

离子液体基氧化石墨烯胶体分散稳定性研究

何停霞, 戴庆文, 黄巍, 王晓雷

(南京航空航天大学 直升机传动技术重点实验室, 南京 210016)

摘要: **目的** 研究氧化石墨烯在离子液体中的分散稳定性及其影响因素, 并验证其摩擦学性能。**方法** 采用扩展的 DLVO 理论, 分析计算了表面活性剂与离子液体烷基侧链长度对氧化石墨烯胶体稳定性的影响, 并结合实验对理论分析结果进行评估与验证, 同时采用摩擦磨损试验机对稳定的氧化石墨烯胶体的润滑性能进行测试。**结果** 未经修饰的氧化石墨烯分散于离子液体中, 总势能曲线始终为负值, 颗粒间表现为吸引力, 极不稳定。而对于经表面修饰的氧化石墨烯胶体而言, 颗粒间的相互作用势能与表面活性剂和离子液体烷基侧链长度呈正相关。当选用的表面活性剂烷基侧链长度为 9、离子液体侧链长度为 6 时, 对应的势垒值最高, 可达 500 kT, 从而有望实现胶体的稳定分散。后续静置实验及紫外可见吸收光谱分析结果与理论分析结论保持一致。摩擦实验表明, 相比于纯离子液体, 稳定分散有氧化石墨烯的离子液体的润滑性能显著提升。**结论** 采用扩展的 DLVO 理论可对氧化石墨烯在离子液体中的分散稳定性进行理论预判, 氧化石墨烯颗粒表面吸附的活性剂及离子液体烷基侧链越长, 氧化石墨烯胶体越稳定。

关键词: DLVO 理论; 稳定分散; 相互作用能; 氧化石墨烯; 离子液体; 表面活性剂

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0129-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.017

Dispersion Stability of Ionic Liquid-based Graphene Oxide

HE Ting-xia, DAI Qing-wen, HUANG Wei, WANG Xiao-lei

(National Key Laboratory of Science and Technology on Helicopter Transmission,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the dispersion stability of graphene oxide in ionic liquid and the influence factors and to verify the tribological properties. The modified DLVO theory was used to analyze the influence of the length of the alkyl side chain of the surfactant and the base carrier on the stability of the graphene oxide colloid. The results of theoretical analysis were assessed and verified according to experiments. The lubrication property of stable graphene oxide colloid was evaluated by reciprocating friction tester. The bare graphene oxide was unstable in ionic liquid since its potential curve always remained negative and the particles showed attractive force among each other. For the graphene oxide colloid system with modified surface, the interaction potential energies among particles were positively correlated with the chain length of the surfactant and base carrier. As the length of the alkyl side chain of the surfactant and the ionic liquid reached 9 and 6 respectively, the colloid

收稿日期: 2019-03-19; 修订日期: 2019-06-19

Received: 2019-03-19; Revised: 2019-06-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51475241)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51475241)

作者简介: 何停霞 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为摩擦学。

Biography: HE Ting-xia (1996—), Female, Master, Research focus: tribology.

通讯作者: 黄巍 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦学及表面技术。邮箱: huangwei@nuaa.edu.cn

Corresponding author: HUANG Wei (1979—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: tribology and surface technology. E-mail: huangwei@nuaa.edu.cn

showed the highest potential barrier value of 500 kT, thus realizing the stable dispersion. The results of the subsequent static experiment and UV-Vis absorption spectrum analysis were consistent with the theoretical analysis conclusion. The friction test showed that compared with pure ionic liquid, the stable ionic liquid-based graphene oxide presented better lubrication performance. The stability of ionic liquid-based graphene oxide colloidal system can be approximately predicted by the modified DLVO theory. The longer the alkyl side chain length of surfactant and ionic liquid is, the more stable the ionic liquid-based graphene oxide colloid will be.

KEY WORDS: DLVO theory; stable dispersion; interaction potential; graphene oxide; ionic liquids; surfactant

离子液体 (Ionic Liquid, IL) 是一种完全由正负离子组成的室温熔融盐, 它不仅具有良好的导电性, 而且具有不易燃、“零”挥发、宽化学窗口等特点^[1-2], 此特性使 IL 具备了作为一类新型润滑剂的潜质。自 2001 年中科院兰化所刘维民团队^[3]率先报道 IL 具有优良的减摩抗磨性能之后, IL 作为高性能润滑材料便引起了摩擦学界的广泛关注。随着研究的深入, Kheirredin 等^[4]发现将 SiO₂ 纳米颗粒与 IL ([BMIM][TFSI]) 混合, 相比于原 IL, SiO₂-IL 混合物在高载荷下的摩擦力降低了约 28%。李健等^[5]在 IL ([C₂OHMIM]BF₄) 中掺入 Ag 纳米微粒, 发现重载时, Ag-IL 的润滑性能有了大幅提升。上述结果表明, 在 IL 中添加纳米微粒有望进一步提升其润滑能力。

近年来, 石墨烯及其衍生物氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 因具有优异的电学、热学和力学性能^[6-8], 成为诸多行业追捧的热点。而在润滑领域, 考虑到纳米粒子有助于改善 IL 的润滑能力, 研究者已尝试将石墨烯以及 GO 作为 IL 添加剂, 以期获得更优异的润滑效果。初步研究已表明, 相比于纯 IL, 添加有石墨烯或 GO 的 IL, 无论在减摩, 还是抗磨方面, 均有不俗的表现^[9-10]。而面对工程应用, 无论是石墨烯, 还是 GO, 其在液体润滑剂中的分散稳定性问题必须予以考虑。为此, 研究人员已做出多番尝试。吴力等^[11]制备了经氯化-1-烯丙基-甲基咪唑 (AMIMCl) 改性的石墨烯, 可稳定分散在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙酸乙酯等有机溶剂中。张利峰等^[12]研究发现, 使用 IL 掺杂石墨烯可提高样品在有机溶剂中的分散性能。而以 GO 为添加剂, 为提高其在 IL 中的分散稳定性的研究却鲜有报道。相比于传统的有机溶剂, IL 内部高的离子浓度以及电荷屏蔽效应势必将对 GO 颗粒的分散及沉降稳定性产生显著影响。基于此, 本文将以 DLVO 理论^[13]为基础, 进一步引入空间斥力因子, 通过计算纳米颗粒间相互作用势能对 GO-IL 的分散稳定性机理进行探讨, 并结合实验予以验证。

1 研究方法

1.1 颗粒间相互作用势能模型

胶体的稳定性通常可采用其内部相邻纳米颗粒之间的作用势能来进行评估。DLVO 理论认为胶体的

稳定性由范德华引力势能 (V_{vdw}) 与静电排斥势能 (V_{e}) 共同决定, 但对于微粒表面包覆有高分子表面活性剂的胶体体系, DLVO 理论并不完全适用。考虑到纳米颗粒表面高聚物吸附层的作用^[14], 本文在 DLVO 理论基础上进一步引入了空间位阻势能 (V_{st}), 其内部颗粒间的总相互作用势能 (V_{total}) 可表示为:

$$V_{\text{total}}(r) = V_{\text{vdw}}(r) + V_{\text{e}}(r) + V_{\text{st}}(r) \quad (1)$$

本文拟通过计算经不同链长表面活性剂修饰的 GO 分散于 ILs 中的 V_{total} 量值, 来预判 GO-IL 胶体的稳定性。

1.2 试样制备

采用改进的 Hummers 法^[15-16]制备纳米 GO 微粒。选用两种具有不同链长的疏水型 ILs (1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐 [C₂MIM]NTf₂ 和 1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺盐 [C₆MIM]NTf₂) 为基载液。考虑相似相溶原理^[17], 选择与 [C_nMIM]NTf₂ 具有相似化学结构的表面活性剂 1-丁基-3-(R-羧酸)-氢-咪唑溴盐 (ILC_R-COOH, R 分别为 1、5、9) 对 GO 进行表面改性^[18], 分别标记为 R1-GO、R5-GO 和 R9-GO。将改性的氧化石墨烯颗粒 (RGO) 以 0.4% (质量分数) 的含量分散到 [C₂MIM]NTf₂ 和 [C_nMIM]NTf₂ 中, 并超声分散 1 h, 即可完成 RGO-IL 胶体的制备。

1.3 样品表征及测试

使用 Jeol JEM-200CX 透射电子显微镜 (TEM) 和 Hitachi S3400 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 GO 纳米微粒的表面形貌。利用 Nicolet NEXUS870 红外光谱仪检测经表面修饰的 RGO 微粒的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)。采用岛津 UV-2450 紫外可见分光光度计检测 RGO-IL 胶体的吸收光谱, 以评定其稳定性。通过 Type 32 型多用途表面性能测量仪评价 RGO-IL 胶体的润滑性能。

2 结果与讨论

2.1 RGO-IL 胶体稳定性的理论分析

以采用 ILC₉-COOH 改性的 RGO 分散到 IL ([C₂MIM]NTf₂) 中为例, 计算颗粒之间的相互作用势能。在 RGO-IL 胶体体系中, 建立以颗粒间距 (r)

为变量的总相互作用势的函数 (V_{total}) [19]:

$$V_{\text{total}}(r) = V_{\text{vdw}}(r) + V_e(r) + V_{\text{st}}(r) \quad (2)$$

式中, V_{vdw} 为范德华相互作用势能, V_e 为静电势能, V_{st} 为空间位阻势能。

对于范德华作用势能 (V_{vdw}), 考虑到 GO 为片层结构, 该势能可表述为 [20]:

$$V_{\text{vdw}}(r) = -\frac{A}{12\pi r^2} \quad (3)$$

式中, A 为 Hamaker 常量。根据 Lifshitz 理论, 以 IL 作为介质, 可得到非阻滞 Hamaker 常量近似表达式 [21]:

$$A = \frac{3}{4}KT \frac{(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} + 3h\nu_e \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{16\sqrt{2}(n_1^2 + n_2^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

对于 GO 颗粒, 其相对介电常数 $\varepsilon_1 = 2.7$ [22], $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 相对介电常数 $\varepsilon_2 = 12.3$ [20], h 为普朗克常数, GO 的折射率 $n_1 = 2.3$ [23], $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 的折射率 $n_2 = 1.42$, $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 对紫外线的主要吸收频率 $\nu_e = 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [24], K 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度, 常温下, $KT = 0.025852 \text{ eV}$ 。由分析可知, 两平面间范德华作用势能主要与 GO 颗粒及基载液 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 本身性质有关, 具体计算结果如下:

$$V_{\text{vdw}}(r) = -0.903 \cdot r^{-2}KT \quad (5)$$

式 (2) 中, V_e 为静电势能, 当两同性电荷在溶液中呈现彼此静电排斥时, 其静电势能可表示为 [20]:

$$V_e(r) = Ze^{-kr} \frac{k}{2\pi} \quad (6)$$

其中, k 为德拜 (Debye) 倒数长度, 可由式 (7) 计算 [21]; Z 为相互作用常数, 与 Hamaker 常量相似, 取决于表面性质, 定义见式 (8) [20]。

$$k = \left(\frac{2 \times 10^3 N_A e^2 C_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \varepsilon KT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$Z = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon \left(\frac{KT}{e} \right)^2 \tanh^2 \left(\frac{2e\phi_0}{4KT} \right) \quad (8)$$

$$\tanh x = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x}) \quad (9)$$

其中, $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 的有效离子浓度 $C_{\text{eff}} = 2.91 \text{ mol/L}$ [21], 表面电位 $\phi_0 = -38 \text{ mV}$ [21], ε_0 为真空介电常数, N_A 为阿伏伽德罗常数。由此可得 V_e 计算表达式:

$$V_e(r) = 0.494 \times 10^{-2} \cdot e^{-\frac{r}{14.2}}KT \quad (10)$$

对于 RGO, 由于颗粒表面活性剂的修饰, 空间位阻斥力势能 (V_{st}) 必须予以考虑 [25]:

$$V_{\text{st}}(r) = 4\pi rKT N_A \frac{\phi_p^2}{V_s} (0.5 - \chi) \left(l - \frac{r}{2} \right)^2, r < 2l \quad (11)$$

其中, ϕ_p 为聚合物体积分分数; l 为表面活性剂 ILC₉-COOH 粘附厚度, 该值主要取决于吸附分子链

长, 通过 Stockmayer 于 1963 年提出的高分子线团尺寸理论 [26] 计算得到 $l = 2.242 \text{ nm}$ 。由式 (11) 可知, V_{st} 的大小主要与 l 有关, 且 l 越大, V_{st} 越大。 V_s 为 IL 的摩尔体积, 对于 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$, $V_s = 257.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [27]。 χ 为 Flory-Huggins 参数, 用来表征聚合物和溶剂相互作用, 其计算公式如下 [23]:

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_{\text{surfactant}} - \delta_{\text{IL}})^2 \quad (12)$$

其中, V_m 为表面活性剂的摩尔体积, $V_m = \rho / M$, ρ 由实验测定, 对于 ILC₉-COOH, $M = 295.34 \text{ g/mol}$, R 为气体常数 $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 的 Hildebrand 溶解参数 $\delta_{\text{IL}} = 27.6 \text{ MPa}^{0.5}$ [27], $\delta_{\text{surfactant}}$ 为表面活性剂分子的溶解参数, 定义为内聚能密度的平方根 (式 13) [26]。

$$\delta_{\text{surfactant}} = \left(\frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

其中, E_{coh} 与 V 可通过表 1 使用直接法 [28] 计算得到。

表 1 采用 Fedors 理论计算得到的相关基团贡献值 [28]
Tab.1 Related group contribution values calculated according to Fedors theory [28]

Group	$E_{\text{coh}}/$ (J·g ⁻¹ ·molecule ⁻¹)	$V/$ (cm ³ ·g ⁻¹ ·molecule ⁻¹)
—CH ₂ —	4190	16.5
—CH ₃	4710	33.5
—COOH	27630	28.5
Five-membered ring	1050	16
Conjugation in the ring	1670	-2.2

由此可计算获得 V_{st} 表达式:

$$V_{\text{st}}(r) = 52.42 \times \left(2.242 - \frac{r}{2} \right)^2 KT, r < 4.484 \text{ nm} \quad (14)$$

综合以上 V_{vdw} 、 V_e 、 V_{st} 三方面的计算结果, 可获得经表面活性剂 ILC₉-COOH 改性的 RGO 分散到 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{NTf}_2$ 中的相互作用势能随颗粒间距的变化曲线, 如图 1 所示。颗粒间相互作用能在 x 轴下方的负值表明颗粒间始终为吸引力, 而正值部分则表明颗粒间为斥力。显然, 颗粒间斥力越大, RGO-IL 胶体分散越稳定。由于 IL 中的高离子浓度氛围致使 GO 颗粒间静电斥力 (V_e) 接近于 0, 这与 Pramith Priyananda 的研究结果保持一致 [25]。颗粒间的相互作用势能主要取决于范德华吸引力 (V_{vdw}) 和空间位阻斥力 (V_{st})。当颗粒间距小于 0.05 nm 时, V_{vdw} 占据主导地位; 而当颗粒间距大于该值时, 表面活性剂包覆所形成的空间位阻斥力足以克服范德华吸引力, V_{total} 为正值, 颗粒间总表现为斥力, GO 颗粒有望稳定分散于 IL 中。

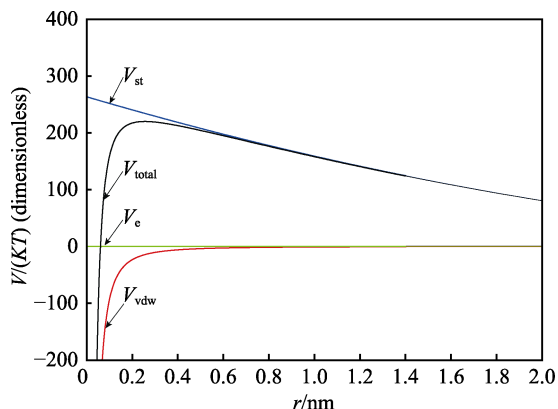


图1 R9-GO分散到 $[C_2MIM]NTf_2$ 中的相互作用势
Fig.1 Interaction potentials of R9-GO dispersed in $[C_2MIM]NTf_2$

参照上述分析计算过程,考虑表面活性剂与基载液 IL 的烷基侧链长度的影响,后续分别计算了 ILC-COOH、ILC₅-COOH、ILC₉-COOH 修饰的 RGO 分散到 $[C_2MIM]NTf_2$ 和 $[C_6MIM]NTf_2$ 中的相互作用势能 (V_{total}),具体计算结果如图2和图3所示。

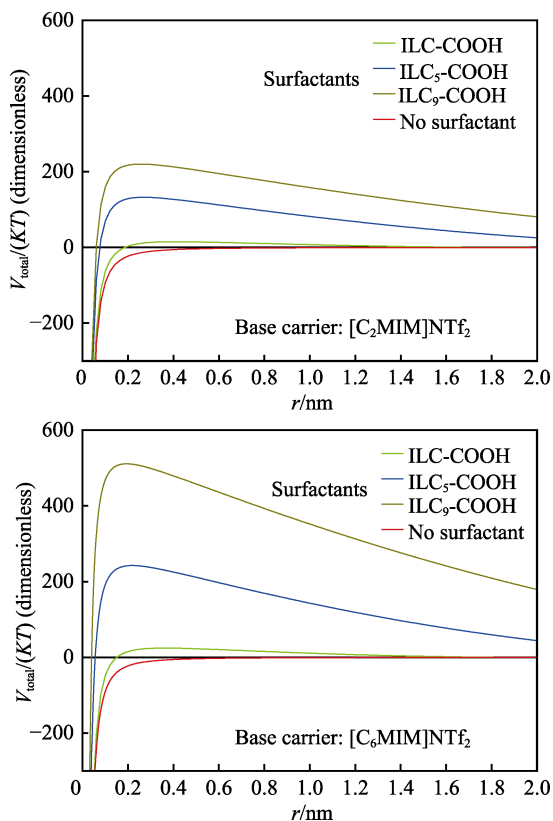


图2 分别以 $[C_2MIM]NTf_2$ 和 $[C_6MIM]NTf_2$ 为基载液的RGO-IL胶体的相互作用势
Fig.2 Interaction potentials of RGO dispersed in two kinds of ILs($[C_2MIM]NTf_2$, $[C_6MIM]NTf_2$)

由图2可知,对于表面未修饰的GO颗粒,无论将其分散于 $[C_2MIM]NTf_2$ 还是 $[C_6MIM]NTf_2$ 中,由于空间位阻势能几乎为0,范德华吸引力决定了 V_{total} 始终呈现负值,因此颗粒间总表现为吸引力,易发生团

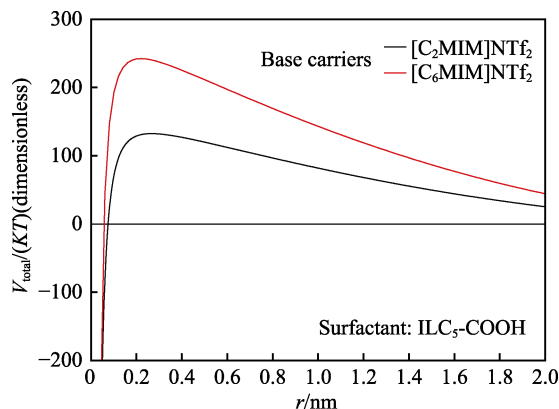


图3 R5-GO分散到 $[C_nMIM]NTf_2$ 中的相互作用势
Fig.3 Interaction potentials of R5-GO dispersed in $[C_nMIM]NTf_2$

聚、沉淀,由此可预见其稳定性最差。而对于改性过后的RGO-IL体系,当颗粒间距大于某一临界值后, V_{total} 总体呈现出较高的势能值。无论在基载液 $[C_2MIM]NTf_2$,还是 $[C_6MIM]NTf_2$ 中,该势垒值总体表现出R9-GO>R5-GO>R1-GO>GO的规律,即表面活性剂碳链长度越长,势垒值越高,可推测相应的RGO-IL胶体越稳定。

图3为经R5修饰的GO分别分散到 $[C_2MIM]NTf_2$ 、 $[C_6MIM]NTf_2$ 中的总相互作用势曲线。显然,基载液为 $[C_6MIM]NTf_2$ 的势垒值始终高于 $[C_2MIM]NTf_2$ 。这是因为对于同种表面活性修饰的GO分散到基载液IL中,基载液烷基侧链越长,RGO-IL胶体的Flory-Huggins参数 χ 越小,由公式(11)可知 V_{st} 越大,因此RGO-IL的 V_{total} 值越高,胶体有望实现稳定分散。

2.2 试验验证

为了对上述理论分析结果进行验证,随后开展了相关的实验研究。图4a、b分别为实验制备得到的GO的TEM和SEM图,可见所获得的GO呈半透明状,且表面具有褶皱,衍射图样具有典型的GO特征。图4c为研究中所涉及的GO以及三种表面活性剂改性的RGO的傅里叶变换红外光谱(FT-IR),可知四个样品在3400、1729、1051 cm^{-1} 位置均存在GO特征吸收峰,分别对应O—H、C=O、—OH。与GO不同的是,RGO对应的曲线在2927 cm^{-1} 和2845 cm^{-1} 处出现了—CH₃、—CH₂基团的伸缩振动吸收峰,表明了表面活性剂的存在。此外,经表面修饰的RGO试样在1150 cm^{-1} 均存在C—O—C键的特征吸收峰^[29],这进一步说明了GO的含氧官能团与表面活性剂在范德华力与氢键作用下发生化学吸附^[30],即GO已成功被表面活性剂包覆。

为检验表面活性剂和基载液烷基侧链链长对RGO-IL胶体稳定性的影响,研究过程中对胶体悬浮稳定性进行了静置实验观测,并采用紫外可见光吸收光谱表征。图5a为静置一周后,由不同链长表面活性剂改性的RGO分散于 $[C_2MIM]NTf_2$ 和 $[C_6MIM]NTf_2$

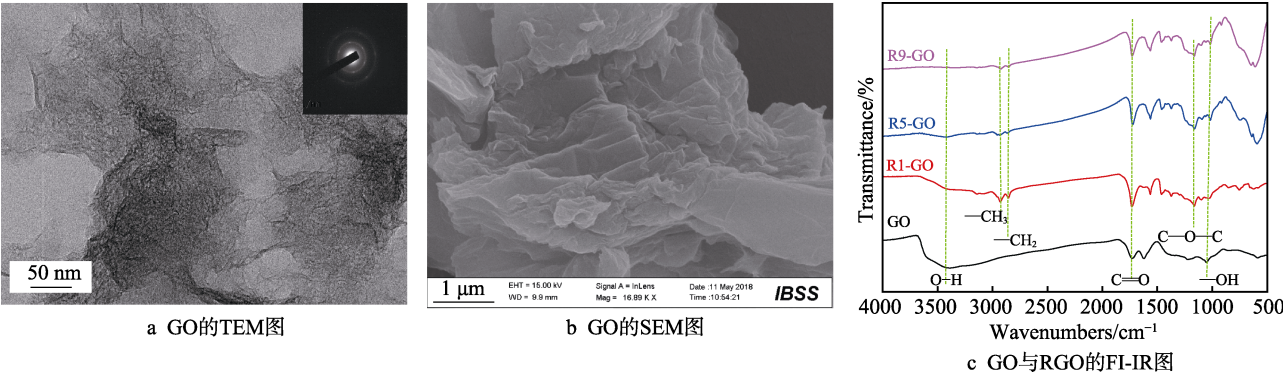


图 4 GO 的形貌及红外光谱
Fig.4 Morphology and FI-IR of GO: a) TEM image of GO; b) SEM image of GO; c) FI-IR spectra of GO and RGO

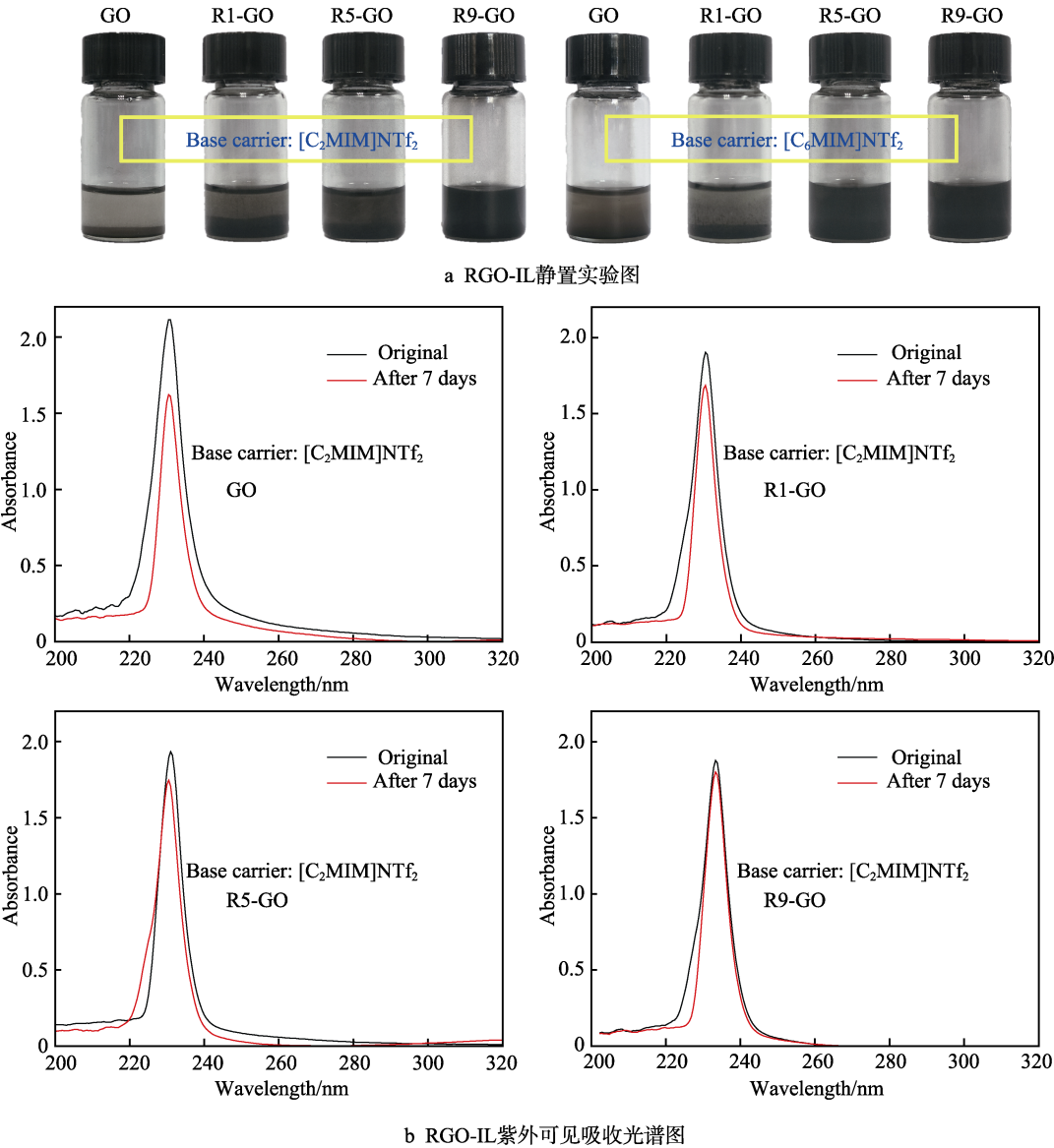


图 5 RGO-IL 静置实验图及紫外可见吸收光谱
Fig.5 Suspension experiment image and UV-Vis spectra of RGO-IL: a) Images of RGO-IL suspension experiment; b) UV-Vis spectra of RGO-IL

中的沉降稳定性结果。可见对于表面未修饰的 GO 颗粒，将其分散于两种 ILs 中均出现了明显的固液分离现象，这也印证了上述理论分析结果。而对于 RGO 颗粒，其静置稳定性与表面活性剂链长呈正相关，且对比两种基载液可知，相较于 $[C_2MIM]NTf_2$ ，基载液为 $[C_6MIM]NTf_2$ 的 RGO-IL 胶体更稳定。图 5b 为颗

粒分散于 $[C_2MIM]NTf_2$ 中的紫外可见光吸收光谱,从中可以看到,由于GO中C=C双键的 $\pi-\pi^*$ 转移,各试样均在230 nm左右出现GO强特征吸收峰。与初始曲线相比,放置7 d后,曲线的特征峰位置未发生变化,但未修饰的GO分散于IL中的吸光度值降幅却最大,这是由于胶体静置一段时间后,GO颗粒发生团聚、沉淀所致。该结果同样与静置目测现象相吻合(图5a, GO)。测试结果还发现,随着表面活性剂链长的增大,RGO-IL胶体静置前后吸光度值的变化逐渐减小,表明IL中的颗粒分散逐渐趋于稳定。该测试结果与上述静置理论分析基本保持一致,即表面活性剂与IL烷基侧链长度越长,RGO-IL胶体越稳定。

2.3 摩擦实验

图6为采用纯离子液体 $[C_6MIM]NTf_2$ 以及稳定的RGO-IL(表面活性剂 ILC_9-COOH ,基载液 $[C_6MIM]NTf_2$)为润滑介质的摩擦系数曲线。由图6可知,在 $[C_6MIM]NTf_2$ 润滑状态下,其摩擦系数约为0.14,而使用RGO-IL作为润滑介质时,摩擦系数下降了17%左右,约为0.12。相对于纯IL,RGO-IL的润滑性能有所提高,其润滑机理可能是由于GO的薄层结构使其容易进入摩擦副界面,从而避免了上下试样直接接触^[31]。该结果进一步表明,添加GO有助于进一步提升IL的润滑性能。

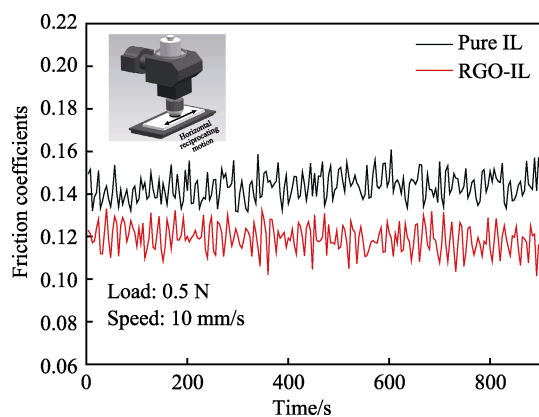


图6 IL和RGO-IL润滑的摩擦曲线
Fig.6 Friction curves of lubricated IL and RGO-IL

3 结论

1) 采用扩展的DLVO理论可以对RGO-IL胶体体系的稳定性进行预判,理论分析表明胶体处于稳定状态的贡献主要来源于空间位阻斥力,即表面活性剂包覆层的作用。

2) 使用表面活性剂 ILC_R-COOH 对GO颗粒进行表面改性后,分散到 $[C_nMIM]NTf_2$ 中,表面活性剂与基载液烷基侧链长度越长,颗粒间势垒值越高,RGO-IL胶体越稳定。

3) 本文实验样品中,R9-GO分散于 $[C_6MIM]NTf_2$

中对应的势垒值最高,稳定性最好;且摩擦学实验结果表明,相比于纯 $[C_6MIM]NTf_2$,当采用质量分数为0.4%的RGO-IL胶体作为润滑介质时,其摩擦系数可以降低17%。

参考文献:

- [1] 朱立业,陈立功,王博,等.含酯基功能化离子液体润滑剂的摩擦学性质[J].石油学报(石油加工),2011,27(2):291-296.
ZHU Li-ye, CHEN Li-gong, WANG Bo, et al. Tribological behaviour of an ester-group functionalized ionic liquid as a lubricant[J]. Acta petrolei sinica (petroleum processing section), 2011, 27(2): 291-296.
- [2] AMANN T, DOLD C, KAILER A. Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance[J]. Soft matter, 2012, 8(38): 9840-9846.
- [3] 刘维民,叶承峰.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(6):482-484.
LIU Wei-min, YE Cheng-feng. Tribological behavior of the ionic liquid of alkylim idazolium tetrafluoroborate as an additive[J]. Tribology, 2001, 21(6): 482-484.
- [4] KHEIREDDIN B A, LU W, CHEN I C, et al. Inorganic nanoparticle-based ionic liquid lubricants[J]. Wear, 2013, 303(1-2): 185-190.
- [5] 李健,张晟卯,吴志申,等.功能化离子液体中Ag纳米微粒的制备及摩擦学性能研究[J].无机化学学报,2006,22(1):78-81.
LI Jian, ZHANG Sheng-mao, WU Zhi-shen, et al. Ag nanoparticles: Preparation in functional ionic liquid and friction properties[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2006, 22(1): 78-81.
- [6] 付红丽,赵继鹏,方露,等.石墨烯在金属防护中的应用与展望[J].表面技术,2017,46(3):202-208.
FU Hong-li, ZHAO Ji-peng, FANG Lu, et al. Application of graphene in corrosion protection of metals and its prospect[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 202-208.
- [7] CAI Dong-yu, JIN Jie, YUSOH K, et al. High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties[J]. Composites science & technology, 2012, 72(6): 702-707.
- [8] YOO E, KIM J, HOSONO E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano letters, 2008, 8(8): 2277-2282.
- [9] KHARE V, PHAM M Q, KUMARI N, et al. Graphene-ionic liquid based hybrid nanomaterials as novel lubricant for low friction and wear[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(10): 4063-4075.
- [10] HE Ting-xia, DAI Qing-wen, HUANG Wei, et al. Collo-

- dal suspension of graphene oxide in ionic liquid as lubricant[J]. *Applied physics A*, 2018, 124(11): 777.
- [11] 吴力, 马文石. 咪唑基离子液体非共价修饰的石墨烯结构与分散性[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(8): 1875-1882.
- WU Li, MA Wen-shi. Structure and property of imidazolium ionic liquids modified graphene[J]. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 2014, 30(8): 1875-1882.
- [12] 张利锋, 高玉双, 张金振, 等. 离子液体掺杂石墨烯的制备表征及分散性研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2015, 33(4): 41-44.
- ZHANG Li-feng, GAO Yu-shuang, ZHANG Jin-zhen, et al. Preparation and characterization of ionic liquid doped graphene and research on their dispersion[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2015, 33(4): 41-44.
- [13] PASHLEY R M. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li^+ , Na^+ , K^+ , and Cs^+ electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties[J]. *Journal of colloid & interface science*, 1981, 83(2): 531-546.
- [14] 马运柱, 范景莲, 黄伯云, 等. 超细/纳米颗粒在水介质中的分散行为[J]. *矿冶工程*, 2003, 23(5): 43-46.
- MA Yun-zhu, FAN Jing-lian, HUANG Bo-yun, et al. Dispersion behavior of ultrafine/nanometer particulates in water medium[J]. *Mining and metallurgical engineering*, 2003, 23(5): 43-46.
- [15] CHEN Ji, YAO Bo-wen, LI Chun, et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64(11): 225-229.
- [16] 商希礼, 刘美玲, 李长海, 等. 石墨相碳化氮复合材料的制备及其可见光光催化性能的研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(4): 59-65.
- SHANG Xi-li, LIU Mei-ling, LI Chang-hai, et al. Preparation and visible light photocatalysis of graphite carbon nitride composites[J]. *Surface technology*, 2017, 46(4): 59-65.
- [17] ZHANG Yu, LIU Da-peng, WANG Xiao, et al. Synthesis of ferrite nanocrystals stabilized by ionic-liquid molecules through a thermal decomposition route[J]. *Chemistry—A European journal*, 2011, 17(3): 920-924.
- [18] SHI Xin, HUANG Wei, WANG Xiao-lei. Ionic liquids-based magnetic nanofluids as lubricants[J]. *Lubrication science*, 2018, 30(2): 73-82.
- [19] RODRIGUEZARCO L, LOPEZLOPEZ M T, DURAN J D G, et al. Stability and magnetorheological behaviour of magnetic fluids based on ionic liquids[J]. *Journal of physics condensed matter*, 2011, 23(45): 455101.
- [20] ISRAELACHVIL J N. Intermolecular and surface forces—intermolecular and surface forces[M]. Pittsburgh: Academic Press, 2011.
- [21] UENO K, INABA A, KONDOH M, et al. Colloidal stability of bare and polymer-grafted silica nanoparticles in ionic liquids[J]. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5253-5259.
- [22] 郭睿. 氧化石墨烯的湿敏特性及其在电容式湿度传感器上的应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- GUO Rui. Study on the humidity sensitive properties of graphene oxide and its application in the capacitive humidity sensor[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [23] 马德跃, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 还原石墨烯光学波段复折射率及消光性能研究[J]. *光子学报*, 2017, 46(12): 128-132.
- MA De-yue, LI Xiao-xia, GUO Yu-xiang, et al. Complex refractive index and extinction performance of reduced graphene oxide in optical bands[J]. *Acta photonica sinica*, 2017, 46(12): 128-132.
- [24] MATSUDA T, YU M, AZIZIAN S, et al. Interfacial tension and wetting behavior of air/oil/ionic liquid systems[J]. *Colloid & polymer science*, 2007, 285(14): 1601-1605.
- [25] PRIYANANDA P, SABOURI H, JAIN N, et al. Steric stabilization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnetic nanoparticles in a hydrophobic ionic liquid and the magnetorheological behavior of the ferrofluid[J]. *Langmuir*, 2018, 34(9): 3068-3075.
- [26] STOCKMAYER W H, FIXMAN M. On the estimation of unperturbed dimensions from intrinsic viscosities[J]. *Journal of polymer science: Part C*, 2010(1): 137-141.
- [27] LEE S H, LEE S B. The hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids[J]. *Chemical communications*, 2005(27): 3469-3471.
- [28] KREVELEN D W V, NIJENHUIS K T. Properties of polymers[M]. Berlin: Springer, 1980.
- [29] JOSE F V, EVA D, STEWART D, et al. Characterization and biosynthesis of non-degradable polymers in plant cuticles[J]. *Planta*, 1999, 208(2): 181-187.
- [30] CHARLES S W. The preparation of magnetic fluids[M]. Berlin: Springer, 2002.
- [31] SONG Hao-jie, JIA Xiao-hua, LI Na, et al. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod/graphene oxide composites and their tribological properties[J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22(3): 895-902.