

Preparation, Characterization and Thermogravimetric Analysis of Silver Pyrazolyl Methylpyridine Complexes

Xianghui Wang, Xiuheng Zhang, Ningning Hu*

Jiangsu Normal University, Xuzhou Jiangsu
Email: huning_ning@163.com

Received: Apr. 2nd, 2020; accepted: Apr. 15th, 2020; published: Apr. 22nd, 2020

Abstract

In this paper, three light and air stable complexes of silver pyrazolyl methylpyridine have been synthesized, which contain high metal content and minimum auxiliary organic ligands. The structure and spectrum were characterized, and thermogravimetric analysis (TGA) showed that the pyrolytic properties of the complexes were significantly improved, and the decomposition temperature can be adjusted by changing the ligand structure. The ligand structure of the complex was tailored for specific additive applications. The X-ray diffraction of the residual material after TGA confirmed the existence of metallic silver, which can be used as a self-healing high-temperature lubricant additive to enhance the high-temperature tribological properties of the lubricant.

Keywords

Silver Complex, ORTEP, Thermogravimetric Analysis, High Temperature Lubricant Additive

吡唑甲基吡啶银配合物的制备、表征及热重分析

王祥惠, 张修恒, 胡宁宁*

江苏师范大学, 江苏 徐州
Email: huning_ning@163.com

收稿日期: 2020年4月2日; 录用日期: 2020年4月15日; 发布日期: 2020年4月22日

摘要

本文合成了光和空气稳定的三种银吡唑基甲基吡啶配合物, 它含有高金属含量和最少的辅助有机配体。
*通讯作者。

在结构和光谱上对其进行表征, 热重分析(TGA)表明, 本发明配合物的热解性质显著提高, 并且可以通过改变配体结构来调节分解温度。该配合物的配体结构是为特定的添加剂应用量身定制的。热重之后剩余材料的X射线衍射证实了金属银单质的存在, 可以作为自修复的高温润滑油添加剂使用, 增强润滑油的高温摩擦学性能。

关键词

银配合物, ORTEP图, 热重分析, 高温润滑油添加剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为一种良好的导电金属, 银(Ag)复合材料已在许多领域得到了广泛使用。银络合物作为摩擦学应用的添加剂已引起广泛关注, 因为有机配体稳定了银的高氧化态, 从而促进了较低的分解温度。Guo 等人[1]采用 PLD 技术制备了不同银含量的 VN/Ag 复合薄膜, 研究了其在 900℃高温下的微观结构、力学和摩擦学性能, 结果表明, VN/Ag 复合薄膜在宽温度范围内具有优异的润滑性能。Corrêa 等人[2]研究了纳米银微粒在三种离子液体中的直接制备方法, 该方法可制备均匀分散的纳米银微粒。Desanker 等人[3]以油溶性三聚银吡啶配合物为润滑添加剂, 研究了其在基础油 PAO4 中的高温摩擦学性能, 试验结果表明, 银配合物通过热重分解在摩擦副表面沉积金属银, 从而降低了摩擦磨损。Hu 等人[4] [5]研究了银前驱体型配合物作为添加剂在军用级润滑油中的摩擦学性能, 结果表明, 高温下银前驱体型配合物都表现出了更为优越的润滑性能, 且最佳添加量为 2%。Chung 等人[6]合成了新型油溶性有机银分子, 探讨了其在非极性基油中的性能, 结果表明, 其在非极性基础油中有很好的溶解性, 并在高负载下表现出优异的减摩抗磨性能。McCain 等人[7]合成了系列膦基硼酸银前驱体型配合物, 运用 AACVD 法在玻璃以及钢表面生成银薄膜, 并分析了银薄膜的摩擦学性能。

有机配体的功能是将金属银传递和释放到固定温度节点。金属银纳米颗粒较难合成, 且需要稳定的悬浮液或表面活性剂以避免纳米颗粒聚集, 而 AgNO_3 在 440℃时分解, 该温度远高于机油的典型工作温度。考虑到银有机配合物易于合成, 环境稳定性和相对较低的分解温度, 本研究选择了银有机配合物代替纯银金属纳米颗粒或无机银盐作为添加剂。前驱体, 是获得目标产物前的一种存在形式, 大多是以有机-无机配合物或混合物固体[8] [9]存在, 也有部分是以溶胶形式[10] [11] [12]存在。这些银有机复合添加剂的预期用途是用于在极高温下运行的重型车辆或机械中, 可能会遇到液体润滑剂不足的情况, 此时使用固体润滑剂补充基础油将有助于提高润滑性能。

在本文中, 合成了一系列三种银配合物, 对三种银配合物分别进行了热重分析(TGA), 并对银络合物的分解产物进行了 X 射线衍射分析。三种银吡啶甲基吡啶配合物属于同一簇化合物但具有不同的配体, 可通过改变配体结构来调节分解温度, 该配体结构是为特定的添加剂应用量身定制的。

2. 银配合物的制备

2.1. 实验设备

制备系列银配合物的仪器设备主要有: 电子天平、旋转蒸发仪、磁力搅拌器和超声波清洗机等。

电子天平能够准确称量并快速显示物体的质量，常用于微量物质的精确称量，图 1 是 JM-B2002 型电子天平。该仪器的最大承重为 200 g，分辨率为 0.01 g，去皮范围为 200 g，称台尺寸为 $\Phi 110$ mm。生产厂家：诸暨市超泽衡器设备有限公司。

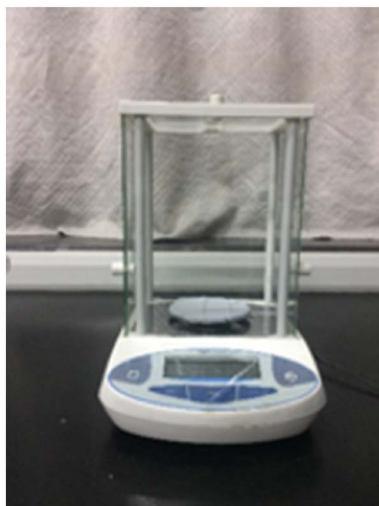


Figure 1. Electronic balance (Model: JM-B2002)
图 1. 电子天平(型号: JM-B2002)

银吡唑甲基吡啶配合物制备过程中涉及到浓缩与分离。旋转蒸发仪主要用于医药、化工和生物制药等行业的浓缩、结晶、干燥、分离及溶媒回收。图 2 是 RE-5001 型旋转蒸发仪，其原理为：在真空条件下，恒温加热，使旋转瓶恒速旋转，物料在瓶壁形成大面积薄膜，高效蒸发。溶媒蒸发经高效玻璃冷凝器冷却，回收于收集瓶中，大大提高蒸发效率，特别适用于高温容易分解变性的生物物品的浓缩提纯。



Figure 2. Rotary evaporator (Model: RE-5001)
图 2. 旋转蒸发仪(型号: RE-5001)

本实验涉及到原材料需在溶液中的充分搅拌，图 3 是 85-2 型恒温磁力搅拌器。该仪器采用优质直流电机，噪音小，调速平稳，全封闭式加热盘可作辅助加热之用，可长期加热使用，其搅拌子由聚四氟乙

烯和优质磁钢精制成，耐高温、耐磨、耐化学腐蚀、磁性强。其无极调速范围：0~2600 r/min，数显恒温：常温~100℃。生产厂家：上海晖创化学仪器有限公司。



Figure 3. Thermostatic magnetic stirrer (Model: 85-2)
图 3. 恒温磁力搅拌器(型号：85-2)

图 4 是 DZF-6020A 型真空干燥箱，常用于一些物料和玻璃仪器的干燥。该设备工作温度范围为室温 +10℃~200℃，真空度 < 133 Pa，工作室尺寸 300 mm × 300 mm × 275 mm。生产厂家：北京市兴伟业仪器有限公司。



Figure 4. Vacuum drying oven (Model: DZF-6020A)
图 4. 真空干燥箱(型号：DZF-6020A)

超声波清洗机用于银配合物制备过程中的的超声滴定处理，由于超声波频率高波长短，穿透力强，且真空泡破裂时会产生强大的冲击能，因此既能够清洗有隐蔽细缝和复杂结构的物品，也能够帮助物质均匀分散。图 5 是 613HT 型超声波清洗机，该仪器的内槽尺寸为 355 mm × 325 mm × 150 mm，容量为 13 L，功率为 360 W，频率为 40 KHz，清洗温度为 20℃~80℃。生产厂家：深圳市光点超声波设备有限公司。



Figure 5. Ultrasonic cleaning machine (Model: 613HT)

图 5. 超声波清洗机(型号: 613HT)

2.2. 实验试剂

银吡唑甲基吡啶配合物的制备采用两步法, 即先合成实验所需的配体 L^H 和 L^{me} , 然后由配体作为反应物分别合成最终所需的银吡唑甲基吡啶配合物。其中, L^H 为合成配合物 1 以及配合物 3 所需的反应物, L^{me} 为合成配合物 2 所需的反应物。

配体合成实验所需的原料及试剂如表 1 所示。实验中所需的氢氧化钠 40% 水溶液, 为购入氢氧化钠固体, 然后与去离子水配制而成。无水硫酸钠为实验过程中干燥所需。

Table 1. Experimental materials and reagents for ligand synthesis

表 1. 配体合成所需实验原料及试剂

试剂	纯度	生产厂家
2-(氯甲基)-4-甲氧基-3,5-二甲基吡啶盐酸盐	≥98%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
吡唑	≥98%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
3,5-二甲基吡唑	≥98%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
四正丁基氢氧化铵	离子色谱级	阿拉丁试剂(上海)有限公司
无水硫酸钠	≥99%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
氢氧化钠	≥97%	阿拉丁试剂(上海)有限公司

第二步, 使用配体 L^H 及 L^{me} 分别合成银吡唑甲基吡啶配合物 1~3, 实验所需的原料及试剂如表 2 所示。实验的原料主要有: 四氟硼酸银、硝酸银、丙酮、乙醚和己烷等, 原料及试剂均来自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

Table 2. Materials and reagents required for synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex

表 2. 银吡唑甲基吡啶配合物合成所需原料及试剂

材料名称	分子式	规格
四氟硼酸银	$AgBF_4$	≥99%
硝酸银	$AgNO_3$	≥98%
丙酮	CH_3COCH_3	分析纯
乙醚	$C_4H_{10}O$	分析纯
己烷	C_6H_{14}	分析纯

2.3. 试剂制备

2.3.1. $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{H}})]_n(\text{BF}_4)_n$ (配合物 1) 的制备

第一步, 按以下方法合成配体 L^{H} [13]: 2-氯甲基-4-甲氧基-3,5-二甲基吡啶盐酸盐溶液(5 g)和吡唑(1.8 g)在甲苯(150 ml)中混合。接着, 加入 NaOH 40%水溶液(50 ml)和四正丁基氢氧化铵 40%水溶液(30 滴)的混合物后, 使用 Schlenk 双排管, 在搅拌下 110°C 回流 4 小时。待反应体系冷却至室温后, 将反应物倒入在水溶液中, 利用二氯甲烷进行萃取, 重复萃取三次后, 将有机层收集后加入无水硫酸钠, 干燥并过滤。重结晶后在真空下除去溶剂, 得到 4.42 g 无色微晶粉末(L^{H}), 其化学反应方程式如图 6 所示。

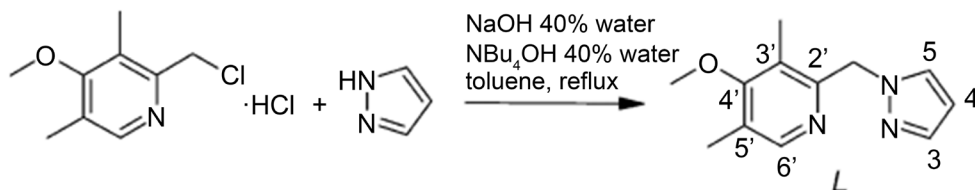


Figure 6. Synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex L^{H}

图 6. 银吡唑甲基吡啶配体 L^{H} 的合成

第二步, 合成 $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{H}})]_n(\text{BF}_4)_n$ [14]: 将 AgBF_4 (385 mg) 在 25 ml 丙酮中的溶液加入到 L^{H} (500 mg) 在 25 ml 丙酮中的溶液中。在常温下避光搅拌 30 分钟后, 用旋转蒸发器将溶剂真空浓缩, 加入乙醚后沉淀出白色固体。通过过滤收集固体并干燥, 最后得到 625 mg 白色微晶粉末(配合物 1), 产率为 69%, 其化学反应方程式如图 7 所示。其分子结构如图 8 所示, 核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.51 (s, 3H, CH_3), 3.91 (s, 3H, CH_3O), 5.89 (s, 2H, CH_2), 6.56 (t, J = 2.1 Hz, 1H, CH pyrazole), 7.79 (d, J = 2.1 Hz, 1H, CH pyrazole), 8.26 (d, J = 1.4 Hz, 1H, CH pyrazole), 8.42 (s, 1H, CH pyridine) ppm。

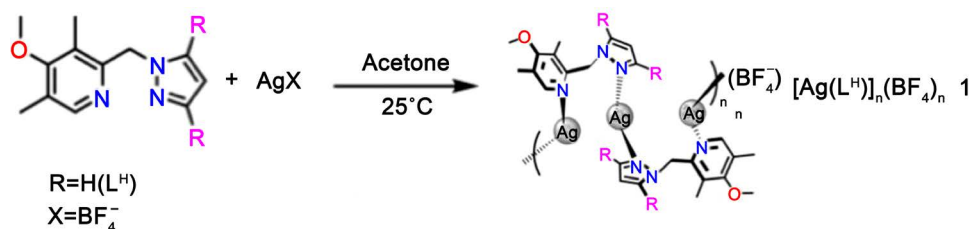


Figure 7. Synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex 1

图 7. 银吡唑甲基吡啶配合物 1 的合成

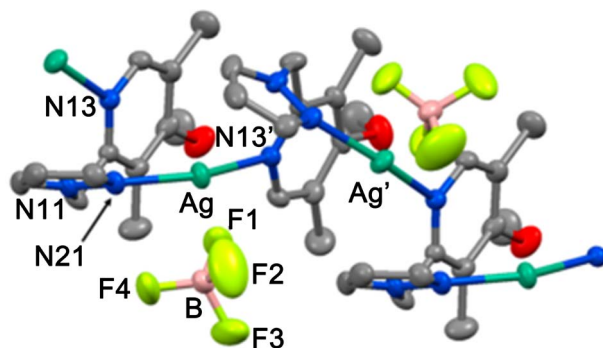


Figure 8. ORTEP diagram of silver complex 1

图 8. 银配合物 1 的 ORTEP 图

2.3.2. $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{me}})]_2(\text{BF}_4)_2$ (配合物 2) 的制备

第一步, 按以下方法合成配体 L^{me} : 2-氯甲基-4-甲氧基-3,5-二甲基吡啶盐酸盐溶液(5 g)和 3, 5-二甲基吡唑(0.254 g)在甲苯(150 ml)中混合。然后, 加入 NaOH 40% 水溶液(50 ml)和四正丁基氢氧化铵 40% 水溶液(30 滴)的混合物, 使用 Schlenk 双排管, 在搅拌下 110°C 回流 4 小时。待反应体系冷却至室温后, 将反应物倒入在水溶液中, 利用二氯甲烷进行萃取, 重复萃取三次后, 将有机层收集后加入无水硫酸钠, 干燥并过滤。重结晶后在真空下除去溶剂, 得到 4.2 g 无色微晶粉末(L^{me}), 其化学反应方程式如图 9 所示。

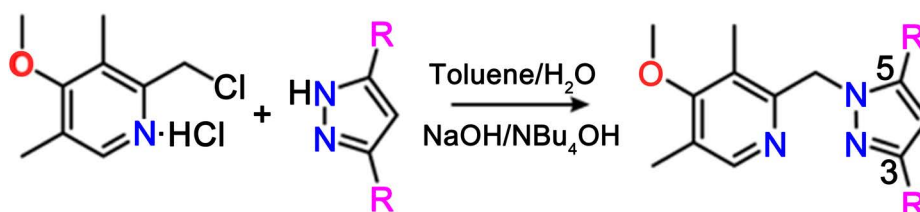


Figure 9. Synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex L^{me}
图 9. 银吡唑甲基吡啶配体 L^{me} 的合成

第二步, 合成 $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{me}})]_2(\text{BF}_4)_2$: 将 AgBF_4 (730 mg) 在 50 ml 丙酮中的溶液加入到 L^{me} (1050 mg) 在 50 ml 丙酮中的溶液中。室温下避光搅拌 40 分钟后, 将溶剂真空浓缩, 加入乙醚后沉淀出白色固体。通过过滤收集固体并干燥, 得到 970 mg 乳白色微晶粉末(配合物 2), 产率为 55%, 其化学反应方程式如图 10 所示。其分子结构如图 11 所示, 核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): $\delta = 2.24$ (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.51 (s, 6H, 2 CH_3), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 5.64 (s, 2H, CH_2), 6.16 (s, 1H, CH pyrazole), 8.33 (s, 1H, CH pyridine) ppm。

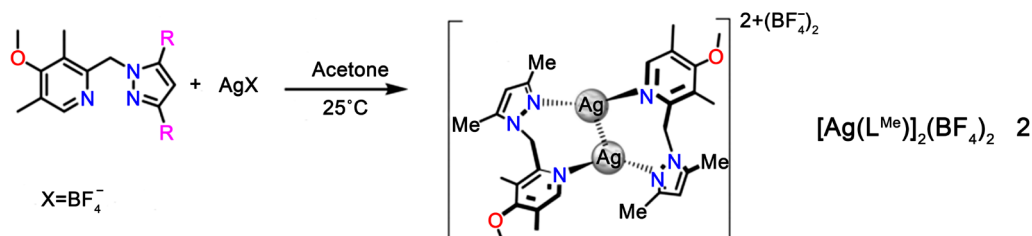


Figure 10. Synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex 2
图 10. 银吡唑甲基吡啶配合物 2 的合成

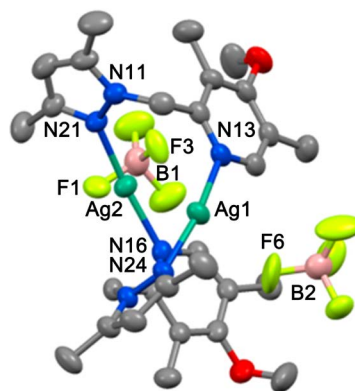


Figure 11. ORTEP diagram of silver complex 2
图 11. 银配合物 2 的 ORTEP 图

2.3.3. $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{H}})(\text{NO}_3)_2]$ (配合物 3) 的制备

第一步, 合成配体 L^{H} (配合物 1 已制备)。第二步, 合成 $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{H}})(\text{NO}_3)_2]$: 将 AgNO_3 (725 mg) 在 10 ml 水中的溶液加入到 L^{H} (1080 mg) 在 10 ml 甲醇中的溶液中。接着, 使用恒温磁力搅拌器在常温下避光将混合物搅拌 30 分钟。然后在真空下除去溶剂, 边用超声清洗机超声, 边缓慢滴入 5 ml 己烷, 5 分钟后, 沉淀出白色固体, 过滤收集并干燥, 得到 1320 mg 的 $[\text{Ag}(\text{L}^{\text{H}})(\text{NO}_3)_2]$, 产率为 73%, 为白色微晶粉末, 其化学反应方程式如图 12 所示。其分子结构如图 13 所示, 核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6): $\delta = 2.29$ (s, 3H, CH_3), 2.52 (s, 3H, CH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.75 (s, 2H, CH_2), 6.47 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H, CH pyrazole), 7.71 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, CH pyrazole), 8.14 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, CH pyrazole), 8.34 (s, 1H, CH pyridine) ppm。

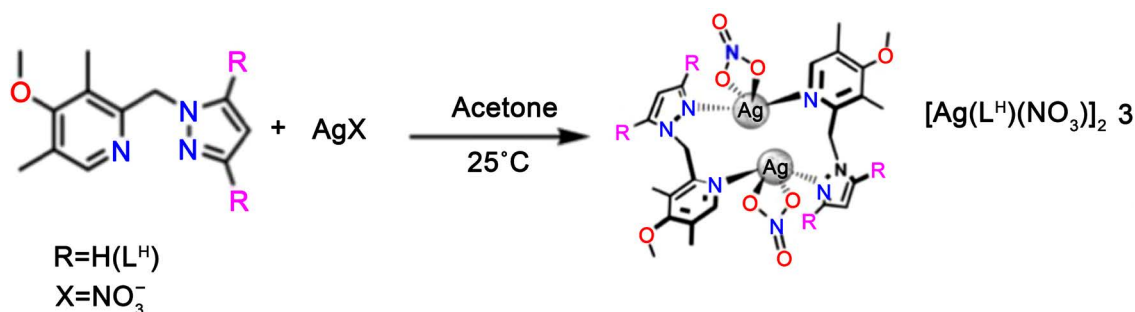


Figure 12. Synthesis of silver pyrazole methylpyridine complex 3

图 12. 银吡唑甲基吡啶配合物 3 的合成

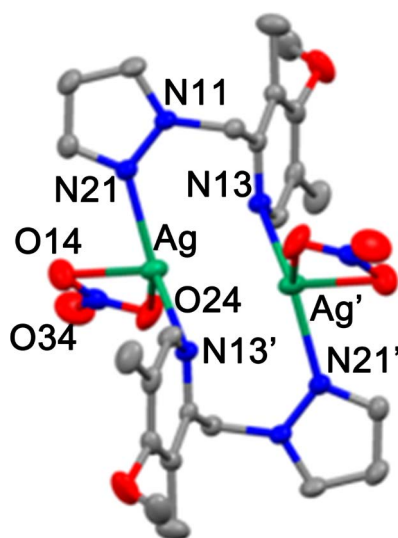


Figure 13. ORTEP diagram of silver complex 3

图 13. 银配合物 3 的 ORTEP 图

3. 银配合物的表征

首先, 对制备得到的灰黑色产物进行了 XRD 定性分析, 定性分析的目的是判定物质中的物相组成成分。图 14~16 分别是所得配合物 1~3 的 XRD 图。从图中可看出, 3 个银吡唑甲基吡啶配合物样品的衍射峰的位置及强度均与标准的粉末衍射卡片中的数据相一致, 表明制备所得的三个产物纯度都是较高的。

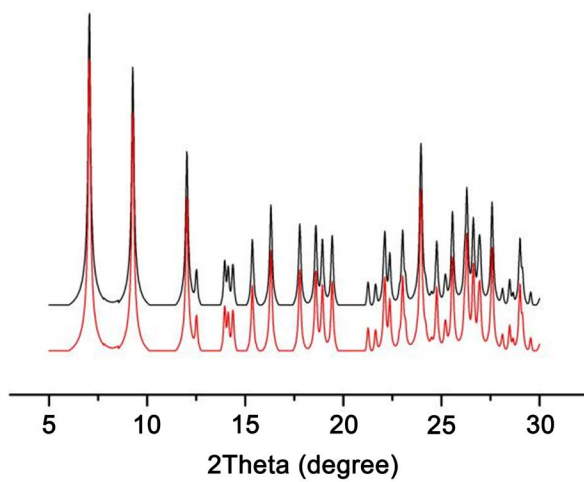


Figure 14. XRD analysis of complex 1

图 14. 配合物 1 XRD 图谱分析

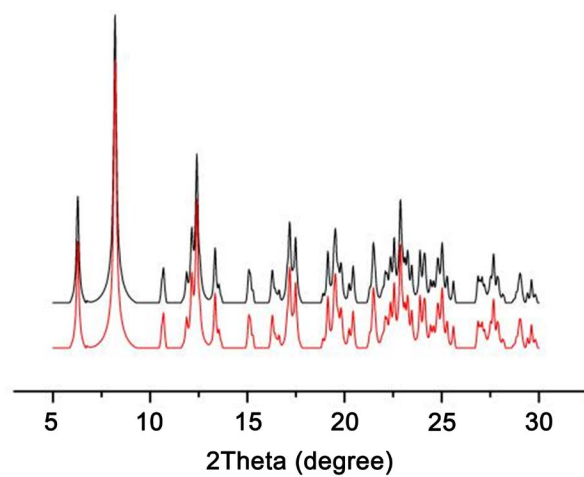


Figure 15. XRD analysis of complex 2

图 15. 配合物 2 XRD 图谱分析

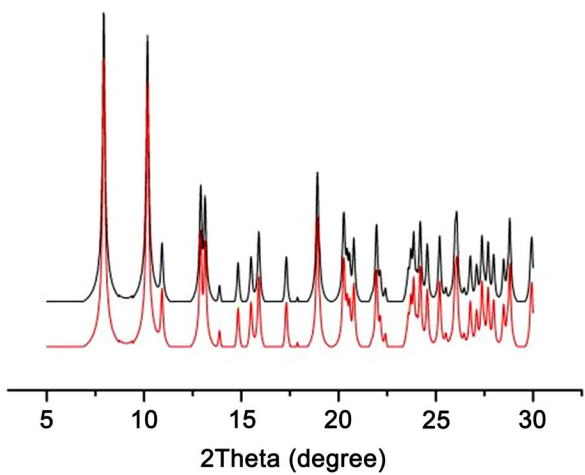


Figure 16. XRD analysis of complex 3

图 16. 配合物 3 XRD 图谱分析

通过扫描电子显微镜(SEM)对制备的三种银配合物表面形貌及尺寸进行了进一步表征。图 17~19 分别是配合物 1~3 的 SEM 图。从图 17 可以看出, 配合物 1 为直径 2 μm 左右, 长度在 10 μm ~40 μm 之间的圆柱体。由图 18 可分析出, 配合物 2 为直径 1 μm 左右的球体。由图 19 可得, 配合物 3 为直径 10 μm 左右的球体结构。

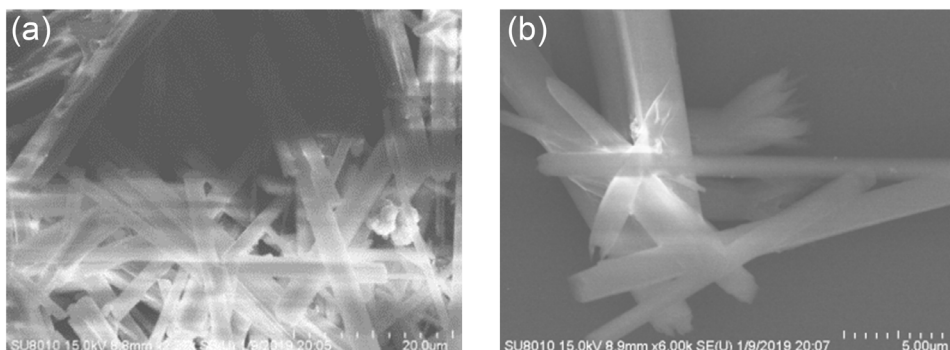


Figure 17. SEM image of complex 1

图 17. 配合物 1 的 SEM 图

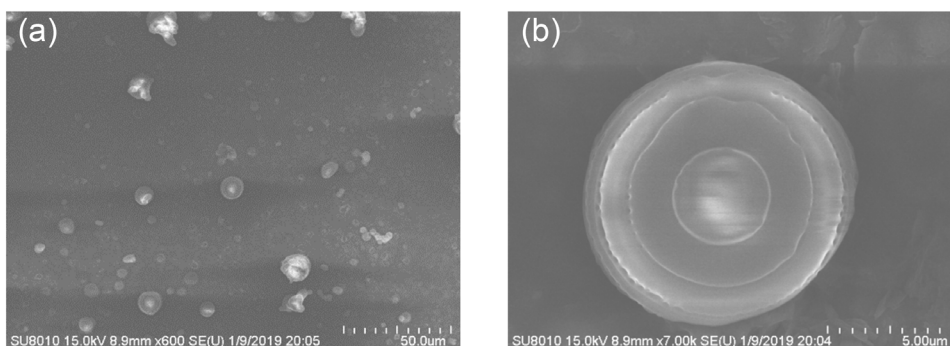


Figure 18. SEM image of complex 2

图 18. 配合物 2 的 SEM 图

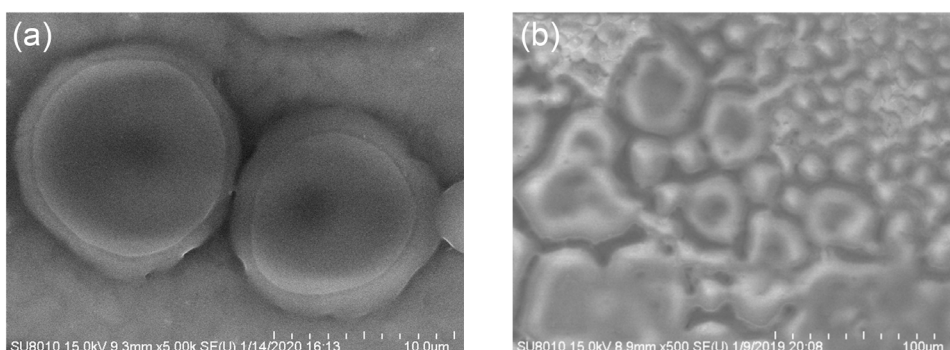


Figure 19. SEM image of complex 3

图 19. 配合物 3 的 SEM 图

4. 银吡唑甲基吡啶配合物的热重分析

使用耐驰公司生产的型号为 TA 的热重分析仪对合成物 1~3 进行热重量分析, 评估他们热分解的性能和效率。大气压下, 从 30 $^{\circ}\text{C}$ 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500 $^{\circ}\text{C}$, 保护性气体为 50 ml/min 的氮气。

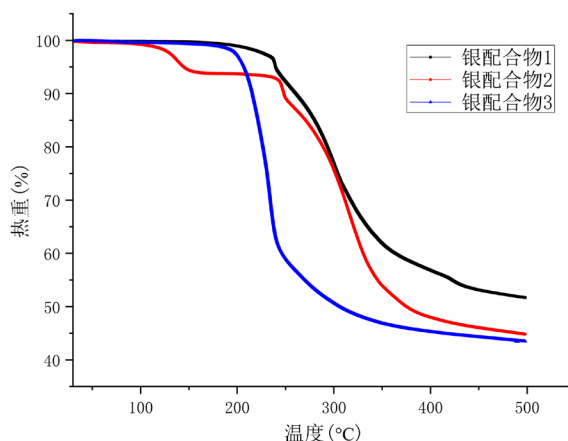


Figure 20. TGA thermogravimetric analysis of complexes 1-3

图 20. 配合物 1~3 的 TGA 热重分析图

结果如图 20 所示, 配合物 1 在 239°C 出现第一次失重。配合物 2 在 110°C~150°C 出现第一次分解, 重量损失为 5.97%, 在 230°C~250°C 出现第二次分解, 重量损失为 6.18%, 与纯银的质量百分比 25.2% 相吻合。配合物 3 在 210°C~248°C 的单一步骤中热解, 产生黑灰色物质, 伴随的重量损失为 32%, 这与纯银的重量百分比 28.7% 相吻合, 另外的 3.3% 应是断裂的配合基质量。配合物 3 与配合物 1、2 相比, 在较低温度下的失重增加, 从分子结构来看, 配位的 NO_3^- 阴离子提供了中性的分子组装, 而弱相互作用的 BF_4^- 阴离子则形成了具有更强离子性质的配合物。此外, NO_3^- 是一种更强的氧化剂, 可以帮助配体分解。

5. 结果与讨论

对热重之后的残余物质进行 XRD 分析, 结果证实了金属银的存在。如图 21 所示, 热重剩余材料的 XRD 分析与纯银 XRD 对比, 可证实银配合物确实可分解出银单质。银是一种化学性质比较稳定, 导电导热性能良好的贵金属, 其质软、延展性好, 是传统的固体润滑材料之一。银颗粒在摩擦过程中会形成金属银边界润滑膜, 阻止金属摩擦副之间的直接接触, 在摩擦过程中对磨损表面进行原位修复, 并提供较小的剪切力, 从而具备优异的润滑性能。且银微粒会沉积在摩擦表面形成一层物理吸附膜并在表面出现损伤时及时填补, 样品油的抗磨减摩性能得到提高。而对于球形的微纳米颗粒, 在接触表面之间可以起到类似“微轴承”的作用, 将部分滑动摩擦变为滚动摩擦, 从而降低摩擦系数。

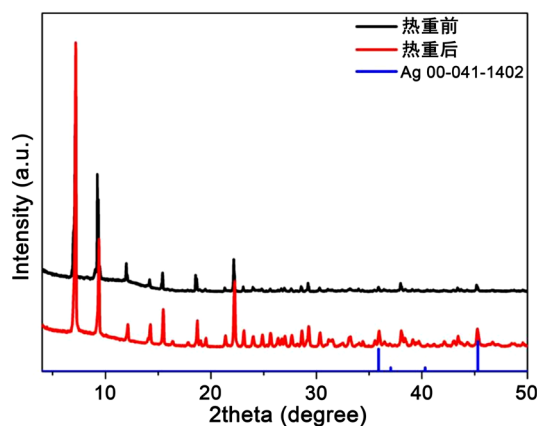


Figure 21. X-ray diffraction pattern of the decomposition product of pyrazole methylpyridine complex

图 21. 银吡唑甲基吡啶配合物分解产物的 X 射线衍射图

6. 结论

本文合成了三种带有吡唑基甲基吡啶配体以及 BF_4^- (配合物 1 和 2) 和 NO_3^- (配合物 3) 抗衡阴离子的银配合物, 并对其进行了表征, 观察了其微观结构和尺寸大小。结果表明, 配合物 1 是直径 $2\ \mu\text{m}$ 左右的圆柱形结构, 配合物 2 和配合物 3 均为球形结构, 直径分别为配合物 $1\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$ 。本文中的三种银配合物, 属于同一簇配合物, 其具有化学成分相同, 而热分解阈值不同的特点, 因此, 利用组份配比此系列银配合物所形成的润滑油添加剂, 将可能实现润滑材料定温定量的分解, 达到可控后备润滑的效果。热重分析结果表明, 配合物 1 适用于 250°C 左右的高温环境, 配合物 2 适用于 120°C 左右高温环境, 配合物 3 适用于 210°C 左右较高温环境。最后, 通过配合物热分解产物的 X 射线分析, 证实了热分解产生了微米尺度金属银, 可作为高温润滑油添加剂使用, 增强油润滑系统的高温摩擦学性能, 构建润滑颗粒自释放的后备润滑系统。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(No.51875271)资助。

参考文献

- [1] Guo, H., Han, M., Chen, W., *et al.* (2017) Microstructure and Properties of VN/Ag Composite Films with Various Silver Content. *Vacuum*, **137**, 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.12.020>
- [2] Corrêa, C.M., Bizeto, M.A. and Camilo, F.F. (2016) Direct Synthesis of Silver Nanoparticles in Ionic Liquid. *Journal of Nanoparticle Research*, **18**, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3436-8>
- [3] Desanker, M., Johnson, B., Seyam, A.M., *et al.* (2016) Oil-Soluble Silver-Organic Molecule for *in Situ* Deposition of Lubricious Metallic Silver at High Temperatures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 13637-13645. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01597>
- [4] Hu, N., Han, J. and Hu, B. (2014) Effect of Silver-Organic Precursor on Friction and Wear. *Industrial Lubrication and Tribology*, **66**, 468-472. <https://doi.org/10.1108/ilt-06-2011-0043>
- [5] Hu, N., Wang, S., Wu, J. and Wu, N. (2016) The Tribological Mechanism of the Tris(phosphino)borato Silver(I) Complex Lubricant Additive on a Textured Steel Surface. *The 2nd International Conference on Energy Equipment Science & Engineering (ICEESE 2016)*, 1107-1111. <https://doi.org/10.1201/9781315116174-51>
- [6] Chung, Y.W., Marks, T.J., Wang, Q., *et al.* (2013) Silver-Organic Oil Additive for High-Temperature Applications. *Tribology Letters*, **52**, 261-269. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0211-1>
- [7] McCain, M.N., Schneider, S., Salata, M.R., *et al.* (2008) Tris(phosphino)borato Silver(I) Complexes as Precursors for Metallic Silver Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Inorganic Chemistry*, **47**, 2534-2542. <https://doi.org/10.1021/ic701852x>
- [8] Tahir, A.A., Smith, T.D. and Wijayantha, K.G.U. (2011) Effects of AACVD and Electrodeposited ZnO Seed Layer on the Growth and Alignment of ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, **3**, 674-678. <https://doi.org/10.1166/nml.2011.1234>
- [9] 李山山. 新型氮杂环卡宾银(I)配合物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2017(1): 26-31.
- [10] Vallejos, S., Umek, P. and Blackman, C. (2011) Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition Control Parameters for Selective Deposition of Tungsten Oxide Nanostructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 8214-8220. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5027>
- [11] Joly-Pottuz, L., Bucholz, E.W., Matsumoto, N., *et al.* (2010) Friction Properties of Carbon Nano-Onions from Experiment and Computer Simulations. *Tribology Letters*, **37**, 75-81. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9492-9>
- [12] 王冠华, 雷永乾. 含有二维十二核水簇的银配合物的合成及结构表征[J]. 分子科学学报: 中英文版, 2017(33): 119.
- [13] Gennari, M., Tegoni, M., Lanfranchi, M., *et al.* (2007) A New Chiral N,N',O-Donor Heteroscorpionate Ligand. Structures of Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} Complexes and Study of Solution Equilibria by Means of ^1H NMR/UV-Vis Titrations and EXSY NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, **46**, 3367-3377. <https://doi.org/10.1021/ic062228e>
- [14] Bassanetti, I., Twist, C.P., Kim, M.G., *et al.* (2014) Synthesis and Characterization of Silver(I) Pyrazolylmethylpyridine Complexes and Their Implementation as Metallic Silver Thin Film Precursors. *Inorganic Chemistry*, **53**, 4629-4638. <https://doi.org/10.1021/ic500321w>