

1003 - 7713/2000/05 - 0581 - 06

# MoS<sub>2</sub> 摩擦表面氧化与电子转移

齐尚奎\* , 余来贵 , 刘维民 , 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室, 兰州 730000)

摘 要: 利用电子自旋共振谱(ESR)和 X 射线光电子谱(XPS)研究了 MoS<sub>2</sub> 摩擦表面的氧化行为和摩擦表面氧化的电子转移, 发现 MoS<sub>2</sub> 在摩擦失效过程中 Mo<sup>4+</sup> 与氧作用生成稳定的 Mo<sup>6+</sup> 终态氧化物, 其间经过 Mo<sup>5+</sup> 过渡态。深入揭示了 MoS<sub>2</sub> 摩擦表面氧化过程的复杂性, 指出 Mo 在摩擦表面氧化过程中以多种化学状态存在, Mo 原子的氧化是 Mo4d 轨道上的单电子转移过程。

关键词: MoS<sub>2</sub> 表面氧化; ESR; XPS; 未成对电子; 电子转移; 自由基离子

中图分类号: O614.612; O657.62 文献标识码: A

## 1 前 言

MoS<sub>2</sub> 是优良的固体润滑材料, 其在摩擦表面上受到压应力、剪应力和摩擦热等因素的影响时将发生表面氧化失效。一般认为, 相应的摩擦表面化合物为 Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup> 组成的混合物<sup>[1-4]</sup>, 且 MoS<sub>2</sub> 润滑失效是硫原子流失及 Mo<sup>4+</sup> 被氧化为 Mo<sup>6+</sup> 的结果。研究表明, MoS<sub>2</sub> 晶体受剪切作用时容易失去 S 原子而产生缺陷, 暴露出更多的棱面(C 轴)并形成活性点, 进而吸附氧分子而发生氧化, 而温度和复杂的化学环境加速其氧化。但是, 目前对表面几个分子层厚度的 MoS<sub>2</sub> 超薄膜的氧化行为的认识仍很粗浅。

本文针对 MoS<sub>2</sub> 在摩擦表面上的氧化和电子转移, 利用 ESR 和 XPS 考察 Mo<sup>4+</sup> 向 Mo<sup>6+</sup> 转变的历程及摩擦表面 MoS<sub>2</sub> 中 Mo 的多种化学状态。

## 2 实验部分

### 2.1 ESR 分析

采用 Varian E-115 型电子自旋共振谱仪, 在 100 kHz 场调制及 X 工作波段条件下记录室温一次微商 ESR 谱, 以 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH,  $g = 2.0036$ ) 和 ZnS·Mn<sup>2+</sup> 的第 3、4 两条 ESR 谱线等间距 6.8 mT 为标准, 确定本实验的 ESR 参量。

### 2.2 XPS 分析

MoS<sub>2</sub> 粉晶(分析纯, 质量分数 99.8%, 粒度 0.77 μm)在 2 kN/cm<sup>2</sup> 压力下压片成型, 然后置于电子能谱样品预处理室, 原位检测室温及空气中 350℃ 下加热后的 MoS<sub>2</sub> 粉晶的 Mo3d, S2p, O1s 及 C1s 的高分辨 XPS 谱。所用仪器为 PHI-5702 XPS 多功能表面分析系统, 选用 MgKα 激发源, 通过能量 29.3 eV 激发功率 250 W, 用 Cls 284.6 eV 对 X 光电子谱仪进行校正, 采用 PHIMULTPAK 软件系统进行数据处理。

### 2.3 摩擦磨损试验

\* 通讯联系人, E-mail: lsl@ns.lzb.ac.cn

采用 Timken 环-块试验机,在负荷 313 N 及线速度 2.57 m/s 条件下进行摩擦磨损试验,滑动行程 60 km,摩擦副为 SAE52100 钢/MoS<sub>2</sub> 粘结膜。试验结束后收集磨屑并清洗 MoS<sub>2</sub> 粘结膜摩擦表面,然后进行 ESR 及 XPS 分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Mo<sup>5+</sup> 的生成

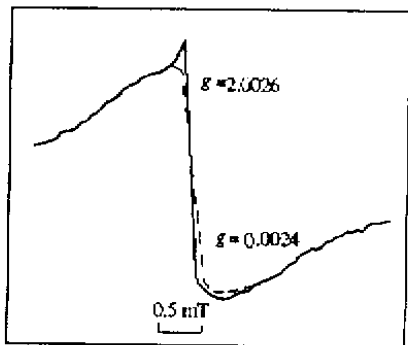


图 1 吸附在 MoO<sub>3</sub> 表面上的二萘嵌苯正离子和 Mo<sup>5+</sup> 自由基离子的 ESR 谱(室温测试)

Fig.1 The ESR spectrum of perylene kation and Mo<sup>5+</sup> free radical adsorbed on MoO<sub>3</sub> surface (at room temperature)

将光谱纯 MoO<sub>3</sub> 在 600 °C 下灼烧 2 h 后冷却至室温,未检测到 ESR 信号;随后将其加入到 Perylene(二萘嵌苯)的二硫化碳溶液中,则可检测到如图 1 所示的 ESR 谱。可以看出,该 ESR 谱由一个尖而强的微峰(实线)和一个宽而弱的峰(虚线)迭加而成,其中虚线部分相应的  $g = 2.0026$ ,与 Perylene 正离子未成对电子的信号相一致<sup>[5,6]</sup>。在空气中放置数小时后,归属于上述芳核正离子的 ESR 信号消失,此时实线微峰宽化,相应的  $g$  值处于 2.00222-0.0024 内,该  $g$  值归属于 Mo<sup>5+</sup>。实际上,Mo<sup>5+</sup> 在室温下放置时相当稳定,甚至在氧气中放置 45 天后仍无明显变化。

将经 600 °C 灼烧 2 h 后的光谱纯 MoO<sub>3</sub> 加入到 Perylene 的二硫化碳溶液中后,Perylene 失去一个  $\pi$  电子,这个  $\pi$  电子容易由 MoO<sub>3</sub> 的 Mo<sup>6+</sup> 所接受,而转变为 Mo<sup>5+</sup>。这是因为具有 4d<sup>0</sup> 电子构型的 Mo<sup>6+</sup> 是电子的受体,极易获得一个电子而转变为具有 4d<sup>1</sup> 电子构型的 Mo<sup>5+</sup>。上述电子转移过程如图 2 所示。

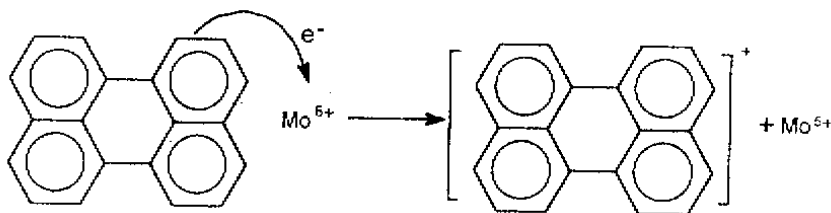


图 2 Perylene 的  $\pi$  电子转移和 Mo<sup>5+</sup> 自由基离子的生成

Fig.2 Transferring of  $\pi$ -electron of perylene and formation of Mo<sup>5+</sup> free radical

在相同试验条件下对 MoS<sub>2</sub> 试剂未检测到 ESR 信号,这是因为 Mo<sup>6+</sup> 具有 4d<sup>2</sup> 电子构型,不存在未成对电子。将 MoS<sub>2</sub> 试剂加入到 Perylene 的 CS<sub>2</sub> 溶液中后,可检测到极微弱的 ESR 信号,此时难以确定  $g$  值,这是因为 MoS<sub>2</sub> 试剂在空气中放置后可能残存少量 MoO<sub>3</sub> 所致。将 MoS<sub>2</sub> 试剂原位加热至 180 °C 并恒温 1 h 后,可检测到明显的 ESR 信号,其中  $g = 2.0022$  归属于 Mo<sup>6+</sup>,表明原位加热后 MoS<sub>2</sub> 部分氧化生成 Mo<sup>6+</sup>,而  $g = 2.00222-0.0024$  归属于 Mo<sup>5+</sup>。这是因为 Mo<sup>6+</sup> 从 Perylene 获得 1 个  $\pi$  电子后,导致相应的 ESR 信号峰宽化和叠加,Mo<sup>5+</sup> 的 ESR 信号的相对

含量随着  $\pi$  电子的转移而提高,而 Perylene 芳核正离子在空气中不稳定,其 ESR 信号较微弱且与  $\text{Mo}^{5+}$  的宽峰相重叠,可以通过谱的差减法加以分离。

### 3.2 $\text{Mo}^{5+}$ 的活性

$\text{Mo}^{5+}$  在空气中的活性对研究反应动力学过程十分重要。将  $\text{MoO}_3$  加入到 Perylene 的  $\text{CS}_2$  溶液中并经充分反应后,用  $\text{CS}_2$  多次萃取除去未反应的 Perylene,然后将所得样品用 Ar 气吹干后放置到 ESR 原位程序升温装置中,再在室温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,以每  $50\text{ }^\circ\text{C}$  为 1 个温度梯度,恒温 30 min。然后在相同的仪器测试参数下检测 ESR 信号,利用 DPPH 每克含有  $9.7 \times 10^{15}$  个自旋电子的 ESR 谱峰面积与试样的 ESR 谱峰面积比确定 Mo4d 轨道上未成对电子的相对含量<sup>[9]</sup>。相应的与温度相关联的实验结果见图 3。由图 3 可以看到,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  处理后样品的自旋电子数最多,可达室温时的 3 倍,这是因为残存的 Perylene 向  $\text{MoO}_3$  晶粒内部浸润扩散,致使  $\text{Mo}^{5+}$  含量增加。  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上处理后样品的自旋电子数随温度升高呈线性减少,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  处理后的样品几乎无 ESR 信号,表明此时  $\text{Mo}^{5+}$  已失去活性。换言之,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  程序升温处理后  $\text{MoO}_3$  中的 Mo 完全以  $\text{Mo}^{6+}$  形式存在。

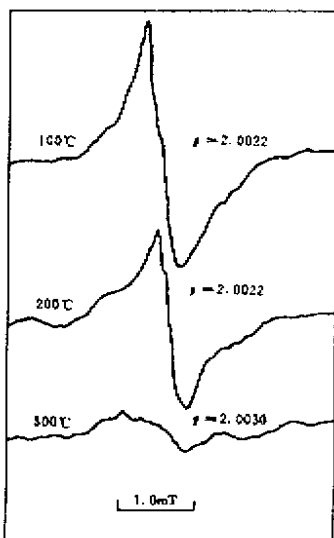


图 3  $\text{Mo}^{5+}$  的电子自旋共振谱

Fig.3 ESR spectra of  $\text{Mo}^{5+}$  free radical

### 3.3 摩擦表面化学解析

$\text{MoS}_2$  润滑失效是  $\text{Mo}^{4+}$  氧化为  $\text{Mo}^{6+}$  的结果,这一观点已被广泛证实并接受。然而对  $\text{MoS}_2$  氧化过程中化学状态的认识并不充分。ESR 分析显示,在  $\text{MoS}_2$  氧化过程中伴随有  $\text{Mo}^{5+}$  自由基离子的生成,且其在空气中较高温范围内具有活性,图 4 表明  $\text{MoS}_2$  的摩擦表面化学状态相当复杂。对收集的磨屑进行 ESR 分析发现  $g = 2.0024$ ,表明  $\text{MoS}_2$  在同钢对摩时同样伴随有  $\text{Mo}^{5+}$  自由基离子的形成<sup>[7]</sup>。

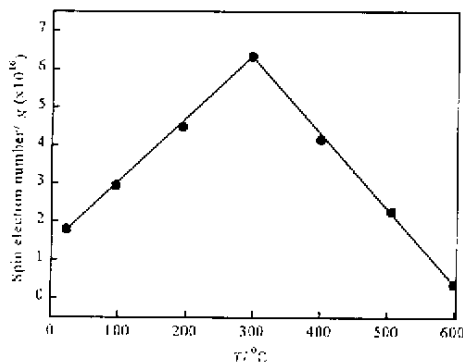


图 4 不同温度条件下自由离子  $\text{Mo}^{5+}$  的活性

Fig.4 Activity of  $\text{Mo}^{5+}$  free radical under different temperatures

对  $\text{MoS}_2$  粘结膜的磨损表面进行 XPS 分析,发现 Mo3d 呈现复杂的包络峰,表明 Mo 以多种化学状态存在。为解析摩擦表面化学状态,对测试结果需要进行曲线拟合。该曲线拟合过程依据非线性函数最小二乘法原理,令若干谱线叠加形成包络线,并最佳地近似实验曲线,从而确定相应的谱线参数如峰位置、峰面积及半高宽等。上述曲线拟合过程可通过 X-射线光电子谱仪所附软件进行,根据业已证实的

已知化合物如  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$ ) 和  $\text{MoO}_3$  ( $\text{Mo}^{6+}$ ) 的 XPS 数据,可确定待测样品的化学组成与状态。

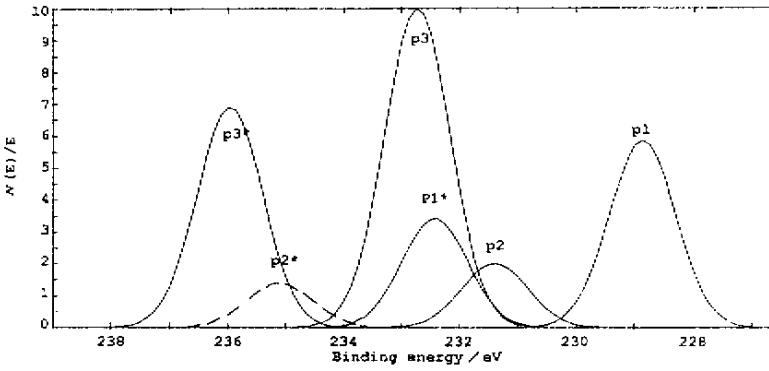


图 5 摩擦表面的 XPS 解析，

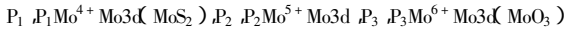


Fig.5 Mo3d XPS spectra of MoS<sub>2</sub> adhesive film on the friction surface

图 5 给出了 MoS<sub>2</sub> 粘结膜磨痕表面的 XPS 分析结果。对 Mo3d 的 XPS 谱图进行曲线拟合处理后发现 Mo 以 3 种化学状态存在。其中位于 231.3 eV 附近的 Mo3d<sub>5/2</sub> 谱峰归属于 Mo<sup>5+</sup>，该结合能值随氧化温度升高而向高端偏移，显示相应的 Mo 化合物可能为非定比化合物。位于 228.8 eV 的 Mo3d<sub>5/2</sub> 谱峰归属于 Mo<sup>4+</sup>，而位于 232.7 eV 的 Mo3d<sub>5/2</sub> 谱峰归属于 Mo<sup>6+</sup>，与文献报道相符<sup>[8]</sup>。MoS<sub>2</sub> 中的 S 仅以 S<sup>2-</sup> 化学状态存在，而 MoS<sub>2</sub> 粘结膜磨痕表面的 S 则以 S<sup>2-</sup> 和 S<sup>6+</sup> 状态存在。为了进一步考察 MoS<sub>2</sub> 粘结膜的摩擦氧化特性，我们对其磨痕表面进行了角分辨 XPS 分析( Angle - dependent XPS, 即 ADXPS ) 结果见图 6 和图 7 所示。

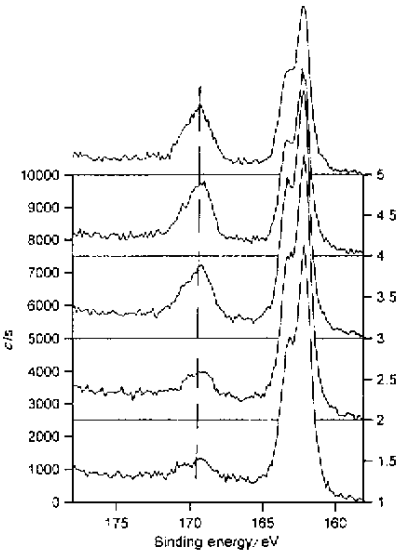


图 6 MoS<sub>2</sub> 摩擦表面的 S2p 和 ADXPS 谱

Fig.6 S2p XPS spectra of MoS<sub>2</sub> adhesive film on the friction surface of ADXPS ( angle 90°10° )

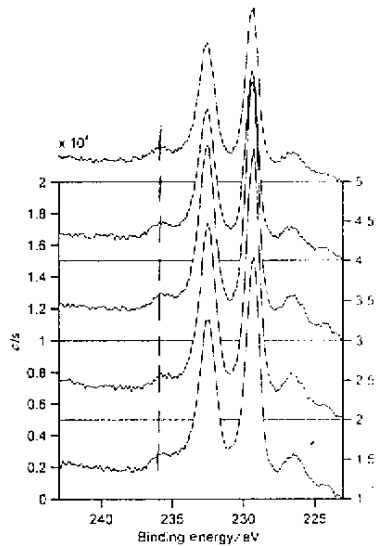


图 7 摩擦表面 MoS<sub>2</sub> 转移膜的 ADXPS 谱 Mo3d 90° ~ 10°

Fig.7 Mo3d XPS spectra of MoS<sub>2</sub> adhesive film on the friction surface of ADXPS ( angle 90°10° )

众所周知,利用 ADXPS 技术,通过改变特征光电子与分析器起飞角度(即光电子出射角)可进行表面层的深度分析,该方法特别适于表面 13 个分子层厚度的深度分布分析。换言之,利用 ADXPS 技术可以检测并分辨表面膜不同深度处的化学状态。如图 5 所示,当光电子出射角接近  $10^\circ$ ,低角度  $S^{6+}$  的 XPS 峰面积明显增大。这表明摩擦过程中  $MoS_2$  在最外层更易氧化生成  $SO_4^{2-}$ ;同时,随着光电子出射角减小,归属于  $Mo^{6+}$  的  $Mo3d_{3/2}$  XPS 峰强度增加。非高斯对称的  $O1s$  的 XPS 谱图表明 O 以 2 种化学状态存在,位于  $531.0\text{ eV}$  的  $O1s$  归属于  $MoO_3^*$ ,而位于  $532.1\text{ eV}$  的  $O1s$  归属于  $(SO_4^*)^{2-}$  [10,11]。随着取样深度的不同,低出射角下  $(SO_4^*)^{2-}$  的  $O1s$  峰面积比高出射角下的增大 2 倍,对  $MoO_3^*$  亦然,低出射角下的  $O1s$  谱峰面积减小。这是因为氧化物最外层覆盖着离子半径较大的分子团  $(SO_4^*)^{2-}$  所致。

## 4 结 论

1. 溶于  $CS_2$  中的 Perylene 容易吸附在  $MoO_3$  表面,将其共轭体系中的一个  $\pi$  电子转移给  $Mo^{6+}$ ,从而形成  $Mo^{5+}$  自由基离子; $MoS_2$  ( $Mo^{4+}$ ) 试剂在空气中放置时发生部分氧化亦可形成少量  $Mo^{5+}$ ,表明  $Mo^{5+}$  是  $Mo^{4+}$  氧化成  $Mo^{6+}$  的中间过渡态。

2.  $Mo^{5+}$  在空气中室温至  $550^\circ\text{C}$  宽温度范围内具有活性,表明  $Mo^{5+}$  具有相当高的化学稳定性。在  $MoS_2$  粘结膜的磨屑中同样可检测到  $Mo^{5+}$  自由基离子,表明  $MoS_2$  的摩擦氧化过程较为复杂, $Mo^{5+}$  将参与  $MoS_2$  氧化失效的全过程。 $Mo^{5+}$  具有  $4d^1$  电子构型,在一定的化学环境下该未成对电子容易发生转移,利用这一特性用来研究摩擦环境和添加剂的抗氧化协同效应具有重要意义。

3.  $Mo^{5+}$  自由基离子的  $Mo3d_{5/2}$  与  $Mo^{6+}$  的  $Mo3d_{5/2}$  的电子结合能相差  $1.3\text{ eV}$ ,故  $Mo^{5+}$  自由基离子向  $Mo^{6+}$  的转化所需活化能很低;反之, $Mo^{6+}$  离子接受 1 个同样低能量的电子则转化为具有相当化学活性的  $Mo^{5+}$  自由基离子。这样就形成了  $MoS_2$  摩擦表面氧化的单电子转移过程。

## 参 考 文 献

- [1] Stewart T B, Fleischarur P D. *Inorg. Chemistry*, 1982, **242**: 6
- [2] Fleischavur P D. *ASLE Trans.*, 1982, **27**: 82
- [3] Gordo S, Yamamoto Y. *Tribologists (Japan)*, 1989, **366**: 742
- [4] Qi Shangku(齐尚奎), Xue Qunj(薛群基), Xu Ta(徐洮). *Tribology(摩擦学学报)*, 1992, **12**: 298
- [5] Segal B G, Kuplan M, Fraonkel G K. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 4191
- [6] Charkson R B, Belford R L, et al.. *J. Catal.*, 1987, **106**: 500
- [7] Qi Shangku(齐尚奎), Xue Qunj(薛群基), Zhang X S. *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1995, **4**: 300
- [8] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al.. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, USA, 1995: 10
- [9] Huiwen Liu, Liangbo Feng, Qunji, Xue, et al.. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 332
- [10] Wanner C D, Zatko D A, Raymond R H. *Anal. Chem.*, 1980, **52**: 1445
- [11] Christie A B, Lee S, Sutherland, et al.. *Appl. Surf. Sci.*, 1983, **15**: 224

## Surface Oxidation and Electron Transfer of MoS<sub>2</sub> During Friction

Qi Shangkui\* , Yu Laigui , Liu Weimin , Xue Qunji  
( *State Key Laboratory of Solid Lubrication of Chemical Physics ,  
Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000* )

**Abstract** The oxidation and electron transfer on the surface of MoS<sub>2</sub> during friction are studied by means of electron spin resonance ( ESR ) and X – ray photoelectron spectroscopy ( XPS ). As the results , it is inferred that Mo<sup>4+</sup> changed to Mo<sup>6+</sup> ions in the friction failure process of MoS<sub>2</sub> via Mo<sup>5+</sup> ion intermediate. The complexity of the oxidation process on the surface of MoS<sub>2</sub> during friction has also been noticed. Moreover , there exist a variety of chemical states of Mo during the oxidation process , and the oxidation of Mo is characteristic of single electron transfer in the Mo4d orbit.

**Key words** MoS<sub>2</sub> , Surface oxidation , ESR , XPS , Electron transfer

\* To whom correspondence should be addressed.