

纳米 MoS₂ 空心球的制备与表征

吴壮志 王德志* 徐 兵

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用软模板法, 通过添加十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)作为模板剂, 制得纳米 MoS₂ 空心球。采用 SEM、TEM、XRD 以及 EDS 等表征最终产物的形貌和化学成分, 并基于 CTAC 和最终产物的 FTIR 光谱图, 讨论了纳米 MoS₂ 空心球的形成机理。结果表明: 产物为直径约 30~100 nm 壁厚为 10 nm 的空心球, 结晶度较差, 但可通过退火加以改善。在纳米 MoS₂ 空心球的形成过程中, CTAC 不仅仅是作为模板剂和脚手架, 还参与了化学反应生成中间体沉淀, 并在此过程中, 初步形成了核壳结构。

关键词: 软模板法; CTAC; MoS₂; 纳米空心球

中图分类号: O614.61²; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0065-05

Fabrication and Characterization of Hollow MoS₂ Nanospheres

WU Zhuang-Zhi WANG De-Zhi* XU Bing

(College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: With additive of cetyltrimethylammonium chloride(CTAC), hollow MoS₂ nanospheres were prepared via soft template method. SEM, TEM, XRD and EDS were used to characterize the morphology and phase composition of the final product. The formation mechanism of hollow MoS₂ nanospheres was discussed based on the FTIR spectra of CTAC and the final product. The results indicate that the product is hollow spheres with diameter of 30~100 nm and wall thickness of 10 nm. The crystallinity of the product is poor, but can be improved by calcination. In the formation process of hollow MoS₂ nanospheres, CTAC not only acts as the template and scaffold, but also takes part in the chemical reaction with precipitation of intermediate, which results in the preliminary formation of the core-shell structure.

Key words: soft template; CTAC; MoS₂; hollow nanospheres

0 引 言

由于材料结构对材料性能具有重要影响, 设计合成具有特定形状和结构的无机材料是当前材料、催化、电子、陶瓷和颜料等领域的研究热点之一。无机空心球由于其较低的密度、独特的中空结构及其特殊的光学及表面性质, 在控制释放系统(如药物、化妆品、染料、墨水)、催化、光子晶体和填料等多个领域中有着重要的潜在应用前景^[1-6]。

目前, 制备空心球壳的方法很多, 但应用较为广泛的是模板法。许超等^[7]通过离子液体辅助制备出 CaMnO₄ 中空微米球。Huang 和 Xie 等^[8,9]用溶剂热方法以原位源-模板界面反应(IST IR)制备出了 CdS 和 ZnS 亚微米空心球结构或花生壳结构; 而 Ras 等^[10]则是使 Al 原子和 O 原子在聚苯乙烯-嵌段-聚丁吡橡胶上沉积后去核得到 Al₂O₃ 空心球。但是, 关于纳米 MoS₂ 空心球的报道极少, 仅有 Xu 等^[11]等制备的直径为 400~600 nm 的纳米空心球和 Luo 等^[12]制备

收稿日期: 2008-06-30。收修改稿日期: 2008-09-09。

湖南省科技厅科技计划项目(No.2007GK3097)、中南大学学位论文创新基金(No.1343-77308)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dzwang@mail.csu.edu.cn

第一作者: 吴壮志, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料制备及其性能研究。

的直径为 1.8~2.1 μm 的微米球,如果能将 MoS_2 制备成粒径更小的纳米中空球壳型结构,并应用于加氢脱硫催化剂的研究,空心结构所具有的高比表面积就会带来大量的活性中心,有利于提升催化性能,从而制备出性能优异的载体催化剂^[13]。

本工作采用软模板法,以十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为模板剂,通过 CTAC 与反应物离子的相互作用形成有序聚集体,使还原和沉淀反应在其表面进行,形成核壳结构,从而制得纳米 MoS_2 空心球;并结合红外光谱图,对这种纳米级空心球的形成机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 实验试剂

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (金堆城钼业有限公司)、 $\text{NaS}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (上海统亚化工发展有限公司)、浓盐酸($10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 株洲市化学工业研究所)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 天津市科密欧化学试剂开发中心)、无水乙醇(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 湖南汇虹试剂有限公司)等均为分析纯,实验所用溶剂为去离子水。

1.2 纳米 MoS_2 空心球的制备

将 0.1 g CTAC 加入 100 mL 去离子水中,升温至 90 $^{\circ}\text{C}$,然后分别加入 0.85 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, 3.06 g $\text{NaS}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$;恒温 30 min 后,用盐酸(质量分数为 5%)调节 pH 值,使之呈中性;30 min 后加入 0.75 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,并不断搅拌,持续反应一段时间,待颜

色不再发生变化,即得到最终产物。用去离子水洗涤产物并超声震荡分散,离心分离后,用无水乙醇洗涤多次,再次高速离心分离后于空气中自然干燥。为了便于产物的物相表征,可将最终产物置于管式电阻炉中,在氩气氛围下加热至 600 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 30 min,从而改善结晶状态。

1.3 纳米 MoS_2 空心球的表征

用理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪检测样品的物相, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$),电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA,扫描速度 $10.0^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$;用 Avatav 360 型红外分析仪表征样品的表面修饰作用,试样用 KBr 压片;用 Tecnai G² 20 型透射电子显微镜(加速电压 200 kV)和 FEI Sirion200 型场发射扫描电镜观察试样微观结构和外观形貌(检测前,试样加无水乙醇超声分散),并采用该透射电镜配套的 EDX 能谱仪做能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 外部形貌和内部结构

图 1 是实验产物不同放大倍数的 SEM 图片,如图 1(a)所示,产物的微观外形为球状,粒度很小但分布不均匀,相互粘结,颗粒间有较大空隙,呈多孔结构;通过图 1(b)可发现,纳米 MoS_2 空心球的粒径约为 30~200 nm,部分颗粒相互连接呈花生壳状^[9],但因粒径太小,无法清晰地辨别,但仍可发现少数较为明显的破壳空心球。

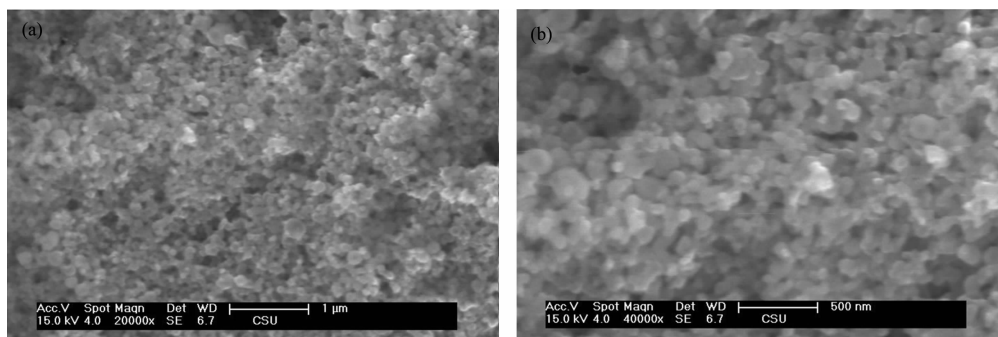
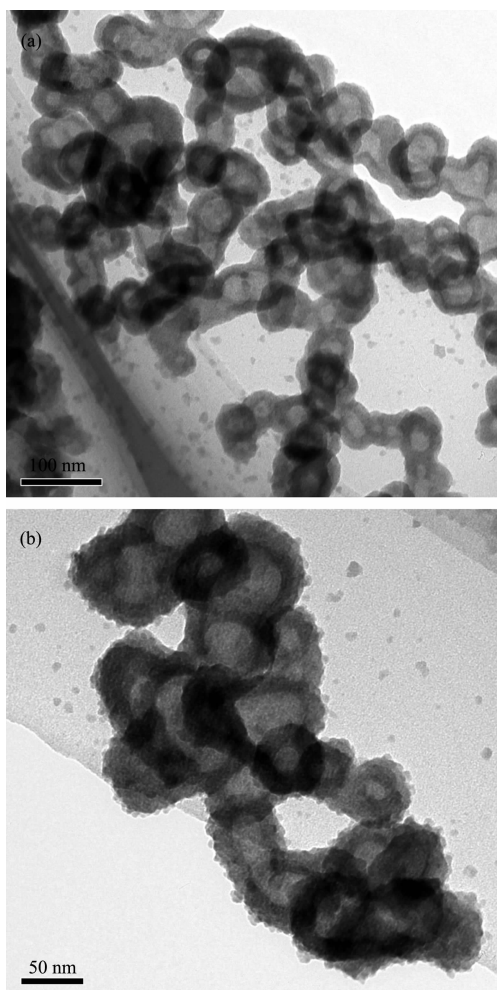


图 1 纳米 MoS_2 空心球的 SEM 图片

Fig.1 SEM images of MoS_2 hollow nanospheres

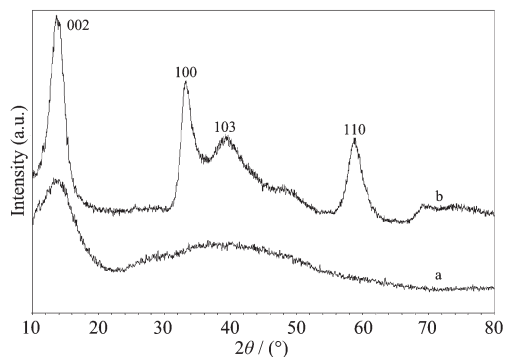
图 2 所示为实验产物不同放大倍数的 TEM 图片。很明显,纳米 MoS_2 呈中空纳米球状或连接成花生壳状,而且部分空心球因外界影响产生破裂,空心球粒径约为 30~100 nm,壁厚约 10 nm。由于沉积速率不同和离子浓度分布不均,核壳结构的壳层厚

度不一致,表面较为粗糙,有明显的黏附沉积痕迹,且部分纳米晶仍以较为疏松的状态黏附在壳层表面;而部分胶束在反应前就粘接在一起,经吸附反应沉积后,就形成了双核的“花生壳状”甚至是多核的连接体。

图 2 纳米 MoS_2 空心球的 TEM 图片Fig.2 TEM images of MoS_2 hollow nanospheres

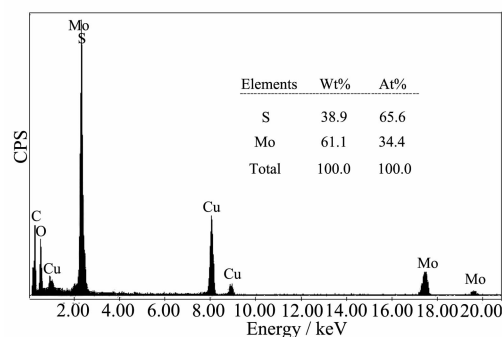
2.2 XRD 和 EDS 分析

图 3 为纳米 MoS_2 空心球的 XRD 图。低温液相法制备的 MoS_2 因层状结构内的稀疏堆垛和高度无序,难以形成良好的晶态结构,呈无定型态^[14,15],峰的宽化较为明显,仅有一个相对较弱的(002)特征峰,

图 3 纳米 MoS_2 空心球退火前(a)和退火后(b)的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of MoS_2 hollow nanospheres before (a) and after(b) annealing

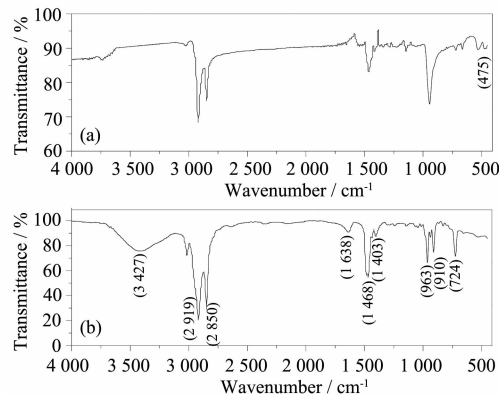
如图 3(a)所示。将反应所得的非晶态 MoS_2 在 Ar 中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温退火 30 min,退火后的 MoS_2 结晶状态良好,图中标出的(002)、(100)、(103)、(110)各晶面与晶格常数为 $a=3.161, b=3.161, c=12.299$ 的六方结构 2H-MoS_2 (37-1492)相应的峰位峰强一致,说明产物确为 MoS_2 ,且退火能有效提高非晶态 MoS_2 的晶化程度^[16],如图 3(b)所示。

由图 4 可知,未经退火的纳米 MoS_2 空心球 EDS 图谱上基本无杂质峰(含有铜网上的铜元素、碳元素和氧元素的特征峰),在 2.5 keV 处 S 的 $K\alpha$ 和 Mo 的 $L\alpha$ 辐射线基本重合,因为在电子束激发下两元素的特征辐射能量相近;二者相对原子比为 1:1.97,基本接近于 MoS_2 的理论原子比 1:2。

图 4 纳米 MoS_2 空心球的 EDS 图谱Fig.4 EDS spectra of MoS_2 hollow nanospheres

2.3 红外光谱图

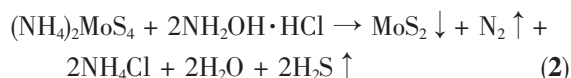
图 5 中(a)和(b)所示分别为 CTAC 和纳米 MoS_2 空心球的红外光谱图。由于 CTAC 的叔氨基 N 原子上没有 H 原子,因此,在 N-H 键的 3 个特征吸收区域均不再出现吸收,在红外光谱中难于进行有效的鉴定,如图 5(a)所示,光谱图中没有明显的氨基特征

图 5 纳米 MoS_2 空心球(a)和 CTAC(b)的红外光谱图Fig.5 FTIR spectra of hollow MoS_2 nanospheres(a) and CTAC(b)

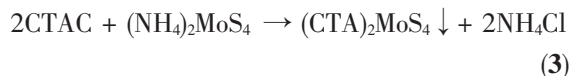
峰,但在 1403 cm^{-1} 出现了强度较弱的 $\text{CH}_3\text{-N}$ 基团的特征峰,可辅助说明 CTAC 中氨基的存在^[17]; 3427 和 1638 cm^{-1} 处的吸收带分别对应粒子吸附水 O-H 的伸缩振动和弯曲振动, 2919 、 2850 和 1468 cm^{-1} 处对应的是 CH_2 的伸缩振动和弯曲振动, 724 cm^{-1} 则对应的是 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的振动骨架。相比之下,纳米 MoS_2 空心球的红外光谱图,如图 5(b)所示,整体强度都下降了 50%左右,但 1414 cm^{-1} 处 $\text{CH}_3\text{-N}$ 基团的特征峰相对增强并发生左移, 3427 、 1638 、 937 以及 910 cm^{-1} 等多处特征吸收峰消失,并在 475 cm^{-1} 处出现 Mo-S 的特征吸收峰^[18]。这就说明,一方面,CTAC 对 MoS_2 产生了很强的修饰作用甚至是发生了化学反应,而 MoS_2 则对 CTAC 各官能团的特征吸收峰产生了很大的影响,使之消失或峰位强度发生相对改变。另一方面,纳米 MoS_2 空心球中仍含有一定量的 CTAC,说明在用无水乙醇洗涤的过程中,萃取效果不佳,CTAC 与 MoS_2 之间的有机无机杂化作用较强,应采用极性更强的有机溶剂进行萃取。

2.4 形成机理

低温液相还原法制备纳米 MoS_2 的化学方程式如下:



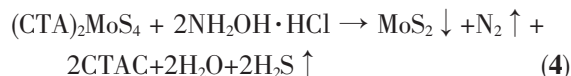
在已添加 CTAC 的反应溶液中,起初 CTAC 仅仅起到一个分散剂的作用,但是随着盐酸的加入,反应(1)开始,CTAC 就开始作为反应剂参与反应^[19],反应方程式如下:



纳米 MoS_2 空心球的形成主要分为两个阶段:吸附沉积和原位还原。首先,CTAC 在溶液中电离出 Cl^- ,其疏水基 CTA^+ 主要以表面活性剂胶束的形式存在于溶液中^[20];加入盐酸后,反应(1)迅速进行,生成大量 MoS_4^{2-} ,这些离子通过静电作用,吸附在带正电荷的 CTA^+ 胶束表面上,并与之发生化学反应生成 $(\text{CTA})_2\text{MoS}_4$ 沉淀^[21],并以 CTA^+ 为凝聚核心,形成一个密集的沉积层,从而初步构成核壳结构。

第二阶段是盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)在核壳结构表面发生原位还原反应。 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 是一种很强的还原剂,可以将 MoS_4^{2-} 直接还原为 MoS_2 ^[22]; $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 与核壳结构的主要成分 $(\text{CTA})_2\text{MoS}_4$ 发生原位还

原反应,生成 MoS_2 沉淀。反应方程式如下:



由反应(3)(4)可以看出,CTAC 在整个过程中并没有发生本质的改变,主要是起到模板和脚手架^[14]的作用,先是通过与 MoS_4^{2-} 之间的静电作用和化学反应形成核壳结构,然后借助 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的原位还原作用制得纳米 MoS_2 空心球,具体的形成示意图见图 6。

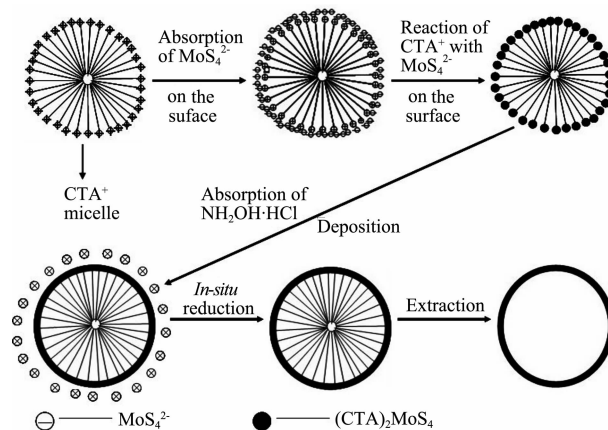


图 6 纳米 MoS_2 空心球形成示意图

Fig.6 Schematic illustration of the formation process of hollow MoS_2 nanospheres

3 结 论

以 CTAC 为模板剂,制备出直径约 $30\sim 100\text{ nm}$,壁厚约为 10 nm 的纳米 MoS_2 空心球。在此过程中,CTAC 不仅起到模板剂和脚手架的作用,还直接参与了化学反应,生成中间产物 $(\text{CTA})_2\text{MoS}_4$ 沉淀。

参考文献:

- [1] Caruso F. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*(3):413~419
- [2] Caruso F. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(1):11~22
- [3] Zhong Z, Yin Y, Xia Y, et al. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(3):206~209
- [4] Kim S W, Kim M, Lee W Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(26):7642~7643
- [5] Fowler C E, Khushalani D, Mann S. *Chem. Commun.*, **2001**, *19*:2028~2029
- [6] Yang Z, Niu Z, Lu Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*(17):1943~1945
- [7] XU Chao(许超), WANG Ling(王玲), LUO Hao(骆浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *11*(23):1941~1946

- [8] Huang J, Xie Y, Liu Y, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12** (11):808~811
- [9] Xie Y, Li B, Qian Y, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(20):1523~1526
- [10] Ras R H, Kemell M, De W J, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(1): 102~106
- [11] Xu X Y, Li X G. *Chin. Chem. Lett.*, **2003**,**14**(7):759~762
- [12] Luo H, Xu C, Zou D B, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62** (20): 3558~3560
- [13] Skrabalak S E, Suslick K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(28):9990~9991
- [14] Afanasiev P. *Comptes. Rendus. Chimie.*, **2008**,**11**(1~2):159~182
- [15] Li Q, Li M, Chen Z Q, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**(7~8):981~986
- [16] Li X L, Li Y D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(37):13893~13900
- [17] Bellamy L J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen, **1958**.318
- [18] McDonald J W, Friesen G D, Rosenhein L D, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **1983**,**72**:205~210
- [19] Bezverkhyy I, Afanasiev P, Lacroix M. *Mater. Res. Bull.*, **2002**,**37**(1):161~168
- [20] XIAO Qi(肖 奇), WANG Ping-Hua(王平华), JI Ling-Ling (纪玲玲), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2007**, **22**(6): 1122~1126
- [21] Flores-Ortiz L F, Cortes-Jacome M A, Angeles-Chavez C, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**,**90**(6):813~824
- [22] Tian Y M, Zhao X, Shen L C, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(4): 527~529