

Sinteza nanocevk MoS₂ - odmevno odkritje znanstvenikov z Instituta "Jožef Stefan"

V članku z naslovom "Self-Assembly of Sub-Nanometer Diameter Single-Wall MoS₂ Nanotubes" (avtorji članka so: Maja Remškar, Aleš Mrzel, Zora Škraba, Jure Demšar, Adolf Jesih, Miran Čeh, Dragan Mihailović, Pierre Stadelmann in Francis Lévy, Science, vol. 292, št. 5516, (2001)), ki je izšel 20. aprila letos v ugledni angleški reviji Science, so raziskovalci z IJS objavili pomemben dosežek na področju nanotehnologije. Objavljeni članek je rezultat plodnega sodelovanja raziskovalcev z različnih odsekov na Institutu "Jožef Stefan": Odseka za fiziko trdne snovi (dr. Maja Remškar, dr. Aleš Mrzel, Zora Škraba, dr. Jure Demšar, dr. Dragan Mihailović), Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo (dr. Adolf Jesih) in Odseka za keramiko (dr. Miran Čeh) kot tudi sodelovanja s švicarskimi partnerji iz "Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne" (dr. Pierre Stadelmann in dr. Francis Lévy). To pomembno delo pomeni nadaljevanje uspešnih raziskav mikro- in nanocevk dihalogenidov prehodnih kovin, s katerimi se ukvarja dr. Maja Remškar, in raziskav fullerenov in ogljikovih nanocevk, ki potekajo v skupini prof. dr. Dragana Mihailovića. Plastni kristali dihalogenidov prehodnih kovin so sicer že več kot tridesetlet predmet intenzivnih raziskav Laboratorija za elektronsko mikroskopijo na Institutu "Jožef Stefan". Raziskave je vodil zdaj že pokojni prof. Veljko Marinković.

V omenjenem delu avtorji najprej opišejo sintezo makroskopskih količin nanocevk MoS₂ z novo kemijsko transportno reakcijo, katalizirano s fulerenom C₆₀, ki je uspela dr. Maji Remškar in dr. Alešu Mrzlu. Nanocevke so zrastle iz prahu MoS₂ v ampuli iz kremenovega stekla, ki je bila evakuirana na tlak približno 10⁻³ Pa in segreti na 1010 K. Temperaturni gradient v ampuli je bil 6K/cm. Prah MoS₂ so dodali majhno količino fulerena C₆₀ (5 mas. %), ki je spodbudil rast nanocevk. Jod, ki so ga dodali (približno 15 mas. %), je omogočil transport atomov molibdena iz prahu MoS₂ na visokotemperaturnem koncu ampule do nanocevk, ki so rasle na nizkotemperaturnem koncu ampule kremenovega stekla, pravokotno na njeno steno. Reakcija je potekala 22 dni. Atomi joda so se med sintezo ujeli v kanale med cevčkami. Jod so odstranili s segrevanjem v vakuumu, C₆₀ pa so z nanocevk odtopili s toluenom. Nanocevke so bile na površini kremenove stene v obliki snopov, ki vsebujejo nad 500.000 urejenih nanocevk. Snope nanocevk so razstavili na posamezne nanocevke z disperzijo v etanolu z ultrazvokom.

Mehanizem rasti z uporabo fulerena C₆₀ še ni pojasnjen. S spektroskopijo izgube energije elektronov (Energy Electron Loss Spectrometry, EELS) so ugotovili, da se fuleren C₆₀ ni vgradil v nanocevke. Dejstvo, da sinteza brez njega ne steče, pa kaže na to, da deluje pri rasti nanocevk MoS₂ kot katalizator. Ugotovili so tudi, da so nanocevke MoS₂ časovno in kemijsko obstojne pri normalnih zračnih pogojih.

V nadaljevanju članka avtorji opisujejo določanje strukture nanocevk. Z elektronsko mikroskopijo avtorji ugotavljajo, da so nanocevke samoorganizirane v igličaste snope z značilnimi premeri okoli 0,5 mikrometra in dolžinami nekaj deset mikrometrov (slika 2).

Visokoločljivostna presečna elektronska mikroskopija pokaže pravilno zložitev nanocevk v kristalu kot tudi

atomsko zgradbo posamezne cevke (slika 3). Razdalja med centri cevk je 0,96 nanometra.

V nadaljevanju avtorji opišejo razpršitev molekulskih kristalov z ultrazvokom in prikažejo slike tako dobljenih posameznih nanocevk. Stene nanocevk so zgrajene iz ene same molekulske plasti S-Mo-S, premer pa je primerljiv celo z najmanjšimi nanocevkami ogljika. Na osnovi vseh dobljenih eksperimentalnih podatkov predpostavijo model, ki pojasnjuje tako strukturo nanocevk kot tudi način njihovega samoorganiziranja v snope (slika 4).

MoS₂ je predstavnik skupine dihalogenidov prehodnih kovin TX₂, kjer je T prehodna kovina (npr. volfram, molibden, cirkonij, hafnij, titan, renij, niobij) in X halogen (npr. selen, žveplo). Te spojine spadajo v družino plastnih kristalov, kjer se izmenjujejo plasti prehodne

Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS₂ Nanotubes

Maja Remškar,^{1*} Aleš Mrzel,¹ Zora Škraba,¹ Adolf Jesih,¹ Miran Čeh,¹ Jure Demšar,¹ Pierre Stadelmann,² Francis Lévy,² Dragan Mihailović¹

We report on the synthesis, structure, and self-assembly of single-wall subnanometer-diameter molybdenum disulfide tubes. The nanotubes are up to hundreds of micrometers long and display diverse self-assembly properties on different length scales, ranging from twisted bundles to regularly shaped "furry" forms. The bundles, which contain interstitial iodine, can be readily disassembled into individual molybdenum disulfide nanotubes. The synthesis was performed using a novel type of catalyzed transport reaction including C₆₀ as a growth promoter.

The discovery of free-standing microscopic one-dimensional molecular structures, such as nanotubes of carbon, has attracted a great deal of attention in the last decade because of various interesting properties associated with their small dimensions, high anisotropy, and intriguing tube-like structures. These range from a variety of quantum effects (1, 2) to potentially useful properties such as efficient field emission (3) and exceptional mechanical strength (4). Finding that curled-up dichalcogenide sheets can also form tube-like objects and fullerene-like nanoparticles (5-8) suggested that synthesis of nanotubes made of atoms other than carbon may be possible, and relatively small, 15-nm-diameter tubes made of tungsten and molybdenum disulfide have since been reported (9-11). The ultralow friction and wear properties of MoS₂ fullerene-like particles (12, 13) make inorganic fullerenes important tribological materials. Other layered materials synthesized as nanotubes, tube-like forms, or onion-like structures have been reported, such as boron nitride nanotubes with diameters of a few nanometers (14, 15), W₁₈O₄₉ hollow micro-

fibers (16), and NiCl₂ multiwall nanotubes (17). Other layered compounds, such as NbS₂ (18) and GaSe (19), have been the subject of extensive theoretical calculations, which have predicted conditions for their stability in cylindrical form and some interesting electronic properties.

We report on the synthesis and basic structural properties of subnanometer-diameter monomolecular MoS₂ single-wall nanotubes (SWNTs) produced by a catalyzed transport reaction involving C₆₀ and show that the MoS₂ nanotubes grow in twisted chiral bundles of identically structured molecules stuck together with interstitial iodine. The tubes vary only in length, but not in diameter.

The single-wall MoS₂ nanotubes were grown by a catalyzed transport method using C₆₀ as a growth promoter in the reaction. The C₆₀ (5 weight %) was added to MoS₂ powder in the transport tube as catalyst, and the reaction was run typically for 22 days at 1010 K in an evacuated silica ampoule at a pressure of 10⁻³ Pa with a temperature gradient of 6 K/cm. Iodine was used as a transport agent. Approximately 15% (by weight) of the starting material was transported by the reaction to form SWNTs, with the rest remaining in the form of layered material. The transported material was subsequently thoroughly washed with toluene to remove the C₆₀.

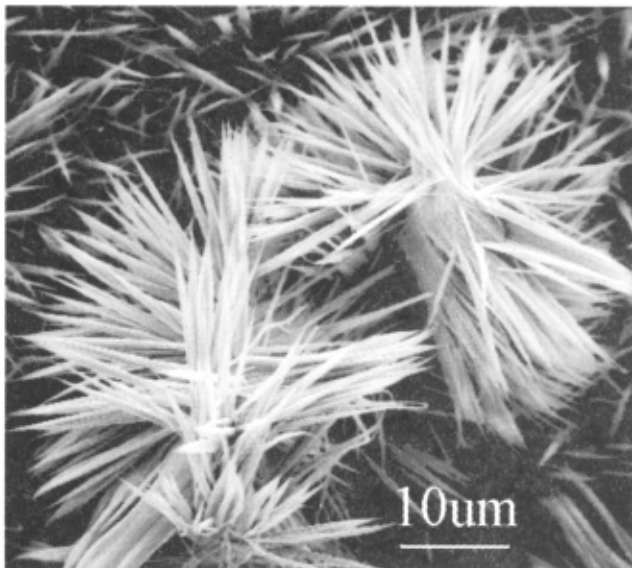
The transported material grows in the form of bundles oriented perpendicular to the sub-

¹Jozef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia. ²Centre de Microscopie Electronique-CMEL, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland. ³Institute of Applied Physics, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

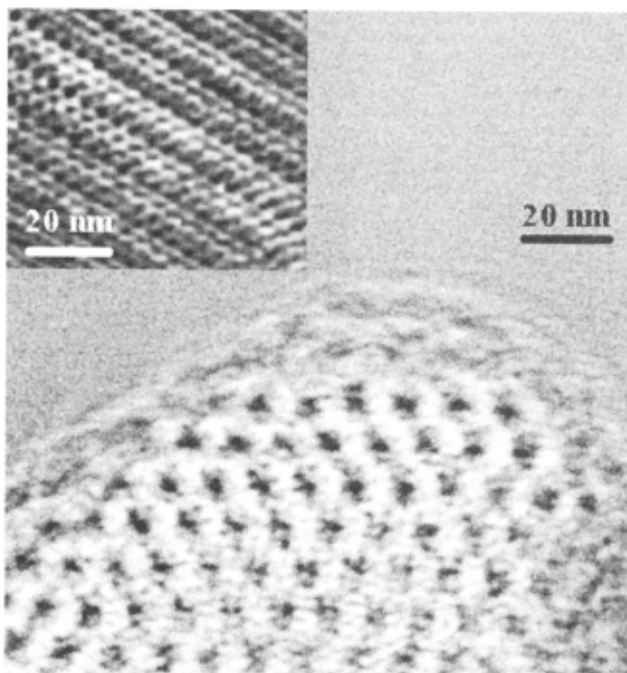
*To whom correspondence should be addressed. E-mail: maja.remskar@ijs.si

Slika 1: Naslovna stran članka "Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS₂ Nanotubes", avtorjev: Maja Remškar, Aleš Mrzel, Zora Škraba, Jure Demšar, Adolf Jesih, Miran Čeh, Dragan Mihailović, Pierre Stadelmann in Francis Lévy, objavljenem v aprilski številki revije Science (vol. 292, št. 5516, (2001))

kovine in halogena v zaporedju XTX XTX. MoS_2 je tehnološko izredno uporabna spojina, saj se uporablja v več tisoč tonah pri razžvepljevanju nafte in v mazivih, v zadnjem času pa potekajo zelo intenzivne raziskave njegove uporabe tudi v sončnih celicah, fotokopirnih napravah in baterijah. Nova oblika MoS_2 bi lahko imela zaradi popolnoma drugačne strukture in majhnosti prečnih dimenzij na nekaterih od teh tehnološko pomembnih področjih bistveno boljše lastnosti od doslej uporabljenih plastnih kristalov MoS_2 .



Slika 2: Vrščni elektronskomikroskopski posnetek snopov nanocevk MoS_2 . Posamezni snopi so sestavljeni iz pol milijona in več pravilno zloženih nanocevk in so tako prvi primer molekulskih kristalov, pri katerih so gradniki nanocevke.

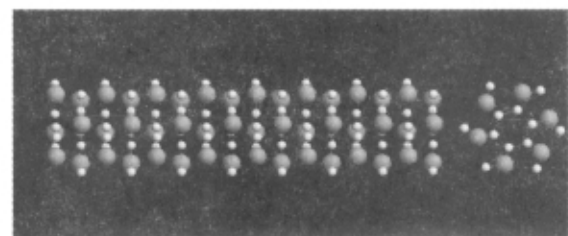
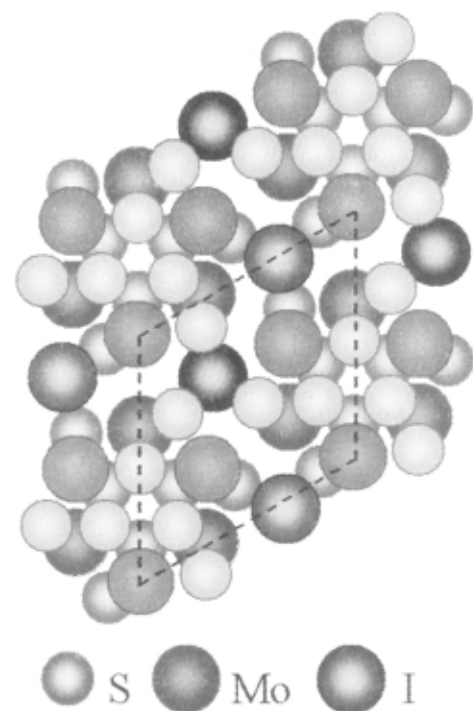


Slika 3: Visokoločljivostni elektronskomikroskopski posnetek snopa nanocevk MoS_2 , pri čemer je smer elektronskega curka vzporedna z osmi cevk oziroma pravokotna nanje (vstavljena slika).

Novo odkritje je torej pomembno ne le kot znanstvena zanimivost, ampak predvsem s stališča tehnološke uporabnosti na zelo različnih področjih. Raziskave in sinteze različnih nanostruktur so danes izredno intenzivne, saj se optične, magnetne in elektronske lastnosti razlikujejo od tistih v monokristalih in so zelo odvisne od njihovih velikosti in geometrije. Posebej zanimive so enodimenzionalne molekularne strukture zaradi različnih kvantnih efektov in možne uporabe v ploščatih zaslonih, v nanolitografiji, v gorivnih celicah ipd.

Prof. Reshef Tenne z Weizman Institute of Science, Rehovot, Izrael, je dosežek slovenskih in švicarskih znanstvenikov označil kot enega najbolj vznemirljivih v tem letu. Opozoril je na dejstvo, da so avtorji članka naredili prve enoplastne nanocevke neke anorganske spojine. Pomembno se mu zdi, da jih lahko pripravijo v večjih količinah in da lahko kontrolirajo njihov premer. Domneva, da bi lahko nanocevke MoS_2 uporabili za separacijo plinske mešanice H_2/O_2 . Vodikove molekule bi lahko šle skozi nanocevke s premerom 0,96 nm, kisikove molekule pa ne. To lastnost nanocevk MoS_2 bi lahko izkoristili v gorivnih celicah.

P.P.



Slika 4: Model strukture nanocevk MoS_2 . V kanale med cevkami se med sintezo ujamejo atomi joda, ki jih je kasneje mogoče odstraniti s segrevanjem v vakuumu. Večje kroglice predstavljajo atome molibdena, manjše pa atome žvepla. Notranji premer cevk je desetinka nanometra.