



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

钨钼硫化物的制备与性能

PREPARATION AND PERFORMANCES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM SULFIDES

吴壮志 王德志 著

Wu Zhuangzhi Wang Dezhi



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

钨钼硫化物的制备与性能

Preparation and performances of Tungsten and Molybdenum sulfides

吴壮志 王德志 著

Wu Zhuangzhi Wang Dezhi



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

内容简介

Introduction

本书介绍了国内外二硫化钨材料的结构与应用,着重阐述钨钼硫化物(二硫化钨和二硫化钼)的可控制备及其润滑催化性能。讨论了不同表面活性剂对二硫化钨形貌结构的影响,提出了全新的制备方法:机械化学法和固相微区反应法。通过结构优化设计,进一步优化其相应的润滑催化性能,重点探讨制备工艺与结构性能之间的关联性,并分析各种特殊形貌结构的形成机理。本书对二硫化钨和二硫化钼材料的制备与性能优化研究具有较大的参考价值和借鉴意义。

该书内容丰富,数据翔实,结构严谨,可读性强,可作为材料科学和化工专业教学或参考用书,也可供从事钨钼功能材料研究、开发和生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

钨钼硫化物的制备与性能/吴壮志,王德志著.

—长沙:中南大学出版社,2015.10

ISBN 978-7-5487-2031-7

I. 钨... II. ①吴... ②王... III. 硫化物-制备 IV. 0613.51

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第271181号

钨钼硫化物的制备与性能

吴壮志 王德志 著

□责任编辑 韩雪 史海燕

□责任印制 易红卫

□出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

□印 装 长沙市宏发印刷有限公司

□开 本 720×1000 1/16 □印张 10 □字数 195千字

□版 次 2015年10月第1版 □印次 2015年10月第1次印刷

□书 号 ISBN 978-7-5487-2031-7

□定 价 45.00元

图书出现印装问题,请与经销商调换

作者简介

About the Author

吴壮志，男，1984年生，博士，中南大学材料科学与工程学院副教授。2006年毕业于中南大学，获金属材料工程学士学位，同年免试攻读硕士学位，2008年提前攻读博士学位。2010年获国家留学基金委资助，前往加拿大 University of British Columbia 联合培养，回国后于2012年毕业，获工学博士学位，并留校工作。主要从事钨钼新材料的制备及其催化性能研究。目前承担国家自然科学基金青年基金一项，中南大学升华育英人才计划项目一项，博士后基金面上项目和特别资助项目各一项。先后主持完成中南大学米塔尔创业项目、中南大学学位论文创新基金和湖南省研究生创新基金等项目。参与了中南大学-湖南有色联合基金和湖南省科技厅的科技计划项目等。入选中南大学升华育英人才计划。2010年荣获教育部首届“博士研究生学术新人奖”和共青团湖南省委“芙蓉学子·榜样力量·学术科研奖”。

王德志，男，1968年出生，博士，教授，博士生导师。主要从事难熔金属加工、材料强韧化和钨钼功能材料方面的研究，先后获得4项国家项目支持，在相关的研究工作中，发表论文40余篇。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

钨钼硫化物除了在润滑和催化领域具有广泛应用之外,在锂电池、储氢、光电学、机械、化工等领域也有巨大的应用前景。由于其结构的各向异性,不同形貌结构对性能的影响十分显著,因此,通过改进现有方法与工艺,同时不断开发新方法和新工艺,进一步拓展钨钼硫化物的制备技术,实现微结构的调控制备,可大幅提升其应用性能,使之在更广泛的领域得到应用,具有重要的理论和实践意义。

本书基于钨钼硫化物在润滑催化领域的应用,围绕材料的形貌调控和结构优化设计展开研究,通过对结构性能的系统研究,进一步优化其最终性能。全书共分为8章,内容分别为:第1章,阐述了二硫化钼的结构属性、制备方法以及最终的应用领域;第2章,讨论表面活性剂种类对二硫化钼形貌结构的影响;第3章,介绍了一种新的二硫化钼制备法——机械化学法,并讨论了其相应的结构变化和催化性能差异;第4章,研究了不同工艺参数对固相微区反应法制备二硫化钼纳米片的影响,测试了相关的润滑性能;第5章,基于加氢脱硫反应,探讨了镍、钴助剂对二硫化钼纳米片催化剂的结构与性能的影响,系统分析了二硫化钼基催化剂的构效关系;第6章,基于工艺参数对固相微区反应法制备二硫化钨纳米结构的影响,阐明了单分散二硫化钨纳米片和无机富勒烯结构的形成机理,并对比研究了前者的析氢反应催化性能;第7章,基于功能化设计,制备出高活性密度的二硫化钼纳米片,研究其结构变化对应的性能差异;第8章,基于铵化二硫化钼结构,揭示了铵离子插入对二硫化钼层间阻抗以及最终析氢性能的影响。

限于编者水平有限,书中难免有疏漏不妥之处,敬请读者批评指正。

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 二硫化钼概述	1
1.2 二硫化钼的主要应用	2
1.2.1 润滑剂	2
1.2.2 催化剂	3
1.2.3 超级吸波材料	3
1.2.4 电子探针	4
1.2.5 储氢材料	4
1.2.6 电极材料	4
1.2.7 光电化学制氢材料	5
1.3 二硫化钼的制备方法	5
1.3.1 高温硫化法	5
1.3.2 前驱体分解法	6
1.3.3 水热法	7
1.3.4 热液法	8
1.3.5 表面活性剂促助法	9
1.3.6 其他方法	10
1.4 二硫化钼的发展趋势	10
1.4.1 制备方法	10
1.4.2 结构与性能优化设计	10
第2章 表面活性剂促助法制备二硫化钼纳米结构	12
2.1 引言	12
2.2 实验方法	12
2.2.1 二硫化钼六方纳米颗粒的制备	12
2.2.2 二硫化钼空心微球的制备	12

2 / 钨钼硫化物的制备与性能

2.2.3 二硫化钼纳米实心球的制备	13
2.2.4 二硫化钼纳米空心球的制备	13
2.3 实验结果与讨论	13
2.3.1 二硫化钼六方纳米颗粒	13
2.3.2 二硫化钼空心微球	17
2.3.3 二硫化钼纳米实心球	23
2.3.4 二硫化钼纳米空心球	28
2.4 本章小结	33
第3章 机械化学法制备纳米二硫化钼及其加氢脱氧催化性能研究	34
3.1 引言	34
3.2 实验方法	35
3.3 实验结果与讨论	35
3.3.1 机械球磨活化二硫化钼微米颗粒	35
3.3.2 机械化学法制备二硫化钼纳米颗粒	39
3.3.3 加氢脱氧催化性能	42
3.4 本章小结	44
第4章 固相微区反应法制备二硫化钼纳米片及其固相自组装和润滑性能	46
4.1 引言	46
4.2 实验方法	47
4.3 实验结果与讨论	47
4.3.1 二硫化钼纳米片的形貌结构	47
4.3.2 工艺参数对二硫化钼纳米片形成的影响	52
4.3.3 二硫化钼纳米片的固相自组装	56
4.3.4 二硫化钼纳米片的摩擦润滑性能	60
4.4 本章小结	65
第5章 非负载型二硫化钼纳米催化剂的加氢脱硫催化性能	67
5.1 引言	67
5.2 实验方法	68
5.3 实验结果与讨论	69
5.3.1 催化剂表征	69
5.3.2 催化性能	74
5.4 本章小结	81

第 6 章 二硫化钨纳米片的制备及其析氢催化性能	83
6.1 引言	83
6.2 实验方法	84
6.2.1 二硫化钨纳米片的制备	84
6.2.2 催化剂电极的制备	85
6.2.3 催化活性的测试	85
6.3 实验结果与讨论	85
6.3.1 样品表征	85
6.3.2 工艺参数对二硫化钨纳米片形成的影响	86
6.3.3 二硫化钨纳米片的形成机制	93
6.3.4 析氢催化性能	96
6.4 本章小结	98
第 7 章 高活性密度二硫化钼纳米片的制备及析氢性能研究	100
7.1 引言	100
7.2 实验结果与讨论	100
7.2.1 结构表征	100
7.2.2 析氢性能	104
7.2.3 构效关系	108
7.2.4 进一步的性能优化	109
7.3 结论	109
第 8 章 铵离子插入二硫化钼催化剂的析氢性能研究	110
8.1 引言	110
8.2 实验结果与讨论	111
8.2.1 结构表征	111
8.2.2 析氢性能	118
8.3 结论	123
参考文献	124

第1章 绪论

1.1 二硫化钼概述

二硫化钼(MoS_2)是一种常见的天然矿物,早在17世纪,人们就用它作固体润滑剂。二硫化钼呈蓝灰色至黑色,具有金属光泽,触摸时有滑腻感,化学稳定性和热稳定性相对良好。二硫化钼至少有四种单独的多型。在自然界中已发现的二硫化钼多型有两种,即2H型和3R型。金堆城斑岩钼铜矿床产出的天然二硫化钼为2H型,杨家杖子硅卡岩钼矿床产出的天然二硫化钼为3R型,辉钼矿多型的形成与成矿过程的温度有关。2H型二硫化钼形成的温度低于3R二硫化钼形成的温度,其晶体结构为二层型,而3R型的晶体结构为三层型。前者为六方晶系,后者为三方晶系,尽管两者的空间群、单位晶胞不同,但这两种多型二硫化钼均具有层状结构,物理性能相近。

二硫化钼是典型的层状结构,层与层之间以范德华力相结合,容易滑离,可用于润滑领域;而每个钼原子被六个硫原子所包围,呈三角棱柱状,暴露出很多 Mo—S 棱面,可作为催化活性中心。此时在结晶面形成两种表面,即沿 S—Mo—S 断裂面和沿 Mo—S 断裂面。在晶体学上,前一种断裂面称面,或基础面,即 $[001]$ 解理面,该面能量很低,仅为 $2.4 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$,为非极性,十分稳定。而沿 Mo—S 断裂面称 $[100]$ 棱面,这种面能量较高,为 0.7 J/m^2 ,表面活泼,不稳定。前种面疏水,后种棱亲水,易氧化,氧化时生成氧硫中间化合物。

二硫化钼主要的物理和化学性质如表1-1所示。

表1-1 二硫化钼的物理化学性质^[1]

Table 1-1 The physicochemical properties of molybdenum disulfide

颜色	铅灰或黑色
分子量	160.08
密度	$4.68 \sim 5.00 \text{ g/cm}^3$
熔点	大于1800℃
电导性	不良导体(半导体)
显微硬度	1(莫氏)

续表 1-1

颜色	铅灰或黑色
基础面表面能	$2.4 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$
棱面表面能	0.7 J/m^2
热膨胀系数	$1.07 \times 10^{-5} / \text{K}$
电阻	较大
低温特性	-180 ℃ 润滑性很好
空气中稳定性	350 ℃ 开始缓慢氧化
与气体的反应	除与氧气、氟反应，与氯气、氢气在高温下反应外，不受侵蚀
溶解性	不溶解于水和有机溶剂

1.2 二硫化钼的主要应用

20 世纪 90 年代以来，二硫化钼因其特殊的层状结构和各向异性，在工业上应用日益扩大，用量不断增加，主要被应用于摩擦润滑^[2-6]、催化精制^[7-10]、超级吸波材料^[11]、电子探针^[12、13]、储氢材料^[14-16]、电极材料^[17-24]和光电化学制氢催化剂^[25、26]等诸多领域。

1.2.1 润滑剂

二硫化钼的层状结构决定了其相对良好的润滑性能。与其他润滑剂相比，用二硫化钼制成的系列润滑剂具有诸多优点：抗压强度高、耐磨性好、附着性强，且摩擦因数较低，具有较好的成膜结构特性，能生成一种在高压下仍具有良好稳定性的薄膜；在多数溶剂中可保持较好的稳定性；在高温（1200℃）、高压、高转速、超低温和高真空条件下仍具有高效的润滑性能；对黑色和有色金属具有较强的吸附亲和力。因此，二硫化钼以固体润滑剂、润滑油或润滑脂添加剂的形式被广泛应用于各种抗磨减摩领域^[2-6]。

二硫化钼是一种极压润滑剂，温度对其润滑性能有极大的影响。在低于 100℃ 时，二硫化钼的摩擦系数随着温度升高而升高。在与之不发生反应的气体氛围中，二硫化钼是较为令人满意的润滑剂（650℃ 以下）。室温下，二硫化钼化学性质不活泼，但具有物理和机械活性，在含氧氛围中，一旦温度超过 370℃，就会发生缓慢氧化，高于 560℃ 时会迅速氧化。严格来说，二硫化钼的外层面在 85℃ 时便可以发生氧化，但外表面的微氧化可防止内部的进一步氧化，氧化程度不仅取决于温度，还取决于二硫化钼的颗粒大小。少量的三氧化钼并不影响二硫

化钼的润滑性,但是一旦其含量大于0.03%,润滑性能会迅速恶化。此外,在水或其他可冷凝蒸汽存在时,二硫化钼的润滑效果也会变差。

二硫化钼的润滑机理主要为磨合-润滑膜理论。在干燥的润滑金属中,由于磨合形成二硫化钼膜,在运行过程中,无序的二硫化钼片层通过多次研磨,得到薄片,逐步沉积在原始衬底的凹部,形成致密的润滑膜,其主要移动方式为滑动。

由于二硫化钼的棱面活性较高,且摩擦系数很大,水和氧气会与之发生反应,严重降低其整体润滑性能;因此,人们开始寻求一种新的结构来减少裸露的棱面,使之保持一定的耐水耐氧性。无机富勒烯结构(Inorganic Fullerene,简称IF)属于一种闭合的空心壳层结构,消除了边缘的悬键,具有较高的化学惰性,其空心笼状结构能提供较高的弹性,使之在载荷范围内的回弹力增加,从而减少与磨损有关的耗散;同时,IF结构的润滑机理是滚动摩擦,而不是传统片层结构的滑动摩擦,能够有效地减小摩擦磨损。Rapoport等^[27-29]对比研究了IF-MoS₂和IF-WS₂与传统片层MoS₂和WS₂固体润滑剂的摩擦性能,结果表明IF结构显示出极小的摩擦因子和超低的磨损,且具有相对良好的化学稳定性,被称为“超级润滑剂”。武存喜等^[2]也证实无机富勒烯二硫化钼能够显著提高润滑油的成膜性能和承载能力。

1.2.2 催化剂

钨钼化合物被应用于催化领域已有60多年,早在第二次世界大战之前,德国人就研发出了钼基催化剂,用于煤的液化处理,因其较高的活性和良好的抗中毒能力,延用至今,并被广泛推广用于加氢精制领域,包括加氢脱硫^[30-40]、加氢脱氧^[41-45]以及加氢脱氮^[46-49]等。目前,工业中所用的催化剂大部分为负载型催化剂,其主要活性成分为Mo/WS₂,通过添加Co和Ni等助剂,进一步提升反应活性并优化选择性。随着人们对环境要求越来越高,此前的负载型催化剂由于活性提高空间有限,人们开始研发活性密度更高的非负载型催化剂。2001年,Albemarle、ExxonMobile和Nippon Ketjen公司共同研制的NEBULA系列非负载型催化剂已成功实现工业化^[50]。运行结果表明,该系列催化剂活性为常规催化剂的2~4倍,显示出广阔的应用前景,但因成本过高,目前仅与其他催化剂按比例搭配使用。因此,材料工作者为了进一步降低成本,陆续开发出了一系列制备方法制备非负载型催化剂^[51-55]。

1.2.3 超级吸波材料

鉴于无机富勒烯空心笼状结构的特殊性,Zhu等人^[11]采用单轴冲击波测试二硫化钨和二硫化钼无机富勒烯结构的动态抗压性能,发现无机富勒烯结构具有极佳的抗压吸波能力,其最大抗压值高达25 GPa,是如今发现的最坚韧的分子笼状

结构,其抗压性能优于其他碳类笼状结构(在 25 GPa 甚至更低压力下,会发生坍塌或转化为其他金刚石类结构)。而且,形貌完好、内部空心、尺寸更小的富勒烯结构,其抗压能力更强。因此,当无机富勒烯结构用作固体润滑剂时,它可以承受更苛刻的负荷条件。相比较而言,二硫化钼富勒烯结构的吸波性能优于二硫化钨,是目前已知的最佳吸波材料。

1.2.4 电子探针

Homyonfer 等^[12]为了进一步探索二硫化钼和二硫化钨无机富勒烯结构(IF)的用途,采用电化学沉积法,在 Si 针尖镀上 IF 薄膜,将之用于扫描隧道电子显微镜和原子力显微镜的探针;这种 Si/IF 复合物十分稳定,能够用于各种物质的扫描观察。Rothschild 等^[13]将二硫化钨纳米管用于扫描探针显微镜,也取得不错的效果。

1.2.5 储氢材料

Chen 等^[14, 15]采用热分解法,在氢气和噻吩的混合物中,热解 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 得到二硫化钼纳米管,并测试其储氢能力;结果表明,该纳米管结构具有极佳的储氢性能,而这一优异性能主要归因于其特殊的高比表面积和多孔结构;随后,Chen 等^[16]综述了包括 MoS_2 、 TiS_2 和 BN 等一系列纳米管结构的储氢性能,展示了它们在储氢领域的广阔应用前景。

1.2.6 电极材料

片层结构的二硫化钼,层间仅以较弱的范德华力相结合,电子可以在层间自由传输,是一种较为理想的电极材料。结合锂离子插入剥离和重堆垛技术,人们相继开发了一系列二硫化钼单分子层及其与其他片层结构重堆垛形成的复合结构,这些结构具有较好的电子传输通道,使其电化学性能获得大幅度提高。Chang 等^[19]将碳粒与片状二硫化钼复合在一起,制成负极材料,结果使其比容量提高至 $962 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,即便循环 100 次,依旧保持 $912 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,说明材料具有良好的循环稳定性,适合于作电池材料。一般来说,无定型二硫化钼因其内部结晶不完善,存在大量缺陷,可以为锂离子的储存提供空间,从而大幅提升其比容量。Hwang 等^[23]以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和硫磺为原料,采用高温热液法制备出层间距极大(0.69 nm)的片层状二硫化钼结构,使其在 $53.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,依旧保持较高的比容量($700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和良好的循环稳定性。最近的一系列研究表明,二硫化钼作为一种性能优异的电极材料,在大功率高能锂电池负极材料应用方面具有极大的推广价值。

1.2.7 光电化学制氢材料

氢被广泛认为是未来的清洁能源,如环保车辆、家庭取暖和发电厂等。光电催化水解制氢是实现氢经济效应最有前景的方式,然而,由于该反应十分缓慢,需要加入有效的催化剂才能加快其反应速率。传统的 Pt 贵金属催化剂虽然具有较高的催化活性,但因其成本过高,人们开始寻求低成本的非贵金属作为光解制氢的材料。二硫化钼作为过渡族金属硫化物,价格相对低廉,是一种潜在的光电制氢催化剂^[25]。Zong 等^[26]采用 CdS 和 MoS₂ 进行复合催化,取得了较好的效果,性能甚至优于传统的 Pt 贵金属。因此,对二硫化钼催化剂进行进一步的结构优化和成分设计,可以使其性能获得更大提高,从而获得实际应用。

1.3 二硫化钼的制备方法

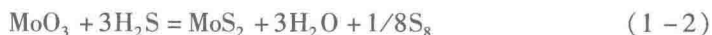
目前,二硫化钼(MoS₂)的制备方法主要分为两大类:物理提纯法和化学合成法^[36]。工业中超细二硫化钼的生产主要采用前者,即以原生辉钼矿精矿作为原料,通过物理及化学处理,除去有害杂质而不改变二硫化钼的天然六方晶型;而化学法则以辉钼矿为原料,通过高温焙烧和化学处理,除去各种杂质后再硫化,从而得到纯度较高的二硫化钼颗粒。然而,随着科技的不断进步,人们开始逐步拓展其应用领域,对其粒度和形貌提出了更高要求;因此,一系列新颖的制备方法被陆续开发出来,用于制备各种纳米级的特殊结构和形貌。

1.3.1 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化合物进行硫化来制备纳米 MoS₂ 的方法,硫源包括单质硫、硫化氢气体以及其他各种含硫有机物,其优点是能制备出结晶状态良好的二硫化钼纳米结构。其中,对钼的氧化物进行硫化是最常见的方法,主要反应机理如下:



也可以用添加纯 H₂S 气体或与其他惰性气体的混合物进行硫化:



在足够高的温度条件下,单质硫蒸气也可以将钼的氧化物还原硫化为 MoS₂:



Muijsers 等^[57]的研究表明,MoO₃ 与 H₂S/H₂ 混合气体的反应包括 O-S 置换过程和 Mo-S 氧化还原作用两个步骤。在温度较低时,H₂S 就开始用 S²⁻ 来置换 MoO₃ 中的 O²⁻。在后续的 Mo-S 氧化还原作用中,形成 Mo⁵⁺ 中心和 S₂²⁻ 配位