



核壳结构稀土复合纳米添加剂的制备及摩擦学性能研究

汪含蔚^{1,2}, 王海忠¹, 张坚³, 郑治文^{1*}, 刘小龙¹, 乔旦^{1*}, 冯大鹏¹

1. 中国科学院兰州化学物理研究所润滑材料全国重点实验室, 兰州 730000

2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049

3. 山东东岳高分子材料有限公司, 淄博 256401

* E-mail: zhengzhiwen@licp.cas.cn; ddqiao@licp.cas.cn

收稿日期: 2024-11-15; 接受日期: 2025-01-02; 网络版发表日期: 2025-02-26

甘肃省杰出青年基金(批准号: 24JRRA041)、中国科学院青年创新促进会(编号: 202142)、甘肃省科技重大专项(编号: 23ZDGA011)和泰山产业领军人才工程(编号: tscx202306141)资助项目

摘要 利用2-甲基咪唑和六水合硝酸钴为原料, 通过配位作用在纳米二氧化铈(CeO_2)颗粒表面层层自组装合成二甲基咪唑钴(ZIF)-67@ CeO_2 核壳结构纳米复合润滑添加剂, 有效提升了纳米 CeO_2 颗粒在500SN基础油中的分散稳定性. 摩擦实验结果表明, 在500SN基础油中添加1 wt% ZIF-67@ CeO_2 时表现出最优的摩擦学性能, 与500SN基础油相比, 摩擦系数(COF)下降了41.54%, 磨损率下降了81.76%, 并且在高载荷、高温及高频率下仍保持优异的润滑性能. 进一步采用非接触式三维表面轮廓测试仪、配备能量色散X射线光谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)对磨痕的形貌及化学组成进行分析表征, 探究核壳结构型纳米复合润滑添加剂的减摩抗磨机理. 结果表明, 摩擦过程中ZIF-67结构发生破坏, 释放出 CeO_2 颗粒, 使滑动摩擦转变为滚动摩擦; 与此同时, 在接触应力及剪切作用下, ZIF-67@ CeO_2 纳米添加剂和500SN基础油与钢基底之间发生摩擦化学反应, 形成了含金属氧化物、含碳物质及含氮物质的摩擦保护膜, 显著降低了界面的摩擦与磨损.

关键词 金属有机框架结构, 稀土材料, 润滑添加剂, 减摩抗磨, 摩擦催化

1 引言

在生活和生产中, 摩擦造成了大量的能量损失, 据统计, 全世界因摩擦造成的能量损耗占总能量的23%^[1]. 此外, 摩擦还会加速机械构件的磨损, 甚至引发生产事故. 因此, 随着工业的发展及机械设备的广泛使用, 润滑技术的重要性更加凸显^[2]. 润滑油的应用能

够有效降低机械部件间的摩擦与磨损, 延长设备使用寿命. 然而, 在高载荷、高温等极端工况下, 基础润滑油难以保持稳定, 易导致润滑失效, 影响设备的稳定运行^[3]. 因此, 开发新型润滑油添加剂以进一步降低界面摩擦与磨损, 提高润滑油的稳定性, 从而提升机械设备的运行效率成为了目前研究的重点^[4,5]. 纳米材料因其表面效应、小尺寸效应及量子尺寸效应^[6,7]能够显

引用格式: 汪含蔚, 王海忠, 张坚, 等. 核壳结构稀土复合纳米添加剂的制备及摩擦学性能研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 506–519
Wang H W, Wang H Z, Zhang J, et al. Preparation and tribological performance of core-shell structured rare-earth nanocomposites as lubricating additives (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 506–519, doi: 10.1360/SST-2024-0300

著提升基础润滑剂的润滑性能, 得到了研究者的广泛关注^[8]. 同时, 稀土纳米材料因具有优异的抗磨性及抗氧化性, 能够有效提升润滑油的摩擦学性能, 防止润滑油在极端工况下发生失效, 在润滑领域有着广泛的应用^[9,10].

早在20世纪90年代, Zhang等人^[11]分别将 CeF_3 , CeO_2 , La_2O_3 以不同的比例掺入聚四氟乙烯(PTFE)中, 在钢-PTFE界面进行摩擦学实验发现, 在干摩擦状态下, 三种材料的引入均可使界面的磨损降低1~2个数量级, 且在PTFE中掺入15% CeO_2 时, 界面表现出最优的摩擦学性能. 随后, Shen等人^[12]将纳米 CeO_2 作为钛基润滑脂的添加剂时发现, 纳米 CeO_2 的引入增强了摩擦化学反应, 促进了摩擦膜的形成, 并通过滚动效应、抛光效应和界面修复效应有效降低了摩擦与磨损. Lei等人^[13]进一步采用油胺修饰的纳米 CeO_2 和二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)复合作为PAO6基础油的复合添加剂, 探究了摩擦膜的生成机理, 结果表明在 CeO_2 和ZDDP的协同作用下, 界面形成了以磷酸盐为黏合剂、 CeO_2 为填充相的摩擦膜, CeO_2 的引入显著提升了摩擦膜的抗磨和承载性能.

然而, 上述所提到的稀土材料在润滑油中的分散稳定性较差, 从而影响界面摩擦学的性能. 有机金属框架材料(MOFs)是一类由金属离子与有机配体通过配位作用形成的多孔晶体材料^[14-18], 具有高度有序的框架结构、可调控的孔隙结构、大比表面积及良好的化学稳定性等优点, 在气体储存、催化反应、电化学和摩擦学等领域均有着广泛的应用^[19-24]. 特别是, 由于有机框架的引入, MOFs材料添加剂较无机纳米添加剂在润滑油中表现出更为良好的分散稳定性, 从而进一步提升润滑油的摩擦学性能. 其中, 沸石咪唑盐骨架结构的MOFs(二甲基咪唑钴(ZIF))因具有良好的热稳定性及化学稳定性, 在润滑油添加剂领域有着较多的应用. Shi等人^[25]用蒸汽辅助法合成了ZIF-8和ZIF-67作为100SN基础油的润滑添加剂, 极大改善了界面的抗磨性能. Wang等人^[26]合成了不同尺寸的ZIF-71纳米润滑添加剂, 有效提升了基础油的承载能力和抗磨性能, 且小尺寸的纳米颗粒能够更有效地提升基础油的摩擦学性能. Mu等人^[27]将负载ZIF-67的氧化石墨添加到离子液体中, 表现出了良好的分散稳定性和减摩抗磨性能. 然而, MOFs材料在机械作用下容易发生变形, 在极端工况下可能导致润滑失效.

基于此, 本文将具有良好摩擦学性能的稀土材料和MOFs材料结合, 制备了一种具有核壳结构的ZIF-67@ CeO_2 稀土复合纳米材料, 并探究了其作为500SN基础油添加剂的摩擦学性能. 采用层层自组装法在纳米 CeO_2 表面生长ZIF-67外壳, 用X射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对其结构和形貌进行了表征, 考察了其在500SN基础油中的分散稳定性. 利用微动摩擦磨损试验机测试了添加剂的摩擦学性能, 并通过SEM和XPS等手段分析磨痕的形貌及组成, 提出了ZIF-67@ CeO_2 核壳型纳米添加剂的润滑机制.

2 实验

2.1 材料

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司(中国). 2-甲基咪唑(2-MI, 化学纯)购自麦克林试剂有限公司. 纳米二氧化铈(CeO_2 , 分析纯)和无水乙醇购自阿拉丁化学试剂有限公司. 500SN基础油购自深圳中润通化工有限公司.

2.2 ZIF-67@ CeO_2 核壳结构纳米复合材料的制备

ZIF-67@ CeO_2 核壳结构纳米复合材料的制备方法如图1所示, 利用静电吸附作用通过层层自组装法控制 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2-MI在纳米 CeO_2 颗粒表面发生配位反应自组装生成ZIF-67外壳^[28], 包覆 CeO_2 纳米颗粒: 将0.3 g CeO_2 纳米颗粒通过超声分散于30 mL去离子水中, 记为分散液A; 将1.15 g 2-MI溶于30 mL去离子水中, 记为溶液B; 将0.62 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于30 mL去离子水中, 记为溶液C; 将溶液B加入A中, 搅拌反应15 min, 使得2-MI通过静电力吸附在纳米 CeO_2 表面, 过滤后加入溶液C, 搅拌反应15 min, Co^{2+} 与吸附在 CeO_2 表面的2-MI发生配位反应形成ZIF-67有机金属框架结构, 将该过程重复5次, 使得 CeO_2 表面生长出一定厚度的ZIF-67外壳, 通过离心收集固体产物, 用无水乙醇洗涤三次, 在40℃下真空干燥12 h后获得紫色固体, 即为ZIF-67@ CeO_2 核壳结构纳米复合材料.

2.3 材料的表征

利用X射线粉末衍射仪(XRD, PANalytical Empyr-

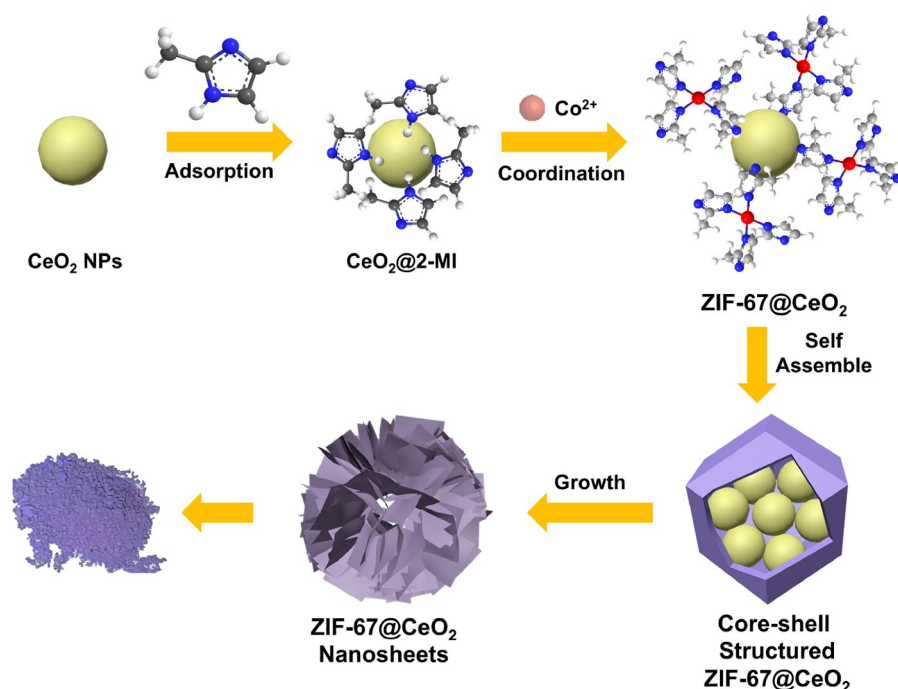


图1 (网络版彩图)ZIF-67@CeO₂核壳结构纳米复合材料制备示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the synthesis process of core-shell structured ZIF-67@CeO₂ nanocomposites.

ean)对ZIF-67包覆纳米二氧化铈前后的晶体结构进行表征. 利用傅里叶变换红外分光光度计(FTIR, Thermal Fisher Scientific)表征CeO₂纳米颗粒及ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的有机官能团. 利用X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)进一步表征ZIF-67@CeO₂的化学组成, 利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5601LV)和配备能量色散X射线光谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200x)分析CeO₂纳米颗粒的形貌及ZIF-67@CeO₂的形貌和元素分布. 使用紫外-可见光分光光度计(UV-vis, U-3900H)测试吸光度随时间的变化, 研究CeO₂纳米颗粒及ZIF-67@CeO₂纳米复合材料在500SN基础油中的分散稳定性.

2.4 摩擦学实验

采用微动摩擦磨损试验机进行摩擦学测试(SRV-4), 上试球($\phi=10$ mm, $Ra<30$ nm)和下试固定盘($\phi=24.0$ mm $\times$ 7.9 mm, $Ra<10$ nm)均为GCr15钢, 其硬度为650~700 HV. 使用添加了不同浓度ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的500SN基础油为润滑剂, 摩擦实验条件如下: 载荷为150 N, 频率为25 Hz, 振幅为1 mm, 时间为

30 min, 线速度为0.05 m s⁻¹, 为排除室温的变化对摩擦系数的影响, 选择40℃下进行摩擦实验; 随后通过不断提升载荷/温度/频率对润滑剂进行了变载、变温及变速测试. 采用三维轮廓(MicroXAM-800)观察摩擦实验后产生的磨痕形貌. 利用配备EDS的扫描电子显微镜(SEM, JSM-5601LV)观察磨痕形貌及元素组成, 并进一步用XPS表征磨损表面的化学结构.

3 结果与讨论

3.1 ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的表征

CeO₂纳米颗粒及ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的红外光谱结果如图2(a)所示, 由图可知, CeO₂纳米颗粒在红外光谱中没有明显的吸收峰, 但当引入ZIF-67有机金属框架结构后, 在426 cm⁻¹处出现了代表Co-N的红外吸收峰, 为ZIF-67的特征峰; 2800~3000 cm⁻¹处的吸收峰代表C-H的伸缩振动, 1144和1421 cm⁻¹处的吸收峰为C-N的伸缩振动, 1580 cm⁻¹处的吸收峰为C=N的伸缩振动峰^[29], 红外光谱结构表明了ZIF-67的成功合成. 图2(b)为CeO₂纳米颗粒和ZIF-67@CeO₂纳米复

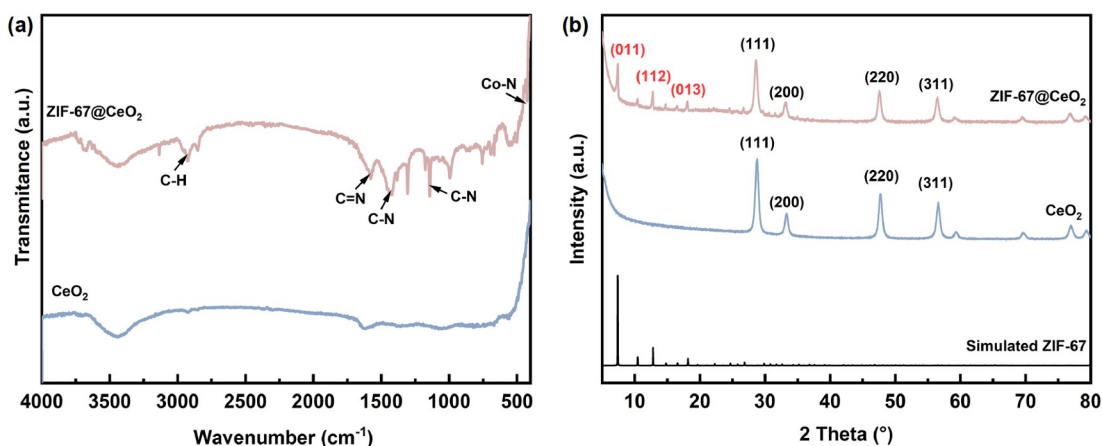


图 2 (网络版彩图)合成纳米材料的结构表征. (a) FTIR光谱图; (b) XRD光谱图

Figure 2 (Color online) Characterization of synthetic nanomaterials. (a) FTIR spectra; (b) XRD spectra.

合材料的X射线粉末衍射图, CeO_2 纳米颗粒在 28.6° , 33.1° , 47.5° 和 56.4° 出现衍射峰, 分别对应(111), (200), (220)和(311)晶面, 与 CeO_2 的立方晶系结构保持一致 (PDF# 43-1002). 而对于 ZIF-67@CeO_2 的XRD曲线, 除 CeO_2 的衍射峰外, 在 7.4° , 12.8° 和 18.0° 出现了衍射峰, 分别代表 ZIF-67 的(011), (112)和(013)晶面, 与文献保持一致 (CCDC 671073)^[30]. FTIR和XRD结果表明了 ZIF-67 与纳米 CeO_2 颗粒的成功复合, 且 CeO_2 的晶体结构并未发生改变.

利用SEM和TEM对所制备纳米材料的形貌及元素分布进行表征, 图3(a)和(b)分别展示了 CeO_2 纳米颗粒的SEM和TEM结果. 可以看出, CeO_2 纳米颗粒表现出团簇形貌, 颗粒表面较为粗糙且尺寸分布均匀(图3(a)), TEM结果进一步表明了纳米 CeO_2 的颗粒尺寸在 10~20 nm 之间(图3(b)). 图3(c)展示了 ZIF-67@CeO_2 复合材料的SEM图像, 可以观察到复合材料呈现出由片状结构组合而成的纳米花结构, 表明 ZIF-67 的引入改变了纳米颗粒的形貌. 与 CeO_2 颗粒相比, ZIF-67 的存在使得复合材料的表面更加规则和光滑. ZIF-67@CeO_2 复合材料的TEM图像如图3(d)所示, 可以看到, ZIF-67 的包覆层与 CeO_2 内核间形成了明显的界面, 证实了核壳结构的成功构建. 图3(e)为图3(d)下的元素分布图(EDS mapping), 从C和N元素的分布图可以看出, ZIF-67 中有机框架的主要元素碳和氮均匀分布在复合颗粒的外层区域, Co元素也集中分布在外层. Ce元素则集中分布在核心区域, 表明 CeO_2 作为内核存在.

O元素主要分布在核心区域, 但在外层区域也存在少量氧元素, 表明氧元素在核壳结构的形成中起到重要作用.

为进一步研究 ZIF-67@CeO_2 纳米复合材料的化学结构, 通过X射线光电能谱对其进行表征, 结果如图4所示. C 1s谱中, 284.8, 285.4和292.0 eV处的吸收峰分别代表了C-C, C-N/C=N和咪唑环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰; N 1s谱中, 398.8和400.3 eV处的吸收峰分别代表了咪唑环中的C=N-C和C-NH-C, C 1s谱和N 1s谱表明材料中保持了完整的咪唑骨架结构; Co 2p谱中, 779.1, 784.2, 794.8和801.0 eV处的吸收峰分别为Co 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} (s), Co 2p_{1/2}和Co 2p_{1/2} (s), 代表了Co²⁺的特征峰, 表明Co以+2的价态和2-甲基咪唑进行配位^[31]; O 1s谱中, 529.3 eV处的吸收峰为二氧化铈晶格中的O²⁻峰, Ce 3d谱中881.2, 887, 897.5和 915.5 eV分别为Ce 2p_{5/2}, Ce 2p_{5/2} (s), Ce 2p_{3/2}和Ce 2p_{3/2} (s), 代表了Ce⁴⁺的氧化态^[32], O 1s和Ce 3d谱共同表明纳米二氧化铈的结构并未发生改变. XPS结果进一步表明了 ZIF-67 与纳米 CeO_2 颗粒的成功复合.

3.2 ZIF-67@CeO₂纳米复合材料分散稳定性研究

在纳米润滑添加剂的研究中, 纳米添加剂在基础润滑油中的分散稳定性是评价其润滑性能的一个重要指标. 利用紫外-可见分光光度计(UV-vis)对含有纳米添加剂的500SN基础油进行吸光度测试. 结果表明, 对于添加了 CeO_2 纳米颗粒的500SN, 紫外光谱图中仅在424 nm处出现吸收峰(图5(a)), 而对于 ZIF-67@CeO_2

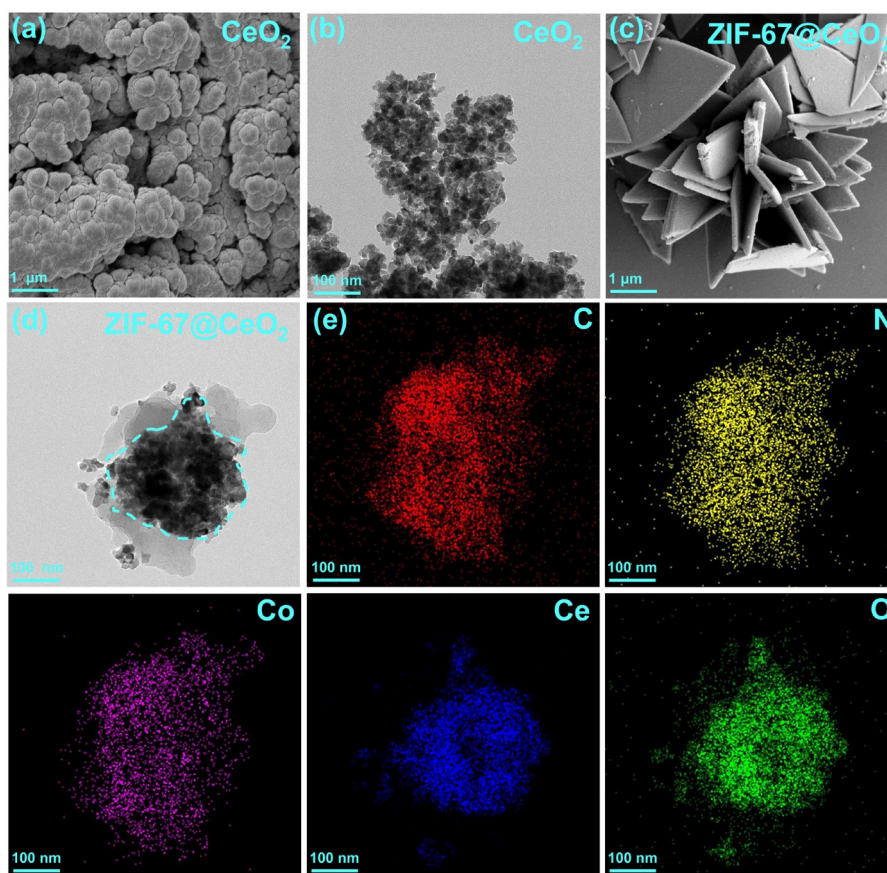


图3 (网络版彩图)合成纳米材料的形貌表征。(a) CeO_2 纳米颗粒的SEM图; (b) CeO_2 纳米颗粒的TEM图; (c) ZIF-67@CeO_2 纳米复合材料的SEM图; (d) ZIF-67@CeO_2 纳米复合材料的TEM图; (e) 图(d)的EDS元素分布图

Figure 3 (Color online) Morphology characterization of synthetic nanomaterials. (a) SEM image of CeO_2 ; (b) TEM image of CeO_2 ; (c) SEM image of ZIF-67@CeO_2 ; (d) TEM image of ZIF-67@CeO_2 ; (e) EDS mapping of (d).

纳米复合材料添加剂, 紫外光谱图中在424和595 nm处出现了吸收峰, 分别代表 CeO_2 的氧空位缺陷跃迁^[33]和 ZIF-67 中 Co^{2+} 的d-d跃迁^[34](图5(b)). 随着放置时间的增加, 由于纳米添加剂在重力作用下发生沉降, 纳米润滑剂的吸光度逐渐下降. 图5(c)和(d)分别表示添加了 CeO_2 纳米颗粒和 ZIF-67@CeO_2 纳米复合材料的相对吸光度随时间的变化趋势, 可以看出, CeO_2 的相对吸光度随时间的延长, 下降速率较快; 而 ZIF-67@CeO_2 的相对吸光度下降速率减缓, 且在放置96 h后, 添加了 CeO_2 纳米颗粒的500SN基础油的相对吸光度下降至0.63; 而添加了 ZIF-67@CeO_2 纳米复合材料的500SN基础油的相对吸光度下降为0.71, 表明颗粒表面的包覆有效提升了纳米颗粒在基础油中的分散稳定性, 有利于其在摩擦过程中保持稳定^[35].

3.3 纳米添加剂的摩擦学性能研究

采用微动摩擦磨损试验机(SRV-4)考察了 ZIF-67@CeO_2 纳米添加剂的摩擦学性能. 图6(a)为150 N, 40℃不同浓度添加剂下摩擦系数随时间的变化曲线. 可以看出500SN基础油在实验开始的2 min内, 摩擦系数迅速上升至0.25, 随后逐渐下降至0.2左右, 且在实验过程中, 摩擦系数波动明显; 而当添加 ZIF-67@CeO_2 纳米添加剂后, 摩擦系数稳定在0.12左右, 并随着添加剂浓度的上升, 界面摩擦系数略有下降. 与500SN基础油相比, 添加1 wt% ZIF-67@CeO_2 纳米添加剂后, 界面的平均摩擦系数下降了41.54%. 随后测试了高载荷、高温和高速下添加剂的摩擦学性能. 图6(b)展现了变载摩擦实验的结果, 可以看出, 随着载荷的上升, 500SN基础油的摩擦系数逐渐上升, 当载荷达到200 N

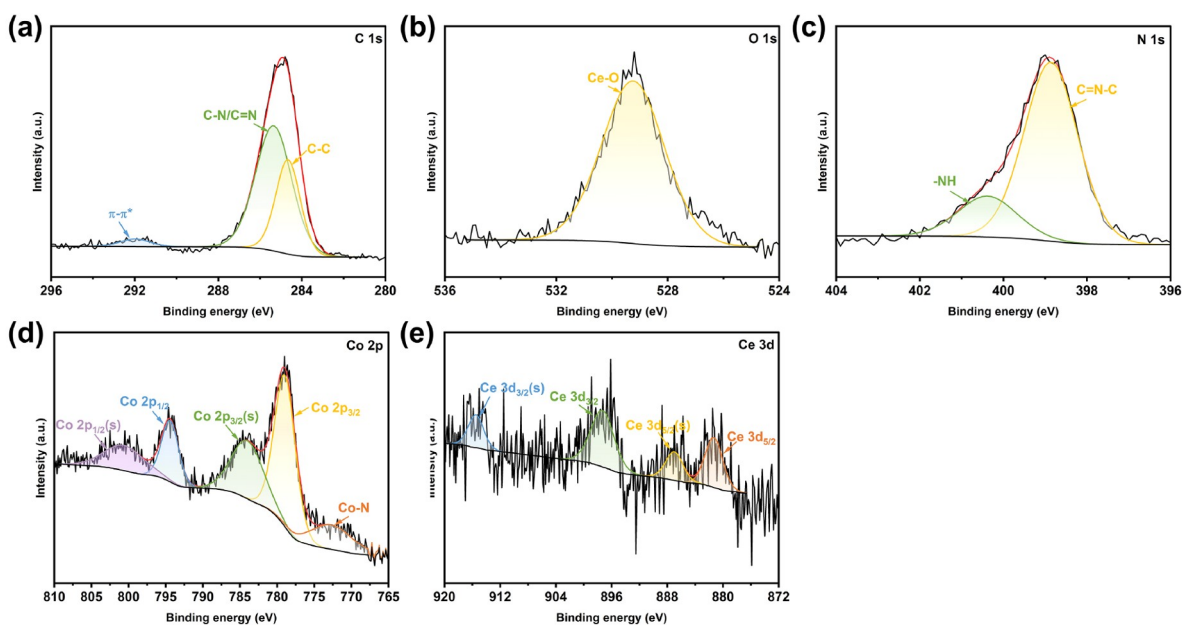


图 4 (网络版彩图)ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的XPS光谱图. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Co 2p; (e) Ce 3d
Figure 4 (Color online) XPS spectra of ZIF-67@CeO₂ nanocomposites. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Co 2p; (e) Ce 3d.

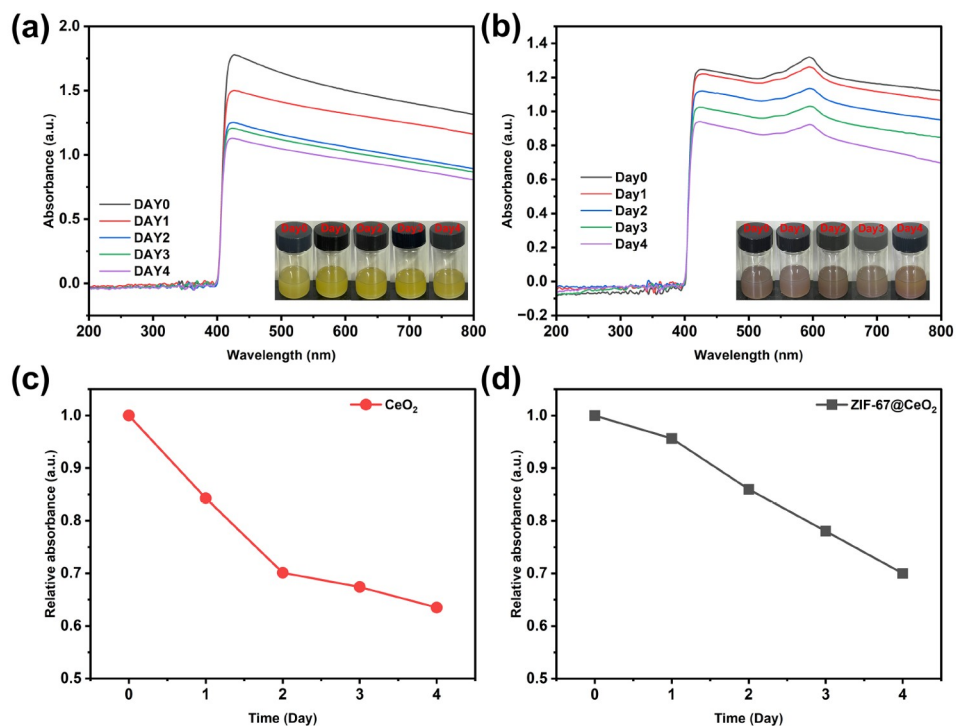


图 5 (网络版彩图)纳米材料的分散稳定性研究. (a) 含有0.1 wt% CeO₂的500SN基础油吸光度曲线及数字图像; (b) 含有0.1 wt% ZIF-67@CeO₂的500SN基础油吸光度曲线及数字图像; (c) 含有0.1 wt% CeO₂的500SN基础油相对吸光度随时间的变化; (d) 含有0.1 wt% ZIF-67@CeO₂的500SN基础油相对吸光度随时间的变化

Figure 5 (Color online) Study on dispersion stabilities of nanomaterials. (a) Absorbance of 500SN containing 0.1 wt% CeO₂ and digital image; (b) absorbance of 500SN containing 0.1 wt% ZIF-67@CeO₂ and digital image; (c) relative absorbance of 500SN containing 0.1 wt% CeO₂; (d) relative absorbance of 500SN containing 0.1 wt% ZIF-67@CeO₂.

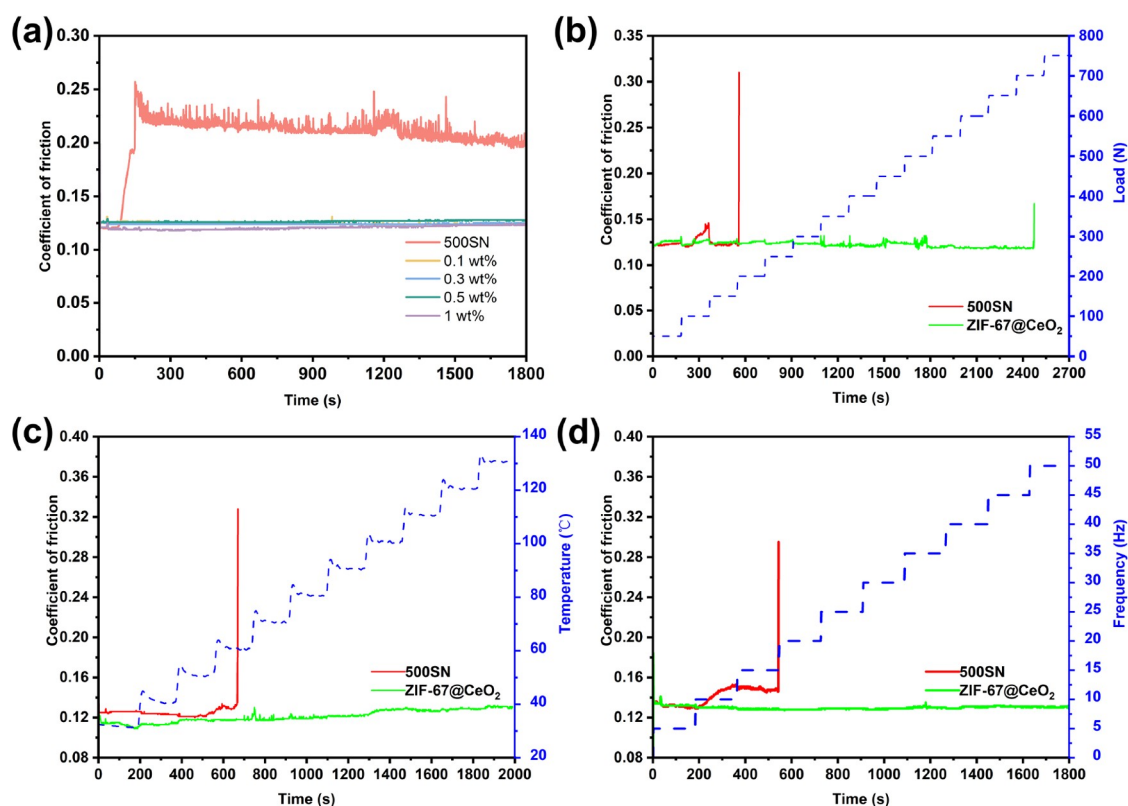


图6 (网络版彩图)添加ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的500SN基础油的摩擦学性能。(a) 不同浓度ZIF-67@CeO₂添加剂下500SN基础油摩擦系数随时间的变化;(b) ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的变载测试(40°C, 25 Hz, 载荷以50 N/3 min的速度由50 N上升至700 N);(c) ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的变温测试(150 N, 25 Hz, 温度以10°C/3 min的速度由30°C上升至130°C);(d) ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的变频测试(150 N, 40°C, 频率以5 Hz/3 min的速度由5 Hz上升至50 Hz)

Figure 6 (Color online) Tribological performance of 500SN base oil with ZIF-67@CeO₂ nanocomposite additives. (a) COF curves with time for 500SN base oil with different concentrations of ZIF-67@CeO₂ additives; (b) COF curve for different lubricants under load conversion conditions (40°C, 25 Hz and the load ramp test from 50 N to 700 N at the rate of 50 N/3 min); (c) COF curve for different lubricants under temperature conversion conditions (150 N, 25 Hz and the temperature ramp test from 30°C to 130°C at the rate of 10°C/3 min); (d) COF curve for different lubricants under frequency conversion conditions (150 N, 40°C and the frequency ramp test from 5 to 50 Hz at the rate of 5 Hz/3 min).

时, 摩擦系数瞬间上升至0.32, 说明发生了润滑失效。而对于添加了1 wt% ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的500SN, 摩擦系数随着载荷的上升保持稳定, 直至载荷上升至700 N时发生润滑失效。图6(c)为ZIF-67@CeO₂添加剂变温摩擦实验的测试结果, 随着温度的上升, 500SN基础油的摩擦系数先下降后上升, 在60°C下发生了润滑失效; 而对于添加有ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的500SN, 在30°C~130°C的条件下, 摩擦系数均保持稳定。图6(d)展示了变频摩擦实验的结果, 当频率上升至10 Hz时, 500SN基础油的摩擦系数由0.13逐渐上升至0.15, 随着频率进一步上升至15 Hz时, 摩擦系数瞬间上升至0.3, 发生了润滑失效; 而引入1 wt% ZIF-67@CeO₂纳米复合添加剂后, 在5~50 Hz的频率范围

内, 界面的摩擦系数始终稳定在0.13左右。摩擦实验表明, ZIF-67@CeO₂纳米添加剂能够有效降低500SN基础油的摩擦系数, 并且能够有效提升500SN在高载荷、高温和高速下的润滑性能。

利用三维轮廓仪对摩擦实验结束后形成的磨痕进行表征, 结果如图7所示。从图7(a)中可知, 随着ZIF-67@CeO₂添加剂浓度的上升, 磨损率逐渐下降, 与500SN基础油相比, 1 wt% ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的引入使得磨损率下降了81.76%。对于500SN基础油, 磨痕宽度约为490 μm, 深度约为0.8 μm; 而随着ZIF-67@CeO₂添加剂浓度的上升, 磨痕的深度和宽度均逐渐下降, 当添加量达到1 wt%时, 磨痕宽度下降约为340 μm, 磨痕深度下降至约0.3 μm(图7(b))。图7(c)为摩

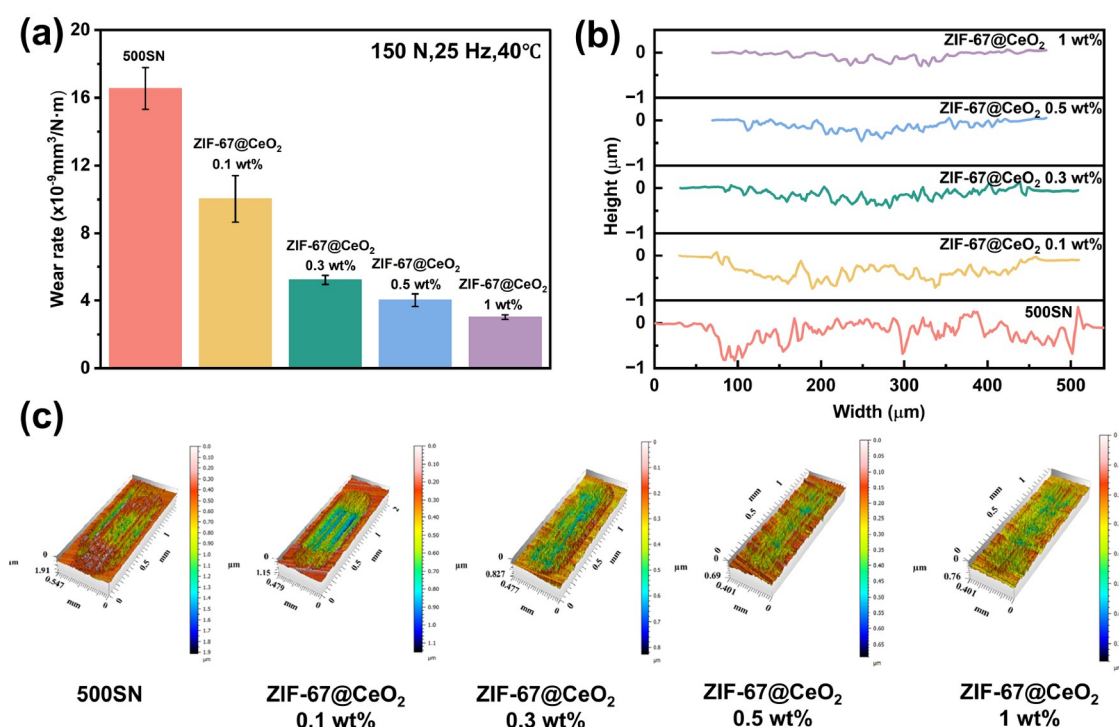


图 7 (网络版彩图)添加ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的500SN基础油的抗磨性能. (a) 磨损率; (b) 二维剖面曲线图; (c) 磨痕的三维形貌

Figure 7 (Color online) Anti-wear performance of 500SN base oil with ZIF-67@CeO₂ nanocomposites. (a) Wear rate; (b) cross-section profiles; (c) 3-dimensional morphology of wear scars.

擦实验后磨痕的三维形貌图, 可以看到以500SN基础油为润滑剂时, 磨痕较宽, 且存在大量犁沟, 而随着ZIF-67@CeO₂纳米添加剂含量的增加, 磨痕表面逐渐变得平滑, 磨损率下降, 再次证实了ZIF-67@CeO₂添加剂良好的润滑性能。

为进一步探究ZIF-67外壳的包覆对基础油润滑性能的影响, 选择分别添加1 wt% CeO₂, ZIF-67和ZIF-67@CeO₂的500SN基础油进行摩擦学实验, 并与不含添加剂的基础油进行对比, 实验结果如图8所示. 图8(a)为含有不同添加的500SN基础油的摩擦系数随时间的变化: 500SN基础油的摩擦系数迅速上升至0.25随后逐渐降低至0.2, 并产生明显波动; 使用CeO₂作为添加剂时, 界面摩擦系数稳定在0.13左右; 使用ZIF-67作为添加剂时, 界面摩擦系数最初稳定在0.12左右, 但在900 s左右开始上升并最终上升至0.15, 可能是由于ZIF-67的结构在高接触应力下被破坏, 导致摩擦系数上升; 而使用ZIF-67@CeO₂作为添加剂时, 界面摩擦系数稳定在0.12左右, 表明ZIF-67@CeO₂纳米复合材

料添加剂较CeO₂和ZIF-67添加剂表现出更优的润滑性能. 图8(b)表明CeO₂和ZIF-67添加剂均能有效降低500SN基础油的磨损率, 但ZIF-67@CeO₂添加剂表现出更优的抗磨损性能, 其磨损率较CeO₂添加剂下降了52.15%, 较ZIF-67添加剂下降了43.92%. 磨痕形貌也表明, 与CeO₂和ZIF-67添加剂相比, ZIF-67@CeO₂添加剂产生的磨痕深度进一步下降, 磨痕表面更为平滑, 磨损程度最低(图8(c)和(d)). 综上, 在材料与结构的协同作用下, ZIF-67@CeO₂添加剂较ZIF-67或CeO₂单一组分的添加剂表现出更优异的减摩抗磨性能, 一方面可能是由于ZIF-67的引入有效提升了核壳结构纳米颗粒在500SN基础油中的分散稳定性; 另一方面, 当ZIF-67的结构因参与摩擦化学反应遭到破坏时, 被其包覆的纳米CeO₂颗粒得到释放, 继续起到减摩抗磨作用。

3.4 ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的润滑机制研究

为了探究ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的润滑机理, 通过EDS-SEM对磨痕的形貌及元素组成进行表征分

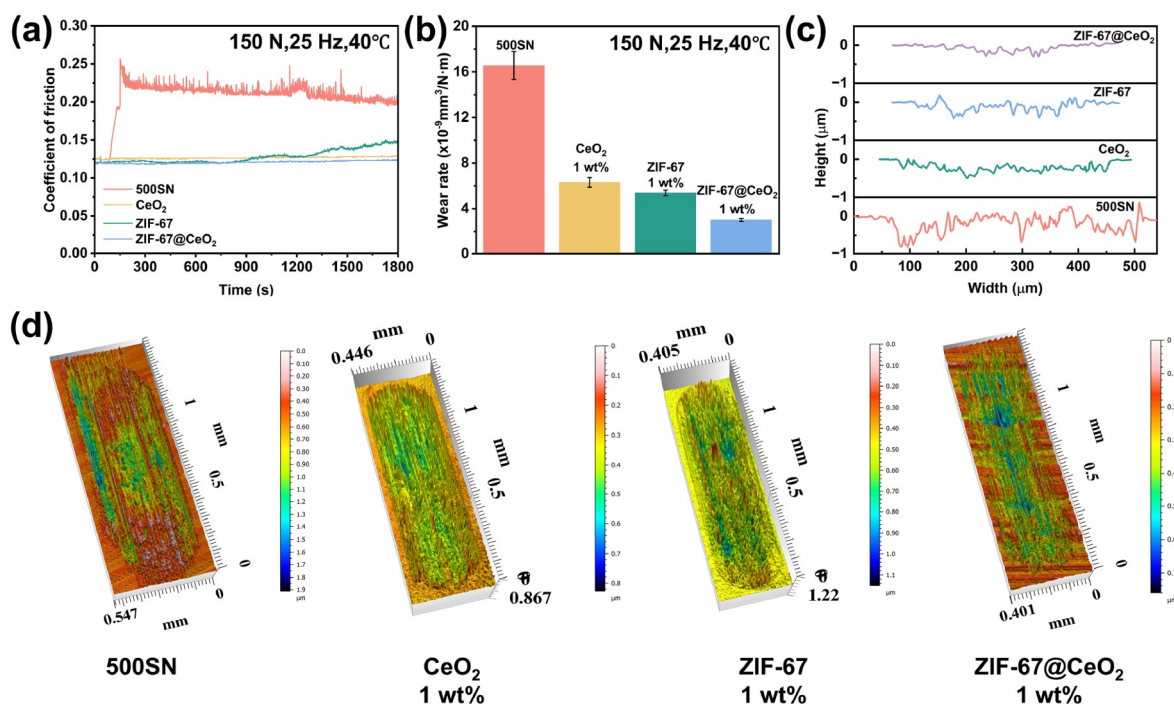


图8 (网络版彩图)不同添加剂作用下的500SN基础油的摩擦学性能。(a) 摩擦系数随时间变化曲线; (b) 磨损率; (c) 二维剖面曲线图; (d) 磨痕的三维形貌

Figure 8 (Color online) Tribological performance of 500SN base oil with different additives. (a) COF vs. time; (b) wear rate; (c) cross-section profiles; (d) 3D morphology of wear scars.

析。图9展现了500SN基础油及含有1 wt% ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的500SN基础油摩擦实验后的磨痕形貌及元素分布。结果表明500SN基础油的摩擦界面遭到了严重的破坏,磨痕处存在大量的犁沟及变形(图9(a)和(b)),EDS结果表明磨痕中主要含有C, O, Fe元素,表明在摩擦过程中由于基础油不能提供有效的润滑膜,磨痕表面出现严重的剥落和磨粒磨损,并伴随着钢界面的氧化;当引入ZIF-67@CeO₂添加剂后,摩擦界面形成的磨痕十分平滑,犁沟和变形消失,且与500SN基础油相比磨痕宽度下降(图9(f)和(g)),EDS结果表明除C, O, Fe元素外,磨痕表面出现了Co和Ce元素,且均匀分布在磨痕表面,表明除了摩擦化学反应的发生,有部分添加剂在摩擦过程中附着在磨痕表面,对磨痕表面进行抛光和自修复,并参与了摩擦保护膜的形成。

为了进一步研究润滑过程中发生的摩擦化学反应,采用XPS对磨痕的化学结构进行分析,结果如图10所示。对于500SN基础油,在C 1s谱图中,284.8, 286.2和287.3 eV处的峰分别对应C-C, C-O和C=O键,表明在

高接触应力和剪切作用下,500SN基础油发生了氧化;O 1s谱图中,529.8, 531.6和533.0 eV处的峰分别对应Fe-O, C=O和C-O键^[36],与C 1s谱的结果一致,并表明基体中的Fe在摩擦作用下被氧化;Fe 2p谱图中,711.0和725.0 eV的峰位对应摩擦过程中形成的铁氧化物(如Fe₃O₄)^[37],与O 1s谱的结果相符。此外,使用500SN基础油作为润滑介质的界面上未检测到含氮物质。

当以含有1 wt% ZIF-67@CeO₂的500SN基础油为润滑介质时,O 1s和Fe 2p谱的结果与无添加剂的500SN相似,但C 1s谱中峰位发生了变化,284.8, 285.5和289.0 eV处的峰分别对应C-C, C-O/C-N及-COOH/-COOR键,这表明Fe基体在摩擦作用下发生了氧化反应,同时添加剂的引入促进了500SN基础油的进一步氧化;N 1s谱中396.0和400.1 eV的峰位分别对应Co-N和C-N键,Co 2p谱中783.2 eV处的峰位代表钴氧化物或钴氮化物,而Ce 3d谱中882.3, 885.9和903.0 eV的峰位表明铈的氧化态为CeO₂,说明ZIF-67@CeO₂添加剂参与了摩擦化学反应。

为进一步探究ZIF-67@CeO₂添加剂在摩擦过程中

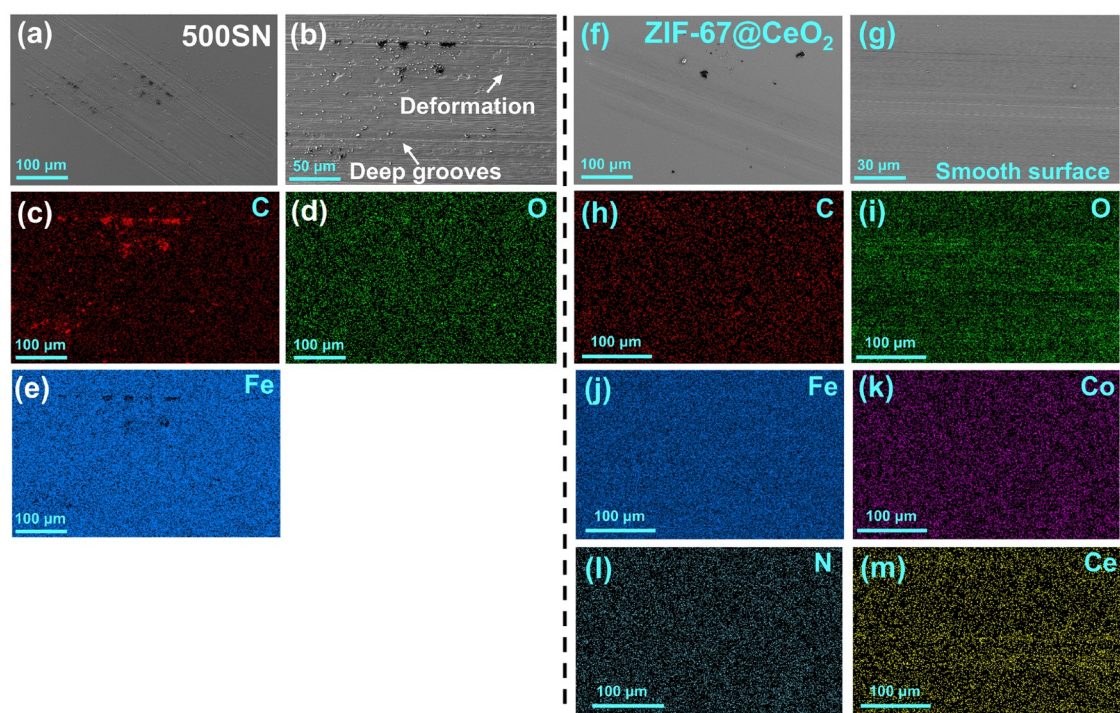


图 9 (网络版彩图)引入纳米添加剂前后磨痕扫描电子显微镜及EDS图. (a)~(e) 500SN基础油; (f)~(m) 含有1 wt% ZIF-67@CeO₂ 纳米添加剂的500SN基础油

Figure 9 (Color online) SEM image and EDS mapping of wear scar lubricated by 500SN base oil and 500SN with 1 wt% ZIF-67@CeO₂ nano additives. (a)~(e) 500SN base oil; (f)~(m) 500SN with 1 wt% ZIF-67@CeO₂ nanoadditives.

的变化, 将含1 wt% ZIF-67@CeO₂的500SN基础油产生的磨痕XPS与ZIF-67@CeO₂纳米复合材料的XPS结果进行对比. 磨痕的C 1s谱中292.0 eV处的峰消失, 表明ZIF-67中的咪唑环结构被破坏; N 1s谱中398.8 eV的吸收峰消失, 而在396.0 eV处出现了新的吸收峰, 进一步证明了ZIF-67结构的破坏并生成了新的钴氮化物; Co 2p谱中的原有吸收峰消失, 而在783.2 eV处出现了新的吸收峰, 表明钴在摩擦化学反应中生成了钴氧化物或钴氮化物^[38]. 同时, Ce 3d谱图显示磨痕中的吸收峰位置发生了偏移, 但未改变Ce的氧化态, 表明CeO纳米颗粒在ZIF-67外壳破坏后释放出来, 化学性质未发生改变.

XPS结果表明, 500SN基础油和界面中的Fe在摩擦作用下发生化学反应, 生成含碳和铁氧化物的摩擦保护层. ZIF-67@CeO₂添加剂的引入促进了500SN基础油在摩擦过程中的进一步氧化反应. ZIF-67@CeO₂在摩擦过程中吸附在摩擦界面, ZIF-67的结构破坏形成钴氧化物和钴氮化物, 并释放出包裹的CeO₂纳米颗粒, 最终形成含有碳、金属氧化物和氮化物的摩擦保

护层, 从而有效避免了摩擦副之间的直接接触, 显著降低了界面磨损.

根据磨痕表面的形貌及化学组成的表征结果, ZIF-67@CeO₂纳米添加剂的润滑机理如图11所示: 通过结合CeO₂纳米颗粒优异的摩擦学性能和ZIF-67在基础油中良好的分散稳定性, 设计出核壳结构ZIF-67@CeO₂纳米复合添加剂. 在摩擦过程中, 在剪切力和接触应力的作用下, 纳米添加剂外壳的ZIF-67被破坏, 释放出纳米CeO₂颗粒, 将滑动摩擦转变为滚动摩擦, 降低了界面的摩擦系数; 同时, 部分纳米添加剂吸附摩擦界面, 对形成的磨痕起到抛光和自修复作用; 此外, ZIF-67@CeO₂纳米添加剂与500SN基础油在钢界面发生了复杂的摩擦化学反应: 500SN基础油和基体中的Fe被氧化为无定形碳和铁氧化物, ZIF-67的有机框架发生氧化分解形成钴的氧化物和氮化物, 这些物质和被释放的CeO₂纳米颗粒吸附在摩擦副上, 形成了含碳、金属氧化物和氮化物的摩擦保护膜, 避免了摩擦副之间的直接接触, 从而降低了界面的摩擦与磨损.

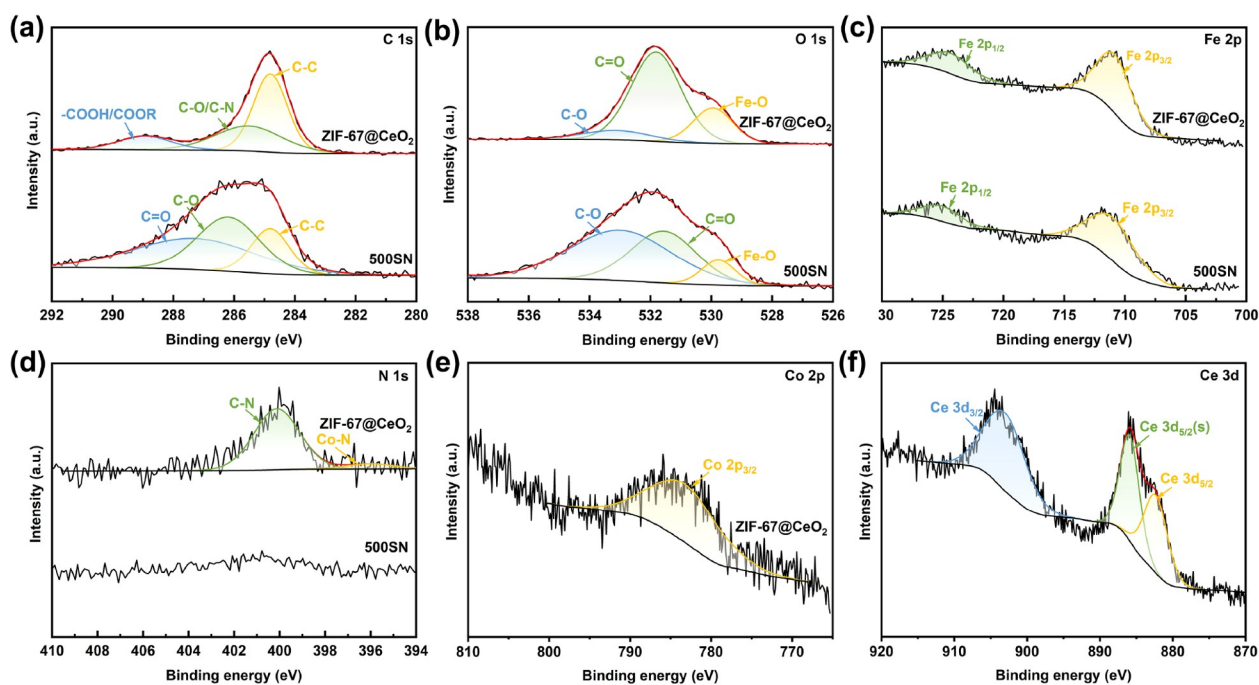


图 10 (网络版彩图)摩擦实验后磨痕的XPS光谱图(150 N, 25 Hz, 40°C). (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) N 1s; (e) Co 2p; (f) Ce 3d

Figure 10 (Color online) XPS spectra of wear scar (150 N, 25 Hz, 40°C). (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) N 1s; (e) Co 2p; (f) Ce 3d.

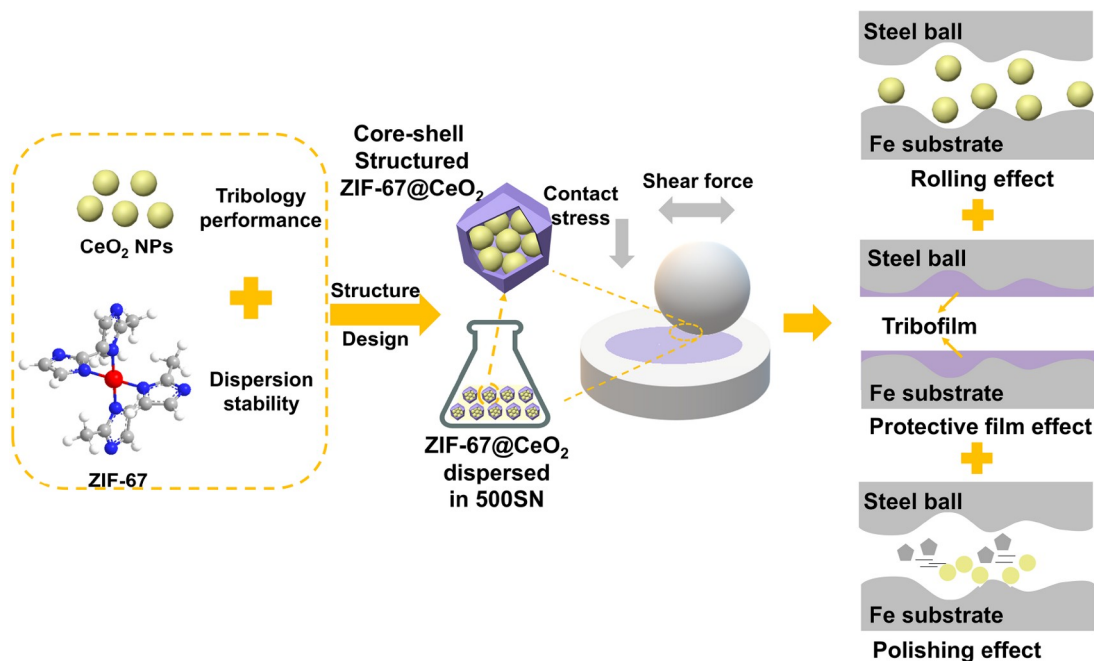


图 11 (网络版彩图)ZIF-67@CeO₂纳米添加剂润滑机理示意图

Figure 11 (Color online) Lubrication mechanism of ZIF-67@CeO₂ nano additives.

4 结论

(1) 本文采用层层自组装法, 通过自组装作用在纳米 CeO_2 颗粒表面生长ZIF-67咪唑类金属有机框架外壳得到核壳结构的ZIF-67@ CeO_2 纳米复合材料, 有效改善了纳米 CeO_2 颗粒在500SN中的分散稳定性。

(2) 摩擦实验结果表明, 当在500SN基础油中添加1 wt% ZIF-67@ CeO_2 纳米复合添加剂时, 界面表现出最优的摩擦学性能, 摩擦系数下降41.54%, 磨损率下降81.76%; 添加剂的引入将500SN基础油的极压载荷由200 N提升至700 N; 变温实验表明, 添加剂的引入使得500SN基础油在30℃~130℃范围内均表现出稳定的润滑性能, 避免了其在60℃下的润滑失效; 变频实验表明, 当频率上升至15 Hz(线速度0.03 m s⁻¹)时, 500SN

基础油发生润滑失效, 添加剂的引入使得基础油在5~50 Hz(线速度0.01~0.1 m s⁻¹)范围内始终表现出优异的润滑性能。同时, 与 CeO_2 纳米添加剂相比, ZIF-67的引入使得磨损率下降了52.15%。

(3) 根据磨痕表面的形貌及化学组成表征, 提出了ZIF-67@ CeO_2 纳米添加剂的润滑机理: 摩擦过程中, ZIF-67外壳被破坏, 释放出 CeO_2 纳米颗粒, 将滑动摩擦转变为滚动摩擦; ZIF-67@ CeO_2 和500SN基础油及钢基体在接触应力及剪切作用下发生摩擦化学反应, 形成了含金属氧化物、含碳物质及含氮物质物的摩擦保护膜, 避免了摩擦副之间的直接接触; 同时, 部分纳米添加剂吸附在磨痕表面, 对磨痕起到抛光作用和自修复作用, 降低了摩擦界面的粗糙度。在三者的协同作用下, 界面的摩擦与磨损得到了有效的改善。

参考文献

- Holmberg K, Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction*, 2017, 5: 263–284
- Jiang Z Q, Sun Y K, Liu B K, et al. Research progresses of nanomaterials as lubricant additives. *Friction*, 2024, 12: 1347–1391
- Azman N F, Samion S. Dispersion stability and lubrication mechanism of nanolubricants: A review. *Int J Precis Eng Manuf-Green Tech*, 2019, 6: 393–414
- Duan L L, Li J, Duan H T. Nanomaterials for lubricating oil application: A review. *Friction*, 2023, 11: 647–684
- Zhao X C, Liu Y, Yu Z Y. Research progress of nanomaterials as lubricant oil additives (in Chinese). *Lubr Eng*, 2002, 6: 80–82, 85 [赵修臣, 刘颖, 余智勇. 纳米粒子作润滑油添加剂的研究与展望. *润滑与密封*, 2002, 6: 80–82, 85]
- Awschalom D D, DiVincenzo D P, Smyth J F. Macroscopic quantum effects in nanometer-scale magnets. *Science*, 1992, 258: 414–421
- Liu W W, Qiao X X, Liu S D, et al. A review of nanomaterials with different dimensions as lubricant additives. *Nanomaterials*, 2022, 12: 3780
- Li J F, Zhu Z C, Peng Y X, et al. Preparation of NbSe_2/Ag nanocomposite and its tribological behavior as lubricant oil additives for mining machinery (in Chinese). *Tribology*, 2021, 41: 230–242 [李剑锋, 朱真才, 彭玉兴, 等. NbSe_2/Ag 纳米复合材料的制备及其作为煤矿机械机用润滑油添加剂摩擦学行为的研究. *摩擦学学报*, 2021, 41: 230–242]
- Uflyand I E, Zhinzilo V A, Burlakova V E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development. *Friction*, 2019, 7: 93–116
- Cheng P, Xiao C, Liu S J, et al. Study on friction reduction and self-repair performance of rare earth $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ composites as lubricant additives (in Chinese). *Lubr Oil*, 2022, 37: 21–27 [程鹏, 肖楚, 刘妹静, 等. 稀土 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 复合材料作为润滑油添加剂的减摩自修复性能研究. *润滑油*, 2022, 37: 21–27]
- Zhang Z Z, Xue Q J, Liu W M, et al. Friction and wear behavior of PTFE composites filled with rare earth compounds under oil-lubricated conditions. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 797–805
- Shen T, Wang D X, Yun J, et al. Tribological properties and tribochemical analysis of nano-cerium oxide and sulfurized isobutene in titanium complex grease. *Tribol Int*, 2016, 93: 332–346
- Lei X, Zhang Y J, Zhang S M, et al. Study on the mechanism of rapid formation of ultra-thick tribofilm by CeO_2 nano additive and ZDDP. *Friction*, 2023, 11: 48–63
- Kim J, Chen B L, Reineke T M, et al. Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 8239–8247
- Guo Y X, Wang K B, Hong Y, et al. Recent progress on pristine two-dimensional metal-organic frameworks as active components in supercapacitors. *Dalton Trans*, 2021, 50: 11331–11346

- 16 Hu T, Tang L, Feng H P, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) and their derivatives as emerging catalysts for electro-Fenton process in water purification. *Coord Chem Rev*, 2022, 451: 214277
- 17 Shi Y, Yang A F, Cao C S, et al. Applications of MOFs: Recent advances in photocatalytic hydrogen production from water. *Coord Chem Rev*, 2019, 390: 50–75
- 18 Song K P, Pan Y T, Zhang J, et al. Metal-organic frameworks-based flame-retardant system for epoxy resin: A review and prospect. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143653
- 19 Furukawa H, Cordova K E, O’Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 2013, 341: 974
- 20 Zhai Z Y, Zhang X L, Hao X K, et al. Metal-organic frameworks materials for capacitive gas sensors. *Adv Mater Technologies*, 2021, 6: 2100127
- 21 Luo H W, Li P P, Wu W, et al. Preparation of DDP-functionalized UiO-66 nanoparticles and tribological properties as lubricating oil additives (in Chinese). *Tribology*, 2024, 44: 1064–1073 [罗浩文, 李番番, 吴韦, 等. DDP功能化UiO-66纳米颗粒的制备及其作为润滑油纳米添加剂的摩擦学性能研究. *摩擦学学报*, 2024, 44: 1064–1073]
- 22 Yuan S, Feng L, Wang K C, et al. Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704303
- 23 Yu H X, Liu X L, Zheng Z W, et al. Tribological properties of metal-organic framework nanosheets functionalized by oleic acid (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2023, 53: 445–456 [于鸿翔, 刘小龙, 郑治文, 等. 油酸功能化金属有机框架纳米片的摩擦学性能研究. *中国科学: 技术科学*, 2023, 53: 445–456]
- 24 Xiao J D, Li D D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1058–1075 [肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 金属有机框架材料在光催化中的应用. *中国科学: 化学*, 2018, 48: 1058–1075]
- 25 Shi Q, Chen Z F, Song Z W, et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 672–675
- 26 Wang Y H, Shi Q, Xu H, et al. The synthesis and tribological properties of small- and large-sized crystals of zeolitic imidazolate framework-71. *RSC Adv*, 2016, 6: 18052–18059
- 27 Mu L W, Cao D Y, Zhuang W, et al. Stable dispersed zeolitic imidazolate framework/graphene oxide nanocomposites in ionic liquids resulting in high lubricating performance. *Adv Mater Inter*, 2020, 7: 1902194
- 28 Zhu W J, Zuo X H, Deng X Y, et al. Core-shell ZIF-67(Co) wrapped CuO as high efficient peroxymonosulfate catalyst for the degradation of methylene blue. *Carbon Lett*, 2023, 33: 573–585
- 29 Ammar M, Jiang S, Ji S F. Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts acylation. *J Solid State Chem*, 2016, 233: 303–310
- 30 Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 2008, 319: 939–943
- 31 Qin J N, Wang S B, Wang X C. Visible-light reduction CO₂ with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 209: 476–482
- 32 Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surf Sci*, 1998, 409: 307–319
- 33 Huang Y F, Cai Y B, Qiao D K, et al. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals. *Particuology*, 2011, 9: 170–173
- 34 Wu J R, Zhang Z J, Qiao C X, et al. Synthesis of monodisperse ZIF-67@CuSe@PVP nanoparticles for pH-responsive drug release and photothermal therapy. *ACS BioMater Sci Eng*, 2022, 8: 284–292
- 35 Zhu W W, Liu Z, Cheng Z L. Preparation and tribological performance of corn-cob-shaped nanospherical-Ni-BTC MOFs@HNTs nanocomposite towards friction improvement. *Tribol Int*, 2023, 188: 108787
- 36 Yue Z R, Jiang W, Wang L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 1999, 37: 1785–1796
- 37 Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2717–2730
- 38 Yang J, Liu H W, Martens W N, et al. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodisks. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 111–119

Preparation and tribological performance of core-shell structured rare-earth nanocomposites as lubricating additives

WANG HanWei^{1,2}, WANG HaiZhong¹, ZHANG Jian³, ZHENG ZhiWen¹, LIU XiaoLong¹, QIAO Dan¹ & FENG DaPeng¹

¹ National Key Laboratory of Lubricating Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

² Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Shandong Dongyue Polymer Materials Co, Ltd., Zibo 256401, China

In this paper, ZIF-67@CeO₂ core-shell structured nanocomposites were synthesized using 2-methylimidazole and cobalt nitrate as raw materials. The synthesis was carried out via a layer-by-layer self-assembly method, coordinating on the surface of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles. This process significantly improved the dispersion stability of CeO₂ nanoparticles in 500SN base oil. Tribological test results showed that adding 1 wt% ZIF-67@CeO₂ to 500SN base oil resulted in optimal performance. The coefficient of friction (COF) was reduced by 41.54%, and the wear rate decreased by 81.76% compared to pure 500SN base oil. Additionally, the enhanced lubricating properties were maintained even under conditions of high load, high temperature, and high frequency. The morphology and chemical composition of the wear scar was analyzed using a non-contact 3-dimensional surface profile, scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to explore the lubrication mechanism. The results indicated that the ZIF-67 structure was disrupted during friction, releasing CeO₂ particles. This transition transformed sliding friction into rolling friction. Simultaneously, tribochemical reactions occurred among the ZIF-67@CeO₂ nano additives, the 500SN base oil, and the steel substrate. These reactions formed a protective film containing metal oxides, carbon-based materials, and nitrogen-based materials, reducing friction and wear.

metal-organic frameworks (MOFs), rare-earth materials, lubricating additives, anti-friction & anti-wear, tribocatalysis

doi: [10.1360/SST-2024-0300](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0300)