

Y 掺杂 Mn_3O_4 /石墨烯复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of Y doped Mn_3O_4 /graphene composites

陈 乐¹,董丽敏^{1,2},金鑫鑫¹,付海洋¹,李晓约¹

(1 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150040;2 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室,哈尔滨 150080)

CHEN Le¹,DONG Li-min^{1,2},JIN Xin-xin¹,

FU Hai-yang¹,LI Xiao-yue¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2 Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application (Ministry of Education), Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

摘要: 通过水热法在不同反应温度、一定反应时间条件下制备用于超级电容器的 Mn_3O_4 , 同时实现 Y 的掺杂和复合石墨烯。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学工作站对样品的形貌、结构与电化学性能进行分析,发现其与标准 PDF 卡 89-4837 相吻合,为单一相的 Mn_3O_4 , 属四方晶系,空间群为 $I41/amd$ (No. 141)。所制得 Mn_3O_4 为棒状颗粒。Y 掺杂含量为 5% 时 Y- Mn_3O_4 的比电容可以达到 $89 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, Y- Mn_3O_4 /石墨烯复合材料的比电容可达到 $267 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且它们的循环伏安曲线为矩形形状,说明 Y 的掺杂和石墨烯的负载协同提高了 Mn_3O_4 的电化学性能。

关键词: 超级电容器; Mn_3O_4 ; 石墨烯; 水热法; 电化学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001359

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)02-0053-06

Abstract: Mn_3O_4 for supercapacitors was prepared by hydrothermal method at different reaction temperature and certain reaction time. Y doped and composite graphene were realized. The morphology, structure and electrochemical properties of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical workstation. The standard PDF cards 89-4837 are identical and the single phase Mn_3O_4 belongs to tetragonal system. The space group is $I41/amd$ (No. 141). The prepared Mn_3O_4 is rod like particle. The specific capacitance of Y- Mn_3O_4 and Y- Mn_3O_4 /graphene composites can reach $89 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ and $267 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ when Y content is 5%. The cyclic voltammetry curves of Y- Mn_3O_4 /graphene composites are rectangular, indicating that Y doped and graphene loading synergistically improve the electrochemical performance of Mn_3O_4 .

Key words: supercapacitor; Mn_3O_4 ; graphene; hydrothermal synthesis; electrochemical property

化石能源的不可再生性和可再生资源获取的不连续性造成了我们在能源使用上的窘迫,为此,能源转换^[1]和能源储存^[2]等技术应运而生。目前最广泛用于储能装置的是燃料电池^[3]、染料敏化太阳能电池^[4]和超级电容器^[5-6]。超级电容器又可以称作电化学电容器或黄金电容器,是一种新型储能装置,它具有功率密度大,使用寿命长,免维护,环境友好,绿色无污染的特性^[7-11]。在新能源汽车^[12]、电子通信^[13]等方面具有广

阔的应用前景,电极材料的性能是影响电容器性能的关键因素,因此制备出具有电容量大,循环稳定性良好等高性能的电极材料是超级电容器的研究重点。近年来,锰氧化物由于其具有理想的理论电容量及其他电化学性能而被广泛用于超级电容器电极材料^[14-15]。四氧化三锰(Mn_3O_4)凭借其微观结构可控性成为超级电容器潜在的电极材料之一^[16]。然而,由于锰氧化物的导电性较差,限制了其在电化学方面的进一步发展。

目前,将 Mn_3O_4 与导电性良好的碳材料进行复合,是提高 Mn_3O_4 电化学性能的重要手段^[17-18]。

Dubal 等^[19]制备了一种新型的薄型全固态超级电容器结构,将纳米片状的 Mn_3O_4 电极在 H_2SO_4 -聚乙烯醇凝胶电解质中固化,成为制备全固态薄膜最有前途的材料之一。Hu 等^[20]采用低成本、环境友好的凝胶法和电化学还原法制备了具有高导电性和高质量负载的 Mn_3O_4 /RGO 纳米杂化材料,是柔性不对称超级电容器的一种很有前途的阴极材料。Liao 等^[21]以碳织物、垂直排列的石墨烯纳米片和 Mn_3O_4 纳米颗粒为基础制备了一个高度灵活的全固态对称超级电容器,该装置表现出极好的柔韧性,而不牺牲电化学性能。Adarakatti 等^[22]提出了一种简单的一步蔗糖-硝酸盐分解法合成 Mn_3O_4 纳米颗粒/石墨碳,以制备具有环境友好、易于大量制备、长期储存、长期运行稳定等优点的电化学传感器。在几个月内不损失显著的电催化活性,适合于现场应用,为低成本电化学的制备提供了新的途径。

本工作用 Y 掺杂 Mn_3O_4 ,并将掺杂后的材料与石墨烯复合,经过循环伏安法和交流阻抗法进行分析,探究石墨烯对 Y- Mn_3O_4 性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 水热法制备电极材料

以氨水(AR)和氯化锰(AR)为原料,以水热法制备 Mn_3O_4 ,将原料溶于去离子水中, Y_2O_3 (AR)与原料氯化锰(AR)的摩尔比分别为 1%,2%,5%,10%,将掺杂了 Y_2O_3 (AR)的原料与石墨烯复合,石墨烯与电极材料的摩尔比分别为 0%,1%,2%,5%,10%,将掺杂了 Y_2O_3 (AR)的原料与石墨烯复合,石墨烯与电极材料的摩尔比分别为 0%,1%,2%,5%,10%,然后缓慢加入氨水,直到 $\text{pH}=7$ 。水热反应一定时间,一定温度后,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h,然后冷却至室温,研磨样品,得到所需的活性物质。将电极活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯以 8:1:1 的混合比例,转移到 $2\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 泡沫镍表面上的膏状涂层上,在真空烘箱中干燥,直到电极片的质量不变。

1.2 测试与表征

采用 X'PertPRO MPD 型 X 射线衍射仪对样品物相进行表征;采用 Sirion200 型扫描电子显微镜和 JEM-2100 型透射电子显微镜观察样品的形貌及尺寸;实验利用循环伏安(CV)曲线对活性材料的电化学性能进行判断,通过测得的 CV 曲线可以判断反应的

可逆性及所制样品的比电容。本实验选用的测试仪器型号为 RST5000。利用三电极进行测试,以甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极。

2 结果与分析

2.1 Mn_3O_4 制备条件的研究

图 1 为采用不同水热温度合成的 Mn_3O_4 的 XRD 图谱。水热反应温度分别为 $160, 170, 180, 190\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应时间 10 h。

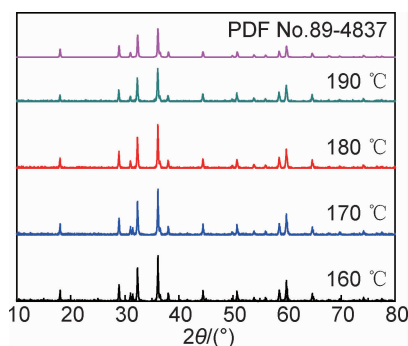


图 1 不同反应温度下 Mn_3O_4 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Mn_3O_4 at different reaction temperatures

在图 1 中将各温度下的 XRD 图谱与标准 PDF 卡片 89-4837 进行对比,发现各反应温度下样品的 XRD 图谱均与其基本吻合,说明在反应温度范围内的样品主体均为 Mn_3O_4 ,属四方晶系,空间群为 $I41/amd$ (No. 141)。但反应温度不同时 XRD 图谱还是存在差异。当温度为 $160, 170\text{ }^\circ\text{C}$ 时,XRD 存在其他晶相的杂峰,说明当水热反应温度不足时反应物无法完全转换为 Mn_3O_4 ,存在小部分杂相。温度为 $180, 190\text{ }^\circ\text{C}$ 反应物的晶相成为单一 Mn_3O_4 。

图 2 分别是 $160, 170, 180, 190\text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应温度下保温时间为 10 h 的 Mn_3O_4 的扫描电镜(SEM)照片。

从图 2(a)中看出当反应温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$,粉体颗粒中棒状颗粒非常少,大部分为细小且紧密的团聚在一起的纳米颗粒。在图 2(b)中可以看到当反应温度升高到 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时纳米棒状颗粒比例明显增加,大部分为线状的粉体颗粒,但还存在一部分团聚的纳米颗粒。说明反应温度的提高有助于非团聚状态的线状 Mn_3O_4 的生长。图 2(c)和(d)中可以看到大部分为均匀棒状 Mn_3O_4 。结合 XRD 图谱,此时 Mn_3O_4 的纯度要高。但图 2(d)中其尺寸与图 2(c)相比增加了许多,并且其表面存在纳米小颗粒团聚。结合 XRD 图谱,选择 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 为本实验水热法制备 Mn_3O_4 的反应温度。

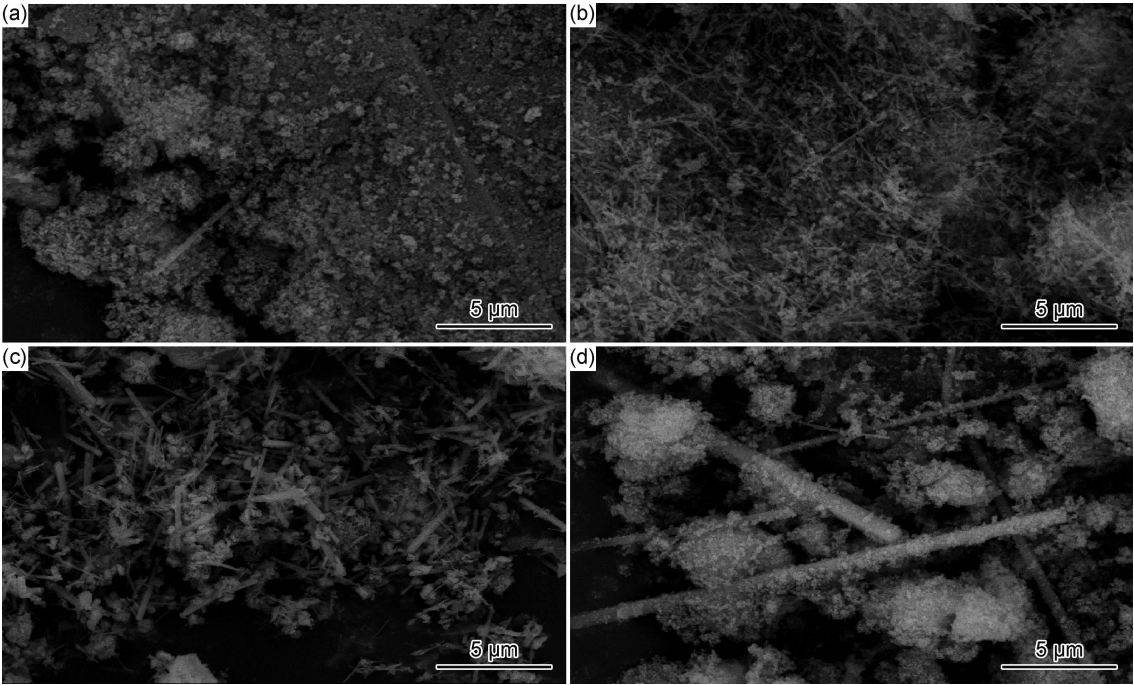


图 2 不同反应温度的 Mn_3O_4 样品的 SEM 图 (a)160 °C;(b)170 °C;(c)180 °C;(d)190 °C
Fig. 2 SEM images of Mn_3O_4 at different reaction temperatures (a)160 °C;(b)170 °C;(c)180 °C;(d)190 °C

2.2 Y 元素掺杂对 Mn_3O_4 电化学性能的影响

2.2.1 Y 改性的 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ 电极循环伏安行为的影响

图 3 为在 $-0.1 \sim 0.9 \text{ V}$ (v_s SCE) 电压范围内,扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,掺杂不同 Y 元素含量的 Mn_3O_4 样品的循环伏安曲线,图中 a,b,c,d,e 掺杂量分别为 0%,1%,2%,5%,10%。从图 3 中可以看出掺杂 Y 元素后的 Mn_3O_4 的循环伏安曲线更加趋近于矩形形状,并且在掺杂 Y 元素以后扫描发生转换时,电流能更快地发生响应。由图 3 中可以看出,不同掺杂浓度的响应电流是不同的。经过计算后得出 a,b,c,d,e 的比电容分别为 21,26,27,89,82 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表明比电容大小随 $n(\text{Y}) : n(\text{Mn})$ 比例的增加呈现出先增大后减小的趋势。可以看出在 Mn_3O_4 中掺杂 Y 元素的样品比电容提高了 324%。Y 元素在 Mn_3O_4 中起到提高电化学性能的可以解释为,在 Mn_3O_4 当中 Mn 具有两种价态 (Mn^{2+} , Mn^{3+}),这两种价态的理想比例为 $n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Mn}^{3+})$ 为 2 : 1,Y 元素通常为 +3 价,因此 Y 元素的加入同样会产生部分缺乏状态的 Y^{3+} ,增加基体材料的导电率,因此 Y 元素的加入改善 Mn_3O_4 的电容性能。

图 4 为样品 Y 含量为 5% 时 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ 电极分别在扫描速率为 10,20,50,100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的循环伏安曲线。当扫描速率由 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高至 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,其响应电流也几乎成倍增加,表明材料能较快地进行离子传递,但是当扫描速率继续提高至 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

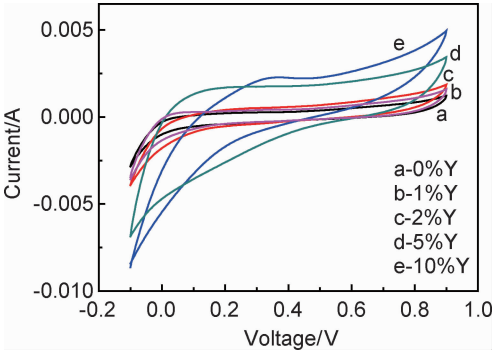


图 3 不同 Y 浓度的 Mn_3O_4 的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammetry of Mn_3O_4 with different Y content

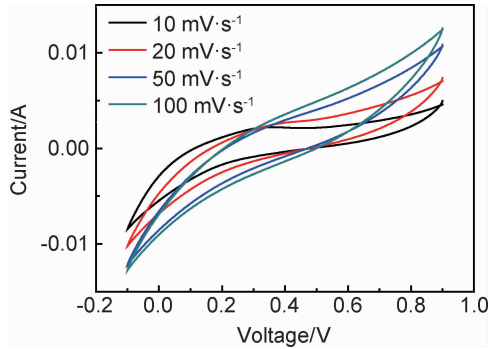


图 4 Y 含量 5% 的 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ 在不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammetry of Mn_3O_4 with 5% Y at different scanning speeds

时,响应电流没有成倍增加,产生这种现象的主要原因

是由于在材料中进行的氧化还原反应受到了离子扩散控制,表明材料不适用于大电流充放电。当扫描速率增加时循环伏安曲线不能保持较好的矩形形状,说明材料的可逆性不好,并且其比电容也有较大损失。可能是由于材料的离子扩散速率不高,因此该材料的电极不具有很好的倍率性能。

2.2.2 Y 含量对 Y-Mn₃O₄ 电极交流阻抗行为的影响

图 5 为 Y 含量 1%,2%,5%,10% Y-Mn₃O₄ 的电极的交流阻抗谱图。由图 5 可知,当 Y 的掺杂量增加,孔溶液电阻 R_s 基本先减小后增加,因为少量掺杂 Y 可提高整体电解液离子在活性材料中的扩散和传输速率。通过观察发现当 Y 元素的掺杂比例较少时其阻抗谱在低频区的斜线倾斜角明显大于 45°,但是当掺杂量逐渐增大时 5% 和 10% 的阻抗谱低频区明显要小于 45°,表明该材料中当 Y 元素含量合适时可具有良好的电容特性。但是当 Y 的含量过大时反而使材料的电容特性下降,这与循环伏安曲线相对应。

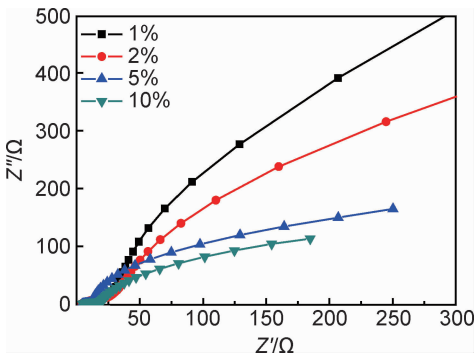


图 5 Y 掺杂量不同的 Mn₃O₄ 电极的交流阻抗谱
Fig. 5 AC impedance spectroscopy of Mn₃O₄ with different Y contents

2.3 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料的电化学性能

2.3.1 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料的透射电镜分析

图 6 为 Y-Mn₃O₄/石墨烯材料的 TEM 照片。如图 6 所示,可以清晰地看到,片层的石墨烯与四氧化三锰结合在一起,并且分布得相对分散。还可以观察到石墨烯的片层很薄。这两种现象都有利于增大电极材料与电解液的接触面积,从而提高材料的电容特性。

2.3.2 石墨烯浓度对 Y-Mn₃O₄/石墨烯电极循环伏安行为的影响

图 7 中为不同石墨烯浓度的 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料在 0.5 mol/L Na₂SO₄ 电解液中扫描速率为 10 mV · s⁻¹ 时的循环伏安曲线,可看出石墨烯的加入提高电极材料的响应电流。并且随着石墨烯的含量的增加循环伏安曲线更加趋近于矩形,这说明 Mn₃O₄ 与石墨烯紧密地结合在一起,当石墨烯的含量达到 5% 时,

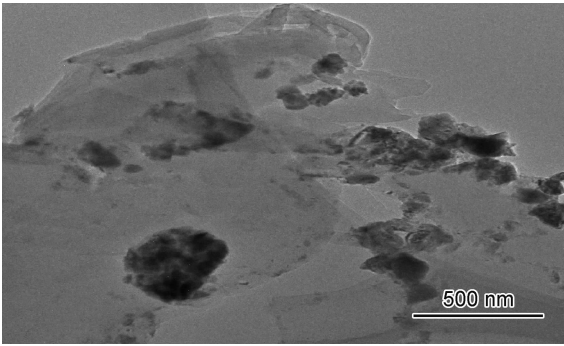


图 6 Y-Mn₃O₄/石墨烯材料的 TEM 照片
Fig. 6 TEM image of Y-Mn₃O₄/graphene composite

Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料的比电容可达到 267 F · g⁻¹。

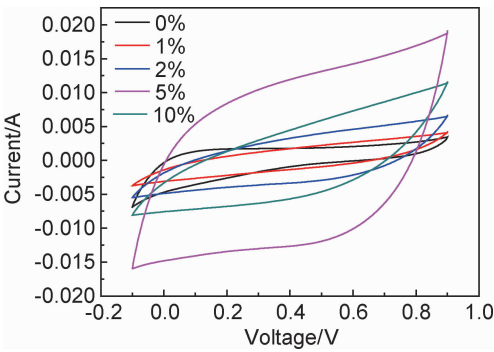


图 7 不同石墨烯浓度的 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料的循环伏安曲线
Fig. 7 Cyclic voltammetry of Y-Mn₃O₄/graphene composites with different graphene contents

图 8 为样品石墨烯含量为 5% 的 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料电极在 10,20,50,100 mV · s⁻¹ 扫描速率下的循环伏安曲线。由图 8 可以看到,随着循环伏安扫描速率的增加,循环伏安曲线的面积明显的减小,并且其循环伏安曲线的形状会更加趋近于椭圆形,说明 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料不具有良好的倍率性能。

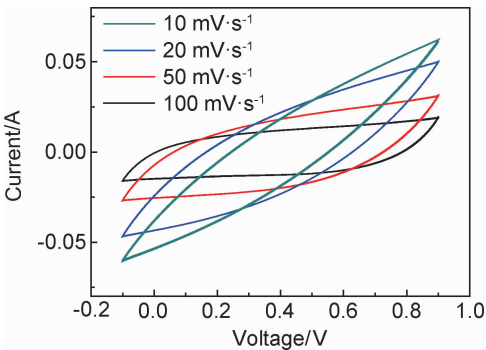


图 8 石墨烯含量为 5% 的 Y-Mn₃O₄/石墨烯复合材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig. 8 Cyclic voltammetry of Y-Mn₃O₄/graphene composites with 5% graphene at different scanning speeds

2.3.3 石墨烯浓度对 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ /石墨烯电极交流阻抗行为的影响

图 9 为不同石墨烯含量 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料电极的交流阻抗谱图,其中石墨烯含量分别为 1%, 2%, 5%, 10%, 可看出当石墨烯的加入量发生变化时, 其 R_s 也随着石墨烯含量的增加略为减小, 原因可能为石墨烯的导电率要比 Mn_3O_4 好很多, 因此随着电极材料中石墨烯含量的增加, R_s 减小, 在阻抗谱的低频区可看到其大于 45° , 因此证明 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料具有良好的电容特性。

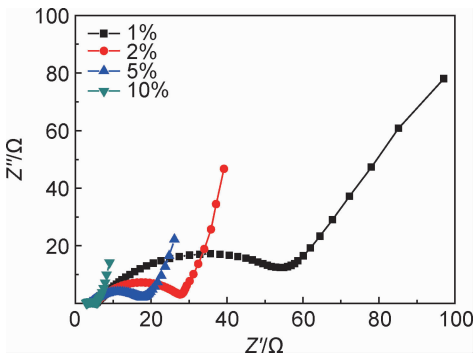


图 9 石墨烯含量不同 $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料电极的交流阻抗谱图

Fig. 9 AC impedance spectroscopy of $\text{Y-Mn}_3\text{O}_4$ /graphene composites with different graphene contents

3 结论

(1) 采用水热法在反应温度为 180°C , 时间为 10 h 下制备 Mn_3O_4 , XRD 图谱与标准 PDF 卡片 89-4837 相吻合, 属四方晶系, 空间群为 $I41/amd$ (No. 141)。并且 Mn_3O_4 的粉体颗粒为纳米级棒状颗粒。

(2) 用 Y 改良 Mn_3O_4 , 发现 Y 元素的引入可以提高 Mn_3O_4 的导电性进而提高电化学性能, 当 Y 元素的含量达到 5%, Y 改良的 Mn_3O_4 材料具有较好的电化学性能, 比电容可以达到 $89\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将这种材料与石墨烯复合得到复合材料, 经过循环伏安法和交流阻抗法的分析发现, 其电容特性大大提高, 比电容可达到 $267\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 因此采用石墨烯改良 Mn_3O_4 具有好的发展前景。

参考文献

[1] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. Nature Materials, 2005, 4(5):366-377.

[2] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced materials for energy storage [J]. Advanced Materials, 2010, 22(8):E28-E62.

[3] 朱诗尧, 李平, 叶黎城, 等. 基于 Pt/CNTs 催化剂的燃料电池 Pt/

buckypaper 催化层的制备与表征[J]. 材料工程, 2018, 46(6): 27-35.

ZHU S Y, LI P, YE L C, et al. Preparation and characterization of Pt/buckypaper catalytic layer based on Pt/CNTs catalyst for fuel cells [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(6):27-35.

[4] 张晴, 黄其煜. 碳材料在染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池对电极中的应用进展[J]. 材料工程, 2018, 46(5):56-63.

ZHANG Q, HUANG Q Y. Novel progress on application of carbon materials as counter electrode in dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5):56-63.

[5] LEE H Y, GOODENOUGH J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 144(1):220-223.

[6] 于美, 李新杰, 马玉晓, 等. 石墨烯基复合超级电容器材料研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(5):101-111.

YU M, LI X J, MA Y X, et al. Progress in research on graphene-based composite supercapacitor materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5):101-111.

[7] LIU C, YU Z, NEFF D, et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density [J]. Nano Letters, 2010, 10(12):4863-4868.

[8] LIU X Y, GAO Y Q, YANG G W. A flexible, transparent and super-long-life supercapacitor based on ultrafine Co_3O_4 nanocrystal electrodes [J]. Nanoscale, 2016, 8(7):4227-4235.

[9] LE L T, ERVIN M H, QIU H, et al. Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(4):355-358.

[10] GANGULY D, PAHARI D, DAS N S, et al. All-amorphous CNT- MnO_2 , nanoflaky hybrid for improved supercapacitor applications [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 778:12-22.

[11] GOPALAKRISHNAN M, SRIKESH G, MOHAN A, et al. In situ, synthesis of Co_3O_4 /graphite nanocomposite for high-performance supercapacitor electrode applications [J]. Applied Surface Science, 2017, 403:578-583.

[12] CAUX S, GAOUA Y, LOPEZ P. A combinatorial optimisation approach to energy management strategy for a hybrid fuel cell vehicle [J]. Energy, 2017, 133:219-230.

[13] LI L, LIU E, JIAN L, et al. A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5):1516-1521.

[14] CHEN D, SONG M K, CHENG S, et al. Contribution of carbon fiber paper (CFP) to the capacitance of a CFP-supported manganese oxide supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248(6):1197-1200.

[15] 林生岭, 曹旭, 陈传祥, 等. 镧掺杂钙锰氧化物/聚吡咯复合物的制备、表征及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(3):56-60.

LIN S L, CAO X, CHEN C X, et al. Preparation and characterization of La-doped Ca manganese oxide/polypyrrole composites

- and its electrochemical properties [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2010, 27(3):56-60.
- [16] DUAN J, ZHENG Y, CHEN S, et al. Mesoporous hybrid material composed of Mn_3O_4 nanoparticles on nitrogen-doped graphene for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(70):7705.
- [17] 陈玮, 孙晓刚, 蔡满园, 等. 碳纳米管/纤维素复合纸为电极的超级电容器性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(10): 113-119.
CHEN W, SUN X G, CAI M Y, et al. Carbon nanotubes/cellulose composite paper as electrodes for supercapacitor[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10): 113-119.
- [18] MAKGOPA K, RAJU K, EJIKEME P M, et al. High-performance Mn_3O_4 /onion-like carbon (OLC) nanohybrid pseudocapacitor: Unravelling the intrinsic properties of OLC against other carbon supports [J]. *Carbon*, 2017, 117:20-32.
- [19] DUBAL D P, HOLZE R. All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on Mn_3O_4 , stacked nanosheets with gel electrolyte [J]. *Energy*, 2013, 51(2):407-412.
- [20] HU Y, GUAN C, FENG G, et al. Flexible asymmetric supercapacitor based on structure optimized Mn_3O_4 /reduced graphene oxide nanohybrid paper with high energy and power density [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 25(47):7291-7299.
- [21] LIAO Q Y, LI S Y, CUI H, et al. Vertically aligned graphene @ Mn_3O_4 nanosheets for a high performance flexible all solid state symmetric supercapacitor [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2016, 4(22):8830-8836.
- [22] ADARAKATTI P S, GANGAIAH V K, BANKS C E, et al. One-pot synthesis of Mn_3O_4 /graphitic carbon nanoparticles for simultaneous nanomolar detection of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7):4961-4973.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51602082)
- 收稿日期:**2018-11-21;**修订日期:**2019-04-09
- 通讯作者:**董丽敏(1973—),女,教授,博士,研究方向为无机光电功能材料,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区哈尔滨理工大学材料科学与工程学院(150040),E-mail:donglimin@hrbust.edu.cn

(本文责编:高磊)