

煅烧温度对锂电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的结构和电学性能影响

王 滨, 张海朗

(江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 采用氢氧化物共沉淀法合成前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, 进一步用高温固相法与锂源共混煅烧得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。通过 TGA、XRD、SEM、电化学测试等初步探讨了前驱体与锂源在高温煅烧过程中的反应机理及不同煅烧温度对材料结构和性能的影响。结果表明: 前驱体与锂源的融合反应发生在 750 °C 之前, 继续升高温度是晶体的不断完善过程, 材料质量几乎没有变化; 对 750~900 °C 煅烧的材料进行结构分析表明, 所有材料均具有良好的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构和较小的阳离子混排度, 850 °C 煅烧的材料晶体生长和表面结构最完美, 其在 0.2 C, 2.5~4.6 V 的充放电测试条件下, 具有最高的首次放电容量 193.7 mAh/g, 循环 30 次后的容量保持率为 94.2%, 并且具有最好的倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 煅烧温度; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 合成工艺

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2852-05

目前, 在环境污染和能源危机的双重影响下, 绿色清洁能源已经成为当今世界的主题, 而锂电池作为绿色能源的重要组成部分, 应用范围越来越广泛。自从索尼公司将 LiCoO_2 商业化以来, 在小型移动设备和便携式仪器中得到大规模应用^[1]。但是, 随着社会的进步, LiCoO_2 已经不能满足人们的需求, 一方面 Co 的价格持续升高, 造成生产成本越来越高, 而且 Co 的毒性对环境和人体都是不小的损害; 另一方面 LiCoO_2 由于结构上的限制, 其实际比容量不高, 实际容量只能发挥出理论容量的 50% 左右。因此, 人们迫切需要一种高比容量, 并且安全性能好的材料来替代 LiCoO_2 。

T. Ohzuku 等^[2]在 2001 年首次合成出集 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 种材料优点的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 拉开了人们对三元材料研究的序幕。S. Savut Jan 等^[3]通过共沉淀法合成出首次放电比容量为 194.8 mAh/g 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (0.1 C, 2.7~4.5 V), 50 次循环后容量保持率为 93.4%。黄可龙等^[4]通过溶胶凝胶-软模版法制备了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 其在 1 C 的首次放电容量为 135 mAh/g。三元体系中, Ni、Co 作为参与电化学反应的活性物质, 是容量的主要贡献者, 其含量对材料容量影响很大, Ni 相对 Co 含量低, 则材料容量相对其他替代 LiCoO_2 的材料没有优势, Ni 含量

过高, 材料容易吸潮, 并且材料的阳离子混排加重, 因此 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 被认为是最有可能代替 LiCoO_2 而实现商业化的正极材料。在材料的合成中, 煅烧工艺是决定材料性能的最重要条件之一, 温度过低, 不能提供晶体生长所需的动力, 材料晶型生长不完全; 温度过高, 易造成 Li 的挥发而使材料性能下降^[5]。目前商业化的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 在 0.2 C 时的比容量 155 mAh/g, 本实验采用共沉淀法合成前驱体, 通过改进烧结工艺用高温固相法得出材料的最佳煅烧温度。

1 实 验

本试验采用氢氧化物共沉淀法合成所需前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。按照 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=5:2:3$ 的关系称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用去离子水溶解后配制成 2 mol/L 的混合溶液, 用 4 mol/L 的 NaOH 溶液作为沉淀剂, 0.3 mol/L 的氨水作为络合剂, 同时用蠕动泵缓慢滴加在 55 °C 的连续搅拌反应釜中, 控制 NaOH 溶液的进料速度, 使反应釜内 pH 值稳定在 (11.5±0.2) 左右, 搅拌速度 800 r/min, 并通入 N_2 气作为保护气。反应完全后静置陈化 10 h, 将沉淀经过反复洗涤, 抽滤后, 在 100 °C 干燥箱中进行干燥 12 h, 研磨后得到所需材料前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 。

收稿日期: 2017-09-01

作者简介: 王 滨, 男, 1991 年生, 硕士生, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122, 电话: 0510-85917763, E-mail: wb521468@163.com

由于锂在高温煅烧过程中有少部分会挥发, 根据 Yijie Gu 等^[6]报道的 Li 配比对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 性能的影响, 以 $n(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2):n(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1:1.05$ 称取适量的前驱体与碳酸锂, 混合均匀后在行星式球磨机上研磨 2 h, 先在 500 °C 煅烧 3 h, 再 600 °C 煅烧 3 h, 最后在 750~900 °C 空气氛围下煅烧 8 h, 随炉冷却至室温后得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM532)。用 NCM-75、NCM-80、NCM-85、NCM-90 分别代表在 750、800、850、900 °C 煅烧温度下得到的样品。

本试验采用 TGA/1100SF 分析仪(瑞士梅特勒公司产)对样品进行热重分析测试, 测试范围 50~1000 °C, 升温速率 10 °C/min, N_2 气氛; 采用 XRD(德国 Bruker AXS 公司生产, D8 Advance 型, Cu K α 靶辐射, $\lambda=0.154$ 06 nm)对样品进行物相分析, 管电压 40 kV, 扫描角度 2θ 范围 10°~90°, 扫描速率 4°/min, 步长 0.02°; 采用场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社生产, S-4800)对样品进行形貌和粒子尺寸分析。

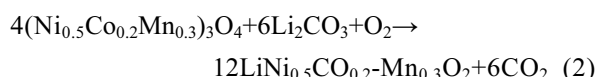
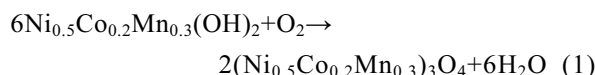
电化学测试是通过组装 2032 型半电池进行测试。此电池由活性材料作为正极, 金属锂作为负极, 中间由隔膜分开并加上 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EDC}$ (体积比为 1:1)电解液组成。正极的制作过程如下: 将活性材料, 乙炔黑, 聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 80:12:8 溶解在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中, 在研磨充分后将混合浆料涂在预处理过的 Al 箔上。在 80 °C 真空干燥箱里烘 48 h 后切成直径为 14 mm 的圆片。电池在充满氮气的手套箱中进行组装。最后用武汉蓝电电池测试系统, 在 2.5~4.6 V 电压下, 对电池进行恒电流充放电测试, 分别比较几种煅烧温度下材料的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 前驱体与碳酸锂混合物的热重分析

煅烧温度是影响材料性能最重要因素之一。温度过低, 晶体生长不完全导致材料性能差; 温度过高材料中的锂容易挥发, 甚至破坏材料的表面结构^[5]。因此为了掌握材料在煅烧中的热分解过程以及合适的煅烧范围, 对前驱体及碳酸锂的混合进行热重分析, 图 1 为煅烧过程中的质量变化曲线, 主要可以分为 3 个阶段^[7]: 50~395 °C, 这一温度范围主要对应前驱体附着水的脱出和本身的分解氧化, 后者主要按照方程式(1)的过程进行, 通过计算, 按照式(1)的理论质量损失为 9.4%, 与实验结果 8.91% 基本吻合; 395~750 °C, 这一过程是三元材料晶体形成的主要过程, 其中, Li_2CO_3 与前驱体分解后的产物按照式(2)进行反应, 并在逐渐升温中晶体进行生长。根据计算, 式(2)的理论

质量损失为 14.2%, 这与实验所测值 12.68% 接近, 因为 Li_2CO_3 的熔点为 723 °C, 所以可能还有部分难分解的 Li_2CO_3 没有完全分解^[8]; 750~1000 °C, 除开始的 750~800 °C 之间有 1 个小的质量损失峰外, 之后几乎处于质量恒定状态。这一质量损失可能是难分解的 Li_2CO_3 在温度升高后的再次分解, 之后是晶体结构的不断完善过程。由此可以知道, 三元材料的初步形成在 395~750 °C 之间, 晶体结构的不断完善是在 750 °C 之后, 这为煅烧工艺的优化提供了依据。



2.2 XRD 分析

图 2 为各不同煅烧温度下材料的 XRD 谱图。从图中可以看到, 4 种样品的谱图基本一致。据文献记载, (006)/(102)和(108)/(110)峰的明显分裂是材料具有六方层状结构的标志^[9], 从图 2 来看, 材料 NCM75 的(006)/(102)峰虽然也有分裂, 但是不明显, 这是因为温度是晶体生长的最重要条件之一, 而在 750 °C 时晶体没有完美的生长, 造成晶体结构不完整, 其他 3 种材料的(006)/(102)和(108)/(110)峰都呈明显的分裂, 分裂缝都很尖锐清晰。因此 4 种样品均形成了 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 属六方晶系, R-3m 空间群。

通常 I_{003}/I_{104} 的值 R 被用来衡量层状材料的阳离子混排度, 这个值越大表明混排度越低, 这个值如果小于 1.2, 那么材料的阳离子混排会非常严重^[10]。表 1 为通过 jade 软件对 XRD 图谱处理得到的 4 种样品的晶胞参数, 从表中可以看到 4 种样品的 R 值都大于 1.2, 除 NCM-90 样品外, R 值随着温度的升高而增大。这是由于温度为离子扩散过程提供动力, 当温度越来越

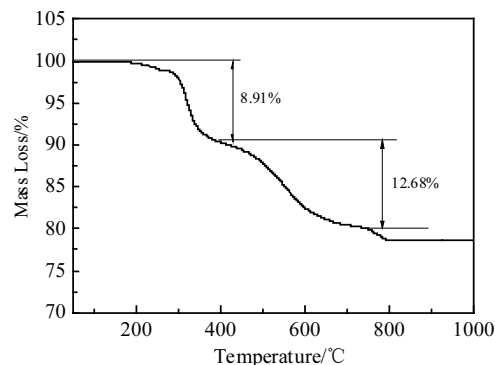


图 1 前驱体与 Li_2CO_3 混合物的热重分析曲线

Fig.1 TGA curve of mixture of precursor and Li_2CO_3

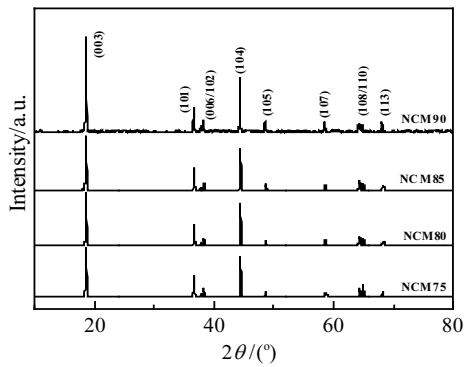


图 2 不同煅烧温度下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ at different calcination temperatures

高时离子扩散加快，晶格形成就越完美，但是当温度超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后，由于高温下锂容易挥发，造成晶格中缺锂现象严重，而二价镍离子的 $r(\text{Ni}^{2+})=0.07\text{ nm}$ 和锂离子半径 $r(\text{Li}^+)=0.074\text{ nm}$ 非常接近，造成 Ni^{2+} 进入缺失的 Li^+ 位，据此可预知 NCM85 样品具有最佳的晶体结构和最优的电学性能。 c/a 值也是衡量材料是否具有理想立方密堆积结构的一个重要参数，只有当 c/a 值大于 4.899 时，材料才会具有理想的立方密堆积结构^[11]，从表 1 可以看到，4 种样品的 c/a 值都大于 4.9，因此，4 种温度下的材料都具有理想的立方密堆积结构。

2.3 形貌分析

样品的形貌是反映材料电化学性能的一项重要指标。图 3 为前驱体的 SEM 照片，从图中可以看到前驱体形貌较好，颗粒大小分布均匀，呈现出棒状或者类片状的结构。图 4 为 4 种不同温度下得到的 NCM532，图中 NCM75 材料的颗粒模糊，明显没有完全成形，说明晶体还在生长过程中，这是温度不能提供足够的动力使颗粒结晶造成的。随着温度升高，颗粒晶型越完美，颗粒成类球形的多面体，并且排列紧密，分布均匀。在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 晶体生长最为完美，颗粒清晰晶面分明，颗粒最大，通常颗粒越大，比表面积越小，材料与电解液接触的面积相对就小，反应过程中副反应就

表 1 不同温度下各样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of the samples at different temperatures

Material	a/nm	c/nm	c/a	I_{003}/I_{104}	V/nm^3
NCM75	0.286819	1.423794	4.9641	1.2920	0.10144
NCM80	0.286388	1.42782	4.9856	1.7094	0.10168
NCM85	0.287696	1.424718	4.9522	1.7606	0.10212
NCM90	0.287119	1.424868	4.9626	1.2422	0.10173

能得到有效遏制。而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品表面变得粗糙并出现粘连，这对晶体生长造成阻碍同时不利于与电解液接触，不能充分利用材料中的有效离子。

2.4 电化学性能分析

图 5a 为 4 种材料制作的半电池在 0.2 C (本研究中 $1\text{ C}=160\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 时的首次充放电曲线，测试条件为电压 $2.5\sim 4.6\text{ V}$ ， $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。图中各充放电曲线都具有很好的稳定性和平滑性，说明材料在充放电过程中性质稳定，没有发生晶型结构的变化。各充放电曲线在 3.8 V 左右有 1 个平台，这一平台对应的是 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原。各材料的首次充放电数据列于表 2，从表中可以看到，除 NCM90 外，随着温度的升高，材料的放电比容量逐渐升高，首次充放电效率也得到改善，NCM85 达到 193.7 mAh/g 。但是温度继续升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，放电比容量开始下降，首次效率也下降，据文献报导^[12]，这可能是因为高温造成的 Li^+ 损失过多，因阳离子混排严重造成的。因此，温度对材料的比容量有很大影响。

图 5b 为 4 种材料在 0.2 C 电流密度下的循环性能曲线。从图中可以清晰看到随着循环次数的增加，各材料的放电比容量在缓慢的衰减。从锂电池的工作原理可以知道，理想的锂电池系统中循环周期内的放电容量是不会改变的，关于其不可逆容量损失主要由以下几种原因：第 1，充放电过程中电解液与活性物质之间的副反应，使活性物质溶解，同时生成不溶物等堵塞了锂离子转移通道^[13]；第 2，充放电过程中发生锂离子的沉积，有效锂离子数目减少^[14,15]。30 次循环后各材料的放电比容量分别为 153.2 mAh/g (NCM75)， 170.1 mAh/g (NCM80)， 178.9 mAh/g (NCM85)， 168.4 mAh/g (NCM90)，相对于首次容量的保持率分别为 87.5%、91.9%、94.2%、90.3%，从图也可以很明显的看到，NCM85 材料的衰减趋势最为缓慢，从 XRD 结果来看，这主要是因为此时材料具有最小的阳离子混

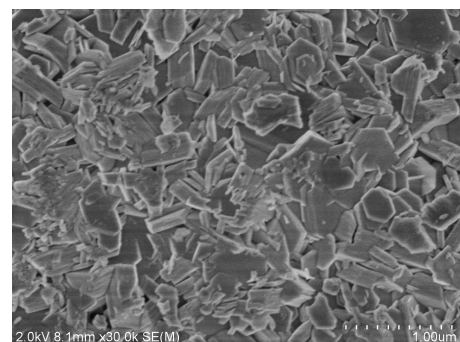
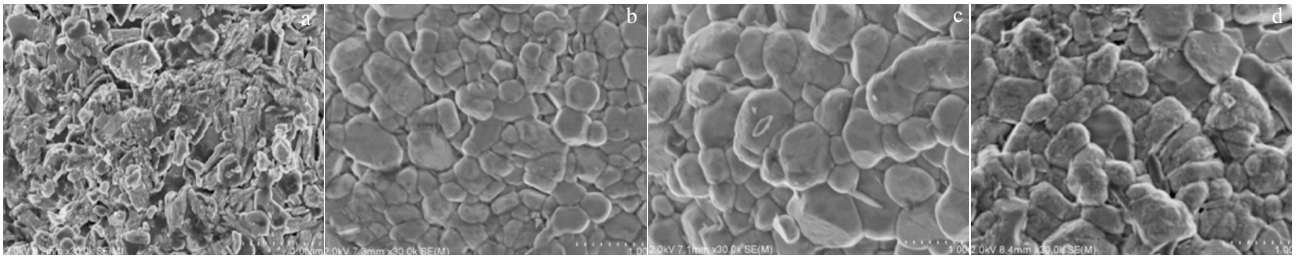
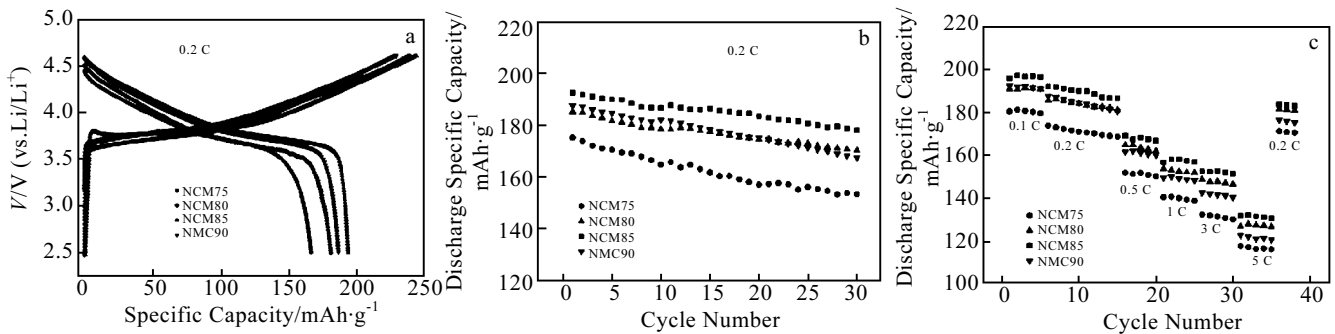


图 3 前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of precursor $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

图 4 不同煅烧温度下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 SEM 照片Fig.4 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ at different calcination temperatures: (a) NCM75, (b) NCM80, (c) NCM85, and (d) NCM90图 5 不同煅烧温度下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的电化学性能Fig.5 Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ at different calcination temperatures: (a) initial charge/discharge performance (b) cycling performance, and (c) rate performance表 2 不同煅烧温度下材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的首次充放电数据Table 2 Initial charge/discharge data of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ at different calcination temperatures

Material	Charging capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Discharge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Efficiency/%
NCM75	228.2	166.4	72.9
NCM80	228.7	186.5	81.5
NCM85	236.5	193.7	81.9
NCM90	235.8	181.1	76.8

排度和最完美的层状结构,从 SEM 结果来看,这可能是由于材料具有最小的比表面积,有效抑制了副反应的发生。因此,NCM85 具有最好的循环性能。

图 5c 为 4 种材料的倍率性能 (0.1、0.2、0.5、1、3、5 C) 测试结果,各材料表现出相同的趋势,即随着电流密度的增加,放电比容量减小。从图中可以看到,不论是在小倍率放电,还是大倍率放电,NCM85 都具有最高的放电容量,低于 850 °C,材料由于晶体生长不够完全,结晶度不好,导致容量随着电流的增大迅速衰减,温度过高,由于材料中锂损失,进而性能下降。图中当测试电流再次降为 0.2 C 时,材料 NCM80 和 NCM85 的容量可以恢复到原来的水平,这种现象主要是由于电流密度比较大时,部分锂在晶格

相中传输时有一定的滞后性,没有电子的传输速度快,当再以小电流充放电时会达到平衡^[16]。因此从容量、循环性能、倍率性能结果分析,850 °C 是合成材料最合适的温度,NCM85 具有最优的性能,其在 5 C 倍率下的放电比容量也能达 138 mAh/g,当恢复到小电流时,比容量也能恢复到原来的水平。

3 结 论

1) 采用氢氧化物共沉淀法预先制备前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$,通过高温固相法与 Li_2CO_3 煅烧得到三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

2) 850 °C 是合成材料最合适的温度,此时材料结晶度、球形度和电化学性能最好。

3) 在 2.5~4.6 V 的充放电区间内,首次放电容量为 193.7 mAh/g,30 次有效循环后的容量保持在 178.9 mAh/g,容量保持率为 94.2%。大电流测试时,850 °C 的材料更具有明显的优势,其在 5 C 倍率下的放电比容量为 138 mAh/g,当恢复到小电流时,容量也能恢复到原来的水平。

参考文献 References

- [1] Wang F X, Xiao S Y, Chang Z *et al.* *Chem Commun*[J], 2013, 49(11): 9209

- [2] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem Lett*[J], 2001, 30: 642
- [3] Jan S Savut, Nurgul S, Shi Xiaoqin *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 149: 86
- [4] Wang Haiyang(王海燕), Huang Kelong(黄可龙), Liu Suqin(刘素琴) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(中国无机化学杂志) [J], 2009, 25(12): 2090
- [5] Zhong Shengwen(钟盛文), Jin Zhu(金柱), Mei Wenjie(梅文捷) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 40(1): 24
- [6] Gu Yijie, Zhang Qinggang, Chen Yunbo *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 630: 316
- [7] Li Yunjiao(李运姣), Ren Miaomiao(任苗苗), Han Qiang(韩强) *et al. Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(7): 1785
- [8] Lu Zhouguang, Tan Xinxin, Tang Yougen. *Rare Metals*[J], 2014, 33(5): 608
- [9] Kim G Y, Park Y J, Jung K H *et al. Appl. Electrochem*[J], 2008, 38(10): 1477
- [10] Yue Peng, Wang Zhixing, Peng Wenjie *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65: 1077
- [11] Sun Ho-Hyun, Choi Wonchang, Lee Joong Kee. *Journal of Power Sources*[J], 2015, 275: 877
- [12] Kong Jizhou, Zhou Fei, Wang Chuanbao *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 54: 221
- [13] Yang huan(杨欢), Hu hang(胡航), Zheng Shengquan(郑圣泉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 466
- [14] Li Zhe, Huang Jun, Bor Yann Liaw. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 254: 168
- [15] Keisuke Ushirogata, Keitaro Sodeyama, Yukihiro Okuno. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135: 11967
- [16] Yang Zuguang(杨祖光), Huai Weibo(滑纬博), Zhang Jun(张军) *et al. Journal of Physical Chemistry*(物理化学学报)[J], 2016, 32(5): 1056

Effect of Calcination Temperature on Structure and Electrical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium Battery

Wang Bin, Zhang Hailang
(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The precursor $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ was synthesized by a hydroxide co-precipitation method, and then $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ was obtained by a high temperature solid state method and lithium source mixing calcination. The quality change of the precursor and lithium source during the high temperature calcination process and the effect of calcination process on the structure and properties of materials were discussed. Thermal gravimetric analysis (TGA) shows that there is little change in the material quality during the calcination process after 750 °C. X-ray diffraction (XRD) indicates that all samples, which are synthesized from 750 °C to 900 °C, have good $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure and small cation mixing degree. Scanning electron microscope observation reveals that the material has a smooth surface and a uniform distribution of spherical structure. The material, calcined at 850 °C, shows an initial discharge capacity of 193.7 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ in the voltage range of 2.5~4.6 V at 25 °C and 0.2 C, with the capacity retention rate of 94.2% after 30 cycles, which delivers the best electrochemical properties, including the rate capability.

Key words: lithium ion battery; calcination temperature; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; synthesis technique

Corresponding author: Zhang Hailang, Ph. D., Professor, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China, Tel: 0086-510-85917763, E-mail: ZHL8868@vip.163.com