

高容量锂离子电池负极材料 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

于洪珺 储海蓉 张玉环 卑凤利* 潘 峰*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要 采用简单的溶剂热法合成了纯相锰酸锌(ZnMn_2O_4), 通过原位生长和共生长两种方式将 ZnMn_2O_4 负载在多面体 Fe_2O_3 上, 形成 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合负极材料。 Fe_2O_3 相当于一个机械性能良好的载体, 可以缓冲 ZnMn_2O_4 充放电时较大的体积变化, 抑制 ZnMn_2O_4 的团聚, 缩短了锂离子扩散距离, 从而获得了稳定、高性能的锂离子电池负极材料。首次放电比容量高达 1852mAh/g, 经过 50 次循环后仍保持 1197mAh/g 的高水平, 远高于纯 ZnMn_2O_4 以及商用碳负极。

关键词 溶剂热法, 锰酸锌, Fe_2O_3 , 电化学

Synthesis of $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ high-capacity cathode of lithium-ion battery

Yu Hongjun Chu Hairong Zhang Yuhuan Bei Fengli Pan Feng

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Zinc manganate (ZnMn_2O_4) was synthesized by simple solvothermal method, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite cathode material was formed on the ferric oxide (Fe_2O_3) by growth in situ and co-growth. Fe_2O_3 was equivalent to a strong mechanical carrier, which can buffer the large volume change of ZnMn_2O_4 during charge and discharge processes, inhibited the agglomeration of ZnMn_2O_4 , shorten the diffusion distance of lithium ion, and obtained a stable and high performance of cathode material for lithium ion batteries. The first discharge capacity was as high as 1852mAh/g and remained at a high level of 1197mAh/g after 50 cycles, much higher than that of pure ZnMn_2O_4 and commercial carbon cathode materials.

Key words solvothermal method, zinc manganate, ferric oxide, electrochemistry

继德、英、法、印等国之后,我国也已启动研究传统燃油车的退出时间表,这意味着新能源汽车的时代即将来临,锂离子电池(LIBs)的研究和制备占据着越来越重要的位置。需要更好的倍率性能、更长的循环寿命和更高的能量密度等特性来应对日益增长的需求。目前商用的锂离子电池负极材料多以碳材料为主,但是由于其理论嵌锂容量仅有 372mAh/g,不能满足新一代锂离子电池的需求^[1]。过渡金属氧化物由于比容量高、成本低、原料来源广而受到广泛关注。其中,锰酸锌(ZnMn_2O_4)具有很高的理论比容量(784mAh/g),同时原材料储量较大且环保,是传统石墨负极材料的极佳替代品之一^[2-3]。 ZnMn_2O_4 作为一种锰基复合金属氧化物,在具有锰类金属氧化物固有优点的同时,又由于加入了 Zn,导致彼此间电极电势不同,在充放电循环过程中,能够相互协

同互为缓冲组分,进而有效改善原有的循环性能^[4-5]。但是在充放电过程中, ZnMn_2O_4 体积变化大,材料容易粉化从集流体上脱落,导致容量衰减快的问题。

为了解决这一问题,研究者采用共沉淀法^[5]、静电纺丝法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]和固相法^[8]等方法制备了 ZnMn_2O_4 ,以追求更好的电化学性能,但是收效甚微。也有研究者采取 ZnMn_2O_4 的复合物,如 ZnMn_2O_4 /石墨烯、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 等。Sekhar 等^[9]通过 pH 控制驱动,制备了 ZnMn_2O_4 与氮掺杂石墨烯的复合材料(ZMO/NG),在 100mA/g 下,首次放电容量仅能达到 1025mAh/g,第二次放电容量更是衰减到 410mAh/g。Alfaruqi 等^[10]通过热解法在多元醇辅助下,合成了 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 复合物,碳网络在一定程度上增加了电导率,对结构稳定性也有帮助,

基金项目:国家自然科学基金(51472119);江苏高校优势学科建设工程资助项目(21474053)

作者简介:于洪珺(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池负极材料。

联系人:卑凤利,副教授,主要研究方向为锂离子电池。

潘峰,副教授,主要研究方向为锂离子电池。

但是初始充电容量仅为 666.1mAh/g, 50 次循环后容量为 539.4mAh/g。可见目前制备的锰酸锌复合物电化学性能差强人意, 还需进一步提高。

Fe_2O_3 具有较大的理论容量, 原料来源广, 被视为一种很有前途的负极材料, 但它的库仑效率低, 不能很好地形成稳定的固体电解质界面膜, 至今仍是一个难以解决的技术挑战^[11]。本课题组首次采用 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原位生长和 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共生长两种方式制备出 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物。 Fe_2O_3 相当于一个机械性能强的载体, 可以缓冲锂离子嵌入脱出时的体积膨胀收缩, 降低应力, 从而保持电极材料结构的稳定性, 同时由于 ZnMn_2O_4 和 Fe_2O_3 的协同作用, 促进了锂离子的快速传质, 电导率增加。 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共生长表现的性能最为优异, 首次放电比容量高达 1852mAh/g, 经过 50 次循环后仍保持 1197mAh/g 的高水平, 远高于纯 ZnMn_2O_4 (623mAh/g)。少量 Fe_2O_3 的添加, 在提高 ZnMn_2O_4 比容量的同时, 还改善了 ZnMn_2O_4 的倍率性能和循环性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

ZnMn_2O_4 : 称取 0.01mol $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 0.02mol $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶于乙醇和去离子水的混合溶液中, 形成溶液 A。称取 0.1mol NH_4HCO_3 溶于去离子水中形成溶液 B。在剧烈的磁力搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。滴加结束后, 将混合溶液转移至水热反应釜, 在 200℃ 下反应 20h。然后水洗、醇洗数次, 真空干燥过夜, 得到前驱体。将前驱体在 600℃ 下烧结 5h, 控制升温速率在 5℃/min, 得到棕色粉体即 ZnMn_2O_4 。产物记为 ZMO。

Fe_2O_3 : 称取 0.001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0.6g 聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP), 超声溶解于 36mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。将溶液转移至水热反应釜中, 在 200℃ 下反应 20h。反应结束, 冷却至室温, 离心洗涤, 干燥得到紫红色粉体即 Fe_2O_3 。

$\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 原位生长: 称取 0.01mol $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、0.02mol $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶于乙醇和去离子水的混合溶液中, 形成溶液 A。称取 0.1mol NH_4HCO_3 溶于去离子水中形成溶液 B。在剧烈的磁力搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。滴加结束后, 加入 0.15g 制备好的 Fe_2O_3 , 超声 6h, 分散均匀后转移至水热反应釜, 在 200℃ 下反应 20h。然后水洗、醇洗数次, 真空干燥过夜, 得到前驱体。将前驱

体在 600℃ 下烧结 5h, 控制升温速率在 5℃/min, 得到产物。产物记为 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1。

$\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共生长: 称取 0.01mol $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、0.02mol $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶于乙醇和去离子水的混合溶液中, 形成溶液 A。称取 0.1mol NH_4HCO_3 溶于去离子水中形成溶液 B。称取 0.001mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0.6g PVP, 超声溶解于 36mL DMF 中, 形成溶液 C。在剧烈的磁力搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中。滴加完毕后, 将溶液 C 缓慢滴加到上述混合溶液中。滴加完毕后, 转移至水热反应釜, 在 200℃ 下反应 20h。然后水洗、醇洗数次, 真空干燥过夜, 得到前驱体。将前驱体在 600℃ 下烧结 5h, 控制升温速率在 5℃/min, 得到产物。产物记为 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2。

1.2 形貌和结构分析

X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型), 德国 Bruker 公司, 角度重现性 $\pm 0.02^\circ$, Cu 靶, 测角仪半径 $\geq 200\text{mm}$, 最小步长 0.0001° , 角度范围 ($\theta/2\theta$) 为 360° , 绝对精度 ($\theta/2\theta$) 为 $\pm 0.005^\circ$, 单马达驱动, 最大扫描速度 $200^\circ/\text{min}$; 场发射扫描电镜 (SEM, S-4800 II 型), 日本 Hitachi 公司, 放大倍率为 20~800000, 最大分辨率为 1cm^{-1} , 加速电压 0.5~30kV。

1.3 电化学性能测试

将活性材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 7:2:1 的质量比进行混合。首先称取适量 PVDF 溶解到 NMP 中, 磁力搅拌直至完全溶解。将干燥的乙炔黑和活性材料在研钵中研磨均匀, 加入到 PVDF 的 NMP 溶液中, 继续磁力搅拌, 直至形成均匀的浆料, 涂覆在经乙醇清洗过的铜箔上, 在 70℃ 下鼓风干燥 5h, 压片冲片后得到负极片。将其放入到手套箱中, 以锂片作为对电极, 电解液采用 1mol/L 的 LiPF_6 (碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯, EC+DEC, 体积比为 1:1), 隔膜为 Celgard 2400 型, 组装成 CR2032 型扣式电池。组装完成后于手套箱中陈化 24h 待测。

使用电化学工作站 (CHI660D 型, 上海辰华仪器公司) 测试循环伏安 (CV) 曲线; 使用 LAND 电池测试系统 (BT2013A 型, 武汉市蓝博测试设备有限公司) 测试电池充放电曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 ZMO、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2 和 Fe_2O_3 的 XRD 谱图。由图可知, ZMO、 $\text{ZMO}/$

Fe_2O_3 -1 和 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2 的特征峰均与 ZnMn_2O_4 标准谱图(JCPDS NO.24-1133)一致。这说明 3 种样品的主要成分均为 ZnMn_2O_4 。之所以没有出现 Fe_2O_3 的特征峰,主要原因应该是含量过少,没有检测出来。 Fe_2O_3 的添加在一定程度上降低了 ZMO 的结晶度,还使粒径略有增长。由图还可知, Fe_2O_3 的特征峰与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准谱图(JCPDS NO.33-0664)一致。说明制备的 Fe_2O_3 是纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

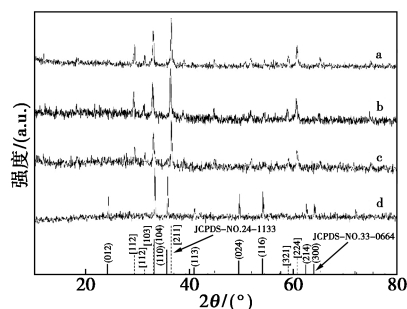


图1 ZMO(a)、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1(b)、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2(c)和 Fe_2O_3 (d)的XRD谱图

2.2 SEM 分析

图2为ZMO、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2和 Fe_2O_3 的SEM图。由图可知,ZMO是由几十纳米的小颗粒团聚而成的团聚体,颗粒比较均匀,团聚体中存在很多孔隙,有利于电解液的接触,方便 Li^+ 嵌入、脱出。而 Fe_2O_3 呈多面体结构,表面光滑,边界鲜明,粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右。 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1中多面体 Fe_2O_3 相当于一个载体,粒径为几十纳米的ZMO在其表面生长,将其包覆其中。 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2中粒径为几十纳米的ZMO将 Fe_2O_3 包覆其中,边界显示不明显。

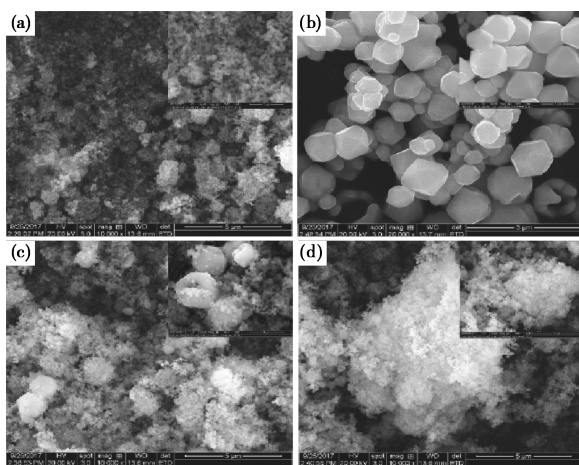


图2 ZMO(a)、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1(b)、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2(c)和 Fe_2O_3 (d)的SEM图(右上角插图为局部放大图)

2.3 电性能分析

ZMO和 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2的CV曲线见图3。由

图3(a)可知,首圈循环与后续循环存在着很大差异,这是因为首圈与后续循环存在不同的储锂机制。首圈阴极扫描曲线中主要在1.22V、0.81V和0.17V处观测到3个峰,其中1.22V处为 Mn^{3+} 还原生成 Mn^{2+} [12],0.81V处为电解液的不可逆分解和固体电解质界面膜的形成 [13],0.17V处为 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 还原生成Mn和Zn以及锂锌合金的形成 [14-15];在之后首圈阳极扫描曲线中主要在1.31V和1.57V处观测到两个峰,分别是Mn被氧化成 MnO 和Zn被氧化成 ZnO [16]。在后续的第二次和第三次循环中,阴极扫描曲线只有两个稳定峰出现,分别位于0.48V和0.67V处,分别表示 MnO 和 ZnO 被还原为Mn和Zn,而阳极扫描曲线中两个稳定的峰出现在1.34V和1.60V处,分别表示Mn和Zn被氧化为 MnO 和 ZnO 。

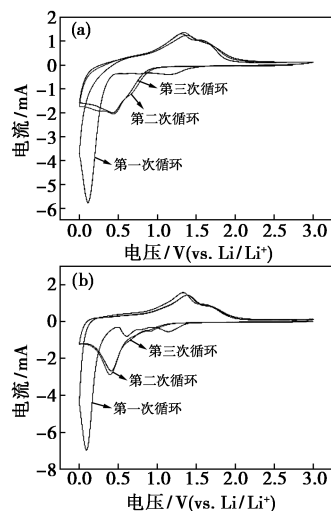


图3 ZMO(a)和 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2(b)的CV曲线图
(扫描速度0.5mV/s,测试电压0.01~3.0V)

由图3(b)可知, $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2与ZMO的明显差别在于首圈循环时,阴极扫描曲线0.63V处出现一个峰,应该也是涉及到一些不可逆反应 [17]。此外,就是第二次和第三次扫描的曲线重合度更好,说明反应的可逆性更好。

ZMO、 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1和 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2的恒流充放电曲线及三者的循环性能曲线见图4。由图可知,在电流密度为 100mA/g 时,ZMO的首次放电比容量为 1167mAh/g ,第2次放电比容量为 726mAh/g ,第50次放电比容量为 623mAh/g 。第50次的比容量相较于第2次,容量保持率为85%,显示出了较好的结构稳定性,循环性能良好。 $\text{ZMO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1的首次放电比容量达到 1651mAh/g ,第2次放电比容量为 1097mAh/g ,第50次放电比

容量为 859mAh/g, 容量保持率为 78%, 处于一个普通水平。而 ZMO/ Fe_2O_3 -2 的首次放电比容量高达 1852mAh/g, 第 2 次放电比容量为 1294mAh/g, 第 50 次放电比容量为 1197mAh/g, 容量保持率高达 93%。由此可知, 添加了 Fe_2O_3 的 ZnMn_2O_4 电极材料的容量有一个很大的提高, 尤其是 ZnMn_2O_4 、 Fe_2O_3 以共生长方式复合时性能十分优异。以首次放电比容量为例, 以共生长方式添加了 Fe_2O_3 的 ZnMn_2O_4 是纯 ZnMn_2O_4 的 1.6 倍, 这是一个很大的容量提升。容量保持率也有很大提升, 甚至 ZMO/ Fe_2O_3 -2 循环了 50 次的比容量比纯 ZMO 的初始比容量还要高。这说明以 Fe_2O_3 为载体, 可以很好地缓冲膨胀、收缩相关应力, 减低材料粉化从集流体上脱落的可能性。

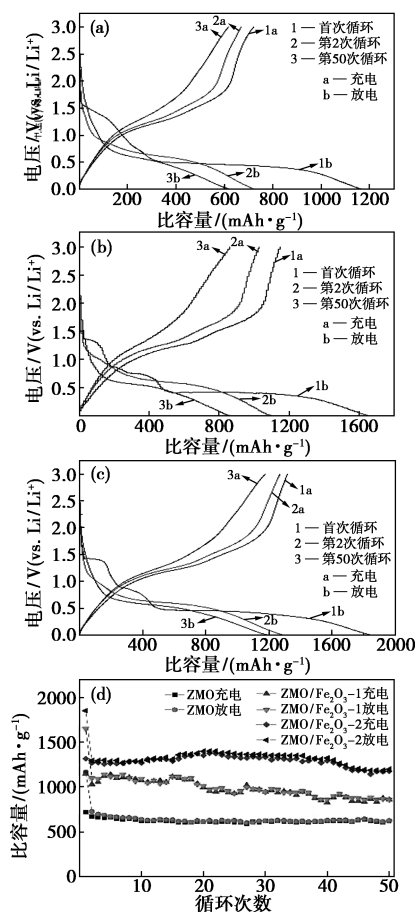


图 4 ZMO(a)、ZMO/ Fe_2O_3 -1(b)和 ZMO/ Fe_2O_3 -2(c)恒流充放电曲线及三者的循环性能曲线图(d)
(电流密度 100mA/g)

由图 4(d)可知, 纯 ZMO 在 50 次循环过程中, 容量变化小, 说明材料比较稳定。ZMO/ Fe_2O_3 -1 呈阶梯状, 有大约 6 次的容量上升下降过程。说明材料的结构不太稳定, 可能是因为 Fe_2O_3 的体积较

大, 负载在上面的 ZMO 将其包裹过于紧密, 活性位点变少, 不利于电解液的渗透, 每次化学反应不完全, 导致每次容量变化大。ZMO/ Fe_2O_3 -2 在经过一个相对短的活化过程, 部分结构被活化, 容量有一个较大地提升, 整体容量变化比较平缓, 显示出了良好的结构稳定性。

ZMO、ZMO/ Fe_2O_3 -1、ZMO/ Fe_2O_3 -2 在不同电流密度下的倍率性能曲线见图 5, 主要选用 100mA/g、300mA/g、500mA/g 和 1000mA/g 的电流密度进行倍率性能测试实验, 由小电流逐渐加大, 经过 1000mA/g 的大电流后, 逐渐恢复到初始的小电流, 看其容量的恢复状况, 考察材料的倍率性能。每个电流密度循环测试 10 次。由图可知, 在经过一系列大电流 70 次循环后, ZMO、ZMO/ Fe_2O_3 -1 和 ZMO/ Fe_2O_3 -2 在 100mA/g 电流下的平均容量分别达到 697mAh/g、1117mAh/g 和 1284mAh/g, 远高于同类商业化的碳负极材料。1000mA/g 的大电流下, 平均容量分别达到 329mAh/g、518mAh/g 和 638mAh/g。由图还可知, 经过一系列大电流的活化, ZMO/ Fe_2O_3 -1 和 ZMO/ Fe_2O_3 -2 的比容量非但没有衰减, 还均有一定程度增长, 表现出良好的倍率性能。ZMO/ Fe_2O_3 -2 复合电极优异的倍率性能可能是因为二者的协同作用, 形成了机械强度大的结构, 在大电流下仍能保持稳定。

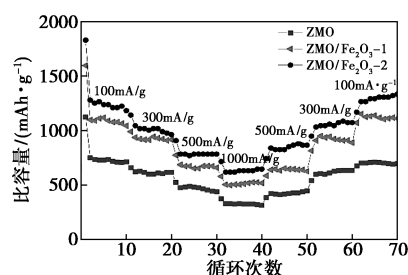


图 5 ZMO、ZMO/ Fe_2O_3 -1 和 ZMO/ Fe_2O_3 -2 在不同电流密度下的倍率性能曲线图

3 结论

利用溶剂热法制备了纯 ZMO、 ZnMn_2O_4 / Fe_2O_3 原位生长复合物、 ZnMn_2O_4 / Fe_2O_3 共生长复合物。 ZnMn_2O_4 / Fe_2O_3 共生长复合物的性能最为优异, 首次放电比容量高达 1852mAh/g, 经过 50 次的循环, 放电比容量仍能保持在 1197mAh/g。少量 Fe_2O_3 的添加, 使 ZnMn_2O_4 的容量有一个很大的提高, 大概是纯 ZnMn_2O_4 容量的 1.6 倍。容量保持率及倍率性能也有很大的改善。

参考文献

- [1] 马成海.锂离子电池负极材料硅-硅氧化物-锡/碳的制备及性能研究[D].南昌:南昌大学,2011.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 6058 (334): 928-935.
- [3] Courtel F M, Duncan H, Abu-Lebdeh Y, et al. High capacity anode materials for Li-ion batteries based on spinel metal oxides AMn_2O_4 ($\text{A}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{and Zn}$) [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 27(21): 10206-10218.
- [4] Courtel F M, Abu-Lebdeh Y, Davidson I J. ZnMn_2O_4 nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2012, 3(71): 123-127.
- [5] 陈学法. 锰酸锌的制备及其电化学行为研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [6] Yang G R, Xu X, Yan W, et al. Facile synthesis of interwoven ZnMn_2O_4 nanofibers by electrospinning and their performance in Li-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2014, 128: 336-339.
- [7] 耿桂宏, 罗绍华, 邓丽娜, 等. 丙烯酸络合法制备锂离子电池负极材料 ZnMn_2O_4 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 13(S1): 280-283.
- [8] 李志达, 王华, 许积文, 等. ZnMn_2O_4 陶瓷的固相法合成及其电性能 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2014, 37(3): 59-64.
- [9] Sekhar B C, Packiyalakshmi P, Kalaiselvi N. Custom designed ZnMn_2O_4 /nitrogen doped graphene composite anode validated for sodium ion battery application [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(32): 20057-20061.
- [10] Alfaruqi M H, Rai A K, Mathew V, et al. Pyro-synthesis of nanostructured spinel $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ as negative electrode for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 558-564.
- [11] Li H, Zhu X, Sitinamaluwa H, et al. Graphene oxide wrapped Fe_2O_3 as a durable anode material for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714: 425-432.
- [12] Zhou L, Wu H B, Zhu T, et al. Facile preparation of ZnMn_2O_4 hollow microspheres as high-capacity anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 827-829.
- [13] Bai Z C, Fan N, Sun C H, et al. Facile synthesis of loaf-like ZnMn_2O_4 nanorods and their excellent performance in Li-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2442-2447.
- [14] Wang N N, Ma X J, Xu H Y, et al. Porous ZnMn_2O_4 microspheres as a promising anode material for advance lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 6: 193-199.
- [15] Zhao J, Wang F, Su P, et al. Spinel ZnMn_2O_4 nanoplate assemblies fabricated via "escape-by-crafty-scheme" strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 13328-13333.
- [16] Zhang G Q, Yu L, Wu H B, et al. Formation of ZnMn_2O_4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 4609-4613.
- [17] 张勤伟, 李运勇, 沈培康. 三维多级孔类石墨烯载三氧化二铁锂离子电池负极材料 [J]. *电化学*, 2014, 21(1): 66-71.
- 收稿日期: 2017-11-01
- *****
- (上接第 98 页)
- [13] Cao J L, Wu Z C, Li H X, et al. Inactivation of PbO_2 anodes during oxygen evolution in sulfuric acid solution [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(10): 1515-1519.
- [14] Panizza M, Cerisola G. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO_2 Anodes [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(18): 6816-6820.
- [15] Fan Y, Han D, Cai B, et al. Ce-/S-codoped TiO_2 /Sulfonated graphene for photocatalytic degradation of organic dyes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(33): 13565-13570.
- [16] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [17] Voiry D, Fullon R, Yang J, et al. The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS_2 nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(9): 1003-1009.
- [18] Chen W F, Sasaki K, Ma C, et al. Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(25): 6131-6135.
- [19] Nan Z, Gan S, Wu T, et al. Growth control of MoS_2 nanosheets on carbon cloth for maximum active edges exposed: an excellent hydrogen evolution 3D cathode [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22): 12193-12202.
- [20] 刘会芳, 乔建刚, 田世超, 等. 石墨烯修饰的二氧化钛纳米管电极光电催化去除铜氨络合物研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(6): 2027-2032.
- [21] Chen F T, Yu S, Dong X, et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrode and its application in electro-catalytic degradation of *o*-aminophenol in aqueous solution; assisted by $\text{CuO-Ce}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260(3): 747-753.
- 收稿日期: 2017-11-13