

TiO₂/C/BP 复合负极材料的制备及其 储锂性能研究

铁云飞, 龚福忠*, 刘茂举, 廖孙启
(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:为了提高 TiO₂ 负极材料的电化学性能,采用球磨-超声-水热法制备了 TiO₂/C/BP 复合负极材料,测定了材料的循环放电比容量、倍率性能、循环伏安曲线和交流阻抗。结果表明,二氧化钛掺杂石墨、黑磷后,二氧化钛晶型不受影响,TiO₂/C/BP 复合材料颗粒分散性得到改善、交流阻抗减小、导电性明显增强,与纯 TiO₂ 相比,电流密度为 100 mA/g,首圈放电比容量由 320 mA·h/g 提高到 502 mA·h/g,第 3 圈放电比容量由 175 mA·h/g 提高到 335 mA·h/g,经过 100 次循环后,纯 TiO₂ 的放电比容量降至 98 mA·h/g,而 TiO₂/C/BP 的放电比容量仍维持在 255 mA·h/g,放电比容量保持率明显提高,库伦效率的稳定性也得到显著提高。

关键词:二氧化钛;黑磷;石墨;比容量;负极材料

中图分类号: TQ15;O613.71

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)05-0103-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.022

Preparation of TiO₂/C/BP composite anode material and its lithium storage performance

TIE Yun-fei, GONG Fu-zhong*, LIU Mao-ju, LIAO Sun-qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: For the goal of improving the electrochemical performance of TiO₂ anode material, TiO₂/C/BP composite anode electrode material is prepared by ball grinding-ultrasonic-hydrothermal method. Cyclic discharge specific capacity, ratio performance, cyclic voltammetry curve and alternating-current impedance of the material are measured. Results show that the phase structure of TiO₂ remains unchanged after doping with graphite and black phosphorus, and TiO₂/C/BP composites have an improved particles dispersibility, a reduced alternating-current impedance and an enhanced electrical conductivity. Compared with pure TiO₂, TiO₂/C/BP composites generates a current density of 100 mA·g⁻¹, its specific discharge capacity at the first cycle increases from 320 mAh·g⁻¹ to 502 mAh·g⁻¹, and that at the third cycle increases from 175 mAh·g⁻¹ to 335 mAh·g⁻¹. After 100 cycles, specific discharge capacity of pure TiO₂ drops to 98 mAh·g⁻¹, that of TiO₂/C/BP still maintains at 255 mAh·g⁻¹. TiO₂/C/BP composites exhibit better discharge specific capacity retention rate and coulomb efficiency stability.

Key words: titanium dioxide; black phosphorus; graphite; specific capacity; anode materials

近年来,锂离子电池凭借其自身优势,应用领域越来越广泛。由于人类对于锂离子电池性能要求不断提高,因此,迫切需要开发 Li⁺ 储量大、电导率高的电极材料^[1-4]。

锂离子电池主要由正负极材料、电解液、隔膜、载流体等组成,其中负极材料的优劣直接影响着电池比容量及循环性能。常见的负极材料有硅基材料、碳基材料和钛基材料。硅基材料有高的理论容量,但在锂离子嵌入和脱嵌过程中形变大(>300%)^[5];碳基材料具有耐高温、强度大、导电性

较好等优点,但是在其充放电过程中较易发生安全性问题^[6];钛基材料以锐钛矿二氧化钛为主,具有较高的电压平台(-1.7 V vs Li⁺/Li)、循环稳定性良好、体积形变小(≤4%),缺点也是理论容量较低、离子迁移速率较慢。目前国内外对二氧化钛合成、杂原子掺杂或碳包覆可以在一定程度上克服其缺点^[7-10]。如 Lee 等^[11]通过水热法在 120℃ 下用钛-过氧配合物合成了由自组装纳米晶体组成的介孔锐钛型 TiO₂ 微球,在电流密度为 167 mA/g 下,用乙基甲基碳酸盐稀释吡咯烷酮基离子液体电解质,

收稿日期:2020-07-03;修回日期:2021-03-07

基金项目:广西创新驱动发展专项(桂科 AA19046002)

作者简介:铁云飞(1995-),男,硕士研究生,研究方向为电极材料,1084362282@qq.com;龚福忠(1965-),男,博士,教授,研究方向为储能材料,通讯联系人,fzong@gxu.edu.cn。

放电比容量首圈可达 $190 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。Xue 等^[12]通过简单地水解钛酸四丁酯制备出 TiO_2 纳米颗粒,然后在 600°C 下 TiO_2 混合物碳化形成碳包覆 TiO_2 复合材料, TiO_2/C 材料表现出了比纯 TiO_2 更优的电化学性能。

黑磷(Black Phosphorus, BP)是一种类似于石墨的波形层状结构的 P 型二维半导体材料,具有直接带隙和高电子迁移率(单层时约 0.3 eV 和 $10\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$),特殊的褶皱状结构更利于带电离子的储存,使得黑磷的理论容量可以达到 $2\,596 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,约为石墨理论容量($372 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)的 7 倍,是潜力巨大的新型电池负极材料,其缺点也是材料在锂离子嵌入和脱嵌过程中形变大^[13-17]。

为充分发挥黑磷、碳基材料和二氧化钛的优点,改善二氧化钛本身较差的电导率、较低的比容量以及有效阻止黑磷体积形变。笔者先对 C 和 BP 进行机械球磨,使二者之间生成稳定 P—C 键,确保在氧化还原的过程中 BP 与 C 接触紧密,减少 BP 的体积变化^[18];再通过超声分散-水热反应生成更加牢固的 Ti—O—P 键;最终制备 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料。同时利用恒流充放电测试、循环伏安法以及交流阻抗等研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

石墨粉,AR,东翁江化学试剂有限公司生产;黑磷,纯度为 99%,广西越洋科技有限公司生产;四异丙醇钛,AR,海麦克林生化科技有限公司;丙三醇、N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;乙炔黑,AR,广东汕头西陇化工厂生产;聚偏氯乙烯(PVDF),广州市兴胜杰科技有限公司生产;锂片,天津中能锂业有限公司生产;纯净水,密理博纯水机制备。

1.2 纳米二氧化钛合成

以四异丙醇钛为原料,通过水热合成法制备纳米二氧化钛^[19]。首先,准确量取 10 mL 四异丙醇钛和 30 mL 丙三醇于 100 mL 烧杯中,搅拌 30 min ,加入 10 mL 去离子水、 0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮,搅拌均匀后转移到 100 mL 的水热反应釜中,于 160°C 下反应 24 h 。冷却至室温后将反应液离心分离,分别用乙醇和去离子水洗涤沉积物 3 次,以除去杂质离子和未反应的溶液。将沉积物先于 80°C 烘干,最后在 500°C 的马弗炉中煅烧 5 h ,得到锐钛型

纳米 TiO_2 。

1.3 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 负极复合材料的制备

称取石墨粉和 BP 各 1 g 加入到充满氩气玛瑙球磨罐中,在转速为 $1\,000 \text{ r}/\text{min}$ 下球磨 12 h ,得到石墨/黑磷(C/BP)混合物。准确称取 0.15 g C/BP 和 1.0 g TiO_2 加入到 10 mL 乙醇水溶液(体积比为 1:1)中,再滴加数滴 $1 \text{ mol}/\text{L}$ NaOH 溶液,超声振荡 2 h 后转移入 100 mL 水热反应釜中,在 200°C 下反应 5 h ,冷却至室温,抽滤并用乙醇水溶液洗涤数次,将滤饼烘干后得到 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料。

1.4 材料表征

样品的 XRD 表征在 Ultima IV 型 X 射线衍射系统(日本理学株式会社生产)中进行,测试条件:Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.540\,56 \text{ \AA}$),电压为 40 kV ,电流为 100 mA ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,衍射角扫描范围 $2\theta = 10\sim 80^\circ$ 。样品颗粒形貌采用扫描电子显微镜(S-4800 型,日本日立公司生产)进行观察。采用傅里叶红外光谱仪(IR Prestige-21/FT-IR-8400s)进行测试。使用溴化钾压片法进行制样,测试的波数范围为 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.5 电化学性能测试

将 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 、乙炔黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 混合,加入 n-甲基吡咯烷酮搅拌成浆料。用涂布机将浆料涂敷在铜箔上,置于 80°C 的真空干燥箱中干燥 12 h ,取出铜箔并用冲片机切成直径为 14 mm 的圆铜片,再以锂片为对电极、Celgard 2400 为隔膜、 $1.0 \text{ mol}/\text{L}$ LiPF_6 的($V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}:V_{\text{DMC}} = 1:1:1$)为电解液,在氩气保护手套箱(SUPER1220/750 型,米开罗那(中国)有限公司生产)中组装成 CR2025 型纽扣电池。在 $0.7\sim 3 \text{ V}$ 电压范围内,用 Land CT2001A 电池测试系统(武汉蓝电电子股份有限公司)进行恒电流充放电循环性能测试。在 CorrTest 电化学测试系统(武汉科思特仪器有限公司)进行循环伏安(CV)测试(电压范围为 $0.7\sim 3.0 \text{ V}$,扫描速率为 $1.0 \text{ mV}/\text{s}$)和电化学阻抗谱(EIS)测试(频率范围为 $100 \text{ kHz}\sim 0.1 \text{ Hz}$,电压幅值 5 mV)。

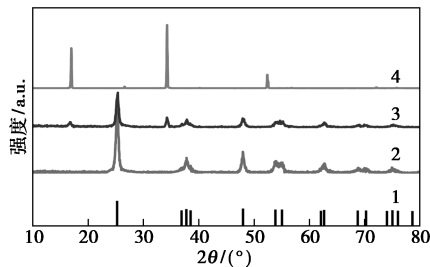
2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 XRD 分析

纯 TiO_2 、BP 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 的 XRD 图谱如图 1 所示,由图 1 中可以看出,所制备的 TiO_2 的特征衍射峰(2θ 为 25.5 、 37.8 、 48.2 、 53.6 、 55.1 、 62.4 、

68.7、70.5°)与标准锐钛型二氧化钛 PDF 卡片 JCPDS No.21-1272 吻合,分别对应(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)晶面,晶胞参数 $a=3.785\text{\AA}$ 、 $b=3.785\text{\AA}$ 、 $c=9.514\text{\AA}$ 。BP 的特征衍射峰(2θ 为 17.0、34.2、52.6)与文献[20-21]中所述的衍射峰相符,属于斜方晶系,无杂质峰,而且所有的衍射峰都很窄,表明 BP 样品结晶度很好。TiO₂/C/BP 样品中同时出现 BP 和 TiO₂ 的特征衍射峰,说明 TiO₂、C、BP 在水热条件下没有改变各自的晶型,但是 BP 的衍射峰变宽,显示 TiO₂/C/BP 复合材料中 BP 的结晶度有所降低,这是由于长时间球磨所导致。



1—JCPDS No.21-1272;2—TiO₂;3—TiO₂/C/BP;4—BP

图1 TiO₂、BP、TiO₂/C/BP 复合材料的 XRD 衍射谱图

2.1.2 SEM 分析

TiO₂、TiO₂/C/BP 的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,TiO₂ 的颗粒为类球形,粒径约 50~80 nm,但有一定团聚。由图 2(b)中可以看出,TiO₂/C/BP 的颗粒形貌和粒径大小与 TiO₂ 相比没有太大变化,但分散性得到改善。

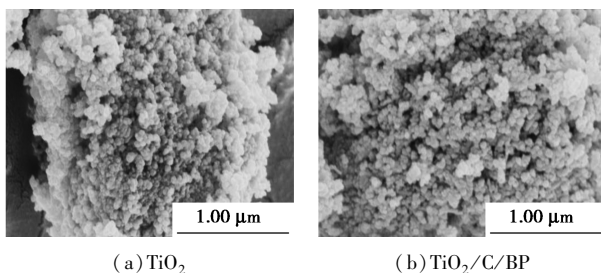


图2 TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 的扫描电镜图

2.1.3 EDS 元素分析

TiO₂/C/BP 的 EDS 元素分析图谱如图 3 所示。由图 3 中可以看出,Ti、O、C、P 各元素的半定量分析质量分数分别为 54.65%、35.85%、4.82% 和 4.68%,与 3 种原料的原始组成基本相符。

通过分析 Ti、O、C 和 P 4 种元素在复合材料中的分布图可以看出,各元素分布比较均匀,表明经过

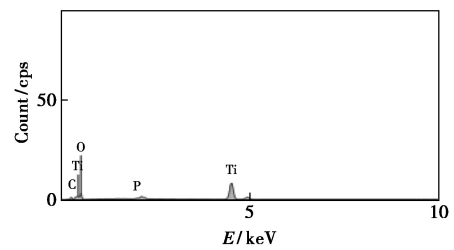
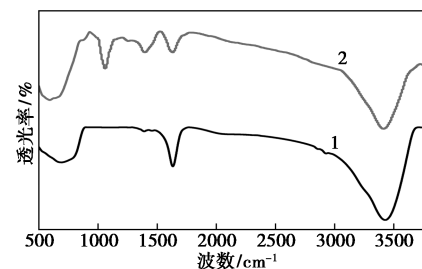


图3 TiO₂/C/BP 的 EDS 元素分析图谱

球磨、超声和水热处理后,TiO₂、C、BP 3 种材料能够均匀混合。

2.1.4 IR 分析

TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 的红外光谱如图 4 所示。由图 4 中可以看出,TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 在波数低于 750 cm⁻¹的吸收峰对应于整体 TiO₂ 骨架 Ti—O—Ti 的伸缩振动^[22];在 2 975 cm⁻¹处的吸收峰来自于—CH₂ 键的伸缩振动,在 3 418 cm⁻¹处的吸收峰来自于 Ti—OH 伸缩振动^[23]。复合材料 TiO₂/C/BP 在波数 1 062 cm⁻¹处的吸收峰与 Ti—O—P 键有关;在波数为 1 250 cm⁻¹处的吸收峰则与 P—C 键的伸缩振动有关。红外谱图也证明了 C 和 P 的掺杂。



1—TiO₂;2—TiO₂/C/BP

图4 TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 的红外光谱图

2.2 电化学性能

TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 复合材料的在电流密度为 100 mA/g 时的循环性能如图 5 所示。由图 5 可知,对于纯 TiO₂,首圈充放电时的放电比容量为 320 mA·h/g,第 3 圈降至 175 mA·h/g,100 个循环后仅有 98 mA·h/g,放电比容量保持率较低。对于 TiO₂/C/BP 复合材料,其首圈放电比容量达到 502 mA·h/g,第 3 圈降至 335 mA·h/g,100 个循环后降至 255 mA·h/g,放电比容量的保持率明显提高。可见 TiO₂/C/BP 复合材料比纯 TiO₂ 有更好的循环稳定性能。由于纳米二氧化钛粒径小、易团聚,而且电导率和离子迁移率较低,影响其长循环充放电。复合材料首先通过表面活性剂能够有效分散纳米二氧化钛,有效解决其团聚,提高其循环性能;当掺杂石

墨和 BP 时,掺杂更均匀,进一步提高其循环性能,也有效提高离子迁移速率,又由于 BP 有更强的储存 Li^+ 的能力和较高的理论比容量,所以 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料比纯 TiO_2 有更好的循环充放电性能。两种材料的首圈放电比容量均高于之后的放电比容量,是由于在首圈循环中电池内形成了 SEI 膜导致。纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料在电流密度为 100 mA/g 的库仑效率与循环次数的关系如图 6 所示。由图 6 中可以看出, TiO_2 的库仑效率随循环充放电次数的增加出现比较明显的波动, $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料的库仑效率则相对稳定,说明掺杂 C、BP 后, SEI 膜的结构稳定性增加。

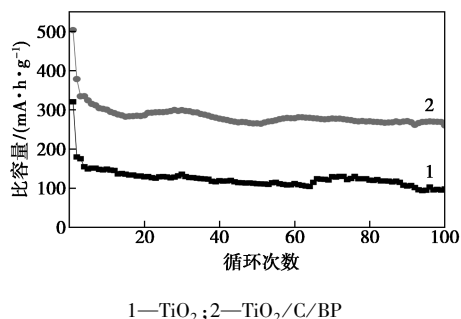


图 5 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 在电流密度 100 mA/g 下的循环性能

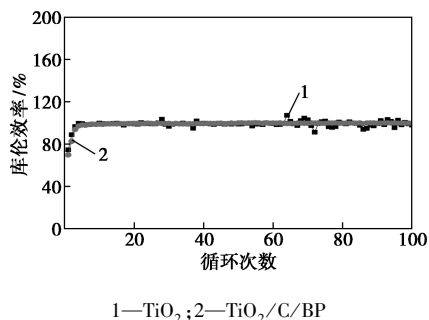
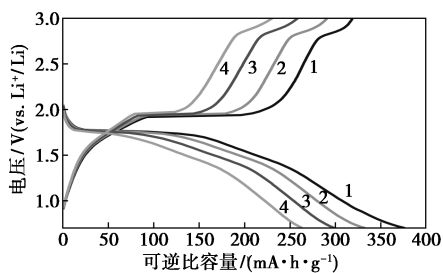


图 6 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 的库仑效率

$\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 在电流密度为 100 mA/g 时的充放电曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,其放电平



1—第 2 圈;2—第 3 圈;3—第 10 圈;4—第 100 圈

图 7 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 的充放电曲线

台出现在 1.75 V , 充电平台出现在 1.90 V , 分别对应 2 个阶段:1 个是锂离子的嵌入;另 1 个则是锂离子的脱嵌,进行氧化还原反应。

纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料在电流密度分别为 $100, 200, 500, 1\,000, 2\,000 \text{ mA/g}$ 下的倍率性能曲线如图 8 所示。由图 8 中可以看出,随着电流密度的增大,电极材料的放电比容量减小。对于 TiO_2 , 电流密度由 100 mA/g 增大到 $2\,000 \text{ mA/g}$ 时,其放电比容量分别为 $175, 130, 100, 70, 56 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 对于 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$, 其放电比容量分别为 $330, 243, 200.6, 155.5, 110 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 约为 TiO_2 的 $1.88 \sim 2.3$ 倍,说明 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 复合材料比 TiO_2 的倍率性能更优越。当电流密度又回到 100 mA/g 进行充放电时,2 种材料的放电比容量大致恢复原值,具有良好的循环稳定性能。

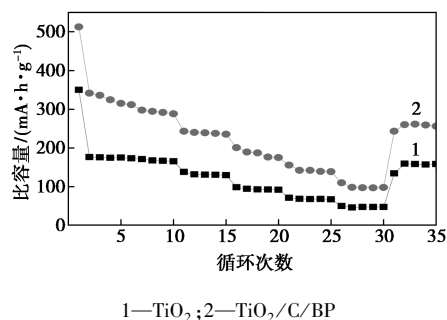
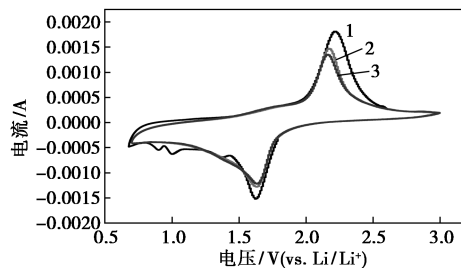


图 8 不同电流密度下 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 的倍率性能

$\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 在电压窗口 $0.7 \sim 3.0 \text{ V}$ 、扫描速率为 1.0 mV/s 下的循环伏安曲线 (CV) 如图 9 所示。由图 9 中可以看出,首圈的 CV 循环中出现较多还原峰。在随后的第 2、3 周期中,还原峰为 1.65 V , 氧化峰为 2.16 V , 分别对应锂离子的嵌入和脱嵌,与图 7 充放电平台相符合。峰面积和峰强度几乎相同,表明 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 具有良好的可逆性。首圈出现较多还原峰的原因归于活性材料表面形成的固体电解质界面 (SEI) 膜所造成。



1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈

图 9 $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{BP}$ 的循环伏安特性曲线

纯二氧化钛 TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 的交流阻抗电化学测试(EIS)结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出,交流阻抗曲线包括 2 个部分:在高频和中频范围,出现 1 个向下凹的半圆,表示电化学反应阻力,半圆在 X 轴上的截距大,表示材料的电化学反应阻力就大;在低频范围为 1 条倾斜的直线,表示锂离子固态扩散。复合材料的 EIS 等效电路如图 11 所示,其中 R_s 为电解质电阻, R_{SEI} 为 SEI 电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE 为与界面电容相关的恒相元件, Z_w 为与锂离子扩散动力学相关的 Warburg 扩散阻抗^[24]。由图 10 中可以看出, TiO₂ 的下凹半圆在 X 轴上的截距约为 132 Ω, TiO₂/C/BP 的截距约为 55 Ω,前者为后者的 2.4 倍,说明 C/BP 掺杂后, TiO₂/C/BP 复合材料的电化学反应阻力 R_{ct} 显著减小,导电性明显提高。

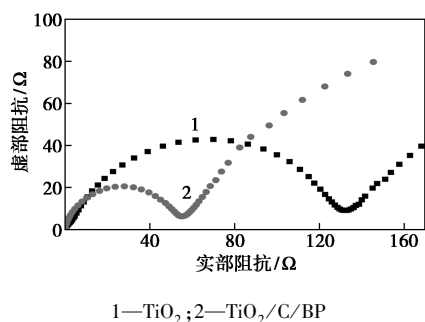


图 10 TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 电极材料的交流阻抗图

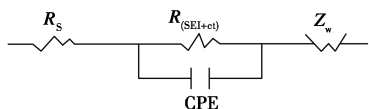


图 11 TiO₂ 和 TiO₂/C/BP 等效电路

3 结论

通过球磨、超声和水热法将石墨、黑磷掺杂到二氧化钛后,其中二氧化钛、石墨与黑磷形成的 P—C 键、Ti—O—P 键有效地阻止了黑磷的体积形变,而黑磷也有效提高其二氧化钛电化学性能。掺杂后复合材料晶型不受影响,其得到的 TiO₂/C/BP 复合材料颗粒分散性得到改善,各元素分布均匀。与纯 TiO₂ 相比,复合材料的电化学性能首圈放电比容量提高到 502 mA·h/g,经过 100 次循环后,其放电比容量仍维持在 255 mA·h/g,放电比容量保持率得到提高,库伦效率稳定性显著提高,导电性能也显著增强。黑磷和石墨掺杂的二氧化钛有更加优异电化学

性能,其中黑磷作为新兴材料在储能材料方面有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Etacheri V, Marom R, Elazari R, *et al.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243–3262.
- [2] Kim T, Song W, Son D Y, *et al.* Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 2942–2964.
- [3] Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxy-salts as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5364–5457.
- [4] 陈东, 丘德立, 郑宝成, 等. SnO₂@C 锂离子电池负极材料的制备及其性能研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 116–121.
- [5] Xiao Z L, Xia N, Song L B. Mesoporous Si/C composite anode material: experiments and first-principles calculations[J]. *Ionics*, 2020, 26(2): 589–599.
- [6] Zhang X Y, Li S Y. Porous alpha-Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated within reduced graphene oxide as superior anode for lithium-ion battery[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(14): 145404.
- [7] Chen Z, Belharouak M, Sun Y K, *et al.* Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 959–969.
- [8] Bai X, Li T, Qi Y X, *et al.* Simple fabrication of TiO₂/C nanocomposite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 241–247.
- [9] Wu G, Li J, Wang K, *et al.* In situ synthesis and preparation of TiO₂/polyimide composite containing phenolphthalein functional group[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 28(9): 6544–6551.
- [10] Meng Y, Wang D S, Wei Y J, *et al.* Competition between insertion of Li⁺ and Mg²⁺: An example of TiO₂-B nanowires for Mg rechargeable batteries and Li⁺/Mg²⁺ hybrid-ion batteries[J]. *Power Sources*, 2017, 346: 134–142.
- [11] Lee K H, Song S W, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ microsphere and interfacial control for enhanced lithium storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3697–3703.
- [12] Bai X, Li T, Qi Y X, *et al.* Simple fabrication of TiO₂/C nanocomposite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 241–247.
- [13] Erande M B, Pawar M, Late D J. Humidity sensing and photodetection behavior of electrochemically exfoliated atomically thin-Layered black phosphorus nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11548–11556.
- [14] 蒋冲, 李耳士, 魏节敏, 等. 黑磷的特性、制备与应用研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2019, 38(9): 13–21.
- [15] 高兴. 黑磷及其复合材料在储能方面的应用[D]. 北京: 化工大学, 2019.

(下转第 113 页)

- 边环境的污染研究[J].延安大学学报,2009,28(4):65-68.
- [16] 郑淑琴,黄石,钱东,等.FCC 废催化剂的改性及其对重金属离子的吸附性[J].石油学报,2010,26(4):612-616.
- [17] 郭斌,任爱玲,董文庚,等.炼油厂废催化裂化催的再生技术[J].化工环保,1998,2:100-103.
- [18] 苑志伟,孟佳,赵世伟.从废 FCC 催化剂中回收稀土的研究[J].石油炼制与化工,2010,41(10):33-39.
- [19] 秦玉芳,许涛,马莹,等.废催化剂中稀土资源的回收与综合利用[J].稀土,2016,35(1):76-81.
- [20] Wang Jinyu, Huang Xiaowei, Wang Liangshi, *et al.* Kinetics study on the leaching of rare earth and aluminum from FCC catalyst waste slag using hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 312-319.
- [21] Michele Maidela, Maria José Jerônimo, *et al.* Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 210: 251-257.
- [22] 郑文芳.FCC 催化剂中镧和铈的浸取与分离技术[D].兰州:西北师范大学,2014.
- [23] Ye Sishi, Jing Yu, Wang Yundong. Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(7): 716-723.
- [24] Zhao Zhexuan, Qiu Zhaofu, Yang Ji, *et al.* Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques[J]. Hydrometallurgy, 2017, 167: 183-188.
- [25] Innocenzi, Francesco Ferella, Ida De Michelis, *et al.* Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium; Comparison between selective precipitation and solvent extraction[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 24: 92-97.
- [26] Felipe E C B, Batista K A, Ladeira A C Q. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage by ion exchange [J]. Environmental Technology, 2020, 272: 1-32.
- [27] Barmi M A A, Aghazadeh M, Shiri H M, *et al.* Cathodic electrodeposition and characterization of nanostructured Y_2O_3 from nitrate solution. Part I: Effect of current density[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2013, 49(6): 583-593.
- [28] Aghazadeh M, Barmi M A A, Shiri H M, *et al.* Cathodic electrodeposition of $Y(OH)_3$ and Y_2O_3 nanostructures from chloride bath. Part II: Effect of the bath temperature on the crystal structure, composition and morphology[J]. Ceramics International, 2013, 39: 1045-1055.
- [29] Yang L, Pang X, Fox-Rabinovich G, *et al.* Electrodeposition of cerium oxide film and composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 1-7.
- [30] 王玲玲,唐黎明,彭军,等.水溶液中电沉积稀土合金的研究现状[J].材料保护,2004,37(6):30-33.
- [31] Igor Zhitomirsky, Anthony Petric. Electrochemical deposition of yttrium oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10: 1215-1218.
- [32] Fu Jie, Zhao Jijun. Gupta potential for rare earth elements of the fcc phase: lanthanum and cerium[J]. Modelling and Simulation in Materials Science, 2013, (21): 1-12.
- [33] Zhitomirsky I, Petric A. Electrochemical deposition of yttrium oxide [J]. Chemistry of Materials, 2000, 10: 1215-1218.
- [34] Gaikwad N S, Bhosale C H. Electrodeposition of europium and its oxide formation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(3): 242-247.
- [35] Izaki M, Chigane M, Ishikawa M. Preparation of terbium oxide films through electrochemical reaction [J]. Journal of Surface Finishing Society of Japan, 2001, 52(1): 153-154.
- [36] Wang X F, You Z, Ruan D B. A hybrid metal oxide supercapacitor in aqueous KOH electrolyte [J]. Chinese Journal of Chem, 2010, 24: 1126-1132.
- [37] 藤嶋昭,相泽益男,井上彻澈.电化学测试方法[M].陈震,姚建年译.北京大学出版社,1995:156-159.
- [38] 胡会利,李宁.电化学测量[M].北京:国防工业出版社,2007:124-205. ■

(上接第 107 页)

- [16] Hu Z, Niu T, Guo R, *et al.* Two-dimensional black phosphorus: Its fabrication, functionalization and applications [J]. Nanoscale, 2018, 10(46): 21575-21603.
- [17] Jiang Q Q, Li J, Yuan N N, *et al.* Black phosphorus with superior lithium-ion batteries performance directly synthesized by the efficient thermal-vaporization method [J]. Electrochimica Acta, 2018, 263: 272-276.
- [18] Sun J, Zheng G, Lee H W, *et al.* Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes [J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4573-4580.
- [19] Hariharan D, Thangamuniyandi P, Christy A J, *et al.* Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized $Ag@TiO_2$ nanoparticles [J]. Photochemistry and Photobiology. B, Biology, 2019, 202: 111636.
- [20] Wang D Y, Yi P, Wang L, *et al.* Revisiting the growth of black phosphorus in Sn-I assisted reactions [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 21.
- [21] Luxa J, Boua D, Zoller F, *et al.* Black phosphorus-arsenicalloys for lithium ion batteries [J]. Flat Chem, 2020, 19: 100143.
- [22] Jensen H, Soloviev A, Li Z, *et al.* XPS and FT-IR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders [J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1-3): 239-249.
- [23] Jansson I, Suárez S, García-García F J, *et al.* Zeolite- TiO_2 hybrid composites for pollutant degradation in gas phase [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 178: 100-107.
- [24] Xia Y, Xiao Z, Dou X, *et al.* Green and facile fabrication of hollow porous MnO/C microspheres from microalgae for lithium-ion batteries [J]. ACS Nano, 2013, 7(8): 7083-7092. ■