

不同形貌的一维 TiO₂ 纳米材料的制备及光催化性能研究

孙楠^{1*}, 陈鹏², 任有良¹, 狄燕清¹

(1. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛 726000;
2. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要: 利用静电纺丝技术并通过一体式同轴喷头制备了 TiO₂ 空心纳米纤维, 通过调整前驱体溶液中聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的浓度制备了 TiO₂ 纳米纤维和纳米带; 研究这 3 种形貌的 TiO₂ 纳米材料对甲基橙的光催化降解效果。结果表明, 由于 TiO₂ 纳米带比表面积最大, 其光催化降解效果最好; 这 3 种材料经 5 次光催化循环后光催化能力有所下降, 但下降幅度不大, 说明 3 种材料的可循环利用性好。

关键词: 纳米纤维; 空心纳米纤维; 纳米带; 光催化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0150-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.029

Preparation and photocatalytic properties of one-dimensional TiO₂ nano materials with different morphologies

SUN Nan^{1*}, CHEN Peng², REN You-liang¹, DI Yan-qing¹

(1. Shaanxi Provincial Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shaanxi Provincial Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo 726000, China; 2. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: TiO₂ hollow nanofiber is prepared through electrospinning technology by using an integrated coaxial nozzle, and TiO₂ nanofiber and nanobelt are prepared through adjusting the concentration of polyvinylpyrrolidone (PVP) in the precursor solution. The photocatalytic degradation effect of these three kinds of TiO₂ nanomaterials on methyl orange is studied. It is found that TiO₂ nanobelt exhibits the best photocatalytic degradation effect because of its largest specific surface area. After five photocatalytic cycles, the photocatalytic ability of these three materials decreases slightly, but the decrease rate is not significant, indicating good recyclability.

Key words: nanofiber; hollow nanofiber; nanobelt; photocatalysis

一维微/纳米材料在传感器、光电、能量转换装置、催化剂等方面有巨大的潜力^[1-4], 在基础研究和工程中引起了广泛地关注^[5-8], 从而极大地促进了一维微/纳米材料制备方法的进步^[8-10]。目前, 合成一维结构的方法有化学气相沉积、水热合成、模板辅助溶胶-凝胶法等^[11-16]。与上述技术相比, 静电纺丝技术是一个相对简单且可用于制备多功能的一维微/纳米材料的方法, 一维微/纳米材料直径从几十 nm 到几百 μm, 值得注意的是, 通过调整纺丝溶液和控制静电纺丝工艺参数, 很容易实现具有各种形态的微/纳米纤维, 包括空心结构。由于其工艺简单、成本低、生产效率高越来越受到研究者的关注^[17-20]。随着复合材料在光催化领域的应用, 将利用静电纺丝技术制备无机-无机纳米复合材料、

无机-有机纳米复合材料并对其光催化性能进行研究。

1 实验

1.1 材料与仪器

钛酸丁酯(分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 硫酸钛(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 聚乙烯吡咯烷酮 K90(分析纯), 天津博迪化工股份有限公司生产; *N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯), 天津市科密欧化学试剂开发中心生产。

高压电源(DW-N303-1ACD1); X射线衍射仪(Y-2000型); 紫外-可见分光光度计(UV-1600PC型); 红外光谱仪(HHS11-1型); 马弗炉(NBD-M1200型)。

收稿日期: 2023-02-06; 修回日期: 2023-09-10

基金项目: 陕西省教育厅重点科研项目(21JS026)

作者简介: 孙楠(1984-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事纳米材料在光催化中的应用研究, 通讯联系人, sunnan6869@163.com。

1.2 实验步骤

1.2.1 前驱体溶液的配制

溶液 1:取 Ti(OC₄H₉)₄ 4 g、PVP 2 g、无水乙醇 14 g,加入锥形瓶中密封磁力搅拌 12 h,得到均一透明的淡黄色溶液,静置 2 h。

溶液 2:分别取 Ti(OC₄H₉)₄ 2 g、DMF 8 g、H₂O 4 g、PVP 4 g,加入锥形瓶中密封搅拌 12 h,得到均一透明的溶液,静置 2 h。

1.2.2 静电纺丝制备 TiO₂ 纳米纤维

将前驱体液装入 10 mL 的针管中,针管的一端连接好聚四氟乙烯管,另一端接上 20# 针头作为喷头,微量注射器的速度选择为 0.1 mL/h,电压为 15 kV,铝箔作为接收板,固化距离为 15 cm。制备出 Ti(OC₄H₉)₄/PVP 纳米纤维(原纤维)。

纺丝完成后,将铝箔上的原纤维收集放入坩埚中,放入马弗炉中,以 1℃/min 分别升温至 500、700、900℃(平行实验组)进行煅烧,保温 8 h 后自然降至室温,即可得到 TiO₂ 纳米纤维。

1.2.3 静电纺丝制备空心 TiO₂ 纳米纤维

取一体式同轴静电纺丝针头,外层为 17#,内层为 22#。将溶液 1 装入 10 mL 注射器中,通过聚四氟乙烯管接入 17# 针头,将花生油与芝麻油的混合油装入 10 mL 注射器中,通过聚四氟乙烯管接入 22# 针头,调节 2 个溶液在微量注射器中的速度均为 0.4 mL/h,电压为 15 kV,铝箔作为接收板,固化距离为 15 cm。制备出(PVP+钛酸丁酯)@ Mixture oil 同轴复合纳米纤维,将此复合纤维在环己烷中超声萃取 30 min,除去芯层的混合油,得到空心的 Ti(OC₄H₉)₄/PVP 的复合纤维(原纤维)。煅烧步骤同 TiO₂ 纳米纤维。

1.2.4 静电纺丝制备 TiO₂ 纳米带

将前驱体液装入 10 mL 的针管中,针管的一端连接好聚四氟乙烯管,另一端接上 13# 针头作为喷头,微量注射器的速度选择为 0.4 mL/h,电压为 15 kV,铝箔作为接收板,固化距离为 15 cm。制备出 Ti(OC₄H₉)₄/PVP 纳米带。煅烧步骤同 TiO₂ 纳米纤维。

1.2.5 光催化降解甲基橙

第 1 组:取不同温度下煅烧的 3 种材料 100 mg,加入 15 mg/L 的甲基橙 50 mL,置于暗室吸附 20 min 以使催化剂表面达到吸附-脱附平衡,以 PLS-SXE300/UV300 氙灯为光源。反应开始后,每隔 10 min 取 1 次样,取 5 mL 溶液于离心管离心,取少量上层清液采用上海棱光 722 型分光光度计测量

波长 464 nm 处甲基橙的吸光度。第 2 组:取经 700℃ 煅烧后的 3 种材料 50、75、100、150 mg,重复上述步骤。

1.2.6 光催化循环实验

分别取 100 mg 3 种材料光催化降解 15 mg/L 的甲基橙 50 mL,以 70 min 为 1 个循环,每次光催化结束后离心分离出光催化剂,再加入相同浓度和相同量的甲基橙溶液,共循环 5 次。

1.3 表征与性能测试

利用差热-热重仪(TG-DTA)分析研究材料在煅烧过程的物理化学变化及其最低煅烧温度;利用 X 射线衍射仪(XRD)分析研究材料的晶体结构,确定产物的物相组成;利用场发射扫描电镜(FE-SEM)分析材料形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 差热-热重分析(TG-DTA)

Ti(OC₄H₉)₄/PVP 复合纳米纤维的 TG-DTA 分析结果如图 1 所示。

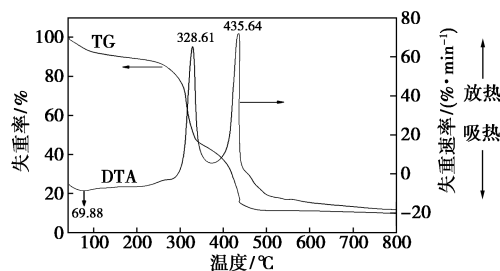
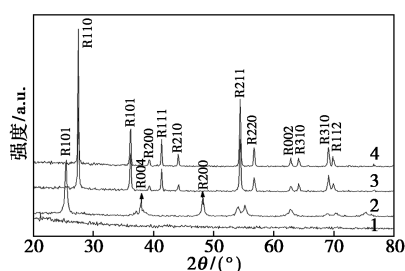


图 1 Ti(OC₄H₉)₄/PVP 复合纳米纤维的 TG-DTA 图

从图 1 中可以看出,DTA 曲线在 328.61℃ 和 435.64℃ 出现 2 个较强的放热峰,与其相对应的 TG 曲线在 69.88~370℃ 的 1 个 52% 的失重平台和在 370~500℃ 的 1 个 31% 的失重平台。当温度高于 500℃ 时,TG 曲线趋于平滑,说明煅烧温度大于等于 500℃ 时即会形成 TiO₂ 纳米纤维,为了探讨煅烧温度对 TiO₂ 纳米纤维形貌及光催化性能的影响,选择 200℃ 为 1 个煅烧间隔。由于 3 种材料所使用的试剂都是 PVP 和 Ti(OC₄H₉)₄,所以 3 种形貌的纳米材料的 TG-DTA、XRD、EDS 分析都是一样的,这里选择 Ti(OC₄H₉)₄/PVP 复合纳米纤维的 TG-DTA 分析作为代表。

2.2 X 射线衍射分析(XRD)

原纤维在常温、500、700、900℃ 煅烧后的 XRD 图如图 2 所示。



1—复合纳米纤维;2—500℃煅烧后的纤维;
3—700℃煅烧后的纤维;4—900℃煅烧后的纤维

图 2 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 图

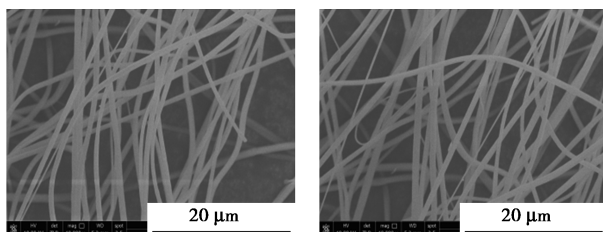
从图 2 曲线 1 中可以看出,复合纳米纤维为无定型结构,主要成分是 PVP。从图 2 曲线 2 中可以看出,25.57、37.85、47.46°处出现的 3 个衍射峰分别与锐钛矿型 TiO₂ 特征衍射峰(101)、(004)、(200)晶面对应,说明经 500℃煅烧 8 h 后形成的 TiO₂ 纳米纤维是锐钛矿型结构。从图 2 曲线 4 中可以看出,经 900℃煅烧后的 TiO₂ 纳米纤维在 27.58、36.30、54.60°处出现的 3 个衍射峰分别与金红石型 TiO₂ 的特征衍射峰(110)、(101)、(211)晶面对应,为纯相四方晶系的金红石型 TiO₂。图 2 中曲线 3 与曲线 4 相比较,金红石型的特性衍射峰较弱,说明经 700℃煅烧后形成的 TiO₂ 纳米纤维是锐钛矿型和金红石型的混合体。

2.3 扫描电镜分析 (FE-SEM)

2.3.1 TiO₂ 纳米纤维 FE-SEM 分析

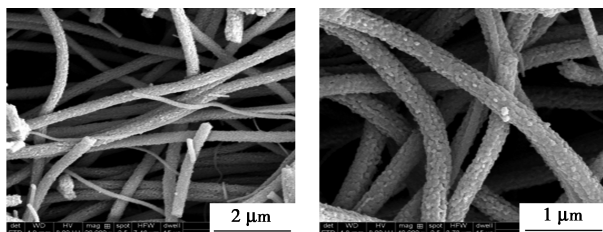
不同温度煅烧后的 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 照片如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,原纤维表面光滑,平均纤维直径为 400 nm;经 500℃煅烧后材料表面略显粗糙,无粘结现象,平均直径约 360 nm;经 700℃煅烧后材



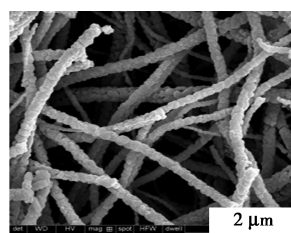
(a) 原纤维

(b) 原纤维

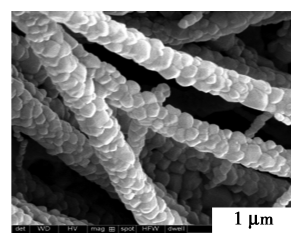


(c) 500℃

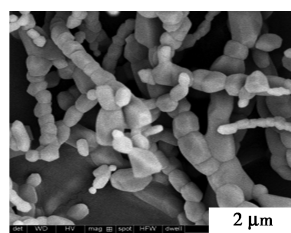
(d) 500℃



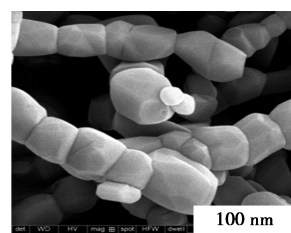
(e) 700℃



(f) 700℃



(g) 900℃



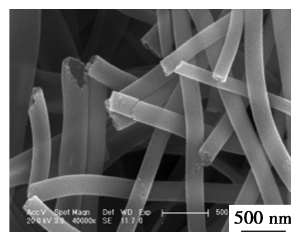
(h) 900℃

图 3 不同温度煅烧后 TiO₂ 纳米纤维的 FE-SEM 照片

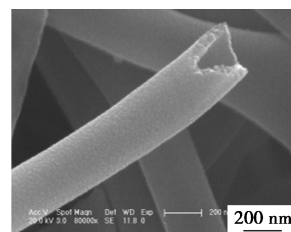
料表面更加粗糙,且纤维由纳米颗粒堆积而成,平均直径为 250 nm;经 900℃煅烧后材料可以很明显的看出是由 TiO₂ 纳米颗粒堆积而成,且部分纤维断裂出现零星的纳米颗粒,纤维平均直径为 200 nm。随着煅烧温度的升高,TiO₂ 纳米纤维的直径减小。

2.3.2 空心 TiO₂ 纳米纤维 FE-SEM 分析

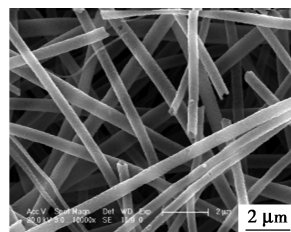
不同温度煅烧后空心 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 照片如图 4 所示。



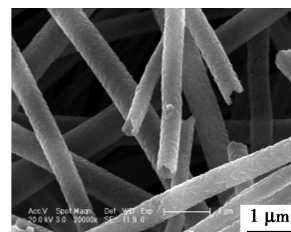
(a) 原纤维



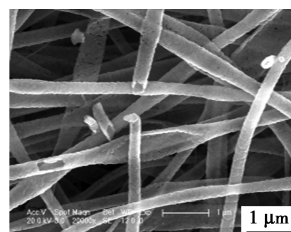
(b) 原纤维



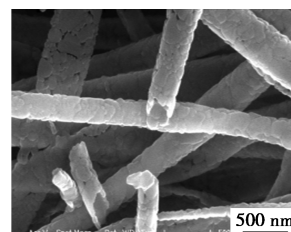
(c) 500℃



(d) 500℃



(e) 700℃



(f) 700℃

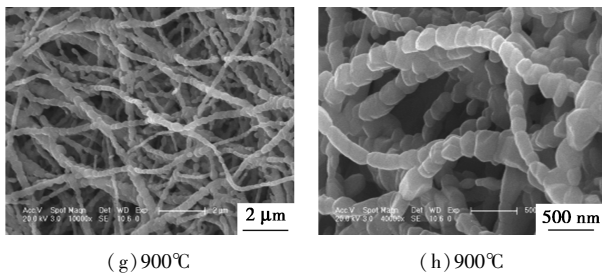


图 4 不同温度煅烧后空心 TiO₂ 纳米纤维的 FE-SEM 照片

从图 4 中可以看出,复合空心纳米纤维呈中空管状且表面光滑,直径集中在 400~450 nm;经 500°C 煅烧后材料表面较糙且出现空隙,直径减小,但纤维仍呈中空状,直径集中在 300~350 nm;经 700°C 煅烧后的纤维表面更加粗糙,表面出现较大的空隙,仍呈现中空状,直径集中在 250~300 nm;经 900°C 煅烧后的纤维由一个个 TiO₂ 纳米颗粒堆积而形成的链条状,不再具有多孔空心结构,直径集中在 125~150 nm。分析可知,随着煅烧温度的升高,空心 TiO₂ 纤维的直径逐渐减小。在煅烧温度不高于 900°C 时, TiO₂ 纳米纤维都呈现中空状,说明 PVP 在其中起到了模板固定的作用。

2.3.3 TiO₂ 纳米带 FE-SEM 分析

不同温度煅烧后 TiO₂ 纳米带的 SEM 照片如图 5 所示。

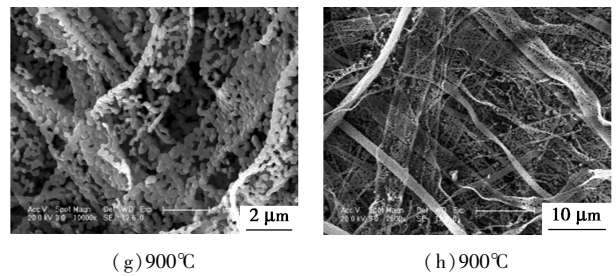
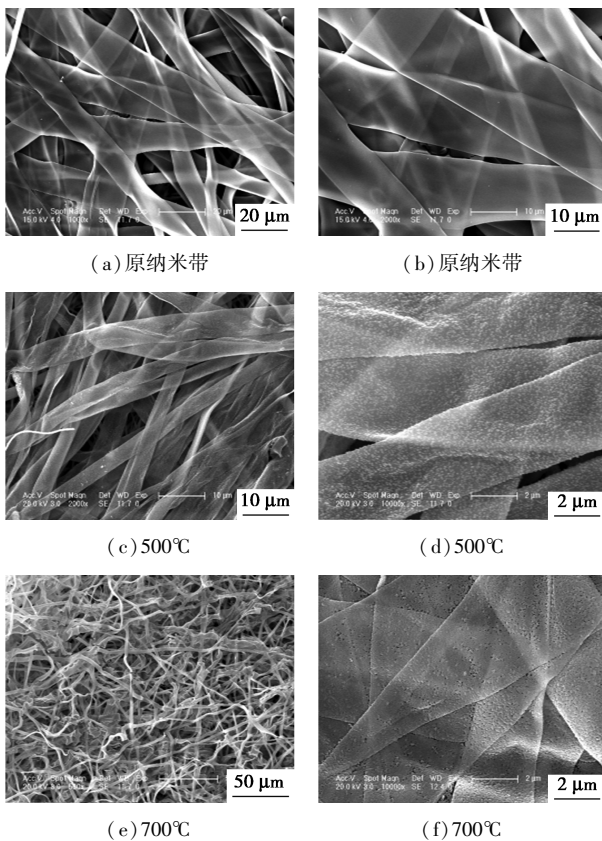


图 5 不同温度煅烧后 TiO₂ 纳米带的 SEM 照片

从图 5(a)、图 5(b) 中可以看出,原纳米带的宽度集中在 12~16 μm;经 500°C 煅烧后纳米带表面较粗糙,有颗粒状,厚度减小到 100 nm,宽度集中在 5~8 μm;经 700°C 煅烧后纳米带表面更加粗糙且出现空隙,厚度减小至 70 nm 左右,宽度集中在 4~6 μm;当煅烧温度增加至 900°C 时,纳米带为颗粒状态组成的带状结构,纳米带厚度减小到 30 nm,宽度集中在 2.5~4 μm。随着煅烧温度的升高,纳米带的宽度和厚度都逐渐减小。

2.4 X-射线能量色散谱分析(EDS)

Ti(OC₄H₉)₄/PVP 复合纳米纤维经 500°C 煅烧后的 X-射线能量色散谱分析(EDS)如图 6 所示。

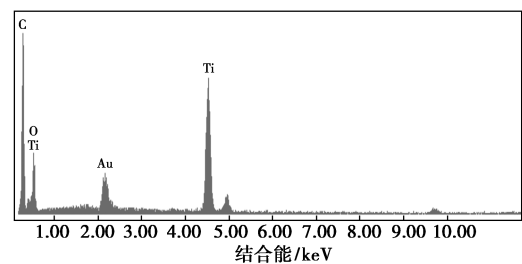


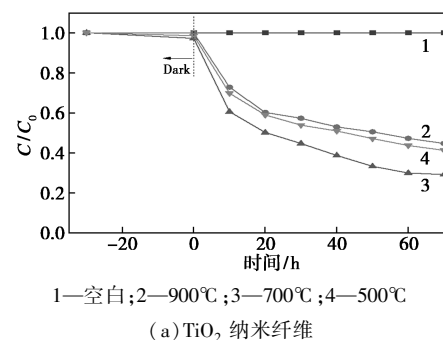
图 6 TiO₂ 纳米纤维的 EDS 图

从图 6 中可以看出, TiO₂ 纳米纤维有 Ti、O、Pt 三种元素的峰,其中 Pt 为样品测试中涂覆的 Pt,所以,制得的纳米纤维中仅含有 Ti 和 O,为纯的 TiO₂ 纳米纤维。这一结果也与 TG-DTA 和 XRD 的分析结果相一致。

2.5 光催化性能研究

2.5.1 煅烧温度对光催化影响

不同煅烧温度的一维 TiO₂ 纳米材料光催化降解甲基橙性能如图 7 所示。



1—空白;2—900°C;3—700°C;4—500°C
(a) TiO₂ 纳米纤维

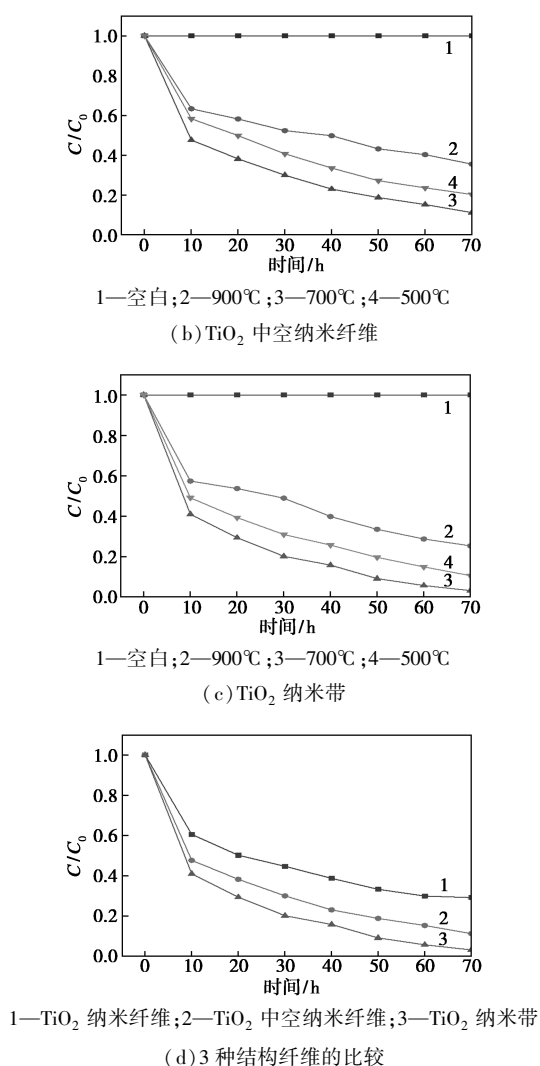


图 7 不同结构的一维 TiO₂ 纳米材料在不同煅烧温度后光催化性能

从图 7(a)、图 7(b)、图 7(c)中可以看出,不加入催化剂时,降解率几乎不变;在经 700°C 煅烧后形成的无论何种形貌的 TiO₂ 纳米材料的光催化性能最好。这是由于经 700°C 煅烧后,材料保持良好的形貌特征,且在锐钛矿表面形成薄的金红石层,通过金红石层能有效地提高锐钛矿晶型中电子-空穴分离效率,利于光催化反应,且锐钛矿表面吸附 H₂O、O₂ 及 OH⁻ 的能力较强,导致其光催化活性较高。从图 7(d)中可知,经 70 min 降解后,3 种材料对甲基橙降解率分别为 96.8%、88.7%、70.8%,这是因为各形貌的比表面积大小为:TiO₂ 纳米带>TiO₂ 空心纳米纤维>TiO₂ 纳米纤维,造成不同形貌的 TiO₂ 纳米材料与甲基橙的接触面积不同,从而对甲基橙的光催化降解性能不同。

2.5.2 催化剂质量对光催化影响

不同质量经 700°C 煅烧后的 3 种材料对甲基橙

的光催化降解效果如图 8 所示。

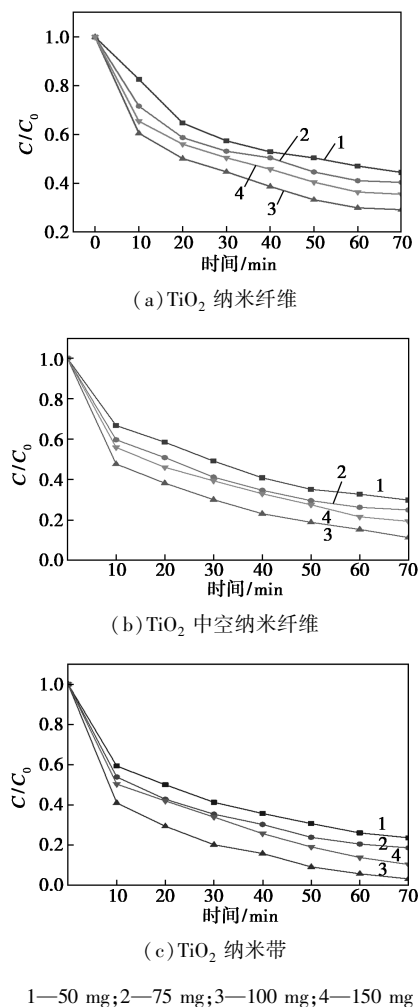


图 8 不同添加质量的一维 TiO₂ 纳米材料对光催化性能的影响

从图 8 中可以看出,3 种材料添加质量从 50 mg 升至 100 mg 时,随着添加质量的增加其对甲基橙的光催化降解效果增强;当添加质量达到 150 mg 时,3 种材料对甲基橙的光催化降解效果反而降低。这是因为添加质量从 50 mg 升高到 100 mg 时,随着光催化剂的增加,可产生更多的活性物种,且甲基橙与光催化剂的接触面积增大,从而光催化效果增强。而当添加质量从 100 mg 增加至 150 mg 时,由于光催化剂的加入量过大,材料会发生团聚形成颗粒,对光产生掩蔽,从而对甲基橙的降解率有所下降。而对于 3 种不同形貌的 TiO₂ 纳米材料,仍然是 TiO₂ 纳米带的光催化效果最好。

2.5.3 催化剂的光催化稳定性

取 3 种材料进行光催化循环实验,研究材料的光催化稳定性,以 70 min 为 1 个循环,共进行 5 次循环,实验结果如表 1 所示。

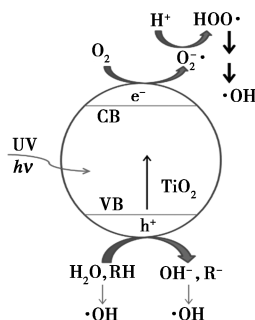
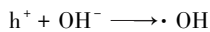
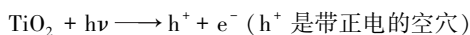
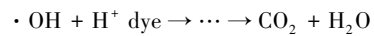
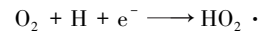
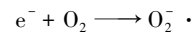
表1 一维 TiO₂ 纳米材料的光催化循环结果(降解率)

材料种类	循环次数				
	1	2	3	4	5
TiO ₂ 纳米纤维	70.8	68.6	66.9	65.1	63.7
TiO ₂ 中空纳米纤维	88.7	86.9	85.1	83.8	82.4
TiO ₂ 纳米带	96.8	95.4	93.6	91.2	89.5

从表1中可以看出,随着循环次数的增加,3种材料对甲基橙的降解率都有所下降。一方面是由于在对光催化剂的回收过程中会有所损失;另一方面是因为光催化剂的性能有所减弱。TiO₂ 纳米纤维对甲基橙的降解率下降了7.1%,TiO₂ 空心纳米纤维对甲基橙的降解率下降了6.3%,TiO₂ 纳米带对甲基橙的降解率下降了7.3%。并且TiO₂ 纳米带对甲基橙的降解率仍在89%以上,说明TiO₂ 纳米材料的可循环利用性好。

2.6 光催化机理研究

TiO₂ 纳米材料光催化降解甲基橙机理图如图9所示。TiO₂ 属于一种n型半导体材料,TiO₂ 的禁带宽度为3.2 eV,当其受到波长小于或等于387.5 nm的光线照射时,价带中的电子一部分到导带上形成带负电的高活性电子e⁻,另一部分会在价带上形成带正电的空穴h⁺,形成电子-空穴对的氧化-还原体系。TiO₂ 表面的光生电子e⁻易被水中溶解氧所捕获生成超氧自由基,而空穴h⁺则可直接氧化有机物,也能将污染物中的OH⁻和H₂O分子氧化成·OH自由基,·OH自由基是水中氧化能力最强的物质,能氧化水中的大部分有机物和无机污染物,将其氧化为无机小分子、CO₂和H₂O等无害物质。反应方程式如下:

图9 TiO₂ 纳米材料光催化机理

3 结论

(1)利用静电纺丝技术和高温煅烧制备了3种不同形貌的TiO₂ 纳米材料。

(2)通过TG-DTA、XRD测试显示,经500℃煅烧后的TiO₂ 纳米材料为锐钛矿型,经700℃煅烧后的TiO₂ 纳米材料为锐钛矿型和金红石型的混合,900℃煅烧后的TiO₂ 纳米材料为金红石型。通过FE-SEM测试显示,TiO₂ 纳米纤维的直径分布在350~200 nm;空心TiO₂ 纳米纤维的直径分布在300~150 nm;TiO₂ 纳米带的宽度分布在8~4 μm。通过EDS测试显示,TiO₂ 纳米材料中只含有Ti和O 2种元素,为纯的TiO₂ 纳米材料。

(3)光催化实验显示,经700℃煅烧后形成的3种结构TiO₂ 纳米材料对甲基橙的光催化效果最好,3种材料光催化效果是:TiO₂ 纳米带>空心TiO₂ 纳米纤维>TiO₂ 纳米纤维。3种材料在添加质量为100 mg时光催化效果最好。3种材料经5次光催化循环后光催化能力有所下降,但下降幅度不大,说明这3种材料的可循环利用性好。

参考文献

- [1] 孙连志,赵圣哲,高志伶,等.Ag/ZnO 纳米纤维的制备及光催化性能[J].高等学校化学学报,2017,38(6):907-914.
- [2] 姜志锋.二氧化钛功能纳米光催化剂的制备及对环境有机污染物的降解行为研究[D].镇江:江苏大学,2016.
- [3] Zhang J, Wu Y, Xing M, *et al.* Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides[J]. Energy Environ Sci, 2010, 3: 715-726.
- [4] Umma Habiba, Md Shariful Islam, Tawsif A Siddique, *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of anionic dyes on Chitosan/PVA/Na-Titanate/TiO₂ composites synthesized by solution casting method[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, (149): 317-331.
- [5] Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, *et al.* Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 2741-2746.
- [6] Ambrus Z, Balasz N, Alapi T, *et al.* Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃ [J]. Appl Catal B, 2008, 81: 27-37.
- [7] 熊乐艳,张楠,郭赞如,等.掺N纳米TiO₂ 光催化材料的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2018,46(8):97-101.
- [8] Pang Qiuhu, Liao Guangfu, Hu Xiaoyu, *et al.* Porous bam-boo charcoal/TiO₂ nanocomposites preparation and photocatalytic property [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(2): 219-224.

(下转第164页)

参考文献

- [1] Dominković D F, Bačeković I, Pedersen A S, *et al.* The future of transportation in sustainable energy systems: Opportunities and barriers in a clean energy transition [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1823–1838.
- [2] Yuan M, Thellufsen J Z, Lund H, *et al.* The electrification of transportation in energy transition [J]. *Energy*, 2021, 236: 121564.
- [3] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1550.
- [4] 马璨, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(Ⅶ)——正极材料[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(1): 53–65.
- [5] Myung S T, Maglia F, Park K J, *et al.* Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(1): 196–223.
- [6] Zhang S S. Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 247–254.
- [7] Yin S, Deng W, Chen J, *et al.* Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [8] Zhang J T, Tan X H, Guo L M, *et al.* Controllable formation of lithium carbonate surface phase during synthesis of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ in air and its protection role in electrochemical reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 42–50.
- [9] Xiao B, Sun X. Surface and subsurface reactions of lithium transition metal oxide cathode materials: An overview of the fundamental origins and remedying approaches [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1802057.
- [10] Li L J, Wang Z X, Liu Q C, *et al.* Effects of chromium on the structural surface chemistry and electrochemical of layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 89–96.
- [11] Vu D L, Lee J W. Na-doped layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with improved rate capability and cycling stability [J]. *Journal of Solid State Electro-chemistry*, 2017, 22: 1165–1173.
- [12] Xiong X, Wang Z, Yin X, *et al.* A modified LiF coating process to enhance the electrochemical performance characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Materials Letters*, 2013, 110(1): 4–9.
- [13] 罗诗健, 熊子龙, 杨风华, 等. 快离子导体 $\text{Li}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 包覆层对富镍三元正极材料电化学性能的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(7): 1257–1269.
- [14] Woo S G, Han J H, Kimk J, *et al.* Surface modification by sulfated zirconia on high-capacity nickel-based cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 115–121.
- [15] 李越珠, 黄兴文, 廖松义, 等. 锂离子电池高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 研究进展 [J]. *广东工业大学学报*, 2021, 38(5): 68–74.
- [16] 刘宝生. 锂离子电池富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 制备及改性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [17] Luo S, Wang K, Wang J, *et al.* Binder free LiCoO_2 /carbon nanotube cathodes for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 43(30): 2294–2298.
- [18] 刘万民. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的合成、改性及储存性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [19] Wang X M, Zhang H L. Effect of calcining temperatures on the electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16: 151011.
- [20] Zheng J, Yan P, Estevez L, *et al.* Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 538–548.
- [21] Liang J, Lu Y, Wang J, *et al.* Well-ordered layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ submicron sphere with fast electrochemical kinetics for cathodic lithium storage [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 188–195.
- [22] Shim J H, Kim C Y, Cho S W, *et al.* Effects of heat-treatment atmosphere on electrochemical performances of Ni-rich mixed-metal oxide ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$) as a cathode material for lithium-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138: 15–21.
- [23] Belharouak I, Sun Y K, Liu J, *et al.* $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 123(2): 247–252.
- [24] He H, Dong J, Zhang D, *et al.* Effect of Nb doping on the behavior of NCA cathode: Enhanced electrochemical performances from improved lattice stability towards 4.5 V application [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 24564–24574. ■
- (上接第 155 页)
- [9] 吴春丽, 汪澜, 刘志成. 热处理温度对核-壳型 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合纳米材料光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(11): 3636–3640.
- [10] Ma Lisi, Tian Xiaoxia. Effects of synthesis conditions on the photocatalyst performance of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$ nano-composited [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(7): 7001–7006.
- [11] Lei M, Chen A P, Lu J D, *et al.* In situ synthesis of CNTs/Fe-Ni/ TiO_2 nanocomposite by fluidized bed chemical vapor deposition and the synergistic effect in photocatalysis [J]. *Particuology*, 2014, 14(3): 24–32.
- [12] Qiao J, Zhang X, Xu D M, *et al.* Design and synthesis of TiO_2/Co /carbon nanofibers with tunable and efficient electromagnetic absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122591.
- [13] Xu J L, Sun L, Qi X S, *et al.* A novel strategy to enhance the multiple interface effect using amorphous carbon packaged hydrogenated TiO_2 for stable and effective microwave absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(20): 6152–6160.
- [14] Qiao J, Zhang X, Liu C, *et al.* Facile fabrication of Ni embedded TiO_2/C core-shell ternary nanofibers with multicomponent functional synergy for efficient electromagnetic wave absorption [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200(3): 108343.
- [15] Hong Y Y, Pu C L, Zhao H L, *et al.* Yolk-shell magnetic mesoporous TiO_2 microspheres with flowerlike NiO nanosheets for highly selective enrichment of phosphopeptides [J]. *Nanoscale*, 2017, 43: 16764–16772.
- [16] 崔蕾. TiO_2 基微纳米复合光催化材料的合成与催化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [17] 胡敏, 郭嘉, 吴华东, 等. N-Zn/ TiO_2 光催化氧化脱硫废液中亚硫酸钠的研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(10): 151–156.
- [18] 魏振国, 尤嘉雯, 张焯. g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料对纺织染料的光催化降解 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 401–405.
- [19] Wang Y X, Rao L, Wang P F, *et al.* Photocatalytic activity of N- TiO_2/O -doped N vacancy g- C_3N_4 and the intermediates toxicity evaluation under tetracycline hydrochloride and Cr(VI) coexistence environment [J]. *Appl Catal B*, 2020, 262: 118308.
- [20] Hou C T, Xie J Q, Yang H L, *et al.* Preparation of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{TiOF}_2/\text{TiO}_2$ and its photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride wastewater [J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 37911–37918. ■