

液相共沉淀法制备磷酸锰铁前驱体工艺研究及应用

徐 斌, 席多祥, 丁一娇, 冯宛芡, 杨 萍

白银时代瑞象新材料科技有限公司, 甘肃 白银

收稿日期: 2026年1月10日; 录用日期: 2026年2月3日; 发布日期: 2026年2月12日

摘 要

本文针对磷酸锰铁锂(LMFP)正极材料磷酸锰铁前驱体制备中锰铁原子级均匀共沉淀的问题, 采用液相共沉淀法, 通过调控反应参数(pH、温度、陈化时间等), 实现了锰铁元素在原子级尺度的均匀分布。通过XRD、SEM、BET等表征手段, 揭示了前驱体结晶度、形貌与电化学性能的关联机制。制备的LMFP正极材料在0.1C下比容量达158 mAh/g, 1C循环200次后容量保持率95.3%, 显著优于传统工艺。

关键词

磷酸锰铁锂, 液相共沉淀法, 原子级均匀分布

Research and Application of Liquid-Phase Co-Precipitation Method for Preparing Precursor of Manganese Iron Phosphate

Bin Xu, Duoxiang Xi, Yijiao Ding, Wanqian Feng, Ping Yang

Baiyin Shidai-Ruixiang New Materials Technology Co., Ltd., Baiyin Gansu

Received: January 10, 2026; accepted: February 3, 2026; published: February 12, 2026

Abstract

This article addresses the issue of uniform co precipitation of manganese iron at the atomic level in the preparation of lithium manganese iron phosphate (LMFP) cathode material precursors. The liquid-phase co precipitation method is used to achieve uniform distribution of manganese iron elements at the atomic level by adjusting reaction parameters such as pH, temperature, and aging time. The correlation mechanism between precursor crystallinity, morphology, and electrochemical performance was

revealed through characterization methods such as XRD, SEM, BET, etc. The prepared LMFP positive electrode material has a specific capacity of 158 mAh/g at 0.1C and a capacity retention rate of 95.3% after 200 cycles at 1C, significantly better than traditional processes.

Keywords

Lithium Manganese Iron Phosphate, Liquid-Phase Co Precipitation Method, Atomic Level Uniform Distribution

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

磷酸锰铁锂(LMFP)是一种具有潜力的锂离子电池正极材料,它结合了磷酸铁锂(LFP)和磷酸锰锂(LMP)的优点,同时,具备良好的安全性、凭借其高能量密度、工作电压、低成本、较长的循环寿命以及丰富的原材料来源,近年来在动力电池和储能领域备受关注[1] [2]。

随着新能源汽车和储能市场的快速发展,磷酸锰铁锂技术不断迭代,商业化进程加速,被认为是一种有希望在未来大规模应用的正极材料[3]。

铁源、锰源的选择对 LMFP 正极材料的性能起着决定性作用。目前,常规制备 LMFP 正极材料主要用铁源(铁块、氧化铁、铁盐、磷酸铁等)、锰源(锰块、氧化锰、锰盐、磷酸锰等)、锂源(碳酸锂、磷酸二氢锂、氢氧化锂等)、磷源(磷酸、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸等)、碳源等,组分在 5~8 种,导致副反应过多,Mn、Fe 元素在原子级别达不到均匀分布,出现焦磷酸锰与磷酸铁的混合物,达不到纯用乘用车需求。

本文采用液相共沉淀法制备磷酸锰前驱体,应用于 LMFP 正极材料的制备,组分少、副反应少、制备的正极材料 Mn、Fe 元素在原子级别达到均匀分布、更容易精准调控。

1.1. 主要优势包括

- (1) 能量密度提升:理论能量密度较 LFP 提高 10%~20% [4]。
- (2) 低温性能优异:在-20℃条件下,Mn 平台容量发挥可达常温时的 95%,显著优于 LFP [5]。
- (3) 成本优势:避免使用贵金属镍和钴,材料成本较三元电池低 10%~20%。

1.2. 发展趋势

- (1) 高锰化趋势:锰铁比(Mn/Fe)是 LMFP 性能的关键,当前主流配比为 5:5~7:3,未来将向更高锰含量(如 8:2)发展,以进一步提升能量密度。
- (2) 混掺应用:LMFP 可与 NCM、LMO、LCO 等料混用,兼顾安全性和能量密度,形成多样化的续航解决方案。
- (3) 纯用。

1.3. 规模化应用与市场渗透

- (1) 动力电池市场:LMFP 预计在 2025 年渗透率达 5%~10%,主要应用于续航 700 km 左右的中端电动车和两轮车市场。

(2) 储能市场: LMFP 凭借长循环寿命和高安全性, 在储能领域渗透率将进一步提升。

2. 对比分析

不同的合成方法对磷酸锰铁的颗粒大小和形貌结构有着非常重要的影响, 进而在一定程度上决定着磷酸锰铁锂正极材料电化学性能的好坏。

2.1. 常规的磷酸锰铁前驱体制备方法

(1) 常规磷酸锰铁前驱体材料的制备方法主要包括共沉淀法、水热法、高温固相反应法、喷雾干燥法等[6]。

(2) 丁建民等人[7]使用共沉淀法制备了纳米级球形磷酸锰铁前驱体。结果表明, 以该前驱体为中间体所做的扣电电池, 电性能 1C 放电容量 143.68 mAh/g; 李德成等人[8]用共沉淀法制备了一种密实的磷酸锰铁。结果表明, 该前驱体制备的磷酸锰铁锂正极材料用于锂离子电池, 1C 倍率循环 100 圈后克容量大于 120 mAh/g, 保持率在 92% 左右。

(3) 常规的磷酸锰铁前驱体制备方法有氨法、钠法, 采用铁盐、锰盐、磷酸盐混合, 加入氧化剂、用氨水(或者氢氧化钠)调节 pH 值, 生成带结晶水的磷酸锰铁前驱体, 高温煅烧脱水后生成目标产物, 存在 Mn、Fe 沉降速率不一致、Mn、Fe 元素分布不均匀、出现焦磷酸锰与磷酸铁的混合物、锰、铁在原子层面不能均匀分布。

2.2. 本文磷酸锰铁前驱体制备方法

(1) 本文采用液相共沉淀法, 在还原气氛下, 将铁盐、锰盐、磷酸盐溶液按照要求比例均匀混合, 通过控制反应的 pH 值、温度、流量、陈化温度、陈化时间、搅拌速度等, 生成磷酸锰铁前驱体。

(2) 通过液相共沉淀过程 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 离子与 PO_4^{3-} 离子在溶液中均匀混合, 同时实现 Mn、Fe 元素的均相共沉淀。

(3) 通过控制体系的浓度、流量、pH 值、固含量控制、体系始终处于形核、生长、再形核、再生长的动态平衡, 生成的磷酸锰铁前驱体实现 Mn、Fe 元素在原子层面的均匀分布。

2.3. 实际应用

通过该方法制备的磷酸锰铁前驱体, 应用于 LMFP 正极材料:

(1) 实现锰铁原子级均匀分布, 锰铁比波动 $\leq 0.1\%$, 从源头保障材料一致性。

(2) 1C 克容量 147 mAh/g、0.1C 克容量 158 mAh/g, 远高于常规工艺制备的 LMFP 正极材料电化学性能对比性能。

(3) 1C 倍率循环 200 圈后克容量大于 125 mAh/g, 保持率在 95.3%。

3. 实验部分

3.1. 实验原料及检测结果

表 1 所需原料硫酸亚铁、硫酸锰、磷酸一铵指标均满足实验要求。

3.2. 实验设备

表 2 为 50 L 反应釜及配套实验设备。

3.3. 检测设备

表 3 为理化指标检测以及表征测试的检测设备。

Table 1. Raw materials and testing results
表 1. 原料及检测结果

FeSO ₄	Fe (%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	磁性异物(ppm)
	20.44	6	74	2.08	277.82	6.17	0.47
MnSO ₄	Mn (%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	磁性异物(ppm)
	32.29	6	29	3.45	0.89	<10	0.026
NH ₄ H ₂ PO ₄	P (%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
	26.44	21	10	18	0.87	3	3

Table 2. Experimental EQUIPMENT
表 2. 实验设备

序号	名称	规格型号	作用
1	调速玻璃反应釜(双层)	GR-50Ex	使 Mn ²⁺ /Fe ²⁺ 同步均匀沉淀
2	循环浴	SY-20	恒定反应釜温度
3	循环水式多用真空泵	SHB-B95	用于前驱体的过滤洗涤
4	融柏恒流泵	YZ515	保持流速恒定
5	电阻炉	YFFX160/12Q-GC	前驱体的烘干、煅烧
6	pH 计	梅特勒	检测 pH 值
7	配液槽	100L、PPH、搅拌功率 1.5 kw	配液
8	布氏漏斗	10L	过滤

Table 3. Testing equipment
表 3. 检测设备

序号	名称	型号	作用
1	激光粒度分布仪	BT-9300S	粒度检测
2	百特振实仪	BT-311	振实密度检测
3	高频红外碳硫分析仪	HCS-802	硫含量检测
4	可见光分光光度计	7230G	磷含量检测
5	直读光谱仪	ICP (GREEN-DSOI)	杂质含量检测
6	电镜测试仪	德国蔡司 ZEISS	形貌测试
7	比表面仪	BSD-BET400	比表面积检测
8	x-rd 衍射仪	德国布鲁克	物相检测

3.4. 实验步骤

- (1) 配置 Mn、Fe 混合溶液、磷酸二氢铵溶液，浓度分别为 80~120 g/L，40~60 g/L，Mn/Fe 摩尔比控制在 5:5~7:3；
- (2) 向 50L 反应釜中加入纯水作为底液，调节 pH，通入 99.99%的氮气保护气体；
- (3) 用恒流泵将 Mn、Fe 混合溶液、磷酸二氢铵溶液、氨水溶液加入双层搅拌玻璃反应釜中，反应温度 40℃~60℃下、pH 在 4.5~6.5、反应 4~6 h；
- (4) 反应结束后，保持转速不变在 50℃~70℃陈化 4~6 h，过滤、洗涤。
- (5) 将滤饼在 120℃~130℃下烘干，400℃~500℃煅烧脱除结晶水得到磷酸锰铁前驱体。

液相共沉淀反应方程式为:



3.5. 工艺流程

磷酸锰铁前驱体原则制备工艺流程图如图 1。

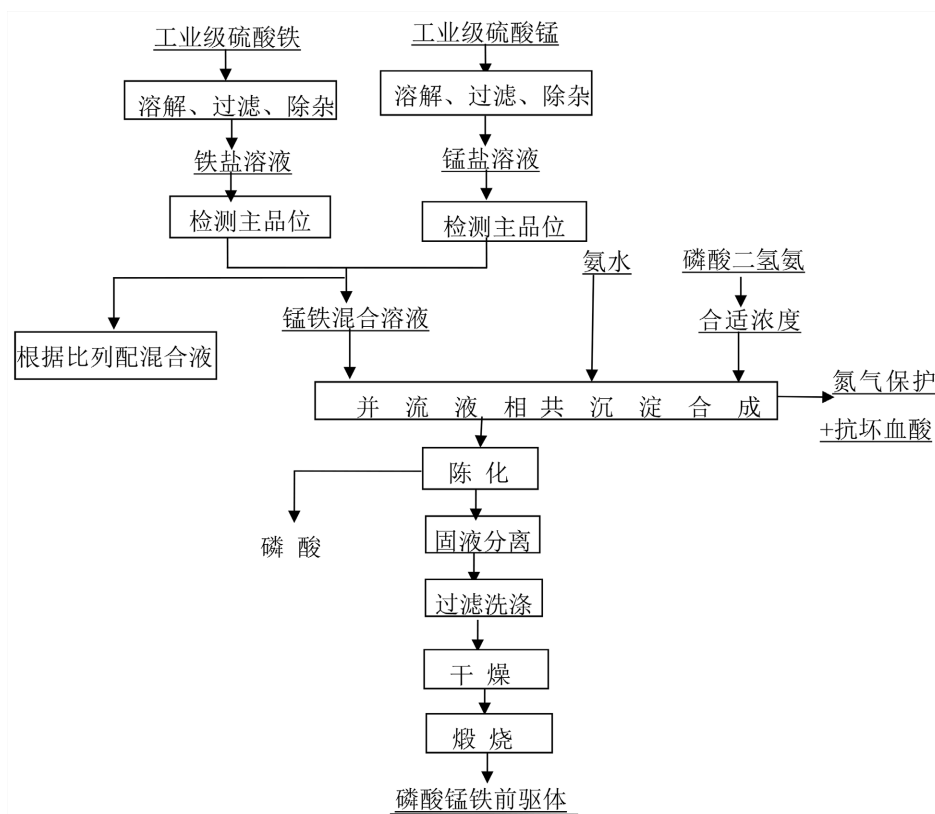


Figure 1. Process flow diagram for the preparation principle of manganese iron phosphate precursor

图 1. 磷酸锰铁前驱体原则制备工艺流程图

4. 实验结果与讨论

4.1. 实验 1 结果

- (1) 配置 120 g/L 的 Mn、Fe 金属混合溶液(Mn/Fe 摩尔比为 6:4)、配置 60 g/L 的磷酸二氢铵溶液(以 P 计)、配置 180 g/L 的氨水溶液;
- (2) 在 50 L 反应釜中加入 20 L 纯水作为底液, 通入氮气, 调节底液 pH 为 5.5;
- (3) 按照(Mn + Fe)/P = 0.985~1.0 (摩尔比)标定金属液、磷源溶液流量, 以金属液 3000 mL/h, 并流加入金属液、磷源溶液, 调节 pH 在 5.5 ± 0.05 , 在 60℃ 反应 4 h;
- (4) 反应结束后, 70℃ 陈化 6 h, 过滤、洗涤、在 100℃ 干燥 10 h、550℃ 煅烧 4 h 得到磷酸锰铁前驱体 1212 批次。

通过图 2 可以看到, Mn、Fe 金属混合溶液浓度越高得到的磷酸锰铁前驱体呈多面体结构、颗粒分散性、一致性较好。

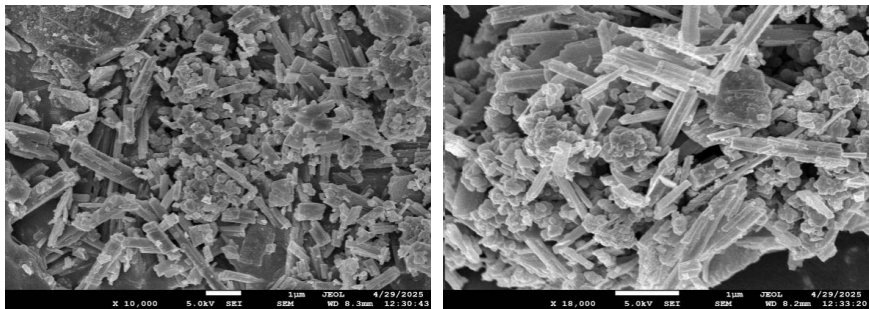


Figure 2. Microstructure of experiment 1 manganese iron phosphate precursor (1212)
图 2. 实验 1 磷酸锰铁前驱体(1212)微观形貌

4.2. 实验 2 结果

配置 100 g/L 的 Mn、Fe 金属混合溶液(Mn/Fe 摩尔比为 58:42)、配置 50 g/L 的磷酸二氢铵溶液(以 P 计)、配置 100 g/L 的氨水溶液；
重复实验 4.1 步骤(2)~(4)得到磷酸锰铁前驱体 0102 批次。

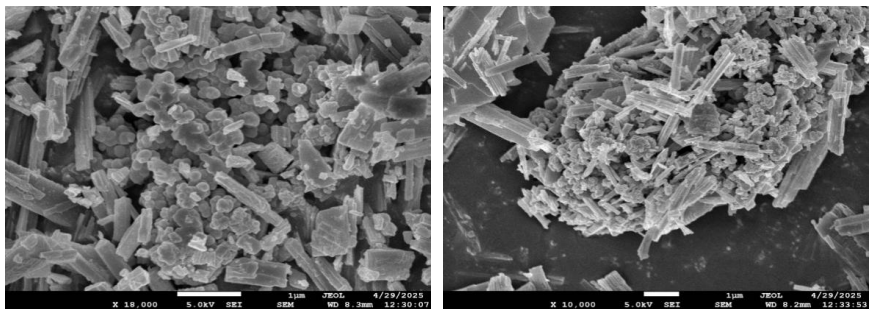


Figure 3. Microstructure of experiment 2 manganese iron phosphate precursor (0102)
图 3. 实验 2 磷酸锰铁前驱体(0102)微观形貌

通过图 3 可以看到，溶液浓度较高时得到的磷酸锰铁前驱体呈多面体结构、颗粒分散性、一致性较好。

4.3. 实验 3 结果

配置 80 g/L 的 Mn、Fe 金属混合溶液(Mn/Fe 摩尔比为 6:4)、配置 50 g/L 的磷酸二氢铵溶液(以 P 计)、配置 120 g/L 的氨水溶液。
重复实验 4.1 步骤(2)~(4)得到磷酸锰铁前驱体 0210 批次。

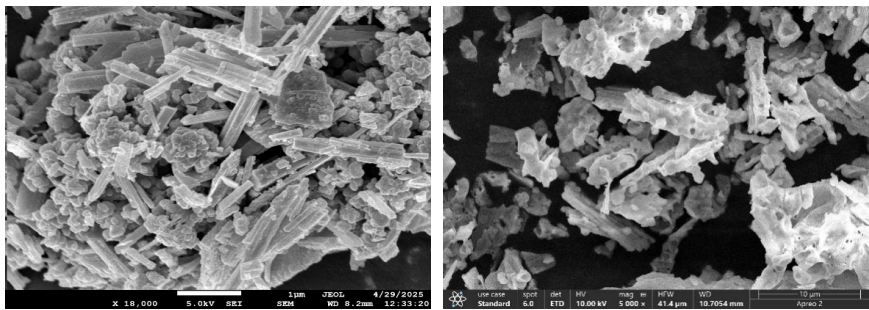


Figure 4. Microstructure of experiment 3 manganese iron phosphate precursor (0210)
图 4. 实验 3 磷酸锰铁前驱体(0210)微观形貌

通过图 4 可以看到，得到的磷酸锰铁前驱体呈多面体结构、颗粒分散性、一致性较好、结晶致密。

4.4. 实验 4 结果

配置 60 g/L 的 Mn、Fe 金属混合溶液(Mn/Fe 摩尔比为 58:42)、配置 40 g/L 的磷酸二氢铵溶液(以 P 计)、配置 90 g/L 的氨水溶液。

重复实验 4.1 步骤(2)~(4)得到磷酸锰铁前驱体 0220 批次。

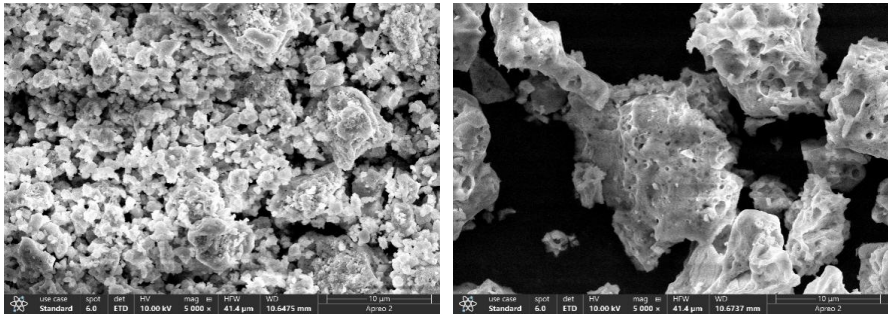


Figure 5. Microstructure of experiment 4 manganese iron phosphate precursor (0220)
图 5. 实验 4 磷酸锰铁前驱体(0220)微观形貌

通过图 5 可以看到，反应原料浓度越低，得到的磷酸锰铁前驱体呈多面体与类球形结构的共存晶型结构，颗粒团聚比较明显，颗粒的分散性与一致性较差。

4.5. 磷酸锰铁前驱体结果与讨论

4.5.1. 磷酸锰铁前驱体理化指标结果

制备的磷酸锰铁前驱体物化指标如下：

Table 4. Physical and chemical indicators of experimental samples
表 4. 实验样品物化指标

编号	Mn (%)	Fe (%)	P (%)	BET (m ² /g)	S (%)	TD (g/cm ³)	D ₅₀ (μm)
1212	21.51	14.37	21.03	8.32	0.023	0.69	24.54
0102	21.92	14.22	20.67	8.03	0.021	0.67	22.04
0210	21.72	14.28	21.07	8.01	0.023	0.69	24.53
0220	21.61	14.25	21.06	7.98	0.027	0.68	25.28

由表 4 可知，Mn、Fe、P 主品位满足要求，粒度 D50 在 24 ± 0.5 μm，BET 在 8.0 ± 0.5 m²/g，S 含量在 0.02%~0.03%，满足磷酸锰铁锂正极材料制备要求。

4.5.2. 磷酸锰铁前驱体物相分析结果

通过图 6 对制备的磷酸锰铁前驱体 1212-0220 的 xrd 衍射图分析，得到的磷酸锰铁前驱体为纯相结构。

4.5.3. 磷酸锰铁前驱体 EDS (原子级均匀分布)结果

通过表 5~9 中 Mn、Fe 重量百分数看到，对同一批次产品磷酸锰铁前驱体进行不同点位图 7 区域 1~5 进行 EDS 点扫，得出数据 Mn 含量在 21.43%~21.51%，Fe 含量在 14.77%~14.84%之间，Mn、Fe 波动 < 0.1%，实现了原子级别的均匀分布。

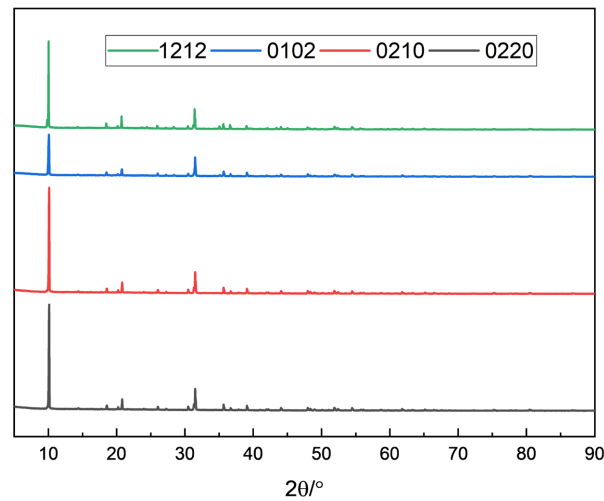


Figure 6. XRD diffraction pattern of the precursor of manganese iron phosphate in Experiment 1~4
图 6. 实验 1~4 磷酸锰铁前驱体的 XRD 衍射图

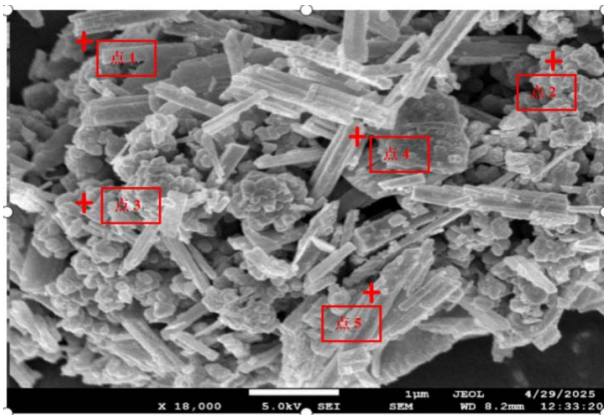


Figure 7. Secondary electron image of manganese iron phosphate precursor
图 7. 磷酸锰铁前驱体电子图像 SE

Table 5. EDS scanning data of SE Point 1 in Figure 7 electronic image
表 5. 图 7 电子图像 SE 点 1-EDS 扫描数据

分布图总数谱图				
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	At%
Li		0.00	0.00	0.00
C	K 线系	7.97	0.44	15.22
O	K 线系	36.74	0.24	56.96
Al	K 线系	0.09	0.02	0.08
P	K 线系	18.60	0.12	13.77
Ti	K 线系	0.26	0.03	0.13
Mn	K 线系	21.48	0.14	8.13
Fe	K 线系	14.82	0.12	5.67
总量		100.00		100.00

Table 6. EDS scanning data of SE Point 2 in Figure 7 electronic image**表 6.** 图 7 电子图像 SE 点 2-EDS 扫描数据

分布图总数谱图				
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	At%
Li		0.00	0.00	0.00
C	K 线系	7.97	0.46	15.26
O	K 线系	36.74	0.22	56.92
Al	K 线系	0.09	0.02	0.08
P	K 线系	18.60	0.12	13.77
Ti	K 线系	0.36	0.03	0.13
Mn	K 线系	21.43	0.13	8.15
Fe	K 线系	14.77	0.13	5.65
总量		100.00		100.00

Table 7. EDS scanning data of SE Point 3 in Figure 7 electronic image**表 7.** 图 7 电子图像 SE 点 3-EDS 扫描数据

分布图总数谱图				
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	At%
Li		0.00	0.00	0.00
C	K 线系	7.97	0.40	15.21
O	K 线系	36.74	0.28	56.97
Al	K 线系	0.09	0.02	0.08
P	K 线系	18.60	0.12	13.77
Ti	K 线系	0.28	0.03	0.13
Mn	K 线系	21.47	0.14	8.15
Fe	K 线系	14.81	0.12	5.65
总量		100.00		100.00

Table 8. EDS scanning data of SE Point 4 in Figure 7 electronic image**表 8.** 图 7 电子图像 SE 点 4-EDS 扫描数据

分布图总数谱图				
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	At%
Li		0.00	0.00	0.00
C	K 线系	7.97	0.44	15.21
O	K 线系	36.76	0.24	56.97
Al	K 线系	0.09	0.02	0.08
P	K 线系	18.58	0.12	13.77
Ti	K 线系	0.26	0.03	0.13
Mn	K 线系	21.50	0.15	8.14
Fe	K 线系	14.80	0.11	5.66
总量		100.00		100.00

Table 9. EDS scanning data of SE Point 5 in Figure 7 electronic image
表 9. 图 7 电子图像 SE 点 5-EDS 扫描数据

分布图总数谱图				
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	At%
Li		0.00	0.00	0.00
C	K 线系	7.96	0.44	15.18
O	K 线系	36.75	0.22	60.00
Al	K 线系	0.09	0.02	0.08
P	K 线系	18.55	0.12	13.77
Ti	K 线系	0.26	0.03	0.15
Mn	K 线系	21.51	0.16	8.12
Fe	K 线系	14.84	0.12	5.66
总量		100.00		100.00

4.6. 制备的正极材料结果与讨论

得到的磷酸锰铁前驱体制备磷酸锰铁锂正极材料，称取定量的磷酸锰铁前驱体、锂源、碳源在一定的溶剂中分散、研磨、煅烧、破碎得到磷酸锰铁锂正极材料，正极材料电性能测试数据如表 10。

4.6.1. 电化学性能结果与讨论

Table 10. Electrochemical performance test data of LMFP cathode materials prepared from iron manganese phosphate precursor
表 10. 磷酸锰铁前驱体制备的 LMFP 正极材料电性能测试数据

编号	0.1C (mAh/g)	1C (mAh/g)	压实密度 (g/cm ³)	循环寿命 (3000 次)	低温容量 (-20℃)	锰溶出率 (ppm)
1212	156.85	149.71	2.29	>80%	>75%	2.3
0102	157.25	152.18	2.31	>80%	>75%	1.5
0210	158.26	152.47	2.37	>80%	>75%	1.8
0220	158.32	152.57	2.39	>80%	>75%	1.6

由表 10 可知，改变 Mn、Fe 比例后电性能提高，具体表现为 0.1C 克容量从 156.85 mAh/g 提高至 158.26 mAh/g，1C 克容量从 149.71 mAh/g 提高至 152.47 mAh/g，1C 循环 200 周容量保持率 95.3%，满足下游客户需求。

4.6.2. 制备的磷酸锰铁锂正极材料微观形貌

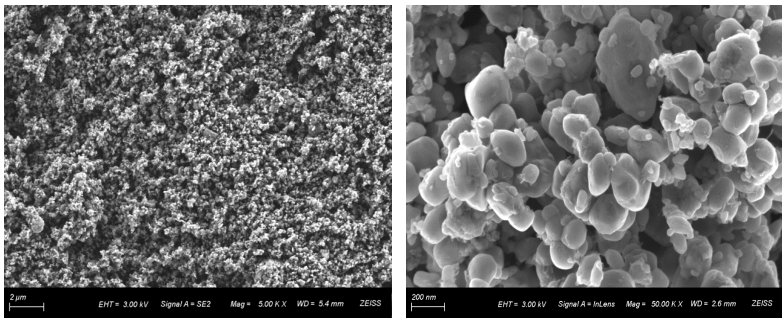


Figure 8. Microscopic morphology of prepared lithium manganese ferro phosphate
图 8. 制备的磷酸锰铁锂微观形貌

通过图 8 可以看到, 得到的磷酸锰铁锂产品呈多面体结构、颗粒分散性、一致性较好、结晶致密。

4.6.3. 制备的磷酸锰铁锂正极材料 EDS (原子级均匀分布)结果

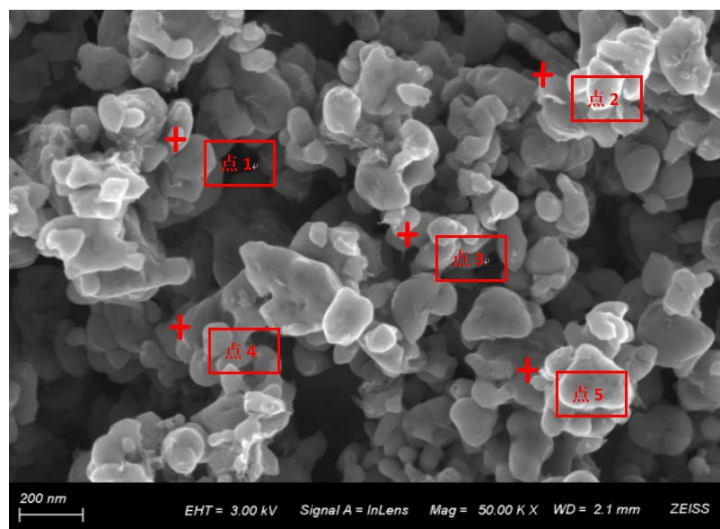


Figure 9. Electronic image SE of lithium manganese iron phosphate cathode material

图 9. 磷酸锰铁锂正极材料电子图像 SE

通过对图 9 同一批次产品磷酸锰铁锂进行不同点位电子图像(SE) 1~5 进行 EDS 点扫, 得出数据 Mn 含量在 19.43%~19.51%, Fe 含量在 13.77%~13.84%之间, Mn、Fe 波动 < 0.1%, 磷酸锰铁锂正极材料实现了原子级别的均匀分布。

5. 结论

本文以硫酸亚铁、硫酸锰、磷酸一铵为原料, 通过液相共沉淀法合成了磷酸锰铁前驱体, 通过对锰、铁混合金属液浓度、Mn/Fe 摩尔比、流量、pH 值、陈化时间、温度的精准控制, 成功制备出锰铁元素在原子级尺度均匀分布的磷酸锰铁前驱体, 该前驱体所制备的 LMFP 正极材料同时实现锰铁原子级均匀分布、材料兼具高电压平台(4.1 V)与长循环寿命, 制备的 LMFP 正极材料在 0.1C 下比容量达 158.26 mAh/g, 1C 循环 200 次后容量保持率 95.3%, 为磷酸锰铁锂正极材料提高性能优势提供了解决方案。

参考文献

- [1] Moretti, A., Sharova, V., Carvalho, D.V., Boulineau, A., Porcher, W., de Meatza, I., *et al.* (2019) A Comparison of Formation Methods for Graphite//LiFePO₄ Cells. *Batteries & Supercaps*, **2**, 240-247. <https://doi.org/10.1002/batt.201800109>
- [2] Wang, J. and Sun, X. (2015) Olivine Lifepo₄: The Remaining Challenges for Future Energy Storage. *Energy & Environmental Science*, **8**, 1110-1138. <https://doi.org/10.1039/c4ee04016c>
- [3] Wolfenstine, J. and Allen, J. (2004) LiNiPO₄-LiCoPO₄ Solid Solutions as Cathodes. *Journal of Power Sources*, **136**, 150-153. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.017>
- [4] Yang, G., Ni, H., Liu, H., Gao, P., Ji, H., Roy, S., *et al.* (2011) The Doping Effect on the Crystal Structure and Electrochemical Properties of LiMn_xM_{1-x}PO₄ (M = Mg, V, Fe, Co, Gd). *Journal of Power Sources*, **196**, 4747-4755. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.064>
- [5] Kopeć, M., Yamada, A., Kobayashi, G., Nishimura, S., Kanno, R., Mauger, A., *et al.* (2009) Structural and Magnetic Properties of Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **189**, 1154-1163. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.096>

- [6] 王彦强, 柯君雄, 王镖, 等. 磷酸锰铁前驱体的研究进展[J]. 化工管理, 2023(25): 138-141.
- [7] 丁建民. 一种使用共结晶法制备纳米级磷酸铁锰锂材料的方法[P]. 中国专利, CN113659134A. 2021-11-16.
- [8] 李德成, 黄国林, 王建琴. 一种高振实密度磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法和应用[P]. 中国专利, CN109250698B. 2022-05-03.