

Co₃O₄/g-C₃N₄ 纳米材料制备 超级电容器及其电化学性能研究

常柳^{1,3}, 朱珊珊², 张彦军^{1,3*}

(1. 中北大学, 电子测试技术国家重点实验室, 山西太原 030051; 2. 北京机电工程研究所, 北京海淀 100080; 3. 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西太原 030051)

摘要:采用碳辅助法和原位沉降法将 Co₃O₄ 与石墨相氮化碳(g-C₃N₄) 进行复合得到 Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料。利用 XRD、SEM、TEM 等多种表征手段对 Co₃O₄ 和 Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料进行表征。结果表明, Co₃O₄ 均匀分布在 g-C₃N₄ 片层中形成了(2D-3D)新型结构。电化学性能测试结果表明, Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料电流密度为 1 A/g 时, 比电容达到 1 071 F/g, 比纯 Co₃O₄ 提升 4.9 倍; 在电流密度为 10 A/g 时, 经过 1 000 次循环, 比电容仍能保持 95.5%。

关键词:超级电容器; 电化学性能; 纳米材料; g-C₃N₄

中图分类号: TQ150; O646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0107-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.023

Preparation of supercapacitor from Co₃O₄/g-C₃N₄ nanometer material and study on its electrochemical properties

CHANG Liu^{1,3}, ZHU Shan-shan², ZHANG Yan-jun^{1,3*}

(1. National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Beijing Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing 100080, China; 3. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement of the Ministry of Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Co₃O₄/g-C₃N₄ composite material is synthesized jointly by carbon assisted method and in situ deposition method with Co₃O₄ and graphite carbon nitride (g-C₃N₄) as raw materials. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and other characterization methods are employed to characterize Co₃O₄ and Co₃O₄/g-C₃N₄ composite materials. Results show that Co₃O₄ distributes uniformly within g-C₃N₄ laminates to form a new structure (2D-3D). Electrochemical performance test results show that the specific capacitance of Co₃O₄/g-C₃N₄ reaches 1,071 F·g⁻¹ when the current density is 1 A·g⁻¹, which is 5.9 times that of pure Co₃O₄. The specific capacitance of Co₃O₄/g-C₃N₄ remains 95.5% after 1,000 cycles when the current density is 10 A·g⁻¹.

Key words: supercapacitors; electrochemical property; nanomaterials; g-C₃N₄

近年来,随着经济的发展和资源日益匮乏,寻找清洁能源及能源储存装置迫在眉睫,超级电容器作为能源储存设备因具有快速充放电、使用寿命长、无污染而成为当今研究热点。超级电容器的常用电极材料有过渡金属氧化物/氢氧化物[Co₃O₄、Co(OH)₂]、聚合物(聚苯胺、聚吡咯及其衍生物)、碳材料(石墨烯、碳纳米管、碳纤维、活性炭)等^[1-3],单一材料各有优缺点,很难使电化学性能有较大的改善。二元或三元复合材料使超级电容器充放电能力及循环稳定性有所提高。电极材料是影响超级电容器性能的重要因素,制备大比电容、低内阻、高循环稳定性的电极材料是亟需解决的问题。其中,过渡金属氧化物中 Co₃O₄ 具有理论电化学容量高(3 650 F/g)^[4-5]、

资源丰富、可逆性好、价格低廉等优点。但是 Co₃O₄ 也存在一定的自身缺陷,其测试比电容远小于理论值。

g-C₃N₄ 作为一种典型的二维纳米材料,具有导电性高、无污染等优点^[6-7],能够很好地弥补 Co₃O₄ 在电化学应用中的不足。笔者采用原位沉积和碳辅助法制备了 Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合纳米材料,并对其材料表面特性表征及其电化学性能分析。

1 实验部分

1.1 材料的制备

g-C₃N₄ 的制备:在带盖坩埚中加入约 30 g 尿素,以 2.5℃/min 加热到 550℃ 并保持 4 h,得到黄

收稿日期:2020-05-26;修回日期:2021-02-09

基金项目:国家自然科学基金(61501408)

作者简介:常柳(1996-),女,硕士研究生,研究方向为超级电容器电极材料,992504746@qq.com;张彦军(1975-),男,博士,副教授,主要研究方向为测试计量技术与仪器,通讯联系人,609347099@qq.com。

色粉末。在开盖坩埚中进一步以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至 500°C 并保持 2 h, 冷却至室温, 得到淡黄色粉末。

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的制备: 将制得的氮化碳 100 mg 分散于乙醇 (100 mL) 中, 超声 1 h 后, 加入 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol)、 NH_4HCO_3 (3 mmol) 连续搅拌 6 h, 用乙醇洗涤干净, 取脱脂棉泡入该溶液中, 超声 20 min, 使该溶液均匀分布在脱脂棉上, 制成前驱体。最后, 将制备好的前驱体在 600°C 下保持 2 h, 然后冷却至室温, 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 。

1.2 样品的表征

利用德国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 S-Twin F20 型的透射电子显微镜测试样品的透射电镜图, 用卡尔蔡司 EVO18 显微镜获得扫描电镜图。利用 XRD 对样品进行分析, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 步长为 0.05° , 扫描速度为 $0.5(^{\circ})/\text{s}$ 。

1.3 电极的制备及电化学性能测试

以泡沫镍为基底制备 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 电极。将泡沫镍裁剪成 $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的块状, 依次用盐酸、无水乙醇、去离子水超声 20 min, 超声完成后放入真空干燥箱干燥并称重。将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 7:2:1 的比例称重, 混合均匀后加入少量无水乙醇和质量分数为 5% 的 PTFE, 搅拌后均匀涂覆在泡沫镍表面并于 70°C 干燥 20 h, 取出后称重。按同样的方法制备 Co_3O_4 电极。以饱和甘汞电极作参比电极、铂片电极为对电极、6 mol/L 的 KOH 为电解液组成三电极体系测试电化学性能。利用 RST5202F 电化学工作站进行循环伏安测试、恒流充放电测试、交流阻抗谱测试。

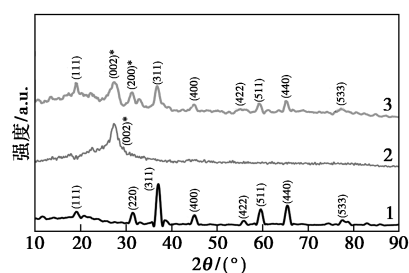
2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 Co_3O_4 、 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料的晶体结构, 结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, Co_3O_4 的光谱衍射峰在 2θ 为 19.1° 、 31.4° 、 36.9° 、 44.8° 、 55.8° 、 59.3° 、 65.4° 和 77.3° , 与 JCPDS 卡片 (JCPDS 号 42-1467) 相对应^[8-9], 分别为 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (533) 晶面, 属于 Co_3O_4 立方晶体结构。在 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图谱中, 27.3° 处的主峰与 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 面相对应^[10]。在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱中可以看到, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 (002) 峰和 Co_3O_4 的

峰相结合, 说明制备的样品是 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Co_3O_4 的复合材料。



1— Co_3O_4 ; 2— $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$; 3— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

图 1 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

利用扫描电子显微镜对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米材料表面形貌进行观察, 结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 该复合物呈球状或块状, 是 Co_3O_4 纳米颗粒的典型形貌。在球状表面有层极其不明显的透明状褶皱包覆, 此透明褶皱为二维 (2D) 层状 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米材料。展示了 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米材料的超薄层次结构特征。这种层状的超薄二维纳米片提供了大量可以提高电化学性能的活性位点^[11-12], 与 Co_3O_4 纳米颗粒构成 2D-3D 结构, 从而提高电化学性能。

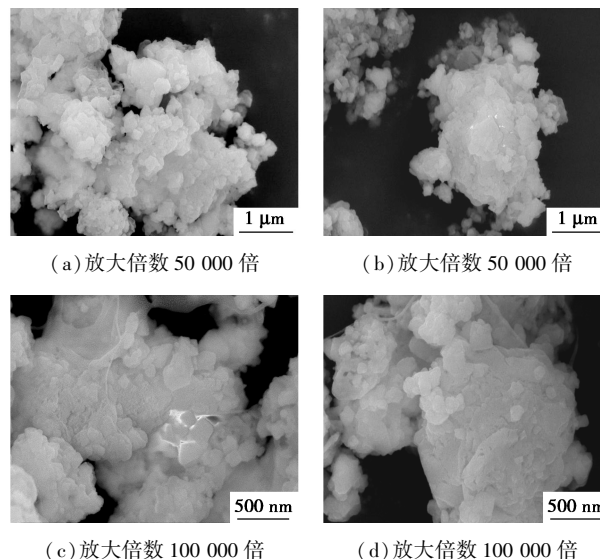


图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 不同倍数下的扫描电镜图

2.1.3 TEM 分析

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的透射电镜 (TEM) 图如图 3 所示。由图 3 (a) ~ 图 3 (c) 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 显示超薄的褶皱纳米薄片, 在其上 Co_3O_4 以黑色颗粒形式出现。黑色的 Co_3O_4 纳米粒子分散在浅色的 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 中, 2 种物质混合在一起。 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 SEM 和 TEM 图表明,

Co_3O_4 均匀分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, Co_3O_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 紧密接触。此外, 从图 4(d) 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的平面间距约为 0.20 nm 和 0.24 nm, 分别对应于 Co_3O_4 中的 (400) 和 (311) 晶面^[13-15]。由图 4(e) 中可以看出, 通过元素映射进一步证明了 Co_3O_4 纳米粒子的均匀分散, 并且在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面存在 C、N、O 和 Co 元素, 证明了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Co_3O_4 组成的复合结构的成功合成。

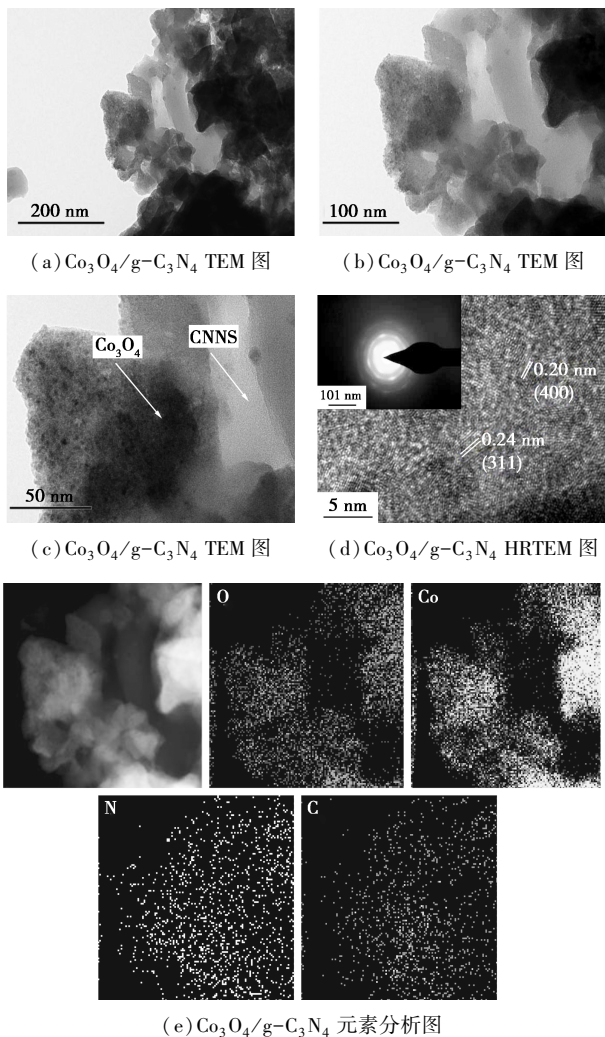


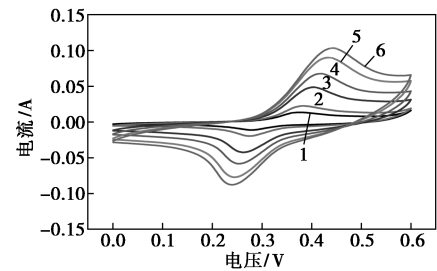
图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不同倍数下透射电镜图及元素分析图

2.2 电化学性能测试

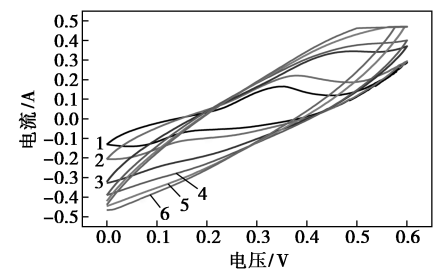
2.2.1 循环伏安测试

Co_3O_4 电极和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料电极的循环伏安曲线如图 4(a)、图 4(b) 所示。由图 4(a)、图 4(b) 中可以看出, 在 CV 曲线中的氧化还原峰是由钴不同价态之间的转变造成的。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 CV 曲线积分面积明显大于纯 Co_3O_4 , 表明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有较大的比电容。电流密度随扫

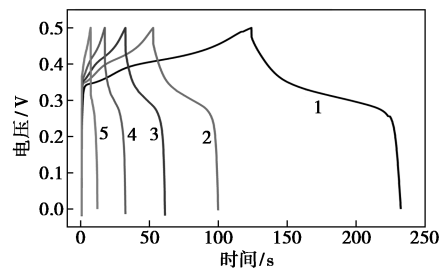
描速率的增加而增大, 且仍有明显的氧化还原峰, 表明充放电可逆性好^[16]。



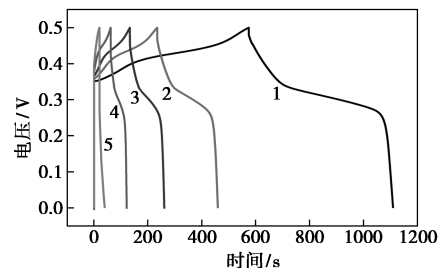
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—30 mV/s; 4—50 mV/s; 5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(a) Co_3O_4 的循环伏安曲线



1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—30 mV/s; 4—50 mV/s; 5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的循环伏安曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—5 A/g; 5—10 A/g
(c) Co_3O_4 的充放电曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—5 A/g; 5—10 A/g
(d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的充放电曲线

图 4 Co_3O_4 、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的循环伏安曲线和充放电曲线

2.2.2 恒流充放电测试

采用电流密度为 1~10 A/g 的 0~0.5 V 之间的恒电流充放电曲线对 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电极

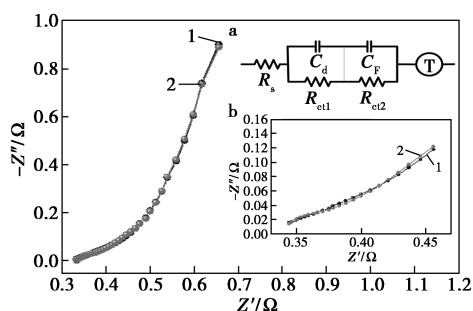
的电容进行评价,结果如 4(c) 和图 4(d) 所示。具体电容的计算式为^[17]:

$$C_m = It / (m\Delta V) \quad (1)$$

由如 4(c) 和图 4(d) 中可以看出,电流密度分别为 1、2、3、5 A/g 和 10 A/g 时,Co₃O₄ 电极的比电容分别为 217、188.8、172.8、150 F/g 和 100 F/g。Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极的比电容分别为 1 071、900、768、600 F/g 和 420 F/g。通过对 Co₃O₄ 和 Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极材料充放电性能对比可以看出,该复合材料的比电容是单一 Co₃O₄ 电极材料比电容的 4.9 倍。结果与 CV 实验结果很好地吻合,即 Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极的电化学性能相比 Co₃O₄ 电极有较大提升。复合电极电容的增加是由于 Co₃O₄ 和 g-C₃N₄ 的紧密结合所致,这一结果对提高电化学性能具有显著的意义。

2.2.3 交流阻抗谱分析

利用交流阻抗谱 EIS 分析电极材料的电解质电阻和等效串联电阻。Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极在频率范围从 100 kHz 到 0.1 Hz 内、振幅为 10 mV 的 EIS 拟合曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出,拟合曲线与 Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极的数据有较好的拟合效果。在等效电路图中,R_s 表示溶液电阻,包括电解质电阻、电极的内阻、电极-电解质的界面电阻^[18]。C_D、C_F、R_{ct} 和 T 分别代表双层电容器、法拉第伪电容、法拉第电荷转移电阻和有限厚度扩散阻抗(Warburg-T)^[19],



1—EIS 曲线;2—拟合曲线

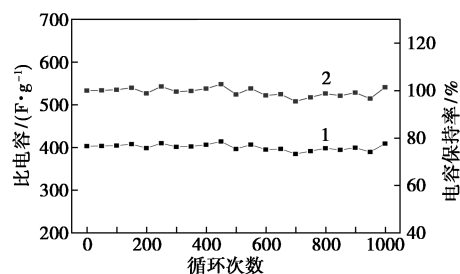
图 5 Co₃O₄/g-C₃N₄ 和 Co₃O₄ 交流阻抗谱图

曲线的斜率显示为电子 Warburg-T 阻抗^[20],其表示电极材料在电解质中的扩散和转移。等效电路图表明溶液电阻在 Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极中,电极 0.33 Ω,电荷转移电阻 R_{ct1} 可近似为 0.02 Ω。结果表明,Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极具有良好的电化学性能、优良的导电性和优异的离子扩散性。

2.2.4 循环特性曲线

Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极的循环稳定性测试结果如

图 6 所示。由图 6 中可以看出,1 000 次循环后,容量没有明显下降。在 700 个循环时,电容达到最小值 384.9 F/g,相当于电容保持率为 95.5%。因此,Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极表现出良好的稳定性和使用寿命。



1—比电容;2—电容保持率

图 6 Co₃O₄/g-C₃N₄ 电极的循环稳定性测试

3 结论

超级电容器作为一种新型储能装备被广泛地研究,采用碳辅助法和原位沉淀法结合的方法制备了 Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合电极材料,复合纳米材料 Co₃O₄/g-C₃N₄ 的电流密度在 1 A/g 时,比电容为 1 071 F/g,高于纯 Co₃O₄ 电极,其中 g-C₃N₄ 在提高电化学性能方面起着重要作用。Co₃O₄/g-C₃N₄ 复合材料具有比电容高、内阻低、电化学稳定性好等优点,表现出了非常优良的电化学性能和循环特性,是一种很有潜力的电化学电极材料。

参考文献

- [1] 温雅琼,黄钰洁,邢宝岩,等.超级电容器用花状 NiCo₂S₄ 纳米材料制备及其电化学性能研究[J/OL].现代化工:1-8[2020-05-22].
- [2] Hai Z Y, Gao L B, Xue C Y. Facile synthesis of core-shell structured PANI-Co₃O₄ nanocomposites with superior electrochemical performance in supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2016, 361: 57-62.
- [3] Wang Yile, Yu Dan, Wang Wei, et al. Synthesizing Co₃O₄ BiVO₄/g-C₃N₄ heterojunction composites for superior photocatalytic redox activity[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 232-240.
- [4] A X, et al. Controllable synthesis of mesoporous Co₃O₄ nanoflake array and its application for supercapacitor[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 674-678.
- [5] Samdani K J, Hong S H, Lee K T, et al. Morphology-controlled synthesis of Co₃O₄ composites with bio-inspired carbons as high-performance supercapacitor electrode materials [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 74: 96-102.
- [6] Fu J, Xu Q, Low J, et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 240: 116-124.

- ronmental, 2019, 243:556-565.
- [7] Guo D, Zhang M, Chen Z, *et al.* Hierarchical Co₃O₄@PPy core-shell composite nanowires for supercapacitors with enhanced electrochemical performance [J]. Materials Research Bulletin, 2017, 96:463-470.
- [8] Sun D, He L, Chen R, *et al.* Biomorphic composites composed of octahedral Co₃O₄ nanocrystals and mesoporous carbon microtubes templated from cotton for excellent supercapacitor electrodes [J]. Applied Surface Science, 2019, 465:232-240.
- [9] Sun Yanjuan, Jiang Jizhou, Liu Yi, *et al.* A facile one-pot preparation of Co₃O₄/g-C₃N₄ heterojunctions with excellent electrocatalytic activity for the detection of environmental phenolic hormones [J]. Applied Surface Science, 2018, 430:362-370.
- [10] Li Y F, Hai Z Y, Hou X J, *et al.* Self-assembly of 3D Fennel-like Co₃O₄ with thirty-six surfaces for high performance supercapacitor [J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 70(4):295.
- [11] He Fang, Wang Zhenxing, Li Yuexiang. The nonmetal modulation of composition and morphology of g-C₃N₄-based photocatalysts [J]. Elsevier B.V, 2020, 269:155-263.
- [12] Saravanakumar Balasubramaniam, Ankita Mohanty, Suresh Kannan Balasingam, *et al.* Comprehensive insight into the mechanism, material selection and performance evaluation of supercapacities [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(7):47-92.
- [13] Arooj Ahmed, Muhammad Bilal Khan Niazi, Zaib Jahan, *et al.* Enhancing the thermal, mechanical and swelling properties of PVA/Starch nanocomposite membranes incorporating g-C₃N₄ [J]. Springer US, 2020, 28(1):100-115.
- [14] Wang Tingting, Song Bo, Wang Li. A new filler for epoxy resin: Study on the properties of graphite carbon nitride (g-C₃N₄) reinforced epoxy resin composites [J]. MDPI, 2020, 12(1):76-85.
- [15] Song Xiaofang, Wang Wei, Yang Jingyu, *et al.* Novel in-situ radiation construction of thioglycolic acid capped CdS quantum dots functionalized g-C₃N₄ nanohybrids with superior photocatalytic activity under visible light [J]. Elsevier Ltd, 2019, 165:108-449.
- [16] Yang Lei, Bai Xue, Shi Juan, *et al.* Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants [J]. Elsevier B.V, 2019, 256:117-759.
- [17] Fu J, Xu Q, Low J, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 243:556-565.
- [18] Liu L, Wang J, Wang C, *et al.* Facile synthesis of graphitic carbon nitride/nanostructured α -Fe₂O₃ composites and their excellent electrochemical performance for supercapacitor and enzyme-free glucose detection applications [J]. Applied Surface Science, 2016, 390:303-310.
- [19] Chen A Y, Zhang T T, *et al.* Construction of nanoporous gold/g-C₃N₄ heterostructure for electrochemical supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2019, 294:260-267.
- [20] Zhua Y, Peng P, Wu J, *et al.* Co₃O₄@NiCo₂O₄ microsphere as electrode materials for high-performance supercapacitors [J]. Solid State Ionics, 2019, 336:110-119. ■
-
- (上接第106页)
- [5] 张惠芳, 刘国光, 万蕾, 等. 超声及 N 掺杂对 TiO₂ 光催化降解甲基橙活性的影响 [J]. 化工环保, 2012, 32(6):502-505.
- [6] 王立艳, 张晓佳, 李嘉冰, 等. 纳米 N-TiO₂ 的制备、表征及光催化性能研究 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(10):82-86.
- [7] Chen Y, Cao X, Lin B. Origin of the visible-light photoactivity of NH₃-treated TiO₂: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies [J]. Applied Surface Science, 2013, 264:845-852.
- [8] 方晓明, 张正国, 陈清林. 具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂 [J]. 化工进展, 2007, 19(9):1282-1290.
- [9] RamezaniSani S, Rajabi M, Mohseni F. Influence of nitrogen doping on visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanowires with anatase-rutile junction [J]. Chemical Physics Letters, 2020, 744:137217-137224.
- [10] Iwatsu M, Kanetaka H, Mokudai T. Visible light-induced photocatalytic and antibacterial activity of N-doped TiO₂ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 108:451-459.
- [11] Cheng X, Yu X, Xing Z. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: S1706-S1711.
- [12] 陈建峰, 邹海魁, 刘润静, 等. 超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用 [J]. 现代化工, 2001, 21(9):9-12.
- [13] 刘有智. 超重力分离工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [14] 陈建峰. 超重力反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [15] Jiao W, Liu Y, Qi G. A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157:168-173.
- [16] Shayegan Z, Lee, Haghghat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:2408-2439.
- [17] Marques J, Gomes T D, Forte M A. A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO₂ nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor [J]. Catalysis Today, 2019, 326:36-45.
- [18] 肖文敏, 周家宏, 顾晓天, 等. 氮和硫共掺杂的纳米二氧化钛的制备及表征 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006, 29(4):55-57.
- [19] Anas M, Dong S, Mahmoud K. Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, 41:209-218.
- [20] Pandian R, Natarajan G, Dhaipule N G. Types of nitrogen incorporation in reactively sputtered titania thin films: influence on UV-visible, photocatalytic and photoconduction properties [J]. Thin Solid Films, 2016, 616:466-476.
- [21] Ambrožová N, Reli M, Šihor M. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. Applied Surface Science, 2018, 430:475-487.
- [22] Chen Y, Wu Q, Liu L. The fabrication of self-floating Ti³⁺/N co-doped TiO₂/diatomite granule catalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468:514-525. ■