

# 纳米 $WS_2$ 的多能场复合细化制备与影响因素

石琛<sup>a, b, c</sup> 毛大恒<sup>b, c</sup> 毛艳<sup>c</sup> 陈成彬<sup>c</sup>

(中南大学 a 材料科学与工程学院; b 高性能复杂制造国家重点实验室;  
c 机电工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要** 为实现低成本批量制备纳米  $WS_2$  粉末,在自主研发的多能场复合细化装置上,通过系列对比实验,研究了超声波能场作用方式、磨球直径、搅拌转速、料浆浓度等因素对纳米  $WS_2$  粉末制备的影响,获得了一组较佳工艺参数:8套超声波杆交叉放置,磨球直径 2 mm,搅拌转速 300 r/min,料浆质量分数 20%,球料比 20:1,细化时间 18 h.成功制备出平均粒度为 59 nm 的  $WS_2$  颗粒.

**关键词** 纳米二硫化钨;超声波;球磨;细化;影响因素

中图分类号 O341 文献标志码 A 文章编号 1671-4512(2012)S2-0035-04

## Compound grinding preparation of nano- $WS_2$ in multi-energy field and its influencing factors

Shi Chen<sup>a, b, c</sup> Mao Daheng<sup>b, c</sup> Mao Yan<sup>c</sup> Chen Chenbing<sup>c</sup>

(a School of Materials Science and Engineering; b State Key Laboratory of High Performance and Complex Manufacturing; c School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract** In order to prepare nano- $WS_2$  powders in quantities at a low cost, influencing factors such as: the way in which ultrasonic energy field acts, milling balls size, agitation speed and slurry concentration were studied through a series contrast experiments on the self-developed compound grinding equipment in multi-energy field, then a group of optimal technical parameters was gained: 8 sets of ultrasonic generator are crosswise fixed on agitating vessel, milling balls size is 2 mm, agitation speed is 300 r/min, slurry concentration is 20%, ball-to-powder weight ratio is 20:1 and grinding time is 18 hours, the nano- $WS_2$  powders with average particle size of 59 nm are prepared successfully.

**Key words** nano- $WS_2$ ; ultrasonic; ball-milling; grinding; influencing factor

纳米  $WS_2$  (二硫化钨)是近年来出现的新型纳米材料,可用作润滑减摩材料、石油催化剂、电池阳极、纳米陶瓷复合材料和半导体材料等<sup>[1-3]</sup>. 纳米  $WS_2$  用作润滑减摩材料比目前常用且结构相似的  $MoS_2$  和石墨具有更加优良的润滑特性,而且它对金属表面有极强的吸附特性,可在使用过程中自动修复磨损面,显示出良好的节能减排特性<sup>[4-6]</sup>.然而, $WS_2$  的天然矿石极其罕见,市面上销售的  $WS_2$  基本为采用钨、硫直接反应法制得的微米级粉末.经科研人员的多年研,纳米  $WS_2$  制备技术取得了一定进展: Tenne 等<sup>[7-8]</sup> 在

$H_2S$  气体 围中采用高温烧结  $WO_3$  薄膜得到富勒烯结构的纳米  $WS_2$ ; Feldman 等<sup>[9]</sup> 在硫化床反应器中,于 600~800 温度下使纳米  $WO_3$  前驱体与氮气-硫化氢混合气体发生硫化反应,制备出洋葱结构纳米  $WS_2$ ; 赵鹏等<sup>[10]</sup> 采用溶胶-凝胶法先制得前驱体  $WO_3 \cdot 2H_2O$ ,在特制高压反应釜中将三氧化钨溶胶与硫粉混合,在不同温度下制备了不同形貌的纳米  $WS_2$ ; 张俐丽等<sup>[11]</sup> 在行星式高能球磨机中球磨  $WS_2$  和 S 粉混合物制得纳米片状前驱体,再采用溶剂热诱导法使片状前驱体结

收稿日期 2012-11-25.

作者简介 石琛(1982-),男,讲师, E-mail: shichen@csu.edu.cn.

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51205416);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20110162120086);中南大学博士后基金资助项目.

构转变,制备出  $WS_2$  纳米棒;李长生等<sup>[12]</sup>将自制  $WO_3$  纳米颗粒前驱体与 S 粉混合,在氢气气氛与 550~750 条件下煅烧获得  $WS_2$  纳米颗粒.由上可知,目前制备纳米  $WS_2$  的方法多以化学法为主,该方法存在工艺复杂、操作精细、成本昂贵等缺点,难以实现工业化批量生产.本研究在综合考虑生产条件、粉末质量、产量及成本等因素的前提下采用强超声-高速球磨多能场粉碎技术,以微米级  $WS_2$  为原料,细化制取纳米  $WS_2$ ,以期开发出一种高效低成本的批量制备方法.

## 1 实验研究

### 1.1 实验材料与实验设备

实验所用微米级  $WS_2$  平均激光粒度为 3.53  $\mu\text{m}$ ,层片状结构,如图 1 所示.

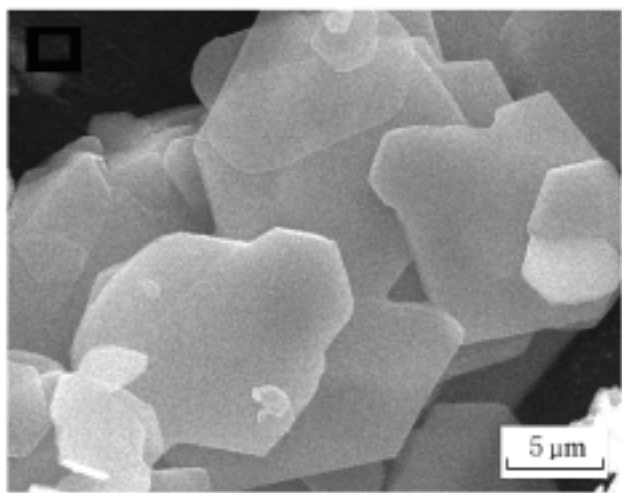
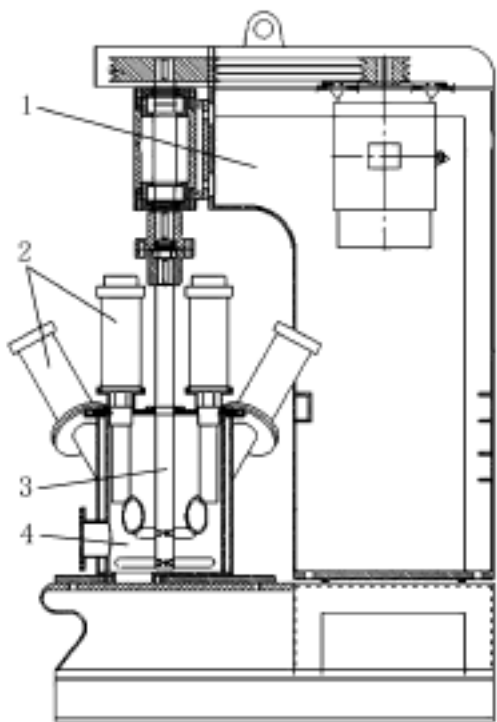


图 1 微米  $WS_2$  颗粒的 SEM 照片

实验所用设备为自主研发的多能场复合细化装置,如图 2 所示,该装置融合超声粉碎和搅拌球磨粉碎技术,利用强超声波与高速搅拌球磨组合



1—机架;2—超声波杆;3—搅拌杆;4—搅拌桶.

图 2 多能场复合细化装置示意图

成多能外场,湿法细化制备各种纳米粉末,采用氧化锆球作为磨球,搅拌杆为多层十字式结构,超声波频率 20 kHz,单套超声波杆功率为 1.0 kW,超

声波杆安装在桶盖上或桶壁边缘斜插凸台,与搅拌桶呈直插式或斜插式的作用方式.实验所用分析设备:CILAS1064 激光衍射粒度分析仪,JSM-6360LV 扫描电镜.

### 1.2 实验方法

纳米  $WS_2$  的制备实验是采用微米  $WS_2$  颗粒在多能场复合细化装置中进行湿法粉碎,介质为去离子水,全程采用循环水冷却,以保证细化过程料浆温度稳定在  $(60 \pm 5)$ ,球料比为 20:1,经过一定时间的多能场细化作业后,取料并经冷冻干燥后制得纳米  $WS_2$  粉末.通过系列实验分析在多能场细化过程中超声波能场作用方式、磨球直径、搅拌转速、料浆浓度对粉末细化效果的影响,最终获得一组较佳的工艺参数.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 超声能场作用方式对纳米 $WS_2$ 粒度的影响

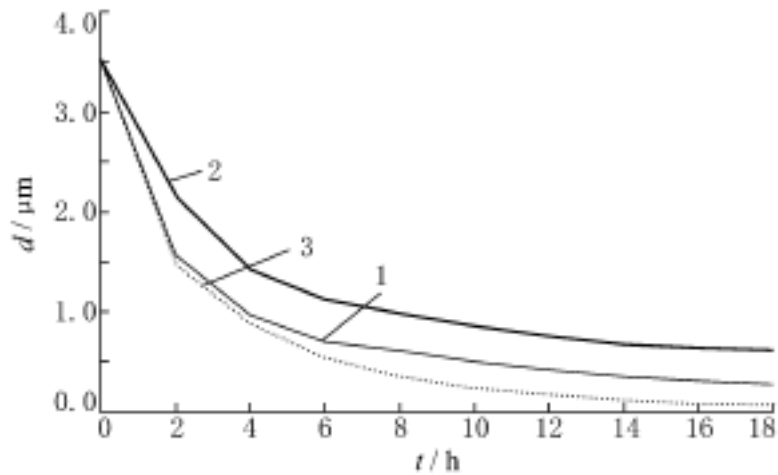
表 1 所示为多能场复合细化过程中采用不同数量的超声波杆时  $WS_2$  颗粒的粒度(平均粒径  $d$ )比较.由表 1 可知:经过 18 h 的细化作业后,施加超声波能场时获得的  $WS_2$  颗粒粒度比单一搅拌球磨时有明显下降,单一搅拌球磨细化的  $WS_2$  平均粒度较原粉粒度减小了 65.44%;而多能场复合细化的  $WS_2$  平均粒度较原粉粒度减小了 97.7%.从表 1 中还可看出:随着超声波杆数量  $n$  的增加,即超声波能量的增加,18 h 细化后  $WS_2$  颗粒粒度逐渐减小,并当采用 8 套超声波杆时,  $WS_2$  颗粒的平均粒度小于 100 nm.

表 1 采用不同数量超声波杆时的  $WS_2$  颗粒粒度比较(18 h 细化)

$n$ 套	0	2	4	6	8
$d$ $\mu\text{m}$	1.290	0.690	0.290	0.190	0.081

图 3 为多能场复合细化过程中  $WS_2$  颗粒在不同超声波杆放置方式下的颗粒粒度随时间的变化曲线.图 3 表明:3 种超声波杆放置方式的颗粒粒度都随时间的增加而变小,其中交叉方式的效率最高,其次为斜插方式,最差的为直插方式,而且只有交叉方式在 18 h 时制备出的颗粒粒度达到 100 nm 以下,斜插方式的粒度只达到 300 nm 左右,直插方式为 650 nm 左右.实验结果一方面表明超声能量越高颗粒细化的效果越好,另一方面也表明倾斜施加超声波比竖直施加超声波的作用效果好,这可能是由于直插方式会在超声波杆下端和背液面形成空流区,从而降低超声波能量

的作用效果,而在桶壁上的斜插方式布置可以避免空流区的形成。



1—8 套超声波杆(交叉方式); 2—4 套超声波杆(直插方式); 3—4 套超声波杆(斜插方式)。

图 3 不同超声波杆放置方式下 WS<sub>2</sub> 颗粒粒度随时间的变化曲线

### 2.2 磨球直径对纳米 WS<sub>2</sub> 粒度的影响

图 4 所示为多能场复合细化过程中不同磨球直径对 WS<sub>2</sub> 颗粒粒度的影响。从图中可以看出:在研磨 2 h 内,磨球直径为 5 mm 时的细化效率

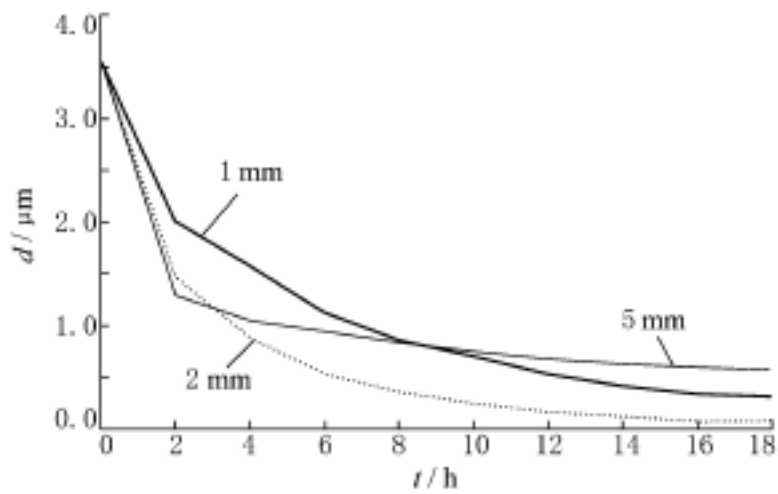


图 4 不同磨球直径对 WS<sub>2</sub> 颗粒粒度的影响

最高,随后 WS<sub>2</sub> 粒度下降缓慢,最终粒度只达到 600 nm 左右;磨球直径为 1 mm 时 WS<sub>2</sub> 粒度最终可达到 300 nm 左右;磨球直径为 2 mm 时 WS<sub>2</sub> 最终粒度为 80 nm 左右。直径为 2 mm 的磨球细化效果最佳,这是因为:大磨球质量大,挤压、剪切和撞击力大,前期研磨效率高,但当颗粒粒径变小时,大球之间的研磨空间死角较大,磨球与物料的研磨接触机会变少,导致最终细化效果变差;而小磨球的空间密度较大,与物料研磨接触机会较多,后期研磨效率高,但若磨球过小,则前期研磨效率太低,导致全程细化效果差。

### 2.3 搅拌转速对纳米 WS<sub>2</sub> 粒度的影响

表 2 所示为多能场复合细化过程中不同搅拌转速下细化后的 WS<sub>2</sub> 颗粒粒度分布比较,表中 D50 和 D90 分别表示样品的累计粒度分布数达到 50% 和 90% 时所对应的粒径。从表 2 可看出:当搅拌转速  $v$  为 300 和 400 r/min 时,18 h 细化后 WS<sub>2</sub> 颗粒都可达到纳米级;当转速为 200 r/min 时,其细化效率最低,颗粒粒度为 290 nm。由此表明:200 r/min 转速的细化能力有限,而 300 和 400 r/min 转速的细化效果较好。

表 2 不同搅拌转速细化后的 WS<sub>2</sub> 颗粒粒度分布比较 (18 h 细化)

参数	$v$ (r · min <sup>-1</sup> )		
	200	300	400
D50/μm	0.236	0.047	0.059
D90/μm	0.865	0.134	0.182
$d$ /μm	0.290	0.061	0.081
累计值 (粒度 < 100 nm) / %	15.16	81.88	70.83

从表 2 中的颗粒粒度分布情况比较可看出: $v$  为 300 r/min 时,90% 的粒度在 134 nm 以内, $v$  为 400 r/min 时,90% 的粒度在 182 nm 以内, $v$  为 400 r/min 时的粒度分布较宽。这是由于当转速过高时,磨球间的作用力更多为撞击力,冲击细化的颗粒大小不均匀,而转速适中时,磨球间的作用力主要表现为剪切力,剪切细化有利于获得超细粉末颗粒,且颗粒大小分布相对较窄。因此,从粒度分布、磨球与搅拌桶的磨损、能耗等方面综合考虑,转速选取 300 r/min 为佳。

### 2.4 料浆浓度对纳米 WS<sub>2</sub> 粒度的影响

在多能场复合细化过程中,料浆浓度对研磨效果和效率有较大影响,为了获得最佳的浓度参数,选取了 10%、20% 和 30% 这 3 种质量分数进行 18 h 的对比实验,平均粒径分别为 0.075、0.081 和 0.278 μm。可知:10% 和 20% 的细化效果都可达到纳米级,10% 的效果略好,但从制备效率考虑,20% 的效率较高,能耗较小。

### 2.5 纳米 WS<sub>2</sub> 粉末表征分析

综合上述实验结果,选取磨球直径 2 mm,转速 300 r/min,料浆浓度(质量分数)20%,球料比 20:1,8 套交叉超声波杆的工艺参数进行制备实验。图 5 为制备出的纳米 WS<sub>2</sub> 的 SEM 照片,从图中可看出经多能场复合细化制备出的纳米 WS<sub>2</sub> 仍保持层片状形貌。经 18h 细化后制备出平均粒

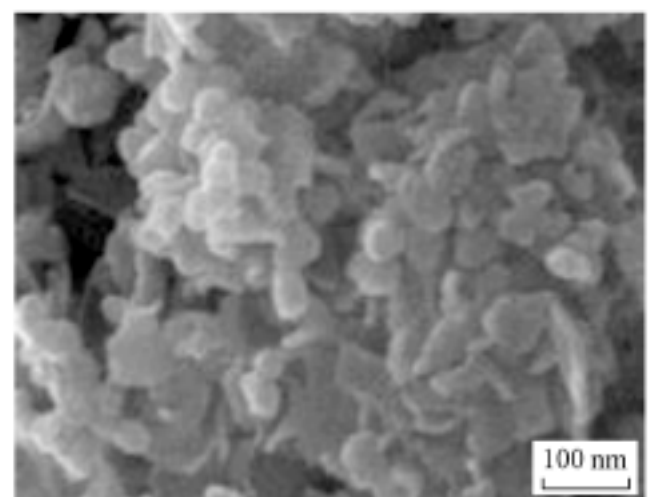


图 5 纳米 WS<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 照片

度为 59 nm 的纳米  $WS_2$  颗粒,通过多能场复合细化,82% 的颗粒粒度达到了 100 nm 以下,90% 的颗粒粒度在 134 nm 之内,分布较窄;50% 的颗粒粒度在 42 nm 之内.

综上所述,可得如下结论:**a**. 超声波能场的施加能显著提高搅拌球磨的细化能力,斜插方式施加超声波能场比直插方式的细化效果更好,多能场复合细化方法可制备出纳米级  $WS_2$  粉末;**b**. 获得了一组较佳的工艺参数:磨球直径 2 mm, 搅拌转速 300 r/m, 料浆质量分数 20%, 球料比 20:1, 细化时间 18 h.

#### 参 考 文 献

- [1] Greenberg R, Halperin G, Etsin I, et al. The effect of  $WS_2$  nanoparticles on friction reduction in various lubrication regimes[J]. Tribology Letters, 2004, 17(2): 179-186.
- [2] Rapoport L, Leshchinsky V, Lapsker I, et al. Tribological properties of  $WS_2$  nanoparticles under mixed lubrication[J]. Wear, 2003, 255(6): 785-793.
- [3] Zhang P Y, Xue Q J, Du Z L, et al. The tribological behavior of LB films of fatty acids and nanoparticles [J]. Wear, 2000, 242(3): 147-151.
- [4] 石琛,毛大恒,李登伶. 行车实验中纳米  $WS_2$  粉末的节能减排特性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(5): 530-537.
- [5] 石琛,毛大恒,毛向辉. 纳米  $WS_2$  颗粒润滑材料的节能环保效果[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(4): 617-624.
- [6] Shi Chen, Mao Daheng, Zhou Ming. Dispersion effect and Auto-reconditioning performances of nanometer  $WS_2$  Particles in green lubricant[J]. Bulletin of Materials Science, 2010, 33(5): 529-534.
- [7] Tenne R, Margulis I, Genut M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide[J]. Nature, 1992, 360: 444-446.
- [8] Rothschild A, Slaon J, Tenne R. Growth of  $WS_2$  nanotubes phases[J]. Journal of the American chemical Society, 2000, 122(21): 5169-5179.
- [9] Feldman Y, Zak A, Popovitz-Biro R, et al. New reactor for production of tungsten disulfide hollow onion-like (inorganic fullerene-like) nanoparticles [J]. Solid State Sciences, 2000, 2: 663-672.
- [10] 赵鹏,彭世玉. 高温自加压制备纳米二硫化钨[J]. 无机盐工业, 2009, 23(3): 16-18.
- [11] 张俐丽,涂江平,张升才,等. 球磨-溶剂热诱导法合成  $WS_2$  纳米棒及其摩擦性能[J]. 无机化学学报, 2006, 22(9): 1591-1595.
- [12] 李长生,于云.  $WS_2$  纳米颗粒的合成及摩擦学性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(2): 275-279.