

## Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

## DESCRIPTION JP2004277199A

Molybdenum disulfide nanoflowers and their manufacturing method

---

二硫化モリブデンナノフラワーとその製造方法

□

TECHNICAL FIELD The invention of this application relates to molybdenum disulfide flours. More specifically, the present invention relates to molybdenum disulfide nanoflowers that have excellent field emission properties and are useful as field emission materials, and a

method for producing the same. 2. Description of the Related Art Nanotubes, nanowires, and the like, which have a small radius of curvature, are promising electron-emitting materials (emitters) because an electric field tends to concentrate at their tips. For this reason, the field emission properties of nanostructures such as carbon nanotubes, needle-like silicon carbide nanorods, tungsten nanorods, and molybdenum trioxide nanobelts have been actively investigated. There is great interest in applying the nanostructures to large-screen flat panel displays. It has also been reported that the field emission properties of nanotubes are dramatically improved when their ends are open. On the other hand, applications of nanostructured molybdenum disulfide to electrodes for electrochemical hydrogen absorption /desorption, solid lubricants, etc. are being considered (see, for example, Non-Patent Documents 1 and 2). [0005] Non-Patent Document 1: J. Chen et al., Journal of the American Chemical Society (J. Am. Chem. Soc), 2001, vol. 123, p. 11813 [Non-patent document 2] L. Rapoport et al., Nature, 1997, vol. 387, p. 791 [Problem to be Solved by the Invention] The invention of this application has been made in view of the above-mentioned prior art, and has as its object to solve the problem to provide molybdenum disulfide nanoflowers having excellent field emission properties and useful as a field emission material, and a method for producing the same. [0007] Means for Solving the Problems [0008] The invention of this application solves the above-mentioned problems by providing molybdenum disulfide nanoflowers (claim 1), which are characterized by an assembly of thousands of petal-like structures each 100 to 200 nanometers wide and several nanometers thick. [0008] The invention of this application also provides a method for producing molybdenum disulfide

nanoflowers (claim 2), which comprises heating a molybdenum oxide thin film to 950 to 1000° C in a sulfur vapor atmosphere to produce the molybdenum disulfide nanoflowers described in claim 1. [0009] [Embodiments of the Invention] The molybdenum disulfide nanoflowers of the invention of this application and the method for producing them have the characteristics as described above. The following examples will explain the molybdenum disulfide nanoflowers of the invention of this application and the method for producing them in more detail.

---

【０００１】 【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、二硫化モリブデンノフラワーに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、優れた電界放出特性を有する、電界放出用材料として有用な二硫化モリブデンナノフラワーとその製造方法に関するものである。

【０００２】 【従来の技術】 小さい曲率半径を有するナノサイズのナノチューブ、ナノワイヤー等は、その先端部に電界が集中しやすいため、電子放出材料（エミッター）として有望である。このことから、カーボンナノチューブ、針状の炭化珪素ナノロッド、タングステンナノロッド、三酸化モリブデンナノベルト等のナノ構造物について電界放出特性の検討が盛んに行われている。そして、上記ナノ構造物は、大画面のフラットパネルディスプレイへの応用に多大な関心が持たれている。【０００３】 また、ナノチューブは、その先端が開いていると、電界放出特性が飛躍的に向上することが報告されている。【０００４】 一方、二硫化モリブデンのナノ構造物については、電気化学的な水素の吸脱着用電極、固体潤滑剤等への応用が検討されている（たとえば、非特許文献１、２参照）。【０００５】 【非特許文献１】 J．C h e n外，ジャーナル・オブ・アメ

リカン・ケミカルソサイエティ (J. Am. Chem. Soc), 2001年, 第123巻, 第11813頁【非特許文献2】 L. Rapoport外, ネイチャー (Nature), 1997年, 第387巻, 第791頁【0006】 【発明が解決しようとする課題】 この出願の発明は、上述の従来技術に鑑みてなされたものであり、優れた電界放出特性を有する、電界放出用材料として有用な二硫化モリブデンナノフラワーとその製造方法を提供することを解決すべき課題としている。【0007】 【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、100～200ナノメートルの幅と数ナノメートルの厚さの花弁状構造物が数千枚集合していることを特徴とする二硫化モリブデンナノフラワー（請求項1）を提供する。

【0008】 またこの出願の発明は、酸化モリブデン薄膜を硫黄の蒸気雰囲気中で950～1000℃に加熱し、請求項1記載の二硫化モリブデンナノフラワーを作製することを特徴とする二硫化モリブデンナノフラワーの製造方法（請求項2）を提供する。【0009】 【発明の実施の形態】 この出願の発明の二硫化モリブデンナノフラワーとその製造方法は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下に実施例を示し、この出願の発明の二硫化モリブデンナノフラワーとその製造方法についてさらに詳しく説明する。

EXAMPLES Sulfur powder was placed in a graphite crucible, and a molybdenum foil (10 mm×10 mm×0.1 mm) was placed about 1 cm above the crucible. The sulfur powder and molybdenum foil were used as starting materials and heated in an infrared irradiation furnace for 20 minutes at 950 to 1000° C. for the molybdenum foil and at 300 to 350° C. for the sulfur powder. The thin layer of molybdenum oxide formed on the surface of the molybdenum foil by oxidation was reduced by the generated sulfur vapor. [0011] The product was examined by X-ray diffraction, and it was confirmed that a hexagonal molybdenum disulfide phase with

lattice constants  $a=3.16 \text{ \AA}$  and  $c=12.3 \text{ \AA}$  was formed. Furthermore, when the product was observed under a scanning electron microscope, it was found to have a flower-like shape as shown in FIGS. 1(a) and 1(b), and to be several hundred nanometers in size. The nanoflowers were composed of thousands of petals, each measuring approximately 100 to 200 nanometers in width and several nanometers in thickness. A small amount of nanoflowers was peeled off from the molybdenum foil to which the nanoflowers had been attached, dispersed in alcohol, and subjected to ultrasonic treatment for 15 minutes. The dispersion was then dropped onto a carbon-filmed copper grid and allowed to dry. The crystal structure and chemical composition of the nanoflowers were analyzed using a high-resolution transmission electron microscope equipped with an X-ray energy dispersion spectrometer and an electron energy loss spectrometer. The nanoflowers remained stable and maintained their shape even during ultrasonic treatment. As shown in FIG. 2, the electron energy loss spectrum measurement revealed that the chemical composition of the nanoflowers consisted of molybdenum (227 eV) and sulfur atoms (165 eV). Furthermore, the results of electron diffraction confirmed that the molybdenum disulfide phase was pure hexagonal. FIG. 3 is a high-resolution transmission electron microscope image of a typical nanoflower, in which the striped pattern of the (002) crystal basal plane of hexagonal molybdenum disulfide is clearly observed. The number of layers making up the petals decreased towards the tip, at which point they had fewer than five layers and were about 1-3 nanometers thick. [0015] Using a rod-shaped aluminum probe with a cross-sectional area of 1 mm NER1 as the anode and molybdenum disulfide nanoflowers as the cathode, the field emission characteristics were

measured in a vacuum of  $2.0 \times 10^{-2}$  Torr.

---

【0010】 【実施例】 グラファイト製るつぼの中に硫黄粉末を入れ、るつぼの上方約1 cmのところにモリブデン箔（10 mm×10 mm×0.1 mm）を配置した。これら硫黄粉末及びモリブデン箔を出発原料として赤外線照射炉を用い、モリブデン箔は950～1000℃に、硫黄粉末は300～350℃に20分間加熱した。モリブデン箔が酸化されて生成した酸化モリブデンの表面の薄層が、発生した硫黄の蒸気により還元された。【0011】 生成物についてX線回折で調べた結果、格子定数  $a = 3.16 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.3 \text{ \AA}$  の六方晶系の二硫化モリブデン相が形成していることが確認された。また、生成物を走査型電子顕微鏡で観察した結果、生成物は、図1（a）（b）に示したような花状の形状をしており、大きさは数百ナノメートルであった。このナノフラワーは、数千枚の花弁状物から構成されており、一枚の花弁の大きさは、幅が約100～200ナノメートルで、厚さが数ナノメートルであった。【0012】 以上のナノフラワーが付着しているモリブデン箔から少量のナノフラワーを剥がし取り、アルコールに分散して15分間超音波処理を行った。この分散液は、次いでカーボン膜の付いた銅グリッドに滴下して乾燥させた。X線エネルギー拡散スペクトロメーターと電子エネルギー損失スペクトロメーターを付属した高分解能透過型電子顕微鏡を用い、ナノフラワーの結晶構造及び化学組成の分析を行った。ナノフラワーは、超音波処理中でも形状が破壊されず、安定であった。【0013】 図2に示したように、電子エネルギー損失スペクトルの測定結果から、ナノフラワーの化学組成は、モリブデン（227 eV）と硫黄原子（165 eV）からなることが判明した。また、電子線回折の結果から、純粋な六方晶系の二硫化モリブデン相であることが確認された。【0014】 図3は、代表

的なナノフラワーの高分解能透過型電子顕微鏡像であるが、六方晶系の二硫化モリブデンの

(002) 結晶底面の縞模様が明りょうに観察される。花卉状物を構成している層の数は、先端に向かうにつれて減少し、先端部では、5層より少なく、厚さは約1～3ナノメートルであった。【0015】 断面積  $1\text{ mm}^2$  の棒状のアルミニウム探針を陽極とし、二硫化モリブデンナノフラワーを陰極として  $2.0 \times 10^{-7}\text{ Torr}$  の真空中で電界放出特性を測定した。

The current density was measured when a voltage of 0 to 1100 V was applied and the distance between the anode and the nanoflower was changed from 100 to 150  $\mu\text{m}$ . The results are shown in FIG. [0016] If the voltage required to generate a current density of 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  is defined as the onset voltage and threshold voltage, respectively, it was found that molybdenum disulfide nanoflowers have an onset voltage of 4.5 to 5.5  $\text{V}/\mu\text{m}$  and a threshold voltage of 7.6 to 8.6  $\text{V}/\mu\text{m}$ . Thus, the excellent field emission properties of molybdenum disulfide nanoflowers are due to the extremely thin and open tips of the petals. Of course, the invention of this application is not limited to the above examples. It goes without saying that various variations are possible in terms of details. EFFECTS OF THE INVENTION As explained in detail above, the invention of this application provides molybdenum disulfide nanoflowers that have excellent field emission properties and are useful as field emission materials, as well as a production method for realizing the same. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS FIG. 1 (a) and (b) are scanning electron microscope images of the molybdenum disulfide nanoflowers obtained in the examples. FIG. 2 shows the electron energy loss spectrum of the molybdenum disulfide nanoflowers obtained in the

examples. FIG. 3 is a high-resolution transmission electron microscope image of the molybdenum disulfide nanoflowers obtained in the examples. FIG. 4 is a graph showing the field emission characteristics (relationship between voltage and current density) of the molybdenum disulfide nanoflowers obtained in the examples.

---

0～1100Vの電圧を印加し、陽極とナノフラワー間の距離を100～150 $\mu\text{m}$ まで変化させた時の電流密度を測定した結果を図4に示した。【0016】10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、10mA/ $\text{cm}^2$ の電流密度を生じさせるのに要する電圧をそれぞれ開始電圧、閾値電圧と定義すると、二硫化モリブデンナノフラワーは、開始電圧が4.5～5.5V/ $\mu\text{m}$ 、閾値電圧が7.6～8.6V/ $\mu\text{m}$ であることが判明した。このように、二硫化モリブデンナノフラワーが優れた電界放出特性を示すのは、花卉の先端が非常に薄く、かつ開いていることによる。

【0017】もちろん、この出願の発明は、以上の実施例によって限定されるものではない。細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。【0018】【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、優れた電界放出特性を有する、電界放出用材料として有用な二硫化モリブデンナノフラワーと、これを実現する製造方法が提供される。【図面の簡単な説明】【図1】(a)(b)は、それぞれ、実施例で得られた二硫化モリブデンナノフラワーの走査型電子顕微鏡像である。【図2】実施例で得られた二硫化モリブデンナノフラワーの電子エネルギー損失スペクトルである。【図3】実施例で得られた二硫化モリブデンナノフラワーの高分解能透過型電子顕微鏡像である。【図4】実施例で得られた二硫化モリブデンナノフラワーの電界放出特性（電圧と電流密度の関係）を示したグラフである。