

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97181571.2

C30B 23/00

C30B 29/16 C30B 29/46

C30B 29/60 H01M 4/58

C01G 1/12

[43]公开日 2000 年 2 月 23 日

[11]公开号 CN 1245540A

[22]申请日 1997.11.27 [21]申请号 97181571.2

[30]优先权

[32]1996.11.29 [33]IL [31]119719

[86]国际申请 PCT/IL97/00390 1997.11.27

[87]国际公布 WO98/23796 英 1998.6.4

[85]进入国家阶段日期 1999.7.28

[71]申请人 耶达研究及发展有限公司

地址 以色列雷霍沃特

[72]发明人 M·霍姆唐菲尔 R·藤内

Y·菲尔德曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

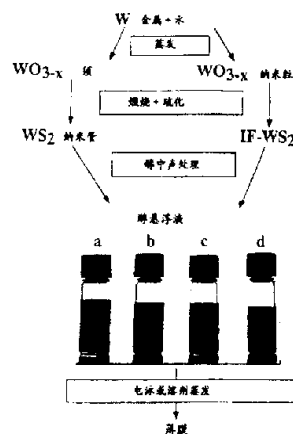
代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 制备夹杂金属的球壳笼状金属硫属化物方法

[57]摘要

提供了一种制备含夹杂金属颗粒的金属氧化物纳米粒的方法,和提供了由此获得金属硫属化物的夹杂金属及/或笼罩金属的“无机球壳笼状”(此后称为 IF)结构,它包括在金属 II 的盐存在下,用水蒸气加热金属 I 材料,或用水或另一种适宜溶剂电子束蒸发金属 I 材料,及回收掺金属 II 的金属 I 氧化物,或再后续加以硫化,产生大量金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 或笼罩金属 II 的 IF 结构。金属 II 的盐优选为一种碱金属、碱土金属或过渡金属的盐,最优选为氯化碱金属。经夹杂后及/或笼罩后的 IF 结构适用于作为润滑剂。它们在如醇中也可形成稳定的悬浮液,用这种悬浮液进行电泳沉积,产生经夹杂过的 IF 材料薄膜,此薄膜有着广泛的应用前景。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种制备掺杂金属 II 的 (metal II-doped) 金属 I 氧化物纳米
5 粒或纳米须的方法, 其中所述金属 I 选自 In、Ga、Sn 及过渡金属, 所述金属 II 是任何金属, 该方法包括:

(i)、在金属 II 的盐存在下, 在基础压力 10^{-3} 至 10^{-5} 托的真空装置中, 用水加热金属 I 材料, 或在基础压力 10^{-5} 至 10^{-6} 托的真空装置中, 用水或用一种含氧挥发性溶剂对金属 I 材料进行电子束蒸发, 及

10 (ii)、从真空装置壁上回收掺金属 II 的金属 I 氧化物的粉末。

2、按照权利要求 1 的方法, 其中所述过渡金属 I 包括 Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti 及 Ru, 所述金属 II 选自一种碱金属、碱土金属或过渡金属。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述金属 II 的盐是一种碱金
15 属氯化物。

4、按照权利要求 1 - 3 中任一项的方法, 其中所述掺杂金属 II 的金属 I 氧化物是一种具有两种或两种以上不同金属 I 原子的掺金属 II 的混合氧化物。

5、按照权利要求 1 - 4 中任一项用于制备掺杂金属氧化物的纳米
20 粒或纳米须的方法, 其中掺杂的金属氧化物选自掺 Na、K、Li 或 Cs 的 MoO_{3-x} , 优选为掺 Na、K、Li 或 Cs 的 MoO_2 及 MoO_3 ; 或掺 Na、K、Li 或 Cs 的 WO_{3-x} , 优选为掺 Na、K、Li 或 Cs 的 WO_3 及 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$; 及掺 Na、K、Li 或 Cs 的由 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ 组成的混合 Mo/W 氧化物, 其中 x 为 0 至 1。

6、按照权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其中所述金属 II 的盐是
25 被添加至水中的, 或添加至含氧挥发性溶剂中的。

7、按照权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其中所述金属 II 的盐是 NaCl 或 KCl, 并且它是已存在于水中的。

8、一种用于制备金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状结构的方法, 其中所述金属 I 是选自 In、Ga、Sn 及过
30 渡金属, 所述金属 II 是任何金属, 该方法包括:

(i)、在金属 II 的盐存在下, 在基础压力 10^{-3} 至 10^{-5} 托的真空装置

中，用水加热金属 I 材料，或在基础压力 10^{-5} 至 10^{-6} 托的真空装置中，用水或用一种含氧挥发性溶剂对金属 I 材料进行电子束蒸发；

(ii)、在含 H_2X 的还原气氛中对由第一步得到的掺金属 II 的金属 I 氧化物进行热处理，其中 X 为 S、Se 或 Te；及

5 (iii)、回收夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状 (IF) 结构的金属 I 硫属化物。

9、按照权利要求 8 的方法，其中所述金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状结构属于具有一层或若干套层 (nested layer) 的结构，它们是可笼罩一个芯核形成关闭笼的，或可
10 形成填塞的套层结构，特别是选自单层或双层无机球壳笼状结构，套层的无机球壳笼状结构，填塞的无机球壳笼状结构，具有负曲率 (Schwartzites)、单层纳米管、套形纳米管和填塞纳米管的结构。

10、按照权利要求 8 或 9 的方法，其中在第 (i) 步中所得到的金属氧化物的纳米粒产生单层 IF 及套层 IF，和由第 (i) 步所得到的金属氧
15 化物纳米须产生单层及嵌套层的纳米管。

11、按照权利要求 8 - 10 中任一项的方法，其中所述过渡金属 I 包括 Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti 及 Ru，所述金属 II 选自一种碱金属、碱土金属或过渡金属。

12、金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳
20 笼状结构 (IF)，其中所述金属 I 选自 In、Ga、Sn 及过渡金属，所述金属 II 是任何金属。

13、按照权利要求 12 的金属 I 硫属化物的笼罩金属 II 的无机球壳笼状结构 (IF)，其中所述结构包括 1 - 2 层笼罩掺金属 II 的金属 I 氧化物芯核的金属 I 硫属化物层。

25 14、按照权利要求 12 的金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 的无机球壳笼状结构 (IF)，其中所述结构包括 2 层以上的用金属 II 夹杂并笼罩掺金属 II 的金属 I 氧化物芯核的金属 I 硫属化物层。

15、按照权利要求 12 的金属 I 硫属化物的笼罩金属 II 的无机球壳笼状结构 (IF)，其中所述结构包括 2 层以上的用金属 II 夹杂而无芯核
30 的金属 I 硫属化物层。

16、按照权利要求 12 - 15 中任一项的金属 I 硫属化物的夹杂金属

II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状结构(IF), 其中所述过渡金属 I 包括 Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、Nb、Ta、Ti 及 Ru, 所述金属 II 选自一种碱金属、碱土金属或过渡金属。

5 17、按照权利要求 12 - 16 中任一项方法的、及/或按照权利要求 8 - 11 中任一项方法所产生的、金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的 IF 结构在极性溶剂中的一种稳定悬浮液。

18、一种金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的 IF 结构的薄膜的生产方法, 包括使按照权利要求 17 的稳定悬浮液进行溶剂蒸发或电泳沉积至传导性底物上。

10 19、按照权利要求 18 所获得的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的 IF 结构的金属 I 硫属化物薄膜, 在作为太阳能电池的光敏元件, 用于生产二次电池和用于电致变色显示器件中的应用。

20、一种涂布了按照权利要求 13 的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的金属 I 硫属化物单层的扫描探针显微镜的极尖(tip)。

15 21、按照权利要求 12 - 16 的金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状(IF)结构作为润滑剂, 尤其是在固体润滑中的应用。

说明书

制备夹杂金属的球壳笼状金属硫属化合物方法

5 发明领域

本发明涉及一种制备含夹杂金属微粒的金属氧化物纳米粒(nanoparticles)的方法, 并涉及由其所得的金属硫属化合物夹杂金属的(metal-intercalated)及/或笼罩金属的(metal-encaged)“无机球壳笼状(inorganic fullerene-like)”(此后称为 IF)结构。按照本发明, 在金属 II 盐存在下, 用水蒸气加热金属 I 材料, 或用水或其它适宜溶剂对所述金属 I 材料进行电子束蒸发, 形成掺金属 II 的(metal II-doped)金属 I 氧化物, 紧接着进行硫化, 产生大量金属 I 硫属化合物的夹杂金属 II 或笼罩金属 II 的 IF 结构(套形(nested)球壳笼状、纳米管(nanotubes)及具有负曲率的结构)。这种经夹杂及/或笼罩的 IF 结构如在醇中可形成稳定悬浮液, 并经所述悬浮液电泳沉积过程, 产生颇具应用前景的夹杂 IF 材料的薄膜, 如作为太阳能电池的光敏元件, 用于生产惰性扫描探针显微镜(SPM, 它包括 STM = 扫描隧管显微镜和 SFM = 扫描增强显微镜两种)的极尖(tip)、二次电池及电致变色显示器件。这种夹杂金属或笼罩金属的 IF 结构还可用作固体润滑剂。

20 发明背景

各种无机成层化合物的纳米晶族(nanocluster), 像金属二硫属化合物- MX_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 均已知是属于平面型不稳定的, 且形成一种中空笼-无机球壳笼状(IF- MX_2)的结构, 如套形球壳笼状、纳米管(廷恩(Tenne)等人 1992; 菲尔德曼(Feldman)等人 1995 及 1996, 出版的欧洲专利申请 No. EP 0580019)及具有负曲率的结构(席瓦茨特斯 Schwartzites)。并非令人惊奇的是, 石墨状结构六方晶形氮化硼的纳米粒具有同样的性能(斯蒂芬(Stephen)等人, 1994; 科普瑞(Chpra)等人, 1995)。此外, MoS_2 的套形球壳笼状多面体可通过模拟碳套形球壳笼状(乌嘎特(Ugarte), 1992), 采用电子束激发(约塞-雅克曼(Jose-Yacaman)等人, 1996)的方法在室温下合成, 也可通过应用扫描隧道电子显微镜(STM)极尖电子脉冲(荷姆昂菲尔(Homyonfer)等人, 1996)的

方法。

近来(周(Zhou)等人, 1994)介绍了通过汽相用碱金属原子夹杂碳
纳米管的过程。发现夹杂膜为1段($n=1$)超晶格排列, 即在每两碳层之
间层叠若干碱金属层。发现复合的纳米结构暴露于空气中时, 发生崩
裂, 浸没水中后, 出现纳米管完全分散(片状剥落)。布瑞克(Brec)及
5 罗克塞尔(Rouxel)(1986); 富利德(Fried)及约菲(Yoffe)(1987)及索
摩阿诺(Somoano)等人(1973)对 $2H-MoS_2$ 及 $2H-Ws_2$ 化合物的夹杂有过详
细讨论, 但是, 在前述两种化合物中均未见分级(staging), 亦即发现
碱金属原子是随机分布的。而且暴露于空气中发生去夹杂
10 (deintercalation)及浸没于水中出现片状剥落。

发明综述

本发明目的在于, 提供一种能使各种金属原子夹杂到IF结构中,
大量合成金属硫属化物IF结构的新方法。在非极性溶剂中, 金属的夹
15 杂对这些IF结构的溶解度有明显的影响。由夹杂金属或笼罩金属的IF
结构形成的稳定悬浮液可以沉积金属薄膜, 具有广泛的应用前景, 诸如
用这样的金属膜作为太阳能电池的光敏元件, 用于生产惰性SPM极尖、
二次电池及电致变色显示器件。

因此本发明一方面涉及一种制备掺金属II的金属I氧化物纳米粒
20 或纳米须(nanowhiskers), 其中所述金属I选自In、Ga、Sn及一种过
渡金属, 所述金属II为任何金属, 优选为选自碱、碱土或过渡金属的
一种金属, 其方法包括:

(i)、在金属II的盐存在下, 或在基础压力 10^{-3} 至 10^{-5} 托的真空装
置中, 用水加热金属I材料, 或在基础压力 10^{-5} 至 10^{-6} 托的真空装置中,
25 用水或一种含氧挥发性溶剂对金属I材料进行电子束蒸发, 和

(ii)、从真空装置壁上回收掺金属II的金属I氧化物。

此金属I材料可以是金属I本身, 或两种或数种不同金属I的混合
物, 或一种包括金属I或包括两种或数种不同金属I的物质的混合物。
过渡金属的实施例包括, 但不局限于, Mo、W、V、Zr、Hf、Pt、Re、
30 Nb、Ta、Ti及Ru。电子束蒸发的实施方案更适用于耐熔过渡金属如Nb、
V、Ta及Ti。

金属 II 的盐的实施例包括, 但不限于, 碱金属氯化物, 诸如 NaCl、KCl、LiCl 及 CsCl。这种制备的经掺杂的氧化物实施例包括, 但不限于, 掺 Na、K、Li 或 Cs 的 MoO_{3-x} , 优选 MoO_2 及 MoO_3 , 或掺 Na、K、Li 或 Cs 的 WO_{3-x} , 优选 WO_3 及 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, 或掺 Na、K、Li 或 Cs 的混合氧化物诸如 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$, 其中 x 为 0 至 1, 和掺 Na、K、Li 或 Cs 的 V_2O_5 , 优选为掺 Li 的 V_2O_5 。

按照本发明, 金属 II 的盐可以加至水中, 或加至含氧挥发性溶剂中, 或在它为 NaCl 或 KCl 时, 它是已存在于水中的。

适宜的含氧挥发性溶剂的实施例有, 但不限于, 丙酮、乙醇、甲醇。

因此制备的掺入了金属 II 的金属 I 氧化物可用于制备金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状 (IF) 结构, 作为起始产物, 其中金属 I 和金属 II 如上定义, 该方法包括:

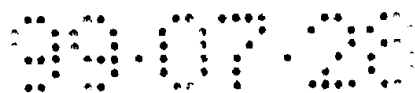
(i)、在金属 II 的盐存在下, 在基础压力 10^{-3} 至 10^{-5} 托的真空装置中, 用水加热金属 I 材料, 或在基础压力 10^{-5} 至 10^{-6} 托的真空装置中, 用水或一种含氧挥发性溶剂对金属 I 材料进行电子束蒸发;

(ii)、在用 H_2X 气体的还原气氛下, 热处理在步骤 (i) 中得到的掺金属 II 的金属 I 氧化物, 其中 X 为 S、Se、或 Te; 及

(iii)、回收夹杂金属 II 及/或笼罩了金属 II 的无机球壳笼状 (IF) 结构的金属 I 硫属化物。

这里所用词语“无机球壳笼状”(“IF”)指的是可形成具有在此技术领域内称之为封闭笼的一层或套层的无机硫属化物结构(廷恩等人 1992, 玛格丽斯(Margulis)等人, 1993), 而封闭笼可笼罩一个芯核或形成一种充填后的套层结构。特别是, 此术语指的是诸如在此领域已知的单层和双层无机球壳笼状结构(斯偌洛维茨(Srolovitz)等人, 1995)、套层无机球壳笼状(廷恩等人, 1992)及充填后的无机球壳笼状结构(玛古丽斯(Margulis)等人, 1993)、负曲率结构(席瓦茨特斯 Schwartzites), 单层纳米管(贝塞恩(Bethune)等人, 1993; 伊吉玛(Iijima)及易恰瑟(Ichiashi), 1993), 套形纳米管(伊吉玛(Iijima), 1991)和充填后的纳米管(阿佳彦(Ajayan)和伊吉玛, 1993)。

因此, 可以采用本发明的方法, 生产夹杂以金属 II 颗粒的金属 I



硫属化物 IF 结构，所述 IF 结构包括具有所需尺寸及形状(如球形、纳米管、具有负曲率结构(席瓦茨特斯 Schwartzites)以及多面体形)的一层或数层金属 I 硫属化物层，属于中空的或具有掺金属 II 的金属 I 氧化物的芯核。

- 5 在此所用术语“金属 I 硫属化物的笼罩金属 II 的 IF 结构”指的是包括笼罩了掺金属 II 的金属 I 氧化物芯核的 1-2 层金属硫属化物如硫化物的 IF 结构，而所述“金属 I 硫属化物夹杂金属 II 的 IF 结构”指的是包括 2 层以上金属 I 硫属化物如硫化物的 IF 结构，或夹杂了金属 II 并为无金属氧化物芯核(氧化物全转化为硫化物)的，或夹杂了金属 II 并笼罩了掺金属 II 的金属 I 氧化物芯核(氧化物部分转化)。
- 10

可以按照反应参数可控变化，制取纳米粒型或纳米须型的掺金属 II 的金属 I 氧化物。因此，例如，为了制备掺 Na 的 WO_{3-x} ，在水蒸气存在下通过输送约 100 安培电流及约 10 伏电压加热 W，在此过程中真空系统内形成一种金属氧化物的烟缕(plume)，并由于金属氧化物的细粉沉积在壁上，使钟罩染上颜色。为获取掺钠 WO_{3-x} 的纳米粒，用水量为约 2-3 毫升，蒸发过程不应多于 5 分钟的时间，亦即在观察到深蓝色烟缕最多 5 分钟的时间内就中断电流，而为获得纳米须，水量应为 3-5 毫升，蒸发持续时间应为 5-10 分钟。

15

由掺金属 II 的金属 I 氧化物制取的金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的 IF 结构形状，将取决于掺金属 II 的金属 I 氧化物的形状。因此，金属氧化物的纳米粒将形成单层 IF 和套层的 IF，同时金属氧化物的纳米须将形成单层和套层的纳米管。因此按照本发明，第一可能的是产生笼罩其芯核中金属微粒的一种金属硫属化物的夹杂金属的 IF 结构，并具有预定的形状。

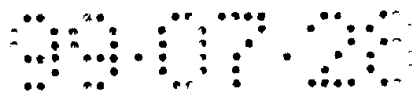
20

因此，另一方面，本发明提供一种金属 I 硫属化物的夹杂新金属 II 的及/或笼罩金属 II 的无机球壳笼状(IF)结构，其中金属 I 及金属 II 如上定义，所述结构包括一层或数层所需尺寸及形状，如球形、须形及多面体形，诸如具有单层、双层或多层的套形球壳笼和纳米管，它可笼罩一种金属氧化物芯核或空穴(即在金属氧化物完全转化之后是中空的)和具有负曲率的结构(席瓦茨特斯 Schwartzites)。

25

30

本发明的金属 I 硫属化物的夹杂新金属 II 的及/或笼罩金属 II 的



IF 结构，在极性溶剂如水、醇等中会构成稳定的悬浮液，亦即它们像已有技术的夹杂非金属的 IF 结构一样，既 not 分解，也不沉淀。

因此，另一方面，本发明提供一种生产夹杂金属 II 的及/或笼罩金属 II 的金属 I 硫属化物的薄膜，其生产方法包括，在极性溶剂中悬浮所述夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的 IF，然后蒸发该溶剂或在如金的传导底物上进行电泳沉积。这些薄膜，按此处定义的最优选的金属 I 硫属化物的笼罩金属 II 的 IF 结构所得的薄膜，可用作为太阳能电池、电致变色显示器件以及如可充电 Li 电池、氢化物及可充电电池中的光敏元件，和用于涂层 SPM 的极尖。

因此，还有另一方面，本发明涉及扫描探针显微镜 (STM 和 SFM 二者) 极尖，如 Si 及 Si_3N_4 的极尖，它们都是涂以单层笼罩金属 II 的或夹杂金属 II 的金属 I 硫属化物的 IF。这些涂敷 IF 的极尖是耐用的，粘着性低，都是通过在极尖上沉积 IF 结构的薄膜而制备的。

还有另一方面，本发明涉及应用本发明金属 I 硫属化物的夹杂金属 II 及/或笼罩金属 II 的无机 IF 结构作为润滑剂，尤其是用于固体润滑，如在不适用液体润滑的高温或低温环境或超高真空下的润滑 (见迪密根 (Dimigen) 等人文章，1979)，以及用于铁磁流体的润滑、密封及悬浮场合。由于 IF 材料的外表面仅暴露了该化合物的基面，这种材料本身就适用于固体润滑的应用。确实，IF 纳米管彼此并不粘着，或粘着底物，而且表面粘结力差。它们近似球对称的形状就意味着纳米粒易于滑动或滚动，因此只需要非常小的剪切力就可沿底物表面移动它们。

附图简述

图 1 说明本方法用于合成夹杂碱金属的 IF 结构和用于由如 IF- WS_2 (MoS_2) 生产该薄膜的流程图。为获得这种悬浮液，取 50 毫克份的 IF 粒 (纳米管) 与 50 毫升乙醇混合，将此化合物进行声波处理 5 分钟。

图 2 (a) 是示意说明用于合成氧化物纳米粒和须的蒸发设备。在第一阶段，将钟罩抽真空至约 10^{-5} 托。将钨 (钼) 丝通过加热至接近其熔融温度几分钟的方法进行清洁，然后将系统冷却至环境温度。打开钟罩片刻，插进装有约 3 毫升水的烧杯。在抽真空至约 10^{-3} 托时，烧杯中的水结冰。此时，关上闸阀，再加热 W 丝。几分钟后钟，钟罩壁上就覆盖

了一种蓝色氧化物粉末，将其收集起来，加以表征和作进一步处理。该氧化物颗粒的大小及其形状可随工艺参数而变化，如泵速、真空度等。图 2b 至图 2d 为氧化物前体的 TEM 图象：2(b) 为小颗粒(<10nm)；2(c) 为球形大颗粒(约 50nm)；2(d) 为须。

5 图 3a-3d 为根据图 2 所示的氧化物前体所获得的硫化钨纳米粒的 TEM 图象：3(a) 为扁形和似球形 IF 颗粒；3(b) 为纳米管；3(c) 为负曲率的环形(Schwartzite)。图 3d 表示一种在金(Au)底物上的全羽形 IF-WS₂ 薄膜。通过一次蒸发在云母上的金膜(35nm)，并热处理其至 250 °C 12 小时的方法沉积的 IF 膜，得到{111}组织结构的 Au 微晶，其一般尺寸为 1mm。这种 IF 薄膜是通过对浸入夹杂的 IF 悬浮液中的金阴极与铂箔间施加 20V 偏压的方法而得到的。用这种步骤得到 IF 薄膜厚度高达 500 nm。

图 4 为表示在图 2a 装置中生产的由各自氧化物纳米粒所得到的 VS₂ 套形球壳笼状颗粒晶格图象的 TEM 显微图。晶格间距(c)为 0.61 nm。

15 图 5 曲线(a)表示以钠作夹杂剂(intercalant)的 IF-WS₂ 粉末衍射；和曲线(b)表示 WS₂ 片晶(platelet)(选定对 CuK β 角度 13° 时的峰值)。为防止寄生散射，将样品沉积在无背景单晶石英片上。步长 0.005°，曝光时间为 6 秒/点。采用平方根强度指示(presentation)来增加图象的动态范围。

20 图 6 表示 IF-WS₂ 薄膜的光电灵敏度谱：(a) 错位低密度 IF 膜；(b) 由错位高密度 IF 颗粒组成的膜；及(c) 纳米管。内插图表示(a) 无错位 IF 膜及(b) 纳米管的 EET 光谱。该 EET 光谱是通过在光电极上叠加 0.45V 的交流调制(ac modulation)的同时测定透射光谱而获得的。

25 图 7 表示沉积在金底物上球壳笼状 WS₂ 膜的扫描隧道电流光谱图，采用 Pt-Ir 极尖。曲线 a 为 I-V(电流-电压)图表示有约 1.6 电子伏特的带隙；曲线 b 表示无光照的背景交流信号；而曲线 c 表示在调制的 650nm 光照下衰减四倍的 I-V 图。调制信号表示任意单位的锁定输出，而 I-V 信号为 nA。曲线 b 及 c 中的采样负偏压峰是由于电容积累(capacitive pickup)的后生现象。在测量前，用硫酸硒溶液润湿样品，30 然后干燥约 30 分钟。内插图为取自样品偏压 50 毫伏时的外貌构形图(topography)；电流给定值为 0.7 nA，在定常波(cw)激光光照(650nm)

下,表现在金平台上的一组球壳笼状结构。光照诱导了强烈的隧道电流穿过 IF,使它看起来如似表面突起(与曲线 a 对照)。

图 8 表示在图 5 的试验中所用 IF-WS₂膜的接触式 SFM 图象,是采用 Si/IF 复合极尖而获得的,它是在 Si 极尖上用电泳沉积 IF 膜法制备的。为制备这种经涂敷的 IF 极尖,将 Si 悬臂夹杂具有平均粒度 30nm 的 IF 悬浮液中。用铂箔作为阳极,于阴极与阳极之间施加偏压 20 伏约 1 分钟。

图 9 说明采用本发明方法制备的 IF-SnS₂ 纳米粒的 TEM 图象。

10 优选实施方案详细说明

现按照下述实施例和所附图,以不加任何限制的方式,对本发明加以说明。

实施例 1

合成夹杂碱金属的 IF 结构和制备薄膜的一般步骤:

15 如图 1 流程所示,用于从如 IF-WS₂ 合成夹杂碱金属的 IF 结构和制备薄膜的方法,包括下述步骤:

在本体系中第一步为在一种改良真空沉积装置中合成氧化物粉末(见图 2a)。为此目的,在水蒸气存在下加热 W(钨)丝(或其它金属丝)并进行蒸发。可通过钨蒸发皿将金属或金属的氧化物蒸发出来,但通常这会导致混合的钨-金属氧化物(及经硫化后的硫化物)的纳米粒。为使金属原子夹杂到 IF 颗粒中,先要制备掺入过金属的氧化物纳米粒。做到这样一点是,通过将 10^{-3} - 10^{-2} M 的碱金属盐,如 NaCl、KCl 及 CsCl 溶解于水中,再将其与该加热的金属丝一起进行共蒸发,以形成掺碱金属的金属氧化物。装置及工作规程的进一步试验细节均在图 2 说明中加以描述。这种方法的结果是,在钟罩壁上产生蓝色金属氧化物膜。

25 在此第一步的另一实施方案中,采用水或用含氧挥发性溶剂在真空装置中于 10^{-5} - 10^{-6} 托基础压力下对金属 I 材料进行电子束蒸发。

按照图 1 流程的第二步,是将此氧化物粉末转化为具有套形球壳笼或纳米管结构的硫化物(一般称为无机球壳笼状材料-IF),再于还原气氛下用 H₂S 气体热处理此氧化物(费尔德曼等人(Feldman), 1996)。

30 将几毫克经夹杂后的 IF 粉末混合于 3 毫升的各种醇中,如乙醇,

并将此混合物加以声处理(图1流程的第三步),得到了第二步中合成的IF粒的稳定醇悬浮液。已发现该IF颗粒的溶解度是正比于夹杂剂量,而含 $>8\%$ 碱金属原子的IF颗粒是完全稳定的,而未经夹杂的IF颗粒完全不形成稳定的悬浮液。

5 下一步,完成从悬浮液中沉积经夹杂后的IF膜(图1流程的第四步),采用两种另外的方法:溶解蒸发或电泳沉积在金底物上,按照戈兰(Golan)等人(1992)及阿佩尔森(Alpersen)等人(1995)所述的方法制备。一般,电泳沉积会得到更为粘性的薄膜,因此按照本发明优选使用这种方法。

10 透射电子显微镜(TEM)用于纳米粒的晶格成象和电子衍射。采用安装在具有5nm探针的高分辨率TEM(200kV, JEOL型2010)上的能量分散X射线分析(EDS Link模型ISIS)仪,确定该氧化物及硫化物纳米粒的组成。在氧化物前体中的碱金属浓度用诱导耦合等离子(光谱-火焰光谱ICP)分析和用X射线光电子光谱(采用单色化Al k_{α} 辐射的Kratos
15 Axis-HS)的方法加以测定。X射线粉末衍射(装有液氮冷却Ge固态检测器,及装有Cu k_{α} 阳极的 $\theta-\theta$ 闪烁(Scintag)XRD)用于确定该氧化物(硫化物)的结晶度和晶相。

扫描增强显微镜(SFM)及扫描隧道显微镜(STM)用于以非接触和接触(SFM)和在光助成象模式(STM)这二种模式对IF膜表面进行成象。所有SFM及STM的工作都在Topometrix TMX 2010 Discoverer系统上进行。
20 对于接触模式增强显微镜,探针为 Si_3N_4 (帕克科学公司),或为单晶Si(纳米探针)微制备的极尖。球壳笼极尖是在后者上通过电泳沉积而制备的,见以下所述。对于中间接触式,采用了具有共振频率260-320 kHz的Si探针(纳米探针)。STM是用机械方法切截的Pt-Ir
25 极尖进行的。对于光助测定,是将650nm激光二极管(东芝(Toshiba))聚焦在连接处,使聚焦流通量达到30-50 mW/cm^2 。激光用CW或用调制在3-5kHz下进行操作。对于后一种情况,用锁定放大器(SRS530)处理调制电流信号。

光电流测定及电解质电传输(EET)是在装有光源、单色仪、电势恒
30 定器、锁定放大器、电压调节器及镜片的标准计算机化的光电灵敏度装置上进行的。对于这些测定,将铜丝搭接在IF膜的金底物上,而整个

电极除前沿表面外均用绝缘树脂覆盖着。采用标准光电化学电池，以铂网作为对衡电极和铂丝作为参照电极。

实施例 2

采用如上实施例 1 所述的蒸发方法，可通过改变试验条件改变颗粒尺寸(在 7-50nm 之间变化)及形状。这一点可通过氧化物纳米粒的 TEM 图象说明，如图 2b 及图 2c 所示。其组成是采用装有高分辨率的 TEM(200kV)的能量分散 X 射线分析(EDS)方法确定的，发现它变化在 $WO_{2.9}$ 和 $WO_{2.5}$ 之间。已知氧化钨具有稳定的非化学计量相，O/W 比例变化在此范围内(威尔斯(Wells), 1962)。在该氧化物前体中碱金属的含量采用诱导耦合等离子(ICP)分析和采用 X 射线光电子光谱(XPS)加以确定，发现它是在 4 至 8(原子) %间变化。X 射线粉末衍射(XRD)分析显示，该氧化物前体主要是无定形的。采用较低真空度(10^{-3} 托)和较高泵速，这样可产生更多的水蒸气，在钟罩上沉积的是主要由平均粒度 300nm 的氧化物纳米须所组成的蓝色粉末(见图 2d)。小心控制蒸发条件对于维持氧化物纳米粒及纳米须的高收率是必不可少的。特别是，发现了在蒸发前的金属洗涤过程对于该方法的成功是至关重要的。

实施例 3

本发明人对氧化物纳米粒的硫化过程和各种类型的 IF 材料的生产均已进行了开发(费尔德曼等人 1995, 1996)。硫化过程从氧化物最外表面开始，然后逐渐消耗氧化物的芯部，并将其转化为硫化物。对于 IF- WS_2 材料，采纳了在 WO_3 与 H_2S 之间的气固反应，而在合成 IF- MoS_3 时 MoO_3 与 H_2S 之间则进行的是气相反应。有趣地是，在本发明装置中所得的掺碱金属的钼氧化物粉末(见图 2a)比以前描述的未经夹杂的纳米粒的挥发性小很多。因此，对于合成 IF- MoS_2 ，采纳了 MoO_3 粉末与 H_2S 间较简单的气固反应。

在氧化物纳米粒的硫化过程后，通过假球形氧化物颗粒得到近球形的或多面体外貌构型的 IF 结构，而对于其两端是均被笼罩了的纳米管，则是由氧化物须来制取的(图 3 b)。IF 颗粒尺寸保持氧化物前体颗粒的大小。其两端是被封闭了的、甚至在某种情况下呈环形结构(图 3c)的大量 T 形条，它们均显示负曲率(伊吉玛等人(Ijima), 1992; 特荣纳斯等人(Terrones), 1995; 敦拉普等人(Dunlap), 1992)，是采用

同样的方法获得的。在 IF 结构中被封闭的硫化物层数可以通过热处理时间加以控制。因为反应在任何时刻均可中断，从而得到大量具有不同硫化物层数和包括单、双或多层的氧化物芯核(和氧化物芯核)数的球壳笼状结构和纳米管或完全被转化的(中空的) IF。

5 一般，夹杂过程并不局限于金属原子，从溶液夹杂溶剂分子也是不可避免的(索墨阿诺等人(Somoano)1979)。但是，在本发明方法中，水分子，若完全被结合至氧化物颗粒中，是会在硫化物合成过程中排出气体的。的确，尚未发现任何溶剂分子夹杂主晶格中的证据。此外，由于在这些封闭的结构中没有斜方边平面(1120)存在，使 2H 片晶对溶剂夹
10 杂和剥落显得敏感溶剂分子的夹杂(索墨阿诺等人(Somoano)1979; 琼森等人(Jonson)1986)得以避免。

实施例 4

上述方法是各式各样的，并不限于 Mo 或 W 硫属化物的 IF。图 4 表示了用同一装置获得的 VS₂ 球壳笼状颗粒的晶格图象。 γ -In₂S₃ 的 IF 结构也可以得到，但未示出。对于 IF-VS₂ 的起始材料是在水蒸气存在下
15 在 Mo 皿中加热的 V₂O₅。这解释了某些纳米粒是混合的 IF-V_xMo_{1-x}S₂ 的观察。对于 In₂O₃ 的前体是在 Mo 皿中加热的 In 细粒。这表明本发明方法的多用性，事实上它可用于从实际具有成层结构的任何金属硫属化物来合成 IF 结构。因此，具有通式 M_{Ix}M_{I-1-x}S₂ 和 M_IS_{2-x}Se₂ 混合 IF 结构均可用
20 本发明方法获得。

实施例 5

在第二步中合成的 IF 粉末，在各种醇中经声处理，形成非常稳定的悬浮液(图 1 流程第三步)。在图 1 中包括了内盛氧化物悬浮液(蓝色半透明，小瓶 a)和 IF 颗粒(绿色、褐色至浅黑色，小瓶 b、c、d)的
25 几个小瓶图。IF-MS₂ 粉末，它是按照以前报告的方法制备的(费尔德曼等人，1995，1996)，甚至经过更长时间的声处理，都未形成稳定的悬浮液。这些结果表明，碱金属原子夹杂 IF 结构的范德华间隙，导致部分电荷转移至中空晶格，增加了纳米结构的极化性，使它们能分散于极性溶剂中。悬浮液的透明程度和其稳定性随夹杂至 IF 结构中的碱金属
30 量而增加。已发现由含大量夹杂剂(> 5%)的 IF 粉末(球壳笼状颗粒和纳米管二种)制备的悬浮液实际上是非常稳定的。IF 悬浮液的光学吸收

性与同样纳米粒的薄膜是十分相似的。

实施例 6

在下一步中,采用电泳沉积法在金底物上沉积薄膜。知道了硫对金是化学亲和力,电泳沉积可制取粘结相当好的 IF 膜是不足为奇的。此外,通过改变电极电位,可以达到对膜中 IF 尺寸及 MS_2 的层数的某种选择性。膜厚度通过改变电泳时间加以控制。图 3d 表示 IF 颗粒与金底物一起构成的非常薄的薄膜(几十纳米)TEM 图象。由于未经夹杂后的 IF 颗粒不形成稳定的悬浮液,因此这种材料的薄膜是通过剧烈声处理分散 IF 粉末的电泳过程而得到的。

10 实施例 7

用 X 射线光电子光谱(XPS)分析,发现 IF 颗粒的碱金属含量在 4-10(原子)%范围变化,这取决于氧化物前体的制备参数和后续的硫化过程。用 $CuK\alpha$ 辐射测定 IF- WS_2 及 2H- WS_2 粉末的 X 射线衍射图(图 5)。生成球壳笼状颗粒的最明显的证据是布拉格衍射峰(0002)向较低角度漂
15 移和该峰同时加宽。漂移反映了与 S-W-S 层折叠相关的应变消除机理(费尔德曼等人,1995,1996)。峰变宽是由于在垂直于基面(0001)方向 X 射线共有分散区域尺寸减小的缘故。沿 IF 颗粒 c 轴的膨胀(约 2-4%)也可反映夹杂原子至少在 IF 粒亚层(subgroup)的无序分布。但是,在掺入不同碱原子 IF 颗粒的晶胞(d0002)间距间差异微小(对于 Na
20 为 $6.35^\circ A$, 对于 K 为 $6.45^\circ A$)。小角度超结构布拉格衍射峰外观(图 5)有力地显示了分级有序 IF 相的存在。三(0001)布拉格反射暗示 IF- WS_2 结构中有六级($n=6$),亦即二钠层被 6 层 WS_2 层分隔开。相邻夹杂层间的重复距离在对 Na 为 $36.7^\circ A$ 至对 K 为 $38.9^\circ A$ 间变化。这些结果说明有两群球壳笼状颗粒存在,一群为(分级) $n=6$ 的有序掺杂剂原子,
25 另一群为无序分布碱金属原子。由于在 IF 颗粒中 MS_2 层数在约 4 至 10 间变化,低于 6 层的那些颗粒不能呈现分级,因此在这种情况下,碱金属原子的无序分布在热力学上是有利的。据报道(索摩阿诺等人,1973),碱金属原子夹杂至 2H- MoS_2 晶胞未形成分级,而且发现夹杂的材料对空气和水分极为敏感。最终观察到两个另外的晶胞间距 2.81 和
30 $3.03^\circ A$ 的弱衍射峰。这些峰属于 $NaNO_3$ 的微相(microphase),可在氧化物硫化过程中,通过生成气体($N_2 - 95\%/H_2 - 5\%$)与氧的反应形成。

实施例 8

对于碱金属浓度低于 30%的情况, 夹杂的 2H-MoS₂ 的光学吸收光谱没有明显变化, 据报道(布瑞克和罗克塞耳 1986; 索摩阿诺等人 1979)是此刻在室温下过渡到金属相, 并在 3-7 K 下进一步过渡为超导体。

5 由于这里夹杂金属原子的浓度不超过 10%, 既未预计到透射光谱会有变化, 也未发现有变化。在 IF 颗粒中夹杂碱原子也会诱导 n 型晶核(host)传导率。

实施例 9

2H-MoS₂ 微晶的斜方晶面上悬挂键占优势, 导致受光激发载体的快速重结合。因此, 成层化合物的薄膜光致电压器件的性能一直令人失望。IF 材料中没有悬挂键, 这里对我们来说是个可能轻松的问题。因此, 对在硫酸硒溶液中 IF-WS₂ 薄膜的光电流响应进行过考察, 并与 2H-WS₂ 膜的进行了对比。发现其响应对膜中的错位密度非常敏感。图 6 中曲线 a 表明, 具有低错位密度的典型套形球壳笼状(WS₂)薄膜的量子效率(收集电荷数/偶发光量子数)为激发波长的函数。另一方面, 在短波段, 具有大量错位的套形球壳笼状颗粒的薄膜呈现光电灵敏度差, 且损失显著(曲线 b), 这表明错位损害了膜内激发后的载体寿命。纳米管薄膜也表现有显著的光电灵敏度(曲线 c)。最后, 由 2H-WS₂ 片晶(每片尺寸为约 1mm)制备的薄膜, 被认为是在斜方晶边缘(1120)有许多重结合中心, 在可比条件下没有可量测到的光电灵敏度。光电流随负偏压而下降, 在 -1.0V 对铂箔反电极达到零, 因此证实了夹杂过的 IF 颗粒属于 n 型。IF 膜的光电灵敏度在 48 小时连续光照后无任何衰减。IF 膜的电解质电传输(EET)光谱也有记载(波达斯(Bodas), 1976)。图 6 中的插图表示一种光谱, 它清楚地分别表明在 2.02 eV(A 激子)和 2.4 eV(B 激子)下薄膜的直接激子跃迁(excitonic transitions)。

10

15

20

25

实施例 10:

STM 用于探查电沉积在金膜上的单 IF 颗粒的光电灵敏度。初期, 于黑暗中进行 STM 测量。再进行 I/V 光谱和外貌构型分布(topographic)成象。I/V 光谱图产生相当于在表面上暴露金区域的欧姆性能(未示出), 或相当于单 IF 颗粒的“带隙”的沿中心约 0 V 偏压的无电流区(图 7 曲线 a)。这些数据必须用金属-半导体-金属结构的网

30

络加以解释。电流的对数值随电压线性增加，其性能与普尔(Poole)传导相关(盖德斯等人(Gaddes), 1990)。在试验条件下，对于n型IF可预期，样品正偏压区电流的微小增加。I/V曲线可用于确定不致从极尖扫除IF颗粒的隧道效应条件：偏压设定在1.5V，电流给定值为<1 nA。

- 5 再用650nm的调制光照射连接处的方法，测定光电灵敏度。在用光0.5W温和聚焦时观察不到光效应后，再采用激光。采用锁定输出作为光电灵敏度的量度，通过对比图7曲线b及c，可看到两种效应。首先，信号水平随整个伏特扫描而上升。其次，在样品正偏压下观察到信号显著增强。注意图7中曲线c是被衰减了4倍以保持其在图标之内的。在二曲线中所看到的在负偏压处的峰是由于电容积累的后生现象所致。

- 10 将光照下电流增强效应用于改善球壳笼状单颗粒的STM成象。采用偏压50mV未能于黑暗中观察到球壳笼状颗粒的条件，在CW光照下样品进行成象。所得的图象示于图7内插图中。IF粒和金底物的反差是由于IF粒的光敏性所致，甚至小偏压也引起大电流反差。这种效应也表明反响是由于光电流而不是光电压所造成的，它会有弱得多的电流与距离的相关性。选择低偏压决定了极尖-表面的距离，也因此决定了比较低的阻抗数值，使对光电流敏感性增加。此种光助STM成象只有在用一滴硫酸硒溶液润湿该薄膜之后才能得到。

- 20 在此STM试验中，极尖近程效应(effect of the tip proximity)还必须加以考虑：由于表面空间电荷区的极尖-诱导带-弯曲，对于较低偏压值可以导致电流下降。尽管Na浓度高到足以引起非常小的空间电荷区，甚至发生全电荷从碱金属原子转移至晶核，但实际电荷的转移也只是部分的。

实施例 11

- 25 在IF薄膜中观察到的光电流可以通过半导体空间电荷层与光生电荷的分离加以解释，但在这些纳米结构中它不可能非常大。第二种可能的解释是，光电流通量是通过光生电子或空穴优先捕获/传递而确定的。在这种情况下，游离电荷决定了光照菲尔密(Fermi)水平状态。这种类型的光敏薄膜可用于各种场合，包括水的光校正作业
- 30 (photoremediation of water)、太阳能光化学储存等。光激发过程的d-d性质抑制了薄膜光电灵敏度的衰减，延长了周期时间(24)。

我们发现, 该 IF 对任何表面亲和力相对较低, 使它们用扫描增强显微镜 SFM 进行成象出现问题。采用与 Si 或 Si_3N_4 悬臂/极尖的接触式 SFM, 球壳笼状颗粒被冲刷一边, 图象不清和不能重复显现。在环境和低湿度两种条件下都确实如此, 而采用具有外(扭转)弹簧常数 3 - 250N/m 的悬臂, 其最低工作负荷力一般为 5-20 N/m。采用非接触式时, IF 清晰可见, 证明此成象问题是与极尖与表面间的亲和力相关。为减少该极尖与 IF 间的相互作用, 采用了 Si 悬臂/极尖作为阴极, 通过醇悬浮液来沉积 IF- WS_2 颗粒的薄层。采用这种新的极尖, 得到了接触式的 IF 膜表面的清晰图象(图 8)。这种“IF-极尖”极为耐用, 且可用于高或低作用力下对若干种表面进行成象而无衰减。与蒸发或电子沉积 IF 膜相比, 这种复合 Si/IF 极尖的稳定性的原因, 至今还有待确定。估计可能是, 这种复合极尖的稳定性的原因是与高电场存在相关, 它使 IF 粒与 Si 极尖间的键合更为稳定。利用尖锐特点(通用微器件公司)对 Nb 薄膜表面进行成象时, 我们估计这种极尖的半径为 20nm, 与一般测定的 IF 颗粒尺寸是一致的。这种新的复合极尖现在被认为适用于各种客体的 SFM 成象。

实施例 12

将钨丝(0.5mm)与钟罩内的 Cu 电极相连接, Cu 电极与钟罩外的电源相连。为清洁该钨丝, 对此钟罩抽真空至 10^{-5} 托, 并将钨丝加热至接近其熔点几分钟。再将钨丝冷却至环境温度, 并打开钟罩。将 6 毫克的 NaCl 溶解与 1 升超纯水中, 产生对此盐为 10^{-4}M 的母液。其它碱金属或过渡金属的盐也溶解为浓度在 10^{-4} 至 10^{-3}M 之间, 再加以共沉淀, 得到掺金属的氧化物粉末, 其颗粒直径约 30-50 nm。也采用较高浓度的金属盐, 但在 H_2S 中经热处理后产生的球壳笼状质量及结构形态不好。如果不将金属溶解于水中, 所得氧化物中的金属含量则取决于水源的纯度。此时, 将装有 3-5 毫升水的烧杯放在钟罩内靠近钨丝。再对钟罩进行抽真空直至水结冰, 并使真空达到约 10^{-3} 托。此刻, 关闭真空泵(关闸阀); 接通电源, 加热钨丝至发红。在此过程持续进行中, 深蓝紫色的粉末出现在钟罩壁上。在电流开始波动(5-7 分钟)时, 切断电源。冷却钟罩, 从壁上收集粉末。用若干种方法对氧化物粉末进行检验。用透射电子显微镜(TEM)及电子衍射(ED)检测纳米粒尺寸分布和结晶度。此

外, 用粉末 X 射线衍射鉴定粉末的晶相和平均结晶度。颗粒的典型尺寸为 50-60 nm, 如图 2c 所示, 它们大部分是无定形的。XPS 分析表明, 此粉末是由平均通式 WO_{2.8} 的亚氧化物所组成。XPS 也用于估计氧化物中的碱金属的 (Na) 含量, 发现变化于 4-8 原子%之间。

5 实施例 13

此试验按实施例 12 所述方法进行, 不同的是在第一步钟罩中的水量约 2ml, 氧化物粉末的沉积时间为 4 分钟。在这种情况下, 所得掺 Na 的氧化钨粉末呈现较深的蓝色, 纳米粒平均粒度为 4-5nm, 按 XRD 及 TEM 二者测定结果确定, 见图 2b。

10 实施例 14

氧化钨须采用前述实施例 12 - 13 相同的方法制备, 不同的是, 在第二步钨丝加热过程中部分保留真空系统。得到氧化钨须平均长度为 300nm, 直径 15nm(见图 2d)。

实施例 15

15 此试验进行同于实施例 14, 但加至水中的盐 CoCl₂ · 6H₂O 和 FeCl₃ · 6H₂O(原子比为 1/1), 浓度为 10⁻³M。掺 Co + Fe 的氧化钨须的平均长度增加至 500nm, 而不是在没有过渡金属离子时的平均尺寸 300nm。

实施例 16

20 将一粒五氧化二钒放置于钨皿中, 连接钟罩内的 Cu 电极。其余的过程同实施例 12 及 13, 但这时省略第一步(清洁)。得到的是掺 Na 的 V₂O₅ 纳米粒。

实施例 17

25 将铟金属块加入至钨皿中, 于 10⁻⁵ 托下加热至熔融。形成铟熔融物的球滴, 继续此过程直至球滴变为明亮金属光泽滴(约 6 分钟)。再切断电源, 其余过程同实施例 12 和 13。得到掺 Na 的 In₂O₃ 的纳米粒。

实施例 18

30 将平均粒度 60nm 的 WO_{2.8} 的粉末(掺 NaCl 或 KCl)在生成气体气氛(5%H₂; 95%N₂)及 H₂S 气体中于 800℃进行热处理 30 分钟, 直至所有氧化物转化为二硫化钨(WS₂)。除采用实施例 1 的方法外, 还采用低角度 X 射线衍射法进行粉末检验。经显示, 这些颗粒具有球壳笼状结构(见

图 3a), 其平均粒度约 30 nm。XRD 光谱(图 4)清楚表明在 14.0° 有一强峰(0002)。低角度衍射峰是钠夹杂的一种证明。衍射有力表明分级 $n=6$, 即每一层钠有 6 层 WS_2 。按照布拉格定律, 这些峰均可转换为在夹杂金属层间的重复距离: 对钠夹杂为 3.67 nm 及对钾夹杂为 3.89nm。

5 实施例 19

按照实施例 3 的方法, 将由纳米须组成的氧化钨粉末加以热处理。图 3b 表明 WS_2 纳米管的分级。

实施例 20

10 在 10^{-5} 毛下加热钨皿中的锡块至熔融。形成熔融锡的球滴, 继续此过程直至变为明亮的金属光泽球形。切断电源, 其余过程按实施例 12 及 13 进行。将得到的掺 Na 的 SnO_2 用 H_2S 加以热处理。图 9 表示通过此方法得到的 IF- SnS_2 纳米粒。

实施例 21

15 将一块 Nb(20 克)放置于电子束蒸发装置中。在 10^{-6} 毛下用电子束轰击此小块 20 分钟进行脱气, 再隔断真空片刻(<一分钟), 夹杂装有 15 毫升水的烧杯。恢复真空, 通过加热(20kV; 6mA)激励电子束源(钨丝)。这时在钟罩壁上出现灰白色掺 Na 的无定形氧化铌粉末。当过程结束时收集此氧化物粉末, 用醇洗涤, 再用 TEM、XRD 等方法加以分析。可采用含氧的挥发性溶剂如丙酮或乙醇等替代水。

20 实施例 22

此试验按实施例 2 的方法进行, 但使用 V 块(20 克)。在钟罩壁上形成的是橄榄绿色的掺 Na 无定形氧化钒。

实施例 23

掺金属氧化物及笼罩金属的金属硫属化物的应用:

25 按本发明方法制备的掺金属 II 的金属氧化物有若干用途。许多过渡金属氧化物的基元块体是由一个中心金属原子和 6 个氧原子构成八面体的顶角所组成。对于 ReO_3 结构, 此八面体通过它们的锥角相连接, 所以每一氧又分享两个八面体, 而对于金红石型结构, 它们又通过边缘相连接, 因此每一氧原子又分享三个八面体。氧化物纳米粒的粉末在陶
30 瓷、催化作用、电致变色显示(光致变色显示)及电池中有许多重要应用。在所有这些领域内, 纳米粒的尺寸、结构、化学组成及其表面结构

均在其功能中起到主要作用。

实施例 23(a) 光致变色显示和电致变色显示:

可将氧化物颗粒具有按中心金属原子的氧化态改进其吸收光谱的能力, 应用于按天时控制窗户(防风罩)的透光率, 或控制进入汽车的光线强度(变色窗)(见 S.K. 德布(Deb), 化学物理杂志, 37, 4818, 5 (1966); 哲学杂志, 27, 807, (1973)). 在信息存储中的应用也很可能非常重要(见 R.J. 科尔腾(Colton), A. M. Guzman 及 J.W. Rabalais, 化学研究通讯 11, 170(1978)), 但是, 结晶氧化物膜有一个最主要缺点, 即色变很慢。已发现对于无定形氧化物颗粒 M 离子夹杂反应的速度 10 非常快(见 J. N. 姚(Yao), K. Hashimoto 及 A. Fujishima, 自然, 355, 624, (1992))。

按本发明所得到的掺金属后的金属氧化物纳米粒, 比游离金属氧化物颗粒具有更高的传导率, 因此施加偏压, 它们即表现出色变, 而阻抗(电位)损失较小, 这是有利的, 尤其对大表面(如窗户等)是更为有利。 15 硫化掺金属后的氧化物最外层表面, 产生轻度的色变(变暗色)。但是, 它的优点在于, 经过许多次充放电周期后, 它仍能保持颗粒的尺寸及形状。

对基于 WS_2 笼罩金属的 IF 结构进行电致变色显示器件的生产, 采用粒度 50nm 掺 Na 的 WO_3 粉末作为起始材料。还原和硫化过程是按本说明书所述方法在 H_2S-H_2/N_2 气体混合物中进行。按这种方法制备含有 2 20 个 IF- WS_2 的封闭壳和氧化物芯核的纳米晶粒。起始材料在此阶段为非常浅的褐色。将粉末悬浮于乙醇中, 并经电泳方法沉积在铟锡氧化物(ITO)玻璃上, 其一般透光率 85% 及阻抗 20 欧姆/方。用铂板作反电极。将含 0.3M $LiClO_4$ 及 0.03 M $LiBF_4$ 丙烯酸盐溶液用于电池。以阴极方 25 向扫描此薄膜使该膜变成深蓝色。而对阳极扫描则使该膜的颜色变浅。重复这种过程 5 次。

23(b) 夹层电池及燃料电池:

锂可充电电池是基于电解质溶液中可将其夹杂负电极和从正极脱夹杂的锂离子。电势方向反向后, 反过程出现(见 A. R. Srmstrong and 30 P. G. Bruce, 自然, 381, 499(1996))。因此这种电极是由能使 Li 离子夹杂/脱夹杂的材料制作的。目前正在对利用各种氧化物的晶核, 如

MnO₂、Mn₂O₄、V₂O₅、CoO₂、MoO₃、WO₃及TiO₂，在Li电池中夹杂和夹杂进行大量研究(见 H.-K. 帕克(Park), W.H. Smyrl, and M.D. Ward , 电化学协会杂志, 142, 1068, (1995); S.Y. 黄(Huang), L. Kavan, I. Exnar and M. Gratzel, 电化学协会杂志, 142, L142, (1995))。照相工业也用 V₂O₅ 作为抗静电剂(防止电荷积累)。将复合 Pt/WO₃ 电极应用于在酸性溶液中甲醇与甲酸的氧化过程, 也有报道, 它在燃料电池中能用作阳极(K.Y. 成(Chen), P.K. Shen and A.C.C. Tsueng, 电化学协会杂志 142, L54, (1995))。

许多近代研究的可充电 Li 电池应用氧化物或硫化物作为电极材料。采用由 1-2 层的二硫化钒 VS₂ 笼罩的掺金属, 如掺 Li 的 V₂O₅ 纳米粒, 其优点在于该硫化物层经许多次充放电周期仍保持氧化物纳米粒的完整性, 而对 Li 进入氧化物的扩散系数或它从氧化物纳米粒往外扩散无太大影响。

对于可充电 Li 电池, 由平均直径 100nm 组成的掺 Na 的 V₂O₅ 粉末是通过按照实施例 12 及 13 所述方法制备的。在 H₂S/生成气氛中于 830℃ 下热处理该粉末(1 分钟), 使氧化物纳米粒的外周边形成 1-2 完全单层的二硫化钒层。因此, 就得到了含氧化钒芯核和二硫化钒薄壳的纳米结晶所组成的粉末。将此粉末与涂敷在 Ti 底物上的聚合物粘结剂及山梨糖醇酯混合。然后于 60℃ 下干燥样品。此样品即作为电池的阴极。Li-Al 合金用作阳极。在电池中采用碳酸乙烯-碳酸丙烯电解质。聚丙烯箔用作隔离器。此种电池的理论空载电压为 3.2 V。此电池的初始电压经测定为 2.95 V。电池在 1 mA/cm² 下放电 10 小时。在此周期期间电压下降从 2.9 V 至 2.5 V。

对于氢化物电池, 由平均直径 100nm 组成的掺钠的 WO₃ 粉末是按照实施例 12 及 13 所述方法制备的。在 H₂S/生成气氛中于 830℃ 下热处理该粉末(1 分钟), 使氧化物纳米粒的外周边形成 1-2 完全单层的二硫化钨层。因此, 就得到了由(还原的)氧化物芯核和硫化锡薄壳纳米结晶所组成的粉末。将此粉末与涂敷在 W 底物上的聚合物粘结剂及山梨糖醇酯混合。然后于 60℃ 下干燥样品。此样品即用作为电池的阳极。将碳黑粉末与聚合物粘结剂及 MnO₄/MnO₂ 混合物进行混合, 作为第二电极(阴极)。取 4M 的硫酸溶液作为电解质。离子膜用两只半电池的方法加

以分隔。按照这样的形式，此电池处于放电状态。此电池理论空载电压为 1.65 V。电池初期电压经测定为 1.6V。电池在 1.0 mA/cm² 下放电 8 小时。在此周期期间电压下降从 1.65V 至 1.2V。充/放电周期重复 3 次。

对于可充电电池，由平均直径 100 nm 颗粒组成的掺 Co 的 WO₃ 粉末是按照实施例 12 及 13 所述方法制备的。在 H₂S/生成气氛中于 830℃ 下热处理该粉末 (1 分钟)，使氧化物纳米粒的外周边形成了 1-2 完全单层的二硫化钨层。因此，就得到了由氧化物芯核和硫化物薄壳的纳米结晶所组成的粉末。将此粉末与涂敷在 Ti 底物上的聚合物粘结剂及山梨糖醇酯混合。然后于 60℃ 下干燥样品。此样品即作为电池的阳极。将碳黑粉末与聚合物粘结剂及 MnO₂ 进行混合，作为第二电极 (阴极)。取 4M 的硫酸溶液作为电解质。离子膜用两只半电池的方法加以分隔。按照这样的形式，此电池处于放电状态。此电池理论空载电压为 1.5 V。在恒电流方式下以 2 mA/cm² 充电后，进行电池放电。电池初期电压经测定为 1.4V。电池在 1 mA/cm² 下放电 5 小时。在此周期期间电压下降从 1.4V 至 1.1V。此手续重复 4 次。

20

25

30

参考文献

- 1、B. 阿佩尔森, S. 科恩, I. 鲁宾斯坦及 G. 霍德斯, 物理评论, 1995, B52: R17017;
- 2、阿亚简及伊吉玛, S, 自然, 1993, 361; 333;
- 5 3、贝塞恩等人, 自然, 1993, 362, 605;
- 4、R. 布瑞克及 J. 罗克塞尔, “成层材料中的夹杂”, M. S., 得瑞斯塞尔毫斯编, NATO ASI 丛书 B: 148 卷, pp75 - 91, 普梭鲁(Plenum)出版社, 纽约, 1986;
- 5、N.G. 科普瑞, R. J. 鲁肯, K. 歇瑞, V.H. 克列斯皮, M. L. 科恩, S.G. 路易及 A. 泽特尔, 科学, 1995, 269: 966;
- 10 6、H. 迪密根等人, 固体薄膜, 1979, 64: 221;
- 7、B. 敦拉普, 物理评论, B1992, 46: 1933;
- 8、Y. 费尔德曼, E. 瓦色曼, D. J. 斯洛罗维茨及 R. 廷恩, 科学, 1995, 267: 222;
- 15 9、Y. 费尔德曼, G.L. 伏利, M. 霍姆昂菲尔, V. 利阿科维斯卡亚, L. 玛格丽斯, H. 科恩, G. 胡德斯, J. L. 胡茨森及廷恩, 美国化学协会月刊, 1996, 118: 5362;
- 10、R.H. 富利德及 A.D. 约菲, 物理进展, 1987, 36: 1;
- 11、Y. 戈兰, L. 玛格丽斯及 I. 鲁宾斯坦, 表面科学, 1992, 264: 312;
- 20 12、M. 霍姆昂菲尔, Y. 马斯泰, M. 赫尔席芬科尔, V. 沃尔特拉, J.L. 胡茨森及 R. 廷恩, 美国化学协会月刊, 1996, 118: 7804;
- 13、S. 伊吉玛, 自然, 1991, 354: 56;
- 14、S. 伊吉玛, T. 伊奇哈席及 Y. 安多, 自然, 1992, 356: 776;
- 25 15、S. 伊吉玛及 T. 易恰瑟, 自然, 1993, 363: 603;
- 16、P. 琼森, R.F. 福理德特, S.R. 墨里申, 材料研究公报, 1986, 21: 457;
- 17、L. 玛格丽斯等人, 自然, 1993, 365: 113;
- 30 18、R.B. 索摩阿诺, V. 哈得克, 及 A. 瑞玻姆, 化学物理杂志, 1973, 58: 697;

- 19、R. B. 索摩阿诺, J. A. 兀拉姆, “成层材料中的夹杂”, F. 勒维编, D 雷得尔出版公司, 多里席特(1979), pp 307-319;
- 20、D. J. 斯诺洛维茨等人, 物理评论通讯, 1995, 74: 1779;
- 21、O. 斯蒂芬, P. M. 阿亚简, C. 科里克斯, Ph. 瑞德里奇 J. M. 伦
5 伯尔特, P. 贝尼尔及 P. 利芬, 科学, 1994, 266: 1683;
- 22、R. 廷恩, L. 玛格丽斯, M. 庚奴特及 G. 霍德斯, 自然, 1992, 360: 444;
- 23、H. 特尔洛讷斯, M. 特尔洛讷斯及 W. K. 许, 化学协会综述, 1995, 341;
- 10 24、D. 乌嘎特, 自然, 1992, 359: 707;
- 25、A. F. 威尔斯, 结构无机化学, 第三版, 牛津大学出版社, 牛津(1962), p. 468;
- 26、M. 约塞. 雅克曼等人, 应用物理通讯, 1996, 69: 1065;
- 27、O. 周, R. M. 福勒铭, D. W. 墨菲, C. H. 成, R. C. 海登, A. P. 拉
15 米雷茨及 S. H. 格拉鲁姆, 科学, 1994, 263: 1744.

说明书附图

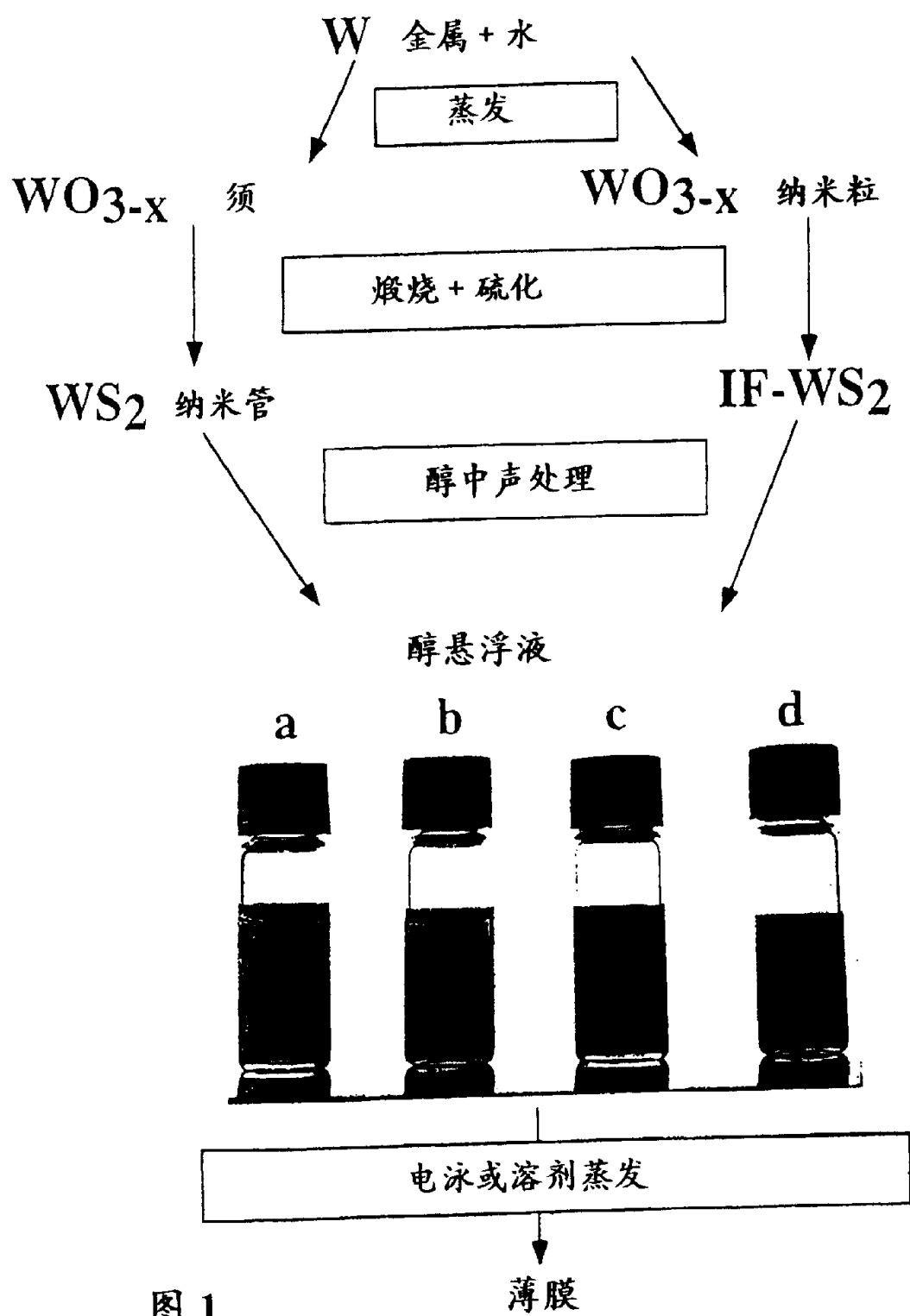


图 1

图 2A

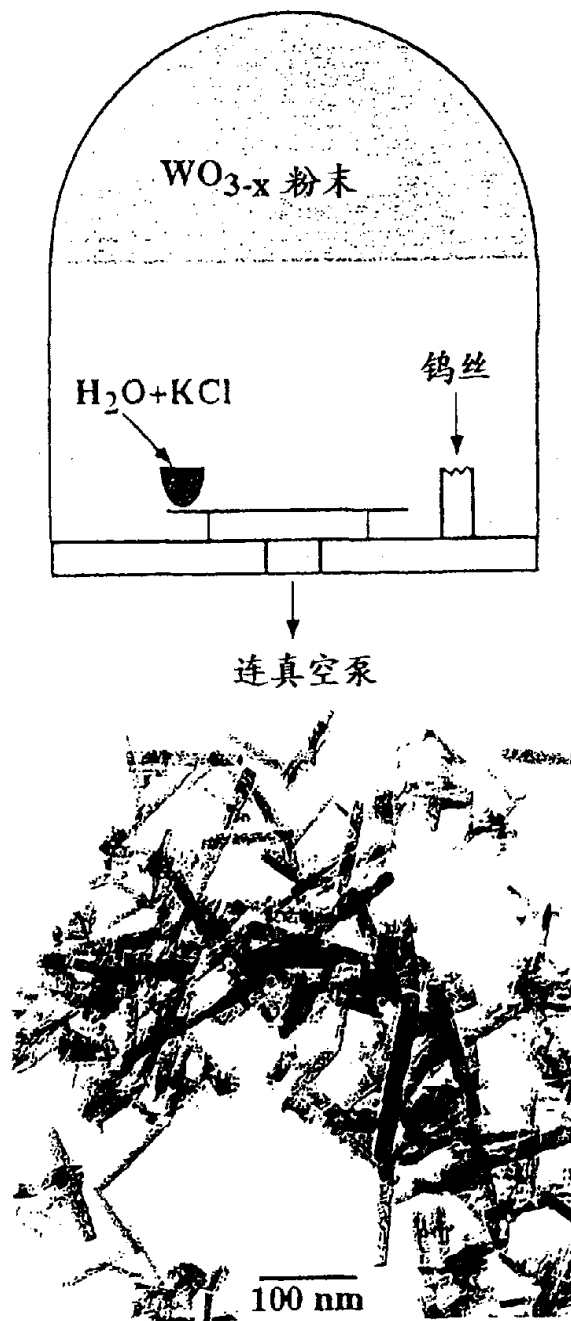


图 2D

图 2B



图 2C

图 3A



图 3B

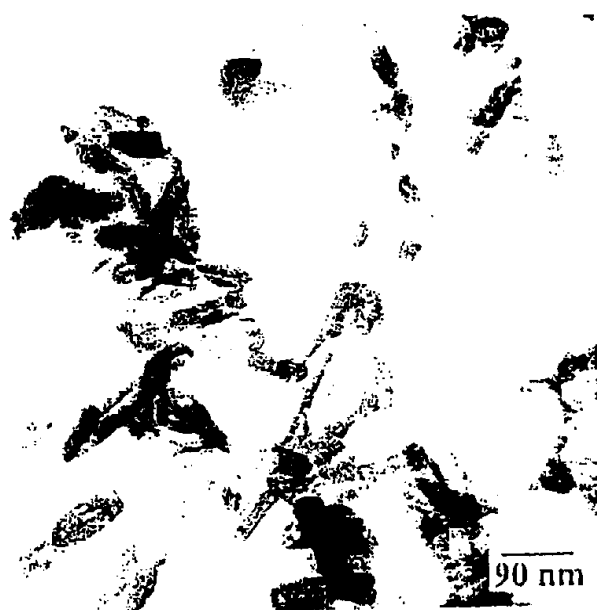


图 3C

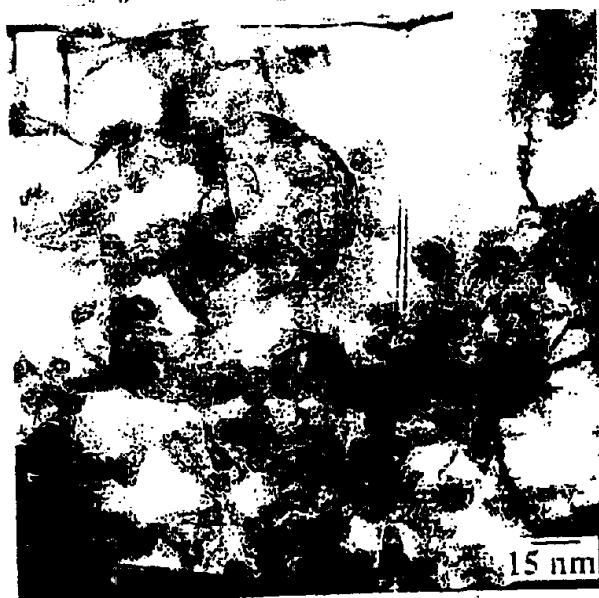


图 3D

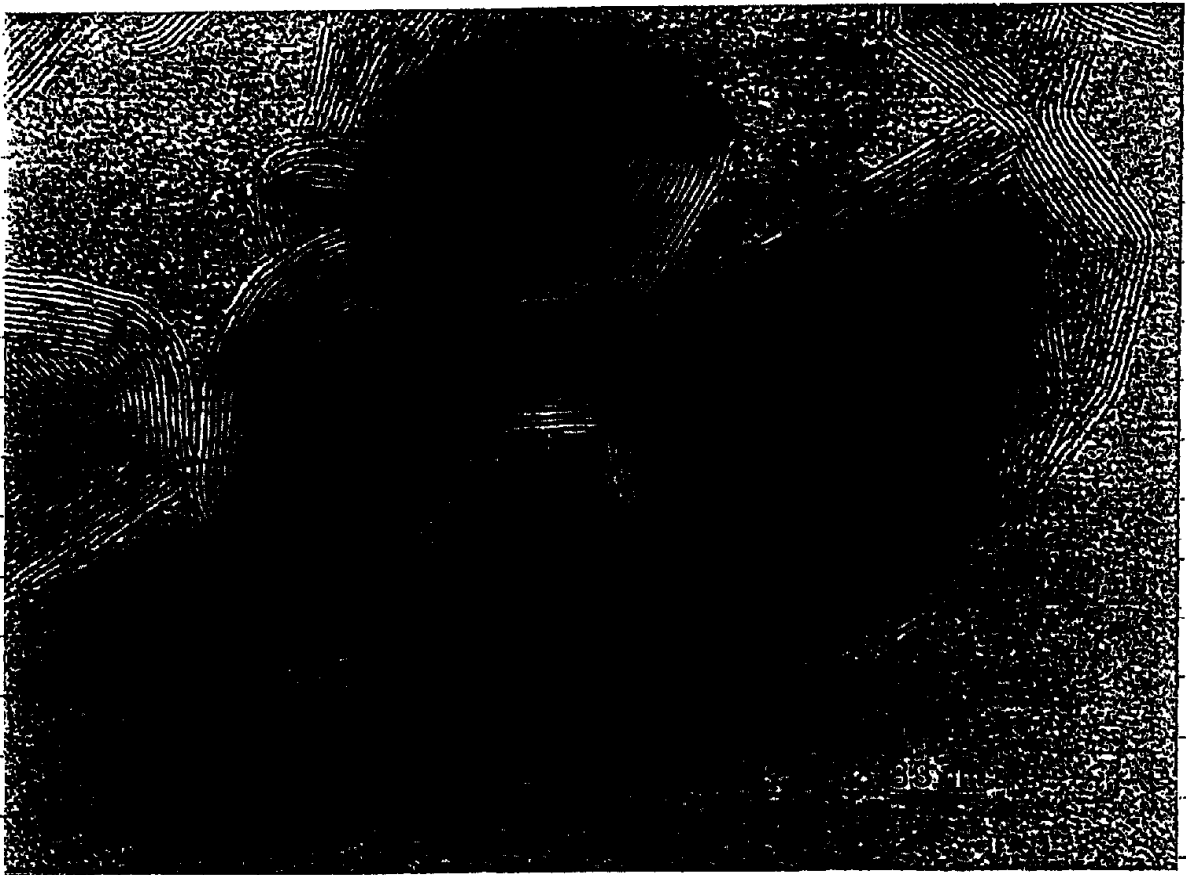


图 4

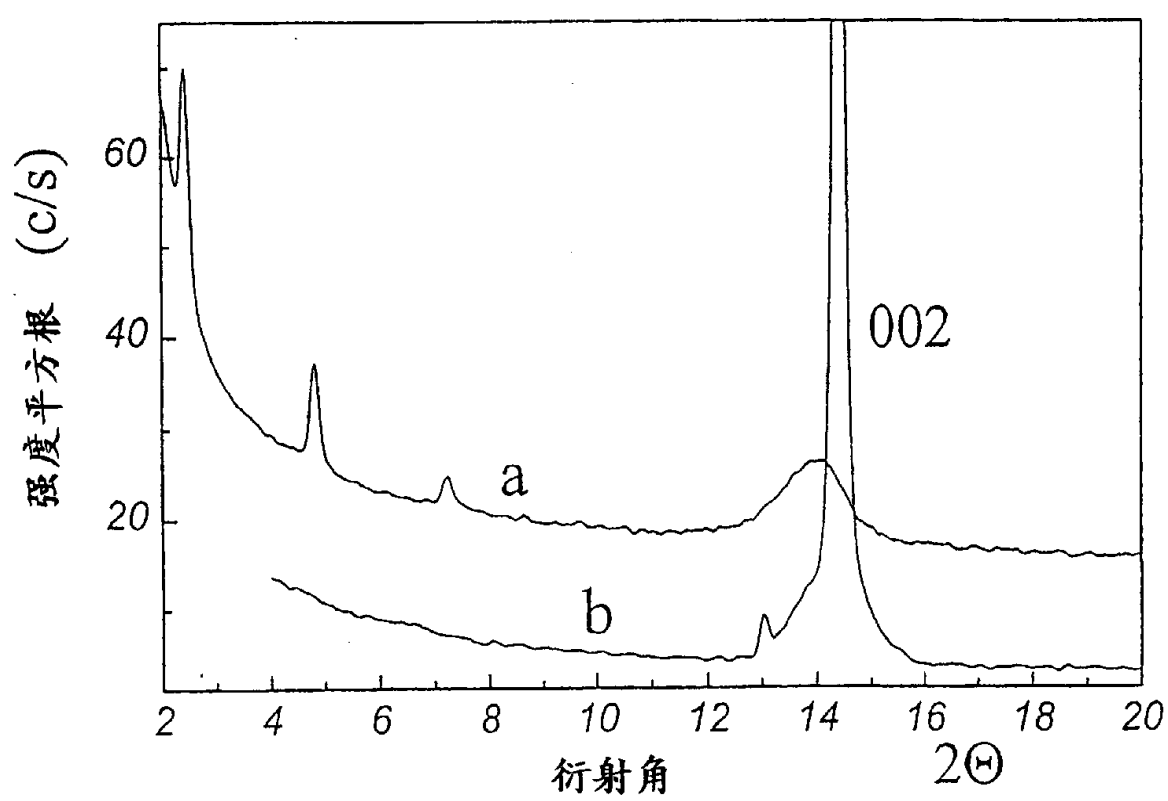


图 5

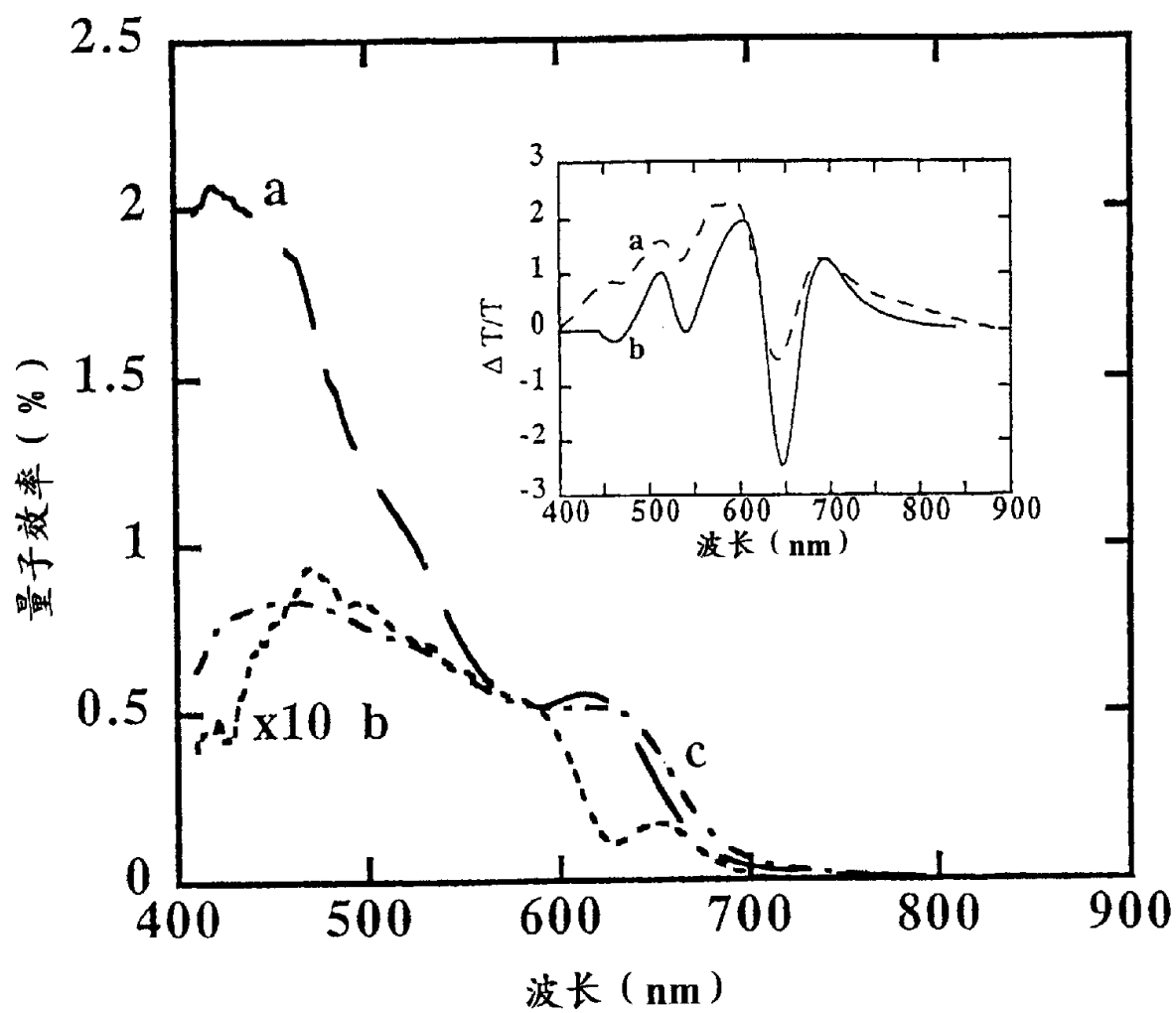


图 6

99-074

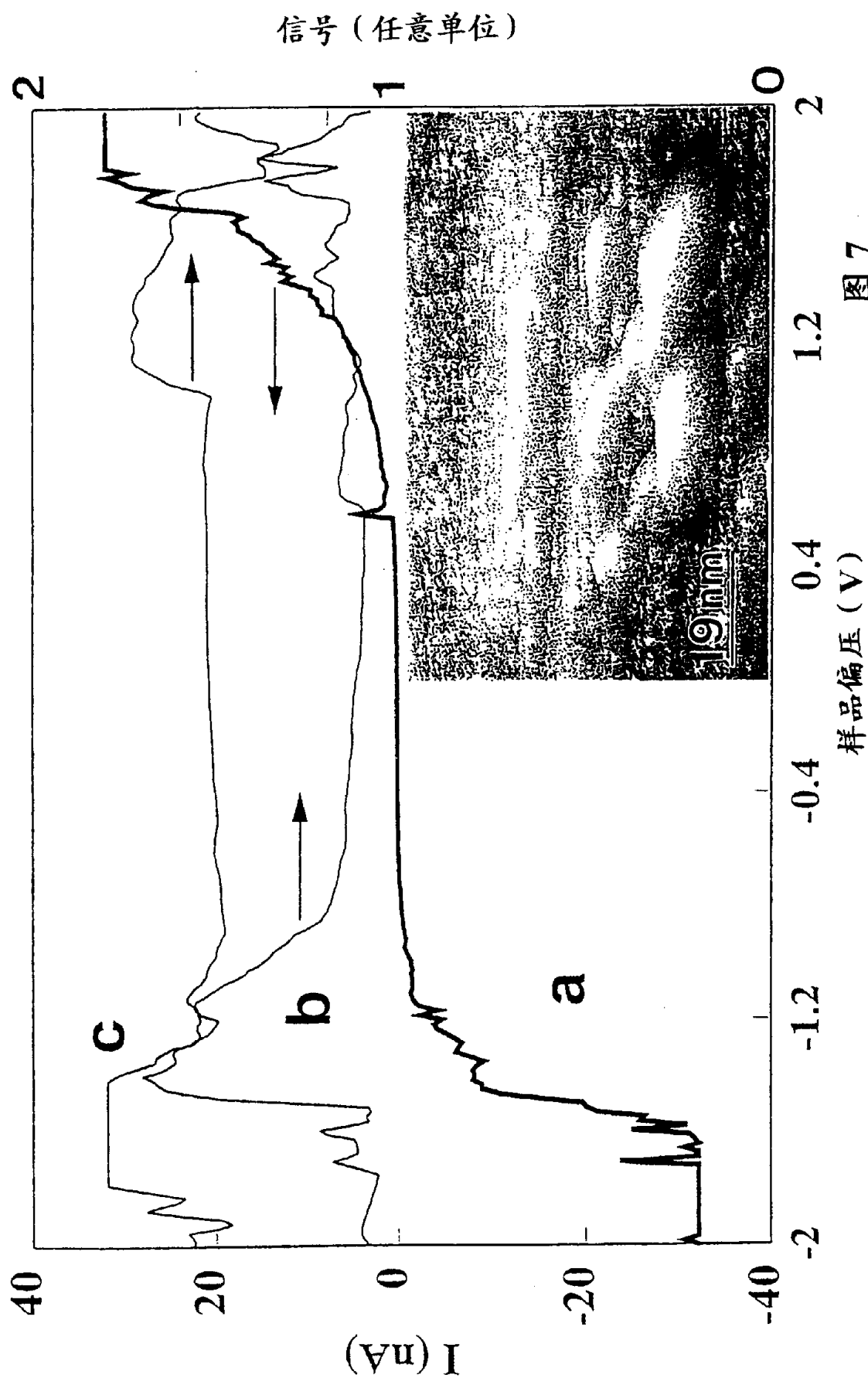


图 7

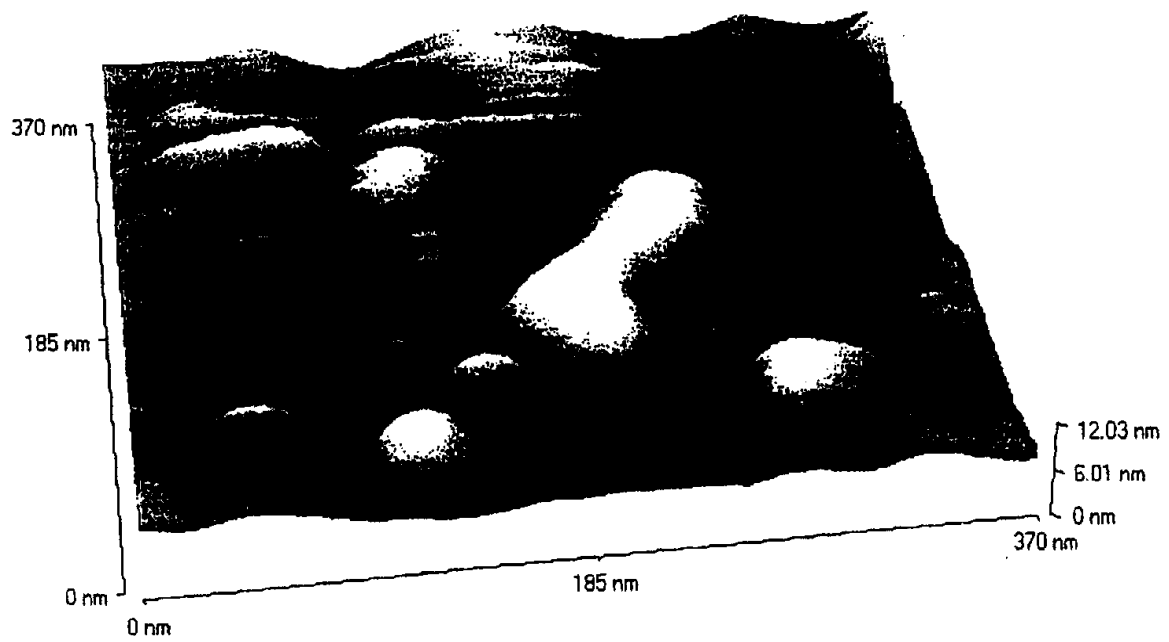


图 8

10 074



图 9