

# 过氧乙酸预氧化插层膨胀法制备 膨胀石墨及其导电性能的影响

王 娅<sup>1,2</sup>, 孙红娟<sup>1,2</sup>, 彭同江<sup>1,2,3</sup>, 朱 杰<sup>1,2</sup>, 张曦月<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010;

3. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

**摘 要:** 本文以过氧乙酸为预氧化剂、浓硫酸为插层剂, 采用化学氧化法制备了不同氧化程度的石墨层间化合物, 并对其进行微波膨胀获得膨胀石墨。本文采用 SEM、XRD 和 FT-IR 对石墨层间化合物和膨胀石墨的形貌、结构和含氧官能团的变化进行表征, 研究预氧化时间对膨胀石墨膨胀容积及导电性能的影响。结果表明, 当预氧化时间为 20 min 时插层膨胀最好, 获得的膨胀石墨膨胀容积达到 275 mL/g, 此时所制备的柔性石墨箔电导率达到 2000 S/m, 表现出极好的导电性能。本工作为绿色制备具有高膨胀容积的膨胀石墨提供了思路。

**关键词:** 过氧乙酸; 预氧化; 膨胀石墨; 导电性

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.2022.055003

## Preparation of expanded graphite by peracetic acid pre-oxidation intercalation expansion method and its effect on electrical conductivity

WANG Ya<sup>1,2</sup>, SUN Hong-Juan<sup>1,2</sup>, PENG Tong-Jiang<sup>1,2,3</sup>, ZHU Jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Xi-Yue<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** In this work, the graphite intercalation compounds with different oxidation degrees are prepared via a chemical oxidation method, using the peracetic acid as a preoxidant and the concentrated sulfuric acid as an intercalating agent. Further, expanded graphite is prepared by microwave-heating expansion. SEM, XRD, and FT-IR are used to characterize the morphology, structure, and changes of oxygen-containing functional groups of graphite intercalation compounds and expanded graphite. Furthermore, the effect of pre-oxidation time on the expansion volume and electrical conductivity of expanded graphite is studied. The results show that when the preoxidation time is 20 min, the intercalation expansion is the best, the expansion volume of the obtained expanded graphite reaches 275 mL/g, and the electrical conductivity of the prepared flexible graphite foil reaches 2000 S/m, showing excellent performance. Electrical conductivity. This work provides an idea for the green preparation of expanded graphite with high expansion volume. The results show that the intercalation expansion is the best when the pre-

收稿日期: 2022-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(41172036); 四川省科技厅项目(18ZDYF2734)

作者简介: 王娅(1997-), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 主要研究领域为石墨深加工. E-mail: 1152479923@qq.com

通讯作者: 孙红娟. E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

oxidation reaction time is 20 min, and the expansion volume of expanded graphite reaches the maximum of 275 mL/g. Under the optimal expansion effect, the conductivity of the prepared flexible graphite foil reaches 2000 S/m, showing excellent electrical conductivity. This work provides an idea for the green preparation of expanded graphite with high expansion volume.

**Keywords:** Peroxyacetic acid; Pre-oxidation; Expansion graphite; Conductivity

## 1 引言

膨胀石墨(EG)是由优质天然鳞片石墨经强氧化剂和强酸氧化插层以及高温膨胀处理得到的一种具有多孔结构和高比表面积的碳材料<sup>[1]</sup>. 继德国科学家 Schafhaeutl<sup>[2]</sup>在 1841 年初将石墨浸入浓硫酸时发现了 EG 的前驱体—石墨层间化合物(GICs)<sup>[3]</sup>后,美国的 Carburant 公司在 1968 年首次研究获得膨胀石墨<sup>[4]</sup>. 但是 EG 在中国的开发还不到 40 年<sup>[5]</sup>. 由于我国石墨矿产资源丰富,近年来对其的开发速度得到了质的飞跃,EG 作为一种性能优异的石墨衍生物<sup>[6]</sup>,因其优异的自润滑性、压缩回弹性、耐腐蚀性、导电性等<sup>[7]</sup>,使其在储能<sup>[8]</sup>、化工机械、环境保护、医用、消防等领域得到广泛应用<sup>[9]</sup>.

天然鳞片石墨作为制备 EG 的原材料,是一种典型的层状结构矿物,石墨层与层之间通过范德华力相互连接,其稳定的结构使得插层剂不容易进入石墨层间<sup>[10]</sup>. 膨胀石墨的传统制备工艺包括插层、水洗、干燥、高温膨胀处理四个主要流程<sup>[11]</sup>,其中插层和高温膨胀工艺最为关键. 天然鳞片石墨化学性质稳定,只有用强氧化性物质才能破坏石墨层间的范德华力,在强氧化剂的作用下,石墨片层失去电子,使石墨表面带正电,此时带负电的插层剂则以离子或者是分子的形式进入石墨层间,形成 GICs. 目前常用的固体氧化剂有  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  等,常用的液体氧化剂有  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  等<sup>[12]</sup>. 当 GICs 受热时,层间的插层剂瞬间分解产生大量气体,形成强大的气压,将石墨片层打开,获得膨胀石墨<sup>[13]</sup>.

吕广超等<sup>[14]</sup>采用化学氧化法,用  $\text{HClO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的混合酸对鳞片石墨进行插层膨胀,获得了膨胀体积为 220 mL/g 的膨胀石墨. 赵国刚等<sup>[15]</sup>分别以  $\text{KMnO}_4$  和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为氧化剂和插层剂,得到了膨胀容积为 260 mL/g 的 EG. 张然等<sup>[16]</sup>采用二次插层膨胀法,获得了膨胀容积为 420 mL/g 的 EG,该方法首先通过硫酸—过氧化氢对鳞片石墨进行一次插层反应后,再以  $\text{KMnO}_4$  为氧化剂,冰

乙酸与  $\text{HNO}_3$  的混酸为插层剂,在 20 °C 的条件下反应 2 h 进行二次插层,微波加热后石墨片层充分膨胀,获得的膨胀石墨可压制成密度 1.5 g/cm<sup>3</sup> 的柔性石墨薄片,柔性石墨抗拉强度可达 10.28 MPa. 刘定福等<sup>[17]</sup>采用电化学法在  $\text{HClO}_4$  溶液中氧化天然鳞片石墨,在低温条件下制备了膨胀体积大、硫含量低的膨胀石墨. 徐珊等<sup>[18]</sup>为解决 EG 含硫量高和膨胀容积不稳定的问题,以  $\text{KMnO}_4$  为氧化剂, $\text{HClO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为插层剂,制备了膨胀容积最大可达到 350 mL/g 的无硫膨胀石墨. Prostredný 等<sup>[19]</sup>研究了以弹性体基体和膨胀石墨为填料的导电复合材料,发现了其作为环境远程探测器的潜在应用前景. 然而,在满足了膨胀石墨的高膨胀容积时,大量强酸与强氧化剂的使用增大了废液处理的难度与膨胀石墨的制备成本,限制了其工业化应用. 过氧乙酸(PAA)作为一种常用的消毒剂、氧化剂<sup>[20, 21]</sup>,具有在高温下可自行分解的特性,与大多数无机酸相比,其具有环保、无残留的优势,是制备 GICs 的绿色氧化剂<sup>[22]</sup>.

本文以 PAA 作为氧化剂对鳞片石墨进行预氧化,用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为插层剂制备 GICs,通过微波膨胀获得系列 EG. 研究 PAA 预氧化处理对 GICs 和 EG 结构、微观形貌等的调控作用,并进一步查明 PAA 预氧化时间对中间产物 GICs 的晶体结构、微波膨胀性能以及最终产物 EG 的微观结构、导电性能的影响,以绿色环保为前提,获得制备高膨胀容积和高导电率的膨胀石墨的优化工艺条件.

## 2 实验部分

### 2.1 原料与试剂

天然鳞片石墨(含碳量 $\geq 85\%$ , 50 目)产自鸡西柳毛;过氧乙酸( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ , 纯度 $\geq 15\%$ )、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 纯度 $\geq 98\%$ )均为分析纯,购自成都科隆化学试剂厂;若无其他说明,实验用水均为超纯水(电阻率 $\geq 18.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 2.2 样品制备

(1)过氧乙酸(PAA)溶液制备:将 PAA 的 A、

B 液按 1 : 1 体积比混合均匀, 在 20 ℃ 条件下静置 24 h;

(2) 称量 1.0 g 鳞片石墨加入烧杯中, 量取 1.5 mL 预处理后的 PAA 倒入烧杯中, 混合均匀后在室温条件下预氧化反应 0、10、20、30、40、60 min, 随后加入 16 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 并持续搅拌 60 min, 用超纯水将反应产物洗涤至中性并过滤, 置于 60℃ 的恒温干燥箱中干燥 5 h, 获得 GICs, 编号为 Ot-*n*, *n* 为预氧化时间;

(3) 将干燥后的 GICs 在微波条件(加热功率为 700 W)下热处理 2 min, 得到 EG.

2.3 样品表征

利用 Nicolet-5700 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对样品官能团的振动吸收光谱进行表征, 溴化钾压片制样, 扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>; 利用 ZEISS Ultra 55 扫描电镜 (SEM) 观察样品的微观形貌和结构, 工作电压 15 kV, 能谱分辨率 >127 eV (MnKα 处), 谱峰漂移 < 1 eV (MnKα 处); 利用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对样品进行物相和结构表征, 测试条件: Cu 靶, 扫描速度为 20 15°/min, 扫描范围为 2θ 3°~80°; 利用苏州同创 SZT-2A 型四探针对样品电阻率进行表征.

2.4 膨胀容积测试

称取 0.2 g GICs (精确至 0.001 g), 加入干净的石英烧杯中, 将其置于微波炉中, 微波辐照 2 min, 倒入量筒中量取体积. 试样的膨胀容积 *X* (mL/g) 按照式 (1) 计算:

$$X = V / m$$

(1)

式中, *V* 为膨胀容石墨体积, mL; *m* 为试样质量, g.

2.5 导电性能测试

在 4.5 MPa 的压力下, 用模具制备了柔性石墨箔. 柔性石墨箔的密度和厚度分别为 1.2 g/cm<sup>3</sup> 和 0.116 cm, 然后测量样品的电阻率, 并计算电导率<sup>[23]</sup>.

3 结果与讨论

3.1 结构变化

图 1 与表 1 为石墨原样和不同预氧化时间下获得的 Ot-*n* 系列样品的 XRD 图谱及晶面衍射峰的 *d* 值变化. 与石墨原样相比, Ot-*n* 系列样品的 (002) 特征衍射峰明显向低角度偏移, 说明石墨层间的范德华力被破坏, 硫酸分子成功进入石墨层间形成了 GICs. 随着预氧化时间的延长, Ot-*n* 系列

样品的 (002) 特征衍射峰逐渐宽化, 晶面间距先增大后逐渐减小. 在预氧化时间为 30 min 时, (002) 晶面间距最大, 为 3.430 Å, 相较于石墨原样增大了 0.068 Å.

表 1 不同预氧化反应时间的 Ot-*n* 系列样品的 *d* 值变化  
Tab.1 Variation of *d* value of Ot-*n* series samples with different pre-oxidation reaction time

样品	FG	Ot-0	Ot-10	Ot-20	Ot-30	Ot-40	Ot-60
<i>d</i> <sub>002</sub> / Å	3.362	3.390	3.415	3.424	3.430	3.428	3.420

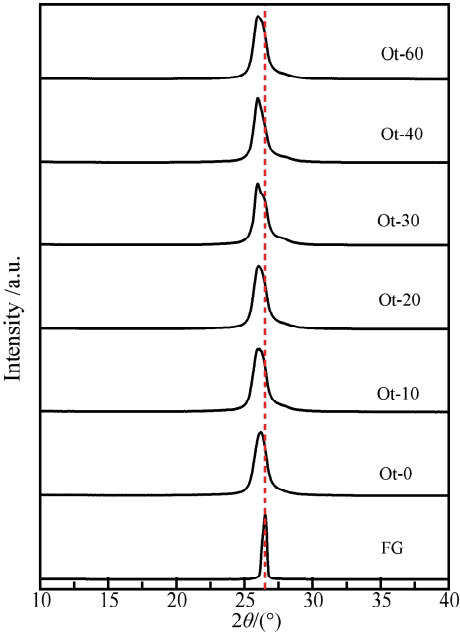


图 1 石墨原样和不同预氧化时间下获得的 Ot-*n* 系列样品的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of graphite as-received and Ot-*n* series samples obtained at different pre-oxidation times

3.2 分子振动与键能变化

图 2 为鳞片石墨原样、不同预氧化时间下获得的 Ot-*n* 系列样品以及经微波处理后获得的 EG 的 FT-IR 图. 在 3200~3700 cm<sup>-1</sup> 区间, 石墨原样、Ot-*n* 系列样品以及 EG 样品均产生了一个宽且强烈的吸收带, 这主要是由水的伸缩振动引起的, 1632 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则对应于水分子的弯曲振动<sup>[24]</sup>. 经 PAA 预氧化和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 插层后, Ot-*n* 系列样品在 1213 和 1056 cm<sup>-1</sup> 波数附近出现了新的红外吸收峰, 分别对应于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 进一步证明了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 成功进入了石墨层间形成 GICs<sup>[22]</sup>. 在 1400 和 1110 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应层间 C-OH 弯曲振动和 C-OH 伸缩振动, 说明 Ot-*n* 系列样品结构中存在少量羟

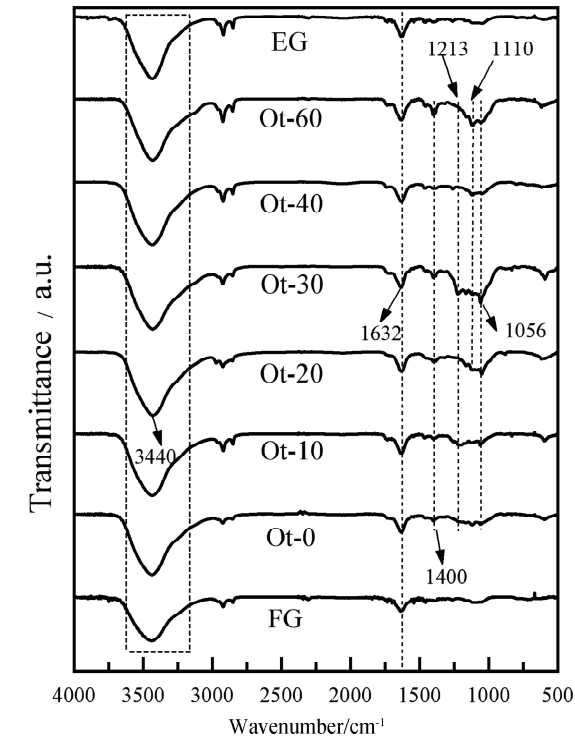


图 2 FG、系列 GICs 以及 EG 的 FT-IR 图像  
Fig. 2 FT-IR images of FG, series GICs and EG

基、羧基等含氧官能团,证明了 PAA 溶液对石墨的预氧化作用. 经微波膨胀后,与  $\text{SO}_4^{2-}$  相关的红

外吸收峰消失,与 C-OH 相关的红外吸收峰明显减弱,说明经过微波辐照处理后,石墨层间的插层剂分子气化逸出,同时实现了预氧化阶段接入的少量含氧官能团的脱除<sup>[29]</sup>.

3.3 微观形貌变化

鳞片石墨、石墨层间化合物及膨胀石墨的扫描电镜图如图 3 所示. 由图 3 可知,天然鳞片石墨(图 3a~3c)呈片状,层间结合紧密;经过氧化插层处理后的 GICs(图 3d~3f)与 FG 相比,石墨片层间距变大,这是因为在氧化剂 PAA 的作用下,石墨边缘被打开,石墨天然的致密结构被破坏,导致石墨片层间距增大,插层剂进入层间,使得石墨发生轻微膨胀;石墨层间化合物经微波膨胀后得到呈多孔的蠕虫形态的膨胀石墨(图 3g~3i),石墨原本的致密层状结构被完全破坏,层与层之间发生明显的膨胀,呈 V 字型开裂,这是因为石墨层间的插层剂在微波条件下受热瞬间分解气化<sup>[22]</sup>,瞬间产生较大压力使石墨发生快速膨胀;边缘存在较多微孔,且呈卷曲状,这是由于石墨层间作用力被氧化破坏,导致的层间结构改变. 可以看出,天然鳞片石墨经过预氧化插层、微波膨胀后,石墨层间已发生明显剥离,这为制备寡层石墨烯奠定了良好的基础.

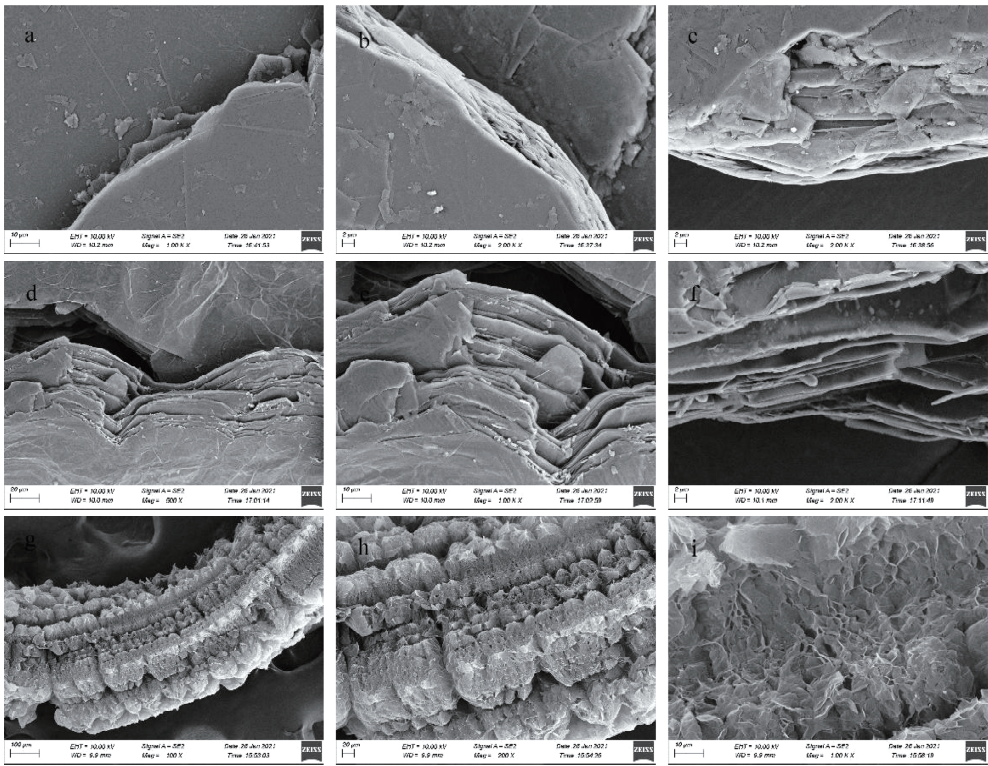


图 3 FG(a,b,c)、GICs(d,e,f)及 EG(g,h,i)的 SEM 图  
Fig. 3 SEM images of FG (a, b, c), GICs (d, e, f) and EG (g, h, i)



### 3.4 膨胀容积与导电性能变化

图4为预氧化反应时间对EG膨胀容积及柔性石墨箔电导率的影响。从GICs经微波膨胀后的膨胀容积变化趋势可看出,与没有预氧化过程的Ot-0样品相比,增加预氧化反应明显提高了GICs的膨胀容积。这是因为预氧化作用可以从边缘开始将石墨层与层之间打开,有利于插层剂的进入。随着预氧化反应时间的延长,EG的膨胀容积先迅速增大,后逐渐降低。在PAA预氧化反应体系中,石墨的氧化程度随反应时间的延长逐渐加深。石墨边缘打开程度越大,后续插层效果越好。但过长的预氧化时间易导致石墨的过度氧化,对其结构造成破坏,不利于GICs的形成。在预氧化时间为20 min时,PAA与浓硫酸共同构成的氧化-插层体系作用最大,获得的EG膨胀容积达到为275 mL/g。

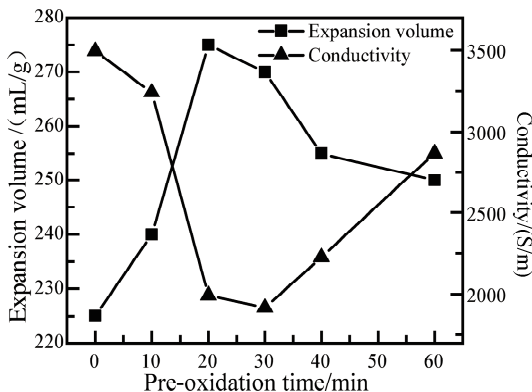


图4 预氧化时间对EG膨胀容积及柔性石墨箔电导率的影响

Fig. 4 Effect of pre-oxidation time on EG expansion volume and conductivity of flexible graphite foil

从柔性石墨箔电导率变化情况可以看出,柔性石墨箔电导率与EG膨胀容积表现出相反的趋势,随着预氧化反应时间的延长,柔性石墨箔的电导率先减小后增大。这主要归因于EG层间接触电阻和孔隙率的增加降低了柔性石墨箔的电导率。在最优膨胀效果的反应条件下制备的柔性石墨箔,电导率达到2000 S/m,呈现出极好的导电性能,适于制作导电材料。后续我们可通过对所制备的膨胀石墨进行液相剥离等方式制备出高导电率石墨烯。

## 4 结 论

综上所述,本文利用过氧乙酸对鳞片石墨进行预氧化,采用化学氧化法制备石墨层间化合物。预氧化使石墨边缘被氧化,石墨片层间距增大,利于

后续插层过程中 $\text{SO}_4^{2-}$ 等插层离子进入石墨层间。当预氧化时间过长时,石墨氧化程度增加,结构中含氧官能团含量逐渐增加,结构破坏较严重,影响插层效果。在预氧化反应时间为20 min时插层膨胀最好,EG膨胀容积最大可达到275 mL/g。

随着预氧化反应时间的延长,EG形成柔性石墨箔的电导率呈现先减小后增大的趋势。这主要是由石墨发生膨胀,结构变化引起的。在最优膨胀容积下,我们所制备的柔性石墨箔电导率达到2000 S/m,呈现出极好的导电性能。

### 参考文献:

- [1] Gulnura N, Kenes K, Yerdos O, *et al.* Preparation of expanded graphite using a thermal method [J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2018, 323: 012012.
- [2] Schafhaeuti Dr C. LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron [J]. Philos Mag Ser 3, 1840, 16: 570.
- [3] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite [J]. Adv Phys, 2002, 51: 1.
- [4] 罗永勤,武国亮,牛彪,等. 膨胀石墨的制备工艺及应用研究进展[J]. 化工生产与技术, 2015, 22: 29.
- [5] Li J H, Feng L L, Jia Z X. Preparation of expanded graphite with 160  $\mu\text{m}$  mesh of fine flake graphite [J]. Mater Lett, 2006, 60: 746.
- [6] Liu Z X, Zhang X W, Zhang W J, *et al.* Microwave-assisted fabrication of slight-expanded graphite under normal temperature [J]. Mater Sci Technol, 2020, 36: 251.
- [7] 宋克敏,路文义,高淑英,等. 低硫可膨胀石墨的制备[J]. 应用化学, 1995, 12: 94.
- [8] 蒯子函,闫霆,吴韶飞,等. 硬脂醇/膨胀石墨复合相变材料的制备及储热性能[J]. 化工进展, 2021, 40: 301.
- [9] 陈文亮,滕东晓,马元,等. 膨胀石墨材料的研究进展及其应用综述[J]. 科技创新导报, 2019, 16: 111.
- [10] 高志勇,张晚佳. 膨胀石墨的制备方法及应用研究进展[J]. 贵州大学学报:自然科学版, 2018, 35: 13.
- [11] Ying Z, Lin X, Yu Q, *et al.* Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite [J]. Mater Res Bull, 2008, 43: 2677.
- [12] 林雪梅. 可膨胀石墨的化学氧化法制备研究进展

- [J]. 炭素, 2005(4): 44.
- [13] 李红莉, 魏旭, 王雄彪, 等. 三元混合氧化剂制备可膨胀石墨[J]. 非金属矿, 2014, 37: 34.
- [14] 吕广超, 冯晓彤, 周国江, 等. 以高氯酸和磷酸为插层剂制备无硫可膨胀石墨的研究[J]. 黑龙江科学, 2015, 6: 18.
- [15] 赵国刚, 李爽, 付长璟. 膨胀石墨的制备与表征[J]. 黑龙江科技大学学报, 2014, 24: 492.
- [16] 张然, 刘磊, 刘岩. 膨胀石墨制备及其对柔性石墨抗拉强度的影响[J]. 非金属矿, 2021, 44: 60.
- [17] 刘定福, 梁基照, 戈明亮. 高倍率无硫低温可膨胀石墨的电化学法制备[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2014, 42: 50.
- [18] 徐珊, 曹宝月, 牛成吉. 无硫膨胀石墨的制备及性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36: 1020.
- [19] Prostředný M, Krupa I, Špitalský Z. Preparation and characterization of new electrically conductive composites based on expanded graphite with potential use as remote environmental detectors [J]. Processes, 2020, 8: 1176.
- [20] Ferdousi B N, Islam M M, Okajima T, *et al.* Electroreduction of peroxycitric acid coexisting with hydrogen peroxide in aqueous solution [J]. Electrochim Acta, 2007, 53: 968.
- [21] 王传虎, 方荣生. 过氧乙酸制备及稳定性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4: 55.
- [22] 侯波, 孙红娟, 彭同江, 等. 过氧乙酸用量对石墨插层效果的影响及其氧化插层机理[J]. 现代化工, 2020, 40: 96.
- [23] Hou B, Sun H, Peng T, *et al.* Rapid preparation of expanded graphite at low temperature [J]. New Carbon Mater, 2020, 35: 262.
- [24] Jing L, Xie H, Li Y, *et al.* Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors [J]. J Power Sources, 2011, 196: 10775.
- [25] Xiao J, Lv W, Xie Z, *et al.* Environment-friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via  $\pi$ - $\pi$  interaction [J]. J Mater Chem A, 2016, 4: 12126.
- [26] An J, Liu J, Zhou Y, *et al.* Polyaniline-grafted graphene hybrid with amide groups and its use in supercapacitors [J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 19699.
- [27] Nemzer L R, Schwartz A, Epstein A J. Enzyme entrapment in reprecipitated polyaniline nano and microparticles [J]. Macromolecules, 2012, 43: 4324.
- [28] Zhang L L, Zhao S, Tian X N, *et al.* Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes [J]. Langmuir, 2010, 26: 17624.
- [29] Zhang F, Zhao Q, Yan X, *et al.* Rapid preparation of expanded graphite by microwave irradiation for the extraction of triazine herbicides in milk samples [J]. Food Chem, 2016, 197: 943.

#### 引用本文格式:

中文: 王娅, 孙红娟, 彭同江, 等. 过氧乙酸预氧化插层膨胀法制备膨胀石墨及其对导电性能的影响[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 055003.

英文: Wang Y, Sun H J, Peng T J, *et al.* Preparation of expanded graphite by peracetic acid pre-oxidation intercalation expansion method and its effect on electrical conductivity [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 055003.