

单/双咪唑环阳离子结构对离子液体薄膜 微/纳摩擦学性能的影响 *

赵文杰^{1,2}, 刘 刚¹, 王永欣¹, 王立平², 陈建敏¹, 薛群基¹

(1. 中科院宁波材料技术与工程研究所 宁波市海洋防护材料与工程技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 中科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: 粘着、摩擦和磨损是影响微/纳机电器件稳定性和寿命的关键因素。利用浸渍—提拉法在硅基底上制备了两种具有单、双咪唑环阳离子结构的离子液体薄膜。采用热重分析仪评价了离子液体的热稳定性。利用原子力显微镜测定了薄膜的表面形貌和纳米摩擦学性能。利用球—盘式摩擦试验机考察了载荷和频率对薄膜的微摩擦学性质的影响。对比分析了基于不同阳离子结构的薄膜的微/纳摩擦学性能。结果表明: 两种离子液体薄膜的纳米摩擦力随着原子力针尖扫描频率的增加而增加, 且 [BMIM]PF₆ 薄膜的摩擦力低于 2[BMIM]PF₆ 薄膜。此外, [BMIM]PF₆ 薄膜的微摩擦系数低于 2[BMIM]PF₆。因此, 离子液体的阳离子结构对其作为薄膜的微/纳摩擦学性能有重要影响。

关键词: 离子液体; 薄膜; 微/纳摩擦; 粘着力; 阳离子结构

中图分类号: TG115.58

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)04-0112-06

Effect of Monocationic and Dicationic Imidazolium on Micro/Nano-tribological Properties of Ionic Liquid Films

ZHAO Wen-jie^{1,2}, LIU Gang¹, WANG Yong-xin¹, WANG Li-ping², CHEN Jian-min¹, XUE Qun-ji¹

(1. Ningbo Key Laboratory of Marine Protection Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Adhesion, friction and wear remain as the key issues severely limiting the realization and reliability of micro/nano-electromechanical systems devices. Two types of molecularly thin films of ionic liquids (ILs) with monocationic and dicationic imidazolium based structure were prepared on silicon substrates through dip-coating method. Thermal stability of the ILs was evaluated by thermal gravity analysis (TGA). Nano-scale adhesion and friction forces between the films and AFM tip were measured by FFM. Meanwhile, the morphologies of the films were also investigated by AFM. Micro-scale friction properties between the films and Si₃N₄ ball were evaluated using a ball-on-disk and reciprocating micro-tribometer. The micro/nano-tribological behaviors between the films were compared and discussed in terms of different cationic structures. The results show that the nanofriction force of both two IL films increases with increasing frequency of AFM tip. The microfriction coefficient of [BMIM]PF₆ film was lower than that of 2[BMIM]PF₆ film. The investigation reveals that mono- or dication RTILs significantly affect their tribological behaviors in both micro- and nano-scales.

Key words: ionic liquid; thin film; micro/nano-friction; adhesion; cationic structure

收稿日期: 2012-05-03; **修回日期:** 2012-07-03; **基金资助:** * 宁波市自然科学基金(2011A610098); 中国博士后基金(20110491832); 中国科学院兰州化物所固体润滑国家重点实验室开放课题项目(1004); 宁波市薛院士团队引进项目(2009A31004)

作者简介: 赵文杰(1981—), 男(汉), 河北邢台人, 助理研究员, 博士; **研究方向:** 高性能润滑薄膜制备及表面微/纳结构构筑

网络出版日期: 2012-07-09 15:12; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120709.1512.002.html>

引文格式: 赵文杰, 刘刚, 王永欣, 等. 单/双咪唑环阳离子结构对离子液体薄膜微/纳摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 112-117.

0 引言

尽管机械微加工技术发展迅速,但当机械微器件尺寸从宏观尺度缩小到微/纳尺度,比表面积显著增加时,一些在宏观条件下原本可以忽略的力如:表面力、粘着力和摩擦力却成为了影响微/纳器件稳定性和寿命的主要因素^[1-4]。为了解决这些问题,多种类型的薄膜材料如分子沉积膜,Langmuir-Blodgett 薄膜,自组装薄膜、全氟聚醚薄膜和多烷基环戊烷薄膜等都被广泛的考察和研究。但是,由于此类薄膜存在静电吸引,加载不稳定,成膜过程复杂,所制备的薄膜热稳定性、机械强度、承载能力和耐磨性差,限制了其广泛应用^[5-9]。

与此相比,近年来兴起的“绿色润滑剂”离子液体却具有很多独特的物理化学性质,如:超低蒸汽压、不可燃、较高的化学和热力学稳定性、低熔点、较宽的液相范围、与有机聚合物可控的相容性以及容易制备。其作为一种很有前景的润滑材料已引起了国内外科学家的广泛关注。研究表明:离子液体作为润滑油和添加剂在很多摩擦副表面的润滑性能远远优于全氟聚醚和磷腈等传统润滑剂^[10-13]。从理论上讲,离子液体良好的导电性和分子中较强的静电力使其在纳米摩擦学范畴内应该具有优异的表现。此外,阳离子结构对离子液体的摩擦学性能影响很大^[14],已有研究表明:与单阳离子相比,双阳离子离子液体具有更高的热稳定性和更优异的摩擦学性能^[15-16]。

鉴于此,文中制备了具有单、双咪唑环阳离子的六氟磷酸盐离子液体超薄膜,并考察了单、双咪唑环阳离子对其微/纳摩擦学性能的影响,试图找出离子液体的阳离子结构与其微/纳摩擦学性能的内在关系,为设计和合成高性能离子液体奠定理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 化学试剂与材料

单晶硅片 P(100)购于北京有色金属研究总院,表面粗糙度约 0.2 nm,厚度 0.5 mm。所选用的两种含不同阳离子的离子液体包括 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM]PF₆)和 α,ω -二甲基咪唑亚丁基六氟磷酸盐(2[BMIM]PF₆),均购买于上海成捷化学有限公司,纯度 $\geq 99\%$ 。这两种离子液体的化学式如图 1 所示。Zdol 润滑剂

购买于 Aldrich 化学试剂公司。试验中所用其它试剂均为分析纯,购自上海化学试剂公司,所用水为超纯水($>18\text{ M}\Omega$)。

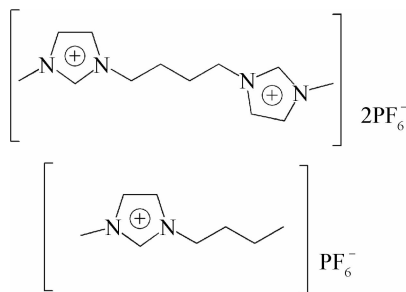


图 1 所用离子液体的化学式

Fig. 1 Chemical formulation of the tested ILs

1.2 离子液体润滑超薄膜的制备

将清洁的单晶硅片在 90 °C 的 Piranha 溶液(体积比为 7 : 3 的 98% 浓硫酸和 30% 过氧化氢的混合物)中浸泡 40 min,用二次蒸馏水反复冲洗至中性后用干燥氮气吹干,得到表面羟基化的硅片。以丙酮为溶剂,配制一系列不同浓度的离子液体溶液。采用浸渍-提拉法(Dip-coating method)制备了厚度约为 3 nm 的纳米薄膜。

1.3 离子液体性能的测试分析

离子液体和 Zdol 的热稳定性通过 STA449C 同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)测定,温度范围为 20~800 °C,恒定升温速率为 10 °C/min,使用高纯氮气作为保护气。

利用椭圆偏振厚度测定仪(Gaertner L116-E, USA)测定离子液体薄膜的厚度,采用 He-Ne 光源($\lambda=632.8\text{ nm}$),入射角为 50°。每个样品至少选取 10 个不同点进行测量,取其平均值。

采用本原纳米仪器公司 CSPM4000-AFM/FFM 原子力显微镜测定所制备薄膜的表面形貌,并用 CSPM Imager 软件对所得图像进行分析处理。按照文献^[17-20]的方法采用接触模式对针尖在薄膜表面的纳米摩擦力和粘着力表现进行测定。测定范围为 1 $\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$,针尖扫描频率为 1 Hz。得到的摩擦力电压信号没有转化为摩擦力而直接用来对比。每个样品上做 10 个点力曲线和摩擦载荷曲线的测定。所有的测试均在室温 20~25 °C,相对湿度 30%~40%中进行。使用的原子力针尖购买于奥林巴斯公司,为矩形 Si₃N₄ 悬臂,其背后镀铝,名义力常数为 40 N/m,

针尖曲率半径约为 30 nm。为减小针尖形貌变化引起的误差,试验自始至终都用了同一根针尖。

离子液体纳米薄膜的微摩擦磨损性能采用 UMT-2MT (CETR 公司, USA) 微摩擦试验机以往复模式测定,直径为 3.18 mm 的 Si₃N₄ 球被用作摩擦对偶。试验载荷在 60~100 mN 之间,频率在 1~4 Hz 之间,往复距离 5 mm,计算机记录了摩擦系数随时间的变化规律,每个样品最少测定 3 次。测试均在室温 20~25 ℃,相对湿度 30%~40%中进行。

2 试验结果与讨论

2.1 离子液体的热稳定性

热稳定性能是衡量润滑材料在较高温度的稳定性,即分解温度和挥发性的重要标准。用热分析仪考察了 Zdol 和离子液体的热稳定性和失重情况,其 TGA 曲线见图 2。在 350 ℃ 以下,两种离子液体几乎没有质量损失,验证了其较高的热稳定性和超低挥发性的特点。与 Zdol 相比,两种离子液体均表现出更高的热稳定性。进一步

可以发现 2[BMIM]PF₆ 从 350 ℃ 开始分解,到 500 ℃ 才分解完,2[BMIM]PF₆ 的热稳定最好。这是因为相对于单阳离子咪唑环之间较弱的分子间力,双咪唑环之间具有很强的共价键力^[15]。

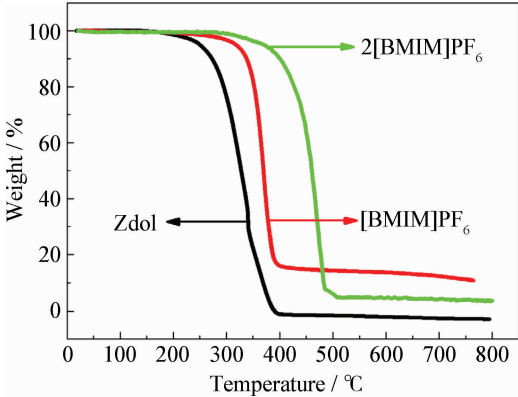


图 2 离子液体和 Zdol 的热重曲线
Fig. 2 Thermo-gravimetric curves of ILs and Zdol

2.2 离子液体薄膜的表面形貌

图 3 是所制备的离子液体薄膜表面的二维和三维原子力形貌图,扫描范围为 1 μm×1 μm。

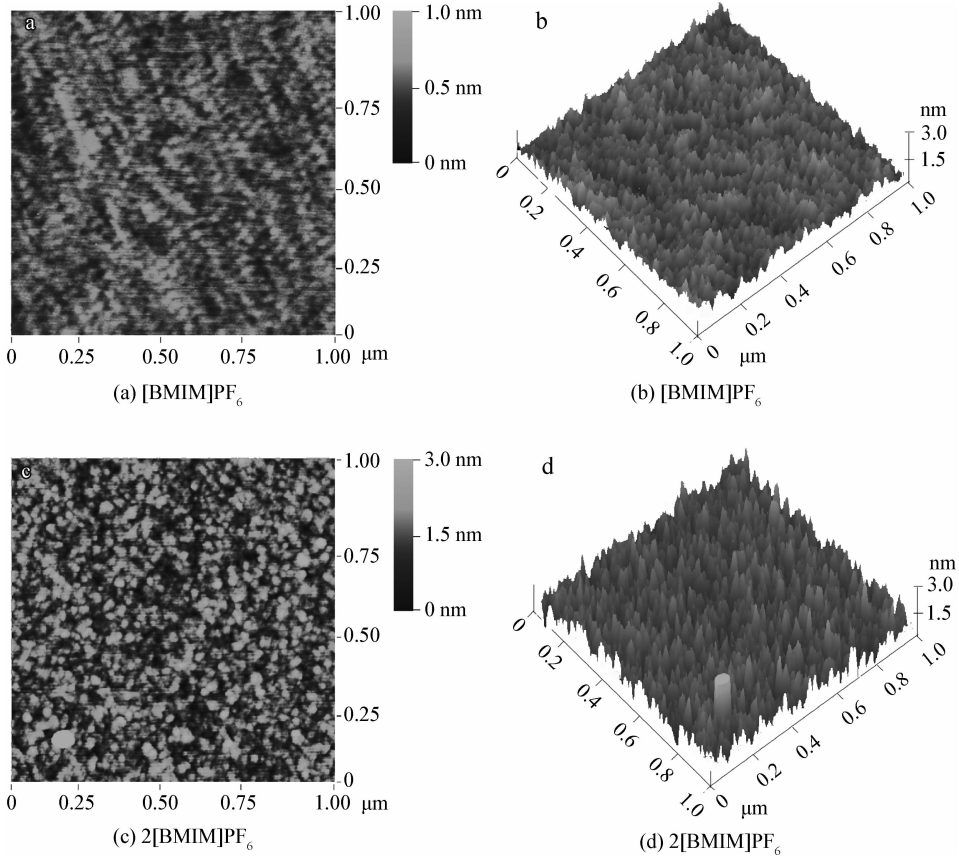


图 3 离子液体薄膜 2D 和 3D 原子力形貌图
Fig. 3 2D and 3D AFM images of ILs films

[BMIM]PF₆ 薄膜在室温下较为光滑且均匀连续。与[BMIM]PF₆ 薄膜相比, 2[BMIM]PF₆ 薄膜不是特别光滑均匀, 其表面有一些颗粒聚集。但是从宏观角度来看, 两种薄膜在硅片表面是均匀连续分布的。两种薄膜表面的均方根粗糙度分别为 0.13 nm 和 0.15 nm。

2.3 离子液体薄膜的纳米摩擦学性质

用原子力/摩擦力显微镜研究单、双咪唑环阳

离子对离子液体薄膜纳米摩擦学性质的影响, 在针尖不同扫描频率下薄膜表面的摩擦力随载荷线性加载变化曲线如图 4 所示。在同样的摩擦条件下, 2[BMIM]PF₆ 薄膜表面的摩擦力高于[BMIM]PF₆ 薄膜。对于[BMIM]PF₆ 薄膜, 扫描频率为 0.1 Hz 时, 薄膜摩擦力最小, 摩擦力随着针尖扫描频率先增加后减小。对于 2[BMIM]PF₆ 薄膜而言, 薄膜摩擦力随着针尖扫描频率的增加而增加。

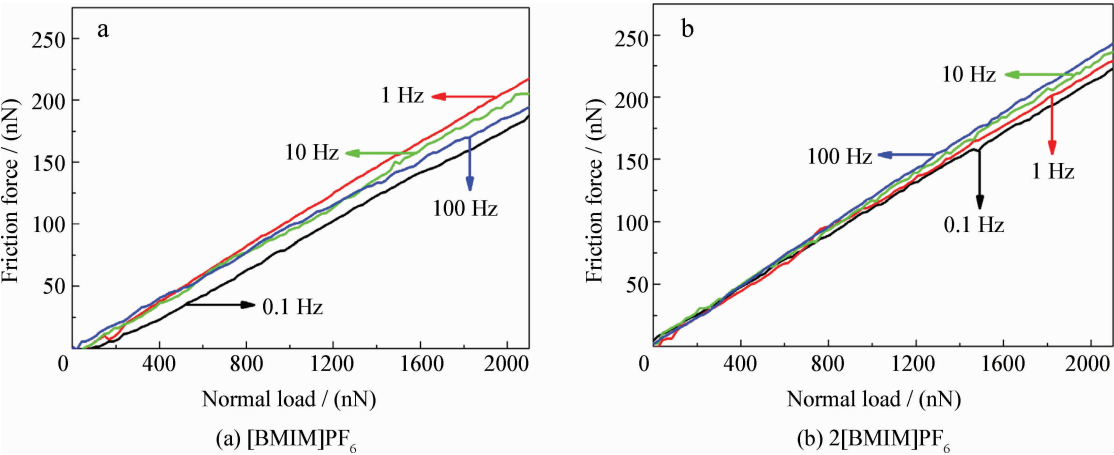


图 4 离子液体薄膜的纳米摩擦力随载荷和扫描频率的变化曲线
Fig. 4 Variation curves of nano-friction force versus applied loads and frequency for IL films

当针尖以较低速度在薄膜样品表面扫描, 离子液体分子有足够的时间恢复到初始形态。但针尖扫描速度较大时, 离子液体分子没有足够时间恢复到初始位置而与针尖扫描方向相反^[17-18]。因此, 在较高扫描速度时显示出较大的摩擦力。

单、双咪唑环阳离子离子液体超薄膜的纳米摩擦学性能的差异是结构的差异, 即双咪唑环阳离子离子液体咪唑环之间较强的共价键力与单咪唑环阳离子离子液体咪唑环之间较弱的分子间力的差别^[16]。2[BMIM]PF₆ 薄膜由于咪唑环之间较强的共价键力, 在针尖扫描时需要较大的力才能沿针尖扫描方向变形或扭动。而[BMIM]PF₆ 薄膜由于咪唑环之间较弱的分子间力, 其分子可以容易的沿针尖扫描方向变形或扭动。所以 2[BMIM]PF₆ 薄膜分子需要相对高的能量才能发生弹性形变, 表现出相对高的摩擦力。

2.4 离子液体薄膜的粘着力测定

两种离子液体薄膜表面的粘着力如图 5 所示, 羟基化硅片 (Si-OH) 作为对比也进行了测定。相对于羟基化硅片表面, 离子液体薄膜显著

降低了硅表面的粘着力, 但是两种离子液体薄膜表面的粘着力相差不大, 2[BMIM]PF₆ 薄膜表面的粘着力略低于[BMIM]PF₆ 薄膜。其原因主要是: 两种离子液体薄膜具有相同的疏水性阴离子 PF₆⁻。相对于阳离子, 阴离子对离子液体的化学性质决定性更大, 正是相同的疏水性阴离子 PF₆⁻ 的存在导致了这两种离子液体超薄膜具有较小的粘着力, 并且两者相差不大。

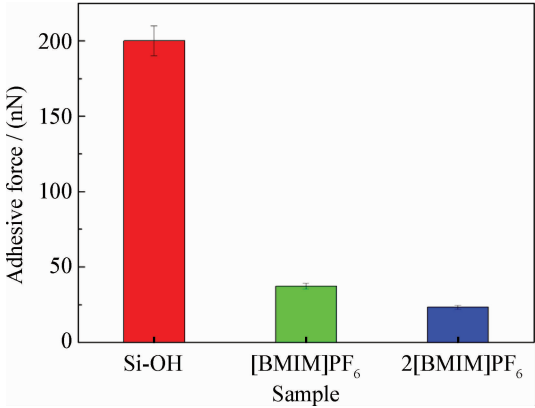


图 5 离子液体薄膜表面与原子力针尖的粘着力
Fig. 5 Adhesive forces between AFM tip and IL films

2.5 离子液体薄膜的微摩擦学性质

样品表面只要发生磨损立即会引起摩擦系数的突变,意味着薄膜的润滑防护作用失效。使用球-盘模式微摩擦试验机考察了两种离子液体薄膜的微摩擦磨损性能。摩擦系数随载荷、摩擦时间的变化曲线如图 6 所示。由图 6(a)可知:[BMIM]PF₆ 薄膜在60 mN时平均摩擦系数为 0.11,当载荷增加到 80 mN 时,摩擦系数降低到 0.08,稳定持续了 3 500 s。继续增加载荷到 100 mN,经过 175 s 后薄膜系数陡然增加,表明薄膜被磨穿。

由图 6(b)可知:在载荷为 60 mN 时 2[BMIM]PF₆ 薄膜表面平均摩擦系数为 0.25。当载荷增加到 80 mN 时,摩擦系数降低到 0.22 并且平稳持续了 1 200 s 后才发生突变。当载荷增加到 100 mN 时,仅仅 90 s 后摩擦系数陡增到 0.6,表明 2[BMIM]PF₆ 薄膜对硅基底的润滑防护作用消失。可见薄膜的抗磨损能力很差。

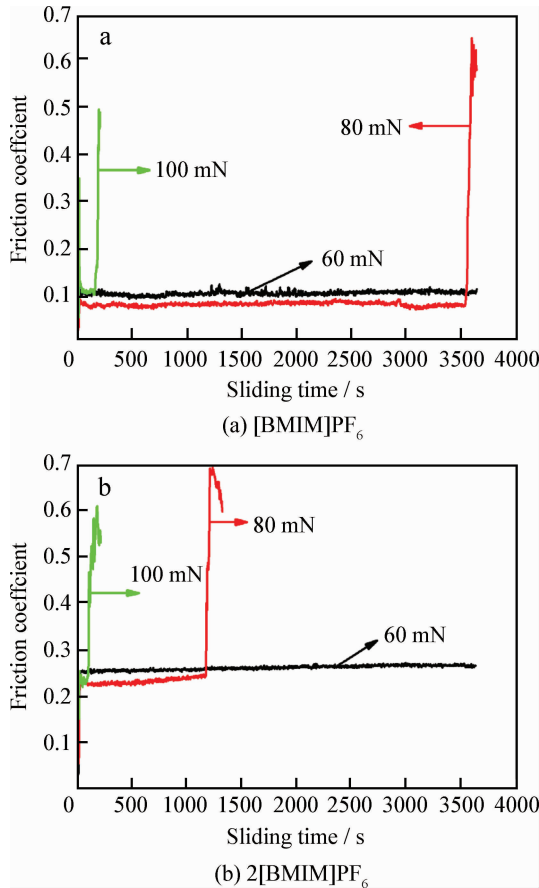


图 6 离子液体薄膜在不同载荷下摩擦系数随时间的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of friction coefficient with sliding time for IL films at different applied loads

从以上试验结果可知:离子液体的阳离子结构对其作为薄膜的微观摩擦学性能影响很大,在所测定的载荷范围内带有单咪唑环阳离子的离子液体薄膜[BMIM]PF₆ 比带有双咪唑环阳离子的离子液体薄膜 2[BMIM]PF₆ 表现出更高的耐磨性和承载能力,并且显示出相对小的摩擦系数。2[BMIM]PF₆ 中咪唑环间的较强的共价键力相对于[BMIM]PF₆ 中咪唑环较弱的分子间力是 2[BMIM]PF₆ 薄膜在相同的载荷和扫描频率条件下表现出高摩擦系数的主要原因^[19]。换句话说讲,两个分开的咪唑环在摩擦滑动过程中很容易发生变形,而两个连在一起的咪唑环则需要较高的能量才能发生弹性形变。摩擦系数随着对偶扫描频率的变化而发生变化,[BMIM]PF₆ 和 2[BMIM]PF₆ 离子液体薄膜在初始 20 min 内摩擦系数随 Si₃N₄ 球滑动频率的变化曲线如图 7 所示。从图中可以看出:摩擦系数随频率变化不具备规律性。这都归因于润滑剂分子在较高的剪切速度下发生高度的振荡和变形,加快了所积累能量的耗散,是一个十分复杂的过程^[20]。

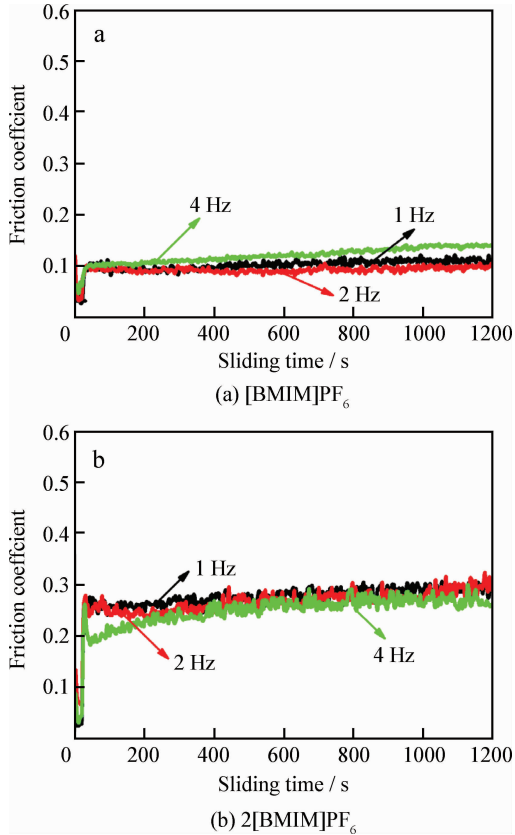


图 7 离子液体薄膜摩擦系数随扫描频率的变化曲线

Fig. 7 Variation of friction coefficient with sliding velocity of ILs films

3 结 论

采用浸渍-提拉法在单晶硅表面制备了两种具有不同阳离子结构的六氟磷酸盐离子液体薄膜,阳离子的差别是单、双咪唑环结构。考察了离子液体的热稳定性,评价了离子液体薄膜的微/纳摩擦学性质。根据试验结果分析了离子液体的阳离子结构与其作为超薄膜微/纳摩擦学性能的内在联系,得出以下结论:

(1) 和 Zdol 相比,离子液体具有更高的热稳定性。不同的阳离子结构对离子液体的热稳定性有很大的影响,具有双咪唑环阳离子的离子液体热稳定性有很大提高,原因在于双咪唑环阳离子之间存在很强的共价键,而单咪唑环阳离子之间则是很弱的分子间力。

(2) 粘着力测定表明离子液体薄膜的存在极大降低了硅片表面粘着力。粘着力的大小主要取决于其阴离子(疏水性的 PF_6^-),所以两种离子液体薄膜表面粘着力相差不大。

(3) AFM/FFM 测定摩擦力结果显示 2[BMIM]PF₆ 薄膜由于咪唑环之间较强的共价键力的存在,表现出相对高的摩擦力。而 [BMIM]PF₆ 薄膜由于咪唑环之间较弱的分子间力的存在,表现出相对低的摩擦力。

(4) 微摩擦磨损试验中,[BMIM]PF₆ 薄膜具有更好的减摩作用,摩擦系数较低。单、双咪唑环阳离子对离子液体超薄膜的抗磨减摩性能影响差别不大。

参考文献

[1] Bhushan B, Kasai T, Kulik G, et al. AFM study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in MEMS/NEMS [J]. Ultramicroscopy, 2005, 105(1/2/3/4): 176-188.

[2] Pu J B, Wang L P, Mo Y F, et al. Preparation and characterization of ultrathin dual-layer ionic liquid lubrication film assembled on silica surfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 354(2): 858-865.

[3] 张晓亮, 钟小华, 易戈文, 等. Au 纳米颗粒结构化表面的黏着和摩擦学行为研究 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30(6): 607-613.

[4] Zhao W J, Wang L P, Xue Q J. Design and fabrication of nanopillar patterned Au textures for improving nanotribological performance [J]. ACS Applied Materials & Interface, 2010, 2(3): 788-794.

[5] 肖宇琦, 张嗣伟, 王德国, 等. 分子沉积膜摩擦学研究进展 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(6): 13-19.

[6] 王卫, 何忠义, 黄晓东, 等. LB 膜的摩擦学性能研究概述 [J]. 华东交通大学学报, 2005, 22(4): 169-172.

[7] 王莹, 王立平, 薛群基, 等. 多烷基环戊烷/有机硅烷双层膜的制备及摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30(5): 437-442.

[8] Pu J B, Jiang D, Mo Y F, et al. Micro/nano-tribological behaviors of crown-type phosphate ionic liquid ultrathin films on self-assembled monolayer modified silicon [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(20): 4855-63.

[9] 赵文杰, 曾志翔, 王立平, 等. 高性能润滑材料多烷基环戊烷的研究进展 [J]. 润滑与密封, 2012, 37(2): 117-123.

[10] Zhou F, Liang Y M, Liu W M. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9): 2590-9.

[11] 姜栋, 胡丽天, 冯大鹏, 等. 磷酸酯离子液体对钢/铝摩擦副的摩擦性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 599-603.

[12] Minami I. Ionic liquids in tribology [J]. Molecules, 2009, 14(6): 2286-2305.

[13] Li D M, Cai M R, Feng D P, et al. Excellent lubrication performance and superior corrosion resistance of vinyl functionalized ionic liquid lubricants at elevated temperature [J]. Tribology International, 2011, 44(10): 1111-7.

[14] Palacio M, Bhushan B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology [J]. Tribology Letter, 2010, 40(2): 247-268.

[15] Yu G Q, Yan S Q, Zhou F, et al. Synthesis of dicationic symmetrical and asymmetrical ionic liquids and their tribological properties as ultrathin films [J]. Tribology International, 2007, 25(3): 197-205.

[16] Yao M Y, Liang Y M, Xia Y Q, et al. High-temperature tribological properties of 2-substituted imidazolium ionic liquids for Si3N4-steel contacts [J]. Tribology Letter, 2008, 32(2): 73-79.

[17] Siepmann J I, McDonald I R. Monte Carlo simulation of the mechanical relaxation of a self-assembled monolayer [J]. Physics Review Letter, 1993, 70(4): 453-456.

[18] Garcia Parajo M, Longo C, Servat J, et al. Nanotribological properties of octadecyltrichlorosilane self-assembled ultrathin films studied by atomic force microscopy: contact and tapping modes [J]. Langmuir, 1997, 13(8): 2333-9.

[19] Liu H W, Bhushan B. Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains [J]. Ultramicroscopy, 2002, 91(1/2/3/4): 185-202.

[20] Ren S L, Yang S R, Wang J Q, et al. Preparation and tribological studies of stearic acid self-assembled monolayers on polymer-coated silicon surface [J]. Chemistry Materials, 2004, 16(3): 428-434.

作者地址: 宁波市镇海区庄市大道 519 号

315201

中科院宁波材料技术与工程研究所

Tel: (0574) 8668 5036

E-mail: zhaowj@nimte.ac.cn