# 二维纳米片状 $MoS_2$ 的制备及其作为润滑添加剂的减摩抗磨性能

胡赟，廖智忠，易美荣

（南昌大学 机电工程学院 摩擦学重点实验室，南昌 330031）

**摘 要：目的** 探究具有超薄结构的二维纳米片状 $MoS_2$ 的制备方法及其在发动机润滑油中的减摩抗磨性能。**方法** 以七钼酸铵和硫脲为反应前驱物，油胺为反应溶剂，采用原位表面法制备出表面修饰有油胺分子的二维纳米片状 $MoS_2$。利用透射电镜（TEM）、红外光谱分析仪（FT-IR）、X 射线光电子能谱仪（XPS）表征纳米片状 $MoS_2$ 的形貌特征、表面状态及化学组成。采用球盘式摩擦磨损试验机对其作为润滑添加剂在发动机润滑油中的摩擦学性能进行考察，并通过三维共聚焦表面形貌仪、扫描电镜和 X 射线光电子能谱仪对磨痕进行分析。**结果** 所制备的具有超薄结构的二维纳米片状 $MoS_2$ 在发动机润滑油中具有良好的减摩和抗磨性能，当其添加量为 3%时，摩擦系数降低 27.1%，磨斑直径降低 17.17%。在 150 ℃高温下，使用纯发动机润滑油进行润滑时，摩擦初始阶段的摩擦系数高达 0.5，出现润滑失效现象。然而，使用添加有 3%二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油进行润滑，150 ℃高温下的摩擦系数在整个实验过程中都比较平稳，磨损体积和最大磨痕深度为纯发动机润滑油润滑时的 23.44%和 28.53%。**结论** 在摩擦过程中，两摩擦表面处于边界润滑状态，所制备的二维纳米片状 $MoS_2$ 随润滑油进入摩擦接触区，发挥良好的润滑效果。特别是在高温下，当发动机润滑油润滑失效时，二维纳米片状 $MoS_2$ 在摩擦表面生成富含 $MoS_2$ 的摩擦化学反应膜填充修复磨损表面，起到润滑作用。

**关键词：**超薄二维纳米片状 $MoS_2$；油胺修饰；润滑添加剂；减摩抗磨性能；磨损机制；边界润滑

**中图分类号：**TH117 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)09-0061-11

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.006

# The Synthesis of Two-dimensional $MoS_2$ Nanosheets and their Friction-reducing and Anti-wear Properties as Lubricating Additives

***HU Yun, LIAO Zhi-zhong, YI Mei-rong***

(Key Laboratory of Tribology, School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**ABSTRACT:** The aim of this paper was to explore the preparation method of two-dimensional $MoS_2$ nanosheets with ultra-thin

**收稿日期：**2020-06-14；**修订日期：**2020-08-03

**Received：**2020-06-14；**Revised：**2020-08-03

**基金项目：**清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目（SKLTKF19B06）

**Fund：**Supported by the Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Tribology Tsinghua University (SKLTKF19B06)

**作者简介：**胡赟（1988—），男，博士，讲师，主要研究方向流体动力润滑与结构完整性等。

**Biography：**HU Yun (1988—), Male, Ph.D., Lecturer, Research focus: elastohydrodynamic lubrication and structure integrity.

**通讯作者：**易美荣（1988—），女，博士，讲师，主要研究方向摩擦材料、纳米润滑技术等。邮箱：yimr18@ncu.edu.cn

**Corresponding author：**YI Mei-rong (1988—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: friction materials, nano-lubrication technology. E-mail: yimr18@ncu.edu.cn

**引文格式：**胡赟, 廖智忠, 易美荣. 二维纳米片状 $MoS_2$ 的制备及其作为润滑添加剂的减摩抗磨性能[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 61-71.

HU Yun, LIAO Zhi-zhong, YI Mei-rong. The synthesis of two-dimensional $MoS_2$ nanosheets and their friction-reducing and anti-wear properties as lubricating additives[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 61-71.

structure and their friction-reducing and anti-wear properties in engine oils. In this paper, two-dimensional $MoS_2$ nanosheets with surface modified by oleylamine molecules were prepared by in-situ surface method using ammonium heptamolybdate and thiourea as reaction precursors and oleylamine as the reaction solvent. The morphology, surface state, and chemical composition of the prepared $MoS_2$ nanosheets were characterized by transmission electron microscopy (TEM), infrared (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. Further, the tribological property of the fabricated two-dimensional nanosheet $MoS_2$ as lubricating additives in engine oils was tested on a ball-on-disk tribometer, and the wear scars were analyzed by a white-light interference profilometer, scanning electron microscope (SEM) and XPS. Results showed that the prepared two-dimensional $MoS_2$ nanosheets with ultra-thin structure has good anti-friction and anti-wear properties in engine oils. The friction coefficient was decreased by 27.1% and the wear scar diameter was reduced by 17.17% after adding 3wt% two-dimensional $MoS_2$ nanosheets into oils. It was worth pointing out that at the high temperature of 150 ℃, the friction coefficient suddenly increased to 0.5 at the initial stage of friction, and lubrication failure occurred when the pure engine oil was used for lubrication. However, for the case lubricated with two-dimensional $MoS_2$ nanosheets, the friction coefficient was relatively stable during the whole friction process at the high temperature of 150 ℃. In addition, the wear volume and maximum wear scar depth were only 23.44 % and 28.53% of these lubricated with the pure engine oil, respectively, at the high temperature of 150 ℃. During the friction test, the two friction surfaces were in the boundary lubrication region, and the two-dimensional $MoS_2$ nanosheets with ultra-thin structure entered the friction contact area with lubricating oil, which exerted a good lubrication effect. Especially, when the lubrication of the pure engine oil failed at high temperature, the two-dimensional $MoS_2$ nanosheets could form $MoS_2$-based tribochemical reaction film on rubbing surfaces that filled and repaired the worn surfaces, which acted the lubrication effect.

**KEY WORDS:** ultra-thin two-dimensional $MoS_2$ nanosheets; oleylamine modified; lubricating additives; friction-reducing and anti-wear properties; wear mechanism; boundary lubrication

近年来，具有超薄结构的二维层状材料因其独特的结构和优异的性能，在润滑、光学、电化学和催化等领域均表现出良好的应用前景[1-2]。大量研究表明，二维层状材料不仅具有极高的承载能力[3-5]，并且凭借其超薄的厚度，在摩擦过程中能较为容易地进入摩擦接触区[6]，在提升润滑油的摩擦磨损性能方面具有突出的效果[7-8]。二维纳米片状 $MoS_2$，不仅具有二维层状材料的特性，并且暴露在 $MoS_2$ 表面的硫元素与金属表面有较强的吸附特性，使其易在摩擦表面形成摩擦化学反应膜[9]，是高性能润滑添加剂的理想选择。

目前，已知的制备二维纳米片状 $MoS_2$ 的方法可分为自上而下的剥离法和自下而上的合成法[10]。剥离法是指利用 $MoS_2$ 层间较弱的范德华力，解离块体 $MoS_2$，得到单个或少个原子层厚度的片状 $MoS_2$，常用的有机械剥离[11]、化学剥离[12]、液相超声剥离[13]。但是，采用剥离法制备二维纳米片状 $MoS_2$ 的效率较低，且后续提纯过程容易引发纳米片状 $MoS_2$ 的团聚。二维纳米片状 $MoS_2$ 的合成法有化学气相沉积法和水/溶剂热法。化学气相沉积法是指将反应前驱物在高温条件下升华为气态并发生化学反应，经过冷凝后在基底表面生成超薄 $MoS_2$[14]。虽然化学气相沉积法是制备高质量二维纳米片状 $MoS_2$ 的有效方法，但其生产工艺复杂，制备条件苛刻。水/溶剂热法是指高温高压条件下，在水或其他溶液作为反应介质的反应釜中，钼源和硫源进行化学反应生成超薄 $MoS_2$[15]。水/溶剂热法具有产量高、操作简单、成本低廉、环境友好等优点，但水/溶剂热法要求高温高压的环境。此外，由于具有较高的表面能，在制备和应用过程中，$MoS_2$ 颗粒易发生团聚[16]。目前，一般通过对 $MoS_2$ 纳米颗粒表面进行化学改性，以改善其在润滑油中的分散性[17]。然而，$MoS_2$ 为中间一层 Mo 原子、两边各一层 S 原子堆叠形成的夹心式层状结构，表面没有可供反应的羟基或羧基，无法通过简单的官能团反应对其进行表面化学改性。原位表面修饰法是指在以有机表面修饰剂为反应溶液的环境中合成纳米颗粒，修饰剂则通过与纳米颗粒的吸附、络合、螯合或键合等作用镶嵌在纳米颗粒表面，起到抑制纳米颗粒长大和表面修饰的作用，最终制得粒径小且表面嫁接有修饰剂的纳米颗粒[18]。

本文以七钼酸铵和硫脲为反应前驱物，以油胺溶液作为反应溶剂，利用原位表面修饰法制备出具有超薄片状结构的二维纳米片状 $MoS_2$。同时，二维纳米片状 $MoS_2$ 表面修饰上油胺分子，使其在润滑油中达到较好的分散效果。通过 TEM、FT-IR 和 XPS 等对 $MoS_2$ 样品的形貌、表面状态和化学组成进行表征，通过球盘式摩擦试验机对 $MoS_2$ 润滑添加剂的减摩抗磨性能进行测试，最后分析二维纳米片状 $MoS_2$ 作为润滑油添加剂的润滑机理，可为二维纳米片状 $MoS_2$ 在摩擦学等相关领域的应用提供一定的参考。

## 1 试验

### 1.1 材料

采用原位表面修饰法制备二维纳米片状 $MoS_2$，

所用化学试剂见表 1。

**表 1　所用主要化学试剂**
**Tab.1 The main used chemical reagents**

| Chemical | Purity | Manufacturer |
|---|---|---|
| $(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$ | AR | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd |
| $N_2H_4CS$ | AR | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd |
| $C_{18}H_{37}N$ | AR | Aladdin Chemical Reagent Co., Ltd |
| $C_6H_{12}$ | AR | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd |
| $C_2H_5OH$ | AR | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd |

## 1.2　二维纳米片状 $MoS_2$ 的制备

称取 9.27 g 七钼酸铵（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$）和 17.1 g 硫脲（$N_2H_4CS$）依次加入到 30 mL 油胺（$C_{18}H_{37}N$）溶液中，使用磁力搅拌器使溶液一直处于搅拌状态，同时在氮气气氛下将溶液加热至 130 ℃，保持 30 min，待反应前驱物全部溶解后，加热至 220 ℃后保持 2 h。反应完成后，用环已烷（$C_6H_{12}$）和乙醇（$C_2H_5OH$）将反应产物多次离心清洗，于 40 ℃真空干燥 6 h 后得到黑色 $MoS_2$ 粉末。

## 1.3　$MoS_2$ 样品表征及性能测试

利用透射电子显微镜（TEM，JEM 2010）对 $MoS_2$ 样品的形状、尺寸及结构进行分析。使用傅里叶红外光谱仪（FRIR，TGA 2050）分析 $MoS_2$ 样品表面的化学基团。使用 X 射线光电子能谱仪（XPS，PHI Quantera）分析 $MoS_2$ 样品的化学组成。

选择发动机润滑油 Mobil 10W 40 作为基础油，使用 ICP-OES 等离子发射光谱仪对发动机润滑油 Mobil 10W 40 所含有的主要元素进行分析（结果见表 2）。采用超声分散的方式将所制备的 $MoS_2$ 样品分散到润滑油中。使用旋转流变仪（Aaton Paar Physica MCR301）测试润滑油的黏度。使用高温摩擦磨损试验机 SRV4（Optimal）测试不同润滑条件下的摩擦系数。以直径为 10 mm 的 AISI-52100 钢球作为上摩擦副，其表面粗糙度为 25 nm，硬度为 61~63HRC。钢球对偶摩擦副为 AISI-52100 钢盘（$\phi$24×7.88 mm），进行摩擦试验前将钢盘表面抛光至粗糙度为 50 nm。摩擦实验开始时，将润滑油添加至钢球和钢盘之间，施加载荷至设定值，然后钢球在钢盘上以设定的频率和行程作往复运动。摩擦实验结束后，将摩擦副用丙酮和乙醇清洗干净，使用奥林巴斯光学显微镜、三维共聚焦表面形貌仪（Phase shift MicroXAM-3D）、扫描电镜（SEM，FEI Quanta200 FEG）和 X 射线光电子能谱仪，观察摩擦表面磨痕形貌和化学组成。

**表 2　发动机 Mobil 10W 40 润滑油所含主要元素**
**Tab.2 The main chemical elements of engine oil Mobil 10W 40**

μg/g

| Ca | Mg | Zn | P | Mo | S |
|---|---|---|---|---|---|
| 1179 | 816.0 | 1147 | 1028 | 74.81 | 258.2 |

# 2　结果与讨论

## 2.1　$MoS_2$ 样品表征

图 1 为所制备的 $MoS_2$ 样品的 TEM 图片。由图 1a 可见，$MoS_2$ 产物具有典型的层状结构，其横向尺

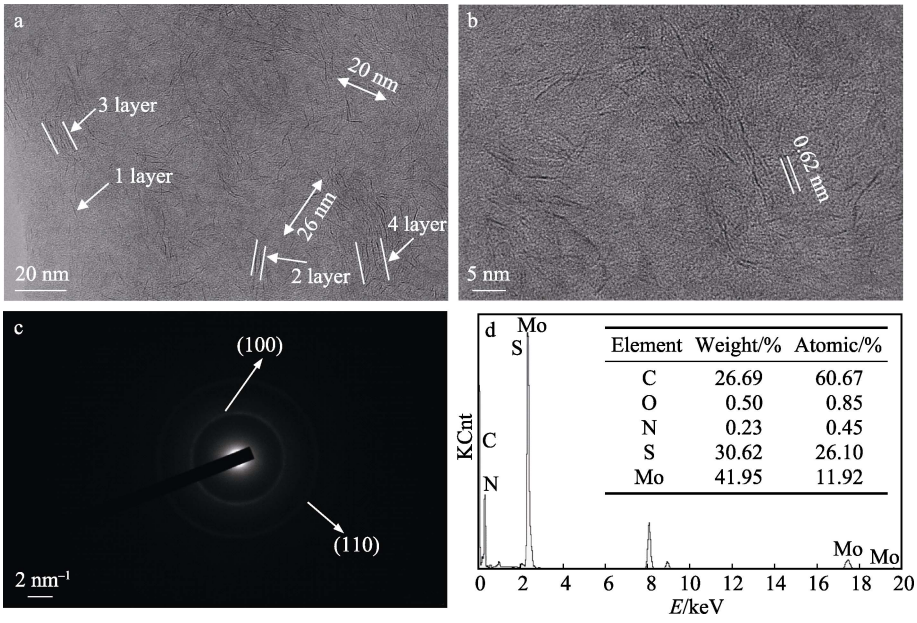



图 1　$MoS_2$ 样品的 TEM 图
Fig.1 TEM images of $MoS_2$ sample

寸为 20~30 nm，分散性良好，层与层之间属于低堆叠状态。同时，图 1a 显示所制备的 $MoS_2$ 样品具有超薄结构，制备的 $MoS_2$ 产物由 1~4 层原子层组成。所制备的 $MoS_2$ 样品的 HRTEM 显示，片状结构的层间距为 0.62 nm（图 1b），对应于 2H-$MoS_2$（002）晶面的面间距。图 1c 为 $MoS_2$ 产物的选区电子衍射图，其衍射环分别对应于 2H-$MoS_2$ 的（100）和（110）晶面。$MoS_2$ 产物的 EDS 元素分析图谱见图 1d，所制备的 $MoS_2$ 样品中，Mo 和 S 的原子比为 0.46，接近 $MoS_2$ 中 Mo 和 S 的原子比。

使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）表征 $MoS_2$ 样品表面的化学组成，并与油胺分子的 FT-IR 图谱进行对比分析，结果如图 2 所示。图 2 中 b 曲线为所制备的 $MoS_2$ 样品的红外光谱结果，其中位于 3460 $cm^{-1}$ 处的宽峰可归属于水分子的伸缩振动峰，位于 2922、2854、1647、1608、1460、720 $cm^{-1}$ 处的吸收峰为油胺分子的红外特征峰[19]。FT-IR 结果表明，在所制备的 $MoS_2$ 颗粒表面修饰有油胺分子。同时，在油胺分子的 FT-IR 图谱（图 2 中 a 曲线）中，位于 3376 和 3300 $cm^{-1}$ 的吸收峰为游离的油胺分子中氨基（—$NH_2$）的对称与不对称伸缩振动吸收双峰[20]，在所制备的 $MoS_2$ 样品中没有观察到该双峰的存在。有研究表明，油胺末端氨基（—$NH_2$）中 N 原子的孤对电子容易与金属离子产生配位键合[21]。在所制备的 $MoS_2$ 样品中，没有观察到—$NH_2$ 红外特征峰，说明油胺分子中的氨基与 $MoS_2$ 纳米颗粒发生了键合。

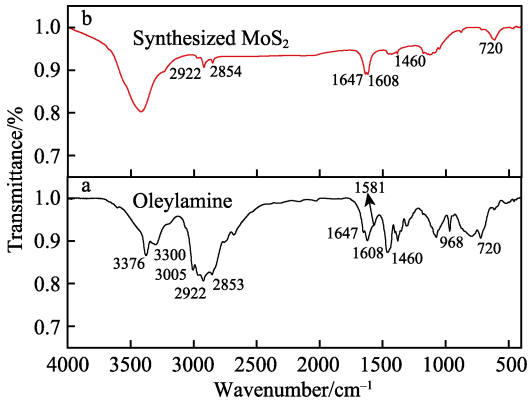



图 2　油胺分子和制备的 $MoS_2$ 样品的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of oleylamine molecule and synthesized $MoS_2$ sample

采用 XPS 对 $MoS_2$ 样品的化学组成进行分析（见图 3）。由图 3a 可见，所制备 $MoS_2$ 样品包含 C、O、N、Mo、S 等五种元素，其中 C 和 N 元素来自样品中的油胺分子，O 元素来自于样品表面吸附的污染物。图 3b—d 为所制备 $MoS_2$ 样品的 Mo3d、S2p、N1s

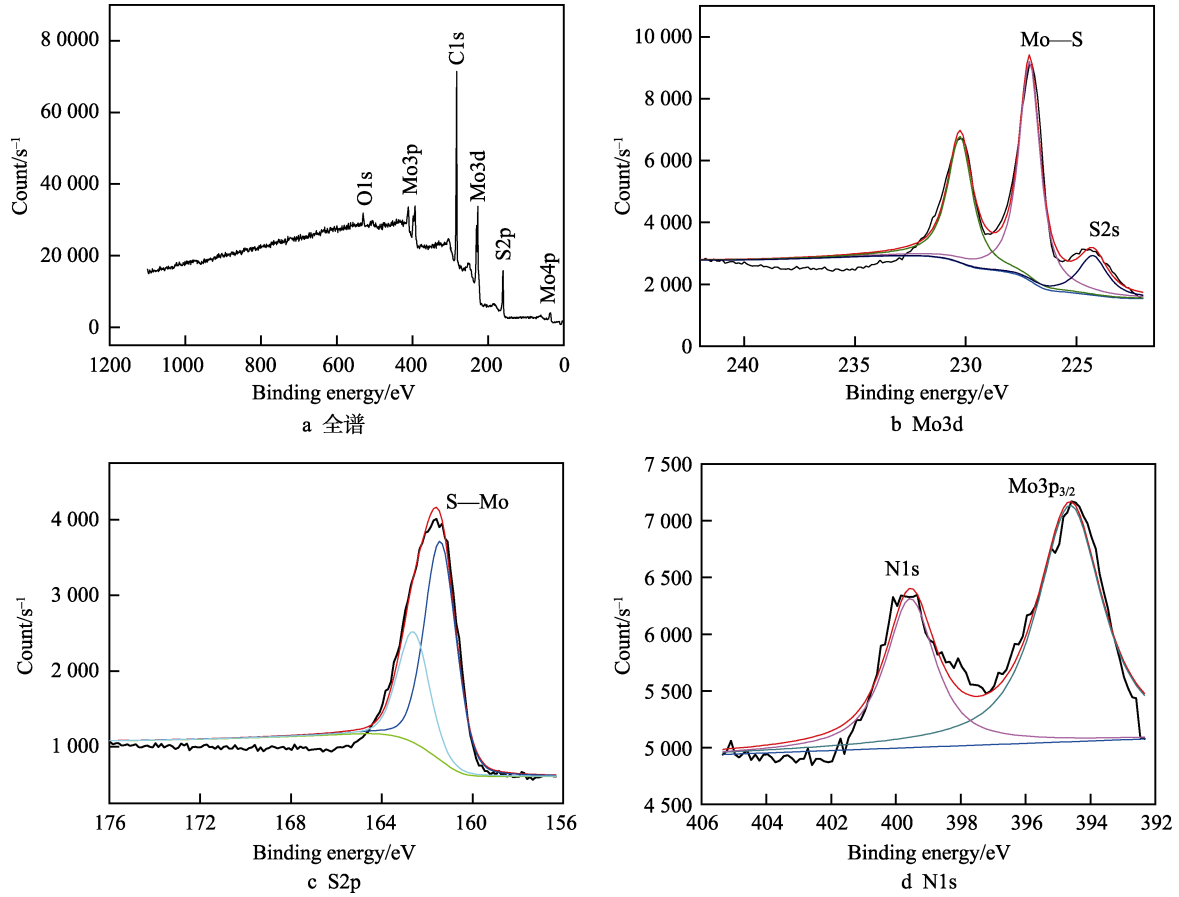



图 3　$MoS_2$ 样品的 XPS 分析结果

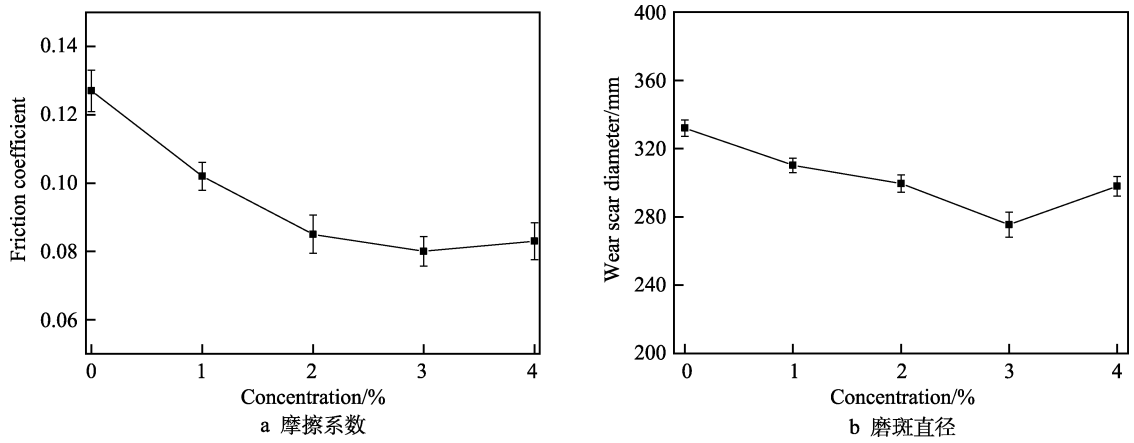
Fig.3 (a) XPS survey spectrum and high-resolution XPS spectra of (b) Mo3d; (c) S2p; (d) N1s for the $MoS_2$ sample

的高分辨 XPS 谱图。由图 3b 可见，$Mo3d_{5/2}$ 和 $Mo3d_{3/2}$ 的结合能分别位于 228.26 和 231.4 eV，可归属于 $Mo^{4+}$ 的 $Mo3d_{5/2}$ 和 $Mo3d_{3/2}$。另外，结合能位于 225.41 eV 的弱峰可归属于 S2s。S2p 的高分辨 XPS 谱图在 161.02 和 162.21 eV 处显示出的两个强峰归属于 $S^{2-}$ 的 $S2p_{3/2}$ 和 $S2p_{1/2}$。Mo3d 和 S2p 的结合能与文献报道中 $MoS_2$ 颗粒的 Mo3d 和 S2p 的结合能较为接近[22-23]。图 3d 为 N1s 的 XPS 谱图，结合能为 394.78 eV 的谱峰可归属于 $Mo3p_{3/2}$，结合能为 399.70 eV 的谱峰可归属于 N1s，与 C—N 和 Mo—N 中 N1s 的结合能都较为接近[24]。由于 C—N 与 Mo—N 中的 N1s 的结合能很接近，无法确定所检测到的 N1s 谱峰来自 C—N 还是 Mo—N。

## 2.2　摩擦试验结果与分析

使用 SRV4 高温摩擦磨损试验机对添加有不同浓度的二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油的摩擦学性能进行测试。实验条件为：载荷 100 N（对应的初始最大赫兹接触压力为 2.32 GPa），行程 2 mm，频率 50 Hz，温度 25 ℃，实验时间 1 h。。由图 4a 可见，使用添加二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油进行润滑时，摩擦系数低于使用纯发动机润滑油润滑下的摩擦系数，并且随着二维纳米片状 $MoS_2$ 添加量的提高，摩擦系数先逐渐降低后缓慢增加。当二维纳米片状 $MoS_2$ 的添加量为 3%时，摩擦系数最低（0.08），与纯发动机润滑油润滑下的摩擦系数（0.127）相比，摩擦系数降低 37.01%。摩擦实验结束后，采用光学显微镜测量上摩擦副磨损钢球的磨斑直径，其结果如图 4b 所示。由图 4b 可见，二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑下的磨斑直径均小于纯发动机润滑油润滑下的磨斑直径，并且随着二维纳米片状 $MoS_2$ 含量的增加，磨斑直径先逐渐减少后缓慢增加。当二维纳米片状 $MoS_2$ 的添加量为 3%时，磨斑直径最小（275 μm），与纯发动机润滑油润滑时（332 μm）相比，磨斑直径降低了 17.17%。

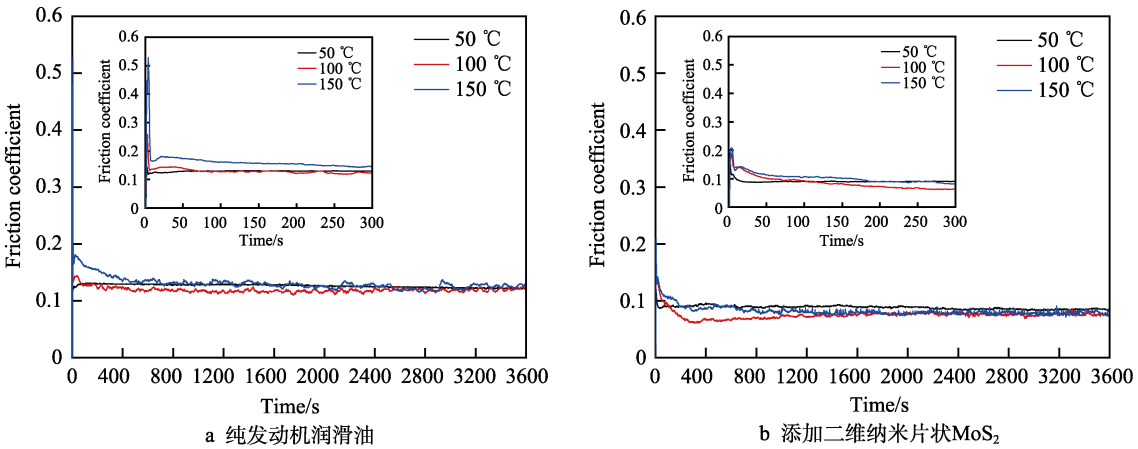
图 5 为不同润滑油在不同温度下所测得的摩擦系数曲线（载荷为 100 N，行程为 2 mm，频率为 50 Hz）。由图 5a 可见，使用纯发动机润滑油进行润滑时，摩擦初始阶段的摩擦系数较高，经过 300 s 的磨合期后，摩擦系数趋于稳定。同时，发现温度对纯发动机润滑油润滑下的摩擦系数的影响较小，不同温度下的摩擦系数在 0.125 左右保持稳定。添加 3%二维纳米片状 $MoS_2$ 后，在 50、100、150 ℃的实验温度，摩擦系数都有一定程度的降低，100 ℃实验温度下的摩擦系



a 摩擦系数　　b 磨斑直径

图 4　添加不同质量分数的二维纳米片状 $MoS_2$ 后所测得的摩擦系数和磨斑直径

Fig.4 Friction coefficient (a) and wear scar diameter (b) as functions of the $MoS_2$ nanosheets concentration in oils



a 纯发动机润滑油　　b 添加二维纳米片状$MoS_2$

图 5　不同实验温度下的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient under different temperatures: (a) pure engine oil; (b) oil with two-dimensional $MoS_2$ nanosheets

数最小（0.08），与纯发动机润滑油润滑时相比，摩擦系数降低了 36%。同时，从摩擦系数曲线局部放大图（图 5a 插图）可以看出，使用纯发动机润滑油进行润滑时，150 ℃高温下，在摩擦初始阶段，摩擦系数高达 0.5，说明在 150 ℃高温下，发动机润滑油在摩擦初始阶段润滑失效。然而，添加 3%二维纳米片状 $MoS_2$ 后，在 150 ℃高温下没有出现摩擦系数超过 0.3 的现象，摩擦系数在整个实验过程中都比较平稳（图 5b 插图）。

图 6 为不同润滑条件下钢盘表面磨痕的三维形貌图。由图 6 可见，随着温度的升高，磨损体积和最大磨痕深度都逐渐增大，然而二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑下的磨痕宽度和磨损体积明显小于纯发动机润滑油润滑下的磨损体积和磨痕宽度。与纯发动机润滑油润滑时相比，添加二维纳米片状 $MoS_2$ 后，在 50 ℃实验温度下，磨损体积和最大磨痕深度的降低程度较小，而在 100 ℃和 150 ℃实验温度下，磨损体积和最大磨痕深度的降低程度更明显。尤其是在 150 ℃高温下，发动机润滑油润滑下的磨痕表面非常粗糙，有很深的沟槽。加入二维纳米片状 $MoS_2$ 后，磨痕变浅，此时的磨损体积和最大磨痕深度分别为纯发动机润滑油润滑下的 23.44%和 28.53%。

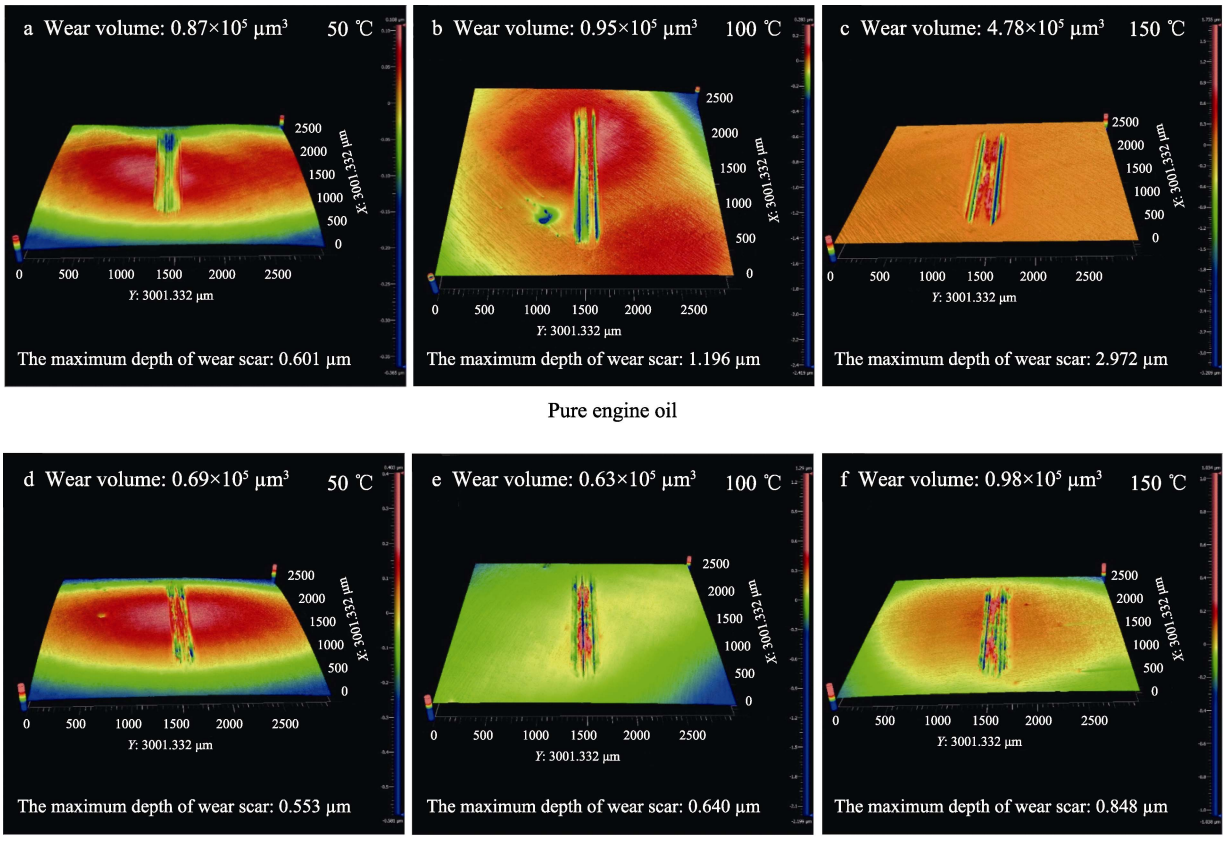



图 6　不同温度下的磨痕三维形貌

Fig.6 3D images of the wear tracks under different temperatures

使用扫描电镜对钢盘表面磨痕微观形貌和元素分布情况进行表征，结果如图 7 所示。从图 7a—c 可以看出，使用纯发动机润滑油润滑时，摩擦表面磨损严重，磨痕表面有明显的材料剥落。使用添加有二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油进行润滑时，磨痕表面质量得到了明显的改善，磨痕表面的粘着和撕裂疤痕消失，仅存在一些规则的微槽（图 7d—f）。通过 EDS 能谱分析磨痕表面（150 ℃实验温度下）化学组成，在纯发动机润滑油润滑的磨痕表面检测到 C、O、Fe、Ca 以及微量的 Zn、P、S 元素（图 7g）。由表 2 可知，在发动机润滑油中含有 Ca、Zn、P、Mo 和 S 等元素，因此推断磨痕表面检测到的 Ca、Zn、P、S 元素来自于发动机润滑油中的添加剂。使用添加有二维纳米片状 $MoS_2$ 的发动机润滑油进行润滑时，磨痕内不仅检测到 C、O、Fe、Ca、Zn、P 元素，还观察到较高浓度的 Mo 和 S 元素（图 7h），表明二维纳米片状 $MoS_2$ 在摩擦过程转移到摩擦接触区，参与了摩擦化学反应。

为进一步分析摩擦表面的化学组成，对不同润滑条件下的磨痕表面进行 XPS 分析。图 8 为 100 N 载荷和 150 ℃实验温度下钢盘上磨痕表面的 XPS 全谱图。由图 8a 可见，使用纯发动机润滑油进行润滑时，

磨痕表面检测到 C、O、Fe、Ca、Zn、P、Mo、S 等 8 种元素，但是 Mo 和 S 元素的信号较弱。虽然，在二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑的磨痕表面也只是检测到 C、O、Fe、Ca、Zn、P、Mo、S 元素，但是 Mo 和 S 元素的信号明显比纯发动机润滑油润滑下的 Mo 和 S 元素的信号强（图 8b）。表 3 为磨痕表面元素 XPS 定量分析结果，对比分析发现，二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑下的磨痕内的 Mo 和 S 元素含量明显高于纯发动机润滑油润滑下的 Mo 和 S 元素含量。

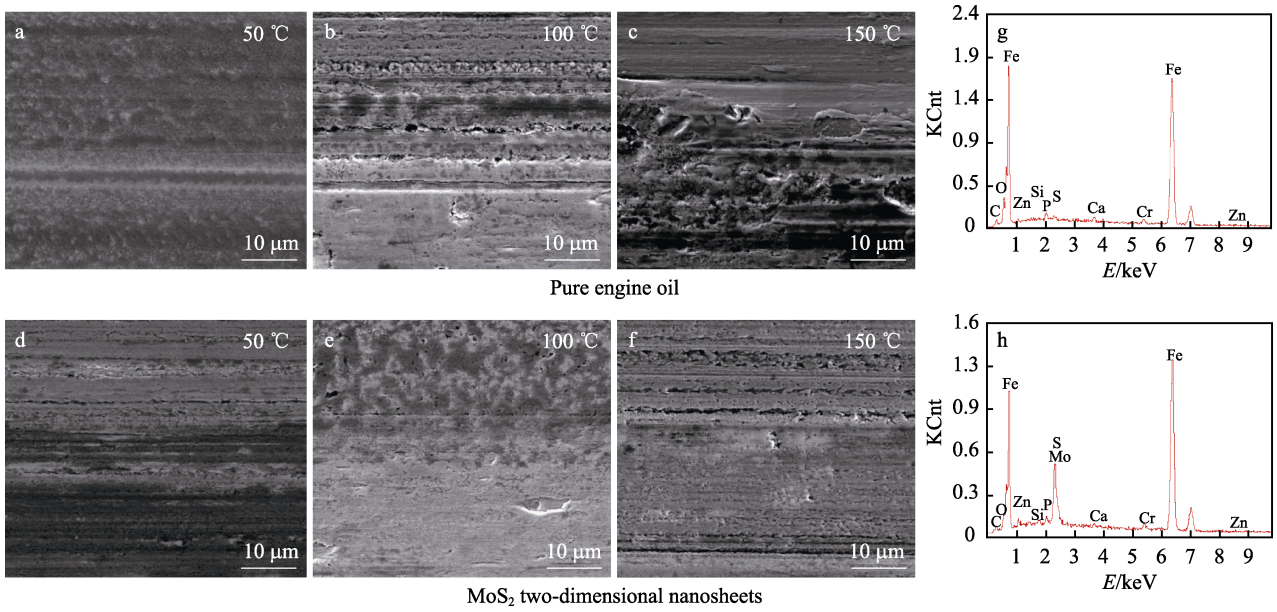



图 7　不同温度下的磨痕 SEM 和 EDS 表征

Fig.7 SEM images and EDS data of the wear tracks: (a, b, c, g) pure engine oil; (d, e, f, h) oil with $MoS_2$ two-dimensional nanosheets

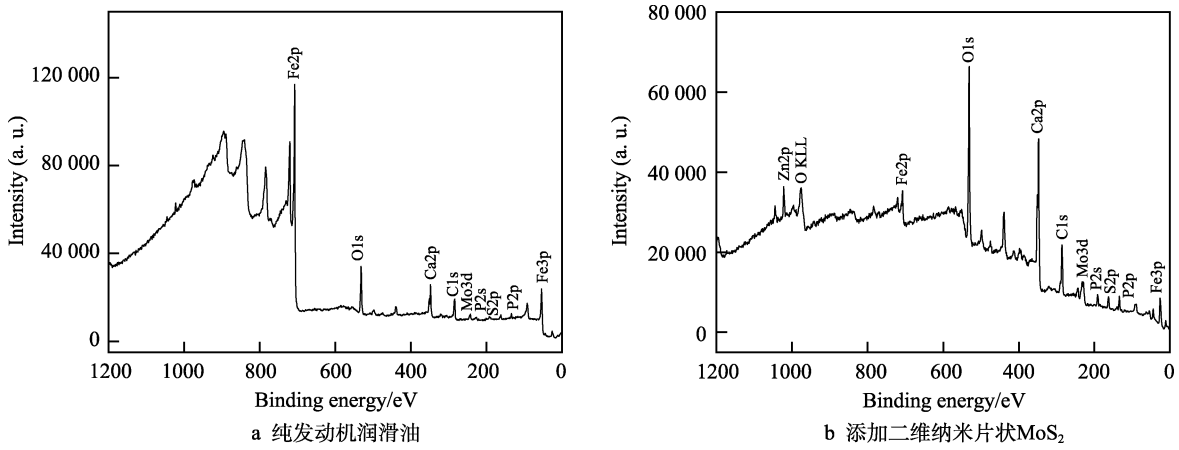



图 8　不同润滑条件下磨痕表面 XPS 全谱图

Fig.8 XPS survey spectra for the wear tracks lubricated by: (a) pure engine oil; (b) oil with two-dimensional $MoS_2$ nanosheets

**表 3　磨痕表面元素 XPS 定量分析**

**Tab.3 The quantitative XPS analysis of the wear tracks**

at%

| Samples | C | O | Fe | Ca | Zn | P | Mo | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pure engine oil | 34.55 | 32.16 | 22.03 | 6.06 | 0.16 | 2.65 | 0.22 | 2.17 |
| Oil with $MoS_2$ nanosheets | 16.72 | 57.10 | 3.51 | 9.98 | 3.09 | 4.93 | 1.37 | 3.30 |

采用 XPS 对不同润滑条件下磨痕内主要元素的化学价态进行分析，结果如图 9 所示。在纯发动机润滑油润滑下，磨痕内的 Mo 元素主要以 Mo—S 的形式存在（图 $9a_1$），二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑下的磨

痕内，Mo 元素以 Mo—O 和 Mo—S 的形式存在（图 $9a_2$）。对于 S 元素，两种润滑条件下的 S 元素都以 Mo-S 和 S-Zn/Fe 的形式存在磨痕内（图 $9b_1$ 和图 $9b_2$）。由于 ZnS 和 FeS 中的 S2p 结合能较为接近，在 S2p 的 XPS 谱图中难以将两者区分。对于 Zn 和 P 元素，两种润滑条件下，Zn 主要以 ZnS 化合物的形式（图 $9c_1$ 和图 $9c_2$），P 以磷酸盐的形式（图 $9d_1$ 和图 $9d_2$），存在于磨痕内。此外，对二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑的磨痕内的 C1s、O1s 和 Fe2p 进行 XPS 分析。C1s 的 XPS 谱图说明，摩擦化学反应膜中存在 C 的有机物（图 9e）。在 O1s 的 XPS 谱图中观察到 Fe 的氧化物和 Mo 的氧化物存在（图 9f）。Fe2p 的 XPS 峰位分别对应 FeS 和 Fe 的氧化物中的 Fe2p。通过以上的 XPS 分析可知，使用添加有二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油进行润滑，磨痕内存在由 $MoS_2$、$MoO_3$、ZnS、FeS、磷酸盐以及 Fe 的氧化物和 C 的有机物组成的摩擦化学反应膜。同时，二维纳米片状 $MoS_2$ 润滑的磨痕内含有较高浓度的 Mo 元素，表明在纯发动机润滑油润滑失效时，二维纳米片状 $MoS_2$ 转移到摩擦接触区并继续发挥润滑效果。

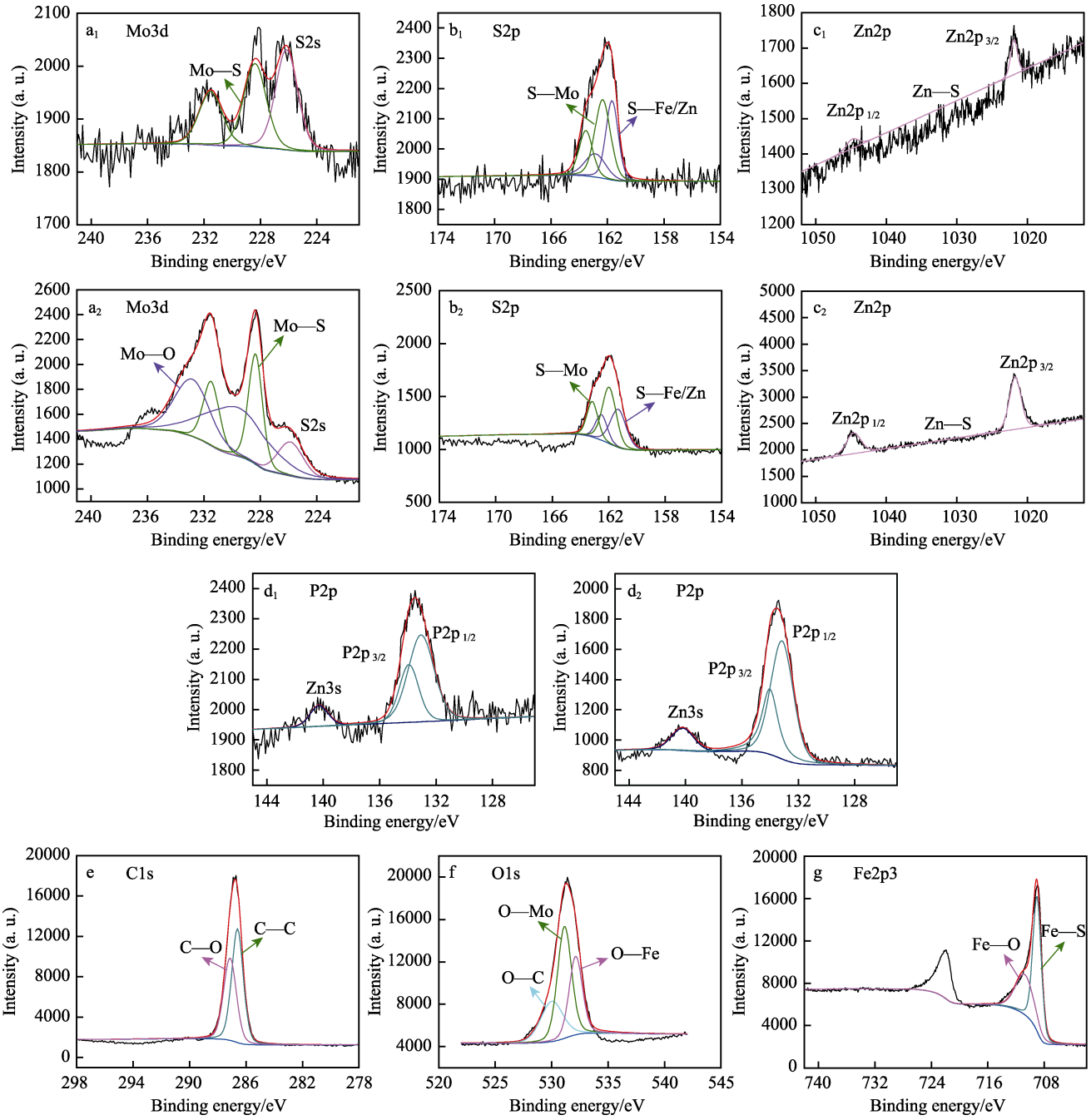



图 9　不同润滑条件下磨痕表面 XPS 谱图：($a_1$, $b_1$, $c_1$, $d_1$)纯发动机润滑油；($a_2$, $b_2$, $c_2$, $d_2$, e, f, g)添加二维纳米片状 $MoS_2$

Fig.9 XPS spectra of (a) Mo 3d; (b) S 2p; (c) Zn 2p; (d) P 2p; (e) C 1s; (f) O 1s and (g) Fe 2p3 for the wear tracks lubricated by: ($a_1$, $b_1$, $c_1$, $d_1$) pure engine oil; ($a_2$, $b_2$, $c_2$, $d_2$, e, f, g) oil with two-dimensional $MoS_2$ nanosheets

## 2.3　磨损机理分析

摩擦表面的润滑状态，不仅取决于油膜厚度，还受摩擦表面粗糙度的影响，可根据油膜厚度的膜厚比 $\lambda$ 来判断两摩擦表面的润滑状态。

$$\lambda=h/(Ra_1^2+Ra_2^2)^{1/2} \quad (1)$$

其中，$Ra_1$ 和 $Ra_2$ 分别为两摩擦表面的粗糙度，$h$ 为油膜厚度。当 $\lambda\leqslant1$ 时，两摩擦表面处于边界润滑状态；当 $1<\lambda\leqslant3$ 时，为混合润滑状态；当 $\lambda>3$ 时，两摩擦表面完全被润滑膜所隔开，为流体润滑状态。

采用 Hamrock-Dowson 公式计算油膜厚度[25]：

$$H^*_c=2.69G^{*0.53}U^{*0.67}(1-0.61e^{-0.73k})/W^{*0.067} \quad (2)$$

$$h_c=H^*_cR' \quad (3)$$

$$G^*=\alpha E',\ U^*=\eta_0U/(E'R'),\ W^*=W/(E'R'^2) \quad (4)$$

式中：$h_c$ 是中心区油膜厚度，$\alpha$ 是润滑油的粘压系数（取 $2.0\times10^{-8}$ $m^2/N$），$E'$为等效弹性模量（208 GPa），$U$ 是卷吸速度（0.1 m/s），$\eta_0$ 是润滑油的黏度，$R'$为等效半径，$W$ 为施加的载荷，$k$=1.03。图 10 给出了不同润滑油在不同实验温度（50、100、150 ℃）下的黏度曲线。由图 10 可见，加入所制备的二维纳米片状 $MoS_2$ 后，润滑油的黏度有所增加，但提高程度较小，并且随着温度的升高，润滑油黏度的上升幅度逐渐减小。将各参数代入公式（2）—（4）中，计算摩擦实验初始阶段接触区不同润滑状况下的油膜厚度（见表 4）。钢球和钢盘的初始粗糙度分别为 25 nm 和 50 nm，则两摩擦表面的综合粗糙度为 55.90 nm。另外，随着摩擦实验的进行，在钢球和钢盘表面产生磨损，钢球和钢盘的接触面积增加，接触压力相应地降低。此时，Hamrock-Dowson 公式不适用于计算摩擦表面出现磨损时的油膜厚度。然而，可以将发生磨损的接触区域想象成一个没有磨损的钢球与钢盘在相同载荷下产生的赫兹接触区域，这个替代钢球的等效半径 $R'$可以通过公式（5）—（6）进行计算得到。

$$D=2[3WR'/(2E')]^{1/3} \quad (5)$$

$$R'=D^3E'/(12W) \quad (6)$$

式中：$D$ 为磨斑直径，$R'$为等效半径，$E'$为等效弹性模量（208 GPa），$W$ 为施加的载荷。根据摩擦实验结束后钢球上的磨斑直径，利用公式（6）和公式（2）—（4）计算接触区的油膜厚度，结果见表 4。摩擦实验结束后，使用三维共聚焦表面形貌仪测量上下摩擦副（圆球和圆盘）磨痕区域的表面粗糙度。根据公式（1），计算 $\lambda$，结果见表 4。

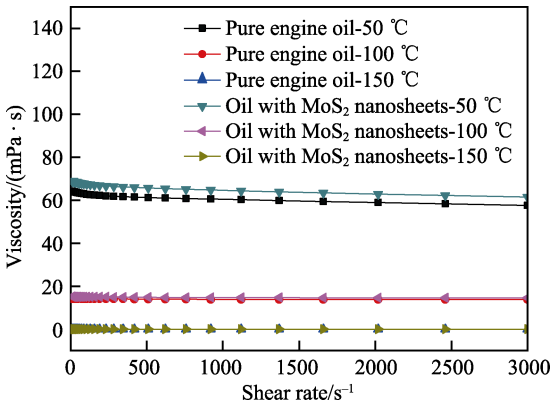



图 10　润滑油在不同实验温度的黏度曲线

Fig.10 The viscosity of lubricating oils under different temperatures

**表 4　不同润滑状况下计算的油膜厚度**

**Tab.4 The calculated oil film thickness under different lubricating conditions**

| Lubrication conditions | Pure engine oil | | | Oil with $MoS_2$ nanosheets | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50 ℃ | 100 ℃ | 150 ℃ | 50 ℃ | 100 ℃ | 150 ℃ |
| Oil film thickness (initial)/nm | 49.69 | 19.13 | 10.56 | 51.95 | 20.15 | 11.05 |
| Composite roughness(initial)/nm | 55.90 | 55.90 | 55.90 | 55.90 | 55.90 | 55.90 |
| $\lambda_{initial}$ | 0.89 | 0.34 | 0.19 | 0.93 | 0.39 | 0.20 |
| Wear scar diameter/μm | 419 | 459 | 561 | 310 | 380 | 440 |
| Oil film thickness (final)/nm | 76.74 | 33.53 | 24.48 | 52.74 | 27.16 | 18.28 |
| Composite roughness (final)/nm | 83.55 | 104.69 | 126.67 | 80.26 | 100.00 | 81.69 |
| $\lambda_{final}$ | 0.92 | 0.32 | 0.19 | 0.66 | 0.27 | 0.22 |

由表 4 计算结果可知，摩擦初始阶段和摩擦结束阶段，两摩擦表面都为边界润滑状态。在边界润滑状态下，润滑油的减摩抗磨作用主要由润滑添加剂来承担。在发动机润滑油中检测到 Zn、P、Mo 和 S 等元素，推测发动机润滑油中可能含有二烷基二硫代磷酸锌或二烷基二硫代甲酸钼等润滑添加剂，这些润滑添加剂在摩擦表面形成摩擦化学反应膜并发挥润滑效果（图 11a）。$MoS_2$ 的减摩抗磨机理包括滚珠效应、层间滑移、剥离转移[26]。近似球形的 $MoS_2$ 颗粒才有可能在两摩擦表面之间相对滚动，且滚动轴承效应大多在低载荷和低速情况下发生。同时，两摩擦表面的粗糙峰会阻碍 $MoS_2$ 润滑添加剂的层间滑移。因此，二维纳米片状 $MoS_2$ 的减摩抗磨主要来自于剥离转移机制[27]。具有超薄结构的二维纳米片状 $MoS_2$ 在摩擦过程中随润滑油进入摩擦接触区，参与摩擦化学反应形成润滑膜并填充修复磨损表面，具有优异的减摩抗磨效果（图 11b）。当温度提高至 150 ℃时，相比于 50 ℃和 100 ℃的实验温度，润滑油的黏度明显下降，

油膜厚度也显著下降，摩擦初始阶段，纯发动机润滑油中的添加剂还未在摩擦表面形成摩擦化学反应膜，润滑失效。然而，二维纳米片状 $MoS_2$ 与金属表面有较强的吸附特性[9]，使其易在摩擦表面形成富含 $MoS_2$ 的摩擦化学反应膜并填充修复磨损表面，发挥润滑效果。

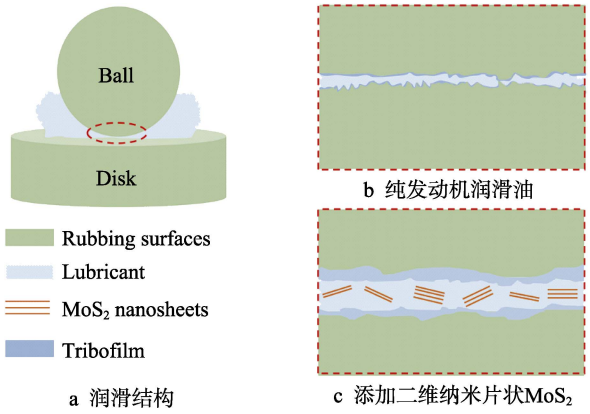



图 11　润滑油减摩抗磨机制示意图

Fig.11 Schematic diagram of friction-reducing and antiwear properties of lubricating oils: (a) lubrication structure; (b) pure engine oil; (c) oil with two-dimensional $MoS_2$nanosheets

## 3　结论

1）采用原位表面修饰法，以七钼酸铵和硫脲为反应前驱物，以油胺为反应溶剂，制备出具有超薄结构且表面修饰有油胺分子的二维纳米片状 $MoS_2$。

2）二维纳米片状 $MoS_2$ 在发动机润滑油中具有良好的减摩和抗磨性能，并且随着二维纳米片状 $MoS_2$ 添加量的增加，摩擦系数和磨斑直径先逐渐降低后缓慢增加。当二维纳米片状 $MoS_2$ 的添加量为 3%时，减摩抗磨效果最优，与纯发动机润滑油润滑时相比，摩擦系数降低 37.01%，磨斑直径降低 17.17%。

3）使用纯发动机润滑油进行润滑时，在 150 ℃高温下，摩擦初始阶段的摩擦系数增加至 0.5，同时磨痕表面非常粗糙，有很深的沟槽。然而，使用添加 3%二维纳米片状 $MoS_2$ 的润滑油进行润滑时，摩擦系数在整个实验过程中都比较平稳，150 ℃高温下的磨损体积为成品油润滑时的 23.44%，最大磨痕深度为成品油润滑时的 28.53%。

4）摩擦试验过程中，两摩擦表面处于边界润滑状态，具有超薄结构的二维纳米片状 $MoS_2$ 随发动机润滑油流动进入摩擦接触界面，在摩擦表面形成由 $MoS_2$、$MoO_3$、ZnS、FeS、磷酸盐以及 Fe 的氧化物和 C 的有机物组成的摩擦化学反应膜。尤其是在高温下发动机润滑油润滑失效时，二维纳米片状 $MoS_2$ 进入摩擦接触区，在摩擦表面生成富含 $MoS_2$ 的摩擦化学反应膜并填充修复磨损表面，发挥良好的润滑效果。

**参考文献：**

[1] LIU Bo, ZHOU Kun. Recent progress on graphene-analogous 2D nanomaterials: Properties, modeling and applications[J]. Progress in materials science, 2019, 100: 99-169.

[2] ZHOU Xiao-fei, SUN Hai-nan, BAI Xue. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Synthesis, biomedical applications and biosafety evaluation[J]. Friction in bioengineering and biotrchnology, 2020, 8: 236.

[3] LIU Yang, LIU Yu-hong, MA Tian-bao, et al. Atomic scale simulation on the anti-pressure and friction reduction mechanisms of $MoS_2$ monolayer[J]. Materials, 2018, 11(5): 683.

[4] SPEAR J C, EWERS B W, BATTEAS J D. 2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces[J]. Nano today, 2015, 10(3): 301-314.

[5] TANG Gong-bin, SU Feng-hua, XU Xing, et al. 2D black phosphorus dotted with silver nanoparticles: An excellent lubricant additive for tribological applications[J]. Chemical engineering journal, 2020, 392: 123631.

[6] CHEN Zhe, LIU Xiang-wen, LIU Yu-hong, et al. Ultrathin $MoS_2$ nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants[J]. Scientific reports, 2015, 5: 12869.

[7] YI Mei-rong, ZHANG Chen-hui. The synthesis of $MoS_2$ particles with different morphologies for tribological applications[J]. Tribology international, 2017, 116: 285-294.

[8] RAJENDHRAN N, PALANISAMY S, SHYMA A P, et al. Enhancing the thermophysical and tribological performance of gear oil using Ni-promoted ultrathin $MoS_2$ nanocomposites[J]. Tribology international, 2018, 124: 156-168.

[9] CHOI Won-bong, CHOUDHARY Nitin, HAN Gang-hee, et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications[J]. Materials today, 2017, 20(3): 116-130.

[10] SUN Jie, LI Xue-Jian, GUO Wei-Ling, et al. Synthesis methods of two-dimensional $MoS_2$: A brief review[J]. Crystals, 2017, 7(7):198.

[11] LEE Chang-gu, YAN Hu-gen, BRUS L E, et al. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer $MoS_2$[J]. ACS nano, 2010, 4(5): 2695-2700.

[12] TAO Peng-cheng, YAO Shan, LIU Fang-yan, et al. Recent advances in exfoliation techniques of layered and non-layered materials for energy conversion and storage[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(41): 23512-23536.

[13] BARI R, PARVIZ D, KHABAZ F, et al. Liquid phase exfoliation and crumpling of inorganic nanosheets[J]. Physical chemistry chemical physics, 2015, 17(14): 9383-9393.

[14] ZHANG Xiu-mei, XIAO Shan-qing, NAN Hai-yan, et al. Controllable one-step growth of bilayer $MoS_2$-$WS_2$/$WS_2$ hetero structures by chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2018, 29(45): 455707.

[15] CHAO Yan-hong, ZHU Wen-shuai, WU Xiang-yang, et al. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic[J]. Chemical engineering journal, 2014, 243:

60-67.

[16] WU Hong-xing, QIN Li-guo, DONG Guang-neng, et al. An investigation on the lubrication mechanism of $MoS_2$ nano sheet in point contact: The manner of particle entering the contact area[J]. Tribology international, 2017, 107: 48-55.

[17] 张建强, 冯辉霞, 赵霞, 等. KH570 对二硫化钼粉体表面的改性研究[J]. 化学试剂, 2009(1): 5-8.
ZHANG Jiang-qiang, FENG Hui-xia, ZHAO Xia, et al. Study on the surface modification of $MoS_2$ powder with KH570[J]. Chemical reagent, 2009(1): 5-8.

[18] CHEN M, FENG Y G, WANG X, et al. Silver nanoparticles capped by oleylamine: Formation, growth, and self-organization[J]. Langmuir, 2007, 23(10): 5296-5304.

[19] TREADWELL L J, BOYLE T J, BELL N S, et al. Impact of oleylamine: Oleic acid ratio on the morphology of yttria nanomaterials[J]. Journal of materials science, 2017, 52(13): 8268-8279.

[20] PAN Yi, BAI Han-ying, PAN Liang, et al. Size controlled synthesis of monodisperse PbTe quantum dots: Using oleylamine as the capping ligand[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(44): 23593-23601.

[21] ALTAVILLA C, SARNO M, CIAMBELLI P. A novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of $MS_2$@oleylamine (M=Mo, W)[J]. Chemistry of materials, 2011, 23(17): 3879-3885.

[22] MA Chong-bo, QI Xiao-ying, CHEN Bo, et al. $MoS_2$ nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 5624-5629.

[23] YI Mei-rong, ZHANG Chen-hui. The synthesis of two-dimensional $MoS_2$ nanosheets for enhanced tribological property as oil additives[J]. RSC advances, 2018, 8: 9564-9573.

[24] CAI Yang-Sheng, YANG Hu-Lin, ZHOU Jiang, et al. Nitrogen doped hollow $MoS_2$/C nanospheres as anode for long-life sodium-ion batteries[J]. Chemical engineering Journal, 2017, 327: 522-529.

[25] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.
WEN Shi-zhu, HUANG Ping. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.

[26] TANNOUS J, DASSENOY F, LOHOUIJ I, et al. Understanding the tribochemical mechanisms of IF-$MoS_2$ nanoparticles under boundary lubrication[J]. Tribology letters, 2011, 1(41): 55-64.

[27] OFER T, PALLE V H, RONIT P B, et al. Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles[J]. PNSA, 2011, 50(108): 19901-19906.

（上接第 44 页）

[22] RUDNICK L R. 润滑油添加剂化学与应用[M]. 李华峰译. 北京: 中国石化出版社, 2006.
RUDNICK L R. Lubricant additives chemistry and application[M]. LI Hua-feng, translated. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.

[23] MORINA A, NEVILLE A, PRIEST M, et al. ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio[J]. Tribology international, 2006, 39(12): 1545-1557.

[24] ROSHAN R, PRIEST M, NEVILLE A, et al. A Boundary lubrication friction model sensitive to detailed engine oil formulation in an automotive cam/follower interface[J]. Journal of tribology-transactions of the ASME, 2011, 133(4): 042101.

[25] 时晓露. 微纳米层状润滑油添加剂的减摩抗磨性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
SHI Xiao-lu. Study on the tribological properties of micro/nano lamellar lubricant additives[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2017.

[26] 王稳, 李国良, 刘宏亮, 等. ZDDP 与 MoDTC 在含酯类油的 PAO 基础油中的抗磨性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(12): 65-69.
WANG Wen, LI Guo-liang, LIU Hong-liang, et al. Study on anti-wear performance of ZDDP and MoDTC in PAO base oil containing ester[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2019, 50(12): 65-69.

[27] 井致远, 许一, 张伟, 等.有机钼作为润滑油添加剂的研究发展现状[J]. 材料导报, 2016, 30(13): 94-101.
JING Zhi-yuan, XU Yi, ZHANG Wei, et al. research progress of organic molybdenum as lubricating additive[J]. Material review, 2016, 30(13): 94-101.

[28] 刘金亮, 李琪, 夏延秋. 油溶性有机钼与二烷基二硫代磷酸锌(ZnDDP)在酯类油中的协同抗磨减摩性能及机理研究[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(1): 5-9.
LIU Jin-liang, LI Qi, XIA Yan-qiu. Anti-wear and friction-reduction properties and mechanism of organic molybdenum compounds and zinc dialkyldithiophosphate (ZnDDP) in lipid synthetic oil[J]. Tribology, 2009, 29(1): 5-9.

[29] 谢凤, 胡建强, 郑发正, 等. 非活性有机钼与二烷基二硫代磷酸锌的抗磨协同效应[J]. 石油学报(石油加工), 2007(2): 24-29.
XIE Feng, HU Jian-qiang, ZHENG Fa-zheng, et al. Anti-wear synergism between organic molybdate containing no sulphur and phosphorus and ZnDDP[J]. Acta petrolei sinica (petroleum processing section), 2007(2): 24-29.

[30] 张瑞军, 李生华, 金元生, 等. 温度对二烷基二硫代甲酸钼摩擦学性能的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(11): 80-83.
ZHANG Rui-jun, LI Sheng-hua, JIN Yuan-sheng, et al. Effect of temperature on tribological performances of molybdenum dialkyldithiocarbamate[J]. J Tsinghua Univ (sci& tech), 2001, 41(11): 80-83.