

研究简报

液相分散法制备硬脂酸修饰铋纳米微粒

赵彦保^{1,2} 张治军^{*2} 吴志申² 党鸿辛^{1,2}⁽¹⁾ 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)⁽²⁾ 河南大学特种功能材料实验室, 开封 475002)

关键词: 液相分散 铋纳米微粒 润滑添加剂

分类号: O614.53+2

金属纳米微粒由于具有不同于普通材料的光、电、磁、热力学和化学反应等性能, 在催化、信息存储、光电、微电子以及润滑等领域中有着广阔的应用前景。金属纳米微粒这些特殊的物理化学性能主要取决于制备工艺和具体的反应条件, 因此研究具有特定性能的金属纳米微粒一直是纳米技术领域中的一个研究热点^[1,2], 目前制备金属纳米微粒最常用的方法是液相法, 它是通过在含有表面修饰剂的溶剂中还原相应的金属盐^[3,4]或有机金属化合物热分解^[5,6]来制备表面修饰的金属纳米微粒。虽然这种方法能够制备出多种具有特定性能的金属纳米微粒, 但是这种方法工艺复杂, 成本比较高。铋是一种很重要的重金属元素, 它不仅与硫、磷等元素具有良好的润滑协同效应, 而且单一的铋纳米微粒就能够显著改善基础油的减摩抗磨性能, 因此, 铋元素被认为是唯一能够取代铅的、环境友好的重金属元素^[7,8]。铋纳米微粒常用的制备方法是液相化学法, 即通过还原铋盐^[9-11]或有机铋化合物的热分解^[12]来制备的。对于低熔点金属的纳米微粒, 我们可以采用更为简单的直接分散法进行制备。

本文在分散法制备锡纳米颗粒的基础上^[13], 我们首次以液体石蜡为溶剂, 硬脂酸为修饰剂, 铋粒为起始原料, 采用分散法成功地制备出了硬脂酸修饰铋纳米微粒。同时我们采用多种分析手段对硬脂酸修饰铋纳米微粒进行了形貌、结构以及摩擦学性能研究。

1 实验部分

1.1 原料及制备

铋粒、硬脂酸、氯仿和液体石蜡均为分析纯。在150mL三颈烧瓶中, 加入1g铋粒、0.5g硬脂酸和30mL液体石蜡, 恒温280℃, 搅拌反应10h。然后把上层悬浮液冷却、分离、洗涤及干燥得粉末样品。

1.2 结构与性能表征

用JEM-2010EX/S透射电子显微镜(工作电压200kV)、X'Pert Philips XRD衍射仪(Cu K α 0.15406 nm)和EXSTAR6000热分析系统对铋纳米微粒的形貌、结构以及热性能进行了分析。在XRD测量晶体结构时, 扫描角度为3°·min⁻¹, 工作电压40kV, 工作电流40mA。硬脂酸修饰铋纳米微粒的热性能测试是在空气条件下进行的, 升温速率为10℃·min⁻¹, 升温范围为室温到500℃。在MRS-10A四球试验机上评价硬脂酸修饰铋纳米微粒的抗磨性能。试验条件: 转速1450rpm, 室温, 抗磨时间30min, 所使用钢球为GGr15二级标准钢球(上海钢球厂), 直径12.7mm, HRc 59-61, 基础油为化学纯的液体石蜡。在配有能谱仪(EDS)的JSM-5600扫描电子显微镜下观察钢球磨斑形貌并进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

在搅拌作用下, 熔融的铋粒(铋的熔点为271℃)

收稿日期: 2003-03-04。收修改稿日期: 2003-04-24。

科技部“863”纳米专项基金资助项目(No. 2002AA302607)。

* 通讯联系人。E-mail: zhaoyb902@henu.edu.cn

第一作者: 赵彦保, 男, 33岁, 博士生; 研究方向: 金属纳米材料的制备及性能研究。

在溶剂中被分散成较小的金属液滴。金属液滴由于具有较高的内聚能和较大的表面张力, 因此较小的金属液滴容易团聚以减小体系总的表面能, 另一方面金属液滴表面具有很高的反应活性, 易与硬脂酸反应在液滴表面形成硬脂酸盐的保护层(或空间障碍层)。一旦液滴表面形成了硬脂酸盐的保护层或液滴周围具有了空间障碍层, 金属液滴间的聚集就能有效地被制止。这些被保护的液滴能够逐渐地被分散成更小的液滴, 最终形成类似于乳液的混合体系。降温以后, 就能得到硬脂酸修饰的铋纳米微粒。

2.2 形貌表征

图 1 是硬脂酸修饰铋纳米微粒的透射电子形貌。从图上可以看出, 硬脂酸修饰的铋纳米微粒的形貌相差很大, 有均匀球型的、有不规则的, 粒径分布较宽, 平均粒径大约为 60nm。硬脂酸/铋纳米微粒的形貌存在如此大的差异是由于液体铋在密度和表面张力等性能方面与有机溶剂差别太大不能形成理想的乳液以及乳液体系的复杂性所引起的。另外, 从照片上可以看出纳米微粒的表面包覆有一层有机物, 这与我们提出的反应机理是相吻合的。

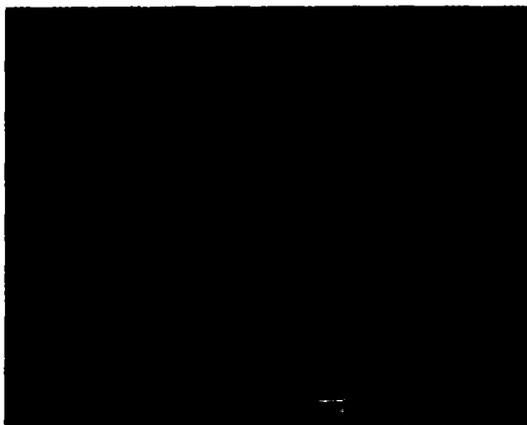


图 1 硬脂酸修饰铋纳米微粒的电镜照片

Fig. 1 TEM image of stearic acid modified bismuth nanoparticles

2.3 XRD 分析

图 2 为硬脂酸修饰铋纳米微粒的 X 射线粉末衍射图。由图可见, 样品在衍射角 (2θ) 为 22.49° , 27.18° , 37.97° , 39.64° , 44.58° , 46.02° , 48.73° , 56.04° , 59.34° , 62.18° , 64.51° , 67.44° , 70.79° 以及 71.89° 处显示出衍射强峰, 这些衍射峰分别归属于金属铋 003, 012, 104, 110, 015, 006, 202, 024, 107, 116, 122, 018, 214 和 300 的晶面衍射。这些衍射峰

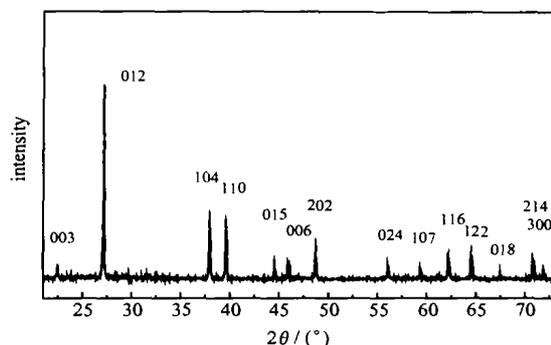


图 2 硬脂酸修饰铋纳米微粒的 XRD 图谱

Fig. 2 Powder XRD pattern of stearic acid modified bismuth nanoparticles

的存在说明样品是晶态的金属铋。从 003 晶面衍射峰的位置可以计算 $d_{003} = 0.395\text{nm}$, 从而可以计算出样品的晶胞参数 $c = 1.185\text{nm}$; 从 300 晶面衍射峰的位置可以计算 $d_{300} = 0.1312\text{nm}$ (或 $d_{100} = 0.3936\text{nm}$)。铋单胞基矢的特征为: $a = b \neq c$, c 垂直于 a , b 且 a 与 b 呈 60° 夹角。所以铋的晶胞参数 $a = d_{100} / \sin 60^\circ = 0.454\text{nm}$ (这一结果与由 110 和 202 等晶面计算出的数据完全一致)。硬脂酸修饰铋纳米微粒的 XRD 图谱以及由此图谱计算得到的晶胞参数与已知的标准数据 (JCPDS85-1329: $a = 0.4546\text{nm}$, $c = 1.1862\text{nm}$) 相吻合。另外, 在 XRD 图谱上除铋的衍射峰外没有多余峰出现, 一方面说明硬脂酸能够抑制铋的氧化, 另一方面也说明样品中没有晶态杂质。

2.4 热分析

图 3 是硬脂酸修饰铋纳米微粒的失重和差热谱图 (升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。从 TG 曲线上可以看出

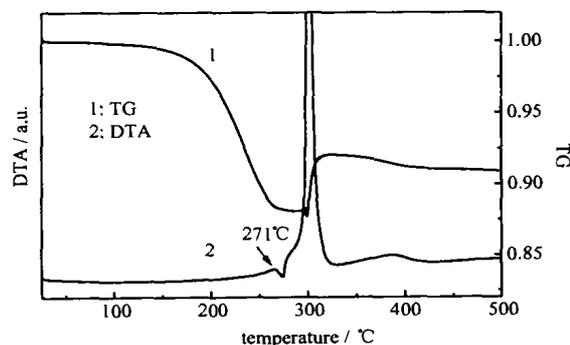


图 3 硬脂酸修饰铋纳米微粒的 DTA/TG 曲线

Fig. 3 DTA/TG curve for stearic acid modified bismuth nanoparticles

样品在 270℃ 以前有明显的失重,这是由于铋纳米微粒在接近熔点(271℃)时,晶粒表面变得极不稳定而引起微粒表面吸附的硬脂酸脱附所致。从失重的量可以计算出样品中硬脂酸的含量至少有 10%。在 DTA 曲线上,样品呈现出一个放热峰和一个吸热峰。出现在 271℃ 左右的吸热峰是由于金属铋吸热熔化所致。在 300℃ 时,铋纳米微粒失去了硬脂酸保护,微粒本身又处于熔融状态,在此温度范围的铋纳米微粒极易氧化,相应的 TG 曲线呈现出明显的增重现象,说明 300℃ 附近的放热效应是金属铋在空气条件下发生氧化反应所致。

2.5 摩擦学性能测试

铋是一种环境友好的润滑材料,硬脂酸修饰铋纳米微粒可以用作润滑油添加剂。我们在四球试验机上测试了其摩擦学行为,结果见图 4。图 4 是在 300N 下,添加浓度对基础油的抗磨性能的影响。在 300N 时,基础油的磨斑直径是 0.72mm。添加 0.02% 硬脂酸修饰铋纳米微粒的基础油其磨斑还不到 0.55 mm,这就说明微量添加能够显著改善基础油的抗磨性能。随着添加浓度从 0.02% ~ 0.4% 的改变,磨斑没有太大的变化,这不仅说明铋纳米微粒有很宽的浓度使用范围,也说明铋纳米微粒是一种良好的抗磨添加剂。

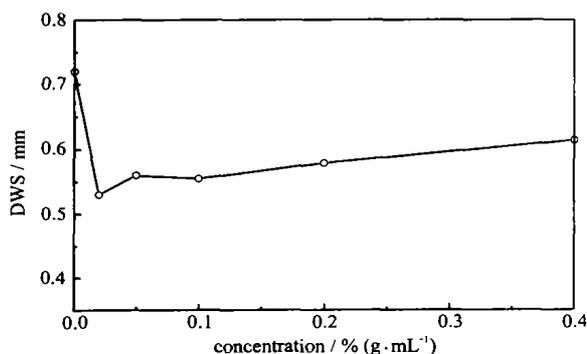


图 4 添加浓度与磨斑直径的关系

Fig. 4 Relationship of diameter of wear scar with additive concentration

图 5 是添加浓度为 0.1%, 载荷为 300N 时, 钢球磨损 30min 后的磨斑形貌。从图上可以看出硬脂酸修饰铋纳米微粒润滑下的钢球磨斑表面有划痕, 但划痕比较浅。划痕和磨斑表面都比较平滑, 说明铋纳米微粒能够显著提高摩擦对偶面的抗擦伤能力。另外对磨斑表面进行元素分析时没有发现铋元素, 说明铋没有在摩擦表面沉积成膜, 这与铋不易与

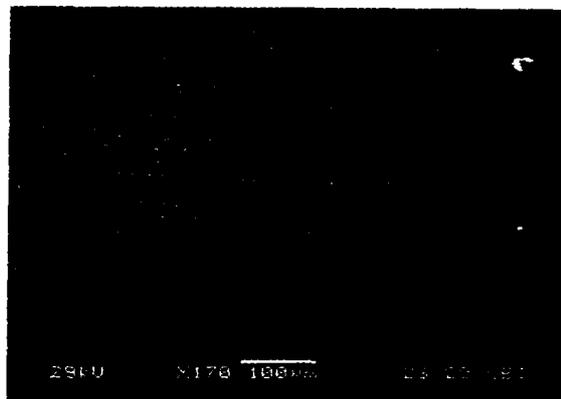


图 5 磨斑的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM image of the rubbing surface (300N, 0.1%, 30min)

铁形成合金有关^[7]。

3 结 论

液相分散法能够制备出表面修饰的铋纳米微粒, 这种纳米微粒具有与本体材料相同的晶体结构。另外, 这种纳米微粒具有良好的抗磨性能。

参 考 文 献

- [1] Sun Y. G., Xia Y. N. *Science*, **2002**, **298**, 2176.
- [2] Puentes V. F., Krishnan K. M., Alivisatos A. P. *Science*, **2001**, **291**, 2115.
- [3] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **2000**, **104**, 6683.
- [4] Wu M. L., Chen D. H., Huang T. C. *Langmuir*, **2001**, **17**, 3877.
- [5] Murray C. B., Sun S. H., Gaschler W. et al *IBM J. Res. & Dev.*, **2001**, **45**, 47.
- [6] Nayral C., Ould-Ely T., Maisonnat A. et al *Adv. Mater.*, **1999**, **11**, 61.
- [7] Rohr O. *Industrial Lubrication and Tribology*, **2002**, **54**, 153.
- [8] OU Zhong-Wen (欧忠文), XU Bin-Shi (徐滨士), DING Pei-Dao (丁培道) et al *Cailiao Daobao (Chinese J. Mater.)*, **2000**, **14**(8), 28.
- [9] Gutierrez M., Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**, 7656.
- [10] Fang J., Stokes K. L., Wiemann J. et al *Mater. Lett.*, **2000**, **42**, 113.
- [11] Foos E. E., Stroud R. M., Berry A. D. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 7114.
- [12] Fang J., Stokes K. L., Zhou W. L. et al *Chem. Commun.*,

2001, 1872.

DANG Hong-Xin (党鸿辛) *Henan Daxue Xuebao (Chinese Journal of Henan University)*, 2003, 33(1), 41.

[13] ZHAO Yan-Bao (赵彦保), ZHANG Zhi-Jun (张治军),

Preparation of Stearic Acid Modified Bismuth Nanoparticles by Solution Dispersion

ZHAO Yan-Bao^{1,2} ZHANG Zhi-Jun^{*.2} WU Zhi-Shen² DANG Hong-Xin^{1,2}⁽¹ *State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)⁽² *Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475002*)

In this paper, we reported, for the first time, a novel and simple solution method for preparing stearic acid (SA) modified Bi nanoparticles from bulk bismuth granules. The SA-Bi nanoparticles with an average size of 60nm were characterized by TEM, XRD and other techniques. The results show that SA-Bi nanoparticles have the same crystalline structure as that of bulk bismuth and exhibit good oil solubility. The tribological properties of SA-Bi nanoparticles as a additive in oil were evaluated on a four-ball tester. The tribological results show that the SA-Bi nanoparticles have good antiwear performance. In addition, the mechanism for formation of SA-Bi nanoparticles was discussed.

Keywords: solution dispersion Bi nanoparticles lubricating additive