

水热沉积电压对 ZrSiO_4 抗氧化涂层显微结构及抗氧化性能的影响

刘 佳 曹丽云 黄剑锋* 王雅琴 辛 宇

(陕西科技大学,教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021)

摘要:以硅酸锆粉体为原料,异丙醇为溶剂,碘为荷电介质,采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 复合材料基体表面制备了硅酸锆外涂层。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对涂层的晶相结构和微观形貌进行表征。研究了水热电泳沉积电压对涂层的显微结构及高温抗氧化性能的影响,并分析了涂层试样在 1 773 K 下静态空气中的氧化行为。结果表明:电泳沉积电压在 160~200 V 范围内,复合涂层的致密程度、厚度及抗氧化性能随着沉积电压的升高而提高。但沉积电压过高(220 V),复合涂层中出现微裂纹等缺陷,此时涂层的抗氧化性能下降。沉积电压控制在 200 V 时所制备的复合涂层可在 1 773 K 静态空气中有效保护 C/C 复合材料 332 h,氧化失重率仅为 0.2%,相应的氧化失重速率稳定在 $48.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的极低水平。

关键词:硅酸锆;水热电泳沉积;碳/碳复合材料;沉积电压;氧化

中图分类号:O613.71;O613.72;TB332

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2011)10-1931-07

Influence of Deposition Voltage on Microstructure and Oxidation Resistance of ZrSiO_4 Coatings Prepared by Hydrothermal Electrophoretic Deposition Process

LIU Jia CAO Li-Yun HUANG Jian-Feng* WANG Ya-Qing XIN Yu

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry,

Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: ZrSiO_4 coatings were deposited on the surface of C/C-SiC composite by a hydrothermal electrophoretic process using ZrSiO_4 powder, isopropanol and iodine as raw materials, solvent and charging agent, respectively. The phase compositions and microstructures of the as-prepared multi-coatings were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The influence of hydrothermal electrophoretic deposition voltage on the phase composition, microstructure and high temperature oxidation resistance of the multi-layer coatings was particularly investigated. And the oxidation behaviors of the as-prepared coated samples at 1 773 K were analyzed. Results show that the thickness and density of the ZrSiO_4 coatings improve with the increase of deposition voltage from 160 V to 200 V, correspondingly with the increase of the deposition voltage, the increase in anti-oxidation properties of the coated samples is obvious. However, micro-cracks are found at a high voltage (220 V) in the preparation process and the oxidation resistance ability is weakened. The multi-layer coatings deposited at 200V exhibit the best oxidation resistance ability, which can effectively protect C/C composites from oxidation in air at 1 773 K for 332 h with a weight loss of 0.2% and the corresponding weight loss rate is only $48.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Key words: ZrSiO_4 ; hydrothermal electrophoretic; carbon-carbon composites; deposition; deposition voltage; oxidation

收稿日期:2011-05-05。收修改稿日期:2011-06-14。

国家自然科学基金(No.51072108);陕西省教育厅科研计划项目资助基金(No.2010JK444)和陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hjfnpu@163.com, liu176219878@126.com

C/C 复合材料有很多独特的高温性能,比如具有高强度重量比、热膨胀系数低和良好的抗热震性能,特别是在 2200 °C 以内强度和模量随温度升高而增强等优异性能,因此 C/C 复合材料最有希望成为制造航空航天器涡轮发动机及组件的材料^[1]。但是,未经处理的 C/C 复合材料在 370 °C 有氧环境下便开始氧化,从而限制了它在有氧高温环境下的使用^[2],因此 C/C 复合材料的抗氧化问题成为研究重点。

目前为止,C/C 复合材料的防氧化主要有两种途径:一种是基体改性技术;一种是表面涂层技术。研究表明,基体改性技术对 C/C 复合材料的防氧化温度和时间保护有限^[3]。因此涂层技术是能够有效解决 C/C 复合材料氧化问题的方法^[4-10]。由于 SiC 自身与 C/C 复合材料具有优异的物理化学相容性,已成为内涂层的首选材料^[11]。但是单一的 SiC 涂层不能对 C/C 基体提供有效的保护,因而复合涂层成为当前的研究热点。硅酸锆材料属于四方晶系具有较高的熔点(2250 °C)、低的热导率(1300 °C 为 1.68 W·m⁻¹·°C⁻¹),同时与 SiC 有良好的化学相容性,这些特性使得硅酸锆作为高温热障/热防护涂层材料具有良好的应用前景^[12]。Schelz 等^[13]采用激光等离子喷涂法制备了 ZrSiO₄ 涂层,并研究了 SiO₂ 掺入量对涂层制备的影响。Yang^[14]采用热喷涂方法制备了 ZrO₂-CaO-ZrSiO₄ 和 ZrO₂-Y₂O₃-ZrSiO₄ 多组分涂层并且研究了多组分之间的相变及化学反应。钱扬保等^[15]等采用大气等离子喷涂法制备了 ZrSiO₄ 涂层并研究了喷涂过程中发生的物相转变行为。黄剑锋等^[16]采用溶胶-凝胶法在 C/C-SiC 表面制备了 ZrO₂-SiO₂ 功能梯度涂层,取得了良好的防氧化性能。

然而,目前的涂层制备要么在高温下进行(例如:热喷涂法、等离子喷涂法)要么需要较高的后处理温度(例如:溶胶凝胶法)。水热电泳沉积法克服了现有技术的缺点,是一种在较低温度下制备致密涂层的新技术。采用该方法已在 C/C-SiC 表面成功制备硅酸钇^[17]、二硅化钼^[18]、磷酸铝^[19]、莫来石^[20]等外涂层,并显示了优良的抗氧化性能。因此采用低温、低成本的涂层制备技术获得致密和结合力良好的涂层,对于提高 C/C 复合材料抗氧化能力和拓展 C/C 复合材料高温应用范围具有重大的意义。

为此,本研究采用水热电泳沉积方法在 C/C-SiC 基体表面制备了 ZrSiO₄ 高温抗氧化涂层。研究了沉积电压对 ZrSiO₄ 涂层显微结构的影响,并对涂层的抗氧化性能进行了测试,取得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 涂层制备

1.1.1 基体的制备及预处理

采用某型飞机刹车盘用 C/C 复合材料,密度为 1.7 g·cm⁻³。材料均制成 1 cm×1 cm×1 cm 大小的小试样。先用 240# 砂纸打磨 C/C 表面并磨去尖角,再用 600# 砂纸打磨抛光,并用无水乙醇在超声波清洗器中洗净,然后置于 353 K 烘箱中烘干备用。采用固渗法在 C/C 基体表面制备 SiC 涂层,其具体制备工艺参照文献^[21],涂有 SiC 涂层的样品用 C/C-SiC 表示。

1.1.2 ZrSiO₄ 外涂层的制备

采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 基体表面上制备 ZrSiO₄ 外涂层。称取合肥翔正化学科技有限公司生产的化学纯级硅酸锆 4.5 g,将其悬浮于 150 mL 异丙醇中,磁力搅拌 24 h 后加入 0.11 g 碘,用超声波震荡 20 min,再磁力搅拌 24 h,制成 ZrSiO₄ 悬浮液(悬浮液浓度为 30 g·L⁻¹,碘的浓度为 0.7 g·L⁻¹)。选用 C/C-SiC 复合材料作为沉积基体,超声波清洗 10 min(功率为 200 W)后于 353 K 烘干 3 h 后备用。

将基体固定在水热电泳反应釜的阴极,阳极选用 2 cm×1 cm×0.3 cm 石墨电极,阳极与 C/C-SiC 基体的间距是 3 cm,将配好的悬浮液倒入反应釜内,控制水热釜的填充比为 70%,用生料带封口拧紧水热釜置于 373 K 恒温烘箱中保温 45 min。将阳极接电源正极,阴极接电源负极,接通电源,电压控制在 160~220 V、电泳沉积时间 15 min 进行水热电泳实验。沉积完成后取出试样,置于 353 K 的恒温干燥箱内干燥后即得涂层试样。

1.2 涂层的表征

采用日本理学 Rigaku D/max 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析涂层表面的晶相结构。采用 JEOL JSM-6390A 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察涂层的表面和断面形貌。

1.3 抗氧化性能测试

将所制备的 ZrSiO₄ 涂层样品放在 1773 K 静态空气中进行氧化试验,并间隔相同时间从炉内取出样品置于室温空气中直接冷却,采用 Sartorius TE124S 型万分之一数显电子分析天平称量涂层质量。涂层试样的氧化失重率(W)、单位面积的失重量(M)及氧化质量损失率(M_0)的计算分别如公式(1)、

(2)、(3),按氧化质量损失率(M_v)来评价涂层抗氧化能力,其中 m_0 为试样初始质量, m_1 为氧化后质量。

$$W\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$M = \frac{m_0 - m_1}{6} \quad (2)$$

$$M_v = \frac{m_0 - m_1}{6t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 涂层的 XRD 分析结果

图 1 为不同沉电压下所制备涂层表面的 XRD 图。从图 1 可以看出:160~220 V 沉积电压范围内,涂层的 XRD 图均出现了 ZrSiO_4 晶相衍射峰,其特征衍射峰在 $2\theta=20^\circ\sim55^\circ$ 之间,与初始粉体的物相构成一致。沉积电压为 160 V 时, ZrSiO_4 晶相的衍射峰较弱,并且伴随 SiC 的衍射峰,这是由于沉积电压较低,涂层比较薄且不均匀,从而被 X 射线探测到基体所致。随着沉积电压的升高, ZrSiO_4 晶相衍射峰逐渐增强。当沉积电压升高到 180 V 时, ZrSiO_4 晶相衍射峰有所增强,仍有 SiC 峰,沉积温度达到 200 V 时, SiC 的衍射峰消失,当电压达到 220 V 时, ZrSiO_4 晶相衍射峰最强,并伴随出现 SiC 的衍射峰。由此可

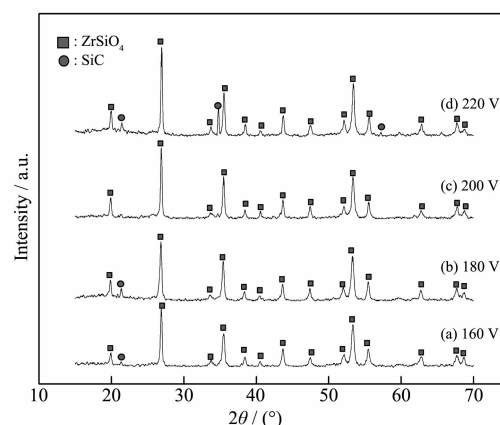


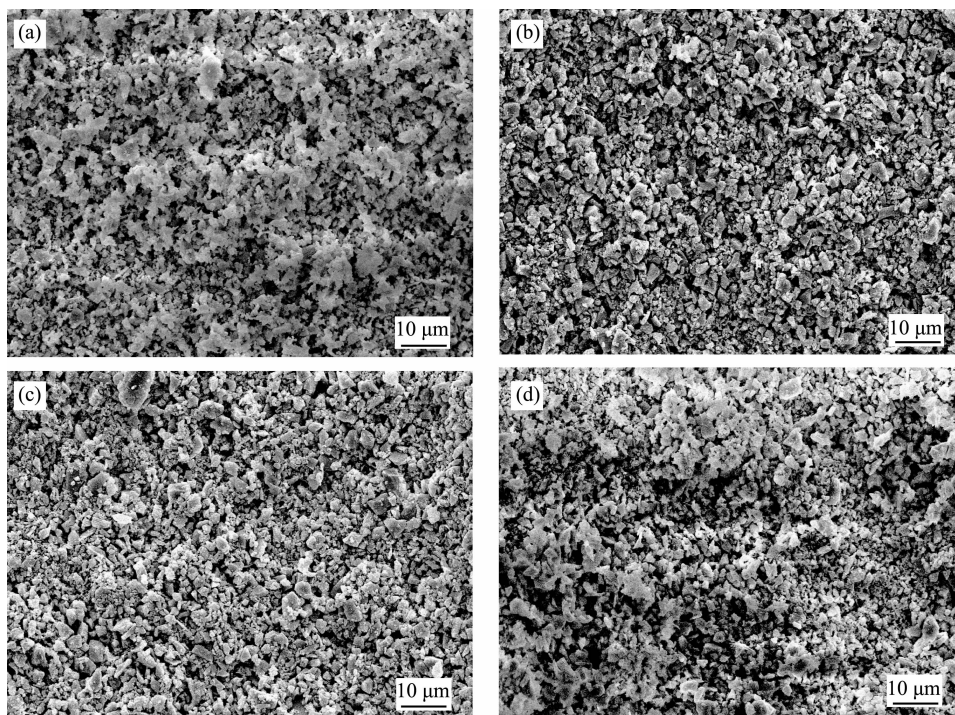
图 1 不同沉积电压下在 C/C-SiC 复合材料表面沉积的 ZrSiO_4 涂层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the zirconium silicate (ZrSiO_4) coatings deposited on the C/C-SiC composite at different voltages

知,涂层中 ZrSiO_4 晶相结晶度随沉积电压的升高而提高,电压升高,一方面涂层沉积厚度增加,另一方面阴阳两极之间产生放电烧结现象,电压越大,烧结现象越明显,涂层中 ZrSiO_4 晶相结晶度有所提高。

2.2 ZrSiO_4 涂层的表面形貌

图 2 为不同沉积电压下制备 ZrSiO_4 涂层的表面形貌。从图 2 中可以看出,涂层表面没有出现裂



(a) 160 V; (b) 180 V; (c) 200 V; (d) 220 V

图 2 不同电压下沉积的 ZrSiO_4 涂层的 SEM 照片

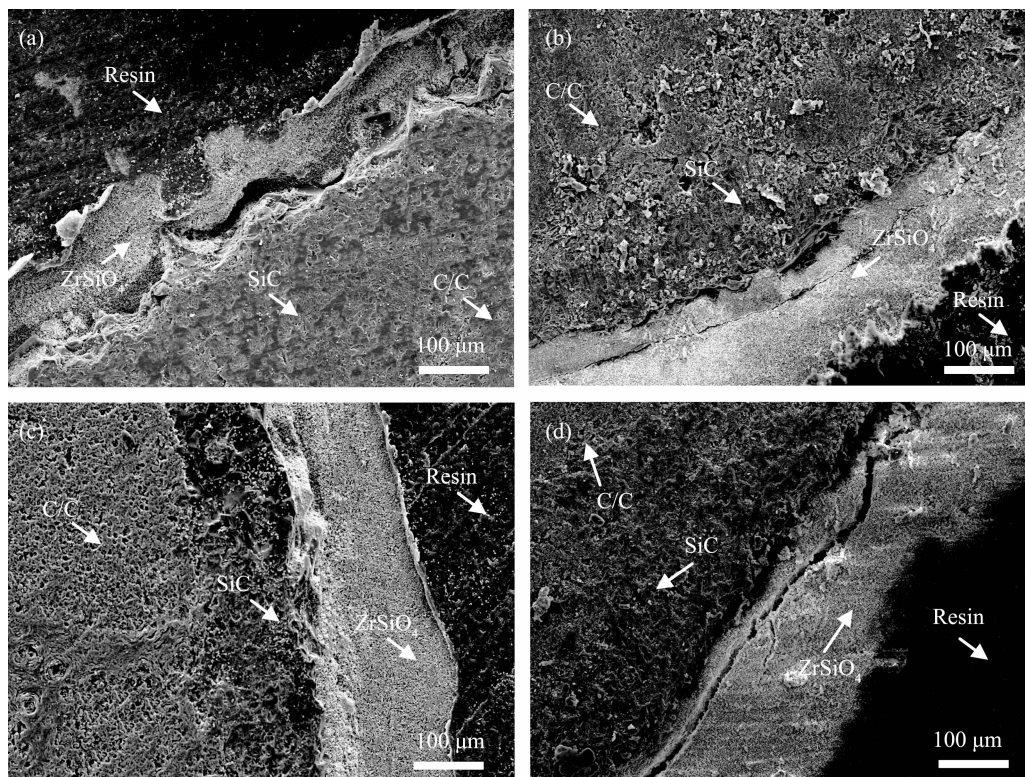
Fig.2 SEM images of surface of ZrSiO_4 coatings deposited at different voltages

纹,说明 ZrSiO_4 外涂层和 SiC 内涂层之间热膨胀系数相近,没有应力产生。当沉积电压为 160 V 时, ZrSiO_4 晶粒的结晶性较差,大小不一,涂层堆积无序,比较疏松,这与图 1 中的沉积电压在 160 V 下涂层衍射峰弱且有 SiC 的衍射峰是完全吻合的。随着沉积电压的升高,当沉积电压为 180 V 时, ZrSiO_4 晶粒的结晶性提高,大小均一,涂层致密度和均匀性有所提高。当沉积电压为 200 V 时,涂层表面基本由颗粒状晶粒组成,涂层致密度和均匀性明显提高,这与图 1 中沉积电压在 200 V 时, SiC 峰消失一致。说明涂层表面致密且均匀。沉积电压升高到 220 V 时,涂层厚度增加,同时涂层表面出现烧结现象,部分颗粒状晶粒连接成片状,伴随出现一些微孔洞。这是由于电压越大,阴阳两极电泳放电现象越明显,导致部分颗粒状晶粒烧结。同时,电压升高,加速了 ZrSiO_4 荷电颗粒向 C/C-SiC 基体的扩散,过快的扩散速率导致涂层沉积不均匀从而出现微孔洞。因此,控制合适的沉积电压对制备涂层至关重要。

2.3 ZrSiO_4 涂层的断面形貌

图 3 是不同电压下制备 ZrSiO_4 涂层的断面形

貌。从图 3 可以看出,采用水热电泳沉积法制备的 ZrSiO_4 外涂层与 SiC 内涂层之间结合紧密,无开裂和剥离现象,说明所制备的 ZrSiO_4 与 SiC 之间具有良好的热膨胀匹配性。涂层厚度约在 100~200 μm 之间并随电压的升高涂层厚度逐渐增加。当电压较低时(图 3(a)),外涂层较薄且不均匀,存在明显的微裂纹,这可能是由于制备电压较低, ZrSiO_4 颗粒不能最紧密堆积所致。随电压升高(图 3(b)),外涂层厚度有所增加,但仍有微裂纹存在。电压为 200 V 时(图 3(c)),外涂层未出现微裂纹,涂层均匀且致密,这与涂层的表面晶相(图 1(c))组成和显微结构(图 2(c))分析结果是相吻合的。当电压升高到 220 V 时,外涂层厚度最大并且出现了较大的微裂纹。这是由于随着沉积电压的升高, ZrSiO_4 荷电颗粒沉积速率加快,涂层厚度随之增大;并且升高沉积电压后阴阳两极之间产生电泳放电烧结现象,沉积电压越高则烧结现象越明显,相应的涂层的致密度会逐渐增加。但是过高的沉积电压导致涂层的沉积速率过快,涂层内应力增大,较大的内应力导致了微裂纹的产生。因此结合图 2 和图 3 可知,沉积电压 200 V 时沉积的涂层效果最好。



(a) 160 V; (b) 180 V; (c) 200 V; (d) 220 V

图 3 不同电压下沉积的 ZrSiO_4 涂层的断面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of Cross-section of ZrSiO_4 coatings deposited at different voltages

2.4 ZrSiO_4 涂层的抗氧化性能及氧化机理分析

图 4 是采用固相渗透法制备 C/C-SiC 涂层试样和不同沉积电压下制备 $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ -C/C 复合涂层试样在 1773 K 下恒温静态空气中的氧化曲线。从图 4 中可以看出,固渗法制备的 C/C-SiC 涂层试样在 1773 K 下氧化 18 h 后氧化失重高达 2.35%,说明单一的 SiC 涂层不能对 C/C 复合材料起到良好的保护作用。在 SiC 内涂层上沉积了 ZrSiO_4 外涂层的 C/C 试样的抗氧化性能得到明显改善,可以有效保护基体长达 300 h 以上。从图中可以看出,200 V 时制备的涂层抗氧化性能优于其它电压下制备的涂层,这是因为 200 V 时制备的涂层均匀且致密,涂层表面和内部均无微裂缝产生,但是电压偏低(160 V)或偏高(220 V),都会造成外涂内部出现微裂纹等缺陷,这为氧气迅速进入基体氧化 C/C 提供了快速通道。因此控制合适的沉积电压对涂层抗氧化性能至关重要。

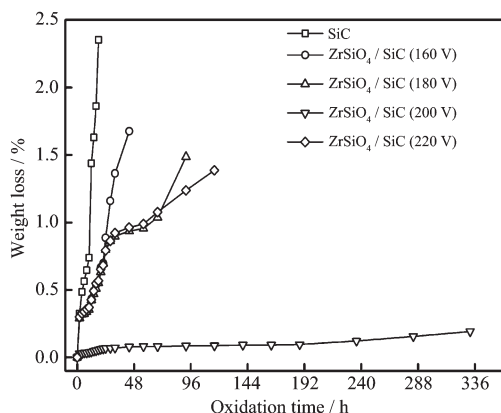


图 4 不同沉积电压下制备的 $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ -C/C 试样在 1773 K 空气中的静态氧化曲线

Fig.4 Isothermal oxidation curves of $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ (deposited at different voltages) coated C/C composites in air at 1773 K

图 5 是沉积电压 200 V 时水热电泳沉积的 $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ -C/C 涂层试样在 1773 K 下的等温氧化曲线。从图中可以看出,在氧化初期 68 h 内,复合涂层试样的氧化失重迅速增加,随后 68~188 h 内,涂层试样的氧化失重与时间呈抛物线关系,复合涂层单位面积的氧化失重率仅为 $7.63 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,相应的氧化失重速率稳定在 $42.2 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的极低水平,说明复合涂层在此阶段能对 C/C 基体进行有效的保护,氧化 236 h 后复合涂层试样的氧化失重与时间基本成线性关系,单位面积氧化失重率明显增加。

由图 6 可知,在高温氧化气氛下,复合涂层中

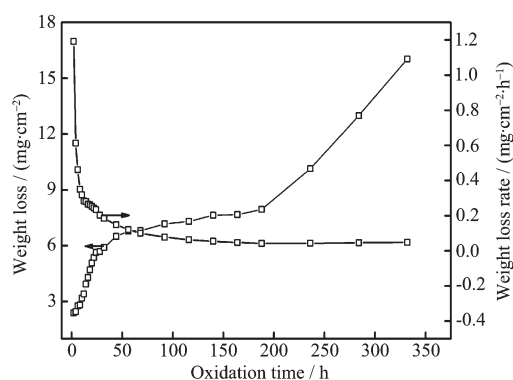


图 5 沉积电压 200 V 时制备的 $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ -C/C 试样在 1773 K 静态空气中的氧化曲线

Fig.5 Isothermal oxidation curves of $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ (deposited at 200 V) coated C/C composites in air at 1773 K

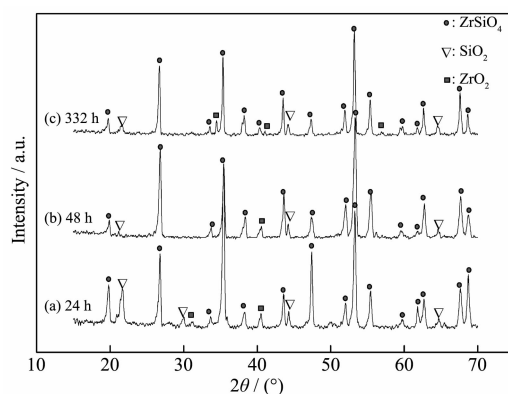
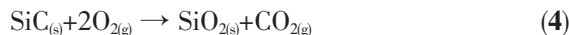
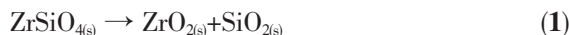


图 6 C/C 复合材料 $\text{SiC}/\text{ZrSiO}_4$ 涂层试样在 1773 K 条件下不同氧化时间的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of $\text{SiC}/\text{ZrSiO}_4$ coated C/C composite oxidized at different time

的 SiC 和 ZrSiO_4 两组份主要发生以下反应:



研究表明^[2],对具有涂层的 C/C 复合材料,在其氧化质量损失过程中,涂层的抗氧化性能主要由以下几个过程决定:

(a) 氧由环境/ ZrSiO_4 界面扩散穿过 ZrSiO_4 层向 $\text{SiC}/\text{ZrSiO}_4$ 界面迁移;

(b) 氧通过涂层晶界或缺陷向 SiC 涂层/基体界面快速迁移;

(c) 在 $\text{SiC}/\text{ZrSiO}_4$ 界面处,氧与 SiC 反应;

(d) 在 SiC 涂层/基体界面处, 氧与碳发生氧化反应。

由图 5 可知, 在反应初期(0~68 h)氧气通过环境/ZrSiO₄ 界面向 ZrSiO₄ 涂层内部扩散, ZrSiO₄ 部分分解为 ZrO₂ 和 SiO₂(反应 1), 氧气到达 SiC/ZrSiO₄ 界面, 与部分 SiC 反应生成 SiO、CO 气相和 SiO₂ 玻璃相(反应 2、3), 这一阶段受过程(a)控制, 这是造成反应初期试样迅速失重的原因。随后涂层试样的氧化失重与时间基本成抛物线关系, 此阶段受过程(c)控制, 涂层试样的氧化失重基本保持恒定, 并且随氧化时间的延长, 试样的氧化失重速率缓慢降低。这说明随着氧化时间的延长连续的 SiO₂ 玻璃层逐渐形成(反应 4), 对涂层中的缺陷进行了有效的愈合, 这阶段涂层试样的氧化受氧气在最外层 SiO₂ 玻璃

层中的扩散速率所控制, 氧气在 SiO₂ 玻璃层中极低的扩散速率使得 C/C 复合材料获得最有效的保护效果。随着氧化时间的继续延长(236 h 以后), 由于在 SiC 界面上生成的气态 SiO、CO 和 CO₂ 大于大气压力, 导致这些气体通过玻璃层逸出, 在表面破裂而形成微孔等缺陷(如图 7(a)、(b)), 这些缺陷在短时间内难以愈合。氧气通过涂层晶界或缺陷向 SiC 涂层/基体界面快速迁移, 涂层试样的氧化受过程(b)控制, 氧与碳发生氧化反应(反应 5、6), 使得 C/C 复合材料氧化, 涂层的氧化质量损失与时间呈线性迅速增长, 涂层的氧化保护能力有所下降, 但涂层试样的氧化失重速率仍然维持在一个较低的水平, 可见, 复合涂层经过 332 h、1 773 K 下的静态氧化后仍具有氧化保护能力。

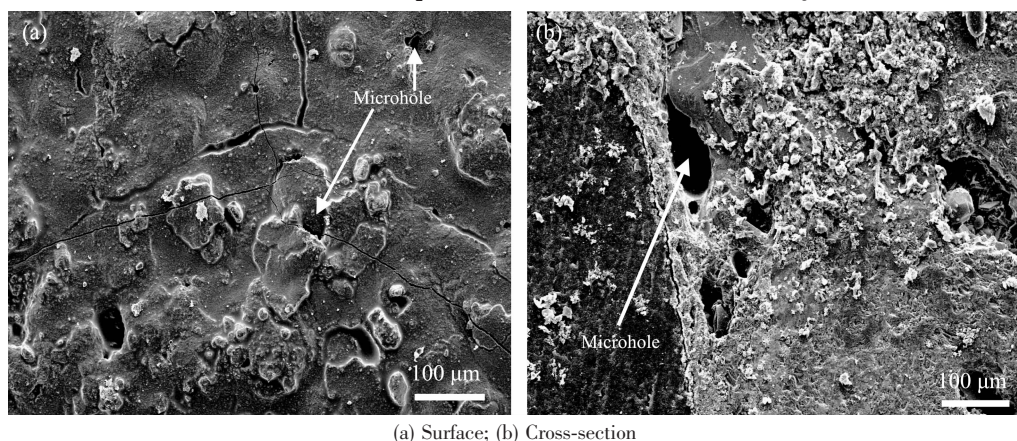


图 7 沉积电压 200 V 时制备的 ZrSiO₄/SiC-C/C 试样在 1 773 K 温度下氧化 332 h 的 SEM 照片

Fig.7 Surface and cross-section SEM image of the ZrSiO₄/SiC-C/C sample prepared at 200 V after oxidation at 1 773 K in air for 332 h

3 结 论

采用水热电泳沉积方法可以在 C/C-SiC 表面制备出 ZrSiO₄ 涂层, 160~200 V 范围内, 水热沉积电压对涂层的晶相组成和显微结构影响较大, 外涂层的致密程度、厚度和氧化保护能力随着沉积电压的升高而提高。当沉积电压过高(220 V)时, 复合涂层中出现微裂纹等缺陷, 此时涂层的氧化保护能力减弱。沉积电压 200 V 时所制备的 ZrSiO₄/SiC 复合涂层具有较好的抗氧化性能, 在 1 773 K 的空气气氛下氧化 332 h 后, 失重率仅为 0.2%, 相应的氧化失重速率稳定在 48.3 μg·cm⁻²·h⁻¹ 的极低水平。

参考文献:

[1] Cao L Y, Mi Q, Huang J F, et al. *Corros. Sci.*, **2010**, *52*:3757-

3762

- [2] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. *Mater. Sci. En. A*, **2007**, *445-446*:386-387
- [3] SHEN Xue-Tao(沈学涛), LI Ke-Zhi(李克智), LI He-Jun(李贺军), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.*(Wuji Caoliao Xuebao), **2009**, *24*(5):943-947
- [4] HUANG Jian-Feng(黄剑锋), LI He-Jun(李贺军), XIONG Xin-Bo(熊信柏), et al. *New Carbon Mater.*(Xinxing Tan Caoliao), **2005**, *20*(4):373-379
- [5] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, *200*:3473-3477
- [6] Huang J F, Yang W D, Cao L Y, et al. *J. Mter. Sci. Technol.*, **2010**, *26*:1021-1026
- [7] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, *58*(21):2627-2630
- [8] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. *Carbon*, **2006**, *44*(9):1866-1869
- [9] Li H J, Fu Q G, Shi X H, et al. *Carbon*, **2006**, *44*(3):602-605

- [10]Wang Y Q, Huang J F, Cao L Y, et al. *Adv. Compos. Mater.*, **2011**,**20**:125-127
- [11]Zhang Y L, Li H J, Fu Q G, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**,**201**:3491-3495
- [12]ZHANG Cheng-Zhong(张成中), YOU Jing-Lin(尤静林), CHEN Hui(陈辉), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2006**,**10**(34):1172-1176
- [13]Schelz S, Branland N, Plessis D, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**,**200**:6384-6388
- [14]Yang G. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,**195**:320-324
- [15]QIAN Yang-Bao(钱杨保), ZHANG Wei-Gang(张伟刚). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2008**,**36**(8):1103-1107
- [16]Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,**190**:255-259
- [17]WANG Ya-Qin(王雅琴), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), CAO Li-Yun(曹丽云), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2009**,**28**(2):253-256
- [18]Huang J F, Wang B, Li H J et al. *Corros. Sci.*, **2011**,**53**:834-839
- [19]Huang J F, Yang W D, Cao L Y. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2010**,**26**(11):1021-1026
- [20]YANG Qiang(杨强), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), YANG Ting(杨婷) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(5):907-912
- [21]Huang J F, Zeng X R, Li H J, et. al. *Carbon*, **2003**,**41**(14):2825-2829
- [22]ZENG Xie-Rong(曾燮榕), LI He-Jun(李贺军), YANG Zheng(杨峥), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **1999**,**27**(1):8-15