

氮掺杂石墨烯锚定 Fe_2O_3 用作锂离子电池 高性能负极材料的研究

米盼盼^{1*}, 郭明钢^{1,2}, 代岩¹, 张旭²

(1.大连理工大学盘锦产业技术研究院,辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室,
辽宁盘锦,124221; 2.大连理工大学,辽宁盘锦124221)

摘要:以石墨烯为导电基底,通过调控多巴胺的添加顺序,成功地制备了氮掺杂石墨烯负载 Fe_2O_3 复合材料。扫描电镜和透射电镜表征结果表明,平均尺寸约为 20 nm 的 Fe_2O_3 均匀分布在氮掺杂石墨烯片表面。所制备的氮掺杂石墨烯负载 Fe_2O_3 复合材料展现了良好的锂离子存储性能,在 0.1 A/g 的电流密度下首次放电容量可以达到 1 434 mA·h/g,并在 2 A/g 下循环 480 次依然保持初始容量的 78%。

关键词:锂离子电池;负极材料;氮掺杂;石墨烯; Fe_2O_3

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0138-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.029

Nitrogen-doped graphene anchored Fe_2O_3 as high-performance anode materials for lithium-ion batteries

MI Pan-pan^{1*}, GUO Ming-gang^{1,2}, DAI Yan¹, ZHANG Xu²

(1.Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Panjin Industrial
Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China;
2.Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: Fe_2O_3 /nitrogen-doped graphene is produced through regulating the addition order of dopamine, with nitrogen-doped graphene as conductive substrate and dopamine as nitrogen source. It is verified through characterization by scanning and transmission electron microscopy that Fe_2O_3 nanoparticles with a size of around 20 nm are dispersed homogeneously on the surface of nitrogen-doped graphene. The prepared Fe_2O_3 /nitrogen-doped graphene exhibits superior performance in Li storage with an initial discharge capacity reaching 1,434 mAh·g⁻¹ at a current density of 0.1 A·g⁻¹, and shows a good cycling property with 78% capacity remained over 480 cycles at a current density of 2 A·g⁻¹.

Key words: lithium-ion batteries; anode materials; nitrogen doping; graphene; Fe_2O_3

随着全球能源危机的加剧,能源与环境问题日益突出,开发清洁能源与可再生能源是解决能源与环境问题的有效策略之一。然而近些年兴起的风能、潮汐能和太阳能并网发电等受时间和空间的限制比较大,其发电的不连续性特点容易对电网造成损害^[1-2]。因此,开发高效且安全可靠的能源储存和转化装置对高效利用新能源极为重要。其中锂离子电池由于高能量密度、低成本、无记忆效应等特点而备受关注,广泛应用于各个领域^[3]。目前商业化锂离子电池所使用的石墨负极仅具有较低的嵌锂/脱锂电位,其理论比容量只有 372 mA·h/g,且循环寿命较短,难以满足日益增长的需求^[4]。

因此,多种负极材料如杂原子掺杂碳、硅基材

料、金属氧化物等被研究者们设计与开发出来,以期获得更高的储锂容量^[5-7]。作为重要的电负极材料,过渡金属氧化物如 Fe_2O_3 、MnO 和 NiO 能够有效地改善电池的储锂性能以及循环性能^[8-11]。其中 Fe_2O_3 以其较高的理论比容量(1 007 mA·h/g)、资源丰富、成本低廉等优势展现出巨大的应用潜力。然而,较低的导电性、较差的锂离子传输效率以及充放电过程中所产生的体积膨胀和收缩等问题依然阻碍着 Fe_2O_3 负极材料在锂离子电池中的实际应用^[11]。

石墨烯是一种具有超强导电性的二维结构材料,作为负极材料应用于锂离子电池中可促进快速传质、缩短锂离子扩散路径、提高锂离子电池的电化

收稿日期:2020-12-23;修回日期:2021-09-09

基金项目:辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室开放课题基金资助项目(ZJKF2010)

作者简介:米盼盼(1988-),女,硕士,工程师,研究方向为新型能源材料研究,通讯联系人 mipanpan2016@126.com。

学性能^[12]。而当对石墨烯进行氮掺杂时,引入的氮元素能够通过提供表面赝电容的方式进一步提升锂离子电池的性能^[13]。如 Zeng 等^[11]合成了 Fe₂O₃/氮掺杂石墨烯纳米材料,氮掺杂石墨烯的引入显著提升了其循环周期和首次库伦效率,在 0.1 C 下初始容量可以达到 1 094.9 mA·h/g,当电流密度提升至 1 C 时,复合材料的容量依旧可以达到 884.7 mA·h/g。然而,目前的 Fe₂O₃/氮掺杂石墨烯的制备方法还存在步骤繁琐、可控性差等问题,因此亟需开发一种高效制备 Fe₂O₃ 与氮掺杂石墨烯的复合物的方法。

因此,笔者以石墨烯为导电基底,利用多巴胺在碱性条件下可以自发聚合的特点,并结合多巴胺的电负性基团易于与带正电的 Fe³⁺ 离子配位防止其在后续高温过程团聚的优势,通过调控多巴胺的添加顺序,成功地制备了一系列的 Fe₂O₃/氮掺杂石墨烯复合物,并对所制备的复合材料的存储性能进行了研究。

1 实验材料

天然石墨,天津市宏宇有限公司生产;95%~98%浓硫酸,西陇化工股份有限公司生产;五氧化二磷、硝酸铁、盐酸多巴胺、过硫酸钾等,天津市大茂化学试剂厂生产。

2 实验方法

2.1 氧化石墨的制备

利用改进的 Hummers 法制备氧化石墨。简要制备步骤如下:在 50 mL 硫酸中依次加入 10 g 天然石墨、10 g P₂O₅ 和 10 g K₂S₂O₈,在 80℃ 下反应 4 h 得到预氧化石墨。随后,将预氧化石墨加入到 360 mL 浓硫酸中,在冰浴条件下缓慢加入 50 g 高锰酸钾,搅拌 2 h 后升温至 35℃,继续搅拌 2 h,随后缓慢加入 700 mL 去离子水并继续搅拌 2 h,反应结束后加 30 mL 双氧水。产品静置,离心,去除杂质,冷冻干燥后备用。

2.2 Fe₂O₃/氮掺杂石墨烯复合材料的制备

称取 40 mg 的氧化石墨于烧杯中,再加入 50 mL 去离子水超声分散,磁力搅拌 20 min,然后加入 45 mg 盐酸多巴胺和 404 mg 的硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)搅拌 30 min(氧化石墨与硝酸铁的质量比为 1:10),以 250 μL/min 的速率向溶液中注入 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 9。室温下反应 24 h,反应结束后,将产物离心至中性,冷冻干燥

24 h,将材料研磨后放入管式炉,在氩气气氛下以 2℃/min 速率升温至 500℃并保持 2 h,得到 Fe₂O₃/氮掺杂石墨烯复合材料(Fe₂O₃/NG-A-1)。改变氧化石墨与硝酸铁的质量比为 4:10 和 0.5:10,重复上述制备过程,得到 Fe₂O₃/NG-A-2 和 Fe₂O₃/NG-A-3。改变盐酸多巴胺和硝酸铁的加入顺序,先混合氧化石墨和盐酸多巴胺,调节 pH 至 9,反应 24 h 得到聚多巴胺/石墨烯,随后再加入硝酸铁,重复上述步骤,煅烧后得到产物 Fe₂O₃/NG-B;先混合氧化石墨和硝酸铁,后加入盐酸多巴胺并重复上述步骤得到的产物命名为 Fe₂O₃/NG-C。作为参比样,Fe₂O₃/NC 的制备步骤与 Fe₂O₃/NG-A-1 一致,区别在于不加氧化石墨。

2.3 材料表征

利用日本理光(Rigaku)公司生产的 D/max-2400 型号 X 射线衍射仪对材料进行表征,X 射线源为 Cu Ka,测试角度范围为 5° ≤ 2θ ≤ 80°,扫速为 10°/min。利用美国 TA 公司生产的 TA-Q50 型热重分析仪对材料进行热重分析,最初温度为室温,最终温度为 600℃,气氛为空气。利用的 USA FEI Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜和 FEI Tecnai G²F30 透射电子显微镜对材料的微观形貌进行分析。利用 Thermo Fisher ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪对材料的表面化学组成进行分析。

2.4 锂电电极的组装与测试

2.4.1 电池负极片的制备

材料为粉末状材料,首先将活性物质、super 乙炔黑和聚偏氟乙烯粘结剂按质量比 8:1:1 混合并进行研磨,然后加入适量 N-甲基吡咯烷酮。再充分磨均匀至浆糊状,将浆料用刮刀均匀涂在铜箔上,厚度为 50 μm,之后将铜箔转移到真空烘箱,在 120℃ 下真空干燥 12 h,最后用打孔器切成直径为 1 cm 的圆片,称量并选择合适质量的圆片直接用作电极。

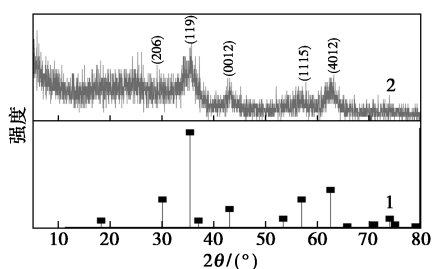
2.4.2 纽扣电池的组装与测试

组装的锂离子电池均为半电池,组装过程在布劳恩手套箱中进行,进入手套箱之前需保证氧及水体积分数均低于 0.1 μL/L。首先在正极壳(CR2016)上加入半滴电解液,放入电极片,加入 2 滴电解液,然后放入隔膜(Celgard 2400),在隔膜中央加入半滴电解液,一次放入锂片和垫片(厚度为 1 mm),最后扣上负极电池壳用电池封口机密封。采用武汉市金诺电子有限公司生产的 LANDCT2000 电池测试系统进行测试。其中活性物质为 Fe₂O₃ 的锂离子电池,其电压窗口为 0.01~3 V。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 分析

样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的 XRD 衍射图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 30.3° 、 35.7° 、 43.2° 、 57.3° 和 62.8° 处的衍射峰分别对应 Fe_2O_3 的 (2 0 6)、(1 1 9)、(0 0 12)、(1 1 15) 和 (4 0 12) 晶面(PDF# 25-1402),说明在该制备条件下可以形成样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{氮掺杂石墨烯}$ 复合材料。

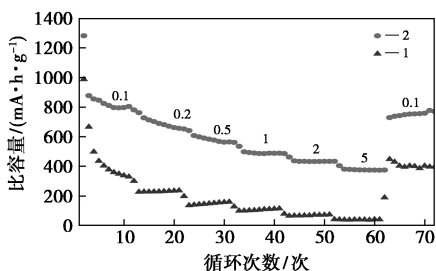


1—PDF#25-1402;2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$

图 1 样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的 X 射线衍射图

3.2 样品的电化学性能分析

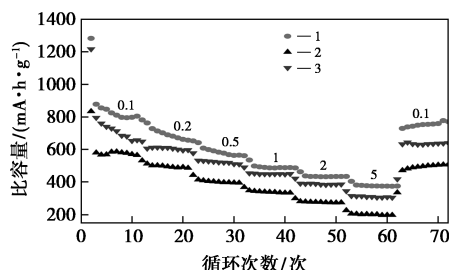
首先考察了石墨烯的引入对所制备材料的电化学性能的影响,样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NC}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的倍率性能如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 0.1 A/g 的电流密度下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的首次放电和充电比容量为 $1282 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。而对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NC}$ 而言,其首次放电和充电比容量仅为 $988 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。从第 2 圈以后, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 电极显示了较好的稳定性,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NC}$ 呈现了较快的下降。当电流密度升至 5 A/g 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 依然可以保持 $405 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右的容量。而在经过不同电流密度后重新回到 0.1 A/g 时材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的比容量回复到了 $772 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,表明所制备的复合电极具有良好结构稳定性。说明石墨烯的引入不仅能显著提升锂离子电池的容量,也能够有效改善其倍率性能。



1— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NC}$;2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$

图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NC}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 的倍率性能图

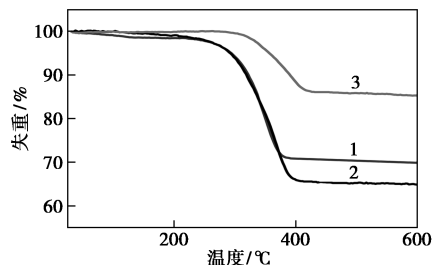
不同石墨烯质量分数所制备的复合材料对锂离子电池倍率性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 依然展现出了最优的电化学性能,说明材料中适宜质量分数的石墨烯是提高复合材料性能的重要因素。



1— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$;2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$;3— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$

图 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$ 的倍率性能曲线

通过热重分析仪考察不同材料中石墨烯以及 Fe_2O_3 的质量分数,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着原料中氧化石墨的质量分数的提升,产物中 Fe_2O_3 的质量分数逐渐降低, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$ 中氮掺杂石墨烯的质量分数分别约为 30% 、 36% 和 15% 。对应的是 Fe_2O_3 的质量分数分别为 70% 、 64% 和 85% 。对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$ 而言,较低的石墨烯质量分数会影响整体材料的导电性,同时也不利于 Fe_2O_3 颗粒的分散,进而导致 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$ 容量较低。而对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$,较高的石墨烯质量分数降低了活性物质 Fe_2O_3 的载量,而且石墨烯的 $\pi-\pi$ 共轭结构还会引起石墨烯片层之间的团聚,影响了其电化学性能。

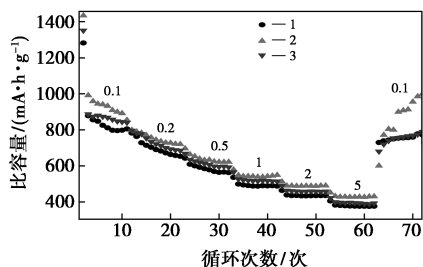


1— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$;2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$;3— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$

图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-2}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-3}$ 的热失重曲线

不同电流密度下的倍率性能如图 5 所示。从图 5 中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在 0.1 A/g 时可逆比容量到达了 $1434 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,首次库伦效率达到了

67%, 电池的可逆比容量随着电流密度的增加缓慢下降, 在电流密度分别 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 时, 比容量分别达到 854、721、621、549、451 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 显著优于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-C}$ 。当电流密度恢复到 0.1 A/g 时, 电池能够恢复大部分的比容量, 展现了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 较好的电化学性能。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的制备方法是先通过多巴胺原位聚合复合石墨烯, 聚多巴胺-石墨烯复合物在负载铁离子时, 多巴胺中富含的电负性氮基团易与带正电的 Fe^{3+} 离子结合, 有利于防止后续高温处理过程中所生成的 Fe_2O_3 的团聚, 也有利于提升复合材料的电化学稳定性。

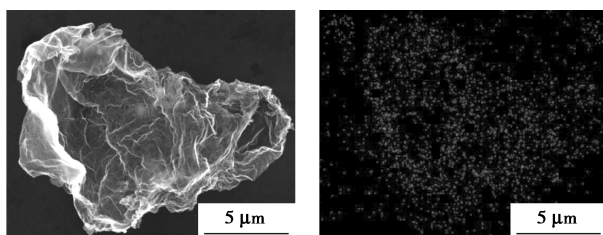


1— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$; 2— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$; 3— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-C}$

图5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-A-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-C}$ 在不同的电流密度下的倍率性能曲线

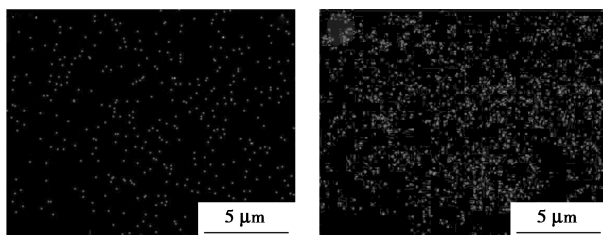
3.3 样品的 SEM 和 TEM 分析

对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 进一步进行结构与组成分析, 以分析其高储锂性能。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的扫描电镜图及其对应的元素分布图如图 6 所示。从图 6 中可以看出, Fe_2O_3 均匀地分散在具有褶皱且较为舒展的氮掺杂石墨烯片层上, 其所对应的元素分布图中可



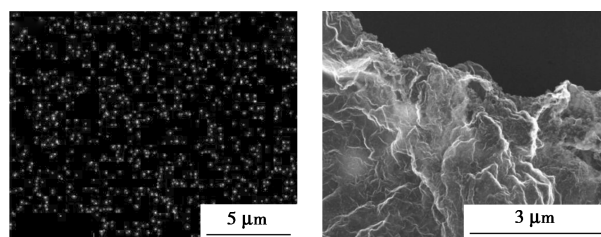
(a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在不同尺度下的扫描电镜图

(b) 图(a)尺度下的 Fe 元素的分布图



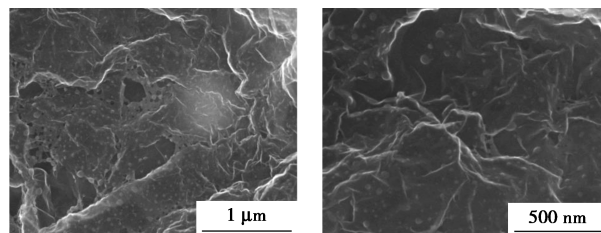
(c) 图(a)尺度下的 N 元素的分布图

(d) 图(a)尺度下的 O 元素的分布图



(e) 图(a)尺度下的 Fe 元素的分布图

(f) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在不同尺度下的扫描电镜图



(g) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在不同尺度下的扫描电镜图

(h) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在不同尺度下的扫描电镜图

图6 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的扫描电镜图及其对应的元素分布图

以看出, N 元素和 Fe 元素均匀地分布在整個石墨烯片层上, 说明该制备方法成功地将氮掺杂均匀地引入到了石墨烯中, 并实现了 Fe_2O_3 的均匀负载。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的透射电镜图如图 7 所示。由图 7 中可以看出, Fe_2O_3 在氮掺杂石墨烯表面均匀分散, 尺寸约为 20 nm 左右。较小的尺寸且分散均匀的 Fe_2O_3 可以提供大量的活性位, 并与锂离子发生氧化还原反应进而提升电化学容量。

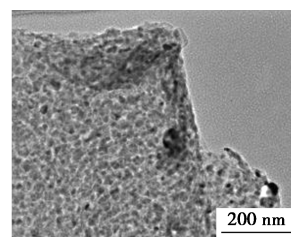


图7 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的透射电镜图

3.4 XPS 分析

X 光电子能谱(XPS)则可以对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的组成进行分析, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的 XPS 能谱分析结果如图 8 所示。从图 8(a)中可以明显地看到 284.6、285.5、286.8 eV 以及 288.9 eV 处 4 个分峰, 分别归属于石墨化碳、醇醚形式碳、羰基碳以及羧基或者酯基形式碳¹⁵。从图 8(b)中可以看出, 在 398.4、400.1 eV 和 402.9 eV 处有 3 个显著的分峰, 分别归属于吡啶氮、吡咯氮和石墨化氮^[16]。氮掺杂的存

在,一方面可以较好地锚定所负载的 Fe_2O_3 ,防止其在充放电过程中发生团聚和脱落;另一方面自身也可以通过提供赝电容的方式来提升电池性能。从图 8(c)中可以看出,724.3 eV 和 711.2 eV 处的峰是 Fe^{3+} 的能谱峰,进一步证明了 Fe_2O_3 的存在。

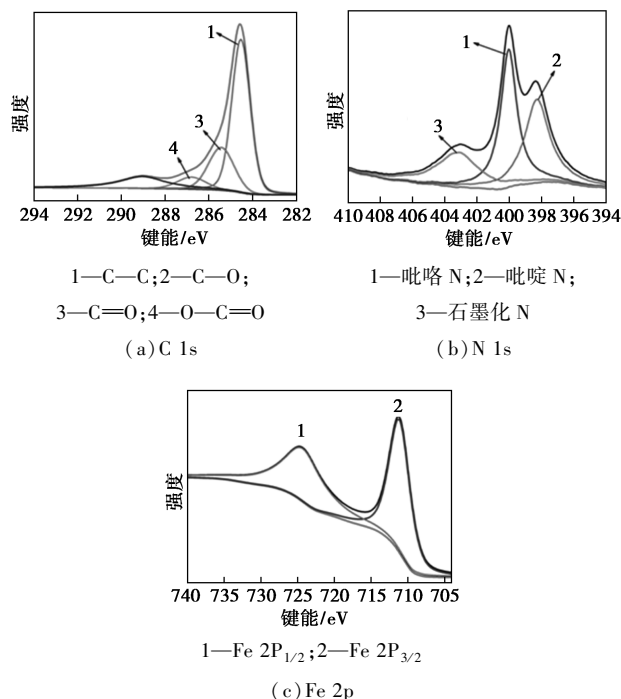
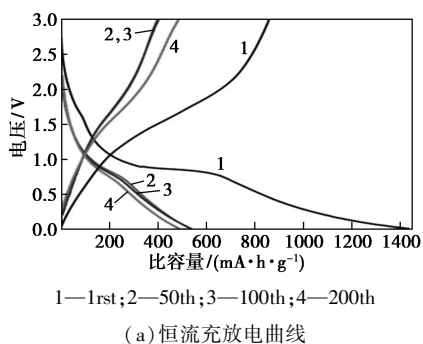


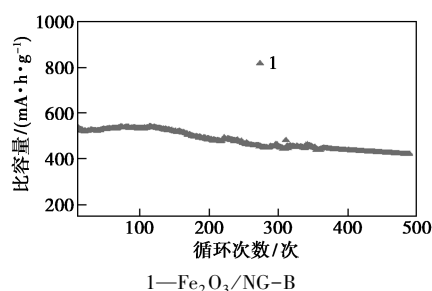
图 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的 XPS 能谱

3.5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 的循环性能

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在 2 A/g 电流密度下的恒流充放电曲线及循环性能测试结果如图 9 所示。由图 9(a)中可以看出,在放电曲线中,0.77 V 附近出现 1 个明显的电压平台,归属于 Fe_2O_3 到 $\text{Fe}(0)$ 的还原过程。而充电曲线中,1.77 V 处出现的电压平台,则归属于相应的氧化反应。由图 9(b)中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 在重复充放电 200 次后依然有 482 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的比容量; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 电极在 480 次循环后比容量依然可以达到 433 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,保持了初始容量的 78%,展现出了优异的循环性能。



(a) 恒流充放电曲线



(b) 循环性能测试结果

图 9 样品 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B-1}$ 在 2A/g 电流密度下的恒流充放电曲线

4 结论

成功地制备了一种性能优异的氮掺杂石墨烯负载 Fe_2O_3 复合材料。氮掺杂石墨烯的引入可以显著提升 Fe_2O_3 的电化学性能,而且,石墨烯的质量分数需要经过严格控制才能够达到较优的储锂性能。与此同时,原料的不同添加顺序也对复合材料的性能起着重要的影响。经过优化后所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NG-B}$ 复合材料在 0.1 A/g 的电流密度下,具有 1 434 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的初次充放电容量,而且在 2 A/g 电流密度下,循环 480 次后仍然具有 433 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的可逆容量,展现了优异的循环稳定性。

参考文献

- [1] Wang Q K, Shen J N, He Y J, *et al.* Design and management of lithium-ion batteries: A perspective from modeling, simulation, and optimization[J]. Chinese Physics B, 2020, 29: 068201.
- [2] Zhang L, Qin X, Zhao S, *et al.* Advanced matrixes for binder-free nanostructured electrodes in lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2020, 32: 1908445.
- [3] Yu P, Cao G, Yi S, *et al.* Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors[J]. Nanoscale, 2018, 10: 5906-5913.
- [4] Shi W, Zhang Y, Key J, *et al.* Ma, Three-dimensional graphene sheets with NiO nanobelt outgrowths for enhanced capacity and long term high rate cycling Li-ion battery anode material [J]. Power Sources, 2018, 379: 362-370.
- [5] Fang S, Bresser D, Passerini S, *et al.* Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium- and sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10: 1902485.
- [6] Fang R, Chen K, Yin L, *et al.* the regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries [J]. Adv Mater, 2019, 31(9): 1800863.
- [7] Jang J, Kim H, Lim H, *et al.* Surfactant-based selective assembly approach for Si-embedded silicon oxycarbide composite materials in lithium-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126091.

(下转第 147 页)

型二氧化钛单晶, CuPc 成功沉积在 TNRA 表面实现了良好接触。

(3) 在电位为 $1.23V_{\text{RHE}}$ 时光电流密度从大至小顺序为: CTNRAs > CTNRAs after 8 h > TNRA > CuPc, 其中, CuPc 基本没有光电流响应, 而 CTNRAs 和经过 8 h 照射的 CTNRAs 都具有较强的光电流响应。CTNRAs 的光电转换效率高于 TNRA, 380 nm 处 TNRA 的光电转换效率约为 CTNRAs 的 46.7%。

参考文献

- [1] 谈国华, 闫共芹, 余冬燕. 尖晶石型铁氧体/TiO₂ 复合材料的水热法制备及性能研究进展[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(1): 30-39.
- [2] 巩云, 王龙龙, 徐亚琪, 等. 二氧化钛光催化材料的改性研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1037-1040.
- [3] Zhu Y, Yan X, Ge Y, *et al.* Facile synthesis of novel Roe-like TiO₂ hollow nanospheres with mesoporous cavity for improved photocatalytic activity[J]. Functional Materials Letters, 2017, 10(3): 1-4.
- [4] 王军, 罗玉红, 谢亚楠. 不同晶体结构 TiO₂ 的光催化性能[J]. 湖北师范大学学报, 2021, 41(2): 29-33.
- [5] 李超, 钟婉菱, 刘小明, 等. H-TiO₂/g-C₃N₄ 的制备及光催化降解性能研究[J]. 河南理工大学学报, 2021, 40(4): 194-200.
- [6] Kavitha V, Ramesh P S, Geetha D. Synthesis of Cu Loaded TiO₂ nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. International Journal of Nanoence, 2016, 15(6): 2-8.
- [7] 谢文静, 孙荣基, 陈志莉, 等. 溶胶-凝胶制备工艺对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响[J]. 太阳能学报, 2021, 42(5): 131-137.
- [8] 包璐璐, 郭丽君, 张卫珂, 等. 模板法制备纳米洋葱碳/二氧化钛及其光催化性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(2): 140-145.
- [9] 张理元, 尤佳, 钟雅洁, 等. CTAB 对无机沉淀-胶溶法制备介孔层状 TiO₂ 结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(24): 24014-24018.
- [10] Zhang Y, Yang H, Zou W. Small amount of TiO₂ modified SnO₂ with enhanced photocatalytic performance toward the removal of rhodamine B[J]. Micro & Nano Letters, 2020, 15(14): 1033-1037.
- [11] Phuoc H L, Le T H, Tu N L, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO₂ nanotube arrays using a simple sintering process[J]. Micromachines, 2018, 9(12): 618-621.
- [12] Khavar A, Moussavi G, Mahjoub A R, *et al.* Synthesis and visible-light photocatalytic activity of In, S-TiO₂@ rGO nanocomposite for degradation and detoxification of pesticide atrazine in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 300-311.
- [13] Liu D, Zhou J, Wang J, *et al.* Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 332-341.
- [14] 张春华, 赵晓波, 李跃军, 等. (BiO)₂CO₃-Bi-TiO₂ 复合纳米纤维制备及其光催化降解抗生素[J]. 应用化学, 2021, 38(1): 99-106.
- [15] 刘显, 朱雷, 汪恂, 等. Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3139-3144.
- [16] 胡晓霞, 张彩云, 刘保江. 水热法制备 WO₃/TiO₂ 复合光催化材料及光催化性能[J]. 印染, 2020, 46(11): 12-16.
- [17] 刘恩洋, 毕晓健, 于思荣, 等. 钛网表面 TiO₂ 纳米管阵列的制备及光催化性能研究型实验设计[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(1): 65-69.
- [18] Do T, Nguyen D Q, Nguyen K T, *et al.* TiO₂ and Au-TiO₂ nanomaterials for rapid photocatalytic degradation of antibiotic residues in aquaculture wastewater [J]. Materials, 2019, 12(15): 2434-2436.
- [19] 唐燕, 周荻雯, 朱影, 等. Bi₂WO₆/TiO₂ 纳米带的制备及其可见光催化性能[J]. 上海大学学报, 2020, 26(6): 954-962.
- [20] 帅欢, 杜高翔, 王俊, 等. TiO₂-C@ 硅藻土复合光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(12): 12215-12220.
- [21] Elbakkay M H, Roubay W E, El-Dek S I, *et al.* S-TiO₂/S-reduced graphene oxide for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. Applied Surface Science, 2018, 439(1): 1088-1102. ■
- [8] Jin J, Wu L, Huang S, *et al.* Hierarchy design in metal oxides as anodes for advanced lithium-ion batteries [J]. Small Methods, 2018, 2: 1800171.
- [9] Xiao Z, Ning G, Yu Z, *et al.* MnO@ graphene nanopeapods derived via a one-pot hydrothermal process for a high performance anode in Li-ion batteries [J]. Nanoscale, 2019, 11: 8270-8280.
- [10] Fu J, Kang W, Guo X, *et al.* 3D hierarchically porous NiO/Graphene hybrid paper anode for long-life and high rate cycling flexible Li-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 47: 172-179.
- [11] Qin G, Ding L, Zeng M, *et al.* Mesoporous Fe₂O₃/N-doped graphene composite as an anode material for lithium ion batteries with greatly enhanced electrochemical performance [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 866: 114176.
- [12] Zhang X, Jin L, Dai X, *et al.* A record-high ion storage capacity of T-graphene as two-dimensional anode material for Li-ion and Na-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146849.
- [13] Wang K, Li Z, *et al.* Synthesis of nitrogen and phosphorus dual-doped graphene oxide as high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. Nanosci Nanotechnol, 2020, 20: 7673-7679.
- [14] Bosch-Navarro C, Coronado E, Marti-Gastaldo C, *et al.* Gomez gomez, influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions [J]. Nanoscale, 2012, 4: 3977-3982.
- [15] Zhang X, Fan Q, Qu N, *et al.* Ultrathin 2D nitrogen-doped carbon nanosheets for high performance supercapacitors: Insight into the effects of graphene oxides [J]. Nanoscale, 2019, 11: 8588-8596. ■

(上接第 142 页)