

MoS₂ 颗粒表面包覆 Al₂O₃ 及其在镀层中的应用 *

刘蕴锋, 朱永伟, 刘 平, 刘婷婷

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 采用非均匀形核法将 Al₂O₃ 包覆到 MoS₂ 颗粒表面, 提高颗粒的亲水性能。研究了溶液 pH 值、Al(NO₃)₃ 的摩尔浓度和预处理工艺对包覆率的影响; 采用 SEM 及 EDS 分析了包覆前后 MoS₂ 颗粒的微观形貌和表面成分; 通过测量接触角研究了颗粒表面的亲水性。结果表明, 颗粒表面均匀包覆了一层 Al(OH)₃; 溶液 pH 值对包覆率的影响最大, Al(NO₃)₃ 的摩尔浓度次之。最佳工艺为: 溶液 pH 值为 5.5, Al(NO₃)₃ 浓度为 0.15 mol/L, 预处理过程不添加表面活性剂。随着包覆率的提高, MoS₂ 颗粒的亲水性提高。利用包覆 Al₂O₃ 的 MoS₂ 制得了 Ni-P-MoS₂ 化学复合镀层, 提高了镀层中沉积粒子的均匀致密性。

关键词: 包覆; 非均匀形核; 二硫化钼; 亲水性; Ni-P-MoS₂; 复合镀层

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)02-0097-06

Surface Coating and Application in Plating of MoS₂ Powders with Al₂O₃

LIU Yun-feng, ZHU Yong-wei, LIU Ping, LIU Ting-ting

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: MoS₂ particles were coated with Al₂O₃ layer by using heterogeneous nucleation process to improve the hydrophilicity. The pH, molar concentration of Al(NO₃)₃ and pretreatment on coating ratio was studied. The micro-morphology and surface composition of MoS₂ particles with or without coating were analyzed by SEM and EDS. The hydrophilicity of MoS₂ particles was characterized by contact angle. The results show that a homogeneous layer of Al(OH)₃ is formed on the surface of MoS₂ particles, the pH value affects coating properties most and molar concentration of Al(NO₃)₃ secondly. The coating ratio reaches 34.05% at the pH of 5.5, concentration of 0.15 mol/L Al(NO₃)₃ and no surfactant in pretreatment. The hydrophilicity of MoS₂ particles improves by the increase of coating ratio. The Ni-P-MoS₂ electroless composite coating with well distributed is prepared by using Al₂O₃-coated MoS₂ particles.

Key words: coating; heterogeneous nucleation process; MoS₂; hydrophilicity; Ni-P-MoS₂; composite coating

0 引 言

近年来, 颗粒的无机表面包覆改性已成为新材料界面和表面科学领域的研究焦点。通过颗粒表面的包覆, 可以控制粉体团聚状态, 改善分散特性^[1]。颗粒的包覆方法有多种, 如沉淀法, 溶胶-凝胶法, 非均匀凝聚法, 非均匀形核法等。

其中非均匀形核法由于具有包覆粒子分布均匀, 包覆厚度和化学组分可调, 工艺简单经济等特点, 成为应用较为成功的一种颗粒表面改性技术^[2-5]。

目前, 关于 MoS₂ 颗粒表面改性后形貌和性能表征的报道不多, 对包覆工艺参数的量化分析研究较少, 给表面改性工艺的优化和应用带来了极

收稿日期: 2011-12-21; **修回日期:** 2012-02-08; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51175260); 江苏省摩擦材料科学重点实验室开放基金(kjsmex0901)

作者简介: 刘蕴锋(1988—), 男(汉), 山东青岛人, 硕士生; **研究方向:** 微细颗粒的表面改性及化学复合镀技术

网络出版日期: 2012-03-23 16:35; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120323.1635.002.html>

引文格式: 刘蕴锋, 朱永伟, 刘平, 等. MoS₂ 颗粒表面包覆 Al₂O₃ 及其在镀层中的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 97-102.

大困难。文中利用非均匀形核法,在 MoS_2 颗粒表面镀覆(氢)氧化铝。通过正交试验研究溶液 pH 值、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和预处理工艺对包覆率的影响,分析包覆前后颗粒微观形貌和表面成分,探究包覆工艺对 MoS_2 颗粒亲水性的影响,并采用包覆后复合粉体制备 Ni-P- MoS_2 化学复合镀层,最后对非均匀形核工艺参数进行量化分析。

1 试验方法

1.1 MoS_2 颗粒的表面沉积改性

平均粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 MoS_2 粉体经质量分数 20% 的硫酸浸泡 1.5 h,去离子水冲洗,烘干后加入到一定 pH 值的 HAc-NaAc 缓冲液中,超声分散 1 h。将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析法)配制成相应浓度的溶液逐滴加入并剧烈搅拌。包覆结束后将反应物离心溶于酒精,超声分散后经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 3 h,制得包覆 Al_2O_3 的 MoS_2 粉体。

1.2 试验设计与表面润湿性评价

选用 $L_9(3^4)$ 正交试验表,研究预处理工艺、溶液 pH 值和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度对包覆率的影响,各试验因素及水平如表 1 所示; MoS_2 颗粒表面包覆 Al_2O_3 的质量占粉体的总质量称为包覆率,用于评估 Al_2O_3 在颗粒表面的包覆程度;常温下将 0.28 g 热处理后的粉末置于小型压片机内, 25 MPa 下保压 1 min,制成 $\Phi 13\text{ mm}$ 的圆片。采用上海梭轮科技有限公司生产的 SL200B 型标准接触角仪测量包覆粉体与水的接触角。当水滴接触到固体表面 10 s 后记录接触角数值,测量 3 次取平均值。

1.3 复合镀覆试验及性能评价

分别采用未包覆和包覆 Al_2O_3 的 MoS_2 颗粒制备 Ni-P- MoS_2 化学复合镀层,并进行对比。采用未包覆颗粒时,添加适量的十六烷基三甲基溴化铵作为表面活性剂以改善其分散性能;采用包覆 Al_2O_3 的 MoS_2 颗粒时,不添加任何表面活性剂。镀覆装置为本课题组自己设计的搅拌复合镀设备,见文献[6]。试验采用 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜观察包覆颗粒表面形貌。镀层表面形貌采用光学显微镜 TM-505 观察。包覆率采用 Sartorius BS-224s 型精密天平称重计算得出。

表 1 正交试验因素及水平			
Table 1 Facors and levels of the orthogonal experiments			
Levels	A	B	C
	Pretreatment *	pH	Concentration of Al(NO ₃) ₃ /(mol • L ⁻¹)
1	H ₂ SO ₄	4.5	0.05
2	H ₂ SO ₄ -CTAB	5.0	0.10
3	CTAB-H ₂ SO ₄	5.5	0.15

* Pretreatment; different adding order of H_2SO_4 and CTAB

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对包覆率的影响

非均匀形核法包覆颗粒的过程是以颗粒为形核基体,将初期形成的壳物质晶核吸附到颗粒表面,不断成核长大形成包覆层。该工艺的关键因素是溶液 pH 值和包覆物前驱体浓度。由正交试验的极差分析可知(表 2),各因素对包覆率的影响由大到小依次为:溶液 pH 值 $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度 $\rightarrow$ 预处理工艺。最佳工艺为:pH 值为 5.5, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.15 mol/L,预处理过程不添加表面活性剂。

表 2 正交试验数据分析表				
Table 2 Results of orthogonal experiment				
No.	A	B	C	Coating ratio /%
X1	1	1	1	3.00
X2	1	2	2	7.28
X3	1	3	3	34.05
X4	2	1	2	6.79
X5	2	2	3	21.41
X6	2	3	1	6.18
X7	3	1	3	6.35
X8	3	2	1	4.10
X9	3	3	2	24.63
Ave1	14.78	5.38	4.43	
Ave2	11.46	10.93	12.90	
Ave3	11.69	21.62	20.60	
R	3.32	16.24	16.17	
Important order	$\text{B} > \text{C} > \text{A}$			
Optical parameters	$\text{B}_3 \text{C}_3 \text{A}_1$			

图 1 为不同条件下,预处理工艺、溶液 pH 值和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 浓度对包覆率的影响。溶液 pH 值对包覆率的影响最大。随着 pH 值升高,颗粒表

面 Al₂O₃ 的包覆率升高。在相同温度条件下, pH 值升高, 非均匀形核所需的 Al³⁺ 临界浓度减小, 加入相同量的 Al(NO₃)₃, 更多的 Al³⁺ 与 OH⁻ 反应包覆在 MoS₂ 颗粒表面。

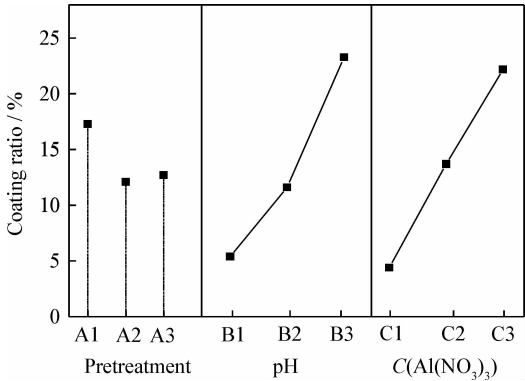


图 1 各因素水平对包覆率的影响

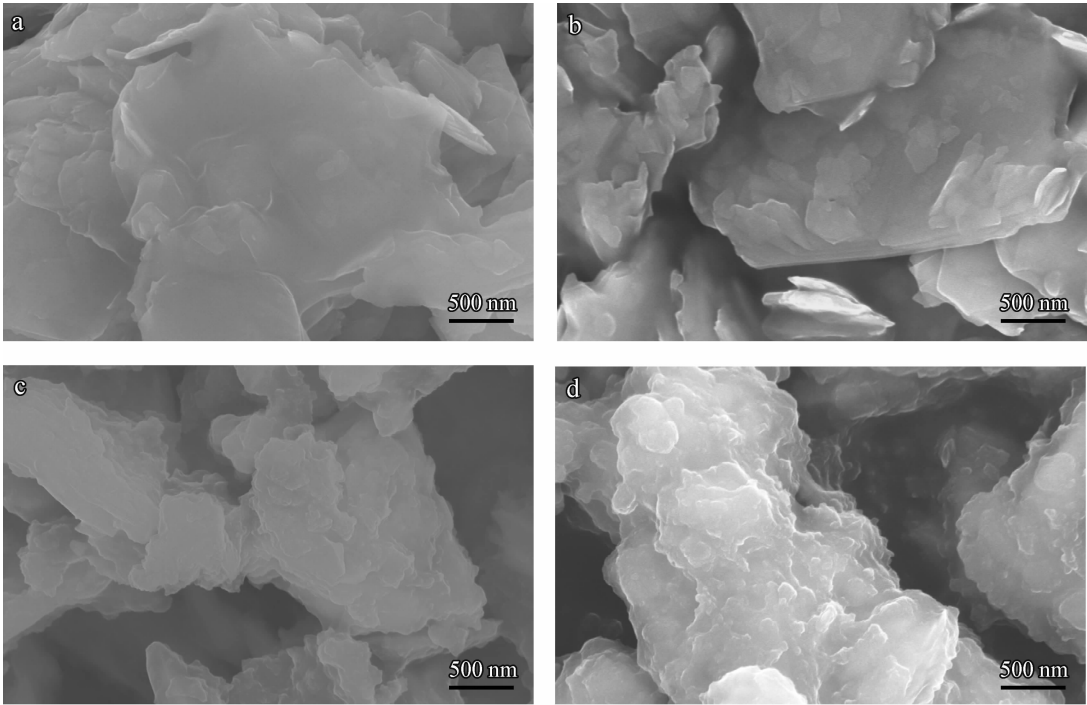
Fig. 1 Effect of the factors on coating ratio

Al(NO₃)₃ 浓度是次于溶液 pH 值影响包覆率的重要因素。Al(NO₃)₃ 浓度越高, 颗粒表面 Al₂O₃ 的包覆率越高。在相同温度和 pH 值的条件下, 非均匀形核所需的 Al³⁺ 临界浓度不变, 滴加的 Al³⁺ 浓度越高, 发生非均匀形核与长大的 Al³⁺ 的量越多。

预处理过程中表面活性剂对包覆率的影响较小。由于 MoS₂ 的疏水性, 影响了颗粒在体系中的分散性, 进而影响包覆效果。试验采用硫酸处理或添加表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵), 改善 MoS₂ 颗粒在体系中的分散性能。CTAB 是阳离子表面活性剂, 吸附到 MoS₂ 颗粒表面后带正电荷, 虽对分散过程有利, 但覆盖在颗粒表面的烷基基团对沉积过程起到了抑制作用, 造成覆盖率的下降, 不利于包覆的进行。

2.2 包覆前后颗粒微观形貌和表面成分

包覆前后 MoS₂ 颗粒微观形貌差别很大。经酸洗后的未包覆颗粒, 具有层状结构, 表面平整干净(图 2(a)); 包覆率较低时, 部分颗粒表面还没有形成完整层状膜或只形成较薄的层状膜(图 2(b)(c)); 包覆率达 34.05 % 时, 颗粒表面的包覆膜呈层状, 将颗粒完全包覆(图 2(d))。EDS 分析表明(图 3), 包覆前颗粒表面成分只含有 S 和 Mo 元素, 包覆后除含有 S 和 Mo 外, 还含有 O 和 Al 元素, 且随着包覆率的升高, O 和 Al 元素的含量升高。一般情况下, 经 300℃ 处理后, 包覆层物质 Al(OH)₃ 转化为非晶态氧化铝。由此说明 Al₂O₃ 已包覆到 MoS₂ 颗粒表面。



(a) Uncoated (b) 3% coated (c) 24.63% coated (d) 34.05% coated

图 2 包覆前后 MoS₂ 颗粒的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of uncoated and coated MoS₂ particles

试验中出现了两种形态的包覆颗粒,图 4(a)包覆层致密均匀,图 4(b)颗粒表面形成大量的凸球形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

分析认为,这与反应过程中 Al^{3+} 的过饱和度有关。当溶液中 Al^{3+} 的过饱和度较小时,形核反

应缓慢,晶核优先在被包覆颗粒上生长,此时制得的包覆层粒子小,分布均匀致密;当过饱和度超过一定值后,易析出较大的游离粒子,被吸附到颗粒表面后逐步形成凸球形,影响包覆层的均匀性。

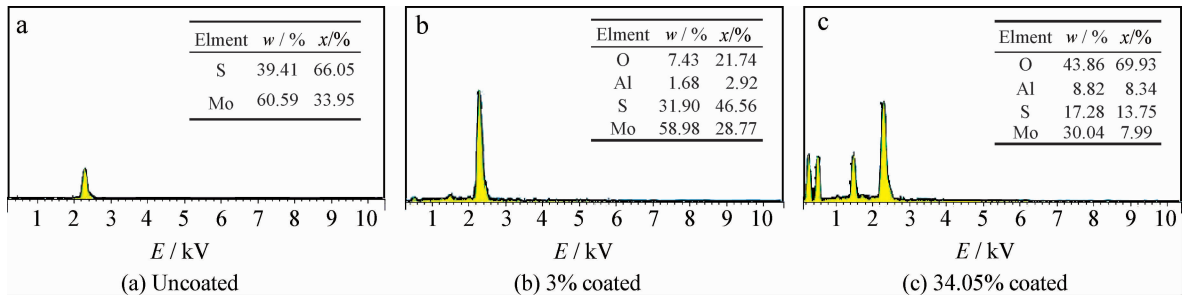
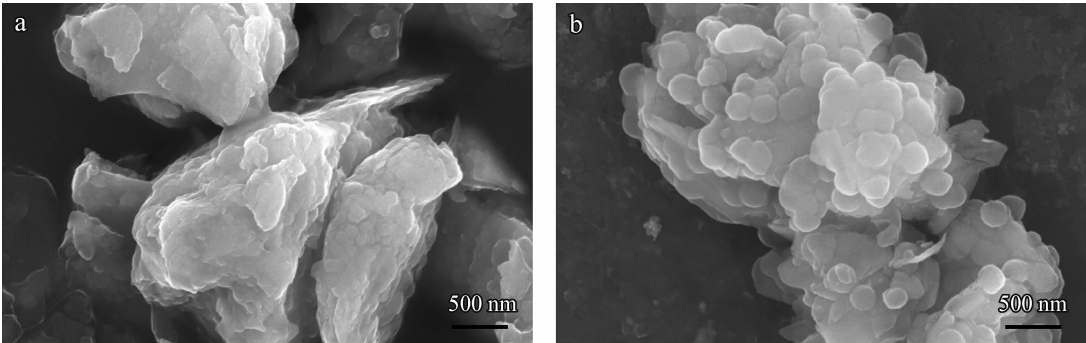


图 3 包覆前后 MoS_2 颗粒的 EDS 图
Fig. 3 Results of EDS of uncoated and coated MoS_2 particles



(a) Low degree of supersaturation (b) High degree of supersaturation

图 4 不同包覆形态的 MoS_2 颗粒 SEM 图
Fig. 4 SEM images of different coated MoS_2 particle surface

2.3 MoS_2 颗粒的亲水性研究

图 5 表示接触角和 Al_2O_3 包覆率之间的关系,随着颗粒表面 Al_2O_3 包覆率的提高,接触角呈下降趋势。未包覆粉体的接触角为 73.93° ,包覆率为 34.05% 的粉体接触角接近 30° 。当包覆率为 3%~7.28% 时,接触角在 $50^\circ\sim60^\circ$ 之间波动。

液固界面状态是热力学自发达到物系自由能最小的平衡状态,由 Young 方程和表面热力学理论知^[7],水对固体的粘湿能力可以用粘附功表示:

$$W_{\text{SL}} = \sigma_{\text{L}}(1 + \cos\theta)$$
 (1)

式中 W_{SL} 为粘湿功, σ_{L} 为液体表面张力, θ 为接触角。

MoS_2 晶体是典型的层状结构,硫原子层之间的结合力主要是范德华力,其基础面表面能低^[8],因此水对固体表面的粘湿功小。 Al_2O_3 为

高能表面,在 MoS_2 颗粒表面形成的包覆层是多孔的^[9],增大了颗粒比表面,使 MoS_2 固体由低能表面变为高能表面,降低了接触角。说明包覆 Al_2O_3 能有效改善亲水性能。由于包覆形态的差异(图 4),热处理后包覆层气孔率不同,导致包覆率基本相同的粉体与水的接触角发生波动。

2.4 Ni-P- MoS_2 化学复合镀层的制备

通过工艺优化,分别采用未包覆和 Al_2O_3 包覆率为 24.63% 的 MoS_2 粉体,制备 Ni-P- MoS_2 化学复合镀层。试样基体采用规格为 $\Phi 48\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ 的 20 钢。化学镀液主要成分为:硫酸镍 25~30 g/L,次磷酸钠 30~35 g/L,乳酸 25~30 ml/L,添加少量络合剂、稳定剂和缓冲剂,镀液 pH 为 4.5。复合镀主要工艺流程为:试样除油→去离子水冲洗→活化→去离子水冲洗→化

学镀(预镀 10 min)→复合镀(90 min)→去离子水冲洗→除氢→400℃热处理(1h)。施镀温度为(87±1)℃,搅拌转速为 500~650 r/min。

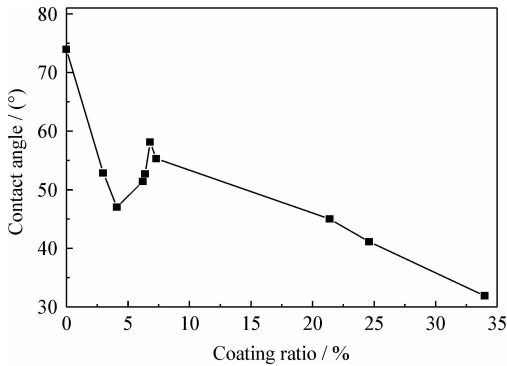
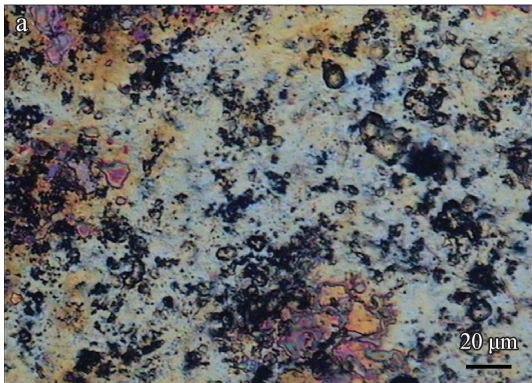
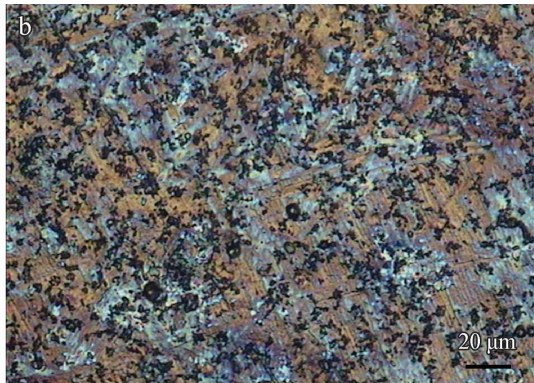


图 5 Al₂O₃ 包覆率与接触角的关系

Fig. 5 Relation between Al₂O₃ coating ratio and contact angle



(a) Plating with uncoated particles



(b) Plating with coated particles

图 6 未包覆和包覆颗粒制备的镀层经 400℃ 热处理后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of coatings prepared by uncoated and coated MoS₂ particles after 400℃ heat treatment

2.5 MoS₂ 颗粒表面包覆工艺参数

由相变过程热力学知^[11],非均匀形核势垒为:

$$\Delta G_h = \Delta G_r \cdot f(\theta) = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_v^2} \times \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2)$$

其中 γ_{LS} 为液固界面能; ΔG_r 为均匀形核势垒; ΔG_v 为除去界面能时单位体积自由能的变化; θ 为新相核与成核基体的接触角。液固相变过程中,过饱和度 ΔC ($\Delta C = C - C_e$) 可作为析晶过程的驱动力^[12]。发生非均匀形核的必要条件是控制包层物质的形核驱动力介于非均匀形核势垒与均匀形核势垒的临界值之间:

$$\Delta G_h \leq RT \ln \frac{C}{C_e} \leq \Delta G_r \quad (3)$$

其中 C_e 为饱和溶液浓度; C 为过饱和溶液

图 6 为经热处理后化学复合镀层的表面形貌。采用未包覆颗粒制备的镀层,MoS₂ 团聚严重,分布稀疏不均;采用包覆后的 MoS₂ 粉体作为镀覆粒子,无较大团聚体,颗粒分布致密均匀。

包覆后颗粒的亲水性提高,改善了颗粒在镀液中的分散性能。根据 Guglielmi 提出的两段吸附理论^[10],稳定分散的 MoS₂ 颗粒能以较高的覆盖率在活性表面发生物理吸附。热处理后的包覆层多孔隙,颗粒比表面大,具有很高的活化能,更易由弱吸附转化为较强的混合吸附。说明采用包覆颗粒能有效改善镀层中粒子沉积的均匀致密性。镀层中沉积的 MoS₂ 颗粒增多,分布均匀性提高,有利用摩擦过程中完整润滑膜的产生,从而起到更好的减磨效果。

浓度。形核驱动力受包覆温度、溶液 pH 和体系中 Al³⁺ 浓度 3 个主要因素的综合影响。

2.5.1 温度

由式(3)知,温度影响形核驱动力和形核临界值。温度较低,形核临界值较小,极易发生均匀形核;温度较高,过饱和度较小,发生非均匀形核时体系中 Al³⁺ 浓度的临界值升高,造成 Al³⁺ 浪费,降低包覆效率。

2.5.2 溶液 pH 值

表 3 为不同 pH 值饱和溶液的临界 Al³⁺ 浓度。25℃时,Al(OH)₃ 溶度积 $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$ ^[13]。根据溶度积规则,溶液中 Al³⁺ 浓度等于表 3 中浓度时,溶液饱和;大于表 3 中浓度,溶液过饱和,沉淀析出趋势增大。试验中体系 Al³⁺ 浓度应大于表 3 中浓度,但过饱和度不应太大,应从饱和向过饱和逐渐过度,防止发生均匀形核。

表 3 25 ℃ 不同 pH 值饱和溶液的临界 Al³⁺ 浓度 (mol/L)

Table 3 Concentration of Al³⁺ in saturated solution with different pH value (mol/L)

pH	C _{OH⁻}	C _{Al³⁺}
4.0	10 ⁻¹⁰	1.3×10 ⁻³
4.5	10 ^{-9.5}	4.1×10 ⁻⁵
5.0	10 ⁻⁹	1.3×10 ⁻⁶
5.5	10 ^{-8.5}	4.1×10 ⁻⁸
6.0	10 ⁻⁸	1.3×10 ⁻⁹

2.5.3 包覆层前驱物 Al³⁺ 浓度

Al³⁺ 浓度应介于非均匀形核和均匀形核所需的临界浓度之间。加一滴不同浓度的 Al(NO₃)₃ 溶液后,估算体系中 Al³⁺ 浓度如表 4 所示(不考虑瞬时平衡移动和滴入后体系体积的变化)。

由表 3 和表 4 可知:25 ℃时,对于 pH<4 的包覆体系,达到非均匀形核的 Al³⁺ 临界值所需时间较长,且平衡后体系中剩余 Al³⁺ 较多;对于 pH>6,一滴 Al(NO₃)₃ 溶液使体系的过饱和度过大,易达到均匀形核临界值,增大试验难度。

以上分析表明,通过调节体系的 pH 值和滴加的 Al³⁺ 浓度,可以控制形核驱动力稳定在非均匀形核范围内。

表 4 加一滴 Al(NO₃)₃ 溶液后体系的 Al³⁺ 浓度 (mol/L)

Table 4 Concentration of Al³⁺ in system after one drop of Al(NO₃)₃ (mol/L)

Concentration of the adding Al(NO ₃) ₃	Concentration of Al ³⁺ in system
0.05	6.33×10 ⁻⁶
0.10	1.27×10 ⁻⁵
0.15	1.90×10 ⁻⁵
0.20	2.53×10 ⁻⁵

3 结 论

(1)利用非均匀形核法,将 Al₂O₃ 均匀地包覆到 MoS₂ 颗粒表面。影响 Al₂O₃ 包覆率的因素由大到小依次为:溶液 pH 值,Al(NO₃)₃ 浓度,预处理工艺;得到最佳工艺为:pH 值为 5.5, Al(NO₃)₃ 浓度为 0.15 mol/L,预处理过程不添加表面活性剂。

(2)通过表面改性提高了 MoS₂ 颗粒的亲水性能。随着 Al₂O₃ 包覆率的提高,接触角呈降低

趋势。

(3)利用包覆 Al₂O₃ 的 MoS₂ 颗粒制得 Ni-P-MoS₂ 化学复合镀层,改善了镀层中粒子沉积的均匀性。

(4)对工艺参数的量化分析表明,通过调节体系的 pH 值和滴加的 Al³⁺ 浓度,可以控制形核驱动力稳定在非均匀形核范围内。

参考文献

[1] Harmer M A, Bergna H, Saltzberg M, et al. Preparation and properties of borosilicate-coated alumina particles from alkoxides [J]. J Am Cream Soc, 1996, 79 (6): 1546-1552.

[2] Y Zhi, L Xinhai, W Zhixing, et al. Surface modification of spherical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ with Al₂O₃ using heterogeneous nucleation process [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc, 2007, 17: 1319-1323.

[3] 魏明坤,肖辉,刘利. Al₂O₃ 包覆石墨颗粒的制备及表征 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (8): 916-919.

[4] 王志兴,邢志军,李新海,等. 非均匀成核法表面包覆氧化铝的尖晶石 LiMn₂O₄ 研究 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (8): 790-794.

[5] Zhang J X, Gao L Q. Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing [J]. Ceramics International, 2001(27): 143-147.

[6] Zhu Y W, Chen Y J, Zhu C H. Ni-P-nanodiamond composite electroless plating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 23 (6): 409-415.

[7] 张福田. 分子界面化学基础 [M]. 上海:上海科学技术文献出版社.

[8] Fleischauer P D, Line J R, Bertrand P A, et al. Electronic structure and lubrication properties of MoS₂: a qualitative molecular orbital approach [J]. Langmuir, 1989, 5: 1009-1015.

[9] Luther E P, Lang F F, Pearson D S. “Alumina” surface modification of silicon nitride for colloidal processing[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1995, 78(8): 2009-2014.

[10] Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths [J]. Electrochem. Soc, 1972, 119 (8): 1009-1012.

[11] 饶东升. 硅酸盐物理化学 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1991.

[12] 张巨先,杨静漪,高陇桥,等. Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 包覆的 SiC 复合粒子制备 [J]. 无机材料学报, 1999, 14 (3): 380-384.

[13] 武汉大学,吉林大学,等. 无机化学 [M]. 河北:高等教育出版社, 1994.