

分级微纳结构 MoS_2 空心球的制备及其摩擦性能

李国伟 李长生* 晋 跃 唐 华 陈 娟

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏省材料摩擦学重点实验室, 镇江 212013)

关键词: MoS_2 ; 空心球; 水热法; 摩擦性能

中图分类号: O614.61'2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1472-05

Preparation of Hollow MoS_2 Spheres with Hierarchical Micro/Nano Architectures and Their Tribological Properties

LI Guo-Wei LI Chang-Sheng* JIN Yue TANG Hua CHEN Juan

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

Abstract: MoS_2 uniform hierarchical microspheres were grown on a large scale by a simple hydrothermal method with the help of the surfactant tetrabutyl ammonium bromide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$). X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA) were used to characterize the products. The X-ray diffraction (XRD) pattern of the sample could be readily indexed to MoS_2 . SEM and TEM images showed that the as-prepared products were hollowed and constructed by nanosheets, with the diameter of about 2 μm and wall thickness of 100 nm. The possible formation mechanism of the flower-like structures was proposed on the experiment fact. The friction experiment was made at four-ball tribotester and it could be concluded that the base oil MoS_2 macrostructures had better friction reduction than those with commercial MoS_2 .

Key words: MoS_2 ; hollow nanospheres; hydrothermal; tribological properties

0 引 言

近年来,具有复杂分级结构的物质由于具有新颖的磁学和电学性能而被广泛用于生物技术^[1],催化剂^[2],光学器件^[3],药物释放^[4],光子晶体^[5]中。利用各种物理和化学方法,研究者在制备各种纳米/微米尺度的分级结构上取得了很大的进步,这其中包括:仿生、纳米尺度单元的定向聚集、水热法、Kirkendall-type 扩散、和软模板法等^[6-10]。具有各种形貌分级结构的物质,比如星状、鱼骨状、十字状等,

也相继被文献报道出来。

MoS_2 作为一种重要的半导体材料,由于独特的层状结构而具有许多优越的性质,其各向异性、化学稳定性、抗光腐蚀性能尤为突出。作为催化剂^[11], MoS_2 可以有效的抵制 S 中毒而仍保持很高的催化活性。作为润滑剂^[12],可以在高温强辐射的恶劣条件下依然保持良好的润滑性能。因此,对微/纳米尺度的 MoS_2 材料的研究仍然是当今材料科学领域的一个热点。目前,制备 MoS_2 的主要方法有水热法^[13]、溶剂热法^[14]、等离子微波法^[15]、电弧法^[16]和电化学法^[17]

收稿日期:2010-03-22。收修改稿日期:2010-05-12。

国家自然科学基金(No.50471051)项目资助。

*通讯联系人。E-mail:lichangsheng@ujs.edu.cn

第一作者:李国伟,男,24岁,硕士研究生;研究方向:先进摩擦与润滑纳米材料。

等,通过这些方法,各种具有新颖形貌的结构,如:纳米 MoS₂ 空心球,MoS₂ 纳米管,MoS₂ 纳米棒,MoS₂ 纳米纤维,以及 MoS₂ 纳米片^[18-22]等也相继为研究者制备出来。这其中,在表面活性剂或导向剂存在的情况下,通过纳米尺度的结构单元(纳米棒、纳米带、纳米片、纳米颗粒)的自组装,进而形成更复杂分级结构的途径,成为了当前研究的热点。本文选择了一种新的表面活性剂:四正丁基溴化铵,通过水热反应成功制备了尺寸分布均一的 MoS₂ 花状分级结构。结果表明,所制备的 MoS₂ 为空心结构,且是通过纳米片自组装而成。摩擦实验证明,这些产物相比于商品 MoS₂ 具有更优越的抗摩擦磨损性能。

1 实验部分

1.1 MoS₂ 空心微球的制备

实验所用试剂均为分析纯。具体方法如下:将 0.58 g C₁₆H₃₆BrN 加入到 60 mL 蒸馏水中,超声 10 min 后依次加入 1.45 g Na₂MoO₄·2H₂O、0.15 g CH₄N₂S 和 1.45 g NH₂OH·HCl。然后用 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 调节上述溶液 pH 值到 6 左右。搅拌 30 min 后,将混合液转移至 100 mL 不锈钢水热反应釜中,放入真空干燥箱中 180 °C 反应 24 h。所得产物经离心分离后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次,最后在真空条件下 80 °C 干燥 8 h 得到最终产物。

1.2 MoS₂ 空心微球的摩擦性能测试

采用济南试金集团产四球摩擦磨损试验机(MR-S10B),按照 GB/T12583-1998 方法测试。所用钢球为上海轴承厂生产二级 GCr15 标准钢球,直径 12.7 mm,硬度 59-61HRC,实验转速 1 200 r·min⁻¹,加载 392 N,实验时间为 30 min,75 °C。

1.3 表征与测试

采用德国 (Bruker) 布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试,使用 Cu 靶 K α 辐射, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,扫描步长 0.02°,扫描范围 10°~80°。采用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察试样微观结构和外观形貌,透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 测试采用日本 JEM-100CX II 型透射电子显微镜,加速电压 200 kV。红外光谱 (FTIR) 采用美国 Nicolet 公司 Nexus470 型红外光谱仪。热重分析 (TGA) 则在德国产耐驰 STA449C 热重分析仪上进行。摩擦性能测试采用济南试金集团产四球摩擦磨损试验机 (MR-S10B)。

2 结果与讨论

2.1 MoS₂ 空心球的合成与结构表征

图 1 为 MoS₂ 产物的 XRD 图。其中图 1(a) 为未经退火的产物的 XRD 图,可以发现,仅在 13.38° 附近存在一个宽化的相对较弱的 (002) 特征峰。这个宽峰可以认为是由小的颗粒尺寸、晶体的张力和结晶的无序性综合所致。据报道,高温退火可以在一定程度上促使晶粒生长,很好的提高产物的结晶度^[23]。图 1b 是相应的样品在氩气氛围下 700 °C 退火 1 h 的 XRD 图,所有的衍射峰都与纯的六方相的 MoS₂ 晶体的标准衍射图 (PDF No.37-1492) 一一对应,晶格点阵常数为 $a=0.316\,1\text{ nm}$, $c=1.229\,9\text{ nm}$ 。通过简单的高温加热就从水热反应得到了纯六方相的 MoS₂ 纳米晶,因此通过水热反应得到的应该是纳米尺度的 MoS₂。

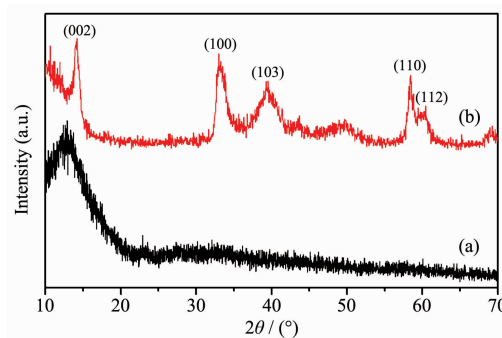


图 1 MoS₂ 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the obtained samples

图 2 是实验产物不同放大倍数的 SEM 图片,从图 2a 中可以看出,绝大部分的产物均为球状结构,尺寸分布均匀,直径在 2 μm 左右。通过图 2b 可以发现,这些微球的表面粗糙,由数百不等的片状结构组装而成,这些纳米片的厚度在几个纳米左右,长度在 1~2 μm 之间。放大的 SEM 图片显示,所得 MoS₂ 微球均为空心结构,壁厚在 500 nm 左右。

为了进一步获取 MoS₂ 的微观结构,采用了 TEM 和 HRTEM 对高温退火后的产物进行了表征,从图 3a 可以看出,构成微球的纳米片互相交错,构成了花状的 MoS₂ 结构。且产物在超声震荡 30 min 后,仍然保持了完整的形貌,没有分散,说明了纳米片之间在构成花状结构的时候,其内部作用力相对较强,产物应该具有稳定的化学和物理性质。图 3b 为产物的 HRTEM 图,可以清楚的看到 MoS₂ 的层状结构,其晶格条纹的层间距约为 0.62 nm,与 MoS₂ 的 (002) 晶面间距的数值一致。

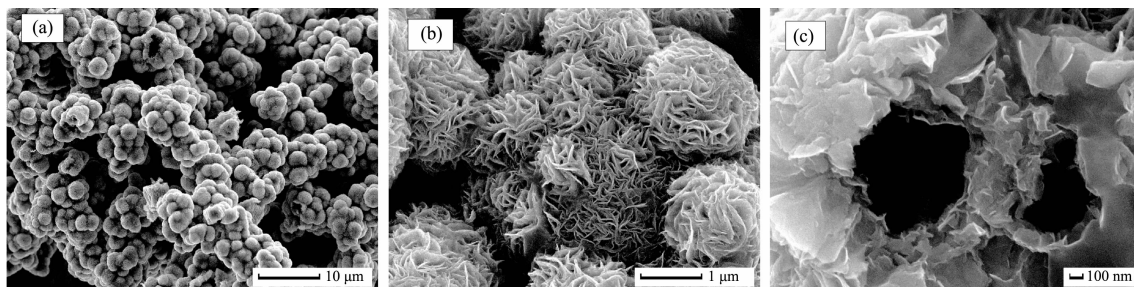
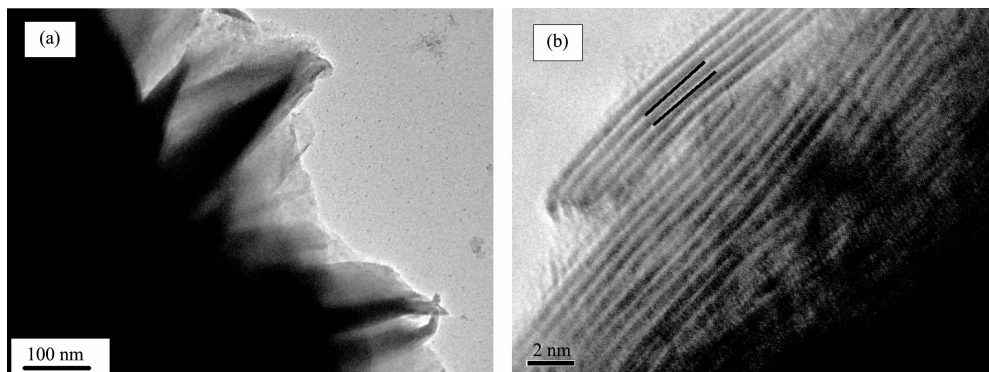
图 2 MoS₂ 微球的扫描显微结构图像Fig.2 SEM images of MoS₂ microspheres图 3 MoS₂ 微球的 TEM 图像Fig.3 TEM images of MoS₂ microspheres

图 4 为产物在氮气气氛下的 TG 图谱, 温度区间为 20~800 °C。可以看出, 图谱可以分为 2 个阶段: 第一阶段为 20~300 °C, 出现了约 1.57% 的质量损失, 这是由于产物中含有少量水, 蒸发所致。第二阶段为 300~500 °C, 出现了大约 12.1% 的质量损失, 这是由于所制备的花状 MoS₂ 具有较大的比表面积, 吸附了少量未参与的反应前驱体如 Na₂MoO₄ 等, 这种吸附特性与在甲苯中通过溶剂热法制备的 MoS₂ 纳米结构类似^[24]。为了进一步验证产物的纯度, 对 C₁₆H₃₆BrN 和 MoS₂ 产物又进行了 FTIR 表征。图 5a 可以明显看出属于 C₁₆H₃₆BrN 的一些特征峰 (1380, 1476, 2876, 2960), 这些特征峰在 MoS₂ 产物的

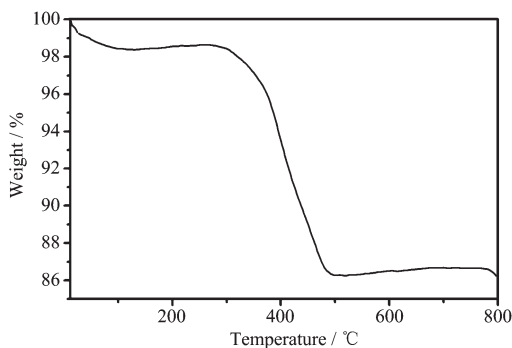
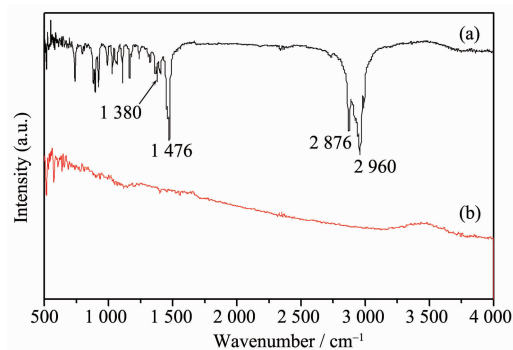
图 4 产物在 N₂ 氛围下的 TG 图

Fig.4 Thermograms of the sample in nitrogen

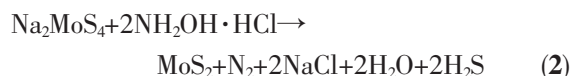
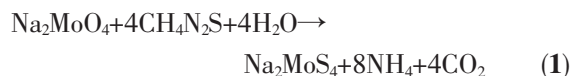
图谱(图 5b)里几乎完全消失。因此, 可以断定产物为较纯的 MoS₂, 不存在 C₁₆H₃₆BrN 的残留。

图 5 C₁₆H₃₆BrN (a) 和制备的 MoS₂ (b) 的 FTIR 图谱Fig.5 FTIR spectra of C₁₆H₃₆BrN (a) and as-prepared MoS₂ (b)

2.2 MoS₂ 空心球的生长机理

根据实验的分析结果, 我们提出了形成 MoS₂ 空心微球的可能的生长机理: 加入的 C₁₆H₃₆BrN 在超声震动条件下在溶液中形成了分散的囊泡, 在随后的水热反应过程中, 硫脲分子被分解, 释放出大量的 S²⁻, 与水溶液中的 MoO₄²⁻ 相遇, 反应生成 MoS₂ 晶核。由于晶体结构表面自由能的不同, 这些晶核会优先向相同的方向生长, 形成了 MoS₂ 纳米片。这些纳米片在溶液中相遇, 会被吸附在囊泡的表面,

自组装形成了花状空心微球。其目的是为了降低能量,形成最稳定的结构。静电力,极化作用和范德华力是自组装过程得以进行的可能原因。这与先前文献报道的两步生长过程一致^[25],即一个迅速的晶核形成过程和相对缓慢的自组装过程。整个反应过程可以表示为:



2.3 MoS₂ 空心球的摩擦性能

摩擦实验分别选用所制备的 MoS₂ 空心微球与市购商品 MoS₂。商品 MoS₂ 的形貌如图 6 所示,从图 6a 可以看出,商品 MoS₂ 包含棒状,纤维状,片状等多种形貌,尺寸分布也极不均一,长度在 1~10 μm 之间。放大的 SEM(图 6b)显示,大多数片状 MoS₂ 均为层状结构,厚度在 20 nm 左右。

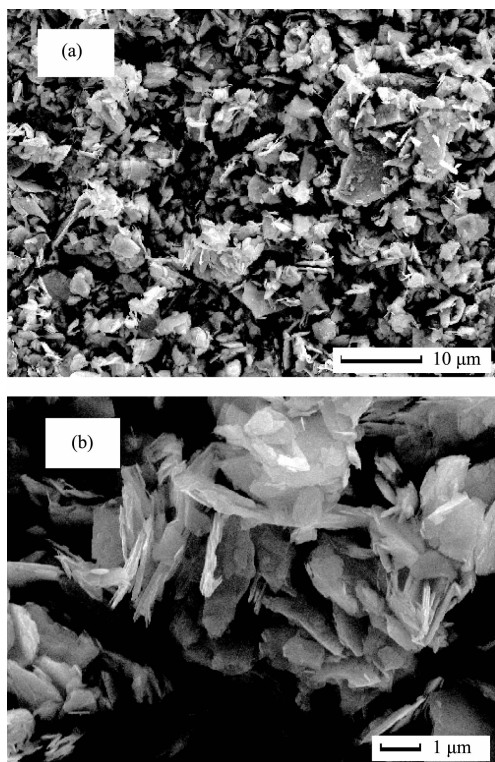


图 6 商品 MoS₂ 的扫描显微结构图像

Fig.6 SEM images of commercial MoS₂

实验根据中华人民共和国石油化工有限公司标准 SH/T0189-92 测试,实验重复 3 次。最终选取 3 次实验所得到的平均磨痕直径报告于图 7, 图示中的每个实验点磨痕直径 D 于 3 次实验所得磨痕直径相比较得到的误差范围的绝对值标示于图 7, 从中可

见各实验点均处于标准所允许的 0.12 mm 误差范围之内,图 8 为 3 次实验所得到的摩擦系数平均值曲线。由图 7 曲线可见在润滑油 CKD220 中添加了商品和自制 MoS₂ 后均可明显得提高其抗磨性能,另外,添加了自制 MoS₂ 空心球油样的磨斑直径低于添加商品 MoS₂ 油样的磨斑直径,但当添加 MoS₂ 空心球量超过 0.7% 后,磨斑直径开始出现上升的趋势,可能是因为其具有较大的比表面积和比表面能,当添加量较大时,在润滑油中易形成较大的聚集集体,从而降低润滑油的抗磨性能,使磨损增大。同时也可以看出,该形貌的 MoS₂ 空心球作为润滑油添加剂有个最佳使用范围 (0.3%~0.7% 时抗磨效果较佳)。由图 8 可以看出,添加了两种 MoS₂ 的油样同样具有明显的减摩性能,且添加 MoS₂ 空心球的油样比添加商品 MoS₂ 的效果更佳,整体随添加量的增加呈现下降趋势,这是由于油样中的 MoS₂ 空心球在摩擦区域起到类似于滚珠的作用,从而起到一

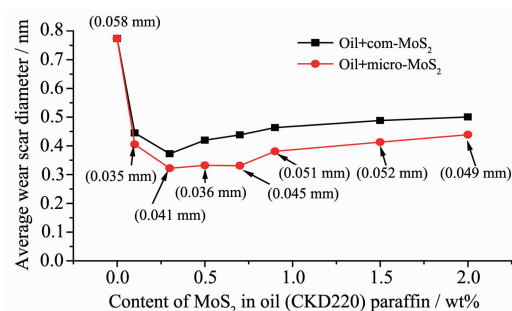


图 7 添加 MoS₂ 的润滑油在 1 200 r·min⁻¹ 及 392 N 实验条件下随添加量变化的磨痕直径

Fig.7 Effect os MoS₂ contents on average wear scar diameter at 1 200 r·min⁻¹ under 392 N loads for 30 min

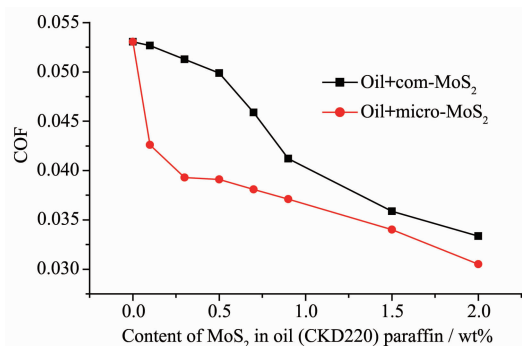


图 8 添加 MoS₂ 的润滑油在 1 200 r·min⁻¹ 及 392 N 实验条件下随添加量变化的摩擦系数

Fig.8 Variation of the average friction coefficient of CKD220 with increasing MoS₂ content at 1 200 r·min⁻¹ under 392 N loads for 30 min

定的减摩性能。另外,在摩擦接触区的高压应力下,从摩擦开始钢球上形成很细小的磨痕开始,微米级 MoS_2 空心球便可被压入磨痕犁沟内,从而起到对犁沟的填补作用,故也可以降低摩擦系数。

3 结 论

(1) 以 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ 为表面活性剂,通过水热反应成功制得了 MoS_2 分级空心微球,微球直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$,壁厚为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,且由数百不等的纳米片自组装而成。并提出了可能的形成机理。

(2) 摩擦磨损实验表明,所制备的 MoS_2 分级空心微球相比于商品 MoS_2 具有更佳的抗磨性能,可以有效地提高润滑油的各项性能指标。

参考文献:

- [1] Palaniappan K, Xue C, Arumugam G, et al. *J. Chem. Mater.*, **2006**,**18**:1275-1280
- [2] Li X X, Xiong Y J, Li Z Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:3493-3495
- [3] Du J, Zhang J, Liu Z, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**:1307-1312
- [4] Li H X, Bian Z F, Zhu J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:8406-8407
- [5] Zhang H G, Zhu Q S, Zhang Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**:2766-2711
- [6] Aizenberg J, Weaver J C, Thanawala M S, et al. *Science*, **2005**,**309**:275-278
- [7] Zhang Z P, Sun H P, Shao X Q, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:42-47
- [8] Tian Y, He Y, Zhu Y F. *Chem. Lett.*, **2003**,**32**:768-769
- [9] Liu B, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:16744-16746
- [10] Zhu J J, Xu S, Wang H, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:156-160
- [11] PEI Xiao-Ke(裴小科), LIN Bi-Zhou(林碧洲), ZHANG Jin-Fei(张进飞), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(6):1329-1236
- [12] Chhowalla M, Amaratunga G. *Nature*, **2000**,**407**:164-167
- [13] Li W J, Shi E W, Ko J M, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**250**:418-422
- [14] SUN Yan-Li(孙燕丽), WANG Shi-Ming(王世铭), WANG Qiong-Sheng(王琼生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**6**(24):1003-1006
- [15] Vollath D, Szabo D V. *Mater. Lett.*, **1998**,**35**:236-244
- [16] Sano N, Wang H, Chhowalla M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**368**:331-337
- [17] Zach M P, Inazu K, Ng K H, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:3206-3216
- [18] WU Zhuang-Zhi(吴壮志), WANG De-Zhi(王德志), XU Bing(徐兵). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):65-69
- [19] Loh K P, Zhang H, Chen W Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:1235-1239
- [20] Ota J R, Srivastava S K. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**,**6**:168-174
- [21] Liao H W, Wang Y F, Qian Y T. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:6-8
- [22] Pol V G, Pol S V, George P P, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**,**43**:1966-1973
- [23] Li X L, Li Y D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:13893-13900
- [24] Berntsen N, Gutjar T, Loeffler L, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:4498-4502
- [25] Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**:1025-1102