

干水及其在灭火材料中的应用研究进展

高健强 贺拥军* 杨 惠 宁 娇 朱丽娜 梁耀东

(西安科技大学化学与化工学院,西安 710054)

摘 要 介绍了干水的概念、形成机理,综述了干水灭火材料的灭火机理、研究现状以及尚待解决的问题,并对干水灭火材料未来的研究方向进行了展望。干水是一种疏水固体粒子稳定的微水滴材料,其含水率高达 90% 以上,但外观为流动性良好的固体细粉。干水灭火材料的灭火效率高于干粉(ABC)灭火剂和细水雾。与普通水相比,干水灭火材料中的水被束缚在固体壳体内,能显著地降低灭火时的水渍损失和二次污染。与含添加剂的细水雾相比,干水灭火材料的腐蚀性降低,耐低温性能提高。与干粉灭火剂相比,含添加剂的干水灭火材料除了具有化学灭火作用外,还具有较强的物理冷却作用。在阐明干水灭火材料的形成机制和灭火机理的基础上,优化干水灭火材料的制备工艺,开发同时具有水和干粉灭火剂的优点、而在一定程度上克服其各自缺点的新型干水灭火材料,具有重要的理论意义和广阔的应用前景。

关键词 安全科学,干水,灭火,灭火机理

中图分类号 TQ569

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0043-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.010

Dry water—a new type of green and efficient fire extinguishing material

Gao Jianqiang He Yongjun Yang Hui Ning Jiao Zhu Lina Liang Yaodong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054)

Abstract Dry water and the recent progress in dry water fire extinguishing materials were reviewed, and introduced their fire extinguishing mechanism, and the problems to be solved, in an attempt to make people understand this new type of green and efficient fire extinguishing materials with great application potential. Dry water is a kind of stable gas-enveloped water structure with hydrophobic solid particles as stabilizers. The water content of dry waters can be as high as 90%, but their appearance is fine powders with good fluidity. The extinguishing efficiency of dry water is higher than ABC extinguishing powders and fine water mist. Compared with ordinary water, water in dry water fire is confined in solid shell, which can significantly reduce water damage and secondary pollution during firefighting. Compared with fine water mist containing additives, dry water has lower corrosivity and higher resistance to low temperature. Compared with extinguishing powders, dry water with additives has strong physical cooling effect as well as chemical fire extinguishing effect. In the future work, it is necessary to clarify the formation mechanism and extinguishing mechanism of dry water and optimized the preparation process of dry water extinguishing materials. Dry water have the advantages of both water and dry powder, and overcome their disadvantages to some extent, which will have important theoretical significance and broad application prospects.

Key words safety science, dry water, fire extinguishing, fire extinguishing mechanism

水是自然界分布最广和环境友好的灭火剂,主要通过冷却、窒息等物理作用扑灭火焰^[1]。近年来发展起来的细水雾具有耗水量低、对防护对象破坏

性小等特点^[2-3],但细水雾在一些条件下的灭火性能较差^[4-5]。

干粉灭火剂是使用广泛的化学灭火剂,主要通

收稿日期:2019-12-26;修回日期:2021-02-03

基金项目:公安部消防局科技开发项目(2012XFCX09);火灾科学国家重点实验室开放课题(HZ2012-KF02)

作者简介:高健强(1992-),男,硕士研究生,主要从事新型纳米材料和催化反应新技术的研究,E-mail:1063942116@qq.com。

通讯作者:贺拥军(1967-),博士,教授,博士研究生导师,E-mail:yongjunhe@xust.edu.cn。

过使燃烧链式反应中断的化学作用扑灭火焰,灭火效率较高、环境毒性较低、耐低温性能较好^[6-8]。因此,以物理灭火作用为主的水和以化学灭火作用为主的干粉灭火剂各具优点,但也都存在不足之处。因此,研发一种将水和干粉灭火剂的优点集于一体,且能在一定程度上克服其各自缺点的新型灭火材料就具有重要的理论意义和应用价值。

1 干水的研究

1968 年,德国工程师 Brünner 等在一项专利中提出,将疏水性固体粉末和水进行混合分散,能够制得干水,即以水的超细液滴为分散相、以空气为连续相,而固体粉末组装于气液界面起稳定作用的微水滴材料^[9]。干水含有的水依然是液态水,但液态水的表面包有一层固体粉末壳,因而干水外观为细粉状固体。干水结构为制备新材料、研究新型反应和分离过程提供了一种新颖的介质^[10-14]。

1.1 干水的形成机理

干水的形成机理可以用界面膜理论解释^[15]。当把水和疏水二氧化硅粒子进行高速混合分散时,水被切割成小液滴,疏水二氧化硅粒子吸附在小液滴表面起到降低界面能的作用。小液滴随后被切割形成更小的液滴,而疏水二氧化硅粒子吸附在液滴形成的新鲜表面上起到保护作用。这样小液滴的尺寸不断减小,直到高速分散输入的能量不足以将小液滴切割到更小的尺寸,干水就形成了。

1.2 干水的研究进展

干水结构在新材料制备、新型反应和分离过程研究中具有巨大的应用潜力,然而在干水发明之后的 20 多年,干水研究并未受到足够重视。这期间报道的干水种类还很少,干水的应用也仅限于微反应器、气体存储介质等少数领域。

20 世纪 90 年代后期国际化妆品产业发展迅猛,并以 1996 年赫尔大学 Binks 教授等^[15]对干水的研究为开端,干水重新引起国内外研究者的关注,干水的基础和应用研究掀起了新的高潮。Saleh 等^[16]发现干水的形成除了需要固体粒子具有一定的疏水性外,固体粒子和水混合、分散时的能量输入方式也起着至关重要的作用。Foruy 等^[17]发现固体粒子的三相接触角对浸润热具有显著影响,进而影响干水的形成和稳定性。Rong 等^[18]通过调节介孔二氧化硅的疏水性,制备出固体粒子稳定的干水和泡沫。Tan 等^[19]制备出用硬脂酸和全氟硬脂酸改性的二氧化钛粒子稳定的干水,具有一定的光敏

特性。近年来,干水的内涵进一步拓展到干水乳液、干油和干离子液体等新型干液体结构范畴^[20-22]。

干水所含微水滴的粒径可以小至几至几十微米量级,包裹微水滴的固体壳体由纳米粒子组装而成。纳米粒子之间存在大量孔隙,为微水滴和外界气相之间的传质提供了通道。2010 年 8 月,Carter 研究组^[23]报道了利用干水吸收和存储二氧化碳的开拓性工作,引起了巨大轰动和关注。他们还用含有马来酸的干水和氢气反应制备琥珀酸。由于干水的气液接触面积较大,在不进行搅拌的条件下,马来酸也能达到很高的转化率^[24]。用干水和甲烷、二氧化碳等反应制备气体水合物,能够极大地加速气体水合物的形成进程,反应转化率也大幅度提高^[25]。Yang 等^[26]制备出一种干乙醇胺材料,由于气液接触面积远大于体相乙醇胺,吸收二氧化碳的容量和速率显著提高。Li 等^[27]发现固体粒子的粒径对干水吸收二氧化碳性能具有显著的影响。本课题组基于干水固体壳层的多孔结构,用疏水固体粒子和功能性水溶液制备出干水甲醛吸收材料、干水含能材料^[28-29]。干水甲醛吸收材料的甲醛吸收效率远高于同样质量的活性炭,目前已经完成中试,并进行产业化开发。干水含能材料具有较好的爆破性能,储存稳定性和安全性较高、原料成本较低、工艺路线较短。还制备出微水滴中含有铜离子的干水结构气敏材料,用来检测环境中的氨含量,对氨具有敏感的颜色响应^[30]。

2 干水灭火材料的研究

2.1 干水灭火材料的提出

考虑到干水含有高质量分数的水,但外观仍为流动性良好的超细粉体,本课题组提出将干水用于灭火材料的思路,并进行了制备干水灭火材料的探索研究^[31-34]。从疏水二氧化硅粒子和磷酸二氢铵或者碳酸氢钠的水溶液出发,用高速分散法制备出干水灭火材料,考察了固液比、搅拌转速和搅拌时间等因素对干水形成和稳定性的影响作用。当固液比为 1:10、搅拌转速为 5000r/min 和搅拌时间为 15s 时制得的干水最为稳定。干水的流动性良好,密度在 0.48~0.73g/mL 之间。粒径范围处于 100~400 μm 之间的干水斥水性较好,而粒径大于 400 μm 的干水斥水性不合格。粒径范围处于 100~200 μm 之间的干水能够承受的最大压力为 1.5MPa。

当干水粒径小于 400 μm 时,干水粒径越大,灭火效果越好。干水的灭火效率高于干粉(ABC)和

超细干粉(BC)灭火剂^[35-36]。在火灾科学国家重点实验室进行的测试表明,含有磷酸二氢铵溶液的干水灭火材料用量为43g时就能扑灭直径300mm的油盘火,而市售ABC干粉用量为162g时,却未扑灭同样的油盘火^[35]。

与水相比,干水灭火材料中的水被束缚在固体壳体内,能够显著地降低灭火时的水渍损失和二次污染。与含添加剂的细水雾相比,干水灭火材料的腐蚀性大大降低,耐低温性能显著提高。天津消防研究所测试表明,干水灭火材料最低能耐-41℃而不结块。干水灭火材料具有水系灭火剂的一些特点,但又可以类似干粉灭火剂的方式使用。

与干粉灭火剂相比,含有磷酸二氢铵或者碳酸氢钠的干水灭火材料除了具有化学灭火作用外,还具有强的物理冷却作用。由于干水灭火材料含有很大质量分数的水,比普通干粉灭火剂也更绿色环保。

综上,干水灭火材料同时具有水和干粉灭火剂的优点而在一定程度上又克服了各自的不足,是一种极具潜力的新型绿色高效灭火材料。

2.2 干水灭火材料研究进展

近年来,干水材料的灭火有效性也得到其他课题组研究工作的证明。Ni等^[37]制备出含水率为60%的干水灭火材料,扑灭汽油火性能测试发现干水灭火材料的灭火效率明显优于传统ABC干粉灭火剂、二氧化硅粉末和细水雾。用0.055kg干水灭火材料能够在2s内扑灭0.21MW的汽油火,而使用0.49kg干水灭火材料就能在5s内扑灭1.0MW的汽油火。干水灭火材料的流动性和耐湿性与干粉(ABC)灭火剂相近,能够长期保存而不融合。现有的灭火系统可以不做改造就可以使用干水灭火材料。

Han等^[38]用高速分散法制备干水灭火材料,并考察了固液比、搅拌速率和搅拌时间等因素对干水包覆效率的影响。当固液比为1:19、搅拌速率为22000r/min、搅拌时间为30s时,能够制备出粒径均匀和稳定的干水。含有磷酸的干水扑灭A类火性能较好,而含有磷酸二氢铵的干水扑灭B类火的性能较好。他们还改造了现有灭火装置,以提高干水的喷射效率。

Chen等^[39]通过给水中添加壳聚糖-海藻酸钠、角叉菜胶等胶凝剂,提高干水灭火材料的稳定性和耐压性能。与普通干水相比,凝胶改性干水的失水速率下降、稳定性显著提高,流动性也更好。另外,干水和改性干水的灭火性能也显著优于普通干粉

(ABC)灭火剂。

廖若愚等^[40]将干水用于抑制小麦淀粉粉尘云火焰传播,其效率要优于疏水型纳米二氧化硅粉体。水的吸热及蒸气稀释起到主要作用,而疏水纳米二氧化硅的隔热抑制起次要作用。随着小麦淀粉粉尘云的质量浓度上升,干水对火焰的抑制效果呈现先增加后减小的趋势。灭火就是破坏燃烧条件使燃烧反应终止的过程。干水灭火材料的灭火机理包括冷却、窒息、隔离和化学抑制等^[35-39]。当干水灭火材料接近火焰时,干水所含的大量水分蒸发,起到冷却作用。由于干水将水包裹在固体壳层内,干水灭火材料比普通细水雾更容易到达火焰区域,因而比普通细水雾冷却效率更高^[37]。水气化产生的蒸汽具有稀释氧气和窒息作用。

普通水的密度大于汽油,会沉到汽油下面托起汽油,引起汽油火焰扩大和蔓延。干水的密度比汽油小,能够覆盖在汽油表面起到隔离作用。在扑灭木垛火时,干水灭火材料会覆盖在木垛表面起到隔离作用。

干水的微水滴含有磷酸二氢铵、磷酸或者碳酸氢钠等化学灭火剂成分时,这些物质还能发挥化学抑制作用。

3 干水灭火材料研究尚待解决的问题

3.1 干水灭火材料的形成机制

干水的形成机理一般可以通过界面膜、粘附能理论等进行分析^[13-15]。干水的形成和特性对于原料组分的物理化学性质和制备参数等因素都非常敏感,这些因素还可能相互影响。干水灭火材料制备中添加剂浓度、固液比、搅拌速率和时间等因素对产品的形貌、粒径、分散性、稳定性、耐低温性能等的影响机制有待进一步深入研究。

3.2 干水灭火材料的灭火机理

当干水灭火材料与火焰接触时,水分蒸发发挥物理灭火作用,水中所含盐类发挥化学灭火作用,而水的物理灭火作用和盐类的化学灭火作用还可能具有协同作用。干水本身粒径较小,而灭火时干水中析出的盐类晶粒的粒径可能在远小于灭火临界粒径的亚微米级,也可能对灭火性能提高具有重要作用。深入研究干水灭火材料灭火机理的细节,对于充分发挥其灭火的独特优势,改进制备工艺具有重要意义。

3.3 干水灭火材料中物理和化学灭火的协同作用

国内外多个课题组的工作表明,物理和化学灭

火作用存在显著的协同灭火效应。Tucker 研究组^[41]发现,将抑制自由基的化学灭火剂和氮气、二氧化碳等物理灭火剂混合使用,灭火所需化学灭火剂的浓度下降了 3/4。Joseph 等^[42]发现,向细水雾中加入化学灭火成分,能够显著地影响细水雾的灭火性能,添加碳酸氢钾的细水雾灭火性能明显优于普通细水雾。倪小敏等^[43]研究表明,溴氟丙烯与细水雾联合使用时,溴氟丙烯用量比其单独使用时少,且可实现两者联合灭火的优势互补。王戈等^[44]研究发现将超细干粉和水或者泡沫灭火剂从同一个喷射口喷出,可将油气大火快速扑灭,同时能防止其复燃。

干水在含有化学灭火剂成分时灭火效率较高^[37-40],但是,磷酸二氢铵或碳酸钠等添加剂的浓度对干水的灭火效率影响较小。深入研究干水灭火材料灭火过程中化学和物理灭火的协同作用,对于充分发挥干水灭火材料的独特优势具有关键作用。

3.4 干水灭火材料的环境影响

干水灭火材料含有高质量分数的水,比干粉灭火剂环境友好。对干水灭火材料灭火时的环境影响进行评价,采用更环保的疏水固体粒子和化学灭火组分,优化其制备工艺,也是干水灭火材料基础和应用中具有挑战性的方向。

4 结语和展望

干水具有一种疏水固体粒子稳定的气包水结构,其含水率可以高达 90% 以上,但外观为流动性良好的固体细粉。干水应用于灭火材料领域具有独特的优势。阐明干水灭火材料的形成机制和灭火机理,优化干水灭火材料的制备工艺,开发同时具有水和干粉灭火剂的优点、而在一定程度上克服其各自缺点,并能充分发挥物理灭火和化学灭火的协同作用的新型干水灭火材料,具有重要的理论意义和广阔的应用前景。

参考文献

[1] 赵铁惠,薛林.消防灭火救援中的环境污染问题及对策[C].北京:2014 中国消防协会科学技术年会论文集,2014.

[2] Matsuo R, Naito H, Akira Y. Extinguishment of counterflow diffusion flame stabilized in turbulent airflow by polydisperse water mist[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(3): 4239-4246.

[3] 谭琼,王喜世,孔祥晓,等.火灾场景中细水雾幕对玻璃保护效果实验研究[J].火灾科学,2017,26(2):107-113.

[4] Ni X M, Chow W K. Performance evaluation of water mist

with bromofluoropropene in suppressing gasoline pool fires[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(17): 3864-3870.

[5] Liang T S, Lo S M, Wang X S, et al. A numerical study of the fire-extinguishing performance of water mist in an opening machinery space[J]. Procedia Engineering, 2012, 31: 734-738.

[6] Ewing C T, Faith F R, Hughes J T, et al. Flame extinguishment properties of dry chemicals: extinction concentrations for small diffusion pan fires[J]. Fire Technology, 1989, 5(2): 134-149.

[7] Williams B A, Fleming J W. Suppression mechanisms of alkali metal compounds[J]. Halon Options Technical Working Conference, 1999: 157-169.

[8] Ni X, Kuang K, Yang D, et al. A new type of fire suppressant powder of NaHCO_3 /zeolite nanocomposites with core-shell structure[J]. Fire Safety Journal, 2009, 44(7): 968-975.

[9] Brunner H, Schutte D, Schmitz F T. Predominantly aqueous compositions in a fluffy powdery form approximating powdered solids behavior and process for doing the same, US3393155[P]. 1968-07-16.

[10] Wang C, He Y. Timed disintegrating of the liquid marbles containing tritonX-100[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 558: 367-372.

[11] Drachuk A, Meilnikonva V P, Molokitina N S, et al. Dissociation behavior of "dry water" C_3H_8 hydrate below ice point: effect of phase state of unreacted residual water on a mechanism of gas hydrates dissociation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(3): 309-314.

[12] Kohei K, Takashi S, Yoshihide Y, et al. Droplet size and morphology analyses of dry liquid[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(8): 1977-1981.

[13] Hou J P, Zhou W, Bai D S, et al. Interfacial effect of cyclodextrin inclusion complex on gas adsorption kinetics of dry water emulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 544: 8-14.

[14] Onur T, Halil B. Thermal radiation transport in a fluidized dry water system[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 120: 104-113.

[15] Binks B P, Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water[J]. Nature Mater, 2006, 5(11): 865-869.

[16] Saleh K, Fornly L, Guigon P, et al. Dry water: from physicochemical aspects to process-related parameters[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2011, 89(5): 537-544.

[17] Foruy L, Saleh K, Denoyel R, et al. Contact angle assessment of hydrophobic silica nanoparticles related to the mechanisms of dry water formation[J]. Langmuir, 2010, 26(4): 2333-2338.

[18] Rong X, Yang H, Zhao N. Rationally turning the interface activity of mesoporous silicas for preparing pickering foam and 'dry water'[J]. Langmuir, 2017, 33(36): 9025-9033.

[19] Tan T, Ahsan A, Reithofer M, et al. Photoresponsive liquid marbles and dry water[J]. Langmuir, 2014, 30(12): 3448-

- 3454.
- [20] Binks B P, Johnston S K, Seking T, et al. Particles at oil-air surfaces: powdered oil, liquid oil marbles, and oil foam[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(26): 14328-1433.
- [21] Shirato K, Satoh M. 'Dry ionic liquid' as a newcomer to 'dry matter'[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(16): 7191-7193.
- [22] Carter B O, Weaver J V, Wang W, et al. Microencapsulation using an oil-in-water-in-air 'dry water emulsion'[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(29): 8253-8255.
- [23] Carter B O, Weaver J V, Adams D J, et al. Dry water: can we still make waves? [C]. Boston, MA, United States: Abstracts of Papers, 240th National Meeting of the American Chemical Society, 2010.
- [24] Carter B O, Adams D J, Cooper A I. Pausing a stir: heterogeneous catalysis in 'dry water'[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(5): 783-785.
- [25] Carter B O, Wang W, Adams D J, et al. Gas storage in 'dry water' and 'dry gel' clathrates[J]. *Langmuir*, 2010, 26(5): 3186-3193.
- [26] Yang J, Tan H Y, Low Q X, et al. CO₂ capture by dry alkanolamines and an efficient microwave regeneration process[J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2015, 3(12): 6440-6446.
- [27] Li Y, Zhang D, Bai D, et al. Size effect of silica sell on gas uptake kinetics in dry water[J]. *Langmuir*, 2016, 32(29): 7365-7371.
- [28] 贺拥军. 一种甲醛吸收材料, CN201310502917.7[P]. 2014-01-08.
- [29] 贺拥军. 一种含能材料, CN201110276586[P]. 2012-05-02.
- [30] Hu M, Tian M, He J, et al. Sensing ammonia using dry waters containing cupric chloride solution[J]. *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 414: 216-219.
- [31] 贺拥军. 一种灭火剂及其制备方法, CN201110316520.X[P]. 2012-06-20.
- [32] 贺拥军. 一种灭火剂及其制备方法, CN201210592631.8[P]. 2013-04-03.
- [33] 贺拥军. 一种灭火剂及其制备方法, CN201210593924.8[P]. 2013-04-03.
- [34] 贺拥军. 一种灭火剂及其制备方法, CN201010605644.5[P]. 2013-04-03.
- [35] 贺娟. 新型干水灭火剂的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2014.
- [36] 卞建峰, 贺拥军, 牟国栋. 一种反相泡沫灭火材料的制备及性能研究[J]. *武警学院学报*, 2015, 31(4): 41-44.
- [37] Ni X, Zhang S, Zheng Z, et al. Application of water@silica core-shell particles for suppressing gasoline pool fires[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 20-27.
- [38] Han Z, Zhang Y, Du Z, et al. New-type gel dry-water extinguishants and its effectiveness[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 590-600.
- [39] Chen X, Fan A, Yuan B, et al. Renewable biomass gel reinforced core-shell dry water material as novel fire extinguishing agent[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 59: 14-22.
- [40] 廖若愚, 陈先锋, 袁必和, 等. 干水材料对小麦淀粉火焰抑制的研究[J]. *中国安全科学学报*, 2018, 28(5): 86-91.
- [41] Lott J L, Christian S D, Sliepcevich C M, et al. Synergism between chemical and physical fire suppressant agents[J]. *Fire Technology*, 1996, 32(3): 260-271.
- [42] Joseph P, Nichols E, Novozhil V. A comparative study of the effects of chemical additives on the suppression efficiency of water mist[J]. *Fire Safety Journal*, 2013, 58: 221-225.
- [43] 赵媚, 张少刚, 倪小敏, 等. 洁净气体/细水雾联合灭木垛火实验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(3): 257-262.
- [44] 王戈, 王斌, 何明国. 超细干粉灭火剂的研发应用进展[J]. *消防技术与产品信息*, 2013(9): 75-78.

—————
(上接第 42 页)

- [19] Kim Y. Encapsulation of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ with a thin inorganic electrolyte film to reduce gas evolution in the application of lithium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(17): 6400-6405.
- [20] Martha S K, Nanda J, Kim Y, et al. Solid electrolyte coated high voltage layered-layered lithium-rich composite cathode: Li_{1.2}Mn_{0.525}Ni_{0.175}Co_{0.1}O₂[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(18): 5587-5595.
- [21] Sun Y Y, Li F, Qiao Q Q, et al. Surface modification of Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O₂ with LiAlSiO₄ fast ion conductor as cathode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1464-1475.
- [22] Deng J C, Xu Y L, Li L, et al. Microporous LiAlSiO₄ with high ionic conductivity working as a coating material and water adsorbent for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(17): 6561-6568.
- [23] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682-686.
- [24] Oh G, Hirayama M, Kwon O, et al. Bulk-type all solid-state batteries with 5 V class LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode and Li₁₀GeP₂S₁₂ solid electrolyte[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2634-2640.
- [25] Li T, Li X, Wang Z, et al. A short process for the efficient utilization of transition-metal chlorides in lithium-ion batteries: a case of Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_{1.1} and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 495-503.
- [26] Hu E Y, Yu X Q, Lin R Q, et al. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 690-698.