

球磨-溶剂热诱导法合成 WS₂ 纳米棒及其摩擦性能

张俐丽¹ 涂江平^{*,1} 张升才¹ 何丹农²

(¹ 浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

(² 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘要: 采用行星式高能球磨机, 将 WS₂ 与 S 粉末混合球磨, 得到纳米片状结构的前驱体, 然后添加分散剂聚乙二醇(PEG)用溶剂热诱导的方法使纳米片状前驱体发生结构转变, 制备了棒状结构的 WS₂ 纳米材料。用 XRD、SEM、TEM 等方法对 WS₂ 纳米棒进行了形貌和结构表征, 并对其作为润滑油添加剂的摩擦性能进行了初步的研究。

关键词: WS₂; 纳米棒; 球磨; 溶剂热; 摩擦性能

中图分类号: O614.61+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1591-04

Synthesis of WS₂ Nanorods by a Ball Milling-Solvent Thermal Induced Method and Their Friction Property

ZHANG Li-Li¹ TU Jiang-Ping^{*,1} ZHANG Sheng-Cai¹ HE Dan-Nong²

(¹Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract: The precursor nanosheets were prepared by mechanically milling a mixture of layered WS₂ and S powders with a planetary ball mill. With addition of polyethylene glycol (PEG) as surface dispersant agent, the precursor nanosheets changed into WS₂ nanorods by the solvent-thermal induced effect. The microstructure and morphology of WS₂ nanorods were characterized by the means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The friction property of the WS₂ nanorods as additives in base oil was also discussed.

Key words: WS₂; nanorods; ball milling; solvent-thermal method; friction property

0 引言

将纳米材料作为减摩添加剂, 应用于传统的润滑油体系中, 极大地改善了润滑油的摩擦性能。纳米添加剂在摩擦过程中, 不但可以在摩擦表面形成一层易剪切的薄膜, 降低摩擦系数, 而且还能对摩擦表面进行一定程度的填补和修复^[1,2]。目前常用的纳米添加剂主要有金属纳米颗粒、硫化物(ZnS、WS₂、PbS、MoS₂)^[3-7]和氧化物(SnO、Al₂O₃、TiO₂)^[8-10]等。

近年来有关一维纳米材料的制备引起了人们的广泛关注。到目前为止, 一维纳米材料的制备方法主要有化学反应法^[11,12], 水热法^[13], 模板法^[14], 物理热蒸发法^[15]。夏军保等^[16]用水热法制备了 MoS₂/CNT 同轴纳米管, 最近, Therese 等^[17]通过水热法制备了 WO₃ 纳米棒, 并将 WO₃ 纳米棒与 H₂S 气体高温反应, 进一步制备出 WS₂ 纳米管。

本文采用混合球磨的方法得到反应前驱体, 并将前驱体在高压反应釜中用溶剂热诱导法, 在较低

收稿日期: 2006-03-13。收修改稿日期: 2006-05-11。

国家自然科学基金项目(No.50471044), “863”计划(No.2003AA305780), 高等学校博士学科点专项科研基金(No.20050335038)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tujp@cmsce.zju.edu.cn; Tel: 0571-87952573

第一作者: 张俐丽, 23岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备及其摩擦性能的研究。

的温度下合成纳米棒结构的 WS_2 , 用 XRD、SEM 和 TEM 对其结构和形貌进行了表征, 并对其作为润滑油添加剂的摩擦性能进行了初步的研究。

1 实验部分

1.1 WS_2 纳米棒的制备

将平均粒度为 $2.0\ \mu\text{m}$ 的层状结构二硫化钨粉末和平均粒度为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的硫粉按质量比为 1:1 混合, 采用行星式高能球磨机, 球磨条件为: 以氩气为保护气体, 转速为 $450\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 球料比为 10:1, 球磨罐为玛瑙罐。球磨 72 h 后, 得到反应前驱体。

将球磨制得的前驱体粉末加入 250 mL 的高压反应釜中, 并加入分子量为 20 000 的聚乙二醇作为分散剂, 前驱体与分散剂的质量比为 1:4, 加无水乙醇至其总体积的 80%, 超声分散 30 min 后, 置于高压反应釜不锈钢外套中密封。在温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 转速 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下保温 12 h, 然后自然冷却, 用无水乙醇反复冲洗, 将样品在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 3 h 后, 获得反应的最终产物。

采用日本 Rigaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, $\lambda=0.15406\ \text{nm}$, 管流 80 mA 管压 40 kV) 对所得的粉末样品进行物相分析, 用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, FEI SIRION JY/T010-1996) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010) 观察粉末样品的微观形貌。

1.2 摩擦性能测试

称取 1.0 g WS_2 纳米棒置于含一定量 span80 分散剂的基础油中, 用 T-18 型高速分散机进行分散, 再用超声波震荡分散 30 min, 然后稀释成 WS_2 纳米棒质量浓度为 1.0% 的待测样品。在 MWW-1 四球摩擦试验机上测定摩擦系数。所用钢球为直径 12.7 mm、硬度 61 HRC 的 GCr15 钢, 基础油为化学纯液体石蜡。试验条件为: 载荷 245 N, 转速 $1200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 试验时间 30 min。

2 结果与讨论

2.1 WS_2 纳米棒的结构分析

图 1(a) 为分析纯的微米级 WS_2 粉末的 XRD 图谱, 其衍射峰尖锐, 没有其它杂质峰。经过与 S 粉混合球磨 72 h 获得的前驱体主要仍为层状 WS_2 , 但衍射峰发生了宽化, 同时存在少量的单质 S (图 1(b))。添加 S 粉, 可以保证在球磨过程中, WS_2 始终处在一个富 S 的气氛下, 避免由于球磨过程中温度过高, 而

使 WS_2 中发生 S 元素的挥发, 造成 WS_2 的 S 缺陷。图 2 为球磨前驱体在溶剂热诱导反应后产物的 XRD 图谱。可以看出溶剂热反应后 S 单质的衍射峰基本消失, 说明球磨后剩余的少量 S 补偿了水热诱导过程中 S 的失去。经溶剂热诱导反应后, 将样品的 XRD 图谱与 JCPDS(84-1398) 卡对照以后发现产物为纯 WS_2 。其主要衍射峰与 2H- WS_2 的衍射峰基本一致, 但由于尺寸变小, 各衍射峰比 2H- WS_2 明显宽化。

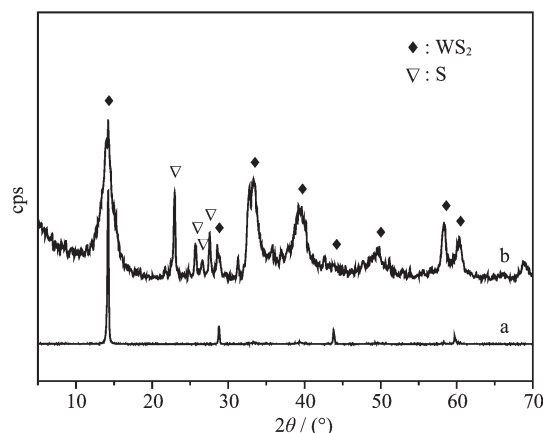


图 1 (a)微米级层状 WS_2 和(b)球磨后前驱体的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of (a) layered (2H) WS_2 , (b) the precursor after ball milling

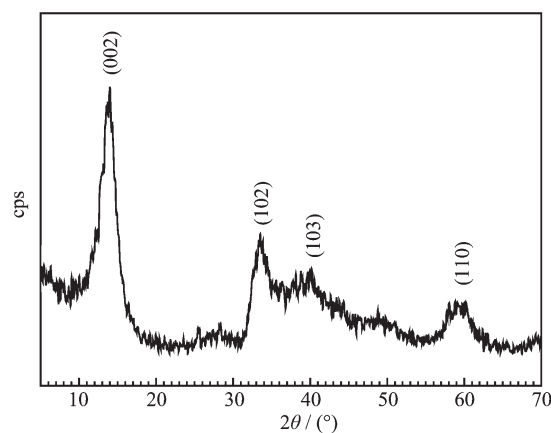


图 2 溶剂热诱导反应后得到的 WS_2 的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD pattern of as-synthesized WS_2 obtained after reaction of the precursor

图 3(a) 为球磨后前驱体的 SEM 照片, 可以看出, 添加 S 混合球磨后的前驱体呈纳米片状结构, 片状大小均匀, 为椭圆型, 厚度约 20 nm。图 3(b) 为在温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 溶剂热诱导反应 12 h 条件下获得的 WS_2 的 SEM 照片。经过溶剂热诱导反应, 呈纳米片

状的前驱体发生结构转变, 变成直径 25~50 nm、长度 1~5 μm 的棒状 WS_2 。Tenne 认为具有层状结构的纳米颗粒, 它的层状结构是不稳定的, 倾向于卷曲闭合, 这种闭合行为沿单一轴向进行, 就形成了棒状结构^[18]。以聚乙二醇做分散剂, 吸附在纳米薄片状结构 WS_2 的表面, 然后在密闭的反应釜中溶剂热可以使 WS_2 原有的层状开放结构转变成层状封闭结构。在这个过程中, 分散剂聚乙二醇起了关键性的作用。聚乙二醇的分子式中只有羟基和醚基两种亲水基而无疏水基, 因而能很好的溶于水溶液中, 并吸附在被分

散的颗粒表面, 形成一层大分子亲水膜, 导致空间位阻效应。加入聚乙二醇后, 使每个颗粒处于相对隔绝状态, 抑制了颗粒的团聚现象。

图 4 为 WS_2 纳米棒的 TEM 照片, 如图可以看出 WS_2 是实心的棒状结构。进一步对 WS_2 纳米棒进行 HRTEM 分析, 可以看出其有明显的层状结构, 由 S-W-S 原子层组成, 且原子层互相平行, 发生卷曲封闭构成棒状结构。由于卷曲产生的畸变, 从图中可以观测到 S-W-S 原子层的层间距为 0.601 nm, 比 JCPDS (84-1398)(002)晶面的面间距 0.621 nm 略小。

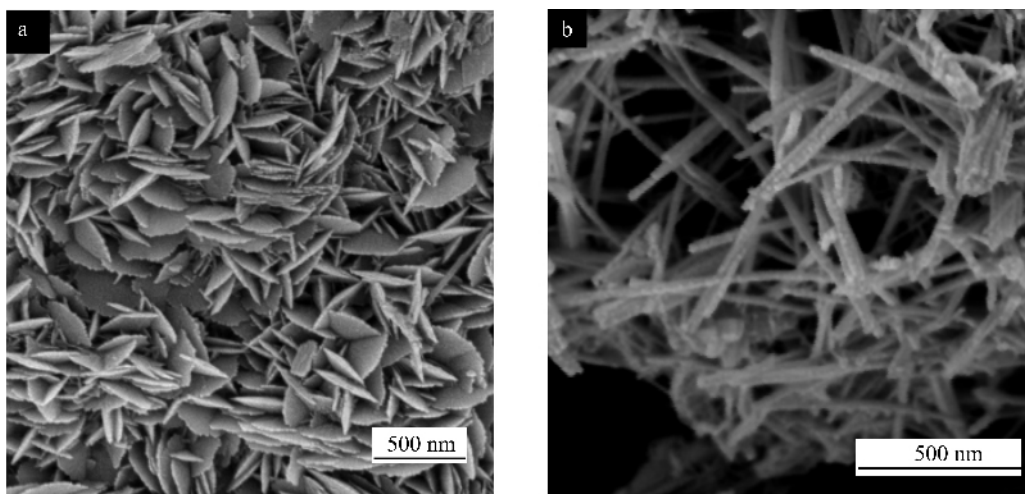


图 3 球磨后的前驱体(a)和 WS_2 纳米棒(b)的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of (a) precursor after ball milling, (b) WS_2 nanorods

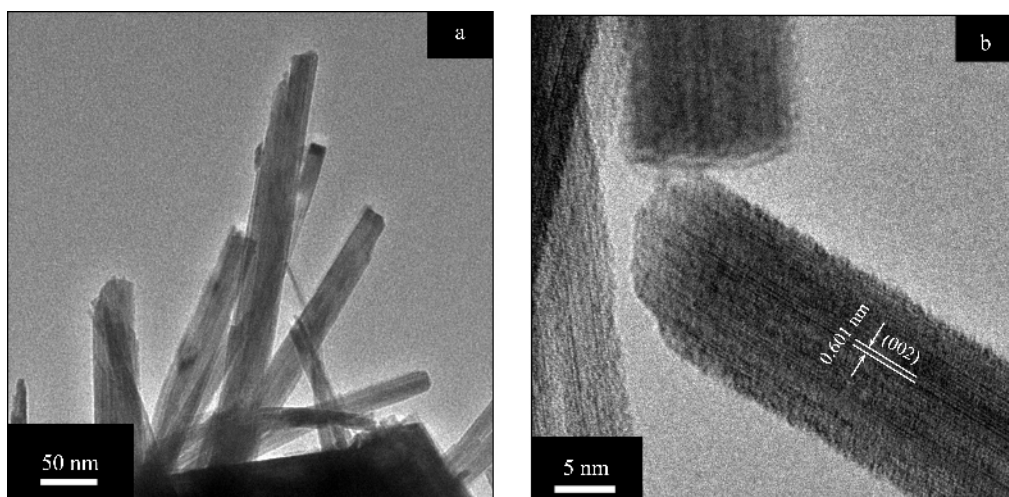


图 4 WS_2 纳米棒的 TEM 照片

Fig.4 (a) TEM images of WS_2 nanorods (b) HRTEM of WS_2 nanorods

2.2 WS_2 纳米棒的摩擦性能

图 5 出示了基础油及含 1wt% WS_2 纳米棒的润滑油的摩擦系数随试验时间的变化曲线。可以看出, 在基础油润滑下的摩擦系数较大, 而含 WS_2 纳米棒

的液体石蜡润滑下的摩擦系数较小且较稳定, 这是因为棒状的纳米 WS_2 在摩擦接触面上起到“微滚柱”的作用, 可以提高润滑性能。

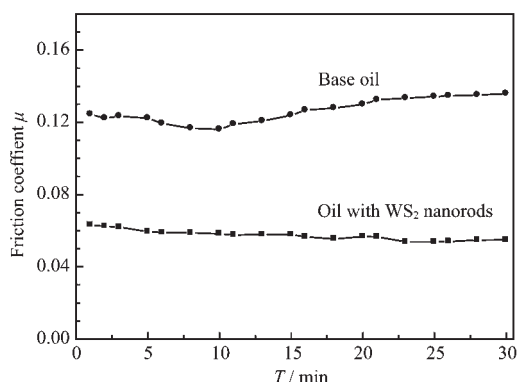


图 5 基础油及含 1wt% WS₂ 纳米棒的润滑油摩擦系数的变化曲线

Fig.5 Variation of friction coefficients for base oil and lubrication oil with 1wt% WS₂ nanorods

3 结 论

以普通的层状结构的 WS₂ 为原料,采用简单的混合球磨得到纳米薄片状前驱体,在聚乙二醇(分子量 20000)分散剂的作用下,在高压反应釜中的溶剂热诱导作用下,成功制备出了 WS₂ 纳米棒,并对其作为润滑油添加剂的摩擦性能进行了初步的研究,证明其能改善润滑油的摩擦性能。

参考文献:

[1] DONG Ya-Jie(董亚杰), LI Ya-Dong(李亚栋). *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, **2002**,**47**(9):641~649
 [2] HUANG Hai-Dong(黄海栋), TU Jiang-Ping(涂江平), GAN Lu-Ping(干路平), et al. *Moca Xuebao(Tribology)*, **2005**,**25**

(4):312~316
 [3] Huang H D, Tu J P, Zou T Z, et al. *Tribol. Lett.*, **2005**,**20**: 247~250
 [4] Rapoport L, Leshchinsky V, Lapsker I, et al. *Wear*, **2003**,**255** (7~12):785~793
 [5] Rapoport L, Leshchinsky V, Lvovsky M, et al. *Wear*, **2003**, **255**(7~12):794~800
 [6] ZOU Tong-Zhen(邹同征), TU Jiang-Ping(涂江平), XIA Zheng-Zhi(夏正志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(8):1170~1174
 [7] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:5169~5179
 [8] Trojanova Z, Riehemann W, Ferkel H, et al. *J. Alloy. Compd.*, **2000**,**310**(1~2):396~399
 [9] Acker K V, Vercammen K. *Wear*, **2004**,**256**:353~361
 [10] Chang L, Zhang Z, Breidt C, et al. *Wear*, **2005**,**258**(1~4): 141~148
 [11] Li S Y, Lee C Y, Tseng T Y. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**247**:357~362
 [12] Yao B D, Chan Y F, Wang N. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**: 757~759
 [13] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:4430~4431
 [14] Wang Y C, Leu I C, Hon M H. *J. Cryst. Growth*, **2002**,**237**~**239**:564~568
 [15] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**358**: 83~88
 [16] XIA Jun-Bao(夏军保), XU Zhu-De(徐铸德), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2004**,**62**(20):2109~2112
 [17] Therese H A, Li J X, Kolb U, et al. *Solid State Sci.*, **2005**,**7**: 67~72
 [18] Tenne R. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2003**,**42**:5124~5132