

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.02.007

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2$ 粉体及其光催化性能研究

林琳, 肖芳, 盛志华, 张凤琴

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 421007)

**摘要:** 以钛酸丁酯为前驱物, 无水乙醇为溶剂, 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{TiO}_2$  粉体, 并采用紫外分光光度计、XRD 等表征手段对  $\text{TiO}_2$  的粒度、晶型结构进行了表征, 分析了煅烧温度、 $\text{TiO}_2$  晶型比例、溶液初始 pH 值等因素对  $\text{TiO}_2$  结构性能及光催化活性的影响。结果表明:  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿晶型与金红石晶型的转相温度为 700 °C 左右; 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  时, 控制溶液的 pH 值为 4, 煅烧温度为 600 °C, 所得产物晶型全部为锐钛矿; 当无水乙醇与钛酸丁酯的体积比为 10 : 1 时, 产物的粒径为 617 nm; 且当配制溶液 pH 值为 4, 煅烧温度为 600 °C 条件下, 煅烧时间为 40~60 min 时, 所制备  $\text{TiO}_2$  的光催化效果较好, 降解率较高; 当光催化体系的 pH 值为 9、以质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基兰溶液浸泡 2 h,  $\text{TiO}_2$  的用量为 0.25 g/L 时, 产物的降解率高达 95.3%。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 光催化;  $\text{TiO}_2$

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)02-0032-06

## The Synthesis of $\text{TiO}_2$ Powder by Sol-Gel Method and the Study of Its Photocatalytic Activity

Lin Lin, Xiao Fang, Sheng Zhihua, Zhang Fengqin

(Hunan Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology, School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract :**  $\text{TiO}_2$  powder was prepared by sol-gel method using butyl titanate as precursor in alcohol solution. The prepared powder was characterized by UV and XRD. The effects of calcination temperature, crystal ratio, the initial pH of preparation solution on structure and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  powder were analyzed. Results showed that anatase type  $\text{TiO}_2$  transferred into crystalline rutile  $\text{TiO}_2$  at approximately 700 °C. The product crystal form was anatase when the pH of initial gel was 4, cinder temperature 600 °C. The ratio of anatase type  $\text{TiO}_2$  to crystalline rutile  $\text{TiO}_2$  would affect the photocatalytic activities. When the volume ratio of absolute ethyl alcohol and butyl titanate was 10:1, the product grain size was 617 nm; the optimal catalytic effect and degradation rate was got with the preparation solution pH value being 4, calcination temperature 600 °C and time of 40~60 min. With the photocatalysis system pH being 9, soaked in methylene solution of 10 mg/L for 2 h,  $\text{TiO}_2$  being 0.25 g/L, the degradation rate reached 95.3%.

**Key words:** sol-gel method; photocatalysis;  $\text{TiO}_2$

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(12JJ9038), 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2011H2X04), 湖南省教育教  
学改革基金资助项目(湘教通[2013]223-293)

作者简介: 林琳(1962-), 女, 湖南祁东人, 湖南工业大学副教授, 主要从事无机包装材料与应用方面的教学与研究,  
E-mail: llnl@163.com

通信作者: 张凤琴(1976-), 女, 湖南祁阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事绿色包装材料方面的教学与研究,  
E-mail: zhangfq05@163.com

## 0 引言

二氧化钛 TiO<sub>2</sub> 在光照条件下, 能够被激发, 形成电子空穴对, 这些电子和空穴能迁移到颗粒的表面, 与吸附在表面上的物质发生氧化还原反应<sup>[1-4]</sup>。同时, 电子和空穴也会重新结合, 最终以能量的形式散发出去。光催化效率来自于两个过程的竞争, 即表面电荷的迁移速率和电子空穴重新结合的速率的竞争。为了提高量子效率, 可以通过适当的表面缺陷来捕获电子, 使光生电子和空穴分离, 从而降低两者重新结合的程度。TiO<sub>2</sub> 的晶型、表面状态、表面积、表面羟基基团密度、表面修饰等都对其光催化活性有着一定的影响。所以研究 TiO<sub>2</sub>, 尤其是纳米 TiO<sub>2</sub> 的形态结构、表面特性与其光催化活性, 对于了解光催化反应机理并且制备具有高光催化活性的催化剂具有重要意义<sup>[5]</sup>。TiO<sub>2</sub> 存在如下 3 种晶型: 锐钛矿型、金红石型和板钛矿型。正交晶系的板钛矿型 TiO<sub>2</sub> 不稳定, 锐钛矿型和金红石型 TiO<sub>2</sub> 属四方晶系, 锐钛矿型是亚稳定型, 而金红石型是高温稳定型。一般认为, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 较金红石型具有更高的光催化活性。

TiO<sub>2</sub> 的制备方法众多, 其中, 溶胶-凝胶法是制备 TiO<sub>2</sub> 的一种常用方法。以溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>, 就是选用含高化学活性组分的钛酸丁酯作为前驱体, 在液相下将原料均匀混合, 然后在一定 pH 条件下进行水解、缩合等化学反应, 并在乙醇溶液中形成稳定的透明溶胶体系; 溶胶经陈化后, 胶粒间缓慢聚合, 形成三维空间网络结构状胶态物质, 凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂, 形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化, 制备出分子乃至纳米亚结构的 TiO<sub>2</sub>。溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 的优点是: 制备温度较低, 设备简单, 产品活性较高, 粒径小, 分布均匀, 故特别适用于制备非晶体。本文拟利用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>, 并对比制备过程中的 pH 值、煅烧温度和钛酸丁酯与乙醇的比例等对 TiO<sub>2</sub> 及其光催化活性的影响<sup>[6-10]</sup>, 以期为工业用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 提供一定的理论参考依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

本实验所用的材料与试剂主要有: 钛酸丁酯, 化学纯, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 乙醇, 化学纯, 湖南汇虹试剂有限公司生产; 亚甲基蓝, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂生产。

本实验选用的仪器主要有: X 射线衍射仪, 德国

布鲁克 AXS 有限公司生产; 激光纳米粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司生产; 紫外可见分光光度计, 北京普析能用仪器有限公司生产。

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备

TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备过程如下:

1) 量取 40 (60, 80, 100) mL 无水乙醇, 并加入烧杯中, 再取一磁球置于烧杯中, 将烧杯放置于磁力加热搅拌器上搅拌;

2) 量取 10 mL 钛酸丁酯, 缓慢滴入 40 (60, 80, 100) mL 无水乙醇中, 令其充分搅拌 20 min;

3) 量取 15 mL 去离子水, 缓慢加入混合溶液中, 然后滴加冰醋酸, 调节各体系 pH 值分别为 4, 搅拌 40 min, 以使其均匀;

4) 搅拌完毕后, 将各体系放入干燥箱中干燥, 直至其呈龟裂状态, 然后将其研磨, 得中间产物, 再将该中间产物置于电阻炉中煅烧, 煅烧温度为 500, 600, 700, 800, 900 °C, 分别保温 40, 60, 80, 100, 120 min, 即得纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体。

### 1.3 TiO<sub>2</sub> 的表征

采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪检测所得产物 TiO<sub>2</sub> 粉体的晶型结构, 采用激光粒度仪检测产物的粒径, 采用紫外可见分光光度计检测亚甲基蓝溶液的浓度。

### 1.4 TiO<sub>2</sub> 的光催化

光催化降解测试的具体操作步骤如下:

1) 亚甲基蓝溶液的制备。准确称取 10 mg 亚甲基蓝, 溶于 1 L 去离子水中, 溶解完全即得。

2) 催化剂的加入及其分散处理。准确称取 25 mg 已经制备好的 TiO<sub>2</sub> 粉体, 并且置于 100 mL 亚甲基蓝溶液中, 然后超声分散 10 min, 以使其中的团聚体充分分散。

3) 紫外光照-吸光度的测定。采用自制的紫外光照箱, 将分散处理好的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂亚甲基蓝溶液分别倒入对应浓度的培养皿中, 以功率为 250 W、波长为 253.7 nm 的高压汞灯作为光源, 保持光源与液面距离恒定不变, 放入紫外光照箱中光照, 每隔 30 min 取样一次, 抽取上清液, 测定溶液的吸光度, 直到光降解反应完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胶 pH 值对 TiO<sub>2</sub> 晶型的影响

图 1 所示为控制配置溶胶的 pH 值分别为 3, 4, 5, 6 条件下形成的凝胶, 在 600 °C 下煅烧所制备的 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 表征图。

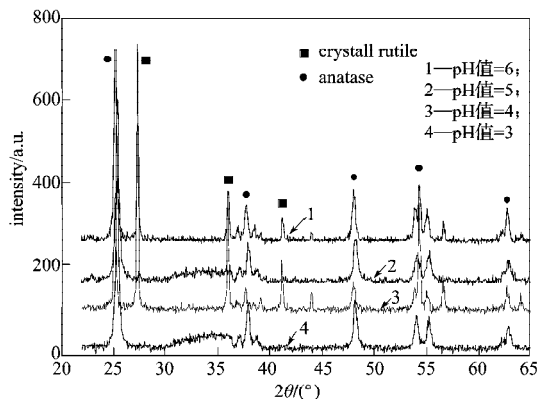


图1 不同pH条件下制备TiO<sub>2</sub>的XRD表征图  
Fig. 1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> prepared under different pH

由图1可以得知,所有TiO<sub>2</sub>粉末的主要晶型均为锐钛矿型,且锐钛矿峰位衍射峰相对强度较高,峰宽较窄,说明晶体结晶程度较高。同时,当溶胶pH值为3和4时,所制备的TiO<sub>2</sub>没有金红石及金红石的无定型体生成;当溶胶pH值为5时,有微量金红石生成;而当溶胶pH值为6时,TiO<sub>2</sub>中有大量的金红石生成。pH值对TiO<sub>2</sub>晶型的形成有明显的影响,根据XRD半定量分析可知,配置溶胶时溶液的pH值为3~4时,TiO<sub>2</sub>的主要晶型为锐钛矿,只有微量金红石的无定型体;配置溶胶时的溶液pH值为5时,TiO<sub>2</sub>锐钛矿与金红石的质量分数分别为62.7%和37.3%;配置溶胶时溶液的pH值为6时,TiO<sub>2</sub>锐钛矿与金红石的质量分数分别为33.7%和66.3%。根据以上结果,可推出酸性环境对TiO<sub>2</sub>的锐钛矿形成有促进作用,并且可控制金红石的形成。

## 2.2 不同煅烧温度对TiO<sub>2</sub>晶型的影响

图2是系列试样分别煅烧至600~900℃后的TiO<sub>2</sub>粉末的XRD衍射图谱。

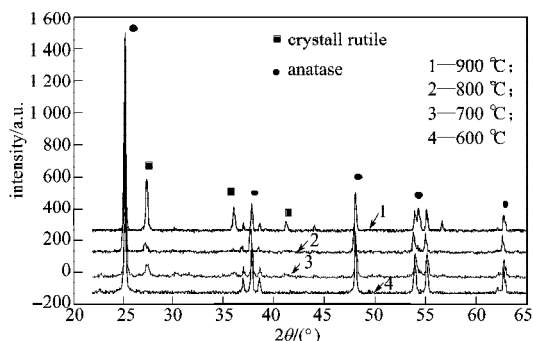


图2 不同煅烧温度下制备TiO<sub>2</sub>的XRD表征图  
Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> prepared under different temperatures

从图2中可以看出,煅烧温度为600℃的XRD图谱中,全部是锐钛矿的衍射峰,没有出现金红石的衍射峰。这一结果表明,600℃条件下,锐钛矿能稳定存在;700和800℃条件下,在2θ为27.5°左右时,

有微弱的金红石衍射峰,表明其中有少量的金红石型晶型出现,即锐钛矿开始转相为金红石;900℃时,在2θ为27.5°左右,出现了明显的金红石衍射峰,并在其它位置多处出现了金红石衍射峰,表明有一定量的锐钛矿转化为了金红石。由XRD半定量分析可知:煅烧温度为800℃时,锐钛矿型与金红石型TiO<sub>2</sub>的质量比大约为9:1;900℃时,锐钛矿型与金红石型TiO<sub>2</sub>的质量比为7:3。由此可知,钛白粉TiO<sub>2</sub>的转相温度为700℃左右,高于此温度时,锐钛矿逐渐转化为金红石。由于锐钛矿型是亚稳定型,金红石型是高温稳定型,因此一般认为锐钛矿型TiO<sub>2</sub>较金红石型具有更高的光催化活性。作为光催化剂的TiO<sub>2</sub>粉体应该是锐钛矿型晶相。

根据以上结果可知:温度是影响TiO<sub>2</sub>晶型的直接因素,也是影响光催化效果的间接因素。

## 2.3 乙醇与钛酸丁酯用量比对TiO<sub>2</sub>粒径的影响

TiO<sub>2</sub>粒子的尺寸越小,比表面积越大,光吸收效率越高,越有利于光催化反应在其表面进行,因此活性增强。粒径的改变,会使得催化剂的光、电学性质发生改变。粒径减小有利于载流子的分离。光激发产生的电子和空穴必须迁移至表面,才能与电子受体/给体作用,粒径的大小决定其迁移至表面所需的时间。在粒径为1μm的TiO<sub>2</sub>粒子中,电子从内部扩散到表面约需100ns,而粒径为10nm的微粒只需10ps,所以粒径越小,电子与空穴的复合机率越小,光催化活性越好。而乙醇与钛酸丁酯的添加比例是影响TiO<sub>2</sub>粒径的主要因素之一。图3所示为溶胶pH值为4,煅烧温度为600℃,煅烧时间为60min条件下,不同的乙醇与钛酸丁酯的体积比对TiO<sub>2</sub>粒径的影响结果。

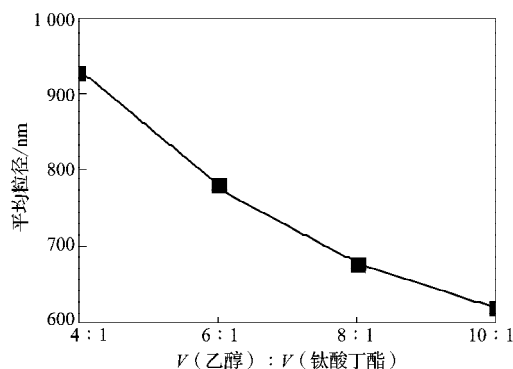


图3 乙醇与钛酸丁酯的体积比对TiO<sub>2</sub>粒径的影响  
Fig. 3 The effect of the ratio of butyl titanate and alcohol on the average diameter of TiO<sub>2</sub>

从图3中可以得出,TiO<sub>2</sub>的粒径全部分布在615~955nm范围内。当乙醇与钛酸丁酯的体积比为4:1时,测得TiO<sub>2</sub>的平均粒径为929nm;乙醇与钛酸丁

酯的体积比为10:1时,测得TiO<sub>2</sub>的平均粒径为617 nm;当乙醇与钛酸丁酯的体积比为6:1时,测得TiO<sub>2</sub>的平均粒径为780 nm;当乙醇与钛酸丁酯的体积比为8:1时,测得TiO<sub>2</sub>的平均粒径为676 nm。综上可得:当水的含量控制在一定量时,乙醇与钛酸丁酯的体积比越大,这三者的比例就会处于共溶区,所制备TiO<sub>2</sub>粉体的粒径越小。

## 2.4 TiO<sub>2</sub>的光催化研究

### 2.4.1 煅烧温度对TiO<sub>2</sub>光催化效果的影响

图4所示为不同煅烧温度下制备的TiO<sub>2</sub>粉体的光催化降解效果图。

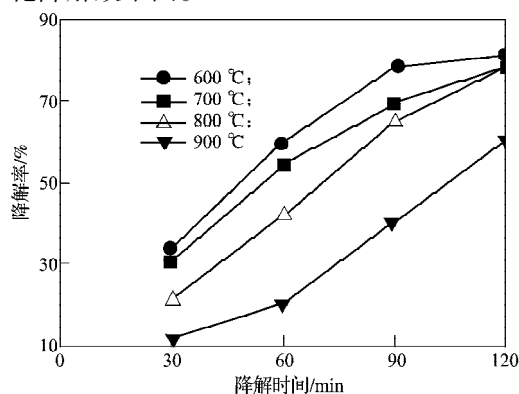


图4 煅烧温度对TiO<sub>2</sub>光催化降解效率的影响

Fig. 4 The effect of calcination temperature on the photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>

当光催化剂的添加质量为25 mg时,比较煅烧温度分别为600, 700, 800, 900 °C的TiO<sub>2</sub>降解率可知:在降解120 min时,600~800 °C下所制备的TiO<sub>2</sub>的光催化效果相当,其降解率为80%左右,其中600 °C稍高,而在光催化降解60 min时,煅烧温度为600 °C条件下,所制备材料的催化降解率最高,达62.7%;700 °C条件下,所制备材料的降解率略有降低,为55.9%;800 °C条件下,所制备试样的降解率明显降低,为43.1%;900 °C条件下,所制备TiO<sub>2</sub>转化为金红石(见图2),其降解率仅19.6%。由图4可知,当煅烧温度控制在600 °C左右时,TiO<sub>2</sub>的光催化活性最佳;当煅烧温度大于600 °C时,所制备的光催化材料,其光催化活性呈现下降的变化趋势。这是因为随着热处理温度的升高,晶体发育长大,比表面积则由于微孔被烧结以及晶粒增大等因素而减小,且伴随着晶相转变为金红石,从而降低了其光催化活性。

### 2.4.2 乙醇与钛酸丁酯的用量比对TiO<sub>2</sub>光催化效果的影响

图5所示为pH值为4,煅烧温度为600 °C,煅烧时间为60 min,乙醇与钛酸丁酯的体积比分别为4:1, 6:1, 8:1, 10:1,加入25 mg试样对光催化降解率影响结果比较。

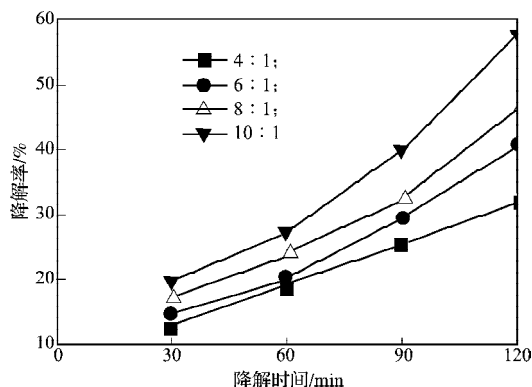


图5 乙醇与钛酸丁酯体积比对光催化降解效率的影响

Fig. 5 The effect of the ratio of butyl titanate and alcohol on the photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>

由图5中可以看出,当乙醇与钛酸丁酯的体积比为10:1时,所制备的TiO<sub>2</sub>的光催化效果最好,在120 min内,其降解率达到58.0%;乙醇与钛酸丁酯的体积比为8:1的试样的降解率其次,为46.6%;而乙醇与钛酸丁酯的体积比为6:1的试样的降解率下降到40.8%;乙醇与钛酸丁酯的体积比为4:1的试样的降解率最低,在120 min的降解率仅为32.0%。综合图3可知:当乙醇与钛酸丁酯的体积比为4:1时,所制备的TiO<sub>2</sub>的粒径最大,光催化效率最低,说明TiO<sub>2</sub>的粒径对其光催化效果具有显著影响;乙醇与钛酸丁酯的体积比为10:1的试样的粒径最小,光催化降解效率最佳。随着乙醇添加比例的增大,使得钛酸丁酯与水能更好地溶解于其中,钛酸丁酯、乙醇和水的比例在混溶区,能更好地发生水解反应和缩聚反应,故所得样品的粒径也更小。颗粒越细,比表面积越大,光催化效果越好。

### 2.4.3 煅烧时间对TiO<sub>2</sub>光催化效果的影响

图6所示为当无水乙醇与钛酸丁酯的体积比为10:1, pH值为4,煅烧温度为600 °C条件下,分别煅烧40, 60, 80, 100, 120 min所制得TiO<sub>2</sub>粉体的光催化降解率比较。

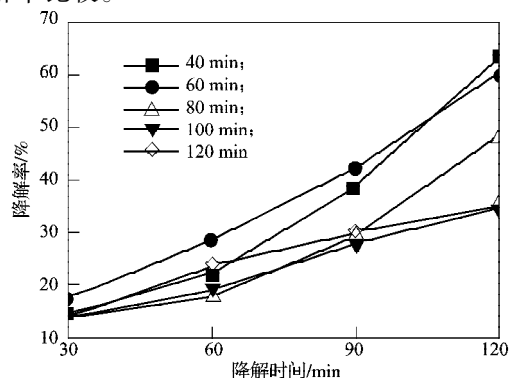


图6 煅烧时间对光催化降解效率的影响

Fig. 6 The effect of calcination time on the photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>

由图6所示不同煅烧时间下所制备TiO<sub>2</sub>的光催化效率对照结果可得出:煅烧时间为40~60 min的试样,在120 min内,其降解率分别为63.4%和60.1%;明显高于煅烧时间为100~120 min的,其降解率分别为34.6%和35.1%,而煅烧80 min的试样的降解率为48.3%,介于这2个范围中间。由图6可知,煅烧40~60 min的产物较佳,TiO<sub>2</sub>的活性较高。随着煅烧时间的加长,光催化降解率逐渐降低,其原因在于:随着煅烧温度的延长,活性较高的锐钛矿逐渐转化为活性较低的金红石。在晶化与相变过程中,晶粒不断增大,比表面积则由于微孔被烧结以及晶粒增大等因素而减小,从而降低其光催化活性。

#### 2.4.4 催化体系中pH值对TiO<sub>2</sub>光催化效果的影响

图7所示为亚甲基兰溶液的pH值分别为3, 4, 6, 7, 9时,TiO<sub>2</sub>的光催化降解率比较图。

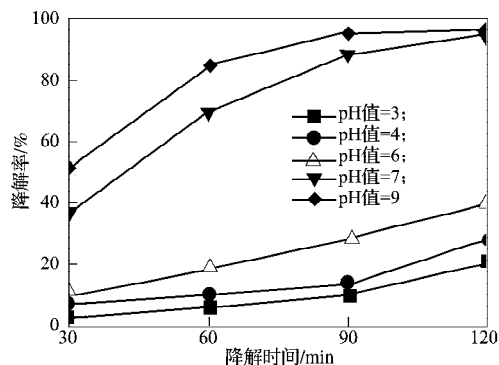


图7 催化体系的pH值对光催化降解效率的影响

Fig. 7 the effect of initial pH on the photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>

由图7可以看出,亚甲基兰溶液的pH值分别为9和7时,TiO<sub>2</sub>的光催化效率显著高于其他pH值条件下的光催化效率,降解120 min时的光催化效率分别为95.3%和94.7%。当亚甲基兰溶液的pH为6时(未加酸碱调节),光催化效率介于中间,高于pH值为3和4时的光催化效率;而当亚甲基兰溶液的pH值为3和4时,光催化率较低,只有20.9%和28.5%。以上分析说明,TiO<sub>2</sub>光催化剂的光催化活性随着外部环境碱性的增强而增加。因为碱性环境有利于形成更多的羟基自由基( $h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$ ),空穴可氧化半导体表面吸附的氢氧根,生成羟基自由基,从而提高光催化效果。

### 3 结论

溶胶-凝胶法是制备纳米材料广泛采用的方法之一。通过以上实验结果与分析,可得出如下结论:

1) 配制溶胶时的溶液pH值对TiO<sub>2</sub>晶型的形成

有明显的影响,酸性环境对TiO<sub>2</sub>的锐钛矿形成有促进作用,并且可控制金红石的形成。采用溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>时,溶液的pH值应控制在3~4,以使其晶型全部为锐钛矿。

2) 煅烧温度是影响TiO<sub>2</sub>晶型的直接因素,也是影响其光催化效果的间接因素。钛白粉TiO<sub>2</sub>的转相温度约为700℃,故采用溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>时,煅烧温度应控制在600℃左右,此条件下其晶型全部为锐钛矿。

3) 乙醇与钛酸丁酯的体积比越大,所制备的TiO<sub>2</sub>粉体粒径越小。无水乙醇与钛酸丁酯的体积比为10:1时,产物的粒径为617 nm,光催化效果最高。

4) TiO<sub>2</sub>的光催化研究表明,煅烧温度为600℃条件下,所制备材料的催化降解率最高,在60 min内,其降解率达到62.7%;乙醇与钛酸丁酯的体积比为10:1时,所制备的TiO<sub>2</sub>的光催化效果最好,120 min内,其降解率达58.0%;煅烧时间控制在40~60 min范围内时,TiO<sub>2</sub>光催化剂的活性较高。

5) 当光催化体系的pH值为9、以质量浓度为10 mg/L的亚甲基兰溶液浸泡120 min,TiO<sub>2</sub>的用量为0.25 g/L时,其降解率高达95.3%,即TiO<sub>2</sub>的光催化活性随着介质碱性的增强而增强。

#### 参考文献:

- [1] 刘守新,孙承林.热处理对纳米TiO<sub>2</sub>光催化活性的影响[J].化学工业与工程,2004,21(3):161-164.  
Liu Shouxin, Sun Chenglin. Effect of Thermal Treatment on Photocatalytic Activity of Nanosize TiO<sub>2</sub> [J]. Chemical Industry and Engineering, 2004, 21(3): 161-164.
- [2] 赵洪,宋晓莉,刘锦平,等.纳米二氧化钛光催化剂处理印染废水的中试研究[J].工业水处理,2006,26(7):36-39.  
Zhao Hong, Song Xiaoli, Liu Jinping, et al. Pilot-Scale Research on the Treatment of Printing and Dyeing Waste Water with Nano TiO<sub>2</sub> Photocatalyst [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(7): 36-39.
- [3] 张建民,孙秀果,高礼雄,等.水溶液中纳米TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基橙的影响因素[J].硅酸盐学报,2007,35(9):1169-1173.  
Zhang Jianmin, Sun Xiuguo, Gao Lixiong, et al. Influencing Factors of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Nanometre Titanium Dioxide in Aqueous Solutions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1169-1173.
- [4] 王建营,胡文祥,孙家跃,等.纳米二氧化钛光催化氧化在环境治理中的研究[J].化工时刊,2004,18(2):22-

24.  
Wang Jianying, Hu Wenxiang, Sun Jiayue, et al. Study on Environment Treatment by Photocatalytic Oxidation of Nanometer Sized TiO<sub>2</sub>[J]. Chemical Industry Times, 2004, 18(2): 22-24.
- [5] 张松, 李琪, 乔庆东. 半导体复合TiO<sub>2</sub>纳米光催化剂[J]. 化学通报, 2004(4): 295-299.  
Zhang Song, Li Qi, Qiao Qingdong. Nanometer TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Complexed by Semiconductor[J]. Chemistry Online, 2004(4): 295-299.
- [6] 唐剑文, 吴平宵, 曾少雁, 等. 二氧化钛可见光光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(2): 25-28.  
Tang Jianwen, Wu Pingxiao, Zeng Shaoyan, et al. Research Progress of Titanium Dioxide Visible-Light Photocatalysts [J]. Modern Chemical Industry, 2005, 25(2): 25-28.
- [7] 陆春华, 倪亚茹, 许仲梓, 等. 无机抗菌材料及其抗菌机理[J]. 南京工业大学学报: 自然科学版, 2003, 25(1): 107-110.  
Lu Chunhua, Ni Yaru, Xu Zhongzi, et al. Mechanisms and Applications of Inorganic Antibacterial Materials[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2003, 25(1): 107-110.
- [8] Wu Wei, Jiang Changzhong, Vellaisamy A L Roy. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide-Semiconductors Composite Nanomaterials as Promising Type of Photocatalyst[J]. Nanoscale, 2015, 7(1): 38-58.
- [9] Wu Wei, Xiao Xiangheng, Zhang Shaofeng, et al. Facile Method to Synthesize Magnetic Iron Oxides/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanoparticles and Their Photodegradation Application of Methylene Blue[J]. Nanoscale Research Letter, 2011, 6: 533.
- [10] Wu Wei, Xiao Xiangheng, Zhang Shaofeng, et al. Controllable Synthesis of TiO<sub>2</sub> Submicrospheres with Smooth or Rough Surface[J]. Chemistry Letters, 2010, 39(7): 684-685.

(责任编辑: 廖友媛)

.....

(上接第31页)

- [7] 傅玲, 刘洪波, 邹艳红, 等. Hummers法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005(4): 10-14.  
Fu Ling, Liu Hongbo, Zou Yanhong, et al. Technology Research on Oxidative Degree of Graphite Oxide Prepared by Hummers Method[J]. Carbon, 2005(4): 10-14.
- [8] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [9] 方明. 石墨烯基纳米复合材料的制备及性能[D]. 上海: 复旦大学, 2011.  
Fang Ming. Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Graphene[D]. Shanghai: Fudan University, 2011.
- [10] Quintana M, Vazquez E, Prato M. Organic Functionalization of Graphene in Dispersions[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 46(1): 138-148.
- [11] Wang Shuai, Chia Perq-Jon, Chua Lay-Lay, et al. Band-Like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets[J]. Advanced Materials, 2008, 20(18): 3440-3446.
- [12] 马文石, 周俊文, 程顺喜. 石墨烯的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 719-722.  
Ma Wenshi, Zhou Junwen, Cheng Shunxi. Preparation and Characterization of Graphene[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(4): 719-722.
- [13] Wan Yanjun, Tang Longcheng, Gong Lixiu, et al. Grafting of Epoxy Chains onto Graphene Oxide for Epoxy Composites with Improved Mechanical and Thermal Properties[J]. Carbon, 2014, 69: 467-480.
- [14] Liao Shu-Hang, Liu Po-Lan, Hsiao Min-Chien, et al. One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(12): 4573-4581.
- [15] 雷芸, 张科, 邹琴, 等. 氧化石墨及石墨烯材料的制备[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 4-5.  
Lei Yun, Zhang Ke, Zou Qin, et al. The Preparation of Graphite Oxide and Graphene[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(1): 4-5.

(责任编辑: 徐海燕)