

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.020

PA12T/SGF 复合材料的制备及性能

王棒棒¹,张娜娜¹,付鹏^{1,2},崔喆^{1,2},张晓朦¹,赵清香^{1,2,3},刘民英^{1,2,3}

[1. 郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001; 2. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室(郑州大学),郑州 450001;
3. 中国石油和化工行业高性能尼龙工程塑料工程实验室,郑州 450052]

摘要:采用双螺杆挤出机制备了不同短切玻璃纤维(SGF)含量的聚对苯二甲酰十二碳二元胺(PA12T)/SGF 复合材料(PA12T/SGF),研究了 SGF 含量对其分散性及最终复合材料力学性能、吸水率、动态力学性能的影响。结果表明,随着 SGF 含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、硬度(邵 D)不断提高,而断裂伸长率、吸水率不断降低。当 SGF 含量达到 30% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别为 176 MPa, 181 MPa, 9.5 kJ/m², 相比纯 PA12T 分别提高 1.17 倍、2.12 倍、1.02 倍;断裂伸长率为 23%,降低至纯 PA12T 的 46%;吸水率为 0.78%,相比纯 PA12T 降低 21.2%。扫描电子显微镜(SEM)分析结果表明,SGF 在复合材料中分散较均匀。动态力学分析结果表明,随着 SGF 含量的增加,复合材料的刚性增大,韧性降低。

关键词:聚对苯二甲酰十二碳二元胺;玻璃纤维;复合材料;力学性能;吸水率;分散性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0107-05

Preparation and Properties of PA12T/SGF Composites

Wang Bangbang¹, Zhang Nana¹, Fu Peng^{1,2}, Cui Zhe^{1,2}, Zhang Xiaomeng¹, Zhao Qingxiang^{1,2,3}, Liu Mingying^{1,2,3}

[1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Application (Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China;

3. Engineering Laboratory of High Performance Nylon-Engineering Plastics of China Petroleum and Chemical Industry, Zhengzhou 450052, China]

Abstract : Poly(dodecamethylene terephthalamide) (PA12T) / short-cut glass fiber (PA12T / SGF) composites with different SGF content were prepared by the twin-screw extruder. The effects of SGF content on its dispersibility and the mechanical properties, water absorption, dynamic mechanical properties of the composites were researched. The results show that with the increase of SGF content, the tensile strength, flexural strength, notched impact strength and shore hardness (D) of the composites are continuously improved, while the elongation at break and water absorption are decreased. When the SGF content reaches 30%, the tensile strength, flexural strength and notched impact strength of the composite are 176 MPa, 181 MPa and 9.5 kJ / m², respectively, which are increased by 1.17 times, 2.12 times and 2.02 times compared with the pure PA12T. The elongation at break is 23%, which is 46% of the pure PA12T. The water absorption is 0.78%, which is 21.2% lower than that of pure PA12T. Scanning electron microscopy (SEM) results show that the SGFs are uniformly dispersed in the composite. Dynamic mechanical analysis (DMA) results show that the rigidity of the composite increase, while the toughness decreases, with the increase of SGF content.

Keywords : poly(dodecamethylene terephthalamide); glass fiber; composite; mechanical property; water absorption; dispersibility

半芳香尼龙(PA)由于其分子主链含有芳香基,相对于脂肪族 PA 具有低吸水率、高温下的高刚度以及优异的短期和长期耐热性、抗蠕变性、耐疲劳性和耐溶剂性等特点;分子主链亚甲基的存在使其相

对于全芳香 PA 具有较好的加工性,但当亚甲基数目较少时,仍存在熔点高于分解温度或流动性差、不易加工的缺点^[1]。耐高温半芳香聚对苯二甲酰十二碳二元胺(PA12T)中柔性的长链亚甲基结构的存

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307600),河南省重大科技专项(181100211200)

通讯作者:刘民英,教授,主要从事高性能尼龙材料研究 E-mail: lmy@zzu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-12

引用格式:王棒棒,张娜娜,付鹏,等. PA12T/SGF 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 107-111.

Wang Bangbang, Zhang Nana, Fu Peng, et al. Preparation and properties of PA12T/SGF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 107-111.

在,使其具有良好的加工性、一定的韧性,但在一定程度上限制了其力学性能和尺寸稳定性^[2]。因此,通过改性以进一步提高 PA12T 基复合材料的力学性能和尺寸稳定性,对于拓宽其在汽车、电子和航空等行业中的应用范围是至关重要的。

玻璃纤维 (GF) 由于耐热性好、力学强度高、耐腐蚀性好等优点在高分子材料增强改性中得到广泛应用。短切玻璃纤维 (SGF) 又称 GF 短切原丝,由特制的浸润剂拉制的原丝经湿法在线短切而成,其具有集束性好、干态流动性优良和毛屑含量低等优点,对连续喂料非常有利,并且在制品中的分布较普通 GF 均匀,更有利于制品性能的提高。目前关于高分子材料的增强改性工作有大量文献报道^[3-6],但对于 PA12T 的增强改性研究工作鲜有报道。笔者利用 SGF 对 PA12T 进行改性制备了具有优异力学性能和尺寸稳定性的复合材料,可满足汽车、电子和航空等领域的需求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12T: 相对黏度为 2.64, 自制;

SGF: T435TM, 直径 10 μm , 长度 3 mm, 泰山玻璃纤维有限公司。

1.2 主要设备与仪器

微型双螺杆挤出机: SJZS-10B 型, 武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

微型注塑机: SZS-20 型, 武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Phenom G2 型, 荷兰 Phenom-World BV 公司;

电子万能试验机: SANS 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

冲击试验机: ZBC7251-C 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

邵氏硬度计: TIME5410 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

缺口制样机: XQS-V 型, 承德精密试验机有限公司;

动态热机械分析仪: Q800 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

表 1 为 PA12T/SGF 复合材料的配方。将 PA12T 和 SGF 在 80℃ 鼓风烘箱中干燥 24 h, 然后按表 1 所示配方混合, 并由微型双螺杆挤出机挤出、造粒后进行注塑, 制备标准试样。将标准试样置于

真空烘箱中, 在 125℃ (PA12T 玻璃化转变温度以上) 退火 24 h, 并在干燥皿中放置 24 h 后进行性能测试。其中双螺杆挤出机一到五区的温度依次为 280, 310, 320, 320, 320℃, 主机转速 30 r/min。注塑机工艺条件: 料筒温度 340℃, 模具温度 120℃, 注塑时间 12 s, 保压时间 12 s, 注塑压力 0.6 MPa, 保压压力 0.5 MPa。

表 1 PA12T/SGF 复合材料配方

材料	试样编号					%
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
PA12T	100	90	80	70	60	
SGF	0	10	20	30	40	

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试, 试样尺寸为 75 mm×10 mm×4 mm, 拉伸速率为 20 mm/min;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试, 试样尺寸为 75 mm×10 mm×4 mm, 试样跨度为 64 mm, 弯曲速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按照 GB/T 1843.1-2008 测试, 试样尺寸 75 mm×10 mm×4 mm, 缺口深度 2 mm;

邵氏硬度按照 GB/T 2411-2008 测试, 试样尺寸为 75 mm×10 mm×4 mm;

吸水率按照 GB/T 1034-2008 测试, 测试温度为 23℃;

断面形貌观察: 采用冲击断口试样, 用丙酮清洗断面, 镀金后用 SEM 观察;

动态力学性能测试: 采用哑铃状试样的中间部分, 尺寸为 55 mm×10 mm×4 mm, 使用三点弯曲模式, 夹具支撑跨度为 50 mm, 测量温度范围为 -100~200℃, 升温速率为 5℃/min, 恒定频率为 1.0 Hz。

2 结果与讨论

2.1 SGF 含量对复合材料力学和物理性能的影响

表 2 为不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的力学性能。从表 2 可知, 随着 SGF 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、硬度 (邵 D) 不断提高, 而断裂伸长率不断下降。当 SGF 含量达到 30% 时, 与纯 PA12T (0[#] 试样) 相比, PA12T/SGF 复合材料 (3[#] 试样) 的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别提高 1.17 倍、2.12 倍、1.02 倍; 硬度 (邵 D) 略有提高, 提高至 81.4, 但断裂伸长率降至纯 PA12T (0[#] 试样) 的 46%。复合材料的力

学性能得到提高的主要原因是 SGF 的强度远大于 PA12T 基体本身的强度,其在 PA12T 基体中形成骨架后,复合材料所受的外力则主要由 SGF 骨架承受,从而大幅提高了复合材料的力学性能^[7]。

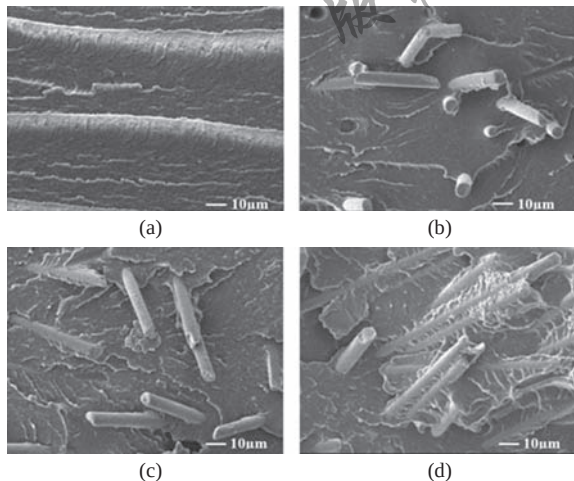
表 2 不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的力学和物理性能

试样 编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 /MPa	缺口冲击强 度 / (kJ · m ⁻²)	硬度 (邵 D)	断裂伸长 率 / %
0 [#]	81	58	4.7	76.3	50
1 [#]	107	79	5.3	78.3	30
2 [#]	136	121	8.3	79.8	26
3 [#]	176	181	9.5	81.4	23
4 [#]	192	260	14	82.0	22

当 SGF 含量增加到 40% 时,制备 PA12T/SGF 复合材料试样时出现成品率低、制备困难的问题。说明 SGF 含量的进一步增加在一定程度上限制了复合材料的流动性,加工困难^[8]。因此,优选 SGF 含量为 30% 制备 PA12T/SGF 复合材料,制备的复合材料不仅具有优异力学性能,还显示出良好的加工性。

2.2 SGF 含量对复合材料断面形貌的影响

SGF 在基体树脂中的分散性及两者之间的界面粘结性是影响复合材料性能的重要因素,SGF 在基体中的分散程度越高、两者的界面粘结性越强,复合材料的力学性能越好^[9]。图 1 为不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的冲击断面形貌的 SEM 照片。



SGF 含量: a—0; b—10%; c—20%; d—30%

图 1 不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料冲击断面形貌的 SEM 照片

由图 1 可以看出,当 SGF 含量为 10% 时,SGF 在树脂中分散较均匀并且 SGF 表面附着的树脂较少。当 SGF 含量为 20% 时,SGF 表面附着的树脂增加,当 SGF 含量达到 30% 时,SGF 表面被大量基体树脂附着,树脂出现明显的屈服现象,说明 SGF

与树脂具有较好的结合力^[10];SGF 出现成簇现象,说明 SGF 在树脂中的分散程度有所降低,但整体上分散仍然较均匀^[11]。表明随着 SGF 含量的增加,SGF 与基体树脂之间的界面粘结性增强,使得 SGF 作为骨架可以承受更多的外力,显著提高复合材料的力学性能,同时 SGF 在树脂中的分散程度降低,使得复合材料的流动性下降,加工性能降低。

2.3 SGF 含量对复合材料吸水率的影响

PA 由于其分子主链带有酰胺基团,易与水产生氢键作用,具有吸水性。PA 吸水后,其分子链段中用于连接酰胺键的一部分氢键会发生断裂,导致结晶度下降。此外,水分子充斥于 PA 非晶区的分子链间,使分子链流动性增强,并影响 PA 的尺寸稳定性,进而影响其力学性能^[12-13]。因此,有必要研究 SGF 含量对 PA12T/SGF 复合材料吸水率的影响。不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的吸水率如图 2 所示。

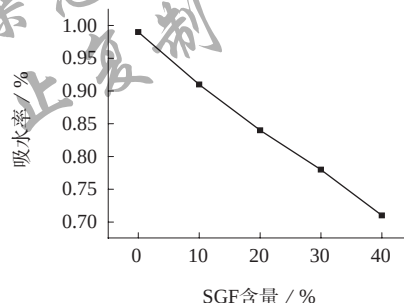


图 2 不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的吸水率

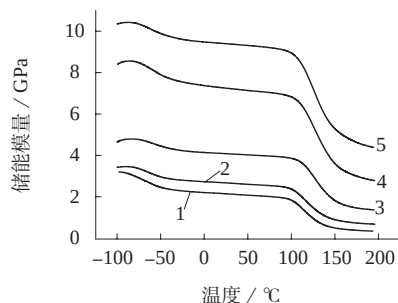
由图 2 可以看出,纯 PA12T 的吸水率为 0.99%,随着 SGF 含量的增加,PA12T/SGF 复合材料的吸水率呈现不断降低的趋势,当 SGF 含量分别为 10%,20%,30%,40% 时,复合材料的吸水率分别降低至 0.91%,0.84%,0.78%,0.71%,相较于纯 PA12T 基体,分别降低了 8.1%,15.2%,21.2%,28.3%。复合材料吸水率的降低是由于 SGF 相对于 PA12T 树脂基体具有更低的吸水率,此外,SGF 的存在可能在一定程度上阻碍水分子在 PA12T 基体树脂内的扩散,使复合材料的吸水率降低,进而提高复合材料的尺寸稳定性^[12]。

2.4 SGF 含量对复合材料动态力学性能的影响

动态热机械分析可在一定频率、温度与载荷条件下研究黏弹性材料的动态力学性能,已广泛应用于高分子材料的性能研究。储能模量表示材料的承载能力,储能模量越大,材料承载能力越强;损耗因子表示材料中的分子运动,损耗因子越大,材料中的分子运动越剧烈^[14-15]。研究复合材料的储能模量

和损耗因子,能够对复合材料的改性效果和不同相之间的相容性进行评估。因此,对 PA12T/SGF 复合材料进行动态力学性能分析很有必要。

图 3 为不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的储能模量随温度变化的关系曲线。

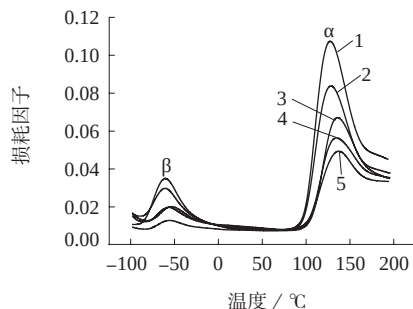


SGF 含量: 1—0; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—40%

图 3 不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的储能模量与温度的关系曲线

从图 3 可以看出, PA12T/SGF 复合材料的储能模量随着温度的升高不断降低,并且在 -80 °C 和 110 °C 附近迅速下降。在同一温度下, PA12T/SGF 复合材料的储能模量随 SGF 含量的增加逐渐增大。表明高强度 SGF 在 PA12T 树脂中形成骨架结构,SGF 骨架可以承受复合材料所受的应力。SGF 含量的增加,使应力传递点数目增加,增加了复合材料的承载能力,从而提高复合材料的刚性,提高了复合材料的力学性能。

图 4 为不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的损耗因子与温度的关系曲线。



SGF 含量: 1—0; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—40%

图 4 不同 SGF 含量的 PA12T/SGF 复合材料的损耗因子与温度的关系曲线

由图 4 可以看出,曲线共出现两个峰,分别位于 -60 °C 和 130 °C。130 °C 附近的峰为复合材料的 α 转变峰, α 转变一般对应材料的玻璃化转变,是由聚合物非晶区的链段运动引起,随着非晶区链段的运动加剧,聚合物的力学内耗迅速变大。随着 SGF 含量的增加, PA12T/SGF 复合材料的 α 转变峰逐渐变弱,并且略向高温方向移动,表明 SGF 的加入

导致 PA12T 树脂的部分分子链的柔性降低,松弛转变困难,使复合材料的玻璃化转变温度升高,刚性增大,力学性能提高^[16]。-60 °C 附近的峰为复合材料的 β 转变峰,水-聚合物络合物运动的 β 松弛机理认为, β 转变由聚合物非晶区羰基的运动引起,与水分子和小尺寸链节的运动有关,干燥时 β 转变峰高降低^[17]。因此 β 转变峰的高低可以在一定程度上反映聚合物的韧性,峰高越高,韧性越强。随着 SGF 含量的增加, PA12T/SGF 复合材料的 β 转变峰逐渐变弱。说明随着 SGF 含量的增加,复合材料的韧性降低。

3 结论

(1) 随着 SGF 含量的增加, PA12T/SGF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度逐渐增大,硬度 (邵 D) 略有提高,而断裂伸长率不断降低。当 SGF 含量达到 30% 时, PA12T/SGF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别为 176 MPa, 181 MPa, 9.5 kJ/m², 相比纯 PA12T, 分别提高了 1.17 倍、2.12 倍、1.02 倍,硬度 (邵 D) 略有提高,提高至 81.4,断裂伸长率为 23%,降低至纯 PA12T 的 46%。

(2) 随着 SGF 含量的增加, SGF 与基体树脂之间的界面粘结性增强,但分散程度有所降低。

(3) 随着 SGF 含量的增加, PA12T/SGF 复合材料的吸水率逐渐降低,当 SGF 含量分别为 30% 时,复合材料的吸水率降低至 0.78%,相较于纯 PA12T 基体降低了 21.2%。

(4) 随着 SGF 含量的增加, PA12T/SGF 复合材料的储能模量增大,刚性提高,韧性降低。

参考文献

- [1] 王萍丽,任中来,邹光继,等. 半芳香族聚酰胺的发展与应用研究[J]. 化工新型材料,2016(6):233-234,239.
Wang Pingli, Ren Zhonglai, Zou Guangji, et al. Research progress and application in semi-aromatic polyamide[J]. New Chemical Materials, 2016(6):233-234, 239.
- [2] 刘民英,赵清香,付鹏,等. 一种半芳香尼龙的制备方法: 中国, 2009102276585[P]. 2011-10-05.
Liu Mingying, Zhao Qingxiang, Fu Peng, et al. A method for preparing semi-aromatic nylon: CN, 2009102276585[P]. 2011-10-05.
- [3] Xin Haohui, Liu Yuqing, Mosallam A S, et al. Evaluation on material behaviors of pultruded glass fiber reinforced polymer (GFRP) laminates[J]. Composite Structures, 2017, 182:283-300.
- [4] 田国锋,王朝进,王召青,等. PA6/PA6I 共混物的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(8):23-27.
Tian Guofeng, Wang Chaojin, Wang Zhaoqing, et al. Preparation

- and properties of PA6 / PA6I blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):23–27.
- [5] Belmonte E, De Monte M, Hoffmann C J, et al. Damage mechanisms in a short glass fiber reinforced polyamide under fatigue loading[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 94:145–157.
- [6] Dickson A N, Barry J N, McDonnell K A, et al. Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 16:146–152.
- [7] 郝现红, 胡国胜, 张静婷, 等. 玻纤含量对 PA10T / 1010 复合材料性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(2):31–35.
Hao Xianhong, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Effect of glass fiber content on properties of PA10T / 1010 composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(2):31–35.
- [8] Belmonte E, De Monte M, Hoffmann C J, et al. Damage initiation and evolution in short fiber reinforced polyamide under fatigue loading: Influence of fiber volume fraction[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 113:331–341.
- [9] Liu Meihua, Li Rui, Wang Guo, et al. Morphology and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3):1 281–1 288.
- [10] Durai Prabhakaran R T, Pillai S, Charca S, et al. Mechanical characterization and fractography of glass fiber / polyamide (PA6) composites[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(5):834–853.
- [11] Sang Lin, Wang Chuo, Wang Yukai, et al. Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites – comparison of carbon and glass fibres[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(69):43 334–43 344.
- [12] Chaichanawong J, Thongchuea C, Areerat S. Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced polyamide composites[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(3):898–902.
- [13] Celestine A D N, Zhu S S. Effect of temperature and moisture on the mechanical properties of fiber reinforced nylon 6 composites[J]. *Challenges in Mechanics of Time Dependent Materials*, 2017, 2:109–118.
- [14] Jose S, Thomas S, Parameswaranpillai J, et al. Dynamic mechanical properties of immiscible polymer systems with and without compatibilizer[J]. *Polymer Testing*, 2015, 44:168–176.
- [15] Kister G, Dossi E. Cure monitoring of CFRP composites by dynamic mechanical analyser[J]. *Polymer Testing*, 2015, 47:71–78.
- [16] 王丽, 李远, 李文振, 等. 酰胺链硅烷界面结合剂对尼龙 66 / 玻纤复合材料性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1):97–102, 108.
Wang Li, Li Yuan, Li Wenzhen, et al. Effects of amide-chain silane interfacial binder on the properties of nylon 66 / glass fiber composites[J]. *Polymer Science and Engineering*, 2017, 33(1):97–102, 108.
- [17] 王玉东, 赵清香, 刘民英, 等. 尼龙 1212 动态力学性能的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(3):113–116.
Wang Yudong, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, et al. Study on the dynamic mechanical properties of nylon 1212[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2006, 22(3):113–116.
-
- (上接第 106 页)**
- [13] Yao Lei, Wu Qin, Zhang Peixin, et al. Scalable 2D hierarchical porous carbon nanosheets for flexible supercapacitors with ultrahigh energy density[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11):doi:10.1002 / adma.201706054.
- [14] Miao Ran, Luo Zhu, Zhong Wei, et al. Mesoporous TiO₂ modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 189:26–38.
- [15] Zhang Jin, Yuan Xingzhong, Jiang Longbo, et al. Highly efficient photocatalysis toward tetracycline of nitrogen doped carbon quantum dots sensitized bismuth tungstate based on interfacial charge transfer[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2018, 511:296–306.
- [16] Di Jun, Xia Jiexiang, Chen Xiaoliu, et al. Tunable oxygen activation induced by oxygen defects in nitrogen doped carbon quantum dots for sustainable boosting photocatalysis[J]. *Carbon*, 2017, 114:601–607.
- [17] Li Panpan, Jin Zhaoyu, Peng Lele, et al. Stretchable all-gel-state fiber-shaped supercapacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene / nanostructured conductive polymer hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18):doi:10.1002 / adma.201800124.
- [18] Soni R, Raveendran A, Kurungot S. Grafoil-scotch tape-derived highly conducting flexible substrate and its application as a supercapacitor electrode[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(10):3 593–3 600.
- [19] Li Ping, Li Jing, Zhao Zhe, et al. A general electrode design strategy for flexible fiber micro-pseudocapacitors combining ultrahigh energy and power delivery[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(8):doi:10.1002 / advs.201700003.
- [20] Akbulut S, Yilmaz M, Raina S, et al. Solid-state supercapacitor cell based on 3D nanostructured MnO₂ / CNT microelectrode array on graphite and H₃PO₄ / PVA electrolyte[J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 74:222–228.
- [21] Dong Yongqiang, Pang Hongchang, Yang Hongbin, et al. Nitrogen-doped carbon-based dots prepared by dehydrating EDTA with hot sulfuric acid and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(62):32 791–32 795.
- [22] Naderi H R, Norouzi P, Ganjali M R. Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO₂ / nitrogen-doped graphene nanocomposite[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366:552–560.