

Zn²⁺掺杂 CeO₂/石墨烯纳米复合材料 摩擦性能研究

赵胡英, 张丹, 李君华*, 钱建华

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:采用水热法合成了 Zn²⁺掺杂石墨烯二氧化铈(CeO₂/G)复合纳米材料。通过四球摩擦机对掺杂前后的 CeO₂/G 复合材料进行摩擦实验,考察了 Zn²⁺掺杂对 CeO₂/G 复合材料摩擦性能的影响。利用 X-射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、红外光谱仪、扫描电子显微镜对复合材料进行磨损表面分析和性能测试。结果表明,Zn²⁺掺杂没有对 CeO₂/G 复合材料的结构产生影响,但使 CeO₂ 粒子尺寸大小更加均匀,在石墨烯基底上分散情况更好。在载荷为 392 N,转速为 1 200 r/min 下,CeO₂/G 材料使润滑油摩擦系数下降 48.4%,磨斑直径下降 20%;而 Zn²⁺掺杂的 CeO₂/G 材料使润滑油抗磨性能更好,摩擦系数下降 60%,磨斑直径下降 28%。

关键词:石墨烯;复合材料;掺杂;纳米结构;摩擦性能

中图分类号: O611.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0185-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.034

Friction properties of Zn²⁺ doped CeO₂/graphene nanocomposites

ZHAO Hu-ying, ZHANG Dan, LI Jun-hua*, QIAN Jian-hua

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Zn²⁺ doped graphene-cerium dioxide (CeO₂/G) composite nanomaterials are synthesized through using a hydrothermal method. The effects of Zn doping on the friction properties of CeO₂/G composites are studied by using a four-ball tribometer. The wear surface and properties of the composites are analyzed by means of X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectrometer and scanning electron microscope. The results show that Zn²⁺ doping has no impact on the structure of CeO₂/G composites, but makes CeO₂ particles more uniform in size and better disperse on graphene substrate. Under a load of 392N and a rotation speed of 1 200 r·min⁻¹, CeO₂/G composites make the friction coefficient of lubricating oil decrease by 48.4% and the diameter of grinding spot decrease by 20%. Zn²⁺ doped CeO₂/G material makes the lubricating oil have a better wear resistance, the friction coefficient decreases by 60% and the diameter of the wear spot decreases by 28%.

Key words: graphene; composite material; doping; nanostructure; friction property

能源问题是人类面临的最大挑战之一^[1]。摩擦消耗了世界上三分之一的一次能源。摩擦和磨损几乎导致 80% 的机器故障。不同国家的摩擦和消费约占 GDP 的 2%~7%^[2-3]。因此,开发减少机械设备摩擦和磨损的有效方法非常重要,而润滑是降低机械系统摩擦能和磨损率的最可靠和有效的方法^[4-6]。

石墨烯具有优良的机械强度,在耐磨性方面具有重要的应用价值,具有传统材料所不具备的独特的抗磨减摩性能。因此,石墨烯类材料在固体润滑和液体润滑中得到应用^[7-8]。石墨烯类材料成为润滑油和润滑添加剂的潜在候选材料,由于其高导热性促进了滑动运动中产生的热量的消散;不渗透特性保护摩擦可免受腐蚀和氧化^[9-13]。稀土材料由于

其特殊的物理和化学性质而受到广泛重视,纳米稀土作为润滑油添加剂具有良好的抗磨、减摩效果^[14-17]。纳米 CeO₂ 具有催化活性高、储氧变价、硬度较高等优点^[18-19]。为了更好地体现出纳米 CeO₂ 在润滑油中的减摩抗磨效果,消除或减小晶体颗粒多面体形貌的影响,学者们通过石墨烯负载 CeO₂ 纳米颗粒,有效发挥两者的协同润滑效应,提高了石墨烯基纳米复合材料作为润滑添加剂的摩擦学性能。

Bai 等^[20] 通过简单的水热法制备了氧化铈(CeO₂) 纳米粒子修饰的石墨烯(COGNCs)。摩擦学测试结果表明,与纯石蜡油相比,添加 0.06% 的 COGNCs 后,平均摩擦系数从 0.21 降低至 0.10,且摩擦副磨损率显著降低,仅为纯石蜡油的 1.5%。

收稿日期:2022-12-13;修回日期:2023-07-28

作者简介:赵胡英(1998-),女,硕士生,研究方向为纳米润滑添加剂,1710456483@qq.com;李君华(1982-),男,博士,教授,研究方向为烯烃聚合、润滑油助剂,通讯联系人,lijunhua0521@163.com。

Hou 等^[21]采用溶液法用纳米氟化镧(LaF_3)修饰氧化石墨烯得到 LaF_3 -GO 纳米复合材料,并探究了其作为水基润滑添加剂的摩擦学性能。结果表明,添加 1.5% LaF_3 -GO 后,摩擦系数降低至 0.20,磨斑直径减小了 19%,且承载能力达到 400 N。郭效军等^[22]采用液相化学反应和水热还原过程,成功制备了还原氧化石墨烯纳米片和氟化镧复合材料(rGO/LaF_3)。通过 SRV-1 微动摩擦试验机测试了系列样品作为水润滑添加剂时的摩擦学性能。结果表明,当 rGO 和 LaF_3 的质量比为 2:1 时,具有最低摩擦系数 0.335;当 rGO 和 LaF_3 的质量比为 1:1 时,磨损体积最小;相比纯水,添加 rGO/LaF_3 复合材料(质量分数为 0.1%)后表现出了一定的减摩和抗磨作用,其中抗磨效果比较明显。

笔者通过 X 射线衍射粉末、扫描电镜、透射电镜、X 射线光电子能谱及红外光谱等一系列测试手段来研究 Zn 掺杂石墨烯二氧化铈纳米复合材料的结构、形貌。同时,通过四球摩擦机对其摩擦性能进行测试。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及仪器

六水合硝酸铈 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、氨水 (NH_4OH)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],天津市瑞金特化学试剂有限公司生产;石墨烯(Graphene)及去离子水,实验室自制。所有药品使用前均为经过进一步处理。利用德国布鲁克生产的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪对样品的组成和含量进行分析;利用日本日立 SU8010 扫描电子显微镜及美国 TECNAI G2 F30 透射电子显微镜对样品的形貌及尺寸进行表征;利用英国赛默飞 Escape Lab Xi⁺ X 射线光电子能谱仪对样品表面的元素种类及化合态进行定性和定量分析;利用美国 Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪对样品的分子结构和样品成分进行定性定量分析。

1.2 实验材料的制备

通过水热法合成复合材料,称取一定量的石墨烯(G),加入一定量去离子水与无水乙醇混合溶液(体积比为 1:1),超声分散 0.5 h,再称取一定质量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在磁力搅拌下加入上述混合溶液中,在搅拌 0.5 h 后加入 NH_4OH (25%),调 pH 到 11,继续搅拌 30 min 后将混合溶液装到反应釜中,160℃ 下继续反应 12 h,反

应完成后用蒸馏水及无水乙醇洗涤,60℃ 下真空干燥。最终研磨制得 Zn 掺杂的石墨烯二氧化铈纳米复合材料($\text{Zn}-\text{CeO}_2/\text{G}$)。石墨烯二氧化铈(CeO_2/G)采用同样方法制备。

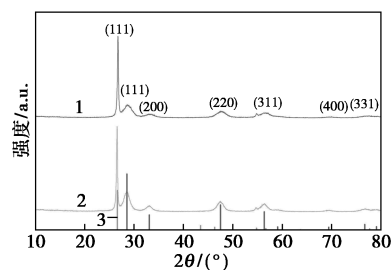
1.3 摩擦性能测试

利用 NIKOM19811G 型杠杆四球磨损试验机对上述制备的复合纳米润滑添加剂的摩擦学性能进行研究。摩擦副接触形式为球-盘接触,上试球为直径 12.7 mm、硬度为 HRC58-62 的 GR15 钢球,下试盘为 $\phi 24$ mm×7.9 mm 轴承钢。在进行试验之前,将钢球用石油醚清洗干净,然后将混合好添加剂的润滑油加入到球-盘接触区域开始试验。摩擦试验条件为室温、转速为 1 200 r/min、时间为 1 h。试验结束后将油样倒入废液桶,用纸巾擦拭钢球表面,后将其球盒固定在去四球摩擦机配套的显微镜下观察 3 个钢球的磨斑深浅,以及测量 3 个钢球的平均磨斑直径。为了探究是否起到作用,选用扫描电镜对磨斑的形貌以及元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

CeO_2/G 复合材料及 Zn 掺杂 CeO_2/G 复合材料的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2 个样品皆有强弱不同的 X-射线衍射峰,在 2θ 为 28.50、33.10、47.50、56.30、59.10、69.40、76.70° 和 79.1° 位置处的衍射峰与 CeO_2 标准卡片(JCPDF No.78-0694)相对应。表明 Zn 的掺杂对于 CeO_2 的晶体结构影响较小。与石墨烯标准卡片(JCPDF No.75-2078)相比,复合材料中 G 只有 1 个明显的衍射峰,表明 G 被 CeO_2 所掩盖。没有其他杂质峰的出现说明复合材料中没有其他杂质的形成。



1— CeO_2/G ; 2— $\text{Zn}-\text{CeO}_2/\text{G}$; 3—JCPDF No.78-0694

图 1 CeO_2/G 复合材料及 Zn 掺杂 CeO_2/G 复合材料的 XRD 图

2.2 XPS 分析

Zn 掺杂 CeO_2/G 复合材料的 XPS 图谱如图 2

所示。由图 2(a) 中可以看出, 样品中含有 C、O、Ce 和 Zn 四种元素。从图 2(b) 中可以看出, 284.6 eV 和 287.8 eV 处的 2 个峰分别对应芳香环的 C—C/C=C 键、烷氧基的 C—O 键。与石墨烯的 XPS 图谱一致。由图 2(c) 中可以看出, 529.7、531.4 eV 和 532.2 eV 处的峰归属于 O²⁻、O—H 键和 C—O 键。由图 2(d) 中可以看出, 在 1 021.7 eV 和 1 044.8 eV 处的 2 个 Zn 2p 结合能分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 峰, 说明了 Zn²⁺ 对复合物的成功掺杂。由图 2(e) 中可以看出, Ce 3d 轨道在 XPS 的测试中出现了多重峰位。有 8 个位置不同的结合能峰, 4 个峰 V、V'、V'' 和 V''' (882.7、884.4、888.9 eV 和 898.6 eV) 归属于 3d_{5/2} 自旋轨道, 另外 4 个峰 U、U'、U'' 和 U''' (901.2、903.2、907.8 eV 和 917.0 eV) 归属于 3d_{3/2} 自旋轨道, 说明 CeO₂ 纳米颗粒的成功合成。此外, Ce 3d 的 8 个峰也可分为 4 个不同的自旋轨道对, 其中 U'/V' 归属于 CeO₂ 中的 Ce³⁺ 的存在, 而 U/V、U''/V'' 和 U'''/V''' 则归属于 Ce⁴⁺ 的存在^[23]。

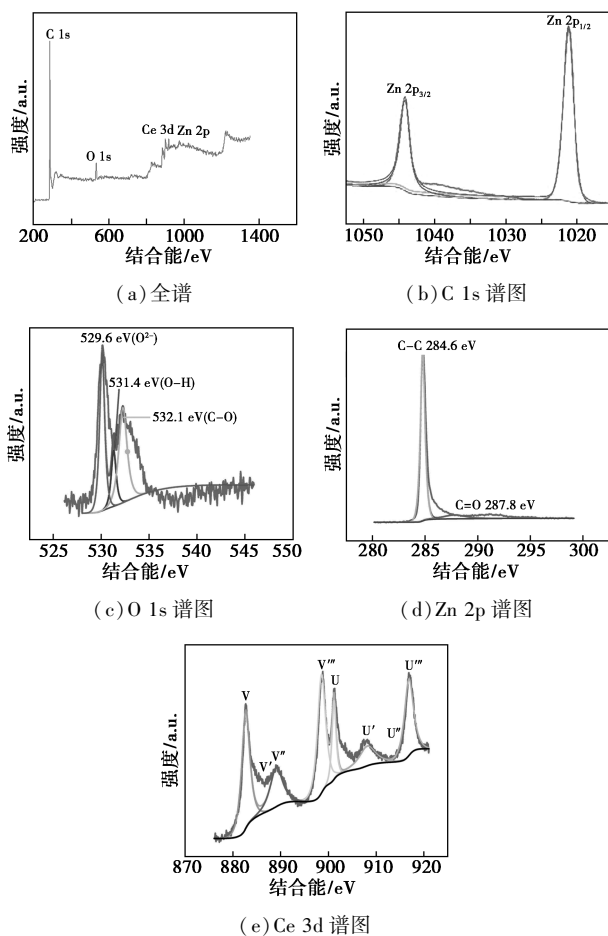
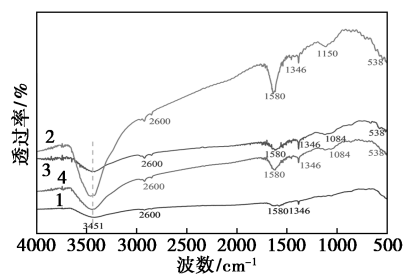


图 2 Zn 掺杂 CeO₂/G 复合材料的 XPS 谱图

2.3 FT-IR 红外光谱分析

纯 G 片、CeO₂、CeO₂/G 纳米复合材料和 Zn—

CeO₂/G 纳米复合材料的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 所有谱图在 3 440、2 600、1 580 cm⁻¹ 和 1 346 cm⁻¹ 处存在吸收峰, 分别为 O—H 的伸缩振动峰、C—O 振动吸收峰、石墨烯的 C—H 伸缩振动峰及 C—OH 的 O—H 变形振动。与 G 相比, CeO₂/G 纳米复合材料和 Zn—CeO₂/G 纳米复合材料均在 1 150 cm⁻¹ 和 538 cm⁻¹ 处出现了 CeO₂ 特征衍射峰, 即 Ce—O—Ce 键和 Ce—O 键^[24], 说明 CeO₂ 纳米晶粒成功接枝到了 G 的表面, 这为其作为润滑油添加剂做了有效的铺垫。但是 Zn 的掺杂使其峰值出现了左移, 这是由于 Zn 的掺杂使 CeO₂ 产生了微弱的晶格畸变, 故使其分散较为均匀。

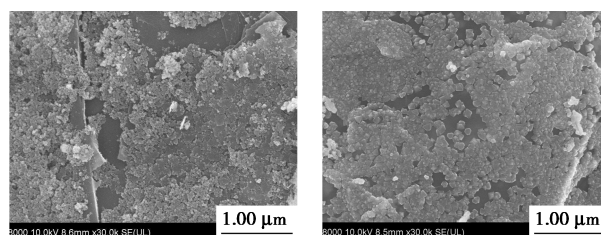


1—G; 2—CeO₂; 3—CeO₂/G; 4—Zn—CeO₂/G

图 3 G、CeO₂/G 复合材料及 Zn 掺杂 CeO₂/G 复合材料 FT-IR 图

2.4 微观形貌分析

CeO₂/G 纳米复合材料、Zn 掺杂 CeO₂/G 纳米复合材料的 SEM 图和 C、O、Ce 及 Zn 元素面分布图如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, CeO₂/G 复合材料中 CeO₂ 呈现无规则形状杂乱地平铺在 G 表面上, 且一部分区域有堆积的现象。由图 4(b) 中可以看出, CeO₂ 由颗粒状变成了颗粒状有序且密集地平铺在 G 表面上, 可以很明显地观察到 Zn—CeO₂/G 纳米复合材料的粒径尺寸大小更加均匀。这是由于 Zn²⁺ 成功地进入到 CeO₂ 晶格中, 取代了部分 Ce⁴⁺, 诱导晶格畸变, 故使其尺寸大小均匀。由图 4(c) ~ 图 4(f) 中可以看出, C、O、Ce 及 Zn 元素均匀分布在 Zn—CeO₂/G 纳米复合材料中, 初步判断 Zn 均匀掺杂到 CeO₂/G 中。



(a) G/CeO₂

(b) Zn—CeO₂/G

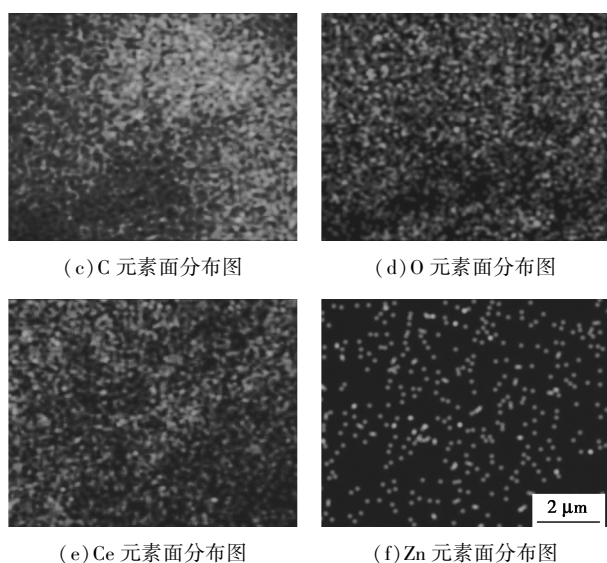


图 4 G/CeO₂、Zn-CeO₂/G 的 SEM 图和 C、O、Ce 及 Zn 元素面分布图

CeO₂/G (a)、Zn-CeO₂/G (b) 的 TEM 图和 HRTEM 图如图 5 所示。图 5(a)、图 5(b) 中明显的透明边界证明复合物中 G 的存在。CeO₂ 纳米颗粒紧密地固定在 G 片层表面。而图中的暗区域也表明了 CeO₂ 纳米颗粒的分布还存着一定的团聚。图 5(c)、图 5(d) 中可以清晰地发现 CeO₂ 的晶格条纹,主要的晶格间距为 0.16 nm 和 0.29 nm,分别对应了 CeO₂ 晶体的 (311) 和 (200),与 XRD 结果一致,证明了复合材料中 CeO₂ 成功制备。

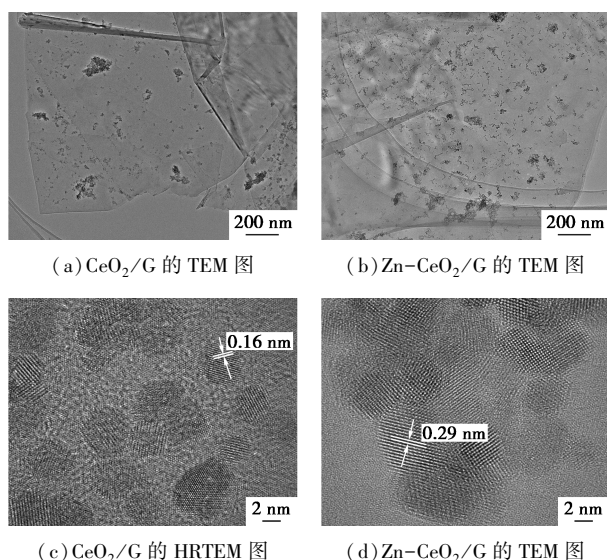


图 5 CeO₂/G、Zn-CeO₂/G 的 TEM 图和 HRTEM 图

2.5 摩擦性能实验

利用杠杆四球磨损试验机 NIKOM19811G 考察室温、392 N、转速 1 200 r/min 条件下添加相同质量分数的 Zn-CeO₂/G 和 CeO₂/G 摩擦性能,并和纯

Graphene 及 CeO₂ 的摩擦性能进行对比,结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,空白基础油 150SN 开始处于磨合状态,且摩擦系数达到了 0.122 0 左右,这是由于润滑油膜的破裂。添加 Graphene 和 CeO₂ 后的润滑油的摩擦系数虽然低于 150SN,但减摩抗磨效果不及 CeO₂/G 复合材料,并且添加了 Zn-CeO₂/G 的混合油样的摩擦系数要更小。由图 6(b) 中可以看出,平均摩擦系数以及平均磨斑直径均是空白油样>CeO₂>Graphene>CeO₂/G>Zn-CeO₂/G,由此可以看出,掺杂了 Zn 的 CeO₂/G 的抗磨效果更好。

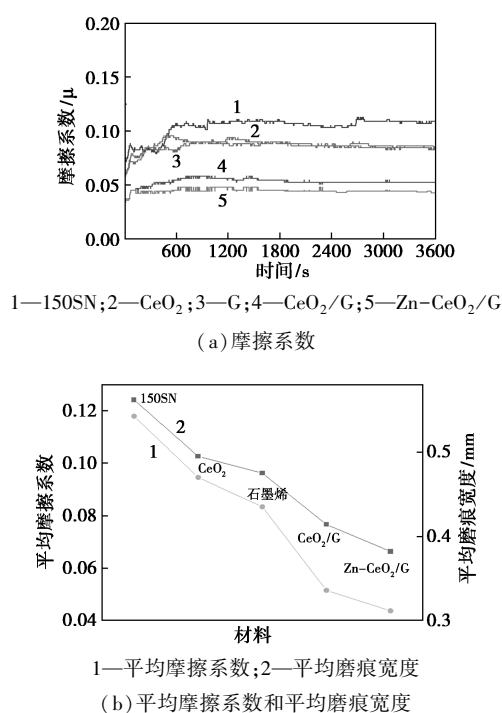
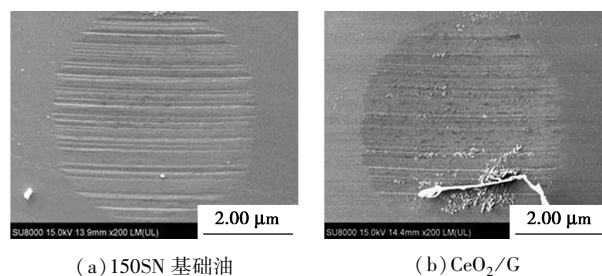
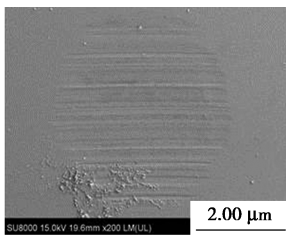


图 6 150SN 基础油、CeO₂/G 和 Zn-CeO₂/G 的摩擦系数及平均摩擦系数和平均磨痕宽度

为了更好地研究 CeO₂/G 以及 Zn-CeO₂/G 的抗磨性能,通过 SEM 对钢球表面的磨痕进行了分析,结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出,其表面由于摩擦而产生的磨痕轨迹较深、磨痕更宽。从图 7(b) 和图 7(c) 中可以看出,二者磨痕轨迹较空白油样相比均比较浅和窄,对比三者,可以很直观地看

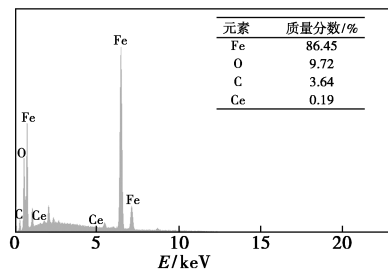
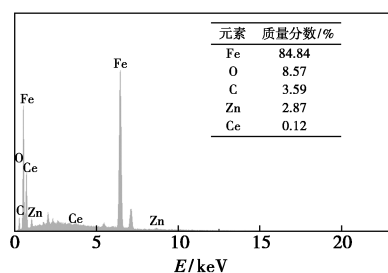


(a) 150SN 基础油 (b) CeO₂/G

(c) $Zn-CeO_2/G$ 图7 150SN基础油、 CeO_2/G 和 $Zn-CeO_2/G$ 钢球表面的SEM图

出 $Zn-CeO_2/G$ 纳米复合材料的磨损轨迹深度最浅、宽度最小。这些结果与之前的测试的磨损率的结果是一致的。

为了更直观地观测润滑情况,利用EDS能谱仪对 CeO_2/G 纳米复合材料和 $Zn-CeO_2/G$ 复合纳米材料四球摩擦测试后的钢球的表面进行了表征,结果如图8所示。由图8中可以看出,Ce元素在含 CeO_2/G 纳米复合材料和 $Zn-CeO_2/G$ 纳米复合材料润滑的磨损轨迹表面存在。证明复合材料在钢球表面成膜起到保护润滑作用。

(a) CeO_2/G (b) $Zn-CeO_2/G$ 图8 CeO_2/G 和 $Zn-CeO_2/G$ 钢球表面EDS能谱图

3 结论

(1) Zn^{2+} 掺杂对于 CeO_2/G 复合材料的结构影响较小,但使其粒子尺寸大小均匀化,在石墨烯基底上分散更好。

(2) 摩擦系数随时间的增加先增大后减小,然后趋于平稳。 CeO_2/G 使润滑油摩擦系数下降

48.4%,磨斑直径下降20%;而 Zn^{2+} 掺杂的 CeO_2/G 使润滑油摩擦系数下降60%,磨斑直径下降28%。

(3) 在相同条件下, Zn^{2+} 掺杂的 CeO_2/G 复合材料的抗磨性最佳,平均摩擦系数最小且磨损轨迹深度最浅、宽度最小。

参考文献

- [1] Chen S, Deng Y, Gu H, *et al.* Trapping lead in perovskite solar modules with abundant and low-cost cation-exchange resins[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(12): 1003-1011.
- [2] Massiot I, Cattonia, Collin S. Progress and prospects for ultrathin solar cells[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(12): 959-972.
- [3] Zhao J, Huang Y, He Y, *et al.* Nanolubricant additives: A review[J]. *Friction*, 2021, 9(5): 891-917.
- [4] 蔡群, 蒲吉斌. CrN和CrN/Ag涂层的真空高温摩擦磨损性能[J]. *润滑与密封*, 2021, 46(12): 19-29.
- [5] 苏峰华, 张欣博, 孙建芳. 功能化石墨烯及石墨烯基纳米复合材料润滑添加剂的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 1-17.
- [6] 何闯, 鄂爽, 闫鸿浩, 等. 碳点在润滑领域中的应用[J]. *化学进展*, 2022, 34(2): 356-369.
- [7] 赖振国, 贾倩, 高凯雄, 等. 石墨烯基薄膜作为固体润滑材料的研究现状及展望[J]. *真空与低温*, 2021, 27(1): 12-19.
- [8] 王永欣, 胡艺纹, 赵海超, 等. 石墨烯基水润滑添加剂研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(19): 19055-19061.
- [9] 郭绍雄, 李悦, 胡增荣. 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2020, 49(6): 17-21.
- [10] 乔红斌, 张大伟, 田雪梅, 等. 无机粘结固体润滑膜的研究进展[J]. *材料保护*, 2022, 55(1): 170-177.
- [11] 刘小龙, 陈海杰, 乔旦, 等. 氧化石墨烯对锂基润滑脂摩擦学性能的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 70-78.
- [12] Liu S W, Wang H P, Xu Q, *et al.* Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [13] Gupta B, Kumar N, Panda K, *et al.* Energy efficient reduced graphene oxide additives: Mechanism of effective lubrication and antiwear properties[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-10.
- [14] 崔瑞敏, 郭薇, 周大鹏, 等. 稀土元素在润滑油添加剂中的应用[J]. *化学与粘合*, 2006, 28(1): 47-50.
- [15] 林佳洋, 陈炳耀, 杨善杰. 极压抗磨添加剂的类型及作用机理[J]. *轻工科技*, 2019, 35(3): 35-36.
- [16] 文帅, 孙洪伟, 庄敏阳, 等. 稀土化合物在润滑脂中的应用[J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51(12): 107-110.
- [17] 刘海钢, 刘仁德, 彭禹, 等. 地沟油制备有机稀土化合物及其摩擦学性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(3): 355-362.
- [18] 顾卓明, 顾彩香. 纳米二氧化铈润滑油添加剂的摩擦学特性[J]. *润滑与密封*, 2007, 32(11): 91-94, 97.
- [19] 毛健, 白昱, 程鹏, 等. 纳米 CeO_2 颗粒形貌对润滑油摩擦性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2010, 34(2): 85-88.

(下转第194页)

的最佳合成工艺条件,如表 1 所示。

表 1 R4 最佳合成工艺条件表

因素	间歇法	连续法
反应类型	偶合反应	偶合反应
反应温度/℃	5	20
$m_{\text{助剂1}}:m_{\beta\text{-萘酚}}$	3:1	3:1
反应体系中的 pH	6	6
停留时间	1 h	10 min

在 R4 最佳合成工艺条件下进行重复试验,结果如表 2 所示。

表 2 重复实验数据表

序号	重氮液 质量/g	偶合液 质量/g	R4 质量/ g	收率/ %	HPLC 纯度/%
1	165.1	216.6	18.1	97.2	97
2	168.4	219.3	19.7	98.3	98
3	335.2	437.5	37.5	97.5	97

3 结论

(1) 以 2-氨基-4-硝基苯酚重氮液为重氮组分, β -萘酚为偶合组分, 在微通道反应器中进行 R4 的连续流偶合合成工艺研究, 并优化了其工艺条件, 当 2-氨基-4-硝基苯酚与 β -萘酚的摩尔比为 1:1.01、反应温度为 20℃、反应体系 pH 为 6、 $m_{\text{助剂1}}:m_{\beta\text{-萘酚}}$ 为 3、停留时间为 10 min 时, R4 的最大收率可达到 98.1%。

(2) 与传统间歇釜式工艺比较, 利用 IFR 微反应器实现了 R4 的连续流偶合反应, 反应温度提高了 15℃, 得到的产物收率和纯度均可达到 98%, 总收率提高了 5%, 总反应时间也减少了 80%。该连续流反应过程稳定可控、安全性高, 降低了能耗和生产成本。

参考文献

- [1] Song H, Chen K, Wu D, *et al.* Synthesis and absorption properties of some new azo-metal chelates and their ligands [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 60(2): 111-119.
- [2] Chen Guangwen, Yuan Quan, Li Shulian. Microchannel reactor for methanol autothermal reforming [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(6): 26-32.
- [3] Chung C K, Shih T R, Chang C K, *et al.* Design and experiments of a short-mixing-length baffled microreactor and its application to microfluidic synthesis of nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 68(2): 790-798.
- [4] Muller S T R, Wirth T. Diazo compounds in continuous-flow technology [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(2): 245-250.
- [5] Oger N, Grognet E L, Felpin F X. Handling diazonium salts in flow for organic and material chemistry [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 5(2): 590-614.
- [6] 梁栋. 缩放螺旋混合器用于偶氮染料连续化制备的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [7] Wootton R C, Mello D E, Forttr. On-chip generation and reaction of unstable intermediates-monolithic nanoreactors for diazonium chemistry: Azo dyes [J]. *Lab Chip*, 2002, 1(2): 5-7.
- [8] Pennemann H, Forster S, Kinkel J, *et al.* Improvement of dye properties of the azo pigment yellow 12 using a micromixer-based process [J]. *Organic Process Research & Development*, 2005, 9(2): 188-192.
- [9] 石至平, 周雪琴, 许芳, 等. 微溶性二氯联苯二胺的连续重氮化工艺 [J]. *精细化工*, 2020, 37(5): 1051-1055.
- [10] 杨林涛, 刘东, 王永华. 微通道反应器在重氮化偶合反应中的应用研究 [J]. *染料与染色*, 2017, 54(2): 57-62.
- [11] Wang F, Huang J, Xu J. Continuous-flow synthesis of azo dyes in a microreactor system [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 127: 43-49.
- [12] 刘兆利, 张鹏飞. 微反应器在化学化工领域中的应用 [J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 10-17.
- [13] 丁云成, 王法军, 艾宁, 等. 微反应器内连续重氮化/偶合反应进展 [J]. *化工学报*, 2018, 69(11): 4542-4552.
- [14] 颜廷良. 弱碱性芳胺为重氮组分的偶氮型分散染料清洁合成研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013. ■
- [20] Bai J Q, Guo Y, Wang Y, *et al.* Preparation of a highly effective lubricating oil additive-ceria/graphene composite [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(87): 47096-47105.
- [21] Yang C, Hou X, Li Z, *et al.* Preparation of surface-modified lanthanum fluoride-graphene oxide nanohybrids and evaluation of their tribological properties as lubricant additive in liquid paraffin [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388(pt. A): 497-502.
- [22] 郭效军, 蒲茂杰, 杨志刚, 等. 石墨烯/LaF₃ 的制备及其作为水基润滑剂的摩擦学性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(1): 35-42.
- [23] Yin, Qing, Shu, *et al.* Enhanced microwave absorption properties of CeO₂ nanoparticles supported on reduced graphene oxide [J]. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 2016, 11(5): 1650058.
- [24] Padmanathan N, Selladurai S. Shape controlled synthesis of CeO nanostructures for high performance supercapacitor electrodes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(13): 6527-5634. ■

(上接第 189 页)