

表面修饰纳米二硫化钼粒子的研制及极压性能

田 言,任南琪,冯玉杰

哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090

[摘要] 以十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)为表面修饰剂,钼酸钠、硫化钠、稀硫酸、盐酸羟胺为原料,合成了 PyDDP 修饰的 MoS_2 纳米微粒。优化了还原过程、硫代过程和酸析出过程的工艺参数;采用 IR, TG-DTA, XRD 等分析方法,对表面修饰纳米微粒进行了表征,并分析了表面修饰纳米二硫化钼微粒的形成机理。研究结果表明,所制备的微粒是一种表面为有机物修饰、存在无机核的无机/有机纳米复合微粒。通过四球试验,研究了所制备微粒的摩擦学性能,并利用 SEM, EDXA 等方法对钢球表面的形貌、钢球表面元素进行了分析,探讨了所制备微粒对材料的摩擦学改善的机理。

[关键词] 表面修饰;二硫化钼;极压抗磨剂;摩擦化学改性

[中图分类号] TH117.22

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)07-0026-07

Preparation of Modified Nano-molybdenum Bisulfide and Their Properties at Extreme-pressure Condition

TIAN Yan, REN Nanqi, FENG Yujie

School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract: Using pyridine dialkyldithiophosphate (PyDDP) as the surface modifying reagent, nano-molybdenum disulfide (MoS_2) particles are synthesized with sodium molybdenum acid, sodium sulfide, sulfuric acid and hydroxylamine as raw materials. The technological parameters of the reduction process, the sulfur replacement and the separation process with acid are all optimized. Infrared spectrum (IR), Thermal Gravity and Differential Thermal Analysis (TG-DTA), X-Ray Diffraction (XRD) are employed to analyze the structure of nano-particles prepared. The mechanism of the surface modified nano-molybdenum disulfide is also investigated and results show that the particles are built from a layer of organic materials and a core of inorganic compound. The tribological properties of molybdenum bisulfide (MoS_2) are evaluated with a four-ball test method, and the surface micrograph and the elements compositions are obtained with SEM(Scan Electron Micrograph) and EDXA(Electron Diffraction X-ray Analysis). It is shown that the modified process could provide the materials with better surface properties.

Key Words: surface modification; molybdenum bisulfide; anti-wear reagent at extreme pressure; modification with tribological chemistry

CLC Number: TH117.22

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)07-0026-07

0 引言

含钼极压抗磨剂是润滑油极压抗磨剂中重要的一类。由于二硫化钼(MoS_2)具有层状结构,且层与层之间只有微弱的范德华力,因而具有良好的润滑性能,也是

最早应用于机械工业润滑脂中的钼系润滑油极压抗磨剂。作为固体润滑材料使用的 MoS_2 ,其发展已有 50 多年的历史,也是应用最广泛的固体润滑剂之一^[1-3]。

由于固体 MoS_2 难以在非极性油中分散,为拓展钼

收稿日期:2006-12-24

基金项目:黑龙江省杰出青年基金项目(JC-02-04)

作者简介:田 言,男,哈尔滨市南岗区海河路 202 号哈尔滨工业大学市政环境工程学院,博士研究生,研究方向为环境功能材料;

E-mail: yujief@yahoo.com

任南琪(通讯作者),男,哈尔滨市南岗区海河路 202 号哈尔滨工业大学市政环境工程学院,教授,主要从事环境污染控制和资源、能源领域方面的研究工作;E-mail: rnq@hit.edu.cn

系极压抗磨剂在润滑油中的应用,二烷基二硫代氨基甲酸硫化钼(MoDTC)及二烷基二硫代磷酸硫化钼(MoDDP)等相继被开发出来^[4-5],这些极压剂充分利用了钼的摩擦学特性,但在极压条件下的摩擦学行为仍符合“适度控制腐蚀”原理。随着摩擦化学的发展,基于“适度控制腐蚀”原理的这类添加剂的应用受到了新的挑战,一种基于“原位摩擦化学”原理的极压抗磨剂逐渐受到重视^[6-8]。与此同时,应用表面修饰技术,使得一些无机粒子作为极压添加剂,可以实现在基础油中的高度分散^[9-10]。近年来,有关纳米二硫化钼作为润滑油极压抗磨剂的摩擦学特性的研究也有相关报道^[11],研究表明,同普通 MoS₂ 微粒相比,纳米 MoS₂ 更易发生摩擦化学反应并在钢球磨损表面形成含氧化钼的沉积膜。

本文采用二烷基二硫代磷酸吡啶(PyDDP)作为修饰剂,制备了表面修饰纳米二硫化钼,并对材料的结构和极压抗磨性能进行了研究。

1 实验

1.1 PyDDP 的制备

PyDDP 的制备分两个步骤进行:①制备二烷基二硫代磷酸(HDDP),本文 HDDP 的制备按参考文献^[12]进行;②二烷基二硫代磷酸与吡啶反应,生成二烷基二硫代磷酸吡啶^[13];以吡啶与所用醇为 4:3(mol 比)的比例在 HDDP 中加入吡啶,60℃下反应 30 min,然后冷却;以无水乙醇作为溶剂进行重结晶,重复进行 3 次,即可获得十八烷基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)。

1.2 PyDDP 表面修饰 MoS₂ 的制备

经多次实验探索,确定采用直接法进行 MoS₂ 制备。首先在溶剂中加入一定量的钼酸钠,之后在 N₂ 保护下加入还原剂盐酸羟胺,Mo(VI)被还原成 Mo(IV),中间产物 Mo(IV)再与可溶性硫化物发生硫代(置换)反应,生成 MoS₃²⁻,最后滴加稀酸,即可析出二硫化钼。在硫代(置换)反应之前,加入定量的 PyDDP。此过程中还原剂(NH₂OH·HCl)的用量、还原反应时间和反应温度、硫代(置换)反应时间、析出过程酸的加入量和析出反应时间等都需要进行优化。

1.3 PyDDP 及表面修饰 MoS₂ 纳米材料的表征

采用 Nicolet 50XTFI21R Spectrometer 傅里叶红外光谱仪进行材料化学结构分析,分辨率 4 个波数,扫描次数 10 次;采用 TG-DTA 分析所制备材料的热化学性质;采用 XRD 分析所制备材料的晶体结构和粒径。

1.4 表面修饰纳米 MoS₂ 极压性能研究

采用四球试验,考察 PyDDP 修饰纳米 MoS₂ 的摩擦学特性,试验机为 MQIII 型摩擦学试验机,钢球为符合国标 GB 308-84 规定的直径为 12.7 mm 的二级钢球,测试按国标 GB/T 12568-90 方法进行。试验前,将钢球依次在石油醚和丙酮溶液中超声清洗 10 min,四球试

验后,以石油醚清洗钢球,进行 EDXA 分析。所用仪器为日本岛津 ES-CA750 型光电子能谱仪。激发源为 MgKα 线($h\nu=1\,253.6\text{ eV}$),使用 AlK₂ 激发源 Si 晶体单色器,测量精度±0.3 eV。

2 结果与讨论

2.1 PyDDP 的制备及结构确认

依据所确定的 PyDDP 的制备工艺,制备 PyDDP 过程发生的主要反应为:①五硫化二磷在惰性介质和氮气存在下与醇反应,生成二烷基二硫代磷酸(HDDP);②二烷基二硫代磷酸与吡啶反应,生成二烷基二硫代磷酸吡啶盐。

依据实验室以往研究成果和参考相关文献^[12-13],硫磷酸 HDDP 的制备反应温度为 80℃,生成二烷基二硫代磷酸吡啶的反应温度为 60℃,两步反应的时间分别为 3 h 和 30 min;五硫化二磷:醇为 1.15:4(mol 比),吡啶:醇为 4:3(mol 比)。依据上述工艺条件,获得了白色晶体粉末十八烷基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)。将所制备的产物进行红外光谱分析(图 1),与文献^[13]对比,证明所制备的产品为二烷基二硫代磷酸吡啶。

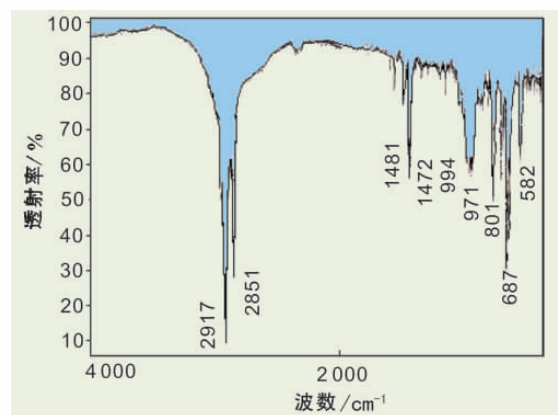


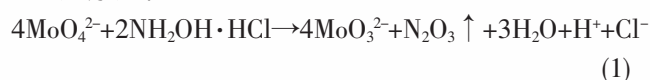
图 1 PyDDP 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrogram of PyDDP

2.2 PyDDP 修饰 MoS₂ 纳米材料制备工艺条件优化

直接法制备 MoS₂, 所发生的各步反应如下

还原过程



硫代(置换)过程



酸析出过程



本文对以上 3 步反应的工艺条件进行了优化。

2.2.1 还原过程工艺优化

首先通过探索性试验,确定了还原剂(NH₂OH·HCl)的量、反应时间和反应温度的大致范围,采用 3 因

素 3 水平正交试验对参数进行了优化, 正交试验数据见表 1 与表 2。试验过程中, 以生成产物的质量作为指标。

表 1 还原过程的正交试验表
Table 1 Orthogonal experimental design for reduction process

序号	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}(\text{II})$ (mol 比)	反应时间(I) /min	反应温度(III) / $^{\circ}\text{C}$	产物质量 /g
1	1:0.5	40	65	0.423
2	1:0.5	60	80	1.352
3	1:0.5	80	95	0.928
4	1:1.0	40	80	0.533
5	1:1.0	60	95	0.633
6	1:1.0	80	65	0.693
7	1:1.5	40	95	0.528
8	1:1.5	60	65	0.763
9	1:1.5	80	80	0.433

表 2 正交试验数据统计结果
Table 2 Results of orthogonal experiments

影响因素的 K 值	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}(\text{II})$ (mol 比)	反应时间(I) /min	反应温度(III) / $^{\circ}\text{C}$
K_1	2.703*	1.484	1.880
K_2	1.859	2.748*	2.318 *
K_3	1.724	2.054	2.089
极差 R	0.979	1.264	0.438

注: * 指各因素的最佳水平值。

由表中数据可知, 还原过程中, 各因素对反应过程的影响大小依次为反应时间、还原剂的量、反应温度; 最终确定还原过程的最佳反应参数为: 反应时间 60 min; 钼酸钠: 盐酸羟胺=1:0.5(mol 比); 反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 。可见, 该还原反应中, 物质的量按照化学剂量比进行, 即可获得最大的产物收率, 还原剂过量没有实际意义。

2.2.2 硫代(置换)过程优化

置换过程是按化学剂量比进行的硫代反应, 其反应进行的程度直接影响最终的产品收率, 反应时间是保证反应进行完全的重要参数。在反应物配比固定的情况下, 对硫代过程的反应时间进行了优化, 结果如图 2 所示。根据实验结果, 可以看出, 当反应时间达到 120 min 以后, 产物的质量已经恒定, 为 1.57 g 左右(按照化学剂量比, 加入的钼酸钠为 10 mmol, 理论产量应为 1.594 g, 收率已达 98.4%), 此时说明, 反应时间继续延长对继续提高产品收率已没有意义, 因此确定硫代(置换)过程的反应时间为 120 min。

2.2.3 酸析出过程优化

酸析出过程中, 酸的加入速度对粒径有很大影响, 因此酸的递加速度应适当。本论文采用的酸加入速度^[12]为 1 滴/2 s。酸的加入量也影响析出的二硫化钼的量,

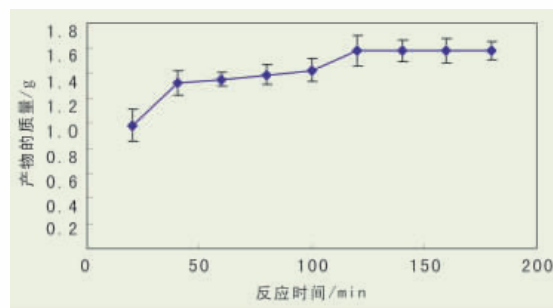


图 2 硫代过程产物质量随反应时间的变化

Fig. 2 Variation of product quantity with the reaction time in sulfur replacement process

不同酸加入量的试验结果见图 3。试验过程中, 固定钼酸钠的量为 10 mmol (2.4 g), 其他条件按照 2.2.1 和 2.2.2 节的优化结果进行。当酸的加入量大于 22 mL 时, 溶液变为灰色, 加入的酸越多, 得到的产物越少。本论文中固定稀硫酸的加入量为 20~22 mL。

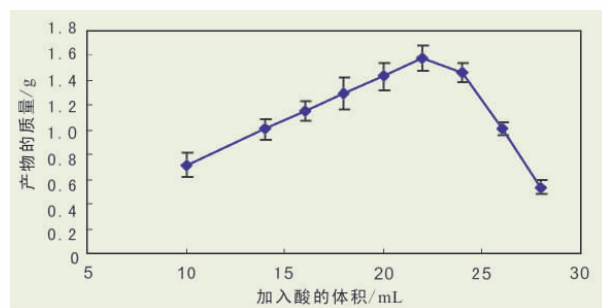


图 3 稀硫酸的加入量和产物质量的关系

Fig. 3 Relationship between added volume of the dilute sulfuric acid and the product quantity

图 4 考察了析出过程中酸析出时间对产物产量的影响(从酸滴加完毕开始计时)。可以看出, 反应时间对产物的收率并没有明显的影响, 但是在实验中发现, 反应时间对产物的油溶性有一定的影响, 随着反应时间的增长, 反应产物的油溶性会变好; 综合考虑, 本文确定酸析出时间控制在 2 h。

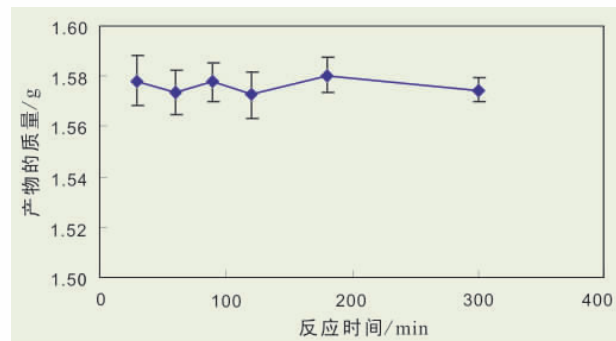


图 4 酸析出反应时间与产物产量的关系

Fig. 4 Relationship between the time for sulfuric acid separation and the product quantity

2.2.4 表面修饰剂的加入时间和加入量

修饰反应发生时,PyDDP 与 MoS_2 之间发生反应,阻止了 MoS_2 粒子的团聚,因此在 MoS_2 生成过程中,表面修饰剂 PyDDP 适宜的加入时间和加入量对产品性能具有重要影响。若 PyDDP 在还原反应之前加入,由于 PyDDP 本身是一种还原剂,PyDDP 将可能与 MoO_4^{2-} 离子发生氧化还原反应,而影响钼的还原过程。如果 PyDDP 在硫代(置换)过程后加入,表面修饰剂 PyDDP 难以进行有效的修饰反应,起到修饰剂的作用,所以本研究确定表面修饰剂应该在还原过程之后、硫代(置换)过程之前加入。

固定钼酸钠、硫化钠和还原剂的量,改变修饰剂的量,进行试验研究。当修饰剂与钼酸钠的 mol 比大于 1:2 时,反应液呈蓝色黏稠状,且在酸析出结束后,没有 MoS_2 析出,说明 PyDDP 的量过大, MoDDP 的生成反应成为主要反应,从而影响了 MoS_2 的生成。而当修饰剂与钼酸钠的 mol 比小于 1:15 时,虽然得到大量 MoS_2 产物沉淀,但经检测,产物在油中的分散性能很差,说明表面修饰剂的量太少,生成的二硫化钼没有被修饰完全。当修饰剂与钼酸钠的 mol 比在 1:10~1:2.5 之间时,得到产物收率较高,且产物均能够在油中分散。经反复实验研究,笔者取修饰剂与钼酸钠的量在 1:10 时进行 MoS_2 制备,可以获得良好的 PyDDP 修饰的 MoS_2 颗粒。

2.3 PyDDP 修饰纳米 MoS_2 结构表征

2.3.1 IR 分析结果与讨论

采用 IR 对所制备的 PyDDP 修饰 MoS_2 进行了分析(图 5)。可以看到与 PyDDP 的红外光谱图(图 1)相同的 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 的 C-H 振动吸收峰。

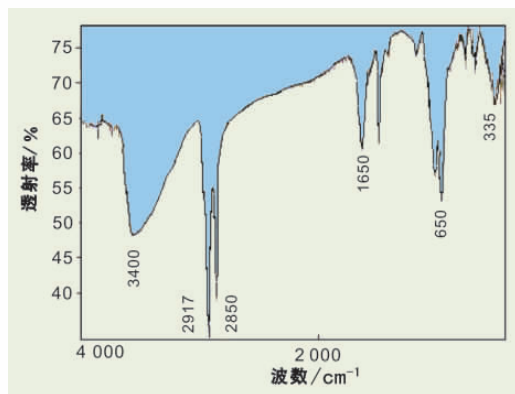


图 5 PyDDP 修饰 MoS_2 的红外谱图

Fig. 5 IR spectrogram of PyDDP modified MoS_2 nano-particles

PyDDP 修饰纳米 MoS_2 微粒的红外光谱与 PyDDP 的红外光谱有较大差别,其中最明显的差别是 P=S 键 801 cm^{-1} 的振动吸收消失,在低波数 650 cm^{-1} 和 335 cm^{-1} 有新峰出现,因此笔者认为 801 cm^{-1} P=S 振动峰的

消失,说明 PyDDP 分子与纳米 MoS_2 核表面的 Mo 作用是以双齿螯合相结合的一种更稳定的结构, 650 cm^{-1} 的较强吸收峰被认为是由 DDP 和 Mo 原子的共轭结构引起的, 335 cm^{-1} 的峰被指认为 $\text{Mo}\cdots\text{S}\cdots\text{Mo}$ 振动引起的, $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由 OH 基团所产生的。

依据红外光谱分析结果,可以推断加入 PyDDP 后,除发生前述的基本反应之外,还可能发生的反应如下



当溶液中加入 Na_2S 后,下述反应可能发生



2.3.2 TG-DTA 结果及分析

图 6 是所制备的 PyDDP 修饰的 MoS_2 的 TG-DTA 图。

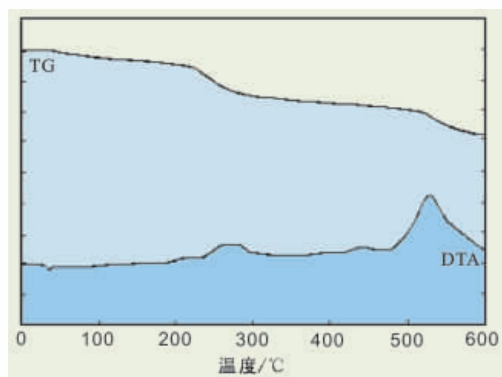


图 6 MoS_2 的 TG-DTA 图

Fig. 6 TG-DTA spectrogram of MoS_2

文献[13]中分析 PyDDP 的分解温度为 360°C 左右,从图 6 中可以看出本文合成的 PyDDP 修饰的纳米 MoS_2 微粒的分解温度远高于这一温度,0~ 200°C 之间化合物失重较少。据此笔者认为

- 1) DDP 与钼离子结合有更好的热稳定性;
- 2) 所制备的物质不是 PyDDP 与 MoS_2 粉末的混合物;
- 3) 由于表面修饰层的存在,有效地阻止了纳米 MoS_2 核吸附水的现象。

2.3.3 XRD 分析

XRD 测试结果见图 7,表面修饰剂:钼酸钠为 1:10 (mol 比),经计算,表面修饰二硫化钼的粒径为 15~30 nm。这一结果说明,经 PyDDP 修饰,有效阻止了二硫化钼的团聚,也说明本文对实验机理的阐述和理解是正确的。

2.4 PyDDP 修饰二硫化钼修饰机理分析

由钼酸钠合成 PyDDP 表面修饰纳米二硫化钼微粒的机理很复杂,首先,钼酸钠在还原剂盐酸羟胺的作用下, Mo(VI) 被还原,生成 Mo(IV) (式(1));在硫代(置换)反应之前加入 PyDDP 后,会发生如式(4)所示的 MoO_3^{2-}

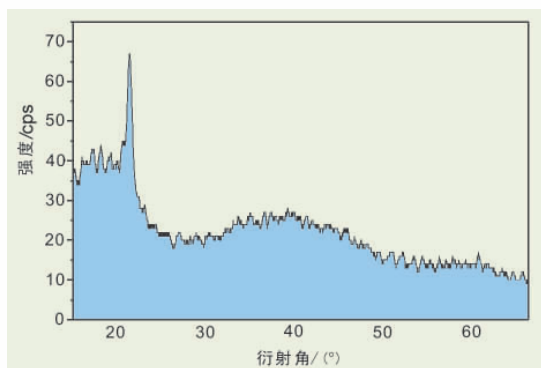


图 7 PyDDP 修饰纳米 MoS_2 的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD Spectrogram of PyDDP modified nano- MoS_2 particles

中部分 O 原子被取代生成 $\text{MoO}_x(\text{DDP})_y^{2-}$ 的反应; Na_2S 加入后,使得 MoO_3^{2-} 以及 $\text{MoO}_x(\text{DDP})_y^{2-}$ 离子中的 O 继续被 S 取代(式(2)和式(5)),因此在加入稀硫酸之前,溶液中存在 MoS_3^{2-} 、 $\text{MoO}_m\text{S}_n(\text{DDP})_z^{2-}$ 等众多离子。

当稀硫酸被慢慢加入反应体系中时, MoS_3^{2-} 被逐步分解生成 MoS_2 (式(3))。 MoS_2 首先定向生成晶核或微晶,由于新生成微晶表面的大量缺位和悬空键,使其呈活泼状态,继而缔合,形成几个微晶的团聚体;由于微晶的团聚,使得游离的 MoS_2 微晶局部浓度迅速降低,溶液中的 $\text{MoO}_x(\text{DDP})_y^{2-}$ 以及未反应的 DDP 有更多的机会与团聚体表面的悬空键作用形成表面修饰层。表面修饰层的形成阻止了微晶的进一步团聚和 MoS_2 在微晶表面的定向生长,从而生成了表面修饰的纳米 MoS_2 微粒;由于表面修饰剂的存在有效地阻止了纳米 MoS_2 微粒的氧化、团聚、对水的吸附,同时由于表面修饰剂本身含有的长链烷基具有亲油疏水性,使得二硫化钼表面得以改性,能够在基础油等非极性介质中具有良好的分散性,从而达到使纳米 MoS_2 微粒作润滑油添加剂,在很低的浓度下即可显著提高润滑剂的摩擦学性能。

2.5 PyDDP 修饰 MoS_2 极压性能与分析

2.5.1 PyDDP 浓度与纳米 MoS_2 的 PB 值与浓度的关系

图 8 中总结了不同 PyDDP 加入量时,所测得的 MoS_2 的最大无卡咬负荷,作为对比研究,将基础油所获得的数据也列在结果中。从图 8 可以看出,在含 0.13% (m/v) 表面修饰 MoS_2 时, MoS_2 就已经表现出了很好的极压性能,且这一值远低于商品添加剂 ZDDP 的有效浓度 1.00%,在浓度为 0.7% (m/v) 时, PB 值为 745 N,也远大于基础油的 PB 值 549 N。

2.5.2 蚀球表面形貌和元素分析

图 9 是添加极压剂和不加极压剂条件下蚀球表面形貌。可以看出在相同的磨损试验条件下,蚀球表面相

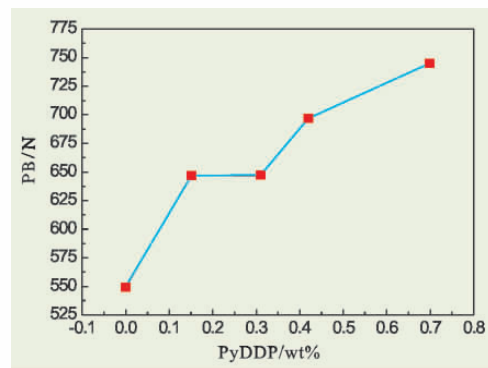


图 8 PyDDP 修饰剂加入量与 MoS_2 的 PB 值之间的关系
Fig. 8 Relationship between PyDDP contents and the PB values of MoS_2



(a) 基础油中磨损后的钢球
(a) Frayed steel ball in fundamental oil



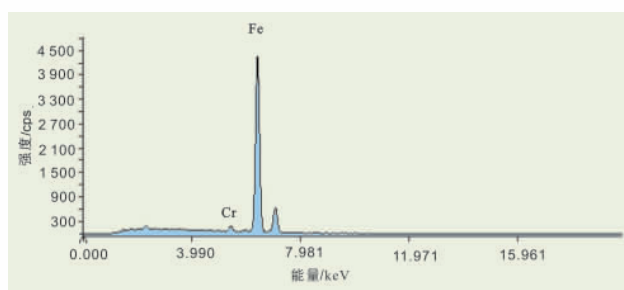
(b) 添加 PyDDP 后磨损后的钢球
(b) Frayed steel ball in the oil added PyDDP

图 9 蚀球表面形貌显微照片

Fig. 9 Micrograph of rubbed steel ball after four-ball experiments

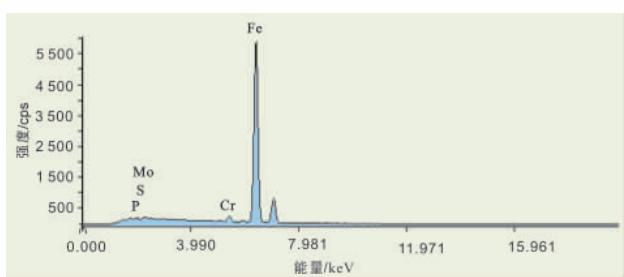
貌相差很大。不添加添加剂的基础油中,钢球磨斑表面的犁沟很深,擦伤程度较大,钢球磨损严重;但在添加 PyDDP 修饰 MoS_2 的基础油中进行相同的磨损试验,蚀球表面磨损很小。说明,PyDDP 修饰 MoS_2 不但可以提高润滑油的最大无卡咬负荷,同时还可以降低磨损,改善材料的摩擦性能。

本文对蚀球表面元素进行了 EDXA 分析(见图 10)。与无添加剂的基础油润滑的钢球磨斑表面 EDXA 分析结果相比较,添加了表面修饰二硫化钼的基础油润滑的钢球磨斑表面存在 Mo, S, P 3 种元素。通常情况下认为,有机钼添加剂的极压抗磨作用,是由于在摩擦条件下,有机钼与基体微突体凸峰反应生成 MoS_2 , FeS , FePO_4 等边界润滑膜,从而改善了材料的极压性能。此外, MoS_2 层状结构的低剪切强度也是有机钼减摩机理的主要原因之一。但表面修饰纳米二硫化钼的润滑机理不尽如此,表面修饰纳米二硫化钼主要是一种“滚珠轴承作用”,它可将滑动摩擦部分转变为滚动摩擦,所以在添加剂浓度较低的情况下其极压效果就比较明显。



(a) 基础油中磨损后的钢球表面元素

(a) Surface element of frayed steel ball in fundamental oil



(b) 添加 PyDDP 后磨损后的钢球表面元素

(b) Surface element of frayed steel ball in the oil added PyDDP

图 10 钢球表面元素分析结果

Fig. 10 Element analysis results on the surface of rubbed ball

3 结论

1) 以二烷基二硫代磷酸吡啶(PyDDP)为表面修饰剂,优化了合成制备工艺,合成了颗粒尺寸在 10 nm 左右的 MoS_2 粒子;有机表面修饰层的存在有效阻止了纳米二硫化钼微粒的氧化以及微粒表面吸附水和羟基的

存在。同时由于表面修饰层中脂肪链的疏水作用,使得表面修饰纳米 MoS_2 微粒在非极性溶剂中具有良好的分散性。

2) 提出了表面修饰纳米微粒形成机理假设,即:表面修饰纳米 MoS_2 微粒的形成过程是一种类高分子聚合反应;纳米核的形成成为链的引发过程,表面修饰为链的终止过程。

3) 摩擦学性能测试表明所制备的纳米粒子具有良好的极压性能;其起润滑作用的主要是 Mo, S, P 等活性元素。

参考文献 (References)

- [1] BARRY H F. Factors relating to the performance of MoS_2 as a lubricant [J]. *Lubrication Engineering*, 1977, 33(9): 475-480.
- [2] FARR J P G. Molybdenum disulphide in lubrication—a review[J]. *Wear*, 1975, 35(1): 1-22.
- [3] KADMIRI A, AMAUDRUT J, CAMELOT M, *et al.* Tribochemistry of cyclopentadienyl organometallic compounds[J]. *ASLE Transactions*, 1987, 30(1): 111-120.
- [4] 马亚军, 赵晚成, 李生华, 等. 二烷基二硫代甲酸钼(MoDTC)摩擦改进剂对 GF-3 等级全配方发动机油摩擦学性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2004(4): 55-57, 65.
MA Yajun, ZHAO Wancheng, LI Shenghua, *et al.* Impacts of molybdenum dithiocarbamate (MoDTC) friction modifier on tribological performance of fully formulated GF-3 engine oil[J]. *Lubrication Engineering*, 2004, (4): 55-57, 65.
- [5] 李健, 聂芊, 吴春. 二烷基二硫代磷酸氧钼的合成方法[J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2001, 17(1): 86-89.
LI Jian, NIE Qian, WU Chun. A synthesis method of di-sulfurized oxymolybdenum dithiophosphate [J]. *Natural Science Journal of Harbin Normal University*, 2001, 17(1): 86-89.
- [6] 陈波水, 董俊修, 叶毅. 稀土化合物的润滑性能[J]. *中国稀土学报*, 1998, 16(4): 358-360.
CHEN Boshui, DONG Junxiu, YE Yi. Lubrication performances of rare earth compounds [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1998, 16(4): 358-360.
- [7] ZHANG Z J, ZHANG J, XUE Q J. Synthesis and characterization of a molybdenum disulfide nanocluster [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(49): 12973-12977.
- [8] 冯玉杰, 孙晓君, 李培志, 等. 表面修饰纳米硼酸镧的制备及极压抗磨性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2002, 10(2): 203-206.
FENG Yujie, SUN Xiaojun, LI Peizhi, *et al.* Synthesis of surface modified nano-lanthanum borate and investigation on its extreme-pressure anti-wear properties[J]. *Material Science and Technology*, 2002, 10(2): 203-206.
- [9] 李睨, 柳刚, 范荣焕, 等. 纳米 Al/Sn 金属颗粒对润滑油抗磨极压性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2004(4): 60-62.
LI Xian, LIU Gang, FAN Ronghuan, *et al.* Impacts of

- nano-Al/Sn particles on antiwear and extreme pressure property of lubricant oil [J]. Lubrication Engineering, 2004 (4): 60-62.
- [10] 孙丽欣, 冯玉杰, 卢延欣, 等. 表面修饰氟化镧微粉的制备及极压性能研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(2): 211-213.
- SUN Lixin, FENG Yujie, LU Yanxin, *et al.* Preparation of surface modified lanthanum trifluoride power and investigation of its anti-wear property at extreme pressure [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2002, 34(2): 211-213.
- [11] 沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国, 等. 纳米二硫化钼作为机械油添加剂的摩擦学特性研究 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24(1): 33-37.
- WO Hengzhou, HU Kunhong, HU Xianguo, *et al.*

- Tribological properties of MoS₂ nanoparticles as additive in a machine oil [J]. Tribology, 2004, 24(1): 33-37.
- [12] 张治军. 表面修饰纳米微粒的化学制备及摩擦学行为的研究 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 1996.
- ZHANG Zhijun. Chemical preparation of surface modified nanoparticles and investigation on tribological behavior [D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences, 1996.
- [13] 李培志. 表面修饰二硫化钼与硼酸镧的研制及极压性能评价 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.
- LI Peizhi. Preparation of modified MoS₂ and lanthanum borate and investigation on its extreme-pressure anti-wear properties [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002.

(责任编辑 赵佳)

·科技智力游戏·

轻松一刻——填空补白

本游戏供读者读刊闲暇之余自娱自乐,并获取一些小知识。读者可根据下面“横”行、“纵”列的文字提示,分别填上相应的文字。答案见下期。

纵:

1. 鲁系菜谱中的一道名菜,相传创制于唐朝,一般由4个炸透蒸熟并浇以汤汁的大丸子组成,常用于喜宴。

2. 椅子名。它是唯一用官职来命名的椅子,名称最早记载于宋代张瑞义的《贵耳集》。

3. 新加坡一所大学,简称南大,其起源可追溯到1955年由新加坡和本区域各阶层民众捐资建立的南洋大学,目前已跻身于亚洲名牌大学之列。

4. 中国古典小说,又名《石头记》,写成于清代,被列为“中国四大名著”之首。

5. 4字成语,出自隋·王通《文中子·问易篇》,常用于比喻从旁鼓动、助长事物(多指负面)的声势和发展,扩大影响。

6. 西方某类诗歌的统称。它是基督教举行崇拜仪式时赞美上帝的唱诗,多是对上帝称颂、感谢、祈求。

7. 16世纪意大利杰出的画家,与达·芬奇和米开朗基罗并称为文艺复兴时期意大利艺坛三杰,代表作有油画《西斯廷圣母》。

横:

一、歌剧《江姐》中的插曲,歌词把江姐比喻为笑傲严寒的“红梅”,以赞美她不惧严刑拷打、与反动派英勇斗争、视死如归的大无畏革命精神和高洁的共产党员风骨。

二、4字成语,出自唐·李公佐《南柯太守传》;原借喻世间荣华富贵不过是一场空梦,现常比喻为一场空欢喜。

三、4字成语,出自宋·范仲淹《岳阳楼记》,用于形容非常得意或异常欢乐的样子。

四、阿拉伯语 Allah 的汉译。伊斯兰教认为,Allah 代表真主,是建立全宇宙的一位及唯一一位真主。

五、唐代诗人孟郊赞美母爱的一篇诗作,其中的“谁言寸草心,报得三春晖”成为千古名句。

六、19世纪英国作家狄更斯(Charles Dickens)的代表作,作品反映了当时英国中下层社会的生存状态,主人公大卫是当时社会中坚持正义、为善良而奋斗的中产阶级的青年楷模。

七、我国古代教育机构名,始建于西汉长安。

								-4		6
	1				二3					
	三									
									四	7
五								5		
					六					
					七2					

上期答案

遵	义				钱	三	强		
	工	业	心	理	学		军		
			有		森		计		
	赵	武	灵	王			划		
			犀						
			一	锅	法				黄
			点				万	泉	河
			神	通	广	大	花		大
						爆	破	筒	合
						炸			唱

(供稿 李建才 责任编辑 赵佳)