

WS₂ 纳米颗粒的合成及摩擦学性能研究

李长生¹ 于云^{*,1,2} 刘艳清^{1,3} 郝茂德¹ 余应明¹

(¹ 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(² 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

(³ 吉林师范大学物理学院, 四平 136000)

摘要: 将自制的 WO₃ 纳米颗粒前驱体与 S 粉混合, 在自制的反应装置氢气气氛中, 于 550~750 °C 下煅烧得到二硫化钨纳米颗粒, 反应中用 H₂ 代替 H₂S 以减少对周围环境的污染。该合成路线简单且产物纯度高。用 XRD、SEM、TEM 和 HRTEM 对二硫化钨纳米结构进行了表征和分析, 并将 WS₂ 纳米颗粒作为添加剂添加到 N40 基础油中, 在 MS-T3000 摩擦磨损仪测试其摩擦学性能。结果显示: 制备的二硫化钨颗粒平均粒径在 50 nm 以内, 其形状为球形或类球形。WS₂ 纳米颗粒作为普通润滑油的纳米级固体添加剂表现出了较优异的摩擦学性能。

关键词: WO₃ 前驱体; 二硫化钨; 纳米颗粒; 摩擦

中图分类号: O614.61*3; TH11711 文献标识码: A 文章编号: 100-4861(2008)02-0275-05

Synthesis and Tribological Properties of WS₂ Nanoparticles

LI Chang-Sheng¹ YU Yun^{*,1,2} LIU Yan-Qing^{1,3} HAO Mao-De¹ YU Ying-Ming¹

(¹School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

(³College of Physics, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000)

Abstract: The WS₂ nanoparticles were synthesized by a reaction of the precursor of tungsten-oxide nanoparticles with sulfur powder under hydrogen atmosphere. The reaction was accomplished in a home-made reactor and hydrogen was used as reducing gas instead of H₂S to minimize the pollution caused by using H₂S. The synthesis route was simple and high-purity products could thus be obtained. The structure and morphology of the products were characterized by XRD, SEM, TEM and high resolution transmission electronic microscope (HRTEM). As an additive for base oil, the tribological properties of WS₂ nanoparticles were measured by MS-T3000-instrument. The results show that the nanoparticles thus prepared are in spherical-like shape with an average size of less than 50 nm. It is revealed that the WS₂ nanoparticles have excellent tribological performance as an additive to base oil.

Key words: WO₃; WS₂; nanoparticle; tribology

二硫化钨是一种新型钨精细化工产品。二硫化钨的制备方法很多, 主要有制备 WS₂ 粉末采用硫代钨酸铵法、液相法^[1,2]; 制备 WS₂ 薄膜采用 CVD(化学气相沉积)及 MOCVD(金属有机化学汽相沉积)法^[3,4]、高能物理手段与化学反应相结合的方法等^[5,6]。工业

上大批量制备 WS₂ 粉体主要采用硫代钨酸铵法^[1]和单质 W 粉与 S 粉的固相合成法^[7]。其中硫代钨酸铵法由于工艺流程复杂, 生产周期长, 因而成本较高。固相合成法具有操作简便、生产成本低和周期短等优点。但固相法的产物和性能受合成条件的影响较

收稿日期: 2007-10-22。收修改稿日期: 2007-12-26。

国家自然科学基金(No.50471051)、科技部 863 项目(No.2007AA032300)资助课题和江苏省博士创新计划(No.1221220003)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: yuyun0817@163.com

第一作者: 李长生, 男, 50 岁, 博士生导师; 研究方向: 固体润滑材料和纳米材料摩擦学。

为明显,因此研究新的制备方法十分必要。

二硫化钨的理化性能与被誉为“润滑之王”的二硫化钼类似,所以它的一个重要应用就是作为润滑油的固体添加剂。目前常用的纳米添加剂主要有金属纳米颗粒、硫化物(ZnS 、 WS_2 、 PbS 、 MoS_2)^[8-12]和氧化物(SnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2)^[13-15]等。纳米级二硫化钨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^[16,17]。它不仅用于通常润滑条件而且可以用于一定的高温、高压、高真空、高负荷、有辐射线以及有腐蚀性介质等苛刻的工作环境中。Tenne课题组^[18]采用高温烧结 WO_3 薄膜同时通入 H_2S 气体得到了 WS_2 纳米富勒烯结构,接下来许多科研工作者们^[19,20]开始致力于硫化物纳米材料的研究。

本文报道一种温和的合成 WS_2 纳米颗粒的方法, H_2 环境中,温度控制在550~750 范围内,让S粉和 WO_3 纳米颗粒进行反应。反应中用 H_2 代替 H_2S 作为还原剂对环境不造成污染,这种合成路线比较容易控制而且是一种低消耗、高纯度、高比例的制备 WS_2 纳米材料的方便且有效的方法。另外,还将把合成的 WS_2 粉末作为固体添加剂来测试其摩擦性能。

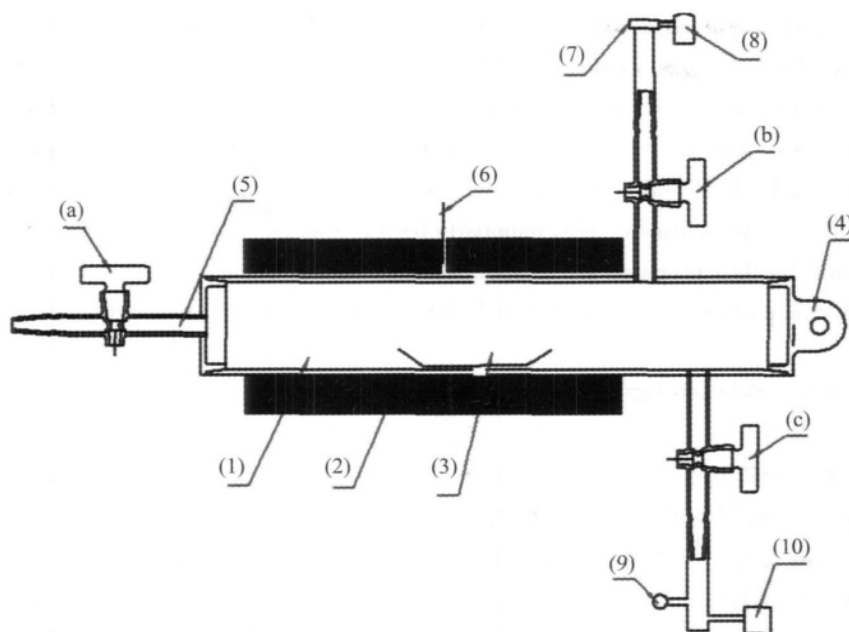
1 实验部分

1.1 WO_3 前驱体的制备

实验所用的主要药品有钨酸钠·二水晶体粉末(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);无水乙醇(浓度99.7%,上海中试化工总公司,分析纯);浓盐酸(浓度36%~38%,上海化学试剂有限公司,分析纯)。先配制 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 溶液和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,在50 mL无水乙醇溶液中依次加入100 mL Na_2WO_4 溶液和80 mL HCl 溶液,将溶液混合均匀,机械搅拌10 h直到溶液由乳白色变为黄色停止搅拌,搅拌速度保持中等。对黄色溶液进行真空抽滤,并用去离子水和无水乙醇清洗,将清洗好的固体混合物在真空干燥箱中干燥5 h,干燥温度80 ,然后将干燥的粉末放入马弗炉中焙烧2 h,温度500 。冷却至室温后取出,粉末颜色为黄色,此粉末为 WO_3 纳米颗粒前驱体。

1.2 WS_2 纳米颗粒的生成

将2 g WO_3 纳米颗粒前驱体和0.8 g S粉(升华硫)混合,其中S粉的用量已考虑其反应时的损失量,用球磨机研磨均匀,把混合粉末放入自制的管式炉(图1)中焙烧2 h,整个过程都通 H_2 , H_2 流速为 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,焙烧温度650 ,升温速度为 $7.6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

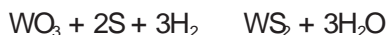


(1) Quartz tube body; (2) Tube furnace; (3) Quartz boat; (4) Quartz stopper with handle; (5) Quartz stopper with glass joint; (6) Thermocouple; (7) Flow controller; (8) Gas storage tank; (9) Vacuum gauge; (10) Vacuum pump; (a, b, c) Glass valve

图1 实验装置简图

Fig.1 Schematics of the home-made furnace

min⁻¹。冷却至室温,取出黑色样品即为 WS₂ 纳米颗粒,化学反应方程式如下:



XRD 在 D/max 2500VB3+/PC 衍射仪上进行,射线源为 Cu K₁ 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 高压 40 kV, 工作电流 20 mA, 扫描速度为 $2.4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。用 JXA-840A 型扫描电子显微镜(SEM)、T-120 型透射电子显微镜(TEM)及 JEM-2010 高分辨透射电镜(HRTEM)来对材料的微观形貌和成分进行分析。

1.3 WS₂ 纳米颗粒的摩擦性能测试

利用超声波发生器将分散剂以及 WS₂ 纳米颗粒均匀分散于 N40 机械油中,配制成含 WS₂ 添加剂质量分数为 2%、10%、15%和 20%的混浊液油样,在

MS-T3000 型摩擦磨损试验机上考察普通 N40 润滑油和含有 WS₂ 添加剂油样的摩擦学性能,测定不同载荷和不同转速下的摩擦系数变化情况。试验用型号为 440-C(9Cr18)不锈钢球,直径为 3 mm,硬度为 HRC62,摩擦半径为 4~8 mm。摩擦形式是球盘摩擦,转速是 200~2000 r·min⁻¹,载荷是 50~400 g。

2 结果与讨论

2.1 WO₃ 纳米颗粒的分析

图 2 是在 500 °C 时退火得到的 WO₃ 纳米颗粒 XRD 图。由图可知,主要的峰((002)、(020)、(200)峰)与标准卡片(PDF#43-1035)上的数据一一对应,还存在一些杂峰,是由于 Na₂WO₄ 反应不完全所致。

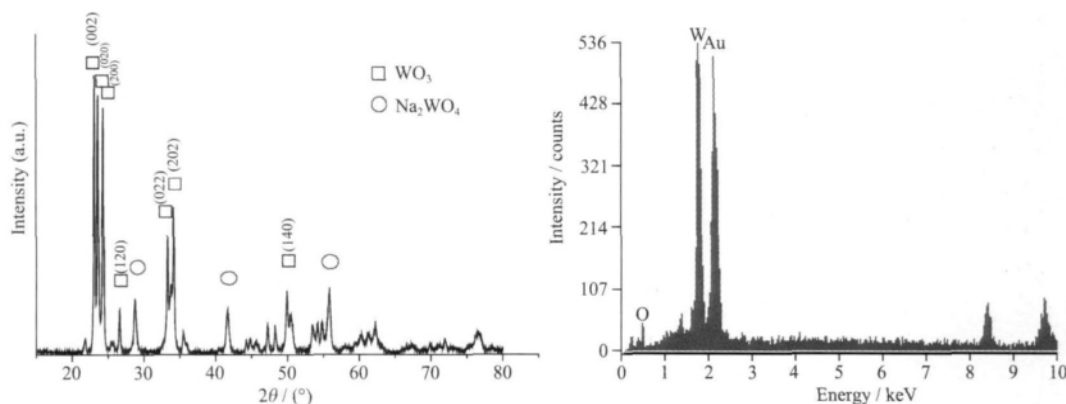


图 2 WO₃ 纳米颗粒的 XRD 图和 EDS 分析结果

Fig.2 XRD pattern and EDS spectrum of WO₃ nanoparticles annealed at 500

由 SEM 图像可以看出(图 3), WO₃ 纳米颗粒存在团聚现象,呈球状,平均直径大约是 100 nm。EDAX 结果表明该反应产物主要成分是 W 和 O。

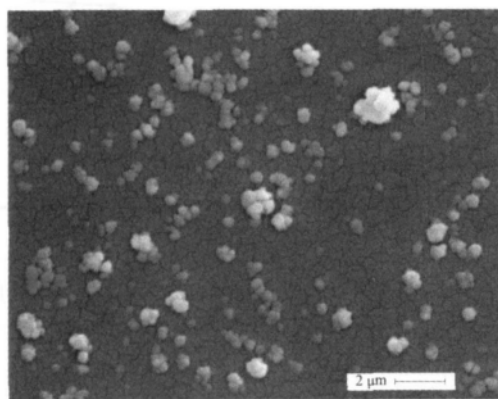


图 3 500 °C 制备得到的 WO₃ 纳米颗粒的 SEM 图像

Fig.3 SEM image of WO₃ nanoparticles prepared at 500

2.2 WS₂ 纳米颗粒的分析

图 4 为在 650 °C 保温 2 h 的条件下得到的 WS₂ 颗粒 XRD 图。从图中可以看出反应主要生成了

(002)相的 WS₂, 与标准卡片库(PDF#08-0237)相对应,此外,产物中还含有一定量的 WO_x(x=2.7~3)。这可能是由于反应不完全所致。

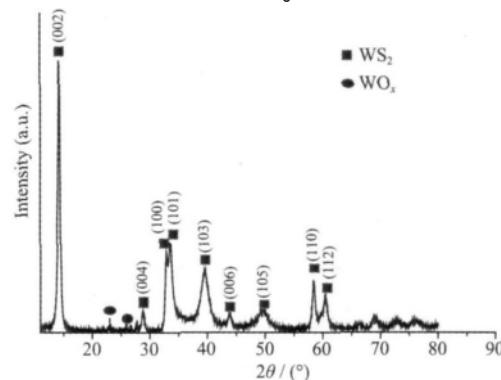


图 4 WS₂ 纳米颗粒的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of WS₂ nanoparticles prepared at 650

图 5 是 WS₂ 纳米颗粒的 SEM 图像。图中可以看出,产物呈球形或类球形,且颗粒大小大致均匀。图 6 的 TEM 图像显示产物由很多的直径小于 50 nm 左右的颗粒组成。由图 7 的 HRTEM 图像看出,

纳米颗粒为多晶体。

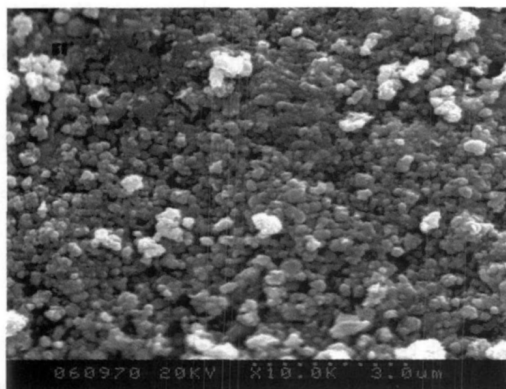


图5 WS₂ 纳米颗粒的 SEM 图像
Fig.5 SEM image of WS₂ nanoparticles

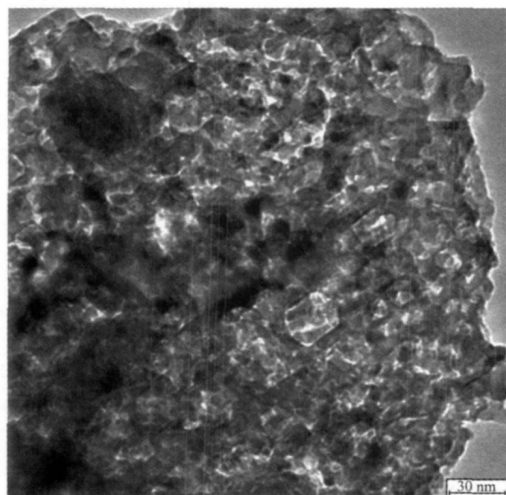


图6 WS₂ 纳米颗粒的 TEM 形貌图像
Fig.6 TEM micrograph of WS₂ nanoparticles

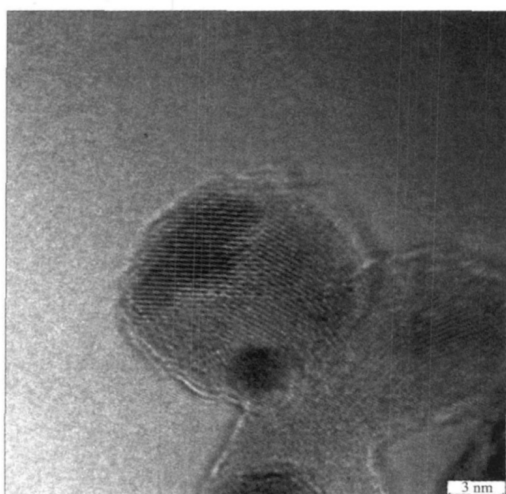


图7 WS₂ 纳米颗粒的 HRTEM 图
Fig.7 HRTEM micrograph of WS₂ nanoparticles

2.3 WS₂ 纳米颗粒的摩擦学性能研究

摩擦实验结果如图 8 和 9 所示。由图 8 可以看

出,在相同转速(400 r·min⁻¹)下,纯油在低载荷时摩擦系数最低,随着载荷的增加摩擦系数逐渐增大;添加 2wt% 的 WS₂ 油样随着载荷的增加,摩擦系数逐渐增大,但变化趋势不明显,到达一定的载荷时,摩擦系数基本不变;添加 10wt% WS₂ 油样总体上看,随着载荷增加,摩擦系数呈增大趋势,但当载荷到达一定值时,摩擦系数有下降趋势。15wt% 和 20wt% 的 WS₂ 油随着载荷的增加并没有显示出下降趋势,可见在高载荷下,含 10wt% WS₂ 油样润滑效果较好。

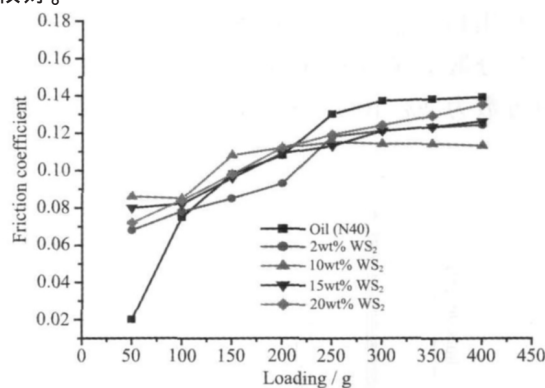


图8 纯油(N40)与含 2wt%、10wt%、15wt%、20wt% 的 WS₂ 的混合油在相同转速不同载荷下的摩擦系数比较
Fig.8 Comparison of friction coefficient of pure oil (model of N40) with WS₂ (2wt%), WS₂ (10wt%), WS₂ (15wt%) and WS₂ (20wt%) under the same velocity (400 r·min⁻¹) but different loadings

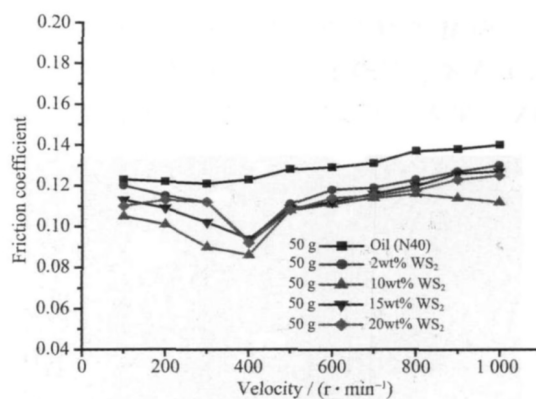


图9 纯油(N40)与含 2wt%、10wt%、15wt%、20wt% 的 WS₂ 的混合油在相同载荷不同转速下的摩擦系数比较
Fig.9 Comparison of friction coefficient of pure oil (model of N40) with WS₂ (2wt%), WS₂ (10wt%), WS₂ (15wt%) and WS₂ (20wt%) under the same load (50 g) but different velocities

如图 9 所示,在相同载荷(50 g)下,随着转速增加,纯油摩擦系数逐渐增大;转速在 400 r·min⁻¹ 之

前,含 2wt%、10wt%、15wt%和 20wt% WS₂ 油样摩擦系数随转速的增加逐渐减小,且在 400 r·min⁻¹ 时摩擦系数最低,转速继续增加时 4 种含添加剂油样摩擦系数也继续增大,但在 800 r·min⁻¹ 之后,含 10wt%的添加剂的油样摩擦系数有下降趋势,总体而言,含 10wt%添加剂油样摩擦性能明显优于其余 3 种油样。

综合图 8 和图 9 所述,可以看出,纯油比较适合在低载荷、低转速下用作润滑剂,高载荷高转速下,含添加剂 10wt%的 WS₂ 的润滑油具有更好的润滑性能。

2.4 WS₂ 纳米颗粒的摩擦机理探讨

WS₂ 纳米颗粒作为润滑油添加剂通常具有良好的抗磨性能,优异的极压性能和一定的减摩性能,据文献^[21]解释,WS₂ 纳米颗粒的润滑机理可以被看作是一个机械作用与化学作用复合作用的过程,这主要是由于在摩擦过程中形成了纳米颗粒沉积膜以及由润滑剂活性元素同金属摩擦副表面相互作用生成的摩擦化学反应膜,二者组成复合边界润滑膜,从而有效地提高润滑剂的摩擦学性能。

3 结 论

总的来说,在 H₂ 的环境中温度控制在 550~750 范围内,采用 S 粉和 WO₃ 纳米粉末进行反应可以成功合成出 WS₂ 纳米颗粒。这种合成路线比较容易控制,成本低,而且得到的 WS₂ 纳米颗粒具有较高的纯度,解决了以往一些制备方法的污染大、成本高的弊端问题。对其作为润滑油添加剂的摩擦性能的初步研究表明其可以改善润滑油的摩擦性能。

参考文献:

- [1] WAN Lin-Sheng(万林生), ZHANG Yao-Jing(张耀静), XIAO Xue-You(肖学有), et al. China Molybdenum Industry (Zhongguo Muye), 2003,27(5):24-26
- [2] ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), SONG Xu-Chun(宋旭春), LIU Bo(刘波), et al. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao), 2004, 19(3):653-656
- [3] HUANG Xiang-Ping(黄祥平), DUAN Jin-Xia(段金霞). J. China Three Gorges Univ.(Sanxia Daxue Xuebao), 2003,25 (3):282-284
- [4] Chung J W, Dai Z R, Ohuchi F S. Crystal Growth, 1998, (186):137-150
- [5] Ellmer R, Stock C, Diesner K, et al. Crystal Growth, 1997, (182):389-393
- [6] Chhowalla M, Amaratung A J. Nature, 2000,407:164-167
- [7] WANG Rong-Yan(王蓉颜), YAO Zhen-Gang(姚珍刚), HUANG Kun-Lin(黄坤林). Ceneded Carbide.(Yingzhi Hejin), 2000,17(4):204-207
- [8] Huang H D, Tu J P, Zou T Z, et al. Tribol. Lett., 2005,20: 247-250
- [9] Rapoport L, Leshchinsky V, Lapsker I, et al. Wear, 2003, 255(7-12):785-793
- [10] Rapoport L, Leshchinsky V, Lvovsky M, et al. Wear, 2003, 255(7-12):794-800
- [11] ZOU Tong-Zhen(邹同征), TU Jiang-Ping(涂江平), XIA Zheng-Zhi(夏正志), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2005,21(8):1170-1174
- [12] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:5169-5179
- [13] Trojanova Z, Riehemann W, Ferkel H, et al. J. Alloy. Compd., 2000,310(1-2):396-399
- [14] Acker K V, Vercaemmen K. Wear, 2004,256:353-361
- [15] Chang L, Zhang Z, Breidt C, et al. Wear, 2005,258(1-4): 141-148
- [16] DONG Ya-Jie(董亚杰), LI Ya-Dong(李亚栋). Chin. Sci. Bull.(Kexue Tongbao), 2002,47(9):641-649
- [17] HUANG Hai-Dong(黄海栋), TU Jiang-Ping(涂江平), GAN Lu-Ping(干路平), et al. Tribology(Moca Xuebao), 2005,25 (4):312-316
- [18] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:5169-5179
- [19] LIU Yan-Qing(刘艳清), LI Chang-Sheng(李长生), LI Jun-Mao(李俊茂), et al. Lubrication Engineering(Mifeng Yu Runhua), 2006,7:132-135
- [20] LI Chang-Sheng(李长生), LI Jun-Mao(李俊茂), LIU Yan-Qing(刘艳清). Lubrication Engineering(Mifeng Yu Runhua), 2007,32(7):174-179
- [21] SHI Chen(石琛), MAO Da-Heng(毛大恒), FENG Hao(俸颢). China Tungsten Industry(Zhongguo Wuye), 2006,21(3): 40-44