

# 模板法合成 MoS<sub>2</sub> 纳米管及其摩擦学性能的研究

## Template Synthesis and Friction Properties of MoS<sub>2</sub> Nanotubes

孙彩虹, 李长生, 余应明

(江苏大学 江苏省摩擦学重点实验室, 江苏 镇江 212013)

SUN Cai-hong, LI Chang-sheng, YU Ying-ming

(Key Tribological Laboratory of Jiangsu Province, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

**摘要:** 为了研究 MoS<sub>2</sub> 纳米管的摩擦学性能, 用模板法在低温(450℃) 条件下热分解 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 合成出 MoS<sub>2</sub> 纳米管, 利用 SEM, EDS, TEM 和 AFM 对样品的形貌和结构进行分析。结果表明: 用模板法制备的 MoS<sub>2</sub> 纳米管的形状和尺寸高度均匀一致, 直径约为 100nm, 长度大于 5μm, 与模板孔洞的参数一致。在 CETR UMT-2 试验机进行摩擦实验, 结果显示 MoS<sub>2</sub> 纳米管具有优良的润滑性能。

**关键词:** MoS<sub>2</sub> 纳米管; AAO 模板; 摩擦学性能

**中图分类号:** TH11.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0332-04

**Abstract:** In order to study the friction properties of MoS<sub>2</sub> nanotubes, which were prepared by thermal decomposition (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> at low-temperature (450℃) using template method. The morphology and microstructure of as-obtained MoS<sub>2</sub> were characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and atom force microscopy (AFM). The results show that as-obtained MoS<sub>2</sub> nanotubes have uniform diameters of about 100nm and are more than 5μm in the length, which corresponds closely to the parameter of the pore. The friction experiment was made at CETR UMT-2 examination machine and it could be concluded that MoS<sub>2</sub> nanotubes possess excellent lubricate capability.

**Key words:** MoS<sub>2</sub> nanotube; anodic alumina oxide template; friction property

过渡族金属硫族化合物 MX<sub>2</sub> (M= Mo, W, Nb; X = S, Se) 具有类似于石墨的片层状结构, 层内是很强的共价键, 层间则是很弱的范德瓦尔斯力, 层与层很容易剥离, 具有良好的各向异性和较低的摩擦系数<sup>[1]</sup>。过渡族金属硫族化合物纳米材料具有更优异的物理化学性质和广阔的应用前景。特别是 MoS<sub>2</sub> 纳米材料经常作为优良的固体润滑剂用在高/低温、重载、真空等油润滑失效或不佳的场合; 并且 MoS<sub>2</sub> 纳米材料在锂离子电池电极、储氢材料、主客体化合物、扫描隧道显微镜 (STM) 探针和工业加氢脱硫催化剂等方面也具有广泛的应用<sup>[2-6]</sup>。人们在其合成上投入了很多的努力, 发展了多种合成 MoS<sub>2</sub> 纳米管的纳米管和无机富勒烯的方法。Tenne 和他的合作者用氧化物和 H<sub>2</sub>S 在还原气氛中通过高温气相反应合成 MoS<sub>2</sub> 纳米管; Remska 等发展了催化传输法自组织制备了单壁的 MoS<sub>2</sub> 纳米管; Rao 等采用一种高温退火 (~ 1300℃) 的方法得到了结晶比较好的纳米管等等。但他们都没有解决 MoS<sub>2</sub> 纳米管的尺寸及尺寸分布的问题, 在同一次反应过程中, 得到的产物的直径分布比较广 (通常是

至几百个纳米不等)。众所周知, 材料的结构直接影响到材料的性能与应用, 用模板法制备纳米材料, 由于模板上孔洞的限制作用, 产物的生长方向受到限制而沿模板空腔的方向生长, 从而制备出尺寸和生长取向都高度一致的纳米管或纳米线, 并解决材料的尺寸和尺寸的分布的问题。

近年来, 用模板法制备纳米材料已有大量的报道<sup>[7-9]</sup>。本工作在自制的氧化铝模板中热分解前驱体 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 制备出尺寸、尺寸分布和生长取向高度一致的刚性 MoS<sub>2</sub> 纳米管, 利用 SEM, TEM 和 AFM 对产物的微观形貌进行分析; 同时在 UMT-2 摩擦试验机上进行摩擦实验, 研究其摩擦学性能。

## 1 实验

### 1.1 阳极氧化铝模板的制备与表征

采用的是 Masuda 的二次阳极氧化法<sup>[10]</sup>。在阳极氧化前, 首先对高纯铝片 (99.99%) 进行预处理: 将高纯铝片在真空气氛下 350℃退火 2h, 消除铝片内的

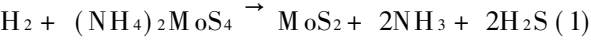
残余应力,得到粗大、均匀的晶粒;用无水乙醇超声波清洗 30min,除去油脂;在高氯酸和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1:4)中进行电化学抛光,抛光电压为 2 V,得到光亮平整的表面。然后以石墨片作阴极,上述处理过的铝片作阳极,室温条件下在 0.3mol/L 的草酸溶液中进行第一次阳极氧化,氧化电压为 40V,氧化时间为 1h。然后将一次氧化制备的样品浸泡在 1.8% (质量分数,下同) H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 与 6% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的混合溶液(体积比为 1:1)中,将第一次阳极氧化生成的氧化铝膜溶解掉;然后对除膜后的铝片进行第二次阳极氧化,氧化条件和第一次氧化的条件相同,氧化时间为 3h。最后,在 5% 的磷酸溶液中进行扩孔处理,扩孔时间为 8~10min。其中每步结束后均用去离子水反复冲洗。

将制备好的氧化铝模板用去离子水冲洗干净,在空气中自然干燥。采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对多孔的 AAO 模板的微观结构进行分析。

1.2 MoS<sub>2</sub> 纳米管的制备与表征

MoS<sub>2</sub> 纳米管是通过模板法低温(450℃)条件下热分解前躯体(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 制备的。步骤如下:将红棕色针状的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 溶于二甲亚砜(DMSO)中,用磁力搅拌器搅拌使之充分溶解,并用布氏漏斗抽滤,配成 0.1mol/L 的前躯体溶液;将上面制备的 AAO 模板浸泡在该前躯体溶液中,然后将载有前躯体溶液的模板放入 0℃的干燥箱中干燥使溶剂挥发,该过程重复 5~10 次;将载有前躯体的模板放入水平的石英管式炉中,通入 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的混合气体(总流量为 200mL/min),同时以 10℃/min 的温升速率加热到 450℃并保温 1 h,冷却至室温即得黑色的 MoS<sub>2</sub> 纳米

管<sup>[11,12]</sup>。反应方程式如下:



利用 SEM,EDS 及 TEM 分析了 MoS<sub>2</sub> 的微观形貌。便于对 MoS<sub>2</sub> 纳米管进行 SEM 分析,将载有 MoS<sub>2</sub> 纳米管的 AAO 模板浸泡在 0.1mol/L 的 NaOH 溶液中 10min 左右,将 AAO 模板部分溶解掉,露出黑色的 MoS<sub>2</sub> 纳米管。

在对 MoS<sub>2</sub> 纳米管进行 TEM 分析时,用刀片将 MoS<sub>2</sub> 纳米管从模板上刮下来,放入无水乙醇中超声波振荡使之分散均匀,然后将其收集在微栅铜网上。

1.3 摩擦实验

摩擦实验在 CETR UMT-2 多功能摩擦磨损试验机上进行的。采用球-盘式接触,上试样为 440C 不锈钢球,其直径为 4mm。由于模板法制备的 MoS<sub>2</sub> 纳米管的量比较少,直接取用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液稍微处理过的载有 MoS<sub>2</sub> 纳米管的模板为下试样 1,下试样 2 为 8mm×10mm 的高纯铝片。实验载荷分别为 1,0.3N,实验速度为 60r/min (回转半径 r=5mm)。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝模板的微观形貌

图 1a 所示二次阳极氧化法制备的 AAO 模板的 SEM 图片,图 1b, c 是其 AFM 图片。从中可以看出,制得的 AAO 模板表面上孔洞大小均匀一致,直径约为 100nm,而且这些孔在 AAO 模板中呈六角形规则排列。并且 AAO 模板上孔的数目较多,孔密度较大。AAO 模板的这些特点直接决定了 MoS<sub>2</sub> 纳米管的尺寸和形貌。

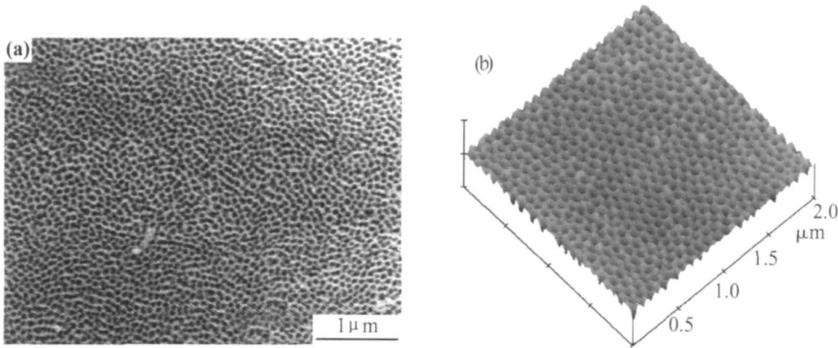


图 1 AAO 模板的 SEM 图片(a)和 AFM 图片(b)  
Fig. 1 SEM image (a) and AFM image (b) of the anodic alumina oxide (AAO) template

2.2 MoS<sub>2</sub> 纳米管的形貌

用模板法热分解前躯体(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 制备的

MoS<sub>2</sub> 纳米管,在没有溶解掉氧化铝模板之前,热处理前后样品的 SEM 图片并没有太大的不同,因为在模

板表面上只有少量的  $\text{MoS}_2$  存在, 模板上的孔洞仍然清晰可见。但是, 当用  $0.1\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液将氧化铝模板稍微腐蚀掉一部分后,  $\text{MoS}_2$  纳米管就显露出来了。图 2 为溶解掉一部分氧化铝模板后的  $\text{MoS}_2$  纳米管的 SEM 和 EDS 图片, 从图 2a, b 可以看出,  $\text{MoS}_2$  纳米管具有均匀一致的直径约  $100\text{nm}$ , 和模板

上的孔径相符, 长度超过  $5\mu\text{m}$ 。并由此可看出,  $\text{MoS}_2$  纳米管阵列的生长取向不是随机的, 它们的长度、直径和生长取向都高度一致。用 EDS 图(2c 表征产物的成份, S: Mo 接近于 2, 可证明得到的产物是  $\text{MoS}_2$ , 而图片中的铝峰和氧峰来源于模板及基底中的 Al 和 O。

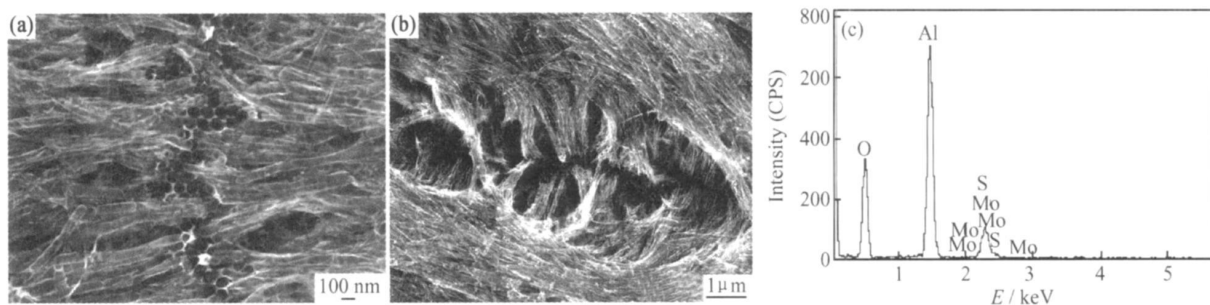


图 2  $\text{MoS}_2$  纳米管的 SEM 图片和 EDS 图片

(a) 高倍 SEM 图片; (b) 低倍 SEM 图片; (c) EDS 图片

Fig. 2 SEM images and EDS image of  $\text{MoS}_2$  nanotubes

(a) SEM image at higher magnification; (b) SEM image at lower magnification; (c) EDS image of  $\text{MoS}_2$  nanotubes

用 TEM 对产物作进一步分析。图 3a, b 是完全溶解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板后的  $\text{MoS}_2$  纳米管的 TEM 照片。可以看出制得的  $\text{MoS}_2$  纳米管具有典型的中空结构, 管径分布均匀(约为  $100\text{nm}$ , 与模板的孔径相对应), 管

壁比较光滑且是比较直的刚性管, 这与 Dorhout 用模板法制得的“竹状”管不同, 机理正在研究中。其中的电子衍射花样显示该纳米管是由正六边形的  $\text{MoS}_2$  多晶体组成, 其中层间距约为  $0.6\text{nm}$ 。

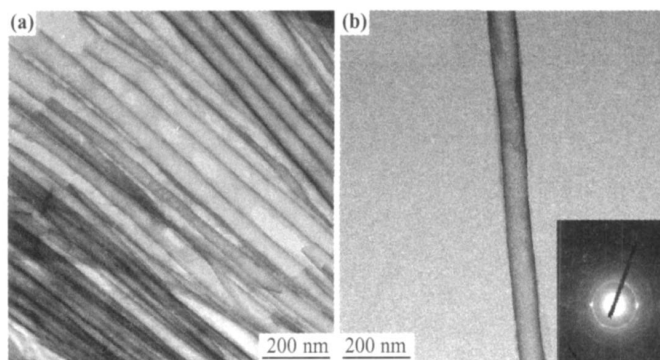


图 3 溶解掉模板后  $\text{MoS}_2$  纳米管的 TEM 图片(a) 及单根纳米管的 TEM 图片(b)

Fig. 3 TEM image of  $\text{MoS}_2$  nanotubes (a) and of single  $\text{MoS}_2$  nanotube (b) after dissolution of the AAO template

### 2.3 $\text{MoS}_2$ 的摩擦性能

图 4a 是载荷为  $1\text{N}$  得到的试样 1 的摩擦系数随时间的变化曲线, 图 4b 为载荷为  $0.3\text{N}$  条件下得到的试样 2 的摩擦系数随时间的变化曲线。从图 4a 可看出, 在模板上测得的  $\text{MoS}_2$  纳米管的摩擦系数较低, 随着时间的增加, 摩擦系数有下降的趋势并最终趋于稳定。这可能是由于模板在  $\text{NaOH}$  溶液中腐蚀不均匀, 模板表面的  $\text{MoS}_2$  纳米管分布不平整, 随着时间增加, 模板逐渐平整且  $\text{MoS}_2$  纳米管均匀的覆盖在整个模板表面。从图 4b 可看出, 铝片的摩擦系数较大, 且波动

较大。由于模板下面是铝基底, 比较软, 而且模板表面的  $\text{MoS}_2$  纳米管的量比较少, 故图 4a 的摩擦系数并不是特别低。但是图 4b 相比, 仍能看出  $\text{MoS}_2$  纳米管具有优异的摩擦性能, 且有很好的承载能力。

### 3 结论

(1) 用二次阳极氧化法制备的氧化铝模板含有大小均匀一致、排列规整、密度较大的纳米孔阵列, 为  $\text{MoS}_2$  纳米管阵列的制备奠定了良好的基础。

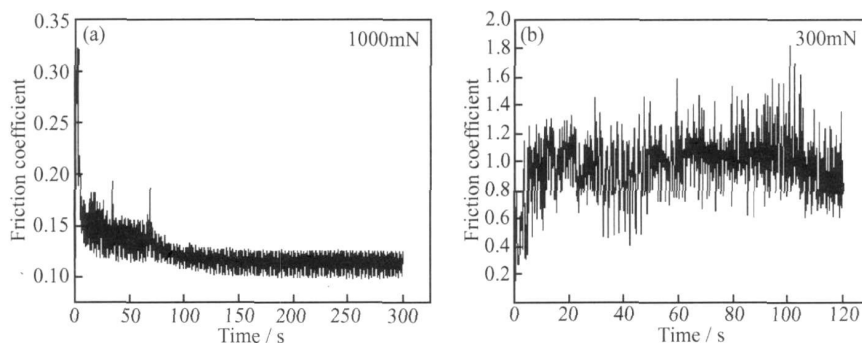


图4 两种不同材料的摩擦系数随时间的变化曲线

(a) 模板上的  $\text{MoS}_2$  纳米管; (b) 铝片

Fig 4 The variation of friction coefficient of two different materials

(a)  $\text{MoS}_2$  nanotubes on AAO template; (b) Al sheet

(2) 用模板法热分解前驱体  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  制备  $\text{MoS}_2$  的纳米管的直径均匀一致约为 100nm, 长度超过 5 $\mu\text{m}$ , 与氧化铝模板上孔的尺寸和尺寸的分布相符合。改变模板上孔径的参数可以改变  $\text{MoS}_2$  纳米管的参数, 从而解决了  $\text{MoS}_2$  的纳米管的尺寸和尺寸分布的问题。

(3) 在 CETR UMT-2 多功能摩擦磨损试验机对  $\text{MoS}_2$  纳米管进行摩擦实验, 结果证明  $\text{MoS}_2$  纳米管具有良好的润滑性能, 并具有一定的承载能力。

## 参考文献

- [1] RAPOPORT L, FLEISCHER N, TENNE R. Applications of  $\text{WS}_2$  ( $\text{MoS}_2$ ) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 182-188.
- [2] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J. Thin films of fullerene-like  $\text{MoS}_2$  nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. Nature, 2000, 40: 164-166.
- [3] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Mater, 1998, 10: 25-163.
- [4] CHEN J, KURIYAMA N, YUAN H, et al. Electrochemical hydrogen storage in  $\text{MoS}_2$  nanotubes [J]. Journal of the American Society, 2001, 123: 11813-11814.
- [5] TENNE R. Inorganic nanotubes and fullerene like material [J]. Chemistry-A European Journal, 2002, 8: 529-5304.
- [6] VASUDEVAN P T, FIERRO J L G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis [J]. Catal Rev Sci Eng, 1996, 38: 161-188.
- [7] CHARLES R M. Membrane based synthesis of nanomaterials [J]. Chemistry Materials, 1996, 8: 139-146.
- [8] BRINDA B L, PETER K D, CHARLES R M. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures[J]. Chemistry Materials, 1999, 9: 85-862.
- [9] ZHAO W B, ZHU J J, CHEN H Y. Photochemical synthesis of CdSe and PbSe nanowire arrays on a porous aluminum oxide tem-

plate [J]. Scripta Materialia, 2004, 5: 1169-1173.

- [10] MASUDA H, FUKUDA P. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268: 1466-1468.
- [11] ZELENSKI C M, DORHOUT P K. Template synthesis of near-monodisperse<sup>1</sup> microscale nanofibers and nanotubules of  $\text{MoS}_2$  [J]. Journal of the American Society, 1998, 120: 34-42.
- [12] SANTIAGO P, ASCENCIO J A, MENDOZA D, et al. Synthesis and structural determination of twisted  $\text{MoS}_2$  nanotubes [J]. Applied physics A, 2004, 8: 513-518.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5041051)和“863”计划资助项目(200AA032300)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 孙彩虹(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事模板法制备过渡族金属硫化物纳米管及其摩擦学性能的研究, 联系地址: 江苏大学材料学院省摩擦学重点实验室(212013)。E-mail: suncaihong1003@163.com

(上接第 331 页)

- [15] CHOI W Y, TERMIN A, HOFFMANN M R, et al. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669-13679.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(200CB613302); 山东省中青年科学家科研奖励基金(200BS04040); 山东省教育厅科研计划项目(J0WA04)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 许璞(1983—), 男, 在读硕士, 主要从事半导体纳米光催化材料的制备和应用研究工作

通讯作者: 高善民, 鲁东大学化学与材料科学院(264025)。E-mail: gaosm212@yahoo.com.cn