

氧化锌表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的制备及其在锌镍电池中的应用

俞双林¹ 俞小花^{*1} 吕 祥¹ 王 迎¹ 冯 攀¹ 别汉波¹ 谢 刚^{1,2}

(¹昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

(² 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 采用水热-共沉淀法在氧化锌表面包覆锡化合物, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和能谱分析(EDS)对制备的包覆 ZnO 材料进行表征。结果表明: XRD 表明附着在氧化锌表面的是 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, 且结晶度较好; SEM 测试显示在 pH=12 条件下, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 能够很好地附着在氧化锌颗粒表面; EDS 显示组成物中的元素包含 Zn、Sn、O 三种元素。利用循环伏安曲线(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、倍率充放电技术对包覆 ZnO 材料进行了电化学性能的测试, 结果表明: 包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 可以提高锌负极的耐腐蚀性能, 增大电荷转移电阻(R_{ct}); 锌电极覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 量为 3% 时充放电效率最佳, 在 0.2C 充放循环 40 次后充放电循环保持率仍有 70%。

关键词: 氧化锌; 水热-共沉淀法; 包覆锡; 电化学性能

中图分类号: O614.24^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1573-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.209

$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ Coated on ZnO Surface: Preparation and Application in Zinc-Nickel Secondary Battery

YU Shuang-Lin¹ YU Xiao-Hua^{*1} LÜ Xiang¹ WANG Ying¹ FENG Pan¹ BIE Han-Bo¹ XIE Gang^{1,2}

(¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(²State Key Laboratory of Common Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The hydrothermal-coprecipitation method was successfully used to prepare $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ coated on the surface of zinc oxide. The modified ZnO material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS) analysis. The results show: $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ was coated on the surface of ZnO and the crystallinity was well at pH=12, and the coating composition is including Zn, Sn, O. The electrochemical performances of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO was investigated by cyclic voltammetry (CV), electro-chemical impedance spectroscopy (EIS) and charge-discharge technology. Compared with pure ZnO, The CV curves and the electrochemical impedance spectroscopy show that $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO can improve the corrosion resistance and increase charge transfer resistance (R_{ct}), $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO electrode has best charge-discharge efficiency when the $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ content is 3%, and the capacity retention ratio of the coated ZnO is about 70% after over 40 cycles with the rate of 0.2C, which is much higher than that of the pure ZnO.

Keywords: zinc oxide; hydrothermal-coprecipitation method; $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ coated; electrochemical performance

收稿日期: 2017-02-28。收修改稿日期: 2017-08-14。

国家自然科学基金面上项目(No.51774160)。

*通信联系人。E-mail: yxhyxh1978@aliyun.com

0 引言

锌镍电池因拥有能量密度高、比功率高、工作电压高,低成本和毒性低的优点,而引起广大研究者的关注。但锌负极在碱性体系中产生的形变、枝晶、钝化、自腐蚀等问题,严重影响了锌镍电池的开发利用^[1]。为了解决这些问题,人们提出了许多方法。如:曾利辉等^[2]往电解液中添加一定量的 KF、磷酸盐、硼酸盐等来降低放电时产生的锌酸盐的溶解度^[3];向锌电极中添加 PbO、In₂O₃、Bi₂O₃、In(OH)₃、TiO₂、SnO₂ 等一类析氢过电位较高金属的氧化物或氢氧化物,可以有效地缓解锌电极的腐蚀、变形、枝晶生长,但是目前这些添加剂主要通过物理掺杂的方式进行添加,使其分布不均匀,利用率低;另外,选用抗枝晶能力较强的隔膜阻止枝晶穿透等;选择一些碱土金属的氢氧化物如 Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、Sr(OH)₂ 形成锌酸盐,增大电极的腐蚀性能,可以有效的阻止 ZnO 在电解液中溶解。其中,向锌电极中添加 SnO₂ 可以提高锌电极的循环稳定性^[4-5]。主要是由于:Sn 元素具有较高的析氢过电位,SnO₂ 在碱性体系中会提前还原为 Sn 单质包覆在氧化锌表面,形成一层致密的膜,防止氧化锌溶解在碱性体系中^[6-9];同时 Sn 具有良好的导电性能,可以使电极表面电流分布均匀抑制形变,提高电极的循环寿命^[10-12]。但是,ZnO 表面包覆 Sn 在锌镍电池中的应用文献报道较少,且大多采用物理混合的方法进行掺杂,导致 Sn 不能均匀的掺杂到氧化锌中,在充放电时不能完全包覆在氧化锌颗粒表面^[13-15]。为此,本文采用水热-共沉淀法在氧化锌表面包覆 Sn,从形成层 SEI 层出发,解决锌粒子扩散和结晶的问题,并对其在锌镍电池中的应用进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钾、氢氧化锂均为分析纯,购买于天津市风船化学试剂科技有限公司。氧化锌、纳米氧化锌均为分析纯,购买于天津市科密欧化学试剂有限公司。聚四氟乙烯为工业级,购买于天津天一世纪有限公司。无水乙醇为分析纯,购买于天津祥瑞鑫化工有限公司。氯化亚锡为分析纯,购买于西陇化工股份有限公司。去离子水采用实验室自制去离子水。

X 射线衍射仪(FMPYREAN PANALYTICAL),Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),使用 Cu 滤波片,加速

电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;天美(中国)科学仪器有限公司日立台式扫描电子显微镜 TM3000(KMRIWCS 3000)和日立 X-650 扫描电镜(SEM),加速电压分别为 35 kV 和 25 kV;CT2001A 型 LAND 电池测试系统对组装好的模拟电池进行测试;瑞士万通 PGSTAT302N 型电化学工作站,工作温度为室温。

1.2 表面包覆 Sn₆O₄(OH)₄ 的 ZnO 制备

取一定量的 SnCl₂·2H₂O(AR)溶于浓盐酸中,待 SnCl₂·2H₂O 完全溶解后,用去离子水稀释,然后超声波处理 10~20 min,使溶液充分混合。另取一个烧杯将一定量的 NaOH(AR)溶于去离子水溶液。取一个 2 000 mL 的三口烧瓶为反应器,先加入一定量的去离子水,将 90 g ZnO(AR)和 10 g 纳米 ZnO(AR)加入到装有去离子水的三口烧瓶中,在水浴中加热至 55 ℃。然后用蠕动泵往三口烧瓶内缓慢滴加上述两种溶液,控制 pH=12,有白色絮状沉淀物产生,滴加完成后陈化 6 h,将反应后的沉淀物真空过滤后,用去离子水洗涤至中性和无水乙醇洗涤 2 次,在 80 ℃下干燥 12 h,得到产品。

1.3 锌电极的制备

将制备好的包覆 Sn₆O₄(OH)₄ 的 ZnO 和纯 ZnO 分别与适量无水乙醇、6%的乙炔黑、4%锌粉,在超声波条件下搅拌 15 min 后加入 10%粘接剂聚四氟乙烯,制成浆料过滤,压制成 0.3 mm 厚的片状,再剪切成 50 mm×60 mm 大小后,用辊压机将所制片压在铜网上并保证厚度为 0.5~0.7 mm,制成锌电极(尺寸为 50 mm×60 mm),每片电极约含 3.0 g 活性物质。将制得的锌负极片、Ni(OH)₂ 正极片(尺寸为 50 mm×60 mm×0.70 mm)及隔膜 0.18 mm 厚的聚丙烯接枝膜组装成 AAA 型电池,正、负极容量比为 1:2,电解液为 6 mol·L⁻¹ KOH+1 mol·L⁻¹ LiOH 的饱和 ZnO 溶液。

1.4 电化学测试

采用电池测试系统,按 0.1C 充电 12 h,静置 5 min,然后以 0.1C 放电至 1 V 的活化制度进行 3 次活化,最后以 0.2C 充电 6 h,0.2C 放电至 1.2 V 的充放电制度进行锌电极性能测试。采用三电极系统,辅助电极为铂电极,参比电极为甘汞电极,工作电极为锌电极,电解液为 6 mol·L⁻¹ KOH+1 mol·L⁻¹ LiOH 的饱和 ZnO 溶液。循环伏安曲线扫描范围 -1.5~-1.0 V,扫速为 10 mV·s⁻¹,电化学阻抗测试频率范围为 0.01~10 000 Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为通过1.1制备方法制得的包覆 ZnO 产品的X射线衍射图。从图1可以看出产品中只有2种组分: ZnO 和 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, 其中 ZnO 表现出较强的衍射峰, 在 10° 、 25° 、 27° 、 73° 、 77° 附近出现了较明显的 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的衍射峰。一般XRD图衍射峰强度高, 则颗粒粒径越大, 晶体化程度越高, 表明产品中

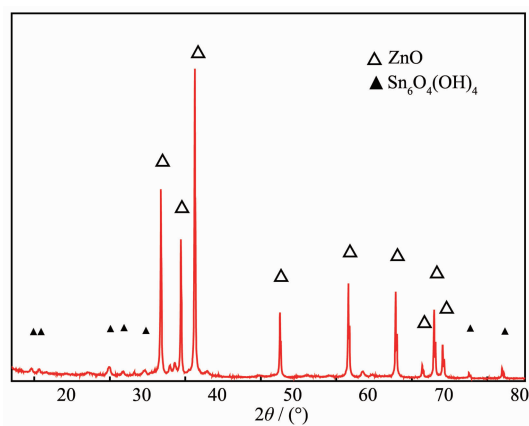


图1 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 颗粒的XRD图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO

主要以 ZnO 为主, 包覆了少量的 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 。包覆产物的生成主要是由于氯化亚锡水解反应形成的白色胶体状沉淀物 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉积到氧化锌颗粒的表面, 过滤得到的固相在烘箱中 80°C 烘干时, 会使 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 部分脱水转变为 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 。

2.2 表面包覆前后氧化锌 SEM 表征

图2表示了普通氧化锌和水热-共沉淀表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 氧化锌的SEM图像。从图2a中可以看到, 普通氧化锌主要呈现棱柱状, 粒径为 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 。从图2b、c中可以看出清晰的表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌则主要呈现不规则的棒状形貌, 其粒径范围较宽。同时, 一些絮状、棉花状颗粒分散于棒状颗粒表面, 起到一定的包覆作用。

2.3 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 能谱分析

对表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 试样做X射线能量色散谱所得结果如图3a和表1。由表1可以看出包覆 ZnO 产品主要含 Zn 、 Sn 、 O 三种元素, 这3种元素的质量百分比和原子百分比分别为 89.39% 、 3.37% 、 7.24% 和 73.98% 、 1.54% 、 24.49% 。将3种元素按照 ZnO 和 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 进行拟合, 发现 Zn 元素的含量较多。因此, 所得产物只可能是 ZnO 、

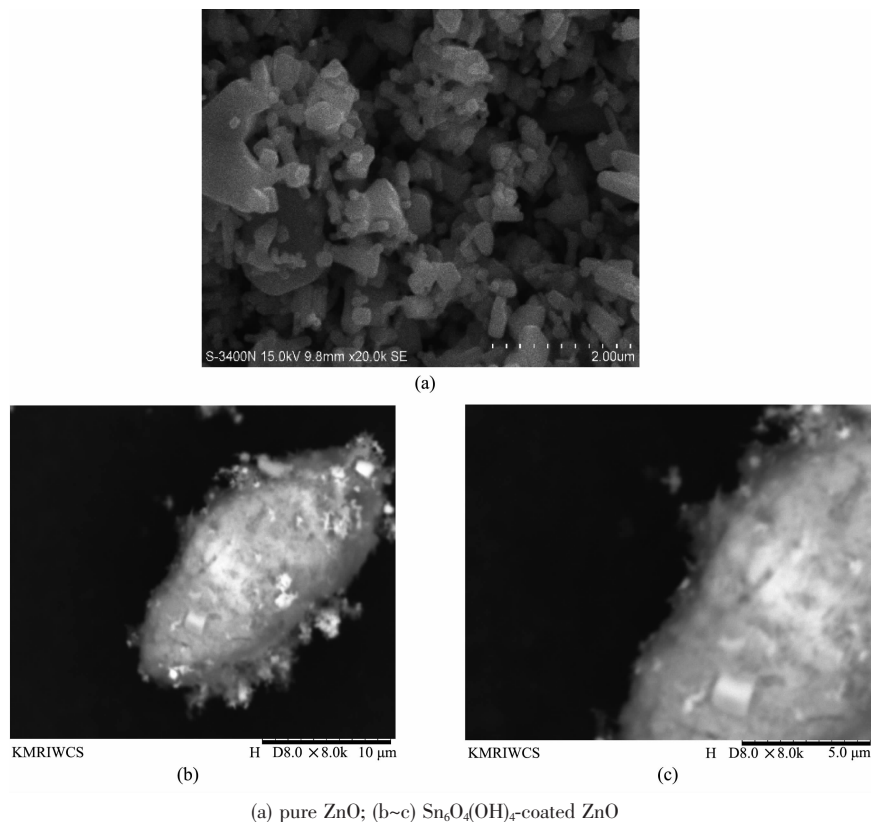
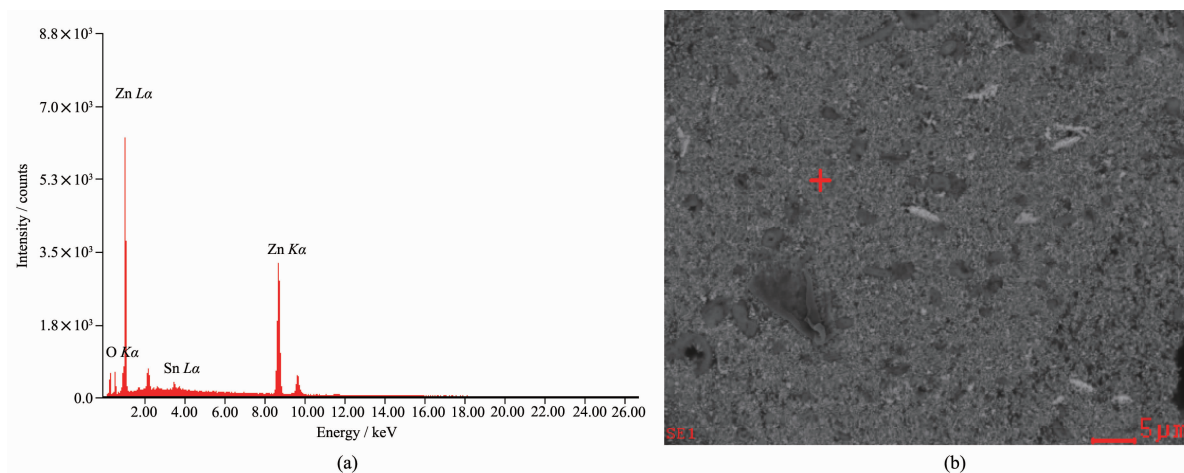


图2 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 前后的 ZnO 颗粒SEM图

Fig.2 SEM micrographs of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO

图 3 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 颗粒(a) EDS 和(b) SEM 分析Fig.3 (a) EDS spectrum and (b) SEM micrograph of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO

$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 和 Zn 三种物质。表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 在碱性条件下会改变氧化锌的电化学反应动力学,抑制锌负极枝晶的产生、减小锌负极变形。结合图 2b 和图 3b 中还可以看到一些团聚的小颗粒,这些团聚小颗粒是由小粒径的 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 表面包覆氧化锌堆叠而成。这些堆叠物会在反应过程中提前反应形成一层膜包覆在氧化锌表面,并不会影响氧化锌在锌镍电池中的反应。

表 1 能量分析结果

Table 1 Results of EDS spectrum

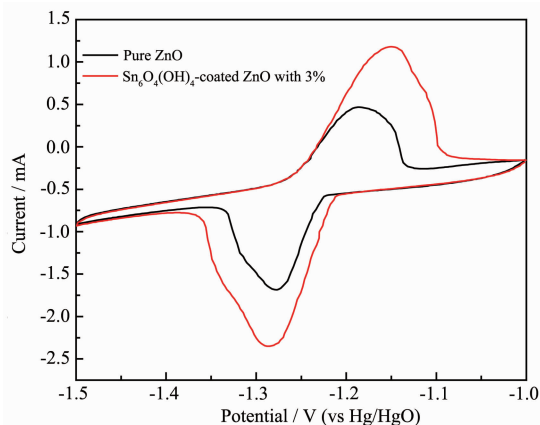
Element	Weight percentage / %	Atoms percentage / %
O K	7.24	24.49
Sn L	3.37	1.54
Zn K	89.39	73.98

2.4 锌电极的循环伏安曲线分析

纯 ZnO、表面包覆 3% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 负极测试的循环伏安曲线如图 4 所示,由图 4 可知的氧化峰、还原峰电位列于表 2 中。

由图 4、表 2 可以看出表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌在 -1.14 V 出现氧化峰,在 -1.28 V 处出现还原峰;表面未包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌在 -1.19 V 出现氧化峰,在 -1.2 V 处出现还原峰。可见,表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌的一对氧化峰和还原峰的电势差 ΔE 为 0.12 V,表面未包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌

的一对氧化峰和还原峰的电势差 ΔE 为 0.1 V,说明表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌电极可逆性比纯 ZnO 稍差些;但是,表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌电极的电流峰面积大于纯 ZnO 电极,说明表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌电极具有较好的充放电性能。其原因可能是由于表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌电极在充放电过程中 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 被还原为锡单质包覆在氧化锌表面,减小了氧化锌与电解液的接触,使电荷在界面转移变得困难,阻止氧化锌被腐蚀,提高了锌电极的抗腐蚀性。同时,包覆在 ZnO 表面的 Sn 层,有利

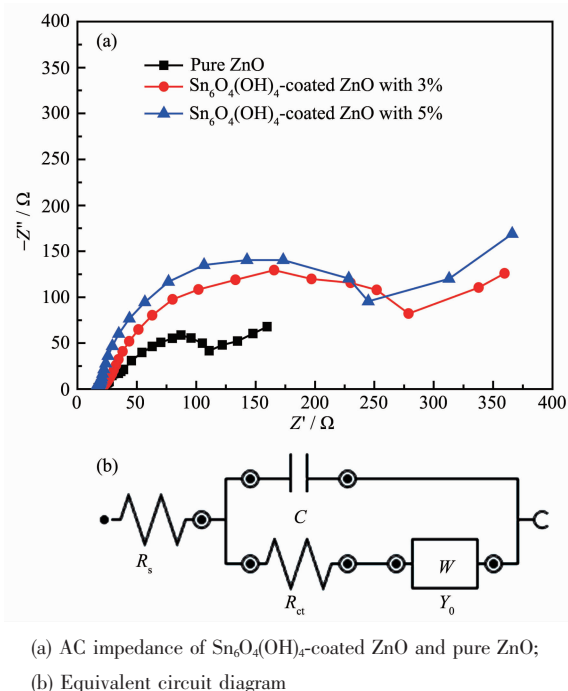
图 4 表面包覆 3% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌和纯氧化锌电极的循环伏安曲线Fig.4 CV Curves of the electrodes with 3% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO表 2 表面包覆 3% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌和纯氧化锌循环伏安氧化峰和还原峰电位Table 2 CV oxidation peak and reduction potential of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO

Sample	Potential of oxidation peak (V_a) / V	Potential of reduction peak (V_c) / V	($V_a - V_c$) / V
Pure ZnO	-1.19	-1.2	0.1
ZnO with 3% Sn	-1.14	-1.28	0.12

于活性物质之间的电荷转移。由图4还可以看出表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌还原峰的拐点电流明显低于纯的氧化锌,说明表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 对氧化锌的还原反应有抑制作用。

2.5 锌电极的交流阻抗曲线分析

未包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO、表面包覆 3%、5% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 的锌负极的交流阻抗如图 5a 所示,图 5b 为交流阻抗的等效电路图。



(a) AC impedance of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO;

(b) Equivalent circuit diagram

图5 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌和纯 ZnO 的交流阻抗及等效电路图

Fig.5 AC impedance and equivalent circuit diagram for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO

由图5可知,随着表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 量的增加,与电极反应相应的容抗弧半径逐渐增大,说明表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 会导致氧化锌电极电荷转移电阻有所增大。纯 ZnO 及 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 包覆量为 3%、5% ZnO 电极的电荷转移电阻(R_{ct})分别为 50、149、163 Ω 。 R_{ct} 增大的原因是: $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 在碱性体系中提前还原为 Sn 单质包覆在 ZnO 表面形成一层致密的膜,减少了 ZnO 与电解液的接触,使其电荷转移减少。由图可知, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的包覆量越大, R_{ct} 就越大,则抑制效果越好。同时, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 中元素 Sn 本身具有较高的析氢过电位,锡的高电位会提高锌电极的析氢过电位,抑制氢气的析出。

2.6 锌电极的充放电性能曲线分析

纯 ZnO、表面包覆 3%、5% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO

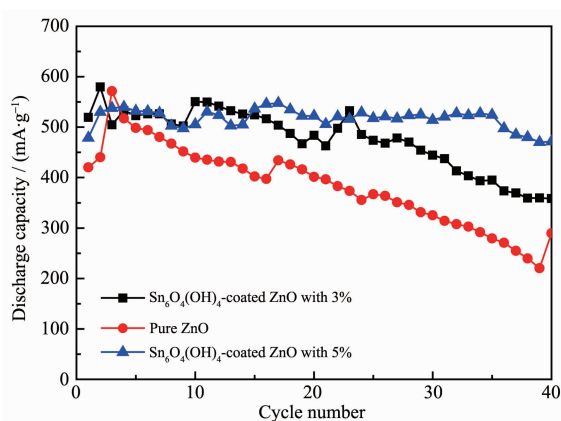


图6 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的氧化锌和纯氧化锌的循环放电曲线

Fig.6 Variation of discharge capacity with number of cycles for electrodes with $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO and pure ZnO

的锌负极以 0.2C 放电 40 次循环曲线如图 6 所示。

由图6可以看出,纯 ZnO、覆锡 3%、覆锡 5% 的锌负极在第一次循环放电比容量分别为 430、470、510 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,可见在 ZnO 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 可以提升活性物质的利用率。未包覆的氧化锌随着循环次数的增加电池的放电比容量不断下降,经过 40 次循环后循环保持率仅为 33%;表面包覆 3% Sn 的 ZnO 随着充放电次数的增加电池比容量波动较小,经过 40 次循环,电池的循环保持率仍有 70%,未出现明显衰减的现象,电池放电比容量较为稳定;5% Sn 包覆氧化锌经过 40 次循环后保持率为 54%,虽然开始放电比容量起伏较稳定,但经过一定次数后开始出现衰减现象,是由于包覆的锡含量增加会影响电池的容量。总之,表面包覆碱性氧化锡的放电比容量比纯氧化锌的高,随着循环次数的增加,放电比容量衰减速率也较为缓慢。主要是因为表面 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 会提前还原为 Sn 单质包覆在氧化锌表面,减小氧化锌与电解液的接触,提高了锌电极的抗腐蚀性。并且锡具有较高的析氢过电位,可以抑制电极氢气的析出,减小了电极的变形和枝晶生长,从而提高了电极的循环寿命。

3 结论

(1) 采用水热-共沉淀法可在 ZnO 表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$,运用 XRD、SEM、EDS 进行分析表明在 pH=12 条件下,Sn 以 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的形式包覆在 ZnO 表面,包覆物在 ZnO 表面沉积致密,分散均匀。

(2) 通过对表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 的锌负

极进行充放电循环测试,确定表面包覆 3% $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 为最佳包覆量,具有较高充电效率,循环稳定性强,充放电循环 40 次循环保持率仍有 70%。

(3) 利用电化学工作站对表面包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 进行测试表明,包覆 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 的 ZnO 可以提高锌负极的耐蚀性能,增大电荷转移电阻(R_{ct}),提升电极循环寿命。

参考文献:

- [1] HE Hong-Mei(贺红梅), YANG Zhang-Hong(杨占红), CHI Wei-Wei(迟伟伟), et al. *Battery Bimonthly*(电池), **2011**,**41**(2):101-103
- [2] ZENG Li-Hui(曾利辉), YANG Zhang-Hong(杨占红), SANG Shang-Bin(桑商斌), et al. *Chin. J. Power Sources*(电源技术), **2007**(1):45-48
- [3] Szpak S, Gabriel C J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1979**,**126**(11):1914-1923
- [4] Hampson N, Tarbox M. et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1963**,**110**(2):95-98
- [5] Liu M B, Cook G M, Yao N P. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**,**128**(8):1663-1668
- [6] Yang H B, Meng X L, Yang E D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(3):389-393
- [7] Zhu L Q, Zhang H, Li W P, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2009**,**70**(1):45-54
- [8] FAN Xin-Ming(范鑫铭). *Thesis for the Master of Central South University*(中南大学硕士论文). **2013**.
- [9] GU Sai-Jun(顾赛君). *Thesis for the Master of Zhejiang University of Technology*(浙江工业大学硕士论文). **2012**.
- [10] Wang R, Yang Z, Yang B, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**246**(3):313-321
- [11] Xie X, Yang Z, Feng Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**149**:101-107
- [12] Feng Z, Yang Z, Huang J, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**276**:162-169
- [13] Fan X, Yang Z, Long Wj et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**108**(10):741-748
- [14] LI Qi-Ling(李启令), XU Wang-Qiong(徐旺琼), Bai Hong-Li(白红丽), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2016**,**30**(6):96-100
- [15] LONG Wei(龙伟), YANG Zhang-Hong(杨占红), LIAO Qing-Feng(廖庆丰), et al. *Appl. Chem. Ind.*(应用化工), **2013**,**42**(6):983-986