

超声辐射法制备与表征 DDP 修饰锡纳米微粒

陈洪杰 李志伟 吴志申 张平余 张治军*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: 超声辐射; 锡纳米微粒; 表面修饰

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0241-04

Sonochemical Preparation and Characterization of DDP-coated Sn Nanoparticles

CHEN Hong-Jie LI Zhi-Wei WU Zhi-Shen ZHANG Ping-Yu ZHANG Zhi-Jun*

(Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract: DDP-coated Sn nanoparticles were prepared by ultrasonic irradiation method. The nanoparticles were found to be well dispersed and coated with the surfactant DDP. The tetragonal phase of the as-prepared nanoparticles was characterized by selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD). In addition, the powder was found to have an excellent antiwear property by tribological test.

Key words: sonochemistry; Sn nanoparticle; modification

金属纳米微粒因自身特殊的光、电、磁和热力学等性能而在催化、光电装置、信息存储以及润滑等领域中有着广阔的应用前景^[1-5],因而制备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^[6-8]。目前制备金属纳米微粒常用的方法主要包括物理法(机械粉碎^[9]、气相沉积^[10]、液相分散法^[11]等)和化学法(电化学法^[12]、射线辐射^[13]、化学还原法^[14-16]和非晶晶化法^[17,18]等)。近年来,声化学法作为一种十分简便可行的纳米合金材料的制备方法也得到了迅速的发展。Suslick^[19,20]和 Kurikka 等^[21,22]以挥发性有机金属化合物为先驱体,在惰性气体保护下进行超声分别制备出多种金属纳米材料。另外,一些贵金属纳米材料 Au^[23]、Ag^[24]、Pd^[25]等也由声化学法制备出来。由这类方法制得的颗粒粒径较小,易于团聚,多为非晶粉末,因实验条件要求严格,或因原料昂贵,后处理困难等,一般不易于工业化生产。在此基

础上,我们研究出一种更为简便可行且效果良好的制备低熔点金属纳米微粒的超声分散法,这种方法是直接在液体石蜡中对低熔点金属进行大功率超声来制备纳米尺寸的金属颗粒,无需惰性气体保护。本文工作是用这种方法制备锡纳米粉末,并用 TEM、ED、XRD 等手段对颗粒进行形貌及结构表征,用四球机和 SEM 研究其摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

锡 99.9%,(天津南开化工厂);双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐根据文献^[26]合成,所用原料均为分析纯;液体石蜡(武汉江北化学试剂厂)和氯仿(山东莱阳精细化工厂)为分析纯。

1.2 产品的制备

将粒径约 4 mm 大小的锡金属颗粒 0.5 g 放入

收稿日期:2004-06-08。收修改稿日期:2004-09-18。

国家高技术研究发展计划-863 计划基金资助项目(No.2002AA302607)。

*通讯联系人。E-mail: zhangzhijun@henu.edu.cn, chj219@sina.com; Tel: 0378-2852533

第一作者:陈洪杰,男,28岁,在读研究生,助工;研究方向:金属纳米材料的制备。

40 mL 液体石蜡中,加入 1.2 g 双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)作为表面修饰剂,在超声功率 $900 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,频率 20 kHz 等条件下超声 150 min,将所得反应液进行真空抽滤,抽滤后所得固体用氯仿洗涤至少三次,然后烘干,得灰色粉末样品。实验中所用超声波粉碎机型号为 KS-1500,最大功率 1 500 W,允许钛合金变幅杆末端直径最大值为 25.4 mm。

1.3 结构与性能表征

样品的形貌用 JEM-2010 型电子显微镜(TEM)(加速电压为 200 kV)进行了观察,制样在镀有碳膜的铜网上进行。同时,用电子衍射(ED)考察了样品的晶型(电子束斑为 10 nm)。用 X'Pert Pro X-射线粉末衍射仪(XRD)(Cu $K\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 40 kV/40 mA,扫描范围: $15^\circ \sim 90^\circ (2\theta)$,步长: 0.020°)考察了样品的晶体结构。在 AVATAR360FTIR 红外光谱仪上考察了锡纳米微粒表面修饰层的键合结构。另外,样品的摩擦学性能在四球机上进行了考察,试验条件为室温,转速 1 450 rpm,30 min。

2 结果与讨论

2.1 电镜分析

图 1 为样品的电镜形貌和电子衍射图。样品形貌表现为棒状和不规则类球形颗粒,分散性较好,尺寸分布较小,其中棒长约 40~100 nm,直径约在 20~30 nm 之间,球形颗粒粒径平均在 40~60 nm 之间。对单个粒子的选区电子衍射(SAED)图表明制得的锡纳米微粒为体心四方单晶结构。

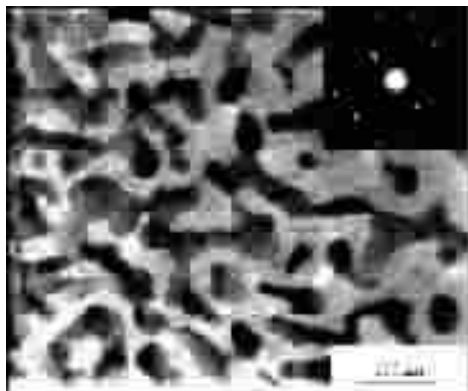


图 1 Sn 纳米微粒的 TEM 和 ED 图

Fig.1 TEM image and ED pattern (insert) of Sn nanoparticles

2.2 XRD 结果分析

我们用 X-射线粉末衍射分别检测了原料锡金属颗粒和所得样品的晶型,如图 2 所示。结果表明,

图 2b 中样品所有衍射峰都归属于体心四方结构的 Sn 纳米微粒。衍射角在 30.64° 、 32.02° 、 43.88° 、 44.90° 处的强衍射峰分别归属于锡的 200、101、220 和 211 面。由衍射峰的位置可得其晶胞参数为 $a=5.81$, $c=3.16$,这与锡的标准数据($a=5.83$, $c=3.18$)基本一致, XRD 图谱上没有其它物相的峰,表明产品具有较高的纯度。与原料锡金属颗粒的 XRD 图谱(图 2a)相比,所得样品的 XRD 图谱上峰的位置没有变化,也没有出现峰的宽化现象,说明锡的晶型在超声前后并无改变。但图 2b 中(200)对应峰的强度却大大加强而(112)对应峰的强度则有所减弱,这可能是由于锡纳米颗粒在晶体生长方向上发生了一定的变化。

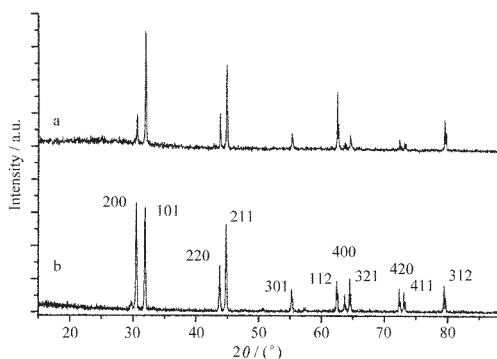


图 2 金属 Sn 颗粒(a)与 Sn 纳米微粒(b)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Sn granules (a) and Sn nanoparticles (b)

2.3 红外分析

图 3 和图 4 分别是 PyDDP 和 DDP 修饰 Sn 纳米微粒的红外光谱图。图 3 中, 2955 cm^{-1} 、 2916 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 分别是甲基的伸缩振动峰、亚甲基的非对称和对称伸缩振动峰, $1260 \sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ 和 $990 \sim 855 \text{ cm}^{-1}$ 为 P-O-C 的 C-O 键伸缩振动吸收峰, 687 cm^{-1} 和 582 cm^{-1} 分别是 P=S 双键和 P-S 单键的

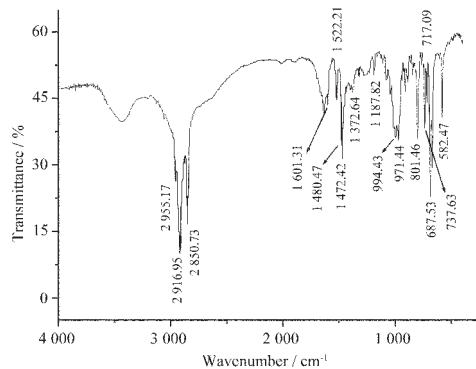


图 3 PyDDP 的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of PyDDP

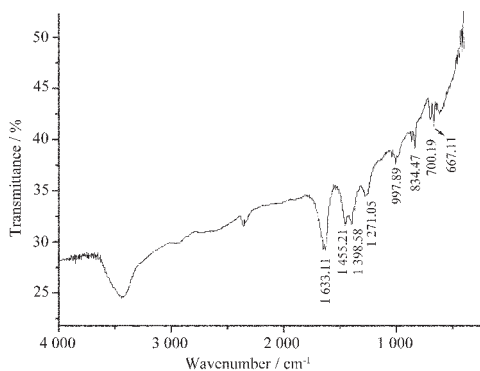
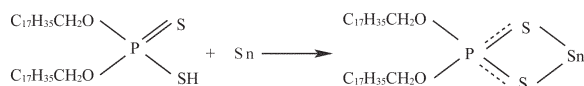


图4 DDP 修饰 Sn 纳米微粒的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of DDP-coated Sn nanoparticles

吸收峰, 1522 cm^{-1} 、 1480 cm^{-1} 和 737 cm^{-1} 为吡啶环的特征吸收峰,表明合成产物为 Py DDP^[27]。图4与图3相比,吡啶环的特征吸收峰消失了,P=S 双键和 P-S 单键的吸收峰也由 687 cm^{-1} 和 582 cm^{-1} 变成了 667 cm^{-1} ,这表明 DDP 与 Sn 纳米微粒发生了如下可能的化学吸附,即:



2.4 制备过程与机理探讨

在超声辐射法制备锡纳米微粒的过程中,可以认为锡纳米微粒的成长经历了四个过程:(1) 溶解 块状锡颗粒在加热及超声辐射产生的高温下溶解为液态金属;(2) 分散 液态金属在超声波产生的搅拌及震荡作用下分散成不规则的超细金属液滴;(3) 均化 超细金属液滴在超声波产生的碰撞及剪切作用下逐渐趋于均化,成为粒径基本均匀的液态纳米微粒。(4) 修饰 液态锡纳米微粒在均化过程中与修饰剂 DDP 发生化学键合,逐渐冷却后成为表面修饰的锡纳米微粒。

2.5 摩擦学性能分析

我们在四球机上考察了含不同浓度锡纳米微粒的液体石蜡在 300 N 下钢球的磨斑直径,结果发现,在 0.05%~0.4% 的浓度范围内其磨斑直径相对于基础油液体石蜡有所减小,如图5所示。用 SEM 分别考察了钢球在纯液体石蜡和含 0.1% Sn 纳米微粒添加剂的液体石蜡中的磨斑的表面磨损情况,如图6a所示,钢球在纯液体石蜡中磨斑的磨损形式主要表现为擦伤,即由犁沟作用在摩擦表面产生沿摩擦力方向的沟痕和磨粒。可以看出擦伤导致的沟痕较深且宽度较大,图6b中摩痕表现得浅而窄,这可能是

因为 Sn 纳米微粒在对偶面之间起到“微轴承”的作用,使磨损形式由擦伤转化为表面疲劳磨损,从而大大降低了摩擦造成的损伤。

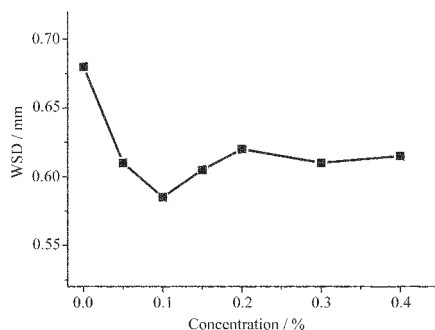


图5 不同浓度下的磨斑直径(300 N)

Fig.5 WSD at different concentrations (under 300 N)



图6 300 N 下磨斑的电镜扫描照片

a. 液体石蜡 b. 含 0.1% 锡纳米微粒的液体石蜡

Fig.6 SEM images of the rubbing surface under 300 N
(a) paraffin oil; (b) paraffin oil with 0.1% Sn nanoparticles

3 结 论

用超声辐射法可以制备出 DDP 修饰的锡纳米微粒,修饰剂 DDP 在锡纳米微粒的表面发生了化学键合,颗粒分散性较好,具有很好的体心四方晶体结构。摩擦学性能实验表明所得颗粒可用作良好的润滑油添加剂。

参考文献:

- [1] Zhao M, Crooks R M. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**:217~220
- [2] Huang C B, Fu Y S, Yu S J. *J. Catal.*, **2000**,**195**:336~341
- [3] Marinakos S M, Shultz D A, Fldheim D L. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:134~138
- [4] Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, Chris Wang C R. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:6661~6664
- [5] Forster S, Antonietti M. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:195~217
- [6] Sun Y G, Xia Y N. *Science*, **2002**,**298**:2176~2179
- [7] Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. *Science*, **2001**, **291**:2115~2117
- [8] Mandal M, Kundu S, Sau T K, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15** (19):3710~3715
- [9] Labunde K, K J L L, Y X, et al. *Chem. Mater.*, **1991**,**3**: 3039~3044
- [10] XIA Chang-Rong(夏长荣), GUO Xiao-Xia(郭晓霞), WANG Xue-Jun(汪学军), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**,**21**(1):14~17
- [11] ZHAO Yan-Bao(赵彦保), ZHANG Zhi-Jun(张治军), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(9):997~1000
- [12] LI Gao-Ren(李高仁), TONG Ye-Xiang(童叶翔), LIU Guan-Kun(刘冠昆), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin)*, **2002**,**18**(8):764~768
- [13] Zhu Ying-Jie, Qian Yi-Tai, Zhang Man-Wei, et al. *Materials Letters.*, **1993**,**17**:314~318
- [14] Lawrence D, Sampath S. *Langmuir*, **2000**,**16**(22):8510~8517
- [15] Del Angel P, Dominguez J M, Del Angel G, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**(18):7210~7217
- [16] Sun S, Murray C B, Weller D, et al. *Science*, **2000**,**287**: 1989~1992
- [17] Lu K, Wang J T, Wei W D. *J. Appl. Phys.*, **1991**,**69**:522~ 528
- [18] Zhou F, Zhang X H, Lu K. *J. Mater. Res.*, **1998**,**13**(3):784~ 788
- [19] Flint E B, Suslick K S. *Science*, **1991**,**253**:1397~1400
- [20] Hyeon T, Fang M, Cichowlas A A, et al. *Matl. Sci. Eng. A.*, **1995**,**204**:186~192
- [21] Kurikka V P M S, Aharon G, Ruslan P. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(3):769~773
- [22] Kurikka V P M S, Aharon G, Ruslan P, et al. *J. Mater. Res.*, **2000**,**15**(2):332~337
- [23] Okitsu K, Yue A, Tanabe S. *Langmuir*, **2001**,**17**:7717~7720
- [24] Zhu J J, Liu S W, Palchik O, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**: 6396~6399
- [25] QIU Xiao-Feng(邱晓峰), ZHU Jun-Jie(朱俊杰) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(7):766~769
- [26] Water D N, Paddy J L. *Spectrochim Acta*, **1998**,**44A**:393~ 398
- [27] YAN Xi-Qing(阎玺庆), WU Zhi-Shen(吴志申), ZHOU Jing-Fang(周静芳) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(2):193~196