

综述与专论

石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料的制备 及应用研究进展

辛王鹏¹ 李艳敬^{1,2} 周国伟^{1*}

(1.山东省高校轻工精细化学品重点实验室,齐鲁工业大学(山东省科学院)化学与制药工程学院,
济南 250353;2.兖州煤业股份有限公司,邹城 273500)

摘 要 石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料具有优异的物理、化学性质,相较于石墨烯/TiO₂ 二元复合物,三元复合材料具有更优异的电化学性能和光催化活性。综述了石墨烯/TiO₂/金属单质、石墨烯/TiO₂/金属氧化物、石墨烯/TiO₂/金属硫化物复合材料的制备方法,介绍了这些复合材料在锂离子电池、染料敏化太阳能电池、光催化等领域的应用,并对石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料的合成与应用进行了展望。

关键词 石墨烯/TiO₂,三元复合材料,电化学性能,光催化性能

Research progress on preparation and application of graphene/TiO₂-based ternary composite

Xin Wangpeng¹ Li Yanjing^{1,2} Zhou Guowei¹

(1.Key Laboratory of Fine Chemicals in Universities of Shandong,School of Chemistry and
Pharmaceutical Engineering,Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences),
Jinan 250353;2.Yanzhou Coal Mining Company Limited,Zoucheng 273500)

Abstract Graphene/TiO₂-based ternary composites have excellent physical and chemical properties.Compared with graphene/TiO₂ composites, ternary composites have more excellent electrochemical properties and photocatalytic activity.The preparation methods of graphene/TiO₂/metal element,graphene/TiO₂/metal oxide,graphene/TiO₂/metal sulfide were reviewed.Furthermore,the applications of these composites for lithium ion battery,dye-sensitized solar cells and photocatalysis were discussed.The synthesis and application about graphene/TiO₂-based ternary composites were outlooked.

Key words graphene/TiO₂,ternary composite,electrochemil property,photocatalytic performance

自 2004 年首次被报道以来,石墨烯凭借突出的理化性质成为制备复合材料极具吸引力的组分之一^[1]。尤其在石墨烯/TiO₂ 复合材料中,与石墨烯的复合一定程度上弥补了 TiO₂ 自身的缺陷^[2],但是石墨烯/TiO₂ 复合材料仍旧存在带隙能大、电子-空穴对不易分离、量子效率低及电容量低等缺点^[3-5]。为进一步提高复合材料的光电化学性能,引入第 3 种成分是一种可行且有效的方法。目前,研究者已经通过不同方法合成了多种石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料,复合的第 3 种物质包括非金属单

质^[6]、金属单质^[7]、金属氧化物^[8]、金属硫化物^[9]、高分子聚合物^[10]等,其中石墨烯/TiO₂ 与金属单质、金属氧化物及金属硫化物复合合成三元复合材料最为常见。与石墨烯/TiO₂ 二元复合物相比,石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料具有更大的比表面积、更多的活性位点以及更高的电容量,对提高材料的电化学性能有重要的意义^[11-12];另一方面,此类复合材料可以促进光生电子-空穴对的有效分离,很大程度上避免了纳米颗粒的团聚,提高了光生载流子的分离速度和迁移效率,进而提高了复合材料的光催化活

基金项目:国家自然科学基金(51372134,51572124)资助

作者简介:辛王鹏(1994-),男,硕士研究生,研究方向为纳米复合材料。

联系人:周国伟(1965-),男,教授,从事纳米复合材料的制备及应用研究工作。

性^[13-15]。石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料在锂离子电池^[16]、光催化^[17]、染料敏化太阳能电池(DSSC)^[18]、污水处理^[19]等领域极具应用潜力,是目前纳米材料的研究热点之一。

1 石墨烯/TiO₂ 基三元复合材料的制备

1.1 石墨烯/TiO₂/金属单质三元复合材料的制备

石墨烯/TiO₂ 与金属单质复合而成的三元复合材料是石墨烯/TiO₂ 基复合材料的重要分支。研究发现与 Ag、Au、Co、Pt 等^[20-22] 金属单质复合能够使石墨烯基复合材料在光学、电学领域有更广泛的应用。石墨烯/TiO₂ 体系中引入金属单质能够限制电子-空穴对的复合,从而有效地提升复合材料的性能^[23]。Su 等^[24] 通过改性 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),以 2-乙基己酸钛为钛源、氯化钯为钯源,用乙二醇、聚二烯丙基二甲基氯化铵将 GO 和 Pd²⁺ 还原为还原氧化石墨烯(RGO)和 Pd 纳米颗粒,同时以聚二烯丙基二甲基氯化铵作为结构导向剂,通过溶剂热法合成 TiO₂ 棒, TiO₂ 棒的长度在 3~25 μm,直径在 0.5~2 μm,最终得到 Pd/TiO₂/RGO 三元复合材料。Pd 纳米颗粒在 TiO₂ 棒和 RGO 片上均匀生长,平均粒径为 150 nm。Gao 等^[25] 利用改性 Hummers 法制备出 GO,分别以 AgNO₃ 溶液和商用二氧化钛 P25 粉末为银源和钛源,用二甲基乙酰胺作还原剂,将 AgNO₃ 和 GO 还原成单质 Ag 和 RGO,通过溶剂热法制备出 Ag/RGO/TiO₂ 三元复合材料。Khalid 等^[26] 利用微波辅助法合成了 Ag/TiO₂/GO 三元复合材料。首先通过溶胶-凝胶法制备出锐钛矿型 TiO₂,再以 AgNO₃ 为银源,通过微波辅助法合成了 Ag/TiO₂/GO 三元复合材料。与 GO/TiO₂ 复合材料相比,Ag 纳米颗粒的引入使得 Ag/TiO₂/GO 三元复合材料具有更大的比表面积(113.4 m²/g);同时,Ag-TiO₂ 纳米颗粒紧密地嵌入石墨烯纳米片表面,形成良好的协同作用,有利于光生电子的转移,从而使复合材料具有更优异的光催化性能。Cho 等^[27] 通过电化学氧化和超声处理得到石墨烯胶体溶液。将 TiO₂ 粉末分散在石墨烯胶体溶液中,GO 和 TiO₂ 纳米颗粒之间的相互作用力自发地将氧化石墨层剥离,并将 GO 的薄层负载在 TiO₂ 表面,得到 GO/TiO₂ 复合物。再进一步以氯铂酸为铂源,在甲醇溶液中通过化学沉积法与 GO/TiO₂ 复合得到 Pt/GO/TiO₂ 复合材料。Xiao 等^[28] 以表面活性剂聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物(P123)为软

模板,以硫酸氧钛(TiOSO₄)为钛源、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]为钴源,通过溶剂热法制备出具有介孔结构的 Co 掺杂 TiO₂ 纳米管(Co-TiO₂ NT),TiO₂ NT 的长度在 3~10 μm,管径在 400~600 nm, TiO₂ NT 壁厚约为 250 nm。GO 由改性 Hummers 法制得,经过水热处理后 GO 还原成 RGO,同时对 Co-TiO₂ NT 进行包覆,制备出 Co-TiO₂ NT/RGO 复合材料,在不添加钴源的情况下得到 TiO₂ NT/RGO 复合材料。

1.2 石墨烯/TiO₂/金属氧化物三元复合材料的制备

在目前所研究的半导体材料中,因金属氧化物在电化学和光催化反应过程中氧化还原性强,从而表现出优异的电化学性能和光催化性能。其中 Fe₂O₃^[29]、Mn₃O₄^[30]、WO₃^[31]、SnO₂^[32] 等单金属氧化物以及钴酸铁(FeCo₂O₄)^[33]、钴酸锰(MnCo₂O₄)^[34] 等多元金属氧化物在电化学和光催化方面具有广泛的应用,将上述单金属氧化物和多元金属氧化物引入石墨烯/TiO₂ 体系合成三元复合材料可以加速界面电荷转移并抑制电荷载体的重组,进一步扩大复合材料的应用范围^[35]。Yu 等^[36] 通过三步溶剂热法制备了 Fe₃O₄@TiO₂-GO 三元复合材料。制备过程如下:首先以六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)为铁源,在乙二醇溶液中通过溶剂热法合成 Fe₃O₄ 纳米球,Fe₃O₄ 纳米球直径约 500 nm;随后以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源,将其分散在 Fe₃O₄-(3-氨丙基三甲氧基硅烷)悬浮液中合成具有核-壳结构的 Fe₃O₄@TiO₂ 复合物;最后将煅烧后的 Fe₃O₄/TiO₂ 颗粒与 GO 通过水热反应得到 Fe₃O₄@TiO₂-GO 三元复合材料。在合成过程中,通过改变 TiO₂ 与 Fe₃O₄ 的摩尔比可以有效地调节 TiO₂ 壳的厚度,具体变化过程如下:当 TiO₂ 与 Fe₃O₄ 摩尔比<1 时,Fe₃O₄ 纳米球表面形成 TiO₂ 壳(厚度<10 nm);当 TiO₂ 与 Fe₃O₄ 摩尔比>5 时,TiO₂ 壳厚度有所增加(约 17 nm);当 TiO₂ 与 Fe₃O₄ 摩尔比>10 时,TiO₂ 壳体快速生长,厚度超过 45 nm。

Li 等^[37] 制备了 TiO₂/RGO/Fe₃O₄ 三元复合材料。首先通过改性 Hummers 法制备 GO,以 TBOT 为钛源,通过两步溶剂热法制备出锐钛矿型 TiO₂/RGO 复合物,其中 TiO₂ 球形纳米颗粒直径在 100~300 nm;以 FeSO₄ 为铁源与 TiO₂/RGO 复合得到 TiO₂/RGO/Fe₃O₄ 三元复合材料。Pan 等^[30] 通过水热-溶剂热法制备出具有蛋黄-膜-壳结构的 RGO@TiO₂(B)@Mn₃O₄ 复合材料。首先以 TiCl₃ 溶液为钛源,与 GO 通过溶剂热反应形成

RG0@TiO₂(B)复合物,其中TiO₂(B)具有明显的花瓣状结构;最后将用乙酸锰(Ⅱ)水热合成的单分散四方晶相Mn₃O₄纳米颗粒均匀地分散在RG0@TiO₂(B)纳米片表面,得到具有蛋黄-膜-壳结构的RG0@TiO₂(B)@Mn₃O₄复合材料。

Kumar等^[32]以五水合四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)为锡源、TBOT为钛源、异丙醇为溶剂,通过溶剂热法制备出GO/SnO₂/TiO₂三元复合材料。结果表明:与GO/SnO₂(比表面积60.8m²/g)和GO/TiO₂(比表面积110.8m²/g)二元复合物相比,GO/SnO₂/TiO₂三元复合材料具有更大的比表面积(160m²/g);在GO中引入SnO₂(带隙能3.6eV)和TiO₂(带隙能3.3eV),使得GO/SnO₂/TiO₂三元复合材料的带隙能变窄(3.0eV);石墨烯氧化物的引入可以有效缓解电荷重组现象,进而提高了复合材料的光催化活性。Sharma等^[38]首先以硝酸镍[Ni(NO₃)₂]为镍源、钛酸异丙酯为钛源,通过溶胶-凝胶法成功制备出TiO₂/NiO复合物,再将TiO₂/NiO复合物嵌入石墨烯片表面,合成了TiO₂/NiO/RGO三元纳米复合材料。TiO₂纳米颗粒具有十字形重叠的孔隙结构,这种结构有利于提高复合材料对光的吸收和散射能力。与TiO₂(比表面积77.4m²/g)和TiO₂/NiO(比表面积91.6m²/g)相比,制备的TiO₂/NiO/RGO三元复合材料具有更大的比表面积(118.9m²/g),孔径也增加到8.83nm。

1.3 石墨烯/TiO₂/金属硫化物三元复合材料的制备

MoS₂^[39]、CdS^[40]等硫化物在光电化学方面有着特殊的性能,石墨烯/TiO₂/硫化物三元复合材料中硫化物的引入对增强复合材料的光电化学活性有重要的意义^[41]。Pang等^[16]通过多步法制备出微球状GO@MoS₂@TiO₂复合材料。合成过程如下:首先以钛酸异丙酯为钛源、十六胺为结构导向剂制备介孔TiO₂微球,其粒径为800nm;随后以二水合钼酸钠(NaMoO₄·2H₂O)为钼源、半胱氨酸为硫源,通过水热法得到MoS₂@TiO₂纳米微球;最后用石墨烯对MoS₂@TiO₂纳米微球进行包覆,制得GO@MoS₂@TiO₂复合材料。使用石墨烯进行包覆能够提高MoS₂@TiO₂纳米微球的导电性。

Lv等^[42]在含有TiO₂悬浮液的CdS前驱体溶液中,通过微波辅助还原氧化石墨烯的方法制得CdS-TiO₂-RGO复合材料。通过微波辅助将GO还原成RGO,由于GO中羧酸基团的作用,使得TiO₂纳米颗粒均匀分散在GO表面;与此同时,Cd²⁺与S²⁻在微波照射下迅速反应生成CdS纳米颗粒,并

在TiO₂表面均匀生长。此方法的优点在于通过微波照射,将能量进行选择转移,使反应物在短时间内大幅升温,在提高生产量的同时几乎没有能量损失。Han等^[43]通过一步水热法将TiO₂和CdS纳米颗粒均匀地负载在石墨烯片上,自组装形成3D网络结构的CdS/P25/GO水凝胶复合材料,冷冻干燥后得到CdS/P25/GO气凝胶复合材料。制备的CdS/P25/GO气凝胶复合材料最大光电流密度可达15.2mA/cm²,远高于CdS/P25(8.8mA/cm²)、CdS/GO气凝胶(4.51mA/cm²)和P25/GO气凝胶(6.52mA/cm²)的光电流密度,这表明复合材料中的各组分通过协同作用可以显著提高材料的光催化活性。

2 石墨烯/TiO₂基三元复合材料的应用

2.1 在锂离子电池中的应用

锂离子电池作为目前最热门的储能装置之一,具有功率密度大、使用寿命长等优点。与传统的锂离子电池阳极相比,许多金属氧化物与石墨烯的复合材料具有更高的理论容量和安全性,由此备受研究者关注^[44]。

Pan等^[30]制备出具有蛋黄-膜-壳结构的RG0@TiO₂(B)@Mn₃O₄复合材料,并将其用作锂离子电池的负极材料,在电流密度为500mA/g条件下经过500次循环充放电后,复合材料可逆放电容量为662mAh/g。Cheong等^[45]将静电纺丝工艺与溶胶-凝胶法结合,成功制备出SnO₂/TiO₂/RGO纳米管状复合材料,并将其用作锂离子电池的负极材料。结果表明,制备的复合材料表现出优异的电化学循环稳定性,在电流密度为500mA/g条件下,经过50次充放电循环后仍可以保持高达840mAh/g的放电容量。Liang等^[11]通过两步水热法制得RG0-SnO₂-TiO₂三元复合材料,并将其作为锂离子电池的负极材料。测试结果表明:制备的复合材料具有良好的循环稳定性和倍率性能;在0.2C倍率条件下,其充放电容量分别为1950.5mAh/g和3610.7mAh/g;同样在0.2C倍率下,经过50次充放电循环之后,复合材料的可逆容量高达1703.4mAh/g。RG0-SnO₂-TiO₂三元复合材料作为锂离子电池的电极材料,其优异的循环性能和速率性能归因于石墨烯纳米片与SnO₂及TiO₂纳米颗粒的协同作用:(1)少量的TiO₂纳米颗粒可以防止在充放电过程中石墨烯的重新排列和Sn颗粒的聚集;(2)均匀分散的纳米尺寸的石墨烯纳米片可以缩短锂离子和电

子的传输距离,提高电极的电子传递速率。Pang 等^[16]制备出微球状 $\text{GO}@\text{MoS}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料,并将其用于锂离子电池的负极材料。测试结果表明,电流密度为 0.1A/g 时,复合材料的放电容量达到 950mAh/g ,且经过 200 次充放电循环后,电容量保持率为 89%。用高导电石墨烯包裹的 MoS_2 和 TiO_2 颗粒,能大幅度提升电荷的转移效率,是提高复合材料电化学性能的重要因素。

2.2 在光催化领域的应用

石墨烯/ TiO_2 基三元复合材料广泛应用于光催化领域,在光催化降解染料与有机污染物以及光催化分解水制氢气等方面具有极大的应用潜力^[46-47]。石墨烯作为电子传递的主要介质,可以促进光生电子-空穴对分离,提高催化剂的催化活性,同时为催化剂提供更多的吸附活性位点;此外,石墨烯和目标分子之间的强相互作用促进了有机分子的吸附,有助于提高复合材料的光催化活性^[48]。

Khalid 等^[26]通过微波辅助水热法合成了 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{GO}$ 三元复合材料,在可见光下进行水裂解制氢气反应。结果表明: Ag 含量为 9% (wt, 质量分数,下同)的复合材料样品制备的氢气析出速率最高,为 $225\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$,远远高于用纯 TiO_2 制备的氢气析出速率 $[7\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})]$ 。Gao 等^[25]合成了 $\text{Ag}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$ 三元复合材料,在可见光照射下进行光催化制氢气反应。结果表明,当 Ag 含量为 9% 时,复合材料的制氢速率最高,可达到纯 TiO_2 制备的氢气析出速率的 32 倍; Ag 含量的升高提高了电子存储量,进而提高了复合材料的光催化活性。然而,当 AgNO_3 添加量过高时,粒径较大的 Ag 纳米颗粒产生光散射效应,导致复合材料光催化能力下降。

Bai 等^[33]通过一步溶剂热法制备出 $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GO}$ 球形纳米复合材料。在紫外光照射下,用球形纳米复合材料对含有双酚 A 污染物的废水进行处理,光照 240min 后复合材料能降解约 90% 的双酚 A,并且复合材料在 3 个反应周期后仍能保持催化活性。Yang 等^[49]通过化学气相沉积法制备了 $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 网状复合材料,在可见光照射下降解双酚 A。结果表明:在施加 0.5V 偏置电压以及加入 50mmol/L H_2O_2 作为助催化剂的条件下,网状复合材料对双酚 A 的光催化效率可以达到 100%。Lv 等^[42]在可见光照射下用制备的 $\text{CdS}-\text{TiO}_2-\text{RGO}$ 复合材料对甲基橙进行降解。与纯 TiO_2 (降解效率 43%) 和 $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ (降解效率

79.9%) 相比,复合材料的最大降解效率达到 99.5%。原因主要是复合材料具有更宽的光响应范围,同时石墨烯增加了复合材料的比表面积进而能够吸附更多的甲基橙染料,从而提高复合材料的降解效率。

2.3 在 DSSC 中的应用

DSSC 由于成本低、性能优异以及环保等优点,成为近年来太阳能电池领域的研究热点^[50]。DSSC 由具有光敏剂的光电阳极、电解质和对电极组成。光电极通常是半导体氧化物,如 TiO_2 ^[51]、 ZnO ^[52]、 MgO ^[53]、 NiO ^[54] 等。Mohamed 等^[18]以 $\text{ZrO}_2\&\text{GO}@\text{TiO}_2$ 纳米纤维复合材料(静电纺丝工艺与溶剂热法相结合制备)作为 DSSC 光电阳极时,能量转化效率为 5.09%。Mohamed 等^[55]采用相同的方法制备了 $\text{GO}@\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维复合材料,将制备的 $\text{GO}@\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米纤维复合材料作为光电阳极,其能量转化效率达到 5.41%。与 GO/TiO_2 纳米复合材料相比,上述复合材料作为 DSSC 的光电阳极材料具有更大的比表面积、更小的光电阳极电阻值以及更低的电子-空穴对复合率,电极的能量转换效率得到了显著提升。

3 结语与展望

石墨烯/ TiO_2 基三元复合材料作为一种新型的复合材料,在锂离子电池、DSSC、光催化等领域均表现出巨大的应用潜力。目前,研究者仍然在不断探索新型石墨烯/ TiO_2 基三元复合材料,期望通过寻找新的第 3 种成分与石墨烯/ TiO_2 复合以提高复合材料的光电化学性能。对于石墨烯/ TiO_2 基三元复合材料的形成及应用机理还需进行深入研究,同时复合材料结构对于光电化学性能的影响也需进一步探索,以使其更好地满足当前和未来环境与能源的需求。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Zhang Z Y, Xiao F, Guo Y L, et al. One-pot self-assembled three-dimensional TiO_2 -graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (6): 2227-2233.
- [3] Cheng G, Akhtar M S, Yang O B, et al. Novel preparation of anatase TiO_2 @reduced graphene oxide hybrids for high-performance dye-sensitized solar cells[J]. Applied Materials &

- Interfaces, 2013, 5(14): 6635-6642.
- [4] Li Y, Cui W Q, Liu L, et al. Removal of Cr(VI) by 3D TiO₂-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 199: 412-423.
- [5] Liu Y P, Gao T T, Xiao H, et al. One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents[J]. Electrochimica Acta, 2017, 229: 239-252.
- [6] Qian W, Greaney P A, Fowles S, et al. Low-temperature nitrogen doping in ammonia solution for production of N-doped TiO₂-hybridized graphene as a highly efficient photocatalyst for water treatment[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1802-1810.
- [7] Wang P, Han L, Zhu C Z, et al. Aqueous-phase synthesis of Ag-TiO₂-reduced graphene oxide and Pt-TiO₂-reduced graphene oxide hybrid nanostructures and their catalytic properties[J]. Nano Research, 2011, 4(11): 1153-1162.
- [8] Liu X J, Pan L K, Lv T, et al. Investigation of photocatalytic activities over ZnO-TiO₂-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted reaction[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 394: 441-444.
- [9] Zhang N, Zhang Y H, Pan X Y, et al. Constructing ternary CdS-Graphene-TiO₂ hybrids on the flatland of graphene oxide with enhanced visible-light photoactivity for selective transformation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(34): 18023-18031.
- [10] Jia Q, Wang W Z, Zhao J, et al. Synthesis and characterization of TiO₂/polyaniline/graphene oxide bouquet-like composites for enhanced microwave absorption performance[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 710: 717-724.
- [11] Liang J C, Wang J, Zhou M X, et al. A graphene-SnO₂-TiO₂ ternary nanocomposite electrode as a high stability lithium-ion anode material[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 673: 144-148.
- [12] Jiang X, Yang X L, Zhu Y H, et al. Designed synthesis of graphene-TiO₂-SnO₂ ternary nanocomposites as lithium-ion anode materials[J]. New Journal of Chemistry, 2013, 37(11): 3671-3678.
- [13] Alam U, Fleisch M, Kretschmer I, et al. One-step hydrothermal synthesis of Bi-TiO₂ nanotube/graphene composites: an efficient photocatalyst for spectacular degradation of organic pollutants under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 218: 758-769.
- [14] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [15] Zhang H, Guo L H, Wang D B, et al. Light-induced efficient molecular oxygen activation on a Cu(II)-grafted TiO₂/graphene photocatalyst for phenol degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1816-1823.
- [16] Pang Q, Zhao Y Y, Bian X F, et al. Hybrid Graphene@MoS₂@TiO₂ microspheres for use as a high performance negative electrode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7): 3667-3674.
- [17] Nimbalkar D B, Lo H H, Ramacharyulu P V R K, et al. Improved photocatalytic activity of RGO/MoS₂ nanosheets decorated on TiO₂ nanoparticles[J]. RSC Advances, 2016, 6(38): 31661-31667.
- [18] Mohamed I M A, Dao V D, Yasin A S, et al. Synthesis of novel ZrO₂&-GO@TiO₂ nanocomposite as an efficient photoanode in dye-sensitized solar cells[J]. Superlattices & Microstructures, 2016, 102: 235-245.
- [19] Luo J, Li D L, Yang Y, et al. Preparation of Au/reduced graphene oxide/hydrogenated TiO₂ nanotube arrays ternary composites for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 661: 380-388.
- [20] Wang P, Han L, Zhu C Z, et al. Aqueous-phase synthesis of Ag-TiO₂-reduced graphene oxide and Pt-TiO₂-reduced graphene oxide hybrid nanostructures and their catalytic properties[J]. Nano Research, 2011, 4(11): 1153-1162.
- [21] Teranishi M, Naya S, Tada H. In situ liquid phase synthesis of hydrogen peroxide from molecular oxygen using gold nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide photocatalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(23): 7850-7851.
- [22] Vijayan B K, Dimitrijevic N M, Wu J S, et al. The effects of Pt doping on the structure and visible light photoactivity of titania Nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(49): 21262-21269.
- [23] Khan M, Tahir M N, Adil S F, et al. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(37): 18753-18808.
- [24] Su P G, Chen F Y, Wei C H, et al. Simple one-pot polyol synthesis of Pd nanoparticles, TiO₂ microrods and reduced graphene oxide ternary composite for sensing NH₃ gas at room temperature[J]. Sensors and Actuators B, 2018, 254: 1125-1132.
- [25] Gao W Y, Wang M Q, Ran C X, et al. One-pot synthesis of Ag/r-GO/TiO₂ nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications[J]. Nanoscale, 2014, 6(10): 5498-5508.
- [26] Khalid N R, Ahmed E, Ahmad M, et al. Microwave-assisted synthesis of Ag-TiO₂/graphene composite for hydrogen production under visible light irradiation[J]. Ceramics International, 2016, 42(16): 18257-18263.
- [27] Cho Y J, Kim H I, Lee S, et al. Dual-functional photocatalysis using a ternary hybrid of TiO₂, modified with graphene oxide along with Pt and fluoride for H₂-producing water treatment[J]. Journal of Catalysis, 2015, 330: 387-395.
- [28] Xiao H, Guo W J, Sun B, et al. Mesoporous TiO₂ and Co-doped TiO₂ nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrodes for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2016, 190: 104-117.

- [29] Jang J S, Yoon K Y, Xiao X Y, et al. Development of a potential Fe_2O_3 -based photocatalyst thin film for water oxidation by scanning electrochemical microscopy: effects of $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite and Sn doping [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20): 4803-4810.
- [30] Pan L, Liu Y T, Xie X M, et al. Multi-dimensionally ordered, multi-functionally integrated $\text{r-GO@TiO}_2(\text{B})@\text{Mn}_3\text{O}_4$ yolk-membrane-shell superstructures for ultrafast lithium storage [J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2057-2069.
- [31] Zeng X K, Wang Z Y, Wang G, et al. Highly dispersed TiO_2 nanocrystals and WO_3 nanorods on reduced graphene oxide: Z-scheme photocatalysis system for accelerated photocatalytic water disinfection [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 218: 163-173.
- [32] Kumar A, Rout L, Achary L S K, et al. An investigation into the solar light-driven enhanced photocatalytic properties of a graphene oxide- SnO_2 - TiO_2 ternary nanocomposite [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(38): 32074-32088.
- [33] Bai X, Lyu L L, Ma W Q, et al. Heterogeneous UV/Fenton degradation of bisphenol A catalyzed by synergistic effects of $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{GO}$ [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(22): 1-10.
- [34] Yun Y J, Kim J K, Ju J Y, et al. A morphology, porosity and surface conductive layer optimized MnCo_2O_4 microsphere for compatible superior Li^+ ion/air rechargeable battery electrode materials [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(12): 5064-5070.
- [35] Li G H, Dimitrijevic N M, Chen L, et al. Role of surface/interfacial Cu^{2+} sites in the photocatalytic activity of coupled CuO-TiO_2 nanocomposites [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 19040-19044.
- [36] Yu Y Q, Yan L, Cheng J M, et al. Mechanistic insights into TiO_2 thickness in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ -GO composites for enrofloxacin photodegradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 647-654.
- [37] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium(VI) from aqueous solution by magnetic $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and its graphene composite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [38] Sharma A, Lee B K. Integrated ternary nanocomposite of TiO_2/NiO /reduced graphene oxide as a visible light photocatalyst for efficient degradation of o-chlorophenol [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 563-573.
- [39] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Synergetic effect of MoS_2 and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H_2 production activity of TiO_2 nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [40] Luo J S, Ma L, He T C, et al. $\text{TiO}_2/(\text{CdS}, \text{CdSe}, \text{CdSeS})$ nanorod heterostructures and photoelectrochemical properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 11956-11963.
- [41] Gao N, Fang X S. Synthesis and development of graphene-inorganic semiconductor nanocomposites [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8294-8343.
- [42] Lv T, Pan L K, Liu X J, et al. One-step synthesis of CdS-TiO_2 -chemically reduced graphene oxide composites via microwave-assisted reaction for visible-light photocatalytic degradation of methyl orange [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(4): 754-758.
- [43] Han W J, Ren L, Gong L J, et al. Self-assembled three-dimensional graphene-based aerogel with embedded multifarious functional nanoparticles and its excellent photoelectrochemical activities [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4): 741-748.
- [44] Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5364-5457.
- [45] Cheong J Y, Kim C, Jang J S, et al. Rational design of Sn-based multicomponent anodes for high performance lithium-ion batteries: $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ /reduced graphene oxide nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(4): 2920-2925.
- [46] Johra F T, Jung W G. $\text{RGO-TiO}_2\text{-ZnO}$ composites: synthesis, characterization, and application to photocatalysis [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 491: 52-57.
- [47] Almeida B M, Jr M A M, Bettini J, et al. A novel nanocomposite based on $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide with enhanced solar-light-driven photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 419-431.
- [48] Zeng X K, Wang Z Y, Meng N, et al. Highly dispersed TiO_2 nanocrystals and carbon dots on reduced graphene oxide: ternary nanocomposites for accelerated photocatalytic water disinfection [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 202: 33-41.
- [49] Yang L X, Li Z Y, Jiang H M, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of bisphenol A over mesh of $\text{TiO}_2/\text{graphene}/\text{Cu}_2\text{O}$ [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 183: 75-85.
- [50] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L C, et al. Dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6595-6663.
- [51] Wei L G, Chen S S, Yang Y L, et al. Reduced graphene oxide modified TiO_2 semiconductor materials for dye-sensitized solar cells [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 100866-100875.
- [52] Yang Y B, Peng X, Chen S, et al. Performance improvement of dye-sensitized solar cells by introducing a hierarchical compact layer involving ZnO and TiO_2 blocking films [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 15199-15206.
- [53] Taguchi T, Zhang X T, Suto I, et al. Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO -coated TiO_2 nanoporous film [J]. *Chemical Communications*, 2003, 19(19): 2480-2481.
- [54] Ho P, Bao L Q, Ahn K S, et al. P-type dye-sensitized solar cells: enhanced performance with a NiO compact blocking layer [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 314-321.
- [55] Mohamed I M A, Dao V D, Yasin A S, et al. Facile synthesis of $\text{GO@SnO}_2/\text{TiO}_2$ nanofibers and their behavior in photovoltaics [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 490: 303-313.

收稿日期: 2018-01-19

修稿日期: 2019-03-02