

二氧化钛—氧化石墨烯复合物去除水中 有机污染物的性能研究

李洋, 梁莹, 刘洋, 宋世举, 束传康, 王旭明
(华东理工大学理学院, 上海 200237)

摘要: 采用水热法制备了二氧化钛—氧化石墨烯复合物(TiO_2 -GO)。X射线衍射花样表明: TiO_2 具有锐钛矿结构,透射电子显微镜显示 TiO_2 纳米粒子均匀分散在GO片层上。在去除水中有机污染物方面:与GO相比, TiO_2 纳米粒子的存在可抑制GO的团聚,保证了 TiO_2 -GO对污染物的强吸附性;与单一 TiO_2 纳米粒子相比,GO的引入增强了 TiO_2 -GO对可见光的吸收,提高了 TiO_2 -GO复合物对污染物的吸附,并且GO与 TiO_2 之间的相互作用使 TiO_2 -GO表现出与 TiO_2 纳米粒子不同的光降解机制。

关键词: 二氧化钛; 氧化石墨烯; 二氧化钛—石墨烯复合物; 吸附性能; 光催化降解性能; 有机物去除; 水处理
中图分类号: TU991.2; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-643X(2018)04-0103-07

Performance of TiO_2 -GO composites on removing organic pollutants in water

LI Yang, LIANG Ying, LIU Yang, SONG Shiju, SHU Chuankang, WANG Xuming
(School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Titanium dioxide-graphene oxide (TiO_2 -GO) composites have been synthesized by a hydrothermal process. X-ray diffraction patterns demonstrate the anatase-type of TiO_2 . Transmission electron microscope shows that TiO_2 nanoparticles are evenly distributed on GO sheets. The test of removing organic pollutants in water indicates that TiO_2 -GO composites behave much stronger adsorption of organic pollutants than GO sheets because the insertion of TiO_2 nanoparticles between GO sheets can prevent the aggregation of GO. Compared with single TiO_2 nanoparticles, the introduction of GO enhanced absorption in visible light region by TiO_2 -GO and improved adsorption of organic pollutants in water by TiO_2 -GO composites. Due to the interactions between TiO_2 and GO, the photodegradation mechanism of TiO_2 -GO composites on Rhodamine B is completely different from that of TiO_2 nanoparticles.

Key words: titanium dioxide; graphene oxide; titanium dioxide-graphene oxide (TiO_2 -GO); adsorption property; photocatalysis degradation property; removing organic pollutants; water treatment

1 研究背景

光催化降解技术可通过光催化剂将太阳能转化为化学能并驱动氧化还原反应实现对水中污染物的降解,具有节能、绿色、安全、价廉的优势,被认为是环境治理的理想方法。该技术的核心是光催化剂,目前研究和应用最广泛的是半导体光催化剂, TiO_2 作为其中的代表具有化学稳定性高、无毒、价廉、可大规模生产的优点。然而,由于 TiO_2 属于宽禁带半

导体,只能吸收紫外光,因此对太阳光的利用率不高,另外 TiO_2 具有强吸水性,表面不易吸附有机污染物,严重影响了降解效率,这些缺陷使 TiO_2 的应用受到极大限制。近些年,研究人员针对 TiO_2 改性做了大量工作且取得一定进展。石墨烯的发现为 TiO_2 光催化剂改性提供了新的途径。

石墨烯,一种由碳原子通过 sp^2 杂化形成的单层二维蜂窝状结构,自2004年被发现以来就成为了研究焦点。石墨烯具有非常大的比表面积,极高的

收稿日期:2017-10-28; 修回日期:2017-12-19

基金项目:上海市教育委员会科研创新项目(14ZZ057);大学生创新创业训练计划资助项目(201710251074)

作者简介:李洋(1998-),男,安徽合肥人,本科生,主要从事光催化材料的制备。

通讯作者:梁莹(1980-),女,河北保定人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事新型光催化材料的研究。

电子迁移率,优异的热传导性以及独特的力学性能,这些特性使其在很多领域展现出巨大的应用前景^[1-4]。氧化石墨烯是石墨烯的一种衍生物,除了具有大的比表面积外,其单片层表面带有大量羧基、羟基、环氧化物等官能团,丰富的表面化学结构使 GO 在很多溶剂中,特别是水中具有良好的分散性,便于吸附水中的污染物,表面缺陷和褶皱结构等特性为表面化学反应提供了大量活性点位,有利于 GO 的功能化和污染物的降解。因此,在环境治理方面,氧化石墨烯(GO)^[5-6]比石墨烯具有更大的应用价值。目前,针对 GO 改性光催化材料,以提高材料对污染物的吸附性能和降解效率为研究热点之一。在改性 TiO₂ 方面,大量研究表明,TiO₂-GO 复合物^[7-10]中 Ti-O-C 化学键的形成会使 TiO₂ 的禁带宽度变窄,使其在可见光区表现出较大的光化学活性,GO 可促进光生载流子的分离,提高光催化效率。但复合物中 GO 的比例不宜超过 TiO₂ 质量的 10%,否则,复合物的光催化活性会出现反转,即随着 GO 含量的增加复合物的光催化性能会下降^[11-14]。因此,人们普遍将研究的重点集中在 GO 含量较低的情况,缺乏对高 GO 含量方面的科学探讨。污染物的去除是吸附和降解的协同作用,GO 本身独特的表面性能使其表现出优异的吸附性,在去除污染物方面具有巨大的应用前景,它不仅可以用来改性 TiO₂,也可以作为主体被 TiO₂ 功能化。在这样的研究背景下,GO 所占比重较大时(大于 TiO₂ 质量的 10%),其独特的吸附性和丰富的表面化学结构将对去除有机污染物产生显著影响,GO 的环境净化作用会凸显出来,此时不再是 TiO₂ 基础上的改性,而是 TiO₂ 与 GO 彼此相互作用,GO 会影响 TiO₂ 的光催化活性和机制,TiO₂ 也会影响 GO 在水中的分散性以及对污染物的吸附性,其综合效果决定了复合物去除污染物的效率。鉴于此,本文在试验设计中将 GO 的质量分别调控为 TiO₂ 质量的 10%、20%、30%、40% 和 50%,采用水热法对二氧化钛-石墨烯复合物(TiO₂-GO)进行了制备,并且对复合物的结构、形貌、光催化降解以及去除水中有机污染物的效率进行了研究。

2 试验设计

2.1 试验试剂

制备大片层氧化石墨烯所用原料为鳞片石墨(325 目)、磷酸(分析纯)、98% 浓硫酸(分析纯)、高锰酸钾(分析纯)、30% 双氧水(分析纯);制备

TiO₂ 所用试剂为钛酸四丁酯(98.0%)、无水乙醇($\geq 99.7\%$);所用有机染料为罗丹明 B(RhB,分析纯);试验用水均为实验室自制去离子水。

2.2 合成

2.2.1 TiO₂-GO 复合物的制备 采用改进 Hummers 法^[15],在 1 g 鳞片石墨,6 g 高锰酸钾的混合物中加入浓硫酸(120 mL)与浓磷酸(13 mL)的混合液,加热控制反应温度在 50℃,反应 12 h,冷却至室温,在冰水浴中加入 1 mL 30% 双氧水,用去离子水洗涤、离心,配成浓度为 4.26 mg/mL 的 GO 水溶液。

将 0.6807 g(2 mmol)钛酸四丁酯溶解在 60 mL 无水乙醇中,随后加入 20 mL GO 水溶液。其中 GO 含量分别为 0.0160、0.0319、0.0479、0.0639 和 0.0799 g,对应的复合物分别为 TiO₂-10% GO、TiO₂-20% GO、TiO₂-30% GO、TiO₂-40% GO 和 TiO₂-50% GO。混合液磁力搅拌 30 min 后转入到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 170℃ 鼓风烘箱中反应 24 h,自然冷却。反应后获得的深灰色粉末产物经去离子水、无水乙醇洗涤并离心收集后在 60℃ 鼓风烘箱中干燥。

2.2.2 TiO₂ 纳米粒子的制备 为了与 TiO₂-GO 复合物去除污染物性能进行比较,采用相同的水热技术制备了单一 TiO₂ 纳米粒子:将 0.6807 g(2 mmol)钛酸四丁酯溶解在 60 mL 无水乙醇中获得透明无色溶液,加入 20 mL 去离子水后变为白色溶胶,说明钛酸四丁酯发生了水解。将混合液移入到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 170℃ 鼓风烘箱中反应 24 h,自然冷却。反应后获得白色粉末产物,经洗涤、离心收集后在 60℃ 鼓风烘箱中干燥。

2.3 表征

X 射线衍射技术(XRD)采用 Rigaku D/MAX-2550 衍射仪(铜靶 K_{α} , $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$)。透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HR-TEM)分别采用 JEOL JEM-1400 和 JEOL JEM-2100 电子显微镜。热重(TG)分析使用耐驰 STA 409PC 热分析仪,氮气气氛下,升温速率为 10℃/min。固体紫外-可见吸收光度(UV-Vis)分析采用美国瓦里安公司的 Cary 500 紫外分光光度计。光催化降解试验所用光源为 CEL-HXF300 氙灯光源系统(中国,中教金源),采用 TU-1810 紫外可见分光光度计(中国,北京普析)测试罗丹明 B 的紫外-可见吸收光谱。

2.4 光催化降解测试

取 20 mg 催化剂分散于 60 mL 罗丹明 B(20

ppm)溶液中,将悬浮液置于黑暗中进行磁力搅拌吸附 30 min,接着在光照下(420 ~ 780 nm)磁力搅拌,每隔 10 min 收集 4 mL 液体,将液体在 8000 r/min 下离心 30 min,取上清液测量其在 200 ~ 800 nm 波段的吸收光谱。

3 结果与讨论

钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)极易水解,作为前驱

物在水热条件下可水解生成 TiO_2 。为了与 TiO_2 - GO 复合物进行比较,试验中制备了单一 TiO_2 。图 1(a)为 TiO_2 的 XRD,其衍射峰均可指标为锐钛矿结构 TiO_2 (JCPDS 21-1272),表明了产物的纯度和晶体结构类型。根据谢乐公式(特征衍射峰为 $2\theta = 25.3^\circ$)近似计算其平均粒径为 6.4 nm。透射电镜图片(图 1(b))为形状规则、大小均一 TiO_2 的纳米颗粒,粒径为几个纳米,且无团聚。

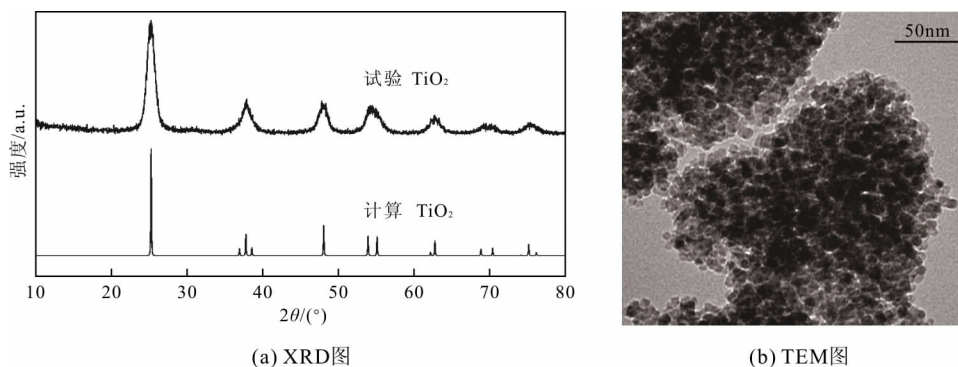


图1 TiO_2 纳米粒子的 XRD 图和 TEM 图

图 2 为制备的 GO 片和一系列 TiO_2 - GO 复合物(TiO_2 - 10% GO、 TiO_2 - 20% GO、 TiO_2 - 30% GO、 TiO_2 - 40% GO 和 TiO_2 - 50% GO)的 XRD 图,显示了样品的物相纯度和晶体结构类型。如图 2 所示,GO 在 $2\theta = 8.6^\circ$ 处的衍射峰对应其 10.3 Å 的层间距,表明了 GO 的层状堆砌结构特点。对于 TiO_2 - GO 复合物,在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55.1° 、 62.7° 、 68.8° 、 70.3° 和 75.1° 处的衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面。利用谢乐公式(特征衍射峰为 $2\theta = 25.3^\circ$)近似计算得到 TiO_2 - GO 复合物中 TiO_2 粒子的平均粒径分别为 7.2 nm(TiO_2 - 10% GO)、6.8 nm(TiO_2 - 20% GO)、6.7 nm(TiO_2 - 30% GO)、6.5 nm(TiO_2 - 40% GO) 和 6.5 nm(TiO_2 - 50% GO),表明 GO 含量的变化不会影响 TiO_2 的晶体结构类型和颗粒大小。

图 3(a)为 GO 的 HRTEM 图片,从图 3(a)中可观察到 GO 特有的片层结构。图 3(b)为 TiO_2 - 30% GO 复合物的 HRTEM 图片,图 3(b)中大片层 GO 清晰可见,形状规则、大小均一的 TiO_2 纳米粒子均匀分散在 GO 片层上,其粒径为几个纳米,与单一 TiO_2 纳米粒子没有明显差异,说明 GO 的片层结构可作为 TiO_2 纳米颗粒的良好载体,为 TiO_2 晶核的生成和长大提供活性点位。GO 的引入不但不会影响 TiO_2 纳米颗粒的形貌和尺寸,且能使 TiO_2 具有

更好的分散性。拉曼光谱进一步给出了物相组分和结构的相关信息,图 3(c)中, TiO_2 拉曼光谱在低频处的 4 个拉曼峰分别对应锐钛矿结构 TiO_2 的 E_{1g} (148 cm^{-1})、 B_{1g} (401 cm^{-1})、 A_{1g} (519 cm^{-1}) 和 E_g (642 cm^{-1}) 振动模式。与 TiO_2 纳米粒子相比, TiO_2 - 30% GO 复合物的 E_{1g} (150 cm^{-1}) 峰发生了红移,而 B_{1g} (399 cm^{-1})、 A_{1g} (517 cm^{-1}) 和 E_g (640 cm^{-1}) 拉曼峰略有蓝移(图 3(c)中的小插图),表明 GO 的碳原子与 TiO_2 之间存在强的相互作用。 TiO_2 - 30% GO 复合物在 1342 cm^{-1} 和 1606 cm^{-1} 处的拉曼峰分别对应 GO 上 sp^3 杂化碳原子振动的特征峰(D 带)和 sp^2 杂化碳原子振动的特征峰(G 带)^[16],而单一 TiO_2 没有这两个拉曼峰。 TiO_2 - 30% GO 复合物的 TG 分析结果(图 3(d))显示从室温到 80°C 加热区间样品质量损失约为 5%,主要是由样品中吸附的水随温度升高挥发造成的, $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 加热区间,样品质量损失约为 22%,归因于 GO 的分解。TG 结果也进一步证明了该样品中 GO 的质量约为 TiO_2 质量的 30%,与称量配比的理论计算结果一致,说明钛酸四丁酯全部水解生成 TiO_2 ,没有明显的原料损失。

图 4 为 TiO_2 纳米粒子, GO 片层以及 TiO_2 - GO 复合物的紫外-可见吸收光谱。从图 4 中可以看到 TiO_2 纳米粒子的吸收边在 400 nm 附近,主要吸收紫外光,对可见光的吸收能力非常弱。而 GO 在可

见光区(400 ~ 800 nm)具有强的吸收,对应于它的表观颜色(黑色)。与单一 TiO_2 纳米粒子相比, TiO_2 - GO 复合物对可见光的吸收明显增强,并且吸收强度随 GO 含量的增加而提高,对应于样品的颜色逐渐加深。其中, TiO_2 - 10% GO、 TiO_2 - 20% GO 和 TiO_2 - 30% GO 的吸收边分别在 450 nm、575 nm 和 670 nm 附近;而 TiO_2 - 40% GO 和 TiO_2 - 50% GO 在整个紫外 - 可见区域均有较强的吸收,没有明显的吸收边,结果表明 TiO_2 与 GO 之间强相互作用会影响其光学性能。

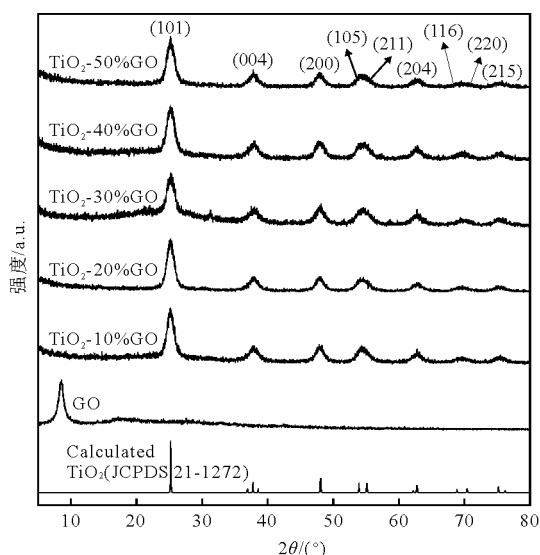


图2 具有不同质量比的 TiO_2 - GO 复合物的 XRD 花样

在去除水中有机污染物的过程中, TiO_2 纳米粒子和 TiO_2 - GO 复合物表现出不同的光催化降解机制和去除效率。图 5(a) 为 TiO_2 纳米粒子在可见光(420 ~ 780 nm)照射下催化降解有机染料罗丹明 B, 在线监测的紫外 - 可见吸收光谱图。从图 5(a) 中可以看出,光照 10 min 后,罗丹明 B 在 554 nm 处的特征吸收峰明显减弱,光照 40 min 后,吸收峰蓝移到 498 nm,这是罗丹明 B 在降解过程中产生的中间产物的特征吸收峰。随着光催化降解的继续进行,498 nm 处的吸收峰逐渐减弱,光照 90 min 后,罗丹明 B 及其中间产物的吸收峰都基本消失,说明在 TiO_2 光降解罗丹明 B 过程中,罗丹明 B 经中间产物后被进一步降解^[17-18]。在试验中观察到罗丹明 B 溶液的颜色从粉红色逐渐变为黄绿色,最后变为无色,与其特征吸收峰的蓝移、减弱变化趋势对应。检测结果表明,虽然 TiO_2 本身对可见光利用率极低,但易被有机染料敏化从而实现在可见光区对染料的有效降解。在 TiO_2 - GO 光催化降解体系中,罗丹明 B 溶液的颜色在降解过程中逐渐变浅,但没有观

察到颜色的转变,说明 TiO_2 - GO 复合物与 TiO_2 纳米粒子在降解罗丹明 B 时具有不同的反应机制,通过罗丹明 B 紫外 - 可见吸收谱的变化情况可以进一步证明这一点。如图 5(b) 所示,在 TiO_2 - 10% GO 存在情况下,罗丹明 B 的特征吸收峰(554 nm)随时间逐渐减弱,光照 90 min 内只发生了微小的蓝移,从 554 nm(0 min)移到 537 nm(90 min)。当复合物中 GO 的含量进一步增加时则完全观察不到罗丹明 B 特征吸收峰蓝移的现象。如在 TiO_2 - 20% GO 光催化降解体系,从图 5(c) 中只观察到 554 nm 处的吸收峰随光照时间逐渐减弱,但没有出现新的吸收峰,说明 TiO_2 - 20% GO 直接将罗丹明 B 的发色基团进行分解,而没有经过复杂的中间产物^[18]。

GO 的引入不仅会改变 TiO_2 降解水中有机污染物的机制,还会影响对污染物的吸附率。图 5(d) 为 TiO_2 纳米粒子,GO 片层以及 TiO_2 - GO 复合物(TiO_2 - 10% GO、 TiO_2 - 20% GO、 TiO_2 - 30% GO、 TiO_2 - 40% GO 和 TiO_2 - 50% GO)在光照前(即黑暗中搅拌 30 min 后)对罗丹明 B 的吸附率,从图 5(d) 中可以看到, TiO_2 - GO 对罗丹明 B 的吸附率远远高于 TiO_2 纳米粒子,这主要是由于 GO 丰富的表面化学结构和大的比表面积有利于吸附污染物。随 GO 含量的增加, TiO_2 - GO 对罗丹明 B 的吸附率逐渐增加,但增加的幅度逐渐变小,而纯 GO 片层对罗丹明 B 的吸附率只高于 TiO_2 - 10% GO 而低于 TiO_2 - 20% GO、 TiO_2 - 30% GO、 TiO_2 - 40% GO 和 TiO_2 - 50% GO,吸附率由小到大的顺序为: TiO_2 纳米粒子 < TiO_2 - 10% GO < GO 片层 < TiO_2 - 20% GO < TiO_2 - 40% GO < TiO_2 - 30% GO < TiO_2 - 50% GO,这是因为当 GO 含量过高时容易发生片层的堆叠团聚,而 TiO_2 纳米粒子穿插于 GO 片层之间可有效抑制 GO 之间的相互作用,保持较大的比表面积,从而有利于吸附污染物。

图 6(a) 显示的是在光催化过程中,随着降解时间的延长,在不同催化剂(TiO_2 纳米粒子、GO 片层以及一系列 TiO_2 - GO 复合物)存在下罗丹明 B 的降解效率。其中, C_0 代表罗丹明 B 的初始浓度, C 为各个间隔时间段罗丹明 B 的浓度。两个对比实验分别为在没有催化剂存在下光照中罗丹明 B 的自降解以及在 TiO_2 - 30% GO 体系中没有光照下罗丹明 B 的降解。从图 6(a) 中可以看到,在没有催化剂情况下,罗丹明 B 在 90 min 光照内浓度几乎不变,说明没有发生自降解。 TiO_2 纳米粒子对罗丹明 B 的吸附性较差,但在光照下降解效率很高,60 min

内几乎将溶液中的罗丹明 B 全部降解。GO 对罗丹明 B 具有一定吸附性,当吸附量达到饱和时,光照下溶液中罗丹明 B 的浓度没有明显变化,说明 GO 本身没有光催化活性。

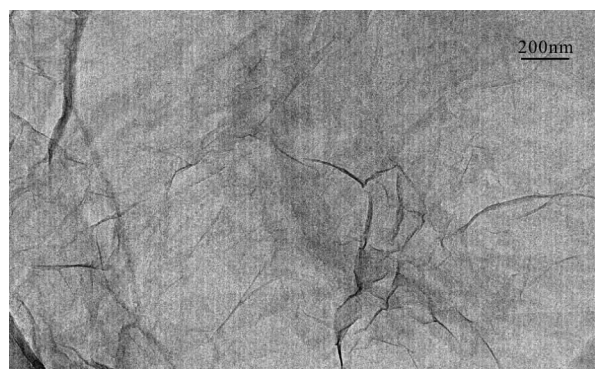
TiO₂-GO 复合物对罗丹明 B 具有较强的吸附性,在光照条件下对罗丹明 B 具有一定的降解效率,其中 TiO₂-50% GO 在 60 min 内几乎将溶液中的罗丹明 B 全部去除。在 TiO₂-30% GO 体系中,

对比有、无光照两种情况,发现在光照下罗丹明 B 的浓度具有一定程度的降低,而无光照下罗丹明 B 浓度变化很小,进一步表明 TiO₂-GO 复合物具有一定光催化活性。

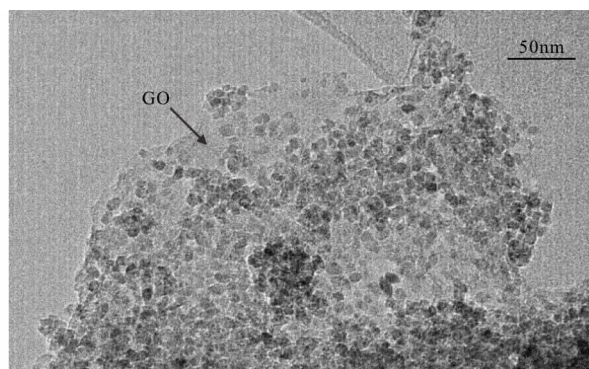
TiO₂ 纳米粒子和 TiO₂-GO 复合物光催化降解罗丹明 B 的过程均符合一级动力学方程

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (1)$$

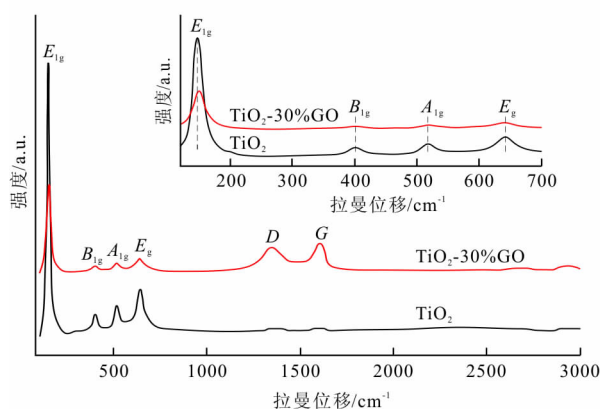
式中: k 为动力学常数, t 为反应时间。



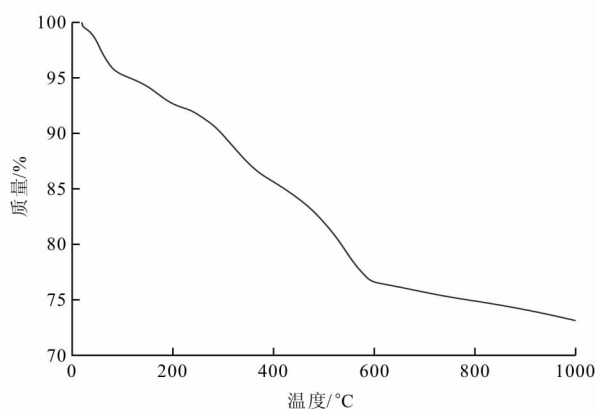
(a) GO 的 HRTEM 图



(b) TiO₂-30%GO 的 HRTEM 图



(c) TiO₂ 和 TiO₂-30%GO 的拉曼光谱



(d) TiO₂-30%GO 的 TGA 曲线

图3 GO 和 TiO₂-30%GO 的 HRTEM 图, TiO₂ 和 TiO₂-30%GO 的拉曼光谱以及 TiO₂-30%GO 的 TGA 曲线

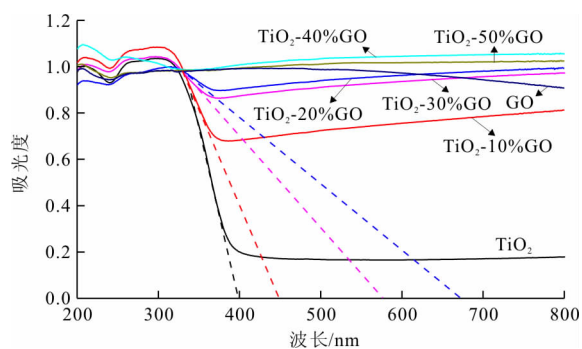


图4 TiO₂ 纳米粒子、GO 片层以及一系列具有不同质量比的 TiO₂-GO 复合物的紫外-可见吸收谱

图 6 (b) 为可见光照射下, TiO₂ 纳米粒子和

TiO₂-GO 复合物降解罗丹明 B 的动力学曲线。其中, TiO₂ 纳米粒子在光降解罗丹明 B 时有两个动力学过程, 前 30 min 的动力学常数 ($k_1 = 0.0755 \text{ min}^{-1}$) 明显大于后 60 min 的动力学常数 ($k_2 = 0.0140 \text{ min}^{-1}$), 说明在 TiO₂ 纳米粒子光降解罗丹明 B 过程中存在两个光催化降解机制, 这与罗丹明 B 特征吸收峰随光照时间的变化趋势相对应。TiO₂-GO 复合物在光降解罗丹明 B 过程中只有一个动力学常数, 分别为 0.0139、0.0117、0.0108、0.0148 和 0.0122 min^{-1} , 与 TiO₂ 纳米粒子体系中的 k_2 接近, 并且几乎不受 GO 含量的影响, 说明 GO 的含量可显著影响复合物对有机染料的吸附性和对可见光吸收但不会影响复合物的光催化活性。

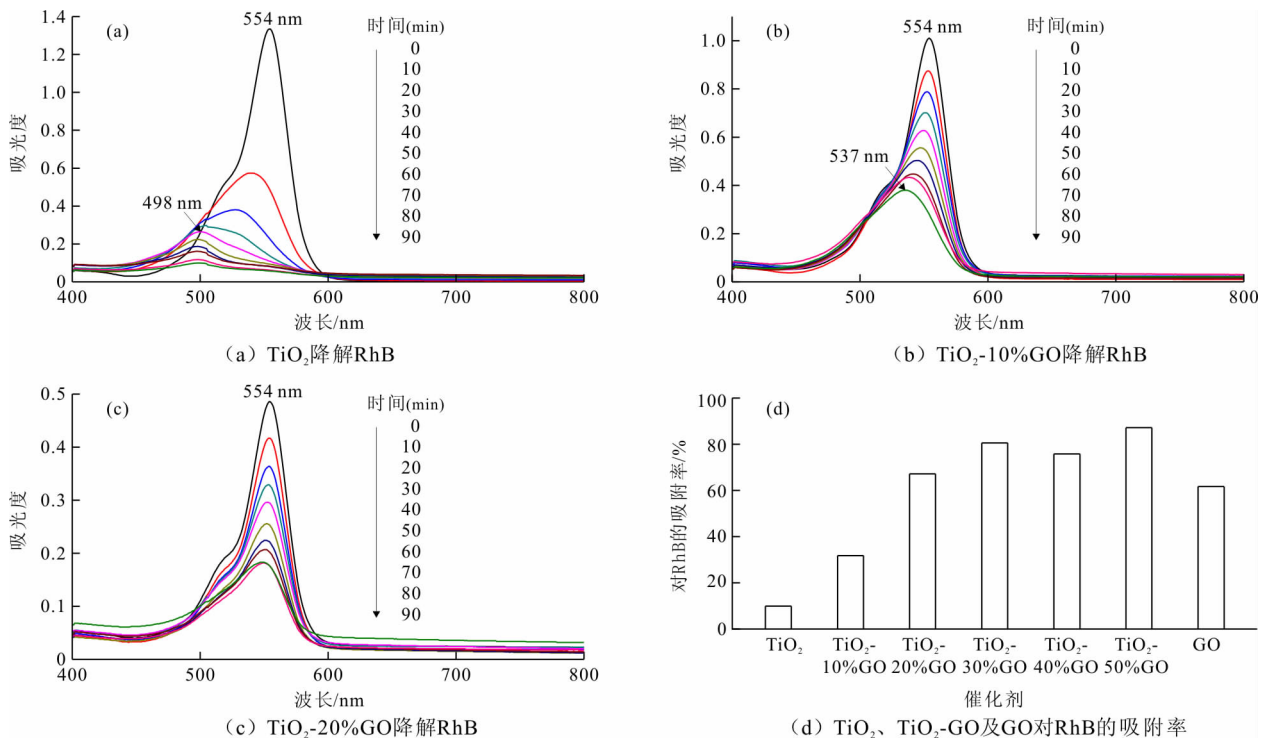


图5 TiO_2 和 TiO_2 - GO 复合物降解罗丹明 B 在线监测的紫外 - 可见吸收光谱以及光照前对罗丹明 B 的吸附率

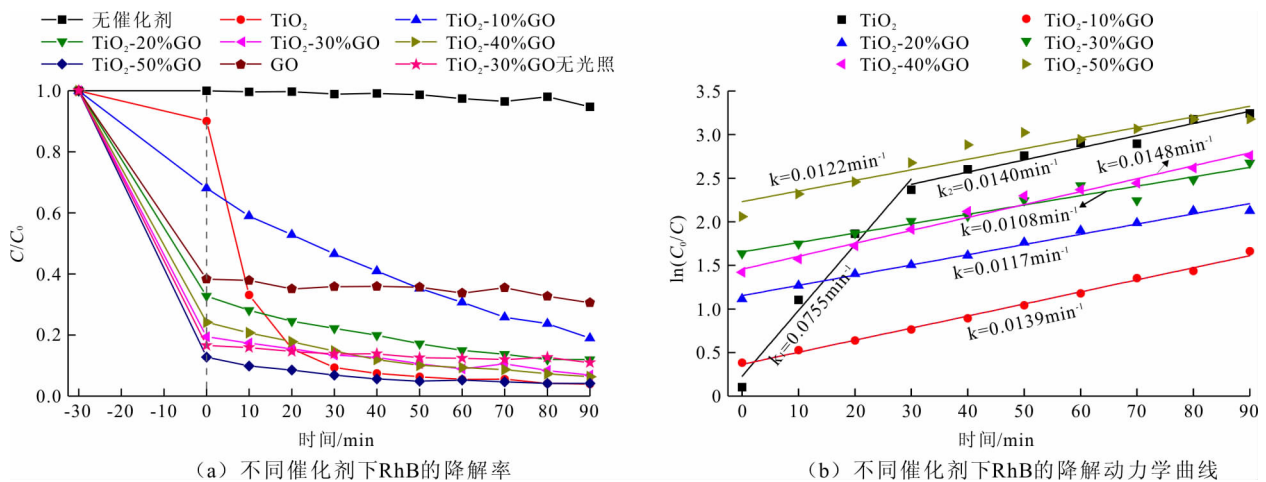


图6 TiO_2 和 TiO_2 - GO 复合物降解罗丹明 B 的动力学分析图

4 结 论

(1) 采用水热法成功制备了 TiO_2 - GO 复合物, 并对 GO 以不同的 TiO_2 质量比进行了调控。

(2) 研究发现在去除水中污染物方面, GO 的引入大大提高了 TiO_2 纳米粒子对水中有机污染物的吸附量; 而 TiO_2 纳米粒子存在于 GO 片层之间可有效抑制 GO 的团聚, 从而保证随 GO 含量的增加, 复合物的吸附性能逐渐增强。在光响应方面, GO 的引入使 TiO_2 - GO 复合物对可见光的吸收显著增强, 提高了材料对可见光的利用率。

(3) 与单一成分相比, TiO_2 纳米粒子与 GO 片层复合后增强了材料对污染物吸附与光降解的协同作用, 其综合效果大大提高了去除水中污染物的效率, 在环境净化中具有巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] LEE Changgu, WEI Xiaoding, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887):385-388.
- [2] CAI Weiwei, ZHU Yanwu, LI Xuesong, et al. Large area few-layer graphene/graphite film as transparent thin con-

- ducting electrodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95 (12):123115.
- [3] LI Xuesong, ZHU Yanwu, CAI Weiwei, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4359–4363.
- [4] ZHU Yanwu, MURALI S, CAI Weiwei, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [5] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemistry Society Reviews*, 2010, 39(1):228–240.
- [6] KIM J, COTE L J, KIM F, et al. Graphene oxide sheets at interfaces [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2010, 132(23):8180–8186.
- [7] 胡泉雄,江国栋,魏蒙,等. 增强活性的石墨烯/TiO₂ 复合物的制备及性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2015, 37(2):11–16+27.
- [8] ZHOU Kangfu, ZHU Yihua, YANG Xiaoling, et al. Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(2):353–359.
- [9] 黄冬根,莫壮洪,全水清,等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及光催化还原性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(1):155–162.
- [10] LIU Jincheng, BAI Hongwei, WANG Yinjie, et al. Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two–phase interface and their anti–recombination in photocatalytic application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(23):4175–4181.
- [11] CHEN Chao, CAI Weimin, LONG Mingce, et al. Synthesis of visible–light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11) 6425–6432.
- [12] LUO Lijun, YANG Ye, ZHANG Ali, et al. Hydrothermal synthesis of fluorinated anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 469–479.
- [13] ZHU Yanyan, WANG Yajun, YAO Wenqing, et al. New insights into the relationship between photocatalytic activity and TiO₂–GR composites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(37):29201–29208.
- [14] KIM T W, PARK M, KIM H Y, et al. Preparation of flower–like TiO₂ sphere/reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 239:91–98.
- [15] MARCANO D C, KOSYNNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806–4814.
- [16] SCHWAB M G, NARITA A, HERNANDEZ Y, et al. Structurally defined graphene nanoribbons with high lateral extension [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2012, 134(44):18169–18172.
- [17] LIANG Ying, LI Shubiao, DU Ming. Synthesis of polymer/rGO/SnO₂ hierarchical structure and its photodegradation of organic pollutants [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(12):3499–3504.
- [18] ZHANG Xiaojing, YU Shan, LIU Yang, et al. Photoreduction of non–noble metal Bi on the surface of Bi₂WO₆ for enhanced visible light photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396:652–658.