

DOI: 10.16078/j.tribology.2018154

石墨烯/二硫化钼复合纳米添加剂的制备及摩擦学性能研究

巴召文^{1,2}, 黄国威^{1,3}, 乔旦^{1*}, 冯大鹏^{1*}

(1. 中科院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用水热法制备了两种不同形貌结构的石墨烯/二硫化钼纳米复合物(RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2)。通过电子显微镜、拉曼光谱、X射线衍射仪和热重分析仪对所制备材料的形貌、成分和晶格结构进行表征; 利用SRV-IV微动摩擦磨损试验机考察了RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2作为PAO-4添加剂的摩擦学性能。结果显示具有花状结构的RGO/MoS₂-2与RGO/MoS₂-1相比具有更大的层间距, 且因其较大的层间距使得RGO/MoS₂-2表现出较好的摩擦学性能。Raman和XPS对润滑机理的表征结果证实了RGO/MoS₂复合纳米添加剂优异的摩擦学性能归因于吸附和摩擦化学反应的协同作用。

关键词: 石墨烯/二硫化钼; 纳米添加剂; 层间距; 吸附; 摩擦化学反应

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2019)02-0140-10

Preparation and Tribological Performance of RGO/MoS₂ as Composite Nano-Additives

BA Zhaowen^{1,2}, HUANG Guowei^{1,3}, QIAO Dan^{1*}, FENG Dapeng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China)

Abstract: The nanocomposites of graphene/MoS₂ (RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2) of different morphological structures were prepared by hydrothermal method. Their morphology, chemical composition and crystal structure were examined by electron microscope, Raman, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Furthermore, the tribological properties of RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2 in PAO-4 were tested by using an SRV-IV tribometer. Results show that the interlayer spacing of RGO/MoS₂-2 was larger than that of RGO/MoS₂-1 because of the flower-like structure, and RGO/MoS₂-2 exhibited better tribological property. The characterization of the lubrication mechanism was confirmed by Raman and X-ray photoelectron spectrometer, showing that the excellent tribological properties of RGO/MoS₂ composite nano-additives were attributed to the synergistic effect of adsorption and tribochemical reactions.

Key words: RGO/MoS₂; nano-additive; interlayer spacing; adsorption; tribochemical reaction

Received 16 October 2018, revised 22 November 2018, accepted 29 November 2018, available online 28 March 2019.

*Corresponding author. E-mail: ddqiao@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968170; E-mail: dpfeng@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968075.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51705506) and the Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication (LSL-1708).

国家自然科学基金项目(51705506)和固体润滑国家重点实验室开放课题(LSL-1708)资助。 http://www.cnki.net

纳米粒子由于具有大的比表面积、易烧结性、低熔点和硬度等特性使其得到了广泛的研究与应用。作为典型的纳米粒子,层状结构的二维材料因在光学、电学和催化等领域表现出的巨大应用潜能已成为纳米材料领域研究的热点。二维纳米材料主要包括超薄碳化物或氮化物、单原子层单质、有机二维材料和过渡金属二硫族化合物等^[1-5]。其中,过渡族金属二硫化物(MoS₂、WS₂等)和石墨烯作为典型的二维材料具有较低的剪切应力和较高的杨氏模量,表现出优异的润滑性能而引起研究人员的极大兴趣^[6-11]。

MoS₂因弱的层间相互作用力,在摩擦过程中易发生层间滑移而表现出优异的润滑性能^[12-13]。Chen等^[14]制备了超薄MoS₂并将其成功分散到基础油中,结果表明超薄二硫化钼能够明显提高基础油的极压性能,在2000 N甚至更高的载荷下,仍旧保持较低的摩擦系数和磨损率。Rosentsveig等^[15]将富勒烯状二硫化钼添加至基础油(PAO)中研究其摩擦学性能,结果显示富勒烯状二硫化钼与2H-MoS₂和IF-WS₂相比表现出了较低的摩擦系数和磨损量。但是在研究过程中发现MoS₂纳米粒子作为添加剂使用时存在一定的问题,首先在基础油中易发生团聚,降低二硫化钼在润滑剂中的分散稳定性,导致减摩抗磨水平降低^[16-17];其次,二硫化钼由于表面较多的悬键使其在摩擦过程中特别是在高湿的环境中易于氧化,限制了二硫化钼在实际工况中的性能体现^[18]。

另外,石墨烯因具有较薄的纳米层状结构、高的机械性能、弹性模量和热导率非常适合作为高性能润滑添加剂使用。Fan等^[19]研究了多层石墨烯作为膨润土润滑脂添加剂的摩擦学性能,结果发现相比石墨和离子液体,作为润滑添加剂时不仅能提高减摩抗磨性能,而且大幅提高了其承载能力和膨润土润滑脂的热稳定性。Lin等^[20]研究了硬脂酸和油酸改性石墨烯,结果显示改性石墨烯在基础油中的分散性得到提高,同时表现出较好的极压性能。但是,石墨烯在应用研究过程中仍然存在一定的不足,如在油中的分散性差,易于团聚等。

基于上述问题,研究者提出了新的解决途径,即将不同材料进行复合,以改善其物理化学性能。Zheng等^[21]成功制备出MoS₂-Fe₃O₄纳米复合材料并研究其作为润滑油添加剂的摩擦学性能,结果表明这种复合纳米添加剂能有效提高基础油的减摩抗磨能力,同时减小能耗,延长机械零件的使用寿命。Song等^[22]制备了Fe₂O₃/GO复合物,并添加至基础油中研究其摩擦学

性能。结果显示与Fe₂O₃和GO相比,Fe₂O₃/GO复合物表现出更优越的分散稳定性和减摩抗磨性能。另有文献报道,两种二维纳米材料的复合会导致两种二维材料产生晶格失配,层间剪切强度降低,从而提高二维纳米材料作为添加剂使用时的润滑性能^[23-24]。

因此,本文将结合石墨烯和二硫化钼在润滑方面的各自优势,采用水热法制备石墨烯/二硫化钼(RGO/MoS₂)复合纳米粒子,同时对它们的化学组成、晶体结构及表面形貌进行表征分析。然后,利用SRV-IV微动摩擦磨损试验机考察其作为聚 α -烯烃(PAO-4)添加剂的摩擦学性能,同时考察其润滑机制,以期获得一种性能更加优越的复合纳米添加剂。

1 试验部分

1.1 试验材料

所用试剂硫脲、水合肼、硫化钠和钼酸铵购买于国药公司,均为分析纯;天然鳞片状石墨和二硫化钼购买于Sigma-Aldrich公司;试验用水为去离子水;聚 α -烯烃PAO-4购买于美孚公司。

1.2 复合纳米材料的制备

RGO的制备:氧化石墨烯(GO)通过Hummers法制备^[25-26]。2 mL水合肼加入20 mL GO分散液中(20 mg/mL),在80 °C下加热反应8 h,然后用水和乙醇分别洗涤三次,抽滤,真空干燥10h,得到黑色还原 α 氧化石墨烯(RGO)粉末。

RGO/MoS₂-1的制备:采用水热法将1 g钼酸铵和1 g硫化钠加入20 ml GO分散液(20 mg/ml)中,超声处理0.5 h;再向混合液中加入2 ml水合肼,在180 °C下水热反应24 h,用水和乙醇分别洗涤3次,抽滤,真空干燥10 h得到黑色的复合纳米材料RGO/MoS₂-1粉末。

RGO/MoS₂-2的制备:采用与RGO/MoS₂-1相似的制备方法,选用具有还原性的硫脲(2 g)作为硫源制备获得了黑色的复合纳米材料RGO/MoS₂-2粉末。

1.3 分散性试验

为了研究复合纳米材料在基础油PAO-4中的分散稳定性,将相同质量的RGO/MoS₂-1、RGO/MoS₂-2、RGO和MoS₂粉体分别分散到PAO-4中并超声处理0.5 h,制得质量分数均为2%的分散液,静置7 d,对混合油样的分散稳定性进行考察分析。结果如图1所示,经过7 d的静置试验后,RGO和MoS₂的混合油样均发生了明显的沉降现象,而含有RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的油样并未发生沉降。试验结果表明,复合的纳米颗粒添加剂比单一纳米粒子在基础油中具有更加优异

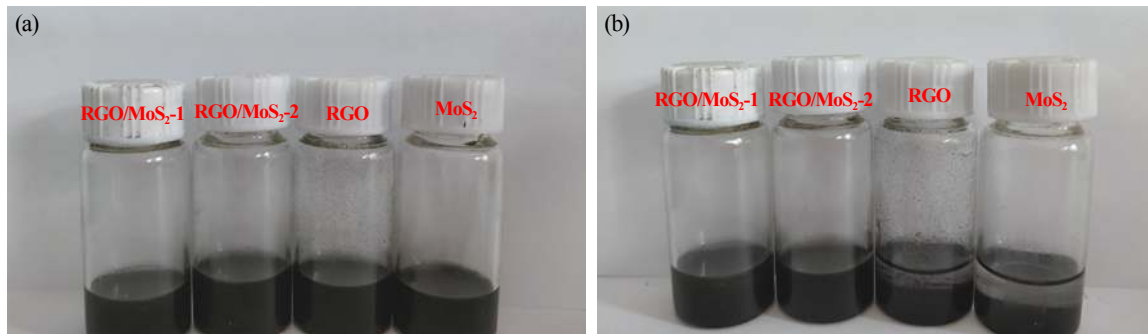


Fig. 1 Photographs of PAO-4 with RGO/MoS₂-1, RGO/MoS₂-2, RGO and MoS₂ before (a) and after (b) standing for 7 d

图1 添加质量分数均为2% RGO/MoS₂-1、RGO/MoS₂-2、RGO、MoS₂混合油样静置7 d(a)前、(b)后的光学照片

的分散稳定性,这是由于石墨烯表面范德华力的存在使石墨烯易发生团聚,从而降低了石墨烯的比表面积和比容量,将二硫化钼与石墨烯进行复合可以使纳米粒子嵌入相邻的石墨烯片层间,有效阻止石墨烯片之间的堆叠,降低石墨烯之间团聚的趋势^[27-28],从而提高其在基础油中的分散稳定性.

1.4 材料表征

采用透射电子显微镜(TEM, TF-20)和场发射电子显微镜(FESEM, JSM-6701F)对制备的复合纳米材料的形貌与结构进行表征.利用X射线衍射仪(XRD, D8Discover25)对其晶格结构及组成进行分析.选用显微拉曼光谱(Raman, RenishawinVia)对纳米材料的组成进一步分析表征.通过热分析仪(TGA-DSC, STA 449 C)对纳米材料的热稳定性及负载含量进行分析,分析条件:空气气氛,升温速率10 °C/min,室温至700 °C.

1.5 摩擦学性能测试

利用Optimal SRV-IV摩擦磨损试验机对制备的复合纳米添加剂的摩擦学性能进行研究.摩擦副接触形式为球-盘接触,上试球为直径10 mm、硬度HV700的CCr15 钢球,下试盘为 $\phi 24$ mm \times 7.9 mm轴承钢.在进行摩擦试验之前,将所用钢球与盘分别在丙酮和石油醚中超声清洗,然后将0.2 ml润滑剂滴加在球-盘接触区域开始试验.摩擦试验条件为温度25 °C,湿度为30%~40%.试验结束后,在石油醚中超声清洗下试盘,利用microXAM-3D非接触表面形貌轮廓仪测量磨斑体积.为了探究润滑机理,选用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV)对磨斑的形貌进行分析.利用多功能X射线光电子能谱(XPS, PHI-5702, 选用Al-K α 激发源,通过能量为29.35 eV,结合能测量精度为 ± 0.3 eV,以污染碳中的C1s结合能284.80 eV作为内标)和Raman光谱对表面的元素化学状态进行研究.

2 结果与讨论

2.1 材料分析

图2所示为RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2复合纳米材料的形貌图.从RGO/MoS₂-1复合纳米材料的TEM形貌图[见图2(a)]可以看出,还原氧化石墨烯片上均匀分布有颗粒状的二硫化钼,并且没有发现游离状态的MoS₂.通过其HRTEM图像[见图2(b)]可以直观地看出RGO/MoS₂-1复合纳米材料的层状结构,且层间距约为0.57 nm.图2(d)所示是RGO/MoS₂-2的TEM形貌,不同的是花状二硫化钼均匀分布在石墨烯片层上,同RGO/MoS₂-1所示一样并未出现游离态的二硫化钼与还原氧化石墨烯相.从其HRTEM[图2(e)]可以看出,RGO/MoS₂-2复合纳米材料的层间距约为1.0 nm,即RGO/MoS₂-2的层间距大于RGO/MoS₂-1的层间距.图2(c)和图2(f)所示分别为RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的FESEM形貌图,其与TEM的测试结果一致.通过上述分析可知,利用水热法成功地实现了二硫化钼与石墨烯的复合.

为了进一步表征该复合纳米材料的结构与组成,图3(a)给出了RGO、MoS₂、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的Raman测试结果.可以看出,RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的谱图中位于1 380 cm⁻¹和1 600 cm⁻¹处的峰分别对应于sp³杂化无序碳或缺陷的D峰和sp²杂化石墨烯的G峰,且I_d/I_g为1.125.与RGO相比,RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的I_d/I_g值变低,意味着RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2中的氧化还原石墨烯表面的缺陷减少,研究表明氧化石墨烯表面缺陷的减少有利于提升其摩擦学性能^[29].在Raman谱图中位于400 cm⁻¹和376 cm⁻¹处的两个峰分别归属于MoS₂的面外振动模式A_{1g}和面内振动模式E_{1g}^[30].但是在RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的谱图中发现有282 cm⁻¹吸收峰,此峰归属于Mo-O

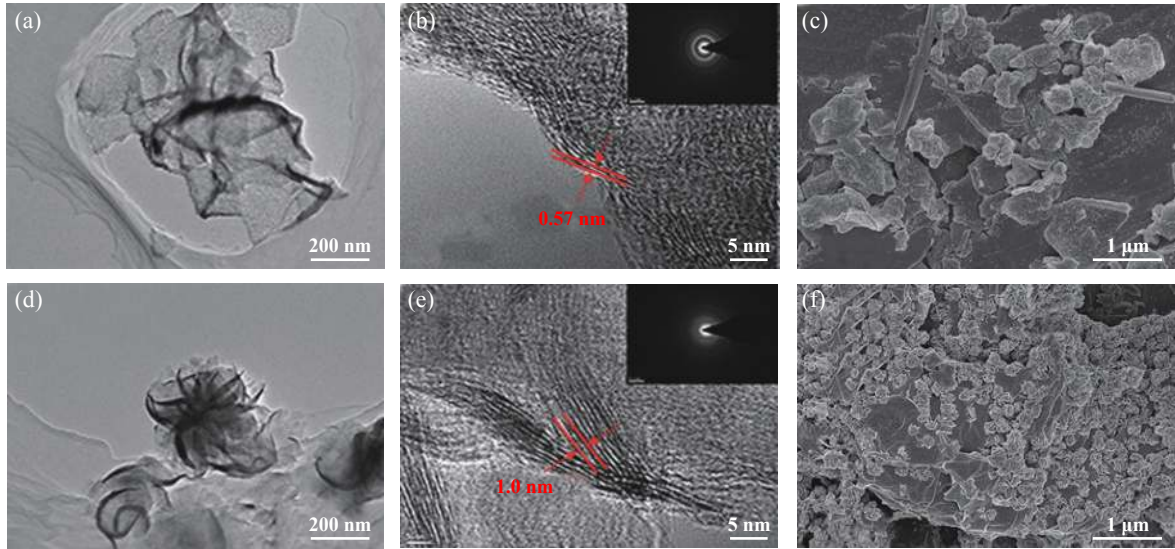


Fig. 2 TEM (a, d), HRTEM (b, e) and FESEM (c, f) micrographs of the RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2
图 2 (a, d)为RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的TEM形貌图像, (b, e)为其HRTEM图像, (c, f)为其FESEM图像

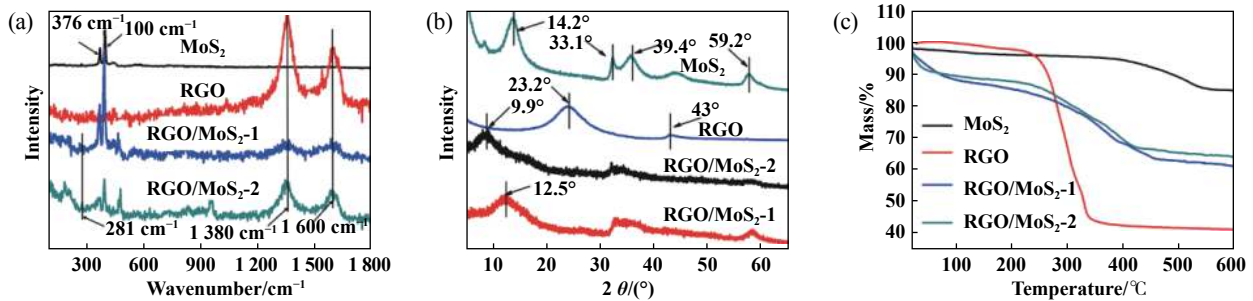


Fig. 3 (a) Raman spectra, (b) XRD patterns and (c) TGA of RGO, MoS₂, RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2
图 3 RGO、MoS₂、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的(a)Raman, (b)XRD谱图和(c)热重曲线图

键的B_{2g}和B_{3g}振动模式的峰^[31], 该结果说明O原子成功并入到MoS₂骨架中, 导致复合材料层间距的增大。

图3(b)所示为RGO、MoS₂、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的XRD测试结果. 从RGO的XRD谱图可以看出, 23.2°、43.0°的峰分别对应(002)和(100)晶格. MoS₂的谱图中14.2°、33.1°、39.4°和59.2°的峰对应的晶格分别是(002)、(100)、(103)和(110). 然而RGO/MoS₂-1与MoS₂相比, 归属于(002)的峰有向低角度移动的趋势, 出峰位置为12.5°. RGO/MoS₂-2中(002)的出峰位置与MoS₂相比表现出更大角度的偏移, 预示着复合物的层间距变大, 即O原子成功插入MoS₂骨架, 引起了S-Mo-S的层间膨胀, 进而造成复合材料层间距的增大^[32]. 为了进一步验证上述层间距增大的试验结果, 采用Scherrer公式分别计算MoS₂、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的(002)对应的晶格间距^[33]:

$$D_{(hkl)} = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

$$D_{(hkl)} = md \quad (2)$$

其中: K 为常数(0.89), λ 为衍射光波长, θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰半峰宽度, m 为晶格面的个数, d 为晶格间距.

试验结果列于表1中, 可以看出RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的层间距分别为0.55和1.12 nm, 此结果与TEM测量结果相近, 即RGO/MoS₂-2的层间距大于RGO/MoS₂-1的层间距.

图3(c)展示的是MoS₂、RGO、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的热分解曲线. 可以看出二硫化钼的失重率为

表 1 MoS₂、RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的(002)对应的晶格间距

Table 1 The lattice parameter of MoS₂, RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2 corresponding to (002)

Sample	Lattice parameter/nm
MoS ₂	0.42
RGO/MoS ₂ -1	0.55
RGO/MoS ₂ -2	1.12

12%, 还原氧化石墨烯的失重率为60%. 对于RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2, 其失重率分别为35%和30%, 由此可以计算出两种不同方法制备的复合纳米材料中, MoS₂的负载量分别为75%和60%, 从而证实RGO与MoS₂的成功复合. 另外, 由于氧元素在花状MoS₂中有较多的插层修饰, 使得RGO/MoS₂-2的层间距大于RGO/MoS₂-1的层间距.

2.2 摩擦学性能

利用SRV-IV摩擦磨损试验机考察25 °C、200 N、25 Hz条件下添加不同质量分数RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的混合油样的摩擦学性能. 如图4(a)所示, 空白基础油PAO-4表现出较长的磨合期, 且摩擦系数上升至0.60左右, 这与其润滑油膜的破裂有关. 而添加质量分数为0.5% RGO/MoS₂-1的混合油样, 其摩擦系数明显低于空白PAO-4的摩擦系数, 且摩擦系数比较稳定(约为0.14). 添加质量分数为1.0%、1.5%和2.0%的油样展示出更低的摩擦系数(0.11~0.12). 从其磨损体积的对比柱状图[图4(b)]可以看出, 添加质量分数为0.5% RGO/MoS₂-1的混合油样润滑所形成磨斑的磨损体积相对于空白PAO-4降低约1个数量级($5.9 \times 10^5 \mu\text{m}^3$). 而含有1.0%、1.5%和2.0%复合纳米粒

子RGO/MoS₂-1润滑所形成的磨斑表现出更小的磨损体积. 从图4(c~d)可以看出RGO/MoS₂-2表现出与RGO/MoS₂-1相似的润滑性能规律, 且RGO/MoS₂-2的添加质量分数为1%与2%时, 混合油样表现出相似的磨损体积和摩擦系数, 因此确定其最佳添加量为质量分数1.0%.

为了进一步考察两种复合纳米材料的润滑性能, 选用RGO和MoS₂的简单混合物作为对比润滑添加剂, 研究相同添加浓度下不同润滑添加剂(1.0% RGO、1.0% MoS₂、0.25% RGO+0.75% MoS₂、0.5% RGO+0.5% MoS₂、1.0% RGO/MoS₂-1、1.0% RGO/MoS₂-2)在PAO-4中的性能差异, 试验结果如图5所示. 添加MoS₂的混合油样存在一定时间的磨合期, 平稳之后摩擦系数降低至0.18. 添加RGO的混合油样表现出与MoS₂相似的变化规律, 磨合期之后摩擦系数稳定在0.15左右. 但是对于RGO与MoS₂的物理共混的油样而言, 其摩擦系数大小与RGO的摩擦系数大小相当, 即二者经过简单的混合后减摩性能并没有得到明显的提高. 值得注意的是, 添加了RGO/MoS₂-1的混合油样展现出了优异的润滑效果, 在摩擦过程中没有磨合期, 并且具有低而稳定的摩擦系数(0.12). 与RGO/MoS₂-1相比, 添加RGO/

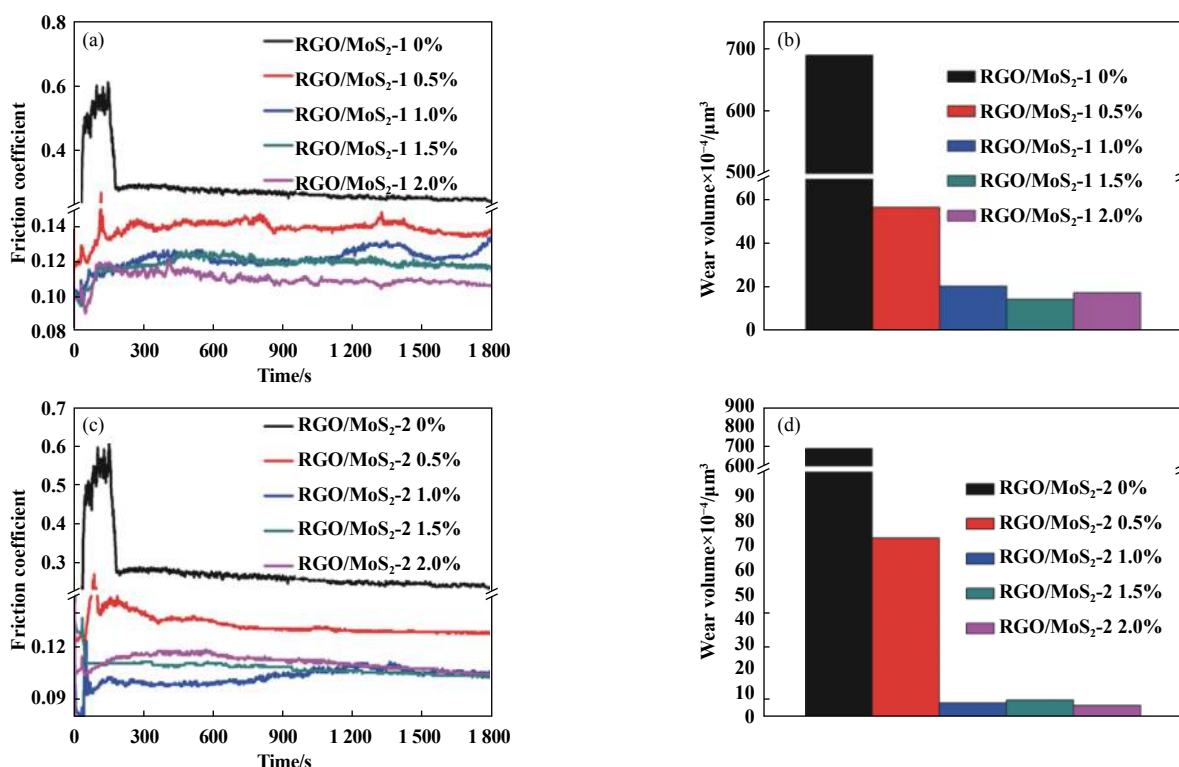


Fig. 4 Friction coefficients and wear volumes of the discs lubricated by PAO-4 plus 0, 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0% (a, b) RGO/MoS₂-1 and (c, d) RGO/MoS₂-2 under 200 N, 25 Hz

图4 添加质量分数为0、0.5%、1.0%、1.5%及2.0% RGO/MoS₂-1(a)和RGO/MoS₂-2(c)的混合油样在25 Hz、200 N的条件下摩擦系数随时间的变化曲线及(b、d)磨损体积的柱状图

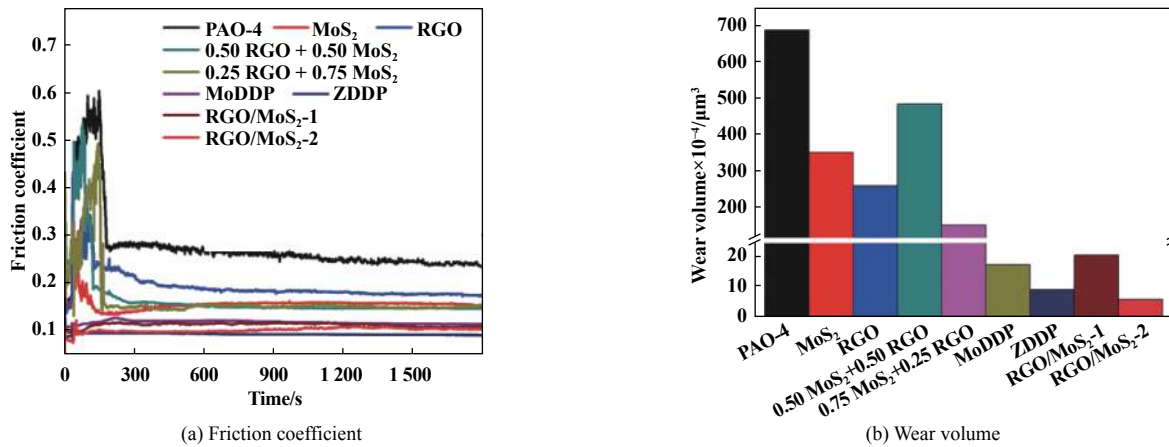


Fig. 5 Friction coefficients and wear volumes of the discs lubricated by PAO-4, and PAO-4 plus 1% RGO, 1% MoS₂, 0.25% RGO+0.75% MoS₂, 0.5% RGO+0.5% MoS₂, 1% ZDDP, 1% MoDDP, 1% RGO/MoS₂-1 and 1% RGO/MoS₂-2 under 200 N, 25 Hz

图 5 添加了 1% RGO、1% MoS₂、0.25% RGO+0.75% MoS₂、0.5% RGO+0.5% MoS₂、1% ZDDP、1% MoDDP、1% RGO/MoS₂-1 和 1% RGO/MoS₂-2 的混合油样及空白 PAO-4 在 25 Hz、200 N 条件下的摩擦系数和磨损体积

MoS₂-2 的混合油样具有更低的摩擦系数(0.10~0.11), 原因是由于层间距的扩大降低了层间作用, 从而提高了材料的减摩性能. 从图 5(b) 不同混合油样的磨损体积对比柱状图可以看出, RGO/MoS₂-2 作为添加剂时表现出最低的磨损体积(3.0×10⁴ μm³), RGO/MoS₂-1 次之.

另外, 选择常用添加剂二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和二烷基二硫代磷酸钼(MoDDP)作为对比添加剂进行摩擦学性能的考察, 从图 5 可以看出, ZDDP 和 MoDDP 的摩擦系数分别保持在 0.095 和 0.120, 磨损体积较小; 具体分析 MoDDP 与 RGO/MoS₂-1 复合纳米添加剂有着相似的摩擦学性能, ZDDP 与 RGO/MoS₂-2 复合纳米添加剂有着相似的摩擦学性能. 但是 ZDDP

和 MoDDP 添加剂中均含有金属元素, 在使用过程中易产生灰分而堵塞油路, 从而影响其润滑性能的体现. 因此经过复合的纳米材料 RGO/MoS₂-1、RGO/MoS₂-2 作为润滑添加剂时具有更加优异的减摩抗磨性能, 且有望成为 ZDDP 和 MoDDP 的替代品.

为了研究复合纳米添加剂在不同工况条件下的摩擦学性能, 图 6(a) 和图 6(b) 分别给出了不同润滑剂在变载和变频条件下的摩擦系数变化曲线. 从图 6(a) 可以看出随着载荷的增加, 添加 MoS₂ 和 RGO 的混合油样的摩擦系数随着载荷的增加具有较大波动, 并且分别在加载到 150 和 250 N 时出现润滑的暂时失效. 而添加 1% RGO/MoS₂-1 和 1% RGO/MoS₂-2 的混合油样的摩擦系数较为平稳, 且明显低于添加 1% RGO 和 1% MoS₂

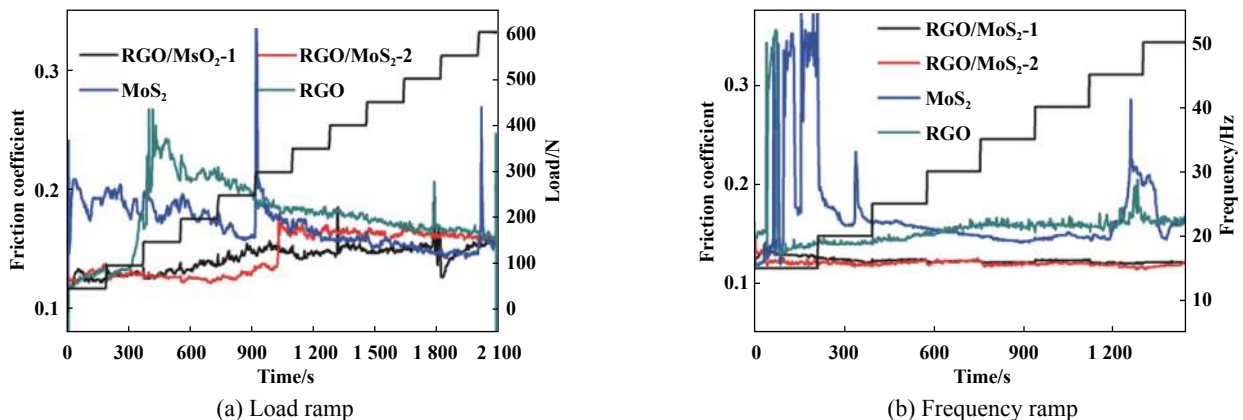


Fig. 6 Friction coefficients lubricated by the mixtures containing the same mass concentration (1%) of GO, MoS₂, RGO/MoS₂-1 and RGO/MoS₂-2 under the condition of (a) load ramp and (b) frequency ramp at RT

图 6 添加质量分数 1% 的 RGO、MoS₂、RGO/MoS₂-1 和 RGO/MoS₂-2 的 PAO-4 混合油样在变载和变频条件下的摩擦系数变化曲线

的混合油样的摩擦系数,即RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2具有较高的承载能力(600 N).从图6(b)可以发现随着频率的增加,添加1%RGO/MoS₂-1和1%RGO/MoS₂-2的混合油样保持低而稳定的摩擦系数,而添加RGO和MoS₂的混合油样在摩擦初期就出现了瞬间高摩擦现象,同时其摩擦系数较高.上述试验结果表明RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2复合纳米添加剂能够适用于高频高载的工况条件.

2.3 润滑机理

为了考察复合纳米添加剂的润滑机制,利用SEM对添加1% RGO、1% MoS₂、1% RGO/MoS₂-1和1% RGO/MoS₂-2的混合油样和空白PAO-4润滑后所

形成的磨斑进行表征.从图7(a)可以看出,PAO-4润滑后的磨斑较宽,磨痕较深.从其磨斑的放大图[图7(a')]可以看出,磨斑的表面有大片的剥落现象,说明其磨损方式主要为黏着磨损.分别添加MoS₂和RGO的混合油样润滑下的磨斑与空白PAO-4相比磨斑变窄,说明石墨烯和MoS₂具有一定的抗磨性能.从其放大图可以看出磨斑表面有明显的犁沟,即MoS₂和RGO的磨损类型主要为磨粒磨损.然而添加1% RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的混合油样润滑后的磨斑比较窄,且几乎看不到磨痕的存在,从其放大图可以观察到磨斑表面较为平滑,说明这两种复合纳米润滑添加剂具有优异的润滑性能,这与其摩擦学试验结果相一致.

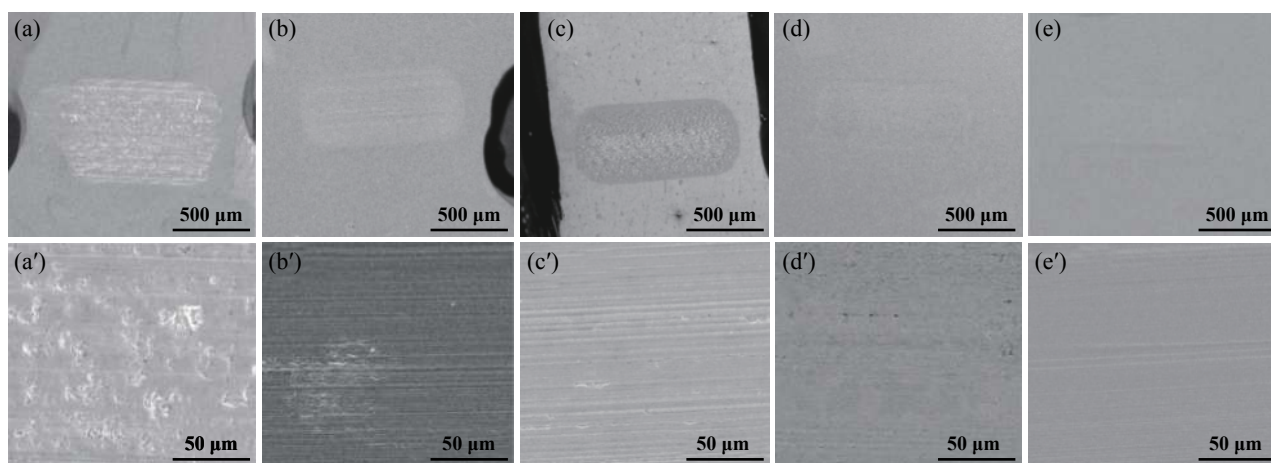


Fig. 7 SEM micrographs of the wear scar surfaces lubricated by PAO-4 (a, a'), PAO plus 1% MoS₂ (b, b'), 1% RGO (c, c'), 1% RGO/MoS₂-1 (d, d'), 1% RGO/MoS₂-2 (e, e') under 200 N, 25 °C (a, b, c, d, e are ×60, a', b', c', d', e' are ×500)

图7 添加1% MoS₂(b, b')、RGO(c, c')、RGO/MoS₂-1(d, d')和RGO/MoS₂-2(e, e')的混合油样及空白PAO-4(a, a')润滑后钢块表面的磨斑形貌图(a, b, c, d, e为×60, a', b', c', d', e'为×500)

另外,通过Raman光谱对复合纳米材料润滑后的磨斑进行分析表征,结果如图8所示.添加RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2的混合油样及空白PAO-4润滑后的磨斑表面在约550和810 cm⁻¹处均出现了Raman光谱吸收峰,此归属于铁的氧化物.另外,添加复合纳米添加剂的混合油样润滑后的磨斑上出现1 380和1 600 cm⁻¹的特征峰,其归属于碳材料的D峰和G峰,证明复合纳米粒子吸附在基底上.同时,观察RGO/MoS₂-2的拉曼光谱图可以发现,其在660 cm⁻¹处有一归属于Mo-O的B_{1g}和B_{3g}振动模式的特征吸收峰,与复合纳米材料的拉曼光谱吸收峰[见图3(a)]相比峰强度具有明显提高,这是因为RGO/MoS₂-2具有较大的层间距,使其具有更大的比表面积,进而促使材料表面具有更多的催化活性位点,在摩擦过程中更多的氧原子吸附到材料表面与Mo原子形成Mo-O键,即复合纳米材料在摩擦过

程中发生氧化^[30,34].通过以上分析结果可知在摩擦过程中,复合纳米粒子通过吸附作用在基底表面,然后

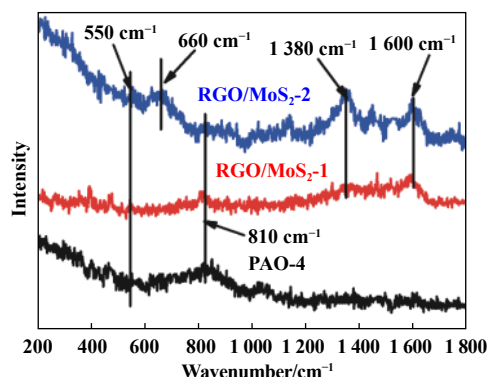


Fig. 8 Raman spectra of wear scars lubricated by blank PAO-4 and the mixtures with 1% RGO/MoS₂-1 and 1% RGO/MoS₂-2
图8 添加质量分数为1% RGO/MoS₂-1和1% RGO/MoS₂-2混合油样和空白PAO-4润滑后钢块磨斑表面的Raman图

在摩擦过程中发生摩擦化学反应, 生成了含有铁氧化物、钼氧化物及碳材料的润滑膜, 从而使其表现出优异的润滑性能.

为了进一步验证复合纳米添加剂的润滑机理, 利用XPS对磨斑表面特征元素的化学态进行分析, 结果如图9所示. 可以看出, RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2具有相似的特征能谱吸收. Fe2p在711和725 eV的特征吸收峰的存在证明了磨斑表面存有铁氧化物^[35]. 元素S在162~163 eV处出现特征峰, 结合Mo元素在229和232 eV的吸收峰可知摩擦表面MoS₂的存在^[24]; 而元素S在168~170 eV的峰归属于S⁴⁺, 说明在磨斑表面存在FeSO₄或Fe₂(SO₄)₃, 即在摩擦过程中S发生了氧化^[36]. Mo元素在236 eV的峰归属于MoO₃^[37], 即在摩擦过程

中Mo也发生了氧化. 通过XPS的表征可知, 纳米添加剂在摩擦过程通过吸附作用及摩擦化学反应在基底表面形成含有铁氧化物、铁的硫化物、钼氧化物及含碳材料的润滑膜, 从而起到减摩抗磨的作用.

基于上述对复合纳米添加剂润滑机理的分析, 图10给出了其润滑机理示意图, 即纳米复合材料RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2由于具有较高的表面能, 首先摩擦过程中吸附到基底表面, 填充基底表面的微裂纹或缺陷区域, 同时在摩擦过程中对磨损表面起到修复作用; 其次, 在上、下摩擦副相互运动的作用下, 层状结构的纳米片之间发生滑移, 使得更多的石墨烯或者二硫化钼直接作用于基底表面, 进而与金属基底发生摩擦化学反应, 生成了含有铁氧化物、钼氧化物及含碳材料

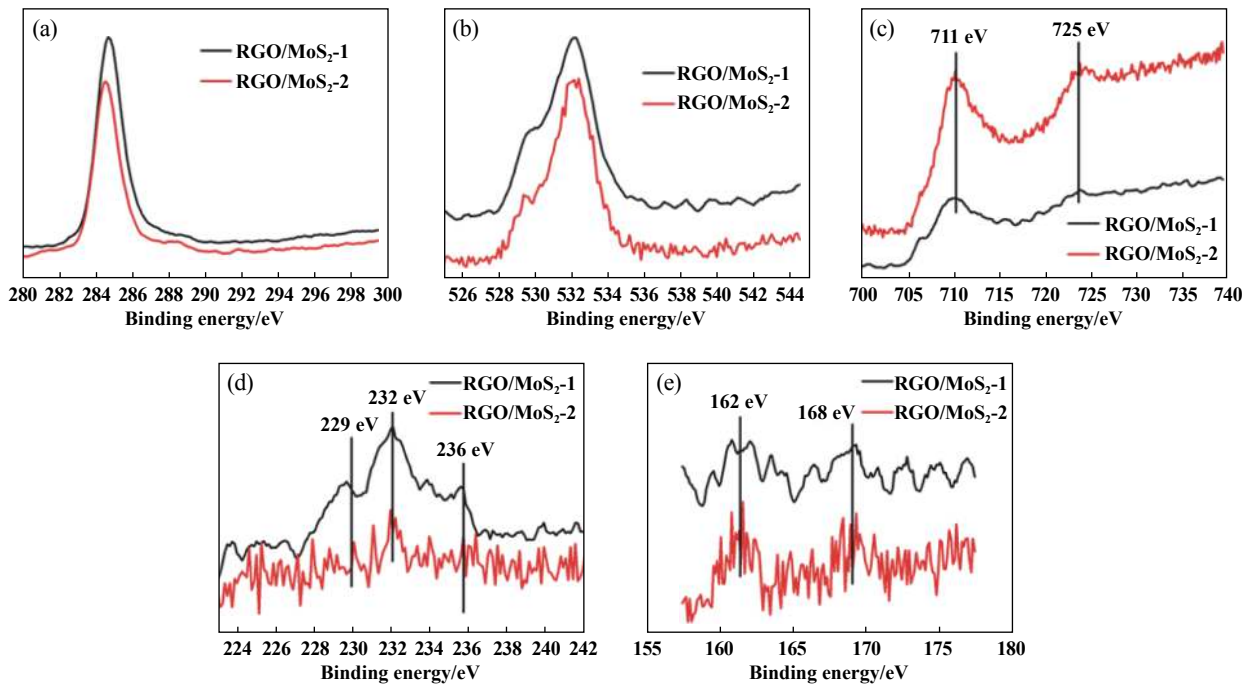


Fig. 9 XPS spectra of (a) C1s, (b) O1s, (c) Fe2p, (d) Mo3d, (e) S2p of wear scars lubricated by 1% RGO/MoS₂-1 and 1% RGO/MoS₂-2

图 9 添加1% RGO/MoS₂-1和1% RGO/MoS₂-2的混合油样润滑后钢块磨斑表面的XPS谱图 (a: C1s, b: O1s, c: Fe2p, d: Mo3d; e: S2p)

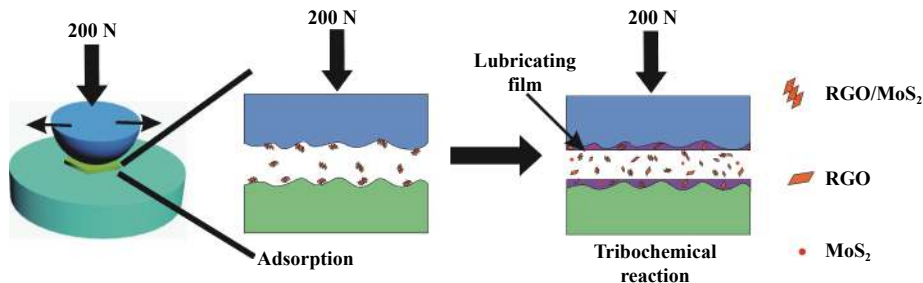


Fig. 10 Diagram of lubrication mechanism

图 10 复合纳米粒子作为添加剂的润滑机理图

的润滑膜,防止了摩擦副的直接接触,从而起到了降低材料摩擦磨损的作用.而RGO/MoS₂-2因为较大的层间距使其层间相互作用力减弱,为摩擦界面提供低的剪切阻力,有利于层间滑动,因此RGO/MoS₂-2表现出优于RGO/MoS₂-1的摩擦学性能.

3 结论

a. 利用水热法制备了两种不同形貌的石墨烯/二硫化钼复合纳米添加剂:RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2,通过对其形貌和结构的表征可知具有花状结构的RGO/MoS₂-2与RGO/MoS₂-1相比具有更大的层间距.

b. RGO/MoS₂-1和RGO/MoS₂-2均表现出优于RGO和MoS₂的减摩抗磨性能,而RGO/MoS₂-2由于较大的层间距具有最优的摩擦学性能.

c. 在摩擦过程初期,复合纳米添加剂通过吸附作用进入摩擦副之间,填充修复基底表面的微裂纹或缺陷区域;然后在上、下摩擦副相互作用的作用下,复合纳米添加剂与基底发生摩擦化学反应,进而在基底表面形成含无机氧化物及含碳材料的润滑膜,防止摩擦副的直接接触,从而起到减摩抗磨作用.

参考文献

- [1] Geim A, Novoselov K. The rise of graphene[J]. *Nature Material*, 2007, 6: 183–187. doi: [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [2] Novoselov K, Fal V, Colombo L, et al. A roadmap for graphene[J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192–200. doi: [10.1038/nature11458](https://doi.org/10.1038/nature11458).
- [3] Han J H, Lee S, Cheon J. Synthesis and structural transformations of colloidal 2D layered metal chalcogenide nanocrystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2581–2591. doi: [10.1039/C2CS35386E](https://doi.org/10.1039/C2CS35386E).
- [4] Rodenas T, Luz I, Prieto G, et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation[J]. *Nature Materials*, 2014, 14: 48–55.
- [5] Peng Y, Li Y, Ban Y, et al. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356–1359. doi: [10.1126/science.1254227](https://doi.org/10.1126/science.1254227).
- [6] Lee C, Li Q, Kalb W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. *Science*, 2010, 328(5974): 76–80. doi: [10.1126/science.1184167](https://doi.org/10.1126/science.1184167).
- [7] Sandoz E J, Tertuliano O A, Terrell E J. An atomistic study of the abrasive wear and failure of graphene sheets when used as a solid lubricant and a comparison to diamond-like-carbon coatings[J]. *Carbon*, 2012, 50(11): 4078–4084. doi: [10.1016/j.carbon.2012.04.055](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.055).
- [8] Cui W, Xu S, Yan B, et al. Triphasic 2d materials by vertically stacking laterally heterostructured 2H-/1T-MoS₂ on graphene for enhanced photoresponse[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(7): 1700024–1700031. doi: [10.1002/aeml.201700024](https://doi.org/10.1002/aeml.201700024).
- [9] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 147–150. doi: [10.1038/nnano.2010.279](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279).
- [10] Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372–377. doi: [10.1038/nnano.2014.35](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35).
- [11] Wu Z S, Zhou G, Yin L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1): 107–131. doi: [10.1016/j.nanoen.2011.11.001](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.001).
- [12] Hu KunHong, Xu Yong, Xu Yufu, et al. Tribological properties of MoS₂ lubricants with different morphologies in an ionic liquid[J]. *Tribology*, 2015, 35(2): 167–175 (in Chinese) [胡坤宏, 徐勇, 徐玉福, 等. 不同形态的二硫化钼润滑剂在离子液体中的摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*[J], 2015, 35(2): 167–175].
- [13] Grossiord C, Varlot K, Martin JM, et al. MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate[J]. *Tribology International*, 1998, 31(12): 737–743. doi: [10.1016/S0301-679X\(98\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00094-2).
- [14] Chen Z, Liu X, Liu Y, et al. Ultrathin MoS₂ nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants[J]. *Science Report*, 2015, 5: 12869–128875. doi: [10.1038/srep12869](https://doi.org/10.1038/srep12869).
- [15] Rosentsveig R, Gorodnev A, Feuerstein N, et al. Fullerene-like MoS₂ nanoparticles and their tribological behavior[J]. *Tribology Letters*, 2009, 36(2): 175–182. doi: [10.1007/s11249-009-9472-0](https://doi.org/10.1007/s11249-009-9472-0).
- [16] Wo Hengzhou, Hu Kunhong, Hu Xianguo. Tribological properties of MoS₂ nanoparticles as additive in a machine oil[J]. *Tribology*, 2004, 24(1): 33–37 (in Chinese) [沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国. 纳米二硫化钼作为机械油添加剂的摩擦学特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(1): 33–37]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2004.01.008](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2004.01.008).
- [17] Bai Geling, Wu Zhuangzhi. Synthesis and tribological properties of MoS₂ nanospheres[J]. *Lubrication Engineering*, 2013, 38(4): 93–96 (in Chinese) [白鸽玲, 吴壮志. 二硫化钼纳米球的制备及其摩擦性能研究[J]. *润滑与密封*, 2013, 38(4): 93–96]. doi: [10.3969/j.issn.0254-0150.2013.04.021](https://doi.org/10.3969/j.issn.0254-0150.2013.04.021).
- [18] Windom B, Sawyer W, Hahn D. A raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: applications to tribological systems[J]. *Tribology Letters*, 2011, 42(3): 301–310. doi: [10.1007/s11249-011-9774-x](https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x).
- [19] Fan X, Wang L. High-performance lubricant additives based on modified graphene oxide by ionic liquids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 452: 98–108. doi: [10.1016/j.jcis.2015.04.025](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.025).
- [20] Lin J, Wang L, Chen G. Modification of graphene platelets and their tribological properties as a lubricant additive[J]. *Tribology Letters*, 2011, 41(1): 209–215. doi: [10.1007/s11249-010-9702-5](https://doi.org/10.1007/s11249-010-9702-5).
- [21] Zheng X, Xu Y, Geng J, et al. Tribological behavior of Fe₃O₄/MoS₂ nanocomposites additives in aqueous and oil phase media[J]. *Tribology International*, 2016, 102: 79–87. doi: [10.1016/j.triboint.2016.04.025](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.04.025).

- 2016.05.024.
- [22] Song H, Jia X, Li N, et al. Synthesis of α -Fe₂O₃ nanorod/graphene oxide composites and their tribological properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3): 895–902. doi: [10.1039/C1JM13740A](https://doi.org/10.1039/C1JM13740A).
- [23] Wang L F, Ma T B, Hu Y Z, et al. Superlubricity of two-dimensional fluorographene/MoS₂ heterostructure: A first-principles study[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(38): 385701. doi: [10.1088/0957-4484/25/38/385701](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/38/385701).
- [24] Hou K, Wang J, Yang Z, et al. One-pot synthesis of reduced graphene oxide/molybdenum disulfide heterostructures with intrinsic incommensurateness for enhanced lubricating properties[J]. *Carbon*, 2017, 115: 83–94. doi: [10.1016/j.carbon.2016.12.089](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.089).
- [25] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806–4814. doi: [10.1021/nn1006368](https://doi.org/10.1021/nn1006368).
- [26] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924. doi: [10.1002/adma.201001068](https://doi.org/10.1002/adma.201001068).
- [27] Lake JR, Cheng A, Selverston S, et al. Graphene metal oxide composite supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012, 30(3): 03D118.
- [28] Kong Yiran, Cai Feng, Chen Hongyuan, et al. Carbon nanotube/graphene hybrid nanostructures and their application in supercapacitors[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(9): 1562–1569 (in Chinese) [康怡然, 蔡锋, 陈宏源, 等. 碳纳米管/石墨烯复合结构及其电化学电容行为[J]. *化学进展*, 2014, 26(9): 1562–1569].
- [29] Li B, Zhou L, Wu D, et al. Photochemical chlorination of graphene[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5957–5961. doi: [10.1021/nm201731t](https://doi.org/10.1021/nm201731t).
- [30] Liu D, Xu W, Liu Q, et al. Unsaturated-sulfur-rich MoS₂ nanosheets decorated on free-standing swnt film: Synthesis, characterization and electrocatalytic application[J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2079–2087. doi: [10.1007/s12274-016-1098-6](https://doi.org/10.1007/s12274-016-1098-6).
- [31] Mestl G, Ruiz P, Delmon B, et al. Oxygen-exchange properties of MoO₃: an in situ Raman spectroscopy study[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98: 11269–11275. doi: [10.1021/j100095a007](https://doi.org/10.1021/j100095a007).
- [32] Xie J, Zhang J, Li S, et al. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17881–17888. doi: [10.1021/ja408329q](https://doi.org/10.1021/ja408329q).
- [33] Holzwarth U, Gibson N. The scherrer equation versus the debye-scherrer equation[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 534–341. doi: [10.1038/nnano.2011.145](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145).
- [34] Lukowski M, Daniel A, Meng F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10274–10277. doi: [10.1021/ja404523s](https://doi.org/10.1021/ja404523s).
- [35] Han Y, Qiao D, Guo Y, et al. influence of competitive adsorption on lubricating property of phosphonate ionic liquid additives in PEG[J]. *Tribology Letters*, 2016, 64(2): 3–12.
- [36] Zhao J, He Y, Wang Y, et al. An investigation on the tribological properties of multilayer graphene and MoS₂ nanosheets as additives used in hydraulic applications[J]. *Tribology International*, 2016, 97: 14–20. doi: [10.1016/j.triboint.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.12.006).
- [37] Gong K, Wu X, Zhao G, et al. Nanosized MoS₂ deposited on graphene as lubricant additive in polyalkylene glycol for steel/steel contact at elevated temperature[J]. *Tribology International*, 2017, 110: 1–7. doi: [10.1016/j.triboint.2017.01.024](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.024).