

# 二氧化钛纳米阵列的制备与 光电催化性能研究

陈和祥<sup>1\*</sup>, 张君<sup>1</sup>, 朱宪忠<sup>1</sup>, 王卉<sup>2</sup>

(1.南京信息职业技术学院, 江苏南京 210023; 2.南京理工大学, 江苏南京 210094)

**摘要:**采用高压釜水热法和电沉积法制备了 FTO@TiO<sub>2</sub>(TNRAs)和 FTO@TiO<sub>2</sub>@CuPc(CTNRAs)纳米阵列,优化了 CTNRAs 的 CuPc 电沉积时间,并对比分析了 CTNRAs 和 TNRAs 形貌、物相组成和光电催化性能。结果表明,随着电沉积时间的延长,CTNRAs 表面 CuPc 负载量逐渐增大,而光电流密度先增加后减小,CTNRAs 的最优 CuPc 电沉积时间为 60 s,此时具有最大的光电流密度和光电流密度增长率。在 TNRAs 基板上电沉积 CuPc 不会改变纳米阵列的原始结构,CTNRAs 中 CuPc 成功沉积在 TNRAs 表面并实现了良好接触。1.23V<sub>RHE</sub>时 CTNRAs 的光电转换效率高于 TNRAs,380 nm 处 TNRAs 的光电转换效率约为 CTNRAs 的 46.7%,且连续照射 8 h 后 CTNRAs 仍具有较好的光电化学稳定性,这主要是因为 CTNRAs 具有垂直于基板生长的纳米阵列以及电沉积 CuPc 层,有助于提升二氧化钛基纳米阵列的光电转换效率。

**关键词:**二氧化钛;CuPc;电沉积时间;微观结构;光电催化性能

**中图分类号:** O643.36;X703

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)11-0143-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.030

## Preparation of titanium dioxide nanoarray and study on its photoelectrocatalytic properties

CHEN He-xiang<sup>1\*</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, ZHU Xian-zhong<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>2</sup>

(1.Nanjing Vocational College of Information Technology, Nanjing 210023, China;

2.Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** FTO@TiO<sub>2</sub>(TNRAs) and FTO@TiO<sub>2</sub>@CuPc(CTNRAs) samples are prepared by autoclave hydrothermal method and electrodeposition method. The electrodeposition time of CuPc for CTNRAs is optimized, and the micro morphology, phase composition and photoelectrocatalytic performances of CTNRAs and TNRAs are compared and analyzed. The results show that with the prolongation of electrodeposition time, the amount of CuPc loaded on the surface of CTNRAs increases gradually, while the photocurrent density first increases and then decreases. The optimal electrodeposition time of CuPc for CTNRAs is 60 s, under which the prepared CTNRAs have the highest photocurrent density and the largest growth rate of photocurrent density. The electrodeposition of CuPc on TNRAs substrate does not change the original structure of nano array. CuPc in CTNRAs is successfully deposited on TNRAs surface and achieves good contact. At 1.23 V<sub>RHE</sub>, the photoelectric conversion efficiency of CTNRAs is higher than that of TNRAs. At 380 nm, the photoelectric conversion efficiency of TNRAs is about 46.7% that of CTNRAs. After continuous irradiation for 8 h, CTNRAs has remained good photoelectrochemical stability, which is mainly because CTNRAs own nano arrays grown perpendicular to the substrate, and CuPc layer electrodeposited, which helps to improve the photoelectric conversion efficiency of titanium dioxide-based nano arrays.

**Key words:** titanium dioxide; CuPc; electrodeposition time; microstructure; photoelectrocatalysis

在传统能源日益匮乏和环境污染严重的背景下,光电化学(PEC)析氢技术由于可以通过半导体将太阳能直接转化为化学能而受到普遍关注,然而目前多数半导体普遍存在转化效率低、生成成本高等问题<sup>[1-2]</sup>,急需开发出可有效促进水分解的光阳极水分解材料来实现光-氢的有效转化。已有的研究表明,二氧化钛纳米阵列(纳米棒、纳米管等)作为光阳极具有比表面积大、电子传输通路直接、安全无毒、生成成本低等特性而有望在光电催化

领域应用<sup>[3]</sup>,但是其宽禁带在很大程度上限制了水分解效果,导致光电化学器件的光电催化性能较差<sup>[4]</sup>,较为可行的方法是选择适宜的助催化剂负载到光阳极上来提高水氧化活性, IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 等贵金属氧化物及 Co 和 Fe 等非贵金属作为产氧助催化剂具有较好的效果<sup>[5-7]</sup>,而 Cu 基催化剂作为光阳极的产氧助催化剂的报道相对较少<sup>[8]</sup>。因此,笔者尝试以有机杂环化合物酞菁铜(CuPc)为产氧助催化剂,对比分析了 CuPc 沉积前后二氧化钛纳米阵列

收稿日期:2021-07-05;修回日期:2021-08-31

基金项目:南京信息职业技术学院自然科学基金项目(YK20170301);国家自然科学基金(51902159)

作者简介:陈和祥(1981-),男,硕士,副教授,研究方向为环境功能材料,通讯联系人,chenhx@njcit.cn。

的微观结构和光电催化性能,并优化了 CuPc 电沉积时间。

## 1 试验材料与方 法

### 1.1 实验原料

钛酸四丁酯( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ )、工业纯盐酸(HCl)、聚四氟乙烯(PTFE)、三氟乙酸( $C_2HF_3O_2$ )和三氯甲烷( $CHCl_3$ ),国药集团化学试剂有限公司生产;掺杂氟的  $SnO_2$  导电玻璃(FTO,  $3\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ),武汉格奥仪器公司生产;酞菁铜(CuPc)溶液,大连达凯染化进出口有限公司生产;去离子水( $H_2O$ ),自制。

### 1.2 试样制备

采用高压釜水热法和电沉积法制备了  $FTO@TiO_2$ (TNRA)和  $FTO@TiO_2@CuPc$ (CTNRA)纳米阵列<sup>[9]</sup>。TNRA 的制备:将  $0.8\text{ mL } C_{16}H_{36}O_4Ti + 25\text{ mL HCl} + 25\text{ mL } H_2O$  混合均匀后转入装有  $100\text{ mL PTFE}$  的高压釜中,将 FTO 垂直放入并固定后置于烘箱中进行  $138^\circ\text{C}/16\text{ h}$  的反应,冷却至室温后取出导电玻璃并在管式炉中进行  $425^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$  的退火得到 TNRA。CTNRA 的制备: $4\text{ }\mu\text{mol CuPc}$  与  $6\text{ mmol } C_2HF_3O_2$  反应制备  $[CuPc.H]^+$  和  $[CuPc.H]^{2+}$ ,然后将  $[CuPc.H]^+$  和  $[CuPc.H]^{2+}$  与  $48\text{ mL } CHCl_3$  混合成电镀液,采用电沉积的方法在 TNRA 基板上通过调整沉积时间( $30\sim 150\text{ s}$ )制备不同  $[CuPc.H]^+$  和  $[CuPc.H]^{2+}$  负载量的纳米棒阵列,然后浸入氨水溶液中进行  $60\text{ min}$  的去质子化处理, $180^\circ\text{C}/1.5\text{ h}$  干燥处理后得到 CTNRA(未说明电沉积时间的 CTNRA 指电沉积时间为  $60\text{ s}$ )。

### 1.3 测试与表征

利用蔡司 Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜和 JEOL 2100 型透射电子显微镜对材料进行显微形貌和微观结构观察;利用德国 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶  $K\alpha$  辐射,扫描速度为  $1^\circ/\text{min}$ ;利用德国 RFS100 型拉曼光谱仪对材料进行拉曼光谱测试;利用日本 AXIS-ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪对元素进行定性和定量分析;利用 Plasma 3000 型电感耦合等离子发射光谱仪对 CuPc 负载量进行测定;以 AM 1.5 G(模拟太阳光)的氙灯作为光源(光强为  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ),结合 CHI 660E 型电化学工作站构建光电化学性能测试平台<sup>[10]</sup>,标准三电极体系,CTNRA、Ag/AgCl( $3\text{ mol/L}$  氯化钾溶液)和 Pt 分别作工作电极、参比电极和对电极,电解液为  $0.1\text{ mol/L}$  硫酸钠溶液,pH 为  $6.8$ ,可逆氢电极的电压  $V_{RHE}$  可用下式表示<sup>[11]</sup>:

$$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.19742 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

式中: $V_{Ag/AgCl}$  为 Ag/AgCl 的电压。

光电转化效率(IPCE)和光电流密度增长率( $G$ )可用下式表示<sup>[12-13]</sup>:

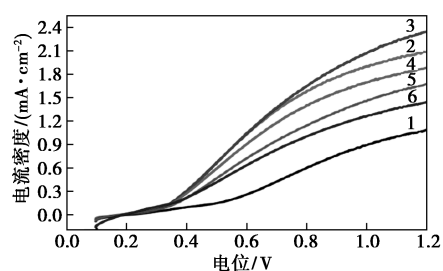
$$IPCE = (1240 \times I) / (\lambda \times J) \quad (2)$$

$$G = (I_{CTNRA} - I_{TNRA}) / I_{TNRA} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $I$  为光电化学水分解过程中的光电流密度,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\lambda$  为单色入射光波长,  $\text{nm}$ ;  $J$  为光照强度,  $\text{Lux}$ 。

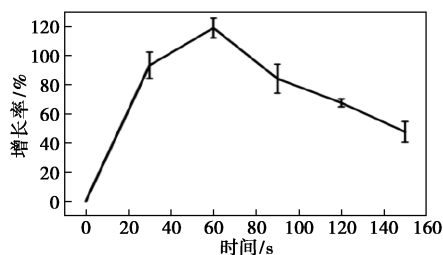
## 2 试验结果与分析

不同电沉积时间下二氧化钛基纳米阵列的光电流密度-电位和增长率-沉积时间曲线如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, $1.23V_{RHE}$  下 TNRA 的光电流密度为  $1.02\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,而电沉积 CuPc 的 CTNRA 的光电流密度都高于 TNRA,且随着电沉积时间从  $30\text{ s}$  增加至  $150\text{ s}$ ,CTNRA 的光电流密度先增加后减小,在电沉积时间为  $60\text{ s}$  时取得最大值( $2.39\text{ mA}/\text{cm}^2$ );继续增加电沉积时间,过高的 CuPc 掺杂量会降低催化活性而使得光电流密度减小。从图 1(b)中可以看出,随着电沉积时间从  $0$  增加至  $150\text{ s}$ ,光电流密度增长率呈现先增加后减小特征,在沉积时间为  $60\text{ s}$  时取得最大增长率( $119\%$ )。不同电沉积时间下二氧化钛基纳米阵列的光电流密度和 CuPc 负载量如表 1 所示。由表 1 中可见,随着电沉积时间的



1— $TiO_2$ ; 2— $TiO_2@CuPc-30\text{ s}$ ; 3— $TiO_2@CuPc-60\text{ s}$ ;  
4— $TiO_2@CuPc-90\text{ s}$ ; 5— $TiO_2@CuPc-120\text{ s}$ ;  
6— $TiO_2@CuPc-150\text{ s}$

(a) 光电流密度-电位



(b) 增长率-沉积时间

图 1 不同电沉积时间下二氧化钛基纳米阵列的光电流密度-电位和增长率-沉积时间曲线

表 1 不同电沉积时间下二氧化钛基纳米阵列的光电流密度和 CuPc 负载量

沉积时间/s	30	60	90	120	150
光电流密度/(mA·cm <sup>-2</sup> )	1.98	2.39	1.79	1.58	1.29
CuPc 负载量/(μg·cm <sup>-2</sup> )	13.3	26.0	38.6	50.2	63.4

延长, CTNRAs 表面 CuPc 负载量逐渐增大, 而光电流密度先增加后减小。综合而言, 当电沉积时间为 60 s 时, CTNRAs 的光电流密度和光电流密度增长率最大, 为最优的电沉积时间。

二氧化钛基纳米阵列的显微形貌如图 2 所示, CTNRAs 的 CuPc 电沉积时间为 60 s。从 TNRAs 显微形貌图中可以看出, 导电玻璃表面的纳米阵列基本都垂直于基底生长, 长度约为 3.0 μm、平均直径约为 580 nm, 透射电镜的选区电子衍射花样和高分

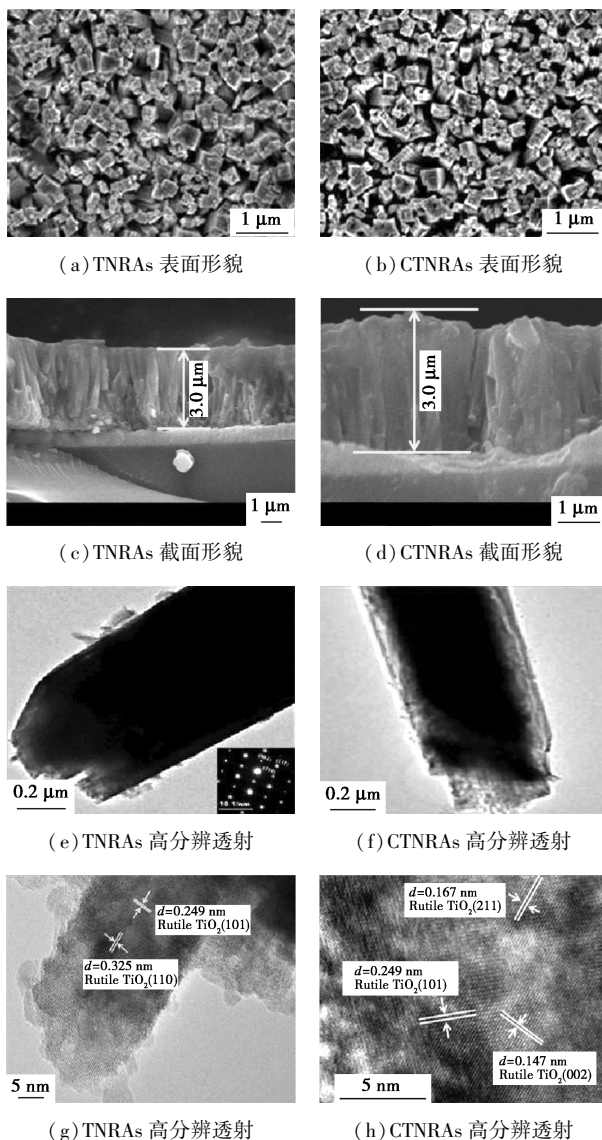


图 2 二氧化钛基纳米阵列的微观形貌

辨透射电镜的晶格间距测试结果表明, 单个纳米棒由若干较小的纳米棒组成, (110) 方向金红石型二氧化钛的晶面间距为 0.325 nm, (101) 方向金红石型二氧化钛的晶面间距为 0.249 nm。CTNRAs 的表面形貌和截面形貌中可以看出, 导电玻璃表面的纳米阵列的生长方式和纳米棒长度与 TNRAs 相似, 说明在 TNRAs 基板上电沉积 CuPc 不会改变纳米阵列的原始结构<sup>[14]</sup>, 只是表面相对较为粗糙; 高分辨透射电镜分析结果表明, CTNRAs 中纳米棒仍然为金红石型二氧化钛单晶。

二氧化钛基纳米阵列的 XRD 图谱和拉曼光谱图如图 3 所示。从图 3(a) 中可见 TNRAs 中 (101) (211) 和 (002) 晶面的二氧化钛衍射峰以及 FTO 衬底的衍射峰, 而 CTNRAs 中除二氧化钛和 FTO 衬底的衍射峰外, 还可见少量 CuPc 衍射峰, 这主要与 CuPc 负载量较少或者其处于非晶态有关<sup>[15]</sup>。从图 3(b) 中可以看出, CTNRAs 中同时可见 TNRAs 和 CuPc 的拉曼特征峰, 且特征峰位置相较 TNRAs 的 4 个特征峰和 CuPc 的 3 个特征峰都有少量偏移, 这主要与 CuPc 成功沉积在 TNRAs 表面实现了良好接触有关<sup>[16]</sup>。

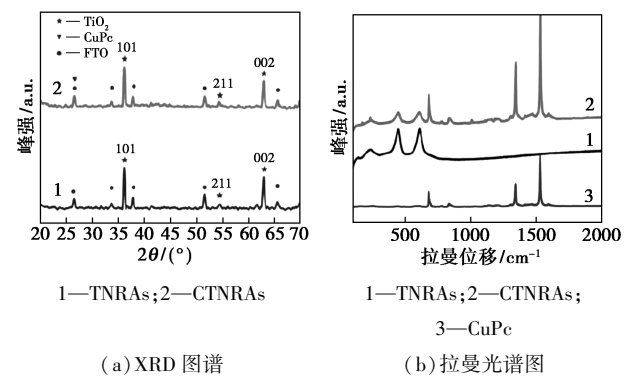


图 3 二氧化钛基纳米阵列的 XRD 图谱和拉曼光谱图

二氧化钛基纳米阵列的 XPS 图谱如图 4 所示。由图 4(a) 可知, CTNRAs 除含有 TNRAs 的 O、Ti 和 C 光电子峰外, 还出现了 Cu 和 N 的光电子峰; 从图 4(b) 中可以看出, CTNRAs 和 TNRAs 的 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 特征峰存在少量偏移; 从图 4(c) 中可以看出, Cu 2p 的高分辨率 XPS 图谱中可见 CTNRAs 中 Cu 2p<sub>3/2</sub>、Cu 2p<sub>1/2</sub> 特征峰以及卫星峰存在, 表明 Cu 以 Cu<sup>II</sup> 形式存在<sup>[17]</sup>; 从图 4(d) 中可以看出, 401.2 eV 和 399.7 eV 处的特征峰分别对应酞菁环上 N—Cu 配位键和 C—N=C 键的结合能。

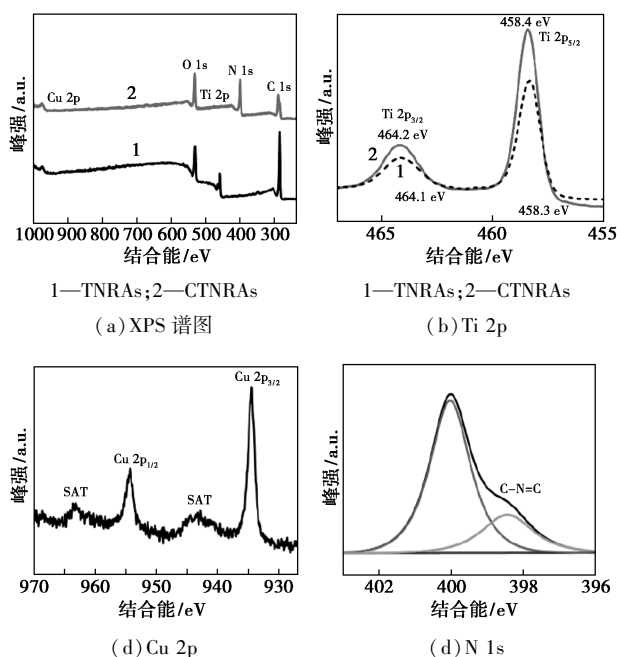


图 4 二氧化钛基纳米阵列的 XPS 图谱

二氧化钛基纳米阵列中 O 1s 的高分辨 XPS 图谱如图 5 所示。由图 5 中可以看出, TNRAs 在 532.2 eV 和 529.6 eV 处存在特征峰, CTNRAs 在 532.0 eV 和 529.6 eV 处存在特征峰, 其中, 529.6 eV 处的特征峰对应 O—Ti<sup>4+</sup> 的晶格氧, 而 532.2 eV 和 532.0 eV 处的特征峰对应 Ti—OH 的吸附氧(二氧化钛吸附水分子形成)。此外, 吸附氧/晶格氧的面积比从 TNRAs 时的 1.529 降低至 CTNRAs 的 1.101, 这主要与 CTNRAs 中二氧化钛被电沉积 CuPc 覆盖造成 Ti—OH 吸附量减少所致<sup>[18]</sup>。

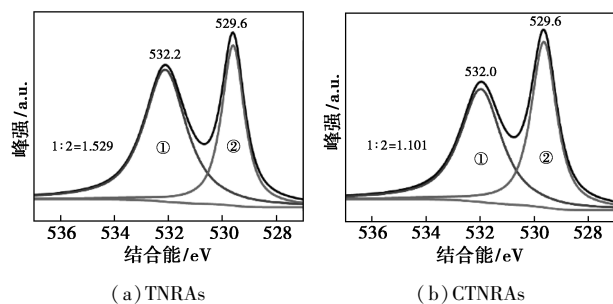
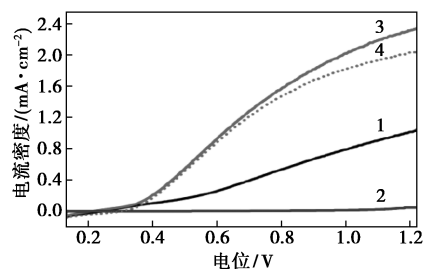


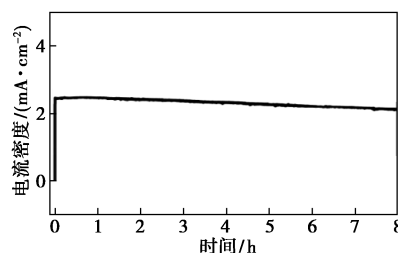
图 5 二氧化钛基纳米阵列中 O 1s 的高分辨 XPS 图谱

二氧化钛基纳米阵列的光电催化性能测试结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可知, AM 1.5G 照射条件下, 在电位为 1.23V<sub>RHE</sub> 时光电流密度从大至小顺序为: CTNRAs > CTNRAs after 8 h > TNRAs > 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。从图 6(b) 中可知, 施加光照后 CTNRAs 的光电流密度迅

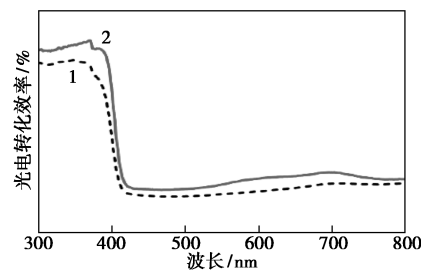
速增加, 且连续照射 8 h 后光电流密度基本没有减小, 表明优化电沉积条件下 CTNRAs 具有较好的光电化学稳定性<sup>[19]</sup>。从图 6(c) 中可知, 在相同波长下, CTNRAs 的光电转换效率都高于 TNRAs, 380 nm 处 TNRAs 的光电转换效率约为 CTNRAs 的 46.7%, 表明在 TNRAs 表面电沉积 CuPc 有助于提升二氧化钛基纳米阵列的光电转换效率, 主要与 CTNRAs 具有垂直于基板生长的纳米阵列以及电沉积 CuPc 层, 有助于分离光生电子-空穴, 增加光吸收效率、电荷收集效率和光捕获效率有关<sup>[20-21]</sup>。



1—TNRAs; 2—CuPc; 3—CTNRAs; 4—CTNRAs after 8 h  
(a) 光电流密度-电位



(b) 光电流密度-时间



1—TNRAs; 2—CTNRAs  
(c) 光电转化效率-波长曲线

图 6 二氧化钛基纳米阵列的光电催化性能

### 3 结论

(1) 随着电沉积时间的延长, CTNRAs 表面 CuPc 负载量逐渐增大, 而光电流密度先增加后减小。当电沉积时间为 60 s 时, CTNRAs 的光电流密度和光电流密度增长率最大, 为最优的电沉积时间。

(2) 在 TNRAs 基板上电沉积 CuPc 不会改变纳米阵列的原始结构, CTNRAs 中纳米棒仍为金红石

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/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> modified SnO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub>@ 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 TiO<sub>2</sub> photoelectrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 332-341.
- [14] 张春华, 赵晓波, 李跃军, 等. (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Bi-TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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. TiO<sub>2</sub> and Au-TiO<sub>2</sub> 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. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> 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. TiO<sub>2</sub>-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-TiO<sub>2</sub>/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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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)