

功能化离子液体在锂离子电池中的应用及研究进展

张文林 史紫微 兰晓艳 张 宾 霍 宇 李春利

(河北工业大学化工学院,化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室,天津 300130)

摘 要 离子液体具有结构可设计性、低蒸汽压及不燃性等优点,作为一种绿色电解质溶剂被电池领域关注。离子液体的加入改善了锂离子电池的热稳定性和电化学性能。离子液体作为电解质可分为单一离子液体电解质、离子液体-有机溶剂电解质、离子液体基凝胶电解质以及功能化离子液体电解质等,引入特殊基团的功能化离子液体有望成为有机溶剂的替代者。今后主要的研究方向是进一步提高功能离子液体的结构稳定性及解决其与石墨电极的匹配性问题等。

关键词 锂离子电池,离子液体,凝胶,电解质,溶剂

Application and progress of functionalized ionic liquid in lithium-ion battery

Zhang Wenlin Shi Ziwei Lan Xiaoyan Zhang Bin Huo Yu Li Chunli

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Tianjin 300130)

Abstract Ionic liquids have the advantages of structural design, low vapor pressure, incombustible and so on. As a green electrolyte, it is widely concerned by the battery field. The thermal stability and electrochemical performance of lithium-ion batteries are improved with the addition of ionic liquids. Ionic liquids as electrolytes are divided into pure ionic liquids electrolyte, ionic liquid-organic solvent electrolyte, ionic liquid based on gel electrolyte and functionalized ionic liquids electrolyte, etc. It was pointed out that the functionalized ionic liquids with special groups were expected to be an alternative to organic solvent. So to further improve the structural stability of functional ionic liquids and to solve their matching problems with graphite electrodes were the main research directions in the future.

Key words lithium-ion battery, ionic liquid, gel, electrolyte, solvent

锂离子电池因其高的工作电压、绿色无污染等特点受到广泛关注^[1-2]。锂离子电池的安全性问题成为制约其发展的重要因素。锂离子电池由正极、负极、集流体、电解质和隔膜四部分组成^[3]。其中,电解质对电池的安全性起着至关重要的作用。目前,市场上常用的锂离子电池电解质溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)等有机溶剂。然而,这类物质易燃且由于其参与电池内部热分解反应而造成了安全隐患^[4]。因此,开发新型高安全性的锂离子电池电解质体系是锂离子电池领域发展的必然趋势。

近年来,离子液体作为一种新型的离子化合物溶剂而备受关注^[5-11]。离子液体是由阴、阳离子所

构成的在室温条件下呈液态的盐类物质^[12]。离子液体具有热稳定性高、不燃性和电化学窗口宽等特点^[13-21],其中离子液体的不燃性和热稳定性高恰好可以满足锂离子电池在安全性方面的需求。

笔者综述了离子液体、离子液体-有机溶剂作为电解质溶剂、离子液体基聚合物电解质以及功能化离子液体等物质在电池电解质应用方面的研究进展。

1 离子液体作为电解质盐的溶剂

目前研究的离子液体按阳离子类型可以分为咪唑类、季铵盐类、哌啶类和吡咯类等。

1.1 咪唑类

咪唑类离子液体以其黏度低和电导率高的特点

被研究人员率先应用于锂离子电池^[22]。Garcia 等^[23]将浓度为 1mol/L 的双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)分别加入到含 EC/DMC 和 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)(EMITFSI)的溶剂中,并将两者应用到 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池中。循环伏安测试结果显示,含 EMITFSI 的电池的稳定性要优于含 EC/DMC 的电池。但这类离子液体应用于锂离子电池仍存在过高的还原电位还会导致其对金属锂稳定性差^[24]的问题。

1.2 季铵盐类

季铵盐类离子液体具有电化学稳定窗口宽、离子稳定性好等特点^[25]。Sakaebe 等^[26]将 0.4mol/L 的 LiTFSI 与 *N,N,N,N*-四戊基铵双三氟甲磺酰亚胺盐(*N*555-TFSI)共混得到电解液并组成 Li/LiCoO_2 电池,充放电测试结果显示该类电解质对金属锂阳极显示出良好的稳定性。

与咪唑类离子液体相比,这类离子液体的电化学稳定性要优于咪唑类离子液体。但高黏度导致其电导率低,且该离子液体体系无法在石墨电极上形成稳定的固体电解质界面膜(SEI 膜)^[25]。故该类离子液体在锂离子电池中的应用受到了限制。

1.3 哌啶类和吡咯类

哌啶类和吡咯类离子液体相比前两类,黏度适中,电化学窗口较宽。程琥等^[27]报道了 *N*-甲基-*N*-丙(丁)基哌啶-双(三氟甲基磺酰)亚胺[PP13(4)-TFSI]离子液体并研究了其电化学性能,发现该离子液体的电化学窗口可达 5.8V。但加入锂盐后离子液体的电导率有所下降。如何提高离子液体电导率使其达到实用是未来的研究方向之一^[28]。

Fang 等^[29]合成了一系列吡咯类和哌啶类离子液体,将 0.6mol/kg LiTFSI 加入到这些离子液体中制成电解质应用于 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池中。结果表明,电池具有良好的电化学稳定性。没有添加剂的 LiTFSI/*N,N*-二甲氧基乙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐([P(2ol)2]-TFSI)电池在 100 次循环后放电比容量仍达到 138mAh/g。Wongitharom 等^[30]制备了不同浓度的 LiTFSI/*N*-丁基-*N*-甲基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐(LiTFSI/BMP-TFSI)并将其应用于 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池中。结果表明,50℃ 时电池比容量为 140mAh/g。且 100 次循环后电池容量几乎没有衰减,而在同样条件下,有机电解质电池 100 次循环后容量降为原来的 82%。表明该类离子液体有望成为高安全性锂离子电池电解质溶剂。

这两类离子液体的热稳定性好且哌啶类阳离子

对碳负极的稳定性良好,故近年来成为电解液领域的研究热点。但离子液体与电极表面产生了界面钝化现象使电池性能衰减。

2 离子液体与有机溶剂复配

由于离子液体较高的黏度影响了锂离子电池的电化学性能,研究人员越来越倾向于将离子液体与有机溶剂复配来改善电池的电化学性能。

Zheng 等^[31]制备了 1mol/L LiTFSI/*N*-三甲基-*N*-己基铵二(三氟甲基磺酰)亚胺盐(LiTFSI/TMHA-TFSI)并将 Cl-EC 作为成膜添加剂加入到该电解液中。结果发现,石墨表面形成了稳定的 SEI 膜,提高了电解质的导电性。证明在离子液体电解质中加入少量有机添加剂可以改善锂离子在石墨上的自由嵌脱循环性能。

Yong 等^[32]用三甲基甲硅烷基取代了羟基中的氢合成三甲基硅基胆碱(SN1IL-TFSI),以 0.6mol $\text{LiPF}_6/0.4\text{mol}$ 二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)/SN1IL-TFSI/DMC 为电解质,应用于 $\text{LiCoO}_2/\text{石墨}$ 电池中。结果发现,该离子液体电池容量高达 152mAh/g,且在 90 次循环后库伦效率仍高达 99%,这表明高压下 SN1IL-TFSI/DMC 电解质电池具有优异的循环稳定性。由于三甲基甲硅烷基的空间体积较大,与有机溶剂相比,SN1IL-TFSI 的黏度较高。

有机溶剂的加入可以在一定程度上改善离子液体与石墨的相容性。但有机溶剂的加入会降低电解质的热稳定性。故在离子液体电解质应用过程中需在安全范围内添加有机溶剂。

3 离子液体基聚合物凝胶电解质

固体电解质具有良好的力学性能和高安全性等优点,但这类电解质的离子电导率较低^[33]。所以科研人员逐渐投入到离子液体掺杂聚合物的凝胶型电解质研究中。凝胶型电解质可以有效利用聚合物电解质和液体电解质各自的优点,在改善锂离子电池电化学性能的同时提高其安全性能^[33-34]。目前研究较多的是聚氧化乙烯(PEO)基和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)基凝胶电解质。

3.1 PEO 基凝胶电解质

PEO 因其良好的成膜性及与锂盐易形成稳定的络合物而被研究人员广泛关注。但是,PEO 的低电导率限制了其在工业上的应用。研究人员发现加入离子液体可以在一定程度上提高 PEO 的电导率^[35]。

Shin 等^[36-37]将 *N*-甲基-*N*-丙基吡咯双三氟甲

基磺酸基酰亚胺 (PYR13TFSI) 掺入到 PEO-LiTFSI 中制成了凝胶电解质膜, 将该膜应用于 Li/LiFePO₄ 电池中, 循环性能研究表明在 300 次循环后电池容量仍达 130mAh/g, 说明加入离子液体可以改善电池的循环性能。

Polu 等^[38]将 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 (EMIMTFSI) 与 PEO-二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB) 混合制成了凝胶电解质膜, 并对膜离子电导率进行研究。结果表明, 离子液体的加入显著提高了聚合物膜的电导率。

3.2 PVDF-HFP 基凝胶电解质

PVDF-HFP 作为凝胶聚合物电解质基质, 因其易于加工成膜、能与各种锂盐达到较好的相容性等特点引起研究人员的广泛关注^[39-43]。

Kim 等^[44]合成了 *N*-甲基 *N*-乙基吗啉双三氟甲磺酰亚胺盐 (Mor_{1,2} TFSI) 离子液体并与 PVDF-HFP 共聚得到凝胶电解质 (IGPE)。结果表明, 该电解质电导率随温度升高和离子液体含量的增加而升高。含有机溶剂的 IGPE 电导率为 1.1×10^{-2} S/cm, 但在 100℃ 下该电解质有所蒸发, 会造成安全隐患。崔闻宇等^[45-46]制备了 P(VdF-HFP)/LiPF₆/1-甲基-3-乙基咪唑六氟磷酸盐 (EMIPF₆)/EC-PC 电解质。将该电解质应用于 Li/Li₄Ti₅O₁₂ 电池中进行循环伏安测试, 该凝胶电解质电池显现出良好的循环性能。

离子液体的加入在改善聚合物电解质性能的同时, 也降低了电解质电池在阴极的电化学稳定性。目前, 凝胶电解质仍处于实验研究阶段。

4 离子液体中引入功能基团

针对现有电解质存在的不足, 研究人员尝试着将不同的功能基团引入到离子液体上。在不改变离子液体基本特征的同时也使其拥有功能基团的性质。

4.1 氟基功能化离子液体

Egashira 等^[47]将氟基引入到季铵阳离子上, 该离子液体的循环性能比不含氟基的季铵盐离子液体好, 究其原因可能是氟基的引入促进了锂表面保护膜的形成。

Egashira 等^[48]还尝试将季铵阳离子中的部分烷基用氟基取代合成了 *N,N,N,N*-二氟基甲基三甲基铵双三氟甲磺酰亚胺盐 (CTMATFSI) 和 *N,N,N,N*-氟基乙基三甲基铵双三氟甲磺酰亚胺盐 (CEMATFSI), 并与 EMITFSI 按不同比例混合

得到电解质溶剂。充放电性能测试发现, 循环时的库伦效率随二元离子液体中带氟基的离子液体含量的增加而提高。

4.2 酯基功能化离子液体

Lee 等^[49]分别在咪唑类、吡咯类、吗啉类以及哌啶类离子液体的阳离子中引入了乙酸甲酯基, 经测试发现这些离子液体的电化学稳定窗口均在 5.0V 以上, 在 Li/LiFePO₄ 电池中的首次充放电容量可达 130mAh/g; 此外, 将含 EC、DMC 和 LiPF₆ 的电解液加入到这类离子液体中时, 电池的倍率性能几乎没有变化。这些性能的提高可能是由于乙酸甲酯基和锂离子发生了反应。

4.3 烯基功能化离子液体

Seki 等^[50]制备了含丁烯基的咪唑离子液体, 将该离子液体与锂盐互溶得到的电解液应用于电池中进行性能测试, 结果表明电池的放电容量基本保持在 350mAh/g 左右, 库伦效率保持在 97% 以上。

李晓倩等^[51]通过微波合成不同烷基链的乙烯基咪唑离子液体, 缩减了反应时间。循环伏安测试发现这类离子液体的电化学窗口会随阳离子烷基链的增长而减小。热重分析结果表明这类离子液体具有良好的热稳定性。总之, 在离子液体上引入功能基团可以扩大离子液体的温度范围, 且酯基是供电子基, 引入到离子液体上可改善电池循环性能和倍率性能。若离子液体的阴离子上含有吸电子基, 则可以降低其熔点, 这就使得离子液体有望应用于低温锂离子电池中。但是, 这类离子液体的电导率还有待提高, 并且功能化离子液体应用于锂离子电池的研究理论还不够完善, 功能基团在锂离子电池中的作用机理还有待进一步研究。

5 离子液体复配电解质研究

基于功能化离子液体的优良性质, 本课题组正在研究将酯基功能化离子液体与烯基功能化离子液体复配组成的二元离子液体体系应用于锂离子电池中。在室温下合成酯基咪唑类和烯基咪唑类离子液体, 通过循环伏安测试、差示量热 (DSC) 等测试分析发现: 二元离子液体体系在锂电中不仅热稳定性好、电化学窗口宽、电导率高 (达 7.5mS/cm), 而且电池的循环性能和倍率性能较单一离子液体均有所提高。初步成果正在进一步总结归纳中。

由于烯基离子液体的结构稳定性差, 二元离子液体体系的放电容量低于理论放电容量。所以目前正在进行的工作: (1) 分析离子液体中加入添加剂和

锂盐前后红外谱图的变化,研究离子液体电解质的离子缔合作用和传导机理;(2)研究常用电极材料与二元离子液体体系电解质的相容性问题,寻找一种电化学性能较优的电极材料;(3)对影响烯基离子液体结构稳定性的因素进行研究。

6 结语

功能化离子液体作为电解质既提高了锂离子电池的电导率,还改善了电池的电化学性能和热稳定性。这类离子液体用于锂离子电池需要改进的工作方向:(1)进一步纯化离子液体提高其电化学性能;(2)研究开发与石墨电极匹配性好的新型离子液体电解质。随着对功能化离子液体以及锂离子电池研究的不断深入,离子液体作为电解质溶液的相关理论体系也将逐渐完善。

参考文献

- [1] 李作鹏,赵建国,温雅琼,等.超级电容器电解质研究进展[J].化工进展,2012,31(8):1631-1640.
- [2] Huang Kelong, Wang Zhaoxiang, Liu Suqin. Principles and critical technology of Lithium-ion battery[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007, 359-360.
- [3] 王继贤.新型离子液体电解质体系及其在锂二次电池中的应用[D].上海:上海交通大学,2010.
- [4] 崔闻宇.锂离子电池用离子液体型电解质的制备及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [5] 魏增福,苏伟,钟国彬,等.离子液体电解质在锂二次电池中的应用[J].化工学报,2013,64(S1):1-7.
- [6] 张庆国,兰亚林,张鑫源,等.超级电容器混合型电解液(EMIES+LiClO₄)的热力学和电化学性质[J].电子元件与材料,2017,36(4):65-70.
- [7] Matsuda T, Mastsumoto H. Photoelectrochemical solar cells using ionic liquid as an involatile electrolyte[J]. Electrochemistry, 2002, 70(3):190-194.
- [8] 焦琛,张卫珂,苏方远,等.超级电容器电极材料与电解液的研究进展[J].新型碳材料,2017,32(2):107-115.
- [9] Nakagawa H, Jzuchi S, Kuwana K, et al. Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(6):A695-A700.
- [10] Sato T, Masuda G, Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications[J]. Electrochem Acta, 2004, 49(21):3603-3611.
- [11] Papageorgiou N, Athanassov Y, Armand M, et al. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(10):3099-3108.
- [12] 陈人杰,张海琴,吴锋.离子液体在电池中的应用[J].化学进展,2011,23(2/3):366-373.
- [13] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. Nature, 1999, 399(6731):28-29.
- [14] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction[J]. Chemical Communications, 1998(16):1765-1766.
- [15] Welton T. Room temperature ionic liquids[J]. Modern Chemical Industry, 1999, 35(39):2625-2633.
- [16] Xu W, Angell C A. Solvent-free electrolytes with aqueous solution-like conductivities[J]. Science, 2003, 302(5644):422-425.
- [17] 曾海浪.含离子液体的凝胶聚合物电解质的制备及改性[D].长沙:湖南师范大学,2015.
- [18] 张文林,高展艳,陈瑶,等.离子液体作为萃取精馏溶剂的应用研究进展[J].现代化工,2016,36(12):43-46.
- [19] 张文林,张佳莉,靳斐,等.离子液体及负载型钨催化剂在加氢反应中的研究进展[J].化工进展,2017,36(2):548-553.
- [20] 张文林,陈瑶,高展艳,等.功能化碱性离子液体在吸收 CO₂ 领域的研究进展[J].现代化工,2017,37(2):41-45.
- [21] 胡甜甜,赵地顺,武宇,等.醚基功能化离子液体催化合成乙酸正丁酯[J].化工学报,2017,68(1):137-145.
- [22] 杨淑娟,赵地顺,赵瑜,等.离子液体在锂离子电池电解液中的研究进展[J].电源技术,2016,40(4):912-914.
- [23] Garcia B, Lavalley S, Perron G, et al. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(26):4583-4588.
- [24] 潘笑容,连芳,关红艳,等.离子液体在锂离子电池中的应用研究进展[J].化学通报,2014,77(8):752-759.
- [25] 刘伟,仇卫华,王赛,等.离子液体在锂离子电池中的应用[J].电池,2007,37(1):67-69.
- [26] Sakaebe H, Matsumoto H, Tatsumi K. Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquid (RTILs) based on quaternary ammonium cation-effect of the structure[J]. J Power Sources, 2005, 146(1):693-697.
- [27] 程晓,聂晓燕,申叶丹.哌啶型离子液体混合电解液在 Li/LiCoO₂ 电池中的性能研究[J].电化学,2017,23(1):60-63.
- [28] 侯俊.功能化离子液体的制备及其电化学性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [29] Fang Shaohua, Zhang Zhengxi, Jin Yide, et al. New functionalized ionic liquids based on pyrrolidinium and piperidinium cations with two ether groups as electrolytes for lithium battery[J]. J Power Sources, 2011, 196(13):5637-5644.
- [30] Wongittharom N, Lee T C, Hsu C H, et al. Electrochemical performance of rechargeable Li/LiFePO₄ cells with ionic liquid electrolyte: effects of salt at 25°C and 50°C [J]. J Power Sources, 2013, 240(3):676-682.
- [31] Zheng H H, Jiang K, Abe T, et al. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium based ionic liquid electrolytes[J]. Carbon, 2006, 44(2):203-210.
- [32] Yong T Q, Zhang L Z, Wang J L, et al. Novel choline-based ionic liquid as safe electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 328(2):397-404.
- [33] 林琼,陆艳博,任文坛,等.离子液体掺杂型聚合物固体电解质的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(10):30-32.
- [34] 李军,唐盛贺,黄际伟,等.高安全性锂离子电池电解质研究进

- 展[J].化工新材料,2012,40(10):6-8.
- [35] 蒋春花.PVA基和PEO基离子液体聚合物电解质的制备及性能研究[D].长春:吉林大学,2013.
- [36] Shin J H, Henderson W A, Wesley A, et al. Ionic liquids to the rescue? overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes[J]. *Electrochemistry Communication*, 2003, 5(12):1066-1020.
- [37] Shin J H, Henderson W A, Scaccia S, et al. Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40°C[J]. *J Power Sources*, 2006, 156(2):560-566.
- [38] Polu A R, Rhee H W. Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 42(10):1-8.
- [39] Stephan A M, Kumar S G, Renganathan N G, et al. Characterization of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) electrolytes complexed with different lithium salts[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 14(1):15-21.
- [40] Stolarska M, Niedzicki L, Borkowska R, et al. Structure transport properties and interfacial stability of PVdF/HFP electrolytes containing modified inorganic filler[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 53(4):1512-1517.
- [41] Abbrent S, Plestil J, Hlavata D, et al. Crystallinity and morphology of PVdF-HFP-based gel electrolytes[J]. *Polymer*, 2001, 42(4):1407-1416.
- [42] Capiglia C, Saito Y, Kataoka H, et al. Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVdF-HFP and LiN(C₂F₅SO₂)₂[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 131(3/4):291-299.
- [43] Shalu, Chaurasia S K, Singh R K, et al. Thermal stability, complexing behavior, and ionic transport of polymeric gel membranes based on polymer PVdF-HFP and ionic liquid, [BMIM][BF₄][J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(3):897-906.
- [44] Kim J K, Ahn J H, Jacobsson P. Influence of temperature on ionic liquid-based gel polymer electrolyte prepared by electrospun fibrous membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116:321-325.
- [45] 崔闻宇, 安茂忠, 杨培霞, 等. P(VdF-HFP)-基离子液体复合聚合物电解质的阴极稳定性及热稳定性(英文)[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(1):78-84.
- [46] 崔闻宇, 安茂忠, 杨培霞. 锂离子电池离子液体-聚合物电解质研究进展[J]. *电源技术*, 2009, 33(1):61-64.
- [47] Egashira M, Okada S, Yamaki J, et al. The preparation of quaternary ammonium-based ionic liquid containing a cyano group and its properties in a lithium battery electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2004, 138(1/2):240-244.
- [48] Egashira M, Tanaka-Nakagawa M, Watanabe I, et al. Charge-discharge and high temperature reaction of LiCoO₂ in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(2):1387-1390.
- [49] Lee J S, Quan N D, Hwang J M, et al. Ionic liquids containing an ester group as potential electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3):460-464.
- [50] Seki S, Kobayashi Y, Miyashiro H, et al. Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(21):10228-10230.
- [51] 李晓倩, 管萍, 胡小玲, 等. 溴化1-乙基-3-烷基咪唑离子液体的电化学性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(11):4154-4159.

收稿日期:2017-07-03

(上接第 15 页)

- [19] Sumanta K S, Archana M. Simple, fast and cost-effective electrochemical synthesis of few layer graphene nanosheets[J]. *Nano*, 2015, 10(2):1550019.
- [20] Su C Y, Lu A Y, Xu Y P, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3):2332-2339.
- [21] Wang J, Manga K K, Bao Q, et al. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(23):8888-8891.
- [22] Liu J, Notarianni M, Will G, et al. Electrochemically exfoliated graphene for electrode films: effect of graphene flake thickness on the sheet resistance and capacitive properties[J]. *Langmuir*, 2013, 29:13307-13314.
- [23] Luo Z, Lu Y, Somers L A, et al. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:898-899.

收稿日期:2017-03-03

(上接第 19 页)

- [34] 姜冬梅, 于辉, 黄凤晓, 等. 微波法合成(SBA-15)-Eu₂O₃ 纳米复合材料研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4):760-763.
- [35] 孔维权, 王玉霞, 许邹明, 等. 有序介孔 SBA-15 复合稀土 Tb 络合物的制备和发光特性[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(3):1902-1907.
- [36] Zhang F, Wan Y, Shi Y, et al. Ordered mesostructured rare-earth fluoride nanowire arrays with upconversion fluorescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11):3778-3784.
- [37] 邵航. Er³⁺/Zn²⁺-(SBA-15)主客体发光材料的制备与发光性质研究[D]. 吉林: 长春理工大学, 2010:9-27.
- [38] 于辉. SBA-15 复合材料物化及发光性质研究[D]. 吉林: 长春理工大学, 2009:31-96.
- [39] Anastasiadou T, Loukatzikou L A, Costa C N, et al. Understanding the synergistic catalytic effect between La₂O₃ and CaO for the CH₄ lean De-NO_x reaction: kinetic and mechanistic studies[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(28):13693-3703.
- [40] Liu H Q, Wang L L, Huang W Q, et al. Preparation and luminescence properties of nanocrystalline La₂O₃·Eu phosphor[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(10):1968-1970.

收稿日期:2017-06-30

修稿日期:2017-09-12