

新型纳米管状二硫化钼的制备

王 巍, 郭俊宏

(南京邮电大学电子与光学工程学院, 江苏 南京 210000)

摘 要: 二硫化钼(MoS_2)作为十分热门的材料,以其独特的物理和化学特性备受关注。纳米 MoS_2 因其具有可调控带隙、巨大的比表面积、丰富的边缘位点及良好的化学稳定性等优异的理化性质,在光电器件、催化、锂离子电池及超级电容器、润滑等领域有巨大的应用价值。介绍了采用化学气相沉积(CVD)法,在氩气保护氛围下,以三氧化钼粉末与硫粉作为反应物,在管式炉中将反应温度保持在 $750\text{ }^\circ\text{C}$,在二氧化硅衬底上沉积生长 MoS_2 纳米管,并对其进行 SEM、TEM、XRD 和 Raman 等表征和分析。XRD 和 Raman 表征结果显示,样品是(002)取向生长且结晶晶粒大小约为 22 nm 的体型 MoS_2 。另外根据 SEM 和 TEM 照片所显示的微结构,对 MoS_2 纳米管的形成原因和生长过程进行了分析,认为 MoS_2 在生长过程中为了降低结构能而弯曲并堆叠生长,并且在弯曲的纳米片上堆叠生长的纳米片由于层间的范德瓦尔斯力使每层生长方向的角度越来越大,当生长角度达到 60° 左右时, MoS_2 开始沿轴向方向垂直堆叠生长,并最终形成单开口的管状结构。这是一种与传统纳米管生长完全不同的生长方式。

关键词: 二维材料; 气相沉积法; 二硫化钼; 纳米管; 形成机理

中图分类号: TQ125.1; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)01-0069-05

Preparation of Novel Nano-Tubular Molybdenum Disulfide

WANG Wei, GUO Junhong

(College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210000, China)

Abstract: As a very popular material, molybdenum disulfide(MoS_2) has attracted much attention due to its unique physical and chemical properties. Nano- MoS_2 has great application value in optoelectronic devices, catalysis, lithium-ion batteries, supercapacitors, lubrication and other fields because of their excellent physical and chemical properties, such as adjustable band gap, huge specific surface area, abundant edge sites and good chemical stability. This article describes a method for depositing and growing MoS_2 nanotubes on a silicon dioxide substrate. It is a chemical vapor deposition (CVD) method in which MoO_3 powder and sulfur powder are used as reactants under argon protective gas atmosphere, and the reaction temperature is maintained at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in a tube furnace. The experimental samples are characterized by SEM, TEM, XRD and Raman. XRD and Raman characterization results reveal that the samples are bulk MoS_2 with (002) orientation growth and crystal grain size of about 22 nm . In addition, according to the microstructures shown in the SEM and TEM images, the formation mechanism and growth process of MoS_2 nanotubes are analyzed. It is considered that MoS_2 is bent and stacked to reduce the structural energy during the growth process, and the angle of the growth direction of each layer of nanosheets stacked on the bent nanosheets is larger and larger due to the Van Der Waals force between the layers. When the growth angle reaches about 60° , MoS_2 began to stack vertically along the axial direction, and finally formed a single-open tubular structure. This is a completely different growth method compared with traditional nanotube growth.

Key words: two-dimensional material; vapor deposition method; molybdenum disulfide; nanotube; growth mechanism

1 前 言

近年来对二维材料的研究有了长足的发展,类石墨烯的二维层状化合物引起了众多领域的关注^[1-3],并在摩擦学、电学以及光学行业内掀起革命性浪潮^[4,5]。作为一种过渡金属二元化合物,二硫化钼(MoS_2)在结构上与石墨烯类似,且有着独特的物理、化学特性,加之其

收稿日期: 2019-11-15 修回日期: 2020-02-27

第一作者: 王 巍,男,1992年生,硕士研究生

通讯作者: 郭俊宏,男,1986年生,讲师,硕士生导师,

Email: jhguo@njupt.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911023

原料储量丰富、价格低廉,这些都增加了 MoS_2 在光电器件等方面应用的可行性,使其成为了国内外研究人员的研究焦点^[6]。 MoS_2 具有独特的价带结构,随着层数的减少,带隙越来越大,单层 MoS_2 从间接带隙变成直接带隙,这使得单层 MoS_2 拥有半导体的特性,在光电领域有着独特的应用,例如脉冲输出激光器的脉冲发生器、化学催化及电池的电极材料等^[7-9]。在 MoS_2 各个领域的广泛应用中,如何可靠地制备各种形态的 MoS_2 则成为重要的研究前提。其中, MoS_2 纳米管的制备方式主要是化学气相沉积(CVD)法,例如 Li 等用三氧化钼(MoO_3)纳米带和 S 在高温氩气气氛中反应合成了 MoS_2 纳米管^[10]; Remskar 等用传统单晶生长方法中的化学气相输运法获得了 MoS_2 纳米管和微米管^[11]; 高宾等在 810~905 °C 温度下,以 MoO_3 粉末和 S 粉末为原料制备了 MoS_2 纳米管^[12]。但如何更有效、更方便地制备 MoS_2 纳米管,并充分认识其生长机理,仍是现阶段 MoS_2 纳米管研究的难点。作者在采用商用 MoO_3 粉末和 S 粉末制备 MoS_2 的实验中发现了一种单开口纳米管的结构,并在实验结果的基础上分析了其不同于其他纳米管的生长方式和生长机理。

2 实验

目前, MoS_2 纳米材料的制备方法多种多样,可分为化学合成法和物理合成法。化学合成法一般可以更好地控制纳米材料的结构、形貌、表面性能等,主要包括气相法、液相法与固相法等^[13-16],其中气相法有 CVD 法、高温硫化法等;液相法包括水热法、溶剂法、模板法、溶胶-凝胶法等;固相法则包括球磨法和盐模板固相法。常见的物理合成方法则有物理气相沉积法、机械研磨法、剥离法等。本实验使用 CVD 法并通过钼源与衬底的距离和温度进行控制,生长出了单开口管状的 MoS_2 纳米管。

2.1 实验材料

如表 1 所示,选择上海阿拉丁生化科技股份有限公司的 MoO_3 和上海沪试实验室器材股份有限公司的升华 S 分别作为实验中的钼源和硫源,深圳市顺生电子股份有

表 1 实验材料

Table 1 Experimental materials

Reagents and materials	Specification	Manufacturer
Molybdenum trioxide	≥99.5%	Aladdin
Sublimation sulfur	≥99.5%	Shanghai Hushi
Ethanol	Analytical reagent	Nanjing Wanqing
Mono wafer	Monocrystalline & Polished	Shunsheng Electronics
Deionized water		Nanjing Wanqing

限公司的抛光硅片作为 MoS_2 的生长衬底,对实验用品进行清洗的去离子水和乙醇则由南京晚晴玻璃仪器有限公司生产。其中 MoO_3 粉末和 S 粉的纯度均 ≥99.5%,乙醇达到分析纯,这保证了反应和对实验产品进行各项表征时不会因为原料中的杂质影响实验结果。

2.2 实验过程

将 1 g 的 MoO_3 和 3 g 的 S 粉末置于内径为 8 cm 的管式炉中,采用 CVD 法制备 MoS_2 ,如图 1 所示。将经过乙醇超声清洗的衬底置于 MoO_3 粉末正上方 10 mm 处, MoO_3 放置于加热区正中央; S 粉置于 MoO_3 左侧 25 cm 处,这个距离可以保证在加热区到达反应温度时 S 粉达到升华温度。加热前,使用真空泵抽出炉中的气体,再往管式炉内通 Ar 气 10 min,以排出炉中的空气;然后再以 70 mL/min 的流速通入 Ar 气,至炉中气压为 0.1 MPa。在 40 min 内加热至 750 °C,保温 20 min,然后自然冷却至室温。

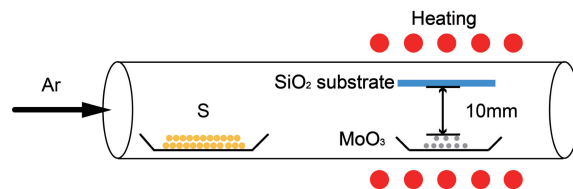


图 1 采用 CVD 法制备 MoS_2 的实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for preparing MoS_2 by CVD method

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

图 2 为 MoS_2 纳米管的 SEM 照片,从图 2a 可以看出,纳米尺寸的产物较为均匀地分布于衬底之上,而且在平面外生长了大量片状 MoS_2 ,它们组成了十分丰富的微结构,此外还可以明显地观察到平面外有 MoS_2 纳米管生成。从图 2b 中可以看到存在多个呈抛物面的多层状叠加结构(箭头所指的结构)。图 2c 与 2d 显示纳米管一端为开口,其中顶部开口直径约为 50 nm,底部直径约为 200 nm;纳米管的另一端则连接在呈抛物面层状堆叠的纳米片上,也就是与图 2b 中箭头所指示结构相同的堆叠纳米结构。通过 TEM 对单根纳米管进行表征,由于在 TEM 样品的制样过程中会发生刮蹭和挤压,使纳米管结构遭到破坏,但通过 TEM 照片(图 2b 和 2d 插图)可知,管状结构的管壁较薄,与其底部连接的片状堆叠结构是由片状结构堆叠而成的。

3.2 结构表征

3.2.1 XRD 图谱

图 3 为在 750 °C 加热温度下,Ar 气流速为 70 mL/min 时制备出的二维薄膜的 XRD 图谱和标准 MoS_2 的 XRD 衍

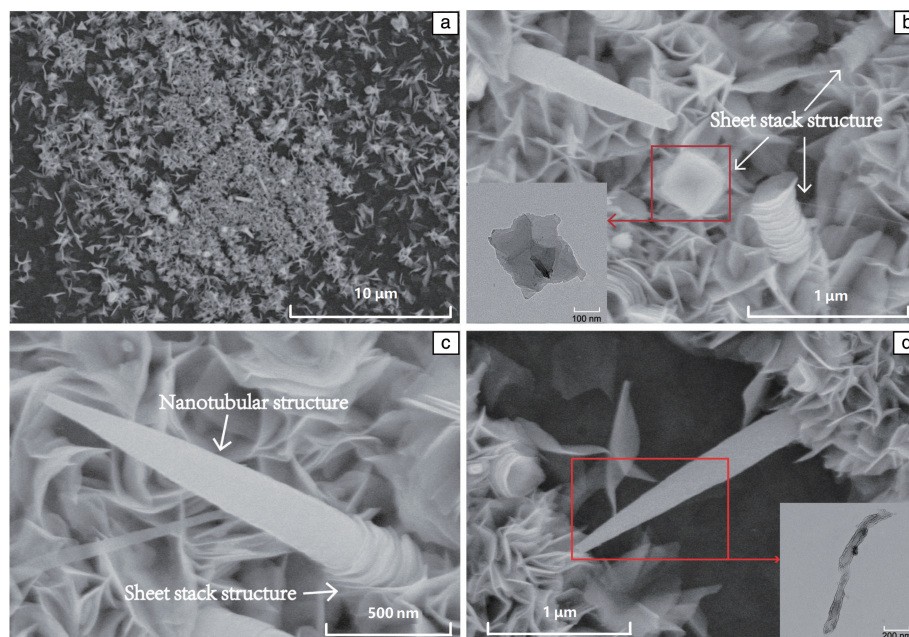


图 2 包含纳米管和复杂微结构的 MoS₂ 薄膜的 SEM 照片 (a), 垂直朝上和倾斜的 MoS₂ 纳米片堆叠结构的 SEM 照片 (插图为多层堆叠 MoS₂ 纳米片的 TEM 照片) (b), 生长于纳米片堆叠结构上的纳米管的 SEM 照片 (c), 纳米管的 SEM 照片 (插图为 TEM 照片) (d)

Fig. 2 SEM image of MoS₂ film containing nanotubes and complex microstructure (a), SEM image of MoS₂ nanosheet stacked structure vertically and inclined (insets TEM image of MoS₂ nanosheet stacked in multiple layers) (b), SEM image of the nanotube growing on nanosheet stacked structures (c), SEM image of MoS₂ nanotubes (insets TEM image) (d)

射谱的对比。图 3 中星号所标注的衍射峰是 MoS₂ 的特征衍射峰, 与 MoS₂ 标准卡片特征峰位一致。由于晶体结晶时需要保持最小表面能, 一些高能晶面消失, 晶面 (002) 作为最低能量的晶面被留存, MoS₂ 晶体在 (002) 晶面取向生长^[17]。图中晶面 (002) 的衍射峰半峰宽为 0.36°, 根据式 (1) 推算 MoS₂ 晶粒尺寸约为 22 nm:

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta \cdot \cos \theta \quad (1)$$

式中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, β 是衍射峰的半高宽。另外三角符号标注的衍射峰是反应中间产物 MoO₂ 的特征峰, 这是由于制备过程中 MoO₃ 粉末距离衬底太近, 导致在衬底上凝结了较少的中间产物 MoO₂。综上, 衬底上生长出的物质绝大部分为 MoS₂ 和几乎可以忽略不计的中间产物 MoO₂。

3.2.2 Raman 光谱

薄膜状 MoS₂ 的 Raman 光谱中有两个特征峰, 分别是位于 380 和 405 cm⁻¹ 附近的 E_{2g}^1 和 A_{1g} , 它们会因为薄膜层数的变化而发生偏移。 E_{2g}^1 特征峰对应硫原子的水平平面振动, A_{1g} 特征峰则对应硫原子在垂直水平平面方向上的振动。当薄膜层数增加时, E_{2g}^1 和 A_{1g} 特征峰相比于单层 MoS₂ 的特征峰分别会出现一定程度的蓝移和红移,

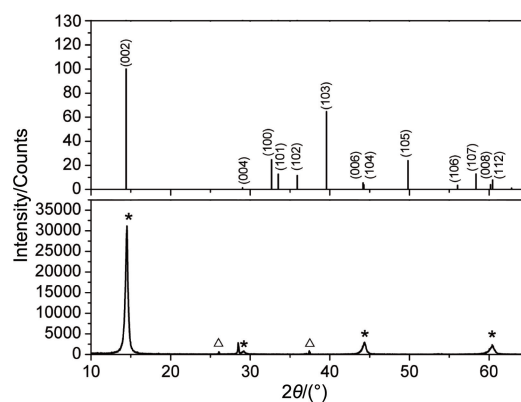


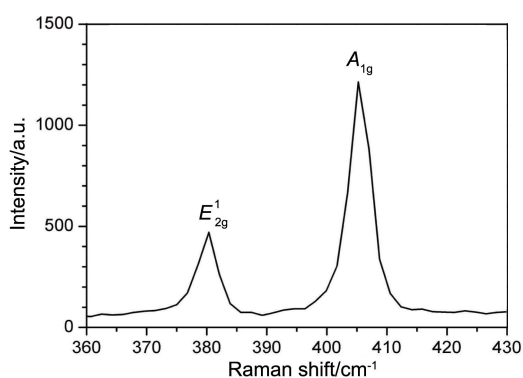
图 3 标准 MoS₂ 衍射谱与合成薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of standard MoS₂ and MoS₂ film

所以可以通过 2 个特征峰的差值确定薄膜的厚度和 MoS₂ 的层数。本实验中 MoS₂ 薄膜的 Raman 光谱如图 4 所示, E_{2g}^1 和 A_{1g} 特征峰的位置分别是 381.5 和 405 cm⁻¹, 差值为 23.5 cm⁻¹, 为体形 MoS₂^[18]。这和 SEM 所观测到的结果相吻合。

3.3 生长原理

MoS₂ 纳米管的形成原因最早由 Tenne 等提出: 其形成原理与 C₆₀、碳纳米管相似, 由于单层的 MoS₂ 的边缘空键不稳定, 并在一定环境中容易使片状的 MoS₂ 完全折

图 4 MoS₂ 薄膜的 Raman 光谱Fig. 4 Raman spectrum of MoS₂ film

叠或卷曲形成稳定的类富勒烯 (IF) 纳米结构^[19]。另外, 高宾等在 800 °C 以下的实验对照组中并没有发现纳米管结构的生长^[12]。而在本实验 750 °C 的反应温度下发现了 MoS₂ 纳米管状结构, 分析认为这种管状结构是每层纳米片逐渐弯曲后最终形成的。

纳米管的生长过程如图 5 所示, 在反应开始时, 大量蒸发的 Mo 源与蒸发的 S 原子反应, 形成 MoS₂ 分子, 并在相对低温的衬底上沉积。当沉积进行到一定程度时, 衬底上除了完全附着的层状 MoS₂, 还有大量界外生长的

MoS₂ 结构。这种界外生长环境十分复杂, 会生长出面积较大的单层纳米片。随着反应的继续, 在这种纳米片上也会继续生长出堆叠的纳米片结构。但这种堆叠结构不是完全平面平行地堆叠, 而是每一层的边缘会产生一定弧度的弯曲。这是由于纳米片具有很高的表面活性以及不稳定性, 通过堆叠及卷曲可以降低结构自由能。由于反应温度低于传统制备方法而且纳米片之间有应力影响, 如图 2b 可见生成的纳米片并没有完全卷曲。而是在 MoS₂ 纳米片堆叠生长的过程中, 每一层都会因为与其下层间的范德瓦尔斯力和每层边缘的空键不稳定而寻求形成稳定结构的生长, 导致边缘开始弯曲生长并且每层弯曲的弧度逐渐变大 (如图 5a)。如图 5b 所示, 随着纳米片堆叠层数的增多, 每层纳米片在生长过程中弯曲程度逐渐增大, 这导致每一层向上堆叠生长的纳米片的生长界面越来越小, 也使得堆叠生长出的纳米片边缘始终向上弯曲且弯曲角度逐渐增大。当弯曲角度约为 60° 时, 如图 5c 所示, 由于生长空间及表面价键的限制, 纳米片只能加大弯曲角度后沿着堆叠结构的垂直轴向方向生长。因为管状结构的边缘空键不稳定, 为寻求稳定结构, 生长方向开始逐渐向管内方向弯曲生长, 形成了管口开始收紧的管状结构。这种生长机制所推论出的结构与图 2c 和 2d 中的形貌结构一致。

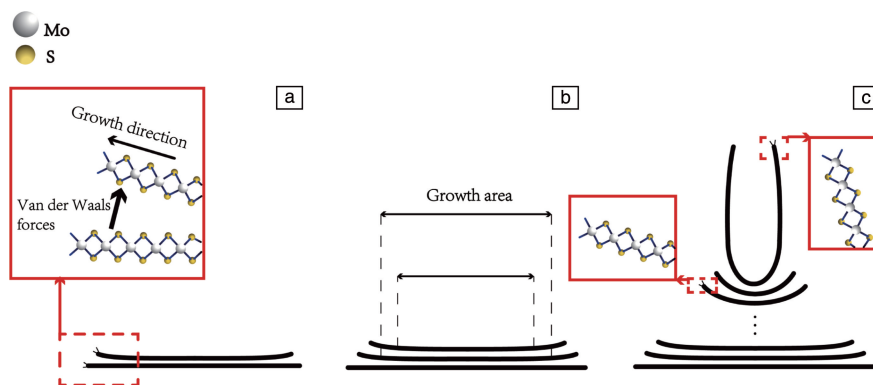


图 5 管状结构的生长过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the growth process of the tubular structure

4 结 论

在管式炉中及在 750 °C 的温度下, 采用廉价的 MoO₃ 和 S 粉末通过 CVD 法成功制备出了管状 MoS₂ 纳米结构, 该方法可以避免使用腐蚀有毒气体 H₂S。并基于 SEM、TEM、XRD 和 Raman 等表征结果, 提出了一种区别于传统纳米管的生长机理: MoS₂ 在生长过程中为了降低结构能而弯曲并堆叠生长, 在此基础上生长的纳米片由于层间的范德瓦尔斯力使每层生长方向的弯曲角度越来越大, 当生长角度到达 60° 左右时, MoS₂ 开始沿轴向方向垂直

堆叠生长, 并最终形成单开口的管状结构。该制备方法及其生长机理可为 MoS₂ 纳米管在发光二极管、太阳能电池和锂电池电极等领域应用研究提供实验基础。

参考文献 References

- [1] 天津化工研究设计院. 无机精细化学品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 806-810.
Tianjin Chemical Research and Design Institute. Handbook of Inorganic Fine Chemicals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 806-810.
- [2] 孙兰, 张龙, 马飞. 中国材料进展[J], 2017, 36(1): 26-30.

- ZHANG L, ZHANG L, MA F. *Materials China*[J], 2017, 36(1): 26-30.
- [3] 张立生, 李慧, 张汉鑫, 等. 湿法冶金[J], 2019, 38(01): 7-11.
- ZHANG L S, LI H, ZHANG H X, *et al.* *Hydrometallurgy of China* [J], 2019, 38(01): 7-11.
- [4] 姚萍屏, 肖叶龙, 张忠义, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(02): 116-125.
- YAO P P, XIAO Y L, ZHANG Z Y, *et al.* *Materials China* [J], 2019, 38(02): 116-125.
- [5] 刘萱, 邓俊鸿, 唐宇涛, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(04): 342-351+341.
- LIU X, DENG J H, TANG Y T, *et al.* *Materials China*[J], 2019, 38(04): 342-351+341.
- [6] CONLEY H J, WANG B, ZIEGLER J I, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(8): 3626-3630.
- [7] KHAZAEIZHAD R, KASSANI S H, JEONG H S, *et al.* *Optics Express*[J], 2014, 22(19): 23732-23742.
- [8] 郑波, 陈文书, 顾佳俊. 中国材料进展[J], 2019, 38(02): 106-109+115.
- ZHENG B, CHEN W S, GU J J. *Materials China* [J], 2019, 38(02): 106-109+115.
- [9] XIN F, ROHIT R G, NANJUNDAN A K, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7: 1704313.
- [10] LI X L, LI Y D. *Chemistry A European Journal* [J], 2003, 9: 2726-2731.
- [11] REMSKAR M, SKRABA Z, CIETON F, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1996, 69: 351-353.
- [12] 高宾, 许启明, 赵鹏, 等. 功能材料与器件学报[J], 2006, 12(2): 143-146.
- GAO B, XU Q M, ZHAO P, *et al.* *Journal of Functional Materials and Devices*[J], 2006, 12(2): 143-146.
- [13] YU Y, HUANG S Y, LI Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2014, 14(2): 553-558.
- [14] DING S, ZHANG D, CHEN J S, *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(1): 95-98.
- [15] CAI Y, YANG X, LIANG T, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2014, 25(46): 465401.
- [16] SU S, SUN H F, XU F, *et al.* *Electroanalysis*[J], 2013, 25(11): 2523-2529.
- [17] WANG S M, WANG Z, QIN J Q, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 130(1/2): 170-174.
- [18] LI H, ZHANG Q, CHONG C, *et al.* *Advanced Function Materials* [J], 2012, 22(7): 1385-1390.
- [19] MARGULIS L, SALITRA G, TENNE R. *Nature*[J], 1993, 365: 113.

(编辑 吴 锐)