

ساخت نانوذره مولیبدن سولفید پوشش دار به منظور تهیه نانوروانکار

مرضیه شکرریز^{۱*}، احمد روزبهانی^۲، طیبه بیابانی^۳ و فروزان وکیلی^۴

- ۱- استادیار شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۲- مربی شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۳- کارشناس ارشد شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۴- کارشناس ارشد محیط زیست، پژوهشکده علوم و فناوری‌های شیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۲، بازنگری: آذر ۱۳۹۲، پذیرش: دی ۱۳۹۲

چکیده: مولیبدن سولفید دارای کاربردهای متنوعی بوده و از مهمترین افزودنی‌های جامد به روان کننده‌هاست. ویژگی روانکاری این ترکیب در بُعدهای نانو افزایش می‌یابد لذا ساخت نانوذره مولیبدن سولفید جهت استفاده در نانوروانکارها از جذابیت ویژه‌ای برخوردار است. عملکرد مناسب مواد افزودنی معدنی در روغن به پخش شدن خوب آن‌ها در روغن بستگی دارد. لذا با توجه به پایین بودن قدرت پخش شونده‌گی نانوذرات معدنی چون مولیبدن سولفید در روغن موتور، نانوذره پوشش دار با قابلیت پخش شونده‌گی در روغن ساخته می‌شود. در این مقاله روشی ساده و در شرایط ملایم برای ساخت نانوذره پوشش دار با استفاده از سدیم مولیبدات و سدیم سولفید در حضور عامل پوشش دهنده معرفی شده است. پوشش مورد استفاده نمک پیرویدینیم آلکیل دی تیوفسفات است. ویژگی‌ها و اندازه ذره با استفاده از روش‌های دستگاهی مانند TEM، XRD انجام و پراکندگی نانوذره ساخته شده در روغن پایه نیز بررسی شده است. نانوذرات تهیه شده دارای قطری در گستره ۲۰ تا ۴۰ نانومتر و فاقد ساختار بلوری هستند.

واژه‌های کلیدی: مولیبدن سولفید، عامل پوشش دهنده، مواد افزودنی به روغن

مقدمه

کاهش سایش، اصطکاک و افزایش تحمل پذیری روغن تحت شرایط لغزندگی مرزی به کار می‌رود. این ترکیب، پودری سیاه رنگ و نامحلول در محیط‌های آبی معمولی و حلال‌های آلی است و یک روانکار عالی در دمای بالاست که در خلاء یا در اتمسفر خنثی تا 1200°C و در هوا تا 350°C پایدار است.

ساختار بلوری MoS_2 طبیعی شش‌وجهی است. ویژگی‌های روانکاری ذاتی آن مربوط به فضای گسترده و نیروهای ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه‌های ساندویچی S-Mo-S و بار مثبت خالص روی سطح است که سبب گسترش دافعه

مولیبدن سولفید به دلیل کاربردهای بالقوه خود در حوزه‌هایی مانند الکتروشیمی [۱]، روانکاری [۲-۶]، تجزیه [۷] و همچنین به عنوان مواد میزبان شیمی افزایشی [۸] همواره مورد توجه بوده است.

در سال‌های اخیر توجه زیادی به بهبود کیفیت سوخت در موتور خوردروها شده است. بنابراین، در فرمولاسیون روغن موتور به روانکارهایی توجه شده که باعث کاهش گرانبوی و اصطکاک می‌شوند [۹]. مولیبدن سولفید یک روان کننده مهم است که برای

الکترواستاتیکی است [۱۰].

گزارش شده است [۲۸]. طبق این مقاله MoS_2 به صورت تک فاز

پس از کلسینه شدن به دست می‌آید. مشکلی که این ترکیب برای کاربرد در روانکاری دارد این است که بسیاری از ترکیب‌های مولیبدن، قدرت پراکندگی کمی در روغن‌های روان‌کننده داشته و باید سطح آن‌ها توسط یک لیگاند مناسب پوشش داده شود تا مانع چسبیدن ذرات و افزایش انحلال و پایداری آن‌ها را در روغن شود. افزون بر این، پوشش ایجاد شده می‌تواند خاصیت ضد خوردگی و ضد اکسایش آن‌ها را بهبود بخشد، قابلیت تحمل فشار بالا را به آن‌ها داده و ویژگی‌های ضد اصطکاک آن‌ها برای روغن‌ها را افزایش دهد [۲۹].

ترکیب MoS_2 به راحتی قادر به تشکیل کمپلکس با ترکیباتی مانند آمین‌های آلی، کربوکسیلیک اسیدها، دی‌الکیل دی‌تیو فسفریک اسید و مشتقات آن و دی‌الکیل دی‌تیو کاربامیک اسیدها و مشتقاتش بوده و به این ترتیب سبب پایداری تعلیق و معلق ماندن آن‌ها و نیز انحلال آن‌ها در حلال آلی غیر قطبی مانند هیدروکربن‌ها و روغن‌های روان‌کننده نفتی می‌شوند [۳۰]. حضور و افزایش عوامل پوشش‌دهنده سطح تأثیری بر روند واکنش شیمیایی در طی فرایند ساخت نداشته و طیف UV مولیبدن سولفید نانو به دست آمده، در عمل مشابه نمونه‌های بدون پوشش است [۳۱].

در این مقاله روشی ساده، بدون شرایط ویژه (دمای بالا، فشار، اتمسفر خنثی و...) و با مواد قابل دسترس، ساخت نانوذره مولیبدن سولفید همراه با پوشش‌دار کردن آن در یک مرحله برای پراکندگی مناسب در محیط روغن موتور شرح داده شده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

تمام مواد و حلال‌های به کار رفته از شرکت Merck خریداری شده است. سدیم مولیبدات دو آبه ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، سدیم سولفید نه آبه ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و آمین هیدروکسیل هیدروکلراید بدون آب و بدون خالص‌سازی دوباره به کار گرفته شدند. شناسایی نانو ذرات تهیه شده با استفاده از پراش پرتو

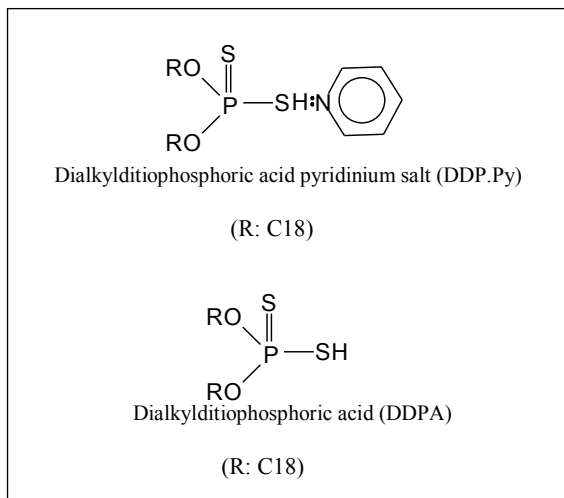
روش‌های متفاوتی برای ساخت این ترکیب در ابعاد نانو و با ریخت‌های گوناگون ارایه شده است که برخی از آن‌ها عبارت‌اند از: تجزیه گرمایی آمونیم تترامولیبیدات [۱۱]، واکنش استوکیومتری مخلوط پودرهای مولیبدن و گوگرد در خلاء و دمای بالا [۱۲] واکنش در فاز گازی اکسیدهای مولیبدن با H_2S در محیط احیا کننده [۱۳ و ۱۴]، لیزر [۱۵]، پرتو الکترونی [۱۶] و تابش گاما [۱۷]. در حال حاضر، سنتز کنترل شده مولیبدن سولفید به لحاظ کارایی خاص آن در نقش کاتالیست ناهمگن اهمیت ویژه‌ای یافته است [۱۸]. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که طیف گسترده‌ای از ترکیبات مانند سورفکتانت‌ها، پلیمرها و حتی گونه‌های اتمی (مانند یون‌های فلزی) می‌توانند در کنترل اندازه و سطح ویژه ذرات مؤثر باشند [۱۹ و ۲۰].

روش‌های فوق همگی مستلزم دما/فشار بالا و یا استفاده از دستگاه‌های ویژه هستند. بنابراین، روش‌های ساده و راحت‌تر مانند روش‌های ساخت در محیط‌های محلول بسیار مورد توجه هستند [۲۱ تا ۲۳]. به‌عنوان مثال فرایندهای هیدروترمال/ سولوترمال توسط گروه‌های پژوهشی انجام [۲۴ و ۲۵] و پودرهای ریز و یکنواختی با شبکه‌های کریستالی متفاوت تهیه شده‌اند.

تهیه این ماده با روش سونو شیمیایی منجر به تولید ذرات مولیبدن سولفید در ابعاد نانو می‌شود که در این حالت مساحت سطح لبه‌ها افزایش یافته و ویژگی کاتالیستی آن بهبود می‌یابد. این روش شامل تشکیل، رشد و شکستن حباب‌های گاز در محلولی است که از امواج صوتی برای هم زدن و اختلاط آن استفاده می‌شود [۲۶]. در این روش مخلوطی شامل مولیبدن هگزاکربنیل و گوگرد درحلال آلی و اتمسفر آرگون تحت امواج قوی و مافوق صوت قرار می‌گیرند. ادعا شده است که ترکیب نانو به دست آمده با این روش ۱۰ درصد فعالتر بوده و حتی در مقایسه با روتینم دی سولفید، که کاتالیستی بسیار گران قیمت و متداول است بهتر عمل می‌کند [۲۷].

در سال‌های اخیر ساخت این ماده در محیط آبی با استفاده از آمونیم مولیبدات و تیواسامید در حضور سدیم دودسیل سولفات

نظر گرفته شده، روش سنتزی به کار برده شده باید ایجاد فرآورده‌ای کروی شکل کند. از طرف دیگر شواهد به دست آمده نشان می‌دهد که نانوذرات فوق به تنهایی توانایی پخش شدن در روغن را ندارند. به عبارت دیگر لازم است روش سنتزی به گونه‌ای اصلاح شود تا نانوذرات مولیبدن سولفید به دست آمده قابلیت پخش در روغن را داشته باشند. همچنین از مهم‌ترین پارامترهای تأثیر گذار در پراکنده شدن نانوذرات در سیالات آلی مانند روغن نوع پوشش آن‌هاست. پوشش بایستی با سایر اجزای روغن موتور هم خوانی داشته باشد، لذا دی الکیل دی تیوفسفریک اسید و نمک پیریدینیم دی الکیل دی تیوفسفریک اسید با زنجیره ۱۸ کربنی که در سایر مواد افزودنی روغن موتور وجود دارند، به عنوان پوشش بررسی شدند (شکل ۱).



شکل ۱ ترکیب‌های استفاده شده برای پوشش‌دار کردن مولیبدن سولفید

برای اصلاح سطح می‌توان به سه صورت زیر عمل کرد:

- اصلاح سطح نانوذرات با ترکیب‌های آلی مناسب پس از تهیه مولیبدن سولفید
- استفاده از عوامل پخش کننده مناسب به هنگام فرمولاسیون مولیبدن سولفید در روغن
- اصلاح سطح نانوذرات با ترکیب‌های آلی مناسب به هنگام تهیه مولیبدن سولفید

ایکس (XRD) با دستگاه فیلیپس مدل PW 1840 با پرتو دهی $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با میکروسکوپ فیلیپس (Philips) مدل CM 200 FEG انجام شده است.

ساخت نانو ذره مولیبدن سولفید

در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری سه دهانه، ۱۲۰ ml آب یون‌زدایی شده، افزوده شد و با یک سامانه گرمکن مجهز به تنظیم‌کننده گرما، همراه با همزن تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ده دقیقه گرما داده شد. سپس ۱۰ میلی مول (۲/۴ گرم) سدیم مولیبدات به آن افزوده و پس از انحلال کامل، مقدار ۲۰ میلی مول (۱/۴ گرم) آمین هیدروکسیل هیدروکلراید حل شده در ۱۰ ml آب یون‌زدایی شده به ظرف واکنش افزوده شد. پس از افزایش آمین هیدروکسیل رنگ مخلوط واکنش تیره و تیره تر می‌شود تا در خاتمه به رنگ سبز متمایل به آبی درمی‌آید. پس از یک ساعت، ۳۰ ml استن به مخلوط واکنش افزوده شد. سپس ۱ میلی مول (۰/۷ گرم) نمک پیریدینیم دی الکیل دی تیوفسفات (DDPPy) به عنوان عامل پوشش‌دارکننده افزوده و باعث می‌شود مخلوط واکنش چسبناک و هاله‌ای از رنگ بنفش در آن به وجود آید. سرانجام ۲۰ میلی مول (۴/۳ گرم) سدیم سولفید حل شده در آب یون‌زدایی شده افزوده شده و واکنش به مدت سه ساعت ادامه یافت. مخلوط واکنش تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد سرد و با استفاده از کلریدریک اسید اسیدیته مخلوط کنترل شد (pH در گستره ۶ تا ۷/۵). سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط خنک، فیلتر و رسوب با آب یون‌زدایی شده شسته شد. فرآورده به صورت پودر قهوه‌ای نانو ذرات مولیبدن سولفید پوشش دار شده با DDP-Py به دست آمد.

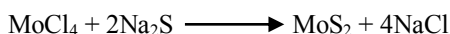
نتیجه‌ها و بحث

مراجعه موجود [۱۴ تا ۲۷] نشان می‌دهند که سنتز نانو ذرات مولیبدن سولفید به روش‌های متفاوتی امکان پذیر است. در واقع انتخاب روش تهیه این نانو ذرات به نوع کاربرد آن‌ها بستگی دارد. از آن‌جا که در این مقاله، فرآورده سنتزی به عنوان روان‌کننده در

در آزمایش دیگری ترتیب افزایش این دو ماده اولیه عوض شد، به گونه‌ای که ابتدا سدیم سولفید افزوده شد و سپس عامل احیا کننده به کار برده شد. نتیجه‌های آزمایش نشان داد که تحت شرایط به کار برده شده هیچ گونه رسوبی به دست نمی‌آید. بنابراین، مقرر شد که ترتیب افزایش مطابق روش اول در آزمایش‌های بعدی صورت گیرد.

بررسی تأثیر میزان اسید مصرفی

شواهد علمی [۱۱] به دست آمده نشان می‌دهد که مقدار اسید مصرفی نقش بسزایی در بازده واکنش دارد. بر اساس سازوکار واکنش در حضور کلریدریک اسید و آمین هیدروکسیل ابتدا مولیبدن تتراکلراید به دست می‌آید و سپس در حضور سدیم سولفید به فراورده تبدیل می‌شود.



با توجه به واکنش‌های فوق مشخص است که مقدار کلریدریک اسید و آمین هیدروکسیل بکار برده شده در تشکیل مولیبدن تتراکلراید، واکنش‌های اکسایش و کاهش و به دنبال آن تشکیل فراورده اصلی واکنش مؤثر است بر این اساس آزمایش‌هایی مطابق واکنش‌های فوق با مقدارهای گوناگون کلریدریک اسید و آمین هیدروکسیل انجام شد که نتیجه‌های آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ اثر میزان HCl و NH₂OH بکار برده شده بر وزن فراورده

وزن فراورده (گرم)	واکنشگرها (میلی مول)			
	HCl	Na ₂ S	NH ₂ OH.HCl	Na ₂ MoO ₄
۰٫۵	۰	۲۰	۱۰	۱۰
۰٫۷	۱۰	۲۰	۱۰	۱۰
۰٫۹	۱۰	۲۰	۲۰	۱۰
۰٫۹	۲۰	۲۰	۲۰	۱۰
۱٫۰	۴۰	۲۰	۲۰	۱۰

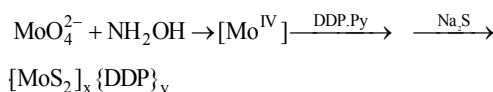
برای بررسی حالت اول عامل پوشش دار کننده نمک پیریدینیم دی‌الکیل دی‌تیوفسفات (PyDDP) و نانوذرات مولیبدن دی‌سولفید تجارتي در حلالی مانند استون و یا تولوئن بازروانی شد. مشاهده‌های به عمل آمده در زمان‌های متفاوت (۱، ۳، ۵ و ۸ ساعت بازروانی) نشان‌دهنده آن بود که هیچ گونه پوششی روی ذرات MoS₂ قرار نمی‌گیرد. چرا که تنها پس از لحظاتی سکون، ذرات رسوب کرده و رنگ محلول شفاف می‌شود.

برای بررسی روش دوم نیز نانوذرات مولیبدن سولفید تجارتي و عوامل پوشش دهنده اسید آزاد DDPA و یا نمک پیریدینیم آن در روغن پایه ۴۰ مخلوط و در دمای ۸۰ °C با همزن مغناطیسی و زمان‌های متفاوت (۱، ۳، ۵ و ۸ ساعت) همزده شد. شواهد ظاهری به دست آمده از آزمایش فوق نیز نشان داد که تحت شرایط اعمال شده عامل پوشش دار کننده هیچ گونه کمکی در پخش شدن MoS₂ نمی‌کند. از سوی دیگر استفاده از اسید آزاد DDP نیز بی‌تأثیر است.

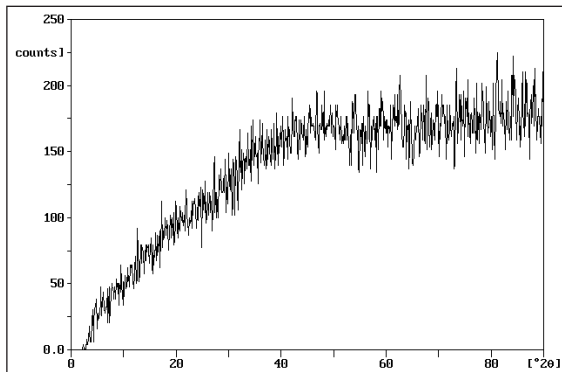
مراجع موجود [۲۹ تا ۳۲] نشان می‌دهند که انجام عمل پوشش دهی به هنگام تهیه نانوذرات MoS₂ می‌تواند با موفقیت انجام شود. در همین راستا آزمایش‌هایی برای دست‌یابی به شرایط بهینه ساخت این نانوذره صورت گرفت (روش کار در بخش تجربی آورده شده است).

بررسی ترتیب افزایش واکنشگرها

آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهند که ترتیب افزایش واکنشگرها در روند انجام واکنش نقش موثری دارد. برای مثال، تعویض ترتیب افزایش آمین هیدروکسیل با سدیم سولفید می‌تواند منجر به تولید حد واسط‌های متفاوتی شود. در روش اصلی ابتدا ترکیب احیا کننده آمین هیدروکسیل افزوده می‌شود تا مولیبدن شش ظرفیتی به مولیبدن چهار ظرفیتی کاهش یابد. سپس با افزودن سدیم سولفید به مخلوط واکنش حد واسط Mo (IV) واکنش سولفید دار شدن انجام می‌شود.

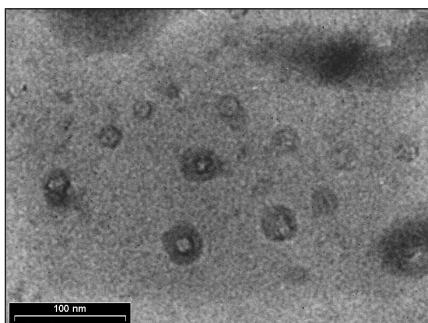


در الگوی XRD گرفته شده از فراورده هیچ گونه ویژگی ای از وجود بلورینگی مشاهده نمی شود. بنابراین تحت شرایط به کار برده شده برای تهیه، فراورده به شکل آمورف است (شکل ۳).



شکل ۳ الگوی XRD نانو ذره مولیبدن سولفید پوشش داده شده با PyDDP

برای بررسی اندازه نانوذرات از عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود ذرات به صورت کروی بوده و در اطراف آن ها هاله ای پرنرنگ وجود دارد. این لایه یکنواخت مربوط به عامل پوشش دهنده است که به خوبی ذرات مولیبدن سولفید را احاطه کرده است. قطر نانو ذره ساخته شده در گستره ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است.



شکل ۴ تصویر TEM نانو ذره مولیبدن سولفید در شرایط بهینه

بررسی آزمون پراکنده شدن در روغن

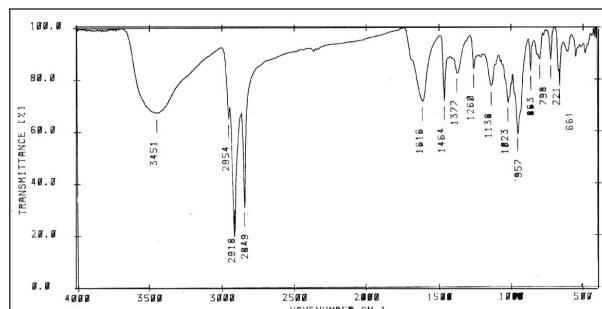
به منظور بررسی ویژگی های پراکنده شونده نمونه های مولیبدن سولفید سنتزی از روغن پایه ۴۰ استفاده شد. در این رابطه فرمولاسیون هایی از روغن با یک درصد وزنی MoS_2 تهیه شد.

همان گونه که مشاهده می شود به کار بردن نسبت های استوکیومتری واکنش جهت افزایش بازده فراورده لازم است. به عبارت دیگر در حضور مقدارهای مناسب کلریدریک اسید (pH در گستره ۶ تا ۷/۵) و هیدروکسیل آمین انتظار می رود تمام سدیم مولیبدات به کار برده شده به مولیبدن سولفید تبدیل شود. بر اساس استوکیومتری واکنش مشخص است که برای احیای کامل مولیبدات (VI) به مولیبدات (IV) لازم است نسبت مولی آمین هیدروکسیل نیز دو برابر باشد و چنانچه مقدار به کار برده شده کافی نباشد، در انتهای واکنش بخشی از واکنشگر بدون واکنش از محیط خارج می شود.

آزمایش های انجام شده نشان می دهند که جهت تهیه فراورده ای با بازده بالا افزون بر آن که نسبت های مولی $HCl/Na_2S/NH_2OH.HCl/Na_2MoO_4$ باید مقدارهای $1/2/2/4$ باشد ترتیب افزایش سدیم سولفید و آمین هیدروکسیل نیز لازم است رعایت شود.

شناسایی و اندازه گیری قطر نانوذرات مولیبدن سولفید

طیف IR نمونه سنتزی در شکل ۲ آورده شده است. پیک های قوی در ناحیه 2900 cm^{-1} و همچنین پیک های ناحیه 1100 cm^{-1} تا 1465 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه های الکیلی بلند زنجیر پوشش هستند. پیک پهن 1600 cm^{-1} تا 1640 cm^{-1} نیز مربوط به ساختار DDP و Mo در روی سطح است [۳۲]. پیک 957 cm^{-1} نیز مربوط به P=S است. پیک ناحیه 3400 cm^{-1} نیز مربوط به گروه OH رطوبت همراه با فراورده حتی پس از خلاء است.



شکل ۲ طیف IR نمونه MoS_2 پوشش دار شده با PyDDP

واکنش‌های انجام شده مشخص شد که افزودن عامل پوشش‌دار کننده در هنگام مراحل تشکیل مولیبدن سولفید در محیط واکنش بهتر از سایر روش‌های موجود روی سطح نانو ذره جذب می‌شود. به این ترتیب روش فوق نشان می‌دهد که با استفاده از سدیم مولیبدات، سدیم سولفید و عامل پوشش‌دار کننده سازگار با روغن موتور، نانوذره مولیبدن سولفید پوشش‌دار با قطر ۲۰ تا ۴۰ نانومتر تهیه و ویژگی‌های پراکندگی آن‌ها در روغن پایه ۴۰ مطلوب است. هم‌چنین مشخص شد برای دست‌یابی به فرآورده پوشش‌دار با ویژگی‌های پخش شونده مناسب باید به نکات زیر توجه داشت:

- ترتیب افزایش واکنشگر به یکدیگر
- نسبت‌های مولی مناسب از واکنشگر بر اساس ضرایب استوکیومتری

آزمایش‌های اولیه نشان داد که چنین فرآورده‌هایی توانایی پراکندگی را در روغن دارند. نتیجه‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش دما و زمان همزدن می‌توان فرمولاسیون‌های پایداری از نمونه‌های پوشش‌دار سنتزی در روغن تهیه کرد و استفاده از حمام اولتراسونیک عملکرد بهتری از هم زن مغناطیسی از خود نشان داد.

نتیجه‌گیری

در مقایسه با سایر روش‌های گزارش شده در منابع، در این مقاله روشی ساده برای ساخت نانوذره مولیبدن سولفید با استفاده از مواد اولیه قابل دسترس و پوشش‌دار کردن آن در یک مرحله و در شرایط دمایی ملایم و فشار اتمسفر ارایه شده است. براساس

جدول ۲ اثر زمان همزدن، دما و سازوکار همزدن در آزمون پراکنده شدن

وضعیت پراکنده شدن	دما (°C)	سازوکار همزدن	زمان همزدن (ساعت)
پس از گذشت ۲ ساعت رسوب در ته ظرف مشاهده شد	۵۰	همزن مغناطیسی	۱
پس از گذشت ۵ ساعت رسوب در ته ظرف مشاهده شد	۸۰	همزن مغناطیسی	۱
پس از گذشت ۱۲ ساعت رسوب در ته ظرف مشاهده شد	دمای محیط	حمام اولتراسونیک	۱
پس از گذشت ۳ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد	۵۰	همزن مغناطیسی	۳
پس از گذشت ۴ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد	۸۰	همزن مغناطیسی	۳
پس از یک هفته رسوبی در ته ظرف مشاهده نشد	دمای محیط	حمام اولتراسونیک	۳

مراجع

- [1] Feng, C.; Ma, J.; Li, H.; Zeng, R.; Guo, Z.; Liu, H., Mater. Res. Bull., 44, 1811–1815, 2009.
- [2] Parenago, O.; Kuzmina, G.; Terekhin, V.; Basharina, K.; Scientific Problems of Machines Operation and Maintenance, 45, 161, 2010.
- [3] Shen, B.; Kalita, P.; Malshe, A.; Shih, A.; Transactions of NAMRI/SME, 36, 357-364, 2008.
- [4] Liu, Y.; Liu, S.; Hild, W.; Luo, J.; Schaefer, J.; Tribol. Int. 39, 1674–1681, 2006.
- [5] Zhou, X.; Wu, D.; Shi, H.; Fu, X.; Hu, Z.; Wang, X.; Yan, F., Tribol. Int., 40, 863–868, 2007.
- [6] Rapoport, L.; Fleischer, N.; Tenne, R.; J. Mater. Chem., 15, 1782–1788, 2005.
- [7] Breyse, M.; Geantet, C.; Afanasiev, P.; Blanchard, J.; Vrinat, M.; Catal. Today, 130, 3-13, 2008.
- [8] Dinter, N.; Rusanen, M.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Silva, P.D.; Toulhoat, H.; J. Catal.

- 267, 67–77, 2009.
- [9] Bissessur, R.; Liu, P.K.Y., *Solid State Ionics*, 177, 191–196, 2006.
- [10] Stewart, J.; Spearot, D.; *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21, 2013, in press.
- [11] Muhammad, N.T.; Marc, E.; Patrick, T.; Simon, F.; Andreas, J.; Tatiana, G.; Ute, K.; Wolfgang, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 908–912, 2006.
- [12] Nath, M.; Govindaraj, A.; Rao C.; *J. Adv. Mater.*, 283–286, 2001.
- [13] Viswanath, R.; Ramasamy, S.; *J. Mater. Sci.*, 25, 5029–5035, 1990.
- [14] Feldman, Y.; Frey, G.; Homyonfer, M.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 118, 5362–5367, 1996.
- [15] Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D.; Tenne, R.; *Science*, 267, 222–225, 1995.
- [16] Wu, H.; Yang, R.; Song, B.; Han, Q.; Li, J.; Zhang, Y.; Fang, Y.; Tenne, R.; Wang, C.; *ACS Nano*, 1276-81, 2011.
- [17] Yacamán, M.; López, H.; Santiago, P.; Galván, D.; Garzón, I.; Reyes, A.; *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1065-1067, 1996.
- [18] Tian, Y.; Zhao, X.; Shen, L.; *Mater. Lett.*, 60, 527-529, 2006.
- [19] Marchand, K.E.; Tarret, M.; Lechaire, J.P.; Normand, L.; Kasztelan, S.; Cseri, T., *Colloids Surf. A*, 214, 239–248, 2003.
- [20] Andrea, R.T.; Susan, H.; Peidong, Y., *Small* 4, 310–325, 2008.
- [21] Santillo, G.; Deorsola, F.A.; Bensaid S.; Russo, N.; Fino, D.; *Chem. Eng. J.*, 207–208, 322-328, 2012
- [22] Potoczek, M.; Przybylski, K.; Rekas, M.; *J. Phys. & Chem. Solids*, 67, 2528–2535, 2006.
- [23] Benavente, E.; Santa-Ana, M.; González, G.; *Physica Status Solidi B*, 241, 2444–2447, 2004.
- [24] Berntsen, N.; Gutjahr, T.; Loeffler, L.; Gomm, J.; Seshadri, R.; Tremel, W.; *Chem. Mater.*, 15, 4498–4502, 2003.
- [25] Li, Q.; Li, M.; Chen, Z.; Li, C.; *Mater. Res. Bull.*, 39, 981–986, 2004.
- [26] Mdeleleni, M.; Hyeon, T.; Suslick, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6189-6190, 1998.
- [27] Dophil, D.; Bastide, S.; Clement, C.; *J. Mater. Chem.*, 12, 2430, 2002.
- [28] Panigrahi, P.; Pathak, A.; *J. Nanoparticles* 2013, Article ID 671214, 10 pages, 2013, in press.
- [29] Erickson, L.E.; Koodali, R.T.; Richards, R.M.; *Amer. Chem. Soc.*, 1045(8), 137-163, 2010.
- [30] Migdal, C.; Stott, P.; Bakunin, V.; Parenago, O.; Kuz'mina, G.; Vedeneeva, L.; Suslov, A.; *US Patent*, US, 6878676, 2005.
- [31] Mizrahi, S.; *US Patent*, US, 8153257, 2012.
- [32] Zhang, Z.J.; Zhang, J.; Qun, J.X.; *J. Phys. Chem.*, 98, 12973, 1994.