

功能化离子液体中 Ag 纳米微粒的制备及摩擦学性能研究

李 健¹ 张晟卯¹ 吴志申^{*,1} 张治军¹ 党鸿辛^{1,2}

(¹ 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

(² 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 合成了 1-甲基-3-羟乙基咪唑四氟硼酸盐离子液体([C₂OHmim]BF₄), 用红外光谱表征了其结构。以所合成的离子液体作为还原剂、稳定剂与反应介质制备了 Ag 纳米微粒, 用 XRD 和 TEM 对微粒的结构和形貌进行了表征。在四球摩擦磨损实验机上研究了 [C₂OHmim]BF₄ 离子液体及掺入 Ag 纳米微粒后的离子液体的摩擦学性能。掺入银纳米微粒后, 离子液体在高载荷下的润滑性有了大幅度的改善。用 SEM 和 XPS 分别对磨痕表面的形貌和元素组成、化学状态进行了分析, 结果表明: 在低、高载荷分别起润滑作用的是有机膜和金属-有机复合膜。

关键词: 离子液体; 1-甲基-3-羟乙基咪唑四氟硼酸盐; Ag 纳米微粒; 摩擦学性能

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0065-04

Ag Nanoparticles: Preparation in Functional Ionic Liquid and Friction Properties

LI Jian¹ ZHANG Sheng-Mao¹ WU Zhi-Shen^{*,1} ZHANG Zhi-Jun¹ DANG Hong-Xin^{1,2}

(¹ Lab for Special Functional Material, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

(² State Key Lab of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: The ionic liquid of 1-methyl-3-ethoxyl imidazolium tetrafluoroborate ([C₂OHmim]BF₄) was prepared and characterized by FTIR. Then, Ag nanoparticles were synthesized in [C₂OHmim]BF₄ ionic liquids. The structure and morphology of the nanoparticles were characterized by XRD and TEM, respectively. Tribological properties of [C₂OHMIM]BF₄ and Ag nanoparticles-doped [C₂OHmim]BF₄ were investigated on four-ball machine. The lubrication properties of [C₂OHmim]BF₄ are improved after Ag nanoparticles doping. The SEM and EDS results of the wear surface show that the organic film and the metal-organic film play an important role respectively, at low and high load.

Key words: ionic liquid; 1-methyl-3-ethoxylimidazolium tetrafluoroborate; Ag nanoparticles; friction property

0 引 言

随着摩擦学研究的深入及纳米技术的发展, 纳米材料用作润滑油添加剂已有大量的报道。用作润滑油添加剂的纳米材料有软金属^[1]、稀土化合物^[2]、无机硼酸盐^[3]等。这些物质不仅可以在摩擦副表面形成纳米级润滑膜, 还可以修复磨损的表面, 为机械润滑的发展提供了新的思路。

室温离子液体简称离子液体, 是由阴阳离子构成的, 在室温附近呈液态的盐^[4]。与普通有机溶剂相比, 离子液体挥发性低、热稳定性高、不易燃烧, 在电化学^[5]、催化^[6]、萃取^[7]等方面研究广泛。同时离子液体的优异性能使其受到摩擦学领域的关注, 叶承峰等^[8-13]发现烷基咪唑氟硼酸盐/氟磷酸盐离子液体是适用于金属/金属、金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷等多种摩擦副的优良润滑剂。

收稿日期: 2005-06-20。收修改稿日期: 2005-08-22。

国家自然科学基金资助课题(No.20401006)及河南大学科学研究基金资助项目(No.XK02104)。

*通讯联系人。E-mail: zsm@henu.edu.cn; Tel: 0378-2852533

第一作者: 李 健, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 离子液体中纳米材料的制备及摩擦学性能研究。

鉴于纳米粒子作为润滑油添加剂的良好效果及离子液体的优异润滑性能,我们以 1-甲基-3-羟乙基咪唑四氟硼酸盐离子液体为反应介质原位制备了 Ag 纳米微粒。在四球摩擦磨损实验机上考察了其减摩抗磨性能,并初步探讨了其抗磨机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所用的试剂都是分析纯,液体试剂使用前经减压蒸馏处理。红外光谱检测用 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet 公司)测定,记录范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,NaCl 晶片;结构分析采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 Philips 公司),采用 Cu $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15405\text{ nm}$,电压 40 kV,电流 40 mA;形貌分析在 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)下进行,加速电压 200 kV;磨痕表面形貌及元素分析分别在 JSM-5600LV (SEM,日本电子株式会社)及其附带的 X 射线能谱仪(EDS,英国 Oxford 公司)上进行,工作电压 30 kV;磨痕表面元素化学状态分析用 Axis Ultra 多功能电子能谱仪(XPS,英国 Shimadze/Kratos Cor. Ltd 生产)检测,采用通过能量 40 eV 的单色化 Al $K\alpha$ 线做发射源,功率为 150 W,真空度是 $7.5\times 10^{-11}\text{ Pa}$,选择空气中污染碳(284.8 eV)作为参考内标;摩擦实验在 MRS-1-J 型四球长时抗磨损试验机(济南试金集团有限公司)上进行,转速 $1450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,常温,试验时间为 30 min,钢球为 GGr15 二级标准钢球(上海钢球厂产),直径为 12.7 mm,硬度为 64~66 HRC。

1.2 样品的制备

按文献^[14]的方法合成 1-甲基 3-羟乙基咪唑四氟硼酸盐离子液体 $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 。用乙醇萃取 4 次除去离子液体中残留的氯离子杂质,50 °C 下旋转蒸发除去离子液体中少量乙醇。然后恒温 80 °C 真空干燥 1 d,备用。

于 100 mL 圆底烧瓶中加入 10 mL 三次蒸馏水和 0.06 g AgNO_3 ,溶解完全后再加入 30 mL $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 离子液体,充分搅拌成透明溶液,然后在真空及 100 °C 油浴下反应 6 h。反应过程中水逐渐挥发完全,反应结束后得分散均匀的棕黑色悬浮液,记为样品 1。取部分样品 1 做摩擦学测试,其余样品高速离心分离 5 次,丙酮洗涤,真空干燥得黑色粉末,记为样品 2,留做 XRD、TEM 和 XPS 检测。

2 结果与讨论

2.1 离子液体结构红外光谱鉴定

合成的 $[(\text{C}_2\text{OHmim})\text{BF}_4]$ 离子液体的核磁共振氢谱 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$ 分析结果为: $\delta=3.90(\text{t}, 2\text{H}), 4.29(\text{t}, J(\text{H}, \text{H})=9.86\text{ Hz}, 2\text{H}), 4.69(\text{s}, 3\text{H}), 7.43(\text{s}, 1\text{H}), 7.48(\text{s}, 1\text{H}), 8.68(\text{s}, 1\text{H})$ 。FTIR 特征峰包括 $3554\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{O}-\text{H})], 3165\text{ cm}^{-1}, 3122\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{C}-\text{H})\text{芳环}], 2966\text{ cm}^{-1}, 2892\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{C}-\text{H})\text{脂肪链}], 1577\text{ cm}^{-1}, 1452\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})\text{芳环}], 1430\text{ cm}^{-1}[\delta(\text{O}-\text{H})], 1170\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{C}-\text{O})], 1063\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{B}-\text{F})], 847\text{ cm}^{-1}[\nu(\text{C}-\text{N})]$ 。此类离子液体的溶解性、密度、黏度、熔点及玻璃化温度参考文献^[14]。

2.2 Ag 纳米微粒的 XRD 与 TEM 检测

图 1 是所得粉末样品的 X-射线衍射(XRD)图。由图可以看出,在 $2\theta=35^\circ\sim 85^\circ$ 范围内有 5 个衍射峰,分别位于 2θ 为 $38.26^\circ, 44.49^\circ, 64.71^\circ, 77.73^\circ$ 和 81.90° 。经过与 JCPDS(87-0719)标准卡片对照,这 5 个衍射峰分别对应于立方相金属银的 111、200、220、311 和 222 5 个晶面的衍射。这表明我们所制备的样品为立方结构金属银。另外从图中还可以看出,这 5 个衍射峰都有非常明显的宽化现象,由于 X-射线衍射峰宽化是纳米微粒的特性之一,这表明

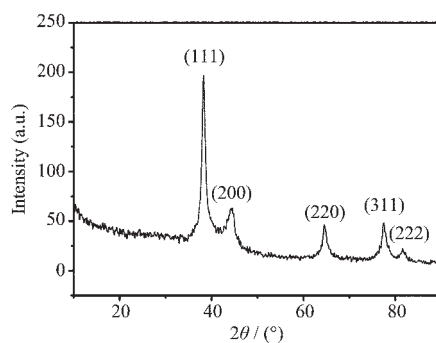


图 1 银纳米微粒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the silver nanoparticles

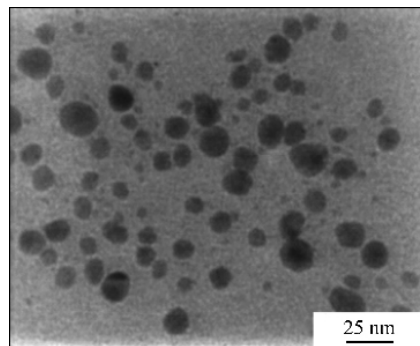


图 2 银纳米微粒的透射电子显微镜图

Fig.2 TEM image of the silver nanoparticles

我们所制备的样品粒径较小,处于纳米量级。

图 2 是样品 2 的透射电镜图。可以看出,银纳米微粒颗粒基本呈球形,没有团聚现象,粒径在 5~20 nm 之间。

2.3 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体及样品 1 的摩擦学性能研究

在 MRS-1-J 型机械式四球长时抗磨损试验机研究了 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体及样品 1 的摩擦学性能。图 3 中的 1 和 2 分别是含 Ag 纳米微粒的离子液体(样品 1)与 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体的载荷与摩擦系数之间的关系。可以看出,含 Ag 纳米微粒的 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体(样品 1)的摩擦系数随载荷的增加逐渐小于 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体的摩擦系数,特别是在载荷大于 600 N 后,1 的摩擦系数远小于 2。

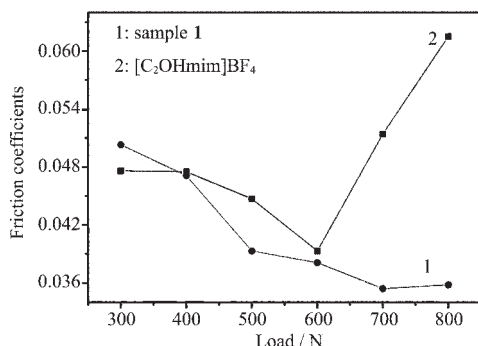


图 3 载荷与摩擦系数之间的关系

Fig.3 Relationship between load and friction coefficients

图 4 中的 1 和 2 分别是含 Ag 纳米微粒的离子液体(样品 1)与 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体的载荷与磨斑直径的关系。由图可见,在低载荷下二者的磨斑直径基本相等,而在高载荷下(>600 N),2 的磨斑直径远大于 1。这表明纳米微粒的引入极大地提高了离

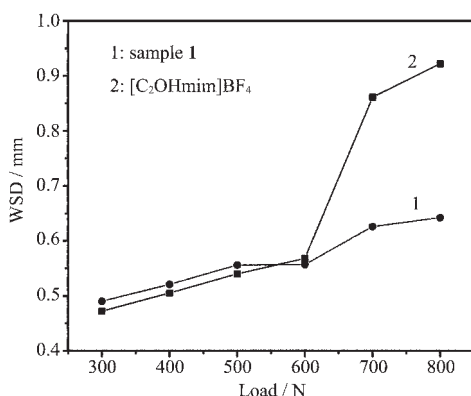


图 4 载荷与磨斑直径的关系

Fig.4 Relationship between load and wear scar diameter

子液体在较高载荷下的抗磨性能。

2.4 磨痕表面的 SEM 图及 EDS 谱分析

在图 5 及图 6 中,钢球磨痕表面都没有明显的犁沟,结合摩擦学数据,说明 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 及 Ag 掺杂后的离子液体有良好的润滑性。在能谱分析图上,除钢球本身的 Fe、Cr 元素外,图 5 的磨痕表面含有 F,图 6 的磨痕表面含有 Ag 和 F。图 5 中的斑点是 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 对磨痕表面的轻微腐蚀作用,图 6 中磨痕表面没有腐蚀现象,这可能是由于软金属 Ag 易于沉积在磨痕表面,对磨痕表面有修复作用,在图 6 的能谱中检测到的 Ag 可以证明其修复作用。

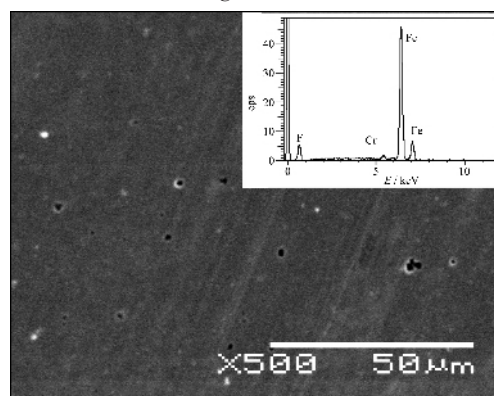


图 5 $[\text{C}_2\text{OHMIM}]\text{BF}_4$ 磨痕表面的扫描电镜图与能谱分析

Fig.5 SEM image and EDS analysis of $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$

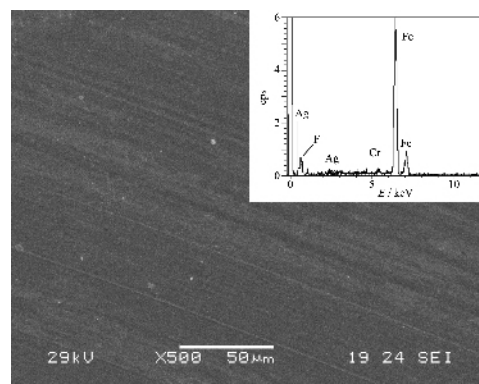


图 6 样品 1 磨痕表面的扫描电镜图与能谱分析

Fig.6 SEM image and EDS analysis of sample 1

2.5 磨痕表面 XPS 分析

图 7 给出两个样品做润滑油时磨痕表面的 XPS 图谱。在 $\text{F}1s$ 图中,A、B 结合能为 686.3 eV、684.2 eV,分别对应于离子液体中 F 元素及 $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3$ 中 F 元素。对 $\text{Fe}2p$ 的 A、B 谱进行解叠,A 谱中 Fe 的结合能在 708.8 eV 和 709.6 eV,对应于单质 Fe 和 FeO 中的 Fe 元素;B 谱中 Fe 的结合能在 711.2 eV 和 714.1 eV,与 FeF_2 和 FeF_3 中的 Fe 元素分别对应。并且在掺入 Ag 纳米微粒离子液体作为润滑油时磨

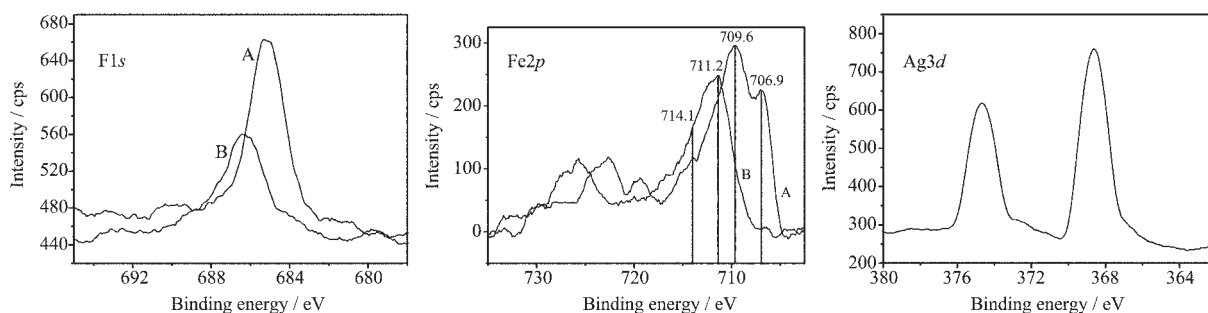


图 7 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 离子液体及含银纳米微粒 $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ 润滑下磨痕表面元素 XPS 图谱

Fig.7 XPS spectra of elements on wear surface lubricated with $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ ionic liquids (A) and Ag nanoparticles-doped $[\text{C}_2\text{OHmim}]\text{BF}_4$ ionic liquids (B)

痕表面有单质 Ag(368.2 eV)存在。这说明在未掺入 Ag 纳米微粒时,离子液体的双电性结构使其容易吸附在磨痕的表面,起到减摩抗磨的作用,而离子液体与摩擦副表面这种物理吸附作用,在高载荷下容易发生脱附,其润滑性能降低。当离子液体中含 Ag 纳米微粒时,在摩擦作用及 Ag 纳米微粒的催化下,离子液体阴离子发生分解,在磨痕表面生成 $\text{FeF}_2\text{-FeF}_3\text{-Ag}$ 复合润滑膜。这种复合润滑膜通过化学键结合在摩擦副表面,在高的载荷下有较好的减摩抗磨作用,这就解释了为什么在高载荷下进行纳米掺入的离子液体润滑效果优于未进行掺入的离子液体。

3 结 论

离子液体主要是通过物理吸附与摩擦副表面结合起到润滑作用。进行 Ag 纳米微粒掺入后,在高载荷及 Ag 纳米微粒催化下,离子液体的阴离子发生分解,在摩擦副表面可以形成 $\text{FeF}_2\text{-FeF}_3\text{-Ag}$ 复合润滑膜,起到减摩抗磨的作用。

参考文献:

- [1] SUN Lei(孙 磊),ZHANG Zhi-Jun(张治军),DANG Hong-Xin(党鸿辛). *Huaxue Wuli Xuebao*(Chin. J. Chem. Phys.), **2004**,**17**(5):618~622
- [2] WU Zhi-Shen(吴志申),TAO Xiao-Jun(陶小军),ZHOU Jing-Fang(周静芳). *Xitu*(Chin. Rare Earths), **2001**,**22**(5):1~4
- [3] QI Shang-Kui(齐尚奎),QIAO Yu-Lin(乔玉林),YANG Sheng-Rong(杨生荣), et al. *Huaxue Wuli Xuebao*(Chin. J. Chem. Phys.), **1997**,**10**(3):269~271
- [4] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**(21):3772~3789
- [5] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**(8):2071~2084
- [6] Frank E. *Chem. Phys. Chem.*, **2002**,**3**(2):144~154
- [7] Ann E V, Robin D R. *J. Solid. State. Chem.*, **2003**,**171**(1):109~113
- [8] WANG Hai-Zhong, LU Qi-Ming, YE Cheng-Feng, et al. *Wear*, **2004**,**256**(1):44~48
- [9] YE Cheng-Feng, LIU Wei-Min, CHEN Yun-Xia, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,(21):2244~2245
- [10] LIU Wei-Min, YE Cheng-Feng, WANG Hai-Zhong, et al. *Tribology Lett.*, **2002**,**13**(2):81~85
- [11] LIU Wei-Min, YE Cheng-Feng, ZHANG Ze-Fu, et al. *Wear*, **2002**,**252**(5):394~400
- [12] LIU Wei-Min, YE Cheng-Feng, CHEN Yun-Xia, et al. *Tribology Int.*, **2002**,**35**(8):503~509
- [13] LIU Wei-Min, YE Cheng-Feng, CHEN Yun-Xia, et al. *Wear*, **2002**,**253**(5):579~584
- [14] Luis C B, Joao N R, Carlos A M A, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**16**(8):3671~3677