coord. Chem. Rev., 2002, 224(1-2): 87.
- [2] GUO Sheng ping, WU Weiduan(郭胜平, 吴伟端). China Molybdenum Industry (中国钼业), 2004, 28(5): 41.
- [3] Julien C M. Mater. Sci. & Eng. R Reports, 2003, 40(2): 47.
- [4] Mirabal N, Lavayen V, Benavente E. Microelectronics Journal, 2004, 35(1): 37.
- [5] SUN Ping, XIONG Bo, ZHANG Guoqing, et al(孙萍, 熊波, 张国青, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 143.
- [6] Danot M, Mansot J L, Golub A S, et al. Materials Research Bulletin, 1994, 29(8): 833.
- [7] Li Yongwang, Pang Xianong, Delmon B. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2001, 169(1/2): 259.
- [8] Lauritsen J V, Nyberg M, Norskov J K. Journal of Catalysis, 2004, 224(1): 94.
- [9] Boone W P, Ekerdt J G. Journal of Catalysis, 2000, 193(1): 96.
- [10] Chrissafis K, Zamani M, Kambas K. Mater. Sci. Eng., 1989, 3(1/2): 145.
- [11] QIN Chuangxiao(秦川校). Spectrum Resolution of Organic Compound(有机化合物的波谱解析). Shanghai: East China University of Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2007.
- [12] Maugé F, Lamotte J, Nesterenko N S. Applied Catalysis A: General, 2004, 268: 189.
- [13] Golub A S, Shumilova I B, Zubavichus Y V. Solid State Ionics, 1999, 122(1/4): 137.
- [14] Rabin Bissessur, Peter K Y Liu. Solid State Ionics, 2006, 177: 191.

Preparation of Premonitory Li_xMoS_2 and Its Spectral Analysis

FENG Shihong¹, JIA Taixuan^{2,3}, LIU Zili^{2,3*}

1. College of Material & Chemical Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121004, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract Under the effect of ultrasonic waves, premonitory Li_xMoS_2 was prepared by π butyl lithium intercalating in the MoS_2 layers, using the single molecular layer exfoliated+restacked technology. The value of x was in the range from 0.93 to 0.96 determined by atomic absorption spectrometry. Micro structure and essential regularity of Li_xMoS_2 were disclosed, for example octahedral configuration of Li_xMoS_2 was metastable. It could provide experimental data for synthesizing new hydrogenation catalysts for interaction of MoS_2 with high activity and selectivity. This work will lay the foundation for the research on hydrogenation catalysts and the production of high value added MoS_2 .

Keywords Li_xMoS_2 ; Octahedral configuration; Molybdenum disulfide; Hydrogenation catalysts

(Received Nov. 6, 2007; accepted Feb. 16, 2008)

* Corresponding author