

纳米 MoS₂ 的制备及应用

马兴科, 郭新江, 张 阔

(河南工业大学 理学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 综述了纳米二硫化钼常用的几种制备方法: 化学气相沉积法、高温硫化法、前驱体分解法、水热法、溶液法及物理方法, 阐述了各种制备方法的研究现状及优缺点; 介绍了纳米二硫化钼的应用现状及在电学方面的应用进展.

关 键 词: 二硫化钼; 化学气象沉积法; 水热法; I-V 特性

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2012)05-0065-05

0 引言

天然产出的二硫化钼(MoS₂)被称作“辉钼”. MoS₂是自然界中非常典型的六方晶系结构的层状矿物,其层内通过稳定的化学键结合,层与层之间通过弱的范德华力结合.由于其特殊的结构特点,使其具有很好的润滑性能,常于固体润滑剂.因MoS₂具有良好的化学稳定性、耐热性、导电性等诸多性能,常在高温、强氧化、腐蚀等恶劣环境中应用^[1].同时MoS₂在纳米材料方面有着广泛的应用前景.瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL)纳米电子学与结构实验室(LANES)发表在2011年1月31日的《自然·纳米技术》杂志上的研究论文称用单层MoS₂材料制造半导体,可用来制造更小、能效更高的电子芯片,或将在下一代纳米电子设备领域中比传统的硅材料或富勒烯更有优势^[2].最近,他们用MoS₂半导体材料制备的芯片能够对二进制数值进行计算.纳米MoS₂再次受到广泛关注.笔者综述了纳米MoS₂的制备及应用进展情况,并对其未来研究趋势的发展进行展望.

1 纳米 MoS₂ 的制备

MoS₂的制备分为天然法和合成法.天然法^[3]制取纳米MoS₂是将天然辉钼精矿用浮选法进行提纯,然后利用浸出剂除去MoS₂精矿中的铜、铁、锌及硅酸盐等杂质,再去除水分和浮选油,经过气

流粉碎机进行研磨可以得到平均粒径为1.3~30 μm的MoS₂颗粒,天然法制备MoS₂方法简单成本低,但是产物纯度低、粒度大且不均匀,产物只能应用于润滑级MoS₂.合成法制备的MoS₂纯度高,粒径小且均匀,而且还可制备不同形貌的MoS₂纳米管和富勒烯结构等.合成法制备纳米MoS₂的方法又可分为化学方法、物理方法.

1.1 化学制备方法

化学制备方法按照反应介质可以分为气相法和液相法,气相法常见的有化学气相沉积法、高温硫化法;液相法常见的有前驱体分解法、水热法、溶液法.

1.1.1 化学气相沉积法

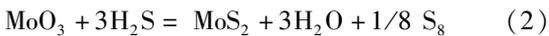
化学气相沉积(CVD),反应物质在高温气态下发生化学反应,生成固态物质沉积在加热的固态基体表面,冷却后制得固体材料. Feldman等^[4]在管式炉中将MoO₃加热至850℃左右,然后通入H₂S气体和H₂、N₂混合[(H₂) = 5%, (N₂) = 95%]的还原性气体,在高温还原性气氛情况下,MoO₃和H₂S气体反应,合成MoS₂富勒烯(IF-MoS₂)纳米粒子和纳米管. Rapoport等^[5]在高温(800~950℃)的稀薄气氛中,用固体MoO₃和H₂发生气相反应生成了MoO_{3-x},再用H₂S与其在升华状态中硫化成为IF-MoS₂纳米颗粒. Remskar等^[6]在一定的真空度的情况下,将MoS₂粉和I₂(或Br₂)放在石英管的



高温端加热,为了给纳米 MoS_2 沉积提供条件,石英管保持着一定的温度差异,一段时间后,在石英管的低温端沉积得到 MoS_2 纳米管和微米管. 化学气相沉积法是近几十年发展起来的比较成熟的一种制备方法,其优点在于可以制备纯度较高、结晶程度很好的纳米材料,广泛应用于制作单晶、多晶、研制新型晶体以及制备无机薄膜材料等. 但是此类制备方法对制备条件要求苛刻,还原性气氛必须严格控制气流速度和反应温度配合.

1.1.2 高温硫化法

高温硫化法主要是指在高温条件下对钼单质或钼的氧化物进行硫化来制备纳米 MoS_2 的方法,硫源包括单质硫和硫化氢气体. 其中,对钼的氧化物进行硫化是最常见的,其主要反应机理如式(1)、(2):



在足够高的温度条件下,单质硫蒸气也可将钼的氧化物还原硫化为 MoS_2 :



Muijsers 等^[7]的研究表明, MoO_3 与 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合气体的反应包括 O-S 置换过程和 Mo-S 氧化还原作用 2 个步骤. 在温度较低时, H_2S 就开始用 S^{2-} 来置换 MoO_3 中的 O^{2-} . 在后续的 Mo-S 氧化还原作用中,形成 Mo^{3+} 中心和 S^{2-} 配位体. 当温度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$,还原反应进一步进行,将 Mo^{5+} 中心转化为 MoS_2 中的 Mo^{4+} ,从而得到 MoS_2 产物. 高宾等^[8]通过以 MoO_3 粉和 S 单质为原料,高温下在管式炉中利用化学气相反应法制备成 MoS_2 纳米管,此法制备的 MoS_2 纳米管是开口的,直径大小分布也比较均匀.

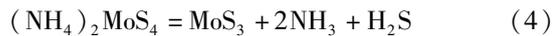
高温硫化法的研究相对成熟,其优点在于能制备出结晶状态好,晶格畸变小,并且可以在不同的工艺参数条件下制得不同形貌和结构的纳米 MoS_2 材料. 高温硫化法还适合于制备各种不同种类的载体催化剂,但是由于此方法属于气固反应, MoO_3 很难进行有效的分散,因此不适合制备对分散性要求较高的 MoS_2 催化剂. 另外,高温硫化法对设备、环境和制备条件要求较高.

1.1.3 前驱体分解法

前驱体分解法是首先制备出硫代钼酸盐或富硫钼化合物的前驱体,然后通过加热分解或自然

分解等其他方法来制备纳米 MoS_2 的一种方法. 它有 2 个特点:1) 制备纳米 MoS_2 所需要的硫直接来自前驱体本身,不需要借助其他形式的硫单质或含硫化合物;2) 前驱体可以直接分解得到纳米 MoS_2 ,而不需要真空环境和溶于其他反应溶液中.

Eggertsen 和 Roberts^[9]通过分解 MoS_3 前驱体来制备纳米 MoS_2 ,在加热分解过程中,通过改变加热速率可以改变纳米粒子的粒径和比表面积. Brito 等^[8]通过对 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的加热分解来制备纳米 MoS_2 ,反应机理可以分为 2 个阶段:1) 开始加热时,前驱体主要分解成 MoS_3 并释放出 H_2S 和 NH_3 污染气体:



2) 继续升温,当温度高于 673 K 时, MoS_3 可进一步分解为纳米 MoS_2 和 S 单质:



中间产物 MoS_3 的临界温度大约是 673 K ,当温度低于临界温度时,分解反应不能继续分解成为 MoS_2 . 孟庆娟^[10]以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为前驱体在水溶液中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中制备出纳米 MoS_2 ,粒径分布约为 $50\sim 75\text{ nm}$,但是团聚现象比较严重.

前驱体分解法制备 MoS_2 ,制备过程简单方便,制备出的纳米 MoS_2 结晶较好. 缺点是在分解过程中分解条件对产物的形貌影响较大,例如加热速率、最终温度和气流速度等,其中任何一个条件发生改变都会对产物的结构形貌产生很大影响. 另外,前驱体的制备和结构形貌对最终产物也有很大的影响,即使用不同方法制备出的同一种前驱体分解所产生的 MoS_2 可能产生不同的结构形貌.

1.1.4 水热法

水热法一般是在密闭的反应容器内以水做反应溶液,加以高温高压,当温度达到反应的临界温度后合成无机材料. 通过此方法制备纳米 MoS_2 简单方便,一般使用仲钼酸铵与硫化铵或硫单质在加热条件下即可制备出不同形貌的纳米 MoS_2 . 关系到产物形貌的因素主要有:反应温度、升温速率、反应压强、反应混合物的酸度^[11]. 通过改变这些条件,可以制得各种形态和结构的纳米 MoS_2 . 一般来说,反应温度越高,反应压强越大,产物的结晶状态也就越好. 田野等^[12-13]以 MoO_3 、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和水合肼为原料,在高压釜中加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 24 h,制备出了无定型纳米 MoS_2 ,团聚现象比较明显,对

论了反应原料和反应温度条件对产物结构形貌的影响。许献云^[14]用盐酸酸化四硫代钼酸铵得到 MoS₂ 悬浮物,过滤后再加入盐酸和铁在高压釜中密封,升温至 280 ℃,保温 24 h 后,自然冷却到室温,过滤干燥后得到直径为 20 nm ~ 40 nm 的 MoS₂ 纳米线。

水热法制备纳米 MoS₂,方法简单易于实现,但是此方法制备的产物在较低温度下多为无定形态并且团聚严重,要经过高温退火来提高结晶度。同时此方法在反应条件对产物和反应机理产生影响的研究方面还有待更深入的研究。

1.1.5 溶液法

溶液法是指在常压开放环境条件下,加热温度不超过 100 ℃,通过化学反应直接或间接制备出 MoS₂ 的制备法。溶液法可以直接制备出 MoS₂ 沉淀,也可以先制备出 MoS₃ 中间相,再加热分解或加氢还原,从而得到最终产物 MoS₂。

Bezverky 等^[15-16]在常温常压下直接用联氨还原硫代钼酸铵制备了 MoS₂,首先必须用氨水或盐酸调节溶液的 pH 值。当溶液的 pH 值在 7 ~ 10 之间,适合制备纳米 MoS₂。pH 值太低就会生成 MoS₃ 沉淀,pH 值太高就会引入 MoO₂ 杂质,他对此的解释是可能是由于硫代钼酸铵水解为氧化物之后被联氨还原所致。反应所得 MoS₂ 是较短的无规则的须状结构,比表面积也高达 100 ~ 150 m²/g,因此可以考虑用于制备高活性催化剂。Afanasiev 等^[17-18]以 (NH₄)₂Mo₂S₁₂ 为原料,溶解于水和丙酮的混合溶液中,通过添加各种不同的电解质,制备出棕色的 MoS₃ 沉淀,将其过滤干燥后进行高温加氢脱硫分解得到 MoS₂。添加电解质的种类和用量对 MoS₃ 的形貌有直接的影响,可以得到尺寸均匀的球状产物或大小不一的管状结构。胡献国^[19]用硫化钠与钼酸铵在水中溶解,添加硫酸和催化剂进行反应,生成 MoS₃ 棕色沉淀,经过洗涤干燥处理,在氢气气氛中焙烧脱硫,得到粒径大约为 20 nm ~ 30 nm 的纳米 MoS₂ 颗粒。

溶液法利用化学反应即可直接制备 MoS₂,不需高温高压,制备成本也相对较低,与其他方法相比有很强的优势,在规模生产方面有很强的发展潜力。但是此方法制备的 MoS₂ 往往都是无定形态,团聚严重,结晶度差,对其进行处理后又会影响原来的结构和形貌。所以对溶液法制备纳米 MoS₂

还有待更加深入的研究。

1.2 物理法

物理法是在不改变 MoS₂ 物质结构的情况下对其进行粉碎、切割达到细化或获得涂层的方法。机械研磨法^[20]根据研磨方式,可分为搅拌磨、振动磨、球磨、环形间隙磨、气流喷射磨等。林春元^[21]通过机械研磨法制备出了粉末粒度超过 Climax 标准 (0.55 ~ 0.8/am) 的二硫化钼超细粉末。关耀辉^[22]用等离子喷涂技术制备了纳米 MoS₂ 涂层,涂层由 30 ~ 80 nm 的球状颗粒和 100 ~ 200 nm 的片状颗粒组成,并且其润滑性能都有明显的提高。周丽春^[23]等采用超音速气流粉碎机对 MoS₂ 粉体进行粉碎,从而得到纳米二硫化钼。剥离后得到 MoS₂ 片层厚度为 30 ~ 50 nm。高压电弧法^[24]可以制备富勒烯状的纳米二硫化钼薄层,在局部高压氮气存在的条件下,用电弧切割固态二硫化钼靶,沉积得到纳米二硫化钼薄膜。而在氩气保护下用激光法切割可得到不同形状的纳米二硫化钼粉末。物理方法制备所得产物仍保持着 MoS₂ 的天然晶格,方法简单,但是需要高纯 MoS₂ 为原料,且设备昂贵、能耗成本较高。

2 纳米 MoS₂ 的应用及研究进展

纳米 MoS₂ 在润滑剂方面有着重要的应用。由于纳米 MoS₂ 为层状结构,层与层之间结合的范德华力很弱,层间容易滑动表现出良好的减摩作用,另一方面硫原子对金属表面产生很强的黏附作用,形成很牢固的膜,所以使其成为良好的固体润滑剂。Smorygo 等^[25]将 MoS₂ 固体润滑涂层通过热扩散方法沉积在高速钢和硬质合金基材表面。经测试,MoS₂ 涂层可以使硬质合金刀具的寿命延长 1.5 倍。Rpoport^[26]使用添加 IF - MoS₂ 的润滑油在高负载情况下,显示摩擦系数远小于纯油脂的摩擦系数。美国 Petrol Moly 公司研发一种含超细二硫化钼润滑剂的新型发动机油。行车试验表明,与传统不含二硫化钼的发动机油相比,新型发动机油可使汽车 NO_x 排放量降低 73% (体积分数),油耗降低 37%,燃油经济性和节能减排方面得到了明显提高。而且 MoS₂ 还可以添加到金属薄膜、陶瓷、聚合物涂层中,可以大大减小摩擦系数,抗磨能力明显提高^[1]。

纳米 MoS₂ 在绝缘材料、耐热材料、粘合剂等



复合材料方面也有着巨大的潜在应用市场. 当在纳米尺寸的二硫化钼的层状结构中插入聚酰亚胺等有机大分子时, 会增大其层间距离, 但仍保持其整体结构的规则层状. 例如: 作为导电填料的 MoS_2 可使聚苯乙烯 (PS) 电性能得到改善, 使之在绝缘性能不改变的情况下还具有一定的抗静电能力. 郭胜平等^[27] 利用原位聚合的方法通过单体苯乙烯, 引发剂过氧化二苯甲胺以及分散剂聚乙烯醇合成了纳米复合材料 PS/ MoS_2 . 实验表明, 当 MoS_2 加入后, PS 的玻璃化温度提高了, 且 PS 基体的玻璃化温度和热稳定性不会随 MoS_2 含量的增加而发生较大变化, 但是随着 MoS_2 含量的增加, 复合材料的体积电阻率却快速变小, 复合材料就具有抗静电的能力. 同时由于 MoS_2 良好的抗氧化性, 纳米 MoS_2 广泛应用于高温材料, 在高温发热元件、高温抗氧化涂层、军工等领域应用广阔.

MoS_2 作为窄带隙 p 型半导体材料在光电转换以及半导体等领域具有重要的应用前景. 其低维纳米结构的可控制备, 正受到人们的高度关注, 已成为纳米材料科学与技术领域的研究热点之一. 魏荣慧^[28] 在以硅基底 Ni 为诱导层的情况下, 通过水热法制备了异质结半导体, 以范德堡法测量样品的载流子浓度及电导率分别为 $2.49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 检测样品 I - V 特性如图 1 所示^[28]. 从图 1 可以看出, $\text{MoS}_2/\text{Si}(n)$ 异质结显示出优良的 p - n 结特性, 将在电学上有重要应用前景. 其 p - n 结特性可以解释为: 由于采用了高掺杂浓度, 当在二极管两端加上反向偏压时, p - n 结的 n 型区已经占据的导带态与 p 型区的价带态相平行. 在这种情况下, 只要势垒宽度足够小, 载流子就能通过势垒隧穿. 二硫化钼的带隙约为 1.87 eV, 与太阳光的可见光部分相一致, 如果能够制备大面积的单晶二硫化钼, 在太阳能电池方面也有着广泛的应用前景.

3 展望

纳米二硫化钼的制备方法多种多样, 每种方法也都各有优缺点, 制备过程可根据具体的需求和用途使用不同的方法. 化学气相法制备的产物纯度高、结晶度好, 但对设备要求高, 制备条件配合的要求也较高, 速度较慢; 液相法设备简单, 制备成本较低, 产物形貌可控, 能制备出符合不同需求的二硫

化钼, 但液相法制备产物多为无定形态, 容易团聚是一个普遍现象; 物理方法工艺简单, 一般不破坏二硫化钼的天然晶格, 但对设备要求高, 需要大量的高纯 MoS_2 , 获得产物的粒径较大、细度不够均匀. 总体讲化学液相方法制备纳米 MoS_2 的方法具有广阔的前景, 但是要解决产物团聚的问题, 仍需要对此类方法进行更深入的研究.

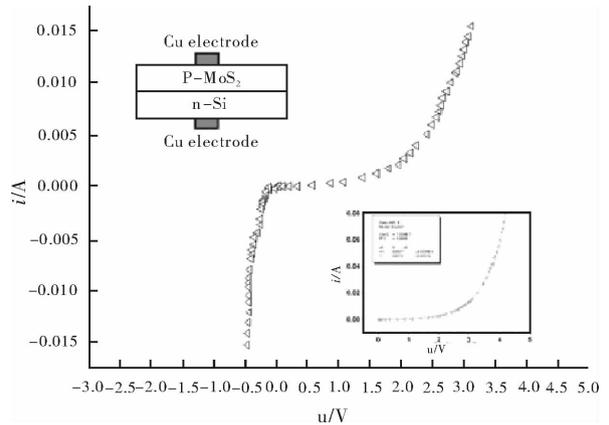


图 1 MoS_2 膜经过 850 °C 退火 30 min 的伏安特性

在应用研究方面, 纳米 MoS_2 在润滑剂、复合材料、催化剂等方面应用的研究一直是研究热门. 但是, 最近荷兰科学家公布了对单层纳米 MoS_2 在半导体方面的一系列研究成果, 其表现出了优良的性能. 纳米 MoS_2 在光电和半导体方面的应用的研究立即引起了大家的广泛关注, 其在未来很长一段时间将会成为新的研究热点.

参考文献:

- [1] 阎建伟, 张文征. 钼化学品导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [2] Radislavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS_2 transistors[J]. Nature, 2011(6): 147 - 150.
- [3] 邹德昌. 采用天然法研制胶体二硫化钼润滑剂[J]. 中国钼业, 1994, 18(2): 19 - 21.
- [4] Feldman Y, Wasserman E, Tenne R, et al. High-rate, gas-phase growth of MoS_2 nested inorganic fullerenes and nanotubes[J]. Science, 1995, 267: 222 - 225.
- [5] Rapoport L, Feldman Y, Flomyontei M. Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure-function relationship[J]. Wear, 1999(225 - 229): 975 - 982.
- [6] Remskar M, Skraba Z, Cleton F, et al. MoS_2 as microtubes[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 351 - 353.

- [7] Muijsers J C, Weber T, Vanhardevelde R M, et al. Sulfidation study of molybdenum oxide using MoO₃/SiO₂/Si (100) model catalysts and Mo-3-sulfur cluster compounds [J]. *J Catal*, 1995, 157: 698.
- [8] 高 宾, 许启明, 赵 鹏, 等. 化学气相反应合成 MoS₂ 纳米管的研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2006 (12): 143 - 146.
- [9] Eggertsen F T, Roberts R M. Molybdenum disulfide of high surface area [J]. *J Am Chem Soc*, 1959, 63: 1981.
- [10] 孟庆娟. 水溶性二硫化钼纳米颗粒的制备及其表征和摩擦学性能研究 [D]. 开封: 河南大学, 2010.
- [11] Peng Y Y, Meng Z Y, Zhong C, et al. Tube- and ball-like amorphous MoS₂ prepared by a solvothermal method [J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 73: 327.
- [12] 田 野, 朱永法, 王 威, 等. MoS₂ 的水热合成及其润滑性能 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19: 1044.
- [13] 田 野, 尚 静, 朱永法, 等. 水热法合成 MoS₂ 层状材料及其结构表征 [J]. *化学学报*, 2004, 18: 1807.
- [14] 许献云. MoS₂ 纳米线的制备和显微分析 [J]. *安徽化工*, 2005, 31 (3): 39 - 40.
- [15] Bezverkhly I, Afanasiev P, Lacroix M. Aqueous preparation of highly dispersed molybdenum sulfide [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39: 5416.
- [16] Bezverkhly I, Afanasiev P, Lacroix M. Promotion of highly loaded MoS₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution [J]. *J Catal*, 2005, 230: 133.
- [17] Afanasiev P, Geantet C, Thomazeau C, et al. Molybdenum polysulfide hollow microtubules grown at room temperature from solution [J]. *Chem Commun*, 2000, 12: 1001.
- [18] Afanasiev P, Bezverkhly I. Genesis of vesicle-like and tubular morphologies in inorganic precipitates: Amorphous Mo oxysulfides [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2678.
- [19] 胡献国, 沃恒洲. 用硫化钠制备二硫化钼纳米颗粒 [J]. *机械工程材料*, 2004, 28 (1): 32 - 33.
- [20] 张文钰. 纳米级二硫化钼的研发现状 [J]. *中国钼业*, 2000, 25 (4): 23 - 26.
- [21] 林春元. 二硫化钼的超细粉碎 [J]. *中国钼业*, 1994, 18 (1): 25 - 32.
- [22] 关耀辉. 等离子喷涂纳米硫化物涂层的显微结构与摩擦学性能研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [23] 周丽春, 吴伟端, 赵 煌, 等. 纳米二硫化钼的制备与表征 [J]. *电子显微学报*, 2004, 23 (6): 618 - 621.
- [24] Chhowalla M, Amaratunga G A J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. *Nature*, 2000, 407 (6801): 164 - 167.
- [25] Smorygo O, Voronin S, Bertrand P, et al. Fabrication of thick molybdenum disulfide Coatings by thermal diffusion synthesis [J]. *Tribology Letters*, 2004, 17: 723 - 726.
- [26] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y. Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state [J]. *Nature*, 1997, 387: 791 - 793.
- [27] 郭胜平, 吴伟端. 原位聚合 PS/纳米 MoS₂ 复合材料的制备及其性能 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2006 (2): 34 - 36.
- [28] 魏慧荣. 纳米二硫化钼的制备及其理化性质研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.

The Study on the Preparation and Application of Nano - MoS₂

MA Xing - ke , GUO Xin - jiang , ZHANG Kuo

(Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract: This paper reviews several commonly used methods for preparing molybdenum disulfide nano: chemical vapor deposition, high temperature curing method, precursor decomposition, hydrothermal method, solution method, physical methods, describes the status quo and the advantages and disadvantages of a variety of preparation methods and introduces the present application of nano - molybdenum disulfide and its application in the field of electronics.

Key words: Molybdenum disulfide; chemical vapor deposition; hydrothermal method; I - V characteristics

