文章编号: 1004-0609(2013)05-1362-06

碳包覆镍纳米颗粒/聚苯胺复合材料的制备及电磁性能

安玉良,袁 霞,隋宏超,郑朝晖

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘 要: 以纤维素为炭前躯体,硝酸镍为金属源,采用还原炭化法制备出碳包覆 Ni 纳米颗粒(Ni@C)。进一步采 用原位聚合法合成出 Ni@C/聚苯胺(PANI)复合材料。TEM 分析表明: Ni@C 粒度分布均匀,呈核壳结构。采用 IR 光谱、SEM、XRD 对复合材料和形态和结构进行分析;考察了 Ni@C 的含量对 Ni@C/PANI 复合材料电导率的影 响。采用波导法在 8.2~12.4 GHz 波段范围对 Ni@C 和 Ni@C/PANI 复合材料进行电磁参数进行测试分析,复合材 料的电损耗角正切值可达到 0.65,磁损耗角正切值可达 0.15,所制备 Ni@C/PANI 具有较高的电磁损耗角正切值, 结果表明其吸波性能较好。

关键词:碳包覆 Ni 纳米颗粒;聚苯胺;原位聚合;电磁性能
 中图分类号: O64; Q5
 文献标志码: A

Preparation and electromagnetic property of carbon encapsulated Ni nanoparticles /polyaniline composite

AN Yu-liang, YUAN Xia, SUI Hong-chao, ZHENG Zhao-hui

(School of Material Science and Engineering, Shengyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Carbon encapsulated Ni nanoparticles (Ni@C) were successfully prepared by inducing carbonization of cellulose/nickel composite in flowing hygrogen, in which cellulose is used as carbon precursor and Ni(NO₃)₂ is used as metal source. The as-prepared Ni@C have core-shell structure with uniform size distribution characterized by TEM. The Ni@C/polyaniline (PANI) composites were synthesized by in situ polymerization with different contents of Ni@C. The morphology and structure of composites were characterized by IR spectrum, SEM and XRD. Meanwhile, the effect of the content of Ni@C on the conductivity of composite was studied in detail. Furthermore, the complex permittivity and permeability of the as-prepared composites were characterized in the frequency range of 8.2–12.4 GHz by the wave-guide method on the vector network analyzer, in which the higher tangent values of electrical and magnetic loss of the Ni@C/PANI composites were 0.65 and 0.15, respectively.

Key words: carbon encapsulated Ni nanoparticle; polyaniline; in-situ polymerization; electromagnetism property

随着电气设备、电子仪器的广泛应用,电磁辐射 污染问题也越来越突出。电磁辐射不仅会导致电子仪 器设备的工作程序发生紊乱,产生错误指令和动作, 还会导致信息泄露,使计算机等仪器无信息安全保障。 此外,电磁辐射还会危害人类的身心健康等^[1]。"联合 国人类环境会议"也已经将电磁辐射污染列入必须控 制的主要污染物之一,世界各国纷纷制定计划,研究 对电磁辐射的监测和控制方法^[2]。使用吸波材料及涂 层是一种工艺简便、成本低廉的抑制电磁污染的有效 方法^[3-4],研究性能优异的电磁波吸收材料成为科研工 作者的工作重点。理想的吸波材料应该具有吸收率高、 吸收频带宽、质量轻、厚度薄等优异的性能,这是纳 米材料在吸波材料中应用的必要前提。碳包覆纳米金 属材料是一种新型的碳复合纳米材料,其制备及性质

基金项目:科技部国际合作项目(KJDR-2013-01L);辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助项目(LJQ2011023)

收稿日期: 2012-07-19; 修订日期: 2013-01-20

通信作者: 安玉良, 副教授, 博士; 电话: 024-24694368; E-mail: ylan@imr.ac.cn

研究已成为材料科学领域的研究热点之一。这种材料 最初是由 ROUFF 等^[5]在 1993 年采用电弧法蒸发气化 掺 La 的阳极石墨棒时,在所得到的烟灰中发现的, 是一种多层石墨层包覆 La 的纳米材料。碳包覆金属 纳米材料具有特殊的壳核结构,外包碳层使被包覆的 金属纳米材料具有良好的稳定性和功能性,能使其在 诸多领域有着巨大的潜在应用前景,如磁记录材料、 磁流体、核磁共振成像等[6-7],由此可见,碳包覆金属 纳米颗粒作为吸波材料也是可行的。众所周知,理想 的吸波材料应该兼具很高的相对介电常数虚部值和相 对磁导率虚部值,然而单一材料很难同时满足这些要 求。将不同种类的材料以适当的形式制备成复合材料, 有望在一定程度上实现理想吸波材料所要求的特性^[3]。 其中导电 PANI(PANI)具有密度低、导电率可调、合 成工艺简单、环境稳定好和易于掺杂复合等特点,成 为研究进展最快的导电高聚物之一^[8]。目前,导电 PANI 基复合材料的研究主要集中在 PANI/磁性颗粒 (金属粉末、金属合金、铁氧体及碳纳米管等)复合材 料方面,如赵东林等^[9]用原位乳液聚合法在碳纳米管 表面包覆聚苯胺,与纯碳纳米管比,碳纳米管/PANI 复合材料的介电损耗角正切得到一定的提高;毛卫民 等^[10]把 PANI 与羟基铁粉以一定比例合成复合材料, 然后与聚脲黏结剂混合成吸波涂料,在 2~12 GHz 频 率范围内可获得-10dB 吸波性能; KAZANTSEVA^[11] 将 20 g 的 MnZn 铁氧体室温下溶于含有 0.2 mol/L 苯 胺单体的盐酸水溶液中,在加入 0.25 mol/L 过硫酸铵, 合成 MnZn 铁氧体/PANI 复合微粒,材料电导率达到 0.34 S/cm。此外,赵海涛等^[12]采用超声场下原位聚合 法制备镍铁氧体/聚苯胺复合材料, 镍铁氧体含量为 15%的试样在 8~18 GHz 范围内综合吸波性能最好,具 有最大衰减-23.4 dB。上述结果表明,将不同种的磁 性颗粒用超声波分散于苯胺单体溶液或乳液中,合成 聚苯胺-磁性颗粒复合材料,通过与聚苯胺进行复合 可以显著改善聚苯胺聚合物/磁性颗粒复合材料的电 磁性能。本文作者初步对 Ni@C 进行电磁性能分析, 结果表明,所制备材料的具有一定电磁损耗,可作为 吸波材料。为了进一步提高 Ni@C 电磁性能以及其在 涂层中分散性,提出将其与 PANI 复合提高其性能和 实用性,此方面的研究几乎未见文献报道。

1 实验

1.1 材料的制备

称取纤维素 20.0g, 加入含有 100 mL 去离子水的

烧杯中,用玻璃棒搅拌成糊状。再称取 Ni(NO₃)₂·5H₂O 1.0 g,入上述纤维素糊中,然后对其充分搅拌,再按 一定摩尔比(*n*(OH[¬]):*n*(Ni²⁺)=2:1)向其中加入 0.1 mol/L 的 NaOH;待纤维糊变成浅棕褐色,再充分搅拌,经 过洗涤、干燥后备用。称取一定量的上述样品放入石 英舟中,然后置于管式炭化炉中的石英反应管中央, 接着将氢气以 20 cm³/min 的流速通入反应管,以 5 ℃/min 的升温速率加热到 900 ℃,在此温度下炭化 2 h 制备出 Ni@C 产品。

采用原位聚合法,制备了 Ni@C/PANI 复合材料。 制备过程如下:称取一定量的 Ni@C,放入加有 50 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,搅拌并超声处理 30 min;然后, 依次加入苯胺(1.86 g)、50 mL 十二烷基苯磺酸(5%)溶 液,置于冰水浴中搅拌并超声处理一段时间,30 min 内滴加 30 mL 含过硫酸铵的水溶液,反应 6 h;待溶 液颜色由乳白色经棕色变为墨绿色后,向反应体系中 加入 50 mL 丙酮破乳,静置 12 h,然后用无水乙醇和 大量蒸馏水洗涤、抽滤至滤液无色,得到大量墨绿色 复合产物,将复合产物在 50℃烘箱内烘干,研磨备用。

1.2 结构表征

采用 TEM(JOL2020)和 SEM(JSM6301F)分别对 Ni@C 和 Ni@C/PANI 复合材料的结构和形貌进行表 征。通过 XRD(Philips, Cu K_α, 40 kV)对其结构进行表 征。利用 IR 光谱仪(DS-20)对复合材料的化学结构进 行分析。

1.3 电磁参数的测试

将所制备的材料放入模具中,成型压力为10MPa, 压制 5min,得到尺寸为:22.86 mm×10.16 mm×2.0 mm 的吸波片。用四探针测试仪(RTS-9)测试其电导 率;利用矢量网络分析仪(HP8510B)测试材料在 8.2~12.4 GHz频率范围的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 Ni@C 的制备

采用 TEM 对 Ni@C 结构进行分析。将制备的 Ni@C 用无水乙醇进行超声分散后,置于透射电子显 微镜下进行形态和内部结构分析测试,其 TEM 像如 图 1 所示。图 1(a)为低倍 TEM 照片,从图中明显可以 看出,产品为形状较为理想的准球形,呈单分散状态, 粒径分布大概为 20~60 nm,除 Ni@C 外还有少量的无 定形炭杂质。图 1(b)为单个 Ni@C 的放大照片,从图 中可以看出,纳米颗粒呈现明显的核-壳层包覆结构, 核的尺寸在 45 nm 左右,壳层的厚度约为 6~8 nm;壳 层由一层层的石墨片层组成,核心为准球形的纳米 Ni 晶体颗粒。



图1 Ni@C的TEM像

Fig. 1 TEM images of Ni@C: (a) Nanoparticles; (b) Single nanoparticle

2.2 Ni@C/PANI 复合材料的制备

2.2.1 FTIR 光谱分析

通过 FTIR 光谱对纯 PANI 和复合材料的化学结构 对比分析,如图 2 所示。图 2 中谱线(a)为纯 PANI 红 外吸收谱,由此可知:在 3 446 cm⁻¹处的强吸收峰是 芳胺 C—NH₂ 的振动吸收峰,在 2 923 cm⁻¹处的为— CH₂—的振动吸收峰,在 1 572 cm⁻¹处的为醌式结构 N—Q—N 的特征吸收峰,在 1 489 cm⁻¹处的为苯环结 构的特征峰,在 1 293 cm⁻¹处的为—NH—(C₆H₄)—NH— 中 C—N 结构的特征峰,在 1 136 cm⁻¹处的为亚胺氮 —B—N—Q—的特征峰,在 815 cm⁻¹处的为苯环中碳 碳键弯曲振动特征峰,在 589 cm⁻¹处的为 C—H 的弯 曲特征峰。因此,红外分析产物为理想的 PANI 结构。 图 2 中谱线(b)为 Ni@C/PANI 复合材料的红外吸收谱, 与 PANI 的谱线对比可以看出,主要特征峰峰形没有 发生太大改变,表明 Ni@C 的加入对复合 PANI 的结 构未产生太大影响;然而,一些吸收峰峰位发生改变, 在 1 572、1 489、1 293 和 1 136 cm⁻¹处的吸收峰发生 了蓝移,这可能是由于碳包覆颗粒和 PANI 之间发生 某种化学键合作用的影响,表明 Ni@C 和 PANI 形成 较好的界面结合。



图 2 PANI 和 Ni@C/PANI 复合材料的 FTIR 谱



2.2.2 XRD 分析

进一步采用 XRD 对 Ni@C、PANI 及复合材料进 行结构分析,结果如图 3 所示。由图 3 中谱线(a)可以 看出,Ni@C 碳壳层的石墨化程度比较高,根据谢乐 公式,计算得其尺寸大概为 5~6 nm;金属核为面心立 方结构的单晶镍。由图 3 中谱线(b)可以看出,PANI 在 20°和 25°左右有两个宽化的衍射峰,它们是 PANI



图 3 Ni@C、PANI 和 Ni@C/PANI 复合材料的 XRD 谱 Fig. 3 XRD patterns of Ni@C(a), PANI(b) and Ni@C/PANI composite (c)

第23卷第5期

的特征峰,表明制备的 PANI 分子链具有一定有序性。 由图 3 中谱线(c)可以看出,Ni@C 含量(质量分数)为 20%的 Ni@C/PANI 复合材料中,PANI 的两个特征衍 射峰几乎没有变化,说明加入 20%的 Ni@C 并不影响 PANI 大分子链的有序结构,而且 Ni 的晶体结构也未 发生变化;其中 Ni@C 的碳层的吸收峰有所弱化,这 表明其在与 PANI 复合过程中,聚合反应对碳层结构 会产生一定的影响,这和 IR 光谱分析结果相似。

2.2.3 SEM 表征

通过 SEM 对 Ni@C/PANI 复合材料的形态进行分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,Ni@C/PANI 复合材料呈无序层状堆叠,多数 Ni@C 镶嵌于导电 PANI 中间,分布比较均匀,这说明 Ni@C 与导电 PANI 结合得较好,与上面红外光谱分析的结果一致。只有少数粒径较大的 Ni@C 颗粒裸露在 PANI 表面(见图中标记所示)。



图 4 Ni@C/PANI 复合材料的 SEM 像 Fig. 4 SEM image of Ni@C/PANI composite

通过以上对 Ni@C/PANI 复合材料的结构和形貌 表征可知,采用原位聚合方法可很好地将 Ni@C 纳米 颗粒复合在 PANI 基体中, Ni@C 分布均匀,界面结 合良好,而且对 PANI 结构没产生影响,所得的复合 材料具有较好结构和形态。

2.3 Ni@C /PANI 复合材料导电性及电磁性能

为了进一步对复合材料吸波性能进行评价,对其 和 Ni@C 进行电磁参数分析,从而定量分析复合材料 性能及效果。众所周知,复介电常数(ϵ)和复磁导率(μ) 是吸波材料电磁性能的两个基本参数,其值是评价吸 波材料性能优劣的主要依据^[13],可表达为: $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu = \mu' - j\mu''$;其中: $\epsilon' n \mu'$ 为吸波材料在电场或磁场作用 下产生的极化或磁化程度地变量; ϵ'' 为在外加电场作 用下,材料电偶矩产生重排引起损耗的度量; μ'' 为在 外加磁场作用下,材料磁偶矩产生重排引起损耗的度 量。且有, ε"=σ/(2πf)^[3],其中 σ 为吸波材料的电导率,可见吸波材料的介电损耗会随着电导率的增大而增大,表明材料的电导率和其电磁参数具有一定关联。 下面研究 Ni@C 添加量对复合材料电导率的影响,找出最佳 Ni@C 添加量。

图 5 所示为复合材料的电导率随 Ni@C 含量变化的曲线。从图 5 可以看出,当 Ni@C 的含量为 15%时, Ni@C/PANI 复合材料的电导率最高,达到 0.03 S/cm, 且电导率仍处于半导体范围,有利于电磁波的吸收。为了进一步研究复合材料的电磁性能,采用波导法对 Ni@C 和 Ni@C/PANI 复合材料在 X 波段(频率范围: 8.2~12.4 GHz)的电磁参数。



图 5 Ni@C/PANI 复合材料的电导率随 Ni@C 含量变化的曲线

Fig. 5 Change curve of conductivity of Ni@C/PANI composite with content of Ni@C

图 6 所示为 Ni@C 的电磁参数随频率变化的曲 线。其中图 6(a)所示为 Ni@C 的介电常数和磁导率随 频率变化的曲线。从图 6(a)可以看出,随着频率的增 加,其介电常数的实部 ϵ '和虚部 ϵ "呈波浪型降低,实 部 ϵ '从 12.5 下降至 11 左右,虚部 ϵ "则从 3.1 下降至 1.9 左右;而磁导率实部随着频率的增加略有降低,而 磁导率虚部在 10~12 GHz 有所增加但不超过 0.1,表 明 Ni@C 的介电性能较好,而磁性略有,但较低。 由于介电、磁损耗角正切值($\tan \delta_{\epsilon}$ 、 $\tan \delta_{\mu}$)是表征材料 吸波性能的更直接的参数,其定义式为: $\tan \delta_{\epsilon} = \epsilon''/\epsilon'$, $\tan \delta_{\mu} = \mu''/\mu'$ ^[14]。图 6(b)所示为 Ni@C 介电、磁损耗角 正切随频率变化的曲线。从图 6(b)可知,Ni@C 的介 电损耗角正切值随频率增加呈先略增加再降低变化, 最大值为 0.28;而其磁损耗角正切随频率增加发生波 动变化,极值不超 0.1。



图 6 Ni@C 的电磁参数随频率变化曲线 Fig. 6 Change curves of electromagnetic parameters of Ni@C as function of frequency: (a) ε' , ε'' , μ' and μ'' ; (b) Electrical and magnetic loss angles tangent

图 7 所示为 Ni@C/PANI 复合材料的电磁参数随 频率变化的曲线。其中图 7(a)所示为 Ni@C/PANI 复合 材料的介电常数和磁导率随频率变化的曲线。从图 7(a) 可以看出,随着频率的增加,复合材料介电常数的实 部 ε'和虚部 ε"变化不大,实部 ε'略有增加到 25,虚部 ε "则从 15 下降至 10 左右;而磁导率实部和虚部变化 趋势和 Ni@C 的相似, 波动范围稍大。而介电、磁损 耗角正切值变化较大(见图 7(b)),介电损耗角正切呈 波动下降, 且波动性变大, 极值达 0.65 作用, 相对于 Ni@C的介电损耗角正切值提高较大,是后者的2倍 左右; 复合材料的磁损耗角正切值随频率增加呈波动 性增加,极值达0.15 左右,相对于Ni@C的而言,其 值也增加近 50%。达到这种效果的原因可能在于 PANI 属于半导体材料,当 PANI 经酸作用后形成极化分子, 分子链的极性增强,并且根据"导电孤岛"机理,PANI 的结晶部分作为"导电孤岛"无规律弥散在非晶区与 Ni@C颗粒之间,在电磁场的作用下产生界面极化[15], 从而使得 Ni@C 跟 PANI 复合后不仅介电损耗增强,



图 7 Ni@C/PANI 复合材料的电磁参数随频率变化的曲线 Fig. 7 Change curves of electromagnetic parameters of Ni@C/PANI composite as function of frequency: (a) ε' , ε'' , μ' and μ'' ; (b) Electrical and magnetic loss angles tangent

而且使磁损耗也得到提高,即对电磁波的损耗能力提高。此外,由于聚苯胺具有一定的导电能力,使电子能在复合材料内部导电网络自由转移^[16],可有效提高复合材料对电磁波的介电损耗。

以上对 Ni@C 和 Ni@C/PANI 复合材料电磁参数 分析表明,复合材料的电磁参数相对于 Ni@C 有较大 提高,结果揭示 Ni@C 通过和 PANI 复合不仅较大提 高其介电损耗,而且对其磁损耗也有提高。此外,通 过对碳包覆金属纳米颗粒 PANI 复合化,可有效提高 其在有机涂层(如环氧树脂等)中分散性,使吸波涂层 更均匀,实现两者的复合效应。

3 结论

1) 以纤维素为基质通过催化炭化法制备出粒度 均匀的 Ni@C,颗粒呈准球形的核壳结构,镍为单晶 fcc-Ni,碳层为多层类石墨片层结构。采用原位聚合 法制备的 Ni@C/PANI 复合材料,Ni@C 分布比较均 匀,并且两者之间会发生一定化学键合。

2) Ni@C的含量为15%时,Ni@C/PANI复合材料的电导率最高,达到0.03 S/cm。采用波导法对所制备的Ni@C和Ni@C/PANI复合材料进行电磁性能分析,结构表明Ni@C具有一定电磁性能,可作为吸波材料;通过与 PANI复合,复合材料的介电损耗提高一倍,磁损耗提高近50%,表明Ni@C/PANI复合材料是一种理想的吸波剂。

REFERENCES

- JOSE K A, NEO C P, SHA Y. Experimental investigations of microwave absorber with FSS embedded in carbon fiber composite[J]. Microwave and Optical Technology Letter, 2002, 32(4): 245–249.
- [2] 刘顺华,刘军民,董星龙. 电磁吸波屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
 LIU Shun-hua, LIU Jun-min, DONG Xin-long. Electromagnetic shielding and absorbing materials[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007.
- [3] 邹田春,赵乃勤,师春生,李家俊,郭伟凯. 微量碳纤维/树脂 复合吸波材料的研究[J]. 功能材料,2005,36(11):1689-1692. ZOU Tian-chun, ZHAO Nai-qin, SHI Chun-sheng, LI Jia-jun, GUO Wei-kai. Microwave absorbing properties of micro content carbon fibers/epoxy resin composites[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(11): 1689-1692.
- [4] KAZANTSEVA N E, RYVKINA N G, CHMUTIN I A. Promising materials terials for microwave absorbers[J]. Electronic Radio Technique, 2003, 48(2): 196–209.
- [5] RUOFF R S, LORENTS D C, CHAN B, MALHOTRA R. Carbon nanoparticles[J]. Science, 1993, 259: 346–348.
- [6] MAJETICH SA, ARTMAN J O, MCHENRY M E, NUHFER N T, STALEY S W. Preparation and properties of carbon coated magnetic nano-crystallites[J]. Physics Review B, 1993, 48: 16845–16848.
- [7] SERAPHIN S, ZHOU Dong, JIAO Jun. Filling the carbon nano-cages[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80: 2097–2104.
- [8] ZHANG D H, WANG Y Y. Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 134: 9–19.
- [9] 赵东林,曾宪伟,沈曾民.碳纳米管/聚苯胺纳米复合管的制备及其微波介电特性研究[J].物理学报,2005,54(8): 3878-3883.

ZHAO Dong-lin, ZENG Xian-wei, SHEN Zeng-min. Synthesis of carbon nanotube/polyaniline composite nanotube and its microwave permittivity[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(8): 3878–3883.

- [10] 毛为民,方 鲲,吴其晔,冯惠平. 导电聚苯胺/羰基铁粉复 合吸波材料[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 11-14.
 MAO Wei-min, FANG Kun, WU Qi-ye, FENG Hui-ping. Conductive polyaniline/iron carbonyl powder composite material for wave absorbing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 11-14.
- [11] KAZANTSEVA N E. Magnetic materials based on manganese-zinc ferrite with surface-organized polyaniline coating[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 301(1): 155–159.
- [12] 赵海涛,张 罡,马瑞廷,李喜坤. 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 843-847.
 ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting, LI Xi-kun. Preparation and properties of nickel ferrite-polyaniline composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 843-847.
- [13] 孙 杰,李建华,李松梅. 尖晶石型 Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 纳米晶体的制备及电磁性能研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1077-1082.
 SUN Jie, LIU Jian-hua, LI Song-mei. Synthesis and electromagnetic properties of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanocrystalline[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(5): 1077-1082.
- [14] CHO H S, KIM A S, KIM S M,NAMGUNG J, KIM M C, LEE G A. Study of electromagnetic wave-absorbing materials made by a melt-dragging process[J]. Phys Stat Sol, 2004, 201: 1942–1945.
- [15] 向 晨,徐 烽,李良超,谢云龙,郝 斌.聚苯胺/聚丙烯酰 胺/镍锌铜铁氧体复合物的制备及电磁性能[J]. 化学学报, 2009, 67(12): 1395-1400.
 XIANG Chen, XU Feng, LI Liang-chao, XIE Yun-long, HAO Bin. Preparation and electromagnetic properties of composite polyaniline/polyacrylamide/Zn_{0.4}Ni_{0.5}Cu_{0.1}Fe₂O₄[J].Acta Chimica Sinica, 2009, 67(12): 1395-1400.
- [16] 范长岭, 徐仲榆, 苏玉长. 聚苯胺在 LiCoO₂ 和 LiMn₂O₄ 正极中的双重功能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 798-803.
 FAN Chang-ling, XU Zhong-yu, SU Yu-chang. Dual function of polyaniline in positive electrodes of LiCoO₂ and LiMn₂O₄[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 798-803.

(编辑 何学锋)