

表面修饰磷钼酸铵纳米微粒的合成及摩擦学行为研究*

孙磊^{ab}, 周静芳^a, 张治军^{a**}, 党鸿辛^{ab}

(a. 河南大学润滑与功能材料重点实验室, 开封 475001;

b. 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: 在醇-水体系中采用同阴离子共沉淀法合成了季铵盐修饰的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒, 以 TEM、XRD、FTIR、TGA、DSC 等多种分析手段表征了这种纳米微粒的形貌和结构, 在四球试验机上考察了它们的摩擦学性能。结果表明所合成的杂多化合物具有 Keggin 骨架结构, 微粒粒径约 20 nm, 在有机溶剂中可良好分散, 作为一类新型润滑油添加剂, 具有良好的抗磨性能。

关键词: 磷钼酸铵; 纳米微粒; 表面修饰; 摩擦学性能

中图分类号: O613.62 文献标识码: A

1 前言

杂多酸(盐)具有复杂的结构, 通过化学方法对其分子进行剪裁和组装, 可使它具备更多特异的性能。除了用作催化剂以外, 目前杂多化合物的应用已拓展到材料科学, 特别是光、电、磁功能材料以及药物化学等诸多领域^[1-2], 以至有人用“分子器件”来概括它的多功能性, 然而迄今还未见到有关杂多酸(盐)用于润滑油添加剂的报道。近年来纳米微粒在摩擦学领域越来越受到重视^[3-5], 而要将无机纳米微粒用作润滑油添加剂, 则必须对其进行表面改性, 制备成有机无机复合纳米微粒, 改善其在基础润滑油中的分散性。基于杂多酸(盐)的一个分子中含有多种元素, 有些元素如 N、P、Mo 等具有摩擦学活性, 因此本工作在溶液中原位合成了表面修饰的油性 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒, 对它进行了结构表征和摩擦学行为的研究。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

结构表征用日立 H-600A 及 JEM-5600LV 型透射电子显微镜, Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪, AVATAR 360 型 FT-IR, Perkin Elmer 7 型热

分析仪。摩擦学性能测试在 MRS-1J 型四球试验机上进行。实验所用试剂高氯酸、磷酸、钼酸钠、氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯。

2.2 季铵盐修饰 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒的合成

$\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 参照文献^[6]合成, 用同阴离子共沉淀法制备表面修饰的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒。具体方法如下: 在三颈瓶中加入 0.24 g NH_4Cl 和 40 mL 蒸馏水, 电磁搅拌, 至 60℃ 恒温, 然后取 0.55 g 十六烷基三甲基溴化铵溶于 10 mL 乙醇后, 加到三颈瓶中, 此时溶液澄清透明。再将 3.74 g 的 $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水, 搅拌下逐滴加到三颈瓶中, 立即有黄色沉淀生成, 恒温反应 1 h, 静置陈化 12 h, 过滤, 依次以蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 室温下自然干燥得固体粉末, 即为季铵盐修饰的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒(样品 a), 同样条件下不加十六烷基三甲基溴化铵, 则得到未修饰的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (样品 b)。

2.3 摩擦学实验

准确称取一定量的样品 a, 置于 100 mL 锥形瓶中, 再注入分析纯的液体石蜡, 加热, 在超声波作用下分散, 于四球机上表征其减摩抗磨性。所用球的直径为 12.7 mm, 硬度为 HRC 6164。

* 河南省自然科学基金资助项目(004030400)和河南省杰出青年基金资助项目。 ** 通讯联系人, Email: zj01@163.net

收稿日期: 2001-07-06; 修回日期: 2001-11-06。

3 结果和讨论

3.1 表面修饰 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒的分散性

在室温下考察了样品 a 和样品 b 在氯仿、苯、液体石蜡、蒸馏水等溶剂中(在 KQ-50 型超声波清洗器的作用下)的分散性(沉降体积随时间的变化),结果表明修饰过的样品 a 在有机溶剂中可良好分散,在水中不分散,未修饰的样品 b 无论在有机溶剂和水中均不分散,而将修饰剂季铵盐与样品 b 机械混

合在一起,也不能分散于有机溶剂中.这一结果表明经季铵盐修饰后的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒表面存在疏水基团,且修饰剂与无机核之间并非简单的机械混合.

3.2 红外分析

图 1 为样品 a 和样品 b 的红外光谱图. Keggin 结构杂多酸根离子在 1100700 cm^{-1} 有很强的特征吸收峰^[1],为了便于比较,表 1 给出了它们在这一波数范围内的吸收峰及其归属.

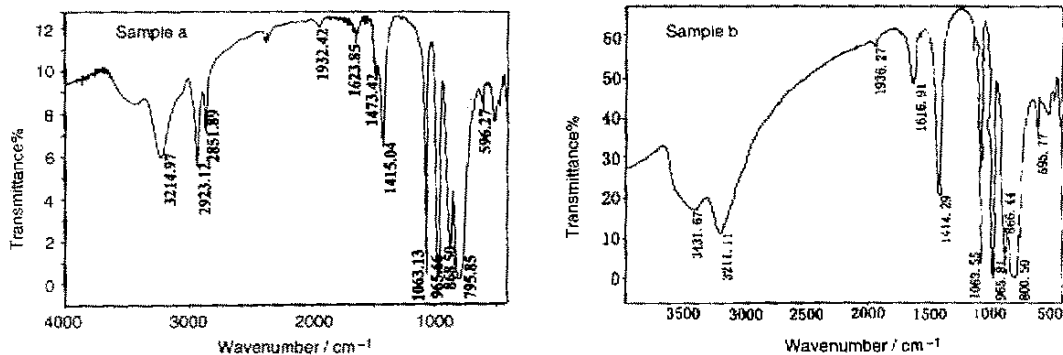


图 1 样品 a 和样品 b 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR absorption spectra of sample a and sample b

表 1 Keggin 结构 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 骨架的特征红外吸收峰 (cm^{-1})

Table 1 The IR absorption peaks of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ bone structure

	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{Oa})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Od})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Ob}-\text{Mo})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Oc}-\text{Mo})$
$\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}^{[6]}$	1068	962	869	785
Modified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (sample a)	1064	966	869	796
Unmodified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (sample b)	1064	966	866	800

由表 1 可见,样品 a 和 b 的振动吸收峰位与 $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的相比较,有相似的 Keggin 结构吸收峰,说明形成铵盐以后,其 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的基本骨架结构未被破坏.其中 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Ob}-\text{Mo})$ 的位置基本上没有变化,而 $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{Oa})$ 红移了 4 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Od})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{Oc}-\text{Mo})$ 则分别蓝移了 4 cm^{-1} 和十几个 cm^{-1} ,表明形成铵盐以后, $\text{P}-\text{Oa}$ 键减弱, $\text{Mo}-\text{Od}$ 和 $\text{Mo}-\text{Oc}$ 键增强.除以上杂多酸根阴离子的特征吸收外,样品 b 在 3211 cm^{-1} 出现一个宽吸收峰, 1414 cm^{-1} 有一强吸收峰,它们是 $-\text{NH}_4^+$ 的特征吸收^[7],表明形成了 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. 其在 3432 cm^{-1} 有一宽而较强的吸收峰,系由 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起的, 1617 cm^{-1} 的吸收峰则对应于 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动,这是由样品中的结晶水或吸附水引起的.

样品 a 与 b 相比,在 2923 和 2852 cm^{-1} 出现的新峰,分别对应于 $-\text{CH}_2-$ 的非对称和对称伸缩振动, 1473 cm^{-1} 的吸收峰对应于 $-\text{CH}_3$ 的非对称伸缩振动,显然是由修饰层中的脂肪链引起的,结合分散性试验,说明季铵盐修饰了无机核 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的表面.样品 a 与样品 b 的另一个主要差别是 $-\text{OH}$ 的吸收减弱,说明有机修饰剂吸附到纳米微粒的表面,抑制了 H_2O 分子的进一步吸附.

3.3 形貌和结构分析

样品 a 和样品 b 的透射电镜(TEM)形貌如图 2 所示,可以看到,未修饰的样品 b 平均粒径 $1.2\text{ }\mu\text{m}$,团聚现象严重,而修饰过的样品 a 的颗粒大小均匀,平均粒径显著减小,约为 20 nm ,分散较好,无明显聚集现象.这是因为有机修饰层吸附到纳米微粒表面,

降低了纳米微粒的表面能,从而阻止了颗粒的聚集. 这一结果表明,有机修饰层的存在,有效地限制了粒径大小,改善了颗粒的分散状态.

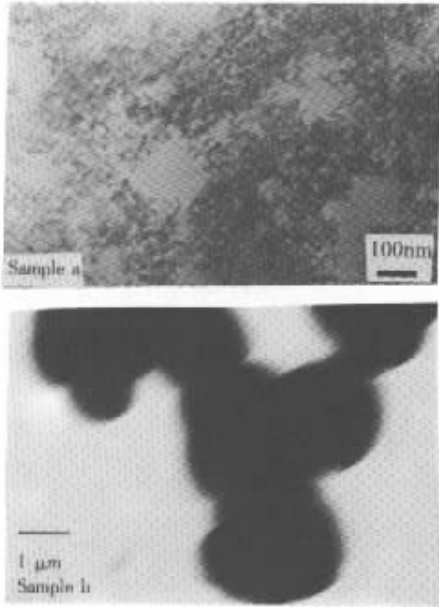


图2 样品 a 和样品 b 的 TEM 形貌图
Fig.2 TEM image of sample a and sample b

图3为样品 a 的 X 射线衍射图,其衍射峰明显宽化,说明所合成的纳米微粒粒径细小. 根据衍射峰相对强度由大到小的顺序,将所对应的晶面间距 d (nm) 值排列为: 0.335 (0.337), 0.820 (0.825), 0.411 (0.413), 0.580 (0.584), 0.474 (0.476), 0.367 (0.369), 0.311 (0.312), 括号内的值为 XRD 标准卡片上 $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 的 d 值,可以看出二者基本一致,表明虽然纳米核晶粒细小,却含有和块体 $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ 相同的立方晶体结构.

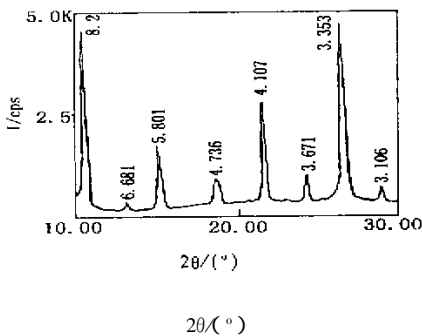


图3 样品 a 的 X 射线粉末衍射图
Fig.3 XRD pattern of sample a

3.4 热分析

样品 a 的 TGA 曲线和 DSC 曲线如图 4 所示,测试条件为空气气氛,升温速率 $10^\circ C/min$,由 TGA 曲线可以看到,样品的失重可分为二个阶段,第 1 阶段 $1875^\circ C$ 失重只有 1.5%,这是由失水引起的,DSC 曲线在相应的温度范围有微弱的吸热;第 2 阶段先在 $250-260^\circ C$,样品急剧失重 2%,再到 $260-500^\circ C$,失重 14%,在 $500-700^\circ C$ 样品基本上不再失重. DSC 曲线相应地从 $250^\circ C$ 开始至 $500^\circ C$ 出现一个吸热峰. 在这个阶段里,表面修饰层和铵根离子受热分解,氧化成 CO_2 、 H_2O 和 N_2 而失重,失去了抗衡阳离子的杂多酸根阴离子难以稳定存在,会分解为 MoO_3 、 MoP_2O_8 等^[8],所以出现了一个很强的吸热峰. 这一结果表明,有机修饰层和磷钼酸铵纳米微粒共同存在,并且纳米核约在 $300^\circ C$ 左右即发生分解.

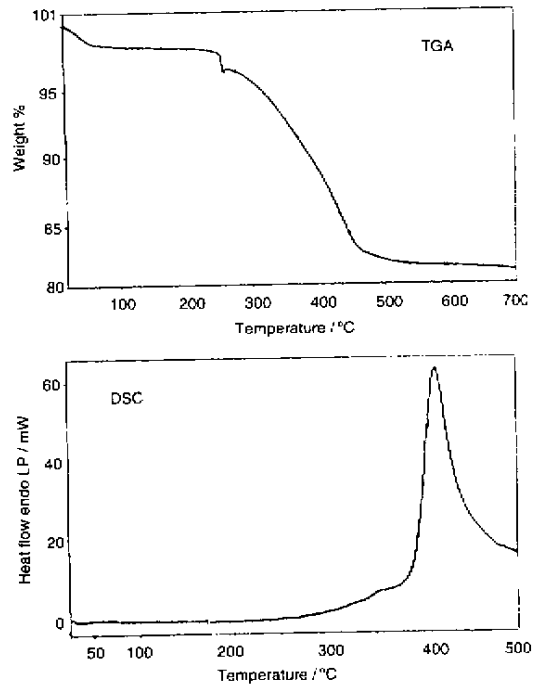


图4 样品 a 的 TGA 曲线和 DSC 曲线
Fig.4 TGA and DSC curve of sample a

3.5 摩擦学性能

图 5 给出了样品 a 的磨斑直径随添加浓度的变化曲线,测试条件为:负荷 294 N,时间 30 min,转速 $1450 r/min$. 由图可以看出,添加浓度为 0.25% 时抗磨效果最好,随着添加浓度的降低,抗磨性能逐渐接近于纯液体石蜡润滑下的效果,这是因为添加剂浓度低时,不能在摩擦表面形成一定强度的表面膜;而随着添加浓度的增大,磨斑也有所增大. 推测其原

因,可能是因为添加浓度太大时,纳米微粒发生团聚,影响了其在基础油中的分散性,不能有效地向摩擦接触区转移,从而使抗磨作用略有降低。

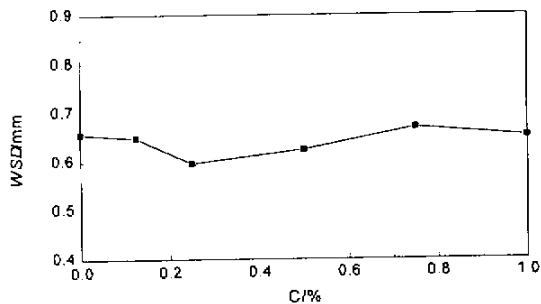


图 5 磨斑直径随添加浓度的变化曲线

Fig.5 Variations in wear scar diameter with additive concentration

图 6 为不同负荷下样品 a, 修饰剂十六烷基三甲基溴化铵以及液体石蜡的减摩抗磨性能. 实验条件为添加质量分数 0.5%, 30 min, 1450 r/min.

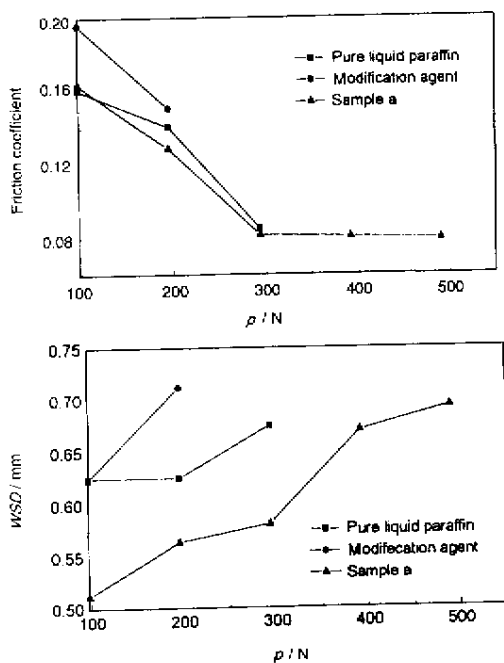


图 6 负荷对样品 a、修饰剂以及纯液体石蜡摩擦学性能的影响

Fig.6 The relationship between tribological properties and load for sample a

由图 6 可见,液体石蜡的失效负荷为 392 N,修饰剂的失效负荷为 294 N,在液体石蜡中添加表面修饰的 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米微粒后,可使失效负荷提高到 588 N.在同等负荷条件下与单纯液体石蜡润滑

相比,样品 a 能使钢球磨斑直径显著降低.而修饰剂加入到液体石蜡中,会使基础油的抗磨效果变差,可能是因为季铵盐中氮元素在摩擦副表面的吸附能力弱,不易形成有效的润滑膜,因此抗磨效果差,可见起抗磨作用的主要是无机纳米核.由摩擦系数的比较可以看出,在液体石蜡中加入所合成的样品,能使摩擦系数有所降低,说明所合成的样品不但具有良好的抗磨性,同时还具有一定的减摩作用.推测其作用机理,在低负荷下吸附油膜起作用,在较高负荷下,纳米核在摩擦接触区的高温高压下分解,在摩擦表面形成有效的边界润滑膜,从而改善了润滑基础油的减摩抗磨作用。

4 结 论

1. 在水-醇混合溶剂中,制备了表面修饰的 Keggin 型磷钼酸铵纳米微粒,平均粒径约为 20 nm,颗粒大小均匀,在有机溶剂中可良好分散。
2. 所制备的表面修饰磷钼酸铵纳米微粒用作润滑油添加剂,在中低负荷下具有良好的减摩抗磨作用。

参 考 文 献

- [1] Wang Enbo (王恩波), Hu Changwen (胡长文), Xu Lin (许林). Introduction of Polyacid Chemistry (多酸化学导论), Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1998
- [2] Dimitris E K. *Chem. Rev.*, 1998, **98**: 359
- [3] Chen Shuang (陈爽), Liu Weimin (刘维民). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 103
- [4] Ling Qi (梁起), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 311
- [5] Zhao Yanbao (赵彦保), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 683
- [6] Claude R D, Michel F, Franck R, et al. *Inorg Chem.*, 1983, **22**: 207
- [7] Nakanski K, Solomon P H, Translated by Wang Xunming (王绪明). Infrared Absorption Spectroscopy (红外光谱 100 例), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1984
- [8] Wang Enbo (王恩波), Niu Jingyang (牛景扬), Xu Lin (许林), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1994, **10**: 352

Synthesis , Tribological Behavior of Surface Modified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Nanoparticle^{*}

Sun Lei^{ab} , Zhou Jingfang^a , Zhang Zhijun^{a**} , Dang Hongxin^{ab}

(a. Key Laboratory of Lubricating and Functional Materials , Henan University , Kaifeng 475001 ,

b. State Key Laboratory of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of

Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000)

Abstract Surface modified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nanoparticles were synthesized in a mixture solution of water-ethanol with cetyl trimethyl ammonium bromide as a modification agent. The structure of nanoparticles was characterized by TEM , XRD , FTIR , DSC , TGA , etc. , and their tribological properties as additives in liquid paraffin were investigated with a four-ball tribometer. In the preparation process , $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ was previously synthesized according to a literature. Firstly , ammonium chloride and cetyl trimethyl ammonium bromide were respectively put into the mixture solvent of distilled water and ethyl alcohol in a flask with stirring , then , the solution of $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ was dropped into the flask , immediately , a yellow precipitate was produced. After 1 h of continuous stirring and 12 h of standing , the yellow precipitate was collected by filtering and was rinsed with alcohol and water , individually , desiccated at room temperature. The yellow powder (marked as sample a) was the expect surface modified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nanoparticles. Non-modified $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ particle (sample b) was prepared with the same procedures as above , except that cetyl trimethyl ammonium bromide was not used. The dispersity of sample a and sample b were evaluated in solvents such as chloroform, benzene, liquid paraffin , and distilled water , at room temperature. The results show that sample a disperses in organic solvents , but it doesn't disperse in water , and sample b doesn't disperse in organic solvents or water. It indicates there are organic groups on the surface of sample a. TEM graphic shows that the mean graininess of sample a is about 20 nm , and the average grain-size of sample b is over 1 μm . This suggests that the modification agent can restrict the congregation of $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nano-cores. The FTIR absorption spectra of sample a indicate that $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nanoparticles have a Keggin structure , and confirm the existence of organic groups. The XRD pattern confirms there are $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nano-cores in sample a. The DSC and TGA curves of sample a show the decomposition temperature of $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nano-core is about 300°C . The tribological tests show that the synthetic nanoparticles as additive in liquid paraffin improve the antiwear and friction-reduction ability of the base oil , and the most appropriate additive concentration is 0.25 % . According to our inference , this is attributed to the generation of a surface protective film , by way of tribochemical reaction.

Key words Ammonium molybdophosphate , Nanoparticle , Surface modification , Tribological properties

* Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (004030400) and the Outstanding Youth Foundation of Henan Province

** To whom correspondence should be addressed , Email : zzzj01@163.net