

文章编号: 1005-0523(2021)03-0119-05

## 二硫化钼纳米片的制备及其摩擦学性能研究

张仁辉, 杨雪, 熊丽萍, 何忠义

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330013)

**摘要:**采用液相冰浴超声剥离法成功制备得到 MoS<sub>2</sub> 纳米片。采用 SEM、TEM、AFM 测试手段对 MoS<sub>2</sub> 纳米片的形貌、微观结构和厚度进行表征; SEM、TEM 表征结果显示 MoS<sub>2</sub> 粉体被成功剥离为纳米片; AFM 表征结果显示剥离的 MoS<sub>2</sub> 为单层纳米片。摩擦测试结果显示, MoS<sub>2</sub> 纳米片在高载高转速下能有效的降低摩擦系数, 摩擦系数约为 0.09。采用 SEM 对磨损表面形貌及元素成分进行分析, MoS<sub>2</sub> 纳米片能有效的降低摩擦体系的磨损。研究可为制备具有优异摩擦磨损性能的 MoS<sub>2</sub> 纳米片提供参考。

**关键词:** MoS<sub>2</sub> 纳米片; 摩擦磨损; 冰浴; 剥离

**中图分类号:** TG115.58      **文献标志码:** A

**本文引用格式:** 张仁辉, 杨雪, 熊丽萍, 等. 二硫化钼纳米片的制备及其摩擦学性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(3): 119-123.

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.20210706.014

## Investigation of Preparation and Tribological Performance of MoS<sub>2</sub> Nanosheets

Zhang Renhui, Yang Xue, Xiong Liping, He Zhongyi

(School of Materials Science & Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** In this paper, MoS<sub>2</sub> nanosheets were successfully prepared using liquid phase ice-bath ultra-sonication method. The morphologies, microstructures and thickness of MoS<sub>2</sub> nanosheets were characterized by using SEM, TEM and AFM. The SEM and TEM analysis exhibited that MoS<sub>2</sub> powders were successfully exfoliated into MoS<sub>2</sub> nanosheets. AFM analysis showed that the thickness of MoS<sub>2</sub> nanosheets was the monolayer nanosheets. The tribological results showed that MoS<sub>2</sub> nanosheets were conducive to reducing the friction coefficient under high load and rotational speed, and the friction coefficient was about 0.09. The morphology and composition of the worn surface was examined and analyzed using SEM, and MoS<sub>2</sub> nanosheets could effectively reduce the wear for tribosystem. The investigation could provide the guidance for preparing the MoS<sub>2</sub> nanosheets with superior tribological performance.

**Key words:** MoS<sub>2</sub> nanosheets; friction and wear; ice-bath; exfoliation

**Citation format:** ZHANG R H, YANG X, XIONG L P, et al. Investigation of preparation and tribological performance of MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(3): 119-123.

MoS<sub>2</sub> 作为过渡金属硫化物的典型代表, 呈六方晶系层状结构, 层内原子间结合力强, 层与层的原子之间结合力弱。易沿层间解理, 分离出薄层, 从而

具有降低和稳定摩擦因数的作用<sup>[1-3]</sup>。MoS<sub>2</sub> 表现出更多优异的摩擦学性能<sup>[4-5]</sup>。

液相剥离法因操作简单而在制备少层二维材

收稿日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51605336); 江西省自然科学基金项目(20202BAB204020)

作者简介: 张仁辉(1985—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为表面工程及摩擦学。E-mail: 3067@ecjtu.edu.cn。

料方面有广泛的应用<sup>[6-8]</sup>。2011年,Coleman等<sup>[9]</sup>提出了用液相超声剥离法把MoS<sub>2</sub>粉末分散于合适的有机溶剂中,在超声的辅助下制备了荧光MoS<sub>2</sub>量子点。MoS<sub>2</sub>纳米片有物理尺寸小,比表面积大的特点,从而在耐磨性、防腐蚀方面具有优势。近年来,有关MoS<sub>2</sub>纳米片作为润滑油添加剂的研究已见报道,使得润滑油的摩擦性能得以提高,而关于MoS<sub>2</sub>纳米片的摩擦性能却鲜有报道<sup>[10]</sup>。基于以上分析,文中采用液相冰浴超声剥离法,在不使用任何表面活性剂的情况下,仅以异丙醇为分散剂,利用超声空化效应所产生的机械剪切力剥离MoS<sub>2</sub>粉末,通过SEM、TEM、UV-Vis、AFM等对MoS<sub>2</sub>纳米片的微观结构进行表征,并对MoS<sub>2</sub>纳米片在低载荷、低转速下的摩擦学性能进行测试,最后分析了MoS<sub>2</sub>纳米片的摩擦机理。

### 1 试验

#### 1.1 试验材料及制备

MoS<sub>2</sub>纳米片的制备:将MoS<sub>2</sub>粉末按照4 g/L的比例分散于异丙醇中,采用冰浴超声的方法控制超声温度在10℃左右,超声7.5 h后静置48 h得到稳定的蓝绿色MoS<sub>2</sub>悬浮溶液。为了去除未剥

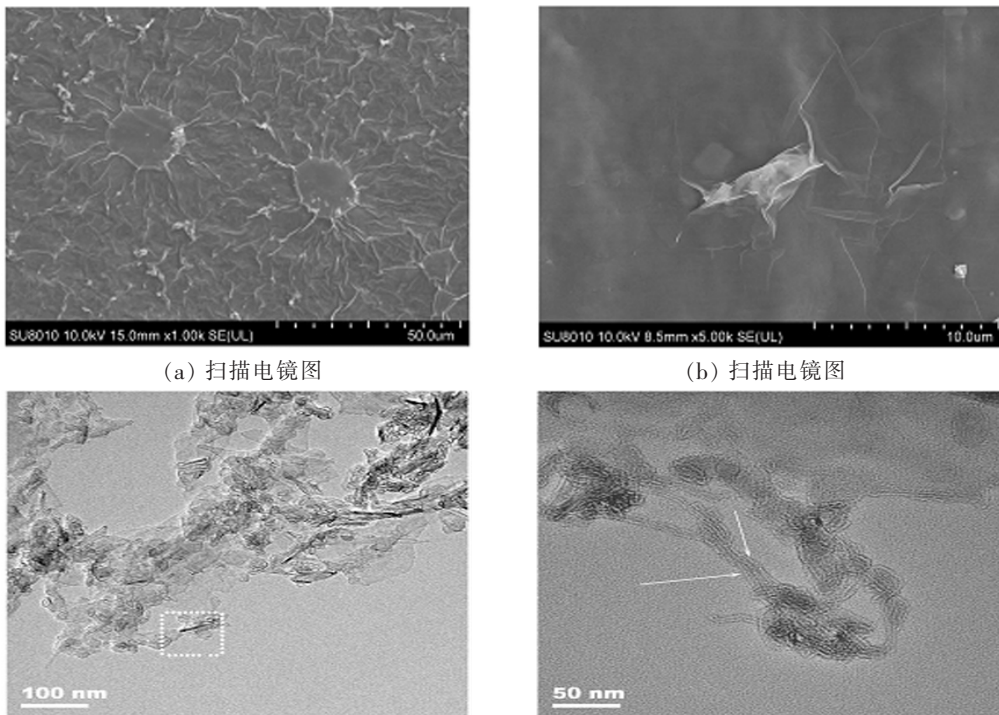
离的MoS<sub>2</sub>大颗粒,将其在8 000 r/m转速下高速离心30 min,上层清液在80℃烘干后即得到蓝色MoS<sub>2</sub>纳米片。

#### 1.2 试验方法

采用扫描电子显微镜(SU8010)、TEM(TF20)表征MoS<sub>2</sub>微观结构;采用原子力显微镜(AFM)观察了MoS<sub>2</sub>纳米片的厚度分布;蓝色MoS<sub>2</sub>纳米片超声分散于去离子水用于摩擦学性能测试,摩擦磨损测试由立式万能摩擦磨损试验机测定:试验载荷98 N,转速为1 450 r/m,直径为10 mm的YG8硬质合金球为摩擦副,试验时间为1 800 s,赫兹接触应力为6.6 GPa。为了对比,摩擦体系在去离子水中的摩擦磨损性能也进行了探究,摩擦测试参数与前者一致。所有摩擦测试重复测定3次以确保摩擦测试的准确性和可重复性。采用光学显微镜(AOSVI:M230-3M50)观察磨斑形貌及磨斑直径。YG8硬质合金球化学成分为:92.0 wt% WC和8.0 wt% Co。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 二硫化钼纳米片表征

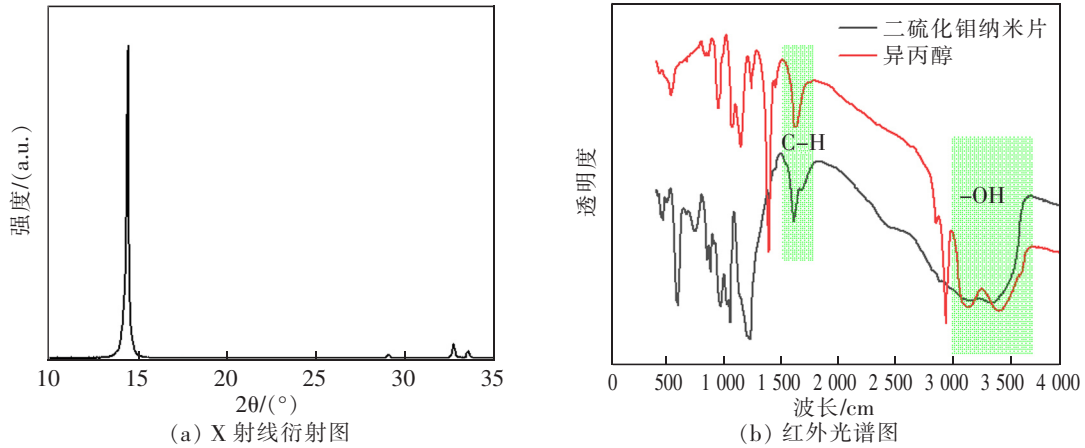


(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图1 二硫化钼纳米片形貌  
Fig.1 Image of MoS<sub>2</sub> nanosheets

图 1 为超声制备的 MoS<sub>2</sub> 纳米片形貌。图 1(a) 和 1(b) 显示明显的层状结构,表明超声过程成功剥离 MoS<sub>2</sub> 粉体为纳米片,由于 SEM 的制样过程,采用超声后的二硫化钼水溶液直接滴加于铝箔表面,待水蒸发后才进行 SEM 测试。因此,图 1(a) 中片层小褶皱应归因为水蒸发后铝箔与二硫化钼纳米片之

间的张力释放所致,小颗粒为不完全剥离的二硫化钼;图 1(c) 显示超声制备的 MoS<sub>2</sub> 同样具有层状结构,图 1(c) 中白色虚线框所标记区域的 TEM 放大图(图 1(d)) 显示,MoS<sub>2</sub> 纳米片表面和边缘存在大量的链状物质,这说明超声剥离过程中大量的异丙醇分子接枝到 MoS<sub>2</sub> 纳米片表面和边缘部位。



(a) X 射线衍射图

(b) 红外光谱图

图 2 二硫化钼纳米片和异丙醇

Fig.2 MoS<sub>2</sub> nanosheet and isopropanol

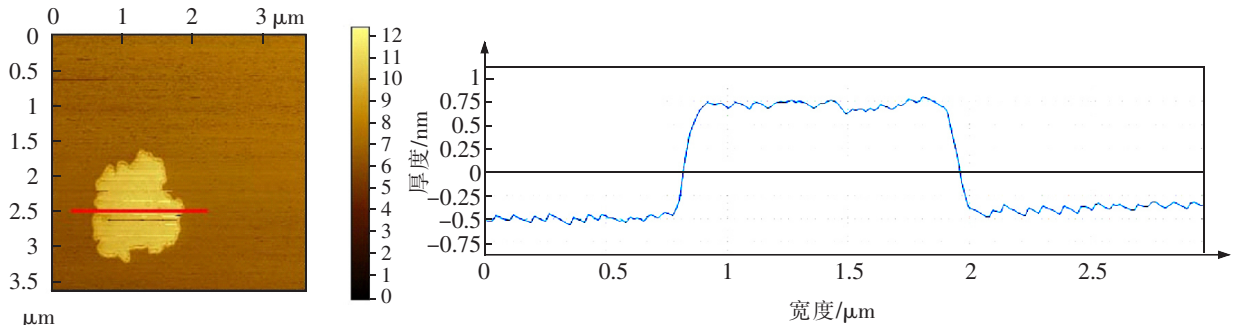


图 3 二硫化钼纳米片原子力显微镜照片

Fig.3 AFM image of MoS<sub>2</sub> nanosheets

图 2 为剥离的 MoS<sub>2</sub> 纳米片的 X 射线衍射图和红外光谱图,在图 2(a) 中  $2\theta=14.43^\circ$  显示尖锐的衍射峰,对应于 MoS<sub>2</sub>(0 0 2)面(JCPDS No. 77-1716),且没有观察到其余的衍射峰,说明液相超声剥离产物为六角 MoS<sub>2</sub> 纳米片,根据谢乐公式: $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ ,其中(半高宽) $\beta=0.11$ , $\lambda=0.154\text{ nm}$ ,可求得厚度  $D=1.25\text{ nm}$ 。图 2(b) 为剥离 MoS<sub>2</sub> 纳米片和异丙醇的红外光谱图,显示液相剥离的 MoS<sub>2</sub> 纳米片含有羟基和碳氢键,这与图 1 得出的结果一致。

图 3 为剥离 MoS<sub>2</sub> 纳米片的原子力显微镜图,表明在超声作用下 MoS<sub>2</sub> 粉体被很好的剥离为 MoS<sub>2</sub> 纳米片。原子力显微镜轮廓显示 MoS<sub>2</sub> 纳米片的厚度为 1.25 nm。据报道,单层 MoS<sub>2</sub> 的厚度为 1.2 nm<sup>[11-12]</sup>,剥离的 MoS<sub>2</sub> 纳米片厚度略大于单层 MoS<sub>2</sub>, 结合

图 1 和图 2 可知二硫化钼表面存在羟基功能团。

### 2.2 二硫化钼纳米片摩擦学性能

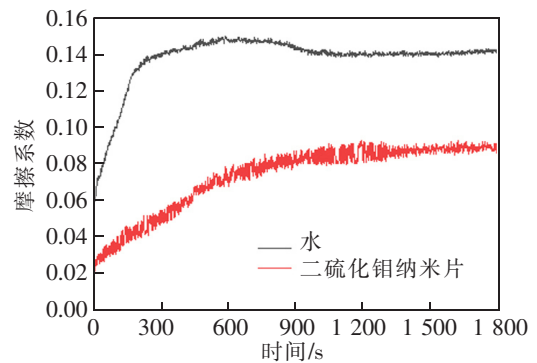


图 4 体系在二硫化钼纳米片和水润滑下的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of the tribosystem sliding in MoS<sub>2</sub> nanosheets and water

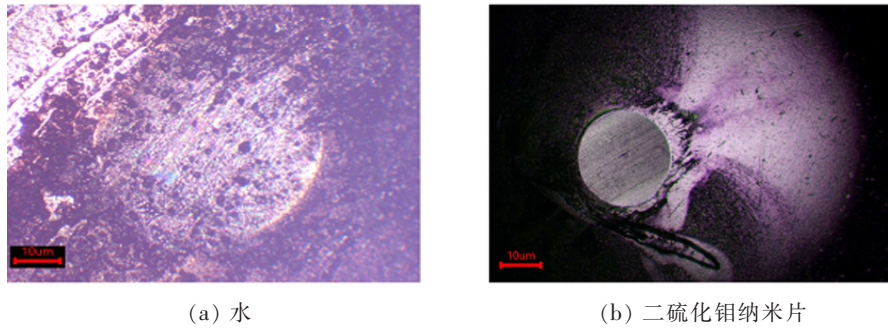


图5 (a)水和(b)二硫化钼纳米片润滑下的YG8硬质合金球的磨斑直径光学图

Fig.5 The optical images of the wear diameter of YG8 hard alloy ball under lubrication of water and MoS<sub>2</sub> nanosheets

图4和图5为摩擦体系在水和MoS<sub>2</sub>纳米片润滑下的摩擦系数和磨斑直径。图4显示,水润滑下的摩擦系数明显大于MoS<sub>2</sub>纳米片润滑下的摩擦系数,且MoS<sub>2</sub>纳米片润滑下体系摩擦过程中并无明显的磨合期,摩擦系数随着滑动时间逐渐上升,在

滑动1200 s后,体系达到稳定的摩擦系数。在整个滑动过程中,摩擦系数无较大的波动。摩擦测试完成后,水润滑和MoS<sub>2</sub>纳米片润滑下YG8硬质合金球的磨斑直径分别为622 μm和25 μm。说明MoS<sub>2</sub>纳米片具有优异的减摩耐磨特性。

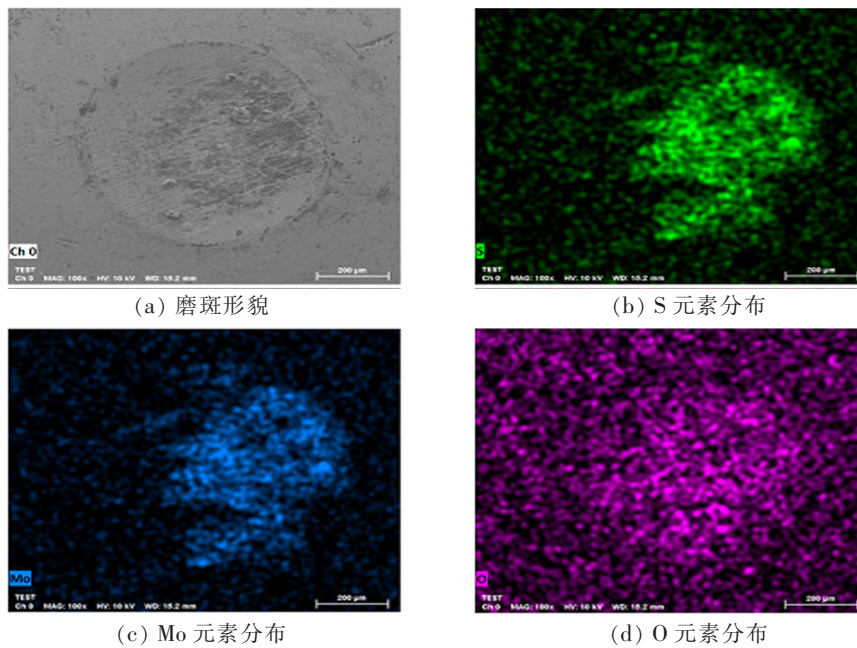


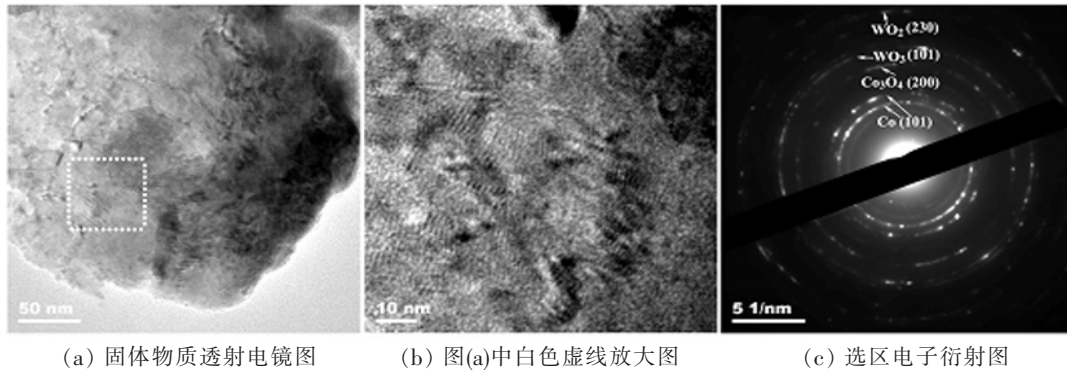
图6 磨斑物质的EDS分析

Fig.6 Morphology of wear scar

磨斑上的转移物质是MoS<sub>2</sub>纳米片减磨耐磨的关键,磨斑形貌和相应的EDS如图6所示,磨斑表面的转移物质主要由S、Mo、O组成。说明在摩擦过程中,MoS<sub>2</sub>纳米片在摩擦过程中起到了良好的降磨作用<sup>[11,13-14]</sup>。O很好的饱和了具有缺陷MoS<sub>2</sub>纳米片的Mo或S悬空键,饱和后的MoS<sub>2</sub>摩擦界面起到了良好的降磨和稳定摩擦系数的作用<sup>[15]</sup>。

图7(a)为磨液中固体物质的透射电镜图,

图7(a)中白色虚线框的放大图(图7(b))显示存在大量的纳米晶,纳米晶的形成主要归因于摩擦化学作用,由选区电子衍射(图7(c))可知,纳米晶晶面间距为0.711,0.581,0.461,0.324 nm和0.247 nm,分别对应C<sub>0</sub>,C<sub>03</sub>O<sub>4</sub>,WO<sub>3</sub>和WO<sub>2</sub>(PDF#65-3103,05-0388,48-1827)。与去离子水下的摩擦磨损性能相比,二硫化钼纳米片和纳米颗粒的协同作用对提升摩擦体系的耐磨性能起到了至关重要的作用。



(a) 固体物质透射电镜图

(b) 图(a)中白色虚线放大图

(c) 选区电子衍射图

图7 摩擦体系在 MoS<sub>2</sub> 纳米片润滑测试后,摩擦液中固体物质的透射电镜图Fig.7 TEM images of the solids in lubrication liquid under lubricating in MoS<sub>2</sub> nanosheets

### 3 结论

1) 采用液相冰浴超声法将 MoS<sub>2</sub> 粉末成功剥离为六角 MoS<sub>2</sub> 纳米片,原子力显微测试显示纳米片厚度为 1.25 nm,对应于单层二硫化钼。

2) MoS<sub>2</sub> 纳米片和摩擦诱导的钨氧化物具有良好的降磨和稳定摩擦系数的作用,YG8 硬质合金球磨斑直径仅为 25 μm,稳定摩擦系数约为 0.09,这归因于 O 饱和了缺陷 MoS<sub>2</sub> 纳米片的 Mo 或 S 悬空键,饱和后的纳米片和钨氧化物在滑动过程中起到了良好的降磨作用。

#### 参考文献:

- [1] MUTYALA K C, SINGH H, FOUTS J A, et al. Influence of MoS<sub>2</sub> on the rolling contact performance of bearing steels in boundary lubrication: a different approach[J]. Tribology Letters, 2016, 61: 20.
- [2] BROMLEY R A, MURRAY R B, YOFFE A D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1972, 5(7): 759.
- [3] KOTEKAR-PATIL D, DENG J, WONG S L, et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(3): 147.
- [4] 林冠宇,王淑荣,王立朋. MoS<sub>2</sub> 基复合薄膜润滑球轴承在真空环境下的摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(4): 377-380.
- [5] 朱旻昊,周惠娣,陈建敏,等. 二硫化钼粘结固体润滑涂层的径向和切向微动损伤的比较研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(11): 149-148.
- [6] PRABUKUMAR C, SADIQ M M J, BHAT D K, et al. Effect of solvent on the morphology of MoS<sub>2</sub> nanosheets prepared by ultrasonication-assisted exfoliation[C]//AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 2018.
- [7] MANNA K, HSIEH C Y, LO S C, et al. Graphene and graphene-analogue nanosheets produced by efficient water-assisted liquid exfoliation of layered materials[J]. Carbon, 2016, 105: 551-555.
- [8] HUO C X, YAN Z, SONG X, et al. 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications[J]. Science Bulletin, 2015, 60(23): 1994-2008.
- [9] COLEMAN J N, MUSTAFA L, ARLENE O N, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [10] GIBAJA C, RODRIGUEZ S, MIGUEL D, et al. Few-layer antimonene by liquid phase exfoliation[J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2016, 55(46): 14343-14347.
- [11] ZHANG R H, YANG X, PU J B, et al. Extraordinary macroscale lubricity of sonication-assisted fabrication of MoS<sub>2</sub> nano-ball and investigation of in situ formation mechanism of graphene induced by tribochemical reactions [J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145456.
- [12] WANG Y, CAO X A, LANG H, et al. Enhanced tribological properties of composite films based on ionic liquids with MoS<sub>2</sub> nanosheets as additives[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42: 4887-4892.
- [13] RAPORORT L, MOSHKOVICH A, PERFILYEV V, et al. High lubricity of re-doped fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Tribology Letters, 2012, 45(2): 257-264.
- [14] 赵云平,张凯峰,李永春,等. 二硫化钼固体润滑球轴承的真空摆动特性[J]. 润滑与密封, 2017, 42(7): 135-140.
- [15] 刘坚,熊丽萍,卢慧,等. 一种噻二唑衍生物在加氢油中的摩擦学性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2016, 33(2): 134-138.