

NbS_{2-x}Se_x 的制备、表征及其摩擦学性能

胡志立^{1,2} 李长生^{*,1,2,3} 唐 华^{*,2,3} 陈 琳^{2,3} 梁家青^{2,3} 唐国钢^{2,3,4} 张 毅^{2,3}

(¹ 江苏大学机械工程学院, 镇江 212013)

(² 江苏省摩擦学重点实验室, 镇江 212013)

(³ 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(⁴ 镇江高等专科学校化工系, 镇江 212003)

摘要: 本文采用固相反应合成了 NbS_{2-x}Se_x 纳米材料。并分别采用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 进行了结构、形貌和成分的分析表征。系统研究了合成温度、保温时间及不同掺杂量对产物晶型和形貌演化的影响及规律性。结果表明 Se 的掺杂使 NbS_{2-x}Se_x 的形貌由纳米带(板)转变为纳米片, 衍射峰明显宽化, 峰强变弱, 晶粒细化。且掺杂量、保温温度及时间对产物的形貌影响较大; 在 750 °C 下保温 2 h 得到的掺杂 5at% Se 的 NbS_{1.9}Se_{0.1} 形貌良好。将 NbS_{2-x}Se_x 作为液体石蜡油的添加剂的 UMT-2 摩擦学实验结果表明掺杂后的 NbS_{2-x}Se_x 具有优异的摩擦性能, 其中掺杂 5at% 的 Se 在 750 °C 下保温 2 h 的 NbS_{1.9}Se_{0.1} 摩擦性能最佳, 同时对其摩擦机理进行了解释。

关键词: Se 掺杂; NbS_{2-x}Se_x; NbS₂; 纳米材料; 摩擦

中图分类号: O613.51; O613.52; O614.51*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0284-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.024

Preparation, Characterization and Tribological Properties of NbS_{2-x}Se_x

HU Zhi-Li^{1,2} LI Chang-Sheng^{*,1,2,3} TANG Hua^{*,2,3} CHEN Lin^{2,3}

LIANG Jia-Qing^{2,3} TANG Guo-Gang^{2,3,4} ZHANG Yi^{2,3}

(¹School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(²Key Laboratory of Tribology of Jiangsu Province, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(³School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(⁴Department of Chemical Engineering Zhenjiang College, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: In this paper, NbS_{2-x}Se_x nanoparticles were synthesized by solid state reaction. The effect of Se doped amount, reaction temperature and reaction time on evolution rules of crystal form and morphology of the production of NbS_{2-x}Se_x nanomaterials were discussed, phase and microstructure of as-synthesized samples were examined by means of XRD, SEM, TEM and HRTEM. The results show that the morphology of NbS_{2-x}Se_x nanobelt (nanoclintheriform) turned into nanoflake after Se was doped, meanwhile diffraction peaks were broadened, peak intensity become weaker, grains were refined. What's more, the doping amount, reaction temperature and reaction time play a greater impact on the morphology of the production. The morphology of NbS_{1.9}Se_{0.1} which was doped by 5at% Se at 750 °C for 2h was fine. The results of UMT-2 tribology experiment show that the doped NbS_{2-x}Se_x has excellent friction performance when NbS_{2-x}Se_x was used as additive in liquid paraffin oil. Furthermore the NbS_{1.9}Se_{0.1} that doped 5at% Se, at 750 °C for 2 h, has the best friction performance and the friction mechanism was also explained at the same time.

Key words: Se doping; NbS_{2-x}Se_x; NbS₂; nanomaterials; friction

收稿日期: 2013-05-20。收修改稿日期: 2013-07-11。

国家自然科学基金(No.51275213); 江苏省自然科学基金(No.BK2011534)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lichangsheng@ujs.edu.cn, tanghua@ujs.edu.cn

0 引言

过渡族金属硫硒化合物由于具有独特的类似石墨的层状结构及低的层间键合力,使其具有良好的润滑性能。过渡族金属硫硒化合物中拥有纳米片结构的如 NbSe₂^[1-2], WSe₂^[3-5], MoS₂^[6-8], WS₂^[9-10]研究的比较多。含 S 的固体润滑粉末很适合作高温润滑油添加剂,这时因为在钢铁表面有 S 元素或在润滑油中添加含 S 化合物时,在摩擦过程中,工件表面有 S 的存在导致形成了一层 FeS 薄膜,FeS 熔点较高,硬度低,塑形流变能力好,抗氧化性能好,剪切强度低,具有优异的润滑性能^[11]。这层薄膜具有良好的减摩性能使得工件的减摩耐磨性能大幅度提高。由于传统的固体润滑剂 NbS₂ 晶体生长特点,其合成出来的形貌趋向于纳米带或纳米线,表现摩擦性能较差,本文采用掺杂制备了新颖形貌的纳米片 NbS_{2-x}Se_x 通过摩擦实验证明其摩擦性能比掺杂前得到大大的提高。

过渡族金属硫硒二元化合物的制备方法已经较成熟,其在摩擦领域也得到了大量研究^[12-21]。

目前掺杂是材料制备领域的一个新兴热点,掺杂能使材料晶型不变而形貌发生较大的改变,使材料的性能得到较大的提高^[22-27]。然而掺杂在过渡族金属硫硒化合物中的应用研究报道较少。硫硒互掺杂三元合金材料 MS_ySe_{y-x}(y=1 或 2)主要集中在光学能带隙结构^[28-29]、超导性能^[30]、晶体结构计算等领域^[31-35]的研究,在摩擦领域对此类材料的研究还鲜见报道。本文采用固相法在掺杂量、合成温度及保温时间上对 NbS_{2-x}Se_x 进行了研究,并对其晶型和形貌演化进行了系统的研究。结果发现,在 x=0 时,即为纯 NbS₂ 时为纳米带或板状形貌,在 x=0.06~0.14 范围内,得到的 NbS_{2-x}Se_x 晶型结构与掺杂前保持不变,但形貌发生了巨大改变,由原来的纳米带或板状转变为纳米片结构,经过一系列的参数优化,在掺杂量为 5at%、温度 750 ℃、保温时间 2 h 的参数下合成了出优质的均匀纳米片。并将合成出的 NbS_{1.9}Se_{0.1} 纳米片添加到润滑油中,其表现出优异的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 样品制备

称取适当的 Nb 粉(纯度 99%, 200 目)、S 粉(纯度 99%, 300 目)和 Se 粉(纯度 99%, 300 目),按球料比 10:1(m/m)的比例连同待反应粉末一起放入洁净的球磨机不锈钢罐中,加盖密封,并抽出罐内的空气

然后冲入 Ar 气,反复 5 次,以确保罐内的空气被充分排出。用 QMISP2 型球磨机以转速 200 r·min⁻¹ 进行球磨 9 h。再将球磨混合均匀后的待反应物干燥后放入自制的固相反应釜中,将其放入 CVD 管式炉中加热到 600~800 ℃,升温速率 20 ℃·min⁻¹,保温时间为 1~3 h 后随炉自然冷却至室温小心敲开得到 NbS_{2-x}Se_x 粉末试样。

本文掺杂比例按照表 1 所示,掺杂比例分别为 0at%, 3at%, 5at%, 7at%。为 5at% 为例,表示 n_{Se}:(n_{Se}+n_S)=5%,且 n_{Nb}:(n_{Se}+n_S)=1:2.5(考虑到反应釜密封性及 S、Se 的易挥发性)。

表 1 样品编号
Table 1 Sample number

Se doping	0%	3at%	5at%	7at%
Sample	A	B	C	D

1.2 产物测试表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析:将样品粉末分散在载玻片上轻压实后置于 D/max2500VB3+/PC 型 X 射线衍射仪上进行测试。测试条件:Cu Kα 靶 (λ=0.154 06 nm),工作电压 40 kV,电流 100 mA,步长 0.02°,扫描速度 4°·min⁻¹。

扫描电子显微镜(SEM)表征:在 JXA-840A 型扫描电子显微镜上进行。操作电压 15 kV,测试前均进行喷金处理。

透射电子显微镜(TEM)表征:在 JEM-2100 型透射电子显微镜上进行。分辨率 0.24 nm,晶格分辨率 0.14 nm,加速电压 200 kV。制备样品时取少量粉末放入离心管中加入无水乙醇,然后超声分散 2 h,静置几分钟后用滴管取上层液体,滴 1~2 滴在具有碳支持膜的铜网上,然后将铜网低温干燥后放入 TEM 下测试。

摩擦性能测试:采用 UMT-2 摩擦磨损试验机测试 NbS_{2-x}Se_x 作为液体石蜡油添加剂的摩擦学性能。将试样 A(NbS₂)和 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})在 750℃,保温 2 h 下制备的粉末按照 0wt%、1wt%、2wt%、3wt%、5wt%、8wt% 的质量分数添加到液体石蜡油中,然后添加相同量的 span80 分散剂进行超声分散 60 min。摩擦副采用球-盘接触形式,上试样为材料牌号 440C (1Cr18Ni9Ti)直径 4 mm 的不锈钢球,硬度 HRC62,下试样为 φ 20 mm×6 mm 的 45# 钢盘,并进行抛光处理,实验时上试样固定不动,下试样作旋转运动。室温 23 ℃,空气相对湿度为 40%。实验载荷分 4~80

N, 盘旋转速度 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 旋转半径为 5 mm , 实验时间 10 min 。

2 结果与讨论

2.1 掺杂不同比例的分析

样品 A (NbS_2)、B ($\text{NbS}_{1.94}\text{Se}_{0.06}$)、C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$)、D ($\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14}$) 分别为掺杂 Se 为 $0\text{at}\%$ 、 $3\text{at}\%$ 、 $5\text{at}\%$ 、 $7\text{at}\%$ 。为了确定产物成分, 对其进行了 XRD 分析, 图 1 为样品 A、B、C、D 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加热到 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 2 h , 随炉冷却至室温所得 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 粉体的 XRD 衍射图。从图中可知, 所得到的 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 样品为六方相结构与标准的 NbS_2 的 XRD 图 (PDF No.41-0980) 相吻合, 说明产物为 NbS_2 结构。可以明显看到, 随着掺杂量的增加, 各个峰逐渐向低角度偏移 (图 1(b) 为 (103) 峰放大图), 这是由于 Se 的原子半径大于 S 的原子半径, 原子替代造成晶格膨胀, 故峰向低角度偏移^[31-35]。其中 A (NbS_2) 峰强很强且尖锐, 其中 (002) 与其他峰高的比值远远超过标准的 PDF 卡片中峰值的比例, 说明样品 A (NbS_2) 强烈沿 (002) 取向生长。掺杂 $3\text{at}\%$ Se 后, 即样品 B ($\text{NbS}_{1.94}\text{Se}_{0.06}$) 的峰强明显大大降低, 特别是 (002) 峰下降很大, 说明掺杂对 (002) 晶向影响很大。当进一步增加掺杂量后, 样品 C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$) 和样品 D ($\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14}$) 的 XRD 峰峰强进一步略微下降, 样品 D ($\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14}$) 相对样品 C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$) 变化不大。说明 C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$) 的掺杂接近于最佳掺杂饱和值, 即 Se 掺杂量为 $5\text{at}\%$ 较好。

图 2 为各试样以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速度加热到 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 随炉冷却的 SEM 及 TEM 图。图 2(a), (b) 为试样 A (NbS_2) 的 SEM 及 TEM 图, 其主要为纳米带以及少量的纳米线结构, 长约数十微米, 宽为 $100 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 。图 2 (c) 为掺杂量为 $3\text{at}\%$ 时即试样 B ($\text{NbS}_{1.94}\text{Se}_{0.06}$) 的 SEM 图, 掺杂 Se 后试样的形貌明显发生改变, 由纳米带变成纳米片; 形貌虽然均为纳米片, 但形貌不规整、不完整、不均匀。图 2(d)~2(i) 为掺杂量为 $5\text{at}\%$ 时即试样 C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$) 的 SEM、TEM、EDS 及 HRTEM, 其形貌为六方纳米片, 表面光滑均匀, 纳米片的径向尺寸约 $200 \text{ nm} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$, 厚度约 20 nm , 可以看出这些纳米片均为层状结构; 图 2(e) 为图 2(d) 的局部放大图, 图 2(f) 为图 2(e) 的 EDS 图, 其 Se: S: Nb 为 $7.64:59.50:32.86$, $n_{\text{Nb}}:(n_{\text{Se}}+n_{\text{S}})$ 约为 $1:2$, 且 $n_{\text{Se}}:(n_{\text{Se}}+n_{\text{S}})$ 约为 10% , 表明其进行了很好的掺杂。图 2(g) 为 C ($\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$) 的 TEM 图, 图 2(h), 2(i) 为单个纳米片的 TEM 图 (图 2(i) 中插图为其 SAED, 表明其为完美的层状单晶结构), 有趣的是, 发现其外面包覆了一层约 5 nm 厚的非晶层, 初步认为是晶体生长后, 随着反正结束温度降低, 过量的硫蒸汽在这些比表面能很大的纳米晶体外面形成非晶硫包覆, 这层非晶包覆层对纳米片的形成以及后续的摩擦性能是否有影响还有待进一步研究。图 2(j), (k) 为掺杂量为 $7\text{at}\%$ 时即试样 D ($\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14}$) 的 SEM 图, 其形貌仍然主要为纳米片, 还有不规则的团聚, 有的片较厚, 而有的还是纳米颗粒的小晶粒。说明掺杂 $5\text{at}\%$ 较好, 掺杂

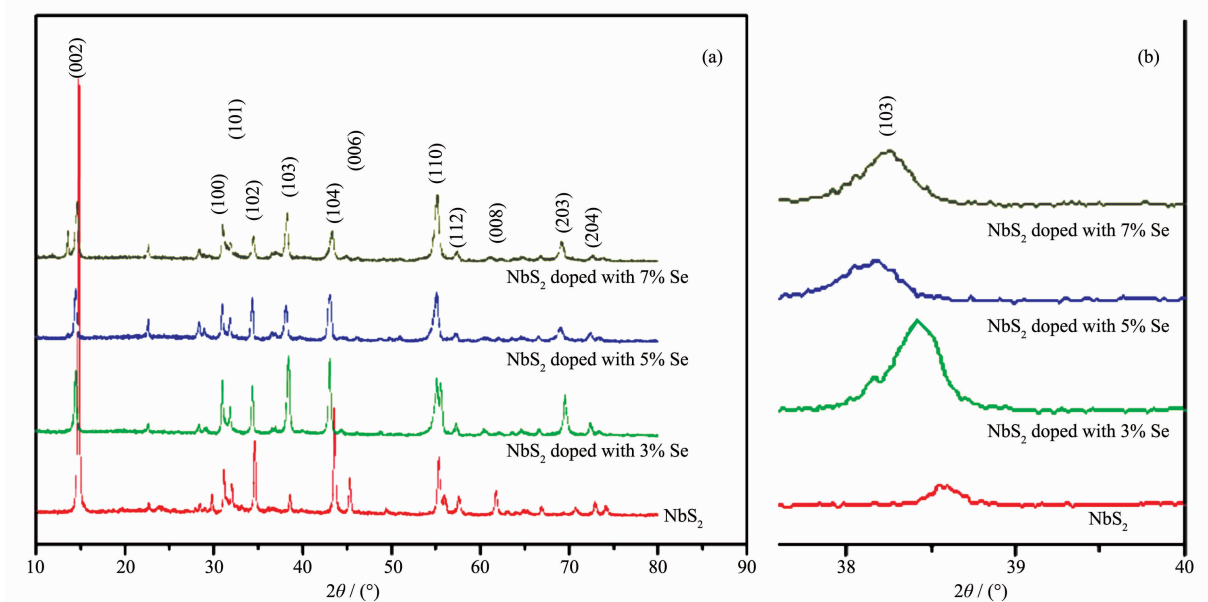


图 1 样品的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of the samples, heating up to $750 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

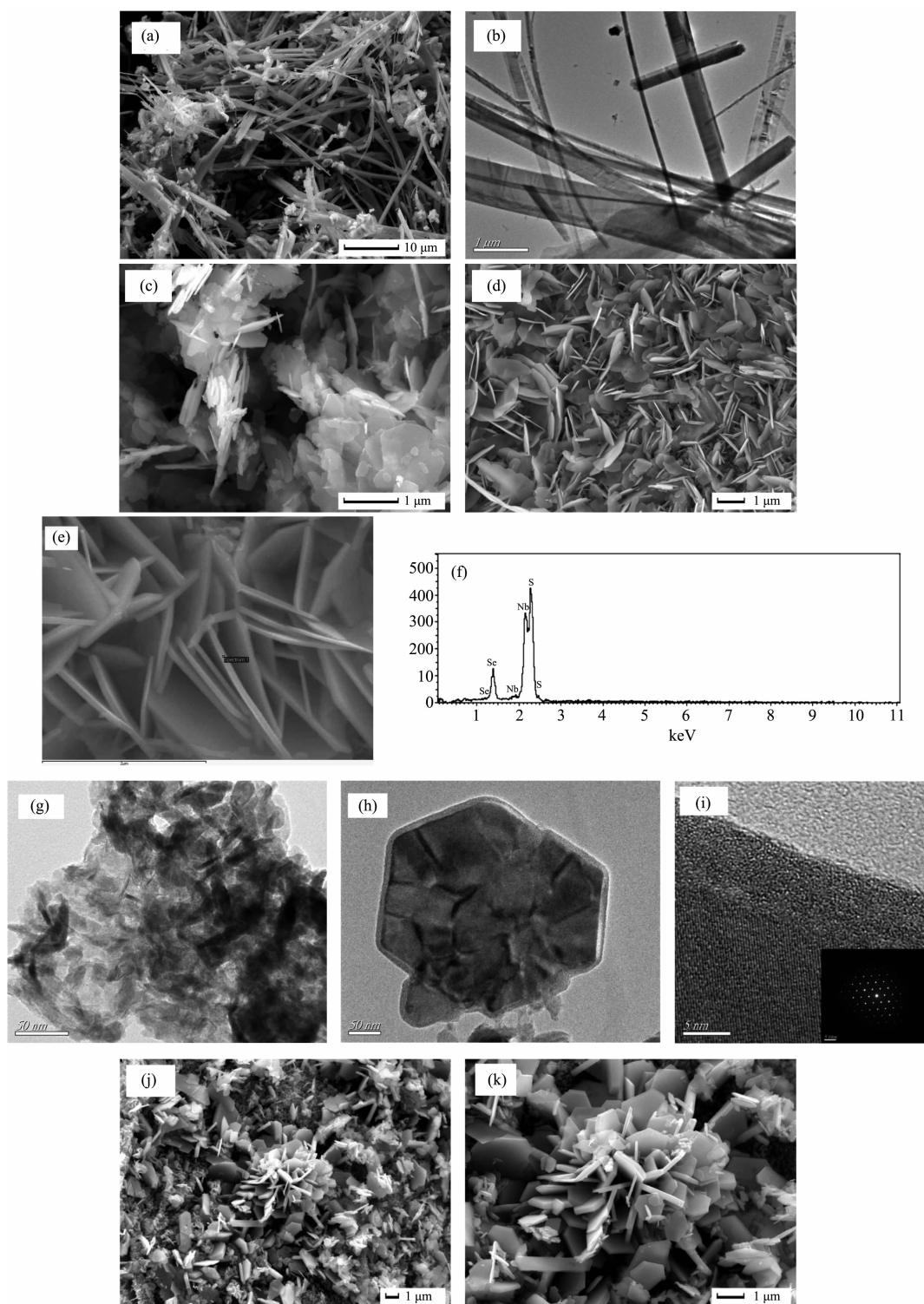


图 2 样品的 SEM 及 TEM 图(750 °C, 保温 2 h) (a),(b): $\text{A}(\text{NbS}_2)$; (c): $\text{B}(\text{NbS}_{1.94}\text{Se}_{0.06})$; (d)~(i): $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$; (j), (k): $\text{D}(\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14})$

Fig.2 SEM and TEM images of Samples $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ (a), (b) $\text{A}(\text{NbS}_2)$; (c): $\text{B}(\text{NbS}_{1.94}\text{Se}_{0.06})$; (d)~(i) $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$; (j), (k) $\text{D}(\text{NbS}_{1.86}\text{Se}_{0.14})$

过多反而影响形貌的均匀性。

2.2 不同反应温度的分析

对掺杂比例为 5at%时的不同温度区间下进行讨论。升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 保温温度分别为

600、700、750、800 °C; 保温时间为 2 h, 冷却方式为随炉冷却, 对不同反应生成物的检测结果表征如下:

图 3 为样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度

加热到 600, 700, 750, 800 °C 后保温 2 h, 随炉冷却至室温所得 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 粉体的 XRD 衍射图。从图中可知, 所得到的 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 样品为六方相结构与标准的 NbS_2 的 XRD 图(PDF No.41-0980)相吻合, 说明产物均为 NbS_2 结构。相比 600 °C 和 700 °C 时的试样, 750 °C、800 °C 的试样 XRD 峰均向低角度偏移, 说明在 750~800 °C 时均进行了较好的掺杂。其中在 800 °C 时(103)峰强较强; 在 600~750 °C 时(103)峰强大大减弱, 说明在 600~750 °C 时(103)晶向生长受阻, 其中 750 °C 时峰强最弱, 峰形最好, 几乎无杂质峰, 说

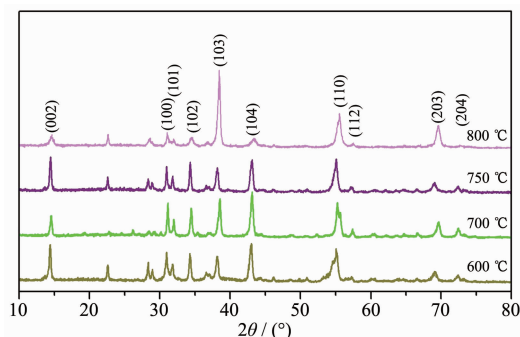


图 3 样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的 XRD 衍射图(在温度 600, 700, 750, 800 °C 下保温 2 h)

Fig.3 XRD patterns of the samples $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$, heating up to 600, 700, 750, 800 °C for 2 h

明 750 °C 最适合 Se 的掺杂。

图 4 为样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 在不同保温温度下的 SEM 图。图 4(a) 为 600 °C 下的 SEM 图, 产物为大量的生在在在一些不规则的聚集块体上纳米片, 可以知

道先形成的是不规则聚集块体, 然后在这些聚集块体基体上形成纳米片, 这些纳米片没有进行充分的生长。温度升高到 700 °C 后的图 4(b), 从图可以看出纳米片进一步充分生长, 不规则的聚集块体基本消失, 但形貌不均一完整。温度升高到 750 °C 后的图 4(c) 图, 可以看出为生长均匀的纳米薄片, 形貌完整, 表面光滑, 尺寸均匀且无团聚现象。当温度进一步升高到 800 °C 后, 从图 4(d) 可以看出, 纳米片随着温度的升高而变厚了, 且纳米片比较粗糙, 表面上有一些破碎的颗粒。这说明温度对产物的形貌影响较大, 温度低时, 产物反应较慢, 晶体生长不完全; 温度太高反应迅速, 晶体生长过快, 导致晶体尺寸不均一, 而且可能高温下生长的晶体内应力过大, 导致纳米晶粒破碎从而导致高温下的纳米片表面较粗糙 (如图 4(d) 中插图为其高倍图, 可以看出一些破碎的无规则小颗粒附着在纳米片的表面)。

2.3 不同保温时间的分析

对 Se 掺杂比例为 5at% 时的试样 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 在 750 °C 下不同保温时间下进行讨论。升温速率为 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$; 保温时间分别为 1, 2, 3 h, 冷却方式为随炉冷却, 对不同反应生成物的检测结果表征如下:

图 5 为 Se 掺杂量为 5at% 的试样 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 在保温不同时间下的 XRD 图。所得到的 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 样品为六方相结构与标准的 NbS_2 的 XRD 图(PDF No.41-0980)相吻合, 说明产物均为 NbS_2 结构。可以看出在 750 °C, 保温 1 h 时, 晶体沿(103)晶向择优取

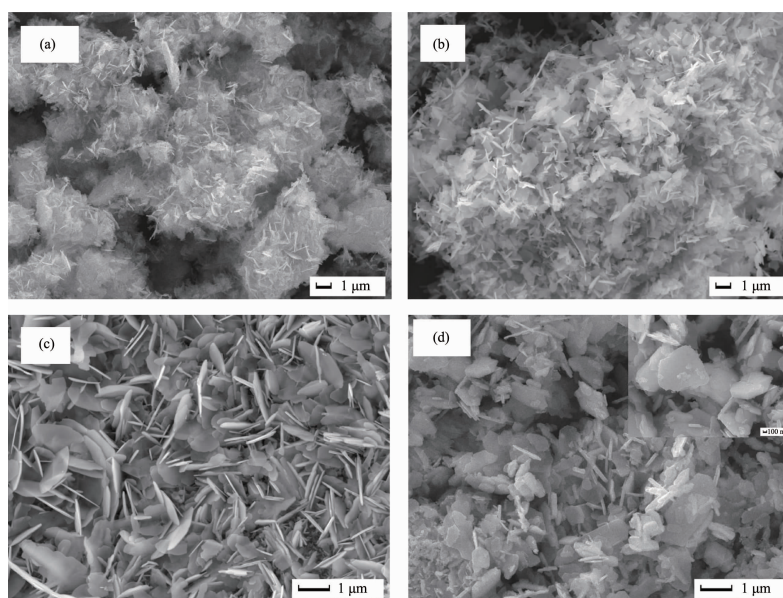


图 4 样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的 SEM 图(分别在温度 600, 700, 750, 800 °C 下保温 2 h)

Fig.4 SEM images of the samples $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$, heating up to (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C; (d) 800 °C for 2 h

向,有少量杂峰,晶体没有完全生长。当保温 2 h 时,峰出现一定程度的宽化,特别是(103)晶向的峰强大大减弱。当保温时间为 3 h 时,与 2 h 相比峰变强,说明结晶性越来越好。

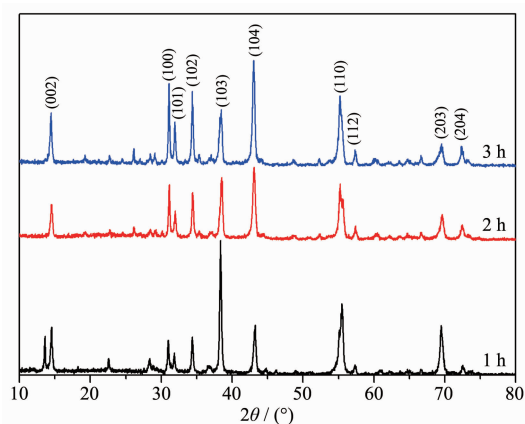


图 5 样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 在温度 750 °C 保温 1, 2, 3 h 的 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns of the samples $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$, heating up to 750 °C for 1, 2, 3 h

图 6 为样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 在 750 °C 下保温不同时间的 SEM 图。图 6(a) 为保温 1 h 的 SEM 图,产物为纳米颗粒、纳米带、纳米线、纳米片及无规则聚集的块体等,其中明显可以看出无规则聚集的块体由纳米颗粒构成(如图 6(a)中的小矩形线框所示,右上角为小矩形线框的放大图)。图 6(b) 为保温 2 h 的 SEM 图,产物为规则均匀的纳米薄片,表面光滑,形貌大小均一。图 6(c) 为保温 3 h 的 SEM 图,产物为均匀六方纳米片,基本与 2 h 时的形貌差不多,只是纳米片的厚度略有增大。由此可见,从保温时间由短到长的过程中,产物分别经历了纳米颗粒,然后由纳米颗粒形成不规则的块体,在无规则块体基础上进一步发育形成纳米片和纳米带或纳米线,随着保温时间的延长,最后纳米带或纳米线消融分解,最后形成生长均匀的纳米片。

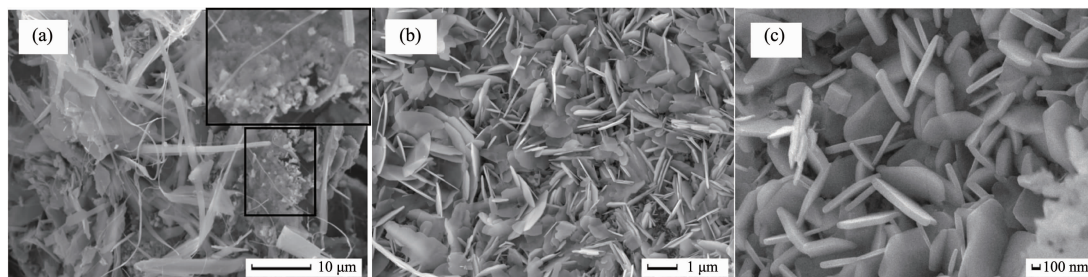


图 6 样品 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的 SEM 图(在温度 750 °C 下保温 1, 2, 3 h)

Fig.6 SEM images of the samples $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$, heating up to 750 °C for (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h

2.4 摩擦学性能分析与讨论

图 7 从液体石蜡油中 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的含量、载荷及实验转速的条件下综合评判及对比样品试样 A (NbS_2) 和 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 作为润滑油添加剂的摩擦学性能。图 7(a) 为将样品 A (NbS_2) 和 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 以不同质量百分比添加到基础油 HVI750 中(所有油样均加入等量的 span80 做分散剂),在载荷 50 N, 转速 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的摩擦系数图。可以看出随着 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的加入,摩擦系数急剧下降。其中添加 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的油样在 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 含量为 2wt% 时摩擦系数达到最低为 0.085,随着添加剂的含量继续增加,油样摩擦系数缓慢增加,最后基本平稳不变。而添加 A (NbS_2) 做添加剂的油样在 A (NbS_2) 的含量为 3wt% 时摩擦系数达到最低为 0.11,随着添加剂含量的继续增加,摩擦系数又有较大增加,最后趋于平稳不变。可以看出添加 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的油样要明显好于 A (NbS_2); 由于 NbS_2 为纳米带比较长,在油中分散性较差,所以摩擦性能稍差,而且要比 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 添加稍多的量才能更好的形成抗磨减摩效果(表现为 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 添加最佳量为 2wt%,而 A (NbS_2) 为 3wt%),但可能添加过多的纳米带状 A (NbS_2) 会使润滑油的流动性受到阻碍反而导致摩擦性能变差(表现为随后摩擦系数的上升)。由于 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 均匀形貌的纳米薄片,在油中均匀分散,添加少量即可以使润滑油的摩擦性能大大提升。图 7(b) 为不同比例的 A (NbS_2) 和 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 油样随时间的摩擦系数变化曲线,实验载荷 50 N, 转速 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可以看出 A (NbS_2) 和 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 相比于空白对照组基础油(即 0wt% $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 油样)均有减摩效果。且添加 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的油样要好于 A (NbS_2) 油样,其中添加 2wt% $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 的摩擦性能最好。由此可见掺杂后形成的纳米片形貌的 $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$ 比掺杂之前的 A (NbS_2) 摩擦性能大大提高,且添加量有最优值为 2wt%。图 7(c) 为空白对照组基础油、添加量为 3wt% 最优值的

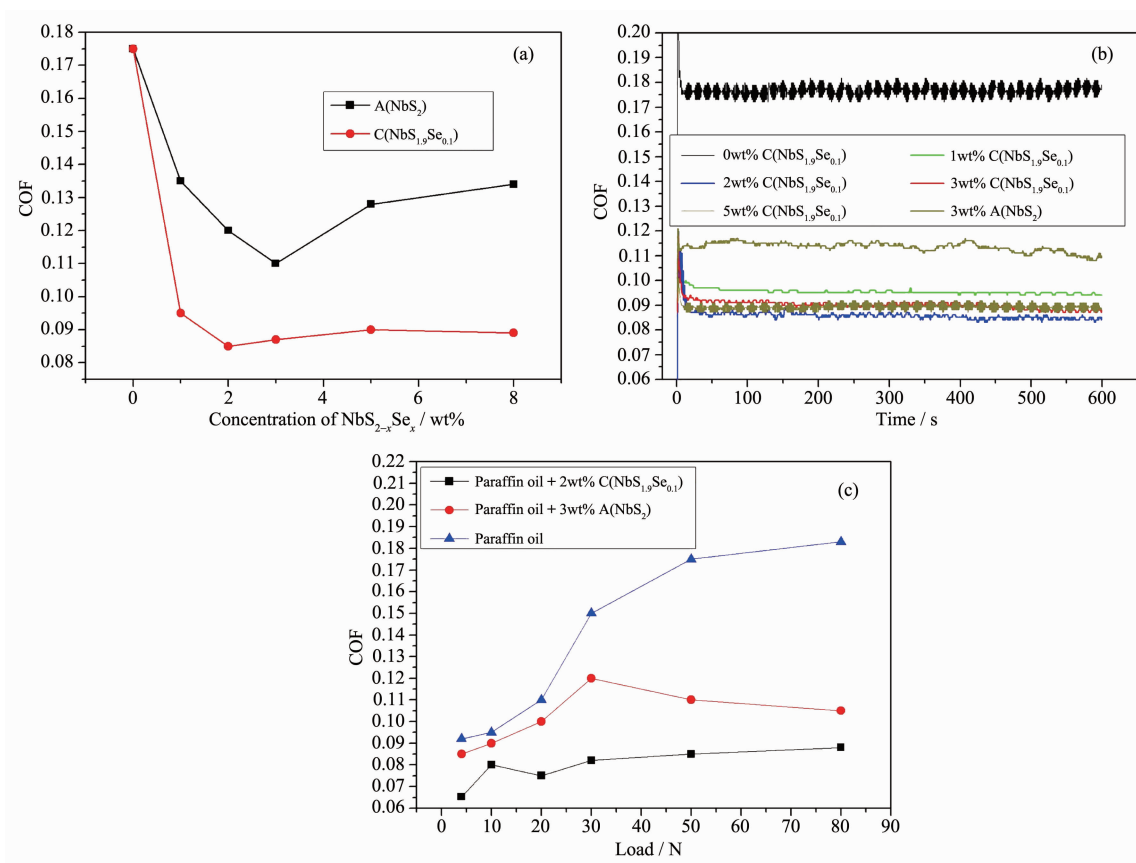


图 7 不同条件下 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 纳米材料添加到液体石蜡油中的摩擦性能曲线

Fig7 Friction coefficient curve of liquid paraffin oil contains different quantity of $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ nanomaterials under different conditions (a) $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 50 N; (b) $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 50 N; (c) $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

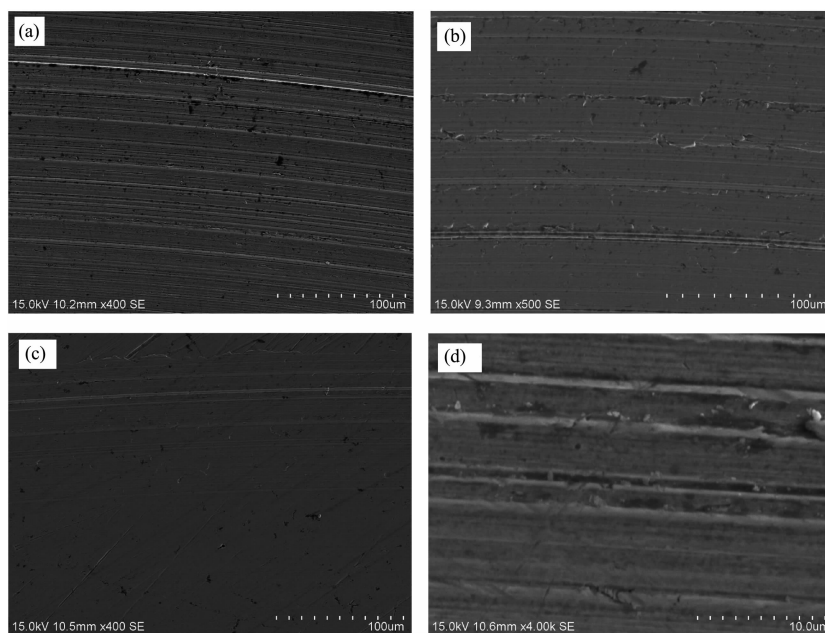


图 8 液体石蜡基础油及 $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ 油样在 50 N, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的磨痕图

Fig.8 Images of wear scar of paraffin base oil ,the oil add 3wt% NbS_2 and the oil add 2wt% $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ under 50 N, 200 rpm conditions (a) paraffin base oil; (b) paraffin base oil added with 3wt% $\text{A}(\text{NbS}_2)$; (c),(d) paraffin base oil added with 2wt% $\text{C}(\text{NbS}_{1.9}\text{Se}_{0.1})$

A(NbS₂)油样和添加量为 2wt%最优值的 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})油样在不同载荷下摩擦曲线, 实验转速为 200 r·min⁻¹。可以看出纯基础油在载荷超过 20 N 之后摩擦系数就急剧上升, 说明其抗载荷能力差。

添加 A(NbS₂)和 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})的油样均有较好的抗磨减摩性能, 且 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})的摩擦性能最好; 添加 3wt% A(NbS₂)油样随着载荷的增加摩擦系数逐渐增加, 在 30 N 时摩擦系数达到最大值为 0.12, 随着载荷继续增加, 摩擦系数减少, 在 80 N 时约为 0.105, 而 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})摩擦系数一直低于 A(NbS₂)油样, 在最大载荷 80 N 时约为 0.087。综合可以说明 A(NbS₂)和 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})在润滑油中起到了抗磨减摩作用。其中 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})摩擦性能明显好于 A(NbS₂), 这是由于纳米片的润滑性能要好于纳米带, 小尺寸的纳米片比表面积大、活性高、吸附于摩擦副表面能力强, 且在润滑油的分散性和填充修复能力要好于长的纳米带。这充分体现了掺杂后的 C(NbS_{1.9}Se_{0.1})摩擦性能的优异。

图 8 为空白对照基础油样及 NbS_{2-x}Se_x 油样在 50 N, 200 r·min⁻¹ 条件下的磨痕图。图 8(a)为液体石蜡油的磨痕图。可以看出磨痕很粗糙, 明显很深的犁沟。图 8(b)为添加 3wt% A(NbS₂)的油样的磨痕图, 可以看出仍然有明显的犁沟, 不过比液体石蜡油样的磨痕犁沟数量要少很多而且犁沟深度要轻很多, 说明 A(NbS₂)起到了耐磨减摩效果, 但所起的作用有限。图 8(c), (d)为添加 2wt% C(NbS_{1.9}Se_{0.1})的油样的磨痕图, 可以看出磨痕光滑平整, 从放大图 8(d)可以看出只存在很浅的犁沟以及纳米颗粒对犁沟的填充。

3 结 论

采用固相法合成了新颖形貌的 Se 掺杂的 NbS_{2-x}Se_x 纳米材料。掺杂量、保温温度及时间对产物的形貌影响较大, 实验证明在掺杂量为 5at%、反应温度 750 ℃、保温时间 2 h 的参数下可以得到优质的均匀纳米片。掺杂后的 NbS_{2-x}Se_x 具有优异的摩擦性能, 其中掺杂 5at% 的 Se 在 750 ℃下保温 2 h 的 NbS_{1.9}Se_{0.1} 摩擦性能最优异, 且其作为润滑油添加剂时, 最佳添加量为 2wt%。

参考文献:

[1] Tang H, Cao K S, Wu Q, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2011**, **46**:195-200

[2] LI Chang-Sheng(李长生), HAO Mao-De(郝茂德), LIU Yan-Qing(刘艳清), et al. *Acta Mater. Composit. Sin.*(复合材料学报), **2008**, **6**(25):181-185

[3] LIU Yan-Qing(刘艳清), ZHANG Jing(张静), WU Yu-Han(吴钰涵), et al. *Chin. J. Tribol.*(摩擦学学报), **2012**, **32**(5):452-457

[4] JIN Yue(晋跃), LI Chang-Sheng(李长生), WANG Mu-Ju(王木菊), et al. *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.*(真空科学与技术学院), **2011**, **31**(5):646-651

[5] CAO Ke-Sheng(曹可生), LI Chang-Sheng(李长生), LI Song-Tian(李松田), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(11):2150-2156

[6] LI Wen-Jing(李文静), TANG Hua(唐华), LUO Cong(罗聪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(8):1587-1592

[7] Chhowalla M, Amaratunga G., *Nature*, **2000**, **407**(14):164-167

[8] Homyonfer M, Mastai Y, Hershfinkel M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**(33):7804-7808

[9] Rothschild A, RCohen S, Tenne R. *Appl Phys Lett*, **1999**, **75**(25):4025-4027

[10] Rapoport L, Lvovsky M, Lapsker I, et al. *Wear*, **2001**, **249**(1):149-156

[11] WANG Hai-Dou(王海斗), XU Bin-Shi(徐滨士), LIU Jia-Jun(刘家浚). *Micro- and Nanoscale Chalcogenide Solid Lubricants*(微纳米硫系固体润滑剂). Beijing: Science Press, **2008**:20-21

[12] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:5169-5179

[13] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, et al. *Nature*, **1997**, **387**(19):791-793

[14] Rapoport L, Feldman Y, Homyonfer M. *Wear*, **1999**, **225-229**:975-982

[15] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. *Nature*, **1992**, **360**:444-446

[16] Margulies L, Salitra G, Tenne R, et al. *Nature*, **1993**, **365**:113-117

[17] Tenne. R. *Chemistry-A European Journal*, **2002**, **8**(23):5297-5304

[18] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. *Science*, **1995**, **267**:222-226

[19] Chen J, Li S L, Xu Q, et al. *Chem. Commun.*, **2002**, **18**:1722-1723

[20] Feldman Y, Zak A, Popovitz-Biro R, et al. *Solid State Sci.*, **2002**, **2**:663-667

[21] Yi Y P, Zhao Y M, Chang Z. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **73**:327-329

[22] Lokhandea B J, Patila P S, Uplaneb M D. *Physica B*, **2001**, **59**:302-303

- [23]Chen G H, Hou Z F, Gong X G, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **104**(7):074101
- [24]Xiong Y H, Tu H L, Du J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**(1):012901
- [25]Frank S N, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**,**99**(14):4667-4675
- [26]Frank S N, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**,**99**(1):303-304
- [27]Frank S N, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, **1997**,**81**(15):1484-1489
- [28]Akhtar J, Afzaal M, Banski M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:5602-5609
- [29]Wang J J, Xue D J, Guo Y G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:18558-18561
- [30]Sugawara K, Yokota K, Tanokura Y, et al. *J. Low Temperat. Phys.*, **1993**,**90**:305-317
- [31]Onicha A C, Petchsang N, Kosel T H, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**(3):2833-2843
- [32]Xu J, Tang Y B, Chen X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**:4190-4195
- [33]Wang M, Fei G T, Zhang Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**:4491-4494
- [34]Boukhris N, Meradji H, Ghemid S, et al. *Physica Scripta*, **2011**,**83**(06):065701-065709
- [35]Curzon A E, Rajora O S. *Phys. Stat. Sol.(a)*, **1988**,**105**:335-343