

# 石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其 对甲基蓝的降解

高 微<sup>1,2</sup>, 王 俊<sup>1</sup>, 李玉峰<sup>1</sup>, 唐伟伟<sup>1</sup>, 张 喆<sup>1</sup>

(1. 攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 黑龙江科技大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022)

**摘 要:**光催化降解已成为污水处理领域发展最快的方法。为改善 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 采用溶胶-凝胶法制备石墨烯(GN)/TiO<sub>2</sub> 复合材料, 利用 XRD、SEM 对样品的微观结构进行表征, 研究制备过程中煅烧温度、煅烧时间以及石墨烯含量对 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化性能的影响。结果表明: 所制备 TiO<sub>2</sub> 为球状形貌, 粒径为 70 ~ 200 nm, 分布在石墨烯的片层和边缘。当煅烧温度为 500 °C, 煅烧时间为 20 min, 石墨烯含量为 5% 时对甲基蓝(MB) 的光催化降解率最高, 为 87.21%。此外, 研究了 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料对甲基蓝光催化降解的重复利用率, 并探讨了光催化机理, 结果表明重复使用 5 次后, 对甲基蓝的降解率降低了 17.64 个百分点。

**关键词:**石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合材料; 溶胶-凝胶法; 光催化; 甲基蓝; 降解率

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0056-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Preparation of graphene/TiO<sub>2</sub> composites and study on degradation of methyl blue

Gao Wei<sup>1,2</sup>, Wang Jun<sup>1</sup>, Li Yufeng<sup>1</sup>, Tang Weiwei<sup>1</sup>, Zhang Zhe<sup>1</sup>

(1. School of Biology and Chemistry Engineering, Panzhihua University, Panzhihua, 617000, Sichuan, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, Heilongjiang, China)

**Abstract:** Photocatalytic degradation has become the fastest developing method in the field of wastewater treatment. GN/TiO<sub>2</sub> composites were prepared by sol-gel method in order to improve the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> and the degradation effect of the composites on methyl blue was studied. The microstructure of the sample was characterized by XRD and SEM. The effects of calcination temperature, calcination time and the content of graphene on the photocatalytic performance of GN/TiO<sub>2</sub> composites were investigated. The experimental results show that TiO<sub>2</sub> is spherical with a size of 70 ~ 200 nm and distributing on the lamellar and edge of the graphene. When kept at 500 °C for 20 min and the concentration of graphene is 5%, the material has the best photocatalytic performance on the degradation rate of methyl blue with the value of 87.21%. Moreover, the reutilization rate and the mechanism of photocatalytic degradation of methyl blue by GN/TiO<sub>2</sub> composites were studied, and the results show that the degradation rate of methyl blue is reduced by 17.64% after 5 times repeated.

收稿日期: 2021-11-06

基金项目: 攀枝花市指导性科技计划项目(2021ZD-G-10); 黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPY-SCT-2018092)。

作者简介: 高微(1985—), 女, 吉林长春人, 博士生, 主要从事复合材料的研究与应用, E-mail: ttgg2011@126.com。

**Key words:** graphene/TiO<sub>2</sub> composites, sol-gel method, photocatalytic, methylene blue, degradation rate

## 0 引言

近年来,光催化降解处理有机污染物受到了科研工作者的广泛关注,研究人员已经开发出了多种新型催化剂。纳米 TiO<sub>2</sub> 具有催化能力强、化学稳定性好、无毒、羟基自由基产率高、生产成本低等特点而成为最有潜力的光催化材料之一<sup>[1-2]</sup>。锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2 eV,只能吸收短波长的紫外线,导致光量子效率低,光生载流子易复合,限制了 TiO<sub>2</sub> 在光催化领域的应用<sup>[3-4]</sup>。

在 TiO<sub>2</sub> 体系中添加无机材料是解决上述问题的方法之一。TiO<sub>2</sub>/无机复合材料可以通过提高光量子效率来提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。与 TiO<sub>2</sub> 复合常见的材料有活性炭<sup>[5]</sup>、碳纳米管<sup>[6]</sup>、富勒烯<sup>[7]</sup>、不锈钢<sup>[8]</sup>、石墨烯<sup>[9]</sup>、沸石<sup>[10]</sup>等。与不锈钢、沸石等无机填料相比,碳基材料因其自身较大的比表面积和较高的电荷载流子迁移率,使其成为最有前途的无机填料。研究结果显示,TiO<sub>2</sub>-碳纳米管、TiO<sub>2</sub>-富勒烯复合材料明显提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能,但是也存在以下缺点:到达催化剂的光强度降低,碳纳米管、富勒烯与普通溶剂的润湿性差,分散效果较差等<sup>[11-12]</sup>。石墨烯,作为一种单层的二维材料,具有良好的吸附性能和清晰透明的结构,能够克服上述问题。TiO<sub>2</sub> 与石墨烯复合,石墨烯可以提供电子,也可以成为电子的收集器,起到敏化剂的作用<sup>[13]</sup>。因此,制备 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料,通过 TiO<sub>2</sub> 和石墨烯之间的协同作用,提高材料的光催化性能。此外,石墨烯是一种稳定的天然矿物材料,使用过程不会造成二次污染,有利于环境保护。并且石墨烯质轻,易漂浮于水面,有利于回收再次利用。Liu 等<sup>[14]</sup>采用喷涂法制备石墨烯-TiO<sub>2</sub> 复合膜,研究结果表明石墨烯的电子传递能力、比表面积及石墨烯与 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的界面接触状态对材料的光催化性能都有重要影响。Thaweechai 等<sup>[15]</sup>成功制备石墨烯量子点/非晶态 TiO<sub>2</sub>(GQD/ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>)透明纳米复合溶胶,并研究其对罗丹明 B 的降解性能,研究结果显示 GQD 尺寸越小,与  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 的相互作用程度越高,催化效果越好。然而通过简单且易操作的方法制备出高光催化活性的 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料仍需要进一步的研究。

笔者以天然石墨为原料,利用氧化还原技术制

备了石墨烯。然后以石墨烯为填料,钛酸丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料。以甲基蓝为模拟污染物,研究制备过程中煅烧温度、煅烧时间和石墨烯的含量对 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化性能的影响,GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的重复利用率,以及 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料对甲基蓝的光催化机理。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

鳞片石墨(300目,即 48  $\mu$ m),青岛岩海碳材料有限公司;硫酸、无水乙醇、硝酸、二乙醇胺、双氧水和高锰酸钾,国药集团化学试剂有限公司;甲基蓝,康迪斯化工(湖北)有限公司;钛酸丁酯,Aladdin 试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,型号 DX-2700B),丹东浩元仪器有限公司;扫描电子显微镜(XRD,型号 S-530),日本日立公司;分光光度计(型号 UV-VIS756),上海光谱仪器有限公司。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 石墨烯的制备

采用化学氧化还原法制备可膨胀石墨,然后以膨胀石墨为原料,采用氧化还原法制备石墨烯<sup>[16]</sup>。具体过程如下:称取鳞片石墨 10 g,加入浓硫酸与浓硝酸(体积比 4:1)形成的混酸 50 mL,搅拌条件下加入高锰酸钾 1 g,60  $^{\circ}$ C 反应 3 h。过滤,水洗至中性无色,80  $^{\circ}$ C 干燥 12 h 得到可膨胀石墨。称取 1 g 膨胀石墨加入 30 mL 浓硫酸中,冰水浴条件下加入 2 g 高锰酸钾,35  $^{\circ}$ C 条件下反应 2 h。加入 40 mL 蒸馏水后升温至 98  $^{\circ}$ C,反应 30 min 后向体系内加入蒸馏水至反应结束。加入 3 mL 30% 双氧水,趁热过滤、酸洗、80  $^{\circ}$ C 真空干燥得到氧化石墨烯。取 1 g 氧化石墨烯加入 100 mL 蒸馏水,超声分散后加入 10 mL 水合肼回流反应 24 h 后,经离心、80  $^{\circ}$ C 真空干燥得石墨烯。

#### 1.2.2 石墨烯/TiO<sub>2</sub> 的制备

取 18 g 无水乙醇,10 g 钛酸丁酯和 3 g 二乙醇胺按照先后顺序加入三颈瓶,机械搅拌 1 h 后缓慢向体系滴加 20 g 50% 的乙醇溶液,继续搅拌 3 h,得到稳定的 TiO<sub>2</sub> 溶胶。然后按一定配比取石墨烯和 TiO<sub>2</sub> 溶胶混合,80  $^{\circ}$ C 烘干。最后马弗炉内煅烧,冷

却后得到 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料。制备流程如图 1 所示。研究了煅烧时间、煅烧温度和石墨烯含量对所制备材料的光催化性能影响,具体参数变化见表 1。为了对比,同等条件下制备空白 TiO<sub>2</sub> 样品。

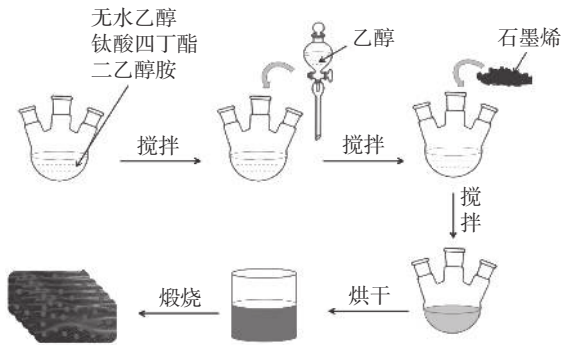


图 1 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备流程

Fig.1 Schematic for the synthesis process of GN/TiO<sub>2</sub> composite

表 1 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备参数

Table 1 Process parameters of GN/TiO<sub>2</sub> composite

序号	煅烧温度/℃	煅烧时间/min	石墨烯含量/%
1 <sup>#</sup>	400	20	3
2 <sup>#</sup>	500	20	3
3 <sup>#</sup>	600	20	3
4 <sup>#</sup>	700	20	3
5 <sup>#</sup>	500	10	3
6 <sup>#</sup>	500	20	3
7 <sup>#</sup>	500	30	3
8 <sup>#</sup>	500	40	3
9 <sup>#</sup>	500	20	0
10 <sup>#</sup>	500	20	1
11 <sup>#</sup>	500	20	3
12 <sup>#</sup>	500	20	5
13 <sup>#</sup>	500	20	7
14 <sup>#</sup>	500	20	9

### 1.3 光催化降解试验

取 100 mL 40 mg/L 的甲基蓝溶液置于烧杯中,然后向体系内加入 0.5 g GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料,浸泡 24 h 后移至暗箱内。36 W 紫外灯照射 24 h 后取出 5 mL 溶液,用分光光度计测定波长为 620 nm 时的吸光度。根据公式(1)计算出表观降解率  $D$ 。

$$D = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_1$  是甲基蓝的初始吸光度,  $C_2$  是催化降解后

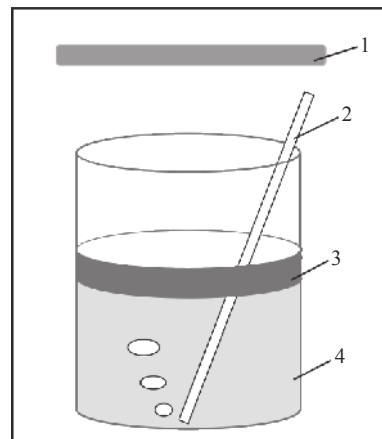
甲基蓝的吸光度。

在整个试验过程中,采用鼓泡机鼓泡,目的是搅拌以及为催化反应提供氧气。图 2 是甲基蓝光催化试验示意。由于存在自降解反应,因此在试验中要设置参比样品。即在相同条件下同时开展试验,唯一的区别是参比样品在无光条件下进行。根据公式(2)计算出样品的真实降解率。

$$D_r = D_1 - D_2 \quad (2)$$

式中,  $D_r$  是样品对甲基蓝的真实降解率;  $D_1$  是紫外灯照射下样品对甲基蓝的表观降解率;  $D_2$  是无光照射下样品对甲基蓝的表观降解率。

试验过程中所涉及的降解率均为样品对甲基蓝的真实降解率  $D_r$ 。



1-紫外灯; 2-进气管; 3-GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料; 4-甲基蓝溶液

图 2 甲基蓝光催化示意

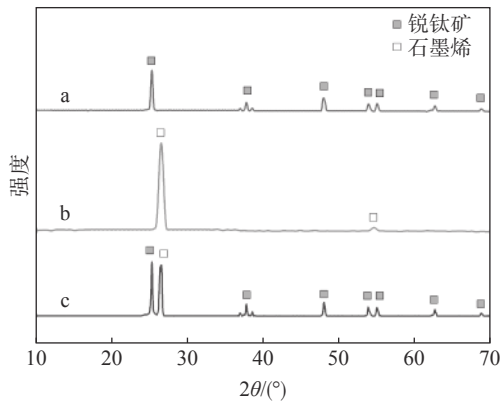
Fig.2 Schematic for the light catalytic experiment of methyl blue

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 3 是所制备样品的 XRD 谱。其中,制备 TiO<sub>2</sub> 和 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的煅烧条件是 400 ℃ 煅烧 20 min,并且 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料中石墨烯的含量是 3%。图 3(a)中在  $2\theta = 25.2^\circ, 37.7^\circ, 47.8^\circ, 53.8^\circ, 54.9^\circ, 62.9^\circ$  与  $68.9^\circ$  处均出现衍射峰,分别归属于锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(201)、(204) 和 (116) 晶面,表明所制备的 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿结构。图 3(b)中在  $2\theta = 26.3^\circ$  和  $54.8^\circ$  处的衍射峰归属碳的 (006) 和 (0012) 晶面。图 3(c)中锐钛矿和石墨烯的衍射峰均存在,说明 TiO<sub>2</sub> 与石墨烯共存,并且没有其它衍射峰的存在,说明所制备样品纯度较高。

图 4 是 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup> GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 谱。从图 4 可以看出, 煅烧温度为 400 °C 时, 所得 TiO<sub>2</sub> 是锐钛矿结构。随着煅烧温度升高到 500 °C, 金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 出现, 当煅烧温度为 600 °C 时, 以金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 为主, 并且随着煅烧温度增至 700 °C 时, TiO<sub>2</sub> 均以金红石结构形式存在。



(a)TiO<sub>2</sub>(400 °C 煅烧 20 min); (b)石墨烯; (c)GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料(400 °C 煅烧 20 min)

图 3 样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

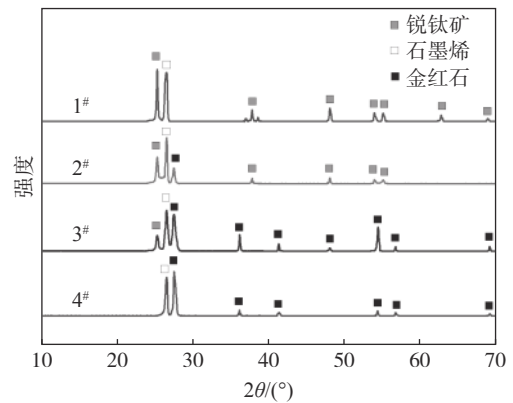
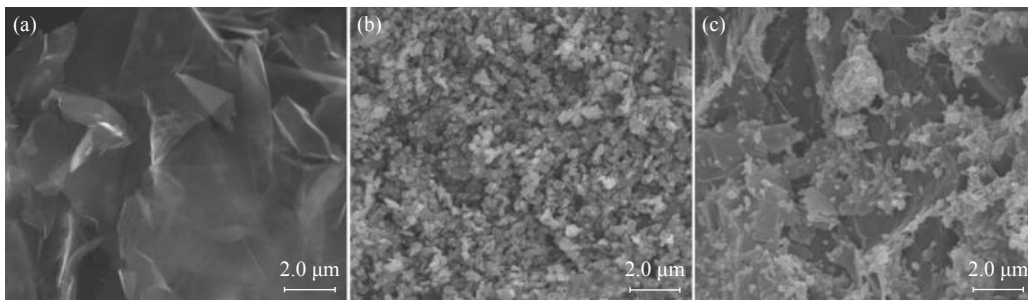


图 4 GN/TiO<sub>2</sub> 在不同煅烧温度下的 XRD 谱  
Fig. 4 XRD patterns of GN/TiO<sub>2</sub> at different calcination temperature

### 2.2 微观形貌分析

图 5 给出了石墨烯、TiO<sub>2</sub> 和 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 照片。通过图 5(a)可以清晰看出所制备的石墨烯为片层状结构, 表面清晰透明。图 5(b)显示所制备的 TiO<sub>2</sub> 为球状形貌, 粒径为 70 ~ 200 nm。图 5(c)显示 TiO<sub>2</sub> 与石墨烯复合较好, TiO<sub>2</sub> 分布在石墨烯的片层和边缘。



(a)石墨烯; (b)TiO<sub>2</sub>(400 °C 煅烧 20 min); (c)GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料(400 °C 煅烧 20 min)

图 5 样品的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of samples

### 2.3 光催化性能分析

#### 2.3.1 煅烧温度对光催化性能的影响

图 6 为不同煅烧温度条件下所制备的 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料(1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>)与甲基蓝降解率的曲线关系。从图 6 可以清晰地看出, 随着温度的升高, GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料对甲基蓝的降解率呈先增加后降低的趋势。通过 XRD 可知煅烧温度为 500 °C 时, 锐钛矿与金红石共存。由于锐钛矿和金红石的共存导致晶面增多、微观空隙增大, 有效地促进锐钛矿晶体中光生电子和空穴电荷的分离, 从而促进了甲基蓝的光降解效率<sup>[17]</sup>。但当煅烧温度为 600 °C 时, TiO<sub>2</sub> 以金红石结构为主, 随着煅烧温度增加至 700 °C,

TiO<sub>2</sub> 均以金红石结构形式存在, 不利于甲基蓝的降解。并且随着煅烧温度的增加, 晶粒进一步长大而堵塞孔道, 导致 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料的光催化降解性能减弱<sup>[18]</sup>。

#### 2.3.2 煅烧时间对光催化性能的影响

图 7 为不同煅烧时间条件下所制备的 GN/TiO<sub>2</sub>(5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup>, 8<sup>#</sup>)复合材料与甲基蓝降解率的曲线关系。从图 7 可以看出, 随着煅烧时间从 10 min 增加到 20 min, 甲基蓝的降解率变化不大。但是当煅烧时间从 20 min 增加到 40 min 时, 降解率从 83.95% 降到 63.10%。这是由于煅烧时间的增加促进 TiO<sub>2</sub> 晶粒的增长, 从而阻碍光生电子到达晶

体表面,同时增加了光生电子在晶体内部的复合,降低了甲基蓝的降解率。

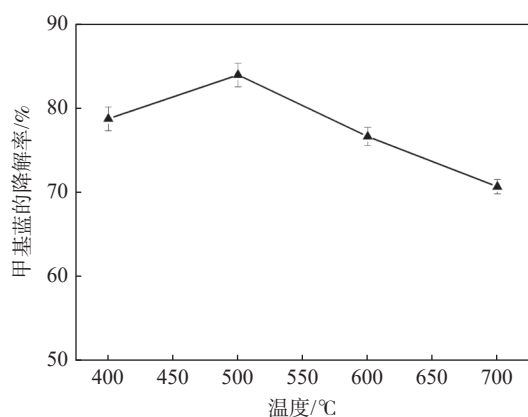


图6 煅烧温度对甲基蓝降解率的影响

Fig. 6 Effect of calcination temperature on degradation rate of methyl blue

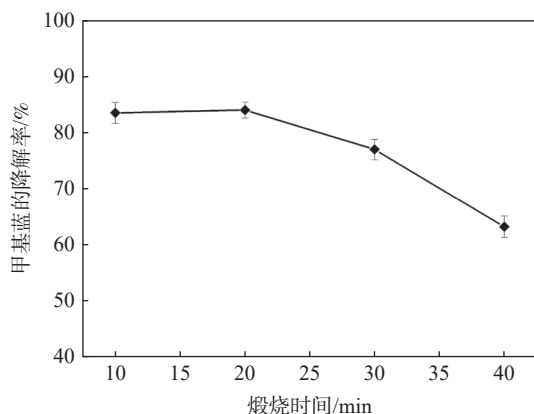


图7 煅烧时间对甲基蓝降解率的影响

Fig. 7 Effect of calcination time on degradation rate of methyl blue

### 2.3.3 石墨烯含量对光催化性能的影响

图8是不同石墨烯含量的GN/TiO<sub>2</sub>复合材料(9#, 10#, 11#, 12#, 13#, 14#)与甲基蓝降解率的关系曲线。从图8可以看出,当石墨烯的含量从0增加到5%时,甲基蓝降解率从80.42%增加到87.21%。这是由于石墨烯的存在增加了复合材料的比表面积,有利于甲基蓝的吸附,并且石墨烯的存在使电子空穴对的分离效率更高。但随着石墨烯的含量进一步增加,降解率反而下降。这是由于在GN/TiO<sub>2</sub>复合材料中起光催化作用的主体是TiO<sub>2</sub>,石墨烯只起促进作用。而大量石墨烯遮盖TiO<sub>2</sub>阻碍了紫外光透过,影响TiO<sub>2</sub>对光的吸收,同时使光生电子迁移路径变长,明显降低光催化活性。

### 2.3.4 石墨烯/TiO<sub>2</sub>复合材料的重复利用

为了研究GN/TiO<sub>2</sub>复合材料的重复使用性能,

采用石墨烯含量为5%,煅烧温度为500℃,煅烧时间为20 min的GN/TiO<sub>2</sub>复合材料进行重复性实验。图9给出了GN/TiO<sub>2</sub>复合材料重复使用的降解曲线。样品重复使用前在80℃条件下干燥12 h。从图9可以看出随着使用次数的增加,GN/TiO<sub>2</sub>复合材料对甲基蓝的降解率有所下降。但重复使用5次后的降解率仍在69.57%,说明GN/TiO<sub>2</sub>复合材料的重复使用性较好。

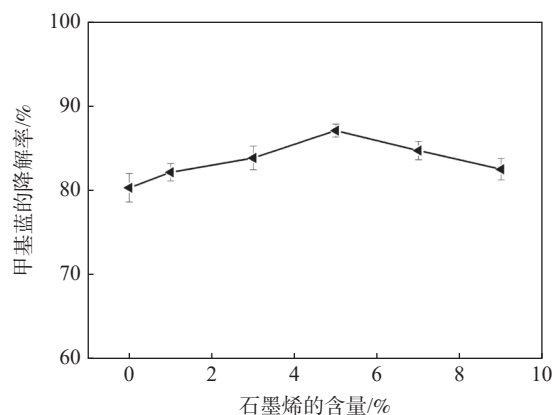


图8 石墨烯含量对甲基蓝降解率的影响

Fig. 8 Effect of graphene content on degradation rate of methyl blue

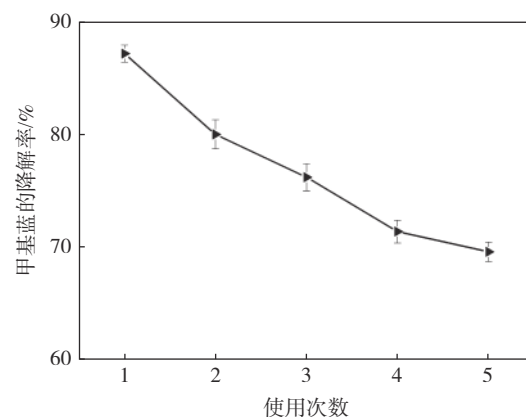
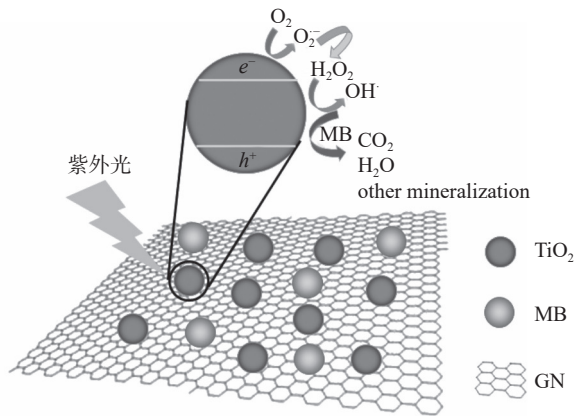


图9 GN/TiO<sub>2</sub>复合材料重复使用次数与甲基蓝降解率的关系曲线

Fig. 9 The relationship between the number of reutilization of GN/TiO<sub>2</sub> composite and methyl blue degradation rate

### 2.4 光催化机理

GN/TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基蓝机理如图10所示。石墨烯的存在改善了TiO<sub>2</sub>对甲基蓝的光降解效率,这主要是由以下两方面因素引起的:(1)石墨烯的加入促进TiO<sub>2</sub>的分散,减少TiO<sub>2</sub>的聚集,增加TiO<sub>2</sub>与氧气接触的表面积;(2)石墨烯导电性较佳,当光生导带电子产生后可以借助界面的传输作用传输到石墨烯上,减少与基态空穴的复合概率,提高光生空穴的量子效率<sup>[19-20]</sup>。

图 10 GN/TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基蓝机理示意Fig. 10 Mechanism of GN/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of methyl blue

### 3 结论

以甲基蓝为模拟污染物, 溶胶-凝胶法制备的 GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料为光催化剂, 探究了复合材料的光催化性能和催化机理。当煅烧温度为 500 °C、煅烧时间为 20 min、石墨烯含量为 5% 时所制备的复合材料对甲基蓝的降解率最高。并且重复使用 5 次后对甲基蓝的降解率从 87.21% 降低到 69.57%。由此, GN/TiO<sub>2</sub> 复合材料在光催化领域有较好的前景。

### 参考文献

- [ 1 ] Wang Min, Xia Lixin, Lin Qingxian. Hollow 3 D rGO/P-HC/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of ammonia nitrogen[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(6): 45–51.  
(王敏, 夏立新, 林清娴. 中空三维rGO/P-HC/TiO<sub>2</sub>复合材料光催化降解氨氮[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(6): 45–51.)
- [ 2 ] You Jia, Jiang Huan, Han Yanlin, *et al.* Study on preparation of CdS/TiO<sub>2</sub> composite by microemulsion and its photocatalytic properties[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(1): 24–31.  
(尤佳, 江环, 韩炎霖, 等. 微乳液法制备CdS/TiO<sub>2</sub>复合材料及光催化性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(1): 24–31.)
- [ 3 ] Assadi A A, Loganathan S, Tri P N, *et al.* Pilot scale degradation of mono and multi volatile organic compounds by surface discharge plasma/TiO<sub>2</sub> reactor: investigation of competition and synergism[J]. *J Hazard Mater*, 2018, 357: 305–313.
- [ 4 ] Xu H, Han F, Xia C, *et al.* Correction to: wafer-scale fabrication of sub-10 nm TiO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n-p Hetero junctions with efficient photocatalytic activity by atomic layer deposition[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14: 173.
- [ 5 ] Andronic L, Enesca A, Cazan C, *et al.* TiO<sub>2</sub>-active carbon composites for wastewater photocatalysis[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2014, 71(3): 396–405.
- [ 6 ] El-Sayed B A, Mohamed W A, Galal H R, *et al.* Photocatalytic study of some synthesized MWCNTs/TiO<sub>2</sub> nanocomposites used in the treatment of industrial hazard materials[J]. *Egypt J Pet*, 2019, 28(2): 247–252.
- [ 7 ] Qi K, Selvaraj R, Fahdi T A, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of anatase-TiO<sub>2</sub> nanoparticles by fullerene modification: A theoretical and experimental study[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 387: 750–758.
- [ 8 ] Khalaghi M, Atapour M, Momeni M M, *et al.* Photocatalytic activity and photo-electrochemical performance of trimetallic (Cu-Ni-Zn)/TiO<sub>2</sub> coating on AISI 316 L stainless steel for water treatment[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126: 352.
- [ 9 ] Sheshmani S, Nayebi M. Modification of TiO<sub>2</sub> with graphene oxide and reduced graphene oxide; enhancing photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> for removal of remazol Black B[J]. *Polym Compos*, 2019, 40(1): 210–216.
- [ 10 ] Yu Lan, Wang Juanjuan, Wang Zhangzhi, *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> microspheres/zeolite and its degradation on ofloxacin[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(1): 88–92.  
(俞岚, 王娟娟, 王长智, 等. 微球TiO<sub>2</sub>/沸石催化剂的制备及其对氟氧沙星的降解[J]. *工业水处理*, 2021, 41(1): 88–92.)
- [ 11 ] Miranda S M, Romanos G E, Likodimos V, *et al.* Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO<sub>2</sub>/CNT composites[J]. *Appl Catal B*, 2014, 147: 65–81.
- [ 12 ] Katsumata K I, Matsushita N, Okada K. Preparation of TiO<sub>2</sub>-fullerene composites and their photocatalytic activity under visible light[J]. *Int J Photoenergy*, 2011, 2012: 1302–1312.
- [ 13 ] Ibrahim Q, Akbarzadeh R. A photocatalytic TiO<sub>2</sub>/graphene bilayer membrane design for water desalination: a molecular dynamic simulation[J]. *J Mol Model*, 2020, 26: 165.

(下转第 67 页)