

文章编号:1671-6833(2009)01-0129-05

镍纳米线的制备及其对液体石蜡摩擦学的改性

张锡凤¹, 严冲², 程晓农², 殷恒波¹, 刘晓光¹, 郝伟¹, 曹智娟¹

(1. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:采用液相化学还原法,在水体系中以醋酸镍为前驱体,聚乙二醇 6000 为修饰剂,水合肼为还原剂,氢氧化钠为 pH 调节剂,引入微波辐照,合成长 1~3 μm 、直径为 30~50 nm 的镍纳米线。通过 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)对镍纳米线进行表征。将镍纳米线、球形纳米镍作为基础油液体石蜡(LP)添加剂添加到 LP 中,分别在 UMT-II 摩擦磨损实验机和 M-2000 型环/块式摩擦磨损实验机上考察添加前、后 LP 的摩擦磨损性能,采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析磨损表面形貌和表面膜元素组成及含量。结果表明:与基础油 LP 相比,添加纳米镍后的 LP 形成自修复膜,较大程度降低了摩擦系数,并获得较为平整的磨斑磨痕,显著改善 LP 的摩擦性能;与球形纳米镍相比,镍纳米线的添加可增加其改善 LP 润滑性能的程度。

关键词:镍;纳米线;化学还原法;微波;摩擦学

中图分类号: TB 383; O 614.121

文献标识码: A

0 引言

纳米金属的制备技术与应用研究是材料领域的重要研究方向之一,受到材料学界、物理学界、化学界和产业界的普遍关注和重视^[1-3]。在过去十多年里,尽管纳米材料的研究已经取得了显著进展,但许多重要问题仍有待深入研究。如纳米材料的奇异性能是如何依赖于微观结构(晶粒尺寸、与形貌、晶界等缺陷的性质、合金化等)的,如何利用微观结构的设计与控制发展具有新颖性能的纳米材料,如何实现纳米材料的功能与结构一体化。进行形貌、尺寸和结构可控的纳米金属的制备及纳米分子结构的重组装是人们的研究热点^[4-6],方法是将液相还原、微波辐照、光诱导、 γ 射线辐射等合成技术同模板技术相结合,通过在这些反应过程中添加诸如表面活性剂、聚合物或螯合物之类的软模板剂来控制纳米金属颗粒的生长,合成出形貌规整的纳米金属^[6-10]。表面活性剂作为修饰剂使用,不仅通过链状聚合物大分子的空间位阻效应和静电效应影响纳米金属的尺寸和分散性^[8],而且可以诱导不同形貌纳米金属的生长^[7],正日益受到科研工作者的重视。

纳米 Ni 以其独特的性能在催化剂、磁性材料、固体润滑剂等方面具有广阔的应用前景,是国内外新颖功能材料开发的热点之一^[11-13]。目前关于纳米镍的制备报道较多^[8-10],但进行形貌、尺寸和结构可控的纳米镍的制备报导甚少^[14],形貌、尺寸和微结构与纳米镍的性能及其应用之间的内在联系研究未见报导。

作者采用简便易行的液相化学还原法,引入微波辐照,在水体系中,以水合肼作还原剂,NaOH 调节 pH,一定温度下,引入聚乙二醇 6000(PEG-6000)作为修饰剂,获得镍纳米线样品;将该镍纳米线作为基础油液体石蜡(LP)添加剂,与球形纳米镍相比较,研究形貌对其改性润滑油摩擦学性能的影响。

1 试验部分

1.1 纳米镍的制备

镍纳米线的制备:取 0.01 mol 醋酸镍溶于 50 mL 二次蒸馏水中,搅拌条件下(300 r/min),加入 6 g PEG-6000 为修饰剂。滴加 $c(\text{NaOH}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 的水溶液,以调节溶液 pH 在 11~12 范围内,静置过滤。将该溶液转移至 250 mL 圆底烧

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:江苏省高技术研究重大项目(BG2006025);江苏省摩擦学重点实验室项目(kjsmex07004);江苏大学校基金资助项目(08jdg049)

作者简介:张锡凤(1972-),女,江苏省宜兴市人,副教授,博士,主要从事材料化学研究。

瓶中,置于微波反应器中,装上恒压滴液漏斗微波辐照至 80 ℃ 后,快速均匀滴加 85% 的水合肼 8 mL. 滴加完毕后,改成回流装置,微波辐照回流反应 5 min,得到黑色纳米镍,自然冷却至室温,纳米镍保留在原母液中待测,样品记为 R1.

球形纳米镍的制备:见文献[14],样品记为 R2.

1.2 纳米镍的表征

将产物经丙酮、水洗涤,离心分离得固体样品.将所得固体样品均匀涂布于玻璃片上,用 Rigaku, D-max 2200 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行相组成、晶型分析.将所得固体样品以丙酮分散,并经超声波超声振荡 10 min,滴在喷有无定型石墨的铜网上,晾干后,用 Phillips TECNAI-12 型透射电子显微镜(TEM)(加速电压为 100~120 kV)观察产物形貌、晶形、团聚状况.

1.3 纳米镍作为液体石蜡添加剂的摩擦学试验

取基础油液体石蜡为样品 S0,添加有 5% (质量比)样品 R1、R2 的液体石蜡为样品 S1 和 S2.将样品 S0、S1 和 S2 分别放置在 UMT-II 摩擦磨损实验机和 M-2000 型环/块式摩擦磨损实验机上考察其摩擦学性能.

UMT-II 摩擦磨损实验机实验时摩擦副上试样为直径 4 mm 的 GCr15 轴承钢球,硬度 61~63 HRC,下试样为普通 45# 碳钢,尺寸 F20 mm × 6.0 mm,硬度 210 HB. 实验条件:载荷 15 N,转速 382 r/min,旋转式摩擦方式,试验周期 30 min,下试样静止,上试样旋转,旋转半径 5 mm,线速度 0.2 m/s. 试验过程中直接从 UMT-II 摩擦磨损实验机联机电脑上获得摩擦系数随时间变化曲线图. M-2000 型环/块式摩擦磨损实验机实验时上试样为普通 45# 碳钢,尺寸 19.5 mm × 10.0 mm × 10.0 mm,摩擦副下试样为外径 50 mm 的碳钢环. 实验条件:载荷 500 N,转速 360 r/min,行程 80 000 r. 试验 30 min 后记录摩擦力矩并由此计算摩擦系数 μ , $\mu = F/P$ (F 为摩擦力矩; P 为试验载荷). 实验结束后,乙醚超声清洗上试样,用 XL30-ESEM PHILIPS 环境扫描电子显微镜(SEM)(KEVEX SUPERDRY 20kV 能谱仪(EDS))观察上试样磨痕形貌并分析其元素面分布. 试验前后分别用电子天平对上试样进行称重,计算试样磨损量.

2 实验结果与讨论

2.1 纳米镍的化学结构

图 1 为产物的 XRD 图. 分析结果显示:在衍

射角为 44.507°、51.846° 和 76.370° 处显示出衍射强峰,分别归属于金属镍(fcc)的 111、200 和 220 的晶面衍射,与镍的粉末衍射卡片(PDF)标准卡片所指示 XRD 数据一致;可确认产物 R1 和 R2 为镍粉. 图谱中除金属镍的衍射峰外,没发现其它镍的化合物的衍射峰,说明修饰剂有效保护纳米镍不被氧化,避免了氧化镍的出现.

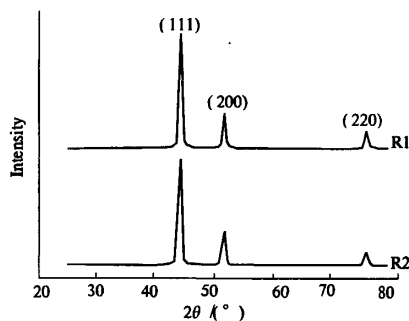


图 1 镍试样的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of Ni samples R1 and R2

2.2 纳米镍的形貌分析

图 2 为产物的 TEM 图. 由图 2(a)可见,利用微波辅助加热,在制备过程中引入修饰剂 PEG-6000 后,制备的样品 R1 为大量长 1~3 μm、直径

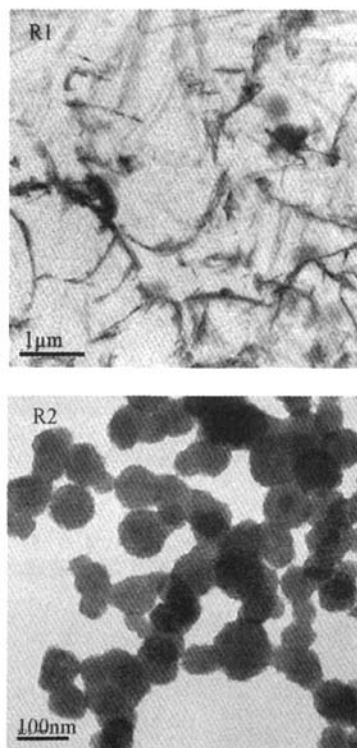


图 2 镍试样的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Ni samples R1 and R2

为 30 ~ 50 nm 的镍纳米线,且分散良好,未见明显团聚现象.其生长机理为:在反应体系中,在微波辅助辐照诱导下,溶解在水体系中的、醚键较多、聚合度较大的 PEG-6000,利用其较强的分子间缠接作用,选择性覆盖在所生成的纳米镍晶核的某些晶面上,限制镍晶核在该晶面上的生长,未覆盖的特定晶面则获得了较大的生长优势,因此,在各向同性的介质中产生了纳米镍各向异性的生长,最终获得了镍纳米线.另外,由于 PEG-6000 大分子醚键的交联作用,使得所生成的镍纳米线相互牵连,整体形成树枝类型.由图 2(b)可见,样品 R2 为平均粒径 63 nm 的球形纳米镍颗粒.

2.3 镍纳米线的摩擦学性能

图 3 为 S0、S1 和 S2 样品在 UMT-II 摩擦磨损实验机上进行摩擦试验的结果.分析图 3,发现纳米镍添加到 LP 后摩擦系数明显下降,600 s 后, S0、S1 和 S2 的摩擦系数分别为 0.128 4、0.117 8 和 0.122 3,并且随着时间的推移,后两者的摩擦系数 f 仍有下降趋势.

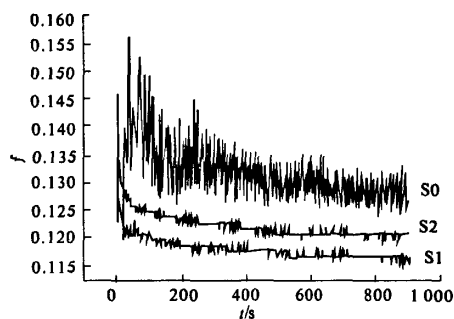


图 3 摩擦系数随时间变化曲线图

Fig. 3 Friction coefficient of samples S0, S1 and S2 changed with time (S0: pure LP; S1: 0.5% sphere nano-Ni LP; S2: 0.5% Ni nanowires LP)

以上试验结果说明纳米镍的加入改善了 LP 的摩擦性能,改善程度与纳米镍的形貌明显有关,与球形纳米镍相比,添加镍纳米线其改善程度更好.

图 4、图 5 为 S0、S1 和 S2 样品在 M-2000 型环/块式摩擦磨损实验机上实验后的上试样磨痕形貌及 EDS 能谱分析.表 1 为 S0、S1 和 S2 样品的摩擦力矩、摩擦系数、磨损量和元素分析结果.观察图 4 磨痕表面形貌, S0 磨痕表面上呈现出比较深的连续平行分布的“犁沟”,伴有少量的撕裂和粘着磨痕现象, S1、S2 磨损程度大幅度下降,磨痕表面无明显的“犁沟”痕迹,只有轻微不连续的磨痕和一些微小块状磨痕,并且肉眼能观察到表

面颜色略变暗.分析表 1 数据, S1 和 S2 润滑后的磨痕表面分别沉积了 8.37% 和 3.88% 的纳米镍,并且出现负磨损现象.

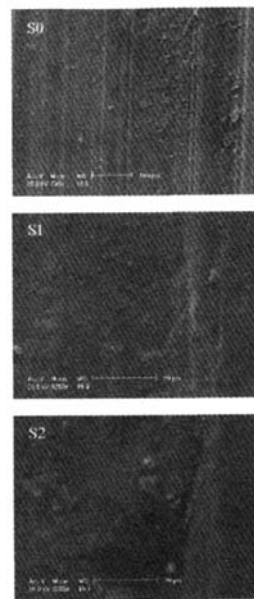


图 4 上试样磨痕的扫描电镜图

Fig. 4 The morphologies of the worn surface of the upper samples S0, S1 and S2

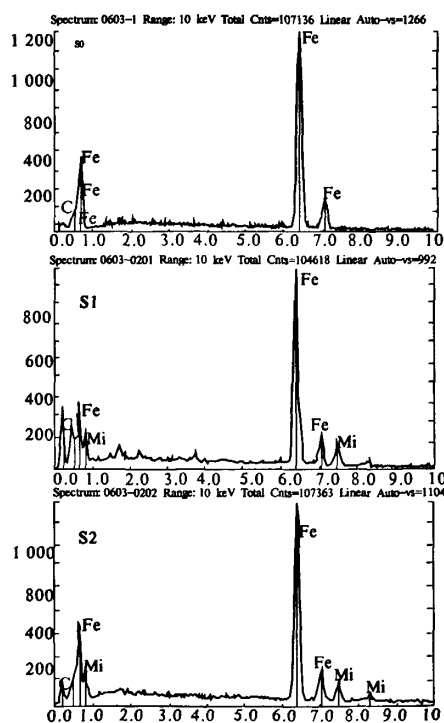


图 5 上试样磨痕表面能谱图

Fig. 5 The EDS spectrum of the worn surface of the upper samples S0, S1 and S2

表 1 样品的摩擦力矩、摩擦系数、磨损量和元素分析

Tab.1 The element distribution analysis, friction moment, friction coefficient and abrasion quantity about samples S0, S1 and S2

Sample	Friction moment/N	Friction coefficient	Abrasion quantity/g	Element distribution analysis (EDS)					
				Element	Line	Weight/%	K - Ratio	Cnts/s	Atomic/%
S0	1.82	0.003 64	0.001 05	C	Ka	26.68	0.069 6	11.66	55.95
				O	Ka	9.78	0.028 8	44.71	15.40
				Fe	Ka	63.53	0.577 7	558.61	28.65
S1	1.11	0.002 22	-0.007 3	C	Ka	16.20	0.036 5	4.46	42.10
				O	Ka	8.10	0.029 0	32.78	15.81
				Fe	Ka	67.33	0.639 7	450.95	37.64
				Ni	Ka	8.37	0.071 8	36.75	4.45
S2	1.22	0.002 44	-0.001 6	C	Ka	47.70	0.161 5	30.95	71.74
				O	Ka	14.16	0.028 0	49.64	15.98
				Fe	Ka	34.26	0.295 0	326.48	11.08
				Ni	Ka	3.88	0.031 6	25.39	1.19

以上试验结果说明在摩擦过程中,添加有纳米镍的 LP 在摩擦面会形成低剪切的膜层,可降低摩擦副间的横向剪切力并补偿了磨损,同时在一定程度上修复了磨损表面,表现出低摩擦、负磨损及改善磨损面形貌的特征.与球形纳米镍相比,与镍键合的 PEG-6000 醚键的交联作用、镍纳米线树枝状的分散状态在摩擦过程中较易铺展在摩擦面上,形成较致密的膜层,因而增加其对 LP 润滑性能的改善.

3 结论

(1)在水系中,醋酸镍为母体,水合肼为还原剂,聚乙二醇 6000 为修饰剂,利用微波辅助液相还原法得到大小均一、形貌雷同、长 1~3 μm 、直径为 30~50 nm 的镍纳米线.

(2)镍纳米线的形成与聚乙二醇 6000 的使用、微波辅助辐照密不可分.

(3)所制备的镍纳米线添加到基础油 LP 中,与纯 LP 相比,明显降低了 LP 的摩擦系数,获得较为平整的磨斑磨痕,显著改善了 LP 的摩擦学性能;与添加球形纳米镍的 LP 相比,镍纳米线的添加可增加其改善 LP 润滑性能的程度.

参考文献:

- [1] DRAGIEVA I D, STOYNOV Z B, KLABUNDE K J. Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications [J]. Scripta Materials, 2001, 44: 2187-2191.
- [2] WAND A L, YIN H B, REN M, et al. Effects of dif-

ferent functional group - containing organics on morphology - controlled synthesis of silver nanoparticles at room temperature [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 19: 362-370.

- [3] CHENG X N, ZHANG X F, YIN H B, et al. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper [J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 2727-2732.
- [4] RAJEEV S R, ARDEN B W, VANNICE M A. Influence of crystallite size on acetone hydrogenation over copper catalysts [J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2005, 109: 2086-2092.
- [5] WANG H C, SUN S G, YAN J W, et al. In situ STM studies of electrochemical growth of nanostructured Ni films and their anomalous IR properties [J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2005, 109: 4309-4316.
- [6] ZHANG X F, CHENG X N, YIN H B, et al. Preparation of needle shaped nano - copper by microwave - assisted and study up on its application of enhance epoxy resin coating electrical conductivity [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5757-5759.
- [7] YIN H B, WADA Y, YAMAMOTO T, et al. Large - scale and size - controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83: 66-70.
- [8] ZHANG X F, YIN H B, CHENG X N, et al. Modifying effects of polyethylene glycols and sodium dodecyl sulfate on synthesis of Ni nanocrystals in 1,2 - propanediol [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 8067-8072.
- [9] XIA B, LENGGORO I W, OKUYAMA K. Preparation

- of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor containing ammonia [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 30: 1701–1705.
- [10] WANG F, ZHANG Z C, CHANG Z Q. Effects of magnetic field on the morphology of nickel nanocrystals prepared by gamma – irradiation in aqueous solutions [J]. *Materials Letters*, 2002, 55(1–2): 27–29.
- [11] 张锡凤, 殷恒波, 程晓农, 等, 修饰剂对液相还原法制备的纳米镍粒子形状与尺寸的影响[J]. *金属学报*, 2006, 42(4): 383–388.
- [12] ZHENG H G, LIANG J H, Zeng J H, et al. Preparation of nickel nanopowders in ethanol – water system (EWS) [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 947–952.
- [13] WANG L P, GAO Y, XUA T, et al. A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99: 96–103.
- [14] 张锡凤, 程晓农, 殷恒波, 等, 液相化学还原法制备不同形貌的多晶纳米镍[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(10): 1700–1704.

Preparation of Nickel Nanowires and Modification Tribological Property of Liquid Paraffin as Its Additive

ZHANG Xi – feng¹, YAN Chong², CHENG Xiao – nong², YIN Heng – bo¹, LIU Xiao – guang¹, HAO Wei¹, CAO Zhi – juan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ni nanowires with 1 ~ 3 μm length and 30 ~ 50 nm diameter were synthesized using nickel acetate tetrahydrate as precursor in water system, hydrazine hydrate as reductant, sodium hydroxide as pH adjust reagent, polyethylene glycol (PEG – 6000) as modifier, and microwave – assisted. The as – prepared Ni nanowires were characterized by transmission electron micrographs (TEM), powder X – ray diffraction (XRD). The anti – wear and friction reducing performance of Ni nanowires and sphere nano – Ni as liquid paraffin additive were investigated on ball – on – disk UNT – II tribometer and M – 2000 ring – on – block friction and wear testers. The worn surface morphology and composition of surface film were analyzed by means of scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscope (EDS). Compared with pure liquid paraffin, the results indicate that the repair – self film are formed and the tribological property of liquid paraffin with nano – Ni are improved, the friction coefficients are decreased, and the worn surface morphology are level off. Compared with sphere nano – Ni additive, the Ni nanowires additive enhances the improvement on the tribological property of liquid paraffin.

Key words: nickel; nanowires; synthesis (chemical); microwave; tribological property