

磁响应性 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料的合成及光催化性能

Preparation and Photocatalytic Properties of Magnetic Responsive TiO_2 /Graphene Nanocomposites

张 平¹, 莫尊理¹, 张 春¹, 韩立娟², 李 政¹

(1 西北师范大学 化学化工学院, 兰州 730070;

2 甘肃省科学院 自然能源研究所, 兰州 730046)

ZHANG Ping¹, MO Zun-li¹, ZHANG Chun¹, HAN Li-juan², LI Zheng¹

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2 Natural Energy Institute of Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730046, China)

摘要: 采用乳液插层水解法成功制备了一种层状磁响应性光催化纳米复合材料。首先通过水热法制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子, 将其超声分散在溶有钛酸丁酯的无水乙醇中, 形成钛酸丁酯包裹 Fe_3O_4 纳米粒子的微乳液, 然后将该微乳液插层于石墨烯中, 利用石墨烯的层状结构作为载体形成一种稳定体系, 通过控制水解, 使 TiO_2 纳米粒子与磁性 Fe_3O_4 纳米粒子共同镶嵌于石墨烯层间, 形成一种新型的磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料。通过扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、震动样品磁强计 (VSM) 等手段对该复合材料进行表征, 并通过模拟太阳光下降解亚甲基蓝 (MB) 评价复合材料的光催化性能。该复合材料通过磁分离可反复使用, 重复使用 7 次后, 对亚甲基蓝的降解率仍大于 90%。

关键词: 磁响应; TiO_2 ; 石墨烯; 复合材料; 光催化性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.03.013

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)03-0072-06

Abstract: A new type of magnetic responsive TiO_2 /graphene nanocomposites with response to external optical and magnetic fields was prepared by using emulsion intercalation hydrolysis method. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and dispersed in ethanol containing tetra-n-butyl titanate through ultrasonic processing to establish a tetra-n-butyl titanate micro-emulsion wrapping Fe_3O_4 nanoparticles. Then, the micro-emulsion was intercalated into graphene layers by vigorous stirring and a stable system was formed. Thereafter, the Fe_3O_4 and TiO_2 nanoparticles were embedded into the layers of graphene through a controllable hydrolysis process. The morphology and structure of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). The photocatalytic properties of the synthesized nanocomposites were evaluated by degrading methylene blue in simulated solar light. The magnetic responsive TiO_2 /graphene nanocomposites exhibit excellent photocatalytic performance, and can be used repeatedly after the magnetic separation. The removal rate of methylene blue still maintains more than 90% even after repeated use for 7 times.

Key words: magnetic response; titanium dioxide; graphene; composite; photocatalytic performance

TiO_2 因具有化学性质稳定、耐酸碱性好、无毒性、氧化能力强的优点, 且来源丰富、成本较低、催化性能优异, 被认为是当前最具推广潜力的一种光催化剂^[1-4]。为了进一步改善 TiO_2 的光催化性能, 人们已作了很多有益探索, 其中之一就是将 TiO_2 与碳基材

料(如碳纳米管)进行复合, 取得了较好的效果^[5,6]。研究^[7,8]表明 TiO_2 与碳纳米管复合后, 碳纳米管和 TiO_2 间产生的协同效应能够促使 TiO_2 产生的光生电子转移到碳纳米管上, 不仅降低了光生电子-空穴对复合几率, 还使该复合材料具有响应可见光的能力。

石墨烯是 2004 年发现的二维碳纳米材料^[9],其电学性质比碳纳米管更为优异,将其用来代替碳纳米管修饰一些材料可取得更好的效果。张晓艳等^[10]通过还原氧化石墨制备石墨烯,在此基础上采用溶胶-凝胶法制备出了 TiO_2 /石墨烯复合材料,并研究了该材料的光催化分解水产氢活性。Zhang 等^[11]制备了 P_{25} -石墨烯复合材料,研究发现由于石墨烯的引入,该复合材料不仅能够很好地吸附有机染料,而且还拓展了可见光响应范围,能够有效分离光生电子和空穴。另外,还有大量关于利用石墨烯提高 TiO_2 光催化性方面的研究工作^[12-19],但石墨烯和 TiO_2 复合仍有其不足之处,如固液分离困难,无法实现循环利用。

解决 TiO_2 固液分离实现循环利用,则可降低光催化剂成本,推动光催化技术在更多领域的应用。采用催化剂负载化,是一种解决光催化剂的分离和回收问题的有效途径。负载型光催化剂主要是通过物理或化学作用将 TiO_2 负载于载体上。常见的固体载体有活性炭^[20]、玻璃纤维^[21]、沸石^[22]等无机材料。本工作通过乳液插层水解法,利用具有层状结构的石墨烯作为模板^[23],将磁性 Fe_3O_4 超声分散在无水乙醇中,加入钛酸丁酯继续分散为微乳液,该乳液插层于石墨烯的片层间,再加水引发钛酸丁酯水解,使 Fe_3O_4 和 TiO_2 两种纳米粒子同时插层镶嵌于石墨烯层间,有效地简化了复合材料制备程序,缩短了制备时间,所制备磁响应性的 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料具有良好光催化性和磁性,通过磁性分离可实现固液分离。

1 实验

1.1 主要原料

石墨粉(上海中泰化学试剂有限公司), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (安阳市兴亚化学试剂有限公司),无水乙酸钠(天津市化学试剂一厂),钛酸丁酯(国药集团),无水乙醇(国药集团),亚甲基蓝(天津凯通化学试剂有限公司),药品均为分析纯,实验均使用去离子水。

1.2 磁性 Fe_3O_4 粒子的制备

称取 $0.675\text{g FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.8g 无水乙酸钠在 35mL 乙二醇中搅拌 30min ,使其完全溶解。将混合液置于聚四氟乙烯高压反应釜中,在 200°C 下反应 8h 后得到黑色粉末,反复用二次水和乙醇超声清洗,洗去表面残留的乙二醇,得到均匀的 Fe_3O_4 纳米粒子。

1.3 石墨烯的制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨^[24],将 5g 提纯石墨和 3.75g 硝酸钠加入 1000mL 烧杯中,加入 60mL

浓硫酸,将混合物置于冰水浴中,不断搅拌,随后再逐渐加入 22.5g 高锰酸钾,整个冰水浴冷却过程持续 2h 。冷却结束后,在常温下继续温和搅拌混合物 5d ,得到高黏稠液体。在搅拌的条件下加入到 500mL 质量分数 5% 的 H_2SO_4 中,搅拌 2h 后,再向溶液中加入 15g 质量分数 30% 的 H_2O_2 ,继续搅拌 2h 。用二次去离子水洗涤过滤,然后加入到二次去离子水和无水乙醇的混合溶液中超声 1h ,静置 24h 后将沉淀去除,得到氧化石墨烯水溶液。取 100mL 氧化石墨烯水溶液,向其中加入 1mL 水合肼,然后在 90°C 下水浴回流 24h ,最后用二次去离子水洗涤过滤,在 60°C 下烘干,得到样品石墨烯。

1.4 磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料制备

称取一定量的石墨烯,分散在 10mL 无水乙醇中超声 6h 形成 A 液。将一定量的 Fe_3O_4 加入 30mL 无水乙醇中超声 1.5h ,在超声过程中加入 2mL 钛酸丁酯。超声 30min 后,将 A 液加入其中,在温度在 30°C 下,将上述乳液在超声震荡 30min 形成 B 液。将一定量乙酸加水稀释至 45mL 形成 C 液。在 50°C 下将 C 液以 1 滴/ 3s 的速率滴入 B 液,磁力搅拌,滴完后继续搅拌 2.5h 。冷却后用磁铁提取产物,分别用无水乙醇洗涤多次,干燥后得到产物。

1.5 测试与表征

SEM 分析采用 JSM-6701F 冷场发射扫描电镜,加速电压为 30kV ;TEM 采用 JEM2100 型透射电子显微镜,在加速电压为 $50\sim 200\text{kV}$ 的情况下,观察材料的微观结构。XRD 测试采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电压为 40kV ,管电流为 100mA ,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,步速为 $10^\circ/\text{min}$;磁测量在 Model 6000 PPMS 磁强计上进行,测量 $4.2\sim 295\text{K}$ 温度范围内的零场磁化率 χ_{AC} 随温度的变化,所加驱动场为 10A/m ,频率为 300Hz ,在此温度范围内几个不同点测量等温磁化曲线,所加外场 $0\sim 8\times 10^5\text{A/m}$;采用 XPA-7 型光催化反应器对光催化材料进行催化性能测试;超声波采用 KQ5200B 型数控超声波清洗器,频率 $30\sim 45\text{Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1(a),(b)分别为石墨烯和磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料 SEM 照片,可以观察到清晰的石墨烯片层(图 1(a)),磁性 Fe_3O_4 纳米粒子和 TiO_2 纳米粒子均匀分散在石墨烯的片层结构上,且与石墨烯层有机体结合(图 1(b))。乳液插层水解法使得磁性

Fe₃O₄ 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子同时插入石墨烯层间,形成稳定的体系,同时可以观察到膨胀之后的石墨烯呈现剥离现象。磁性 Fe₃O₄ 粒子和 TiO₂ 粒子在石墨烯片层上均匀分布,而且粒径较小,由此可以认为复合材料的纳米粒子是在乳液中进行,乳液“微反应器”^[25] 尺寸小且均匀分布在石墨烯片层上,磁性 Fe₃O₄ 粒子和 TiO₂ 粒子在反应过程中分散均匀,有效

地限制了纳米粒子的团聚和生长。通过乳液插层水解法制备出的磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料,充分利用 TiO₂ 粒子的光催化性能和磁性粒子在外加磁场可提取的优势,结合石墨烯的层状结构,使得复合材料的理化性能得到很好的改善。材料具有良好的光催化性能同时兼具磁性,可通过外加磁场对光催化材料进行靶向定位、分离和重复使用。

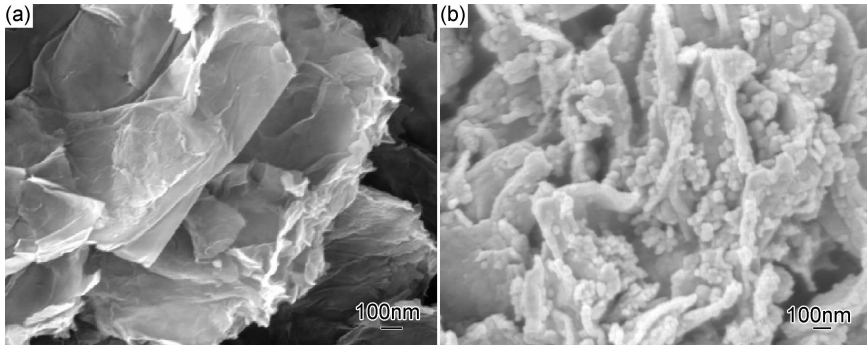


图 1 石墨烯(a)和磁响应性 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of obtained samples (a)graphene;(b)magnetic responsible TiO₂/graphene composite

2.2 TEM 分析

图 2 为磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料的 TEM 照片,可以看出磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料的层状形态分布特征明显,片层结构清晰可见,磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子均匀分散在石墨烯的片层结构上,以纳米尺寸负载石墨烯片层上,形成了层状结构的纳米复合材料。采用乳液插层水解法制备磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料时,逐滴加入乙酸水溶液控制酞酸丁酯水解,牵制了磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子保持原来分散的状态,限制了纳米粒子的生长空间,使得磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子在反应过程中均匀分散在石墨烯片层上,有效地解决了纳米粒子的团聚问题^[26],与传统方法相比优势明显,是一种有效制备磁性光催化复合材料的方法。

2.3 X 射线分析

图 3 中曲线 a~d 分别为石墨烯、Fe₃O₄、TiO₂ 及磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料的 XRD 图。从图 3 曲线 a 中可以看出,2 θ 位于 25.6°为石墨烯无定形状峰,图 3 曲线 b 中 2 θ 分别位于 30.3°,35.1°,42.8°,55.1°,62.9°处为 Fe₃O₄ 的 311,400,422,511,440 晶面的特征衍射峰,图 3 曲线 c 中 2 θ 位于 25.3°,37.9°,48.0°,53.8°,55.1°和 62.7°处出现的强峰是锐钛矿 TiO₂ 的 101,004,200,105,211 和 204 晶面的特征衍射峰。从图 3 曲线 d 磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料与各物质 XRD 图对比分析可以看出,复合材料中各物质的吸收峰都有所体现且比较明显,说明该复合材料中各物质为共存状态(图中方框为石墨烯的衍射峰)。采用 Scherrer 公式($D = K\lambda / \beta \cos\theta$)对 Fe₃O₄ 和

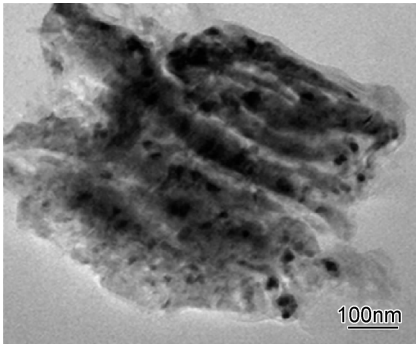


图 2 磁响应性 TiO₂/石墨烯复合材料的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of the magnetic responsible TiO₂/graphene composite

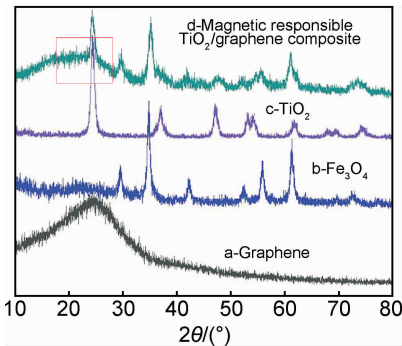


图 3 试样的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of obtained samples

TiO₂ 的晶粒尺寸进行了计算,其中 D 为估算的晶粒尺寸, K 值取 0.89, β 为积分半高宽度, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长(0.15418nm)^[27,28]。结果显示,Fe₃O₄ 纳米粒子约为 45.5nm,TiO₂ 纳米粒子约为 18.8nm,磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子和 TiO₂ 纳米粒子镶嵌于石墨烯片层上并与石墨烯成功复合。

2.4 VSM 分析

图 4 为磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料及纯 Fe₃O₄ 粒子饱和 VSM 测试曲线。从图 4 中曲线 a,b 可知,纯 Fe₃O₄ 粒子饱和磁化强度为 60.02A·m²/kg,磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料的饱和磁化强度为 20.13A·m²/kg。二者相比磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料饱和磁化强度有较大幅度的减弱,是由于磁性 Fe₃O₄ 粒子和 TiO₂ 同时负载于石墨烯片层形成磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料后,石墨烯和 TiO₂ 对磁性粒子起到包覆作用,使磁响应性降低^[29]。即便如此,如图 4 中插图所示,复合材料在外加磁场的作下仍能顺利提取。

图 4 插图中,左图是复合材料均匀分散在水溶液中形成均匀的悬浊液的数码照片;右图是磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料在磁场作用磁分离后的数码照片。复合材料均匀分散的悬浊液在外加磁场作用下,复合材料定向移向磁铁,经过 1min,全部移向磁铁,显示出优异的磁响应性。磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料在磁场作用下可实现固液分离,从溶液中顺利提取,实现磁分离进而重复使用。

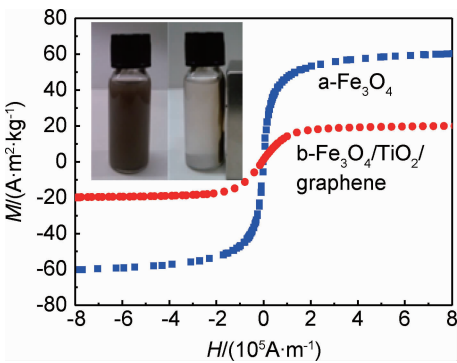


图 4 复合材料的 VSM 测试分析图(插图为复合材料分散在水溶液中(左)和外加磁铁吸引(右)的数码照片)
Fig. 4 VSM analysis of composite materials (insert is the photo of the composite materials dispersed in aqueous solution (left) and by applying a magnet outside the vessel (right))

2.5 光催化性能测试

图 5 为磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料光催化性能测试曲线。分别将光催化剂加入浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝溶液中,磁力搅拌和氧气(流量为 0.6~

1mL/min)曝气下,暗反应搅拌 20min,启动氙灯(800W))并开始计时,每隔 30min 取样 5mL,离心分离后,测定清液中亚甲基蓝的浓度,并根据反应后清液中亚甲基蓝的浓度和亚甲基蓝初始浓度,计算光催化剂对亚甲基蓝的降解率,并测试亚甲基蓝的光解作为空白。

采用的计算公式如下:

$$\eta = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$
 (1)

式中: η 为亚甲基蓝的降解率; C_0 为光催化反应前亚甲基蓝的吸光度; C 为光催化反应后亚甲基蓝的吸光度。

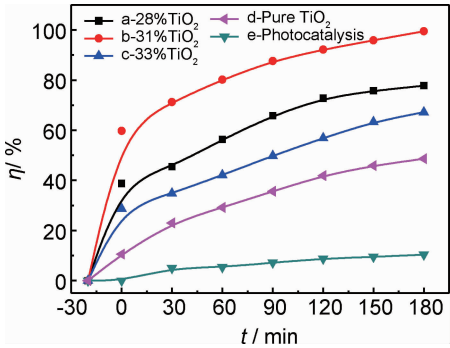


图 5 纳米复合材料的光催化降解亚甲基蓝性能测试
Fig. 5 Photocatalytic degradation of Methylene blue for nanocomposites

图 5 中曲线 a,b,c 分别是 TiO₂ 的含量为 28%,31%,33% 的配比下制备的磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料光催化降解亚甲基蓝的性能曲线,图 5 中曲线 d 和 e 分别为纯的 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝的性能曲线和亚甲基蓝光解曲线。由图 5 可知,暗反应吸附 20min 后,TiO₂ 的含量为 28%,31%,33% 的配比下制备的磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料和纯 TiO₂ 的吸附去除率分别为 38.78%,59.74%,28.69%,10.56%,光催化反应 120min 时,TiO₂ 的含量为 28%,31%,33% 的配比下制备的磁响应 TiO₂/石墨烯纳米复合材料和纯 TiO₂ 对亚甲基蓝的光催化去除率分别为 72.72%,92.19%,56.85%,39.9%,亚甲基蓝的自身光解仅为 10%。由图 5 可知,磁响应 TiO₂/石墨烯复合材料均较纯 TiO₂ 对亚甲基蓝具有更高的吸附率,其中 TiO₂ 含量为 31% 的磁响应 TiO₂/石墨烯复合材料对亚甲基蓝的吸附率最高,达到 59.74%,为 TiO₂ 吸附率的 5 倍多,光催化反应 120min 时,对亚甲基蓝的去除率达到 92.19%。磁响应 TiO₂/石墨烯复合材料显示良好的光催化活性是由于石墨烯的片层结构使之具有较大的比表面积,使得复合材料对亚甲基蓝显示出良好的吸附性能,同时,石墨烯促进 TiO₂ 光催化产生的空穴和电子的分离,使

得复合材料的光催化性能有较大的提高。

2.6 重复使用性

图6显示了磁响应 TiO_2 /石墨烯复合材料降解亚甲基蓝的重复使用性能。以磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料作为光催化剂,对初始浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝液进行光催化降解,光催化降解 180min 后,测定其降解率。用磁铁回收磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料,重复使用,进行光催化剂的重复使用性实验。从图6可以看出,磁响应 TiO_2 /石墨烯光催化剂重复使用7次后,光照 3h ,对亚甲基蓝的降解率仍大于 90% ,可见,所制备的磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料对亚甲基蓝的降解率无明显下降,显示出良好的重复使用性。

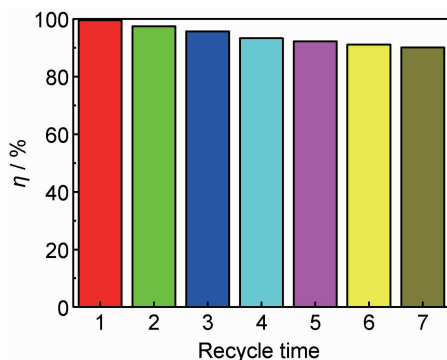


图6 复合材料降解亚甲基蓝的重复使用性能

Fig. 6 Effect of the reusability of composite material to degrade methylene blue

通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、震动样品磁强计(VSM)、光催化性能测试及重复性实验,显示已成功地制备了具有良好光催化活性、可反复使用的磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料。

3 结论

(1)利用具有层状结构的石墨烯作为模板,将磁性 Fe_3O_4 和钛酸丁酯超声分散在无水乙醇中形成微乳液,并将该乳液插层于石墨烯的片层间形成稳定体系后再引发水解,使磁性 Fe_3O_4 粒子和 TiO_2 粒子同时插入石墨烯层间,制得一种新型的磁响应 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料。

(2)该材料的制备过程可有效利用石墨烯片层结构,将 Fe_3O_4 粒子和 TiO_2 粒子均匀的分散在层间,形成稳定的体系。

(3)复合材料具有良好的光催化活性,且可通过外

加磁场进行靶向定位或磁分离可反复使用,重复使用7次后,光催化降解率仍大于 90% ,在光催化领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269—271.
- [2] LIANG C Y, UCHYTIL P, PETRYCHKOVYCH R, et al. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/ TiO_2 mixed matrix membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 92(1): 57—63.
- [3] ZHANG B, ZHANG J, CHEN F. Preparation and characterization of magnetic $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ photocatalysts by a sol-gel method[J]. Research on Chemical Intermediates, 2008, 34(4): 375—380.
- [4] 霍莉, 丁克强, 常青云, 等. Fe^{3+} 掺杂对 TiO_2 光催化氧化甲醇的影响[J]. 河北师范大学学报, 2005, 29(4): 372—375.
HUO Li, DING Ke-qiang, CHANG Qing-yun, et al. Influence of Fe^{3+} doping on the photocatalytic activities of TiO_2 for oxidation of methanol[J]. Journal of Hebei Normal University, 2005, 29(4): 372—375.
- [5] 胡开文. 碳纳米管负载 TiO_2 光催化剂制备与活性研究[J]. 湖北工业大学学报, 2009, 24(4): 22—24.
HU Kai-wen. Synthesis, characterization and photocatalytic property of carbon nanotube supported TiO_2 [J]. Journal of Hubei University of Technology, 2009, 24(4): 22—24.
- [6] 吴玉程, 刘晓璐, 叶敏, 等. 碳纳米管负载纳米 TiO_2 复合材料的制备及其性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 97—102.
WU Yu-cheng, LIU Xiao-lu, YE Min, et al. Preparation and properties of carbon nanotube- TiO_2 nanocomposites[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(1): 97—102.
- [7] YU H, QUAN X, CHEN S, et al. TiO_2 -multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(35): 12987—12991.
- [8] WANG W, PHILIPPE S, PHILIPPE K, et al. Visible light photodegradation of phenol on MWNT- TiO_2 composite catalysts prepared by a modified sol-gel method[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 235(1): 194—199.
- [9] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666—669.
- [10] 张晓艳, 李浩鹏, 崔晓莉. TiO_2 /石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1903—1907.
ZHANG Xiao-yan, LI Hao-peng, CUI Xiao-li. Preparation and photocatalytic activity for hydrogen evolution of TiO_2 /graphene sheets composite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(11): 1903—1907.
- [11] ZHANG H, LV X, LI Y, et al. P25-graphene composite as a

- high performance photocatalyst[J]. *ACS Nano*, 2009, 4(1): 380—386.
- [12] WU J C S, CHEN C H. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(3): 509—515.
- [13] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(51): 13669—13679.
- [14] LI L, LIU C, LIU Y. Study on activities of vanadium (IV/V) doped $\text{TiO}_2(\text{R})$ nanorods induced by UV and visible light[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2): 551—557.
- [15] CHANG S, LIU W. Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3): 333—342.
- [16] NNHAR M S, HASEGAWA K, KAGAYA S. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO_2 and spontaneous sedimentation of the TiO_2 particles[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 1976—1982.
- [17] LAZAU C, SFIRLOAGA P, ORHA C, et al. Development of a novel fast-hydrothermal method for synthesis of Ag-doped TiO_2 nanocrystals[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(2): 337—339.
- [18] VENKATACHALAM N, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO_2 : Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 273(1): 177—185.
- [19] YAMASHITA H, HARADA M, MISAKA J, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO_2 catalysts; Fe ion-implanted TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2003, 84(3): 191—196.
- [20] YAP P S, LIM T T, LIM M, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO_2/AC composite for the adsorption-photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light[J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(1): 8—13.
- [21] YU H, LEE S C, YU J, et al. Photocatalytic activity of dispersed TiO_2 particles deposited on glass fibers[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246(1): 206—211.
- [22] MAHALAKSHMI M, PRIYA S V, ARABINDOO B, et al. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO_2 and $\text{H}\beta$ zeolite-supported TiO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 336—343.
- [23] 甘永平, 秦怀鹏, 黄辉, 等. 金红石 TiO_2 -石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 403—410.
- GAN Yong-ping, QIN Huai-peng, HUANG Hui, et al. Preparation and photocatalytic activity of rutile TiO_2 -graphene composites[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(2): 403—410.
- [24] HUMMERS J W S, OffEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [25] 莫尊理, 张平, 陈红, 等. 乳液插层法制备 $\text{PMMA}/\text{Nd}(\text{OH})_3/\text{MMT}$ 三相纳米复合材料及表征[J]. *功能材料*, 2006, 37(9): 1473—1476.
- MO Zun-li, ZHANG Ping, CHEN Hong, et al. Synthesis of $\text{PMMA}/\text{Nd}(\text{OH})_3/\text{MMT}$ nanocomposite by emulsion inserted method and its characterization[J]. *J Funct Mater*, 2006, 37(9): 1473—1476.
- [26] MO Z L, ZHANG P, ZUO D D, et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanorods/ $\text{Ce}(\text{OH})_3$ - Pr_2O_3 /montmorillonite composites through reverse micelle template[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(7): 1664—1669.
- [27] AKPAN U G, HAMEED B H. The advancements in sol-gel method of doped- TiO_2 photocatalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375(1): 1—11.
- [28] XU A W, GAO Y, LIU H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 151—157.
- [29] SHAH S I, LI W, HUANG C P, et al. Study of Nd^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , and Fe^{3+} dopant effect on photoreactivity of TiO_2 nanoparticles[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(2): 6482—6486.
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(51262027);甘肃省科技支撑计划项目(1104GKCA019);甘肃省战略性新兴产业和产业技术研究与开发专项项目(甘发改高技[2012]1738);甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA023)
- 收稿日期:**2013-12-19;**修订日期:**2014-12-18
- 通讯作者:**莫尊理(1963—),男,教授,博士,从事纳米复合材料研究,联系地址:兰州西北师范大学化学化工学院(730070),E-mail: mozn-wnu2011@163.com