

Hydrothermal Synthesis of Flower-Like MoS₂ Nanoparticle*

Changfang Cai, Fengmin Wu[#], Yunzhang Fang, Yuanbao Du, Cong Han, Qingzhe Meng

Research Center for Light Emitting Diodes (LED), Zhejiang Normal University, Jinhua
Email: [#]wfm@zjnu.cn

Received: Mar. 11th, 2013; revised: Mar. 20th, 2013; accepted: Apr. 13th, 2013

Copyright © 2013 Changfang Cai et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Flower-like MoS₂ nanoparticles have been synthesized through a hydrothermal method which using MoO₃ and Na₂S as precursors reacting in 230°C for 6 h. MoO₃ works as the source of molybdenum for the reaction, and Na₂S provides sulfur, it also works as the reducing agent of this reaction. The reaction product is characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman. The flower is composed of tens to hundreds of sets whose average diameter is 200 - 300 nm, the ultra-thin nanosheets of 5 - 10 nm in thickness is radioactive growth in all directions from a center. The influence of the reaction temperature and the concentration of hydrochloric acid on the formation of the flowers was evaluated. The optimal experimental conditions were determined as follows: reaction temperature of 230°C, 0.4 mol/l HCl and reaction time of 6 h. The result shows that using this method to synthesize flower-like MoS₂ nanostructure has many advantages: pure crystal phase, no impurities, less time for reacting, and low requirements of experimental conditions. The possible reaction route is discussed in this paper.

Keywords: Nanometer Flower MoS₂; Hydrothermal; Crystal Phase; Morphology

水热法合成二硫化钼纳米花*

蔡嫦芳, 吴锋民[#], 方允樟, 杜元宝, 韩 聪, 孟庆哲

浙江师范大学 LED 芯片研发中心, 金华
Email: [#]wfm@zjnu.cn

收稿日期: 2013 年 3 月 11 日; 修回日期: 2013 年 3 月 20 日; 录用日期: 2013 年 4 月 13 日

摘 要: MoS₂ 纳米花以 MoO₃ 和 Na₂S 为前驱体, 在 230°C 下采用水热法反应 6 h 合成。MoO₃ 为反应提供钼源, Na₂S 为反应提供硫源, 同时还作为反应中的还原剂。产物通过 XRD 和 SEM、Raman 光谱表征其特性。MoS₂ 纳米花是由几十到上百个花瓣组织构成的, 平均花径约为 200~300 nm, 边缘厚度约为 5~10 nm 的薄片花瓣从一个中心向各个方向放射性生长。对比反应温度和盐酸的浓度的对合成 MoS₂ 纳米花的影响, 结果表明其最佳实验条件为: 反应温度为 230°C, 盐酸浓度为 0.4 mol/L, 反应时间为 6 h。实验结果表明, 采用此方法合成 MoS₂ 纳米花晶相纯, 没有杂质且反应时间短, 实验条件要求低。同时还探究了实验可能的反应原理。

关键词: MoS₂ 纳米花; 水热法; 晶相; 形貌

1. 引言

在 1992 年, 以色列科学家 R. Tenne 小组发现 MoS₂

*基金项目: 国家自然科学基金(61274099); 浙江省创新团队(2011R50012)。

[#]通信作者。

形成的富勒烯结构和纳米管后, 揭开了无机富勒烯 (IF) 研究工作的序幕, 开创了非碳无机类富勒烯纳米化合物的新领域^[1]。MoS₂ 具有像石墨一样的六方晶系层状结构, 层和层间靠硫原子间微弱的范德华力结

合,而层内则是强的共价键结合。正是由于其层状结构的特殊性,MoS₂被广泛用于苛刻条件下的固体润滑剂^[2]、可充电锂电池^[3]、原油氢化脱硫的催化剂^[4]、储氢材料^[5]、STM 针尖^[6]等,尤其在航空航天事业中有较大的应用潜力。基于此,MoS₂纳米材料的制备及其性能的研究一直为研究的热点。与普通 MoS₂相比,纳米 MoS₂在许多性能上得到了进一步提升,突出表现在:比表面积大,吸附能力增强,反应活性提高,催化性能尤其是催化氢化脱硫的性能更强,可用来制备特殊催化材料与贮气材料^[7];纳米 MoS₂薄层的能带间隔与可见光能量匹配,在光电池材料上存在美好应用前景;研究表明随着 MoS₂的粒径变小,特别是作为固体润滑剂,纳米 MoS₂与摩擦材料表面的附着性和覆盖程度以及抗磨、减摩性能都大大提高。尤其是李亚栋等^[8]采用化学气相沉积法(CVD)得到了较少见的纳米花状 MoS₂,其特殊的形貌结构,有望在催化、储氢和催化剂载体等领域具有优异的表现。

国内外现在出现了多种制备纳米 MoS₂材料的方法,主要有液相还原法^[9]、电化学法^[10]、气相沉积法^[11]、前驱体热分解法^[12]等。利用以上各种方法已经合成出来各种形貌的 MoS₂,比如纳米微粒、纳米线、纳米管^[13-17],纳米棒^[18],纳米花^[19],纳米多面体^[20],纳米复合物^[21]以及无机富勒烯结构^[22]等等。

水热法是指在特制的密闭反应器(高压釜)中,以水为介质,通过对反应体系加热,在反应体系中产生一个高温高压的环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法^[23,24]。在众多制备纳米 MoS₂材料的方法中水热法具有能耗小,反应温度低(100℃~300℃),反应条件温和且易控制,反应密闭性好,无需通惰气保护等优点,因而在特殊结构、形貌材料和低维材料的合成与控制方面显示出独特的魅力。

本文利用水热法在相对较低的反应温度(230℃)和较短的反应时间(6 h)内用水——盐酸混和溶液作为溶剂,以 MoO₃为钼源、NaS₂·9H₂O 为硫源,基于纳米花状 MoS₂的特殊形貌,以晶体自身的各向异性结构为控制低维纳米材料合成的主因为指导,拟采用无模板,无催化剂和表面活性剂诱导的溶剂热法,探索纳米花状结构 MoS₂的合成。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱(RS)等手段进行分析表征,详细研究了盐酸浓度反应条件对 MoS₂晶粒大

小和形貌的影响。并讨论了 MoS₂纳米花的形成机理。

2. 实验

2.1. 表征仪器

X 射线粉末衍射(XRD)谱图采用荷兰 Philips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪测定,射线源为 Cu 靶 K α 线,2 θ 角扫描范围:0.2°~150°,测角仪精确度:0.001°。管电流 40 mA,扫描速率 10 (°)/min。晶粒大小由 Scherrer 公式计算得出。

扫描电镜(SEM)图采用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜测定,电压 5.0 kV,电流 10 μ A,工作距离 8 mm,真空度 10 Pa,电流 5 mA。

拉曼(Raman)光谱采用英国 Renishaw 公司生产的 RM1000 激光共焦显微 Raman 光谱仪测定,激光波长 514 nm,扫描范围为 200~1400 cm⁻¹。

2.2. MoS₂ 纳米粉末的制备

将 0.135 g 的 MoO₃ 分别溶解在容积为 15 ml 去离子水中,加入适量的浓 HCl,搅拌均匀,然后再分别加入 1.5 g 的 NaS₂·9H₂O,充分搅拌后将该溶液转移至 25 ml 反应釜中,在 180℃~230℃温度下反应 6 h,自然降温后减压过滤,分别用乙醇和去离子水清洗反应生成的黑色粉末多次,将其中的可溶性杂质去除,最后在 80℃ 下真空干燥 6 h。

3. 结果与讨论

实验研究了溶剂热反应温度和不同 HCl 浓度对 MoS₂ 晶体产生的影响。由表 1 数据可以看出,在反应温度分别为 180℃、210℃和 230℃时,只有温度在 230℃有产物 MoS₂。当水热反应温度为 230℃时,改变 HCl 的浓度,得到不同的 MoS₂ 粉末样品。图 1 为不同样品的 XRD 测试结果。从图中可以看出,各个产物均出现 MoS₂ 晶相的衍射峰,另外当 HCl 为 0.5 与 0.6 mol/l 时,各个产物出现了杂质 MoO₂ 晶相的衍射峰(PDF 卡号: 5-452),当 HCl 为 0.4 mol/l 时所得到的 MoS₂ 粉末晶相纯没有其他杂质产生。在图 1(a)中 2 θ 为 13.97°、33.52°、59.80°处分别出现了对应 MoS₂ 纯晶相的(002)、(100)、(110)晶面的衍射峰。所有的衍射峰都可以指标为 2H-MoS₂(空间 P63/mmc),晶格点阵常数为 a = 0.31616 nm, e = 1.22985 nm (JCPDS 卡

Table 1. The reaction conditions of MoS₂ and product composition
表 1. MoS₂ 的反应条件和产品组成

No.	MoO ₃ (g)	Na ₂ S ₂ ·9H ₂ O (g)	H ₂ O (ml)	HCl (mol/l)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	产物
1	0.135	1.5	15	0.3	230	6	-
2	0.135	1.5	15	0.4	230	6	MoS ₂
3	0.135	1.5	15	0.5	230	6	MoS ₂
4	0.135	1.5	15	0.6	230	6	MoS ₂
5	0.135	1.5	15	0.7	230	6	-
6	0.135	1.5	15	0.4	210	6	-
7	0.135	1.5	15	0.4	180	6	-
8	0.135	1.5	15	0.5	210	6	-
9	0.135	1.5	15	0.5	180	6	-
10	0.135	1.5	15	0.6	210	6	-
11	0.135	1.5	15	0.6	180	6	-

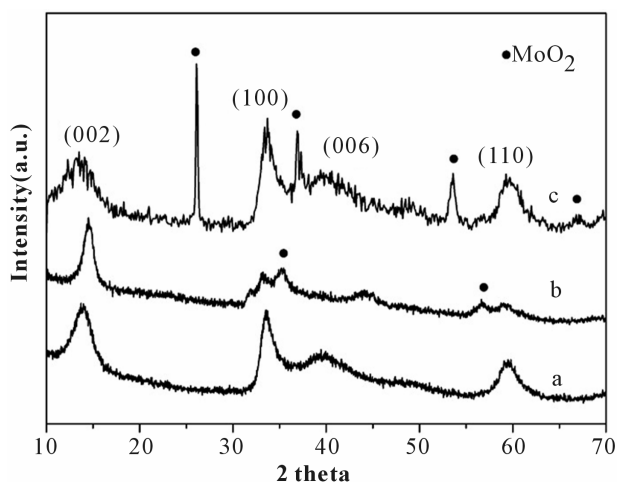


Figure 1. XRD patterns of the MoS₂ nanoparticles synthesized in the HCl solution with the concentration of: (a) 0.4 mol/l; (b) 0.5 mol/l; and (c) 0.6 mol/l

图 1. 盐酸浓度分别为(a) 0.4 mol/l、(b) 0.5 mol/l、(c) 0.6 mol/l 的 MoS₂ 的 XRD 图

号: 37-1492)。图中(002)峰的信号非常突出, 表明沿着 C 轴有着很强的取向, 也显示产物具有堆积很好的层状结构。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。在图 1(a)中 2θ = 13.97° 处的谱峰为 MoS₂ 在(002)方向上的衍射峰, 该谱峰同标准值(JCPDS:37-1492)14.4° 相比略有偏移。计

算结果显示, MoS₂ 结构的(002)峰分别偏移了大约 3.07%, 比 Tenne 等报道的数值(约 2%)略大^[25]。这是由于所制备 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 2~4 所示为盐酸浓度为 0.4、0.5 与 0.6 mol/l 的 MoS₂ 样品在不同放大倍数下得到的 SEM 图。从图 2 可看出得到 MoS₂ 粉末是由许多直径约为 200~300 nm 的颗粒组成的, 具有纳米花结构。所有的 MoS₂ 纳米花是由几十到上百个花瓣组织构成的, 平均花径约为 200~300 nm, 边缘厚度约为 5~10 nm 的薄片花瓣从一个中心向各个方向放射性生长。图 3、4 所显示 MoS₂ 粉末形貌均出现由片状结构团聚而成。其中很多 MoS₂ 分子层叠成薄层, 卷曲并堆积形成褶皱状结构。沿薄层的叠加方向厚 2~3 nm, 而沿垂直于薄层的叠加方

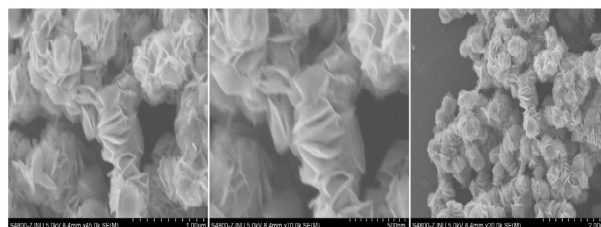


Figure 2. SEM images of the MoS₂ nanoparticles synthesized in 0.4 mol/l HCl solution

图 2. 盐酸浓度为 0.4 mol/l 的 MoS₂ 的 SEM 图

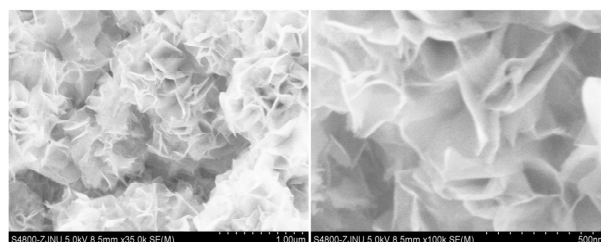


Figure 3. SEM images of the MoS₂ nanoparticles synthesized in 0.5 mol/l HCl solution

图 3. 盐酸浓度为 0.5 mol/l 的 MoS₂ 的 SEM 图

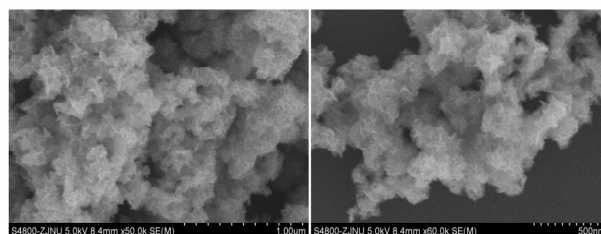


Figure 4. SEM images of the MoS₂ nanoparticles synthesized in 0.6 mol/l HCl solution

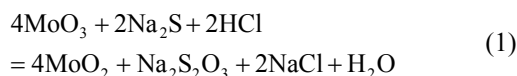
图 4. 盐酸浓度为 0.6 mol/l 的 MoS₂ 的 SEM 图

向厚度可达几百至几千纳米。这种结构使得 MoS_2 具有一定的松散性、柔韧性和延展性, 在外界剪切力作用下, 容易在摩擦表面形成润滑膜。这是其摩擦系数很小的原因。

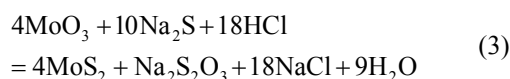
图 5 为在不同盐酸浓度下制备出的样品的拉曼光谱图。从图 5(a)中可以看出, 所测试的样品均在 377 cm^{-1} , 404 cm^{-1} 出现 MoS_2 的拉曼峰, 分别属于 MoS_2 的 $E_{2g}^1(\Gamma)$ 和 $A_{1g}(\Gamma)$ 振动模式^[26], 同之前有关文献对 MoS_2 拉曼峰的报道, 该 MoS_2 纳米花均产生了 1 cm^{-1} 的蓝移, 这可能是由 MoS_2 纳米花紧束缚力的原因所导致。另外当 HCl 为 0.5 与 0.6 mol/l 时, 在 231 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 335 cm^{-1} 处出现了拉曼峰, 其中 231 cm^{-1} 为 MoO_2 的衍射峰, 其它拉曼峰均为 MoO_x ($2 < x < 3$) 的衍射峰^[27]。

4. 反应机理讨论

为了揭示 MoO_3 转化为 MoS_2 的过程, 研究了不同 HCl 浓度对产物相位的影响。从表 1 可以看出, 当 HCl 的浓度低于 0.4 mol/l 、高于 0.6 mol/l 时没有 MoS_2 粉末产生。由图 1 及图 5 可看出 MoO_3 先转化为 MoO_2 亚稳态, 再转化为 MoS_2 。根据硫元素及其化合物的知识, 我们可以得到如下可能的化学反应过程:



以上反应可总结为:



第一步为氧化还原反应, 产生亚稳态的中间产物 MoO_2 。第二步为 MoO_2 与 Na_2S 的复合反应, 在高温下 MoO_2 与 Na_2S 反应生成 MoS_2 。

因此, 当 HCl 的浓度高于 0.6 mol/l 时, H_2S 生成并消耗溶液中一部分的 S^{2-} 离子。所以中间产物 MoO_2 过多, 导致最终产物中有杂质。

反应溶液中 HCl 的浓度不仅影响纳米 MoS_2 的生成, 而且对纳米 MoS_2 的形貌有着巨大影响。从图 2 可以看出当 HCl 的浓度为 0.4 mol/l 时, 制备出的 MoS_2 为纳米花状。当 HCl 的浓度分别为 0.5 和 0.6 mol/l 时, 其样品形貌如图 3、4 所示为纳米片状。实验结果表

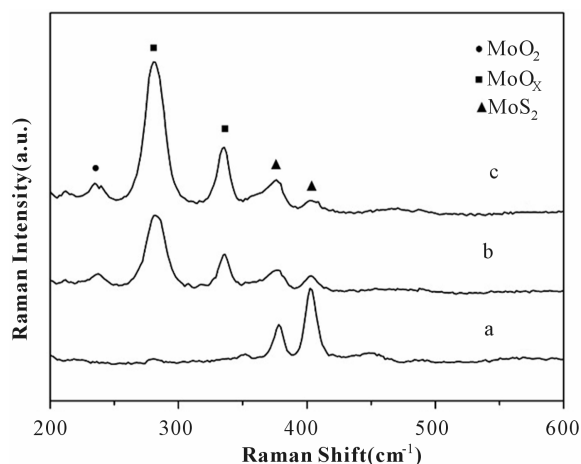


Figure 5. Raman patterns of the MoS_2 nanoparticles synthesized in the HCl solution with the concentration of: (a) 0.4 mol/l ; (b) 0.5 mol/l ; and (c) 0.6 mol/l

图 5. 盐酸浓度为(a) 0.4 mol/l 、(b) 0.5 mol/l 、(c) 0.6 mol/l 的 MoS_2 的拉曼光谱图

明通过调整反应溶液中 HCl 的浓度可实现对产物的形貌控制。 MoS_2 形貌特征表明晶体的增长可能是由不同的 HCl 浓度而导致不同的体扩散速率引起的。在这种情况下, 晶体往往向更高的过饱和区突出生长, 产生比在其他条件下预计的更细长的形貌。又由于 HCl 的屏蔽效应, 在界面形成阻碍 MoS_2 的晶核, 从而导致粒径的增加。所以, 当 HCl 的浓度为 0.4 mol/l 时, MoS_2 晶体为纳米花状结构, 当 HCl 的浓度分别增加为 0.5 和 0.6 mol/l 时, 纳米 MoS_2 晶体由原先的纳米花状结构变为粒径增大的纳米片状结构最后变为粒径最小的纳米片状结构。此外, 不同纳米 MoS_2 样品的形貌和粒径也导致其不同的 Raman 特征谱。

5. 结论

利用水热法成功的制备出 MoS_2 纳米花。 MoS_2 纳米花是由许多直径约为 $200\sim 300\text{ nm}$ 的颗粒组成的, 具有纳米花结构。所有的 MoS_2 纳米花是由几十到上百个花瓣组织构成的, 平均花径约为 $200\sim 300\text{ nm}$, 边缘厚度约为 $5\sim 10\text{ nm}$ 的薄片花瓣从一个中心向各个方向放射性生长。溶剂热制备的最佳实验条件为溶剂中盐酸浓度为 4 mol/l , 反应温度为 230°C , 反应时间为 6 h 。

参考文献 (References)

- [1] M. A. Albitar, R. Huirache-Acuña, F. Paraguay-Delgado, et al.

- Synthesis of MoS₂ nanorods and their catalytic test in the HDS of dibenzothiophene. *Nanotechnology*, 2006, 17(14): 3473-3481.
- [2] M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunge. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 2000, 407: 164-167.
- [3] A. S. Golub, Y. V. Zubavichua and Y. L. Slovokhotov. Layer compounds assembled from molybdenum disulfide single-layer and alkylammonium cations. *Solid State Ionics*, 2000, 128(1): 151-160.
- [4] D. S. Takur, B. Delmon. The role of group VIII metal promoter in MoS₂ and WS₂ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 1985, 91(2): 308-317.
- [5] J. Chen, N. Kuriyana, H. T. Yuan, et al. Electrochemical hydrogen storage in MoS₂ nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(47): 11813-11814.
- [6] R. Tenne. Inorganic nanotubes and fullerene-like materials. *Chemistry—A European Journal*, 2002, 8(23): 5296-5304.
- [7] 胡坤宏, 沃恒洲. 纳米二硫化钼的制备与发展趋势[J]. *现代化工*, 2003, 23(8): 14-21.
- [8] X. L. Li. One-dimensional metal oxides and sulfides nanomaterials: Synthesis, characterization and their properties. Beijing: Tsinghua University, 2005.
- [9] Q. Li, M. Li, Z.-Q. Chen, et al. Simple solution route to uniform MoS₂ particles with randomly stacked layers. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(7-8): 981-986.
- [10] Q. Li, J. T. Newberg, E. C. Walter, et al. Polycrystalline molybdenum disulfide (2H-MoS₂) nano- and microribbons by electrochemical/chemical synthesis. *Nano Letters*, 2004, 4(2): 277-281.
- [11] J. Etzkorn, H. A. Therese and F. Rocker. Metal-organic chemical vapor deposition synthesis of hollow inorganic-fullerene-type MoS₂ and MoSe₂ nanoparticles. *Advanced Materials*, 2005, 17(19): 2372-2375.
- [12] C. N. R. Rao, K. P. Pisharody. Hydrothermal synthesis of MoS₂ and its lubricating properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, 10: 207-221.
- [13] P. Afanasiev, I. Bezverky. Genesis of vesicle-like and tubular morphologies in inorganic precipitates: Amorphous Mo oxysulfides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(12): 2678-2683.
- [14] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, et al. Self-assembly of sub nanometer diameter single-wall MoS₂ nanotubes. *Science*, 2001, 292(5516): 479-481.
- [15] W. K. Hsu, B. H. Chang, Y. Q. Zhu, et al. Alternative route to molybdenum disulfide nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(41): 10155-10158.
- [16] M. Nath, A. Govindaraj and C. N. R. Rao. Simple synthesis of MoS₂ and WS₂ Nanotubes. *Advanced Materials*, 2001, 13(4): 283-286.
- [17] Y. Y. Peng, Z. Y. Meng, C. Zhong, et al. Tube- and ball-like amorphous MoS₂ prepared by a solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2-3): 327-329.
- [18] H. T. Lin, X. Y. Chen, H. L. Li, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods. *Materials Letters*, 2010, 64(44): 1748-1750.
- [19] H. Luo, C. Xu, D. B. Zou, et al. Hydrothermal synthesis of hollow MoS₂ microspheres in ionic liquids/water binary emulsions. *Materials Letters*, 2008, 62(20): 3558-3560.
- [20] L. Ye, W. Guo, Y. Yang, et al. Directing the architecture of various MoS₂ hierarchical hollow cages through the controllable synthesis of surfactant/molybdate composite precursors. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(25): 6331-6337.
- [21] C. Reza-San, P. Santiago, J. A. Ascencio, et al. Graphite-incorporated MoS₂ nanotubes: A new coaxial binary system. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(37): 17488-17495.
- [22] R. Tene. Fullerene-like materials and nanotubes from inorganic compounds with a layered (2-D) structure. *Colloids and Surfaces A*, 2002, 208(1-3): 83-92.
- [23] 施尔畏, 夏长泰, 王步国等. 水热法的应用与发展[J]. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 193.
- [24] K. T. Holman, A. M. Pivovar, J. A. Swift, et al. Metric engineering of soft molecular host frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(2): 107-118.
- [25] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, et al. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 1995, 267(5195): 222-225.
- [26] H. H. Wu, R. Yang, B. M. Song, et al. Biocompatible inorganic fullerene-like molybdenum disulfide nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 1276-1281.
- [27] L. Kumari, Y.-R. Ma, C.-C. Tsai, et al. X-ray diffraction and raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO₂ nanorods. *Nanotechnology*, 2007, 18(11): 115717.