# ساخت، بررسی و مطالعه خواص نانوساختارهای دو بعدی دی‌سولفید مولیبدن

**آشکاران، علی اکبر؛ گرائلی افرا، فاطمه**

*گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر*

## چکیده

*در این مقاله نانوساختارهای دو بعدی $MoS_2$ به روش آبی-حرارتی ساخته شد و در آن تاثیر عامل زمان واکنش بر مورفولوژی و اندازه‌ی نانوساختارها بررسی شده است. جهت بررسی مشخصه‌های نانوساختارهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شده است. تصاویر SEM نشان دادند که با افزایش زمان واکنش شاخه‌های درخت‌سانهای تشکیل شده در هم رفته و ساقه‌های با میانگین قطر بزرگتری را شکل می‌دهند. همچنین با افزایش زمان واکنش اندازه نانوذرات سازنده این شاخه‌ها نیز به طور میانگین کاهش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که شکل و مورفولوژی نهایی نانوساختارهای به دست آمده به شدت به زمان واکنش بستگی دارد.*

# Fabrication, Evaluation and Studying of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide Nanostructures

**Ashkarran, Ali Akbar; Geraeli Afra, Fatemeh**

*Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar*

## Abstract

*In this paper, two-dimensional $MoS_2$ nanostructures were synthesized hydrothermal method and the effect of reaction time on the morphology and size of the prepared nanostructures were investigated. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Ultra Violet Visible (UV-Vis) spectroscopy were used to characterize the obtained nanostructures. SEM images demonstrated that by increasing the reaction time the branches of the formed structures diffused together and formed stems with thicker average size. It was also found that by increasing the reaction time the average particles size of the building blocks of these nanostructures decreases, too. The results revealed that the final shape and morphology of the obtained nanostructures are strongly depend on reaction time.*

## مقدمه

امروزه نانوساختارهای دو بعدی به علت کاربردهای فراوانی که در حوزه‌های مختلف دارند توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. نانوساختارهای دوبعدی دارای دو بعد در مقیاس توده و یک بعد در مقیاس نانومترهستند که عوامل تاثیرگذار در خواص این نوع نانوساختارها جنس، ضخامت و شکل آنها می‌باشد. در میان نانوساختارهای دوبعدی، دی‌سولفید مولیبدن به دلیل کاربردهای آن در حوزه‌های کاتالیستی، روانکاری، سنسورهای گاز، ابر خازن‌ها و باتری‌های لیتیومیی همواره مورد توجه بوده است [۱].

در این پژوهش از روش آبی–حرارتی[1] برای ساخت نانو ساختارهای دوبعدی دی‌سولفید مولیبدن استفاده شده است. همچنین با تغییر زمان واکنش، شکل و اندازه‌ی نانوساختارهای به دست آمده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

## جزئیات آزمایش

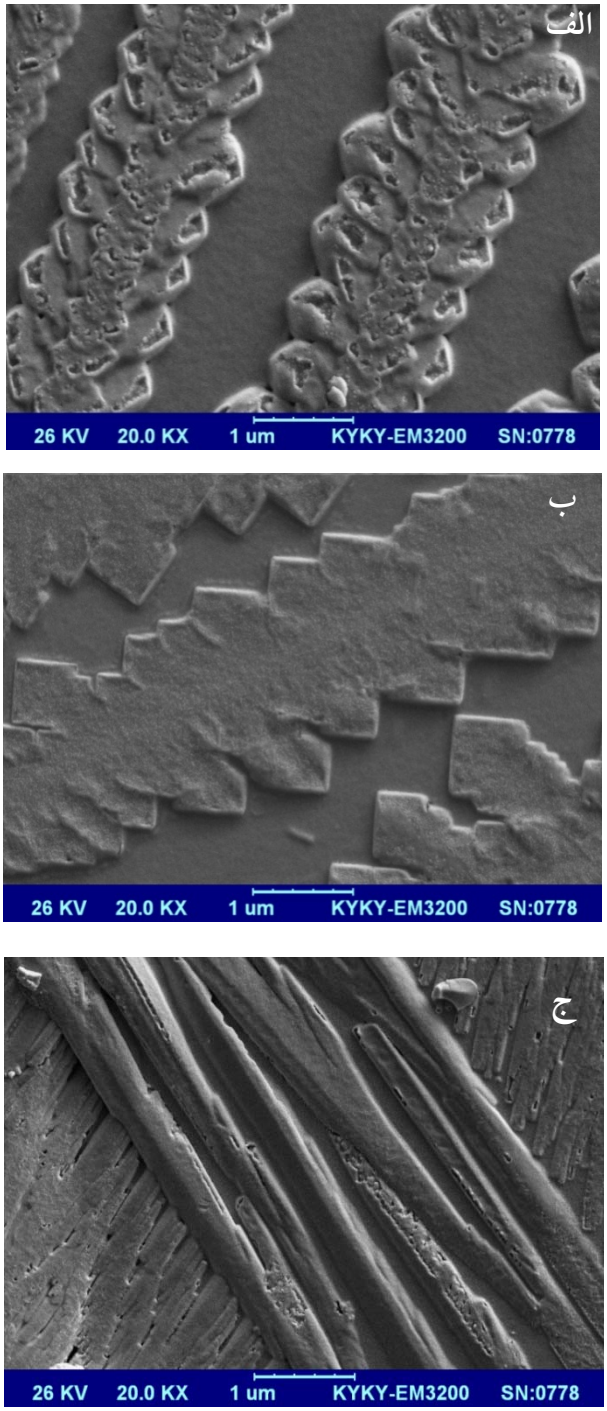
به منظور ساخت نانوساختارهای دوبعدی دی‌سولفید-مولیبدن به روش آبی–حرارتی، از ۱/۲٤ گرم هگزاآمونیوم هپتامولیبدیت تتراهیدرات ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) و ۲/۲۸ گرم تی‌اوره ($H_2NCSNH_2$) استفاده شده است. این دو ماده در ۳٦ میلی‌لیتر آب بدون یون[2] حل شده و تحت همزن قوی به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شده‌اند. سپس محلول روی همزن مغناطیسی در حمام روغن ۱٦۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف ۳، ٦ و ۹ ساعت قرار داده شده است. متعاقباً محلول نهایی به مدت ۲۰ساعت در دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده تا خشک شده و به شکل پودر در آورده شدند.

در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی، طیف‌سنجی نوری فروسرخ تبدیل فوریه و پراش اشعه ایکس جهت بررسی تاثیر عامل زمان واکنش بر مورفولوژی و اندازه‌ی نانوساختارهای ساخته شده استفاده شده است.

آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه‌ی $K_\alpha$ مس، SEM با استفاده از دستگاه KYKY EM3200 در ولتاژ ۲٦ کیلو ولت، FT-IR با استفاده از دستگاه Bruker و آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه Optizen POP و در بازه ٤۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر انجام شد.

## نتایج

تصاویر SEM مربوط به نانوساختارهای دوبعدی $MoS_2$ با زمان‌های واکنش ۳، ٦ و ۹ ساعت در شکل (۱) مشاهده می‌شوند. شکل ۱ (الف) نمونه با زمان واکنش ۳ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، این نمونه از ساختارهای نواری درخت‌سان تشکیل شده است که درون این درخت‌سانها نانوذرات کروی نسبتاً یکنواختی با قطر تقریبی ٤۰ نانومتر وجود دارد.

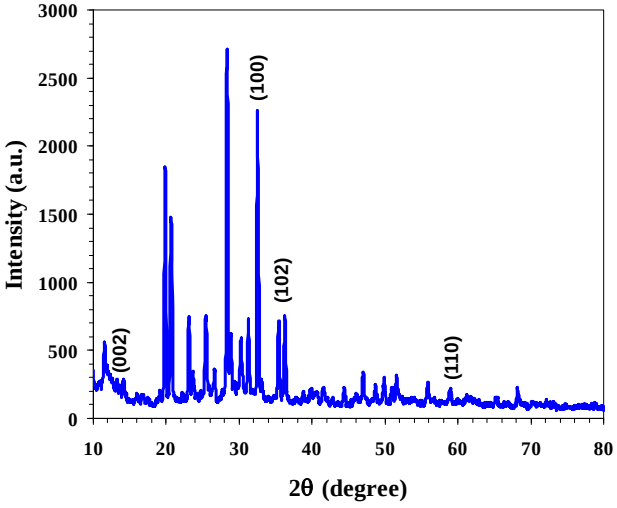



شکل (۱): تصاویر SEM نانوساختارهای دوبعدی $MoS_2$ با زمان‌های واکنش (الف) ۳ ساعت، ( ب) ٦ ساعت و (ج) ۹ ساعت.

[1] Hydrothermal
[2] Deionized (DI)

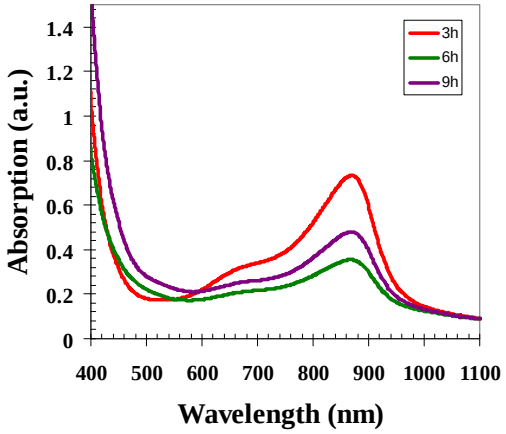
شکل ۱ (ب) تصویر SEM مربوط به نمونه با زمان واکنش ٦ ساعت است. به وضوح دیده می‌شود که نسبت به زمان واکنش ۳ ساعت اندازه‌ی نوارها افزایش یافته و نانوذراتی با اندازه‌های یکنواخت‌تر شکل گرفته‌اند. هنگامیکه زمان واکنش به ۹ ساعت افزایش پیدا می‌کند نوارها کاملا در هم می‌روند و توزیع اندازه‌ی نانوذرات نیز بسیار غیر یکنواخت می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که زمان واکنش یک پارامتر خیلی مهم در کنترل ساختار و اندازه‌ی نانوساختارهای دوبعدی $MoS_2$ می‌باشد.

شکل (۲) آنالیز XRD نانوساختارهای دو بعدی $MoS_2$ ساخته شده در دمای ۱٦۰درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود قله‌های اصلی در زوایای $2\theta$ برابر با ۱٤، ۳۳، ۳۵ و۵۸ درجه وجود دارد که به ترتیب مربوط به پراش از صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۲) و (۱۱۰) می‌باشند که با نتایج سایر گزارشات مطابقت دارند [۲]. شدت بالا و پهنای کم این قله‌ها نشان‌دهنده‌ی بلورینگی خوب ساختارهای تشکیل شده می‌باشد. قله نسبتاً شدیدی که در زاویه $2\theta$ برابر ۲۰ درجه دیده می‌شود ممکن است به علت تنش و کرنش شبکه ناشی از بزرگ شدن فاصله بین لایه‌ای ظاهر شده باشد [۳]. سایر قله‌هایی که در نمودار مشاهده می‌شود را می‌توان به وجود ناخالصی‌های موجود در نمونه ساخته شده و پلاسمون‌های سطحی یا گذارهای بین نواری نسبت داد.




شکل (۲): طیف XRD نانو ساختارهای $MoS_2$ در دمای ۱٦۰درجه سانتی-گراد به مدت ۳ ساعت.

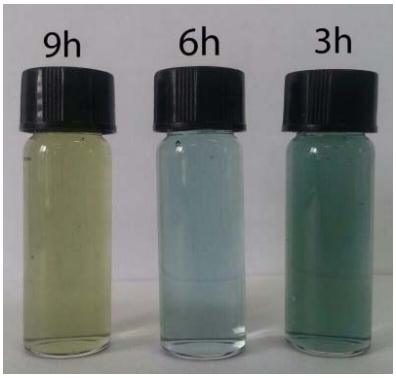
به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها از آنالیز UV-Vis استفاده شده است. نتایج این آنالیز برای نمونه‌های ساخته شده با زمان‌های واکنش متفاوت در شکل (۳) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود طیف حاصل شامل دو قله جذبی برای نمونه با زمان واکنش ۳ ساعت و یک قله برای نمونه‌های ساخته شده در زمانهای ٦ و ۹ ساعت می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی تقارن هندسی بالای نانوساختارهای تولید شده در نمونه‌های ٦ و ۹ ساعت نسبت به نمونه ساخته شده در زمان واکنش ۳ ساعت است. همانطور که مشخص است شدیدترین قله برای هر سه نمونه در طول‌موج تقریبی ۸٦۰ نانومتر رخ می‌دهد. این قله به جذب ناشی از گذار مستقیم تراز K در منطقه اول بریلوئن نسبت داده می‌شود [٤]. از طیف جذبی کاملا مشخص است که پهنای شکاف انرژی هر سه نمونه ساخته شده با زمان‌های واکنش متفاوت در محدوده تقریبی ۱/٤ الکترون ولت است و از آنجاییکه پهنای شکاف انرژی $MoS_2$ در حالت توده‌ای ۱/۲ الکترون ولت و در حالت تک لایه ۱/۹ الکترون ولت است مشخص می‌شود که نمونه‌های ساخته شده به صورت نانوساختارهای چند لایه می‌باشند [۵].




شکل (۳): طیف جذبی نانو ساختارهای $MoS_2$ ساخته شده در زمان‌های واکنش متفاوت.

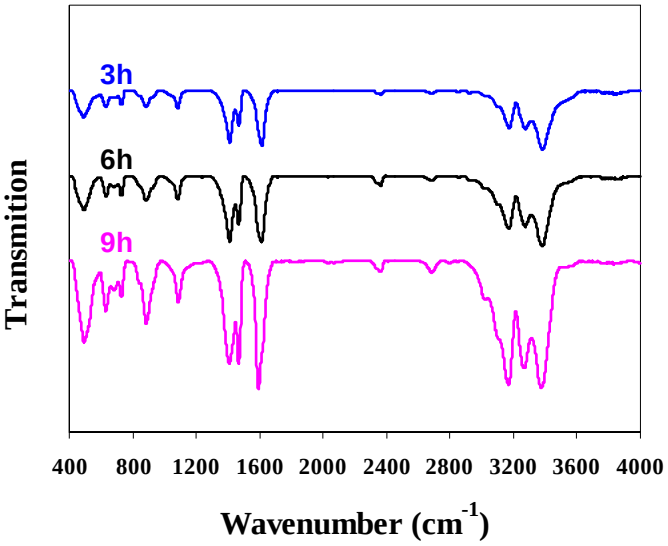
شکل (٤) محلول رقیق شده نمونه‌ها با زمان‌های واکنش متفاوت و با غلظت‌های یکسان را نشان می‌دهد. به وضوح نشان داده شده که زمان واکنش روی رنگ محلول نهایی که خود ناشی

از اندازه و شکل نانوساختارهای تشکیل شده می‌باشد، نیز تاثیرگذار است.




شکل (٤): تصویر نمونه‌های ساخته شده با زمان‌های واکنش ۳، ٦ و ۹ ساعت محلول در آب با غلظت‌های یکسان.

شکل (٥) آنالیز FT-IR سه نمونه ساخته شده با زمان‌های واکنش ۳، ٦ و ۹ ساعت را نشان می‌دهد. در این طیف محل هر یک از قله‌ها نشان‌دهنده‌ی وجود پیوندهای خاصی در ماده می‌باشد.




**شکل (٥): طیف FT-IR نانوساختارهای $MoS_2$ ساخته شده در زمان‌های واکنش متفاوت.**

همانگونه که از شکل مشخص است، قله‌ها برای هر سه نمونه در $1089\ cm^{-1}$، $1408\ cm^{-1}$، $1468\ cm^{-1}$، $1593\ cm^{-1}$ وبازه $3100–3500\ cm^{-1}$ که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-N، $-CH_3$، $-CH_2$، N-H خمشی و N-H کششی می‌باشند ظاهر شده است [٦]. این موضوع نشان می‌دهد که ساختار شیمیایی مولکول‌ها با افزایش زمان واکنش تغییری نکرده است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوساختارهای $MoS_2$ به روش آبی–حرارتی و با استفاده از هگزاآمونیوم هپتامولیبدیت تتراهیدرات و تی‌اوره با زمان‌های واکنش متفاوت ساخته شده‌اند. بررسی‌ها نشان داده است که با افزایش زمان واکنش قطر شاخه‌های درخت‌سانهای تشکیل شده افزایش و همچنین اندازه نانوذرات سازنده این شاخه‌ها به طور میانگین کاهش می‌یابد. بنابراین زمان واکنش نقش بسیار مهمی در کنترل شکل نهایی نانوساختارها دارد. طیف XRD نشان‌دهنده شکل‌گیری $MoS_2$ با کیفیت بلوری خوب می‌باشد. شکاف نواری کلیه‌ی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز UV-Vis، ۱/٤ الکترون ولت به دست آمد که نشان می‌دهد نمونه‌های ساخته شده به صورت نانوساختارهای چند لایه می‌باشند. برای بررسی بیشتر خصوصیات ساختاری نمونه‌ها از آنالیز FT-IR استفاده شده است که نشان می‌دهد ساختار شیمیایی مولکول‌ها با افزایش زمان واکنش تغییری نکرده است.

## مرجع‌ها

[1] X. Qiao, F. Hu, D. Hou and D. Li; "PEG Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical MoS2 Microspheres with Excellent Adsorption Behavior"; *Materials Letters* **169**, (2016) 241-245.

[2] Z. Z. Wang, W. F. Han, and H. Z. Liu; "Hydrothermal Synthesis of Sulfur-Resistant $MoS_2$ Catalyst for Methanation Reaction"; Catalysis Communications **84**, (2016) 120-123.

[3] H. Miao, X. Hu, Q. Sun, Y. Hao, H. Wu, D. Zhang, J. Bai, E. Liu, J.Fan, and X. Hou; "Hydrothermal Synthesis of $MoS_2$ Nanosheets Films: Microstructure and Formation Mechanism Research"; *Material Letters* **166**, (2016) 121-124.

[4] R. Khazaeinezhad, S. H. Kassani, T. Nazari, H. Jeong, J. Kim, K. Choi, J. Lee, J. Kim, H. Cheong, D. Yeom, and K. Oh; "Saturable Optical Absorption in $MoS_2$ Nano-Sheet Optically Deposited on the Optical Fiber Facet"; *Optics Communications* **335**, (2015) 224-230.

[5] رحمانیان، الهام؛ ساجدی‌مقدم، علی؛ بیات، امیر؛ ساعی‌ور ایرانی‌زاد، اسماعیل ملک‌فر، رسول؛ "مشخصه‌یابی اپتیکی و ساختاری نانوصفحه‌های دی سولفید مولیبدن تهیه شده به روش لایه‌برداری مبتنی بر حلال"؛ مجله *نانو مقیاس*، سال دوم، شماره‌ی **دوم**، تابستان ۹٤، صفحه ٦٥.

[6] پاویا، دونالد؛ لمپمن، گری؛ کریز، جورج؛ "*نگرشی بر طیف‌سنجی*" صفحه ۳۲.