润滑油添加剂用二维纳米材料的研究进展

王良旺 李 爽* 熊 磊

(广州特种承压设备检测研究院 广州 510663)

摘 要 二维纳米材料因其独特的分子结构和润滑性能而在摩擦学领域得到了广泛的研究。同一层内 原子间的高强度和较低的层间剪切强度使其成为一种优异的减摩抗磨添加剂。本文分别从石墨烯类、过渡 金属二硫化物和其他的二维纳米材料三方面综述了二维纳米材料作为润滑油添加剂的摩擦学性能,阐述了 二维纳米材料的摩擦机理,并指出二维纳米材料作为高性能润滑材料仍需解决的问题及未来的研究趋势。

关键词 二维纳米材料 润滑油添加剂 摩擦学性能 抗磨性能 摩擦机理

Progress in Two-Dimensional Nanomaterials as Lubricant Additives

Wang Liangwang, Li Shuang^{*}, Xiong Lei

(Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou, 510663)

Abstract 2D nanomaterials have been intensively investigated for tribological applications due to their unique molecular structure and lubricating properties. High strength between atoms within the same layer and low interlayer shear strength make them excellent additives to improve the friction reduction and anti-wear properties of base lubricants. The tribological performance of two-dimensional (2D) nanomaterials as lubricant additives are reviewed by three categories: the graphene family, metal dichalcogenides, and others. And the mechanisms of improved lubrication by these nanomaterials are described. It is pointed out that the problem existed now and more efforts should be made with respect to the research on 2D nanomaterials as high performance lubricant.

Keywords Two-dimensional nanomaterials, Lubricant additives, Tribological performance, Anti-wear properties, The mechanisms of lubrication

摩擦和磨损在日常生活和各种工业应用中 随处可见,它们在实现最佳工作中起着重要的 作用,摩擦引起的磨损会导致包括表面损坏以 及设备性能和可靠性下降在内的各种问题。全 球约三分之一的一次性能源浪费在摩擦过程 中,约80%的机械零部件失效由于摩擦磨损造 成,导致工业化国家经济损失高达GDP的5%~ 7%(若按中国2015年GDP约75万亿人民币计 算,摩擦造成的损失约合3.75~5.25万亿人民 币),使工业生产受到了巨大影响^[1]。润滑是控 制摩擦和磨损的最有效方法,润滑剂添加剂是 提高性能的有效方法,添加剂所占的比例较少, 在赋予新特性和弥补润滑油的缺点方面起着关 键作用。当前世界范围内,最常用的防磨损添 加剂有二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP),钼-磷-锌 (MPZ)磁性磨擦减少添加剂等,这些减摩剂因为自身的一些缺陷导致其使用受到的限制越来越大,如ZDDP的高温易分解问题和对铜金属的腐蚀问题;一些添加剂的减摩性并不明显,不能提供最佳的润滑性。此外,多数添加剂大都含有硫元素、磷元素、氯元素、重金属元素,对环境压力较大。有关二维层状纳米材料(如石墨烯、六方氮化硼纳米片(BNNSs)、二维过渡金属硫化物(TMDs)等)的研究越来越多,这些二维材料在几个原子层的条件下可以把摩擦系数(COF)降到0.01以下,即通常所说的"超滑"状态,在摩擦学领域具有里程碑式的革命意义。

作为润滑油添加剂的二维纳米材料大致可以 分为三类:石墨烯类、金属二卤族和"其他"类。 由于其优越的力学、化学和电学性能,石墨烯在理

广东省市场监督管理局科技项目(2020CT04,2020CT06)和广州市科技计划项目(202102080302)资助 2022-09-19 收稿,2022-10-15 接受

^{*}联系人,**李爽** 女,硕士,工程师,E-mail: 1510867144@qq.com

论和实验上都得到了广泛的研究^[2~5]。石墨烯 基纳米材料除了具有润滑油添加剂的功能外, 由于石墨烯系列纳米材料具有分离接触面和在 表面形成保护膜的能力,因此通过添加石墨烯 基纳米材料可以在各种类型的基础介质中有效 地改善润滑性能^[6~11]。金属二卤类化合物采用 MX,化学计量学和菱形结构进行表征。MoS,和 WS, 是最常见的金属二卤族化合物, 长期以来 一直被认为是优良的固体润滑剂和润滑油添加 剂^[12~15]。其他具有层状结构的材料近年来也被 探索用作润滑油添加剂,包括氮化硼、磷酸盐、 硅酸盐和具有层状结构的氧化物^[16-21]等。图1 总结了常见的石墨烯、金属二卤族 MoS₂和 WS₂ 以及氮化硼(h-BN)纳米片的原子结构^[22]。 MoS,和WS,表现出分子层状结构,其中每个 Mo/W 原子以三角棱柱状排列夹在两个硫原子 之间,这些分子片层通过微弱的范德华力相互 作用堆叠在一起。h-BN 纳米片由原子厚度的片 层组成,其中硼和氮交替排列,并通过共价键相 互连接,形成六方晶格结构。这些原子厚度的 薄片通过微弱的范德华相互作用结合在一起。 在摩擦应力作用下,石墨烯、hBN、MoS₂和WS₂ 纳米片中原子/分子片层之间的弱相互作用由 于面间滑移,减缓了沿滑动方向的剪切,降低了 摩擦。在这些2D材料中,每个片层内的强原子 间共价键提供了非常高的机械强度,并改善了 抗磨性能^[23-26]。石墨烯、h-BN、MoS₂和WS₂在 接触面形成摩擦诱导薄膜,有利于摩擦对的滑 动,避免了摩擦对之间的直接接触。表1对2D 纳米材料石墨烯、h-BN、MoS₂和WS₂的机械性 能和热性能进行了总结,由表可看出石墨烯的 机械性能最优,可用于制备高性能润滑剂^[27-30]。

表 1 2D 纳米材料石墨烯、h-BN、MoS₂ 和 WS₂ 的机械 性能和热性能^[27~30]

Tab. 1 The mechnical and thermal properties of 2D

nanomateri	ials graphene,	h -BN, MoS_2 and	$\mathbf{WS}_{2}^{[27 \sim 30]}$
20 4世 光 ++ *1	杨氏模量/	断裂强度/	热导率/
20 31 7 10 14	GPa	GPa	$(\mathbf{W} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{m}^{-1} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{K}^{-1})$
石墨烯	990~1060	130	3000 ~ 5000
h-BN	792~942	65~76	751
MoS_2	246~282	16~30	-
WS_2	254~290	-	-





Fig. 1 Representative atomic structure of (a) graphene, (b) h-BN, (c) MoS₂ and WS₂ nanosheets along with illustration of van der Waals interaction between their atomic/molecular lamellae^[22]

本文综述了这三类二维纳米材料作为润滑油 添加剂的摩擦学性能,重点讨论了它们各自的减 摩抗磨性能和提高润滑性能的机理;以及从可能 的解决方案的角度讨论二维纳米材料进一步应用 的挑战。

1 石墨烯类 2D 材料

石墨烯独特的结构赋予其独特的热、电、机械 和摩擦学性能,如极高的强度和易剪切能力,被认 为是一种优异的减摩抗磨添加剂^[31-35]。石墨烯 是通过碳原子紧密堆积以 sp²杂化轨道组成的六 角型二维碳纳米材料,看上去类似蜂窝状,是目前 最理想的一种二维层状材料。石墨烯的制备方法 有微机械剥离^[36,37]、外延生长^[38]、化学气相沉积 (CVD)^[39]、液相剥离等,但石墨烯制备过程复杂。 化学还原氧化石墨烯(rGO)是一种用途最广泛的 生产 rGO 的经济方法,虽然其携带有残余氧基 团,但仍具备合理程度石墨烯的特性,其制备的低 成本使得 rGO 具有广泛的应用前景^[40,41]。GO 携 带着羧基、羰基、环氧基、羟基等含氧基团,为石墨 烯的功能化提供了可能。世界各地的研究人员都 在非合成润滑油和合成润滑油中使用石墨烯类添 加剂,包括石墨烯、rGO、GO 和其他石墨烯类添加 剂,以改善接触面的润滑条件。以下依据石墨烯 的种类对石墨烯类 2D 材料的摩擦性能进行 综述。

1.1 石墨烯、GO和rGO

Eswaraiah 等^[6]指出在机油中添加石墨烯可 以使 COF 降低 80%,磨斑直径(WSD)降低 33%。 他们认为石墨烯机油的 COF 和 WSD 的降低是由 于石墨烯的纳米轴承作用。Guo 等^[42]通过四球 摩擦实验得出了石墨烯作为润滑油添加剂的典型 COF 变化,如图 2。含不同浓度石墨烯的聚 α-烯 烃(PAO2)的 COF 均低于纯 PAO2。与纯 PAO2 相比,石墨烯的浓度为 0.05(wt)%时,COF 最低, 降低了 78%。



图 2 含不同浓度石墨烯纳米片的 PAO2 的 COFs, 正常负载为 120N,转速为 250r/min^[42]



在相同的石墨烯浓度(0.05(wt)%)下,在棕 榈油三羟甲基丙烷酯和 PAO 的混合物中,也获得 了出色的减摩和抗磨效果^[43]。Cai 等^[44]实现了 在 PAO4 中以更低的石墨烯浓度获得了出色的减 摩和抗磨效果。结果表明,0.01(wt)%含量的石 墨烯可使 COF 降低了 78%,磨损率降低了 90%。 优异的摩擦学性能归因于石墨烯纳米颗粒在带纹 理表面的孔中的存储和释放的机制,从而石墨烯 可以通过纳米轴承效应和形成保护性摩擦层来改 善界面的润滑条件。

除了机油和 PAO,石墨烯在其他油中也被发现具有积极作用。Kiu 等^[45]成功地将石墨烯纳

米片分散在蔬菜油中,并使用四球摩擦机测量了 相应的 COF。他们发现含 0.005% 石墨烯纳米片 植物油的 COF 最低,与纯植物油相比,COF 降低 了 13.5%。

Senatore 等^[46] 认为几乎所有的润滑方式 (包括边界润滑、混合润滑和弹性流体动力润滑 (EHL))都通过使用含 GO 的矿物油(150SN)大 幅降低摩擦磨损性能。在 1.17GPa 的平均接触 压力和 25~80 ℃的宽温度范围内,与基础油相 比,含 GO 的油的平均 COF 可以降低 20%以上。 在混合润滑和 EHL 模式下, 磨损最大程度地 降低了约30%。摩擦测试后,在球的磨损痕 迹上可以观察到 GO 摩擦层。GO 的优异摩擦和 抗磨性能归因于它们的小尺寸和层状结构,从 而提供了非常低的剪切应力并防止了表面之间 的直接接触。Cheng等^[47]研究了基础油 (500SN)润滑性能与 GO 纳米片尺寸之间的关 系。在不同的氧化温度下,通过改进的 Hummers 方法制备了各种尺寸的 GO 纳米片。研究发现, 随着 GO 尺寸的减小, C/O 比率降低。此外,含 GO(0.04(wt)%)的油具有出色的降低摩擦和抗 磨性能。而且,更小尺寸和更低 C/O 比的 GO 纳 米片可以进一步增强基础油的润滑性能。他们将 增强的润滑性能归因于 GO 纳米片对滑动表面的 保护。

Zhao 等^[48]成功地将各种浓度的 rGO(具有规则的边缘微观形态)分散在液压油中。摩擦测试结果表明,当 rGO 浓度为 1(wt)%时,COF 和磨损率最低(图 3(a,b)),分别降低到基础油值的28%和 14%。另外他们对 rGO 和 GO 在 PAO6 中的摩擦性能进行比较^[49]。在 5400s 的摩擦测试中,rGO 表现出优异的自润滑性能。如图 3(c,d) 所示,rGO 体系 COF 最低,当添加量为 0.5(wt)%时,COF 为 0.1,摩擦性能最优,与纯 PAO6 的COF 相比降低了 30%。与添加不同浓度的 GO 润滑油相比,含 GO 的 PAO6 仅使 COF 略有降低。此外,在整个摩擦试验中,含 GO 的 PAO6 的 COF 不稳定性远大于含 rGO 的 PAO6 的 COF 不稳定性远方可能。

1.2 氟化石墨烯

氟化石墨烯(FG)是石墨烯衍生物中的一种 重要的二维材料,自 2010 年首次发现以来受到越 来越多的关注。高的功能化密度、继承石墨烯优



图 3 (a,b) rGO 作为液压油添加剂的 COF 和磨痕宽度^[48]; (c,d) 含 rGO 和 GO 润滑剂 (PAO6) 的润滑性能^[49]

Fig. 3 (a, b) COF and wear scar width of rGO as additive in hydraulic oil $^{[48]}$;

(c, d) Lubricating performances of rGO- and GO-containing lubricants (PAO6)^[49]

异的机械强度、优异的热稳定性以及较大的层间 距离,使其在润滑领域具有广阔的应用前景。

分散性差、层间相互作用强、抗裂能力差,制 约了石墨烯作为润滑油添加剂的应用。Fan 等^[50]利用 F, 直接氟化多层石墨烯, 制备了不同 F/C比的氟化石墨烯。其中,F/C约为1.0的高 氟石墨烯(HFG)作为油基润滑油添加剂具有显 著的热稳定性和优良的摩擦学性能,其 COF 和磨 损率分别比原始石墨烯降低了 51.4% 和 90.9%。 通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)和衰减全反射傅立叶红外光谱(ATR-FTIR)极化证实,垂直于石墨烯平面的 C-F 键有 助于增加氟化石墨烯的层间距离和摩擦性能,而 随机取向的 CF, 和 CF, 基团对氟化石墨烯的摩擦 性能没有影响。同时,拉曼测量追踪了摩擦过程 中完整稳定的 HFG 摩擦膜的形成过程,其稳定性 归因于 HFG 与摩擦副之间的物理和化学相互作 用。更有趣的是,HFG 优异的抗裂能力使薄板结 构免受面内刚度和面外应力的破坏,从而形成了 坚韧的摩擦膜。

1.3 石墨烯纳米复合材料

在石墨烯表面负载纳米粒子可以有效抑制 (氧化)石墨烯团聚,而且纳米粒子修饰的石墨烯 既能保持石墨烯和纳米粒子的原有性能,又能产 生良好的协同效应^[51,52]。 Guo 等^[53]先通过静电组装 GO 和 SiO₂ 形成 GO@ SiO₂ 纳米核,进一步共价官能化 3-(硅羟 基)-丙基甲基磷酸一钠和离子束缚氨基-端基嵌 段共聚物,制得无溶剂、离子性 GO@ SiO₂ NFs,其 在无溶剂存在下是一种液体状态,且可以很好地 溶于聚乙烯醇基础油中。当摩擦时,该合成物可 以通过物理化学作用在接触面形成很好的摩擦 膜,显著提高了摩擦磨损性能。该方法为制备新 型的高效润滑油添加剂提供了新的思路。

Gong 等^[54]将纳米尺寸的 MoS₂ 沉积在石墨 烯上(MoS₂/Gr),并将其作为润滑油添加剂添加 到聚二醇基础油中。热导率(TC)和流变学测试 表明 MoS₂/Gr 的加入可以增强基础油的热导率 和粘弹性;摩擦学测试表明添加 MoS₂/Gr 的润滑 油的摩擦磨损性能优于单独添加 MoS₂、Gr 以及 两者的机械混合物。其卓越的润滑性能是因为在 金 属 接 触 面 形 成 了 含 有 MoS₂、FeO/Fe₃O₄、 FeOOH、FeSO₄/Fe₂(SO₄)₃ 及含 C-O 键化合物的 润滑膜。

Song 等^[55]分别采用水热法和 CVD 法制备两 种不同沉积形貌的 MoS₂/石墨烯复合材料,并将 其分散到钛酸二丁酯中比较两者性能。水热法合 成的 GNS/MoS₂-NFs 中的 MoS₂ 纳米花点缀在石 墨烯上,而 CVD 法合成的 GNS/MoS₂-NPs 中的 MoS, 呈纳米片状附着在石墨烯上面。对于纳米 复合材料的界面反应强度,水热法合成的 GNS/ MoS₂-NFs 优于化学气相沉积法合成的 GNS/ MoS₂-NPs,且四球摩擦实验表明,当添加浓度为 0.02(wt)%时,GNS/MoS₂-NFs 的 COF 和 WSD 分 别降低 42.80% 和 16.87%; GNS/MoS₂-NPs 的 COF 和 WSD 分别降低 37.64% 和 11.88%。GNS/ MoS₂-NFs 的摩擦性能优于 GNS/MoS₂-NPs。

在石墨烯添加剂中掺杂 S 和 N 原子等极性 成分可以有效提高其化学活性,使添加剂易于吸 附,在石墨烯中氧、掺杂原子和纳米粒子的化学含 量对石墨烯基添加剂的摩擦学性能也起着重要 作用。

Berman 等^[56]综述了石墨烯的润滑性能,其 中提到石墨烯的缺陷增加了摩擦。通过氢化、氟 化或氧化对石墨烯进行化学修饰可使石墨烯的摩 擦力分别增加2、6、7倍。理想状态下,石墨烯的 润滑性能最优。但是基于石墨烯的难分散性以及 制备方法的限制,通过氢化、氟化或氧化、接枝改 性对石墨烯进行处理可增加分散性。石墨烯纳米 复合材料由于良好的协同效应,也已被广泛研究。 表2总结了一些不同种类石墨烯的分散方法和摩 擦磨损性能的比较,以供参考。

表 2	不同种类石墨烯的分散方法和摩擦磨损性能的比较	
-----	------------------------	--

Tab. 2	Dispersion	methods of	of different	graphene ai	nd their	tribological	performance
1	Dispersion	meenous (or uniterent	Si upnene ui	nu then	ti ibologicui	periormance

纳米添加剂	传统润滑剂	分散方法/改性剂	添加量	COF 降低量	磨损降低量	文献
热还原氧化石墨烯	PAO-6		_	30%	75%	[57]
少层 G0	烃基础油 (GTL8,壳牌)	超声分散	0.5(wt)%	20%	—	[58]
GO	矿物油(SN150)	机械分散	0.1(wt)%	30%	27%	[59]
GO 纳米片	矿物油(SN150)	机械分散	0.1(wt)%	30%	—	[46]
石墨烯	PAO4 油	Span-80 9 天	0.01(wt)%	78%	90%	[44]
石墨烯	发动机油	聚焦太阳辐射剥离	0.025(wt)%	80%	33%	[6]
			0.02(wt)%	17%	9%	
石墨烯	聚α烯烃油	油酸改性	0.06(wt)%	13%	14%	[60]
			1.00(wt)%	12%	12%	
石墨烯纳米片	植物油	声空化和水动力空化	0.005%	13.5%	9.7%	[45]
石墨烯纳米片	润滑脂	机械分散	3(wt)%	61%	45%	[61]
改性 GO	水乳状油	十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)	—	18%	48%	[62]
改性石墨烯纳米片	润滑油(350SN)	硬脂酸和油酸	0.075(wt)%	37%	—	[63]
多层石墨烯	膨润土润滑脂	十六烷基三甲基溴化铵	0.1(wt)%	10.4%	$25\%\sim50\%$	[64]
纳米石墨片	矿物基础油	—	0.25(wt)%	17%	24.1%	[65]
含铜多层石墨烯	车用机油	直接分散3个月依旧稳定	0.5(wt)% 2.0(wt)%	43%	63%	[66]
硼酸锌(ZB)/GO	500SN 基础油	油酸二乙醇酰胺功能化	2.0(wt)%	48.2%	40.0%	[67]
纳米银修饰的石墨烯	10w40 机油	_	0.06(wt)%~ 0.10(wt)%	30.4%	27.4%	[68]
硼酸锌-GO 复合材料	500SN 基础油		2.0(wt)%	48.2%	40%	[67]
勃姆石/GO 纳米杂化	纯基础油(VHVI8)	KH560	0.1(wt)%	14%	28%	[69]
Cu 聚多巴胺/FGO	大豆油	超声分散	0.1(wt)%	57%	27%	[70]
MoS ₂ /石墨烯纳米复合材料	全氟聚醚(PFPE)	—	1.0(wt)%	57.1%	97%	[71]
MoSe ₂ /rGO	石蜡油	—	3.0(wt)%	44%	_	[72]

2 过渡金属二硫化物

过渡金属二硫化物在结构和化学上都有明确 的定义,其化学式为 MX₂,其中 M 表示过渡金属 元素,X 表示硫化物(S,Se,Te)。MX₂ 材料的二 维形态使它们对任何施加的剪切应力具有较低的 剪切抗力,并减少界面上的摩擦。MoS₂ 和 WS₂ 是过渡金属二硫化物的典型代表,引起了广泛的 研究兴趣。 MX₂纳米材料在摩擦过程中与金属基体发 生反应形成化学摩擦膜,从而获得了优异的摩擦 学性能。这一点在 XPS 和聚焦离子束/二次离子 质谱(FIB/SIMS)表征分析中得到证实,当使用 WS₂作为添加剂时,发现有大量 W 存在^[73]。在 相同的实验中,当平均赫兹接触压力值达到 0.94GPa时,提出了一个复杂的模型来描述摩擦 膜的组成和结构(图 4),并解释了在高接触压力 下摩擦减少的原因。这是因为除了具有保护作用 的摩擦膜外, 压实的 WS₂ 纳米片填充凹点和间隙, 使表面更加光滑, 从而产生平整效应并减少了 边界摩擦^[74,75]。



Fig. 4 Possible composition and structure of chemically produced tribofilm with WS₂ additive^[73]

2.1 WS₂

WS₂纳米片作为过渡金属二硫化物之一,由 于其优异的性质(如光学、电学、量子效率和机械 性质等)而备受关注。单层WS₂纳米片由"三明 治"结构组成,外侧是S原子层,中间是W原子 层,属于密排六方结构。WS₂纳米片物理化学性 质较为稳定,一般不溶于水或油脂。在摩擦学领 域,其热稳定性尤为突出,539℃才开始氧化,且不 容易分解,因此应用范围非常广。

Wu 等^[76]使用球磨机评估了离子液体协同微 米和纳米级 WS, 粒子在润滑油中的摩擦学性能。 由于本体材料的抗磨性以及离子液体的稳定性和 表面活性使得 90nm 的 WS, 粒子在 1(wt)%的含 量下显示出最佳润滑性,相比于基础油和 2µm 的 WS, 粒子, COF 分别降低了 9.64% 和 10.75%。 Jiang 等^[77]通过溶液相合成法高温下制备了油胺 改性的 WS, 纳米片, 其平均粒径为 6~8 nm。当 2(wt)%的纳米片加入到聚 α 烯烃基础油中时, COF 和 WSD 分别降低了 44.2% 和 61.9%, 抗磨 性能的优化主要源于油胺促进了 WS, 纳米片在 基础油中的分散,摩擦时能够在磨损的钢表面形 成具有低剪切力的吸附膜和由 W、Fe 和 O 等元素 组成的摩擦化学反应膜。Li 等^[78]发现,电动流体 雾化的 WS, 涂层对仿生鲨鱼皮纹理的陶瓷表面 具有明显的协同润滑作用,COF 和磨损率分别降 低了 84% 和 85.5%。Zheng 等^[79] 制备了一种新 型 WS,/石墨烯纳米复合材料,当基础油中添加量 为 0. 02(wt) %~0. 04(wt) %时, COF 和磨损率分 别降低了 70.2% 和 65.8%。Zhang 等^[80] 通过高 温固相反应合成了 WS, 纳米结构的两种不同形 态,纳米花和六角形纳米板。纳米结构 WS, 的添

加使石蜡油的摩擦性能大幅改善,与纯石蜡油相 比,0.5(wt)%纳米花含量的石蜡油 COF 降低了 29.1%,纳米板也使 COF 降低了 24.5%。纳米花 优异的抗磨性源于钢-钢对磨时分解成纳米片而 形成的厚度均匀的摩擦膜。使用兼具高硬度和低 剪切强度的材料是实现滑动接触中低摩擦的一种 有效方法^[81]。

马璐^[82]采用微波辅助超声剥离制得 WS₂纳 米片,采用水热辅助研磨制得了 WS₂量子点,将 其分别分散到基础油和润滑脂中测试摩擦磨损性 能。WS₂量子点基础油的平均 COF 和磨损体积 均低于 WS₂纳米片。特别是,当基础油中 WS₂量 子点的含量达到 1(wt)%时润滑性能最佳,与具 有最佳润滑性能的添加 1.5(wt)%的 WS₂纳米片 的基础油相比,平均 COF 和磨损体积分别降低了 7.52%和 30.85%,同时反映了 WS₂量子点在基 础油中比纳米片具有更好的分散性。

2.2 MoS₂

Chen 等^[83]采用溶剂热法制备横向尺寸分别 为纳米级和亚微米级的 MoS₂ 纳米片,同时将其 表面采用油胺分子进行修饰。将得到的纳米颗粒 采用间接法分散到基础油中进行摩擦实验,与其 他含有 Mo 元素的润滑油添加剂相对比,纳米级 MoS₂ 纳米片可以显著提高基础油的极压性能,而 亚微米级的 MoS₂ 纳米片则可以明显提高基础油 的抗磨减摩性能。此外,还将上述两种纳米片与微 米级的多层 MoS₂ 进行对比,发现超薄的 MoS₂ 纳 米片比微米级的多层 MoS₂ 更容易进入接触区,尤 其是在高载荷下,超薄 MoS₂ 纳米片的横向尺寸会 显著影响其作为润滑油添加剂的摩擦性能。

罗婷^[84]采用简单快速的液相激光辐照技术 对二硫化钨(WS₂)、二硫化钼(MoS₂)、石墨烯等 典型二维材料的微结构进行了系列调控,并对其 作为润滑添加剂的摩擦学性能进行了系统探索。 利用液相辐照技术对二维层状材料的微结构与形 貌进行调控,在室温常压下实现了光滑实心 WS₂ 亚微米球、光滑单分散 IF-MoS₂ 纳米球、0D/2D L-rGO/MoS₂ 复合叠层结构、夜光藻状 SiC@G 核 壳结构、超细 SiC@G 核壳纳米球的简单快速制 备,显著改善了其在润滑油中的摩擦性能。

3 其他具有层状结构的纳米材料

3.1 六方氮化硼

六方氮化硼(h-BN)中 B、N 元素是传统减摩

剂的重要元素,且自身不含有毒元素 S、P 等。材 料具有超平整的表面,其原子剪切面的低强度可 以在摩擦过程中提供低摩擦力,加上优异的机械 强度、高化学惰性和热稳定性,使 h-BN 成为润滑 油添加剂的理想候选材料。

马占胜^[85]通过对 h-BN 纳米片制备方法的研 究发明了 Na/K 碱液水热法、草酸热膨胀法和微波 液氮组合法来剥离制备 2D 六方氮化硼(BNNSs)并 实现了 h-BN/WS₂ 异质结的制备,对各 2D 纳米材 料的摩擦性能进行了测试。同时也进行了放大试验,对 BNNSs 各制备工艺的可行性进行分析。由分析可得,BNNSs 具有良好的摩擦磨损性能;放大试验时因物料用量的增加对其剥离效果产生一定影响,进而影响纳米片的质量,导致其产率及减摩抗磨性能小幅下降。放大试验说明距离 BNNSs 纳米润滑结构的应用仍有很大距离,需要进一步的深入研究。氮化硼纳米材料的摩擦性能汇总列于表3。

	表 3	氮化硼纳米材料的摩擦性能
Tab. 3	Lubricating	performances of boron nitride nanomaterials

氮化硼纳米材料及其形貌	结构(形貌尺寸,厚度)	产率/%	润滑剂	摩擦数据(摩擦介质,COF,磨损量)	文献
h-BN 纳米球	球形颗粒、粒径 20nm	12~16	液体石蜡	COF = 0.054, $WSD = 0.53$ nm	[86]
H-BNNPs-ODTES	片状、厚度为 5~20nm		季戊四醇 四油酸脂	COF = 0. 105, WSD = 5. 2µm COF 相比下降 16%	[87]
BNNSs 与 GO 复合材料	片状、10层		润滑油	COF = 0.082, $WSD = 0.3$ nm	[88]
BNNSs	片状、厚度为 0.796nm 尺寸 0.232μm		CSM 摩擦磨 损计	COF=0.5 COF相比下降 37.5%	[89]
BNNSs-ODA	片状、约30层	0.02mg/mL	矿物润滑油	COF=0.095,COF、WSD相比下降35%和25%	[90]
BNNSs(Na/K 碱水热法)	片状、尺寸:200~500nm	9.2	润滑油	COF、WSD 相比下降 22.4% 和 53.8%	[85]
BNNSs(草酸热膨胀法)	片状、尺寸:100~300nm	25.9	润滑油	COF、WSD 相比下降 21.0% 和 25.6%	[85]
BNNSs(微波液氮组合法)	片状、尺寸:100~500nm	7.64	润滑油	COF、WSD 相比下降 25.1%和 22.1%	[85]

3.2 其他类的二维材料

二维纳米材料 α -ZrP (磷酸锆)^[17]、Y₂O₃(氧 化钇)^[91]以及具有层状结构的氧化物和硅酸盐 等^[92]也可作为优良的润滑油添加剂。研究者广 泛研究了 α -ZrP、Y₂O₃及其衍生物在各种润滑介 质(包括水、油和润滑脂)中的摩擦学性能^[16-19]。 实验证明,作为添加剂,这些材料可以降低基础润 滑剂的粘度,提高其性能。与类石墨烯纳米材料 和 MoS₂不同,这些纳米材料表现出相对较高的 范德华力,任何两个相邻层之间的强范德华力使 这些层状结构的剥落是不太可能的。它们通过改 变流体流动的能力来减少摩擦,这是一种 2D 纳 米材料可以减少摩擦和磨损的新机制。

周长志^[92]研究了二维氢氧化钴(Co(OH)₂) 纳米片、MXene/羟基盐(HS)纳米复合结构以及 镁铝水滑石/二氧化硅(MgAl-LDH/SiO₂)复合材 料,制备出具有良好分散性和优异摩擦学性能的 润滑油添加剂,可有效提升基础油的减摩抗磨 性能。

4 二维材料在减少摩擦磨损机制中 的作用

润滑油保护的机制可以分为四个方面:

(1)进入滑动面接触区域;(2)形成摩擦膜^[93-95];
(3)填充接触区域的凹坑和间隙^[96,97];(4)影响流体阻力和粘度。所提出的四种机制如图 5 所示。下面讨论的二维材料在这些过程中起着关键的作用。



图 5 2D 纳米片减少摩擦和磨损的机制:(a)进入润滑表面的 接触区域,(b)形成摩擦膜,(c)填补接触区域的凹坑和间隙, (d)影响流体阻力和粘度^[98]

Fig. 5 Possible mechanisms of 2D nanosheets to reduce friction and wear, (a) Entering the contact area of sliding surfaces,
(b) Tribofilm forming, (c) Filling the pits and gaps of contact area, and (d) Affecting the fluid drag and viscosity^[98]

4.1 进入滑动面接触区域,提供高效润滑 二维材料具有片状形状和较小的尺寸,使它 们很容易进入摩擦接触面。当两个接触面在法向 力作用下发生摩擦时,接触面内的二维纳米材料 也会受到法向压力的作用,产生剪应力。而多层 二维材料层间易发生剪切,从而在摩擦接触下形 成滑动系统^[56,99]。与硬接触相比,滑动系统中的 摩擦力要低得多,从而导致有效的润滑。

4.2 摩擦膜的形成

在两阶段的润滑过程中,摩擦膜的形成均发 生在滑动面接触区域。在初始阶段,高表面能和 易剪切使其在不发生任何化学反应的情况下,很 容易吸附在基底表面,形成保护膜(物理膜)。在 这一阶段,保护膜主要作用是将两个接触面分开, 防止两个滑动表面之间的直接接触,并减少摩擦 和磨损。随着滑动的进行,物理薄膜破裂,此时会 产生大量的热量,并在润滑剂和基底之间产生摩 擦化学反应。由摩擦化学反应形成的新型摩擦膜 逐渐取代原有的物理摩擦膜。这种薄膜不仅存在 于局部接触表面,而且存在于基底的基体中,这大 大提高了摩擦性能^[73]。

4.3 填补凹区和缝隙

由于制造技术本身的局限性,没有一种摩擦 副是完全光滑的。界面在微观上是不均匀的。宏 观凹凸面在摩擦过程中会产生较大的接触压力。 二维纳米材料,尤其是以纳米颗粒为锚定的纳米 材料,可以填充摩擦表面的凹区,使表面光 滑^[6,75]。光滑的表面使局部接触压力减少,降低 了塑性变形的可能性,这是磨损的根源。此外,二 维纳米材料在凹区有助于形成连续的油膜,进一 步增强了润滑^[74]。滑动过程中产生的瞬时高温 甚至可以熔化纳米颗粒,修复滑动表面缺陷,减少 摩擦磨损。

4.4 影响流体阻力和粘度

在流体动力润滑条件下,两个摩擦面被流体 动力流动完全分离,粘度是润滑剂摩擦力和承载 能力的主导因素。润滑剂的粘度取决于流体流动 和流体阻力,因此任何能影响这两个因素的添加 剂都可能在流体动力润滑条件下有效。在正常载 荷下,二维纳米材料沿流体方向有序排列,导致相 邻流体层之间的动量传递减少,粘度降低。通过 嵌入胺分子的二维纳米材料,可以有效地控制任 意两个相邻纳米片之间的间距^[18],从而微调流体 阻力和粘度。

4.5 其他可能的原因

二维材料作为润滑剂添加剂,除了具有上述

功能外,在改善摩擦性能方面还发挥着其他作用。 一些 2D 材料,如石墨烯,已经被证明不受液体 (如水)和气体(如氧)的渗透,因为它们具有很高 的化学稳定性^[100]。这种材料在基板上的吸附有 助于防止系统中的润滑剂或其他活性元素的化学 反应,从而减缓对材料的腐蚀和氧化,进一步减少 滑动表面的磨损。

5 展望

现在关于 2D 纳米润滑结构的制备及其作为 润滑添加剂的研究仍面临很多问题,包括以下几 个方面:(1)2D 纳米润滑结构的制备仍然存在纳 米片厚度尺寸不均、产率较低等问题,仍需要进一 步改进和优化制备方案;(2)纳米片在溶剂中的 分散较差,作为润滑添加剂需要提高其在润滑剂 中的分散稳定性;(3)目前,已经提出了各种机制 来解释二维纳米材料的润滑机理,但在大多数情 况下,往往是多种机制的协同作用来产生最终润 滑结果,因此,不同机制之间的协同作用以及任何 单个机制的贡献仍不清楚,仍需要进一步研究添 加剂与润滑剂的相互作用、摩擦膜的形成以及摩 擦副表面的物理化学反应以阐明不同润滑机制之 间的关系,从而设计出具备更加优异润滑性能的 添加剂材料。

参考文献

- [1] Zhao J, Gao T, Li Y, et al. Mater. Today Commun., 2021, 29: 102755.
- [2] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, et al. Nat. Mater., 2015, 14(3): 271~279.
- [3] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. Science, 2015, 347 (6217): 1246501.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Nature, 2006, 442(7100): 282~286.
- [5] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene// Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews From Nature Journals, 2010: 11~19.
- [6] Eswaraiah V, Sankaranarayanan V, Ramaprabhu S. ACS Appl. Mater. Interf., 2011, 3(11): 4221~4227.
- [7] Lin J, Wang L, Chen G. Tribology Lett., 2011, 41(1): 209~215.
- [8] Kinoshita H, Nishina Y, Alias A A, et al. Carbon, 2014, 66: 720~723.
- [9] Liu Y H, Wang X K, Pan G S, et al. Sci. China Technol. Sci., 2013, 56(1): 152~157.
- [10] Hua J, Björling M, Larsson R, et al. Adv. Eng. Mater., 2020, 22 (5): 1901253.
- [11] Zhao J, Wang D, Zhang F, et al. ACS Nano, 2021, 15(7):

11869~11879.

- [12] Renevier N M, Fox V C, Teer D G, et al. Mater. Design, 2000, 21(4): 337~343.
- [13] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, et al. Nature, 1997, 387
 (6635): 791~793.
- [14] Rengifo S, Zhang C, Harimkar S, et al. Tribology Lett., 2017, 65(3): 76.
- [15] Donnet C, Martin J M, Le Mogne T, et al. Tribology Int., 1996, 29(2): 123~128.
- [16] He X, Xiao H, Choi H, et al. Colloids Surf. A, 2014, 452: 32~38.
- [17] Dai W, Kheireddin B, Gao H, et al. Lubricants, 2016, 4
 (3): 28.
- [18] Xiao H, Dai W, Kan Y, et al. Appl. Surf. Sci., 2015, 329: 384~389.
- [19] He X, Xiao H, Kyle J P, et al. Appl. Phys. Lett., 2014, 104(16): 163107.
- [20] Liu L, Chen Z F, Wei H B, et al. Inorg. Chem., 2010, 49 (18): 8270~8275.
- [21] Chen Z, Zhang X, Xu H, et al. Tribology Lett., 2011, 43
 (2): 197~203.
- [22] Chouhan A, Mungse H P, Khatri O P. Adv. Colloid Interf. Sci., 2020, 283: 102215.
- [23] Drummond C, Alcantar N, Israelachvili J, et al. Adv. Funct. Mater., 2001, 11(5): 348~354.
- [24] Zhao Y, Luo X, Li H, et al. Nano Lett., 2013, 13(3): 1007~1015.
- [25] Kumari S, Sharma O P, Gusain R, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2015, 7(6): 3708~3716.
- [26] Kumari S, Mungse H P, Gusain R, et al. FlatChem, 2017, 3: 16~25.
- [27] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. ACS Nano, 2011, 5(12): 9703~9709.
- [28] Liu K, Yan Q, Chen M, et al. Nano Lett., 2014, 14(9): 5097~5103.
- [29] Falin A, Cai Q, Santos E J G, et al. Nat. Commun., 2017, 8(1): 15815.
- [30] Cai Q, Scullion D, Gan W, et al. Sci. Adv., 2019, 5(6): 0129.
- [31] Li R, Yang X, Hou D, et al. Mater. Lett., 2020, 271: 127748.
- [32] Cao A, Shen B, Lin Q, et al. Comput. Mater. Sci., 2020, 173: 109423.
- [33] Zambudio A, Gnecco E, Colchero J, et al. Carbon, 2021, 182: 735~741.
- [34] Large M J, Ogilvie S P, Amorim Graf A, et al. Adv. Mater. Technol., 2020, 5(7): 2000284.
- [35] Wu P, Chen X, Zhang C, et al. Friction, 2021, 9(1): 143 ~154.
- [36] Sutter P. Nat. Mater., 2009, 8(3): 171~172.
- [37] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Nat. Mater., 2008, 7 (5): 406~411.

- [38] Edwards R S, Coleman K S. Acc. Chem. Res., 2013, 46 (1): 23~30.
- [39] Yi M, Shen Z. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(22): 11700~11715.
- $[\,40\,]$ Boukhvalov D W, Katsnelson M I. J. Am. Chem. Soc. , $2008,\; 130(\,32\,):\; 10697\,{\sim}\,10701.$
- [41] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Carbon, 2007, 45(7): 1558~1565.
- [42] Guo Y B, Zhang S W. Lubricants, 2016, 4(3): 30.
- [43] Azman S S N, Zulkifli N W M, Masjuki H, et al. J. Mater. Res., 2016, 31(13): 1932~1938.
- [44] Cai Z, Zhao L, Zhang X, et al. PLoS One, 2016, 11 (4): e0152143.
- [45] Kiu S S K, Yusup S, Soon C V, et al. J. Phys. Sci., 2017, 28: 257.
- [46] Senatore A, D'Agostino V, Petrone V, et al. Int. Scholarly Res. Notices, 2013, 2013: 425809.
- [47] Cheng Z L, Li W, Wu P R, et al. J. Alloys Compd., 2017, 722: 778~784.
- [48] Mao J, Zhao J, Wang W, et al. Tribology Int., 2018, 119: 614~621.
- [49] Zhao J, Li Y, Wang Y, et al. RSC Adv., 2017, 7(3): 1766~1770.
- [50] Fan K, Chen X, Wang X, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2018, 10(34): 28828~28838.
- [51] Wang L, Gong P, Li W, et al. Tribology Int., 2020, 146: 106228.
- [52] Ottman N, Ruokolainen L, Suomalainen A, et al. J. Allergy Clin. Immun., 2019, 143(3): 1198~1206.
- [53] Guo Y X, Guo L H, Li G T, et al. Appl. Surf. Sci. A, 2019, 471: 482~493.
- [54] Tabandehkhorshid M, Omrani E, Menezes P L, et al. Eng.
 Sci. Technol., 2016, 19(1): 463~469.
- [55] Moghadam A D, Omrani E, Menezes P L, et al. Composites
 B, 2015, 77(77): 402~420.
- [56] Berman D, Erdemir A, Sumant A V. Mater. Today, 2014, 17(1): 31~42.
- [57] Zhao J, Li Y, Mao J, et al. Tribology Int., 2017, 116: 303 ~309.
- [58] Chen Z, Liu Y, Luo J. Chin. J. Mech. Eng., 2016, 29 (2): 439~444.
- [59] Paul G, Shit S, Hirani H, et al. Tribology Int., 2019, 131: 605~619.
- [60] Zhang W, Zhou M, Zhu H, et al. J. Phys. D, 2011, 44 (20): 205303.
- [61] Kamel B M, Mohamed A, El Sherbiny M, et al. J. Disper. Sci. Technol., 2017, 38(10): 1495~1500.
- [62] Wu Y, Zeng X, Ren T, et al. Tribology Int., 2017, 105: 304~316.
- [63] Pan B, Peng S, Song S, et al. Tribology Lett., 2017, 65
 (1):9.
- $\left[\mbox{ 64 } \right]$ $\mbox{ Fan X, Xia Y, Wang L, et al. Tribology Lett. , 2014, 55 }$

 $(3): 455 \sim 464.$

- [65] Vidal F A C, Ávila A F. J. Tribology, 2014, 136 (3): 31603.
- [66] Ramón-Raygoza E D, Rivera-Solorio C I, Giménez-Torres E, et al. Powder Technol., 2016, 302: 363~371.
- [67] Cheng Z L, Li W, Liu Z. J. Alloys Compd., 2017, 705: 384~391.
- [68] Meng Y, Su F, Chen Y. Sci. Rep., 2016, 6(1): 31246.
- [69] Zhang L, He Y, Feng S, et al. Ceram. Int., 2016, 42(5): 6178~6186.
- [70] Song H, Wang Z, Yang J, et al. Chem. Eng. J., 2017, 324; 51~62.
- [71] Wu X, Zhao G, Zhao Q, et al. RSC Adv., 2016, 6(101): 98606~98610.
- [72] Li H, Chen L, Zhang Y, et al. Cryst. Res. Technol., 2014, 49(4): 204~211.
- [73] Ratoi M, Niste V B, Walker J, et al. Tribology Lett., 2013, 52(1): 81~91.
- [74] Shi Q, Tang H, Zhu H, et al. Chalcogenide Lett., 2014, 11
 (5): 199~207.
- [75] Zhang K, Li H P, Shi Q, et al. Chalcogenide Lett., 2015, 12(2): 51~57.
- [76] Wu N, Hu N, Zhou G, et al. J. Exp. Nanosci., 2018, 13 (1): 27~38.
- [77] Jiang Z, Zhang Y, Yang G, et al. Tribology Lett., 2016, 61 (3): 24.
- [78] Li X, Deng J, Yue H, et al. Tribology Int., 2019, 134: 240 ~251.
- [79] Zheng D, Wu Y, Li Z, et al. RSC Adv., 2017, 7(23): 14060~14068.
- [80] Zhang X, Wang J, Xu H, et al. Nanomaterials, 2019, 9 (6): 840~850.
- [81] Gustavsson F, Jacobson S. Tribology Int., 2016, 101: 340~ 347.
- [82] 马璐. 2D WS, 纳米润滑材料的制备及其摩擦行为研究.

扬州大学硕士学位论文, 2020.

- [83] Chen Z, Liu X, Liu Y, et al. Sci. Rep., 2015, 5 (1): 12869.
- [84] 罗婷. 二维层状材料微结构的激光调控及其摩擦学特性研究. 济南大学博士学位论文, 2019.
- [85] 马占胜. 面向润滑剂应用的 2D BN 纳米润滑材料制备及 其摩擦学研究. 扬州大学硕士学位论文, 2020.
- [86] Han W F, Ma ZY, Liu S C, et al. Ceram. Int., 2017, 43: 10192~10200.
- [87] Garima M, Yop R K, Jin P. Appl. Surf. Sci., 2017, 415: 49~54.
- [88] Liu Y C, Mateti S, Li C, et al. Adv. Eng., 2017, 10: 1700488.
- [89] E S F, Zhang X L, Li C W, et al. Surf. Coat. Technol., 2018, 340: 36~44.
- [90] Kumari S, Sharma O P, Khatri O P. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18: 22879~22888.
- [91] He X, Xiao H, Kyle J P, et al. Appl. Phys. Lett., 2014, 104(16): 221~234.
- [92] 周长志.基于二维材料的润滑添加剂的设计制备及摩擦 学性能研究.青岛科技大学硕士学位论文,2022.
- [93] Erdemir A, Ramirez G, Eryilmaz O L, et al. Nature, 2016, 536(7614): 67~71.
- [94] Hu Z S, Dong J X, Chen G X. Tribology Int., 1998, 31 (7): 355~360.
- [95] Song H J, Zhang Z Z, et al. Tribology Int., 2008, 41(5): 396~403.
- [96] Peng Y T, Wang Z Q, Zou K. Langmuir, 2015, 31(28): 7782~7791.
- [97] Yu B, Wang K, Hu Y W, et al. RSC Adv., 2018, 8(42): 23606~23614.
- [98] Xiao H, Liu S. Mater. Design, 2017, 135: 319~332.
- [99] Hilton M R, Bauer R, Didziulis S V, et al. Surf. Coat. Technol., 1992, 53(1): 13~23.
- [100] de La Fuente J. Nanotech. Law Bus., 2013, 10: 119.