

MoS₂ 纳米花的溶剂热合成及其表征

孙燕丽 王世铭* 王琼生

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

关键词: MoS₂ 纳米花; 溶剂热合成; 结构表征

中图分类号: O614.61*2; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-1003-05

Flower-like MoS₂ Nanoparticles: Solvothermal Synthesis and Characterization

SUN Yan-Li WANG Shi-Ming* WANG Qiong-Sheng

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Flower-like MoS₂ nanoparticles have been synthesized through a mild solvothermal reaction with the aid of ethanol aqueous solution, and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and low temperature nitrogen adsorption-desorption. The flower is composed of the ultra-thin nanosheets of 10 nm in thickness. The influence of the reaction temperature and the reaction time on the formation of the flowers was evaluated. The optimal experimental conditions were determined as follows: the molar ratio of 1:1 between ethanol and water, reaction temperature of 190 °C and reaction time of 24 h.

Key words: nanometer flower MoS₂; solvothermal synthesis; structure characterization

MoS₂ 是一种典型的无机层状化合物, 其 Mo-S 棱面相当多, 层内是很强的共价键, 层间则是较弱的范德华力。由于其层状结构的特殊性, MoS₂ 被广泛应用于半导体材料^[1]、插层材料^[2]、储氢材料^[3]、固体润滑剂^[4,5]、工业加氢脱硫催化剂^[6]、无水锂电池^[7]、主客体化合物^[8]以及扫描隧道显微镜 (STM) 针尖^[9]中, 尤其在航空航天工业中具有很大的应用潜力。因此, 形貌特殊和性能优异的 MoS₂ 的制备受到人们的极大关注。近十余年, 研究者相继报道了纳米微粒、纳米线、纳米管^[10-16]、亚微米球^[17]、无机类富勒烯结构^[18]、空心球壳构型^[19]、纳米花^[20]等特殊结构的 MoS₂ 晶体的制备。

随着低维纳米材料制备方法的不断发展和对低维纳米结构形成机制研究的不断深入, 人们已经认识到: 晶体自身的各向异性的结构对低维纳米材料

的合成是至关重要的, 外界环境对其生长起着调控的作用。如李亚栋等^[20]采用化学气相沉积法 (APCVD) 制得了较少见的纳米花状结构 MoS₂, 那么能否在液相体系中依据同样的原理利用 MoS₂ 层状晶体结构的各向异性来实现其片状结构纳米材料的控制合成呢? 本工作利用液相溶剂热合成技术实现了纳米花状 MoS₂ 的制备。讨论了反应温度, 反应时间等反应条件对晶体 MoS₂ 形成的影响; 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析其晶相结构, 扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品的显微结构, 研究了样品的比表面积。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

粉末 X 射线衍射 (XRD) 表征在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行, 采用连续扫描方

收稿日期: 2008-02-18。收修改稿日期: 2008-04-04。

国家自然科学基金项目 (No.20771024), 福建省自然科学基金 (No.U0650007/2006J0251) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangsm@fjnu.edu.cn

第一作者: 孙燕丽, 女, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

式,X射线为单色的Cu $K\alpha$ 辐射线($\lambda=0.154\ 06\text{nm}$),石墨单色器,靶电压40 kV,靶电流100 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$,扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;JEOL-JSM-6700F场发射扫描电子显微镜(SEM)研究了 MoS_2 纳米花的形貌;用Chemsorb-3000型比表面分析仪测试了样品的氮气等温吸附-脱附曲线。

钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$, A.R.)(上海胶体化工厂),盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, A.R.)、硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$, A.R.](天津市标准科技有限公司),无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, A.R.)(国药集团化学试剂有限公司)。所有试剂使用前未经进一步提纯。

1.2 MoS_2 的合成

将4 mmol的钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$)溶解在60 mL体积比为1:1的乙醇-水溶液中,加入8 mmol的盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),搅拌均匀。然后加入8 mmol的硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$,充分搅拌后将该溶液转移至100 mL反应釜中,在一定温度下反应一定时间,自然降温后减压过滤,分别用去离子水及乙醇各洗涤3次所得产物。将所得的产物于 50°C 真空干燥6 h后,在氮气保护下于 500°C 煅烧5 h,得到 MoS_2 样品。

2 结果与讨论

2.1 溶剂热合成条件对 MoS_2 晶体形成的影响

实验考察了溶剂热反应时间和反应温度对 MoS_2 晶体形成的影响。

固定溶剂热反应温度为 190°C ,控制反应时间分别为6、12、18和24 h,而后产物在氮气氛下 500°C 煅烧5 h,得到不同的溶剂热反应时间的 MoS_2 样品。样品的XRD测试结果示于图1。从图中可以看

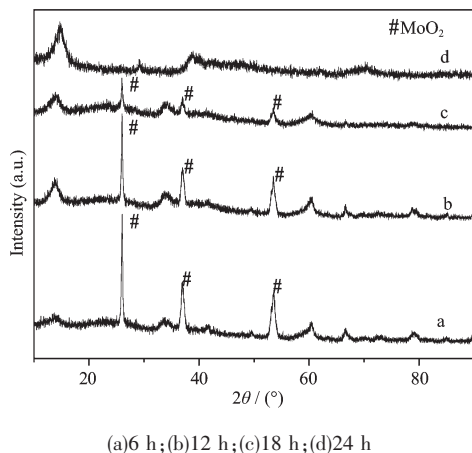


图1 不同反应时间的 MoS_2 样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of MoS_2 prepared under different reaction temperatures

出,当反应时间为6、12、18 h时,各个产物中均出现了 MoO_2 晶相的衍射峰(PDF卡号:5-452)和微弱的 MoS_2 晶相的衍射峰(PDF卡号:37-1492);而且随着反应时间的增长, MoO_2 晶相衍射峰强度呈现单调减弱,而 MoS_2 晶相的衍射峰,则呈现出单调增强的趋势;当反应时间为24 h时, MoO_2 晶相的衍射峰彻底消失,在 2θ 为 13.9° 、 34.5° 、 60.4° 处出现了分别对应于2H晶相结构 MoS_2 纯晶相的(002),(100),(110)晶面的衍射峰。

由上述实验结果可以推测出,在反应体系中强还原剂 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的作用下,钼酸钠首先被还原生成 MoO_2 ,随后生成的 MoO_2 与 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 反应生成 MoS_2 ^[21]。而且从 MoS_2 晶面(002)衍射峰强度的不断增强亦可推断出,随着反应时间的延长, MoS_2 分子层的不断叠加。

固定溶剂热反应时间为24 h,控制反应温度分别为 150°C 、 170°C 、 190°C 、 210°C 。而后产物在氮气氛下 500°C 煅烧5 h,得到不同的溶剂热反应温度的 MoS_2 样品。样品的XRD测试结果示于图2。由图可以看出,除反应温度为 150°C 外,样品中均呈现出 MoS_2 的对应于2H晶相结构的(002),(100),(110)晶面的 2θ 为 13.9° 、 34.5° 、 60.4° 主要衍射峰;对比反应温度 170°C 、 190°C 、 210°C 时的XRD图可以发现,产物的结晶情况基本变化不大;但在 $2\theta=26.07^\circ$ 处可以观测到对应于 MoO_2 的(011)晶面微弱的衍射峰,相对而言,当反应温度为 190°C 时, MoO_2 的衍射峰相对强度较低,可以定性地认为该体系中 MoO_2 向 MoS_2 的转化较完全。

综上所述,在溶剂热反应条件下, MoS_2 纳米晶

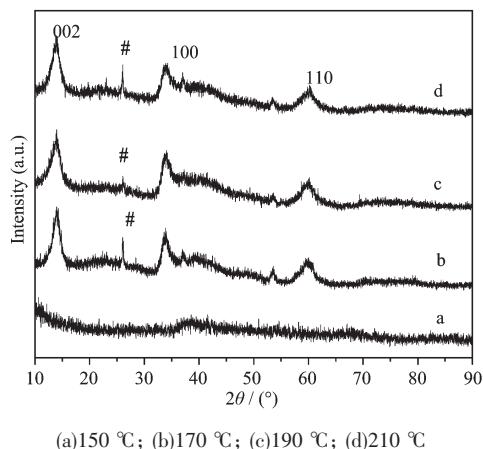


图2 不同温度下的 MoS_2 样品的XRD图

Fig.2 XRD patterns of MoS_2 prepared under different temperatures

体的生成是一个温和而缓慢的过程,得到结晶很好的晶体的反应条件是温度为 190 ℃,反应时间为 24 h。

2.2 MoS₂ 纳米花样品的表征

2.2.1 MoS₂ 纳米花样品的形貌、结构特征

为了进一步确定 MoS₂ 纳米晶体的形貌和结构特征,实验选取了反应条件是温度为 190 ℃,反应时间为 24 h 制得的 MoS₂,利用 SEM 作仔细观察。实验结果示于图 3。从图 3a 和 3b 中可以清楚看出合成样品是由许多粒径约为 200~300 nm 大小均匀的粒子组成;高倍数的 MoS₂ 的 SEM 图(见图 3c,3d),表明所制得的 MoS₂ 具有纳米花状结构。所有 MoS₂ 纳米花是由几十到上百个花瓣自组织构成的,平均花瓣径约为 200~300 nm,边缘厚度约 10 nm 的薄片花瓣

从一个中心向各个方向放射性生长。

样品对应的 XRD 结构特征示于图 2c。从图中可以看出样品的主要衍射峰 2θ 为 13.9°、34.5°、60.4°分别对应于 PDF 卡 37-1492 的 2H 晶系结构 MoS₂ 的(002),(100),(110)晶面,而且衍射峰呈现出纳米晶粒特有的衍射峰的宽化。图中(002)强衍射峰表明产物具有很好的层状堆积结构。此外,从图中也可以观察到样品的衍射峰(002)峰的偏移现象,即在 $2\theta=13.9^\circ$ 处的谱峰与本体 2H 晶系结构 PDF 卡 37-1492 的 14.4°相比略有偏移。通常人们认为 MoS₂ 结构中 (002)峰位置的偏移是卷曲结构释放张力的表现^[2],此处则应当是由于所制备的 MoS₂ 样品的分子堆积层数较小,层间作用力较弱,层间距增加,使得(002)方向的衍射峰向小角方向移动所致。

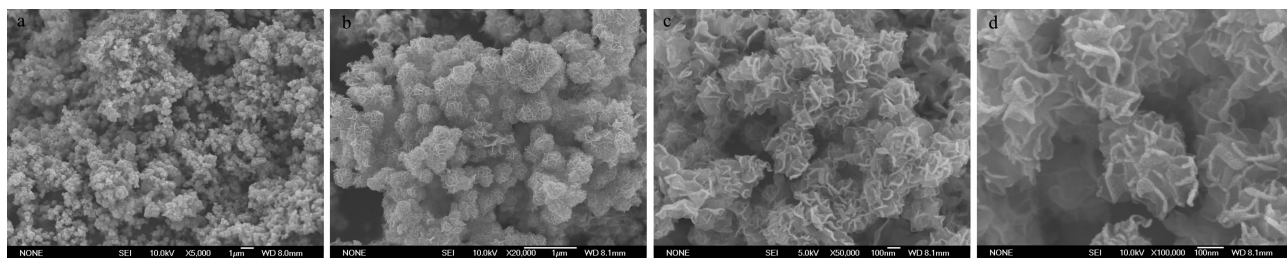


图 3 MoS₂ 纳米花不同放大倍数的 SEM 图

Fig.3 SEM images of MoS₂ flowers at different magnifications

2.2.2 MoS₂ 纳米花的 BET 表面积

在-196 ℃,采用 N₂ 吸附的方法,在 Chemsorb-3000 仪器上对 MoS₂ 纳米花样品的比表面积进行了测量。在吸附测量前,将 MoS₂ 样品在 200 ℃干燥的 N₂ 气流中处理 3 h。图 4 给出了 MoS₂ 纳米花的 N₂ 吸附-脱附曲线。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)气体等温吸附公式的拟合结果,其 BET 表面积为 18 m²·g⁻¹。结果表明,实验合成的纳米花状 MoS₂ 晶体具有较大的表面积^[23]。

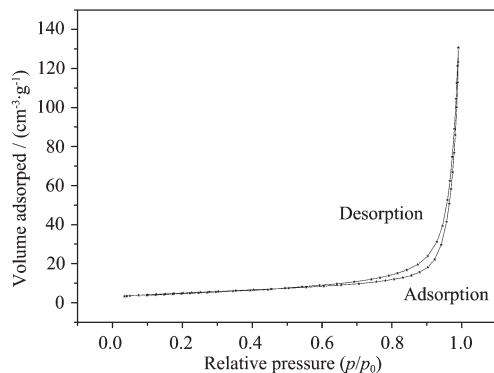


图 4 MoS₂ 纳米花的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherm of the MoS₂ flowers

3 结 论

本文成功地制备出纳米花状 MoS₂,该纳米花是由平均厚度为 10 nm 纳米片构成,其 BET 表面积为 18 m²·g⁻¹。MoS₂ 纳米花溶剂热制备的最佳实验条件为:水:乙醇比为 1:1,反应温度为 190 ℃,反应时间为 24 h。其具有特殊的花状结构和较大的比表面积。

参考文献:

- [1] ZHANG Wen-Zheng(张文钲). *China Molybdenum Industry (Zhongguo Muye)*, **1997**,**23**:130~132
- [2] Golub A S, Zubavichus Y V, Slovokhotov Y L, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**128**:151~160
- [3] Chen J, Kuriyama N, Yuan H T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:11813~11814
- [4] ZHU Man-Hu(朱曼昊), ZHOU Hui-Di(周惠娣), CHEN Jian-Min(陈建敏), et al. *Tribology(Mocaxue Xuebao)*, **2002**,**22**(1): 14~18
- [5] Chhowalla M, Amaratunga G A J. *Nature*, **2000**,**407**:164~167
- [6] Vasudevan P T, Fierro J L G. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**,

- 38:161~188
- [7] Imanishi N, Kanamura K, Takehara Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**:2082~2087
- [8] Rothschild A, Cohen S R, Tenne R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**:4025~4027
- [9] Tenne R. *Chem. Eur. J.*, **2002**, **8**:5297~5304
- [10] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. *Nature*, **1992**, **360**:444~446
- [11] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. *Science*, **1995**, **267**:222~225
- [12] Remskar M, Mrzel A, Skraba Z, et al. *Science*, **2001**, **292**:479~481
- [13] Zelenski C M, Dorhout P K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:734~742
- [14] Hsu W K, Chang B H, Terrones H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(41):10155~10158
- [15] Nath M, Govindaraj A, Rao C N R. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**(4):283~286
- [16] Peng Y Y, Meng Z Y, Qian Y T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **73**:327~329
- [17] Chen X Y, Wang X, Qian Y T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **87**:327~331
- [18] Tene R. *Colloids Surf. A*. **2002**, **208**:83~92
- [19] Xu X Y, Li X G. *Chinese Chem. Lett.*, **2003**, **14**(7):759~762
- [20] LI Xiao-Lin(李晓林). *Thesis for the Doctorate of Tsinghua University*(清华大学博士学位论文). **2005**.
- [21] Bezverkhy I, Afanasiev P, Lacroix M, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(24):5416~5417
- [22] Li X L, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**, **9**:2726~2731
- [23] Chen J, Li S L, Gao F, et al. *Sci. China Ser. B*, **2003**, **46**:191~195