第 47 卷 第 12 期 材 料 工 程 Vol. 47 No. 12
2019 年 12 月 第 104－110 页 Journal of Materials Engineering Dec. 2019 pp. 104－110

氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理

Preparation of GO/TiO_2 composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater

李丹丹，姚广铮，梁桂琰，荣旭发，薛若雨，付忠田
（东北大学 资源与土木工程学院，沈阳 110819）
LI Dan-dan，YAO Guang-zheng，LIANG Gui-yan，
RONG Xu-fa，XUE Ruo-yu，FU Zhong-tian
（School of Resources and Civil Engineering，Northeastern University，Shenyang 110819，China）

摘要：用氧化石墨烯（GO）和 TiO_2 水凝胶制备一系列 GO/TiO_2 复合光催化剂。通过 SEM，XRD 和 Raman 光谱等对复合光催化剂进行表征，研究不同实验条件下纯 TiO_2 和复合光催化剂对亚甲基蓝（MB）染料废水的脱色效果。结果表明：复合光催化剂中的 TiO_2 主要为锐钛矿相，其光催化活性优于纯 TiO_2。当 GO 的复合量达到 15%（质量分数）时，光催化活性最高。在浓度为 10mg/L、初始 pH 值约为 8 的 30mL 合成废水中加入 250mg 复合光催化剂，2.5h 后脱色率可达 93.1%。通过复合氧化石墨烯，以 TiO_2 为主要成分的复合光催化剂具有一定的可见光光催化活性。根据处理前后模拟废水的紫外-可见光光谱全波扫描结果推测，GO/TiO_2 复合光催化剂的光生电荷会直接破坏 MB 分子中的发光基团，在处理过程中没有新的发光基团产生。

关键词：GO-TiO_2；光催化活性；亚甲基蓝；紫外光
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000701
中图分类号：X522 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2019)12-0104-07

Abstract：A series of composite photocatalysts were prepared by using graphene oxide (GO) and TiO_2 hydrogel. The composite photocatalyst was characterized through SEM, XRD and Raman spectroscopy, the decolorization effect of pure TiO_2 and composite photocatalyst on methylene blue (MB) dye wastewater under different experimental conditions was studied. The results show that TiO_2 in composite photocatalyst is mainly anatase phase and its photocatalytic activity is better than pure TiO_2. When the addition of GO reaches 15% (mass fraction), the photocatalytic activity is the highest. When 250mg composite photocatalyst is added to 30mL synthetic wastewater with a concentration of 10mg/L and an initial pH value of about 8, the decolorization rate can reach 93.1% after 2.5 hours, and the composite photocatalyst has visible photocatalytic activity. It is presumed that the photogenerated charges of GO/TiO_2 composite photocatalyst may directly destroy the luminescent groups in the MB molecule, and no other new luminescent groups are generated during the treatment.

Key words：GO-TiO_2；photocatalytic activity；methylene blue；ultraviolet light

近年来，在水污染控制领域采用光催化方法处理难降解有机污染物受到了越来越多的重视，科研工作者开发出了各种新型光催化剂。作为最早被应用于光催化研究的催化剂之一，TiO_2 由于化学稳定性好、无毒、易于合成、高反应性和环境友好性等特点得到了深入研究[1]。然而，TiO_2 作为光催化剂存在两个主要瓶颈，限制了其实际应用：第一，可见光的利用率低，TiO_2 只能吸收紫外光；第二，TiO_2 颗粒中的光-电子-空穴对易于复合，导致光量子效率降低和光催化活性差[2-3]。目前，扩展 TiO_2 光响应和抑制载流子复合的方法很多，其中最重要的一个方面是通过各种方法来修饰 TiO_2[4-5]。此外，将 TiO_2 负载在其他功能材料上，促进光生电荷的分离，延长光生电荷的复合时间，这也是提高 TiO_2 光催化性能和改善废水处理效果的有效

途径之一[6]。

石墨烯(GR)是由彼此共价结合的碳原子六方晶格组成的单层二维结构,因其具有优良的导电性和导热性[7]、高的机械强度、大的比表面积[8-9],在传感器[10-11]、能量储存和转移[12-13]、纳米电子学[14]、超级电容器[15]、复合材料[16-18]和其他领域均得到了广泛关注。GO 是 GR 的氧化物,氧化后仍保留 GR 的层状结构,同时许多含氧官能团被引入到每个层的 GO 单片中。通常认为,羟基和环氧基分布在单片上,而羧基和羰基引入到片层的边缘。这些含氧官能团的引入增加了单个 GR 结构的复杂性。因此,GO 除了 GR 本身具有的一些基本性质外,还具有许多特定的特征,例如优异的吸附性能[19-20]。根据有关理论[21-22],如果将 TiO_2 与 GO 结合制备成复合光催化剂,由于 GO 片层经高温煅烧后发生部分还原成为 GR,具有良好的电子传导能力,复合物可以有效促进光生电荷的分离和迁移,并且由于 GO 优异的吸附性能,可以将废水中的有机物富集到复合光催化剂的表面,增加与光催化剂的接触概率,从而使污染物得到更好的降解和去除。

本工作采用改进的 Hummer 法和超声微机械剥离法制备出 GO,利用溶胶-凝胶法制备 GO 不同掺杂比例的 GO/TiO_2 复合光催化剂,并采用 SEM,XRD 和 Raman 光谱等手段对其进行表征,以亚甲基蓝(MB)合成染料废水为目标污染物,研究复合光催化剂在紫外光照射条件下对合成染料废水的处理效果以及处理机理。

1　实验材料与方法

1.1　化学品和试剂

硫酸(H_2SO_4,>98.0),盐酸(HCl,>98.0),氢氧化钠(NaOH,>98.0),过氧化氢(H_2O_2,>30.0),氨水(NH_3,>98.0),丙酮(C_3H_6O),高锰酸钾($KMnO_4$),甲醇(CH_3OH,>99.5%),乙醇(C_2H_5OH,>96.0%),硝酸钠(分析纯),钛酸四丁酯(分析纯),石墨粉。

1.2　样品制备

GO 的制备:首先,采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨[23]。然后向其中加入稀盐酸,并以 7000～10000r/min 的速度离心洗涤,以去除硫酸根离子,并反复用去离子水洗至中性。将一定量的离心后氧化石墨与少量去离子水混合,60Hz 频率下超声处理 1h,30℃下真空干燥从而得到 GO 粉末。

TiO_2 纳米粒子的制备:将 10mL 钛酸丁酯和 18mL 无水乙醇混合搅拌 10min,制得混合溶液 A;将 18mL 无水乙醇、3mL 冰醋酸和 3.3mL 去离子水混合搅拌 5min,制得混合溶液 B。溶液 A 搅拌的同时,以 3mL/min 滴加 B 溶液,搅拌 5min,然后向反应体系中加入甲酰胺 0.7mL,搅拌 20～30min,直至在浅黄色透明溶液中生成白色物质。搅拌 1h 后,溶液变为醇凝胶状态,即二氧化钛醇凝胶。将凝胶密封放置老化 1～2 天,然后在马弗炉中 450℃煅烧 4h,得到少量黑色颗粒掺杂的浅黄色颗粒。然后将颗粒冷却到室温,粉碎成粉末,即得到白色 TiO_2 纳米粒子。

GO/TiO_2 复合光催化剂的制备:将不同质量的 GO 与 TiO_2 纳米粒子加入适量蒸馏水,用玻璃棒搅拌 10～20min,再用磁力搅拌器混合搅拌 10min 左右,形成乙醇凝胶,在 450℃的马弗炉中煅烧 4h,所得颗粒冷却至室温,粉碎成粉状即得到 GO/TiO_2 复合光催化剂。

1.3　光催化活性评价

以亚甲基蓝(MB)溶液为光催化剂目标物,采用紫外-可见分光度计测定 664nm 波长下处理前后溶液的吸光度,用式(1)计算光催化剂对模拟染料废水的降解率。

$$A = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中:A 为去除率;C_0 为 MB 的初始浓度,$g \cdot L^{-1}$;C 为光催化处理后的 MB 浓度,$g \cdot L^{-1}$。

1.4　模拟染料废水的处理

采用自制光催化反应器对 MB 染料废水进行光催化处理,研究不同 GO 掺入量对复合光催化剂光催化活性的影响。在紫外光作用下,采用不同 GO 负载量制备的复合光催化剂处理 MB 染料废水,研究复合光催化剂用量、模拟废水初始 pH 值和模拟废水初始浓度等参数对处理效果的影响,得出不同处理条件下的最佳工艺参数。在此基础上研究在模拟可见光(氙灯加滤波片)条件下复合光催化剂对模拟废水的处理效果。

1.5　光催化工艺对 MB 染料结构的影响

采用紫外-可见光全波扫描法分析复合光催化剂处理 MB 模拟染料废水前后光催化过程对染料分子结构的影响。

2　结果和讨论

2.1　复合光催化剂的 SEM 测试结果

图 1 为不同含量 GO/TiO_2 纳米粒子和复合光催化剂的 SEM 图。可知,在不掺杂 GO 时,TiO_2 粉体呈球形,部分颗粒团聚成团簇(图 1(a));在不掺杂

TiO_2 纳米粒子时，GO 呈片状波浪形结构(图 3(b))；当 GO 掺杂量为 3%时，TiO_2 纳米粒子尺寸相对较小，因此其分散并附着在 GO 片层上。不同部位球形颗粒的团聚略有不同，且相对分散在连接较少的 GO 多层结构中，复合材料表面主要由 TiO_2 组成(图 3(c))；当 GO 掺杂量为 23%时，GO 占复合颗粒结构的比例较高，TiO_2 颗粒分别附着在不同结构的 GO 片层中，GO 片层结构相对稳定(图 3(d))。

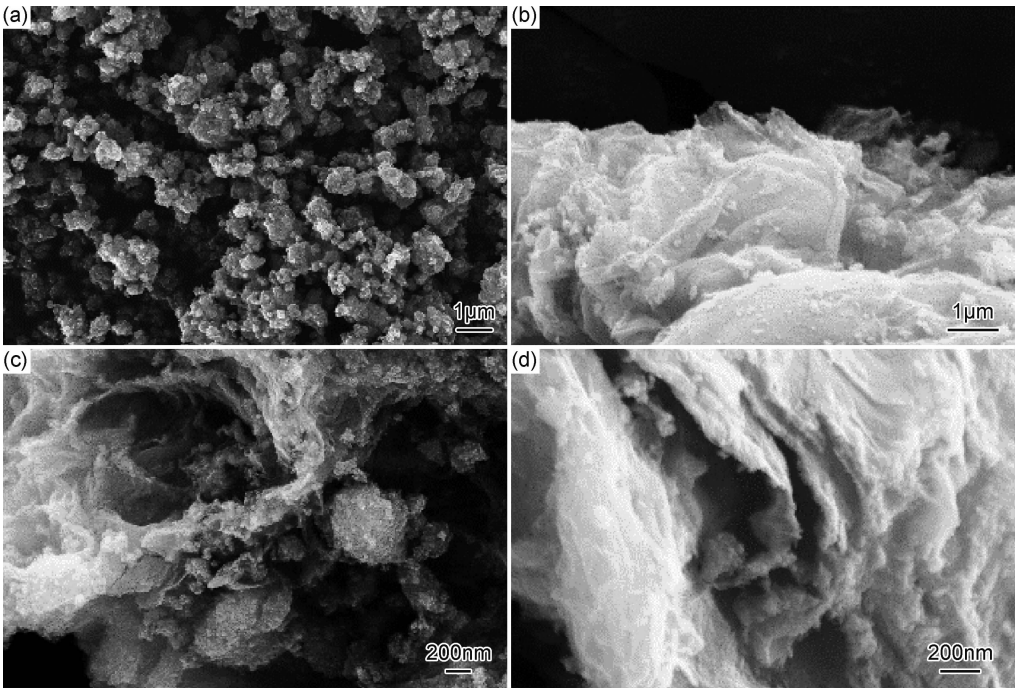


图 1 不同含量 GO/TiO_2 纳米粒子和复合光催化剂的 SEM 图

(a)TiO_2 纳米粒子；(b)GO；(c)3%GO 的复合光催化剂；(d)23%GO 的复合光催化剂

Fig. 1 SEM images of TiO_2 nanoparticle and composite photocatalyst with different amounts of GO/TiO_2

(a)TiO_2 nanoparticle; (b)GO; (c)composite photocatalyst with 3%GO; (d)composite photocatalyst with 23%GO

2.2 复合光催化剂的 XRD 分析

图 2 是 TiO_2，GO/TiO_2 复合光催化剂的 XRD 谱图。可知，2θ=25.3°，37.8°，48.0°，53.9°，62.7°，70.3°和 75°的衍射峰属于锐钛矿的(101)，(004)，(200)，(105)，(204)，(220)和(215)晶面的衍射峰。XRD 分析表明，制备的 TiO_2 属于锐钛矿相，衍射峰强而尖锐，结晶度较好。复合前后两种形貌的比较表明，TiO_2 在复合光催化剂中仍以锐钛矿相的形式存在，但在复合光催化剂中无明显的 GO 衍射峰，说明 GO 的存在对 TiO_2 的晶型和结构没有影响。原因可能是，复合光催化剂中 GO 含量低(15%)，TiO_2 在 25.4°处的衍射峰覆盖了这一现象[24]。

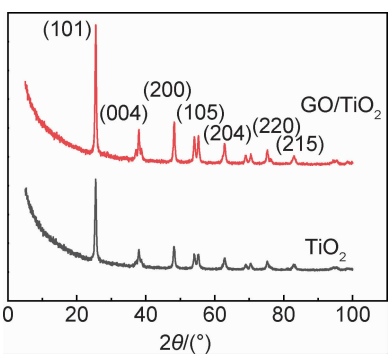


图 2 TiO_2 及 GO/TiO_2 复合光催化剂 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 and GO/TiO_2 composite photocatalyst

2.3 复合光催化剂的拉曼光谱分析

图 3 为 TiO_2，GO/TiO_2 复合光催化剂的拉曼光谱。TiO_2 的拉曼光谱有 3 个峰，分别为 396cm^{-1}(B1G)，513cm^{-1}(A2G)和 639cm^{-1}(Eg)。作为锐钛矿相 TiO_2 的振动模式[25]，GO/TiO_2 复合光催化剂在 1330cm^{-1}和 1600cm^{-1}处出现 2 个峰，I_D/I_G=1.03，略低于 GO(I_D/I_G=1.6)[26]。这可能是由于反应过程中 GO 的减少造成的。此外，在低频区出现的 3 个峰与纯 TiO_2 振动峰相同，表明复合光催化剂中的 TiO_2 仍处于锐钛矿相。

2.4 不同反应条件对复合光催化剂光催化活性的影响

2.4.1 GO 掺入量对复合光催化剂光催化活性的影响

图 4 为 GO 掺入量分别为 0%，3%，5%，8%，10%，15%，18%，20%，23%，25%，28%的复合光催化剂在 20mg/L 浓度下对30mL MB染料废水的处理效

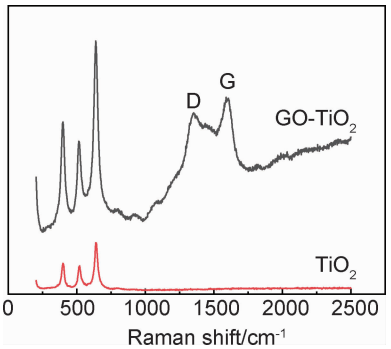


图 3　GO/TiO_2 复合光催化剂及 TiO_2 拉曼光谱图

Fig. 3　Raman spectra of GO/TiO_2 composite photocatalyst and TiO_2

果。结果表明，复合了 GO 的光催化剂光催化活性明显优于纯 TiO_2 的，当 GO 的加入量为 15%时，GO/TiO_2 复合光催化剂的光催化活性达到峰值。经 2.5h 处理后，脱色率达 91%。当掺杂量为 15%左右时，GO 单晶结构和 TiO_2 纳米粒子形成了较为均匀、合理的结构。此时因 GO 片层经高温煅烧后发生部分还原成为 GR，具有良好的电子传导能力，可以降低光致复合电子空穴产生的概率，提高 TiO_2 的光催化活性。同时，GO 具有良好的吸附性能，能够增加活性中心数量，可以在复合催化剂表面吸附 MB 分子，提高催化反应效果。当 GO 掺杂量较低时，难以有效避免光生电子与空穴的快速复合；当 GO 掺杂量较高时，很大一部分球形 GO/TiO_2 复合纳米粒子表面由 GO 覆盖，而 GO 未受还原时，透光率差，即使因较好的吸附性能将染料分子吸附到复合光催化剂表面，但因复合光催化剂内的 TiO_2 粒子更少暴露在紫外光下，光生电荷从催化剂表面分离的概率降低。另外，过高的 GO 掺杂量具有更高的导电性，有可能促使光生电子和空穴较易复合，导致光催化剂失活，从而降低模拟染料废水的处理效果。

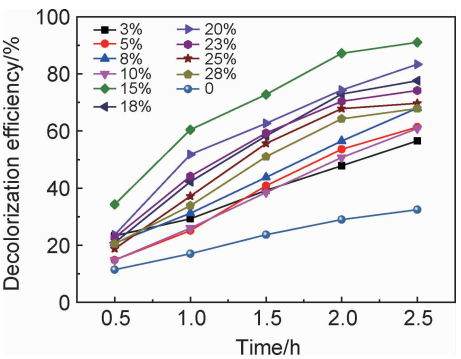


图 4　不同 GO 掺入量时复合光催化剂对 MB 模拟废水的处理效果

Fig. 4　Decolorization efficiency of MB dye wastewater treated by composite photocatalyst with different GO composite ratios

2.4.2　复合光催化剂用量对处理效果的影响

图 5 为不同复合光催化剂加入量对 MB 模拟废水的处理效果。可知，在 50，100，150，200mg 和 250mg 复合光催化剂作用 2.5h 后，在初始 pH 值约为 7.78、初始浓度为 20mg/L 的 30mL MB 染料废水中，脱色效果良好。随着复合光催化剂用量的增加，脱色率也随之提高，在 250mg 光催化剂上脱色效果最佳，脱色率可达 92%，但当复合光催化剂用量为 250～300mg 时，脱色率开始下降，这是因为催化剂过多会导致废水中悬浮物增加，光线很难透过液体，影响了光催化反应的发生。

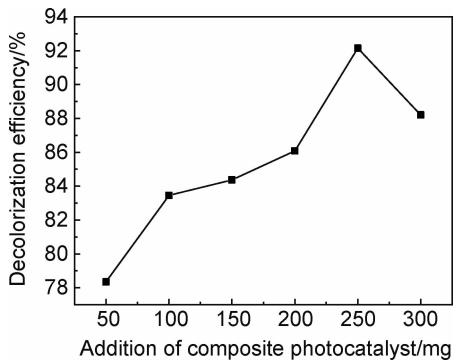


图 5　不同复合光催化剂加入量对 MB 模拟废水的处理效果

Fig. 5　Decolorization efficiency of MB dye wastewater treated by different addition of composite photocatalysts

2.4.3　废水 pH 值对光催化效果的影响

图 6 为 250mg 复合光催化剂在紫外光照射下，在初始浓度为 0.02g/L、pH 值为 1.90，3.98，5.94，7.98 和 10.02 的条件下，处理 30mL MB 染料废水的处理效果。结果表明，pH 值为 3.98 和 7.98 时脱色率较高，pH 值为 5.94 时脱色率较低。当 pH 值为 7.98 时，脱色率达到 93.1%。当 pH 值达到 10.02 时，脱色率明显下降。总体上，偏酸性和碱性条件下的脱色效果均优于中性条件，特别是在碱性条件下。pH值对

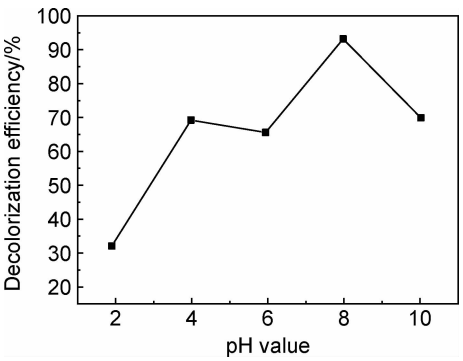


图 6　pH 值对 MB 模拟废水的处理效果

Fig. 6　Decolorization efficiency of MB dye wastewater treated by different initial pH values

染料分子的稳定性有很大影响，通常染料分子在酸性和碱性条件下不稳定。同时，pH 值影响光催化过程中自由基的形成以及光催化剂的分散、活性和表面电荷[27]，并与 Ti 的等电点有关。根据有关资料[28]，GO/TiO_2 复合材料的等电点为 pH=6.7。在 pH>6.7 的溶液中，GO/TiO_2 复合材料表面带负电荷，催化剂表面带正电荷。MB 分子为有机阳离子，在碱性介质中带负电荷，因而 GO/TiO_2 复合材料对 MB 分子的吸附能力较强。因此，在偏碱性条件下，降解效果较好。

2.4.4 MB 染料废水浓度对处理效果的影响

图 7 显示了初始浓度为 10，20，30，40，50，60，70mg/L 和 80mg/L 的 30mL 染料废水经 200mg 复合光催化剂处理 2.5h 后的处理效果。当浓度为 10mg/L 时，MB 染料废水的脱色效果最好，说明复合光催化剂适于处理浓度较低的模拟染料废水。

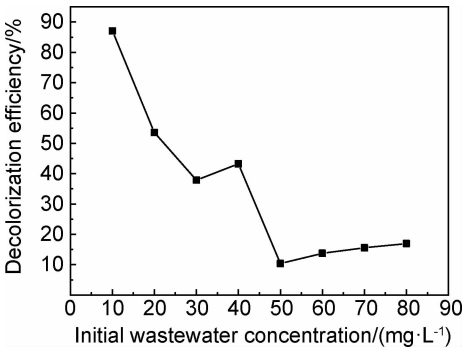


图 7 不同初始浓度对 MB 模拟废水的处理效果

Fig. 7 Decolorization efficiency of MB dye wastewater treated by different initial concentrations

2.5 可见光条件下的处理效果

为考察复合 GO 前后对 TiO_2 催化性能改善的效果，在获得的最佳工艺条件和可见光条件下，复合光催化剂对 MB 模拟染料废水的处理效果如图 8 所示。可以看出，在复合了 15%GO 后，复合光催化剂在可见光条件下处理 MB 模拟染料废水仍然取得了较好的效果，比单纯采用 TiO_2 光催化处理时脱色率有大幅度提高，证明复合 GO 之后，可以使 TiO_2 的光吸收范围向可见光方向红移，从而使其在可见光条件下具有一定的光催化处理有机染料的能力。

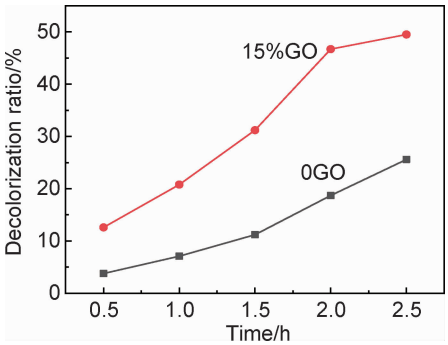


图 8 可见光条件下 MB 模拟染料废水的脱色效果

Fig. 8 Decolorization efficiency of MB dye wastewater under visible light

2.6 光催化机理分析

GO 复合 TiO_2 光催化剂处理 MB 模拟染料废水的机理示意图如图 9 所示。GO 在复合光催化剂中的作用主要体现在三个方面：(1)可以促进光生载流子分离效率。高温制备过程使得部分 GO 发生还原形成 GR，GR 具有优异的导电性能。在复合体系中，由于 GR 的费米能级较低，电子迁移率高，当受到光照时，光生电子会从费米能级较高的 TiO_2 输运到 GR 表面，直到二者平衡，形成能够捕获光生电子的肖特基势垒，从而达到抑制光生电子-空穴复合，提高 TiO_2 光催化效率的目的；(2)GO 具有较大的比表面积和良好的吸附能力。由于复合了 GO，使得 TiO_2 附近能够聚集起大量染料分子，更易被其氧化；同时，由于大量光生电子转移到 GO 表面，而 GO 还可以作为光催化还原反应的载体，进一步提高光催化效率；(3)高温制备过程

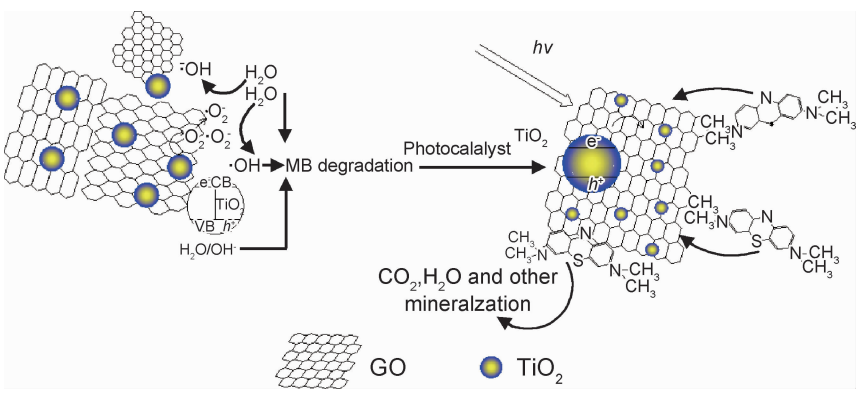


图 9 GO/TiO_2 复合光催化剂处理模拟 MB 染料废水机理的示意图

Fig. 9 Schematic diagram of mechanism of GO/TiO_2 composite photocatalyst for treatment of MB dye wastewater

中 GO 表面官能团裂解，部分 C 原子进入 TiO_2 表面晶格，形成局部 C 掺杂，使得 C 以复合和掺杂两种形式存在，从而显著提高了光催化效率。

复合光催化剂处理 MB 模拟染料废水不同时间后紫外-可见光全波扫描情况如图 10 所示。随着处理时间的延长，MB 的特征吸收峰强度逐渐降低，说明复合光催化剂的脱色效果随处理时间的延长而增加。此外，在整个处理过程中，只有 MB 的初始特征峰强度逐渐降低，而其他部位则没有出现新的特征峰。这表明，GO/TiO_2 复合光催化剂对模拟染料废水的处理是光生电荷直接破坏 MB 分子中的发光基团，在此过程中不产生新的发光基团，反应后光催化剂的结构也保持不变。

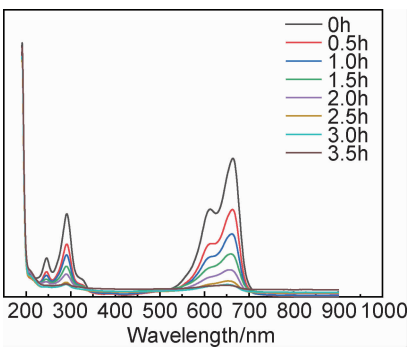


图 10　不同处理时间后 MB 模拟染料废水紫外-可见光全波扫描结果

Fig. 10　UV-visible light full-wave scanning results of MB dye wastewater treated by composite photocatalyst for different periods

3　结论

(1)复合光催化剂中的 TiO_2 仍以锐钛矿相为主，催化活性优于纯 TiO_2，当 GO 掺入量为 15%时，TiO_2 的光催化活性最好。

(2)该复合光催化剂对低浓度模拟染料废水更有效。在浓度为 10mg/L、初始 pH 为 8 左右的条件下，用 250mg 复合光催化剂处理 30mL 模拟废水 2.5h，脱色率可达 93%。此时在可见光条件下，复合光催化剂也具有一定光催化性能，证明 GO 复合使得 TiO_2 光催化剂具有了可见光催化活性。

(3)GO/TiO_2 复合光催化剂处理 MB 模拟染料废水时，光生电荷直接破坏 MB 分子中的发光基团，在此过程中不产生新的发光基团，光催化反应不能影响或改变光催化剂的结构。

参考文献

[1] ANSARI S A, KHAN M M, ANSARI M O, et al. Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO_2 nanocomposite[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141: 162-170.

[2] DOZZI M V, SELLI E. Doping TiO_2 with p-block elements: effects on photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: C, 2013, 14: 13-28.

[3] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9919-9986.

[4] IVANOV S, BARYLYAK A, BESAHA K, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of sulfur- and carbon-codoped TiO_2 nanoparticles[J]. Nanoscale Res Lett, 2016, 11(1): 140-151.

[5] TRUPPI A, PETRONELLA F, PLACIDO T, et al. Visible-light-active TiO_2-based hybrid nanocatalysts for environmental applications[J]. Catalysts, 2017, 7(4): 100-132.

[6] 赵慧敏，苏芳，范新飞，等. 石墨烯-二氧化钛复合催化剂对光催化性能的提高[J]. 催化学报，2012，33(5)：777-782.
ZHAO H M, SU F, FAN X F, et al. Graphene-TiO_2 composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(5): 777-782.

[7] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nat Mater, 2011, 8(10): 569-581.

[8] NOVOSELOV K S, FALKO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene[J]. Nature, 2012, 490(7419): 192-200.

[9] SENGUPTA R, BHATTACHARYA M, BANDYOPADHYAY S, et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(5): 638-670.

[10] YANG J, DENG S Y, LEI J P, et al. Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet-AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 29(1): 156-166.

[11] BAI L, YUAN R, CHAI Y, et al. Simultaneous electrochemical detection of multiple analytes based on dual signal amplification of single-walled carbon nanotubes and multi-labeled graphene sheets[J]. Biomaterials, 2012, 33(4): 1090-1096.

[12] HASS J, De HEER W A, CONRAD E H, et al. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(32): 323202.

[13] YOO E, KIM J, HOSONO E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Lett, 2008, 8(8): 2277-2282.

[14] RYZHII V, RYZHII M, SATOU A, et al. Device model for graphene bilayer field-effect transistor[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(10): 104510.

[15] SU X L, FU L, CHENG M Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel nanomesh: facile synthesis and electrochemical properties as the electrode materials for supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 924-932.

[16] GU Z G, YANG S P, LI Z J, et al. An ultrasensitive hydrogen peroxide biosensor based on electrocatalytic synergy of graphene-gold nanocomposite, CdTe-CdS core-shell quantum dots and gold nanoparticles[J]. Anal Chim Acta, 2011, 701(1): 75-80.

[17] 董慧民,牟维琦,史海燕,等. 石墨烯填充丁腈橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 航空材料学报,2018,38(5):36-46.
DONG H M,MU W Q,SHI H Y,et al. Research progress of acrylonitrile-butadiene rubber nanocomposites filled with graphene [J]. Journal of Aeronautical Materials,2018,38(5):36-46.

[18] 刘红娟,谢水波,张希晨,等. 氧化石墨烯复合材料吸附铀的研究进展[J]. 材料工程,2018,46(5):11-21.
LIU H J,XIE S B,ZHANG X C,et al. Research progress of graphene oxide composite materials for uranium adsorption [J]. Journal of Materials Engineering,2018,46(5):11-21.

[19] ZHANG L,ZHANG Q H,XIE H Y,et al. Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visible light photocatalysis[J]. Applied Catalysis:B,2017,201:470-478.

[20] LIU N,LIANG G,DONG X W,et al. Stabilized magnetic enzyme aggregates on graphene oxide for high performance phenol and bisphenol A removal[J]. Chemical Engineering Journal,2016,306:1026-1034.

[21] BHARAD P A,SIVARANJANI K,GOPINATH C S,et al. A rational approach towards enhancing solar water splitting: a case study of Au-RGO/N-RGO-TiO_2 [J]. Nanoscale,2015,7(25):11203-11215.

[22] NOURI E,MOHAMMADI M R,LIANOS P,et al. Impact of preparation method of TiO_2-RGO nanocomposite photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta,2016,219:38-48.

[23] HUMMERS W S Jr,OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society,1958,80(6):1339.

[24] FAN Y,LU H T,LIU J H,et al. Hydrothermal preparation and electrochemical sensing properties of TiO_2-graphene nanocomposite[J]. Colloids Surf B Biointerfaces,2011,83(1):78-82.

[25] 马利静,郭烈锦. 不同原料合成的 TiO_2 的变温拉曼光谱分析[J]. 化学学报,2006,64(9):863-867.
MA L J,GUO L J. Study on the thermo-Raman spectrum of TiO_2 prepared with different precursors[J]. Acta Chimica Sinica,2006,64(9):863-867.

[26] LIANG D Y,CUI C,HU H H,et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO_2/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,582:236-240.

[27] KANSAL S,SINGH M,SUD D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,141(3):581-590.

[28] 朱永法,姚文清,宗瑞隆. 光催化环境净化与绿色能源应用探索[M]. 北京:化学工业出版社,2014:127.
ZHU Y F,YAO W Q,ZONG R L. Photocatalysis:application on environmental purification and green energy[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2014:127.

基金项目:东北大学大学生创新大赛重点项目(ZD1706)

收稿日期:2018-06-11;**修订日期**:2019-08-16

通讯作者:付忠田(1974—),男,讲师,博士,主要从事电化学及光催化水污染控制方面的研究工作,联系地址:辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号东北大学 265# 信箱(110819),E-mail:fuzhongtian@mail.neu.edu.cn

(本文责编:王 晶)