

## PREPARATION OF WS<sub>2</sub> NANOSHEETS FOR LUBRICANT ADDITIVES

Pham Minh Tan, Seng Ranika, Hoang Tien Dat, Nguyen Van Truong\*

TNU - University of Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><b>Received:</b> 08/6/2023</p> <p><b>Revised:</b> 23/6/2023</p> <p><b>Published:</b> 23/6/2023</p>	<p>In this research, we studied and fabricated the two-dimensional nanomaterials WS<sub>2</sub> by liquid phase exfoliation assisted by an ultrasonic process. X-ray diffraction (XRD) investigated the material structural properties. The 2H semiconductor phase of WS<sub>2</sub> was maintained after the exfoliation process. The nanoparticle size was studied using scanning electron microscopy (SEM). The lateral dimension size of WS<sub>2</sub> plates was dramatically reduced from dozens of micrometers to a few micrometers. The optical properties were studied by Raman scattering spectroscopy. The results indicated that the bulk WS<sub>2</sub> counterpart was successfully exfoliated to the 3 – 12 atomic layers' sheets. The lubricant additives with 0.15 weight % of E-WS<sub>2</sub> were used to drill the composite plate with significant performance improvement compared to those without the nanomaterials mixing. This nanofluid show outstanding potential to be a promising candidate for the lubricant in the process of drilling different types of materials. In addition, WS<sub>2</sub> nanosheets also play an essential role in preparing nanofluids.</p>
<p><b>KEYWORDS</b></p> <p>2D materials</p> <p>Graphene/ WS<sub>2</sub> composite</p> <p>Mechanical engineering</p> <p>Composite drilling</p> <p>Nanofluid</p>	

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO WS<sub>2</sub> ỨNG DỤNG LÀM DUNG DỊCH HỖ TRỢ BÔI TRƠN

Phạm Minh Tân, Seng Ranika, Hoàng Tiến Đạt, Nguyễn Văn Trường\*

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p><b>Ngày nhận bài:</b> 08/6/2023</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 23/6/2023</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 23/6/2023</p>	<p>Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu và chế tạo vật liệu nano hai chiều WS<sub>2</sub> bằng phương pháp bóc tách pha lỏng với sự hỗ trợ của rung siêu âm. Tính chất cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Pha bán dẫn 2H của vật liệu WS<sub>2</sub> được giữ nguyên sau quá trình bóc tách. Kích thước của các hạt nano được nghiên cứu thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kích thước các tấm WS<sub>2</sub> giảm đáng kể từ hàng chục micromet còn vài micromet. Tính chất quang được nghiên cứu bằng phổ tán xạ Raman. Các kết quả đã chỉ ra rằng các tấm WS<sub>2</sub> dạng khối (B-WS<sub>2</sub>) đã được tách ra thành các tấm mỏng (E-WS<sub>2</sub>) có độ dày khoảng từ 3 – 12 lớp nguyên tử. Dung dịch hỗ trợ bôi trơn với 0,15% khối lượng của E-WS<sub>2</sub> đã được sử dụng trong gia công khoan tấm composite đã cho hiệu quả rõ rệt so với gia công với dung dịch hỗ trợ bôi trơn không có hạt nano. Chất lỏng nano này cho thấy tiềm năng vượt trội để trở thành ứng cử viên đầy triển vọng cho chất bôi trơn trong quá trình khoan các loại vật liệu khác nhau. Vật liệu nano WS<sub>2</sub> đóng vai trò là một chất phụ gia quan trọng trong chế tạo dung dịch hỗ trợ bôi trơn.</p>
<p><b>TỪ KHÓA</b></p> <p>Nano hai chiều</p> <p>Graphene/WS<sub>2</sub></p> <p>Gia công cơ khí</p> <p>Khoan composite</p> <p>Chất lỏng nano</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8095>

\* Corresponding author. Email: vtnguyen@tnut.edu.vn

## 1. Mở đầu

Ngày nay, công nghệ nano hay việc ứng dụng vật liệu nano được xem là cuộc cách mạng công nghiệp, thúc đẩy sự phát triển trong nhiều lĩnh vực đặc biệt là y sinh, sản xuất chế tạo, năng lượng, môi trường, công nghệ thông tin, hay quân sự... và là một công nghệ chính trong cuộc cách mạng lần thứ 4 [1]. Vật liệu nano thường ở dạng hạt có kích thước trong khoảng 1 đến 100 nm. Các vật liệu nano thường được phân loại dựa trên kích thước của chúng để giam giữ điện tử bao gồm: vật liệu nano ba chiều (3D) là vật liệu mà cả ba chiều kích thước đều nhỏ hơn 100 nm có thể kể đến như hầu hết các loại nano oxit kim loại hay kim loại với nhiều hình dạng khác nhau. Vật liệu nano hai chiều (2D) là vật liệu dạng tấm mỏng có bề dày nhỏ hơn 100 nm. Vật liệu nano một chiều (1D) là vật liệu dạng ống hoặc thanh có đường kính có kích thước nanomet. Trong những năm gần đây, vật liệu nano 2D dạng tấm siêu mỏng, chẳng hạn như graphene và TMD (Transition metal dichalcogenide) đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước bởi những ưu điểm mà vật liệu khác không có được như: kích thước bề mặt lớn hơn vật liệu 3D (có thể lên tới vài micromet) trong khi vẫn có độ mềm dẻo như vật liệu 1D. Hơn nữa, vật liệu 2D có lớp bề mặt vật liệu không chỉ chịu lực rất tốt mà còn rất nhẵn nên ma sát trên lớp bề mặt nhỏ, ngoài ra loại vật liệu này còn dễ dàng phân tán trong các dung dịch hữu cơ mà không bị lắng xuống [2] – [5]. Một ví dụ điển hình như vật liệu  $WS_2$  là vật liệu dạng lớp và khi kích thước chiều dày của chúng giảm xuống kích thước cỡ một vài lớp nguyên tử (nhỏ hơn 10 nm) thì chúng thể hiện tính chất vật lý, điện tử rất khác biệt. Chính vì vậy mà các loại vật liệu nano 2D này đang được ứng dụng rộng rãi trong cả nghiên cứu lẫn sản xuất trong rất nhiều lĩnh vực từ điện tử, năng lượng, y sinh, môi trường cho tới gia công cơ khí [6] – [8].

Hiện nay, vật liệu nano đang được ứng dụng trong gia công cơ khí với nhiều cách tiếp cận khác nhau. Trong đó, hai cách tiếp cận nổi lên gần đây nhất là sử dụng dung dịch bôi trơn làm nguội chứa vật liệu nano (nanofluids). Dung dịch bôi trơn làm mát khi có các hạt nano phân tán theo tỷ lệ nhất định sẽ làm giảm ma sát, tăng độ chịu nhiệt của các dung dịch này qua đó làm tăng hiệu suất của các quá trình gia công. Các vật liệu nano được sử dụng trong dạng này rất phong phú từ các hạt nano oxit kim loại với các kích thước khác nhau tới các hạt nano carbide và chúng cũng được ứng dụng trong các loại gia công vật liệu siêu cứng. Các hạt nano này khi được sử dụng trong chất lỏng nano thì chúng có những tính chất thú vị như: các hạt nano có hiệu quả hàn gắn và đánh bóng các bề mặt gia công, hiệu quả lăn các hạt nano làm giảm ma sát tiếp xúc giữa dụng cụ cắt và bề mặt gia công ngoài ra còn tạo thành các lớp màng tribofilm bảo vệ dụng cụ cắt. Với kích thước rất nhỏ ( $< 100$  nm) các hạt nano có thể dễ dàng thâm nhập vào các vùng bề mặt tiếp xúc và chúng có độ bền nhiệt tốt hơn các phụ gia bôi trơn hữu cơ nên dễ dàng sử dụng trong nhiều loại gia công khác nhau [9]. Bên cạnh đó, việc bọc phủ các thiết bị gia công như dao cắt, mũi khoan bằng các vật liệu nano đã được nghiên cứu và phát triển. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, khi bọc phủ một lớp vật liệu nano cho các dụng cụ cắt có thể chống mài mòn, tăng độ bền và tuổi thọ cho các dụng cụ này. Có thể nói việc làm chủ thiết bị và công nghệ lõi sản xuất loại vật liệu nano chính là chìa khóa để nâng cao hiệu quả và chất lượng gia công cắt gọt cơ khí, đặc biệt là khi gia công lỗ sâu, các vật liệu khó gia công như SKD, SUS hay composites [10], [11]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thành công tách vật liệu khối  $B-WS_2$  thành vật liệu nano  $E-WS_2$  bằng phương pháp bóc tách pha lỏng có sự hỗ trợ của rung siêu âm. Hơn nữa, vật liệu nano  $E-WS_2$  đã được thử nghiệm làm phụ gia bôi trơn cho khoan tấm composite và cho hiệu quả rất tốt.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Bột  $WS_2$  (Alfa Aesar, Cas-No 12138-09-9), Ethanol ( $C_2H_5OH$ , Merk, 99,9%).

## 2.2. Phương pháp chế tạo

200 mg vật liệu  $WS_2$  được phân tán trong 100 mL dung dịch ethanol 50% được khuấy từ ở nhiệt độ  $50^\circ C$  với tốc độ 300 vòng/phút trong 15 phút để phân tán đều. Sau đó hỗn hợp dung dịch được đặt vào bể rung siêu âm công suất 120W, tần số 37 KHz trong thời gian 12h. Hỗn hợp sau khi rung siêu âm sẽ được lọc bằng hệ lọc bơm chân không trên giấy lọc sau đó tiến hành rửa ít nhất 3 lần bằng nước cất hai lần và cồn tuyệt đối. Vật liệu dạng bột sẽ thu được sau khi ủ ở nhiệt độ  $70^\circ C$  trong lò ủ ở điều kiện bình thường và được ký hiệu là E- $WS_2$ .

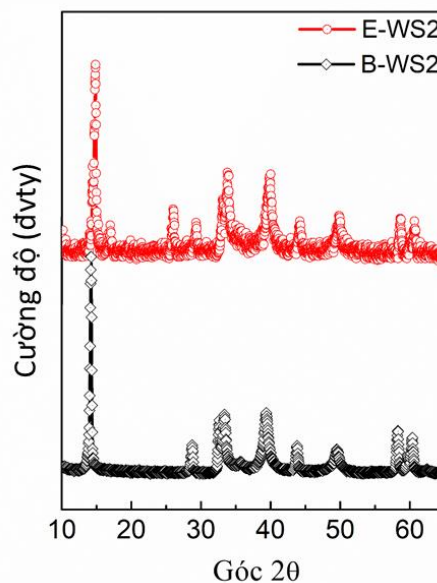
## 2.3. Các phương pháp khảo sát đặc trưng

Cấu trúc vật liệu chế tạo được sẽ được phân tích bằng cách sử dụng phương gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo bằng máy nhiễu xạ D2 PHASER của Bruker. Đặc điểm bề mặt, hình thái học của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6700 SEM). Tính chất quang của vật liệu sẽ được khảo sát bằng máy Raman Horiba XploRa, Pháp. Khoan gia công được tiến hành trên máy CNC đa năng với mũi khoan đường kính 3 mm, tốc độ quay 2000 vòng/phút, tốc độ trượt 1 mm/s, tấm nhựa composite chứa sợi carbon với bề dày 5 mm.

## 3. Kết quả và thảo luận

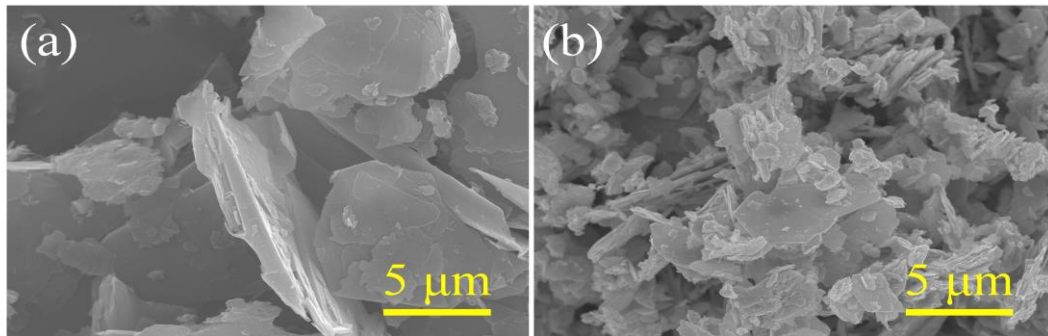
### 3.1. Cấu trúc, hình dạng, kích thước của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu E- $WS_2$  được khảo sát thông qua gián đồ nhiễu xạ tia X với góc nhiễu xạ  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $65^\circ$ . Hình 1 biểu diễn gián đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $WS_2$  dạng khối, chưa bóc tách (B- $WS_2$ ) thể hiện bằng đường màu đen và vật liệu đã bóc tách pha lỏng dưới sự hỗ trợ của rung siêu âm (E- $WS_2$ ) thể hiện bằng đường màu đỏ. Cả hai loại mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của  $WS_2$  tại các vị trí nhiễu xạ  $2\theta$  là  $14,6^\circ$ ,  $29,3^\circ$ ,  $32,6^\circ$ ,  $33,3^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $43,7^\circ$ ,  $49,4^\circ$ ,  $58,1^\circ$  và  $60,3^\circ$  đặc trưng cho các mặt nhiễu xạ (002), (004), (100), (101), (103), (006), (105), (106), (008) của cấu trúc pha bán dẫn 2H của vật liệu hexagonal  $WS_2$  [12]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng này hầu hết được giữ lại trong phổ nhiễu xạ của E- $WS_2$  điều đó chứng tỏ pha cấu trúc của vật liệu  $WS_2$  không bị biến đổi sau quá trình bóc tách pha lỏng dưới sự trợ giúp của rung siêu âm. Hơn nữa, độ rộng của đỉnh đặc trưng cho mặt nhiễu xạ (002) tăng lên chứng tỏ các lớp  $WS_2$  đã được tách ra từ vật liệu khối B- $WS_2$  [13].



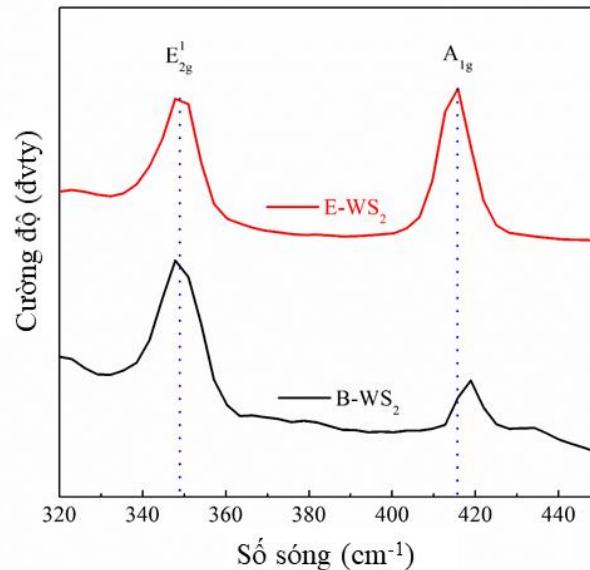
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $WS_2$

Hình 2(a) và 2(b) là hình ảnh SEM của vật liệu B-WS<sub>2</sub> và E-WS<sub>2</sub>. Có thể dễ dàng thấy được là sau 12 giờ rung siêu âm thì các tấm WS<sub>2</sub> với kích thước cỡ 10 μm như trong hình 2(a) đã được tách ra thành các tấm có kích thước bề mặt từ vài trăm nanomet tới vài μm cùng với đó là bề dày các tấm này cũng giảm rõ rệt như trong hình 2(b). Điều này đã chứng minh là dưới tác dụng của rung siêu âm, các bọt khí cỡ nhỏ đã được tạo ra và bám lên trên các khối WS<sub>2</sub> qua đó làm xáo trộn lớp liên kết yếu Van der Waals giữa các lớp của vật liệu WS<sub>2</sub>. Sự xáo trộn này kèm với thời gian rung siêu âm dài làm cho các bọt khí len lỏi vào giữa các lớp này và qua đó tách vật liệu khối ra thành các tấm nhỏ hơn.



**Hình 2.** Hình thái bề mặt của (a) B-WS<sub>2</sub>; (b) E-WS<sub>2</sub>

Để xác định bề dày của các tấm E-WS<sub>2</sub> này thì có khá nhiều phương pháp như chụp ảnh độ phân giải cao bằng kính hiển vi điện tử truyền qua, khảo sát thông qua kính hiển vi lực nguyên tử hay phổ tán xạ Raman. Trong các phương pháp này thì phương pháp sử dụng tán xạ Raman bằng cách kích thích laser nguồn có bước sóng 532 nm được sử dụng rộng rãi và rất đáng tin cậy.



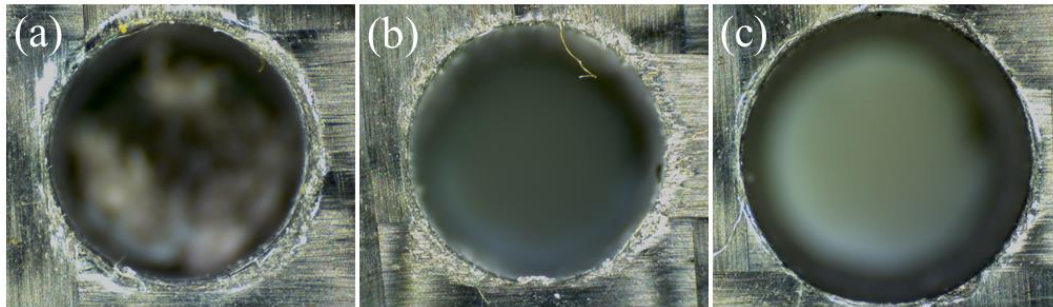
**Hình 3.** Phổ Raman của (a) B-WS<sub>2</sub>; (b) E-WS<sub>2</sub>

Hình 3 là phổ tán xạ Raman của vật liệu B-WS<sub>2</sub> (màu đen) và E-WS<sub>2</sub> (màu đỏ). Có thể thấy rõ hai đỉnh tán xạ ở các vị trí đặc trưng cho mode dao động mạng tinh thể E<sub>2g</sub><sup>1</sup> và A<sub>1g</sub> của vật liệu WS<sub>2</sub>. Trong giản đồ của cả mẫu khối B-WS<sub>2</sub> và mẫu nano E-WS<sub>2</sub> thì vị trí của đỉnh tán xạ đều ở vị trí 349 cm<sup>-1</sup>. Tuy nhiên, sự khác biệt thể hiện rõ với sự dịch đỉnh của đỉnh A<sub>1g</sub> của mẫu E-WS<sub>2</sub> đến vị trí 416 cm<sup>-1</sup> so với 420 cm<sup>-1</sup> của mẫu B-WS<sub>2</sub>. Điều này chứng minh là độ dày của các tấm E-WS<sub>2</sub> đã giảm so với độ dày các tấm B-WS<sub>2</sub>, điều này một lần nữa xác nhận lại kết quả từ ảnh

SEM. Đối chiếu với các kết quả đã được công bố thì với khoảng cách giữa hai đỉnh tán xạ như trên của mẫu E-WS<sub>2</sub> thì độ dày các tấm vào từ khoảng 3 cho đến 10 lớp nguyên tử có nghĩa là tương đương từ 3 cho đến 12 nm [14].

### 3.2. Thử nghiệm ứng dụng vật liệu E-WS<sub>2</sub> trong khoan composite

Vật liệu E-WS<sub>2</sub> chế tạo được đã được thử nghiệm ứng dụng làm chất phụ gia hỗ trợ bôi trơn cho phương pháp khoan gia công tấm nhựa tổng hợp có chứa sợi carbon. 0,15% khối lượng của hạt nano E-WS<sub>2</sub> được pha với dầu thực vật để làm chất bôi trơn bằng hình thức tưới tràn. Hình 4 thể hiện hình ảnh lỗ khoan trên vật liệu composite với các điều kiện gia công khác nhau. Với điều kiện gia công khô thì có thể thấy được lỗ khoan không được sắc nét với các vị trí đứt gãy và không đồng đều trên bề mặt lỗ (hình 4 (a)). Điều kiện sử dụng dung dịch hỗ trợ bôi trơn là dầu thực vật thì hình ảnh lỗ khoan sắc nét rõ ràng hơn như trong hình 4(b). Điều này chứng tỏ rằng chất bôi trơn có tác dụng làm giảm ma sát và tăng hiệu suất của quá trình gia công khoan tấm composite. Đặc biệt hơn nữa, trong hình 4 (c) là hình ảnh của lỗ khoan khi gia công với dung dịch hỗ trợ bôi trơn có chứa vật liệu E-WS<sub>2</sub>, có thể thấy rằng hình ảnh của lỗ khoan rất sắc nét rõ rệt so với hai điều kiện khoan trước đó. Điều này chứng minh rằng vật liệu nano WS<sub>2</sub> đã không chỉ hỗ trợ quá trình bôi trơn mà còn bảo vệ dụng cụ cắt qua đó nâng cao hiệu suất gia công.



Hình 4. Hình ảnh lỗ khoan: (a) gia công khô, (b) gia công với dung dịch bôi trơn là dầu thực vật, (c) gia công với dung dịch bôi trơn có chứa hạt E-WS<sub>2</sub>

## 4. Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu nano hai chiều WS<sub>2</sub> bằng phương pháp bóc tách pha lỏng dưới tác dụng của rung siêu âm. Kết quả cho thấy vật liệu E-WS<sub>2</sub> chế tạo được có độ kết tinh cao, độ đồng đều tốt, pha cấu trúc hầu như không đổi sau quá trình bóc tách. Kết quả Raman cho thấy rằng các tấm E-WS<sub>2</sub> chế tạo được có độ dày tương ứng từ 3 cho đến 12 lớp nguyên tử. Kết quả sử dụng hạt nano chế tạo được để làm dung dịch bôi trơn hỗ trợ khoan tấm composite cho thấy vật liệu E-WS<sub>2</sub> đã không những nâng cao hiệu quả quá trình gia công mà còn nâng cao tuổi thọ của mũi khoan rất nhiều lần. Điều này là cơ sở để mở rộng ứng dụng cho vật liệu E-WS<sub>2</sub> làm phụ gia hiệu quả cho các quá trình gia công cơ khí.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên trong đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường, mã số: T2022-B02.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO/REFERENCES

- [1] L. A. Kolahalam, I. V. K. Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 2182-2190, 2019.
- [2] A. Meneses-Franco, E. Soto-Bustamante, and M. Kogan-Bocian, "A Brief overview on synthesis and characterization of nanomaterials," in *Active Plasmonic Nanomaterials*, Pan Stanford Publishing, 2015, p. 143.

- [3] X. Zhao, X. Ma, J. Sun, D. Li, and X. Yang, "Enhanced Catalytic Activities of Surfactant-Assisted Exfoliated WS<sub>2</sub> Nanodots for Hydrogen Evolution," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 2159-2166, 2016.
- [4] N. Dong, Y. Li, Y. Feng, S. Zhang, X. Zhang, C. Chang, J. Fan, L. Zhang, and J. Wang, "Optical Limiting and Theoretical Modelling of Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets," *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015, Art. no. 14646.
- [5] M. Mohl, A. R. Rautio, G. A. Asres, M. Wasala, P. D. Patil, S. Talapatra, and K. Kordas, "2D Tungsten Chalcogenides: Synthesis, Properties and Applications," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, 2020, Art. no. 2000002.
- [6] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, and B. Huang, "Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayers," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 15546-15553, 2011.
- [7] D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, and M. Chhowalla, "Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution," *Nat. Mater.*, vol. 12, pp. 850-855, 2013.
- [8] N. Hu, X. Zhang, X. Wang, N. Wu, and S. Wang, "Study on Tribological Properties and Mechanisms of Different Morphology WS<sub>2</sub> as Lubricant Additives," *Materials*, vol. 13, 2020, Art. no. 1522.
- [9] Y. C. Ean, J. H. Kim, S. G. Choi, W. Y. H. Liew, N. J. Siambun, and S. S. Kim, "The Effect of WS<sub>2</sub> Powder Added Lubricant on Friction and Wear of Tetrahedral Amorphous Carbon Coating Films," *Journal of Friction and Wear*, vol. 38, pp. 450-454, 2017.
- [10] Q. D. Pham, M. D. Tran, M. T. Ngo, T. L. Tran, V. T. Dang, and V. T. Nguyen, "Improvement in the Hard Milling of AISI D2 Steel under the MQCL Condition Using Emulsion-Dispersed MoS<sub>2</sub> Nanosheets," *Lubricants*, vol. 8, 2020, Art. no. 62.
- [11] T. D. Hoang, Q. H. Ngo, N. H. Chu, T. H. Mai, T. Nguyen, K. T. Ho, and D. Nguyen, "Ultrasonic assisted nano-fluid MQL in deep drilling of hard-to-cut materials," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 37, pp. 712-721, 2022.
- [12] S. Sharma, S. Bhagat, J. Singh, R. C. Singh, and S. Sharma, "Excitation-dependent photoluminescence from WS<sub>2</sub> nanostructures synthesized via top-down approach," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 11326-11336, 2017.
- [13] H. Lin, J. Wang, Q. Luo, H. Peng, C. Luo, R. Qi, R. Huang, J. Travas-Sejdic, and C. G. Duan, "Rapid and highly efficient chemical exfoliation of layered MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 222-229, 2017.
- [14] L. Liang and V. Meunier, "First-principles Raman spectra of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and their heterostructures," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 5394-5401, 2014.