

# MoO<sub>3</sub> 纳米带自组装合成 MoS<sub>2</sub> 微球

徐兵<sup>1</sup>, 李国伟<sup>2</sup>, 陈娟<sup>2</sup>, 徐滨滨<sup>1</sup>

(1. 镇江高等专科学校化工系, 江苏镇江 212003;

2. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏省摩擦学重点实验室, 江苏镇江 212013)

**摘要:**以 MoO<sub>3</sub> 纳米带为前驱体, 四丁基溴化铵为表面活性剂, 通过水热途径成功合成了 MoS<sub>2</sub> 花状微球。用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对产物的结构及形貌进行表征和分析。结果表明: MoS<sub>2</sub> 花状微球由带状结构组成, 其直径大约为 4 μm。

**关键词:** MoS<sub>2</sub>; MoO<sub>3</sub> 纳米带; 自组装; 微球

中图分类号: TQ135

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0042-04

## Self-assembly of MoO<sub>3</sub> nanobelts into MoS<sub>2</sub> microspheres

XU Bing<sup>1</sup>, LI Guo-wei<sup>2</sup>, CHEN Juan<sup>2</sup>, XU Bin-bin<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering Zhenjiang College, Zhenjiang 212003, China; 2. School of Mechanical Science and Engineering Jiangsu University, Key Laboratory of Tribology of Jiangsu Province, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Novel flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres with high purity are successfully synthesized via a facile solvothermal route by using MoO<sub>3</sub> nanobelts as precursors and tetrabutyl ammonium bromide (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN) as an additive. The structure and morphology of the products have been characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results demonstrate that the MoS<sub>2</sub> microspheres have a flower-like shape with a mean diameter of 4 μm and compose of belt-like structures. The possible reaction route, the influence of the morphology of the precursors and the possible transformation mechanism for the flower structure are discussed based on the experimental results.

**Key words:** molybdenum disulfide; MoO<sub>3</sub> nanobelts; self-assembly; microstructure

在过去的几十年里, 由于半导体纳米材料优异的电学和光学性能而倍受关注, 广泛应用于场发射源、太阳能转换、化学传感器和低功耗发光器件等<sup>[1-4]</sup>。通过化学或者物理的方法控制各种半导体纳米结构形貌的生长已被大量报道。目前, 许多形貌优异的纳米棒或纳米线已经被合成出来, 包括 IV A 族 (如 Si、Ge)、III A ~ V A 族化合物 (如 GaP、GaAs、InP) 及 IV ~ VI 族 (如 TiO<sub>2</sub>) 纳米结构<sup>[5-7]</sup>。在这些材料当中, 典型的过渡金属硫化物 MoS<sub>2</sub> 具有特殊的层状结构, 层内是很强的共价键, 层间则是很弱的范德华力。正是这种特殊的结构, 从而被广泛用于扫描电镜探针、超级减震器、储氢材料、固态锂电池电极、弹性涂层材料等<sup>[8-13]</sup>, 特别是重要的润滑减摩材料。因此, 通过各种化学和物理化学方法已制备了 MoS<sub>2</sub> 纳米结构, 如电子束照射激活和电弧放电<sup>[14]</sup>、声化学方法<sup>[15]</sup>、化学溶液路径<sup>[16]</sup>、乳液/界面聚合方法<sup>[17]</sup>。与这些方法相比, 溶剂热合成被认为是一个非常有效的合成不同类型的纳米材料的方法, 包括二硫化钼纳米棒、纳米线和纳米管<sup>[18-20]</sup>。笔者以 MoO<sub>3</sub> 纳米带为前驱体, 四丁基溴

化铵为表面活性剂成功合成了花状 MoS<sub>2</sub> 微球。基于实验结果, 提出了一个可能的生成机理。

## 1 实验部分

### 1.1 MoO<sub>3</sub> 纳米带的制备

实验中所用试剂药品均为分析纯。

将 20 mmol 的 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶解于 10 mL 的蒸馏水中, 然后将 4 mol/L 的高氯酸溶液以 20 ~ 25 s/滴的速度滴加到以上溶液中, 整个过程保持激烈的搅拌。滴加完毕后将此混合溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 160℃ 保温 12 h。反应完毕后, 经去离子水洗涤过滤, 最后在真空条件下于 80℃ 干燥 10 h, 得到 MoO<sub>3</sub> 前驱体。

### 1.2 MoS<sub>2</sub> 微球的制备

MoS<sub>2</sub> 微球的制备是一个典型的水热反应。首先将 3 mmol 制备的 MoO<sub>3</sub> 前驱体溶解于 30 mL 的蒸馏水中, 并搅拌充分混合, 10 min 后依次加 6 mmol NaF、10 mmol C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN 和 20 mmol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS, 用 2 mol/L 的盐酸溶液调节 pH 在 6 左右。将此混合溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的水

热反应釜中, 200℃保温 36 h。反应完毕后, 经去离子水洗涤过滤, 最后在真空条件下于 80℃干燥 10 h 得到黑色的产物。

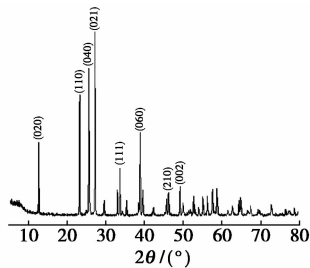
### 1.3 表征与测试

采用德国布鲁克公司生产的 D8ADVANCE X 射线衍射仪进行 XRD 测试, 使用 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15406$  nm, 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 70^\circ$ ; 采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察产物的微观形貌和结构; 采用日本 JEM-100CX II 型透射电子显微镜进行透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 测试, 加速电压为 200 kV。

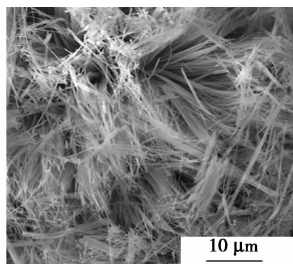
## 2 结果与讨论

### 2.1 MoS<sub>2</sub> 微球的结构分析

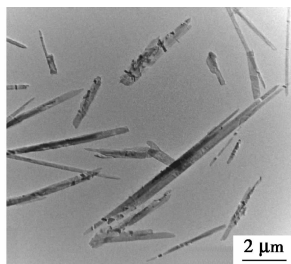
MoO<sub>3</sub> 纳米带的结构分析如图 1 所示。



(a) MoO<sub>3</sub> 纳米带的 XRD 图



(b) MoO<sub>3</sub> 纳米带的 SEM 图



(c) MoO<sub>3</sub> 纳米带的 TEM 图

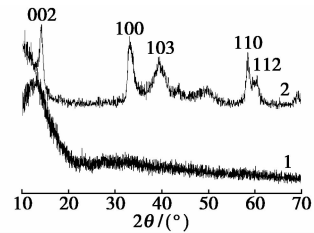
图 1 MoO<sub>3</sub> 纳米带的结构分析

图 1(a) 中所有 XRD 峰位与  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 标准衍射图 (JCPDS card No. 35-0609) 相一致, (020) \ (040) 和 (060) 面的强峰表明产物具有鲜明的层状结构或氧化物各向异性的生长<sup>[21]</sup>。图 1(b) 表明, 水热的主要产物为 MoO<sub>3</sub> 纳米带。图 1(c) 表明, 产物的直径为 200 ~ 600 nm, 长度为 1 ~ 8  $\mu$ m。一般说来, 大部分产物的形貌是平均直径为 500 nm, 平均长度为 5  $\mu$ m。

样品 MoS<sub>2</sub> 的 XRD 图如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 只有 1 个相对较强的特征峰 (002) 存在, 这表明产物为堆积层状结构。从图 2

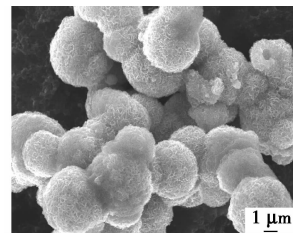
的曲线 2 可以看出, 所有的峰都与 2H-MoS<sub>2</sub> 标准图谱一致 (JCPDS 37-1492)。溶剂热制备的 MoS<sub>2</sub> (002) 峰值与 Tenne 等所报道的相一致。EDS 分析也表明产物中 Mo 与 S 的原子个数比为 2.04:1, 这与理论值非常一致, 这说明合成的产物主要是 MoS<sub>2</sub>。



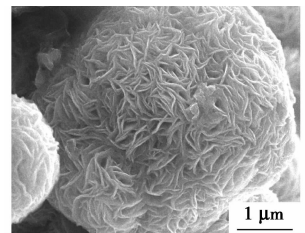
1—未退火; 2—750℃退火 1 h

图 2 产物 MoS<sub>2</sub> 的 XRD 图

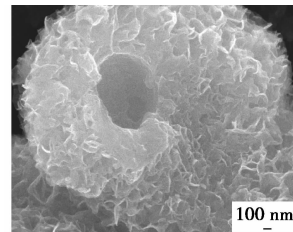
合成产物 MoS<sub>2</sub> 的形貌通过场发射扫描电镜 (FE-SEM) 进行测试, 结果如图 3 所示。



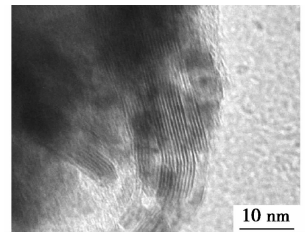
(a) MoS<sub>2</sub> 微球结构的 SEM 图  
(10 000 倍)



(b) MoS<sub>2</sub> 微球结构的 SEM 图  
(20 000 倍)



(c) MoS<sub>2</sub> 微球结构的 SEM 图  
(50 000 倍)



(d) MoS<sub>2</sub> 微球结构的 TEM 图

图 3 MoS<sub>2</sub> 微球结构的 SEM(a、b、c) 和 TEM 图(d)

图 3(a) 为 C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN 作添加剂的溶剂热反应 30 h 产物的 SEM 图。由图可见, 产物主要是由直径大约 4  $\mu$ m 的花状微球组成。图 3(b) 为更高倍数的单独 MoS<sub>2</sub> SEM 微球。从图中可以清楚的看出, 微球的表面比较粗糙, 是由平均厚度为 50 nm 的 MoS<sub>2</sub> 纳米片从不同方向堆积而成。这些结果表明 MoS<sub>2</sub> 微球可能是典型的分级结构。此外, 由图 3(c) 看出样品中还存在着厚度约为 500 nm 的中空结构, 这与 MoO<sub>3</sub> 纳米带的厚度一致, 这将有利于理解 MoS<sub>2</sub> 微球的生长机理。图 3(d) 为产物的 HRTEM 图, 从图中可以观测到 MoS<sub>2</sub> 微球的晶格间距约为 0.62 nm,

与  $\text{MoS}_2$  的(002)晶面间距一致。

从超声 1 h 产物的 TEM 图中发现了更有趣的现象,如图 4 所示。

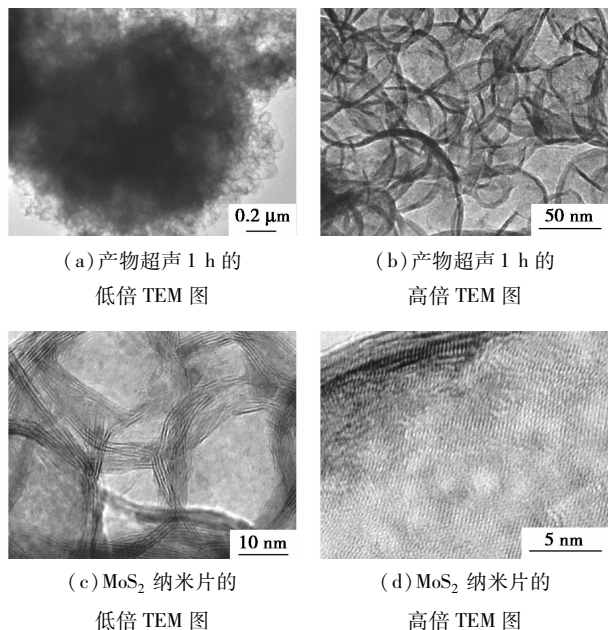


图 4 产物超声 1 h 的 TEM 图和纳米片的 TEM 图

从图 4(a)中可以清晰的看到微球结构变得分散,并在微球周围出现不规则的片状结构。高倍的 SEM 图表明这种片层结构近似于环形,直径在 100 ~ 200 nm。图 4(b)中可以发现许多弯曲的纳米片,这进一步证明片层结构的存在。图 4(c)为更高倍数的 TEM 图,可以清楚的看到层状结构的存在。这些纳米片的晶格间距并不均衡,其平均值为 0.62 nm,这与  $\text{MoS}_2$ (002)面的晶格间距一致。这表明溶剂热合成的产物为  $\text{MoS}_2$ 。此外,图 4(d)表明纳米片并不是简单的单层结构,存在一定量的无定形状态。这就能解释  $\text{MoS}_2$  片层结晶非常薄的原因,没有足够的片层在 Bragg 条件下结合在一起<sup>[22]</sup>。

## 2.2 合成机理

基于 SEM 和 XRD 的测试结果,笔者提出可能的中空花状  $\text{MoS}_2$  结构合成机理。如果表面活性剂在溶液界面的电荷密度相匹配,阳离子表面活性剂和金属氧负离子可以相互结合,形成一定的表面活性剂/无机复合材料<sup>[23]</sup>。此外,根据研究, $\text{F}^-$ 能增强  $\text{MoO}_3$  的分散性和亲核取代反应<sup>[24]</sup>。在实验中, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$  包括  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$  在适当的浓度下能在水溶液中形成许多囊泡(图 5(a)就显示一些囊泡结构的存在)。另一方面,更高浓度的前驱体  $\text{MoO}_3$  使得  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$  与  $\text{MoO}_4^{2-}$  更容易相互静电吸附。通过这

种方式,囊泡把  $\text{MoO}_4^{2-}$  包覆其中。因此,包覆  $\text{MoO}_4^{2-}$  的囊泡为  $\text{MoO}_4^{2-}$  与  $\text{S}^{2-}$  提供了溶剂热反应的成核区域。溶剂热过程中释放的  $\text{S}^{2-}$  既是还原剂又是硫源。溶剂热过程中,表面活性剂在  $\text{MoO}_3$  纳米带表面吸附、卷曲,最终形成了花状  $\text{MoS}_2$  微球。图 5(b)显示  $\text{MoO}_3$  纳米带被吸收并插入到囊泡表面。此外,纳米片和纳米带的比较明显的区别在于尺度和形貌。因此,在溶剂热过程中,Ostwald 修复促使了纳米片的形成,同时还能降低产物表面的能量<sup>[25]</sup>。

因此,根据之前的结果得出具体的化学反应如下:

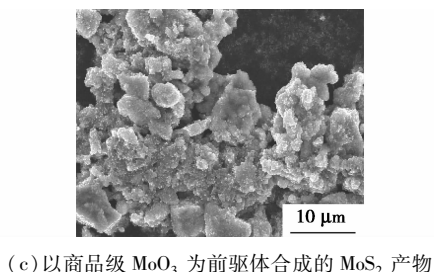
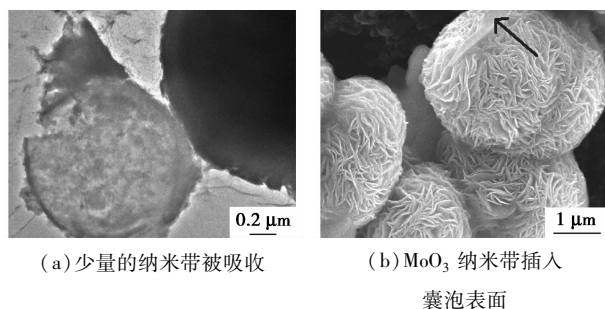
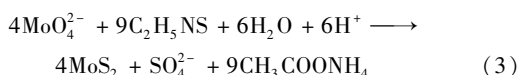
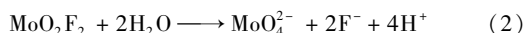
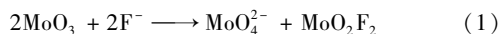


图 5 带状结构被吸收的 TEM 图

为了进一步理解前驱体  $\text{MoO}_3$  纳米带对花状  $\text{MoS}_2$  微球的影响,在保持其他条件不变的情况下,采用市购的  $\text{MoO}_3$  进行实验,结果表明仅有不规则的颗粒出现(图 5(c)),这与我们的合成机理是一致的。

## 3 结论

通过一种简单的溶剂热进程,以  $\text{MoO}_3$  纳米带为前驱体,成功合成花状  $\text{MoS}_2$  微球。花状微球的直径约为 4  $\mu\text{m}$ ,并由一些纳米片组成。花状  $\text{MoS}_2$  微球可能具有更好的摩擦学性能和更广的应用范围。

## 参考文献

- [1] Hu J, Ou yang M, Yang P, *et al.* Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires[J]. *Nature*, 1999, 399: 48 - 51.
- [2] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. *Science*, 1997, 277: 1971 - 1975.
- [3] Dejong A M, Debeer V H, Vanveen J A. Surface science model of a working cobalt-promoted molybdenum sulfide hydride sulfuration catalyst: characterization and reactivity[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(45): 17722 - 17724.
- [4] Wilcoxon J P, Newcomer P P, Samara G A. Synthesis and optical properties of MoS<sub>2</sub> and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime[J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(12): 7934 - 7944.
- [5] Golub A S, Zubavichus Y V, Slovokhotov Y L, *et al.* Layered compounds assembled from molybdenum disulfide single-layers and alkylammonium cations[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 128: 151 - 160.
- [6] Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials[J]. *Comptes Rendus Chimie C R Chim*, 2008, 11(1/2): 159 - 196.
- [7] Tian Y M, Zhao J Z, Fu W Y, *et al.* A facile route to synthesis of MoS<sub>2</sub> nanorods[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(27): 3452 - 3455.
- [8] Rapoport L, Leshchinsky V, Volovik Y, *et al.* Tribological properties of WS<sub>2</sub> nanoparticles under mixed lubrication[J]. *Wear*, 2003, 255(3): 785 - 793.
- [9] Sano N, Wang H L, Chowalla M, *et al.* Fabrication of inorganic molybdenum disulfide fullerenes by arc in water[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 368(2): 331 - 337.
- [10] Chen J, Li S L, Xu Q, *et al.* Synthesis of opened MoS<sub>2</sub> nanotubes and the application as the catalyst of methanation[J]. *Chem Commun*, 2002, 235(6): 1722 - 1723.
- [11] 高宾, 赵鹏, 许启明, 等. 气相法合成 MoS<sub>2</sub> 纳米管的研究[J]. *中国钨业*, 2006, (3): 21 - 24.
- [12] Feldman Y, Wasserman E, Srolvitz D J, *et al.* High rate, gas phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes[J]. *Science*, 1995, 267(5195): 222 - 225.
- [13] Hu K H, Hu X G, Sun X J. Morphological effect of MoS<sub>2</sub> nanoparticles on catalytic oxidation and vacuum lubrication[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8): 2517 - 2523.
- [14] Zark A, Feldman Y, Alperovich V, *et al.* Catalytic activity of exfoliated MoS<sub>2</sub> in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrogenation reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11108 - 11116.
- [15] Li Y H, Zhao Y M, Ma R Z, *et al.* Novel route to WO<sub>3</sub> nanorods and WS<sub>2</sub> nanotubes from WS<sub>2</sub> inorganic fullerenes[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18191 - 18195.
- [16] Wei R H, Yang H B, Du K, *et al.* A facile method to prepare MoS<sub>2</sub> with nanoflower-like morphology[J]. *Mater Chem and Phys*, 2008, 108: 188 - 191.
- [17] Chang L X, Yang H B, Li J X, *et al.* Simple synthesis and characteristics of Mo/MoS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like and actinomorphic nanospheres with core/shell structure[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 3827 - 3831.
- [18] Zhang H, Ren X, Cui Z L. Shape-controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofiber[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 304: 206 - 210.
- [19] Li Q, Walter E C, Van der Veer W E, *et al.* Molybdenum disulfide nanowires and nanoribbons by electrochemical/chemical synthesis[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 3169 - 3182.
- [20] Miao Z, Xu D S, OuYang J H, *et al.* Electrochemically induced sol-gel preparation of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanowires[J]. *Nano Letters*, 2002, 2: 717 - 720.
- [21] 吴壮志, 王德志, 徐兵. 液相还原法制备 MoS<sub>2</sub> 纳米杆[J]. *机械工程材料*, 2009(1): 47 - 50.
- [22] Sampieri A, Pronier S, Blanchard J, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS<sub>2</sub>/MCM-41 and MoS<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO<sub>3</sub>[J]. *Catal Today*, 2005(107/108): 537 - 544.
- [23] Rapoport L, Leshchinsky V, Volovik Y, *et al.* Tribological properties of WS<sub>2</sub> nanoparticles under mixed lubrication[J]. *Wear*, 2003, 255(3): 785 - 793.
- [24] 魏荣慧, 杜凯, 巩晓阳, 等. MoS<sub>2</sub> 球花的制备及其拉曼光谱[J]. *河南科技大学学报: 自然科学版*, 2011(2): 8 - 11.
- [25] 吴壮志, 王德志, 徐兵. 纳米 MoS<sub>2</sub> 空心球的制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2009(1): 65 - 69. ■

## 合成氨行业准入条件发布

为促进合成氨行业结构优化和产业升级,规范市场竞争秩序,工业和信息化部日前发布《合成氨行业准入条件》。该《准入条件》对合成氨生产企业布局、装置规模及技术装备、资源能源消耗和综合利用等作出明确要求。

《准入条件》明确,原则上不得新建以天然气和无烟块煤为原料的合成氨装置(按照区域规划搬迁、综合利用项目除外);3年内,煤炭调入省区原则上不得新建合成氨产

能(以高硫煤为原料除外);引导东部地区合成氨生产装置有序转移,在西部地区煤炭产地,按照煤化电热一体多联产模式,建设大型煤制合成氨基地。对于新建合成氨生产装置,单系列生产规模应不低于1000 t/日(综合利用和联产项目除外),造气炉按需设置;应采用先进技术和装备,鼓励采用具有自主知识产权的国产化技术,以煤为原料的新建合成氨装置应采用连续气化工艺。