

# 纳米 $WS_2$ 润滑晶体的制备与量子尺寸效应

孙克辉, 韦 钦, 罗文东, 王 皋

(中南大学 应用物理与热能工程系, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 纳米  $WS_2$  润滑晶体是一种性能优良的新型固体润滑材料. 作者介绍了一种用机械-物理固相反应装置制备纳米  $WS_2$  润滑晶体的新方法; 用 XRD 对  $WS_2$  纳米晶体进行了物相分析; 用 ESCALAB-MK II 型电子能谱仪分析了不同粒径的试样 W  $4f_{7/2}$ , S  $2p_{3/2}$  电子结合能的变化, 并对 50 nm 和 10 nm 粒径的 S-W-S 纳米簇团的 S  $2p_{3/2}$  电子能谱结构进行谱图拟合. 分析结果表明: XRD 图样显示为  $WS_2$  相单相; 在 S-W-S 纳米簇团中存在显著的量子尺寸效应, 该效应强化了硫原子电子壳层间的轨道杂化, 使纳米级的  $WS_2$  润滑晶体形成了 1 个没有悬键的、化学性能稳定的中空球体, 在润滑过程中, 这种结构可使体系保持较强的化学稳定性, 能耗降低.

**关键词:**  $WS_2$ ; 润滑晶体; 纳米簇团; 量子尺寸效应

中图分类号: O481.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)01-0033-03

计算机和磁记录系统中存储的高密度和高速度化, 都要求对磁盘和磁头间提供超精细和纳米级的保护和润滑; 集成电路加工需要的微型机械和空间机械的精密化, 以及生物体内植入的运动部件等, 都对宏观概念的摩擦、磨损、润滑及材料提出了新的要求. 同时, 纳米科学本身的迅速发展, 以及从纳米尺度研究材料的力学、物理和化学性能的技术和手段的出现等, 都极大地推动了纳米材料摩擦学的形成与发展, 使之成为纳米科学研究领域中一个不可忽视的分支领域<sup>[1]</sup>. 虽然  $WS_2$  与  $MoS_2$  有相似的结构和性能, 但由于  $WS_2$  粉末制备成本高, 粒径粗, 密度大, 从而制约了  $WS_2$  作为固体润滑剂的广泛应用. 在干燥的环境中, 常规的粗粒  $WS_2$  层与层间的连接键较难切断, 润滑性能明显降低, 若作为润滑油的添加剂, 则因其密度大, 易产生沉淀, 导致分布不均, 影响润滑性能<sup>[2]</sup>. 因此, 开展纳米  $WS_2$  润滑晶体制备新工艺探索和微观润滑机理研究具有重要意义.

## 1 试验方法

### 1.1 $WS_2$ 纳米晶体的制备

在机械-物理固相反应装置上<sup>[3,4]</sup>, 把粒径为 100  $\mu\text{m}$  左右的化学纯钨粉处理成粒径为 30~50 nm

的粉末, 将这些纳米钨粉放入石英管式炉内, 在  $H_2S$  气氛中高温保持 30 min, 然后在机械-物理固相反应装置上将其分别处理 24 h 和 48 h, 便可得到粒径分别为 50 nm 和 10 nm 的纳米  $WS_2$  晶体.

制备过程中采用机械-物理固相反应装置制备纳米晶体. 该装置能够在纳米晶粒形成过程中提供一种复杂的应力, 使粒子反复碰撞, 导致粉末的晶体形变. 这个过程类同于热均挤压和超塑性形变, 使晶体缺陷密度增加. 当晶体缺陷密度达到临界值时, 破碎加剧, 通过所有复杂应力和环境温度的机械-物理固相效应制成纳米晶体. 这种制备方法工艺简单, 成本低, 可进行大规模的工业生产.

### 1.2 XRD 分析

在 D-500 型 X 射线粉末衍射仪上, 采用 Ni 滤薄片, 以 40 kV, 35 mA 阳极靶  $CuK_{\alpha}$  辐射, 扫描速度为  $1.2 (^{\circ})/\text{min}$ ,  $2\theta$  为  $5^{\circ} \sim 77^{\circ}$ , 对  $WS_2$  纳米晶体进行物相分析, 以获得  $WS_2$  单相的衍射花样.

### 1.3 XPS 试验

为了观测各状态的电子结构变化和纳米簇团中的量子尺寸效应对电子结构的影响, 采用了 ESCALAB-MK II 型电子能谱仪. 在仪器样品台上分别装入粒径为 100  $\mu\text{m}$  和 50 nm 的钨粉、粒径为 50 nm 和 10 nm

收稿日期: 2000-06-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(98JJY2048)

作者简介: 孙克辉(1968-), 男, 中南大学讲师.

的  $WS_2$  粉末 4 种不同样品, 在同一条件下进行试验. 样品预备室真空度为  $7 \times 10^{-8}$  Pa, 分析室真空度为  $5 \times 10^{-8}$  Pa, 激发源为  $AlK_{\alpha}$  (1 486.6 eV) 辐射 (15 kV, 20 mA). 每个样品在测试前均用 Ar 离子枪进行表面清洗 5 min, 电流为 20  $\mu$ A. 分别对 W, S 原子的  $W 4f_{7/2}$ ,  $S 2p_{3/2}$  电子结合能进行测量, 测出其结合能的变化, 并对其电子能谱图上出现的伴峰进行拟合处理, 为分析电子结构的变化提供依据.

## 2 试验结果与量子尺寸效应

### 2.1 S-W-S 纳米簇团的物相分析

图 1 显示了 50 nm S-W-S 纳米簇团的 X 射线衍射图样. 物相分析表明, 此晶体结构为六方晶体的  $WS_2$  单相, 类同于石墨晶体. 晶体中原子形成了正六边形晶系, 组成网状平面结构, 网平面重叠, 成为“三明治”式的层状结构, 每层间以范德瓦力连接, 因此, 层间的键力很弱, 原子键因受力容易被切断, 因而是一种性能优良的固体润滑材料. 试验中测出其层间距离为 0.615 nm, 与石墨晶胞的 C 轴长度 (0.67 nm) 相近.

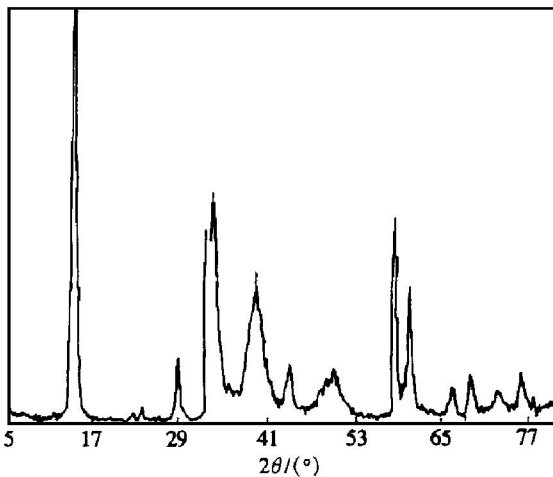


图 1 S-W-S 纳米簇团 XRD 图样

### 2.2 量子尺寸效应与电子结构

试验证明, 纳米簇团具有显著的量子尺寸效应<sup>[5]</sup>. 这种效应导致了原子的准连续能带转化为离散的能级. Ryoyo K 认为, 纳米簇团的界面电子不遵循 Fermi 统计规律, 并提出电子平均能级间距  $\delta$  和能量变化的关系为

$$\delta = \frac{E_f - E_0}{N} \quad (1)$$

式中:  $E_f$  为 Fermi 能量;  $E_0$  为能带底部的能量;  $N$  为价电子数. 可见, 纳米簇团中电子能级间距的产生,

使电子更难激发, 导致纳米簇团与常规固体的电子组态发生差别, 从而使电子结构势发生变化.

在 S-W-S 纳米簇团中, S 原子和 W 原子的电子组态可分别表示为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  和  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$ . 根据纳米簇团的结构, 其原子晶体部分表现为有序结构, 但在晶界中和局部晶界之间, 出现了无序的特点, 其体积比大约为 50%<sup>[6]</sup>. 在纳米簇团的分界面上, 原子组成的分界面的有序结构和晶界上的无序结构, 使得纳米簇团不仅与有序的晶态不同, 而且与短程有序、长程无序的非晶态的微观结构也不同. 可以预料, 随着簇团的粒径变化, 电子结构也会发生变化.

表 1 不同粒径的  $W 4f_{7/2}$  和  $S 2p_{3/2}$  电子

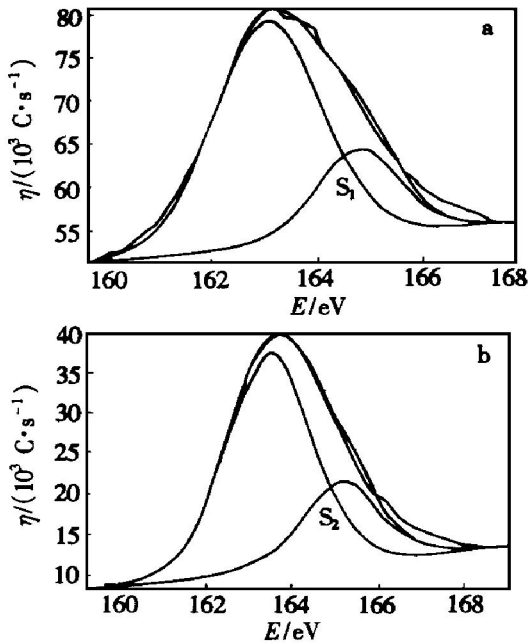
粉末	的结合能 $E/\text{eV}$			
	$W 4f_{7/2}$		$S 2p_{3/2}$	
	$E_{B1}$	$\Delta E_{B1}$	$E_{B2}$	$\Delta E_{B2}$
W (100 $\mu\text{m}$ )	30.8	0	0	0
W (50 nm)	32.0	+ 1.2	0	0
$WS_2$ (100 $\mu\text{m}$ )			162.60	0
S-W-S (50 nm)	33.2	+ 1.2	163.15	+ 0.55
S-W-S (10 nm)	34.0	+ 0.8	163.50	+ 0.33

注: 括号内数据为粉末粒径.

表 1 显示了用 ESCALAB-MK II 型电子能谱仪对不同粒径的试样测出  $W 4f_{7/2}$ ,  $S 2p_{3/2}$  2 个电子的结合能的变化. 可见, 粒径减少使  $W 4f_{7/2}$  和  $S 2p_{3/2}$  2 个电子的结合能明显地向高能方向偏移.  $W 4f_{7/2}$  电子在粒径为 100  $\mu\text{m}$  时, 结合能  $E_{B1} = 30.8$  eV; 当粒径为 10 nm 时, 结合能  $E_{B1} = 34.0$  eV, 向高能方向增加了 3.2 eV.  $S 2p_{3/2}$  电子在粒径为 100  $\mu\text{m}$  的  $WS_2$  晶体中, 结合能  $E_{B2} = 162.6$  eV; 在粒径为 10 nm 的 S-W-S 纳米簇团中, 结合能  $E_{B2} = 163.5$  eV, 向高能方向增加了 0.9 eV.

为了进一步研究量子尺寸效应所引起的微观物理现象, 将粒径为 50 nm 和 10 nm 的 S-W-S 纳米簇团的  $S 2p_{3/2}$  电子能谱进行谱图拟合, 如图 2 所示. 其中,  $\eta$  表示相对强度. 图 2a 中, 在  $S 2p_{3/2}$  电子的主峰 (163.15 eV) 的高能侧出现了伴峰, 经拟合操作, 在 164.8 eV 处获得 1 个拟合峰  $S_1$ . 图 2b 中, 在  $S 2p_{3/2}$  的电子能谱主峰 (163.5 eV) 高能侧也出现伴峰, 经拟合操作, 在 165.2 eV 处也获得 1 个拟合峰  $S_2$ .  $S_1$  和  $S_2$  可看成是  $S 2p_{3/2}$  电子和相邻电子轨道相互交叠而形成的轨道杂化的结果. 对图 2 中的主峰和伴峰分别进行定量分析可知, 粒径为 50 nm 的  $S 2p_{3/2}$  电子主峰所占的原子数分数为 76.47%, 伴峰 ( $S_1$ ) 所占的原子数分数为 23.53%; 粒径为 10 nm 的  $S 2p_{3/2}$  电子主峰所占的原子数分数为 74.29%, 伴峰 ( $S_2$ ) 所占的原子数分数为 25.71%. 可见, 粒径由 50 nm 减小到 10 nm 的 S-W-S 纳米簇团, 其参与轨道杂化的原子数分

数由 23.53% 增大到 25.71%, 提高了 2.18%, 这显然是量子尺寸效应的结果. 粒径越小, 就越有利于轨道杂化的加强, 从而使状态更加稳定, 摩擦体系的能耗降低.



a—50 nm S-W-S 纳米簇团; b—10 nm S-W-S 纳米簇团

图 2 S-W-S 纳米簇团的 XPS 图

### 3 结 论

a. 机械-物理固相反应法是制备 WS<sub>2</sub> 纳米润滑

晶体的新方法. 与传统方法相比, 其工艺简单, 成本低, 适合于大规模的工业生产.

b. WS<sub>2</sub> 纳米润滑晶体中存在的量子尺寸效应强化了电子壳层的轨道杂化, 使 S-W-S 纳米簇团形成一个化学性能十分稳定的封闭球体, 从而从理论上证明了 WS<sub>2</sub> 纳米润滑晶体的润滑机理.

c. WS<sub>2</sub> 纳米晶体的粒径越小, 量子尺寸效应越明显, 就越有利于加强轨道杂化, 从而使其更加稳定, 纳米簇团体系的化学稳定性更优, 摩擦体系的能耗降低.

### 参考文献:

- [1] 薛群基, 张 军. 微观摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 360-369.
- [2] 严衍志, 钟 掘, 谭援强. 一种润滑油中粘度添加剂的定性定量分析[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(3): 327-330.
- [3] WEI Qin, LAI Yong-ling, YANG Hong, *et al.* Microstructure and preparation of Ni, Al and Fe nano powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7(1): 61-64.
- [4] 韦 钦, 刘雄飞, 曹 建, 等. 纳米 Ni 的制备与微观结构的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(1): 137-140.
- [5] Herr U, Jing J. Investigation of nanocrystalline iron materials by mössbauer spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 1987, 50(8): 472-475.
- [6] Birringer R. Nanocrystallin materials—a first report[J]. Japan Inst Met, 1986, 27(1): 43-46.

## Preparation and quantum size effect of nano WS<sub>2</sub> lubricating crystal

SUN Ke-hui, WEI Qin, LUO Wei-dong, WANG Gao

(Department of Applied Physics and Heat Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Nano WS<sub>2</sub> crystal is a kind of solid lubrication material with excellent lubrication performance. This paper reports a new method of preparing nano WS<sub>2</sub> lubricating crystal using equipment of Mechanical-physical Solid State Reaction Methods (MPSSRM). The phase analyses of nano WS<sub>2</sub> lubricating crystal were made in the experiment of XRD. The shift of binding energies from W 4f<sub>7/2</sub> and S 2p<sub>3/2</sub> electrons for specimens of different diameters was investigated with ESCAL-AB-MK II, and the spectra fitting analysis for S 2p<sub>3/2</sub> electron in S-W-S cluster of diameters 50 nm and 10 nm were performed. The results show that the diffraction patterns for WS<sub>2</sub> single phase were observed; the pronounced quantum size effect exists in S-W-S nano clusters, and it enhances the hybridization of different electronic shell orbits and formed a closed hollow spherical structure without any dangling bond. In the lubricating process, such a system can maintain its chemical stability and decrease energy dissipation.

**Key words:** WS<sub>2</sub>; lubricating crystal; nano cluster; quantum size effect