

链长对离子液体超薄膜微 / 纳摩擦学性能的影响

赵文杰^{1,2}, 黄德明^{1,2}, 王立平^{*}, 薛群基¹

(1. 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, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用浸渍-提拉法在单晶硅片表面成功制备了纳米厚度的具有不同烷基链长的离子液体超薄膜, 系统考察了烷基链长对离子液体超薄膜微 / 纳摩擦学性能的影响。用 Mettler 热重分析仪测定了离子液体在氮气气氛条件下的热稳定性, 采用多功能 X 射线光电子能谱分析了离子液体超薄膜表面的化学组分, 并用接触角仪测定了其亲 / 疏水性质, 薄膜的表面形貌、黏着和纳米摩擦学性质采用原子力显微镜进行了测定, 采用微摩擦试验机评价了薄膜的微摩擦学性质。结果表明: 离子液体的侧链烷基链长对其作为超薄膜的纳米摩擦学和黏着性质有重要的影响, 随着烷基链长的增加, 黏着力和纳米摩擦力大幅度降低, 但对其微摩擦性能影响不大, 同时根据试验结果提出了离子液体超薄膜减摩抗磨机理。

关键词: 离子液体; 超薄膜; 链长; 微 / 纳摩擦; 黏着; 原子力显微镜

中图分类号: TH 117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2010)06-0614-06

Influence of Chain Length on the Micro / nano- tribological Properties of Ionic Liquid Ultra- thin films

ZHAO Wen- jie^{1,2}, HUANG De- Ming^{1,2}, WANG Li- ping^{*}, XUE Qun- ji¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China)

Abstract Ultra- thin RTILs films with different chain length were successfully prepared on silicon substrates by a dip-coating method. The influence of different chain length on micro / nano- tribological properties of the as- prepared RTILs films was systematically investigated. Thermal stability of the RTILs was evaluated using a Mettler thermal gravity analysis in a nitrogen atmosphere. Chemical compositions of the films were characterized with a multi- functional X- ray Photoelectron Spectrometer. Wetting / dewetting properties were determined by a contact angle measure instrument. The morphologies, nano- friction and nano- adhesion behaviors of RTILs films with different chain length were experimentally investigated at the nanoscale using AFM / FFM. Microfriction properties were evaluated by a microtribometers. The investigation revealed that the chain length of the RTILs films significantly affected their nano- friction and adhesion properties, but had little influence on their microfriction performance. With the increasing of chain length, adhesive force and nanofriction force reduced significantly. The corresponding friction- reduction and anti- wear mechanisms of the ultra- thin RTILs films under tested condition were analyzed based on the experimental observation.

Key words ionic liquid, ultra- thin film, chain length, micro / nano- friction, adhesion, AFM

随着纳米科学技术的飞速发展, 为了实现单位面积上拥有更多的元件, 响应速度更快, 性能更好,

功能更多和能耗更低, 微 / 纳机电系统和磁记录系统的运动界面间隙已经降低到几个纳米, 此时表面力

Received 14 January 2010, revised 24 February 2010, accepted 17 June 2010, available online 28 November 2010

* Corresponding author. Tel: +86-931-4968080. E-mail: lpwang@lip.cas.cn

如范德华力、弯月力和静电力成为决定微 / 纳器件性能的主导因素, 因此微 / 纳级的黏着和摩擦问题决定着微 / 纳器件的性能和寿命^[1-3]. 自组装薄膜能够有效改善微 / 纳器件中的黏着和摩擦问题, 但其承载和抗磨损能力很不理想^[4-6]. 离子液体具有很多独特的物理化学性质, 如非挥发性或超低蒸汽压、不可燃、较高化学和热力学稳定性、低熔点、较宽的液相范围, 以及与有机聚合物可控的相容性, 容易制备, 价格便宜等特点, 所以其作为一种理想的高效润滑剂已引起了国内外科学工作者的广泛兴趣. 研究表明: 离子液体对于很多摩擦副, 如钢 / 钢、钢 / 铝、钢 / 陶瓷、陶瓷 / 陶瓷等具有很好的润滑表现^[7-10], 且其抗磨减摩性能优于传统润滑剂如磷嗪 (X-1P) 和全氟聚醚 (PFPE). 利用离子液体纳米超薄膜来改善微 / 纳器件中的摩擦和黏着问题已经成为研究热点^[11-12].

作者研究小组曾系统考察了不同阴离子^[13-14]、阳离子^[15]、末端官能团^[16]和热处理^[17-18]对离子液体超薄膜微 / 纳摩擦学性能的影响. 研究发现: 离子液体超薄膜可以有效地改善微 / 纳器件的黏着和摩擦问题. 已有的研究表明: 分子的链长影响着自组装薄膜的分子有序性和堆积密度, 进而对其摩擦学性能有显著的影响^[19-20]. 离子液体的烷基链长对其本身物理化学性质影响很大, 这样很有可能对其作为纳米超薄膜的微 / 纳摩擦学性能表现也产生一定的影响. 受此启发, 本文中选择了 4 种具有不同烷基链长的双烷基咪唑六氟磷酸盐离子液体作为研究对象, 考察了侧链烷基链长对离子液体纳米薄膜微 / 纳摩擦学性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料及制备

选用的 4 种离子液体包括 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-十二烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和 1-十六烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐参照文献合成. 其化学分子式如图 1 所示, 为了便于表述, 将其分别

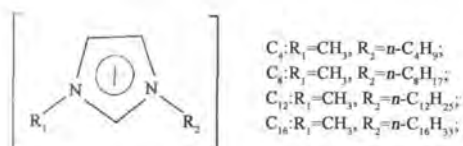


Fig 1 Chemical structures of the RTILs

图 1 离子液体的化学式

简称为 C4、C8、C12 和 C16 P(100) 硅片购于北京有色金属研究院, 其他化学试剂均为分析纯, 未经处理直接使用.

将切好的硅片分别在丙酮、无水乙醇和二次蒸馏水中超声清洗 10 min, 用干燥氮气吹干. 然后置入体积比为 7:3 的浓硫酸 / 30% 过氧化氢的 Piranha 溶液中, 90 °C 保温 40 min, 用二次蒸馏水反复冲洗后, 再用干燥氮气吹干, 得到表面羟基化的硅片. 配制 0.3% (W/V) 的离子液体丙酮溶液, 利用浸渍-提拉法制备出纳米厚度的超薄膜.

1.2 试验方法

离子液体的热稳定性采用 Mettler 热重分析仪进行了测定, 测试条件是氮气气氛, 温度范围 20~800 °C, 升温速率 10 °C/min. Zdo1 作为参比在同一条件下进行了测定. 采用 He-Ne 激光光源 ($\lambda=632.8\text{ nm}$), 掠射角为 50° 的 Gaertnerodel L116-E 型椭圆偏振光仪测量了薄膜厚度, 测得薄膜厚度约为 4 nm. 采用 PHI-5702 多功能 X-ray 光电子能谱 (美国物理电子公司) 分析了薄膜表面组分, 选用 Mg-K α 线作为激发源, 通过能量为 29.4 eV, 结合能测量精度 $\pm 0.3\text{ eV}$, 腔内真空度约为 $4 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 以污染碳 C1s 的结合能 284.8 eV 作为校准能级. 薄膜表面的亲疏水性用 DSA-100 接触角测定装置 (德国) 进行了评价. 离子液体薄膜的表面形貌、纳米级黏着和摩擦力使用 CSPM-4000 AFM / FEM (中国本原) 进行了测定, 采用矩形 Si₃N₄ 悬臂, 在接触模式下测定. 使用微摩擦试验机 UMT-2MT (美国 CETR 公司) 评价了离子液体超薄膜的承载能力和抗磨损寿命, 往复频率 1 Hz, 载荷 100~800 mN, 行程为 5 mm, 偶件采用 $\phi 3\text{ mm}$ 的氮化硅球. 接触角测定、微 / 纳摩擦试验的环境条件为: 温度为 16~20 °C, 相对湿度 20%~30%.

2 结果与讨论

2.1 离子液体的热稳定性

图 2 为 C4、C8、C12 和 C16 4 种离子液体的热分解曲线. 由热重曲线可知: 相对于 Zdo1 这 4 种离子液体均具有较高的热稳定性, 其分解温度均高于 300 °C, 其中 C8 的分解温度最高, 约为 400 °C. 侧链烷基链长对离子液体的热稳定性有所影响, 但影响不大.

2.2 离子液体超薄膜的表面形貌

图 3 是 4 种离子液体超薄膜的表面形貌图, 羟基化处理的硅片表面作为对比也进行了测定. 从

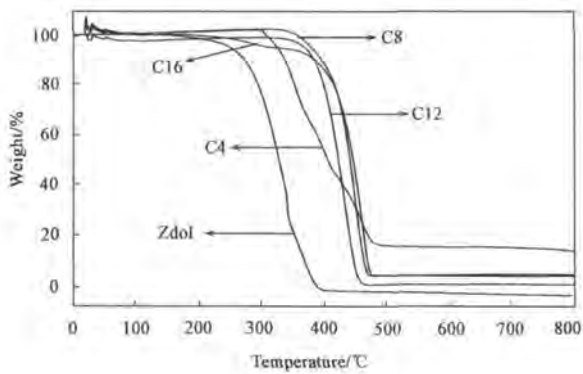


Fig 2 TGA curves of RTILs

图 2 离子液体的热重曲线

图 3 中可以看出: 羟基化处理后的硅片表面非常光滑平整, 离子液体超薄膜均匀地涂敷在硅片表面. 根据相关软件分析, C4、C8、C12 和 C16 薄膜的表面

粗糙度分别为 0.76、0.43、0.46 和 0.39 nm.

2.3 离子液体超薄膜的表面能谱分析

图 4 是离子液体超薄膜的表面能谱数据. 能谱数据用来分析离子液体超薄膜表面的化学组分. 从图 4 中可以很明显地看出氟元素的存在, 氟元素结合能位置约在 690 eV, 且该元素峰强度很大. 而氮元素和磷元素则不明显, 从全谱图中几乎看不出, 但是在元素分谱中还是很明显的. 氟元素的结合能强度随链长的增加而有所减小, 这主要是由于烷基链长增加导致氟元素所占比例减小. 氟元素的存在可以表明离子液体纳米薄膜成功制备于硅片表面.

2.4 离子液体超薄膜的表面亲/疏水性性质

接触角的测量是 1 种反映固体表面化学组分是否发生变化的有效途径. 采用接触角测定仪评价了 4 种离子液体超薄膜的表面蒸馏水接触角数值随

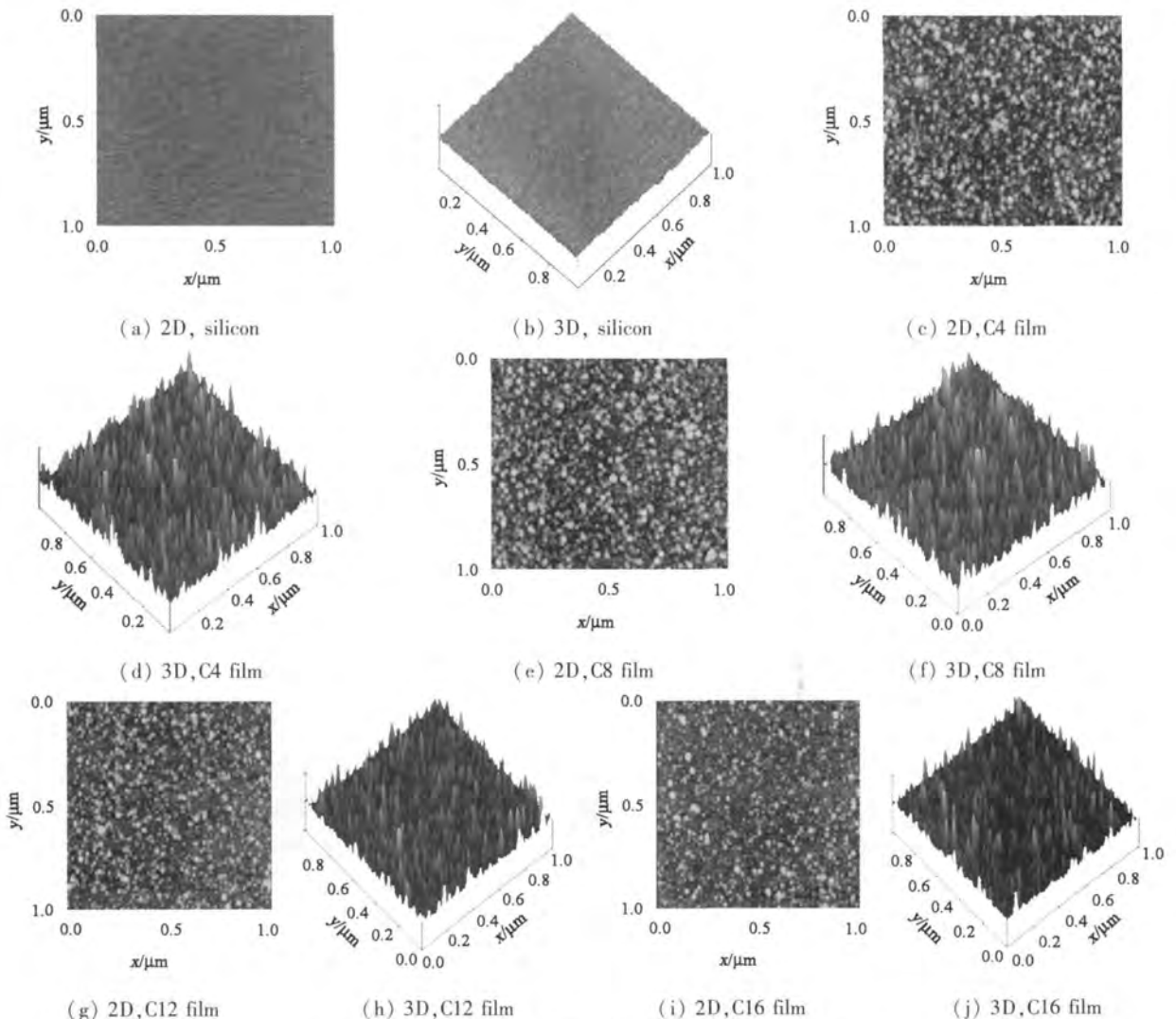


Fig. 3 2D and 3D AFM images of silicon, C4 film, C8 film, C12 film and C16 film

图 3 二维和三维原子力形貌

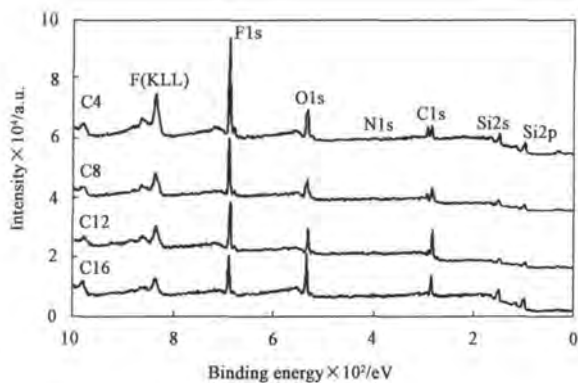


Fig 4 XPS spectra of RTILs films with different chain length

图 4 具有不同烷基链长的离子液体纳米薄膜表面组分能谱图

烷基链长的变化规律. 羟基化的硅片表面接触角约为 0° , 涂敷有离子液体纳米薄膜后可以看出接触角有明显的增加. 随着链长的增加, 接触角从 46.5° 、 57.8° 、 60.4° 增加到 66.5° , 可见链长对离子液体纳米薄膜的亲疏水性质有很大的影响.

2.5 离子液体超薄膜的表面黏着性质

用 AFM/FFM 测定了离子液体超薄膜表面的黏着力, 结果见图 5. 由图 5 可见: C4 纳米薄膜的黏着力最大, C16 纳米薄膜的黏着力最小, 随着链长的增加, 离子液体纳米薄膜的表面黏着力呈下降趋势. 这

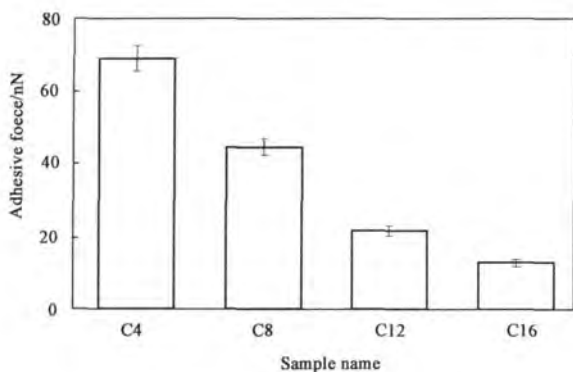


Fig 5 Adhesive forces of various RTILs films

图 5 离子液体纳米薄膜的表面黏着性质

与接触角的测定结果是一致的. 众所周知, 如果薄膜表面是亲水的, 将很容易吸附空气中的水分子而形成弯月力, 产生较大的黏着力^[1-3, 13, 16]. 反之, 如果薄膜表面是疏水的, 则产生较小的黏着力. 接触角的测量结果可以看出随着离子液体侧链烷基链长的增加, 薄膜表面的疏水性增强, 所以其黏着力也呈下降趋势.

2.6 离子液体超薄膜的表面纳米摩擦学性质

图 6 为 AFM 测定的离子液体超薄膜的纳米摩擦力. 离子液体超薄膜的纳米摩擦力的差异主要归因于其链长的不同, 其中 C4 的摩擦力最大, C16 的摩擦力最小, 和黏着力有相同的变化趋势. 分子烷基链越长, 分子链将更柔顺, 能很容易随针尖滑动方向摆动, 从而达到更好的减摩效果^[20-21]. 另外根据黏着力测定结果, 随着烷基链长的增加, 离子液体纳米薄膜的表面能降低, 形成的弯月力将变小, 这也减小了离子液体分子对原子力针尖的阻力, 所以 C16 表现出最小的摩擦力.

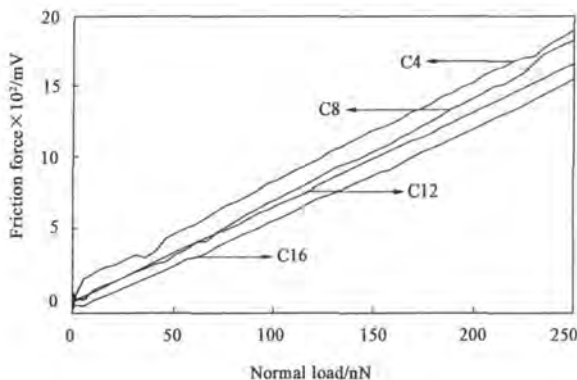


Fig 6 Nanofriction forces of various RTILs films

图 6 离子液体纳米薄膜的表面纳米摩擦学性质

2.7 离子液体超薄膜的表面微摩擦学性质

图 7 是不同烷基链长离子液体纳米薄膜与 Si_3N_4 陶瓷球对摩时的摩擦系数随时间和载荷的变化曲线. 对于 C4 薄膜来说, 在所测定载荷范围内, 摩擦系数均很小, 在 $0.075 \sim 0.085$ 之间基本保持稳定. 当载荷增至 800 mN 且经过约 1.867 s 后摩擦系数突然升高, 表明 C4 离子液体超薄膜对硅基底的保护作用失效. 对于 C8 和 C12 离子液体薄膜, 其摩擦系数也相对较低, 而且稳定, 其耐磨寿命分别为 1.328 s 和 2.370 s . 相对于前 3 种薄膜, C16 离子液体薄膜的表面摩擦系数略大, 并且随着载荷的增大有所减小, 但其抗磨损寿命有所降低, 约为 460 s . 离子液体超薄膜的微摩擦性能的差异主要源于其烷基链长的不同, 随着链长的增加, 离子液体由液体向固体转变, 长链分子呈固晶态, 膜稳定坚固, 不易被剪切, 具有较大的摩擦力^[22], 因此薄膜的减摩能力有所降低, 显示出较大的摩擦系数.

3 结论

a 在硅片表面成功制备了不同烷基链长的离

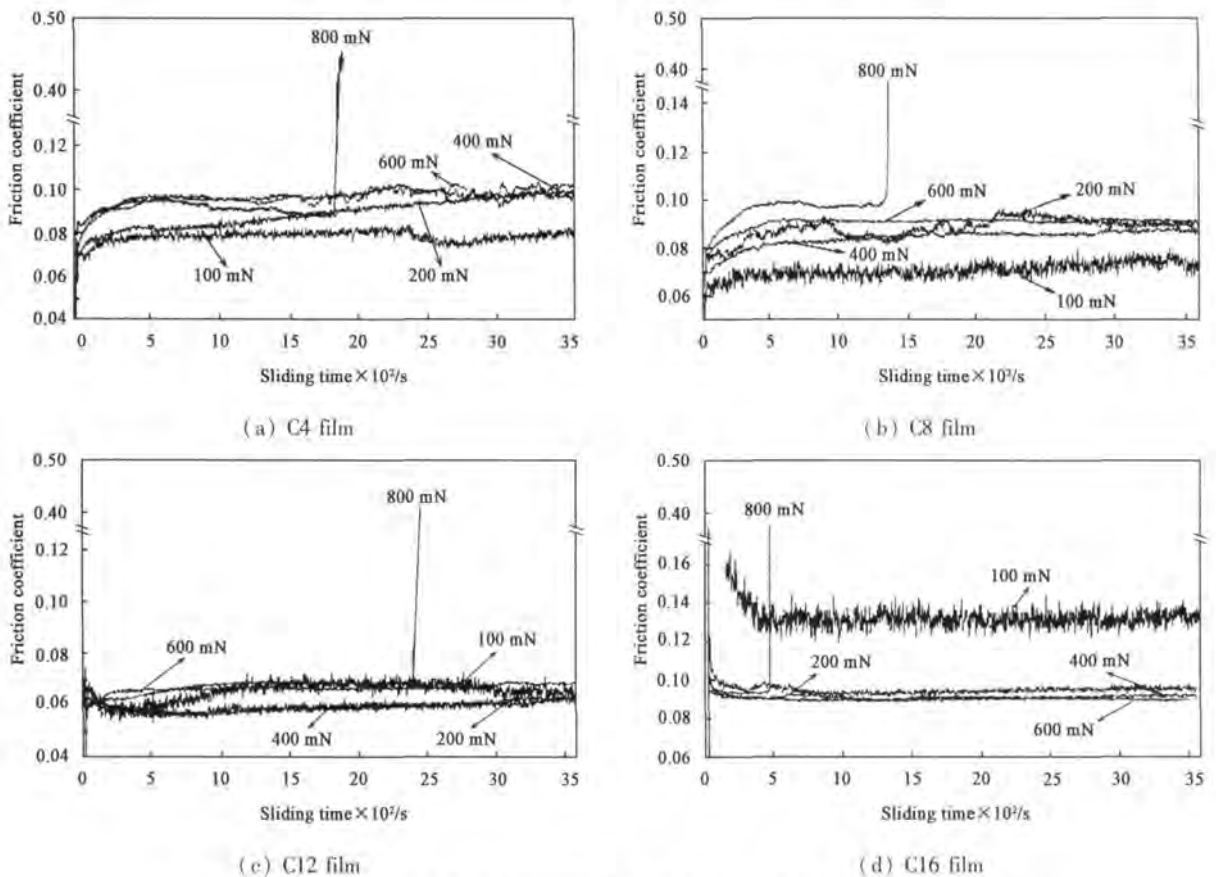


Fig.7 Frictional traces of RTIL films with different chain length at different applied loads

图 7 不同烷基链长离子液体纳米薄膜的表面摩擦系数在不同载荷条件下随时间的变化

子液体纳米超薄膜, 链长对离子液体纳米超薄膜表面的亲疏水性质影响很大, 随着链长的增加, 薄膜表面向疏水方向发展。

b 离子液体纳米超薄膜表面的黏着力大小受烷基链长影响很大, 链长越长, 薄膜表面向疏水方向发展, 形成的弯月力减小, 从而导致黏着力越小。

c 考察了在不同载荷下, 烷基链长对针尖与样品之间纳米摩擦学行为的影响规律, 发现烷基链越长, 分子链将更柔顺, 能更容易随针尖滑动方向摆动, 从而减摩效果越好。

d 评价了离子液体薄膜摩擦系数和抗磨损寿命在微摩擦条件下随载荷和时间的变化曲线, 发现在微摩擦条件下摩擦系数和抗磨损寿命随链长的增加没有明显的线性增加或减小变化规律, 但 C16 薄膜表现出最大的摩擦系数和最差的抗磨损性能。

4 致谢

本研究工作得到了国家自然科学基金项目 (20773148&50905178) 和创新群体项目 (50721062) 的支持和资助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Bhushan B, Jung Y C. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4 970-4 980.
- [2] Hsu S M. Nano-lubrication concept and design [J]. *Tribology International*, 2004, 37: 537-545.
- [3] Liu H W, Bhushan B. Nanotribological characterization of digital micromirror devices using an atomic force microscope [J]. *Ultramicroscopy*, 2004, 100: 391-412.
- [4] Xie G X, Wang Q, Si L N, et al. Tribological characterization of several silicon-based materials under ionic-liquids lubrication [J]. *Tribology Letters*, 2009, 36: 247-257.
- [5] Ma J Q, Pang C J, Yu F, et al. Preparation and tribological properties of multiply-alkylated cyclopentane (MAC)-octadecyltrimethylsilyl silane (OTS) double-layer film on silicon [J]. *Wear*, 2007, 263: 1000-1007.
- [6] Asay D B, Dugger M T, Ohlhausen J A, et al. Macro- to nanoscale wear prevention via molecular adsorption [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 155-159.
- [7] Ye C F, Liu W M, Chen Y X, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant [J]. *Chemical*

- Communication, 2001, 1: 2244-2245
- [8] Liu W M, Ye C F, Wang H Z, *et al*. Tribological behavior of the ionic liquid of alkylimidazolium tetrafluoroborate as an additive [J]. Tribology, 2001, 21: 482-484 (in Chinese) [刘维民, 叶承峰, 王海忠. 烷基咪唑四氟硼酸盐离子液作为润滑剂的摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21: 482-484].
- [9] Liu X Q, Zhou F, Liang Y M, *et al*. Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism [J]. Wear, 2006, 261: 1174-1179
- [10] Jiang D, Xu B, Feng D P. Tribological behavior of ionic liquid of 1-ethyl-3-octylimidazolium diethylphosphate as a lubricant [J]. Tribology, 2008, 28: 524-528 (in Chinese) [姜栋, 徐斌, 冯大鹏. 1-乙基-3-辛基咪唑二乙基磷酸盐离子液摩擦学行为研究 [J]. 摩擦学学报, 2008, 28: 524-528].
- [11] Palacio M, Bhushan B. Ultrathin wear-resistant ionic liquid films for novel MEMS/NEMS applications [J]. Advanced Materials, 2008, 20: 1194-1198
- [12] Wang H Z, Ye C F, Liu W M. Tribological behavior of the ionic liquid of 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate as a lubricant [J]. Tribology, 2003, 23: 38-41 (in Chinese) [王海忠, 叶承峰, 刘维民. 1-甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐离子液的摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23: 38-41].
- [13] Zhao W J, Zhu M, Mo Y F, *et al*. Effect of anion on micro/nano-tribological properties of ultra-thin imidazolium ionic liquid films on silicon wafer [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 332: 78-83.
- [14] Zhu M, Mo Y F, Zhao W J, *et al*. Micro/macrotribological properties of several nano-scale ionic liquid films on modified silicon wafers [J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41: 205-210
- [15] Zhao W J, Mo Y F, Pu J B, *et al*. Effect of cation on micro/nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films [J]. Tribology International, 2009, 42: 828-835
- [16] Mo Y F, Zhao W J, Zhu M, *et al*. Nano/microtribological properties of ultrathin functionalized imidazolium wear-resistant ionic liquid films on single crystal silicon [J]. Tribology Letters, 2008, 32: 143-151.
- [17] Mo Y F, Yu B, Zhao W J, *et al*. Microtribological properties of molecularly thin carboxylic acid functionalized imidazolium ionic liquid film on single-crystal silicon [J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2276-2283
- [18] Zhao W J, Wang Y, Wang L P, *et al*. Influence of heat treatment on the micro/nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on silicon [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 361: 118-125
- [19] Choi J, Morishita H, Kato T. Frictional properties of bilayered mixed lubricant films on an amorphous carbon surface: effect of alkyl chain length and SAM/PPFE portion [J]. Applied Surface Science, 2004, 228: 191-200
- [20] Khatri O P, Bain C D, Biswas S K. Effects of chain length and heat treatment on the nanotribology of alkylsilane monolayers self-assembled on a rough aluminum surface [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 23405-23414.
- [21] Mo Y F, Bai M W. Preparation and nanotribological properties of perfluorinated carboxylic acid self-assembled monolayers [J]. Lubricating Engineering, 2007, 32: 18-23 (in Chinese) [莫宇飞, 白明武. 全氟羧酸自组装分子润滑膜的纳米摩擦学性能的研究 [J]. 润滑与密封, 2007, 32: 18-23].
- [22] Ren S L, Yang S R, Zhang J Y, *et al*. Advances in tribological investigation of self-assembled monolayers [J]. Tribology, 2000, 20: 395-400 (in Chinese) [任嗣利, 杨生荣, 张俊彦, 等. 自组装单分子膜的摩擦学研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2000, 20: 395-400].