

# 油溶性 Ag 纳米微粒的制备及表征\*

孙磊<sup>a,b</sup>, 张治军<sup>b\*\*\*</sup>, 党鸿辛<sup>a,b</sup>

(a. 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;

b. 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

**摘要:** 以双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐为修饰剂, 以单宁酸为还原剂, 在水醇混合溶剂中合成了表面修饰的 Ag 纳米微粒, 采用 X 射线粉末衍射仪、透射电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪、热分析仪等对其进行了结构表征, 在四球摩擦试验机上测试了其抗磨性能。结果表明, 表面修饰的 Ag 纳米微粒粒径分布均匀, 平均粒径约为 15 nm, 无团聚现象, 可溶于液体石蜡等有机溶剂, 作为润滑油添加剂, 具有良好的抗磨作用, 可显著提高基础油的承载力。

**关键词:** 银; 纳米微粒; 表面修饰; 抗磨性能

中图分类号: O613 文献标识码: A

## Synthesis and Characterization of Oil Soluble Ag Nanoparticles\*

Sun Lei<sup>a,b</sup>, Zhang Zhijun<sup>b\*\*\*</sup>, Dang Hongxin<sup>a,b</sup>

(a. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

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

**Abstract** Surface modified silver nanoparticles were synthesized in a mixture solvent of water-alcohol with Pyridinium di-n-octadecyldithiophosphate (PyDDP) as a modification agent. The morphology and structure of DDP-coated Ag (Ag-DDP) nanoparticles were characterized using X-ray powder diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) and Thermogravimetric analysis (TGA). Antiwear properties of Ag-DDP nanoparticles were tested using a four-ball tribological testing machine. The disperse properties of Ag-DDP nanoparticles were evaluated in solvents such as chloroform, benzen, toluene, liquid paraffin, distilled water and ethanol. The results show that Ag-DDP nanoparticles disperse in organic solvents, but they don't disperse in water or ethanol. The good disperse properties in organic solvents enable Ag-DDP nanoparticles to be used as oil additives. The XRD pattern of Ag-DDP nanoparticles indicates that they have fcc crystal structure, and the modification layer can prevent the oxidation of Ag nanocores. TEM graphs show that Ag-DDP nanoparticles have a homogeneous grain distribution; the average diameter is about 15 nm. FT-IR and TGA curves indicate that the existence of modification layer can prevent the adsorption of water on the surface of nanoparticles. Tribological tests show that Ag-DDP nanoparticles have good anti-wear properties in liquid paraffin, and they can improve the applied load of base oil.

**Keywords** Silver, Nanoparticles, Surface modification, Anti-wear ability

\* Project supported by the Science Research Foundation of Henan University (XK02100), China.

\*\* Corresponding author, E-mail: hnsunlei@hotmail.com Received 5 September 2003; in final form 24 March 2004.

## 1 引言

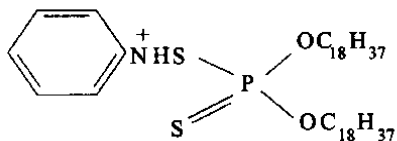
近年来,金属纳米微粒在催化、磁记录材料、磁流体等诸多领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 多种制备金属纳米微粒的方法得以发展,如气相沉积<sup>[4]</sup>、辐照还原<sup>[5]</sup>、化学还原<sup>[6,7]</sup>、热分解<sup>[8]</sup>等;其中溶液化学还原是一种条件可控,简便易行的方法,常用于此方法的还原剂主要有水合肼<sup>[9]</sup>、 $\text{NaBH}_4$ <sup>[10]</sup>、甲醛<sup>[11]</sup>等.

超细金属颗粒作为一类新型的润滑材料,近年来引起了人们的广泛关注<sup>[12,13]</sup>. 金属银质软,延展性好,是一种传统的固体润滑材料<sup>[14]</sup>,然而它在润滑基础油中的分散稳定性不好,易聚沉,从而限制了其作为润滑油添加剂的应用. 为了解决无机纳米微粒油溶性差的问题,可在基础油中添加分散剂或在制备过程中采用表面修饰技术对纳米微粒表面进行改性<sup>[15]</sup>,从而提高它与基础油的相容性. 与其它作为修饰剂的有机物如脂肪酸<sup>[16]</sup>、季铵盐<sup>[17]</sup>相比,双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)的分子中含有 S、P 等元素,本身具有较好的摩擦学性能,作为表面修饰剂,能显著改善无机纳米粒子的油溶性,并可提高纳米微粒的摩擦学性能<sup>[18,19]</sup>. 我们采用化学还原的方法,以双十八烷氧基二硫代磷酸吡啶盐为修饰剂,在水-醇混合溶剂中制备了表面修饰 Ag 纳米微粒,采用多种分析手段对其结构、形貌进行了表征,并在四球摩擦试验机上测试了其抗磨性能.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

实验所用试剂单宁酸、氨水、硝酸银均为分析纯,PyDDP 根据文献<sup>[20]</sup>自制,其结构式如下:



实验所用溶剂为无水乙醇和蒸馏水的混合溶剂. 所合成的纳米微粒分别用飞利浦 X'pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),日本电子 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM),美国尼高力 Nicolet AVATAR 360 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)和日本精工 EXSTAR 6000 型热分析仪(TG&DTA)表征其形貌、结构和热性能. 在济南试验机厂生产的 MRS-1J

型四球摩擦磨损试验机上测试其抗磨性能.

### 2.2 Ag 纳米微粒的制备

本工作通过改变反应物  $\text{AgNO}_3$  和 PyDDP 的比例,制备了修饰剂含量不同的一系列样品. 以其中的一个  $n_{\text{Ag}^+}/n_{\text{DDP}^-}$  为 4/1 的样品为例,具体制备方法如下:称取 0.36 g (0.5 mmol) PyDDP,加热搅拌下溶解于 60 mL 无水乙醇,溶液无色透明,将其转入一个 250 mL 三颈瓶中,室温电磁搅拌下,加入 20 mL 0.01 mol/L 单宁酸水溶液,得亮黄色透明溶液,然后加入 20 mL 0.10 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液,形成白色略发黄混浊液;接下来滴加 0.50 mol/L 氨水 6 mL,反应液颜色随氨水加入由棕黄、棕红变为红黑色,有细小黑色颗粒的沉淀生成,室温下搅拌反应 1 h. 将沉淀抽滤,以蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,所得沉淀在室温下真空干燥 24 h,得深红色发黑的粉末即为所要制备的 DDP 修饰 Ag 纳米微粒(以下简称 Ag-DDP),同样条件下,不加修饰剂 PyDDP 则得到未修饰的 Ag 纳米微粒,其颜色为黑色.

### 2.3 分散性试验

所制备的 Ag-DDP 纳米微粒经 5 min 超声振荡后,可分散于液体石蜡、氯仿、苯和甲苯等有机溶剂,形成棕黑色透明的溶液,并且能够稳定分散 3~5 d 而不聚沉,在水和乙醇中则不能分散;而未修饰的 Ag 纳米微粒在上述介质中经超声分散后仅能得到不透明的悬浮液,并且很快聚沉,这表明修饰 Ag 纳米微粒表面存在疏水基团,从而提高了金属纳米微粒在有机溶剂中的分散能力.

## 3 结果与讨论

图 1 为 Ag-DDP 纳米微粒的 X 射线粉末衍射谱. 由图 1 可见,各衍射峰与面心立方晶型 Ag 的标准衍射峰(JCPDF No. 87-0720)吻合得很好,说明所合成的产物中确实有 Ag 颗粒存在,且为面心立方晶型结构. 衍射角  $2\theta$  为  $38.2^\circ$ 、 $44.2^\circ$ 、 $64.5^\circ$ 、 $77.5^\circ$  和  $81.6^\circ$  的各衍射峰分别对应于面心立方 Ag 晶体的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面. 从图 1 还可见,衍射峰有明显的宽化现象,这说明所合成的微粒粒径细小. 根据谢乐(Scherre)公式,可以估测所合成的修饰纳米微粒的微晶粒径大小约为 6 nm. 图 1 中在  $2\theta$  为  $21.4^\circ$  的位置有一衍射峰,它不归属于 Ag 的衍射,而是由样品中有机修饰层所引起的. 另外,在图 1 中未发现有 Ag 氧化物的衍射峰,这说明由于有机修饰层的存在,避免了 Ag 纳米微粒在

空气中发生氧化,提高了它的化学稳定性.

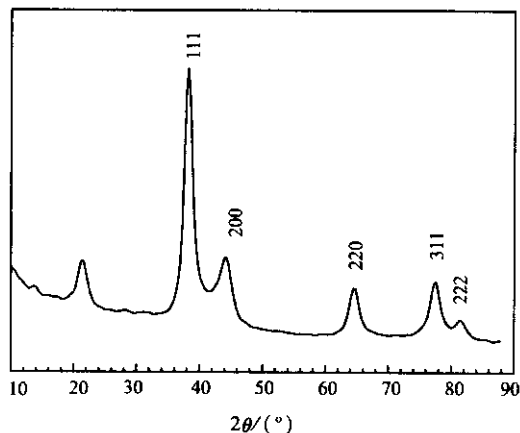


图 1 Ag-DDP 纳米微粒的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of Ag-DDP nanoparticles

图 2 a 和 b 分别给出了 Ag-DDP 和未修饰 Ag 的 TEM 形貌图,图 2c 给出了 Ag-DDP 纳米微粒的高分辨电镜(HRTEM)图.由图 2a 可见,所制备的 DDP 修饰 Ag 纳米微粒呈类球形,粒径大小比较均匀,平均粒径约为 15 nm,而且颗粒分散较好,颗粒之间无明显的团聚现象.用表面修饰的方法在溶液中制备纳米微粒时,由于修饰剂的空间位阻作用,在一定程度上能够限制纳米微粒粒径的增长,一般情况下,修饰纳米微粒要比未修饰纳米微粒粒径小<sup>[21]</sup>.而本工

作结果很有趣,由图 2b 可见,与 DDP 修饰 Ag 纳米微粒比较,未修饰 Ag 纳米颗粒的平均粒径略小一些,但颗粒粒度分布不均匀,且颗粒之间有明显的团聚.其原因可能是在制备过程加入了氨水,氨分子和  $\text{Ag}^+$  形成配合物,络合反应与还原反应形成竞争,使得  $\text{Ag}^+$  在溶液中均匀缓慢释放.络合反应平衡不断向生成  $\text{Ag}^+$  的方向移动,反应结束后,  $\text{Ag}^+$  全部被还原为 Ag 纳米微晶,反应机理与均相沉淀反应类似,都是避免了局部过浓区的出现而防止生成的晶核聚集长大.所以,通过此方法制备的未修饰 Ag 纳米微粒也具有较小的粒径.但由于生成的 Ag 微晶表面能很高,易于团聚在一起,所以它的粒度分布不均匀,而且分散性不好,易团聚.如果在反应过程中加入带有长烷基链的具有双亲性的修饰剂以后,它以极性端作用于 Ag 纳米核,非极性端向外包覆在 Ag 纳米核表面,就降低了 Ag 纳米粒子的表面能,从而阻止了颗粒之间的团聚,使得纳米微粒的分散性得以提高.由图 2a 所估计的 Ag 颗粒粒径为 15 nm,而由 XRD 分析所估测的 Ag 颗粒粒径为 6 nm.由于 XRD 所给出的是微晶尺寸,我们推测, Ag-DDP 的一个微粒中可能包含着 2~3 个 Ag 微晶,这一结果可以由图 2c 得以证实.由图 2c 可见,1 个 Ag-DDP 纳米微粒是由 3 个有明显晶界的 Ag 微晶所构成的.

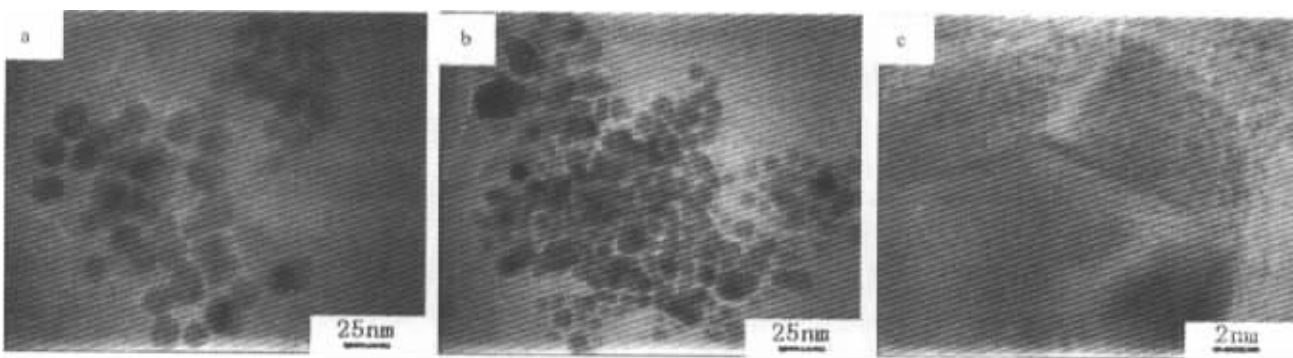


图 2 Ag-DDP(a)和未修饰 Ag(b)的 TEM 形貌图和 Ag-DDP 纳米微粒(c)的高分辨电镜(HRTEM)图

Fig. 2 TEM morphologies of Ag-DDP (a), unmodified Ag (b) and HRTEM image of Ag-DDP nanoparticles (c)

图 3 为修饰剂 PyDDP 和 DDP 修饰 Ag 纳米微粒的 FT-IR 图谱. PyDDP 的红外图谱中,主要吸收峰位可做如下归属:在 2917 和 2851  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰分别对应于烷基链中  $-\text{CH}_2-$  的非对称伸缩和对称伸缩振动,在 1471  $\text{cm}^{-1}$  的中等强度的吸收峰归属于  $\text{CH}_2$  的剪式振动,718  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为  $n \geq 4$

时亚甲基  $\text{CH}_2$  的平面摇摆振动吸收峰.在 1378  $\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{CH}_3$  的对称伸缩振动吸收峰,以上吸收峰证明了所合成的 PyDDP 样品中有烷基链的存在.在 802 和 687  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{P}=\text{S}$  的吸收峰,在 582  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{P}-\text{S}$  的吸收峰.在 1020~971  $\text{cm}^{-1}$  的吸收带归属于  $\text{P}-\text{O}$  的伸缩振动峰.1635、1601 和 1522

$\text{cm}^{-1}$  的吸收归属于吡啶环中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动,  $911$ 、 $886$ 、 $847$  和  $737 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则是由吡啶环中  $\text{C}-\text{H}$  的面外弯曲振动而引起的. 由以上分析

可以证明, 我们所合成的修饰剂确实具有 PyDDP 的结构. 从图 3a 还可看出, 红外图谱中没有明显的  $-\text{OH}$  吸收峰, 这说明 PyDDP 具有疏水性.

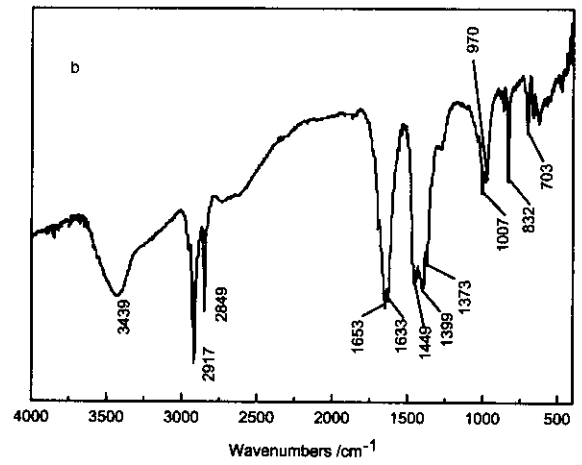
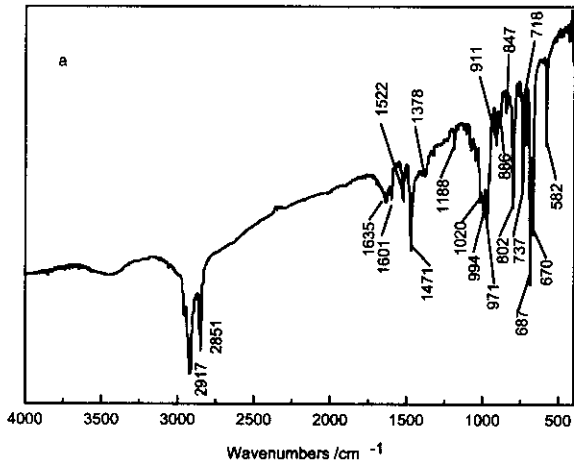


图 3 PyDDP(a)和 Ag-DDP(b)的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectra of PyDDP (a) and Ag-DDP (b)

图 3b 给出了 DDP 修饰 Ag 纳米微粒的红外谱图. 由图 3b 可见,  $2917$  和  $2849 \text{ cm}^{-1}$  对应于烷基链中  $-\text{CH}_2-$  的非对称和对称伸缩振动, 在  $1449 \sim 1373 \text{ cm}^{-1}$  的吸收带对应于  $-\text{CH}_3$  的振动, 在  $1007 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$  的吸收带归属于  $\text{P}-\text{O}$  的伸缩振动, 以上吸收峰位与 PyDDP 相比较没有太大变化. 而  $\text{P}=\text{S}$  的吸收峰向高频分别移到了  $832$  和  $703 \text{ cm}^{-1}$  处, 吡啶环的吸收基本消失了. 在 Ag-DDP 的制备过程中, PyDDP 溶于无水乙醇, 以吡啶离子和  $\text{DDP}^-$  状态存在, 反应结束后样品被过滤洗涤, 表面吸附的吡啶被洗去, 所以 Ag-DDP 红外图谱中没有明显的吡啶吸收峰. 由于在反应中, 新生成的 Ag 纳米核表面活性很高, 存在大量不饱和键和悬空键, 容易与  $\text{DDP}^-$  的极性端发生化学作用, 使得  $\text{DDP}^-$  极性端的化学环境有所改变, 因而, 修饰的纳米微粒红外光谱中  $\text{P}=\text{S}$  的吸收峰位有所移动. 从图 3b 中还可以看出, 在  $3439 \text{ cm}^{-1}$  有  $-\text{OH}$  吸收峰, 由于 DDP 以极性端作用于 Ag 纳米核表面, 疏水端向外包覆了 Ag 纳米核, 能够防止水分子在其表面上的吸附. 因而  $-\text{OH}$  是由 Ag 纳米核表面吸附  $-\text{OH}$  所引起的, 而不是修饰纳米微粒表面吸附水所引起的. 修饰纳米微粒的热重分析进一步证实了这一结果.

平坦, 基本上不再有失重现象. 由 TG 曲线可看出, 样品共失重约  $54\%$ . 根据反应投料比  $n_{\text{Ag}^+}/n_{\text{DDP}^-} = 4/1$  和  $\text{DDP}^-$  的分子量, 假设  $\text{DDP}^-$  完全修饰在 Ag 纳米核表面, 有机修饰层完全分解后应失约  $59\%$ , 二者基本吻合. 因此, 由热重分析可得出 DDP 修饰

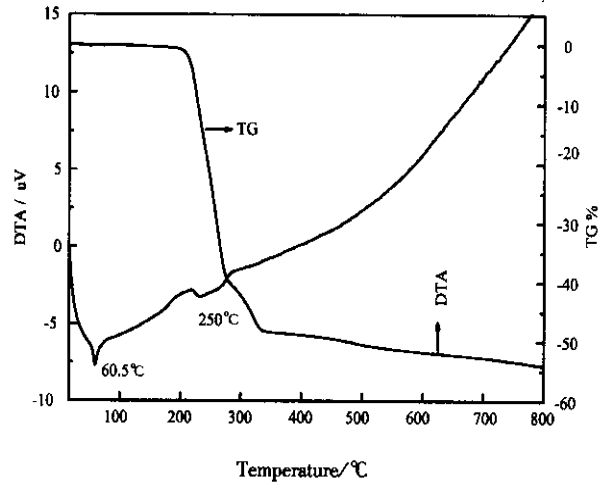


图 4 Ag-DDP 纳米微粒的热分析图

Fig. 4 TG and DTA curves of Ag-DDP nanoparticles

反应进行得比较完全的结论. 由 TG 分析还可得出以下结论: 如果 DDP 不是以化学作用修饰在 Ag 纳米核之上, 而是简单的物理吸附或者包夹, 那么在沉淀洗涤过程中会被乙醇所洗掉, 将不会有如此大幅度而且和反应投料比相一致的失重, 这进一步证实

图 4 是 Ag-DDP 纳米微粒的热分析图, 由图中热重曲线(TG)可以看出, 在  $200^\circ\text{C}$  之前基本没有失重, 在  $200 \sim 330^\circ\text{C}$  有一明显失重过程, 对应于有机修饰层的分解挥发, 从  $330$  到  $800^\circ\text{C}$ , TG 曲线趋于

了红外分析的结果. 从 TG 曲线还可看到, 在 200℃ 之前没有失重, 说明样品中不含吸附水, 这是由于修饰层疏水端向外包覆于 Ag 纳米核表面, 从而限制了水分子在纳米微粒表面的吸附, 这也证实了我们对 Ag-DDP 纳米微粒红外图谱中 -OH 吸收峰系由 Ag 纳米核上的 -OH 所引起的推测. 从图 4 的 DTA 曲线可以看出, 在 60.5℃ 有一吸热峰, 它对应于修饰层的熔融, 在 250℃ 附近的吸热峰对应于修饰层的热分解.

图 5 为液体石蜡和在液体石蜡中添加 Ag-DDP 纳米微粒润滑下钢球的磨斑直径随负荷变化的关系曲线. 实验条件为: 四球试验机, 添加质量浓度为 0.50%, 转速 1450 r/min, 测试时间 30 min. 由图 5 可见, 在同等负荷条件下, 与纯液体石蜡的润滑相比, 在石蜡中添加所合成的 DDP 修饰 Ag 纳米微粒后, 可使钢球磨斑直径显著降低, 这说明所合成的 DDP 修饰 Ag 纳米微粒具有良好的抗磨性能. 从图 5 还可以看到, 液体石蜡的失效负荷为 300 N, 而添加 Ag-DDP 纳米微粒后, 可使其失效负荷提高到 800 N, 显著提高了液体石蜡的承载力.

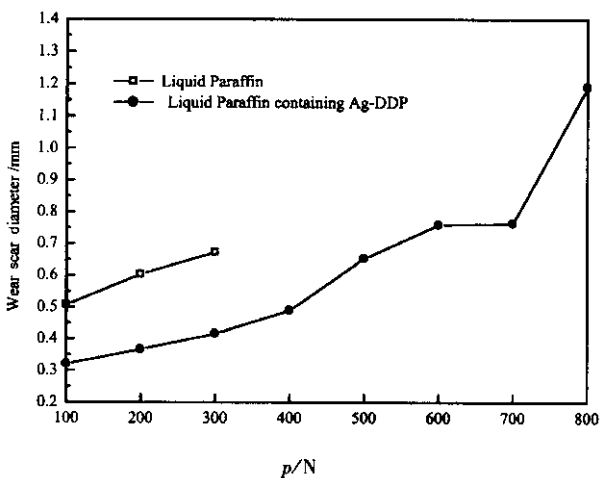


图 5 磨斑直径随负荷变化的关系曲线

四球机, 0.50%, 1450 r/min, 30 min.

Fig. 5 The wear scar diameter as a function of applied load  
Four-ball machine, 0.50%, 1450 r/min, 30 min.

## 4 结 论

本工作采用表面修饰法在溶液中以单宁酸为还原剂制备了 DDP 修饰 Ag 纳米微粒, 结果表明, Ag-DDP 纳米微粒粒径分布均匀, 平均粒径约 15 nm. 有机修饰层的存在, 阻止了水分子在纳米微粒

表面的吸附以及 Ag 纳米核的氧化, 提高了纳米微粒的物理化学稳定性及其在有机介质中的相容性. 摩擦试验表明修饰 Ag 纳米微粒用作润滑油添加剂, 具有良好的抗磨作用, 可显著提高液体石蜡的承载力.

## 参 考 文 献

- [1] Kamat P V. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 7729
- [2] Black C T, Murray C B, Sandstrom R L, *et al. Science*, 2000, **290**: 1131
- [3] Pileni M P. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**: 323
- [4] Andres R P, Bielefeld J D, Henderson J I, *et al. Science*, 1996, **273**: 1690
- [5] Belapurkar A D, Kapoor S, Kulshreshtha S K, *et al. Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**: 145
- [6] Wu M L, Chen D H, Huang T C. *Langmuir*, 2001, **17**: 3877
- [7] Sun L, Zhang Z, Dang H. *Mater. Lett.*, 2003, **57**: 3874
- [8] Nayral C, Ould-Ely T, Maisonnat A, *et al. Adv. Mater.*, 1999, **11**: 61
- [9] Zheng H, Liang J, Zeng J, *et al. Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**: 947
- [10] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 2313
- [11] Chou K S, Ren C Y. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **64**: 241
- [12] Zhou J, Wu Z, Zhang Z, *et al. Tribol. Lett.*, 2000, **8**: 213
- [13] Qiu S, Zhou Z, Dong J, *et al. Tribol.*, 2001, **123**: 441
- [14] Zheng Linqing (郑林庆). *Tribology Fundamentals (摩擦学原理)*, Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1994. 224
- [15] Cheng Bin (程斌), Zhu Yurui (朱玉瑞), Chen Zuyao (陈祖耀), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 215
- [16] Xue Q, Liu W, Zhang Z. *Wear*, 1997, **213**: 29
- [17] Sun Lei (孙磊), Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 56
- [18] Liang 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
- [19] Zhou Jingfang (周静芳), Zhang Zhijun (张治军), Wang Xiaobo (王晓波), *et al. Chin. Tribol.* (摩擦学学报), 2000, **20**: 123
- [20] Waters D N, Paddy J L. *Spectrochim. Acta*, 1988, **44A**: 393
- [21] Zhang J, Yang S, Xue Q. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**: 541