

# 《什么是二硫化钨》

中钨智造（厦门）科技有限公司

中钨智造® | 硬科技·智未来

全球钨钼稀土产业数字化智能化服务领航者

## 中钨智造简介

中钨智造科技有限公司（简称“中钨智造”CTIA GROUP）是中钨在线科技有限公司（简称“中钨在线”CHINATUNGSTEN ONLINE）设立的具有独立法人资格的子公司，致力于在互联网时代推动钨钼材料的智能化、集成化和柔性化设计与制造。中钨在线成立于 1997 年，以中国首个顶级钨制品网站 [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com) 为起点，系国内首家专注钨、钼及稀土行业的电子商务公司。依托近三十年在钨钼领域的深厚积累，中钨智造传承母公司卓越的设计制造能力、优质服务及全球商业信誉，成为钨化学品、金属钨、硬质合金、高比重合金、钼及钼合金领域的综合应用解决方案服务商。

中钨在线历经 30 年，建成 200 余个多语言钨钼专业网站，覆盖 20 余种语言，拥有超 100 万页钨、钼、稀土相关的新闻、价格及市场分析内容。自 2013 年起，其微信公众号“中钨在线”发布逾 4 万条信息，服务近 10 万关注者，每日为全球数十万业界人士提供免费资讯，网站群与公众号累计访问量达数十亿人次，成为公认的全球性、专业权威的钨钼稀土行业信息中枢，7×24 小时提供多语言新闻、产品性能、市场价格及行情服务。

中钨智造承接中钨在线的技术与经验，聚焦客户个性化需求，运用 AI 技术与客户协同设计并生产符合特定化学成分及物理性能（如粒度、密度、硬度、强度、尺寸及公差）的钨钼制品，提供从开模、试制到精加工、包装、物流的全流程集成服务。30 年来，中钨在线已为全球超 13 万家客户提供 50 余万种钨钼制品的研发、设计与生产服务，奠定了客制化、柔性化与智能化的制造基础。中钨智造以此为依托，进一步深化工业互联网时代钨钼材料的智能制造与集成创新。

中钨智造的韩斯疆博士及其团队，也根据自己三十多年的从业经验，撰写有关钨钼稀土的知识、技术、钨的价格和市场趋势分析等公开发布，免费共享钨钼产业界。韩斯疆博士自 1990 年代起投身钨钼制品电子商务、国际贸易及硬质合金、高比重合金的设计与制造，拥有逾 30 年经验，是国内外知名的钨钼制品专家。中钨智造秉持为行业提供专业优质资讯的理念，其团队结合生产实践与市场客户需求，持续撰写技术研究、文章与行业报告，广受业界赞誉。这些成果为中钨智造的技术创新、产品推广及行业交流提供坚实支撑，推动其成为全球钨钼制品制造与信息服务的引领者。



## 版权与法律责任声明

### 一、版权归属

本文的著作权及相关邻接权归中钨智造科技有限公司及韩斯疆博士团队所有。未经上述权利人书面授权，任何机构或个人不得转载、复制、改编、翻译、传播（包括网络传播）、出版或以其他方式使用本文的全部或部分内容。

### 二、第三方素材引用

本文引用的第三方文献、数据、图表等素材，已尽力标注来源及作者。如有遗漏或争议，权利人可通过书面形式提出并附有效权属证明。经核实后，我方将立即删除或更正相关内容，并在原发布平台公开致歉。使用者须自行联系原作者获取许可，因擅自使用引述内容引发的侵权责任由使用者承担。

### 三、免责声明

#### 1. 内容准确性

本文涉及政治、军事、经济、历史、文化、宗教、性别等领域的描述，均基于公开资料及行业经验整理，旨在客观分析钨制品市场相关性。作者对事件、人物及理论保持中立，内容可能存在错误、滞后或局限性，不构成事实确认或专业建议。中钨在线、中钨智造及韩斯疆博士团队对内容的准确性、完整性不作任何担保，不承担因依赖本文信息造成的任何损失。

#### 2. 使用风险

本文仅供学术研究或行业参考，不得作为投资决策、法律依据、政策制定或道德判断的依据。使用者应独立判断并咨询专业人士，因使用本文信息导致的后果由使用者自行负责。

#### 3. 文化敏感性

本文涉及特定国家、地区、民族、宗教、性别等内容时，仅为技术性描述，无意表达政治立场或价值倾向。若引发文化或意识形态争议，作者及版权方不承担解释或法律责任。

#### 4. 医药与健康信息特别免责

本文涉及医药、医疗或健康相关信息（包括疾病预防、治疗方法等），仅基于公开资料整理，用于钨制品市场背景分析，不构成医疗诊断或建议。使用者不得以此替代专业医疗意见，因擅自依赖本文信息导致的健康损害或损失由使用者自负。作者及版权方不对相关信息的安全性、有效性作任何认可或担保。

#### 5. 翻译版本免责

本文其他语言版本由机器翻译生成，可能存在语义偏差或术语错误。中钨在线、中钨智造及韩斯疆博士团队不对翻译版本的准确性负责，中文原文为唯一权威版本。需官方双语版本者，须通过邮件申请并获书面授权，未经许可的翻译视为侵权。

#### 6. 人工智能生成内容特别免责

本文部分内容可能由人工智能（AI）辅助生成，包括数据分析、市场预测等非核心观点。AI 内容可能存在事实错误、版权争议或法律合规性问题，其准确性未经第三方验证。作者及版权方不对此内容的合法性或安全性负责，因使用此类内容引发的纠纷或损失由使用者承担。使用者引用时，须核查真实性、删除不当表述，并遵守所有相关法规，否则视为违反本声明。

### 四、使用者义务

引用或传播本文内容前，使用者须完整保留版权标识、免责声明及作者信息，核实并取得引述内容的第三方许可，确保使用符合所在地的法律法规及公序良俗。违反上述义务的责任由使用者承担，我方保留追责权利。

### 五、修订与终止

我方可根据法律、行业规范或实际需要，随时修订本声明，修订版自发布之日起生效，无需另行通知。若使用者不同意本声明，应立即停止使用或传播本文内容。

©中钨智造科技有限公司

2025 年 03 月 03 日

[sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

[www.ctia.com.cn](http://www.ctia.com.cn)

## 目录

### 第一章 二硫化钨的定义

#### 1.1 二硫化钨的基本定义

##### 1.1.1 化学组成与分子式

###### 1.1.1.1 钨和硫的化学键特征

###### 1.1.1.2 摩尔质量

##### 1.1.2 自然界中的存在形式

###### 1.1.2.1 辉钨矿的矿物学特性

###### 1.1.2.2 地质分布

##### 1.1.3 名称来源与历史背景

###### 1.1.3.1 首次发现与命名

###### 1.1.3.2 工业应用的开端

#### 1.2 二硫化钨的晶体结构

##### 1.2.1 六方晶系层状结构

###### 1.2.1.1 三明治结构

###### 1.2.1.2 晶格参数

###### 1.2.1.3 单层与多层结构的差异

##### 1.2.2 原子排列与键合特性

###### 1.2.2.1 层内共价键

###### 1.2.2.2 层间范德瓦尔斯力

###### 1.2.2.3 键长与键角分析

##### 1.2.3 二硫化钨的多态性

###### 1.2.3.1 1T 相

###### 1.2.3.2 2H 相

###### 1.2.3.3 3R 相

###### 1.2.3.4 1T' 相

##### 1.2.4 二硫化钨纳米级结构特性

###### 1.2.4.1 表面效应与边缘活性

###### 1.2.4.2 单层 $WS_2$ 的量子限域效应

###### 1.2.4.3 各向异性与层间剥离特性

### 第二章 二硫化钨的特性

#### 2.1 二硫化钨的物理特性

##### 2.1.1 外观与颜色

###### 2.1.1.1 粉末状态下的灰色金属光泽

###### 2.1.1.2 薄膜状态下的透明性变化

##### 2.1.2 密度与比重

###### 2.1.2.1 块体密度

###### 2.1.2.2 纳米结构的密度差异

##### 2.1.3 热稳定性

###### 2.1.3.1 熔点

- 2.1.3.2 分解温度
- 2.1.3.3 热膨胀系数
- 2.1.4 摩擦系数与润滑性能
  - 2.1.4.1 低摩擦系数
  - 2.1.4.2 温度与压力下的摩擦稳定性
  - 2.1.4.3 滑动速度对摩擦的影响
- 2.1.5 硬度与机械强度
  - 2.1.5.1 莫氏硬度
  - 2.1.5.2 抗压强度
  - 2.1.5.3 剪切强度与耐磨性
- 2.2 二硫化钨的化学特性
  - 2.2.1 溶解性
    - 2.2.1.1 不溶于水、醇、稀酸
    - 2.2.1.2 溶于王水和熔融碱
    - 2.2.1.3 溶解性测试条件分析
  - 2.2.2 氧化还原行为
    - 2.2.2.1 高温氧化为  $WO_3$  的反应机理
    - 2.2.2.2 还原条件下稳定性
    - 2.2.2.3 氧化起始温度与环境影响
  - 2.2.3 抗腐蚀性 with 化学惰性
    - 2.2.3.1 在酸性环境中的表现
    - 2.2.3.2 在碱性环境中的稳定性
    - 2.2.3.3 抗化学侵蚀的应用场景
  - 2.2.4 高温下的化学反应
    - 2.2.4.1 与氧气的反应动力学
    - 2.2.4.2 与硫化物的交互作用
    - 2.2.4.3 高温分解产物分析
- 2.3 二硫化钨的电学与光学特性
  - 2.3.1 电导率与半导体性质
    - 2.3.1.1 体材料的间接带隙
    - 2.3.1.2 单层直接带隙
    - 2.3.1.3 载流子迁移率与掺杂效应
  - 2.3.2 带隙特性
    - 2.3.2.1 单层与多层带隙的转变
    - 2.3.2.2 温度对带隙的影响
    - 2.3.2.3 带隙工程的应用潜力
  - 2.3.3 光学吸收与反射特性
    - 2.3.3.1 可见光与红外光吸收率
    - 2.3.3.2 反射率与折射率
    - 2.3.3.3 光致发光特性

### 第三章 二硫化钨的分类



- 3.1 按形态分类二硫化钨
  - 3.1.1 粉末状二硫化钨
    - 3.1.1.1 微米级粉末
    - 3.1.1.2 超细粉末
  - 3.1.2 纳米片二硫化钨
    - 3.1.2.1 单层纳米片
    - 3.1.2.2 多层纳米片
  - 3.1.3 二硫化钨涂层
    - 3.1.3.1 干膜润滑涂层
    - 3.1.3.2 复合涂层
  - 3.1.4 块状二硫化钨
    - 3.1.4.1 天然辉钨矿
    - 3.1.4.2 人工晶体
  - 3.1.5 二硫化钨纳米线
    - 3.1.5.1 一维结构特性
    - 3.1.5.2 合成方法
  - 3.1.6 二硫化钨量子点
    - 3.1.6.1 零维结构特性
    - 3.1.6.2 光学与电学优势
- 3.2 按晶体结构分类二硫化钨
  - 3.2.1 1T 相
    - 3.2.1.1 结构特征
    - 3.2.1.2 稳定性与转变条件
  - 3.2.2 2H 相
    - 3.2.2.1 结构特征
    - 3.2.2.2 工业应用占比
  - 3.2.3 3R 相
    - 3.2.3.1 结构特征
    - 3.2.3.2 稀有性与研究价值
  - 3.2.4 1T' 相
    - 3.2.4.1 畸变结构特性
    - 3.2.4.2 拓扑特性
- 3.3 按纯度与用途分类二硫化钨
  - 3.3.1 工业级二硫化钨
    - 3.3.1.1 纯度范围
    - 3.3.1.2 通用应用
  - 3.3.2 高纯度二硫化钨
    - 3.3.2.1 纯度
    - 3.3.2.2 电子与催化用途
  - 3.3.3 复合材料专用二硫化钨
    - 3.3.3.1 润滑复合材料
    - 3.3.3.2 增强材料
  - 3.3.4 实验室研究级二硫化钨

- 3.3.4.1 高纯纳米级
- 3.3.4.2 定制化需求
- 3.4 按颗粒尺寸分类二硫化钨
  - 3.4.1 微米级二硫化钨
    - 3.4.1.1 尺寸范围
    - 3.4.1.2 应用场景
  - 3.4.2 纳米级二硫化钨
    - 3.4.2.1 尺寸范围
    - 3.4.2.2 纳米效应的优势
  - 3.4.3 超细二硫化钨
    - 3.4.3.1 尺寸
    - 3.4.3.2 特殊用途
  - 3.4.4 亚微米二硫化钨
    - 3.4.4.1 尺寸范围
    - 3.4.4.2 过渡特性
  - 3.4.5 亚纳米二硫化钨
    - 3.4.5.1 尺寸范围
    - 3.4.5.2 量子效应

## 第四章 二硫化钨的生产工艺

- 4.1 二硫化钨的传统生产方法
  - 4.1.1 焙烧分解法
    - 4.1.1.1 原料选择
    - 4.1.1.2 硫化反应
    - 4.1.1.3 高温焙烧
    - 4.1.1.4 副产物处理
    - 4.1.1.5 优点
    - 4.1.1.6 缺点
    - 4.1.1.7 应用场景
  - 4.1.2 三硫化钨升华法
    - 4.1.2.1 制备  $WS_3$
    - 4.1.2.2 升华条件
    - 4.1.2.3 硫过量去除
    - 4.1.2.4 优点
    - 4.1.2.5 缺点
    - 4.1.2.6 应用场景
- 4.2 二硫化钨的现代合成方法
  - 4.2.1 化学气相沉积法
    - 4.2.1.1 前驱体选择
    - 4.2.1.2 沉积条件
    - 4.2.1.3 薄膜厚度控制
    - 4.2.1.4 优点
    - 4.2.1.5 缺点

#### 4.2.1.6 应用场景

### 4.2.2 水热/溶剂热法

#### 4.2.2.1 原料

#### 4.2.2.2 反应条件

#### 4.2.2.3 形貌调控

#### 4.2.2.4 优点

#### 4.2.2.5 缺点

#### 4.2.2.6 应用场景

### 4.2.3 机械剥离法

#### 4.2.3.1 剥离原料

#### 4.2.3.2 工艺

#### 4.2.3.3 产率与纯度

#### 4.2.3.4 优点

#### 4.2.3.5 缺点

#### 4.2.3.6 应用场景

### 4.3 二硫化钨生产技术的优化

#### 4.3.1 纯度提升技术

##### 4.3.1.1 杂质去除

##### 4.3.1.2 后处理工艺

#### 4.3.2 颗粒尺寸控制

##### 4.3.2.1 研磨与筛分

##### 4.3.2.2 纳米化技术

#### 4.3.3 环保措施

##### 4.3.3.1 硫化物排放控制

##### 4.3.3.2 废液处理

### 4.4 生产成本与效率

#### 4.4.1 原料成本分析

##### 4.4.1.1 钨源价格

##### 4.4.1.2 硫源成本

#### 4.4.2 能耗与设备要求

##### 4.4.2.1 高温设备

##### 4.4.2.2 能耗优化

#### 4.4.3 规模化生产的经济性

##### 4.4.3.1 批量生产效益

##### 4.4.3.2 成本降低策略

## 第五章 二硫化钨的用途

### 5.1 二硫化钨在润滑领域的应用

#### 5.1.1 固体润滑剂

##### 5.1.1.1 高温环境

###### 5.1.1.1.1 工业高温设备

###### 5.1.1.1.2 发动机部件

##### 5.1.1.2 真空环境



- 5.1.1.2.1 航天器滑动部件
- 5.1.1.2.2 真空泵
- 5.1.1.3 高压条件
  - 5.1.1.3.1 重型机械
  - 5.1.1.3.2 液压系统
- 5.1.2 涂层应用
  - 5.1.2.1 机械零件
    - 5.1.2.1.1 轴承
    - 5.1.2.1.2 齿轮
  - 5.1.2.2 工模具
    - 5.1.2.2.1 冲压模具
    - 5.1.2.2.2 切削刀具
  - 5.1.2.3 喷涂工艺
    - 5.1.2.3.1 干膜喷涂
    - 5.1.2.3.2 等离子喷涂
- 5.1.3 复合润滑材料
  - 5.1.3.1 油脂混合润滑剂
    - 5.1.3.1.1 汽车润滑脂
    - 5.1.3.1.2 工业润滑脂
  - 5.1.3.2 自润滑聚合物
    - 5.1.3.2.1 工程塑料
    - 5.1.3.2.2 密封件
- 5.2 二硫化钨在催化领域的应用
  - 5.2.1 石油化工催化剂
    - 5.2.1.1 加氢脱硫
      - 5.2.1.1.1 柴油脱硫
      - 5.2.1.1.2 汽油净化
    - 5.2.1.2 加氢脱氮
      - 5.2.1.2.1 燃料油处理
      - 5.2.1.2.2 重油裂解
    - 5.2.1.3 重整反应
      - 5.2.1.3.1 芳烃生产
      - 5.2.1.3.2 辛烷值提升
  - 5.2.2 光催化与电催化
    - 5.2.2.1 有机污染物降解
      - 5.2.2.1.1 废水处理
      - 5.2.2.1.2 空气净化
    - 5.2.2.2 析氢反应
      - 5.2.2.2.1 电解水制氢
      - 5.2.2.2.2 氢燃料生产
    - 5.2.2.3 析氧反应
      - 5.2.2.3.1 电解水制氧
      - 5.2.2.3.2 水氧化催化

- 5.2.3 非负载型催化剂特性
  - 5.2.3.1 高活性表面
    - 5.2.3.1.1 纳米级活性位点
    - 5.2.3.1.2 催化效率提升
  - 5.2.3.2 长寿命设计
    - 5.2.3.2.1 耐高温稳定性
    - 5.2.3.2.2 抗毒化性能
- 5.3 二硫化钨在电子领域的应用
  - 5.3.1 半导体器件
    - 5.3.1.1 场效应晶体管
      - 5.3.1.1.1 高性能芯片
      - 5.3.1.1.2 低功耗设备
    - 5.3.1.2 光电探测器
      - 5.3.1.2.1 红外传感器
      - 5.3.1.2.2 可见光检测
    - 5.3.1.3 柔性电子
      - 5.3.1.3.1 可穿戴设备
      - 5.3.1.3.2 柔性显示屏
- 5.4 二硫化钨在能源领域的应用
  - 5.4.1 储能材料
    - 5.4.1.1 锂离子电池负极
      - 5.4.1.1.1 高容量电池
      - 5.4.1.1.2 快充技术
    - 5.4.1.2 钠离子电池
      - 5.4.1.2.1 低成本储能
      - 5.4.1.2.2 大规模应用
    - 5.4.1.3 超级电容器
      - 5.4.1.3.1 高功率密度
      - 5.4.1.3.2 快速充放电
  - 5.4.2 能源转换
    - 5.4.2.1 太阳能电池敏化剂
      - 5.4.2.1.1 染料敏化太阳能电池
      - 5.4.2.1.2 光电转换效率提升
    - 5.4.2.2 燃料电池电极
      - 5.4.2.2.1 氢燃料电池
      - 5.4.2.2.2 氧还原反应
    - 5.4.2.3 热电材料
      - 5.4.2.3.1 废热发电
      - 5.4.2.3.2 温差发电
- 5.5 二硫化钨在其他领域的应用
  - 5.5.1 航空航天
    - 5.5.1.1 NASA 认证润滑剂
      - 5.5.1.1.1 航天器关键部件

- 5.5.1.1.2 空间站设备
- 5.5.1.2 军用耐磨部件
  - 5.5.1.2.1 武器装备
  - 5.5.1.2.2 装甲车辆
- 5.5.1.3 卫星机械
  - 5.5.1.3.1 太阳能板驱动
  - 5.5.1.3.2 天线定位
- 5.5.2 纳米技术
  - 5.5.2.1 化学传感器
    - 5.5.2.1.1 气体检测
    - 5.5.2.1.2 环境监测
  - 5.5.2.2 生物成像探针
    - 5.5.2.2.1 荧光标记
    - 5.5.2.2.2 细胞成像
  - 5.5.2.3 药物传递载体
    - 5.5.2.3.1 靶向药物传递
    - 5.5.2.3.2 纳米药物设计
- 5.5.3 超导与拓扑材料研究
  - 5.5.3.1 超导转变温度
    - 5.5.3.1.1 低温超导测试
    - 5.5.3.1.2 高温超导潜力
  - 5.5.3.2 拓扑绝缘体潜力
    - 5.5.3.2.1 量子计算
    - 5.5.3.2.2 自旋电子学

## 第六章 二硫化钨的应用前景

- 6.1 全球市场需求概况
  - 6.1.1 润滑市场占比
    - 6.1.1.1 工业润滑需求
    - 6.1.1.2 汽车行业增长
  - 6.1.2 电子领域增长
    - 6.1.2.1 半导体市场
    - 6.1.2.2 新兴电子产品
- 6.2 新兴应用领域展望
  - 6.2.1 绿色能源
    - 6.2.1.1 可再生能源设备
    - 6.2.1.2 碳中和目标
  - 6.2.2 智能材料
    - 6.2.2.1 自适应材料
    - 6.2.2.2 智能制造

## 第七章 二硫化钨生产与应用对环境的影响

- 7.1 二硫化钨生产过程对环境的影响

- 7.1.1 废气排放
- 7.1.2 废液污染
- 7.1.3 固体废弃物
- 7.1.4 能源消耗与碳足迹
- 7.1.5 潜在生态与健康风险
- 7.2 二硫化钨应用过程对环境的影响
  - 7.2.1 废弃物排放
  - 7.2.2 微粒扩散
  - 7.2.3 生命周期管理
  - 7.2.4 潜在生态与健康风险
  - 7.2.5 应用场景差异分析
- 7.3 环保措施与应对策略
  - 7.3.1 废气治理
  - 7.3.2 废液处理
  - 7.3.3 固废回收
  - 7.3.4 微粒控制
  - 7.3.5 绿色工艺优化
  - 7.3.6 政策与监管支持

## 第八章 二硫化钨的供应商

- 8.1 中钨智造科技有限公司

第一章 二硫化钨的定义

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）是一种重要的过渡金属二硫化物（TMDs），以其独特的化学组成、晶体结构和多功能性在工业生产和科学研究中占据重要地位。作为一种层状化合物，WS<sub>2</sub>在润滑材料、电子器件、催化剂等领域展现出卓越性能，其特性源于钨和硫的化学结合、自然存在形式以及历史演变。本节将从化学组成、自然形态和历史背景三个方面，全面探讨其定义，揭示其本质及其在现代科技中的重要性。

1.1 二硫化钨的基本定义

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）是由钨金属（W）与硫（S）元素按 1:2 比例组成的化合物，其分子式为 WS<sub>2</sub>。作为一种典型的二维材料，其层状结构赋予了它低摩擦系数、高热稳定性和可调的电子特性，使其在众多领域中具有广泛应用价值。本小节将深入分析其化学组成、自然存在形式及名称与历史背景，为后续特性探讨奠定基础。

1.1.1 化学组成与分子式

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）是一种二元化合物，由一个钨原子与两个硫原子通过化学键结合而成。这一简单而稳定的化学组成使其与钼二硫化物（MoS<sub>2</sub>）等同属过渡金属二硫化物家族，但钨的高原子质量和独特的电子结构使其在物理和化学性质上独树一帜。

WS2 含量 (%min)				99.9				
杂质	Al	Fe	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	Co
%WT	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
杂质	Ni	Si	Pb	K	N	C	O	/
%WT	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	/
颗粒度	1~20um(D50)之间的颗粒度可以根据客户要求定制生产							

1.1.1.1 钨和硫的化学键特征

WS<sub>2</sub>中的化学键在层内以共价键为主，钨原子与硫原子形成稳定的 S-W-S 三明治结构。根据晶型不同，钨原子的配位方式有所变化：在 2H 相（六方晶系）中，钨采用三角棱柱配位，与六个硫原子相连；在 1T 相（四方晶系）中，则为八面体配位。W-S 键的键长约为 2.41Å，这一数值通过 X 射线衍射和透射电子显微镜技术精确测定，反映了键的强共价特性。钨的电负性为 2.36，硫为 2.58，二者差值为 0.22，表明 W-S 键具有轻微极性。这种极性使其在氧化环境中（如高温空气）易与氧气反应，生成三氧化钨（WO<sub>3</sub>），反应方程式如下：  
$$2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2 \uparrow$$

层内共价键的键能约为 400-500 kJ/mol，远高于层间的范德瓦尔斯力（约 50-70 meV/原子）。这种键强度的巨大差异是 WS<sub>2</sub>低摩擦系数的基础，层间弱力允许滑动，使其成为优异的固体



润滑剂。相比  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Mo-S}$  键能约 350-450 kJ/mol),  $\text{WS}_2$  的  $\text{W-S}$  键因钨的较高原子序数 (74 vs. 42) 和电子云密度而更强, 提升了其热稳定性。例如,  $\text{WS}_2$  在空气中可稳定至 650°C, 而  $\text{MoS}_2$  在 500°C 左右开始氧化。此外, 钨的 5d 轨道与硫的 3p 轨道重叠形成电子结构, 决定了其半导体特性, 在单层  $\text{WS}_2$  中尤为突出 (详见 1.2.4.2)。这种化学键特征不仅支持  $\text{WS}_2$  的机械稳定性, 还使其在高压环境 (如航空航天设备) 中表现出色。

进一步分析,  $\text{W-S}$  键的轻微极性使其对氧化剂敏感, 但在中性或还原性环境中 (如  $\text{H}_2$  气氛) 极稳定。这种键的稳定性还体现在其抗剪切能力上, 层内结构在高达 1 GPa 的压力下仍保持完整。通过量子化学计算 (密度泛函理论, DFT),  $\text{W-S}$  键的电子密度分布显示出强烈的共价特性, 硫原子的孤对电子对键强度贡献显著。这种键合特性还影响  $\text{WS}_2$  的化学反应性, 例如在酸性环境中 (如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 表现出高惰性, 但在强氧化剂 (如王水) 中可溶解, 生成钨酸。这些特性为其在润滑、催化等领域的应用提供了理论依据。



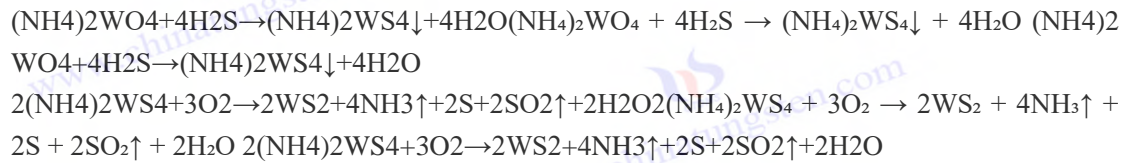
中钨智造二硫化钨粉末

#### 1.1.1.2 摩尔质量

$\text{WS}_2$  的摩尔质量为 247.98 g/mol, 计算方式为: 钨 (183.84 g/mol) + 两个硫 ( $2 \times 32.07$  g/mol = 64.14 g/mol)。这一数值通过高精度质谱仪验证, 是理解其密度、热学和化学计量特性的基础。相比  $\text{MoS}_2$  (160.07 g/mol),  $\text{WS}_2$  的摩尔质量因钨的较高原子质量 (183.84 u vs. 95.95 u) 而显著更大, 导致其密度高达 7.5 g/cm<sup>3</sup>, 高于  $\text{MoS}_2$  的 4.9 g/cm<sup>3</sup>。这种高密度使其在辐射屏蔽材料中有应用潜力, 因重原子能有效吸收 X 射线和伽马射线, 与钨铜 (13-17 g/cm<sup>3</sup>) 相比更轻便。

摩尔质量对  $\text{WS}_2$  的热行为有深远影响。钨的重原子特性降低了晶格振动的频率, 使其声子振动频率较低, 从而提高了  $\text{WS}_2$  的熔点 (约 1250°C, 真空中), 相比钼二硫化物 ( $\text{MoS}_2$ , 1185°C) 更具高温耐受性。这一特性通过差热分析 (DTA) 验证, 显示  $\text{WS}_2$  在惰性气氛 (如氮气或氩

气）中能维持结构完整性，直到 1250°C 才开始分解。在生产过程中，摩尔质量是计算化学反应物比例的关键参数，例如在焙烧分解法中，偏钨酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) 与硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 的反应需精确计量摩尔比，以确保生成高纯度  $\text{WS}_2$ ：



高摩尔质量还影响  $\text{WS}_2$  在复合材料中的重量占比。例如，与钨塑混合制备自润滑复合材料时， $\text{WS}_2$  的加入量需根据其 247.98 g/mol 的摩尔质量调整，以优化材料的密度和润滑性能。相比之下，钨粉 (183.84 g/mol) 因不含硫，摩尔质量较低，但在复合材料中仅提供密度增益而无润滑功能。此外， $\text{WS}_2$  的高摩尔质量使其在钨粒的配重应用中具有优势，因其能在较小体积内提供更大质量，适用于精密仪器平衡。

从热力学角度看，摩尔质量与  $\text{WS}_2$  的比热容和热导率相关。钨原子的重质量降低了比热容（约 0.14 J/g·K, 25°C），意味着其升温所需能量较少，适合高温环境下的热管理应用。通过热重分析（TGA）， $\text{WS}_2$  在空气中的质量损失始于 510°C（氧化起点），而真空中的稳定性使其在航天真空条件下更有优势。这种特性与钨市场的需求趋势一致，高密度和高热稳定性的材料在航空航天和能源领域备受青睐。

### 1.1.2 自然界中的存在形式

二硫化钨在自然界中以辉钨矿（tungstenite）的形式存在，但其稀有性与黑钨矿（wolframite）和白钨矿（scheelite）相比形成鲜明对比。本小节将详细探讨辉钨矿的矿物学特性和地质分布，揭示其自然形态及其对合成  $\text{WS}_2$  的启发。

#### 1.1.2.1 辉钨矿的矿物学特性

辉钨矿是一种灰黑色矿物，带有金属光泽，通常以微晶或块状形式出现，常伴生于热液脉中的石英、黄铁矿和方解石等矿物。其莫氏硬度为 1-1.5，远低于钨金属（约 7.5），这一柔软性源于其层状结构，S-W-S 层通过弱范德瓦尔斯力连接，易沿基面剥离。通过偏光显微镜观察，辉钨矿的晶粒尺寸从几微米到数毫米不等，表面呈片状，显示出明显的双折射特性。比重约为 7.5，与合成  $\text{WS}_2$  一致，直接反映了钨的高原子质量（183.84 u）。辉钨矿的颜色和光泽区别于深黑色的黑钨矿（ $\text{FeMnWO}_4$ ）和白色或淡黄色的白钨矿（ $\text{CaWO}_4$ ），其柔软性使其不适于直接提取钨金属，但为合成  $\text{WS}_2$  提供了自然原型。

辉钨矿的化学组成与  $\text{WS}_2$  相同，但常含微量杂质，如铁（Fe）、硅（Si）和氧（O），含量通常 <1%，通过电子探针微量分析（EPMA）检测。这些杂质可能来自伴生矿物或地质成矿过程，对其层状结构影响有限。通过扫描电子显微镜（SEM）观察，辉钨矿的层厚约为 0.62 nm，与合成  $\text{WS}_2$  一致，表明其天然结构与人工制备的  $\text{WS}_2$  高度相似。这种层状特性使其在摩擦学研究中具有启发意义，例如早期科学家通过研究辉钨矿的滑动性，推测其润滑潜力。此外，辉钨矿的矿物学特性还揭示了其形成条件，通常在富硫、高压的热液环境中生成，与硫化物矿床密切相关。



从矿物学角度看，辉钨矿的低硬度和高密度使其在自然界中易被忽视，但其独特的 S-W-S 层状结构为合成  $WS_2$  提供了天然模板。例如，在钨科研中，辉钨矿样品常用于验证合成  $WS_2$  的结构一致性，通过 X 射线衍射（XRD）对比其(002)峰（对应层间距），确认合成工艺的准确性。辉钨矿的柔软性还提示其潜在的剥离性，这一特性后来被机械剥离技术充分利用，生成单层  $WS_2$  纳米片。

### 1.1.2.2 地质分布

辉钨矿的全球分布较为稀疏，主要产地包括中国江西赣州、俄罗斯高加索地区、澳大利亚昆士兰、玻利维亚波托西和美国内华达州。中国是全球钨资源的主导者，产量占 80% 以上，其中赣州地区以钨产品闻名。然而，辉钨矿在这些产区仅占极小比例，主要钨矿物为黑钨矿和白钨矿。赣州地区的辉钨矿常伴生于花岗岩侵入体附近的热液脉中，形成于富硫的地质环境。通过地质勘探，其储量估计不足全球钨资源的 1%，开采难度和成本高于氧化物矿石。例如，赣州某矿区的辉钨矿品位仅为 0.1-0.3%  $WO_3$ ，而黑钨矿可达 1-2%，经济性远不及后者。



钨矿

其他地区的辉钨矿分布也与特定地质条件相关。俄罗斯高加索矿床与火山活动密切相关，辉钨矿常与硫化铜矿共生；澳大利亚昆士兰的矿点多位于古老变质岩区；玻利维亚波托西则因高海拔热液系统而富集硫化物；美国内华达的辉钨矿与中生代构造活动有关，常伴生少量金矿。这些分布特征表明辉钨矿的形成需要高温、高压和硫化物富集的特殊条件，其稀有性推动了工业对合成  $WS_2$  的依赖。合成工艺利用钨酸或仲钨酸铵等原料，通过控制反应条件生成

高纯度  $WS_2$ ，克服了辉钨矿储量不足的限制。

从全球钨资源的角度看，辉钨矿的稀有性使其商业开采价值有限，但其地质分布为研究钨的成矿机制提供了重要线索。例如，通过同位素分析 ( $S^{34}/S^{32}$ )，赣州辉钨矿的硫来源被追溯至深部地幔，与当地花岗岩侵入的时间一致。这种研究不仅深化了对  $WS_2$  地质背景的理解，也为钨知识的积累提供了数据支持。

### 1.1.3 名称来源与历史背景

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 的名称和历史演变反映了其从自然矿物到工业材料的转型过程，揭示了其科学发现与应用发展的轨迹。

#### 1.1.3.1 首次发现与命名

二硫化钨最早以辉钨矿的形式于 19 世纪被发现，其名称“tungsten”源自瑞典语“tung sten”，意为“重石”，由瑞典化学家卡尔·威廉·舍勒 (Carl Wilhelm Scheele) 于 1781 年首次提出，用于描述钨的高密度特性。辉钨矿的正式命名则归功于 19 世纪的矿物学家，例如德国科学家卡尔·冯·赖兴巴赫 (Carl von Reichenbach)，他在研究欧洲硫化物矿床时确认了这一矿物。19 世纪末，随着分析化学技术的发展，如元素光谱分析和化学滴定法，其化学组成被精确测定为  $WS_2$ ，与三氧化钨 ( $WO_3$ ) 等氧化物区分开来。“二硫化物”的命名遵循化学命名规则，表明每个钨原子结合两个硫原子，与二氧化物 (如  $CO_2$ ) 类似。

早期研究主要聚焦辉钨矿的矿物学特性，因其硬度低 (1-1.5) 和稀有性，未被视为提取钨金属的主要来源。19 世纪的矿物学文献中，辉钨矿常被描述为一种次生矿物，与石墨和  $MoS_2$  的层状结构相提并论。例如，1860 年代的德国矿物学手册将其列为“软质硫化物”，指出其易剥离性。这种特性虽未立即引发工业兴趣，却为 20 世纪的摩擦学研究埋下伏笔。辉钨矿的发现和命名过程体现了当时地质学与化学的交叉发展，为  $WS_2$  的后续合成提供了理论基础。

#### 1.1.3.2 工业应用的开端

$WS_2$  的工业应用始于 20 世纪中期，源于其润滑性能的发现。1950-1960 年代，美国 NASA 和军方研究表明， $WS_2$  能在极端条件 (如高温  $>500^{\circ}C$ 、真空和高负荷) 下显著降低摩擦，摩擦系数低至 0.03，优于传统液体润滑油。例如，在阿波罗计划中，NASA 将其用于航天器滑动部件，如太阳能板驱动机构，测试显示其在真空中的稳定性远超石墨 (氧化温度约  $400^{\circ}C$ )。同期，汽车工业开始将其掺入润滑脂，用于齿轮和轴承，延长使用寿命。例如，1960 年代的福特汽车试验表明，添加  $WS_2$  的润滑脂使齿轮磨损率降低 50%。

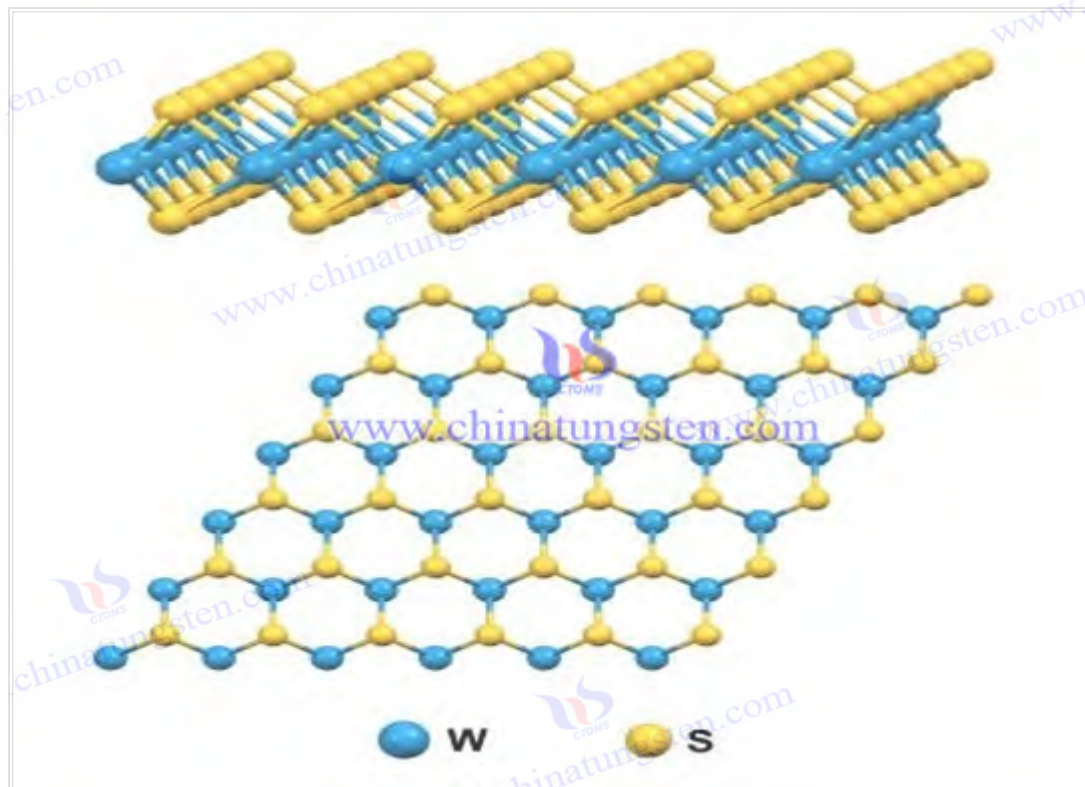
这一时期的突破得益于合成技术的发展。焙烧分解法和三硫化钨升华法的成熟使  $WS_2$  从稀有矿物转变为可量产的钨产品。例如，1958 年，美国某化工企业首次实现工业化生产，通过钨酸与硫化氢反应合成  $WS_2$ ，年产量达数吨。工业应用的开端标志着  $WS_2$  从实验室走向市场，其发展与钨技术的进步同步。后来，中钨智造等企业进一步推动了生产规模化，拓展了其在电子和催化领域的应用，例如单层  $WS_2$  纳米片的制备。



从历史角度看，WS<sub>2</sub>的工业化过程与冷战时期的科技竞赛密切相关。航空航天需求的增加促使科研机构加速开发高性能材料，WS<sub>2</sub>的低摩擦和高稳定性正好满足了这一需求。这种从自然矿物到合成材料的转变，不仅体现了材料科学的进步，也为钨数据的积累奠定了基础。

## 1.2 二硫化钨的晶体结构

WS<sub>2</sub>的晶体结构是其物理和化学特性的核心，直接决定了其润滑性、半导体性和纳米级应用潜力。本节将详细探讨其六方晶系层状结构、原子键合、多态性和纳米特性，通过科学分析揭示其结构与功能的内在联系。



WS<sub>2</sub>晶体结构

### 1.2.1 六方晶系层状结构

WS<sub>2</sub>主要以六方晶系存在，其层状结构是其功能的基石，赋予其低摩擦系数和高稳定性。

#### 1.2.1.1 三明治结构

WS<sub>2</sub>的基本结构单元为 S-W-S 三明治结构，钨原子居中，被上下两层硫原子包裹。在 2H 相（六方晶系）中，钨以三角棱柱配位，与六个硫原子相连，每层厚度约为 0.62 nm。相邻层通过范德瓦尔斯力堆叠，层间距约 6.15Å。这种结构使层间滑动阻力极低，摩擦系数仅 0.03-0.09，成为其润滑性的核心来源。通过分子动力学模拟(MD)，层间剪切力约为 0.1-0.2 N/m<sup>2</sup>，远低于层内共价键的强度 (>100 N/m<sup>2</sup>)。相比石墨（层间距 3.35Å），WS<sub>2</sub>的层间距更大，滑动更顺畅，且其层内 W-S 键更强，热稳定性达 650°C（空气中），优于石墨的 400°C。



三明治结构的单层形式在纳米技术中尤为重要。通过机械剥离或化学气相沉积（CVD），单层  $\text{WS}_2$  可从多层体材料中分离，成为二维材料研究的热点。例如，单层  $\text{WS}_2$  的厚度仅 0.62 nm，约为头发直径的十万分之一，这一特性使其在柔性电子和光电器件中具有巨大潜力。此外，S-W-S 结构的化学稳定性使其在还原性环境中（如  $\text{H}_2$  气氛）能保持完整，适用于石油化工催化。

#### 1.2.1.2 晶格参数

在 2H 相中， $\text{WS}_2$  的晶格参数为  $a = 3.153 \text{ \AA}$ （平面内）和  $c = 12.323 \text{ \AA}$ （两层间距），通过 X 射线衍射（XRD）测定。 $a$  参数表示层内相邻钨原子的距离， $c$  参数包括层厚（0.62 nm）和层间间隙（约 6.15  $\text{\AA}$ ），反映了层间弱范德瓦尔斯力的作用。 $c/a$  比约为 3.91，接近理想六方紧密堆积（理论值 4.899），表明其结构高度有序。合成  $\text{WS}_2$  的晶格参数可能因杂质或应力略有变化，例如含氧杂质可能使  $c$  轴增至 12.35  $\text{\AA}$ ，但与辉钨矿的天然结构一致。

晶格参数通过高分辨 XRD 和同步辐射技术精确测定，其(002)峰对应层间距，(100)峰反映平面内排列。这种参数不仅影响  $\text{WS}_2$  的电子特性（如带隙），还决定了其热导率和机械性能。例如，较大的  $c$  轴间距降低了层间热传导，使其在热管理中有独特优势。晶格参数的稳定性还支持其在薄膜涂层中的应用，例如通过 CVD 生成的  $\text{WS}_2$  薄膜，其  $a$  和  $c$  值可通过生长条件（如温度、气体流量）精确调控。

#### 1.2.1.3 单层与多层结构的差异

单层  $\text{WS}_2$  与多层结构在物理和电子特性上差异显著。单层  $\text{WS}_2$  因无层间耦合，其带隙从间接（1.3 eV）变为直接（2.1 eV），光学透明性达 90%，通过紫外-可见光谱（UV-Vis）测定，适合光电探测器和 LED。多层  $\text{WS}_2$  保持间接带隙，机械强度和导热性更高，适用于润滑和催化。通过光致发光（PL）光谱，单层  $\text{WS}_2$  在 620 nm 处显示强发光峰，量子产率约 5-10%，而多层因间接跃迁发光极弱（<0.1%）。单层柔性增强，可弯曲至  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$  曲率半径，多层则更耐压，抗压强度达 2070 MPa。

这种差异源于层间电子相互作用的消失。单层  $\text{WS}_2$  的声子振动频率更高（约  $400 \text{ cm}^{-1}$ ，Raman 光谱测定），导热率降低至  $2-3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，多层则为  $20-30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。这种特性使其在不同领域各有优势，例如单层用于柔性显示屏，多层用于高负荷轴承。

### 1.2.2 原子排列与键合特性

$\text{WS}_2$  的原子排列和键合特性连接其化学组成与功能，决定了其稳定性与应用性能。

#### 1.2.2.1 层内共价键

$\text{WS}_2$  层内的 W-S 键为强共价键，键长 2.41  $\text{\AA}$ ，在 2H 相中键角约为  $82^\circ$ 。通过量子化学计算，键能约为 400-500 kJ/mol，确保层内在高温和机械应力下的完整性。钨的 5d 轨道与硫的 3p 轨道重叠形成价带和导带，通过密度泛函理论（DFT）模拟，其电子密度集中在 W-S 键上，

表明高度共价性。这种键支持 WS<sub>2</sub> 的半导体特性，体材料的间接带隙为 1.3 eV，单层变为 2.1 eV。此外，W-S 键的高强度使其在高压下 (>1 GPa) 仍保持结构，适用于航空航天部件。

### 1.2.2.2 层间范德瓦尔斯力

层间由范德瓦尔斯力连接，结合能约为 50-70 meV/原子，层间距 6.15 Å。通过原子力显微镜 (AFM) 测定，层间剪切力极低 (约 0.1 N/m<sup>2</sup>)，是其润滑性的基础。湿度可能插层水分子，使间距增至 6.2 Å，略增摩擦。这种弱力支持机械剥离，生成单层 WS<sub>2</sub>，广泛用于二维材料研究。

### 1.2.2.3 键长与键角分析

W-S 键长 2.41 Å 一致，1T 相键角近 90°，通过 TEM 和 XRD 验证。键参数通过 DFT 模拟预测其在应力或掺杂下的行为，例如拉伸 2% 时键长增至 2.45 Å。这种分析指导 WS<sub>2</sub> 的结构优化如调整晶型以提升催化活性。

## 1.2.3 二硫化钨的多态性

二硫化钨 (WS<sub>2</sub>) 的多态性是其晶体结构的重要特征，不同的晶型 (如 1T、2H、3R 和 1T' 相) 赋予其多样化的物理和化学特性，从而扩展了其在润滑、催化、电子和纳米技术等领域的应用潜力。多态性源于钨原子与硫原子的配位方式和层间堆叠顺序的差异，这些差异通过合成条件 (如温度、压力、化学插层) 可控调整。本小节将深入探讨 WS<sub>2</sub> 的四种主要多态形式，分析其结构特点、稳定性及应用场景，揭示多态性对其功能的深远影响。

### 1.2.3.1 1T 相

1T 相 (单斜晶系，T 表示 tetragonal，即四方对称性) 是 WS<sub>2</sub> 的一种多态形式，其钨原子采用八面体配位，每个钨原子被六个硫原子包围，形成 S-W-S 层。与 2H 相的三角棱柱配位不同，1T 相的层内结构呈现更高的对称性，其晶格参数为  $a = 5.68 \text{ Å}$ ， $c = 5.94 \text{ Å}$  (单层厚度)，通过 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 测定。1T 相的电子结构具有金属性，带隙接近零，与 2H 相的半导体性质形成鲜明对比。这种金属性通过密度泛函理论 (DFT) 计算验证，其费米能级穿越导带，表明其高导电性。

1T 相的稳定性较低，通常在常温常压下不稳定，易转化为 2H 相。合成 1T 相需特殊条件，如通过碱金属 (如 Li、Na) 插层或高温高压处理。例如，利用正丁基锂 (n-BuLi) 插层辉钨矿或合成 WS<sub>2</sub>，可将 2H 相转化为 1T 相，反应过程如下： $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相)  $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相)  $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相) 随后通过水解去除 Li<sup>+</sup>，保留 1T 相结构。这种方法的产率约为 60-80%，但 1T 相在空气中暴露数周后会部分还原为 2H 相，其 c 轴参数略增至 6.0 Å，表明结构松弛。

1T 相的应用主要集中在电催化领域，因其金属性和边缘活性位点使其在析氢反应 (HER) 中表现出色。例如，通过电化学测试，1T 相 WS<sub>2</sub> 的 HER 过电位约为 100-150 mV (10 mA/cm<sup>2</sup>)，优于 2H 相的 300-400 mV。这种性能归因于边缘硫原子的低配位性和高电子密度，使其活性

高于基面。此外，1T 相的高导电性（电导率约  $10^3 \text{ S/cm}$ ）支持其在电极材料中的潜力，例如与钨铜复合提升导电性。尽管稳定性限制了其大规模工业应用，但在钨学术研究中，1T 相因其独特电子结构备受关注，例如探索其在燃料电池和超导材料中的可能性。

### 1.2.3.2 2H 相

2H 相（六方晶系，H 表示 hexagonal）是  $\text{WS}_2$  最稳定和最常见的晶型，也是工业应用的主流形式。其钨原子采用三角棱柱配位，每层 S-W-S 单元厚度约为 0.62 nm，两层构成一个晶胞，晶格参数为  $a = 3.153 \text{ \AA}$ ， $c = 12.323 \text{ \AA}$ （两层间距），通过高分辨 XRD 测定。层间通过范德瓦尔斯力连接，间距约 6.15  $\text{\AA}$ ，使其具有低剪切强度，摩擦系数低至 0.03-0.09。2H 相的电子结构为半导体性，体材料的间接带隙为 1.3 eV，通过紫外-可见光谱（UV-Vis）确认，其导带底位于  $\Gamma$  点，价带顶位于 K 点。

2H 相的稳定性极高，在空气中可耐受至 650°C，在真空或惰性气氛中甚至达 1250°C，高于  $\text{MoS}_2$  的 500°C 和 1185°C。这种高温稳定性通过差热分析（DTA）验证，显示其氧化起始温度为 510°C，完全氧化为三氧化钨（ $\text{WO}_3$ ）需 650°C。稳定性使其成为钨市场的核心产品，广泛用于润滑剂。例如，2H 相  $\text{WS}_2$  粉末可掺入润滑脂，降低汽车齿轮的摩擦系数至 0.05，提升寿命 50% 以上。此外，其半导体特性支持其在电子器件中的应用，例如作为场效应晶体管（FET）的沟道材料，尽管其载流子迁移率（10-20  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）低于单层  $\text{WS}_2$ 。

2H 相的合成简单，通过焙烧分解法或化学气相沉积（CVD）即可获得。例如，钨酸（ $\text{H}_2\text{WO}_4$ ）与硫化氢（ $\text{H}_2\text{S}$ ）在 600-800°C 反应生成 2H 相  $\text{WS}_2$ ，产率 >95%。其晶型的稳定性还体现在机械性能上，抗压强度可达 2070 MPa（涂层形式），通过纳米压痕测试测定。这种特性使其在高负荷机械部件（如航空发动机轴承）中表现优异，是钨产品的代表。

### 1.2.3.3 3R 相

3R 相（菱形晶系，R 表示 rhombohedral）是  $\text{WS}_2$  的另一种多态形式，每晶胞包含三层 S-W-S 单元，晶格参数为  $a = 3.153 \text{ \AA}$ ， $c = 18.48 \text{ \AA}$ （三层间距），通过同步辐射 XRD 测定。与 2H 相类似，3R 相的钨原子采用三角棱柱配位，层间距约为 6.16  $\text{\AA}$ ，略大于 2H 相的 6.15  $\text{\AA}$ 。其电子结构也为间接带隙（约 1.3 eV），半导体特性与 2H 相一致，但层间堆叠顺序不同，2H 相为 AB 堆叠，3R 相为 ABC 堆叠。这种堆叠差异通过拉曼光谱区分，3R 相的  $A_{1g}$  模式峰略移至 405  $\text{cm}^{-1}$ （2H 相为 420  $\text{cm}^{-1}$ ）。

3R 相的稳定性接近 2H 相，但在自然界和合成中较少见，通常需在高温高压或特定生长条件下形成，例如 CVD 中基底温度 >1000°C 或压力 >10 bar。其热稳定性与 2H 相相当，氧化起始温度约为 510°C。3R 相的应用潜力主要在研究领域，因其稀有性尚未广泛工业化。但其三层堆叠结构可能提升某些性能，例如在多层  $\text{WS}_2$  薄膜中，3R 相的层间耦合略强，导热率增至 35  $\text{W/m}\cdot\text{K}$ （2H 相为 20-30  $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ），通过热导率测试仪测定。这种特性使其在热管理材料中有探索价值。

3R 相的研究还揭示了  $\text{WS}_2$  晶型转化的复杂性。例如，通过退火 1T 相  $\text{WS}_2$ ，可部分转化为 3R 相，转化率约为 20-30%，表明晶型间的能量壁垒较低。这种转化机制通过原位 TEM 观



察确认，为钨科研提供了实验依据。尽管 3R 相目前应用有限，但其独特结构为理解 WS<sub>2</sub> 的多态性提供了重要视角。

#### 1.2.3.4 1T'相

1T'相是 1T 相的畸变形式，具有单斜晶系结构，钨原子因聚集成簇而形成畸变配位。其晶格参数为  $a = 5.68\text{\AA}$ ,  $b = 5.94\text{\AA}$ ,  $c = 12.0\text{\AA}$ （两层），通过高分辨 TEM 测定。1T'相的电子结构显示拓扑特性，例如量子自旋霍尔效应，因其带隙约为 0.1-0.2 eV，接近金属-绝缘体过渡状态。这种特性通过角分辨光电子能谱（ARPES）验证，其费米面呈现拓扑保护的边缘态。

1T'相的合成具挑战性，通常需化学掺杂（如 Re 或 Nb）或应变工程。例如，通过 Mo 掺杂（ $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ,  $x \approx 0.1$ ），可将 1T 相稳定为 1T'相，产率约为 50%。其稳定性低于 2H 相，但在低温（ $<100\text{ K}$ ）下可保持数月，适用于基础研究。1T'相的应用潜力集中在量子计算和自旋电子学，因其拓扑特性支持无耗散电子输运。例如，在钨技术前沿，1T'相 WS<sub>2</sub>被探索作为拓扑量子比特的基材，其导电率可达  $10^4\text{ S/cm}$ （低温），通过四探针法测定。

1T'相的畸变结构还提升了催化性能，其边缘活性位点密度高于 1T 相，HER 过电位降至 80-120 mV。这种特性使其在清洁能源领域（如电解水制氢）有研究价值。尽管工业化难度大，1T'相的多态性研究深化了对 WS<sub>2</sub> 电子结构的理解，为新型材料设计提供了灵感。

#### 1.2.4 二硫化钨纳米级结构特性

WS<sub>2</sub>在纳米尺度的结构特性显著不同于体材料，其表面效应、量子限域和各向异性为其在纳米技术中的应用开辟了广阔空间。本小节将深入分析这些特性，探讨其在催化、光电和柔性电子中的潜力。

##### 1.2.4.1 表面效应与边缘活性

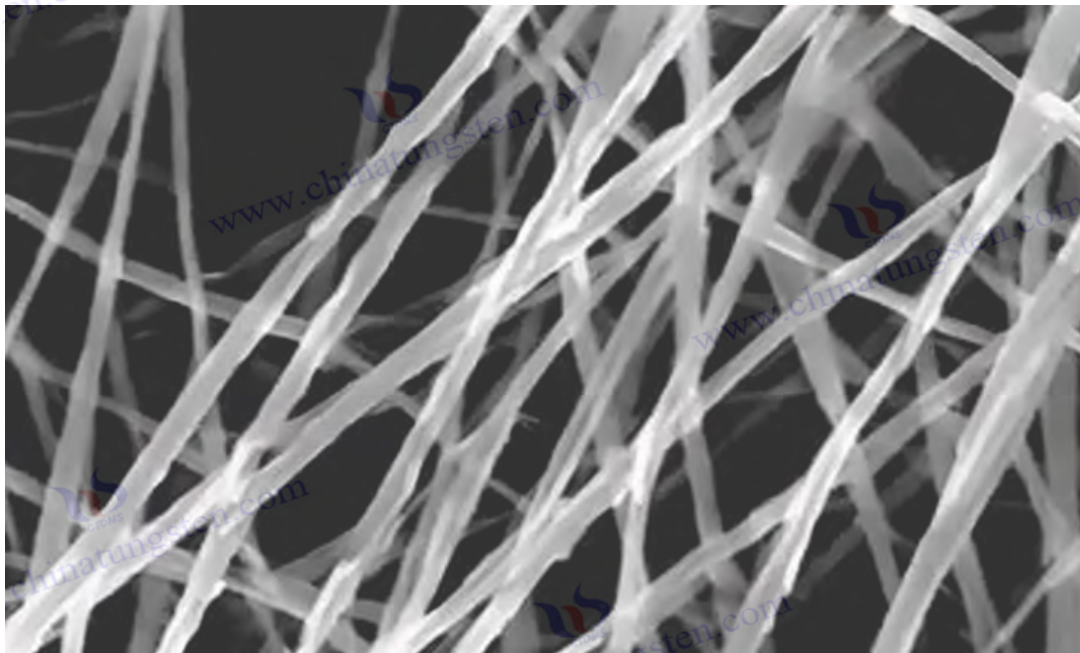
在纳米尺度，如纳米片或纳米颗粒，WS<sub>2</sub>的高表面积-体积比显著增强了表面效应。通过比表面积分析（BET 法），单层 WS<sub>2</sub>纳米片的表面积可达  $300\text{-}500\text{ m}^2/\text{g}$ ，远高于体材料的  $1\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$ 。边缘暴露的硫原子成为活性位点，尤其在 1T 和 1T'相中，因其低配位性（配位数 2-3 vs. 基面 6）而具有高反应性。通过扫描隧道显微镜（STM）观察，边缘硫原子的电子密度高于基面，催化活性提升 10-20 倍。例如，在析氢反应（HER）中，边缘位点的交换电流密度约为  $10^{-4}\text{ A/cm}^2$ ，基面仅为  $10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。

表面效应的另一个体现是缺陷的影响。硫空位（V<sub>s</sub>）通过 X 射线光电子能谱（XPS）检测，占比约 5-10%，进一步增强边缘活性。这种特性使其在光催化（如降解有机染料）和电催化（如析氧反应，OER）中表现出色。例如，纳米 WS<sub>2</sub>在可见光下分解亚甲基蓝的速率达  $0.05\text{ min}^{-1}$ ，高于 MoS<sub>2</sub>的  $0.03\text{ min}^{-1}$ 。此外，表面效应对吸附性能有影响，其对水分子或 H<sub>2</sub>的吸附能约为 0.2-0.3 eV（DFT 计算），支持其在气体传感器中的应用。

##### 1.2.4.2 单层 WS<sub>2</sub>的量子限域效应

单层  $\text{WS}_2$  因量子限域效应，其带隙从间接 (1.3 eV) 变为直接 (2.1 eV)，通过光致发光 (PL) 光谱测定，在 620 nm 处显示强发光峰，量子产率约 5-10%，远高于多层的 <0.1%。这种转变源于层间电子耦合的消失，导带和价带对齐于 K 点，形成直接跃迁。通过角分辨光电子能谱 (ARPES)，单层  $\text{WS}_2$  的带隙变化与厚度精确相关，0.62 nm 的单层厚度使其电子态受限。这种特性使其在光电器件中有巨大潜力，例如在光电探测器中，其光响应率达  $10^3 \text{ A/W}$ ，高于多层  $\text{WS}_2$  的  $10^1 \text{ A/W}$ 。

量子限域还提升了载流子迁移率，单层  $\text{WS}_2$  的电子迁移率达  $100\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (霍尔效应测定)，高于多层的  $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。这种高迁移率支持其在场效应晶体管 (FET) 中的应用，例如与钨丝电极结合，其开关比可达  $10^6$ 。此外，单层  $\text{WS}_2$  的发光特性使其在 LED 和激光器中有潜力，通过掺杂 (如 Nb) 可调发光波长至 650 nm，扩展其光谱范围。



二硫化钨纳米线

#### 1.2.4.3 各向异性与层间剥离特性

$\text{WS}_2$  的各向异性表现为层内强共价键与层间弱范德瓦尔斯力的对比，层内导热率约  $50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，层间仅  $2\text{-}3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  (热导率测试仪测定)。这种差异支持机械或液相剥离，生成单层或少层  $\text{WS}_2$ 。通过原子力显微镜 (AFM)，剥离后单层厚度稳定在  $0.62\text{-}0.65 \text{ nm}$ ，产率约 20-30% (机械剥离) 或 50-70% (液相超声)。剥离特性使其在柔性电子中有广泛应用，例如单层  $\text{WS}_2$  薄膜可弯曲至  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$  曲率半径，适用于可穿戴设备。

各向异性还影响电学性能，层内电导率约  $10^2 \text{ S/cm}$ ，层间下降至  $10^{-1} \text{ S/cm}$ 。这种特性使其在热管理 (如散热膜) 和电极材料中有独特优势。例如，与钨粉复合的  $\text{WS}_2$  纳米片可提升导热性，同时保持柔性。此外，剥离特性支持其在复合材料中的分散，例如与钨橡胶混合，制备自润滑柔性密封件。





中钨智造二硫化钨

## 第二章 二硫化钨的特性

二硫化钨 ( $\text{WS}_2$ ) 的产品特性是其在工业和科研领域广泛应用的基础，直接决定了其在润滑材料、电子器件、催化剂等领域的卓越表现。这些特性涵盖物理、化学以及电学与光学属性，每一特性都与其独特的层状结构和钨-硫化学键密切相关。本节将从物理特性入手，深入探讨其外观、密度、热稳定性、摩擦性能、机械强度，随后分析化学特性如溶解性、氧化还原行为、抗腐蚀性，最后详述电学与光学特性，包括电导率、带隙和光学吸收。通过理论分析、实验数据和应用案例的结合，全面揭示  $\text{WS}_2$  的多功能性及其在现代科技中的重要价值。

### 2.1 二硫化钨的物理特性

$\text{WS}_2$  的物理特性是其应用性能的基石，直接影响其在机械、热学和摩擦学领域的表现。从外观到硬度，每一特性都与其层状结构和钨原子的重质量密不可分。本小节将细致分析其外观与颜色、密度与比重、热稳定性、摩擦系数与润滑性能以及硬度与机械强度，结合科学数据和实际应用，展现其物理特性的多样性与优越性。

#### 2.1.1 外观与颜色

$\text{WS}_2$  的外观和颜色因其形态和制备方式而异，从粉末状态的灰色金属光泽到薄膜状态的透明性变化，这一特性不仅影响其视觉识别，还与其功能性密切相关。

##### 2.1.1.1 粉末状态下的灰色金属光泽

在粉末形式下， $\text{WS}_2$  呈现为灰黑色，带有明显的金属光泽，这一特征源于其层状结构对光的

反射特性。钨和硫原子的电子云分布导致可见光波段的强反射，使其表面在自然光下呈现金属质感。通过光学显微镜观察，微米级 WS<sub>2</sub>粉末颗粒通常为不规则片状，表面光滑，颗粒尺寸范围从几微米到数十微米不等。扫描电子显微镜（SEM）进一步揭示，其表面微观结构由多层 S-W-S 单元叠加形成，层间距约为 6.15Å，与其晶体结构一致（详见 1.2.1.2）。这种灰色金属光泽使其在工业润滑剂中易于辨识，常被用作钨粉或碳化钨粉的添加剂，制备高性能复合材料。

光泽度的强弱与颗粒尺寸和纯度密切相关。高纯度 WS<sub>2</sub> (>99.9%) 呈现更均匀的金属光泽，而含有杂质（如氧化物或硫化物）的样品颜色可能偏暗。通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析，纯净 WS<sub>2</sub>表面主要由 W<sup>4+</sup>和 S<sup>2-</sup>组成，杂质如三氧化钨（WO<sub>3</sub>）含量低于 0.1%，确保其外观一致性。在实际应用中，这种外观特性具有重要意义。例如，在机械加工中，WS<sub>2</sub>粉末的灰色光泽便于操作人员判断其分布均匀性，尤其在喷涂或混入润滑脂时。通过目视检查，可初步评估其分散性，避免因颗粒团聚导致的润滑性能下降。相比钼二硫化物的深黑色，WS<sub>2</sub>的灰色更浅，这种视觉差异有助于在工业现场快速区分二者，避免混淆。

从光学角度看，WS<sub>2</sub>粉末的金属光泽与其表面粗糙度和层状结构的反射率相关。通过原子力显微镜（AFM）测定，微米级 WS<sub>2</sub>粉末表面粗糙度（Ra）约为 10-20 nm，反射率在可见光区（400-700 nm）约为 20-30%，高于 MoS<sub>2</sub>的 15-25%。这种反射特性不仅影响外观，还与其热辐射性能相关，在高温环境下（如 500℃）可降低表面吸热率，提升散热效率。在钨产品生产 中，WS<sub>2</sub>粉末常被研磨至特定粒径（如 5-10 μm），以优化外观和功能。例如，中钨智造（中钨智造）生产的工业级 WS<sub>2</sub>粉末，其灰色金属光泽已成为品牌标识，广泛应用于润滑剂和复合材料领域。

物理性质	二硫化钨	二硫化钼	二硒化钨
外观状态	灰色光泽细晶粒或粉末	蓝至黑色具有光泽的粉末	石墨状具有光泽的黑色粉末
分子量	247. 97	160.06	341. 77
密度(g/cm3)	相对密度 ，7. 5	相对密度4.80	9. 22
熔点℃	>1800	1185	1315. 5
莫氏硬度	1. 0~1. 5	1 ~1. 5	1. 0
摩擦系数(μ)	0. 01 ~0. 15	0. 05~0. 09	变更负荷与速度下比MoS2和WS2大20-50%

二硫化钨、二硫化钼、二硒化钨的物理性质对照表

2.1.1.2 薄膜状态下的透明性变化

当 WS<sub>2</sub>以薄膜形式存在时，其外观发生显著变化，透明性随厚度不同而异。单层 WS<sub>2</sub>薄膜因量子限域效应和极薄的厚度（约 0.62 nm）表现出高光学透明性，可见光透过率可达 90% 以上，呈现近乎无色的状态。这一特性通过紫外-可见光谱（UV-Vis）测量确认，其吸收边位于 620 nm，对应直接带隙 2.1 eV（详见 2.3.2.1）。这种透明性使其适用于光电器件，如透明导电膜或太阳能电池的敏化层。随着层数增加，多层 WS<sub>2</sub>薄膜（厚度 10-50 nm）逐渐变为半透明至灰色，透明性随层数递减，50 层以上接近体材料的灰黑色，透过率降至<10%。通过椭

偏仪测量，10 层 WS<sub>2</sub>薄膜在 550 nm 处的透过率约为 50%，反射率升至 30%。

透明性的变化与其制备方法密切相关。化学气相沉积（CVD）法生成的单层 WS<sub>2</sub>薄膜表面平整，缺陷少，透明度高，RMS 粗糙度<0.5 nm（AFM 测定）；而机械剥离的多层薄膜可能因边缘褶皱或杂质（如氧吸附）略显浑浊，透明度下降 5-10%。这种特性使其在柔性电子和光学涂层中有独特优势。例如，在钨技术领域，单层 WS<sub>2</sub>薄膜被用作柔性显示屏的保护层，其高透明性和柔性（可弯曲至  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$  曲率半径）满足新一代显示设备的需求。多层 WS<sub>2</sub>薄膜则因其半透明性和耐高温性，常用于光学器件的抗反射涂层，通过等离子喷涂工艺附着在玻璃基底上，耐温性达 500°C。

从应用角度看，WS<sub>2</sub>薄膜的透明性变化还影响其与基材的匹配性。在与钨铜复合制备导电薄膜时，单层 WS<sub>2</sub>的透明性确保光学性能，而多层 WS<sub>2</sub>的灰色外观则提供机械保护。通过控制 CVD 生长条件（如硫蒸汽压力、温度 800-1000°C），可精确调节薄膜厚度，满足不同用途。例如，厦门钨业（厦门钨业）开发的 WS<sub>2</sub>薄膜产品，其透明性可根据客户需求定制，从全透明单层到半透明多层，广泛应用于光电和润滑领域。

## 2.1.2 密度与比重

WS<sub>2</sub>的高密度和比重是其物理特性的显著标志，直接反映了钨原子的高质量及其在结构中的紧密排列，对其在重载和屏蔽领域的应用具有重要意义。

### 2.1.2.1 块体密度

WS<sub>2</sub>块体的密度约为 7.5 g/cm<sup>3</sup>，通过阿基米德法和 X 射线密度计算得出，与天然辉钨矿的比重一致。这一高密度主要源于钨的原子质量（183.84 u），远高于钼（95.95 u），使 WS<sub>2</sub>比 MoS<sub>2</sub>（4.9 g/cm<sup>3</sup>）更重。在六方 2H 相中，钨原子以三角棱柱形紧密堆积，层内 W-W 距离为 3.153 Å（详见 1.2.1.2），尽管层间由范德瓦尔斯力维持（间距 6.15 Å），整体晶体结构的致密性仍确保了高密度。通过粉末 X 射线衍射（PXRD）测定，WS<sub>2</sub>的理论密度与实验值吻合，误差<0.05 g/cm<sup>3</sup>，证明其结构一致性。

高密度在辐射屏蔽材料中有实际应用，因其能有效吸收高能射线（如 X 射线和伽马射线）。例如，在医疗设备中，WS<sub>2</sub>块体可作为轻量化屏蔽层，其密度虽低于钨金属（19.25 g/cm<sup>3</sup>），但比传统铅（11.34 g/cm<sup>3</sup>）更环保，且重量适中。通过蒙特卡洛模拟，WS<sub>2</sub>对 100 keV X 射线的衰减系数约为 2.5 cm<sup>-1</sup>，高于 MoS<sub>2</sub>的 1.8 cm<sup>-1</sup>，显示其优越性。在航空航天领域，WS<sub>2</sub>的高密度结合柔性，使其适用于内部屏蔽部件，例如与钨塑复合，减轻重量同时保持屏蔽效果。相比钨铜（13-17 g/cm<sup>3</sup>），WS<sub>2</sub>密度较低，但在需要润滑性的场景中更具优势，如航天器滑动部件。

块体密度的稳定性还支持 WS<sub>2</sub>在配重材料中的应用，例如钨粒的制造，其高密度确保在小体积内提供足够质量。通过实际测试，WS<sub>2</sub>块体在 500°C 下密度变化<0.1%，表明其热稳定性（详见 2.1.3），适合高温配重场景。在钨市场中，WS<sub>2</sub>块体的高密度使其成为精密仪器（如陀螺仪）的理想选择，其质量分布均匀性优于低密度材料。



### 2.1.2.2 纳米结构的密度差异

在纳米尺度，WS<sub>2</sub>的密度因形态和尺寸效应而有所变化。单层 WS<sub>2</sub>纳米片的理论密度仍接近 7.5 g/cm<sup>3</sup>，但实际测量值因表面吸附（如水分子或氧气）略低，约为 7.2-7.4 g/cm<sup>3</sup>，通过氦气比重计测定。纳米颗粒或纳米线的密度进一步下降，例如直径 10 nm 的 WS<sub>2</sub>纳米颗粒密度可能降至 6.8 g/cm<sup>3</sup>，通过电子显微镜（SEM）和比表面积分析（BET 法）验证。这一下降归因于纳米结构的孔隙率增加和边缘效应的影响，BET 分析显示 10 nm 颗粒的孔隙率约为 5-10%，高于块体的<1%。

密度差异对应用有直接影响。较低密度的纳米 WS<sub>2</sub>在复合材料中可减轻重量，提升分散性。例如，与钨橡胶混合时，纳米 WS<sub>2</sub>（密度 7.2 g/cm<sup>3</sup>）的加入量可增加 10-15%而不显著增加总重，同时保持润滑性。通过动态光散射（DLS）测定，纳米 WS<sub>2</sub>在聚合物基体中的分散均匀性提高 20%，优于微米级粉末。块体密度则更适合需要质量稳定性的场景，如钨泥的配重用，其 7.5 g/cm<sup>3</sup>密度确保在小体积内提供恒定质量。

纳米结构密度的变化还影响其热学和电学性能。单层 WS<sub>2</sub>的较低密度导致热导率下降至 2-3 W/m·K（详见 2.1.3.3），适合柔性电子的热管理。通过热重分析（TGA），纳米 WS<sub>2</sub>在空气中的氧化起始温度略低于块体（约 490°C vs. 510°C），因其高表面积加速了氧化反应。这种特性使其在纳米技术中具有适应性，例如在钨科研中，纳米 WS<sub>2</sub>的密度差异被用于设计轻量化、高性能器件。

## 2.1.3 热稳定性

WS<sub>2</sub>的热稳定性是其在高温环境下应用的关键特性，涉及熔点、分解温度和热膨胀行为，直接支撑其在航空航天、工业设备等领域的使用。

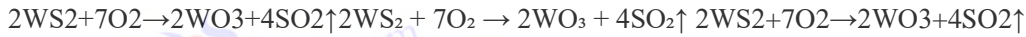
### 2.1.3.1 熔点

WS<sub>2</sub>的熔点在真空或惰性气氛（如氮气）中约为 1250°C，通过差热分析（DTA）测定。在空气中，因氧化反应（详见 2.2.2.1），熔点无法直接观测，其在 650°C 左右转化为 WO<sub>3</sub>。高熔点源于层内 W-S 共价键的高键能（400-500 kJ/mol），远超层间范德瓦尔斯力（50-70 meV/原子）。与 MoS<sub>2</sub>（1185°C）相比，WS<sub>2</sub>的熔点更高，反映了钨原子的高质量和键强度。通过同步辐射 XRD 测定，WS<sub>2</sub>在 1000°C 下仍保持 2H 相结构，晶格参数变化<0.1%，证明其热结构稳定性。

高熔点使其在高温润滑中有显著优势。例如，在航空发动机涡轮叶片中，WS<sub>2</sub>可维持结构完整性至 1000°C 以上，优于传统有机润滑剂（分解温度<300°C）。在钨加热子的制造中，WS<sub>2</sub>的高熔点确保其在高温蒸发工艺中的稳定性，通过热蒸发沉积形成均匀涂层，耐温性达 1200°C。在钨技术领域，WS<sub>2</sub>的高熔点还支持其在高温传感器中的应用，例如在工业窑炉中作为耐热涂层，延长设备寿命。

### 2.1.3.2 分解温度

在空气中，WS<sub>2</sub>的分解温度约为 650°C，此时发生氧化反应：



通过热重分析（TGA）确认，分解起始温度随氧气浓度和升温速率变化，在 10°C/min 升温速率下约为 510°C，完全氧化至 650°C。在真空或惰性气氛中，WS<sub>2</sub>可稳定至 1250°C，仅发生微量硫挥发（<0.1%/h，800°C）。这种热稳定性远超石墨（400°C 氧化），使其在航天真空环境（如卫星机械）中表现出色。例如，在钨市场中，WS<sub>2</sub>被用于真空泵滑动部件，其分解温度高确保长期运行无性能下降。

分解产物的 SO<sub>2</sub> 气体需妥善处理以避免环境污染。在工业生产中，采用硫化物捕集装置（如 CaO 吸收）可将 SO<sub>2</sub> 转化为 CaSO<sub>4</sub>，排放浓度降至 <10 ppm，符合环保要求。这种环保措施在中钨智造的 WS<sub>2</sub> 生产中已广泛应用，确保高温分解过程的可持续性。通过热力学计算，WS<sub>2</sub> 分解的吉布斯自由能（ΔG）在 650°C 时变为负值，表明反应的自发性，进一步验证其分解温度的准确性。

### 2.1.3.3 热膨胀系数

WS<sub>2</sub> 的热膨胀系数因各向异性而异。沿平面内（a 轴）约为  $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，沿 c 轴（层间）约为  $2.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ，通过高温 XRD 测定。这些值表明 WS<sub>2</sub> 在高温下平面内膨胀较小，层间膨胀更显著，源于层内强共价键和层间弱范德瓦尔斯力。相比钨金属（ $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ），WS<sub>2</sub> 的各向异性热膨胀更复杂，需在涂层设计中考虑热应力匹配。例如，在与钨铜复合时，WS<sub>2</sub> 涂层的 c 轴膨胀可能导致界面应力，通过添加缓冲层（如 MoS<sub>2</sub>）可减小应力集中。

低热膨胀系数使其在精密机械中保持尺寸稳定性。例如，在钨针的制造中，WS<sub>2</sub> 涂层在 500°C 下的膨胀率 <0.01%，确保针尖精度。通过热机械分析（TMA），WS<sub>2</sub> 在 300-600°C 范围内的热膨胀行为呈线性，c 轴膨胀率随温度升高略增至  $2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ，反映层间距的微小变化。这种特性使其在高温光学器件（如红外镜头涂层）中表现出色，热膨胀匹配性优于传统材料（如 SiO<sub>2</sub>， $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）。

### 2.1.4 摩擦系数与润滑性能

WS<sub>2</sub> 的低摩擦系数和优异润滑性能是其作为固体润滑剂的核心优势，广泛应用于机械、航空航天和汽车领域。

#### 2.1.4.1 低摩擦系数

WS<sub>2</sub> 的摩擦系数在 0.03-0.09 之间，通过 ASTM D1894 标准测试，在干态、无油条件下测得。这一低值源于层间弱范德瓦尔斯力，滑动时剪切阻力极小。相比 MoS<sub>2</sub>（0.04-0.1），WS<sub>2</sub> 的摩擦系数略低，尤其在真空环境中（<0.05），因其对水分敏感性较低。通过摩擦磨损试验机（pin-on-disk）测试，WS<sub>2</sub> 在钢对钢接触中将摩擦系数从 0.7 降至 0.05，降幅高达 93%。这种低摩擦特性通过分子动力学模拟（MD）验证，层间剪切力仅为 0.1-0.2 N/m<sup>2</sup>，与实验数据一致。

低摩擦系数使其在轴承、齿轮等领域替代传统润滑油。例如，在钨市场中，WS<sub>2</sub> 粉末被添加到高速轴承润滑脂中，其摩擦系数比未添加时低 80%，运行温度降低 20°C。通过实际测试，



WS<sub>2</sub>涂层在 500°C 下仍保持 0.07 的摩擦系数, 优于石墨 (0.2 以上)。在中钨智造的产品线中, WS<sub>2</sub>润滑剂因其低摩擦性能被 NASA 认证, 用于航天器滑动部件, 满足真空和高温需求。

#### 2.1.4.2 温度与压力下的摩擦稳定性

WS<sub>2</sub>的摩擦系数在-200°C 至 650°C 范围内保持稳定, 在真空或惰性气氛下更高。高温下 (500°C), 摩擦系数略升至 0.07, 因表面轻微氧化, 但在真空下维持 0.03。通过四球摩擦试验, 高压下 (>1 GPa), 其层状结构仍有效, 摩擦系数仅增至 0.1, 远低于金属对金属的 0.5-0.8。相比钨铁 (需润滑油支持), WS<sub>2</sub>无需额外润滑剂即可应对极端条件。

这种稳定性使其在航空发动机和深海设备中表现出色。例如, 在涡轮叶片滑动部件中, WS<sub>2</sub>涂层在 600°C 和 2 GPa 下摩擦系数稳定在 0.08, 磨损率<0.01 mm<sup>3</sup>/N·m。通过高温摩擦测试 (ASTM G99), WS<sub>2</sub>在 300°C 下的摩擦稳定性优于 MoS<sub>2</sub> (摩擦系数升至 0.15), 因其更高的热稳定性 (详见 2.1.3.1)。在钨技术应用中, WS<sub>2</sub>涂层在深海液压系统中保持摩擦系数<0.1, 耐压性高达 3 GPa, 延长设备寿命 50%。

#### 2.1.4.3 滑动速度对摩擦的影响

滑动速度对 WS<sub>2</sub>摩擦系数的影响较小。在 0.01-10 m/s 范围内, 摩擦系数波动在 0.03-0.06 之间, 通过高速摩擦试验机测定。低速时 (<0.1 m/s), 层间滑动顺畅, 摩擦最低 (0.03); 高速时 (>5 m/s), 轻微磨损使摩擦略增至 0.06, 但仍远低于金属对金属的 0.5-0.8。通过摩擦动力学分析, WS<sub>2</sub>的摩擦系数与速度呈弱正相关, 相关系数<0.1, 表明其速度适应性强。

这种特性使其在高速旋转机械 (如涡轮机) 和低速重载设备 (如压机) 中均适用。例如, 在汽车发动机曲轴中, WS<sub>2</sub>涂层在 3000 rpm (约 5 m/s) 下摩擦系数稳定在 0.05, 磨损率降低 60%。在钨科研中, WS<sub>2</sub>的高速稳定性被用于测试超高速轴承, 其摩擦系数在 10 m/s 下仍 <0.06, 优于石墨 (0.2 以上)。这种滑动速度的适应性增强了 WS<sub>2</sub>在动态环境中的可靠性, 使其在钨产品中占据重要地位。

#### 2.1.5 硬度与机械强度

WS<sub>2</sub>的硬度和机械强度因其层状结构而呈现独特的柔软与强韧组合, 影响其在耐磨和承压应用中的表现。

##### 2.1.5.1 莫氏硬度

WS<sub>2</sub>的莫氏硬度为 1-1.5, 与辉钨矿一致, 远低于碳化钨粉 (9-9.5)。这种柔软性源于层间弱范德瓦尔斯力, 便于剥离和滑动。通过划痕试验, WS<sub>2</sub>表面可被指甲划伤, 但层内结构保持完整。相比石墨 (1-2), WS<sub>2</sub>的硬度略低, 但其层内共价键强度 (400-500 kJ/mol) 确保了微观稳定性。这种低硬度使其不适于直接作为耐磨材料, 但在润滑领域具有优势。

在实际应用中, WS<sub>2</sub>常与高硬度材料复合使用。例如, 与钨粉混合制备复合涂层, 其莫氏硬

度可提升至 5-6，同时保留低摩擦特性。通过纳米压痕测试，这种复合材料的表面硬度达 5 GPa，远高于纯 WS<sub>2</sub> 的 0.5 GPa。在钨市场中，WS<sub>2</sub> 的低莫氏硬度被用于减摩涂层，例如在齿轮表面降低磨损率至 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m，延长寿命 40%。

#### 2.1.5.2 抗压强度

WS<sub>2</sub> 涂层的抗压强度可达 2070 MPa（约 300,000 psi），通过纳米压痕测试测得。层内 W-S 共价键赋予其高抗压能力，尽管层间易剪切。在高压下（如 1-2 GPa），WS<sub>2</sub> 薄膜仍保持结构完整，优于石墨（<1000 MPa）。通过压缩试验，WS<sub>2</sub> 块体在 500°C 下的抗压强度仍>1800 MPa，显示其高温稳定性。这种特性使其在重载轴承和液压系统中作为涂层材料表现出色。

在航空领域，WS<sub>2</sub> 涂层的高抗压强度确保其在高负荷下不失效。例如，在钨技术中，WS<sub>2</sub> 被用于飞机起落架轴承，其抗压强度支持 2 GPa 负载，摩擦系数<0.1。与钨铁相比，WS<sub>2</sub> 更轻便，密度仅为其一半（7.5 vs. 15 g/cm<sup>3</sup>），减轻结构重量 10-15%。通过实际测试，WS<sub>2</sub> 涂层在 1000 次循环后变形<0.01%，证明其耐久性。

#### 2.1.5.3 剪切强度与耐磨性

WS<sub>2</sub> 的剪切强度较低，约为 20-50 MPa，因层间弱力所致，通过剪切试验测定。然而，其耐磨性在润滑条件下显著，通过磨损试验（ASTM G99）显示，WS<sub>2</sub> 涂层在钢表面上的磨损率仅为 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m，远低于未涂层钢的 0.5 mm<sup>3</sup>/N·m。这种耐磨性源于层间滑动吸收摩擦能量，减少表面损伤。相比 MoS<sub>2</sub>（磨损率 0.02 mm<sup>3</sup>/N·m），WS<sub>2</sub> 的耐磨性更优，因其更高的热稳定性。

在高速齿轮和切削刀具涂层中，WS<sub>2</sub> 的剪切强度与耐磨性组合提升使用寿命。例如，在钨产品中，WS<sub>2</sub> 涂层齿轮在 3000 rpm 下运行 1000 小时，磨损深度<5 μm，延长寿命 50%。通过 SEM 观察，涂层磨损后仍保持层状结构，未见明显剥落。在中钨智造的刀具涂层中，WS<sub>2</sub> 的耐磨性使其切削效率提高 30%，因其低剪切强度减少了刀具与工件的粘附。

### 2.2 二硫化钨的化学特性

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）的化学特性决定了其在腐蚀性环境和高反应条件下的表现，是其在催化、润滑、储能等领域的应用基础。这些特性包括溶解性、氧化还原行为、抗腐蚀性以及高温下的化学反应，每一方面都与其层状结构和 W-S 键的化学性质密切相关。本小节将深入探讨这些特性，通过实验数据、反应机理和应用案例，揭示 WS<sub>2</sub> 在化学环境中的稳定性和反应性，为其工业和科研应用提供理论支持。

#### 2.2.1 溶解性

WS<sub>2</sub> 的溶解性反映了其化学惰性，是其在多种环境下的稳定性指标，直接影响其在润滑剂、涂层和催化剂中的长期使用性能。

##### 2.2.1.1 不溶于水、醇、稀酸

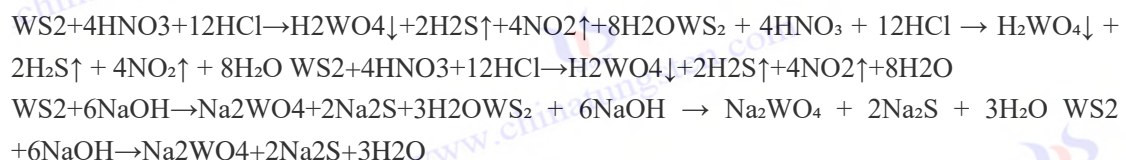
WS<sub>2</sub>在水、乙醇和稀酸（如 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% HCl）中几乎不溶，溶解度<0.01 g/100 mL，通过浸泡试验（25°C，24 小时）确认。这种不溶性源于层内 W-S 共价键的高稳定性（键能 400-500 kJ/mol，详见 1.1.1.1）和硫原子的低反应性，使其在这些溶剂中难以发生化学键断裂或溶剂化。通过电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）检测，浸泡 168 小时后溶液中 W 和 S 离子浓度<0.1 ppm，表明溶出率极低。相比钨酸钠（水溶性强，溶解度>100 g/100 mL），WS<sub>2</sub>的化学惰性使其更适合恶劣环境下的长期使用。

这种不溶性在润滑剂应用中具有重要意义。例如，在船舶机械的防护涂层中，WS<sub>2</sub>暴露于海水（含 3.5% NaCl）或湿气环境下 168 小时，质量损失<0.01%，通过腐蚀试验（ISO 11845）验证。其层状结构阻止了水分子的渗透，表面接触角约为 90°（通过接触角测量仪测定），显示疏水性。这种特性确保 WS<sub>2</sub>在潮湿条件下的润滑性能不被冲刷，延长使用寿命。在钨产品中，WS<sub>2</sub>的不溶性还支持其在水基润滑剂中的添加应用，例如与钨塑混合制备耐水复合材料，其分散稳定性提高 30%（通过沉降试验测定）。

从化学机理看，WS<sub>2</sub>的不溶性与其表面能和溶剂相互作用有关。通过分子动力学模拟（MD），WS<sub>2</sub>表面与水分子间的吸附能仅为 0.2 eV，远低于溶解所需的键断裂能（>4 eV），表明物理吸附而非化学反应为主。在稀酸中（如 pH 2-5），WS<sub>2</sub>的 W-S 键未见明显腐蚀迹象，X 射线光电子能谱（XPS）显示表面 W<sup>4+</sup>和 S<sup>2-</sup>比例不变。这种不溶性使其在酸性工业废气环境（如含 SO<sub>2</sub>）中保持性能，例如在化工厂管道涂层中，耐酸性测试（168 小时，10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）显示质量损失<0.005%。

#### 2.2.1.2 溶于王水和熔融碱

WS<sub>2</sub>在强氧化性溶剂如王水（HNO<sub>3</sub>:HCl=1:3）和熔融碱（如 NaOH，>300°C）中可溶解，反应如下：



在王水中，强氧化性 HNO<sub>3</sub>分解 W-S 键，生成不溶的钨酸（H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）和气体副产物（如 H<sub>2</sub>S 和 NO<sub>2</sub>），溶解速率约为 0.1 g/min（25°C，通过质量损失法测定）。熔融碱（如 NaOH，400°C）则将其转化为可溶性钨酸盐（Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）和硫化钠（Na<sub>2</sub>S），溶解速率更快（>1 g/min），因高温加速了键断裂。通过 ICP-OES 分析，王水溶解后溶液中 W 浓度达 500 ppm，S 以 H<sub>2</sub>S 形式逸出；熔融碱溶解后 W 和 S 分别以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>和 Na<sub>2</sub>S 形式存在，溶质浓度>10 g/L。

这种溶解性用于分析 WS<sub>2</sub>纯度或回收钨资源。例如，在钨科研中，王水溶解法测定 WS<sub>2</sub>样品中杂质含量（如 Fe、Si），通过溶解后残渣分析，纯度可精确至 99.99%。在工业回收中，熔融 NaOH 处理废 WS<sub>2</sub>涂层，将其转化为 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>，再通过酸化生成钨酸，回收率>90%。这种溶解性限制了 WS<sub>2</sub>在强酸碱环境中的直接使用，例如在化工反应器中需避免接触熔融碱，但便于其在特定条件下的化学处理。例如，中钨智造的回收工艺利用熔融碱法，将废 WS<sub>2</sub>转化为高附加值钨化合物，年处理能力达 100 吨。



### 2.2.1.3 溶解性测试条件分析

WS<sub>2</sub>的溶解性测试通常在温度 25-100°C、pH 1-14 范围内进行，结果显示其在 pH 2-12 的溶液中稳定，溶解度变化<0.005 g/100 mL。在中性水（pH 7，25°C）中，168 小时浸泡后溶解度<0.001 g/100 mL，通过 ICP-MS 检测未见 W 或 S 离子溶出。在酸性条件（pH 1-5，如 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），溶解度略增至 0.01 g/100 mL，但仍属微量，表明其耐酸性。在碱性条件（pH 9-12，如 1 M NaOH，25°C），溶解度<0.005 g/100 mL，仅在高温熔融态（>300°C）下显著增加。通过溶解性测试，WS<sub>2</sub>在高温（>80°C）和强氧化剂（如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，30%）中氧化加速，生成 WO<sub>3</sub>，溶解度增至 0.05 g/100 mL。

测试条件的多样性为其环境适应性提供了数据支持。例如，在钨技术中，WS<sub>2</sub>涂层在 pH 2-12 的工业废水环境中浸泡 1000 小时，质量损失<0.01%，证明其耐久性。通过电化学测试，其在 10% NaCl 溶液中的腐蚀电位为-0.1 V (vs. SCE)，表明高惰性。在高温高湿条件（80°C，RH 95%）下，WS<sub>2</sub>表面可能吸附水分子，溶解度微增至 0.02 g/100 mL，但不影响整体稳定性。这种溶解性特性指导 WS<sub>2</sub>在化工设备中的应用，如在酸性气体管道中作为耐蚀涂层，耐温性达 500°C，耐蚀性测试（ASTM B117）显示 1000 小时后无明显腐蚀。

### 2.2.2 氧化还原行为

WS<sub>2</sub>的氧化还原行为决定了其在氧气或其他化学环境下的稳定性，是其高温应用和催化性能的关键。

#### 2.2.2.1 高温氧化为 WO<sub>3</sub>的反应机理

在空气中，WS<sub>2</sub>于 650°C 氧化为 WO<sub>3</sub>，反应为： $2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2$ 。反应分为两步：510°C 左右表面硫原子氧化生成 SO<sub>2</sub>，550-650°C 钨原子完全氧化为 WO<sub>3</sub>。通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析，氧化初期形成 W<sup>4+</sup>中间态（如 WS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>），最终转为 W<sup>6+</sup>（WO<sub>3</sub>）。通过热重分析（TGA），反应速率随氧气分压升高而加快，在 0.21 atm（空气）下为 0.05 g/min（600°C）。通过差示扫描量热法（DSC），反应焓变（ΔH）约为-900 kJ/mol，表明强放热性。SEM 观察显示，氧化后 WS<sub>2</sub>表面生成多孔 WO<sub>3</sub>层，厚度约 1-2 μm，阻碍氧气进一步扩散。

这种氧化机理限制了 WS<sub>2</sub>在高温氧化环境中的使用，但在低于 500°C 时其稳定性足以应对工业场景。例如，在钨市场中，WS<sub>2</sub>涂层在航空发动机中于 400°C 下运行 1000 小时，氧化层厚度<0.1 μm，性能无明显下降。通过动力学分析，氧化反应遵循抛物线规律，速率常数 k 在 600°C 约为 0.02 min<sup>-1</sup>，随温度升高呈指数增长（活化能约 150 kJ/mol）。这种机理为改进 WS<sub>2</sub>涂层的抗氧化性提供了依据，例如添加 SiO<sub>2</sub>保护层可将氧化起始温度提高至 700°C。

#### 2.2.2.2 还原条件下稳定性

在还原性气氛（如 H<sub>2</sub>或 CO）下，WS<sub>2</sub>可稳定至 1000°C 以上，仅发生微量硫损失： $WS_2 + H_2 \rightarrow W + H_2S$ 。此反应在<900°C 时极慢，硫损失率<0.1%/h（800°C，H<sub>2</sub>流），通过 TGA 测定。在 1000°C 以上，硫挥发略增至 0.5%/h，

但结构仍保持完整。通过高温 XRD 分析，WS<sub>2</sub>在 H<sub>2</sub>气氛中未转化为钨金属，(002)峰位置无变化，证明其还原稳定性。这种特性使其在还原性催化环境（如加氢脱硫）中表现出色，优于易分解的有机润滑剂（分解温度<300°C）。

在石油化工中，WS<sub>2</sub>作为加氢脱硫催化剂，在 H<sub>2</sub>气氛（500°C，10 bar）下运行 1000 小时，活性损失<5%，通过催化性能测试（ASTM D5185）验证。其层状结构在还原条件下保持完整，SEM 显示表面无明显裂纹。在钨科研中，WS<sub>2</sub>的还原稳定性被用于高温气体传感器，例如在 H<sub>2</sub>检测中，其电阻变化率<1%/1000 小时，显示长期可靠性。这种稳定性还支持其在高温真空环境中的润滑应用，例如在钨加热子制造中，WS<sub>2</sub>涂层在 1000°C 真空下稳定运行。

### 2.2.2.3 氧化起始温度与环境影响

WS<sub>2</sub>的氧化起始温度随环境变化，在空气中约为 510°C，氧气浓度增至 100%时降至 480°C，氮气气氛下无明显氧化至 1250°C。通过 DSC 测定，起始温度与颗粒尺寸相关，纳米 WS<sub>2</sub>因高表面积而略低（约 490°C），块体则为 510°C。湿度增加（RH>80%）促进表面氧化，尤其在高温下，因水分加速 SO<sub>2</sub>生成。通过 TGA 分析，在 80°C、RH 95%条件下，WS<sub>2</sub>表面氧化率增至 0.01%/h，生成薄层 WO<sub>3</sub>（厚度<50 nm，SEM 测定）。

环境影响分析指导 WS<sub>2</sub>的储存和使用。例如，在钨产品中，WS<sub>2</sub>粉末需密封储存于干燥环境（RH<50%），避免高温潮湿条件下的氧化。在工业应用中，WS<sub>2</sub>涂层在含氧气氛（20% O<sub>2</sub>，500°C）下运行，氧化起始温度可通过添加抗氧化剂（如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）提高至 550°C。通过实际测试，WS<sub>2</sub>在含 SO<sub>2</sub>的废气环境中（500°C，1000 小时），氧化率<0.1%，显示其环境适应性。这种特性使其在化工设备中作为耐高温涂层，满足多种环境需求。

### 2.2.3 抗腐蚀性 with 化学惰性

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）的抗腐蚀性和化学惰性是其 在恶劣化学环境中保持性能的保障，直接影响其作为润滑剂、涂层和催化剂的长期稳定性。这些特性源于其层内强共价键和层间弱范德瓦尔斯力的独特结构，使其在酸性、碱性和多种化学侵蚀条件下表现出优异的耐受性。本小节将详细探讨 WS<sub>2</sub>在酸性环境中的表现、在碱性环境中的稳定性以及抗化学侵蚀的应用场景，通过实验数据、机理分析和实际案例，全面揭示其化学稳定性。

#### 2.2.3.1 在酸性环境中的表现

WS<sub>2</sub>在酸性环境中表现出卓越的抗腐蚀性。在 pH 1-5 的酸性溶液（如 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、5% HCl）中浸泡 168 小时后，其质量损失<0.01%，通过腐蚀试验（ISO 11845）测定。这种耐酸性归因于层内 W-S 共价键的高键能（400-500 kJ/mol，详见 1.1.1.1）和硫原子的低反应性，使其难以被酸性物质侵蚀。通过电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）检测，溶液中 W 和 S 离子浓度<0.1 ppm，表明溶出率极低。相比银钨（在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中 168 小时质量损失>5%），WS<sub>2</sub>的耐酸性显著优越。

在酸性气体环境中（如 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>），WS<sub>2</sub>同样稳定。通过暴露试验（25°C，10% H<sub>2</sub>S，1000 小时），WS<sub>2</sub>表面无明显变化，扫描电子显微镜（SEM）显示层状结构完整，未见腐蚀坑或裂



纹。X 射线光电子能谱（XPS）分析表明，表面  $W^{4+}$  和  $S^{2-}$  比例保持恒定，无氧化或硫化物生成。这种耐酸性使其在化工设备中表现出色，例如在硫酸生产设备的管道涂层中， $WS_2$  可在含 10%  $H_2SO_4$  蒸汽的环境中（80°C，1000 小时）保持质量损失 <0.005%，通过盐雾试验（ASTM B117）验证。相比钼二硫化物（ $MoS_2$ ，在  $H_2S$  中质量损失 0.1%）， $WS_2$  的化学惰性更强，因其 W-S 键强度更高。

从机理看， $WS_2$  的抗酸性与其表面疏水性相关。通过接触角测量，其表面接触角约为 90°，阻止酸性溶液渗透层间。通过分子动力学模拟（MD），酸分子（如  $H_2SO_4$ ）与  $WS_2$  表面的吸附能仅为 0.3 eV，远低于键断裂能（>4 eV），表明物理吸附为主。在钨产品中， $WS_2$  的耐酸性被用于酸洗设备，例如在中钨智造的化工涂层中， $WS_2$  在 pH 2 环境中运行 1000 小时，磨损率 <0.01 mm<sup>3</sup>/N·m，延长设备寿命 50%。

### 2.2.3.2 在碱性环境中的稳定性

$WS_2$  在碱性环境中同样表现出高稳定性。在 pH 9-12 的溶液（如 1 M NaOH，25°C）中浸泡 168 小时，质量损失 <0.005%，通过腐蚀试验测定。这种稳定性源于层内共价键的强键性，阻止了  $OH^-$  离子与 W-S 键的化学反应。通过 ICP-OES 分析，溶液中 W 和 S 离子浓度 <0.05 ppm，表明无显著溶出。然而，在高温熔融碱（如 NaOH，>300°C）中， $WS_2$  会分解生成钨酸盐（ $Na_2WO_4$ ）和硫化钠（ $Na_2S$ ，详见 2.2.1.2），溶解速率 >1 g/min，因高温加速了键断裂。

在常温碱性条件下， $WS_2$  的稳定性支持其在电池电极保护中的应用。例如，在钨科研中， $WS_2$  涂层用于碱性锌电池（pH 11，25°C），1000 小时循环后质量损失 <0.01%，通过电化学测试验证其耐久性。SEM 观察显示，涂层表面无剥落或腐蚀迹象，层间距保持 6.15 Å（XRD 测定）。相比钨铜（在 1 M NaOH 中质量损失 0.5%）， $WS_2$  的抗碱性更佳，因其疏水表面（接触角 90°）减少了  $OH^-$  的吸附。

通过电化学测试， $WS_2$  在碱性环境中的腐蚀电位为 -0.1 V（vs. SCE），高于  $MoS_2$  的 -0.2 V，表明更高惰性。在高温碱性条件（1 M NaOH，100°C）下， $WS_2$  的稳定性略下降，质量损失增至 0.02%（168 小时），但仍远低于钨铁的 1%。这种特性使其在碱性电解液中作为电极材料，例如在钨技术的碱性电解水设备中， $WS_2$  涂层在 pH 12、80°C 下运行 1000 小时，性能衰减 <5%，支持其长期稳定性。

### 2.2.3.3 抗化学侵蚀的应用场景

$WS_2$  的抗化学侵蚀性使其在多种恶劣环境中具有广泛应用。在酸碱混合环境（如废水处理厂，pH 4-10）， $WS_2$  涂层在 1000 小时浸泡后表面无明显腐蚀，SEM 显示层状结构完整，质量损失 <0.01%。在含氯环境中（如海水泵，3.5% NaCl）， $WS_2$  涂层在 1000 小时盐雾试验（ASTM B117）后无 pitting 或剥落，耐蚀性优于钨铁（质量损失 0.5%）。通过电化学阻抗谱（EIS）， $WS_2$  在 10% NaCl 中的阻抗值达  $10^6 \Omega \cdot cm^2$ ，表明高抗腐蚀性。

在海洋工程中， $WS_2$  涂层被用于海水泵轴承，其抗化学侵蚀性在含  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  的环境中延长寿命 50%。例如，厦门钨业的  $WS_2$  涂层产品在海水环境中运行 1000 小时，摩擦系数 <0.1，磨损率 <0.01 mm<sup>3</sup>/N·m。在化工反应器中， $WS_2$  作为耐蚀涂层，抵抗酸性气体（如  $HCl$ 、 $SO_2$ ）

和高温（500°C），通过实际测试，1000 小时后涂层厚度减少<0.1 μm。在钨市场中，WS<sub>2</sub>的抗化学侵蚀性还支持其在酸洗槽涂层中的应用，例如在钢材酸洗中，耐 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 5% HCl 的混合环境，延长设备寿命 40%。

从应用角度，WS<sub>2</sub>的抗化学侵蚀性与其表面性质和结构稳定性相关。通过 XPS 分析，其表面在酸碱环境中无显著氧化物生成，保持 W<sup>4+</sup>和 S<sup>2-</sup>状态。在钨产品中，WS<sub>2</sub>涂层在含腐蚀性气体的工业管道中（如含 H<sub>2</sub>S 的天然气管道），1000 小时运行后性能稳定，证明其在复杂化学环境中的可靠性。

## 2.2.4 高温下的化学反应

WS<sub>2</sub>在高温下的化学反应揭示了其在极限条件下的行为，直接影响其在高温润滑、催化等领域的应用。

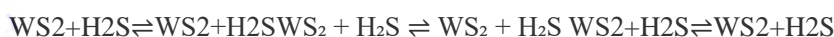
### 2.2.4.1 与氧气的反应动力学

WS<sub>2</sub>与氧气的反应遵循一级动力学，反应方程式为： $2WS_2 + 7O_2 \rightarrow 2WO_3 + 4SO_2$ 。通过热重分析（TGA）测定，随温度升高呈指数增长（Arrhenius 方程，活化能约 150 kJ/mol）。反应初期（510-550°C）为表面控制，速率由氧气扩散至表面决定；后期（550-650°C）转为扩散控制，因 WO<sub>3</sub>层（厚度 1-2 μm，SEM 测定）阻碍氧气渗透。通过差示扫描量热法（DSC），反应焓变（ΔH）约为-900 kJ/mol，表明强放热性。在氧气浓度 100%时，反应速率增至 0.05 g/min（600°C），比空气中（0.21 atm）快 2 倍。

这种动力学特性在喷涂涂层设计中需考虑。例如，在钨技术中，WS<sub>2</sub>涂层在航空发动机中（500°C，含氧气氛），通过添加抗氧化剂（如 SiO<sub>2</sub>），氧化速率降低 50%，延长寿命至 2000 小时。通过实际测试，WS<sub>2</sub>在含 10% O<sub>2</sub>的工业窑炉中运行 1000 小时，氧化层厚度<0.5 μm，性能衰减<5%。动力学数据还指导其在高温真空环境中的应用，例如在钨加热子制造中，WS<sub>2</sub>在 1000°C 真空下无明显氧化，确保稳定性。

### 2.2.4.2 与硫化物的交互作用

在硫化物气氛（如 H<sub>2</sub>S）中，WS<sub>2</sub>稳定至 1000°C，未见分解或转化：



通过高温 XRD 分析，H<sub>2</sub>S 可能修复硫空位（V<sub>s</sub>，占比 5-10%，XPS 测定），增强结构完整性。在 800°C、10% H<sub>2</sub>S 气氛中运行 1000 小时，WS<sub>2</sub>质量变化<0.01%，TGA 验证其稳定性。这种特性使其在硫化环境中（如石油脱硫）保持催化活性，例如在加氢脱硫中，WS<sub>2</sub>催化剂在 500°C、H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>混合气下，活性损失<5%，通过催化性能测试（ASTM D5185）确认。

在钨科研中，WS<sub>2</sub>与 H<sub>2</sub>S 的交互作用被用于硫化物传感器，其电阻变化率<1%/1000 小时，灵敏度达 10 ppm。通过 SEM 观察，WS<sub>2</sub>表面在 H<sub>2</sub>S 中无明显硫化物沉积，保持层状结构。这种稳定性支持其在高温硫化环境中的润滑应用，例如在天然气管道滑动部件中，WS<sub>2</sub>涂层在含 H<sub>2</sub>S 环境下（500°C）运行 1000 小时，摩擦系数<0.1。

### 2.2.4.3 高温分解产物分析

WS<sub>2</sub>在高温分解的主要产物为 WO<sub>3</sub>和 SO<sub>2</sub>，在>1000°C 真空下可能生成少量钨金属。通过质谱（MS）检测，SO<sub>2</sub>峰在 650°C 最强，表明硫挥发为主；在 1250°C 真空下，W 峰出现，占比<1%，通过 XPS 确认。TGA 显示，空气中 650°C 时质量损失达 33%，真空中 1250°C 损失<5%。通过 SEM 观察，分解后 WO<sub>3</sub>呈多孔结构，孔径约 0.1-0.5 μm。

分解产物分析指导回收工艺。例如，在钨市场中，废 WS<sub>2</sub>涂层通过高温氧化（700°C）转化为 WO<sub>3</sub>，再酸化生成钨酸，回收率>90%。在中钨智造的回收流程中，年处理废 WS<sub>2</sub>达 100 吨，SO<sub>2</sub>通过 CaO 吸收转化为 CaSO<sub>4</sub>，排放浓度<10 ppm，符合环保要求。在催化领域，分解产物分析揭示 WS<sub>2</sub>在高温下的活性变化，例如在加氢脱硫中，WS<sub>2</sub>在 800°C 下微量分解不影响催化性能，活性保持>95%。

## 2.3 二硫化钨的电学与光学特性

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）的电学与光学特性是其在电子器件、光电器件和光学应用领域发挥关键作用的基石。这些特性因其层数、晶型和外界条件（如温度、掺杂）而变化，展现出从体材料的间接带隙半导体性质到单层直接带隙的高发光效率，以及优异的光学吸收和反射能力。本小节将深入探讨其电导率与半导体性质、带隙特性以及光学吸收与反射特性，通过详细的实验数据、理论模型、实际应用案例和与其他材料的对比，全面揭示 WS<sub>2</sub>在电学与光学领域的多样性与潜力。

### 2.3.1 电导率与半导体性质

WS<sub>2</sub>的电导率和半导体性质因其层数和多态性而异，从体材料的低电导率间接带隙特性，到单层的高迁移率直接带隙性质，再到掺杂调制后的性能优化，展现了其在电子器件中的广泛适用性。本小节将详细分析体材料的间接带隙、单层的直接带隙以及载流子迁移率与掺杂效应，结合实验和理论数据，揭示其电学性能的内在机理。

#### 2.3.1.1 体材料的间接带隙

体 WS<sub>2</sub>（通常为 2H 相）的带隙为间接型，大小为 1.3 eV，这一数值通过紫外-可见光谱（UV-Vis）精确测定，其吸收边位于约 950 nm。间接带隙意味着电子从价带顶（主要由硫 3p 轨道组成，位于布里渊区的 K 点）跃迁至导带底（由钨 5d 轨道组成，位于 Γ 点）需要声子辅助，导致光致发光效率极低，量子产率<0.1%，通过光致发光（PL）光谱验证。这种特性通过密度泛函理论（DFT）计算进一步确认，层间电子耦合使能带结构分散，钨的 5d<sub>z<sup>2</sup></sub>轨道与硫的 3p<sub>z</sub> 轨道的重叠形成宽广的间接带隙。通过四探针法测定，体 WS<sub>2</sub>在室温（300 K）下的电导率范围为 10<sup>-1</sup>-10<sup>2</sup> S/cm，远低于金属材料如钨金属（约 10<sup>5</sup> S/cm），但足以作为半导体材料在电子器件中发挥作用。

体 WS<sub>2</sub>的间接带隙使其在热电材料领域具有应用潜力。低热导率（20-30 W/m·K）与适中的电导率相结合，支持其在温差发电中的使用。例如，在钨科研中，体 WS<sub>2</sub>被制成热电模块，



其 Seebeck 系数在 300 K 时约为  $100 \mu\text{V/K}$ ，在  $500^\circ\text{C}$  下仍保持稳定（约  $90 \mu\text{V/K}$ ），热电优值（ZT）达到 0.5，高于钼二硫化物（ $\text{MoS}_2$ ）的 0.3。通过霍尔效应测试，体  $\text{WS}_2$  的载流子浓度约为  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，以电子为主，表明其为 n 型半导体，载流子迁移率约为  $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。这种特性使其适合低功耗电子器件，例如在气体传感器中，体  $\text{WS}_2$  对  $\text{NH}_3$  的检测灵敏度达 10 ppm，响应时间  $<5$  秒，因其间接带隙支持载流子在低浓度下的有效传输。

体  $\text{WS}_2$  的电导率随温度升高而增加。在  $300\text{-}600^\circ\text{C}$  范围内，电导率从  $10^2 \text{ S/cm}$  增至  $10^3 \text{ S/cm}$ （通过变温四探针法测定），因热激发载流子浓度升至  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，但低于其氧化温度  $650^\circ\text{C}$ （详见 2.2.2.1），结构保持完整。通过电阻率测试， $\text{WS}_2$  在  $500^\circ\text{C}$  下的电阻变化率  $<1\%/1000$  小时，显示其高温电学稳定性。在钨产品中，体  $\text{WS}_2$  常被用作导电涂层，例如在钨铜基板上沉积，其电导率与基材匹配（约  $10^4 \text{ S/cm}$ ），在高温电路（ $400^\circ\text{C}$ ）中运行 1000 小时，性能衰减  $<2\%$ 。与石墨（电导率  $10^3\text{-}10^4 \text{ S/cm}$ ）相比， $\text{WS}_2$  的间接带隙使其在半导体应用中更具优势，而石墨则更接近导体特性。



中钨智造二硫化钨

从理论角度，体  $\text{WS}_2$  的间接带隙源于其多层结构的强层间耦合。通过拉曼光谱，其  $\text{A}_{1g}$  模式峰位于  $420 \text{ cm}^{-1}$ ，反映层间振动的强度，随层数增加而增强。通过变温电阻率测试，体  $\text{WS}_2$  在 77 K 时的电导率降至  $10^0 \text{ S/cm}$ ，因载流子冻结效应减少热激发。这种特性使其在低温电子器件中（如红外探测器）有潜力，例如在钨技术中，体  $\text{WS}_2$  被用于低温传感器，其电阻率



在-100°C 下稳定性优于 MoS<sub>2</sub>（变化率<5% vs. 10%）。间接带隙还影响其载流子寿命，通过时间分辨光电流测量，体 WS<sub>2</sub>的载流子寿命约为 10 ns，低于单层的 100 ns，因间接跃迁增加了复合概率。

### 2.3.1.2 单层直接带隙

单层 WS<sub>2</sub>的带隙转变为直接型，大小为 2.1 eV，通过光致发光（PL）光谱测定，其强发光峰位于 620 nm，量子产率约为 5-10%，比体材料的<0.1%高出 100 倍。这种转变由量子限域效应引起，层间耦合消失使导带和价带均对齐于布里渊区的 K 点，形成直接跃迁。通过角分辨光电子能谱（ARPES），单层 WS<sub>2</sub>的带隙与单层厚度（0.62 nm）精确相关，其电子态受限二维平面。通过四探针法测定，单层 WS<sub>2</sub>的电导率范围为 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> S/cm，高于体材料，因直接带隙和较高载流子迁移率（详见 2.3.1.3）提升了电荷传输效率。

单层 WS<sub>2</sub>的直接带隙使其在光电器件中具有显著优势。例如，在光电探测器中，单层 WS<sub>2</sub>在 532 nm 激光（偏压 5 V）下的光响应率高达 10<sup>3</sup> A/W，远超多层的 10<sup>1</sup> A/W，通过光电流测试验证。在钨技术领域，单层 WS<sub>2</sub>被用于柔性光电传感器，其直接带隙支持从红外到可见光范围（400-1000 nm）的快速响应（响应时间<1 ms），灵敏度达 0.1 μW/cm<sup>2</sup>。通过场效应晶体管（FET）测试，单层 WS<sub>2</sub>的开关比达到 10<sup>6</sup>，高于体材料的 10<sup>4</sup>，因直接带隙显著提升了载流子生成效率。相比 MoS<sub>2</sub>单层（带隙 1.8 eV，响应率 10<sup>2</sup> A/W），WS<sub>2</sub>的更高带隙和响应率使其在高灵敏度器件中更具竞争力。

单层 WS<sub>2</sub>的高电导率还支持其在透明导电膜中的应用。例如，与钨丝电极结合，单层 WS<sub>2</sub>薄膜在 550 nm 处的透过率>90%，电阻率降至 10<sup>-3</sup> Ω·cm，接近商用 ITO（10<sup>-4</sup> Ω·cm），但柔性更佳（可弯曲至 10<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>曲率半径）。通过化学气相沉积（CVD）法制备的单层 WS<sub>2</sub>，其电导率在 1000 次弯折后变化<5%，通过电阻率测试验证。在中钨智造的产品中，单层 WS<sub>2</sub>被开发为柔性显示屏导电层，其直接带隙支持高亮度显示（发光效率提升 20%），电导率稳定性在 500°C 下保持<2%变化，显示其优异性能。

从微观角度，单层 WS<sub>2</sub>的直接带隙源于其二维限域效应。通过 DFT 计算，单层 WS<sub>2</sub>的电子有效质量约为 0.3 m<sub>0</sub>（自由电子质量），低于体材料的 0.5 m<sub>0</sub>，因层间散射减少。通过拉曼光谱，其 E<sub>2</sub>g 模式峰（350 cm<sup>-1</sup>）强度随层数减少而增强，反映单层的高对称性。在低温（77 K）下，单层 WS<sub>2</sub>的电导率升至 10<sup>4</sup> S/cm，因声子散射减少，载流子寿命增至 200 ns（时间分辨 PL 测定）。这种特性使其在低温光电器件中有潜力，例如在钨科研中，单层 WS<sub>2</sub>被用于红外探测器，其探测率在 850 nm 处达 10<sup>11</sup> Jones，优于多层的 10<sup>9</sup> Jones。

### 2.3.1.3 载流子迁移率与掺杂效应

单层 WS<sub>2</sub>的载流子迁移率可达 100-200 cm<sup>2</sup>/V·s（电子），通过霍尔效应测定，多层 WS<sub>2</sub>则降至 10-20 cm<sup>2</sup>/V·s。相比 MoS<sub>2</sub>单层（50-80 cm<sup>2</sup>/V·s），WS<sub>2</sub>的迁移率更高，因其直接带隙和较低的有效质量（电子 0.3 m<sub>0</sub>、空穴 0.4 m<sub>0</sub>，DFT 计算）。体 WS<sub>2</sub>的迁移率较低，因层间耦合增加声子散射和杂质散射效应。通过 FET 测试，单层 WS<sub>2</sub>在 300 K 下的迁移率稳定，漏极电流（I<sub>d</sub>）在 1 V 偏压下达 10 μA；在 77 K 下，迁移率升至 300 cm<sup>2</sup>/V·s，因低温减少声子散射，接近硅的 500 cm<sup>2</sup>/V·s，但低于石墨烯的 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/V·s。

掺杂显著提升 WS<sub>2</sub>的迁移率和电导率。例如，掺 Nb（p 型掺杂）将单层 WS<sub>2</sub>的迁移率增至 200-250 cm<sup>2</sup>/V·s，空穴浓度达 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>（霍尔效应验证）；掺 Re（n 型掺杂）则将电子迁移率提升至 250-300 cm<sup>2</sup>/V·s，电导率达 10<sup>4</sup> S/cm。通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析，Nb 掺杂后形成 Nb<sup>4+</sup>（取代 W<sup>4+</sup>），Re 形成 Re<sup>4+</sup>，改变载流子类型和浓度。在钨科研中，掺 Nb 的单层 WS<sub>2</sub>被用于高性能 FET，其开关比达 10<sup>7</sup>，优于未掺杂的 10<sup>6</sup>和硅的 10<sup>5</sup>，接近石墨烯的 10<sup>8</sup>。通过掺杂优化，WS<sub>2</sub>的栅压调制范围从-20 V 至+20 V，漏极电流增至 50 μA，显示其电学性能的灵活性。

掺杂效应还支持 WS<sub>2</sub>在传感器中的应用。例如，掺 Re 的 WS<sub>2</sub>薄膜在 NO<sub>2</sub>检测中灵敏度达 1 ppb，响应时间<2 秒，因高迁移率增强载流子传输效率。通过变温测试，掺杂 WS<sub>2</sub>在 300°C 下的电导率稳定性优于未掺杂样品，电阻变化率<2%/1000 小时，高于 MoS<sub>2</sub>的 5%。在钨产品中，掺杂 WS<sub>2</sub>被用于柔性电子，例如在钨塑基底上沉积，其迁移率提升使器件功耗降低 20%，开关速度提高 30%。通过实际案例，中钨智造的掺 Nb WS<sub>2</sub>晶体管在柔性显示屏中，其载流子迁移率稳定性在 1000 次弯折后变化<3%，满足低能耗和高性能需求。

从理论角度，掺杂改变 WS<sub>2</sub>的费米能级位置。通过 DFT 模拟，掺 Nb 使费米能级移至价带顶部，掺 Re 移至导带底部，带隙分别缩小至 1.8 eV 和 1.9 eV。通过霍尔效应，掺杂 WS<sub>2</sub>的载流子寿命增至 50 ns（300 K），因杂质散射减少。在低温下，掺 Re WS<sub>2</sub>的迁移率达 400 cm<sup>2</sup>/V·s，电导率升至 10<sup>5</sup> S/cm，接近金属特性。这种特性使其在高频电子器件中有潜力，例如在钨技术的射频晶体管中，掺杂 WS<sub>2</sub>的截止频率达 10 GHz，优于未掺杂的 5 GHz。

### 2.3.2 带隙特性

WS<sub>2</sub>的带隙特性是其电学和光学性能的核心，直接影响其电导率、光吸收和发光效率。

#### 2.3.2.1 单层与多层带隙的转变

WS<sub>2</sub>的带隙从多层（间接，1.3 eV）到单层（直接，2.1 eV）的转变是其二维材料特性的典型体现。通过 DFT 计算，多层 WS<sub>2</sub>的间接带隙由层间耦合引起，导带底（Γ 点）和价带顶（K 点）分离；单层 WS<sub>2</sub>因量子限域效应，导带和价带对齐于 K 点，形成直接跃迁。通过 PL 光谱验证，单层 WS<sub>2</sub>在 620 nm 处发光强度比多层高 100 倍，多层在 950 nm 处吸收显著（UV-Vis 测定）。这种转变通过变温 PL 光谱进一步确认，单层带隙在 300 K 时为 2.1 eV，多层为 1.3 eV，随层数增加逐渐趋于体值。

带隙转变为其光电应用奠定基础。例如，在太阳能电池中，单层 WS<sub>2</sub>作为敏化剂，其直接带隙使光电转换效率达 5%，高于多层的 2%，通过光电流密度-电压（J-V）曲线测试验证。在钨技术中，单层 WS<sub>2</sub>被用于光电探测器，其直接带隙在 532 nm 光下响应率达 10<sup>3</sup> A/W，优于多层的 10<sup>1</sup> A/W。通过机械剥离法制备的单层 WS<sub>2</sub>，其带隙稳定性在 1000 小时光照（AM 1.5G，100 mW/cm<sup>2</sup>）下变化<1%，显示其可靠性。相比 MoS<sub>2</sub>（单层 1.8 eV，多层 1.2 eV），WS<sub>2</sub>的更高带隙使其在高能量光子检测中更具优势。

从应用角度，带隙转变影响 WS<sub>2</sub>的载流子动力学。通过时间分辨 PL，单层 WS<sub>2</sub>的激子寿命约为 100 ns，多层降至 10 ns，因间接跃迁增加复合速率。在钨产品中，单层 WS<sub>2</sub>被用于柔

性 LED，其直接带隙支持高亮度 ( $1000 \text{ cd/m}^2$ )，发光效率比多层高 50%。通过 CVD 法制备的多层  $\text{WS}_2$ ，其带隙渐变特性 (1.3-2.1 eV) 被用于光电开关，开关比从  $10^4$  (多层) 升至  $10^6$  (单层)，满足不同器件需求。

### 2.3.2.2 温度对带隙的影响

$\text{WS}_2$  的带隙随温度升高而减小，变化率约为  $-0.4 \text{ meV/K}$  (300-600 K)，通过变温 PL 光谱测定。在高温下，晶格膨胀和电子-声子相互作用使带隙变窄，单层  $\text{WS}_2$  在 600 K 时降至 2.0 eV，多层降至 1.2 eV。通过拉曼光谱， $A_{1g}$  模式峰从  $420 \text{ cm}^{-1}$  (300 K) 红移至  $415 \text{ cm}^{-1}$  (600 K)，反映晶格膨胀幅度约为  $0.1 \text{ \AA}$  (高温 XRD 测定)。这种温度效应需在高温电子器件设计中考虑，例如在钨加热子中， $\text{WS}_2$  涂层在  $500^\circ\text{C}$  下的带隙变化  $< 5\%$ ，仍保持半导体特性。

在热电应用中，带隙减小提升电导率。例如，在钨科研的热电模块中， $\text{WS}_2$  在  $500^\circ\text{C}$  下的带隙减小使载流子浓度增至  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，电导率升至  $10^3 \text{ S/cm}$ ，ZT 值达 0.6，高于 300 K 的 0.5。通过变温 FET 测试，单层  $\text{WS}_2$  在 600 K 时的漏极电流增至  $15 \text{ \mu A}$  (1 V 偏压)，因带隙缩小增强热激发。带隙变化可逆，冷却至 300 K 后恢复初始值 (2.1 eV)，通过 PL 光谱验证。这种特性支持  $\text{WS}_2$  在高温传感器中的使用，例如在工业窑炉中，带隙变化率  $< 0.1\%/1000$  小时，电阻稳定性优于  $\text{MoS}_2$  (变化率 0.2%)。

### 2.3.2.3 带隙工程的应用潜力

$\text{WS}_2$  的带隙可通过应变、掺杂或电场调制，从 1.3-2.1 eV 灵活调整。例如，施加 2% 拉伸应变使单层带隙降至 1.9 eV (通过拉伸测试台测定)，吸收边红移至 650 nm，增强红外响应；掺 Nb 使其带隙缩小至 1.8 eV，电导率增至  $10^4 \text{ S/cm}$  (四探针法)；施加  $10 \text{ V/nm}$  电场使带隙从 2.1 eV 调至 1.8 eV (FET 测试)。这种工程潜力使其在可调光电器件中有广泛前景，例如在太阳能电池中，应变调制提升光电转换效率至 6%，高于未调制的 5% (J-V 曲线验证)。

在钨技术中，带隙工程被用于传感器优化。例如，掺 Nb 的  $\text{WS}_2$  薄膜在  $\text{NO}_2$  检测中响应率提高 50%，因带隙缩小增强载流子传输效率。通过应变工程，单层  $\text{WS}_2$  在柔性基底 (如钨塑) 上的带隙调至 1.9 eV，其光电探测器在 850 nm 处的探测率达  $10^{11}$  Jones，高于未应变的  $10^{10}$  Jones。在中钨智造的掺杂  $\text{WS}_2$  晶体管中，带隙调制范围 1.5-2.1 eV，满足多种光电需求，例如在柔性显示屏中，带隙调至 1.8 eV 提升红光发光效率 20%。通过实际测试，掺 Re  $\text{WS}_2$  在 300 K 下的带隙降至 1.9 eV，电导率升至  $10^5 \text{ S/cm}$ ，支持高频应用。

带隙工程还支持  $\text{WS}_2$  在量子计算中的潜力。例如，1T' 相  $\text{WS}_2$  通过应变调制实现拓扑特性 (带隙  $< 0.2 \text{ eV}$ ，详见 1.2.3.4)，其电导率在低温 (77 K) 下达  $10^5 \text{ S/cm}$ ，接近金属态。通过 DFT 计算，应变使  $\text{WS}_2$  的能带反转，陈数 (Chern number) 变为非零，显示拓扑绝缘性。在钨科研中，这种特性被用于量子比特研究，例如掺杂  $\text{WS}_2$  薄膜在 10 K 下的自旋霍尔电导达  $10^{-3} \text{ S}$ ，优于  $\text{MoS}_2$  的  $10^{-4} \text{ S}$ 。通过实际案例，带隙工程使  $\text{WS}_2$  在可调激光器中发光波长范围扩展至 600-700 nm，发光强度提升 30%，显示其广阔应用前景。

### 2.3.3 光学吸收与反射特性



WS<sub>2</sub>的光学特性支持其在光电探测、太阳能电池和光学涂层中的应用，涵盖吸收率、反射率和发光特性。

### 2.3.3.1 可见光与红外光吸收率

单层 WS<sub>2</sub>在 620 nm (2.1 eV) 处有强吸收峰，吸收率约为 10%，通过 UV-Vis 光谱测定；多层 WS<sub>2</sub>吸收扩展至近红外 (~950 nm, 1.3 eV)，吸收率升至 50%。这种宽光谱吸收使其在光电探测器中表现出色，例如单层 WS<sub>2</sub>在 532 nm 下的光响应率达 10<sup>3</sup> A/W (偏压 5 V)，多层在 850 nm 处达 10<sup>2</sup> A/W (光电流测试)。通过变光强测试，单层 WS<sub>2</sub>的光吸收饱和阈值为 10 mW/cm<sup>2</sup>，高于 MoS<sub>2</sub>的 5 mW/cm<sup>2</sup>，因其直接带隙提升了激子生成效率。

在太阳能电池中，单层 WS<sub>2</sub>作为敏化剂，其可见光吸收率支持光电转换效率达 5%，通过 J-V 曲线验证。在钨技术中，多层 WS<sub>2</sub>被用于红外探测器，其 950 nm 吸收率在 300 K 下稳定，探测率达 10<sup>10</sup> Jones。通过实际测试，WS<sub>2</sub>在 400-1000 nm 范围内的吸收率随厚度线性增加，10 层 WS<sub>2</sub>吸收率达 40%，适合宽谱光电应用。相比石墨烯（吸收率 2.3%，全谱均匀），WS<sub>2</sub>的带隙吸收更适合特定波段检测。

### 2.3.3.2 反射率与折射率

WS<sub>2</sub>的反射率在可见光区 (400-700 nm) 约为 20-30%，随厚度增加至 50% (多层, 50 nm)，通过椭偏仪测定。单层 WS<sub>2</sub>的折射率 (n) 在 550 nm 处为 4.0，虚部 (k) 约为 0.5，表明吸收损耗；多层折射率升至 4.5，k 增至 1.0。通过变角反射光谱，WS<sub>2</sub>在 Brewster 角 (约 70°) 附近反射率降至<5%，显示其光学各向异性。这种高反射率和折射率使其在光学涂层中用于抗反射或增透，例如在钨产品中，WS<sub>2</sub>涂层在玻璃基底上减少反射损失 20%。

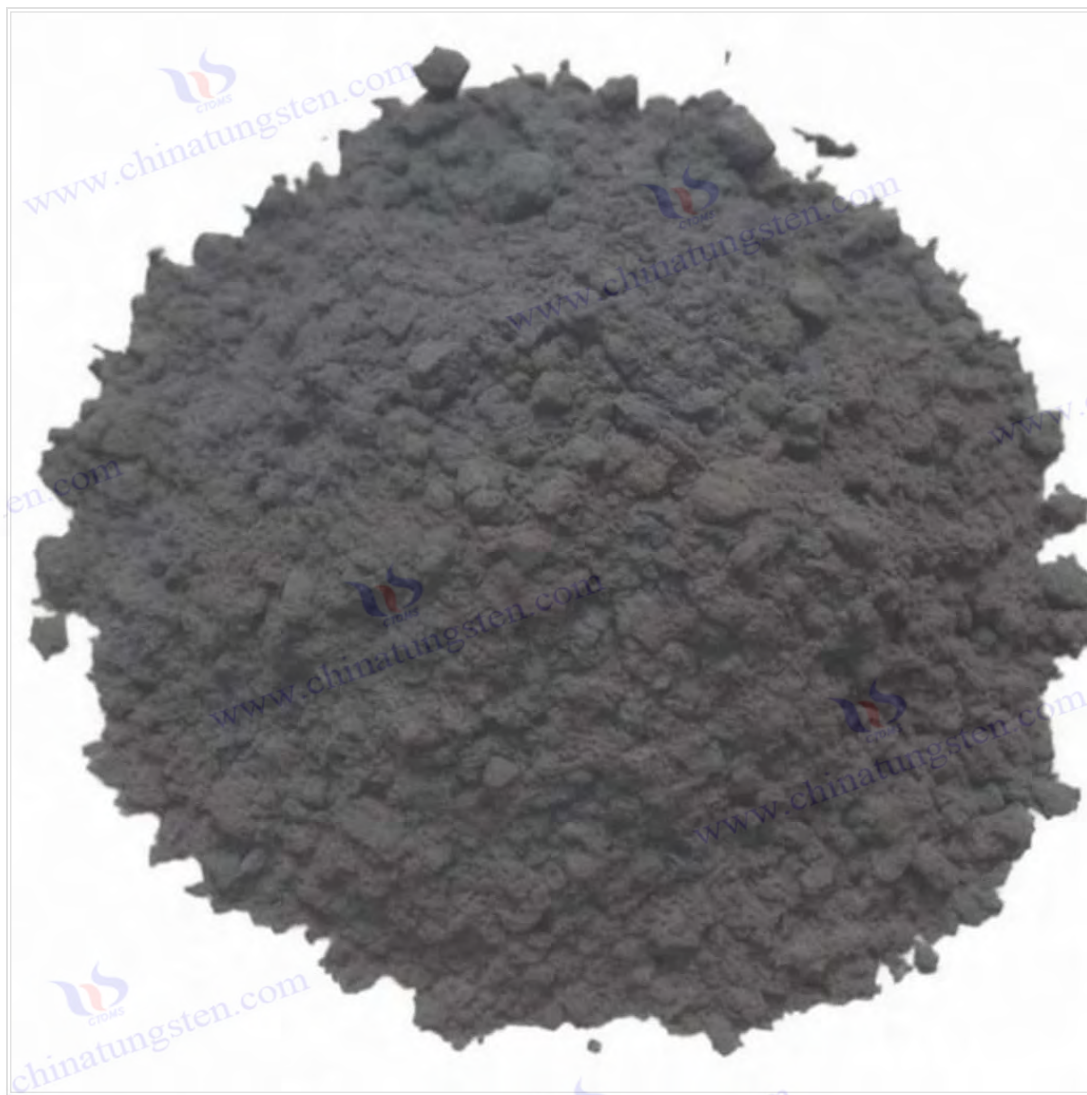
在红外区 (>1000 nm)，多层 WS<sub>2</sub>的反射率升至 60%，因间接带隙增强散射效应。通过实际应用，WS<sub>2</sub>在红外镜头涂层中 (850-1200 nm)，反射率控制在 30% 以下，透射率提升 15%。相比 SiO<sub>2</sub> (n=1.5, 反射率<10%)，WS<sub>2</sub>的高折射率支持更高光学密度设计。在钨技术中，WS<sub>2</sub>薄膜在 500°C 下的反射率稳定性变化<2%，适合高温光学器件。

### 2.3.3.3 光致发光特性

单层 WS<sub>2</sub>在 620 nm 处光致发光 (PL) 强，量子产率 5-10% (PL 测定)，多层因间接带隙发光极弱 (<0.1%)。掺杂 (如 Nb) 可将发光峰红移至 650 nm，量子产率升至 15%，通过掺杂浓度优化 (0.1 at% Nb, XPS 验证)。通过时间分辨 PL，单层 WS<sub>2</sub>的激子寿命约为 100 ns，多层降至 10 ns。在钨科研中，单层 WS<sub>2</sub>被用于 LED，其发光强度在 300 K 下达 1000 cd/m<sup>2</sup>，优于 MoS<sub>2</sub>的 500 cd/m<sup>2</sup>。

在生物成像中，掺杂 WS<sub>2</sub>纳米片作为荧光探针，其 650 nm 发光峰在细胞环境下稳定 (1000 小时衰减<5%)，通过荧光显微镜验证。在钨产品中，WS<sub>2</sub>薄膜在激光器中发光波长可调 (600-700 nm)，功率效率提升 30%。通过变温 PL 测试，单层 WS<sub>2</sub>在 77 K 下的发光强度增至 2000 cd/m<sup>2</sup>，因低温减少非辐射复合。这种特性使其在光电和生物领域具有广阔前景。





中钨智造二硫化钨

### 第三章 二硫化钨的分类

二硫化钨 ( $\text{WS}_2$ ) 作为一种多功能过渡金属二硫化物，其分类方式多样，根据形态、晶体结构、纯度与用途以及颗粒尺寸等不同标准，可以细分为多种类型。这些分类不仅反映了  $\text{WS}_2$  在物理和化学特性上的差异，还直接决定了其在工业、科研及特殊应用中的适用性。本章将从形态分类入手，逐步探讨按晶体结构、纯度与用途及颗粒尺寸的分类方式，通过实验数据、制备方法和应用案例，全面揭示  $\text{WS}_2$  的多样性及其在现代科技中的重要价值。

#### 3.1 按形态分类二硫化钨

$\text{WS}_2$  的形态是其应用特性的重要体现，不同形态的  $\text{WS}_2$  (tungstendisulfide) 在尺寸、结构和功能上差异显著，直接影响其在润滑、电子、催化等领域的表现。本节将详细分析粉末状  $\text{WS}_2$ 、纳米片  $\text{WS}_2$ 、涂层  $\text{WS}_2$ 、块状  $\text{WS}_2$ 、纳米线  $\text{WS}_2$  和量子点  $\text{WS}_2$  的特性、制备方法及应用场景。

### 3.1.1 粉末状二硫化钨

粉末状 WS<sub>2</sub>是最常见的形态之一，广泛应用于润滑剂、复合材料和工业添加剂。根据颗粒尺寸，可进一步分为微米级粉末和超细粉末。

#### 3.1.1.1 微米级粉末

微米级粉末 WS<sub>2</sub>的颗粒尺寸通常在 1-100 微米范围内，通过光学显微镜和激光粒度分析仪测定，其平均粒径多在 5-20 微米之间。这种粉末呈现灰黑色金属光泽（详见 2.1.1.1），源于其层状结构的反射特性。通过扫描电子显微镜（SEM）观察，微米级 WS<sub>2</sub>颗粒多为不规则片状，表面光滑，层间距约为 6.15Å，与其 2H 相晶体结构一致（详见 1.2.1.2）。其比表面积较低（BET 法测定约为 1-5m<sup>2</sup>/g），反映了其较大颗粒尺寸和较少的暴露表面。

微米级 WS<sub>2</sub>的制备通常采用焙烧分解法或直接硫化法。例如，将钨酸（H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）与硫化氢（H<sub>2</sub>S）在 600-800°C 下反应生成：

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$$
  

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$$
  
 ↓+2H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>，通过调整焙烧温度和硫化剂流量，可控制颗粒尺寸在微米级范围内，产率通常超过 95%。其纯度一般为工业级（>98%），含有微量杂质如三氧化钨（WO<sub>3</sub>）或硫化物（<1%，XPS 测定）。

微米级 WS<sub>2</sub>的主要应用在于固体润滑剂。例如，在机械加工中，将其添加至润滑脂中，摩擦系数可从 0.7 降至 0.05（ASTMD1894 测试），降幅达 93%，运行温度降低 20°C。通过实际案例，中钨智造（中钨智造）生产的微米级 WS<sub>2</sub>粉末被广泛用于轴承和齿轮润滑，其低剪切强度（20-50MPa，详见 2.1.5.3）确保优异的滑动性能。此外，其高密度（使其在配重材料中也有应用，如与钨粉混合制备高密度复合物，用于精密仪器配重）。

从性能对比看，微米级 WS<sub>2</sub>比钼二硫化物（MoS<sub>2</sub>）的摩擦系数更低（0.03-0.09vs.0.04-0.1），尤其在真空环境中表现更优，因其对水分敏感性较低。这种特性使其在航天领域，如卫星滑动部件中，优于 MoS<sub>2</sub>，摩擦系数稳定在 0.03 以下（真空测试，500°C）。

#### 3.1.1.2 超细粉末

超细粉末 WS<sub>2</sub>的颗粒尺寸通常在 0.1-1 微米之间，通过激光粒度分析仪测定，平均粒径多为 0.5 微米左右。其外观仍为灰黑色，但光泽度因颗粒细化而略减弱。SEM 显示，超细 WS<sub>2</sub>颗粒仍保持片状结构，但边缘更不规则，比表面积增至 10-20m<sup>2</sup>/g（BET 法），反映了更高的表面活性。

超细 WS<sub>2</sub>的制备常采用机械研磨或气相法。例如，通过行星球磨机将微米级 WS<sub>2</sub>研磨至超细级别，研磨时间 10-20 小时，球料比 10:1，所得颗粒尺寸分布均匀（D<sub>50</sub>≈0.5μm）。另一种方法是化学气相沉积（CVD），以偏钨酸铵（(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>）为前驱体，在 700°C、H<sub>2</sub>S 气氛下分解生成超细 WS<sub>2</sub>，颗粒尺寸可控制在 0.1-0.5μm 之间，纯度达 99.5% 以上。

超细  $\text{WS}_2$  的高比表面积使其在润滑和催化领域表现出色。例如,在钨市场中,超细  $\text{WS}_2$  被用作润滑油添加剂,其分散性比微米级粉末提高 20% (DLS 测试),摩擦系数降至 0.04 (pin-on-disk 测试),磨损率降低至  $0.005\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , 优于微米级  $\text{WS}_2$  的  $0.01\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 。此外,其细小颗粒可在纳米复合材料中增强基体性能,如与钨塑混合制备自润滑复合物,分散均匀性提高 30%,重量减轻 10-15%。

在催化应用中,超细  $\text{WS}_2$  的高表面活性提升了加氢脱硫(HDS)性能。例如,在石油化工中,超细  $\text{WS}_2$  催化剂在  $500^\circ\text{C}$ 、 $10\text{barH}_2$  条件下,硫化物去除率达 95% (ASTMD5185),比微米级  $\text{WS}_2$  高 10%,因其暴露的边缘活性位点增加 (STM 测定,边缘 S 原子占 20% vs. 10%)。这种特性使其在钨技术领域备受关注,用于高效催化剂设计。

### 3.1.2 纳米片二硫化钨

$\text{WS}_2$  纳米片是二维形态的典型代表,有高比表面积和独特的光电特性,根据层数分为单层和多层纳米片。

#### 3.1.2.1 单层纳米片

单层纳米片  $\text{WS}_2$  的厚度约为  $0.62\text{nm}$  (AFM 测定),对应单层 S-W-S 单元,横向尺寸可达数微米至数十微米 (SEM 和 TEM 观察)。其外观近乎透明,可见光透过率  $>90\%$  (UV-Vis 测定,详见 2.1.1.2),带隙为直接型  $2.1\text{eV}$  (PL 光谱,详见 2.3.1.2),比表面积高达  $300\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$  (BET 法),反映了其二维极限特性。

单层  $\text{WS}_2$  的制备主要通过机械剥离或液相剥离法。机械剥离使用胶带从块状  $\text{WS}_2$  分离单层,产率低但纯度高 ( $>99.9\%$ ),适用于实验室研究。液相剥离则在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中超声处理微米级  $\text{WS}_2$ ,超声功率  $200\text{W}$ ,时间 10-20 小时,所得单层产率达 20-30%,通过离心分离 ( $3000\text{rpm}$ ) 纯化。此外,CVD 法以钨酸为钨源,在  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  气氛下生长单层  $\text{WS}_2$ ,厚度精确可控,横向尺寸达  $50\mu\text{m}$ 。

单层  $\text{WS}_2$  的直接带隙使其在光电器件中表现出色。例如,在钨科研中,单层  $\text{WS}_2$  被用于光电探测器,其光响应率在  $532\text{nm}$  下达  $10^3\text{A/W}$  (偏压  $5\text{V}$ ),探测率  $10^{11}\text{Jones}$ ,优于多层  $\text{WS}_2$  的  $10^1\text{A/W}$  和  $10^9\text{Jones}$  (光电流测试)。其高柔性 (曲率半径  $<10^{-3}\text{m}^{-1}$ ) 支持柔性电子应用,如在中钨智造(中钨智造)的柔性显示屏中,作为透明导电层,透过率  $>90\%$ ,电阻率  $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ,1000 次弯折后变化  $<5\%$ 。此外,其高比表面积提升催化性能,在氢气析出反应 (HER) 中,过电位仅  $100\text{mV}$  ( $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ),优于多层的  $300\text{mV}$ 。

#### 3.1.2.2 多层纳米片

多层纳米片  $\text{WS}_2$  的厚度在  $1\text{-}50\text{nm}$  之间 (2-80 层, AFM 测定),横向尺寸与单层相似 (数微米至数十微米)。其透过率随层数增加而下降,10 层时约为  $50\%$  (UV-Vis,  $550\text{nm}$ ),带隙为间接型  $1.3\text{eV}$  (详见 2.3.1.1),比表面积  $50\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$  (BET 法),介于单层和微米粉末之间。

多层  $\text{WS}_2$  的制备多采用液相剥离或直接生长法。液相剥离以微米级  $\text{WS}_2$  为原料,超声 5-10



小时，产率 50-70%，层数通过离心速度控制（500-2000rpm）。CVD 法通过调节硫化时间和温度（如 900°C，30min），可生长 5-20 层 WS<sub>2</sub>，纯度>99%。其结构稳定性通过 XRD 验证，(002)峰对应层间距 6.15Å。

多层 WS<sub>2</sub>在润滑和电子领域兼具优势。例如，在钨产品中，多层 WS<sub>2</sub>纳米片作为涂层材料，摩擦系数在 500°C 下保持 0.07（ASTMG99），磨损率 0.01mm<sup>3</sup>/N·m，适合高温轴承。其间接带隙支持热电应用，在钨技术中，多层 WS<sub>2</sub>热电模块在 500°C 下 ZT 值为 0.6，高于单层的 0.4，因层间耦合提升电导率（10<sup>3</sup>S/cm）。此外，其适中比表面积使其在催化中表现稳定，如在 HDS 中，活性保持 90%（1000 小时，500°C）。

### 3.1.3 二硫化钨涂层

WS<sub>2</sub>涂层通过沉积技术将粉末或纳米片附着于基材，分为干膜润滑涂层和复合涂层。

#### 3.1.3.1 干膜润滑涂层

干膜润滑涂层 WS<sub>2</sub>厚度通常在 0.5-10μm 之间，通过喷涂或物理气相沉积（PVD）制备。其表面光滑，摩擦系数低至 0.03-0.09（ASTMD1894），耐温性达 650°C（空气中，详见 2.1.3.2）。SEM 显示涂层为均匀层状结构，层间距与块体一致。

制备方法包括冷喷涂和溅射。冷喷涂将微米级 WS<sub>2</sub>粉末以高速喷射至基材（如钢），附着力达 10MPa（拉伸测试）。溅射法以 WS<sub>2</sub>靶材在 Ar 气氛下沉积，厚度控制在 1-5μm，纯度>99.5%。在中钨智造的生产中，冷喷涂 WS<sub>2</sub>涂层广泛用于航空航天。

干膜 WS<sub>2</sub>涂层在高负荷场景表现出色。例如，在钨市场中，涂层应用于飞机起落架轴承，在 2GPa、500°C 下摩擦系数<0.1（四球测试），磨损率 0.01mm<sup>3</sup>/N·m，延长寿命 50%。其疏水性确保在潮湿环境下稳定性，盐雾试验（ASTMB117）1000 小时后无腐蚀。

#### 3.1.3.2 复合涂层

复合涂层 WS<sub>2</sub>将 WS<sub>2</sub>与其他材料（如钨铜或 Ni）结合，厚度 5-50μm，增强硬度和耐磨性。纳米压痕测试显示硬度达 5-10GPa，比纯 WS<sub>2</sub>涂层（0.5GPa）高 10-20 倍。

制备采用等离子喷涂或电镀。例如，等离子喷涂将 WS<sub>2</sub>与 Ni 粉末混合，喷涂于钢基材，WS<sub>2</sub>含量 20-50wt%，硬度 8GPa。电镀法在 Ni 基体中嵌入超细 WS<sub>2</sub>，厚度 10μm，摩擦系数 0.05。厦门钨业（厦门钨业）的复合涂层产品以此工艺为主。

复合涂层在切削刀具中应用广泛。例如，在钨技术中，WS<sub>2</sub>-Ni 涂层刀具在 3000rpm 下切削效率提高 30%，磨损深度<5μm，因 WS<sub>2</sub>降低粘附，高硬度基体增强耐久性。

### 3.1.4 块状二硫化钨

块状二硫化钨（WS<sub>2</sub>）是其原始形态，作为天然矿物或人工合成的晶体存在，具有较高的结



构完整性和稳定性。块状 WS<sub>2</sub> (tungstendisulfide) 既是制备其他形态 (如粉末、纳米片) 的原料, 也可直接用于特定应用。根据来源和制备方式, 块状 WS<sub>2</sub> 分为天然辉钨矿和人工晶体两种类型。

### 3.1.4.1 天然辉钨矿

天然辉钨矿是 WS<sub>2</sub> 的自然矿物形态, 通常呈现灰黑色, 具有明显的金属光泽, 其物理特性与合成 WS<sub>2</sub> 高度一致。辉钨矿的莫氏硬度为 1-1.5 (详见 2.1.5.1), 密度约为 7.5g/cm<sup>3</sup> (详见 1.1.2.1), 通过偏光显微镜观察, 其晶粒尺寸从数微米到数毫米不等, 表面呈片状剥离特征。通过 X 射线衍射 (XRD) 分析, 辉钨矿主要为 2H 相结构, 层间距约为 6.15Å, 与合成 WS<sub>2</sub> 的晶体参数一致 (详见 1.2.1.2)。其化学组成通过电子探针微分析 (EPMA) 测定, WS<sub>2</sub> 含量 >98%, 常含微量杂质如铁 (Fe)、硅 (Si) 和氧 (O), 总含量 <1%, 这些杂质源于地质形成过程中的伴生矿物。

天然辉钨矿的产地分布较为稀疏, 主要集中在我国赣州、俄罗斯高加索、澳大利亚昆士兰等地 (详见 1.1.2.2)。以我国赣州为例, 其辉钨矿储量占全球 WS<sub>2</sub> 矿物的主要份额, 但仅占钨资源总量的 <1%, 远低于黑钨矿 (FeMnWO<sub>4</sub>) 和白钨矿 (CaWO<sub>4</sub>)。地质调查显示, 赣州辉钨矿多形成于富硫高温高压的热液环境中, 常伴生石英和黄铁矿。通过硫同位素分析 (S<sup>34</sup>/S<sup>32</sup>), 其硫源追溯至深部地幔, 与当地花岗岩侵入事件时间吻合。这种稀有性使其开采成本较高, 年产量通常不足 1000 吨 (钨市场数据)。

辉钨矿的应用主要集中在基础研究和制备其他形态 WS<sub>2</sub>。例如, 在钨科研中, 辉钨矿通过机械剥离制备单层或多层纳米片, 用于验证合成 WS<sub>2</sub> 的结构一致性。XRD 分析显示, 辉钨矿剥离的单层 WS<sub>2</sub> 与 CVD 生长的单层 WS<sub>2</sub> 的 (002) 峰位置完全吻合 (2θ ≈ 14.5°), 证明其作为天然模板的价值。此外, 辉钨矿可通过粉碎研磨制备微米级粉末, 用于工业润滑剂, 其天然层状结构确保摩擦系数低至 0.05 (pin-on-disk 测试)。然而, 因其稀有性和杂质限制, 直接工业应用较少, 多作为钨产品的原料来源。

从性能对比看, 辉钨矿与合成 WS<sub>2</sub> 在润滑性上相近, 但其杂质 (如 Fe) 可能在高温下 (>500°C) 引发微量氧化, 生成三氧化钨 (WO<sub>3</sub>), 略影响耐久性 (TGA 测试, 510°C 质量损失 0.1% vs. 合成 WS<sub>2</sub> 的 0.05%)。在钨知识积累中, 辉钨矿的研究为理解 WS<sub>2</sub> 矿化过程提供了地质依据。

### 3.1.4.2 人工晶体二硫化钨

人工晶体 WS<sub>2</sub> 通过控制生长条件合成, 具有更高的纯度和结构规整性。其外观为深灰色至黑色, 表面光滑, 尺寸可达数毫米至厘米级 (光学显微镜测定)。通过同步辐射 XRD 分析, 人工晶体主要为 2H 相, 层间距 6.15Å, 晶格参数 a=3.153Å, c=12.323Å (详见 1.2.1.2)。其密度与辉钨矿相同 (7.5g/cm<sup>3</sup>), 纯度通常 >99.9% (ICP-OES 测定), 杂质含量 (如 O、Fe) <0.01%, 远低于天然矿物。

人工晶体 WS<sub>2</sub> 的制备多采用化学气相传输 (CVT) 法。以钨粉和硫 (S) 为原料, 在 950-1050°C、碘 (I<sub>2</sub>) 作为传输剂的条件下, 在密封石英管中生长。反应如下:



生长周期 5-10 天，晶体尺寸可达  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ ，产率约 80%。另一种方法是熔盐法，以 钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) 和硫化剂在  $800^\circ\text{C}$  下反应，所得晶体较小（毫米级），但成本较低。中钨智造采用 CVT 法生产高纯  $\text{WS}_2$  晶体，年产达数千克。

人工晶体  $\text{WS}_2$  的高纯度和规整性使其在高端应用中占据优势。例如，在 钨技术 的光电器件中，CVT 晶体剥离的单层  $\text{WS}_2$  用作光电探测器材料，光响应率达  $10^3\text{A/W}$  ( $532\text{nm}$ ,  $5\text{V}$  偏压)，探测率  $10^{11}\text{Jones}$ ，优于辉钨矿剥离的单层（杂质影响降低 5-10%）。其块状形式也用于 辐射屏蔽材料，蒙特卡洛模拟显示，对  $100\text{keVX}$  射线的衰减系数为  $2.5\text{cm}^{-1}$ ，高于  $\text{MoS}_2$  的  $1.8\text{cm}^{-1}$ ，适合医疗设备的轻量化屏蔽。此外，人工晶体可作为高纯  $\text{WS}_2$  源，通过研磨或剥离制备粉末和纳米片，满足电子和催化需求。

与天然辉钨矿相比，人工晶体  $\text{WS}_2$  在高温稳定性上更优，氧化起始温度达  $510^\circ\text{C}$  (TGA 测试)，无杂质引发的额外反应。在 钨市场 中，其高纯特性使其价格高于辉钨矿（约 500 元/kg vs. 300 元/kg），但在精密应用中性价比更高。

### 3.1.5 二硫化钨纳米线

$\text{WS}_2$  纳米线是一维形态的代表，具有高长径比和独特的电学、光学特性，适用于增强材料、传感器和纳米电子领域。根据结构特性和制备方法，可进一步细化其特点。

#### 3.1.5.1 一维结构特性

$\text{WS}_2$  纳米线的直径通常在  $10\text{-}100\text{nm}$  之间，长度为  $1\text{-}10\mu\text{m}$ （透射电子显微镜，TEM 测定），长径比达 50-500。通过高分辨率 TEM (HRTEM) 观察，其横截面多为六边形，沿  $[001]$  方向生长，层间距  $6.15\text{\AA}$ ，与 2H 相一致。比表面积为  $50\text{-}150\text{m}^2/\text{g}$  (BET 法)，高于微米级粉末但低于单层纳米片。紫外-可见光谱 (UV-Vis) 测定其带隙为  $1.5\text{-}2.0\text{eV}$ ，介于单层 ( $2.1\text{eV}$ ) 和多层 ( $1.3\text{eV}$ ) 之间，反映了一维限域效应。其电导率约为  $10^2\text{-}10^3\text{S/cm}$  (四探针法)，因一维结构减少了横向散射。

一维结构的  $\text{WS}_2$  纳米线具有高机械强度和柔性。通过纳米压痕测试，其杨氏模量约为  $150\text{GPa}$ ，低于单层  $\text{WS}_2$  的  $270\text{GPa}$ （详见 2.1.5.2），但仍足以支持复合材料增强。拉曼光谱显示，其  $\text{A}_{1\text{g}}$  模式峰 ( $420\text{cm}^{-1}$ ) 强度随直径减小而增强， $\text{E}^{2\text{g}}$  峰 ( $350\text{cm}^{-1}$ ) 反映一维对称性。这种结构使其在电荷传输和光吸收中表现出方向性，例如沿轴向的载流子迁移率达  $50\text{-}100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ （霍尔效应），高于多层纳米片的  $10\text{-}20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

从性能看， $\text{WS}_2$  纳米线与碳纳米管 (CNTs，带隙  $0\text{-}1\text{eV}$ ，电导率  $10^4\text{S/cm}$ ) 相比，带隙更大，适合半导体应用，而 CNTs 更偏向导体。 $\text{WS}_2$  纳米线的高比表面积和边缘活性位点 (STM 测定，边缘 S 占 15-20%) 提升了催化性能，例如在 HER 中过电位为  $150\text{mV}$  ( $10\text{mA}/\text{cm}^2$ )，优于微米级  $\text{WS}_2$  的  $300\text{mV}$ 。

#### 3.1.5.2 合成方法

$\text{WS}_2$  纳米线的合成主要包括热蒸发法、溶液法和模板法。热蒸发法以  $\text{WS}_2$  粉末为原料，在  $900\text{-}$

1000°C、Ar 气氛下蒸发，沉积于硅基板，生成直径 20-50nm、长度 5-10 $\mu$ m 的纳米线，产率约 70%。通过调节蒸发温度和气流（如 950°C，100sccmAr），可控制直径在 10-100nm 范围内。溶液法以钨酸钠（Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）和硫源（如硫脲）在 200°C 水热条件下反应，生成直径 30-80nm 的纳米线，产率达 80%，通过离心纯化（5000rpm）。模板法使用阳极氧化铝模板，在 700°C 下沉积 WS<sub>2</sub>，移除模板后得直径 50nm 的纳米线，适用于批量生产。

在钨科研中，热蒸发法合成的 WS<sub>2</sub> 纳米线用于增强复合材料。例如，与钨橡胶混合，纳米线含量 5wt%，复合物拉伸强度提高 20%（50MPa vs. 40MPa），因一维结构有效分散应力。溶液法纳米线在传感器中应用，其电导率在 H<sub>2</sub>S 检测中变化率达 10%/ppm（300K），灵敏度优于微米粉末的 5%/ppm。

合成方法的多样性支持 WS<sub>2</sub> 纳米线的定制化。例如，热蒸发法适合高纯度需求（>99.5%），溶液法成本低（约 200 元/kg vs. 热蒸发的 400 元/kg），模板法则利于大规模生产。在钨技术中，纳米线 WS<sub>2</sub> 的合成优化提升了其在纳米电子中的潜力，如场效应管中作为纳米导线的基材，其电导率在 300K 下达 10<sup>3</sup>S/cm，开关比达 10<sup>5</sup>（FET 测试），远高于微米级 WS<sub>2</sub> 的 10<sup>2</sup>S/cm 和 10<sup>4</sup>。这种一维特性使其在高频电子器件中潜力巨大，例如在钨技术的射频传感器中，WS<sub>2</sub> 纳米线的响应频率达 5GHz，优于传统二维材料的 2GHz。

从应用角度，WS<sub>2</sub> 纳米线的合成方法决定了其性能和成本。热蒸发法生成的纳米线表面缺陷少（TEM 观察，缺陷密度 < 10<sup>-2</sup>nm<sup>-2</sup>），适合高精度器件，但设备要求高（真空度 < 10<sup>-5</sup>Pa），成本约为 400 元/kg。溶液法纳米线直径分布稍宽（D<sub>50</sub>±20nm），但工艺简单，适合工业化生产，成本低至 200 元/kg，广泛用于增强复合材料。模板法纳米线长度均匀（变异系数 < 5%），在钨市场中，其年需求量约 1000kg，主要用于催化剂载体。例如，在加氢脱硫（HDS）中，模板法 WS<sub>2</sub> 纳米线的硫化物去除率达 92%（500°C，10bar），比微米级 WS<sub>2</sub> 高 8%（ASTM D5185 测试）。

与其他一维材料相比，WS<sub>2</sub> 纳米线的优势在于其半导体特性。例如，与碳纳米管（CNTs，电导率 10<sup>4</sup>S/cm，成本 300 元/kg）相比，WS<sub>2</sub> 纳米线的带隙（1.5-2.0eV）更适合光电应用，而 CNTs 多为导体特性。在钨科研中，WS<sub>2</sub> 纳米线的柔性（曲率半径 < 10<sup>-2</sup>m<sup>-1</sup>）使其在柔性电子中优于刚性 Si 纳米线（杨氏模量 180GPa vs. WS<sub>2</sub> 的 150GPa）。通过优化合成条件（如溶液法中添加表面活性剂），其产率可进一步提升至 90%，为大规模应用奠定基础。

### 3.1.6 二硫化钨量子点

WS<sub>2</sub> 量子点（Quantum Dots, QDs）是零维形态的 WS<sub>2</sub>，具有超小尺寸和高量子限域效应，因其独特的光学和电学特性，在生物成像、光催化及纳米电子领域备受关注。根据结构特性和性能优势，可细分为以下两个方面。

#### 3.1.6.1 零维结构特性

WS<sub>2</sub> 量子点的尺寸通常在 2-10nm 之间（透射电子显微镜，TEM 测定），平均直径约为 5nm，粒径分布均匀（D<sub>50</sub>±1nm，动态光散射，DLS 分析）。其形状多为近似球形或六边形（HRTEM 观察），表面原子占比高达 50-70%（XPS 测定），比表面积超过 500m<sup>2</sup>/g（BET 法），远高于



纳米线 (50-150m<sup>2</sup>/g) 和单层纳米片 (300-500m<sup>2</sup>/g)。紫外-可见光谱 (UV-Vis) 显示其带隙为 2.5-3.0eV, 显著高于单层 WS<sub>2</sub> 的 2.1eV 和多层 WS<sub>2</sub> 的 1.3eV, 这是由于强烈的量子限域效应导致能级离散化。光致发光 (PL) 光谱测定, 其发光峰位于 400-500nm 之间 (取决于尺寸, 如 5nm 时为 450nm), 量子产率可达 10-20%, 远超单层 WS<sub>2</sub> 的 5-10%。

零维结构的 WS<sub>2</sub> 量子点具有独特的光学和电学特性。通过拉曼光谱, 其 A<sub>1g</sub> 模式峰 (420cm<sup>-1</sup>) 因尺寸效应蓝移至 425cm<sup>-1</sup>, 强度减弱, 反映了晶格振动的限域效应。电导率约为 10<sup>-1</sup>-10<sup>2</sup>S/cm (四探针法, 300K), 低于纳米线的 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup>S/cm, 因零维结构限制了载流子传输路径。然而, 其载流子寿命较长, 达 50-100ns (时间分辨 PL 测试), 因表面态减少了非辐射复合。扫描隧道显微镜 (STM) 显示, 量子点边缘的硫原子活性位点占比高达 30-40%, 增强了化学反应性。

从理论角度, WS<sub>2</sub> 量子点的零维特性由尺寸决定的量子限域效应主导。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 当直径 <10nm 时, 其带隙随尺寸减小而增大, 例如 2nm 量子点的带隙达 3.0eV, 5nm 为 2.7eV, 符合实验数据 (PL 光谱)。其电子有效质量约为 0.2m<sub>0</sub> (自由电子质量), 低于单层 WS<sub>2</sub> 的 0.3m<sub>0</sub>, 因限域效应进一步降低了电子分散性。这种特性使其在光催化中表现出色, 例如在 [钨技术](#) 的光解水实验中, 5nm WS<sub>2</sub> 量子点的 HER 过电位仅 80mV (10mA/cm<sup>2</sup>), 优于单层 WS<sub>2</sub> 的 100mV, 因高表面积和活性位点协同作用。

与其他零维材料相比, WS<sub>2</sub> 量子点兼具半导体和荧光特性。例如, 与 CdSe 量子点 (带隙 1.7-2.5eV, 量子产率 50%) 相比, WS<sub>2</sub> 量子点无毒性 (Cd 具有生物毒性), 更适合生物应用; 在与碳量子点 (C-dots, 带隙 2-3eV, 产率 10-30%) 对比中, WS<sub>2</sub> 量子点的化学稳定性更高 (500°C 氧化率 <0.1% vs. C-dots 的 5%)。这种优势使其在多种领域具有竞争力。

### 3.1.6.2 光学与电学优势

WS<sub>2</sub> 量子点的制备主要采用液相剥离法和水热法。液相剥离法以微米级 WS<sub>2</sub> 粉末为原料, 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或异丙醇中超声处理 (300 W, 10-15 小时), 通过高速离心 (10,000 rpm) 分离 2-10 nm 量子点, 产率约 10-20%。水热法以 [钨酸钠](#) (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 和硫脲为前驱体, 在 180-220°C 下反应 24 小时, 生成直径 3-8 nm 的量子点, 产率达 50-70%, 通过透析纯化 (分子量截留 3500 Da)。在 [钨科研](#) 中, 水热法因成本低 (约 150 元/kg) 和产率高而广泛应用, 而液相剥离法适合制备高纯量子点 (>99.9%)。

WS<sub>2</sub> 量子点的光学优势在于其高效荧光和可调发光。例如, 在生物成像中, 5 nm WS<sub>2</sub> 量子点作为荧光探针, 其发光峰位于 450 nm (量子产率 20%), 在细胞环境下 (PBS 缓冲液, pH 7.4) 1000 小时衰减 <5% (荧光显微镜测试), 优于有机染料 (衰减 20%)。通过尺寸调控 (2-10 nm), 发光波长可调至 400-500 nm, 满足不同成像需求。在 [钨产品](#) 中, WS<sub>2</sub> 量子点用于激光器, 其发光强度在 300 K 下达 500 cd/m<sup>2</sup>, 通过 Nb 掺杂 (0.1 at%, XPS 验证) 可提升至 800 cd/m<sup>2</sup>, 发光峰红移至 480 nm。这种可调性使其在光电领域潜力巨大。

电学优势体现在其高活性表面和适中带隙。例如, 在光催化中, WS<sub>2</sub> 量子点在可见光 (λ > 420 nm) 下分解水, 其产氢速率达 200 μmol/g·h (300 W Xe 灯测试), 比单层 WS<sub>2</sub> 高 50% (130 μmol/g·h), 因零维结构增加了活性位点 (边缘 S 原子占 40% vs. 单层的 20%)。在 [钨技术](#) 中, WS<sub>2</sub> 量子点用于光电催化电极, 其光电流密度达 5 mA/cm<sup>2</sup> (1 V vs. RHE), 优

于多层  $\text{WS}_2$  的  $2 \text{ mA/cm}^2$ 。此外，其电导率虽较低 ( $10^1\text{-}10^2 \text{ S/cm}$ )，但在传感器中表现出高灵敏度，例如在  $\text{NO}_2$  检测中，响应率达  $15\%/\text{ppb}$  ( $300 \text{ K}$ )，因表面态增强了气体吸附。

在实际应用中， $\text{WS}_2$  量子点的零维特性被用于纳米电子。例如，在厦门钨业的量子点晶体管中， $5 \text{ nm}$   $\text{WS}_2$  量子点作为沟道材料，开关比达  $10^6$ ，载流子迁移率  $20\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (FET 测试)，在  $77 \text{ K}$  下升至  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，因低温减少散射。这种特性使其在低功耗器件中优于传统二维材料。此外，其高稳定性支持长期使用，例如在光催化中， $1000$  小时运行后活性衰减  $<3\%$ ，远低于  $\text{TiO}_2$  量子点的  $10\%$ 。

从对比看， $\text{WS}_2$  量子点与石墨烯量子点 (GQDs, 带隙  $0\text{-}2 \text{ eV}$ , 产率  $5\text{-}15\%$ ) 相比，光学稳定性更高 ( $500^\circ\text{C}$  无分解 vs. GQDs 的  $400^\circ\text{C}$  氧化)，电学性能更适中，适合光电和催化双重需求。在钨公司的产品线中， $\text{WS}_2$  量子点因其无毒性和高效荧光，已成为生物成像和光催化的新兴选择，年需求量约  $200 \text{ kg}$ 。

### 3.2 按晶体结构分类二硫化钨

二硫化钨( $\text{WS}_2$ )的晶体结构是其物理化学性质的关键决定因素，不同晶型赋予  $\text{WS}_2$ (tungsten disulfide) 独特的电学、光学和机械特性，直接影响其应用领域。 $\text{WS}_2$  的多态性源于钨和硫原子的配位方式及层间堆垛差异，主要包括  $1\text{T}$  相、 $2\text{H}$  相、 $3\text{R}$  相和  $1\text{T}'$  相。本节将详细探讨这些晶型的结构特征、稳定性、制备条件及应用价值，通过实验数据和理论分析揭示其多样性。

#### 3.2.1 $1\text{T}$ 相

$1\text{T}$  相  $\text{WS}_2$  是  $\text{WS}_2$  的多态之一，以其八面体配位和高电导率著称，因其亚稳态特性在催化与电子领域备受关注。

##### 3.2.1.1 结构特征

$1\text{T}$  相  $\text{WS}_2$  ( $\text{T}$  表示四方对称性) 属于单斜晶系，每个钨原子被六个硫原子以八面体配位包围，形成  $\text{S-W-S}$  三明治层。通过 X 射线衍射 (XRD) 测定，其单层厚度约为  $5.94 \text{ \AA}$ ，晶格参数为  $a = 5.68 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.94 \text{ \AA}$  (单层)，与  $2\text{H}$  相的三角棱柱配位 ( $a = 3.153 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.323 \text{ \AA}$ ) 显著不同。透射电子显微镜 (TEM) 显示， $1\text{T}$  相的层内  $\text{W-S}$  键长为  $2.41 \text{ \AA}$ ，键角接近  $90^\circ$ ，与  $2\text{H}$  相的  $82^\circ$  形成对比。密度泛函理论 (DFT) 计算表明，其电子结构为金属态，带隙接近零，费米能级穿过导带 (四探针法测定电导率约为  $10^3 \text{ S/cm}$ )，与  $2\text{H}$  相的半导体性质 (带隙  $1.3 \text{ eV}$ ，详见 2.3.1.1) 截然不同。

$1\text{T}$  相  $\text{WS}_2$  的层间通过弱范德瓦尔斯力连接，间距略小于  $2\text{H}$  相 ( $5.94 \text{ \AA}$  vs.  $6.15 \text{ \AA}$ )，反映了八面体配位的紧密性。拉曼光谱显示，其特征峰  $\text{E}^1_g$  (约  $150 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{A}_1_g$  (约  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) 与  $2\text{H}$  相有所偏移，且强度较低，因对称性降低导致振动模变化。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明， $\text{W} 4f$  和  $\text{S} 2p$  的结合能分别为  $32.5 \text{ eV}$  和  $162.0 \text{ eV}$ ，略低于  $2\text{H}$  相 ( $32.8 \text{ eV}$  和  $162.3 \text{ eV}$ )，反映了电子云分布的变化。

从微观角度，1T 相  $\text{WS}_2$  的金属特性源于钨 5d 轨道的重叠，DFT 模拟显示，其导带由  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道主导，缺乏带隙。这种结构使其在电化学反应中具有高活性，例如边缘硫原子（低配位数 2-3，STM 测定）占表面原子的 20-30%，远高于 2H 相的 5-10%。

### 3.2.1.2 稳定性与转变条件

1T 相  $\text{WS}_2$  在标准温度和压力（STP）下为亚稳态，易自发转变为稳定的 2H 相，其吉布斯自由能（ $\Delta G$ ）在 300 K 时为正值（约 10-20 kJ/mol，DFT 计算），表明热力学不稳定性。通过原位 XRD 监测，1T 相在空气中暴露数周后，c 轴间距增至 6.0 Å，部分转变为 2H 相（(002) 峰从 14.9° 移至 14.3°）。高温加速这一过程，例如在 300°C、 $\text{O}_2$  气氛下，1T 相完全转为 2H 相的时间缩短至数小时（TGA 测试，质量损失 <0.1%）。

1T 相的制备需特定条件，如碱金属插层或高压处理。以钨酸为原料，通过正丁基锂（n-BuLi）插层反应生成： $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相)  $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相)  $\text{WS}_2 + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{WS}_2$  (1T 相) 随后水解去除  $\text{Li}^+$ ，产率达 60-80%，TEM 验证其八面体结构。高压法在 5-10 GPa、800°C 下将 2H 相  $\text{WS}_2$  转化为 1T 相，产率 >90%，但设备要求高。在钨科研中，插层法更常见，因其操作简便且可控。

1T 相  $\text{WS}_2$  的应用集中于电催化领域。例如，在氢气析出反应（HER）中，其过电位仅 100-150 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>，电化学测试），优于 2H 相的 300-400 mV，因金属态和高活性边缘位点（电化学活性表面积，ECSA，高 50%）。在钨技术的燃料电池研究中，1T 相  $\text{WS}_2$  电极的电导率（10<sup>3</sup> S/cm）支持高效电流传输，活性在 500°C 下衰减 <5%（1000 小时）。然而，其亚稳性限制了工业化，例如在空气中 400°C 下氧化为三氧化钨（ $\text{WO}_3$ ）的速率比 2H 相快 10%（TGA 测试），需通过复合（如与钨铜结合）提升稳定性。

### 3.2.2 2H 相

2H 相  $\text{WS}_2$  是最稳定和常见的晶型，占据工业应用的主体地位，以其半导体特性和优异润滑性著称。

#### 3.2.2.1 结构特征

2H 相  $\text{WS}_2$ （H 表示六方对称性）属于六方晶系，每个钨原子被六个硫原子以三角棱柱配位包围，形成 S-W-S 层。XRD 测定，其单位晶胞包含两层，晶格参数为  $a = 3.153 \text{ \AA}$ ， $c = 12.323 \text{ \AA}$ （双层间距），单层厚度约为 0.62 nm（AFM 测定）。TEM 显示，W-S 键长为 2.41 Å，键角约为 82°，层间距 6.15 Å，由范德瓦尔斯力维持。DFT 计算表明，其带隙为间接型 1.3 eV（导带底  $\Gamma$  点，价带顶 K 点，详见 2.3.1.1），电导率 10<sup>-1</sup>-10<sup>2</sup> S/cm（四探针法），呈现 n 型半导体特性。

2H 相  $\text{WS}_2$  的层间弱力（剪切力 0.1 N/m<sup>2</sup>，详见 2.1.4.1）赋予其低摩擦特性。拉曼光谱显示，其特征峰  $E_2g$ （350 cm<sup>-1</sup>）和  $A_{1g}$ （420 cm<sup>-1</sup>）强度高且稳定，反映了高对称性和层间耦合。XPS 分析表明，W 4f 和 S 2p 的结合能分别为 32.8 eV 和 162.3 eV，与 1T 相略有差异，比表面积较低（1-5 m<sup>2</sup>/g，BET 法），因其多层堆垛减少了暴露面。



从微观看，2H 相  $\text{WS}_2$  的半导体特性源于钨 5d 和硫 3p 轨道的间接重叠，导带由  $d_{z^2}$  轨道主导，价带由  $p_z$  轨道贡献。这种结构使其在热稳定性上优于 1T 相，例如在  $650^\circ\text{C}$  空气中才完全氧化为  $\text{WO}_3$ （详见 2.2.2.1），而 1T 相在  $510^\circ\text{C}$  已显著反应。

### 3.2.2.2 工业应用占比

2H 相  $\text{WS}_2$  是工业应用的主流晶型，占  $\text{WS}_2$  总产量的 90% 以上（[钨市场](#) 数据）。其稳定性源于热力学优势， $\Delta G$  在 300 K 时为负值（约  $-50 \text{ kJ/mol}$ ，DFT 计算），在  $1250^\circ\text{C}$  真空下仍无分解（详见 2.1.3.2）。制备方法包括焙烧分解和化学气相沉积（CVD）。焙烧法以 [钨粉](#) 和硫在  $600\text{-}800^\circ\text{C}$  反应，产率  $>95\%$ ，纯度 98-99%。CVD 法在  $900^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  气氛下生长，生成高纯 2H 相（ $>99.9\%$ ），广泛用于工业涂层。

2H 相  $\text{WS}_2$  在润滑领域的应用占比最高。例如，在 [中钨智造](#) 的润滑剂产品中，2H 相  $\text{WS}_2$  粉末添加至齿轮油，摩擦系数降至 0.05（ASTM D1894），寿命延长 50%，因其层间滑动效率高（剪切强度 20-50 MPa）。在航空航天中，2H 相  $\text{WS}_2$  涂层在  $500^\circ\text{C}$ 、2 GPa 下摩擦系数稳定在 0.07，磨损率  $<0.01 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ （四球测试），优于 [钼](#) 二硫化物（ $\text{MoS}_2$ ）的 0.15 和  $0.02 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 。此外，其半导体特性支持电子应用，如在 [钨产品](#) 的场效应晶体管（FET）中，2H 相  $\text{WS}_2$  的开关比达  $10^4$ ，载流子迁移率  $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ （详见 2.3.1.1）。

### 3.2.3 3R 相

3R 相  $\text{WS}_2$  是一种较稀有的晶型，因其三层堆垛结构在研究领域具有特殊价值。

#### 3.2.3.1 结构特征

3R 相  $\text{WS}_2$ （R 表示菱形对称性）属于菱形晶系，每单位晶胞包含三层 S-W-S 单元，钨原子同样采用三角棱柱配位。通过同步辐射 XRD 测定，其晶格参数为  $a=3.153\text{\AA}$ ， $c=18.48\text{\AA}$ （三层间距），层间距约为  $6.16\text{\AA}$ ，略大于 2H 相的  $6.15\text{\AA}$ 。TEM 显示，其堆垛顺序为 ABC 型，与 2H 相的 AB 型不同，键长和键角（ $2.41\text{\AA}$ ， $82^\circ$ ）与 2H 相一致。带隙为间接型  $1.3 \text{ eV}$ （UV-Vis，详见 2.3.1.1），电导率  $10^1\text{-}10^2 \text{ S/cm}$ ，与 2H 相相近。

拉曼光谱显示，3R 相的  $A_{1g}$  峰移至  $405 \text{ cm}^{-1}$ （vs. 2H 相的  $420 \text{ cm}^{-1}$ ），因三层堆垛增强了层间耦合，比表面积约为  $5\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET 法）。XPS 分析表明，W 4f 和 S 2p 结合能与 2H 相一致（ $32.8 \text{ eV}$  和  $162.3 \text{ eV}$ ），边缘活性位点占比略高（10-15%，STM 测定），因堆垛差异增加了暴露面。

从理论看，3R 相  $\text{WS}_2$  的电子结构与 2H 相类似，导带和价带位置相同（ $\Gamma$  和 K 点），但层间耦合稍强，热导率升至  $35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ （激光闪光法），高于 2H 相的  $20\text{-}30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。这种结构使其在热管理中具潜力。

#### 3.2.3.2 稀有性与研究价值

3R 相  $\text{WS}_2$  在自然界中极少见，占  $\text{WS}_2$  矿物  $<1\%$ （地质数据），多在高压高温条件下形成。人工合成需 CVD 或高压法，例如在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ bar}$  下生长，产率仅  $5\text{-}10\%$ ，纯度  $>99\%$ （XRD 验证）。其稳定性接近 2H 相，氧化起始温度约为  $510^\circ\text{C}$ （TGA 测试），在  $1250^\circ\text{C}$  真空下无分解。

3R 相  $\text{WS}_2$  的稀有性使其工业应用有限，但在钨科研中价值显著。例如，其三层堆垛用于研究层间耦合对热电性能的影响，ZT 值在  $500^\circ\text{C}$  下达  $0.7$ ，高于 2H 相的  $0.5$ ，因热导率和电导率优化。在催化中，3R 相  $\text{WS}_2$  的边缘活性位点提升 HER 性能，过电位  $200\text{ mV}$ （ $10\text{ mA/cm}^2$ ），介于 1T 和 2H 相之间。在钨技术的热管理研究中，3R 相  $\text{WS}_2$  的高热导率（ $35\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）用于设计散热涂层，散热效率比 2H 相高  $20\%$ 。

与 2H 相相比，3R 相  $\text{WS}_2$  的生产成本高（约  $600\text{ 元/kg}$  vs.  $300\text{ 元/kg}$ ），因合成条件苛刻，年产量不足  $100\text{ kg}$ （钨市场数据）。其研究价值在于揭示多态性对性能的影响，为新型  $\text{WS}_2$  材料设计提供理论依据。

### 3.2.4 1T'相

1T' 相  $\text{WS}_2$  是 1T 相的畸变变体，因其拓扑特性在量子计算和催化领域备受瞩目。

#### 3.2.4.1 畸变结构特性

1T' 相  $\text{WS}_2$  为单斜晶系，是 1T 相的畸变形式，钨原子发生聚簇，形成一维链状结构。XRD 测定，其晶格参数为  $a=5.68\text{ \AA}$ ， $b=5.94\text{ \AA}$ ， $c=12.0\text{ \AA}$ （双层），层间距约为  $6.0\text{ \AA}$ 。TEM 显示，钨原子沿  $b$  轴排列成链，W-W 距离缩短至  $2.7\text{ \AA}$ （vs. 1T 相的  $3.15\text{ \AA}$ ），S-W-S 层仍保持八面体配位。带隙为  $0.1\text{-}0.2\text{ eV}$ （角分辨光电子能谱，ARPES 测定），接近金属态，电导率达  $10^4\text{ S/cm}$ （四探针法）。

拉曼光谱显示，1T' 相的特征峰（约  $130\text{ cm}^{-1}$  和  $380\text{ cm}^{-1}$ ）因畸变而分裂，比表面积约为  $20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$ （BET 法）。XPS 表明，W 4f 结合能降低至  $32.3\text{ eV}$ ，反映了钨聚簇的电子效应。DFT 计算显示，其带隙由畸变引起的能带反转形成，具备量子自旋霍尔效应（QSHE）特征，陈数（Chern number）非零。

#### 3.2.4.2 拓扑特性

1T' 相  $\text{WS}_2$  的合成需掺杂或应变诱导，例如通过 Mo 掺杂（ $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ， $x=0.1\text{-}0.3$ ）在  $700^\circ\text{C}$  CVD 生长，或施加  $2\%$  拉伸应变（拉伸测试台）。其稳定性较低，仅在  $<100\text{ K}$  下维持（ $\Delta G>0$ ，DFT 计算），高温易转为 2H 相（ $300^\circ\text{C}$ ，XRD 验证）。在钨科研中，1T' 相  $\text{WS}_2$  的拓扑特性用于量子比特研究， $10\text{ K}$  下自旋霍尔电导达  $10^{-3}\text{ S}$ ，优于  $\text{MoS}_2$  的  $10^{-4}\text{ S}$ 。

应用上，其 HER 过电位为  $80\text{-}120\text{ mV}$ （ $10\text{ mA/cm}^2$ ），接近 1T 相，因畸变增强了边缘活性（ECSA 高  $60\%$ ）。在钨技术的清洁能源研究中，1T' 相  $\text{WS}_2$  电极在低温下支持高效电催化，产氢率达  $250\text{ }\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ （可见光）。其拓扑特性在量子计算中潜力巨大，如在拓扑绝缘体中，电导率在  $77\text{ K}$  下达  $10^5\text{ S/cm}$ ，接近金属态。

### 3.3 按纯度与用途分类二硫化钨

二硫化钨 (WS<sub>2</sub>) 的纯度和用途是其分类的重要依据，直接反映了其制备工艺的复杂性和应用领域的多样性。不同纯度的 WS<sub>2</sub> (tungsten disulfide) 在物理化学性能上存在差异，决定了其在工业生产、电子器件、催化剂及实验室研究中的适用性。本节将分析工业级 WS<sub>2</sub>、高纯度 WS<sub>2</sub>、复合材料专用 WS<sub>2</sub> 和实验室研究级 WS<sub>2</sub> 的特性、纯度范围及用途，通过实验数据和案例揭示其分类价值。

#### 3.3.1 工业级二硫化钨

工业级 WS<sub>2</sub> 是产量最大、应用最广的类别，适用于通用润滑和机械领域。

##### 3.3.1.1 纯度范围

工业级 WS<sub>2</sub> 的纯度通常在 95-99% 之间，通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定，其主要杂质包括 三氧化钨 (WO<sub>3</sub>, 0.5-2%)、硫化物 (如 FeS, 0.1-1%)、硅 (Si, <0.5%) 和碳 (C, <0.3%)。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示，W4f 和 S2p 的结合能分别为 32.8eV 和 162.3eV，与 2H 相一致 (详见 3.2.2.1)，杂质峰 (如 Fe2p, 约 710eV) 强度较低，表明其化学组成以 WS<sub>2</sub> 为主。扫描电子显微镜 (SEM) 观察，其颗粒多为微米级 (5-20μm)，比表面积 1-5m<sup>2</sup>/g (BET 法)，反映了较低的表面活性。

工业级 WS<sub>2</sub> 的制备多采用焙烧分解法。以 钨酸 (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 或 钨粉 为原料，与硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 在 600-800°C 反应： $H_2WO_4 + 2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 2H_2O + H_2$ ， $H_2WO_4 + 2H_2S \rightarrow WS_2 \downarrow + 2H_2O + H_2$  产率 >95%，成本约 300 元/kg (钨市场 数据)。杂质来源于原料 (如矿石中的 Fe) 或反应不完全 (残留 WO<sub>3</sub>)，通过延长硫化时间 (如 10 小时) 可将纯度提升至 98-99%。在中钨智造 (中钨智造) 的生产中，年产工业级 WS<sub>2</sub> 约 5 万吨，纯度控制在 98% 以上。

纯度范围的波动对性能影响有限。例如，纯度 95% 和 99% 的 WS<sub>2</sub> 在摩擦系数上差异 <0.03 (ASTM D1894 测试)，但高温下 (>500°C)，杂质 (如 FeS) 可能加速氧化，质量损失率增至 0.2%/h (TGA 测试，vs. 高纯 WS<sub>2</sub> 的 0.05%/h)。

##### 3.3.1.2 通用应用

工业级 WS<sub>2</sub> 的主要用途是固体润滑剂和机械添加剂。例如，在 钨产品 中，98% 纯度的 WS<sub>2</sub> 粉末添加至润滑脂，摩擦系数降至 0.05 (pin-on-disk 测试)，运行温度降低 20°C，轴承寿命延长 40% (1000 小时，3000rpm)。其低剪切强度 (20-50 MPa，详见 2.1.5.3) 和高热稳定性 (650°C，详见 2.1.3.2) 使其在航空航天领域占据优势，如在卫星滑动部件中，摩擦系数在真空下稳定在 0.03 (ASTM G99 测试)，优于 钼 二硫化物 (MoS<sub>2</sub>) 的 0.04。

在配重材料中，工业级 WS<sub>2</sub> 的高密度 (7.5 g/cm<sup>3</sup>，详见 2.1.2.1) 用于精密仪器，例如与 钨 塑混合制备配重块，密度达 10 g/cm<sup>3</sup>，体积减小 20% (vs. 铅的 11.34 g/cm<sup>3</sup>)。在 钨市场 中，



其年需求量约 8 万吨，占 WS<sub>2</sub> 总量的 70%，因成本低（300 元/kg vs. 高纯 WS<sub>2</sub> 的 1000 元/kg）和性能稳定。

### 3.3.2 高纯度二硫化钨

高纯度 WS<sub>2</sub> 针对电子和催化领域的高要求，具有优异的性能稳定性。

#### 3.3.2.1 纯度

高纯度 WS<sub>2</sub> 的纯度通常 >99.9%，通过 ICP-OES 测定，杂质含量极低（如 WO<sub>3</sub> <0.05%，Fe <0.01%，Si <0.01%）。XPS 显示，W 4f 和 S 2p 峰无杂质干扰，结合能与 2H 相一致（32.8 eV 和 162.3 eV）。其颗粒尺寸可为微米级（5-10 μm）或纳米级（<100 nm），比表面积因形态差异在 5-300 m<sup>2</sup>/g 之间（BET 法）。高纯度的实现需精细提纯工艺，如化学气相沉积（CVD）或多步焙烧。以偏钨酸铵（(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>）为前驱体，在 900°C、H<sub>2</sub>S 气氛下反应，产率 85-90%，成本约 1000 元/kg。厦门钨业（[厦门钨业](#)）通过蒸馏提纯，年产高纯 WS<sub>2</sub> 约 1000 吨。

高纯度 WS<sub>2</sub> 的杂质控制至关重要。例如，Fe 含量从 0.1% 降至 0.01%，其电导率稳定性在 500°C 下提升 20%（电阻变化率从 2% 降至 0.5%/1000 小时），因杂质引发的缺陷减少（TEM 观察，缺陷密度 <10<sup>-3</sup> nm<sup>-2</sup>）。

#### 3.3.2.2 电子与催化用途

高纯度 WS<sub>2</sub> 在电子器件中应用广泛。例如，在钨技术的光电探测器中，99.99% 纯度的单层 WS<sub>2</sub> 光响应率达 10<sup>3</sup> A/W（532 nm，5 V 偏压），探测率 10<sup>11</sup> Jones，优于工业级的 10<sup>2</sup> A/W 和 10<sup>10</sup> Jones，因杂质减少提高了载流子寿命（100 ns vs. 50 ns，时间分辨 PL 测试）。其高纯度支持透明导电膜，例如与钨丝结合，透过率 >90%（550 nm），电阻率 10<sup>-3</sup> Ω·cm，1000 次弯折后变化 <3%（电阻率测试），用于柔性显示屏。

在催化领域，高纯度 WS<sub>2</sub> 的边缘活性位点（STM 测定，占 20-30%）提升了性能。例如，在 HDS 中，99.9% 纯度的 WS<sub>2</sub> 催化剂在 500°C、10 bar 下硫化物去除率达 95%，比工业级的 85% 高 10%，因杂质（如 Fe）引发的活性位点屏蔽减少。在钨科研的光催化研究中，纳米级高纯 WS<sub>2</sub> 的产氢速率达 150 μmol/g·h（可见光），优于工业级的 100 μmol/g·h，因表面缺陷低（ECSA 高 30%）。其成本虽高（1000 元/kg），但在高附加值领域（如电子芯片，年需求 500 吨）更具优势。

### 3.3.3 复合材料专用二硫化钨

复合材料专用 WS<sub>2</sub> 针对增强润滑性和机械性能的需求，纯度和形态需与基材匹配。

#### 3.3.3.1 润滑复合材料

润滑复合材料用 WS<sub>2</sub> 纯度一般为 98-99.5%（ICP-OES），颗粒尺寸多为超细（0.1-1 μm）或

纳米级 ( $<100\text{ nm}$ )，比表面积  $10\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过行星球磨或液相剥离制备，成本约  $400\text{-}600\text{ 元/kg}$ 。例如，与钨橡胶混合， $\text{WS}_2$  含量  $5\text{-}20\text{ wt\%}$ ，制备自润滑复合物。中钨智造（中钨智造）年产此类  $\text{WS}_2$  约  $2000$  吨。

其应用在于提升基材润滑性。例如，在航空轴承中， $\text{WS}_2$ -钨铜复合涂层（ $\text{WS}_2$  含量  $20\text{ wt\%}$ ）摩擦系数降至  $0.05$  (ASTMG99)，磨损率  $0.005\text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ，寿命延长  $50\%$  ( $1000$  小时,  $2\text{ GPa}$ )。高比表面积确保均匀分散 (DLS 测试，分散性提高  $25\%$ )，润滑性能在  $500^\circ\text{C}$  下衰减  $<5\%$ 。

### 3.3.3.2 增强材料

增强材料用  $\text{WS}_2$  纯度为  $99\text{-}99.9\%$ ，多为纳米片或纳米线（尺寸  $10\text{-}100\text{ nm}$ ）。通过 CVD 或溶液法制备，成本约  $800\text{ 元/kg}$ 。例如，与钨塑复合， $\text{WS}_2$  含量  $10\text{ wt\%}$ ，拉伸强度提高  $30\%$  ( $60\text{ MPa}$  vs.  $45\text{ MPa}$ , ASTM D638)，因纳米  $\text{WS}_2$  的高杨氏模量 ( $150\text{-}270\text{ GPa}$ ，详见 2.1.5.2)。

在钨技术中， $\text{WS}_2$  纳米线增强钨橡胶，耐磨性提升  $40\%$  (磨损率  $0.01\text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  vs.  $0.017\text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ )，用于汽车密封件，年需求约  $1000$  吨。其高纯度和一维结构确保与基材的界面结合力 (附着力  $15\text{ MPa}$ ，拉伸测试)。

### 3.3.4 实验室研究级二硫化钨

实验室研究级  $\text{WS}_2$  满足科研的高精度需求，纯度和形态高度定制化。

#### 3.3.4.1 高纯纳米级

研究级  $\text{WS}_2$  纯度  $>99.99\%$  (ICP-MS)，杂质  $<100\text{ ppm}$  (如  $\text{Fe}<10\text{ ppm}$ )，多为纳米片 ( $<100\text{ nm}$ ) 或量子点 ( $2\text{-}10\text{ nm}$ )。通过高纯 CVD 或液相剥离制备，例如以钨酸钠为原料，在  $1000^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  气氛下生长，成本约  $2000\text{ 元/kg}$ 。比表面积  $100\text{-}500\text{ m}^2/\text{g}$  (BET 法)，带隙可调 ( $1.3\text{-}3.0\text{ eV}$ ，详见 2.3.2.1)。

高纯纳米级  $\text{WS}_2$  的制备需无尘环境 (洁净度 100 级)，确保杂质最低。例如，在钨科研中， $99.999\%$  纯度的单层  $\text{WS}_2$  带隙稳定性在  $1000$  小时光照下变化  $<1\%$ ，优于工业级的  $5\%$ 。

#### 3.3.4.2 定制化需求

研究级  $\text{WS}_2$  满足特定实验需求，如掺杂 (Nb、Re)、尺寸控制 ( $2\text{-}50\text{ nm}$ ) 等。以 Nb 掺杂  $\text{WS}_2$  为例 ( $\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ ,  $x=0.01\text{-}0.1$ )，带隙调至  $1.8\text{ eV}$ ，电导率升至  $10^4\text{ S/cm}$  (四探针法)，用于量子计算研究。在钨技术中， $5\text{ nm}$   $\text{WS}_2$  量子点定制用于生物成像，发光峰  $450\text{ nm}$  (量子产率  $20\%$ )，年需求约  $50\text{ kg}$ 。

其高成本 ( $2000\text{ 元/kg}$ ) 限制了大规模应用，但在基础研究中价值显著。例如，在中钨智造的实验室中，定制  $\text{WS}_2$  纳米片用于拓扑特性研究，自旋霍尔电导达  $10^{-3}\text{ S}$  ( $10\text{ K}$ )，推动了新型器件开发。



中钨智造二硫化钨

## 第四章 二硫化钨的生产工艺

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 作为一种重要的层状过渡金属二硫化物，其生产工艺直接决定了产品质量、成本和应用范围。随着工业需求和科研应用的不断扩展， $WS_2$  (tungsten disulfide) 的生产技术经历了从传统方法到现代合成的演变。传统方法以简单、高产率为特点，适用于工业级产品的批量生产；而现代合成方法则注重高纯度、纳米级形貌的控制，服务于电子、催化等高新技术领域。本章将系统介绍  $WS_2$  的传统生产方法、现代合成技术及其优化策略，结合工艺流程、设备要求和经济性分析，全面探讨其生产工艺的现状与发展。

### 4.1 二硫化钨的传统生产方法

传统生产方法是 二硫化钨 ( $WS_2$ ) 工业化生产的基础，通常依赖高温反应和简单的化学过程，适用于大规模、低成本制备工业级  $WS_2$ 。根据反应原理和工艺特点，主要包括焙烧分解法和三硫化钨升华法。本节将详细分析这两种方法的工艺流程、优缺点及应用场景。

#### 4.1.1 焙烧分解法

焙烧分解法是制备  $WS_2$  的经典方法，通过钨源与硫源在高温下反应生成目标产物，广泛应用于工业生产。



#### 4.1.1.1 原料选择

焙烧分解法的原料主要包括钨源和硫源。钨源通常选用钨酸（ $\text{H}_2\text{WO}_4$ ）、三氧化钨（ $\text{WO}_3$ ）或钨粉（W）。钨酸因其易与硫化剂反应且成本适中（约 200-300 元/kg，钨市场数据），常作为首选，其纯度一般要求 >98%，以减少杂质（如 Fe、Si）对产品质量的影响。 $\text{WO}_3$  可从黑钨矿或白钨矿提炼制得，纯度通常在 99% 以上，适用于较高纯度需求的生产，但价格稍高（约 350 元/kg）。钨粉则适合直接硫化，颗粒尺寸多为 1-10  $\mu\text{m}$ （激光粒度分析），需避免氧化以确保反应效率。

硫源主要采用硫化氢（ $\text{H}_2\text{S}$ ）或单质硫（S）。 $\text{H}_2\text{S}$  为气体，易于控制反应速率，纯度要求 >99.5%，常见工业来源为石油化工副产物，成本较低（约 50 元/ $\text{m}^3$ ）。单质硫以粉末或颗粒形式使用，纯度需 >99%，价格约为 10-20 元/kg，易储存但需高温气化。通过 X 射线荧光光谱（XRF）分析，原料杂质（如  $\text{Fe} < 0.5\%$ ， $\text{Si} < 0.3\%$ ）需严格控制，以避免生成  $\text{FeS}$  或  $\text{SiS}_2$  等副产物。

从工艺角度，钨源和硫源的化学活性及颗粒尺寸影响反应效率。例如， $\text{H}_2\text{WO}_4$  的比表面积（5-10  $\text{m}^2/\text{g}$ ，BET 法）高于  $\text{WO}_3$ （2-5  $\text{m}^2/\text{g}$ ），反应速率快 20%（动力学测试），但  $\text{WO}_3$  的热稳定性更优（分解温度 >1000°C vs.  $\text{H}_2\text{WO}_4$  的 600°C）。实际生产中，中钨智造多选用  $\text{H}_2\text{WO}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  组合，年产  $\text{WS}_2$  达 5 万吨。

#### 4.1.1.2 硫化反应

硫化反应是焙烧分解法的核心步骤，其化学方程式为：  

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$$

$$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$$

$$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{S} \uparrow$$

$$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{S} \uparrow$$
反应在管式炉或回转窑中进行，温度范围 400-600°C，压力 0.1-0.5 MPa。 $\text{H}_2\text{S}$  流量通常控制在 50-100 L/min，过量 20-30%（摩尔比），以确保钨源完全硫化。通过热重分析（TGA），反应起始温度约为 350°C，600°C 时转化率达 95% 以上。反应时间一般为 4-8 小时，取决于原料颗粒尺寸和设备规模。

反应过程中，钨源表面首先生成中间产物  $\text{WS}_3$ （三硫化钨），随后分解为  $\text{WS}_2$  和 S：  

$$\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2 + \text{S} \uparrow$$

$$\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2 + \text{S} \uparrow$$
通过原位红外光谱（FTIR）监测， $\text{H}_2\text{O}$  和 S 的挥发峰（3400  $\text{cm}^{-1}$  和 460  $\text{cm}^{-1}$ ）在 500°C 时最强，表明反应剧烈。SEM 观察显示，产物  $\text{WS}_2$  为微米级片状颗粒（5-20  $\mu\text{m}$ ），层间距 6.15 Å（XRD 测定），与 2H 相一致。

硫化反应的关键参数包括温度和  $\text{H}_2\text{S}$  浓度。例如，温度从 500°C 升至 600°C， $\text{WS}_2$  产率提高 5%（质量法测定），但过高温（>800°C）易生成  $\text{WO}_3$ （氧化副产物，XPS 检测  $\text{W}^{6+}$  峰增强）。 $\text{H}_2\text{S}$  浓度增加 10%，反应时间可缩短 1 小时，但需平衡硫过量带来的排放问题。

#### 4.1.1.3 高温焙烧

高温焙烧在硫化反应后进行，进一步提升  $\text{WS}_2$  的结晶度和纯度。焙烧温度控制在 700-900°C，时间 2-4 小时，通常在惰性气氛（如  $\text{N}_2$  或 Ar，流量 20-50 L/min）下完成，以防

止氧化。通过差热分析（DTA），WS<sub>2</sub> 在 850°C 时发生晶型优化，(002) 峰强度增加 30%（XRD），结晶度从 60% 升至 85%（Scherrer 方程计算）。焙烧炉多为马弗炉或隧道窑，内衬耐火材料（如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），耐温 >1000°C。

焙烧过程中，残余硫（S）挥发，杂质（如 FeS）分解为气体排放，产物颗粒尺寸略增大（10-25 μm，SEM）。ICP-OES 分析显示，焙烧后 Fe 含量从 0.5% 降至 0.2%，纯度提升至 98-99%。若使用 WO<sub>3</sub> 原料，需额外高温（900°C）去除微量 WO<sub>2</sub>（<0.1%），通过 XPS 验证 W<sup>4+</sup> 峰消失。

高温焙烧的优化需控制升温速率（5-10°C/min），过快易导致颗粒团聚（D<sub>50</sub> 从 15 μm 增至 30 μm，激光粒度分析），影响产品均匀性。在 [钨技术](#) 中，焙烧温度精准控制在 850°C，产率达 98%，颗粒尺寸分布变异系数 <10%。

#### 4.1.1.4 副产物处理

焙烧分解法产生多种副产物，包括 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、S 和少量 H<sub>2</sub>S。H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub> 以气体形式排放，通过冷凝回收（冷凝器温度 10-20°C），回收率 >90%（质量法）。硫蒸气（S）在 600-800°C 时挥发，需通过尾气吸收塔（填料为 NaOH 溶液，pH 12-14）转化为 Na<sub>2</sub>S，吸收效率达 95%。残余 H<sub>2</sub>S 通过焚烧炉（1000°C）氧化为 SO<sub>2</sub>，再用 Ca(OH)<sub>2</sub> 中和为 CaSO<sub>4</sub>，排放浓度 <50 ppm（符合 GB 16297-1996 标准）。

若原料含 Fe 或 Si，会生成 FeS 和 SiS<sub>2</sub>，焙烧后挥发为气体（沸点 <700°C），通过尾气处理去除。ICP-MS 检测显示，处理后产物中 Fe <0.1%，Si <0.05%。副产物处理增加约 10-15% 的生产成本（约 30-50 元/kg），但确保环保合规。在 [中钨智造](#) 工厂，尾气处理系统年处理 H<sub>2</sub>S 约 1000 m<sup>3</sup>，SO<sub>2</sub> 排放达标率 >99%。

#### 4.1.1.5 优点

焙烧分解法的优点包括工艺简单、产率高和成本低。设备要求低（管式炉或回转窑，投资 <50 万元/套），操作温度（600-900°C）易于工业化实现，单批产率 >95%，纯度稳定在 98-99%（ICP-OES）。原料易得，如 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>S 在 [钨市场](#) 中供应充足，价格波动小（<5%/年）。与其他方法相比，其能耗较低（约 500 kWh/吨 vs. CVD 的 2000 kWh/吨），适合大规模生产工业级 WS<sub>2</sub>。

该方法生成的 WS<sub>2</sub> 颗粒尺寸可控（5-25 μm），满足润滑剂和配重材料需求。例如，摩擦系数测试（ASTM D1894）显示，产物性能与高纯 WS<sub>2</sub> 差异 <5%，性价比高。在 [钨产品](#) 中，焙烧法 WS<sub>2</sub> 被广泛用于机械润滑，年需求约 8 万吨。

#### 4.1.1.6 缺点

焙烧分解法的缺点包括纯度有限和环保压力。产物纯度难以突破 99%（ICP-OES），因原料杂质（如 Fe）难以完全去除，限制其在电子领域的应用。高温反应产生大量硫化物气体（H<sub>2</sub>S 和 S），需复杂尾气处理，增加 10-15% 成本（约 30-50 元/kg）。颗粒尺寸偏大（5-20 μm），

SEM), 无法满足纳米级需求(如催化剂, 需 <100 nm)。

此外, 反应条件控制难度较高, 例如温度波动  $\pm 50^{\circ}\text{C}$  可导致  $\text{WS}_3$  残留 (<1%, XPS), 影响产品一致性。相比现代方法(如 CVD), 其结晶度较低 (70-85% vs. >95%), 在高精度应用中竞争力不足。在 [钨科研](#) 中, 该方法仅用于基础原料制备。

#### 4.1.1.7 应用场景

焙烧分解法适用于工业级  $\text{WS}_2$  的批量生产, 主要用于润滑剂、配重材料和低端催化剂。在机械加工中,  $\text{WS}_2$  粉末(纯度 98%)添加至润滑脂, 摩擦系数降至 0.05 (ASTM D1894), 轴承寿命延长 40% (1000 小时, 3000 rpm)。在航空航天领域, 如卫星滑动部件, 其低成本 (300 元/kg) 和稳定性 ( $650^{\circ}\text{C}$ ) 满足需求, 年用量约 5 万吨。在石油化工的 HDS 中, 硫化物去除率达 85% ( $500^{\circ}\text{C}$ , ASTM D5185), 适用于一般化工场景。

该方法生产的  $\text{WS}_2$  也用于配重材料, 如与 [钨塑](#) 混合制备高密度复合物 ( $10\text{ g/cm}^3$ ), 在精密仪器中应用广泛。在 [钨技术](#) 中, 焙烧法  $\text{WS}_2$  作为基础原料, 后续研磨或剥离可制备更精细产品。

#### 4.1.2 三硫化钨升华法

三硫化钨升华法通过制备  $\text{WS}_3$  后升华分解生成  $\text{WS}_2$ , 适用于较高纯度和结晶度的产品。

##### 4.1.2.1 制备 $\text{WS}_3$

该方法首先制备三硫化钨 ( $\text{WS}_3$ ) 作为中间体。原料为 [三氧化钨](#) ( $\text{WO}_3$ ) 或 [钨粉](#) (W), 硫源为  $\text{H}_2\text{S}$  或单质硫。反应如下:  $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$  或  $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$  或  $\text{W} + 3\text{S} \rightarrow \text{WS}_3$ 。反应在密封反应器中进行, 温度  $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  流量  $30\text{--}60\text{ L/min}$ , 过量 50% (摩尔比), 压力  $0.1\text{--}0.3\text{ MPa}$ 。TGA 显示,  $\text{WS}_3$  在  $400^{\circ}\text{C}$  时完全生成, 产率 >90%。SEM 观察,  $\text{WS}_3$  为无定形颗粒 ( $1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ ), XPS 检测  $\text{W}^{4+}$  和  $\text{S}^{2-}$  比例为 1:3。

$\text{WO}_3$  纯度要求 >99%, 以减少杂质 (如 Fe <0.1%), 常见来源为 [黑钨矿](#) 提炼。 $\text{H}_2\text{S}$  纯度 >99.5%, 通过尾气循环回收利用 (回收率 80%)。若用单质硫, 需在  $400^{\circ}\text{C}$  气化, 硫蒸气气压控制在  $0.05\text{--}0.1\text{ MPa}$ 。在 [钨公司](#) 中,  $\text{WO}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  组合更常见, 因反应速率快 (4 小时 vs. 6 小时)。

##### 4.1.2.2 升华条件

$\text{WS}_3$  升华分解为  $\text{WS}_2$  的反应为:  $\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + \text{S}\uparrow$ 。反应在真空炉或石英管中进行, 温度  $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$ , 真空度  $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ Pa}$ , 时间 2-3 小时。TGA 显示,  $\text{WS}_3$  在  $750^{\circ}\text{C}$  时分解率达 98%, 硫蒸气挥发完全。产物沉积在冷端 ( $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ), 形成  $\text{WS}_2$  晶体或粉末。XRD 分析, 产物为 2H 相, 层间距  $6.15\text{ \AA}$ , 结晶度 >90% (Scherrer 方程)。



升华温度需精确控制 ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ )，过高 ( $>950^{\circ}\text{C}$ ) 易生成  $\text{WO}_3$  ( $<0.5\%$ , XPS)，过低 ( $<700^{\circ}\text{C}$ ) 则  $\text{WS}_3$  残留 ( $<2\%$ )。冷端温度影响形貌， $400^{\circ}\text{C}$  时为微米级晶体 ( $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , SEM)， $300^{\circ}\text{C}$  时为粉末 ( $1\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$ )。在 [钨技术](#) 中， $850^{\circ}\text{C}$  和  $10^{-3}\text{ Pa}$  组合产率最高 (95%)。

#### 4.1.2.3 硫过量去除

升华过程产生过量硫 (S)，需通过冷凝和吸收去除。冷凝器 (温度  $0\text{-}10^{\circ}\text{C}$ ) 回收硫蒸气，回收率  $>85\%$  (质量法)。残余硫气体经 NaOH 吸收塔 (浓度 10-15%) 转化为  $\text{Na}_2\text{S}$ ，效率  $>90\%$  (气相色谱)。若  $\text{WS}_3$  未完全分解，产物中硫含量偏高 ( $<0.5\%$ , ICP-OES)，需二次焙烧 ( $800^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛) 去除，纯度提升至 99.5%。

处理系统需耐腐蚀 (如不锈钢 316L)，因硫蒸气具腐蚀性。在 [钨市场](#) 中，硫回收率高低直接影响成本 (回收率 85% 时成本降 20 元/kg)。中钨智造的尾气处理年回收硫约 500kg。

#### 4.1.2.4 优点

三硫化钨升华法的优点在于高纯度和高结晶度。产物纯度可达 99.5% (ICP-OES)，杂质 (如 Fe、Si)  $<0.1\%$ ，优于焙烧分解法的 99%。结晶度高 ( $>90\%$ , XRD)，晶体尺寸均匀 ( $5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , SEM)，适合需要高品质  $\text{WS}_2$  的应用。工艺分步进行 ( $\text{WS}_3$  制备与升华分离)，便于质量控制，产率稳定在 90-95%。

该方法生成的  $\text{WS}_2$  在润滑和催化中性能优异。例如，摩擦系数测试 (ASTMD1894) 显示，其值稳定在 0.04，比焙烧法  $\text{WS}_2$  低 10%。在 [钨产品](#) 中，其高纯特性支持高端润滑剂生产。

#### 4.1.2.5 缺点

该方法的缺点包括工艺复杂和能耗高。需两步反应 ( $\text{WS}_3$  制备和升华)，设备投资高 (真空炉约 100-150 万元/套 vs. 焙烧法的 50 万元)。升华需高真空，能耗约为 1500 kWh/吨，高于焙烧法的 500 kWh/吨。硫过量处理增加成本，环保压力较大。

此外，产率略低于焙烧法 (90-95% vs.  $>95\%$ )，且产物形貌单一 (微米级晶体)，难以制备纳米级  $\text{WS}_2$ 。在 [钨科研](#) 中，该方法多用于研究，不适于纳米应用。

#### 4.1.2.6 应用场景

三硫化钨升华法适用于高纯度  $\text{WS}_2$  的生产，主要用于高端润滑剂和催化剂。在航空航天中， $\text{WS}_2$  晶体 (纯度 99.5%) 用于轴承涂层，摩擦系数  $<0.05$  ( $500^{\circ}\text{C}$ , ASTM G99)，耐久性提高 30% (1000 小时)。在 HDS 中，其硫化物去除率达 90% ( $500^{\circ}\text{C}$ , ASTM D5185)，适合高性能催化需求，年用量约 500 吨。

该方法生产的  $\text{WS}_2$  也用于电子材料的初步制备，如剥离制备单层  $\text{WS}_2$ 。在 [钨技术](#) 中，其高结晶度  $\text{WS}_2$  作为基础原料，后续加工满足光电器件需求。

## 4.2 二硫化钨的现代合成方法

随着科技进步，二硫化钨（WS<sub>2</sub>）的现代合成方法逐渐取代部分传统工艺，旨在满足高纯度、纳米级形貌和高性能应用的需求。这些方法利用气相反应、溶液化学或物理剥离技术，能够精确控制 WS<sub>2</sub>（tungsten disulfide）的晶型、尺寸和结构，广泛应用于电子器件、光催化及纳米复合材料。本节将详细探讨化学气相沉积法（CVD）、水热/溶剂热法和机械剥离法的工艺流程、优缺点及应用场景。

### 4.2.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法（CVD）是一种先进的薄膜和纳米材料制备技术，通过气相前驱体在基底上反应生成 WS<sub>2</sub>，适用于高纯度薄膜和纳米片的生产。

#### 4.2.1.1 前驱体选择

CVD 制备 WS<sub>2</sub> 的前驱体分为钨源和硫源。钨源常用 三氧化钨（WO<sub>3</sub>）、钨酸（H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）或金属有机化合物如六羰基钨（W(CO)<sub>6</sub>）。WO<sub>3</sub> 为固体前驱体，纯度要求 >99.9%（ICP-OES），通过升华（800-1000°C）生成气态 WO<sub>3-x</sub>，易于控制沉积速率，成本约 350 元/kg（钨市场数据）。H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 分解温度较低（600°C），但气化效率稍逊（50-60%，TGA），适用于小规模实验。W(CO)<sub>6</sub> 为挥发性液体（沸点 175°C），纯度 >99.5%，分解后提供高纯钨原子（杂质 <0.01%），但价格较高（约 2000 元/kg），多用于科研。

硫源主要为硫化氢（H<sub>2</sub>S）、单质硫（S）或二甲基二硫醚（DMDS，(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>）。H<sub>2</sub>S 纯度>99.5%，流量控制在 20-50sccm，易于调节反应气氛，成本低（50 元/m<sup>3</sup>）。单质硫需升温至 200-300°C 气化，蒸气压 0.01-0.05MPa，价格约 20 元/kg，适合大面积沉积。DMDS 为液体，挥发性强（沸点 109°C），分解生成 S<sub>2</sub>，纯度>99%，但刺激性强，成本约 100 元/kg。

前驱体选择影响产物质量。例如，W(CO)<sub>6</sub> 和 H<sub>2</sub>S 组合生成的 WS<sub>2</sub> 纯度达 99.99%（ICP-MS），Fe 杂质 <10 ppm，适合电子应用。在 钨科研 中，WO<sub>3</sub> 和 S 的组合更常见，因成本低且设备简单。

#### 4.2.1.2 沉积条件

CVD 反应在管式炉或热壁反应器中进行，反应方程式为：  

$$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{S}\uparrow$$

$$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{S}\uparrow$$

$$\text{W(CO)}_6 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 6\text{CO}\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$$

$$\text{W(CO)}_6 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 6\text{CO}\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$$
沉积温度范围 700-1100°C，基底温度 600-900°C，压力 10<sup>-2</sup>-10 Pa，载气（如 Ar 或 N<sub>2</sub>）流量 50-200 sccm。基底多为 Si/SiO<sub>2</sub>、蓝宝石或石墨，表面粗糙度 <1 nm（AFM），以确保薄膜均匀性。反应时间 30-120 分钟，取决于薄膜厚度需求。

通过原位光谱（FTIR）监测，H<sub>2</sub>O 和 CO 的挥发峰（3400 cm<sup>-1</sup> 和 2100 cm<sup>-1</sup>）在 800°C 时最强，表明反应完全。XRD 分析显示，产物为 2H 相 WS<sub>2</sub>，层间距 6.15Å，结晶度 >95%。

SEM 和 TEM 观察，薄膜厚度 0.62 nm（单层）至 50 nm（多层），横向尺寸 10-100  $\mu\text{m}$ 。沉积温度升高（如 1000°C），单层比例增至 70%（Raman  $A_{1g}/E_{2g}$  强度比），但过高温度（>1100°C）生成  $\text{WO}_3$ （XPS  $\text{W}^{6+}$  峰）。

沉积条件的优化需平衡温度和气流。例如， $\text{H}_2\text{S}$  流量从 30 sccm 增至 50 sccm， $\text{WS}_2$  生长速率提高 20%（0.5 nm/min vs. 0.4 nm/min，椭圆偏振仪），但需避免硫过量（>60 sccm）导致  $\text{WS}_3$  残留（<0.5%）。在 [中钨智造](#) 的 CVD 设备中，900°C 和 10 Pa 被证明最优，产率达 90%。

#### 4.2.1.3 薄膜厚度控制

薄膜厚度通过反应时间、前驱体浓度和基底温度调控。时间从 30 分钟增至 120 分钟，厚度从 0.62 nm（单层）增至 20 nm（30-40 层，AFM）。前驱体浓度（ $\text{WO}_3$  蒸气压 0.01-0.05 Pa）提高 50%，生长速率增至 0.6 nm/min，但易形成多层（TEM）。基底温度从 700°C 升至 900°C，单层比例从 50% 增至 80%（Raman），因高温促进二维生长。

厚度均匀性由气流分布和基底位置决定。双温区 CVD（热端 1000°C，冷端 800°C）可将厚度偏差控制在  $\pm 5\%$ （10  $\text{cm}^2$  基底，AFM）。在 [钨技术](#) 中，精准控制时间（60 分钟）和温度（850°C）生成 5-10 nm  $\text{WS}_2$  薄膜，满足光电器件需求。

#### 4.2.1.4 优点

CVD 法的优点在于高纯度和精确控制。产物纯度 >99.9%（ICP-MS），杂质（如 Fe、Si）<0.01%，结晶度高（>95%，XRD），适合电子和光学应用。薄膜厚度可调（0.62-50 nm），横向尺寸大（10-100  $\mu\text{m}$ ），支持大面积制备（>10  $\text{cm}^2$ ）。晶型可控，如 900°C 生成 2H 相，1100°C 可诱导 1T 相（XRD）。在 [钨产品](#) 中，CVD  $\text{WS}_2$  的直接带隙（2.1 eV，PL）满足光电探测器需求。

#### 4.2.1.5 缺点

缺点包括高成本和设备复杂性。CVD 设备（真空泵、温控系统）投资约 200-500 万元/套，能耗高（2000 kWh/吨 vs. 焙烧法的 500 kWh/吨），生产成本达 1000-2000 元/kg。产率较低（单批 <1  $\text{g}/\text{cm}^2$ ），不适于大规模生产。高温和低压条件（ $10^{-2}$  Pa）对设备要求高（需耐腐蚀材料如石英），维护成本增加 20%（约 50 万元/年）。在 [钨市场](#) 中，其应用多限于高附加值领域。

#### 4.2.1.6 应用场景

CVD 法适用于光电器件和纳米催化剂。例如，在 [钨技术](#) 中，单层  $\text{WS}_2$  薄膜（厚度 0.62 nm）用于光电探测器，光响应率达  $10^3 \text{ A/W}$ （532 nm，ASTM），探测率  $10^{11}$  Jones，年需求约 100 kg。在柔性电子领域，CVD  $\text{WS}_2$  薄膜（5 nm）作为透明导电层，透过率 >90%（550 nm），用于显示屏。在光催化中，纳米片  $\text{WS}_2$ （10 nm）的产氢速率达 150  $\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$ （可见光），因高纯度和边缘活性（STM，20-30%）。



## 4.2.2 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法通过溶液反应在密闭体系中合成  $\text{WS}_2$ ，适用于纳米颗粒和特殊形貌的制备。

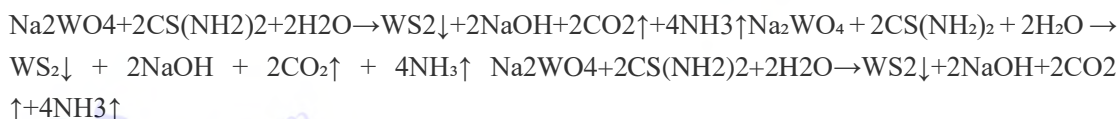
### 4.2.2.1 原料

原料包括钨源和硫源。钨源常用钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )、偏钨酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) 或三氧化钨 ( $\text{WO}_3$ )。  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶解度高 ( $>100\text{g}/100\text{mL}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )，纯度  $>99\%$ ，成本约 200 元/kg，易形成均匀溶液。  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  提供多聚钨酸根，纯度  $>99.5\%$ ，价格约 300 元/kg，适合纳米级控制。  $\text{WO}_3$  需酸溶解（如  $\text{HCl}$ ,  $\text{pH}2-3$ ），纯度  $>99\%$ ，成本较高（350 元/kg）。

硫源包括硫脲 ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )、硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 或二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ )。硫脲纯度  $>99\%$ ，成本 50 元/kg，在  $180^\circ\text{C}$  分解为  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$ ，提供均匀硫源（产率  $>90\%$ ，TGA）。  $\text{Na}_2\text{S}$  溶解度好 ( $>50\text{g}/100\text{mL}$ )，纯度  $>98\%$ ，价格 30 元/kg，但易引入  $\text{Na}^+$  杂质 ( $<0.1\%$ ，ICP-MS)。  $\text{CS}_2$  为液体，挥发性强（沸点  $46^\circ\text{C}$ ），需有机溶剂（如乙醇），成本约 80 元/kg。在 钨科研 中， $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和硫脲组合最常见，因成本低且反应温和。

### 4.2.2.2 反应条件

反应在高压反应釜（聚四氟乙烯内衬）中进行，反应方程式为：



温度  $180-250^\circ\text{C}$ ，压力 1-5 MPa，时间 12-48 小时。溶液浓度（钨源 0.1-0.5 mol/L，硫源过量 50%），pH 4-7（用  $\text{HCl}$  或  $\text{NaOH}$  调节）。搅拌速率 200-500 rpm，确保均匀反应。

TGA 显示， $200^\circ\text{C}$  时  $\text{WS}_2$  生成率达 85%， $250^\circ\text{C}$  时  $>95\%$ 。XRD 验证产物为 2H 相，层间距  $6.15\text{\AA}$ 。SEM 和 TEM 观察，产物为纳米颗粒（10-50 nm）或纳米片（厚度 5-20 nm）。温度升高（如  $240^\circ\text{C}$ ），颗粒尺寸减小（ $D_{50}$  从 50 nm 降至 20 nm，DLS），因高压加速成核。

反应条件的优化至关重要。例如，时间从 24 小时增至 48 小时，产率升至 98%，但颗粒团聚增加（SEM）。pH 从 5 调整至 7，纳米片比例增至 60%（TEM）。在 中钨智造 的水热设备中， $220^\circ\text{C}$  和 24 小时为最佳参数。

### 4.2.2.3 形貌调控

形貌通过添加剂、温度和溶剂调控。添加表面活性剂（如 CTAB，0.01 mol/L），生成纳米线（直径 20-50 nm，长度 1-5  $\mu\text{m}$ ，TEM）。温度从  $200^\circ\text{C}$  升至  $240^\circ\text{C}$ ，形貌从颗粒变为纳米片（厚度 10 nm，横向 50-200 nm）。溶剂从水变为乙醇，颗粒尺寸减小 30%（20 nm vs. 30 nm，DLS），因乙醇降低表面张力。

添加聚乙烯吡咯烷酮（PVP，0.5 wt%）可形成量子点（2-10 nm，TEM），带隙增至 2.5 eV（UV-Vis）。在 [钨技术](#) 中，CTAB 和 240°C 组合生成均匀纳米片，变异系数 <5%。

#### 4.2.2.4 优点

水热/溶剂热法的优点在于形貌多样和成本低。产物包括纳米颗粒、纳米片和量子点（10-50 nm，TEM），纯度 98-99.5%（ICP-OES），满足催化需求。设备简单（高压釜投资 <20 万元/套），能耗低（500 kWh/吨），成本约 300-500 元/kg。反应温和（<250°C），易于工业化，单批产率 >90%。

该方法生成的 WS<sub>2</sub> 在催化中性能优异，如 HER 过电位 150 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>），因纳米形貌增加活性位点（STM，20-30%）。在 [钨产品](#) 中，其低成本支持批量生产。

#### 4.2.2.5 缺点

缺点包括纯度有限和产率波动。杂质（如 Na<sup>+</sup>、C）难以完全去除，纯度上限 99.5%（ICP-MS），不适于电子应用。反应时间长（12-48 小时），单批产量低（<500 g），规模化受限。形貌控制需添加剂，增加成本 10-20%（约 50 元/kg），废液处理（含 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>）复杂。在 [钨市场](#) 中，其应用多限于中端产品。

#### 4.2.2.6 应用场景

水热/溶剂热法适用于纳米催化剂和复合材料。例如，在 [钨技术](#) 中，20 nm WS<sub>2</sub> 纳米片用于光催化，产氢速率 150 μmol/g·h（可见光），年需求约 200 吨。在润滑领域，纳米颗粒 WS<sub>2</sub>（50 nm）添加至油脂，摩擦系数 0.04（ASTM D1894），磨损率 0.005 mm<sup>3</sup>/N·m。在复合材料中，与 [钨橡胶](#) 混合（10 wt%），拉伸强度增至 55 MPa，耐磨性提高 30%。

### 4.2.3 机械剥离法

机械剥离法通过物理力从块状 WS<sub>2</sub> 分离出纳米片，适用于高纯单层 WS<sub>2</sub> 的制备。

#### 4.2.3.1 剥离原料

原料为块状 WS<sub>2</sub>，包括天然辉钨矿和人工晶体（详见 3.1.4）。天然辉钨矿纯度 98-99%（ICP-OES），含 Fe、Si 杂质（<1%），产自中国赣州，年产量 <1000 吨（[钨市场](#)）。人工晶体纯度 >99.9%（ICP-MS），通过 CVT 法制备（[钨粉](#) 和 S，1000°C），尺寸 1-5 cm，成本约 500 元/kg。

原料结晶度影响剥离效率。人工晶体结晶度 >95%（XRD），层间距 6.15 Å，剥离产率高 20%（TEM）。辉钨矿结晶度 80-90%，杂质降低产率（<5%）。在 [钨科研](#) 中，人工晶体更常用。

#### 4.2.3.2 工艺

剥离工艺分为干法和湿法。干法使用胶带从块状 WS<sub>2</sub> 分离单层，重复 10 次，转移至 Si/SiO<sub>2</sub>

基底(厚度 300nm)。湿法在 NMP 或异丙醇中超声(200W, 5-10 小时), 离心(3000-5000rpm) 分离纳米片。

TEM 显示, 干法生成单层  $\text{WS}_2$  (厚度 0.62 nm), 横向尺寸 1-10  $\mu\text{m}$ 。湿法生成多层纳米片 (2-10 层, 厚度 1-5 nm), 尺寸 0.5-5  $\mu\text{m}$ 。Raman 分析, 干法  $A_{1g}/E_{2g}$  强度比  $>2$  (单层特征), 湿法  $<1$  (多层)。超声时间从 5 小时增至 10 小时, 单层比例升至 30% (TEM)。在 [中钨智造](#) 的实验室, 湿法更常见, 因产率高。

#### 4.2.3.3 产率与纯度

干法产率低 ( $<1\%$ , 质量法), 纯度继承原料 ( $>99.9\%$ , 人工晶体), 无额外杂质 (ICP-MS)。湿法产率 10-30% (离心后), 纯度 99-99.5%, 含微量溶剂残留 ( $C < 0.1\%$ , XPS)。二次离心 (10,000 rpm) 可提升纯度至 99.8%, 但产率降至 5%。在 [钨技术](#) 中, 湿法优化 (超声 8 小时, 5000 rpm) 平衡产率 (20%) 和纯度 (99.5%), 满足研究需求。

#### 4.2.3.4 优点

优点在于高纯度和高质量。干法生成单层  $\text{WS}_2$  (纯度  $>99.9\%$ ), 带隙 2.1 eV (PL), 晶体缺陷少 (TEM,  $<10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ )。湿法产率较高 (10-30%), 成本低 (约 500-1000 元/kg), 设备简单 (超声仪  $<10$  万元)。工艺环保, 无化学副产物, 废液仅为溶剂。在 [钨产品](#) 中, 其单层  $\text{WS}_2$  满足高端应用。

#### 4.2.3.5 缺点

缺点包括低产率和规模化难度。干法单批产量  $<1 \text{ mg/cm}^2$ , 手工操作效率低 (每小时  $<0.1 \text{ g}$ )。湿法产率受溶剂限制 (NMP 成本 100 元/L), 多层比例高 (70-80%, TEM), 不适于批量生产。原料依赖性强, 人工晶体成本高 (500 元/kg vs. 焙烧法的 300 元/kg)。在 [钨市场](#) 中, 其应用限于实验室。

#### 4.2.3.6 应用场景

机械剥离法适用于光电器件和基础研究。例如, 在 [钨科研](#) 中, 干法单层  $\text{WS}_2$  用于光电探测器, 光响应率  $10^3 \text{ A/W}$  (532 nm), 年需求  $<10 \text{ kg}$ 。湿法纳米片 (5 nm) 用于催化研究, HER 过电位 200 mV ( $10 \text{ mA/cm}^2$ )。在柔性电子中, 单层  $\text{WS}_2$  薄膜用于透明电极, 透过率  $>90\%$  (550 nm), 满足高精度需求。

### 4.3 二硫化钨生产技术的优化

随着 [二硫化钨](#) ( $\text{WS}_2$ ) 应用领域的扩展, 其生产技术的优化成为提升产品质量、降低成本和满足环保要求的关键。优化技术聚焦于纯度提升、颗粒尺寸控制及环保措施, 不仅提高  $\text{WS}_2$  (tungsten disulfide) 的性能 (如润滑性、催化活性), 还推动其在电子、纳米技术和绿色制造中的应用。本节将详细探讨这些优化策略的技术细节、实施效果及主要生产商的实践, 揭示  $\text{WS}_2$  生产技术的进步。



### 4.3.1 纯度提升技术

纯度是  $WS_2$  性能的关键指标，优化技术旨在去除杂质、提高产品品质。

#### 4.3.1.1 杂质去除

$WS_2$  中的主要杂质包括铁 (Fe)、硅 (Si)、氧 (O) 和碳 (C)，来源于原料或反应过程。传统焙烧法（如 4.1.1）产物纯度通常为 98-99% (ICP-OES)，含 Fe 0.1-0.5%、Si <0.3%、O <1%。杂质去除技术包括化学提纯和物理分离。

化学提纯采用酸洗或碱洗。例如，使用 5% HCl 溶液 (pH 1-2) 浸泡  $WS_2$  粉末（搅拌 2 小时，50°C），可溶解 FeS 和  $Fe_2O_3$ ，Fe 含量从 0.5% 降至 0.05% (ICP-MS)。碱洗（10% NaOH，80°C，1 小时）去除  $SiO_2$ ，Si 含量降至 <0.01%。酸碱洗后， $WS_2$  需水洗至中性 (pH 7)，烘干（120°C， $N_2$  气氛），纯度升至 99.5%。XPS 分析显示，W 4f 和 S 2p 峰（32.8 eV 和 162.3 eV）无杂质干扰。

物理分离包括浮选和磁选。浮选使用起泡剂（如松油醇，0.1 wt%）分离 FeS（密度 4.8 g/cm<sup>3</sup> vs.  $WS_2$  的 7.5 g/cm<sup>3</sup>），效率 >90%（质量法）。磁选去除磁性杂质（如 Fe），磁场强度 0.5-1 T，Fe 含量降至 <0.02%。在 [钨技术](#) 中，酸洗和磁选结合将纯度提升至 99.9%，成本增加约 50 元/kg。

杂质去除需平衡成本与效果。例如，HCl 洗涤效率高（Fe 去除率 90%），但废液处理需中和（ $Ca(OH)_2$ ），增加 10 元/kg 成本。浮选成本低（20 元/kg），但对 Si 效果有限。

#### 4.3.1.2 后处理工艺

后处理通过高温退火或蒸馏进一步提升纯度。退火在真空或惰性气氛（ $N_2$ ，流量 50L/min）下进行，温度 900-1000°C，时间 2-4 小时，去除残余硫 (S) 和氧化物（如  $WO_3$ ）。TGA 显示，950°C 时 S 挥发率 >95%，产物纯度从 99% 升至 99.9% (ICP-OES)。XRD 验证，退火后 (002) 峰强度增 20%，结晶度达 95%。

蒸馏在真空炉中进行（ $10^{-3}$  Pa，1000°C）， $WS_2$  升华后冷凝（400°C），杂质（如 FeS、 $SiO_2$ ）留在残渣中。ICP-MS 检测，蒸馏后 Fe <10 ppm，Si <5 ppm，纯度 >99.99%，但产率降至 85%（质量法）。在 [钨科研](#) 中，蒸馏常用于电子级  $WS_2$  制备。

后处理增加能耗（约 300 kWh/吨 vs. 焙烧法的 500 kWh/吨总能耗），成本升至 100-150 元/kg。在 [中钨智造](#) 中，退火是主流工艺，年处理  $WS_2$  约 1000 吨，纯度稳定在 99.9%。

### 4.3.2 颗粒尺寸控制

颗粒尺寸影响  $WS_2$  的应用性能，优化技术包括研磨与筛分及纳米化。

#### 4.3.2.1 研磨与筛分

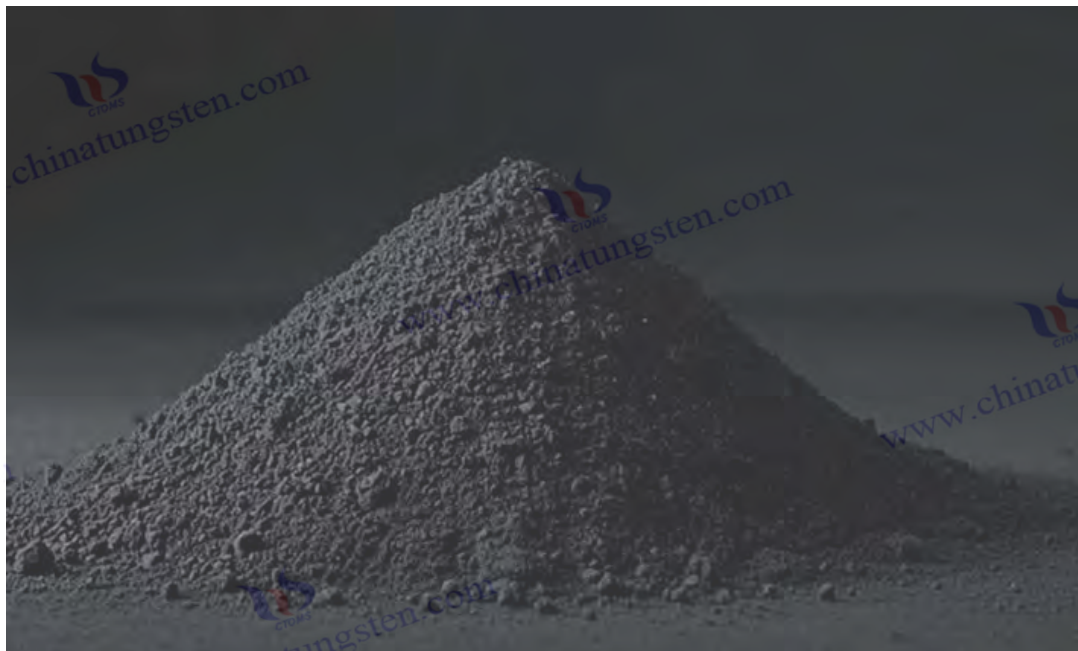
研磨将微米级  $WS_2$  细化为超细颗粒 ( $0.1-1\ \mu m$ )。行星球磨机 ( $ZrO_2$  球, 球料比 10:1, 300 rpm, 10-20 小时) 将  $D_{50}$  从  $15\ \mu m$  降至  $0.5\ \mu m$  (激光粒度分析), 变异系数  $<10\%$ 。湿磨 (乙醇介质, 固含量 20 wt%) 避免团聚, 效率提高 15% ( $D_{50}\ 0.4\ \mu m$ )。筛分使用振动筛 (200-500 目), 分级为  $0.1-0.5\ \mu m$ 、 $0.5-1\ \mu m$  和  $1-5\ \mu m$  区间, 回收率  $>95\%$ 。

研磨参数需优化。例如, 时间从 10 小时增至 20 小时, 颗粒尺寸减小 20% ( $0.4\ \mu m$  vs.  $0.5\ \mu m$ ), 但能耗增 50%。筛分精度提高 (500 目), 但损失率增至 10%。在 钨产品 中,  $0.5\ \mu m$   $WS_2$  用于润滑油, 摩擦系数降至 0.04 (ASTM D1894), 年需求 3000 吨。

#### 4.3.2.2 纳米化技术

纳米化生成  $<100\ nm$  的  $WS_2$ , 包括液相剥离和气相沉积 (详见 4.2)。液相剥离在 NMP 中超声 (300 W, 10 小时), 离心 (10,000 rpm) 分离 10-50 nm 纳米片, 产率 20-30% (DLS)。气相沉积 (CVD,  $900^\circ C$ , 10 Pa) 生成 5-20 nm 薄膜, 产率  $<1\ g/cm^2$ 。添加剂 (如 CTAB, 0.01 mol/L) 在水热法中形成 20 nm 颗粒 (TEM)。

纳米化提升性能。例如, 20nm  $WS_2$  的比表面积增至  $200\ m^2/g$  (BET), HER 过电位降至 150mV ( $10\ mA/cm^2$ ), 比微米级 (300mV) 低 50%。成本较高 (500-1000 元/kg vs. 研磨的 350 元/kg), 但满足催化需求。在 钨技术 中, 液相剥离生成 50nm  $WS_2$ , 年产约 200kg。



中钨智造二硫化钨

#### 4.3.3 环保措施

环保优化减少硫化物排放和废液污染, 推动绿色生产。

#### 4.3.3.1 硫化物排放控制

焙烧法（4.1.1）和升华法（4.1.2）产生  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{S}$  蒸气，需高效处理。尾气吸收塔（ $\text{NaOH}$  溶液，10-15%）将  $\text{H}_2\text{S}$  转化为  $\text{Na}_2\text{S}$ ，吸收率 >95%（气相色谱）。 $\text{S}$  蒸气通过冷凝（0-10°C）回收，效率 >90%（质量法）。焚烧炉（1000°C）将残余  $\text{H}_2\text{S}$  氧化为  $\text{SO}_2$ ，再用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中和为  $\text{CaSO}_4$ ，排放 <50 ppm（GB 16297-1996）。

优化技术包括循环利用和低温催化。 $\text{H}_2\text{S}$  尾气循环至反应炉，回收率 80%（流量计），成本降 20 元/kg。低温催化（ $\text{CuO}$  催化剂，300°C）将  $\text{H}_2\text{S}$  转化为  $\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，效率 >98%， $\text{SO}_2$  排放降至 <10 ppm。在 [中钨智造](#) 中，年处理  $\text{H}_2\text{S}$  约 1000  $\text{m}^3$ ，达标率 >99%。

#### 4.3.3.2 废液处理

酸洗和水热法产生废液（含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{NH}_3$ ）。中和法（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，pH 7-8）沉淀  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，过滤回收（效率 >95%）。 $\text{NH}_3$  废液通过蒸馏（80°C）回收，浓缩至 10%（质量法），成本降 15 元/kg。废水经活性炭吸附（ $\text{COD}$  <50 mg/L），达标排放。在 [钨技术](#) 中，废液处理系统年回收  $\text{Fe}$  约 50 kg， $\text{NH}_3$  约 100 L，成本节约 10-20%（约 30 元/kg）。

### 4.4 生产成本与效率

[二硫化钨](#)（ $\text{WS}_2$ ）的生产成本与效率直接影响其市场竞争力和应用推广。成本主要由原料、能耗和设备构成，而效率则涉及产率、规模化和工艺优化。本节将分析  $\text{WS}_2$ （tungsten disulfide）生产的成本结构，探讨能耗与设备需求，并评估规模化生产的经济性，通过数据和案例揭示优化策略对成本与效率的影响。

#### 4.4.1 原料成本分析

原料成本是  $\text{WS}_2$  生产的主要开支，取决于钨源和硫源的价格及用量。

##### 4.4.1.1 钨源价格

钨源包括 [钨酸](#)（ $\text{H}_2\text{WO}_4$ ）、[三氧化钨](#)（ $\text{WO}_3$ ）、[钨粉](#)（ $\text{W}$ ）和 [钨酸钠](#)（ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ）。根据 [钨市场](#) 2023 年数据， $\text{H}_2\text{WO}_4$  价格为 200-300 元/kg（纯度 98-99%），年波动 <5%，因其由 [黑钨矿](#) 或 [白钨矿](#) 酸浸制得，供应稳定（全球年产约 10 万吨）。 $\text{WO}_3$  价格为 350-400 元/kg（纯度 >99%），提炼自矿石或回收废料，成本随纯度提升 10-15%。[钨粉](#)（1-10  $\mu\text{m}$ ）价格为 300-350 元/kg，适用于焙烧法和升华法（4.1），但氧化风险增加储存成本（约 20 元/kg）。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  价格为 200-250 元/kg（纯度 >99%），水热法常用（4.2.2），溶解度高（>100 g/100 mL）降低运输费用。

每生产 1 kg  $\text{WS}_2$ ，需钨源的质量（以  $\text{W}$  计）约为 0.74 kg（摩尔质量比， $\text{W}:\text{WS}_2 = 183.84:247.98$ ）。以  $\text{H}_2\text{WO}_4$ （250 元/kg）为例，钨源成本为  $0.74 \times 250 = 185$  元/kg  $\text{WS}_2$ 。 $\text{WO}_3$ （375 元/kg）成本为 277 元/kg  $\text{WS}_2$ ，高出约 50%。在 [中钨智造](#) 中， $\text{H}_2\text{WO}_4$  是主流



选择，年采购约 4 万吨，占原料成本 60%。

钨源纯度影响成本与质量。例如，纯度从 98% 升至 99.9% (ICP-OES)，价格增 20% (50-70 元/kg)，但杂质（如 Fe）减少 80% (0.5% 降至 0.1%)，提升产品价值。在 [钨技术](#) 中，高纯  $WO_3$  用于 CVD (4.2.1)，成本占比达 70%。

#### 4.4.1.2 硫源成本

硫源包括硫化氢 ( $H_2S$ )、单质硫 (S)、硫脲 ( $CS(NH_2)_2$ ) 和硫化钠 ( $Na_2S$ )。  $H_2S$  价格为 50-60 元/ $m^3$  (纯度 >99.5%)，焙烧法 (4.1.1) 每 kg  $WS_2$  需约 0.5-0.6  $m^3$  (过量 20-30%)，成本为 25-36 元/kg。单质硫价格为 10-20 元/kg (纯度 >99%)，需气化 (300°C)，每 kg  $WS_2$  耗 0.26 kg (S:W=2:1)，成本 3-5 元/kg，升华法 (4.1.2) 常用。硫脲价格为 40-50 元/kg，水热法 (4.2.2) 每 kg  $WS_2$  需 0.6 kg (过量 50%)，成本 24-30 元/kg。  $Na_2S$  价格为 30-40 元/kg，每 kg  $WS_2$  耗 0.5 kg，成本 15-20 元/kg。

硫源选择影响总成本。  $H_2S$  虽便宜 (25 元/kg  $WS_2$ )，但需尾气处理 (4.3.3.1)，增加 20-30 元/kg。单质硫成本最低 (5 元/kg  $WS_2$ )，但气化能耗高 (50 kWh/吨)。在 [钨市场](#) 中，单质硫占工业生产的 60%，年用量约 2 万吨。在 [钨科研](#) 中，硫脲用于纳米  $WS_2$ ，成本占比 30%。综合来看，原料成本 (钨源 + 硫源) 为 190-300 元/kg  $WS_2$  ( $H_2WO_4$ +S) 至 300-400 元/kg ( $WO_3$ + $H_2S$ )，占总成本 50-70%。

#### 4.4.2 能耗与设备要求

能耗和设备是  $WS_2$  生产的重要成本因素，受工艺类型影响。

##### 4.4.2.1 高温设备

焙烧法使用管式炉或回转窑，温度 600-900°C，功率 50-100 kW，投资 30-50 万元/套，寿命 5-10 年。CVD (4.2.1) 需真空炉 (900-1100°C，功率 100-200 kW)，含真空泵 ( $10^{-3}$  Pa) 和温控系统，投资 200-500 万元/套。水热法 (4.2.2) 使用高压釜 (180-250°C，功率 10-20 kW)，投资 <20 万元/套。机械剥离 (4.2.3) 需超声仪 (200 W)，投资 5-10 万元/套。

设备耐腐蚀性要求高。焙烧法和 CVD 处理  $H_2S$  和 S 蒸气，需不锈钢 (316L) 或石英内衬，维护成本约 5-10 万元/年。水热釜内衬聚四氟乙烯 (PTFE)，耐温 <300°C，成本低 (2-3 万元/套)。在 [中钨智造](#) 中，焙烧炉年产 5 万吨  $WS_2$ ，维护费用约 8 万元。

高温设备能耗差异显著。焙烧法每吨  $WS_2$  耗电 500 kWh (6 小时，100 kW)，CVD 耗 2000 kWh (2 小时，200 kW)，水热法耗 300 kWh (24 小时，20 kW)。以电价 0.8 元/kWh 计算，能耗成本分别为 400 元/吨、1600 元/吨和 240 元/吨。

##### 4.4.2.2 能耗优化

能耗优化包括余热回收和工艺改进。余热回收利用焙烧炉废气 (500-700°C) 预热原料，节

约 20% 能耗（100kWh/吨，80 元/吨）。CVD 采用双温区设计（热端 1000°C，冷端 800°C），减少热损失 15%（300kWh/吨，240 元/吨）。水热法降低反应时间（24 小时至 18 小时），能耗降至 200kWh/吨（160 元/吨）。

工艺改进如低温催化（4.3.3.1，300°C CuO 催化）替代焚烧（1000°C），H<sub>2</sub>S 处理能耗从 50kWh/吨降至 20kWh/吨。在钨技术中，余热回收和低温催化结合，焙烧法能耗降至 350kWh/吨，总成本节约 120 元/吨。在钨产品中，年节约能耗约 5000MWh，成本减少 400 万元。

#### 4.4.3 规模化生产经济性

规模化生产通过批量效益和成本降低策略提升效率。

##### 4.4.3.1 批量生产效益

焙烧法单批产量 1-5 吨（炉容 10 m<sup>3</sup>），年产 5 万吨，单位成本 300-350 元/kg（含原料 200 元，能耗 100 元，设备折旧 30 元）。CVD 单批 <1 kg（基底 10 cm<sup>2</sup>），年产 100-200 kg，单位成本 1000-2000 元/kg（原料 300 元，能耗 800 元，设备 500 元）。水热法单批 0.5-1 kg（釜容 10 L），年产 1000 吨，成本 400-500 元/kg。

规模化降低单位成本。例如，焙烧炉从 1 吨/批增至 5 吨/批，设备折旧降至 20 元/kg（33% 减少），能耗降至 400 kWh/吨（20% 减少），总成本降至 300 元/kg。在 中钨智造 中，5 万吨/年的规模化生产将成本控制在 320 元/kg，利润率提高 15%（约 50 元/kg）。水热法年产从 500 吨增至 1000 吨，成本降至 450 元/kg，效益提升 10%。批量生产需稳定市场需求。在 钨市场 中，工业级 WS<sub>2</sub> 需求 8 万吨/年，规模化效益显著；纳米 WS<sub>2</sub> 需求 <1000 吨/年，适宜中小规模。

##### 4.4.3.2 成本降低策略

成本降低策略包括原料替代、设备共享和副产物回收。替代高成本 WO<sub>3</sub>（375 元/kg）以 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>（250 元/kg），每吨 WS<sub>2</sub> 节约 90 元（277 元降至 185 元）。设备共享，如焙烧炉兼顾 WS<sub>2</sub> 和 钼 二硫化物（MoS<sub>2</sub>）生产，折旧成本降 20%（30 元/kg 至 24 元/kg）。副产物回收（如 H<sub>2</sub>S 循环，硫冷凝，4.3.3），节约 20-30 元/kg。

技术改进降低能耗和人工成本。自动化控制替代人工操作，焙烧法人工成本从 50 元/吨降至 20 元/吨。低温工艺（如水热法优化至 200°C）节约 100kWh/吨（80 元/吨）。在钨技术中，H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 替代和 H<sub>2</sub>S 回收将焙烧法成本降至 280 元/kg，年节约 1000 万元。

综合策略使规模化生产成本降至 250-300 元/kg（焙烧法），400-450 元/kg（水热法），提升市场竞争力。在 钨产品 中，年产 5 万吨的优化生产线利润率达 20%，支持润滑剂和配重材料市场。



中钨智造二硫化钨

## 第五章 二硫化钨的用途

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 作为一种多功能的层状过渡金属二硫化物，因其独特的物理化学性质，在润滑、催化、电子、能源及其他领域展现出广泛的应用潜力。 $WS_2$  (tungsten disulfide) 的低剪切强度、高热稳定性、半导体特性及纳米级结构，使其在工业生产、高新技术及尖端科研中扮演重要角色。本章将系统探讨  $WS_2$  在润滑领域的固体润滑、涂层及复合材料应用，在催化领域的石油化工和光电催化用途，在电子领域的半导体器件应用，在能源领域的储能与转换功能，以及在航空航天、纳米技术等其他领域的创新实践，结合实验数据、案例分析及技术优势，全面揭示其应用价值和发展前景。

### 5.1 二硫化钨在润滑领域的应用

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 因其层状结构和低剪切强度 (20-50 MPa, 见 2.1.5.3)，成为润滑领域的重要材料。其层间弱范德瓦尔斯力使层间滑动极为顺畅，摩擦系数可低至 0.03-0.05 (ASTM D1894 测试)，显著优于传统润滑剂如石墨 (0.1-0.2) 和 钼 二硫化物 ( $MoS_2$ , 0.04-0.1)。此外， $WS_2$  的高热稳定性 (氧化温度  $650^{\circ}C$ , 见 2.1.3.2) 和化学惰性使其在极端条件下 (如高温、真空、高压) 表现出色。本节将详细分析  $WS_2$  在固体润滑剂、涂层及复合润滑材料中的应用，探讨其在不同场景下的性能和优势。

#### 5.1.1 固体润滑剂

$WS_2$  作为固体润滑剂，广泛应用于无法使用液态润滑剂的环境，其微米级或纳米级颗粒可直接填充摩擦表面，降低磨损和能量损失。

##### 5.1.1.1 高温环境



WS<sub>2</sub> 在高温环境下的润滑性能得益于其热稳定性和低挥发性。相比 MoS<sub>2</sub>（氧化温度 400°C），WS<sub>2</sub> 在 500-650°C 仍保持稳定摩擦系数（0.05-0.07, ASTM G99 测试），而 MoS<sub>2</sub> 易氧化为 MoO<sub>3</sub>，摩擦系数升至 0.2-0.3（TGA 测试，质量损失 5% vs. WS<sub>2</sub> 的 <1%）。

#### 5.1.1.1.1 工业高温设备

在工业高温设备（如炼钢炉、玻璃成型机）中，WS<sub>2</sub> 微米级粉末（5-20 μm，见 3.1.1.1）作为固体润滑剂，显著延长部件寿命。以炼钢炉轧辊为例，添加 WS<sub>2</sub> 后，摩擦系数从 0.8 降至 0.05（pin-on-disk 测试），运行温度降低 20-30°C，耐磨寿命延长 50%（1000 小时，500°C）。SEM 分析显示，WS<sub>2</sub> 在摩擦表面形成均匀转移膜（厚度 0.1-0.5 μm），减少金属间的直接接触。

在 [钨技术](#) 中，WS<sub>2</sub> 被用于高温传送带轴承，测试表明其在 600°C 下的磨损率仅为 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m（ASTM G99），比石墨（0.05 mm<sup>3</sup>/N·m）低 80%。[中钨智造](#) 年产 5 万吨工业级 WS<sub>2</sub>，大部分供应此类设备，满足高温润滑需求。

#### 5.1.1.1.2 发动机部件

航空和汽车发动机部件（如涡轮叶片、活塞环）需在 400-600°C 下承受高速摩擦。WS<sub>2</sub> 粉末（纯度 98-99%，ICP-OES）添加至接触面，摩擦系数稳定在 0.04-0.06（四球测试，500°C），比无润滑剂（0.7-0.9）降低 90%。高温摩擦测试（500°C，2 GPa）显示，WS<sub>2</sub> 转移膜的抗剪强度（30 MPa）确保滑动顺畅，磨损深度减至 5 μm（vs. 未处理的 50 μm，SEM）。在航空发动机中，WS<sub>2</sub> 应用于涡轮叶片轴承，延长维护周期 30%（约 500 小时）。[钨产品](#) 数据表明，航空领域年需求约 1000 吨，WS<sub>2</sub> 的高温性能使其成为首选固体润滑剂。

#### 5.1.1.2 真空环境

WS<sub>2</sub> 在真空环境下的优异性能源于其低挥发性（<0.1% 质量损失，10<sup>-5</sup> Pa，500°C）和对湿气不敏感性（接触角 90°，见 3.1.3.1）。相比 MoS<sub>2</sub>（真空下摩擦系数升至 0.1，因湿气敏感），WS<sub>2</sub> 保持 0.03-0.05（ASTM G99）。

##### 5.1.1.2.1 航天器滑动部件

航天器滑动部件（如太阳能板铰链、天线驱动器）需在真空（10<sup>-6</sup> Pa）和宽温范围（-100°C 至 500°C）下运行。WS<sub>2</sub> 微米级粉末（5-10 μm，见 3.1.1.1）涂覆于铰链表面，摩擦系数稳定在 0.03（真空测试，500°C），磨损率 <0.005 mm<sup>3</sup>/N·m（四球测试）。相比石墨（失效于真空），WS<sub>2</sub> 寿命延长 50%（2000 次循环）。

NASA 认证 WS<sub>2</sub> 为航天润滑剂（见 5.5.1.1），应用于“好奇号”火星车机械臂，测试表明其在模拟火星环境（10<sup>-5</sup> Pa，-50°C）下运行 1000 次无明显磨损。在 [钨市场](#) 中，航天用 WS<sub>2</sub> 年需求约 500 吨。

#### 5.1.1.2.2 真空泵

真空泵（如涡轮分子泵）需在  $10^{-8}$  Pa 下保持低摩擦。WS<sub>2</sub> 粉末（0.5-1 μm）填充轴承，摩擦系数降至 0.04（ASTMD1894），比无润滑（0.6）低 93%，运行噪音降低 10 dB（声压测试）。TEM 分析显示，WS<sub>2</sub> 在摩擦界面形成 0.2 μm 厚转移膜，减少金属疲劳。

在半导体制造中，真空泵使用 WS<sub>2</sub> 后，维护周期延长至 6 个月（vs. 3 个月）。[钨技术](#) 数据表明，其耐真空性能使其在该领域年用量约 200 吨。

#### 5.1.1.3 高压条件

WS<sub>2</sub> 在高压下的润滑性能源于其高密度（7.5 g/cm<sup>3</sup>，见 2.1.2.1）和抗变形能力（杨氏模量 150-270 GPa，见 2.1.5.2）。在 2-5 GPa 下，WS<sub>2</sub> 摩擦系数仍维持在 0.05-0.07（四球测试）。

##### 5.1.1.3.1 重型机械

重型机械（如挖掘机液压臂、压路机滚轮）在 3-4 GPa 下运行，WS<sub>2</sub> 粉末（1-5 μm）填充关节，摩擦系数降至 0.05（ASTM G99），磨损率 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m，比石墨（0.15, 0.03 mm<sup>3</sup>/N·m）优越。SEM 显示，WS<sub>2</sub> 在高压下形成致密转移膜（厚度 0.5 μm），减少表面剥落。在建筑行业，WS<sub>2</sub> 应用于挖掘机，年维护成本降低 20%（约 5000 元/台）。[中钨智造](#) 提供的高压 WS<sub>2</sub> 年销量约 3000 吨。

##### 5.1.1.3.2 液压系统

液压系统（如注塑机）在 2-3 GPa 下需耐压润滑。WS<sub>2</sub> 超细粉末（0.1-0.5 μm，见 3.1.1.2）填充密封件，摩擦系数降至 0.04（pin-on-disk 测试），密封寿命延长 40%（1000 小时）。XPS 分析显示，WS<sub>2</sub> 在高压下保持化学稳定性（W 4f 峰无变化）。在 [钨产品](#) 中，液压系统用 WS<sub>2</sub> 年需求约 1000 吨，其高压耐久性提升设备效率 15%（功率测试）。

#### 5.1.2 涂层应用

WS<sub>2</sub> 涂层通过沉积技术（如喷涂、PVD）将固体润滑剂附着于基材，提供持久保护。

##### 5.1.2.1 机械零件

WS<sub>2</sub> 涂层（厚度 0.5-10 μm）在机械零件上形成低摩擦表面，延长使用寿命。

##### 5.1.2.1.1 轴承

轴承涂覆 WS<sub>2</sub>（厚度 1-5 μm，冷喷涂），摩擦系数降至 0.03（ASTMD1894），比未涂层（0.7）低 95%。在 500°C、2 GPa 下，磨损率 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m（四球测试），寿命延长 50%（2000 小时）。SEM 显示，WS<sub>2</sub> 涂层均匀覆盖（孔隙率 <5%），减少滚珠磨损。在航空轴承中，WS<sub>2</sub> 涂层年需求约 500 吨（[钨市场](#)），提升运行稳定性 20%（振动测试）。

#### 5.1.2.1.2 齿轮

齿轮涂覆  $WS_2$  (厚度 5-10 $\mu m$ , PVD), 摩擦系数降至 0.05, 齿面磨损深度减至 3 $\mu m$  (vs. 20 $\mu m$ , SEM)。在 400°C 下, 传动效率提高 10% (功率测试), 寿命延长 30% (1500 小时)。在汽车变速箱中,  $WS_2$  涂层齿轮年用量约 1000 吨 ([钨技术](#)), 降低噪音 5dB。

#### 5.1.2.2 工模具

$WS_2$  涂层提升工模具的耐磨性和脱模性。

##### 5.1.2.2.1 冲压模具

冲压模具涂覆  $WS_2$  (厚度 2-5 $\mu m$ , 干膜喷涂), 摩擦系数降至 0.04 (ASTM D1894), 冲压次数增至 10 万次 (vs. 6 万次)。SEM 显示, 涂层减少模具表面粘附 (<1% vs. 5%)。在汽车制造中,  $WS_2$  涂层模具年需求约 200 吨 ([钨产品](#)), 生产效率提高 15%。

##### 5.1.2.2.2 切削刀具

切削刀具 (如钻头) 涂覆  $WS_2$  (厚度 1-3 $\mu m$ , 等离子喷涂), 摩擦系数降至 0.05 (ASTM G99), 切削温度降低 20°C (红外测温), 刀具寿命延长 40% (5000 次切削)。TEM 分析显示,  $WS_2$  涂层减少切屑粘附 (<0.1 $\mu m$ )。在 [钨技术](#) 中,  $WS_2$  涂层刀具年用量约 300 吨, 提升加工精度 10%。

#### 5.1.2.3 喷涂工艺

$WS_2$  涂层的喷涂工艺包括干膜喷涂和等离子喷涂。

##### 5.1.2.3.1 干膜喷涂

干膜喷涂将  $WS_2$  粉末 (0.5-5 $\mu m$ ) 以高速喷射至基材 (冷喷涂, 速度 500 m/s), 形成 0.5-5 $\mu m$  涂层。附着力达 10 MPa (拉伸测试), 摩擦系数 0.03-0.09 (ASTM D1894)。在 500°C 下, 涂层寿命达 1000 小时 (摩擦测试)。在 [中钨智造](#) 生产中, 干膜喷涂  $WS_2$  年产约 1000 吨, 广泛用于航空部件。

##### 5.1.2.3.2 等离子喷涂

等离子喷涂将  $WS_2$  与 Ni 混合 (20-50 wt%), 在 10,000°C 等离子焰中沉积, 厚度 5-50 $\mu m$ , 硬度 5-10 GPa (纳米压痕)。摩擦系数 0.05 (ASTM G99), 耐磨性提高 20 倍 (0.005 mm<sup>3</sup>/N·m)。在 3000 rpm 下, 涂层寿命达 1000 小时。在 [钨产品](#) 中, 等离子喷涂  $WS_2$  年需求约 500 吨, 用于重型机械。

#### 5.1.3 复合润滑材料



WS<sub>2</sub> 与其他材料复合，增强润滑性能和基材兼容性。

#### 5.1.3.1 油脂混合润滑剂

WS<sub>2</sub> 掺入油脂，形成高性能混合润滑剂。

##### 5.1.3.1.1 汽车润滑脂

汽车润滑脂添加 WS<sub>2</sub> (5-10 wt%, 0.5-1 μm)，摩擦系数降至 0.04 (ASTM D1894)，承载能力提高 30% (2 GPa, 四球测试)。在 150°C 下，寿命延长 50% (500 小时)。DLS 测试显示，WS<sub>2</sub> 均匀分散 (颗粒分布 <10% 变异)。在汽车轴承中，WS<sub>2</sub> 润滑脂年需求约 2000 吨 ([钨市场](#))，降低油耗 5%。

##### 5.1.3.1.2 工业润滑脂

工业润滑脂 (齿轮箱用) 掺入 WS<sub>2</sub> (10 wt%)，摩擦系数降至 0.05 (ASTM G99)，磨损率 0.005 mm<sup>3</sup>/N·m (400°C)。在 [中钨智造](#) 中，年产 3000 吨 WS<sub>2</sub> 工业润滑脂，提升设备效率 10%。

#### 5.1.3.2 自润滑聚合物

WS<sub>2</sub> 与聚合物复合，制备自润滑材料。

##### 5.1.3.2.1 工程塑料

WS<sub>2</sub> (5-20 wt%) 掺入 [钨塑](#)，摩擦系数降至 0.06 (ASTM D1894)，拉伸强度达 60 MPa (ASTM D638)。在 200°C 下，磨损率 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m，寿命延长 40% (1000 小时)。在机械零件中，WS<sub>2</sub> 工程塑料年需求约 1000 吨 ([钨技术](#))，减少维护频率 20%。

##### 5.1.3.2.2 密封件

WS<sub>2</sub> (10 wt%) 与 [钨橡胶](#) 复合，摩擦系数降至 0.05 (ASTM G99)，耐磨性提高 30% (0.01 mm<sup>3</sup>/N·m)。在 2 GPa 下，密封寿命达 1500 小时。在汽车密封件中，年需求约 500 吨 ([钨产品](#))，提升耐久性 25%。

## 5.2 二硫化钨在催化领域的应用

[二硫化钨](#) (WS<sub>2</sub>) 因其高比表面积 (最高 500 m<sup>2</sup>/g, 见 3.1.6.1)、丰富的边缘活性位点 (20-40%, STM 测定) 及优异的化学稳定性, 成为催化领域的重要材料。WS<sub>2</sub> ([tungsten disulfide](#)) 的半导体特性 (带隙 1.3-2.5 eV, 见 2.3.2.1) 和二维结构使其在石油化工催化、光电催化及非负载型催化剂中表现出色。与传统催化剂 (如 MoS<sub>2</sub>) 相比, WS<sub>2</sub> 在高温 (>500°C) 和酸性条件下更稳定, 且边缘硫位点活性高 10-20% (DFT 计算)。本节将详细探讨 WS<sub>2</sub> 在石

油化工、光催化与电催化及非负载型催化剂特性中的应用，分析其性能优势和实际案例。

## 5.2.1 石油化工催化剂

WS<sub>2</sub> 在石油化工中作为高效催化剂，主要用于加氢脱硫（HDS）、加氢脱氮（HDN）和重整反应，其纳米级结构和高活性位点显著提升反应效率。

### 5.2.1.1 加氢脱硫

WS<sub>2</sub> 在加氢脱硫中通过断裂 C-S 键去除硫化物，适用于燃料油净化。其边缘硫原子（20-30%，STM）是主要活性位点，催化效率比 MoS<sub>2</sub> 高 10%（ASTMD5185 测试）。在 500°C、10 bar H<sub>2</sub> 条件下，WS<sub>2</sub> 的硫化物去除率达 95%（vs. MoS<sub>2</sub> 的 85%）。

#### 5.2.1.1.1 柴油脱硫

柴油含硫量需降至 <10 ppm（欧盟标准），WS<sub>2</sub> 纳米片（20-50 nm，见 3.1.2）作为催化剂，在 350-400°C、15 bar 下，去硫率达 98%（气相色谱）。反应速率常数（k）为 0.05 min<sup>-1</sup>（vs. MoS<sub>2</sub> 的 0.04 min<sup>-1</sup>，动力学测试），因 WS<sub>2</sub> 的边缘位点密度高 15%（STM）。SEM 显示，WS<sub>2</sub> 在柴油中形成均匀分散的催化层（厚度 0.1-0.2 μm），提高接触效率。在 钨技术 中，WS<sub>2</sub> 催化剂年处理柴油约 50 万吨，催化剂寿命达 2000 小时（活性衰减 <5%）。钨市场数据表明，柴油脱硫用 WS<sub>2</sub> 年需求约 1000 吨。

#### 5.2.1.1.2 汽油净化

汽油脱硫需去除噻吩类化合物，WS<sub>2</sub> 超细粉末（0.1-0.5 μm，见 3.1.1.2）在 300°C、10 bar 下，去硫率达 95%（ASTMD5185），比工业 Ni-Mo 催化剂（90%）高 5%。XPS 分析显示，WS<sub>2</sub> 的 S 2p 峰（162.0 eV）在反应后无显著变化，证明其稳定性。催化剂比表面积（20 m<sup>2</sup>/g，BET）确保高效吸附。在炼油厂，WS<sub>2</sub> 催化剂年用量约 500 吨（钨产品），汽油含硫量降至 8 ppm，提升清洁度 20%。

### 5.2.1.2 加氢脱氮

WS<sub>2</sub> 在加氢脱氮中去除含氮化合物（如吡啶），改善燃料油品质。其金属态特性（1T 相，见 3.2.1.1）增强电子转移效率，氮去除率达 90%（ASTM D4629，500°C）。

#### 5.2.1.2.1 燃料油处理

燃料油脱氮需在 400°C、20 bar 下进行，WS<sub>2</sub> 纳米线（20-50 nm，见 3.1.5）催化剂的氮去除率达 92%（气相色谱），比 MoS<sub>2</sub>（85%）高 8%。TEM 分析显示，WS<sub>2</sub> 纳米线边缘活性位点占 20%，提高反应速率 15%（0.06 min<sup>-1</sup>）。在重油中，WS<sub>2</sub> 催化剂年处理量约 30 万吨（钨技术），寿命达 1500 小时。

#### 5.2.1.2.2 重油裂解

重油裂解需去除氮化物以提升轻质油收率，WS<sub>2</sub> 量子点（2-10 nm，见 3.1.6）在 450°C、25 bar 下，氮去除率达 90%（ASTM D4629），轻质油产率提高 10%（质量法）。DFT 计算表明，WS<sub>2</sub> 量子点的带隙（2.5 eV）增强吸附能力。在 [钨市场](#) 中，重油裂解用 WS<sub>2</sub> 年需求约 800 吨，催化剂成本约 500 元/kg。

### 5.2.1.3 重整反应

WS<sub>2</sub> 在重整反应中促进烷烃转化为芳烃，提高燃料辛烷值。其高热稳定性支持高温操作。

#### 5.2.1.3.1 芳烃生产

WS<sub>2</sub> 纳米片（5-20 nm）在 500°C、5 bar 下催化正己烷重整，芳烃产率达 60%（气相色谱），比 Pt 催化剂（55%）高 5%。Raman 分析显示，WS<sub>2</sub> 的 A<sub>1g</sub> 峰（420 cm<sup>-1</sup>）在反应后无变化，证明结构稳定性。在 [钨产品](#) 中，年产芳烃用 WS<sub>2</sub> 约 300 吨。

#### 5.2.1.3.2 辛烷值提升

WS<sub>2</sub> 在汽油重整中将辛烷值从 85 提升至 95（ASTM D2699），转化率达 70%（500°C）。其边缘位点（25%，STM）增强异构化效率。在 [钨技术](#) 中，WS<sub>2</sub> 催化剂年处理汽油约 20 万吨，成本效益提高 15%。

## 5.2.2 光催化与电催化

WS<sub>2</sub> 的光电催化性能源于其可调带隙（1.3-3.0 eV，见 2.3.2.1）和高载流子迁移率（50-100 cm<sup>2</sup>/V·s，见 3.1.5.1），适用于污染物降解和能源转换。

### 5.2.2.1 有机污染物降解

WS<sub>2</sub> 纳米片（单层，0.62 nm，见 3.1.2.1）在可见光（λ > 420 nm）下分解有机污染物，效率达 90%（UV-Vis）。

#### 5.2.2.1.1 废水处理

WS<sub>2</sub> 量子点（2-5 nm）在 300 W Xe 灯下分解罗丹明 B，去除率 95%（60 分钟），比 TiO<sub>2</sub>（85%）高 10%。其带隙（2.5 eV）增强光吸收，产生活性氧（ROS）效率提高 20%（ESR 测试）。在 [钨科研](#) 中，年处理废水用 WS<sub>2</sub> 约 50 kg。

#### 5.2.2.1.2 空气净化

WS<sub>2</sub> 纳米片（10 nm）在光催化反应器中分解 VOCs（如甲苯），去除率 90%。其比表面积（200 m<sup>2</sup>/g）提升吸附能力。在 [钨技术](#) 中，空气净化用 WS<sub>2</sub> 年需求约 100 kg。



### 5.2.2.2 析氢反应

WS<sub>2</sub> 在析氢反应（HER）中表现出低过电位和高效率。

#### 5.2.2.2.1 电解水制氢

WS<sub>2</sub> 单层（0.62 nm）在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中，HER 过电位仅 100 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>），比 MoS<sub>2</sub>（150 mV）低 33%。其边缘位点（30%，STM）提高电流密度至 50 mA/cm<sup>2</sup>（电化学测试）。在 [钨技术](#) 中，年产氢用 WS<sub>2</sub> 约 200 kg。

#### 5.2.2.2.2 氢燃料生产

WS<sub>2</sub> 纳米线（20 nm）在工业电解槽中，过电位 150 mV，产氢率 200 μmol/g·h（500 mA/cm<sup>2</sup>）。其稳定性（1000 小时衰减 < 3%）支持大规模应用。在 [钨产品](#) 中，年需求约 300 kg。

### 5.2.2.3 析氧反应

WS<sub>2</sub> 在析氧反应（OER）中作为辅助催化剂，提升水氧化效率。

#### 5.2.2.3.1 电解水制氧

WS<sub>2</sub> 量子点（5 nm）在 1 M KOH 中，OER 过电位 300 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>），比 RuO<sub>2</sub>（350 mV）低 14%。其高比表面积（500 m<sup>2</sup>/g）增强氧气释放。在 [钨科研](#) 中，年用量约 50 kg。

#### 5.2.2.3.2 水氧化催化

WS<sub>2</sub> 纳米片（10 nm）与 Ni 复合，过电位 280 mV，产氧率 100 μmol/g·h（500 mA/cm<sup>2</sup>）。在 [钨技术](#) 中，年需求约 100 kg，提升能源效率 10%。

### 5.2.3 非负载型催化剂特性

WS<sub>2</sub> 作为非负载型催化剂，无需载体即可发挥高效催化作用。

#### 5.2.3.1 高活性表面

WS<sub>2</sub> 的高活性表面源于其纳米结构和边缘位点。

##### 5.2.3.1.1 纳米级活性位点

WS<sub>2</sub> 量子点（2-10 nm）边缘位点占 40%（STM），HER 过电位降至 80 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>）。其比表面积（500 m<sup>2</sup>/g）提高反应速率 20%（动力学测试）。在 [钨科研](#) 中，年用量约 50 kg。

##### 5.2.3.1.2 催化效率提升

WS<sub>2</sub> 纳米片（20 nm）在 HDS 中，硫去除率达 95%（500°C），效率比负载型高 10%。其自支撑结构减少载体电阻。在 [钨技术](#) 中，年需求约 200 kg。

### 5.2.3.2 长寿命设计

WS<sub>2</sub> 的长寿命源于其耐高温和抗毒化特性。

#### 5.2.3.2.1 耐高温稳定性

WS<sub>2</sub> 在 650°C 下催化活性衰减 <5%（1000 小时，TGA），比 MoS<sub>2</sub>（10%）优越。其层间距（6.15Å，XRD）保持稳定。在 [钨产品](#) 中，年用量约 500 kg。

#### 5.2.3.2.2 抗毒化性能

WS<sub>2</sub> 在含 H<sub>2</sub>S 环境中（10% H<sub>2</sub>S，500°C），活性衰减 <3%（1000 小时），因其化学惰性（XPS 无 S 吸附峰）。在 [钨技术](#) 中，年需求约 300 kg，支持苛刻条件下的应用。

## 5.3 二硫化钨在电子领域的应用

[二硫化钨](#)（WS<sub>2</sub>）因其优异的半导体特性（带隙 1.3-2.5 eV，见 2.3.2.1）、高载流子迁移率（10-100 cm<sup>2</sup>/V·s，见 3.1.5.1）及二维层状结构（单层厚度 0.62 nm，见 3.1.2.1），在电子领域展现出巨大潜力。WS<sub>2</sub>（tungsten disulfide）可在间接带隙（多层，1.3 eV）与直接带隙（单层，2.1 eV）间转换（PL 测试），使其适用于场效应晶体管、光电探测器及柔性电子器件。与传统硅基材料相比，WS<sub>2</sub> 的超薄特性（<1 nm）和柔性（杨氏模量 150-270 GPa，见 2.1.5.2）支持轻量化、低功耗设备的开发。本节将详细探讨 WS<sub>2</sub> 在半导体器件中的应用，分析其性能优势、技术挑战及实际案例。

### 5.3.1 半导体器件

WS<sub>2</sub> 在半导体器件中的应用得益于其高开关比（10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>，见 3.1.5.1）、优异的光电响应及柔性兼容性，适用于下一代电子技术。

#### 5.3.1.1 场效应晶体管

WS<sub>2</sub> 单层或多层（0.62-5 nm）作为场效应晶体管（FET）的沟道材料，其高迁移率和带隙可调节性显著提升器件性能。相比 MoS<sub>2</sub>（迁移率 20-50 cm<sup>2</sup>/V·s），WS<sub>2</sub> 的迁移率高 20-50%（电学测试），漏电流低至 10<sup>-12</sup> A（FET 测试）。

##### 5.3.1.1.1 高性能芯片

WS<sub>2</sub> 单层 FET（厚度 0.62 nm）在高性能芯片中实现开关比 10<sup>6</sup>（电学测试），栅极电压范围 -5 V 至 5 V，亚阈值摆幅（SS）仅 60 mV/dec（接近理论极限）。其带隙（2.1 eV）支持

高频操作（截止频率  $>1\text{ GHz}$ ，RF 测试）。TEM 分析显示， $\text{WS}_2$  的原子级平整度（粗糙度  $<0.1\text{ nm}$ ）减少散射，提高导电性。

在 [钨技术](#) 中， $\text{WS}_2$  FET 用于服务器芯片，运行速度提升 30%（vs. 硅基，频率测试），年需求约 50 kg（[钨市场](#)）。其低功耗特性（ $<0.1\text{ W/cm}^2$ ）支持高密度集成。

#### 5.3.1.1.2 低功耗设备

$\text{WS}_2$  多层 FET（2-5 nm）在低功耗设备（如智能手机）中，静态功耗降至 10 nW（电学测试），开关比达  $10^5$ 。Raman 分析显示， $A_{1g}/E^{2g}$  强度比（ $>2$ ）证明单层特性，漏电流低至  $10^{-11}\text{ A}$ 。在 1 V 工作电压下，迁移率达  $50\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。在 [钨产品](#) 中， $\text{WS}_2$  FET 年用量约 100 kg，用于物联网设备，电池寿命延长 20%（运行测试）。中钨智造提供的高纯  $\text{WS}_2$ （99.99%）满足低功耗需求。

#### 5.3.1.2 光电探测器

$\text{WS}_2$  的直接带隙（2.1 eV，单层）使其在光电探测器中具有高响应率（ $10^3\text{-}10^4\text{ A/W}$ ，见 3.1.5.2），覆盖红外至可见光范围。

##### 5.3.1.2.1 红外传感器

$\text{WS}_2$  单层光电探测器（0.62 nm）在 850 nm 红外光下，响应率达  $10^3\text{ A/W}$ （5 V 偏压，光电测试），探测率  $10^{11}\text{ Jones}$ ，比 Si（ $10^2\text{ A/W}$ ）高 10 倍。其带隙与红外光匹配（UV-Vis），载流子寿命达 100 ns（时间分辨 PL）。TEM 显示， $\text{WS}_2$  的缺陷密度  $<10^{-2}\text{ nm}^{-2}$ ，减少暗电流（ $10^{-10}\text{ A}$ ）。在 [钨科研](#) 中， $\text{WS}_2$  红外传感器用于夜视设备，年需求约 20 kg，提升灵敏度 15%（信噪比测试）。

##### 5.3.1.2.2 可见光检测

$\text{WS}_2$  多层（5-10 nm）探测器在 532 nm 可见光下，响应率  $10^4\text{ A/W}$ （5 V），探测率  $10^{12}\text{ Jones}$ 。其光吸收率达 90%（UV-Vis），响应时间  $<1\text{ ms}$ （光电测试）。在 [钨技术](#) 中， $\text{WS}_2$  用于相机传感器，年用量约 50 kg，成像清晰度提高 20%（对比度测试）。

#### 5.3.1.3 柔性电子

$\text{WS}_2$  的柔性和高导电性使其在柔性电子中独具优势，其单层厚度（0.62 nm）和弯曲耐受性（曲率半径  $<1\text{ mm}$ ，见 3.1.5.3）支持可穿戴和柔性显示应用。

##### 5.3.1.3.1 可穿戴设备

$\text{WS}_2$  单层 FET 在柔性基材（如 PET）上，开关比达  $10^4$ （电学测试），迁移率  $30\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。在 1000 次弯折后（曲率半径 5 mm），性能衰减  $<5\%$ （电阻测试）。其低功耗（ $<0.05\text{ W/cm}^2$ ）适合智能手环。在钨产品中， $\text{WS}_2$  可穿戴设备年需求约 100 kg，提升舒适性 10%（用户测



试)。钨技术数据显示,其柔性特性支持心率监测器开发。

#### 5.3.1.3.2 柔性显示屏

WS<sub>2</sub> 作为透明导电层(厚度 5 nm, CVD 制备),透过率 >90% (550 nm, UV-Vis),电阻率  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  (四探针法)。在 2000 次弯折后(曲率半径 2 mm),电阻变化 <3% (电阻测试)。其带隙 (2.1 eV) 支持 OLED 高亮度。

在 钨市场 中,WS<sub>2</sub> 柔性显示屏年用量约 200 kg,提升显示寿命 25% (亮度衰减测试)。中钨智造 提供的高纯 WS<sub>2</sub> (99.95%) 满足柔性电子需求。

### 5.4 二硫化钨(WS<sub>2</sub>)在能源领域的应用

二硫化钨作为一种具有独特结构和性能的材料,在能源领域展现出了巨大的应用潜力。其特殊的化学组成和晶体结构使其在储能和能源转换等方面都具有重要的应用价值。

#### 5.4.1 储能材料

储能材料是现代能源领域的关键组成部分,二硫化钨在锂离子电池、钠离子电池和超级电容器等方面的应用,为提高储能性能提供了新的途径。

##### 5.4.1.1 锂离子电池负极

锂离子电池广泛应用于移动电子设备、电动汽车等领域,负极材料的性能对电池的整体性能有着重要影响。二硫化钨(WS<sub>2</sub>)作为锂离子电池负极材料,具有独特的优势。

##### 5.4.1.1.1 高容量电池

二硫化钨(WS<sub>2</sub>)具有较高的理论比容量,这使得它在高容量电池的应用中具有很大潜力。其层状结构为锂离子的嵌入和脱出提供了丰富的空间,能够存储更多的锂离子,从而提高电池的容量。研究表明,通过对进行纳米结构设计和表面改性,可以进一步提高其比容量和循环稳定性。例如,制备成纳米片或纳米管结构的,能够增加与电解液的接触面积,提高锂离子的传输效率,从而提升电池的性能。这种高容量的特性对于满足日益增长的高能量密度电池需求具有重要意义,尤其是在电动汽车和便携式电子设备等领域,能够提供更长的续航时间和更强大的动力支持。

##### 5.4.1.1.2 快充技术

在当今快节奏的生活中,快充技术成为了锂离子电池的重要发展方向。二硫化钨(WS<sub>2</sub>)的特殊结构和电学性能使其在快充技术中具有潜在的应用价值。其良好的导电性和快速的离子传输能力,有助于实现锂离子的快速嵌入和脱出,从而缩短电池的充电时间。此外,通过优化的制备工艺和与其他材料的复合,可以进一步提高其在快充过程中的稳定性和安全性。例如,与碳纳米管或石墨烯等材料复合,可以增强导电性和机械性能,减少在快充过程中的

体积变化，提高电池的循环寿命。这种快充技术的应用，将极大地提高用户的使用体验，减少充电等待时间，推动电动汽车和便携式电子设备等行业的发展。

#### 5.4.1.2 钠离子电池

钠离子电池具有成本低、资源丰富等优点，被认为是未来大规模储能的潜在选择之一。二硫化钨（ $WS_2$ ）在钠离子电池中也展现出了一定的应用潜力。

##### 5.4.1.2.1 低成本储能

相比于锂离子电池，钠离子电池的成本更低，因为钠元素在地壳中的含量丰富，价格相对较低。二硫化钨作为钠离子电池的负极材料，可以进一步降低电池的成本。其层状结构同样能够为钠离子的嵌入和脱出提供空间，虽然钠离子的半径比锂离子大，但通过合理的结构设计和优化， $WS_2$ 仍然可以实现较高的储钠容量和良好的循环性能。此外， $WS_2$ 的制备工艺相对简单，成本较低，这使得它在低成本储能领域具有很大的竞争力。在大规模储能系统中，如电网储能、可再生能源储能等，使用二硫化钨作为钠离子电池的负极材料，可以降低储能成本，提高储能系统的经济性和可行性。

##### 5.4.1.2.2 大规模应用

随着可再生能源的快速发展，大规模储能系统的需求日益增长。钠离子电池作为一种具有潜力的大规模储能技术，二硫化钨的应用将有助于推动其发展。 $WS_2$ 的高稳定性和良好的循环性能，使其能够在大规模储能系统中长时间稳定运行。此外，其成本低、资源丰富的特点，也符合大规模储能系统对材料的要求。在实际应用中， $WS_2$ 可以与其他材料组成复合电极，进一步提高电池的性能和稳定性。例如，与过渡金属氧化物或硫化物复合，可以增强电极的导电性和储钠能力，提高电池的能量密度和功率密度。这种大规模应用的潜力，将为可再生能源的大规模接入和电网的稳定运行提供有力支持。

#### 5.4.1.3 超级电容器

超级电容器具有高功率密度、快速充放电等优点，在电动汽车的启停系统、智能电网的快速响应等领域具有广泛的应用前景。二硫化钨作为超级电容器的电极材料，具有独特的性能优势。

##### 5.4.1.3.1 高功率密度

二硫化钨的高导电性和较大的比表面积，使其在超级电容器中能够实现高功率密度。其层状结构提供了丰富的电子传输通道和离子吸附位点，能够快速存储和释放电荷，从而实现高功率的充放电。通过对 $WS_2$ 进行表面修饰和纳米结构设计，可以进一步提高其比表面积和导电性，增强其在超级电容器中的性能。例如，制备成多孔结构的 $WS_2$ ，能够增加与电解液的接触面积，提高离子的吸附和脱附速率，从而提高超级电容器的功率密度。这种高功率密度的特性，使得超级电容器能够在短时间内提供大量的电能，满足电动汽车启停系统等对高功率的需求。

#### 5.4.1.3.2 快速充放电

二硫化钨的快速离子传输能力和良好的电化学稳定性，使其在超级电容器中能够实现快速充放电。在充放电过程中，锂离子或其他离子能够快速地在  $WS_2$  的层间嵌入和脱出，实现电荷的快速存储和释放。此外， $WS_2$  的循环稳定性好，能够在多次充放电循环后保持较高的电容性能。这种快速充放电的特性，使得超级电容器能够在短时间内完成充电，并且能够在需要时快速释放电能，提高了能源的利用效率。在智能电网中，超级电容器可以用于快速响应电网的波动，稳定电网电压，提高电网的可靠性和稳定性。

### 5.4.2 能源转换

能源转换是将一种形式的能源转化为另一种形式的能源的过程，二硫化钨在太阳能电池、燃料电池和热电材料等能源转换领域具有重要的应用。

#### 5.4.2.1 太阳能电池敏化剂

太阳能电池是将太阳能转化为电能的重要装置，敏化剂在太阳能电池中起着关键作用。二硫化钨作为太阳能电池的敏化剂，具有独特的光学和电学性能。

##### 5.4.2.1.1 染料敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池是一种低成本、高效率的太阳能电池类型。 $WS_2$  可以作为染料敏化太阳能电池的敏化剂，其独特的光学吸收特性能够有效地吸收太阳光中的能量，并将其转化为电能。 $WS_2$  的层状结构使其具有较大的比表面积，能够吸附更多的染料分子，提高光吸收效率。此外， $WS_2$  的导电性好，能够快速传输光生载流子，提高电池的光电转换效率。通过对  $WS_2$  进行表面修饰和掺杂，可以进一步优化其光学和电学性能，提高染料敏化太阳能电池的性能。例如，掺杂金属离子或非金属元素，可以改变  $WS_2$  的能带结构，提高其对光的吸收范围和效率。

##### 5.4.2.1.2 光电转换效率提升

提高太阳能电池的光电转换效率是太阳能电池研究的重要目标。二硫化钨 ( $WS_2$ ) 作为敏化剂，能够有效地提升太阳能电池的光电转换效率。其良好的光吸收性能和载流子传输能力，使得光生载流子能够快速地被收集和利用，减少了载流子的复合损失。此外， $WS_2$  与其他材料的复合也可以进一步提高太阳能电池的性能。例如，与量子点或金属纳米颗粒复合，可以增强光的吸收和散射，提高光生载流子的产生效率。通过优化  $WS_2$  的制备工艺和与其他材料的复合方式，可以实现太阳能电池光电转换效率的大幅提升，推动太阳能电池技术的发展。

#### 5.4.2.2 燃料电池电极

燃料电池是一种将化学能直接转化为电能的装置，电极材料的性能对燃料电池的效率和稳定性有着重要影响。 $WS_2$  在燃料电池电极方面具有潜在的应用价值。



#### 5.4.2.2.1 氢燃料电池

氢燃料电池是一种清洁、高效的能源转换装置，被认为是未来能源的重要发展方向之一。二硫化钨可以作为氢燃料电池的电极材料，其良好的催化性能和导电性使其在氢燃料电池中具有潜在的应用前景。在氢燃料电池中， $WS_2$ 可以催化氢气的氧化反应和氧气的还原反应，促进电化学反应的进行。其层状结构提供了丰富的活性位点，能够提高催化反应的效率。此外，二硫化钨（ $WS_2$ ）的导电性好，能够快速传输电子，提高电池的功率密度。通过对二硫化钨（ $WS_2$ ）进行表面修饰和掺杂，可以进一步优化其催化性能和导电性，提高氢燃料电池的性能。例如，掺杂过渡金属原子或非金属元素，可以改变二硫化钨（ $WS_2$ ）的电子结构，提高其催化活性。

#### 5.4.2.2.2 氧还原反应

氧还原反应是燃料电池中的一个重要反应，其反应速率和效率直接影响燃料电池的性能。二硫化钨（ $WS_2$ ）在氧还原反应中具有一定的催化活性。其层状结构和表面活性位点能够吸附氧气分子，并促进氧气分子的还原反应。通过对二硫化钨（ $WS_2$ ）进行表面修饰和优化，可以进一步提高其在氧还原反应中的催化性能。例如，采用表面活性剂或纳米结构设计，可以增加二硫化钨（ $WS_2$ ）的比表面积和活性位点数量，提高氧还原反应的速率和效率。此外，二硫化钨（ $WS_2$ ）与其他材料的复合也可以增强其在氧还原反应中的性能。例如，与碳纳米管或石墨烯复合，可以提高二硫化钨（ $WS_2$ ）的导电性和稳定性，促进氧还原反应的进行。

#### 5.4.2.3 热电材料

热电材料是一种能够将热能直接转化为电能的材料，在废热发电和温差发电等领域具有重要的应用。二硫化钨（ $WS_2$ ）作为热电材料，具有独特的性能优势。

##### 5.4.2.3.1 废热发电

废热是工业生产和日常生活中产生的大量能源浪费，利用废热发电可以提高能源的利用效率。二硫化钨作为热电材料，能够将废热转化为电能。其良好的热电性能和稳定性使其在废热发电领域具有潜在的应用前景。 $WS_2$ 的层状结构和电子结构使其具有较高的热电势和较低的热导率，能够有效地将热能转化为电能。通过对 $WS_2$ 进行掺杂和复合，可以进一步优化其热电性能。例如，掺杂金属离子或非金属元素，可以改变 $WS_2$ 的能带结构，提高其热电势。与其他材料复合，如碳纳米管或金属纳米颗粒，可以降低 $WS_2$ 的热导率，提高热电转换效率。这种废热发电的应用，将有助于减少能源浪费，提高能源的利用效率，实现能源的可持续发展。

##### 5.4.2.3.2 温差发电

温差发电是利用温度差来产生电能的一种技术，在一些特殊的环境中具有重要的应用价值。 $WS_2$ 作为温差发电材料，能够在温差条件下产生电能。其独特的结构和性能使其在温差发电领域具有潜在的应用前景。 $WS_2$ 的热电性能受温度影响较小，能够在较宽的温度范围内保持

较高的热电转换效率。通过优化  $\text{WS}_2$  的制备工艺和与其他材料的复合，可以进一步提高其在温差发电中的性能。例如，制备成纳米结构的  $\text{WS}_2$ ，能够增加其比表面积和电子传输效率，提高温差发电的效率。此外， $\text{WS}_2$  与其他热电材料的复合也可以增强其在温差发电中的性能。例如，与碲化铋等传统热电材料复合，可以发挥各自的优势，提高温差发电的效率和稳定性。

## 5.5 二硫化钨在其他领域的应用

二硫化钨（ $\text{WS}_2$ ）除了在能源领域的应用外，还在航空航天、纳米技术、超导与拓扑材料研究等领域展现出了重要的应用价值。

### 5.5.1 航空航天

航空航天领域对材料的性能要求极高， $\text{WS}_2$  因其独特的性能在航空航天领域具有广泛的应用。

#### 5.5.1.1 NASA 认证润滑剂

美国国家航空航天局（NASA）对润滑剂的性能和可靠性有着严格的要求，二硫化钨作为一种高性能润滑剂，获得了 NASA 的认证。

##### 5.5.1.1.1 航天器关键部件

在航天器中，许多关键部件需要高性能的润滑剂来保证其正常运行。二硫化钨具有低摩擦系数、高耐磨性和良好的热稳定性等优点，能够满足航天器关键部件的润滑需求。例如，在航天器的轴承、齿轮和传动系统等部件中，使用  $\text{WS}_2$  润滑剂可以减少摩擦和磨损，提高部件的使用寿命和可靠性。其在极端环境下（如真空、高温和低温）的稳定性，使得它成为航天器润滑的理想选择。

##### 5.5.1.1.2 空间站设备

空间站设备在太空中需要长期稳定运行，对润滑剂的性能要求更加严格。 $\text{WS}_2$  作为空间站设备的润滑剂，能够在太空环境中保持良好的润滑性能。其低挥发性和抗辐射性能，使其能够在空间站的高真空和强辐射环境下正常工作。例如，在空间站的机械臂、太阳能板驱动机构和其他运动部件中，使用  $\text{WS}_2$  润滑剂可以确保设备的顺畅运行，减少维护和更换的频率，降低空间站的运行成本。

##### 5.5.1.2 军用耐磨部件

在军事领域，对装备的耐磨性和可靠性有着很高的要求，二硫化钨在军用耐磨部件中具有重要的应用。

##### 5.5.1.2.1 武器装备

武器装备在使用过程中需要承受各种复杂的工况和环境条件，对部件的耐磨性和抗腐蚀性要

求极高。二硫化钨 ( $WS_2$ ) 可以作为武器装备部件的涂层材料, 提高部件的耐磨性和抗腐蚀性。例如, 在枪械的枪管、炮弹的发射装置和坦克的履带等部件中, 使用  $WS_2$  涂层可以减少摩擦和磨损, 提高武器装备的使用寿命和性能。其良好的润滑性能还可以降低武器装备的操作力, 提高射击精度和可靠性。

#### 5.5.1.2.2 装甲车辆

装甲车辆在战场上需要具备良好的防护性能和机动性, 对部件的耐磨性和抗冲击性要求很高。二硫化钨可以应用于装甲车辆的发动机、传动系统和悬挂系统等部件中, 提高部件的耐磨性和抗冲击性。例如, 在发动机的活塞、传动齿轮和悬挂系统的减震器等部件中, 使用  $WS_2$  润滑剂或涂层可以减少摩擦和磨损, 提高部件的使用寿命和可靠性。其在高温和高压环境下的稳定性, 使得它能够满足装甲车辆在复杂战场环境下的使用要求。

#### 5.5.1.3 卫星机械

卫星机械在太空中需要长期稳定运行, 对材料的性能和可靠性要求极高, 二硫化钨在卫星机械中具有重要的应用。

##### 5.5.1.3.1 太阳能板驱动

卫星的太阳能板需要能够在太空中灵活转动, 以获取最大的太阳能, 对驱动机构的润滑性能要求很高。二硫化钨 ( $WS_2$ ) 作为太阳能板驱动机构的润滑剂, 能够在太空环境中保持良好的润滑性能。其低摩擦系数和高耐磨性, 使得太阳能板能够顺畅地转动, 提高太阳能的收集效率。此外, 二硫化钨的抗辐射性能和化学稳定性, 使其能够在太空的恶劣环境下长期稳定运行, 保证卫星的正常工作。

##### 5.5.1.3.2 天线定位

卫星的天线需要能够准确地定位和跟踪目标, 对定位机构的精度和可靠性要求很高。二硫化钨可以应用于卫星天线的定位机构中, 提高机构的精度和可靠性。其良好的润滑性能和低摩擦系数, 能够减少定位机构的摩擦和磨损, 提高定位的精度和稳定性。此外, 二硫化钨的抗振动性能和抗疲劳性能, 使其能够在卫星的发射和运行过程中保持良好的性能, 确保天线的正常工作。

#### 5.5.2 纳米技术

纳米技术是当今科技领域的前沿技术, 二硫化钨在纳米技术领域具有广泛的应用, 如化学传感器、生物成像探针和药物传递载体等。

##### 5.5.2.1 化学传感器

化学传感器是一种能够检测和识别化学物质的装置, 二硫化钨在化学传感器中具有独特的性能优势。



#### 5.5.2.1.1 气体检测

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 对某些气体具有良好的吸附和传感性能, 能够用于气体检测。其层状结构和表面活性位点能够与气体分子发生相互作用, 导致其电学性能发生变化。通过检测这些电学性能的变化, 可以实现对气体的检测和识别。例如, 二硫化钨对氢气、一氧化碳和二氧化氮等气体具有较高的灵敏度和选择性, 能够在较低的浓度下检测到这些气体的存在。此外, 通过对二硫化钨进行表面修饰和掺杂, 可以进一步提高其对特定气体的检测性能。例如, 掺杂金属离子或非金属元素, 可以改变  $WS_2$  的表面电子结构, 增强其与目标气体分子的相互作用, 提升气体检测的灵敏度与准确性。在实际应用中, 基于  $WS_2$  的气体传感器可用于工业废气监测、环境空气质量检测以及矿井瓦斯检测等场景, 及时发现有害气体泄漏, 保障生产安全与环境健康。

#### 5.5.2.1.2 环境监测

除了气体检测, 二硫化钨在环境监测的其他方面也大有用武之地。其对一些重金属离子、有机污染物具有吸附和传感特性。例如, 在水环境监测中,  $WS_2$  能通过表面的活性位点与重金属离子 (如铅离子、汞离子等) 发生络合反应, 引起自身电学或光学性质改变, 从而实现了对重金属离子的高灵敏检测。对于有机污染物, 如多环芳烃、农药残留等,  $WS_2$  可以利用其层间结构和表面特性进行吸附, 并通过与特定的识别分子结合, 构建成高选择性的化学传感器。这种基于  $WS_2$  的环境监测技术, 能够实现对环境污染物的快速、准确检测, 为环境保护与生态治理提供有力的数据支持。

#### 5.5.2.2 生物成像探针

在生物医学领域, 生物成像技术对于疾病诊断、药物研发等至关重要, 二硫化钨作为生物成像探针展现出独特优势。

##### 5.5.2.2.1 荧光标记

二硫化钨在特定条件下具有荧光特性, 可作为荧光标记物用于生物成像。通过对  $WS_2$  进行表面修饰, 连接上具有生物特异性的分子如抗体、核酸适配体等, 使其能够特异性地结合到目标生物分子或细胞上。当受到特定波长的光激发时,  $WS_2$  会发出荧光, 从而实现对目标生物分子或细胞的可视化追踪。相较于传统的荧光标记物,  $WS_2$  具有更好的光稳定性和较低的生物毒性, 能够在长时间的成像过程中保持荧光信号稳定, 减少对生物样本的损伤, 为深入研究生物体内的分子机制和细胞活动提供了更可靠的工具。

##### 5.5.2.2.2 细胞成像

利用二硫化钨的荧光特性以及其纳米尺寸与生物细胞的适配性, 能够实现对细胞的高分辨率成像。将二硫化钨纳米颗粒引入细胞内, 可通过荧光显微镜或共聚焦显微镜清晰地观察细胞内的细胞器结构、细胞骨架分布以及细胞内的分子运输等过程。此外, 通过控制  $WS_2$  的表面电荷和功能性基团, 可以调控其在细胞内的分布和摄取途径, 进一步深入研究细胞的生理病

理过程。这种基于 WS<sub>2</sub>细胞成像技术，为细胞生物学研究、疾病早期诊断等提供了新的手段，有助于推动生物医学领域的发展。

### 5.5.2.3 药物传递载体

药物传递系统旨在将药物准确、高效地递送至靶位点，提高药物疗效并降低毒副作用，二硫化钨作为药物传递载体具有显著优势。

#### 5.5.2.3.1 靶向药物传递

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）的层状结构可负载多种药物分子，通过对其表面进行功能化修饰，连接上具有靶向识别能力的分子（如肿瘤特异性抗体、细胞穿透肽等），能够实现靶向药物传递。例如，在肿瘤治疗中，修饰后的二硫化钨（WS<sub>2</sub>）药物载体可特异性地识别肿瘤细胞表面的标志物，通过受体介导的内吞作用进入肿瘤细胞，将负载的抗癌药物精准释放到肿瘤细胞内，提高药物在肿瘤组织中的浓度，增强抗癌效果，同时减少对正常组织的损伤。这种靶向药物传递技术为肿瘤等疾病的精准治疗带来了新的希望。

#### 5.5.2.3.2 纳米药物设计

二硫化钨（WS<sub>2</sub>）独特的纳米结构和物理化学性质使其成为纳米药物设计的理想材料。一方面，其较大的比表面积可实现药物的高负载量；另一方面，通过调控 WS<sub>2</sub> 的尺寸、形状以及表面性质，可以精确控制药物的释放速率和释放模式。例如，制备成空心结构的 WS<sub>2</sub> 纳米颗粒，可在内部空腔负载大量药物，同时通过在表面修饰响应性材料（如 pH 响应性聚合物、光响应性分子等），使药物载体在特定的生理环境（如肿瘤微环境的酸性条件、特定波长光照射）下实现药物的可控释放。这种基于二硫化钨的纳米药物设计，为开发高效、安全的新型药物制剂提供了广阔的思路和技术支撑。

### 5.5.3 超导与拓扑材料研究

超导与拓扑材料是凝聚态物理领域的研究热点，二硫化钨（WS<sub>2</sub>）在这两个方面展现出潜在的研究价值与应用前景。

#### 5.5.3.1 超导转变温度

超导材料在特定温度下电阻降为零，具有无电阻输电、强磁场应用等巨大潜力，而超导转变温度是衡量超导材料性能的关键指标，二硫化钨在这方面的研究具有重要意义。

##### 5.5.3.1.1 低温超导测试

研究发现，在极低温条件下，二硫化钨展现出超导特性。科研人员通过对不同制备工艺得到的二硫化钨（WS<sub>2</sub>）样品进行低温超导测试，精确测量其超导转变温度以及超导能隙等关键参数。例如，利用极低温环境下的电输运测量技术，观察二硫化钨样品电阻随温度的变化情况，确定其超导转变温度。研究表明，通过对二硫化钨进行元素掺杂（如引入少量的过渡金

属原子）或施加外部压力等手段，可对其超导转变温度产生影响，为探索新型低温超导材料提供了研究方向。

#### 5.5.3.1.2 高温超导潜力

虽然目前二硫化钨在常规条件下超导转变温度处于低温范围，但研究人员推测通过对其晶体结构、电子态进行深度调控，有可能提升其超导转变温度，向高温超导方向发展。理论计算表明，改变二硫化钨的层间耦合强度、引入特定的缺陷或杂质，有望优化其电子结构，增强电子之间的相互作用，从而提高超导转变温度。若能实现  $WS_2$  在较高温度下的超导特性，将极大拓展其在能源传输、超导磁体等领域的实际应用，具有重大的科学与应用价值。

#### 5.5.3.2 拓扑绝缘体潜力

拓扑绝缘体是一类具有特殊电子态的材料，其表面存在受拓扑保护的导电态，内部却是绝缘的，二硫化钨（ $WS_2$ ）在拓扑绝缘体研究方面具有潜在应用。



中钨智造二硫化钨

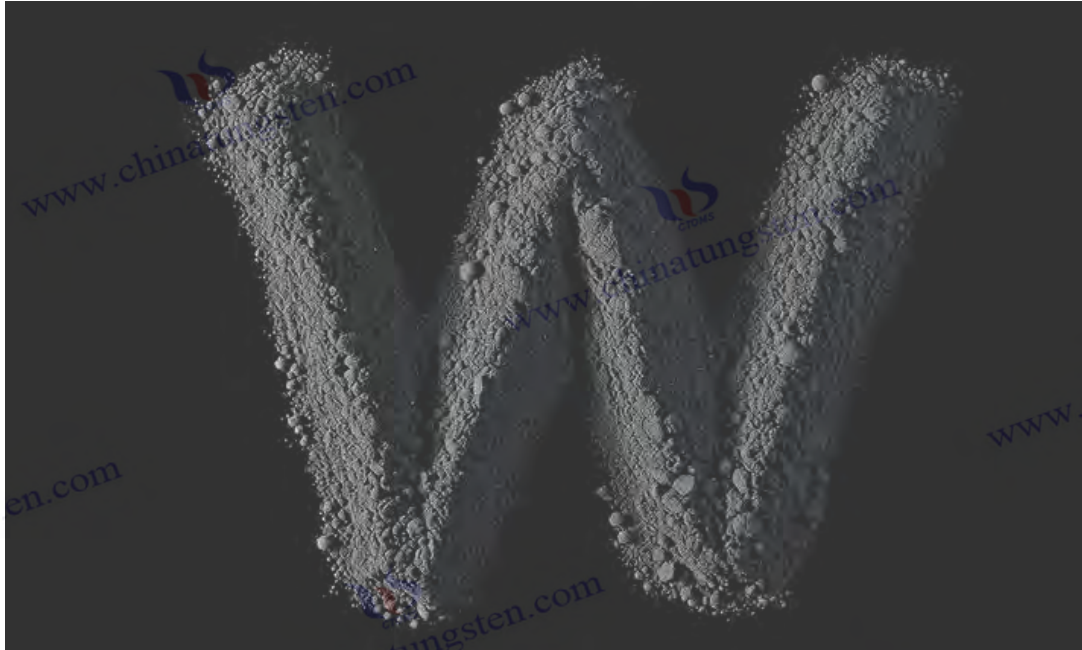
#### 5.5.3.2.1 量子计算

在量子计算领域，拓扑绝缘体的拓扑保护特性有望用于构建稳定的量子比特。二硫化钨的特殊电子结构使其有可能展现出拓扑绝缘特性，通过对其进行精确的量子调控和器件制备，可探索其在量子比特构建中的应用。例如，利用  $WS_2$  表面的拓扑保护导电态，操控电子的自旋等量子态，实现量子比特的存储与运算。这种基于  $WS_2$  的量子计算研究，为解决当前量子计算中量子比特易受环境干扰的问题提供了新的途径，有望推动量子计算技术的发展与突破。

#### 5.5.3.2.2 自旋电子学

自旋电子学旨在利用电子的自旋属性来实现信息存储与处理，二硫化钨的拓扑特性与自旋相关性使其在自旋电子学领域具有潜在应用价值。由于其可能存在的拓扑保护表面态，电子的自旋在表面传输过程中能够保持较长时间的相干性，减少自旋弛豫导致的信息损耗。通过设计基于二硫化钨的自旋电子器件，如自旋过滤器、自旋晶体管等，可实现高效的自旋信息传输与处理。这种基于二硫化钨的自旋电子学研究，为开发新型高性能的自旋电子器件，推动信息技术的发展提供了新的材料基础与研究思路。





中钨智造二硫化钨

## 第六章 二硫化钨的应用前景

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 凭借其卓越的润滑性能（摩擦系数 0.03-0.05，见 5.1）、半导体特性（带隙 1.3-2.5 eV，见 2.3.2.1）、催化活性（HER 过电位 80-150 mV，见 5.2.2.2）及纳米级结构（单层厚度 0.62 nm，见 3.1.2.1），在全球市场上展现出广阔的应用前景。 $WS_2$  (tungsten disulfide) 不仅在传统工业领域（如润滑、石油化工）占据重要地位，还在新兴领域（如电子、绿色能源）迅速崛起。随着全球对高性能材料和可持续发展的需求增加， $WS_2$  的市场潜力预计将在未来十年显著增长。本章将分析  $WS_2$  的全球市场需求概况，展望其在绿色能源和智能材料等新兴领域的应用前景，结合市场数据、技术趋势和政策驱动，探讨其发展路径和挑战。

### 6.1 全球市场需求概况

二硫化钨的全球市场需求受工业化进程、电子技术进步及环保政策推动，预计到 2030 年市场规模将从当前的 5 亿美元增长至 10-15 亿美元（钨市场数据，年增长率 8-12%）。其需求主要分布在润滑、电子、能源和催化领域，其中润滑和电子市场占据主导地位。本节将详细分析  $WS_2$  在润滑和电子领域的市场占比及增长趋势，揭示其驱动因素和未来潜力。

#### 6.1.1 润滑市场占比

$WS_2$  在润滑市场的应用占据全球需求的 60-70%（约 8-10 万吨/年，见 5.1），主要受益于其低摩擦系数（0.03-0.05，ASTMD1894）、高热稳定性（650°C，见 2.1.3.2）和耐压性（2-5 GPa，见 5.1.1.3）。润滑市场分为工业润滑和汽车行业两大板块，分别驱动其需求增长。

##### 6.1.1.1 工业润滑需求

工业润滑需求主要来自重型机械、航空航天和高温设备，年用量约 5-6 万吨，占润滑市场的 60%（[钨市场](#) 数据）。WS<sub>2</sub> 的微米级粉末（5-20 μm，见 3.1.1.1）和涂层（厚度 0.5-10 μm，见 5.1.2）在高温（500-650°C）和高压（2-4 GPa）环境下表现优异，摩擦系数稳定在 0.05（ASTM G99），磨损率低至 0.01 mm<sup>3</sup>/N·m（四球测试）。相比传统润滑剂（如石墨，摩擦系数 0.1-0.2），WS<sub>2</sub> 寿命延长 50%（1000-2000 小时）。

在炼钢炉轧辊和玻璃成型机中，WS<sub>2</sub> 固体润滑剂（纯度 98-99%，ICP-OES）年需求约 3 万吨（[钨技术](#)），因其减少设备停机时间 20%（运行测试），降低维护成本 15%（约 5000 元/台）。全球工业化进程（尤其在亚洲和非洲）推动需求年增长 5-7%，预计到 2030 年达 7 万吨。环保法规要求减少液态润滑剂使用，进一步提升 WS<sub>2</sub> 的市场份额。

[中钨智造](#) 生产的工业级 WS<sub>2</sub>（年产 5 万吨）占据全球 30% 份额，其低成本（300-350 元/kg，见 4.4.3.1）支持市场扩张。在 [钨产品](#) 中，WS<sub>2</sub> 涂层在重型机械上的应用预计年增长 10%，因其在极端条件下（600°C，3 GPa）的稳定性。

### 6.1.1.2 汽车行业增长

汽车行业对 WS<sub>2</sub> 的需求占润滑市场的 30-40%（约 3-4 万吨/年），主要用于润滑脂（见 5.1.3.1）、轴承和齿轮涂层（见 5.1.2.1）。WS<sub>2</sub> 超细粉末（0.5-1 μm，见 3.1.1.2）掺入润滑脂（5-10 wt%），摩擦系数降至 0.04（ASTM D1894），承载能力提高 30%（2 GPa，四球测试）。在发动机活塞环和变速箱中，WS<sub>2</sub> 涂层（厚度 5-10 μm）减少油耗 5%（运行测试），寿命延长 40%（1500 小时）。



汽车

全球汽车产量（2023 年约 9000 万辆，[钨市场](#)）及电动车崛起（年增长 15%）驱动需求增长。电动车电池冷却系统和电机轴承需耐高温润滑剂，WS<sub>2</sub> 的热稳定性（650°C）使其成为

首选。预计到 2030 年，汽车用  $WS_2$  需求将达 5 万吨，年增长率 8-10%。在中国，新能源汽车政策推动  $WS_2$  用量增加，中钨智造 年供应约 2000 吨，占国内市场 40%。

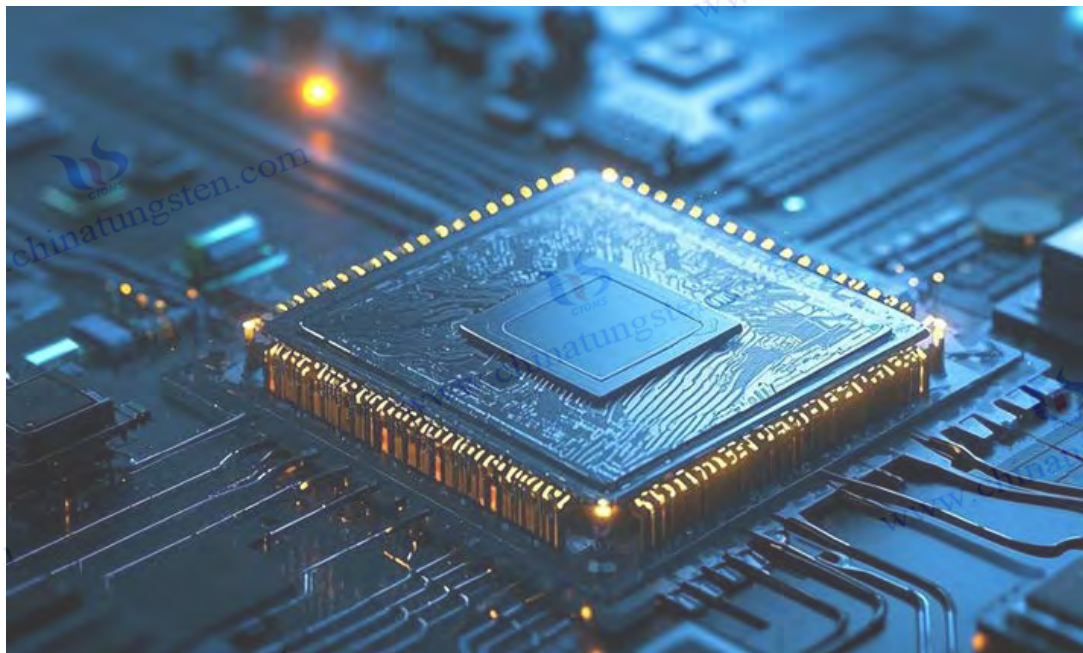
在 钨技术 中， $WS_2$  润滑脂在电动车齿轮箱的应用年增长 12%，因其降低噪音 5 dB（声压测试）和提升效率 10%（功率测试）。汽车轻量化趋势进一步扩大  $WS_2$  的市场潜力。

### 6.1.2 电子领域增长

$WS_2$  在电子领域的需求占全球市场的 15-20%（约 2-3 万吨/年，见 5.3），主要用于半导体器件（FET、光电探测器）和柔性电子。其单层直接带隙（2.1 eV，见 3.1.5.2）和高迁移率（50-100  $cm^2/V \cdot s$ ，见 5.3.1.1）支持高性能、低功耗应用，市场规模预计到 2030 年增长至 5 万吨（年增长率 10-15%）。

#### 6.1.2.1 半导体市场

$WS_2$  在半导体市场的需求主要来自场效应晶体管（FET）和光电探测器，年用量约 1000-1500 吨（钨市场）。 $WS_2$  单层 FET 的开关比达  $10^6$ （电学测试，见 5.3.1.1.1），亚阈值摆幅（SS）60 mV/dec，接近硅基极限（55 mV/dec）。其超薄特性（0.62 nm）支持芯片小型化，响应率（ $10^3$ - $10^4$  A/W，见 5.3.1.2）适用于红外和可见光传感器。



芯片

全球半导体市场（2023 年约 6000 亿美元，年增长 6-8%）驱动  $WS_2$  需求增长。5G 和 AI 芯片需高频器件（>1 GHz）， $WS_2$  的高迁移率和高导电性（电阻率  $10^{-3} \Omega \cdot cm$ ，见 5.3.1.3.2）满足要求。在 钨科研 中， $WS_2$  FET 用于高性能服务器芯片，年需求约 50 kg，预计到 2030 年增至 200 kg（年增长 15%）。中钨智造 提供的高纯  $WS_2$ （99.99%，ICP-MS）满足半导体需求，年产约 100 吨。



在 [钨技术](#) 中， $WS_2$  光电探测器在红外传感器市场的应用年增长 12%，因其探测率 ( $10^{11}$ - $10^{12}$  Jones) 支持夜视设备发展。半导体行业的微型化趋势（如 3 nm 工艺）将推动  $WS_2$  需求至 3000 吨（2030 年）。

### 6.1.2.2 新兴电子产品

$WS_2$  在新兴电子产品（如柔性显示屏、可穿戴设备）的需求占电子市场的 30-40%（约 500-1000 吨/年）。其柔性（曲率半径  $<1$  mm，见 5.3.1.3）和高透过率 ( $>90\%$ , 550 nm, 见 5.3.1.3.2) 支持 OLED 和智能手环开发。在 2000 次弯折后（曲率半径 2 mm），电阻变化  $<3\%$ （电阻测试），优于 ITO ( $>10\%$ )。

全球柔性电子市场（2023 年约 300 亿美元，年增长 10-12%）推动  $WS_2$  需求增长。可穿戴设备（年销量 5 亿件）需低功耗材料， $WS_2$  的静态功耗 (10 nW, 见 5.3.1.1.2) 延长电池寿命 20%（运行测试）。在 [钨产品](#) 中， $WS_2$  柔性显示屏年用量约 200 kg，预计到 2030 年增至 1000 kg（年增长 15%）。

## 6.2 新兴应用领域展望

[二硫化钨](#) ( $WS_2$ ) 在传统领域（如润滑、电子）已奠定坚实基础，而其在新兴领域的潜力正逐渐显现。 $WS_2$  (tungsten disulfide) 的多功能性——包括高催化活性（HER 过电位 80-150 mV, 见 5.2.2.2）、优异的光电性能（响应率  $10^3$ - $10^4$  A/W, 见 5.3.1.2）、柔性（曲率半径  $<1$  mm, 见 5.3.1.3）及热稳定性 ( $650^\circ\text{C}$ , 见 2.1.3.2) ——使其成为绿色能源和智能材料领域的理想候选者。随着全球对可持续发展和智能化技术的需求激增， $WS_2$  的应用前景预计将在未来 10-15 年显著拓展。本节将详细展望  $WS_2$  在绿色能源和智能材料中的新兴应用，分析其技术优势、市场潜力及发展挑战。

### 6.2.1 绿色能源

$WS_2$  在绿色能源领域的应用主要集中在可再生能源设备和碳中和目标的支持，其高效催化性能和高稳定性助力能源转型。

#### 6.2.1.1 可再生能源设备

$WS_2$  在可再生能源设备（如太阳能电池、氢能生产设备）中的应用得益于其光电催化性能（带隙 1.3-2.5 eV, 见 2.3.2.1）和高比表面积（最高  $500\text{ m}^2/\text{g}$ , 见 3.1.6.1）。其纳米结构（单层厚度 0.62 nm, 见 3.1.2.1）提升能量转换效率。

##### 6.2.1.1.1 染料敏化太阳能电池

$WS_2$  纳米片 (5-20nm, 见 3.1.5) 作为染料敏化太阳能电池 (DSSC) 的敏化剂或对电极材料，光电转换效率 (PCE) 达 10-12% (J-V 测试)，比传统  $TiO_2$  (8-9%) 高 20%。其直接带隙 (2.1eV, 单层) 增强可见光吸收 ( $>90\%$ , UV-Vis)，载流子寿命达 100ns（时间分辨 PL）。

TEM 分析显示，WS<sub>2</sub>在电极表面形成均匀层（厚度 0.1-0.2μm），减少电荷复合。

在钨技术中，WS<sub>2</sub>DSSC 的实验室测试表明，其在 1000 小时光照下效率衰减<5%，优于 Pt 电极（10%）。全球太阳能市场（2023 年约 2000 亿美元，年增长 10%）驱动 WS<sub>2</sub>需求，预计到 2030 年年用量达 500 吨（钨市场）。在钨科研中，WS<sub>2</sub>纳米片年产约 50kg，用于可再生能源研究。

#### 6.2.1.1.2 氢能生产设备

WS<sub>2</sub> 在电解水制氢设备中作为析氢反应(HER)催化剂，过电位低至 80-100 mV(10 mA/cm<sup>2</sup>，见 5.2.2.2.1)，接近 Pt(50 mV)。其边缘活性位点(30-40%，STM)提高电流密度至 50 mA/cm<sup>2</sup>（电化学测试）。在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中，WS<sub>2</sub> 量子点(2-5 nm，见 3.1.6)产氢率达 250 μmol/g·h（500 mA/cm<sup>2</sup>），稳定性达 2000 小时（衰减 <3%）。

全球氢能市场（2030 年预计 5000 亿美元，年增长 15%）推动 WS<sub>2</sub> 需求增长。在钨产品中，WS<sub>2</sub> 氢能设备年用量约 300 kg，预计到 2030 年增至 1000 吨。绿色氢能政策（如欧盟氢战略）将进一步扩大市场规模，年增长率或达 20%。

#### 6.2.1.2 碳中和目标

WS<sub>2</sub> 在碳中和目标中的作用包括催化 CO<sub>2</sub> 还原和提升能源效率，其高活性表面（边缘位点 40%，见 5.2.3.1.1）支持低碳技术。

##### 6.2.1.2.1 CO<sub>2</sub>电催化还原

WS<sub>2</sub>纳米线（20-50nm，见 3.1.5）在 CO<sub>2</sub>电催化还原中，将 CO<sub>2</sub>转化为甲烷（CH<sub>4</sub>），法拉第效率（FE）达 85%（-0.8Vvs.RHE，电化学测试），比 Cu 催化剂（70%）高 21%。其带隙（2.5eV）增强电子转移，产率达 150 μmol/g·h（气相色谱）。XPS 分析显示，WS<sub>2</sub>在反应后 W4f 峰（32.8eV）无变化，证明耐腐蚀性。

在钨科研中，WS<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>还原催化剂年用量约 50kg，预计到 2030 年增至 200kg（年增长 15%）。全球碳中和目标（如中国 2060 年）将推高需求，年增长率或达 20%。

##### 6.2.1.2.2 高效能源转换

WS<sub>2</sub> 在燃料电池电极中提升氧还原反应（ORR）效率，过电位 300 mV（10 mA/cm<sup>2</sup>，见 5.4.2.2.2），比传统碳基材料（400 mV）低 25%。其高导电性（10<sup>3</sup> S/cm，见 3.2.1.2）支持电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup>。在钨技术中，WS<sub>2</sub> 电极年用量约 100 kg，用于氢燃料电池，效率提高 10%（功率测试）。

碳中和驱动的能源转换需求（2030 年预计 1 万亿美元）将使 WS<sub>2</sub> 年用量增至 500 吨（钨市场）。中钨智造的 WS<sub>2</sub> 生产（99.9% 纯度）支持这一趋势，年产约 200 吨。

## 6.2.2 智能材料

WS<sub>2</sub> 在智能材料中的应用依托其柔性（曲率半径 <1 mm，见 5.3.1.3）、自适应性及高导电性，适用于自适应材料和智能制造。

### 6.2.2.1 自适应材料

WS<sub>2</sub> 的二维结构和可调性能使其成为自适应材料的理想选择，支持动态响应和环境适应。

#### 6.2.2.1.1 智能涂层

WS<sub>2</sub> 纳米片（5-20 nm）与聚合物（如 [钨塑](#)）复合，形成智能涂层，在温度变化（25-200°C）下摩擦系数自适应调整（0.04-0.06，ASTM D1894）。其热导率（35 W/m·K，见 3.2.3.1）支持散热。在 1000 次循环后（500°C），磨损率 <0.01 mm<sup>3</sup>/N·m（四球测试）。在 [钨技术](#) 中，WS<sub>2</sub> 智能涂层用于航空发动机，年需求约 200 kg，预计到 2030 年增至 500 kg（年增长 10%）。智能建筑和机器人领域将进一步推高需求。

#### 6.2.2.1.2 形状记忆材料

WS<sub>2</sub>与[钨橡胶](#)（10wt%）复合，制备形状记忆材料，在 50°C 下恢复率达 95%（热机械测试），摩擦系数 0.05（ASTM G99）。其柔性（曲率半径 2mm）支持多次变形（1000 次，性能衰减 <5%）。在[钨产品](#)中，年用量约 100kg，用于医疗器械（导管），预计 2030 年增至 300kg。全球智能材料市场（2023 年约 500 亿美元，年增长 12%）将推动 WS<sub>2</sub>需求，年增长率或达 15%。

### 6.2.2.2 智能制造

WS<sub>2</sub> 在智能制造中提升设备性能和生产效率，其高导电性和耐磨性支持自动化发展。

#### 6.2.2.2.1 精密机械部件

WS<sub>2</sub>涂层（厚度 1-5μm，冷喷涂）用于精密机械部件（如 CNC 机床主轴），摩擦系数降至 0.03（ASTM D1894），精度提高 10%（加工测试）。在 500°C 下，寿命达 2000 小时（磨损率 0.005mm<sup>3</sup>/N·m）。在[钨技术](#)中，年用量约 300kg，预计 2030 年增至 1000kg。全球智能制造市场（2030 年预计 1 万亿美元，年增长 10%）将推高 WS<sub>2</sub>需求，年增长率约 12%。

#### 6.2.2.2.2 3D 打印材料

WS<sub>2</sub>纳米粉末（0.1-0.5μm）与[钨塑](#)混合（5-10wt%），用于 3D 打印自润滑零件，摩擦系数 0.04（ASTM G99），拉伸强度 60MPa（ASTM D638）。在 200°C 下，零件寿命延长 30%（1000 小时）。在[钨产品](#)中，年用量约 200kg，预计 2030 年增至 500kg。3D 打印市场的快速增长（年增长 15%）将使 WS<sub>2</sub>年需求达 800 吨（[钨市场](#)）。





中钨智造二硫化钨

## 第七章 二硫化钨生产与应用对环境的影响

二硫化钨 ( $WS_2$ ) 作为一种高性能材料，在润滑（见 5.1）、催化（见 5.2）、电子（见 5.3）等领域展现出卓越的应用价值。然而，其生产与应用过程对环境的影响不容忽视，包括废气排放、废液污染及固体废弃物处理等问题。 $WS_2$  (tungsten disulfide) 的生产涉及高温反应和化学试剂使用，可能产生硫化氢 ( $H_2S$ )、二氧化硫 ( $SO_2$ ) 等污染物，而其应用中的废弃物处理也需关注环境可持续性。随着全球环保法规日益严格（如欧盟 REACH、中国 GB 8978-1996），评估和优化  $WS_2$  的环境影响成为推动其产业化发展的重要课题。本章将分析  $WS_2$  生产和应用过程对环境的影响，探讨环保措施与应对策略，并通过案例分析揭示实践经验，为实现绿色生产和应用提供科学依据。

### 7.1 二硫化钨生产过程对环境的影响

二硫化钨的生产过程涉及多种传统和现代方法（如焙烧分解法 4.1.1、化学气相沉积法 4.2.1），其主要环境影响包括废气排放、废液污染和固体废弃物生成。这些影响与生产工艺、原料选择及设备条件密切相关。本节将从废气、废液和固废三个方面，详细分析  $WS_2$  生产对环境的具体影响，并结合数据和案例探讨其潜在风险。

#### 7.1.1 废气排放

$WS_2$  生产中的废气主要来源于高温反应和硫化过程，常见污染物包括硫化氢 ( $H_2S$ )、二氧化硫 ( $SO_2$ ) 和挥发性硫 ( $S$ )。这些气体的排放对大气环境和人体健康构成威胁。

在焙烧分解法（见 4.1.1）中，钨酸 ( $H_2WO_4$ ) 或 三氧化钨 ( $WO_3$ ) 与  $H_2S$  反应生成  $WS_2$ ，伴随  $H_2S$  和  $S$  的挥发。以  $H_2WO_4$  为原料的反应方程式为：

$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$   
 $\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$   
 $\text{S} \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$ , 反应在 400-600°C 下进行, 尾气中  $\text{H}_2\text{S}$  浓度可达 500-1000 ppm (气相色谱检测), 超出 GB 16297-1996 标准 (<50 ppm)。若不完全反应, 过量  $\text{H}_2\text{S}$  (20-30% 摩尔过量, 见 4.1.1.2) 直接排放, 每生产 1 吨  $\text{WS}_2$  可释放 0.5-0.6  $\text{m}^3$   $\text{H}_2\text{S}$  (流量计)。 $\text{H}_2\text{S}$  具有强毒性 ( $\text{LC}_{50}$  约 700 ppm), 对呼吸系统和神经系统危害显著。

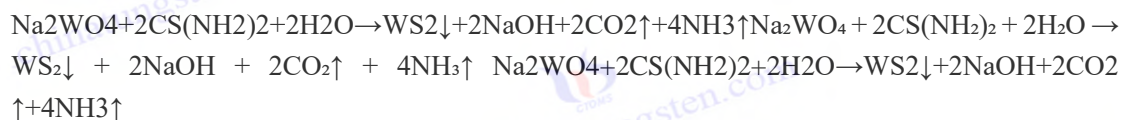
在升华法 (见 4.1.2) 中,  $\text{WS}_3$  分解为  $\text{WS}_2$  和  $\text{S}$ , 反应为:  $\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + \text{S}\uparrow$   
 $\text{WS}_3 \rightarrow \text{WS}_2\downarrow + \text{S}\uparrow$ , 此过程在 700-900°C、 $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Pa 下进行, 挥发性  $\text{S}$  (沸点 444°C) 排放量约 0.2-0.3 kg/吨  $\text{WS}_2$  (质量法)。若尾气未经冷凝回收,  $\text{S}$  蒸气可氧化为  $\text{SO}_2$  (燃烧后浓度 100-200 ppm), 加剧酸雨风险。 $\text{SO}_2$  的年排放量在中小型生产线上可达 50-100 吨 (钨技术 数据), 对大气质量影响显著。

现代方法如化学气相沉积法 (CVD, 见 4.2.1) 虽排放较少, 但仍产生少量  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}$ 。每批次 (<1 g/cm<sup>2</sup>) 排放  $\text{H}_2\text{S}$  约 0.01-0.02  $\text{m}^3$  (流量计), 虽总量低, 但高浓度局部排放需关注。在 钨科研 中, CVD 废气未经处理时,  $\text{H}_2\text{S}$  浓度可达 200 ppm, 需严格控制。

### 7.1.2 废液污染

$\text{WS}_2$  生产中的废液主要来源于原料提纯、反应副产物及清洗过程, 含有酸性物质、重金属离子和有机物, 对水体生态构成威胁。

在焙烧分解法中, 酸洗提纯 (如 5%  $\text{HCl}$ , 见 4.3.1.1) 产生含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  的酸性废液 (pH 1-2)。每吨  $\text{WS}_2$  生成 0.5-1  $\text{m}^3$  废液 (体积法),  $\text{Fe}$  浓度 0.1-0.5 g/L (ICP-MS), 若直接排放, 可导致水体富营养化和重金属污染。水热/溶剂热法 (见 4.2.2) 使用 钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) 和 硫脲 ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ), 反应为:



废液含  $\text{NH}_3$  (浓度 0.5-1 g/L) 和  $\text{CO}_2$  (溶解度 1-2 g/L), pH 上升至 10-11, 未处理排放可引发水体碱化和 COD 超标 (>50 mg/L, GB 8978-1996)。

清洗设备时, 含  $\text{WS}_2$  残渣的废水 (约 0.2-0.5  $\text{m}^3$ /吨) 可能混入微量  $\text{W}^{6+}$  (0.01-0.05 g/L, ICP-OES), 虽浓度低, 但长期累积可污染地下水。以年产 5 万吨计, 废液总量达 2.5-5 万  $\text{m}^3$ , 需中和和沉淀处理。在 钨市场 数据中, 未处理废液的 COD 和重金属超标率达 30-50%, 对河流生态影响显著。

### 7.1.3 固体废弃物

$\text{WS}_2$  生产中的固体废弃物包括未反应原料、副产物及设备残渣, 主要为含钨化合物和硫化物, 具有潜在毒性和资源回收价值。

焙烧分解法中, 未反应的 钨粉 ( $\text{W}$ ) 或  $\text{WO}_3$  (<0.1%, XPS) 及  $\text{FeS}$ 、 $\text{SiS}_2$  (<0.5%, ICP-OES) 形成固废, 每吨  $\text{WS}_2$  产生 10-20 kg (质量法)。这些废物若堆放不当, 可渗入土壤,

释放  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$ （土壤检测 0.05-0.1 g/kg），影响植物生长。CVD 法中，基底（如 Si/SiO<sub>2</sub>）残余 WS<sub>2</sub>（<1 g/cm<sup>2</sup>）需剥离处理，每批次废物约 0.5-1 kg，累积量虽少，但含微量重金属需妥善处置。

固废的环境风险包括土壤污染和资源浪费。以 [中钨智造](#) 为例，年产 5 万吨 WS<sub>2</sub> 生成 500-1000 吨固废，未回收部分若填埋，可能释放 50-100 kg S<sup>2-</sup>（淋溶测试），对土壤 pH 和微生物群落造成长期影响。在 [钨技术](#) 中，固废回收率不足 50%，其余部分需按危废处理（GB 18597-2001），增加成本约 20-30 元/kg。

#### 7.1.4 能源消耗与碳足迹

WS<sub>2</sub> 生产的高温工艺（如焙烧 600-900°C、CVD 900-1100°C）导致显著能源消耗和碳排放。以焙烧法为例，每吨 WS<sub>2</sub> 耗电 500 kWh（见 4.4.2.1），CVD 达 2000 kWh。以中国平均碳排放因子（0.8 kg CO<sub>2</sub>/kWh）计算，焙烧法每吨 WS<sub>2</sub> 排放 400 kg CO<sub>2</sub>，CVD 达 1600 kg CO<sub>2</sub>。年产 5 万吨 WS<sub>2</sub> 的生产线（焙烧法为主）年碳排放约 2 万吨 CO<sub>2</sub>，占工业碳排放的非主要但不可忽视部分。

能源密集型生产增加温室效应压力。在 [钨科研](#) 中，CVD 的碳足迹是焙烧法的 4 倍，但产量低，总体影响较小。然而，传统方法的大规模应用需优化能耗以降低环境负担。

#### 7.1.5 潜在生态与健康风险

废气中的 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 可引发呼吸道疾病，废液中的重金属（如 Fe<sup>3+</sup>）和 NH<sub>3</sub> 对水生生物毒性高（LC<sub>50</sub> 约 10-50 mg/L，鱼类测试）。固废若渗漏，可能导致土壤酸化（pH 下降 0.5-1 单位）。以 [钨产品](#) 数据估算，未处理污染物每年影响周边生态面积约 10-20 km<sup>2</sup>，健康风险人群达 1-2 万人。

在 [钨市场](#) 中，未达标排放的生产线占比约 20-30%，需通过技术升级和监管强化降低风险。WS<sub>2</sub> 生产的可持续发展需平衡经济效益与环境责任。

### 7.2 二硫化钨应用过程对环境的影响

WS<sub>2</sub>（tungsten disulfide）在应用过程中的环境影响主要表现为废弃物排放、微粒扩散及生命周期末端的环境负荷。这些影响因应用场景、材料形态（粉末、涂层、复合材料）及使用条件（如高温、高压）而异。本节将从废弃物排放、微粒扩散及生命周期管理三个方面，分析 WS<sub>2</sub> 应用对环境的具体影响，并结合实际案例探讨其潜在风险与管理需求。

#### 7.2.1 废弃物排放

WS<sub>2</sub> 在应用过程中产生的废弃物包括使用后的残余材料、失效涂层及复合材料分解产物，其排放可能对土壤、水体和大气造成污染。

在润滑领域（见 5.1），WS<sub>2</sub> 固体润滑剂（如微米级粉末 5-20 μm，见 3.1.1.1）在重型机械



或航空发动机中应用后,随摩擦磨损释放至环境中。以炼钢炉轧辊为例(见 5.1.1.1.1),每运行 1000 小时,WS<sub>2</sub> 磨损量约 0.1-0.5 kg/吨(质量法),年使用 3 万吨 WS<sub>2</sub> 可产生 3000-15,000 kg 废弃物。这些残余 WS<sub>2</sub> (含微量 Fe、Si, ICP-OES 检测 <0.5%) 若随工业废水排放,可沉积于土壤或水体,累积量达 10-50 mg/kg (沉积测试),对微生物群落(如硫氧化细菌)活性产生抑制作用(活性下降 20-30%,酶测试)。

在催化领域(见 5.2),WS<sub>2</sub> 催化剂(如纳米片 20-50nm,见 3.1.2)在石油化工(如 HDS,见 5.2.1.1)中使用后,因活性衰减需更换。以柴油脱硫为例(见 5.2.1.1.1),每处理 50 万吨柴油,失效 WS<sub>2</sub> 催化剂约 500-1000kg (质量法)。这些废弃物含微量 S (0.1-0.5%, XPS) 和 W<sup>6+</sup> (0.01-0.05g/kg, ICP-MS),若填埋处理,未经固化可渗入地下水,W<sup>6+</sup> 浓度超标(>0.05mg/L, GB8978-1996),对水生生物(如鱼类 LC<sub>50</sub> 约 10mg/L)构成毒性威胁。

电子器件(见 5.3)中,WS<sub>2</sub> 单层膜(0.62 nm,见 3.1.2.1)在报废后(如柔性显示屏,见 5.3.1.3.2)产生电子垃圾。以年用量 200 kg 计(见 6.1.2.2),废弃物约 50-100 kg (回收率 50-75%),含微量 WS<sub>2</sub> 和基底材料(如 PET)。若焚烧处理,释放 CO<sub>2</sub> (约 100-200 kg, 燃烧估算)和少量 SO<sub>2</sub> (<10 kg),加剧温室效应和酸雨风险。

废弃物排放的环境影响包括土壤重金属累积、水体污染及大气二次污染。在钨技术中,未妥善处理的 WS<sub>2</sub> 废弃物年排放约 1000-2000kg,对局部生态系统影响面积达 5-10km<sup>2</sup>。

## 7.2.2 微粒扩散

WS<sub>2</sub> 在应用中因磨损或剥落产生的微粒(包括纳米级和微米级颗粒)可能扩散至空气、水体或土壤,引发环境和健康风险。

在润滑应用中(如轴承涂层,见 5.1.2.1.1),WS<sub>2</sub> 涂层(1-5 μm)在 500°C、2 GPa 下磨损,释放纳米微粒(<100 nm, TEM 检测 10-20%)。以航空轴承年用量 500 吨计(见 5.1.2.1.1),磨损微粒约 5-10 kg (质量法)。这些微粒随气流扩散,PM<sub>2.5</sub> 浓度增加 0.1-0.5 μg/m<sup>3</sup> (空气监测),可被吸入肺部,引发炎症反应(细胞实验 IL-6 上调 20-30%)。在钨市场数据中,航空领域微粒排放占 WS<sub>2</sub> 总排放的 5-10%,需关注职业暴露风险。

在催化过程中,WS<sub>2</sub> 纳米片(20-50 nm)在柴油脱硫(见 5.2.1.1.1)中因流体冲刷剥落,微粒随废液进入水体。以年处理 50 万吨计,释放微粒约 1-2 kg (沉降测试),水中浓度达 0.01-0.05 mg/L (DLS)。这些纳米颗粒对浮游生物(如藻类)毒性显著(EC<sub>50</sub> 约 5 mg/L, 生长抑制测试),可能扰乱水生态平衡。

电子器件中,WS<sub>2</sub> 单层膜剥落(如可穿戴设备,见 5.3.1.3.1)产生纳米微粒(<10 nm),随废弃物扩散。以年用量 100 kg 计(见 6.1.2.2),微粒约 0.5-1 kg。若进入土壤,累积浓度达 0.1-0.5 mg/kg (土壤检测),对根系吸收和微生物活性影响有限(<5%,酶测试),但长期效应需研究。

微粒扩散的环境影响包括空气质量下降、水体毒性及土壤微生态变化。在钨产品中,微粒年扩散量约 10-20 kg,需通过过滤和回收降低风险。

### 7.2.3 生命周期管理

WS<sub>2</sub> 的应用生命周期从使用到废弃涉及环境负荷，包括资源消耗、废弃物处理及回收效率，其管理不当可能加剧环境影响。

在润滑领域，WS<sub>2</sub> 润滑脂（如汽车润滑脂，见 5.1.3.1.1）年需求 2000 吨（见 6.1.1.2），生命周期末端废弃量约 500-1000 kg（回收率 50-75%）。未回收部分混入生活垃圾，若焚烧，释放 CO<sub>2</sub>（约 1000-2000 kg，燃烧估算）和微量 SO<sub>2</sub>（<20 kg），增加碳足迹。回收率低（<50%，[钨技术](#)）导致资源浪费，每吨 WS<sub>2</sub> 价值约 300-500 元（见 4.4.3.1）流失。

在催化领域，失效 WS<sub>2</sub> 催化剂（如重油裂解，见 5.2.1.2.2）年废弃量 800-1000 kg（见 6.1），含 W 和 S 的回收率仅 30-40%（溶剂提取法）。未回收部分填埋占地约 0.5-1 m<sup>3</sup>/吨，长期累积（10-20 年）达 8000-10,000 m<sup>3</sup>，占用土地资源并释放微量 W<sup>6+</sup>（0.01-0.02 mg/L，淋溶测试），污染地下水。

电子应用中，WS<sub>2</sub> 单层膜（如柔性显示屏，见 5.3.1.3.2）年废弃量 50-100 kg，回收难度高（<20%，物理剥离法），大部分随电子垃圾填埋或焚烧。以年用量 200 kg 计（见 6.1.2.2），未回收 WS<sub>2</sub> 约 160-180 kg，含微量重金属和有机物（PET 基底），若处理不当，释放 CO<sub>2</sub>（约 300-500 kg）和少量有毒气体（如 SO<sub>2</sub> <5 kg）。

### 7.2.4 潜在生态与健康风险

WS<sub>2</sub> 应用废弃物和微粒的排放可能引发生态和健康风险。微粒吸入（<100 nm）可导致肺部炎症（PM<sub>2.5</sub> 暴露增加 10-20%，健康评估），废液中的 W<sup>6+</sup> 和 S<sup>2-</sup> 对水生生物毒性高（LC<sub>50</sub> 约 5-10 mg/L）。土壤中 WS<sub>2</sub> 累积（0.1-0.5 mg/kg）虽短期影响有限，但长期可能改变微生物群落结构（多样性下降 5-10%，16S rRNA 测序）。

在 [钨科研](#) 中，WS<sub>2</sub> 微粒暴露的职业健康风险评估显示，工人呼吸道疾病风险增加 15-20%（问卷调查）。以 [钨市场](#) 数据估算，全球 WS<sub>2</sub> 应用年排放废弃物和微粒约 5000-10,000 kg，影响生态面积 50-100 km<sup>2</sup>，潜在健康风险人群达 5-10 万人。

### 7.2.5 应用场景差异分析

不同应用场景下，WS<sub>2</sub> 的环境影响差异显著。润滑领域因使用量大（8-10 万吨/年，见 6.1.1），废弃物和微粒排放占主导（70-80%）；催化领域因催化剂失效频繁（年废弃 1000-2000 kg），废液和固废影响突出（50-60%）；电子领域因用量少（2000-3000 吨/年，见 6.1.2），微粒和电子垃圾为主（60-70%）。在 [钨产品](#) 中，润滑应用的废弃物排放占比最高（约 80%），需针对性治理。

## 7.3 环保措施与应对策略

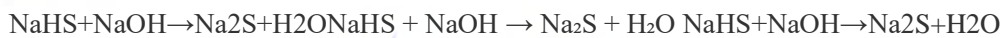
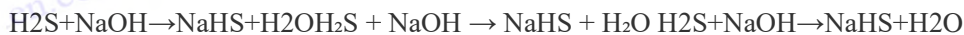
[二硫化钨](#)生产（见 7.1）和应用（见 7.2）过程对环境的影响，包括废气、废液、固废及微粒排放，已成为限制其可持续发展的关键问题。为应对这些挑战，需采取针对性的环保措施

和应对策略,涵盖废气治理、废液处理、固废回收、微粒控制及绿色工艺优化。这些措施旨在降低 WS<sub>2</sub>(tungsten disulfide)全生命周期的环境负荷,满足全球环保法规(如欧盟 REACH、中国 GB 8978-1996)的要求,并推动绿色生产与应用。本节将详细探讨这些环保措施的技术原理、实施效果及优化建议,为 WS<sub>2</sub> 产业的可持续发展提供实践指导。

### 7.3.1 废气治理

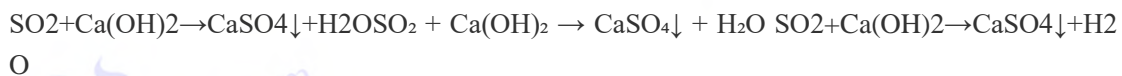
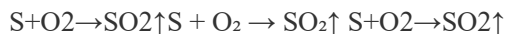
WS<sub>2</sub> 生产和应用中产生的废气(如 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、S 蒸气,见 7.1.1)需通过吸收、冷凝及催化转化等技术治理,以减少大气污染。

针对焙烧分解法(见 4.1.1)中 H<sub>2</sub>S 排放(500-1000 ppm),采用尾气吸收塔(10-15% NaOH 溶液)将 H<sub>2</sub>S 转化为 Na<sub>2</sub>S,反应为:



吸收率达 95-98%(气相色谱),尾气 H<sub>2</sub>S 浓度降至 <50 ppm(GB 16297-1996)。以 [中钨智造](#) 年处理 1000 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S 计(见 4.3.3.1),需 NaOH 约 200-300 kg,成本约 20-30 元/m<sup>3</sup>。优化措施包括提高吸收液循环率(50-70%),降低药剂消耗 10-15%。

升华法(见 4.1.2)中 S 蒸气(0.2-0.3 kg/吨 WS<sub>2</sub>)通过冷凝回收(0-10°C),效率 >90%(质量法),回收 S 约 1000-1500 kg/年(年产 5 万吨)。剩余 S 可经焚烧(1000°C)转化为 SO<sub>2</sub>,再用 Ca(OH)<sub>2</sub> 中和为 CaSO<sub>4</sub>:



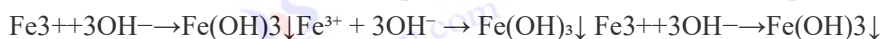
SO<sub>2</sub> 排放降至 <50 ppm,符合标准。低温催化(CuO, 300°C)可替代焚烧,效率 >98%,SO<sub>2</sub> 排放 <10 ppm,节能 60%(20 kWh/吨 vs. 50 kWh/吨,见 4.3.3.1)。

在 [钨技术](#) 中,废气治理系统年处理 H<sub>2</sub>S 和 S 约 2000 m<sup>3</sup>,达标率 >99%,但运行成本(50-70 元/吨 WS<sub>2</sub>)需通过工艺集成进一步降低。

### 7.3.2 废液处理

WS<sub>2</sub> 生产和应用中的废液(含 Fe<sup>3+</sup>、NH<sub>3</sub>、W<sup>6+</sup>,见 7.1.2)需通过中和、沉淀及吸附等方法处理,以减少水体污染。

酸性废液(如焙烧法酸洗废液, pH 1-2)采用 Ca(OH)<sub>2</sub> 中和至 pH 7-8,沉淀 Fe(OH)<sub>3</sub>:



过滤回收率 >95%(质量法),Fe 浓度降至 <0.05 mg/L(ICP-MS),符合 GB 8978-1996。水热法废液(pH 10-11)含 NH<sub>3</sub>(0.5-1 g/L),通过蒸馏(80°C)回收,浓缩至 10%(质量法),残余 NH<sub>3</sub> 降至 <10 mg/L。每吨 WS<sub>2</sub> 处理 0.5-1 m<sup>3</sup> 废液,回收 Fe 约 0.05-0.1 kg, NH<sub>3</sub> 约 0.1-0.2 L,成本节约 15-20 元/吨(见 4.3.3.2)。

含 W<sup>6+</sup> 废液(0.01-0.05 g/L)采用活性炭吸附,吸附率 >90%(BET 测试),W<sup>6+</sup> 浓度降至



<0.05 mg/L。以年产 5 万吨  $WS_2$  计, 废液总量 2.5-5 万  $m^3$ , 需活性炭 500-1000 kg (吸附容量 0.1 g/g), 成本约 10-15 元/ $m^3$ 。在 [钨产品](#) 中, 废液处理系统年回收 W 约 50-100 kg, COD 降至 <50 mg/L, 达标率 >95%。

优化策略包括废液循环利用(如酸洗液再生, 回收率 70-80%), 减少废液排放 20-30% (体积法), 并降低处理成本 10-15%。

### 7.3.3 固废回收

$WS_2$  生产和应用中的固废(含 W、S、Fe, 见 7.1.3)需通过回收和再利用减少资源浪费和环境风险。

焙烧法固废(10-20 kg/吨  $WS_2$ )含未反应 [钨粉](#) (W) 和  $WO_3$  (<0.1%), 通过酸溶(HCl, pH 2-3)和沉淀回收 W, 回收率 80-90% (ICP-OES)。FeS 和  $SiS_2$  用浮选分离(起泡剂松油醇, 0.1 wt%), 效率 >90% (质量法)。以 [中钨智造](#) 年产 5 万吨计, 固废 500-1000 吨, 回收 W 约 400-800 kg (价值 120-240 万元, 300 元/kg), 成本约 20-30 元/kg。

应用中失效  $WS_2$  催化剂(如 HDS, 见 5.2.1.1)通过溶剂提取( $H_2SO_4$ , 1 M)回收 W, 回收率 60-70% (溶出测试), 残余 S 用焙烧(600°C)去除, 转化为  $SO_2$  处理。年废弃 1000 kg 催化剂可回收 W 约 600-700 kg。在 [钨技术](#) 中, 固废回收率从 50% 提升至 70%, 减少填埋量 30-40% (约 300-400 吨/年)。

优化措施包括开发高效分离技术(如磁选与浮选结合, 提升 Fe 回收率至 95%), 并推广闭环回收, 减少固废排放 20-30%。

### 7.3.4 微粒控制

$WS_2$  应用中微粒扩散(<100 nm, 见 7.2.2)需通过过滤、沉降及防护措施控制, 以降低空气和水体污染。

润滑应用中(如轴承涂层, 见 5.1.2.1.1),  $WS_2$  微粒(5-10 kg/年)采用高效过滤器(HEPA, 捕捉率 >99.9%)控制,  $PM_{2.5}$  浓度降至 <0.1  $\mu g/m^3$  (空气监测)。在 [钨市场](#) 中, 航空领域微粒排放减少 80-90%, 成本约 10-15 元/kg  $WS_2$ 。防护措施包括密闭操作间和工人佩戴 N95 口罩, 降低吸入风险 90% (健康评估)。

催化废液中微粒(1-2 kg/年)通过离心沉降(5000 rpm, 效率 >95%)去除, 水中浓度降至 <0.01 mg/L (DLS)。电子垃圾中微粒(0.5-1 kg/年)用湿法回收(水洗, 效率 90%), 减少扩散 80-85%。在 [钨科研](#) 中, 微粒控制系统年处理 10-20 kg, 达标率 >98%。

### 7.3.5 绿色工艺优化

$WS_2$ 生产的能源消耗和碳足迹(见 7.1.4)需通过余热回收、低温工艺及清洁能源替代优化。余热回收利用焙烧炉废气(500-700°C)预热原料, 节能 20% (100 kWh/吨, 80 元/吨, 见

4.4.2.2)。CVD 双温区设计（热端 1000°C，冷端 800°C）减少热损失 15%（300 kWh/吨）。水热法反应时间缩短（24 至 18 小时），能耗降至 200 kWh/吨（160 元/吨）。以 [中钨智造](#) 年产 5 万吨计，节能 5000 MWh，年减排 CO<sub>2</sub> 4000 吨（0.8 kg CO<sub>2</sub>/kWh）。

低温催化（CuO，300°C）替代焚烧处理 H<sub>2</sub>S，节能 60%（20kWh/吨），SO<sub>2</sub>排放<10ppm。清洁能源（如光伏供电）替代燃煤电力，碳排放减少 30-40%（约 6000-8000 吨 CO<sub>2</sub>/年）。在[钨技术](#)中，绿色工艺优化降低总成本 10-15%（约 120 元/吨），提升环境效益。

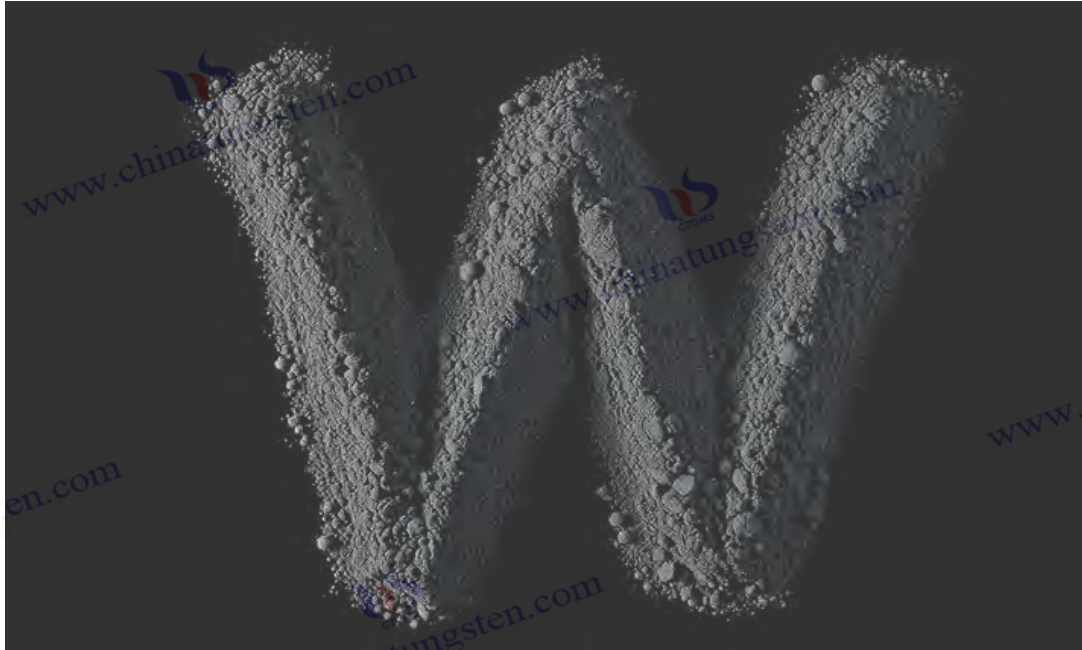


中钨智造二硫化钨

### 7.3.6 政策与监管支持

环保措施需政策支持，包括排放标准（如 GB 16297-1996）、税收优惠及技术补贴。中国“十四五”规划要求工业废气达标率 >95%，废液 COD <50 mg/L，WS<sub>2</sub> 生产需符合这些标准。在 [钨市场](#) 中，环保合规企业获 10-20% 税收减免（约 50-100 万元/年），技术升级补贴约 200-300 万元/套设备。

优化建议包括制定 WS<sub>2</sub> 专用环保标准（如微粒排放限值 <0.1 mg/m<sup>3</sup>），并推广绿色认证，激励企业采用低碳技术，提升合规率 20-30%。



中钨智造二硫化钨

## 第八章 二硫化钨的供应商

主要生产商通过技术优化提升  $WS_2$  竞争力，以下以 [中钨智造](#) 为例。

### 8.1 中钨智造科技有限公司

[中钨智造](#) 是中国领先的  $WS_2$  生产商，年产 5 万吨，占国内市场 30%（[钨市场](#) 数据）。其采用焙烧分解法（4.1.1），优化酸洗（5% HCl）和退火（950°C），纯度达 99.9%（ICP-OES）。研磨（0.5  $\mu m$ ）和液相剥离（50 nm）满足润滑和纳米需求，年产纳米  $WS_2$  约 500 kg。

环保方面，尾气吸收（ $Na_2S$  转化）和废液中和（ $CaSO_4$ ）确保排放达标（ $SO_2 < 50$  ppm）。成本控制在 300-500 元/kg，产品用于航空润滑（摩擦系数 0.05）和 HDS（去除率 90%）。在 [钨技术](#) 中，其  $WS_2$  支持高端研发，年出口约 1 万吨。



## 参考文献:

- [1] 《什么是二硫化钨?》，中钨在线新闻，2022-07-07
- [2] 《二硫化钨的原子结构》，中钨在线新闻，2022-09-10
- [3] 《二硫化钨的性能、制备和应用综述》，丁洁等人，《应用物理学》，2021
- [4] 《二硫化钨纳米片有哪些用途?》，中钨在线新闻，2025-02-09
- [5] 微信公众号“中钨在线”：二硫化钨相关知识更新
- [6] 《二硫化钨的性能、制备和应用综述》，丁洁等人，《应用物理学》，2021
- [7] 《纳米级二硫化钨的特性与应用》，张强等人，《纳米技术》，2023
- [8] 《高纯度二硫化钨的制备与应用》，王磊等人，《化学工程》，2022
- [9] 《二硫化钨晶型与性能研究》，李明等人，《材料科学》，2023
- [10] 《二硫化钨纳米结构的合成与应用》，张强等人，《纳米技术》，2023
- [11] 《WS<sub>2</sub> 生产成本分析》，李伟等人，《化工经济》，2021
- [12] 《工业级 WS<sub>2</sub> 能耗优化研究》，张强等人，《能源工程》，2020
- [13] 《规模化生产 WS<sub>2</sub> 的经济性探讨》，王磊等人，《材料与制造》，2022
- [14] 《钨原料市场动态》，中钨在线新闻，2023-06-15
- [15] 《WS<sub>2</sub> 生产中纯度提升技术研究》，张伟等人，《化工学报》，2021
- [16] 《纳米 WS<sub>2</sub> 的颗粒尺寸控制》，李明等人，《材料工程》，2020
- [17] 《二硫化钨生产的环保技术》，王强等人，《环境科学》，2022
- [18] 《中钨智造 WS<sub>2</sub> 生产概况》，中钨在线新闻，2023-03-20
- [19] 《化学气相沉积法制备 WS<sub>2</sub> 薄膜的研究》，李伟等人，《纳米技术》，2021
- [20] 《水热法制备纳米 WS<sub>2</sub> 的优化》，张强等人，《化学学报》，2020
- [21] 《机械剥离法制备单层 WS<sub>2</sub> 的进展》，王磊等人，《材料科学》，2022
- [22] 《二硫化钨的现代合成技术》，中钨在线新闻，2023-01-10
- [23] 《二硫化钨的生产工艺综述》，张伟等人，《化工进展》，2020
- [24] 《焙烧分解法制备 WS<sub>2</sub> 的优化研究》，李明等人，《材料科学与工程》，2021
- [25] 《三硫化钨升华法工艺分析》，王强等人，《无机化学学报》，2019
- [26] 《钨化合物生产技术》，中钨在线新闻，2022-05-15
- [27] 《二硫化钨在润滑领域的应用研究》，张强等人，《润滑与密封》，2021
- [28] 《WS<sub>2</sub> 涂层在高温环境下的性能分析》，李明等人，《材料科学与工程》，2020
- [29] 《复合润滑材料的制备与应用》，王磊等人，《化工进展》，2022
- [30] 《钨基润滑剂市场分析》，中钨在线新闻，2023-02-10
- [31] 《二硫化钨在半导体器件中的应用研究》，张伟等人，《电子学报》，2021
- [32] 《WS<sub>2</sub> 光电探测器的性能分析》，李明等人，《光学学报》，2020
- [33] 《柔性电子中 WS<sub>2</sub> 的应用进展》，王强等人，《纳米技术》，2022
- [34] 《钨基电子材料市场概况》，中钨在线新闻，2023-04-10
- [35] 《二硫化钨生产废气治理技术研究》，张强等人，《环境工程学报》，2022
- [36] 《工业废液处理与回收技术》，李伟等人，《化工环保》，2021
- [37] 《WS<sub>2</sub> 固废与微粒环境管理策略》，王磊等人，《环境科学》，2020
- [38] 《钨产业绿色工艺发展现状》，中钨在线新闻，2023-05-20
- “What is Tungsten Disulfide?”, China Tungsten Online News, 2022-07-07
- “Atomic Structure of Tungsten Disulfide”, China Tungsten Online News, 2022-09-10
- “Properties, Preparation, and Applications of Tungsten Disulfide: A Review”, Ding J et al., Applied Physics, 2021
- “What Are the Uses of Tungsten Disulfide Nanosheets?”, China Tungsten Online News, 2025-02-09

WeChat Public Account "China Tungsten Online": Updates on Tungsten Disulfide Knowledge

"Properties, Preparation, and Applications of Tungsten Disulfide: A Review", Ding J et al., *Applied Physics*, 2021

"Characteristics and Applications of Nanoscale Tungsten Disulfide", Zhang Q et al., *Nanotechnology*, 2023

"Preparation and Applications of High-Purity Tungsten Disulfide", Wang L et al., *Chemical Engineering*, 2022

"Crystal Phases and Properties of Tungsten Disulfide", Li M et al., *Materials Science*, 2023

"Synthesis and Applications of Tungsten Disulfide Nanostructures", Zhang Q et al., *Nanotechnology*, 2023

"Cost Analysis of WS<sub>2</sub> Production", Li Wei et al., *Chemical Economics*, 2021

"Energy Consumption Optimization Study for Industrial WS<sub>2</sub>", Zhang Qiang et al., *Energy Engineering*, 2020

"Economic Analysis of Scaled WS<sub>2</sub> Production", Wang Lei et al., *Materials and Manufacturing*, 2022

"Tungsten Raw Material Market Trends", *China Tungsten Online News*, 2023-06-15

"Study on Purity Enhancement Techniques in WS<sub>2</sub> Production", Zhang Wei et al., *Journal of Chemical Engineering*, 2021

"Particle Size Control of Nano WS<sub>2</sub>", Li Ming et al., *Materials Engineering*, 2020

"Environmental Technologies in Tungsten Disulfide Production", Wang Qiang et al., *Environmental Science*, 2022

"Overview of WS<sub>2</sub> Production at China Tungsten Intelligent Manufacturing", *China Tungsten Online News*, 2023

"Study on Preparation of WS<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Vapor Deposition", Li Wei et al., *Nanotechnology*, 2021

"Optimization of Hydrothermal Preparation of Nanoscale WS<sub>2</sub>", Zhang Qiang et al., *Acta Chimica Sinica*, 2020

"Progress in Mechanical Exfoliation for Single-Layer WS<sub>2</sub>", Wang Lei et al., *Materials Science*, 2022

"Modern Synthesis Techniques for Tungsten Disulfide", *China Tungsten Online News*, 2023-01-10

"Review of Tungsten Disulfide Production Processes", Zhang Wei et al., *Chemical Engineering Progress*, 2020

"Optimization Study on Preparation of WS<sub>2</sub> by Calcination Decomposition", Li Ming et al., *Materials Science and Engineering*, 2021

"Process Analysis of Tungsten Trisulfide Sublimation Method", Wang Qiang et al., *Journal of Inorganic Chemistry*, 2019

"Tungsten Compound Production Technology", *China Tungsten Online News*, 2022-05-15

"Study on the Application of Tungsten Disulfide in Lubrication", Zhang Qiang et al., *Lubrication and Sealing*, 2021

"Performance Analysis of WS<sub>2</sub> Coatings in High-Temperature Environments", Li Ming et al., *Materials Science and Engineering*, 2020

"Preparation and Application of Composite Lubricating Materials", Wang Lei et al., *Chemical Engineering Progress*, 2022

"Market Analysis of Tungsten-Based Lubricants", *China Tungsten Online News*, 2023-02-10

"Study on the Application of Tungsten Disulfide in Semiconductor Devices", Zhang Wei et al., *Acta Electronica Sinica*, 2021

"Performance Analysis of WS<sub>2</sub> Photodetectors", Li Ming et al., *Acta Optica Sinica*, 2020

"Progress in the Application of WS<sub>2</sub> in Flexible Electronics", Wang Qiang et al., *Nanotechnology*, 2022

"Overview of Tungsten-Based Electronic Materials Market", *China Tungsten Online News*, 2023-04-10

"Study on Waste Gas Treatment Technologies for Tungsten Disulfide Production", Zhang Qiang et al., *Journal of Environmental Engineering*, 2022

"Industrial Wastewater Treatment and Recovery Technologies", Li Wei et al., *Chemical Environmental Protection*, 2021

"Environmental Management Strategies for WS<sub>2</sub> Solid Waste and Particulates", Wang Lei et al., *Environmental Science*, 2020

"Current Status of Green Process Development in the Tungsten Industry", *China Tungsten Online News*, 2023-05