

溶胶-凝胶法制备聚酰亚胺/SiO₂ 杂化薄膜 及性能研究

徐 佳 董 杰 赵 昕 张清华*

(纤维材料改性国家重点实验室东华大学材料科学与工程学院,松江 201620)

摘 要 以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,4,4'-(六氟异丙烯)二酸酐(6FDA)为二酐单体,4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为二胺单体,采用无水溶胶-凝胶法制备聚酰亚胺(PI)/二氧化硅(SiO₂)杂化薄膜(PI-SiO₂)。将 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APS)通过化学键合连接到 PI 分子链上,使 SiO₂ 颗粒在 PI 基体中均匀分散。研究了 PI-SiO₂ 杂化薄膜的光学性能和热学性能。随着 SiO₂ 含量的增加,PI-SiO₂ 杂化薄膜的黄色指数明显降低。在 SiO₂ 添加量为 40% (wt,质量分数)条件下,制得的 PI-SiO₂ 的玻璃化转变温度最高为 314.7℃,热膨胀系数(CTE)为 $27.65 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,具有较好的热性能。

关键词 溶胶-凝胶法,杂化薄膜,透明聚酰亚胺,热膨胀系数

Preparation and property of polyimide/SiO₂ hybrid film by sol-gel

Xu Jia Dong Jie Zhao Xin Zhang Qinghua

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Songjiang 201620)

Abstract Polyimide (PI)/silicon dioxide (SiO₂) hybrid films (PI-SiO₂) were prepared by anhydrous sol-gel method with ethyl orthosilicate (TEOS) as silica source, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) as dianhydride monomer and 4,4'-diamino diphenyl ether (ODA) as the diamine monomer. 3-aminopropyl trimethoxysilane (APS) was grafted onto PI molecular chains by chemical bond, so that SiO₂ particles were evenly distributed in PI matrix. The optical properties and thermal properties of films were studied. With the increase of SiO₂ content, the yellow index of films decreased obviously. When the content of SiO₂ was 40wt%, the films had good thermal performances which the highest glass transition temperature was 314.7℃ and the coefficient of thermal expansion was $27.65 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

Key words sol-gel method, hybrid film, transparent polyimide, CTE

透明聚合物广泛应用于微电子和光电子领域,如聚醚砜(PES)^[1]、聚醚醚酮(PEEK)^[2]和聚酰亚胺(PI)^[3]等。由于传统的透明玻璃材料较脆,不能满足未来光电设备体积大、质量轻和集成密度高的要求^[4]。但是,透明聚合物用于制备柔性显示屏仍存在诸多困难,如传统聚合物薄膜耐热性较差,难以承受柔性显示设备制备过程中的高温加工,其光学性能及机械性能在高温处理后受损严重。作为解决方案,耐热型透明高分子薄膜用于制备柔性光电器件优势明显。

PI 是一类典型的耐热性高分子材料,并具有优异的机械性能及介电性能,广泛用于制备电子器件,

如半导体器件的绝缘层和柔性印刷电路的衬底等^[5-6]。然而,由于高度共轭的分子结构及极强的分子间相互作用,传统的 PI 色度较深,为淡黄色或深棕色,限制了其在柔性透明衬底方面的应用。为了克服上述缺点,部分研究者从化学结构设计出发,将含氟^[7]、硫^[8]、硅^[9]、非共平面^[10]或非对称结构^[11]引入 PI 基体,改善其光学性能,以应用于微电子和光电子领域。另一方面,将无机纳米粒子^[12]引入至 PI 基体也可改善薄膜光学性能,无机成分可发挥类似“膨胀剂”的作用,增加 PI 的自由体积,以改善光学性能。此外,无机粒子还可降低 PI 薄膜的线性热膨胀系数(CTE),如二氧化硅(SiO₂)的 CTE 仅为

作者简介:徐佳(1993-),女,硕士,主要从事无色透明聚酰亚胺薄膜的研究。

联系人:张清华(1970-),男,博士,教授,主要从事高性能聚酰亚胺的研究。

20~30×10⁻⁶/℃,引入 SiO₂ 粒子可同时改善薄膜的光学性能及尺寸稳定性。

本研究采用溶胶-凝胶法制备 PI-SiO₂ 复合纳米薄膜的方法。SiO₂ 最大的含量达到 40%(wt,质量分数,下同),制备的薄膜具有高透明度、低黄色指数和低线性热膨胀系数,玻璃化转变温度和热分解温度均得到提高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA,纯度 98%)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA,纯度 98%),常州阳光药业有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),凌峰试剂有限公司;3-氨丙基三甲氧基硅烷(APS,纯度 97%),阿拉丁化学试剂有限公司;正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERI-TEX80/80v 型),布鲁克光谱仪器公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510 型),美国 IEOL 公司;元素分析仪(Vario Micro cube 型),德国艾力蒙塔公司;广角 X 射线衍射仪(WAXD,D8 discover 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司;热重-差热分析仪(TD-DTA,TG8210 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司;动态热力学分析仪(DMA,Q800 型),上海昊扩科技发展有限公司。

1.2 样品的制备

采用 100mL 的三口烧瓶中加入摩尔配合比为 49:50 的 ODA:6FDA 单体[其中,单体用量为体系总用量的 10%(wt,质量分数,下同)],以 DMAc 为溶剂,在氮气保护下反应 8h 后加入 0.0738g APS,继续反应 4h,最后加入 TEOS,得到不同配合比的聚丙烯酸(PAA)/TEOS 混合溶液。

将 10% 的 PAA/TEOS 混合溶液稀释至 3%,流延成膜,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)脱泡 2h,40℃除溶剂 24h,得到 PAA 薄膜。将制得的 PAA 薄膜采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)梯度升温的方式(100℃、200℃、300℃各处理 1h)进行热环化,根据 SiO₂ 用量不同,分别制得 PI-SiO₂ 薄膜。

APS、TEOS 用量及体系中 SiO₂ 的理论含量见表 1。从表 1 可知,SiO₂ 的理论含量是假定引入到

PI 基体中的 TEOS 全部水解缩合,并且没有损失,材料中的 Si 元素全部以 SiO₂ 形式存在,并且膜材料完全亚胺化。

表 1 APS、TEOS 用量及体系中 SiO₂ 的理论含量

序号	APS 用量/g	TEOS 用量/g	SiO ₂ 的 理论含量/%	样品名
1	0	0	0	PI-0-300
2	0.0738	0	1	PI-SiO ₂ -1
3	0.0738	1.1097	5	PI-SiO ₂ -5
4	0.0738	2.4619	10	PI-SiO ₂ -10
5	0.0738	5.6736	20	PI-SiO ₂ -20
6	0.0738	9.8029	30	PI-SiO ₂ -30
7	0.0738	15.3086	40	PI-SiO ₂ -40

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERI-TEX80/80v 型,布鲁克光谱仪器公司)对样品进行结构测试。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510 型,美国 IEOL 公司)观察样品表面的形貌。采用元素分析仪(Vario Micro cube 型,德国艾力蒙塔公司)对样品元素进行分析。采用广角 X 射线衍射仪(WAXD,D8 discover 型,德国布鲁克公司)对样品的聚集态结构进行表征。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型,日本岛津公司)分析样品的光透过性,扫描波长 800~250nm。采用热重-差热分析仪(TD-DTA,TG8210 型,日本 Rigaku Thermo Plus 公司)对样品进行测试,测试温度 40~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气氛围。采用动态热力学分析仪(DMA,Q800 型,上海昊扩科技发展有限公司)测试杂化薄膜的线性热膨胀系数(CTE),扫描频率 1Hz,扫描温度 35~400℃,升温速率 5℃/min。

PI-SiO₂ 薄膜的黄色指数计算见式(1)。

$$YI = 96 \times (1 - T_{450}/T_{650})^{[13]} \quad (1)$$

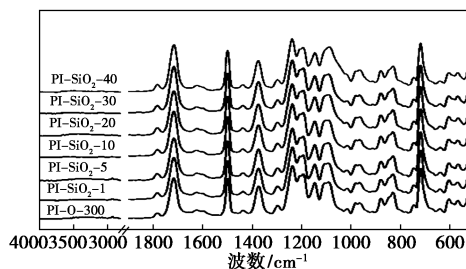
式中, T_{450} 为 450nm 处的透过率,%; T_{650} 为 650nm 处的透过率,%。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

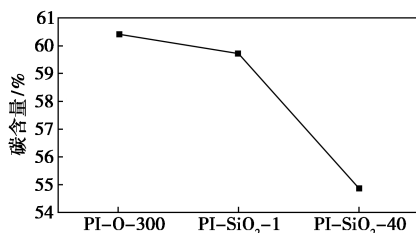
PI 和 PI-SiO₂ 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,所有的聚合物在 1783cm⁻¹ 和 1716cm⁻¹ 附近出现明显的吸收峰,这 2 个吸收峰分别对应酰亚胺环上羰基的不对称伸缩振动(C=O_{as})和对称伸缩振动(C=O_s),1370cm⁻¹ 附近吸收峰对应于酰亚胺环上碳氮键的伸缩振动(C-N_v),1146cm⁻¹ 为

C—F 伸缩振动峰, 718cm^{-1} 附近为酰亚胺环的弯曲振动;此外在红外吸收光谱中没有出现 PAA 的特征吸收峰 ($3000\text{cm}^{-1} \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 1680cm^{-1} 、 1620cm^{-1}), 说明 PI 基本环化完全, 在 1090cm^{-1} 处的峰是 C—O—C 和 Si—O—Si 伸缩振动的重叠峰, 随着 TEOS 加入量的增多, 1090cm^{-1} 附近处的峰变得较为尖锐, 并且发生一定程度的红移, 这是由于 C—O—C 和 Si—O—Si 之间相互作用使得该处的伸缩振动减弱, 从而发生红移, 说明 Si—O—Si 成功引入到 PI 中。

图1 PI 和 PI-SiO₂ 的 FT-IR 谱图

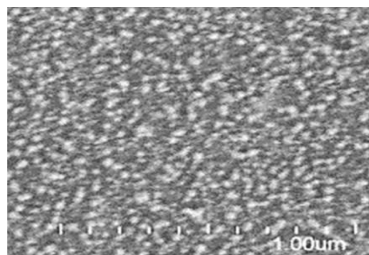
2.2 C 元素含量分析

PI 和 PI-SiO₂ 的 C 元素含量图见图 2。从图可以看出, 随着 SiO₂ 理论含量的增加, C 元素含量下降, 说明 Si 一部分为 SiO₂ 团聚粒子, 一部分通过化学键、氢键以及静电作用与 PI 分子链形成互相贯穿的网络结构, Si 被成功引入 PI 基体之中, 在 SiO₂ 用量为 40% 条件下, PI-SiO₂ 的 C 元素含量为 55%。

图2 PI 和 PI-SiO₂ 的 C 元素含量图

2.3 SEM 分析

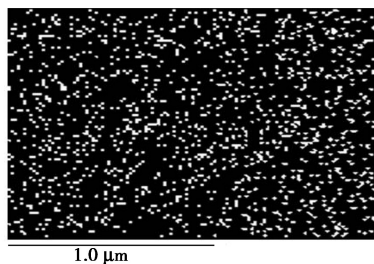
PI-SiO₂-40 的 SEM 图见图 3。从图可以看出, PI-SiO₂-40 薄膜表面有大量 30~80nm 大小的颗粒

图3 PI-SiO₂-40 的 SEM 图

状粒子存在, 这可能是由于加入到 PAA 中的 TEOS 在无水的状态下不发生水解或者 TEOS 在体系中有微量水存在部分水解, 未发生交联的 TEOS 以及 APS 有机物在 PAA 成膜的过程中会随着溶剂挥发留在 PAA 薄膜表面, 在 PAA 酰亚胺化反应中水解缩合形成 SiO₂ 团聚粒子。

2.4 EDS 分析

PI-SiO₂-40 的 EDS 图见图 4。从图可以看出, Si 元素分布较为密集, 且均匀, 表明 SiO₂ 在 PI 基体内部分散均匀。

图4 PI-SiO₂-40 的 EDS 图

2.5 光学性能分析

SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的 UV-Vis 谱图见图 5。SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的光学性能见表 2。从图 5 和表 2 可知, 将 SiO₂ 引入 PI 基体中, 可以明显改善 PI-SiO₂ 薄膜的光学性能, 这是因为加入到 PAA 中的有机物前驱体, 在体系中含有的水以及在酰亚胺化的过程中生成的水以及高温条件下, 一部分形成 SiO₂ 团聚粒子, 一部分通过化学键、氢键以及静电作用与 PI 分子链形成互相贯穿的网络结构, 形成的无机粒子团聚体进一步隔开了 PI 分子链, 进一步阻碍了电荷转移络合物的形成, 减弱了聚合物中的电荷转移作用 (CT), 有效降低了电荷转移络合物 (CTC) 的形成, 提高了 PI-SiO₂ 薄膜的光学性能 (包括截断波长、最高透光率以及黄度等), 从表 2 可知, 与 PI 薄膜相比, PI-SiO₂ 杂化薄膜截止波长从 450nm 降低至 320nm 以下, 最大透过率也从 85% 升至 90% 以上, 黄色指数也显著下降, 最低降至 4.33。

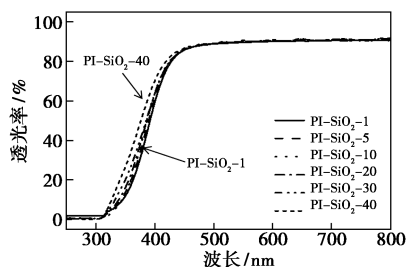
图5 SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的 UV-Vis 谱图

表 2 SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的光学性能

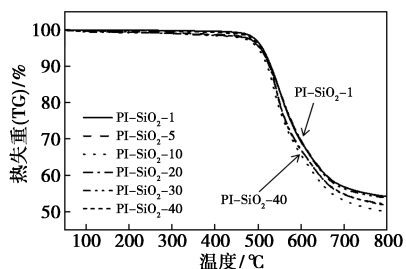
样品	截止波 长/nm	透过率 (450nm)/%	透过率 (650nm)/%	最大透 过率/%	黄色 指数
PI-SiO ₂ -1	—	85.77	90.37	90.69	4.89
PI-SiO ₂ -5	316	85.99	90.69	90.94	4.98
PI-SiO ₂ -10	317	86.32	90.40	90.86	4.33
PI-SiO ₂ -20	315	86.14	90.72	91.09	4.85
PI-SiO ₂ -30	313	86.88	91.21	91.44	4.56
PI-SiO ₂ -40	311	86.82	91.47	91.73	4.88
PI-0-300	340	84.18	89.88	90.42	6.09
Kapton 薄膜	450	1.09	83.65	85.66	94.75

表 3 SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的热性能

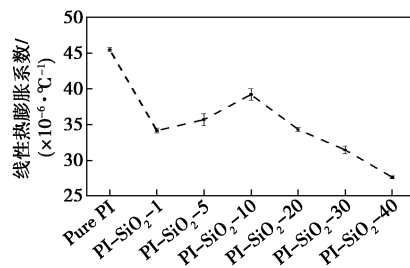
样品	玻璃化 转变温/ ℃	热失重 温度(T ₅)/ ℃	热失重 温度(T ₁₀)/ ℃	线性热 膨胀系数/ (×10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹)
PI-0-300	297.6	490.1	527.0	45.44
PI-SiO ₂ -1	301.2	505.3	527.9	34.15
PI-SiO ₂ -5	301.4	510.2	529.9	35.68
PI-SiO ₂ -10	303.9	508.9	529.0	39.19
PI-SiO ₂ -20	308.1	506.8	527.5	34.31
PI-SiO ₂ -30	308.5	504.5	525.0	31.47
PI-SiO ₂ -40	310.3	500.6	522.7	27.65

2.6 热性能分析

SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的 TGA 曲线见图 6。SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的热性能见表 3。从图 6 和表 3 可知,样品薄膜的玻璃化转变温度为 297.6~310.3℃之间,其中 PI-0-300 的玻璃化转变温度最低,为 297.6℃,随着 SiO₂ 含量的增加,玻璃化转变温度逐渐提高,在 SiO₂ 添加量为 40%条件下制得的 PI-SiO₂-40 的玻璃化转变温度最高为 314.7℃,在 600℃条件下残余质量为 65%,这主要是由于原位生成的纳米 SiO₂ 颗粒限制 PI 分子链的移动,此外 SiO₂ 在水解聚合过程中还会通过化学键、氢键以及静电作用与有机相形成互相贯穿的网络结构,也有效限制了分子链的运动,在 SiO₂ 添加量低于 40%条件下,PI-SiO₂ 薄膜的热分解温度明显高于纯 PI 薄膜,可见在 PI 基体中引入 SiO₂ 有利于提高材料的耐热稳定性,但是进一步提高 SiO₂ 含量,在样品 5%热失重温度(T₅)条件下热失重温度出现下降,这是由于 TEOS 前驱体加入量较多条件下, PAA 酰亚胺化过程产生的微量的水无法使其完全水解缩合,残留的部分原料以 Si—OH 等有机形式存在,正是由于这部分有机物的存在,使得 PI-SiO₂ 的热性能下降。

图 6 SiO₂ 含量不同 PI-SiO₂ 的 TGA 曲线图

通过对样品线性热膨胀系数(CTE)的分析,研究 PI-SiO₂ 的热性能。不同 SiO₂ 含量 PI-SiO₂ 的 CTE 曲线见图 7。从图可以看出,没有添加 SiO₂ 的样品 PI 的 CTE 高达 $45.44 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[14],这主要是由大体积侧基—CF₃ 和柔性链—O—引起的, SiO₂ 加入可以改善纯 PI 的热尺寸性能稳定性,PI-SiO₂-1 的 CTE 明显下降,这是由于 APS 作为封端剂引入 PI 基体中,在 PAA 转化为 PI 的过程中,利用体系本身生成的水和高温进行水解缩合,在 PI 分子链间产生交联结构,这种交联结构有效的限制了 PI 分子链的自由运动,使得其在受热过程中形变程度大幅度下降,然而随着 SiO₂ 含量的增加,CTE 略有增加,这是由于非交联的 Si—OH 起增塑作用,有利于分子链移动,在 SiO₂ 含量高达 10%之后,PI-SiO₂ 杂化薄膜的 CTE 再次降低,在 SiO₂ 含量为 40%制得的 PI-SiO₂ 的 CTE 为 $27.65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,具有较好的热尺寸性能稳定性,这可能是由于材料内部形成有机/无机互穿网络结构引起的。

图 7 不同 SiO₂ 含量 PI-SiO₂ 的 CTE 曲线图

3 结论

采用无水溶胶-凝胶法成功制得具有柔性透明、热稳定性高,光透过率高和 CTE 低的 PI-SiO₂ 杂化薄膜,在 SiO₂ 添加量为 40%条件下,制得的 PI-

SiO₂ 的玻璃化转变温度最高为 314.7℃,CTE 为 $27.65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。该溶胶-凝胶工艺可明显的改善聚合物基体与纳米粒子间的相容性, SiO₂ 纳米颗粒可以减少聚合物分子链中电荷转移作用,明显的提高薄膜的光学性能,而形成的互穿网络结构可有效限制 PI 分子链运动从而减小其线性膨胀系数,并且具有较好的热尺寸性能稳定性,在未来柔性显示器及光子领域具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] Hanada T, Negishi T, Shiroishi I, et al. Plastic substrate with gas barrier layer and transparent conductive oxide thin film for flexible displays[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(11): 3089-3092.
- [2] 林有希, 高诚辉. PEEK 的改性及应用[J]. *工程塑料应用*, 2005, 33(9): 6467-6472.
- [3] Tapaswi P K, Choi M C, Jeong K M, et al. Transparent aromatic polyimides derived from thiophenyl-substituted benzidines with high refractive index and small birefringence[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3462-3474.
- [4] Ni H, Liu J, Wang Z, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: chemistry, process and engineering applications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 16-27.
- [5] Hasegawa M, Koyanaka M. Polyimides containing trans-1,4-cyclohexane unit. polymerizability of their precursors and low-CTE, low-K and high- T_g properties[J]. *High Performance Polymers*, 2003, 15(1): 47-64.
- [6] Yuan W, Che J, Chan-Park M B. A novel polyimide dispersing matrix for highly electrically conductive solution-cast carbon nanotube-based composite[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4149-4157.
- [7] Behniafar H, Sefid-girandehi N. Optical and thermal behavior of novel fluorinated polyimides capable of preparing colorless, transparent and flexible films[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, 132(11): 878-884.
- [8] Javadi A, Shockravi A, Koohgard M, et al. Nitro-substituted polyamides: a new class of transparent and highly refractive materials[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 66: 328-341.
- [9] Jung Y, Byun S, Park S, et al. Polyimide-organosilicate hybrids with improved thermal and optical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6054-6061.
- [10] Zhang Q, Li S, Li W, et al. Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)] triptycene dianhydride and various aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 6246-6253.
- [11] Hsiao S H, Guo W, Chung C L, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) naphthalene and aromatic dianhydrides[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(9): 1878-1890.
- [12] Bae W J, Kovalev M K, Kalinina F, et al. Towards colorless polyimide/silica hybrids for flexible substrates[J]. *Polymer*, 2016, 105: 124-132.
- [13] 杨柏, 吕长利, 沈家骢. 高性能聚合物光学材料[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2005, 8-87.
- [14] 庄永兵, 顾宜. 聚酰亚胺无胶型挠性覆铜板的卷曲及其模型[J]. *印制电路信息*, 2010(11): 40-43.

收稿日期: 2017-11-07

修稿日期: 2018-12-21

(上接第 70 页)

- [19] 陈来, 陈实, 胡道中, 等. 不同组分下富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$) 的晶体结构与电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(3): 467-475.
- [20] Jeong J H, Jin B S, Kim W S, et al. The influence of compositional change of $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x \leq 0.5, y=x-0.1$) cathode materials prepared by co-precipitation[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(7): 3439-3442.
- [21] Martha S K, Nanda J, Veith G M, et al. Electrochemical and rate performance study of high-voltage lithium-rich composition: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *J Power Sources*, 2012, 199: 220-226.
- [22] Wang Q Y, Liu J, Murugan A V, et al. High capacity double-layer surface modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode with improved rate capability[J]. *J Mater Chem*, 2009, 28: 4965-4972.
- [23] Liu J, Manthiram A. Structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Mn}_{0.8-2x}\text{O}_2$ ($x=0.128, 0.16$, and 0.2) as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2014, 20(2): 157-162.
- [24] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3112-3125.
- [25] Bettge M, Li Y, Sankaran B, et al. Improving high-capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -based lithium-ion cells by modifying the positive electrode with alumina[J]. *J Power Sources*, 2013, 233: 346-357.
- [26] Dees D, Gunen E, Abraham D, et al. Alternating current impedance electrochemical modeling of lithium-ion positive electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(7): 1409-1417.

收稿日期: 2017-10-17

修稿日期: 2018-12-31