

石墨烯/金属有机物框架复合材料光催化性能研究

马婷婷 孙康宁 韩微笑 陆蓓蓓 李森 唐波*
(常州大学 石油与天然气工程学院 能源学院 常州 213164)

Photocatalytic Performance of RGO/MOF Based Composites

MA Tingting, SUN Kangning, HAN Weixiao, LU Beibei, LI Sen, TANG Bo*

(School of Energy, School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract Reduced graphene oxide (RGO) and Cu-BTC are adopted to modify TiO_2 to promote photocatalytic performance. The morphologies of the as-prepared composites are obtained by SEM, and the rhodamine-B (RB) is employed to estimate the UV- and visible-light activities. Moreover, the lifetime of photoinduced electrons and EPR profiles of the resulting photocatalysts are recorded, revealing the functions of the RGO and Cu-BTC, and the corresponding photocatalytic mechanism is also proposed. After optimizing the mass fractions of various components to achieve the synergy, the rate constants of RB under UV- and visible-light illumination reach 1.44×10^{-1} and $9.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively. High recycling and using stability of the optimized sample indicates the potential application prospect.

Keywords Graphene, Cu-BTC, Photocatalyst, Visible-light Response

摘要 采用还原氧化石墨烯(RGO)和铜基金属有机物框架材料(Cu-BTC)同时对 TiO_2 进行改性,显著提升其光活性。通过 SEM 观察复合光催化剂材料的形态,并采用罗丹明-B 作为模拟污染物对复合物的可见光催化性能进行估计。进一步通过分析光生电子寿命和电子顺磁共振谱,揭示复合物中 RGO 和 Cu-BTC 的作用及光催化机理。最后通过优化各组分的质量分数实现协同作用,在紫外光和可见光照射条件下,罗丹明-B 的降解率常数分别达到 1.44×10^{-1} 和 $9.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。此外,复合光催化剂具有良好的循环使用稳定性。

关键词 石墨烯 铜基金属有机物框架材料 光催化剂 可见光活性

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202303017

光催化作为一种高效和低成本的方法,在污水治理和空气治理等方面受到广泛关注^[1]。 TiO_2 作为典型的半导体材料在适当的光照条件下,光诱导产生电子被激发至导带,在价带中留下空穴,这些电子空穴对能与污染物发生反应并转化成 CO_2 和水。尽管 TiO_2 具有化学性质稳定且无毒等优点,但其宽频带隙($\sim 3.2 \text{ eV}$, 仅对紫外光产生响应)限制了 TiO_2 的广泛应用^[2]。为了能利用太阳辐射的主要能量(超过 50% 的能量分布在可见光范围内),向本征半导体中掺杂其他原子以及与敏化剂进行复合是两大类方法。引入杂质原子能在带隙中产生一个新的杂质能级,虽然能引起吸收边红移,但是也会导致光生电子-空穴对的复合,影响光催化性能^[3]。因

此,与其他敏化剂复合被认为是更有优势的方法。

作为一种严格的二维材料,石墨烯受到了越来越多的关注。该材料具有半金属特性(零带隙)和巨大的比表面积(理论值为 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),因而被认为是一种理想的光敏化剂^[4]。Long 等通过第一性原理计算证明了这一观点, Park 等在 514 nm 波长的光照下检测到石墨烯中的光电流^[5-6]。Tang 等^[7]揭示了石墨烯与 TiO_2 之间的 π - d 耦合,并计算电子从还原氧化石墨烯(RGO)传输到 TiO_2 的量子隧穿概率。但是,报道的石墨烯/ TiO_2 复合材料的比表面积通常只有 $20 \sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,限制了其光催化性能^[8]。金属有机物骨架材料(MOF)是一种由金属团簇(离子)和有机配体组成的多孔材料,自 Yaghi^[9] 首次报道以

收稿日期: 2023-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51506012); 江苏省青蓝工程资助项目(SCZ1908200013)

* 联系人: Tel: 15051967139; E-mail: tangbo@cczu.edu.cn

来就引起了广泛关注。Shieh 团队^[10]制备了 ZIF-8 和 ZIF-90 基复合材料,这些材料在气体吸附、分离和生物催化剂领域表现出很高的性能。有关 MOFs 基光催化剂去除废水污染的相关报道较少。其中一个重要原因是,传统半导体材料与 MOF 结合过程可能会堵塞 MOF 的空隙(主要为介孔结构),并导致比表面积显著下降。另外,大部分 MOF 材料在水中的稳定性较差,并不适用于废水的净化。作者的前期研究表明,铜基金属有机物框架材料(Cu-BTC)的微孔结构不易被半导体纳米颗粒堵塞,并且可以通过与石墨烯的结合,提高其在水中的稳定性^[11]。本研究制备了 Cu-BTC 和 RGO 共同修饰的 TiO₂ 复合光催化剂,研究其在紫外光和可见光照射条件下的光催化性能,并揭示其光催化机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

TiO₂ 和苯-1,3,5 三羧酸(BTC, 95%)购于阿拉丁有限公司。硝酸铜三水合物(Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99.5%)购于 Nicechem 公司。氧化石墨烯(GO)购于 Alfa Aesar 公司。罗丹明-B(RB)、氯乙酸、氢氧化铵、溴化钠、乙醇、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO), N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和十二烷基硫酸钠(SDS)购于上海化学试剂厂。所有的水溶液采用去离子水(电阻率 18 MΩ·cm)制备。

采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion 200 在 5 kV 电压下工作)和扫描隧道显微镜(STM)表征样品形貌。样品的比表面积由 Nova 1000e 测试(美国康塔仪器公司),电子顺磁共振谱由 EPR-8 记录(德国 Bruker BioSpin 公司),光生电子的寿命由 QM4CW 记录(Photo Technology International)。紫外-可见漫反射谱和红外光谱采用 TU-1901 和 IR Prestige-21 记录。光催化反应系统包含 500 W 氙灯和滤波片($\lambda > 400$ nm)。通过 RB 的降解来评估光催化剂的催化性能,将 15 mg 光催化剂加入 50 mL RB 溶液(10 mg L⁻¹)中,在黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附平衡。采用催化灯照射,在间隔一定时间后取 2 mL 溶液分析 RB 浓度。

1.2 制备 Cu-BTC, Cu-BTC/RGO, RGO/TiO₂ 和 Cu-BTC-RGO/TiO₂

Cu-BTC: 将 2.004 g BTC 添加到 50 mL 乙醇和

DMF 的混合溶液中,溶液体积比为 1:1。将 4.156 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入 25 mL 水中。将上述两种溶液混合得到预制液,然后转移至反应釜,在 120℃ 条件下反应 10 h。产物用乙醇洗涤三次。

Cu-BTC/RGO: 将 15 mg SDS 和 1 g GO 加入 20 mL 水中并搅拌均匀。将所得溶液加入预制液中并转移至反应釜,在 120℃ 条件下反应 10 h。产物用乙醇洗涤三次。

RGO/TiO₂: 向 20 mL 去离子水中加入 20 mg GO 和 4 mL SDS 并超声处理 30 min。然后将 400 mg TiO₂ 加入 30 mL 去离子水中并搅拌均匀。然后将两种溶液混合并转移至反应釜,在 150℃ 条件下反应 20 h。产物用去离子水洗涤三次,并在 80℃ 干燥 24 h。

Cu-BTC-RGO/TiO₂: 制备过程与 Cu-BTC/RGO 相似,额外向预制液中加入一定质量的 TiO₂ 后进行水热反应。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

GO 的 SEM 图像如图 1(a)所示,表面自发形成的褶皱提高了其在大气环境中的稳定性。与 TiO₂ 结合后, TiO₂ 纳米颗粒在 RGO 表面形成较为均匀的分散(图 1(b)),表明 RGO 的存在抑制了 TiO₂ 颗粒的过度聚团现象(纯 TiO₂ 的 SEM 图像示于插图中)。纯 Cu-BTC 具有典型的八面体结构,平均尺寸约为 10 μm(图 1(c))。另外从高倍率 TEM 图中可

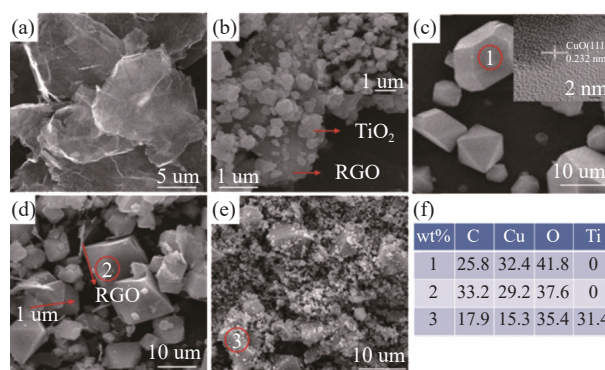


图1 SEM图。(a) GO, (b) RGO/TiO₂(纯 TiO₂ 图片示于插图), (c) Cu-BTC, (d) Cu-BT-RGO, (e) Cu-BTC-RGO/TiO₂, (f) 图中不同位置的元素分析

Fig. 1 SEM images of (a) GO, (b) RGO/TiO₂ (pure TiO₂ is shown as inset), (c) Cu-BTC, (d) Cu-BT-RGO, (e) Cu-BTC-RGO/TiO₂, (f) element ratios of the positions marked in the circles

以看到层间距为 0.232 nm 的属于 CuO(111) 的晶面(插图)。RGO 与 Cu-BTC 复合后各自保持了原有的形貌(图 1(d))。进一步与 RGO/TiO₂ 复合后, Cu-BTC 的形态特征同样得到了保留, 表明水热反应对其形貌的影响几乎可以忽略(图 1(e))。图 1(f) 显示了 Cu-BTC、Cu-BTC-RGO/TiO₂ 和 Cu-BTC/RGO 样品标记红色圆圈中的元素分布。

2.2 光催化表现

RB 是工业领域常见的染料, 会对水源造成严重污染。各种光催化剂降解 RB 的表现示于图 2 中。在紫外光照射下, 所有的光催化剂都表现出良好的光活性。采用纯 TiO₂ 可在 35 min 去除 80% 的 RB (图 2(a))。而在可见光照射下, 染料的浓度在长时间内几乎保持不变, 这是因为本征 TiO₂ 的宽带隙使其仅对紫外光有响应。与 RGO 结合后, 复合光催化剂 RGO/TiO₂ 同时在可见光和紫外光照射下的光催化性能都得到了显著提升, 其催化机制如下^[12-13]: 在紫外光照射条件下, RGO 发挥光生电子库的作用, 实现电子-空穴对的分离, 抑制其复合。而在可见光

照射时, RGO 则充当光敏化剂的角色, 赋予复合光催化剂良好的可见光活性(图 2(b))。Cu-BTC-RGO/TiO₂ 相应催化表现进一步提高, 表明使用 Cu-BTC 对光催化性能有积极影响(可见光条件下 RB 的降解速率常数比采用 RGO/TiO₂ 样品时提高 39.8%, 表 1)。基于上述光催化表现可知 Cu-BTC 材料巨大的比表面积、复合物中光生电子寿命可能的延长以及复合材料合适的能带结构都可能是引起光催化性能提高的潜在原因。

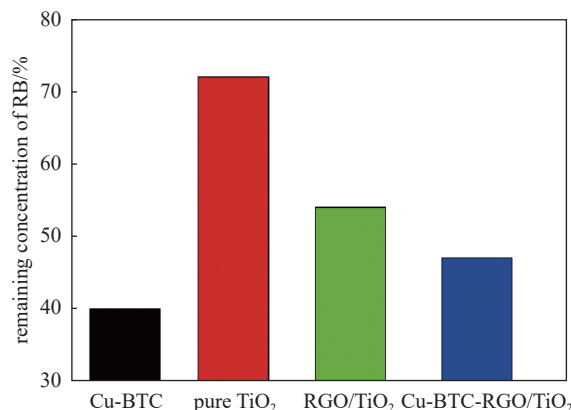


图3 不同样品对污染物的吸附能力

Fig. 3 The adsorption abilities for RB of various samples

表 1 紫外光和可见光照射条件下各种样品降解污染物的速率常数

Tab. 1 Decomposition rate constants of RB by using various composites under UV- and visible-light irradiation.

样品	降解率常数 (min ⁻¹)	
	紫外光照射	可见光照射
Pure TiO ₂	4.89×10^{-2}	~0
RGO/TiO ₂	1.32×10^{-1}	6.58×10^{-2}
Cu-BTC	7.09×10^{-3}	~0
Cu-BTC-RGO-TiO ₂	3.85×10^{-2}	2.92×10^{-2}
Cu-BTC-RGO/TiO ₂	1.44×10^{-1}	9.20×10^{-2}
Uio-66-RGO-TiO ₂	3.96×10^{-2}	3.08×10^{-2} ^[14]
ZIF-8-RGO/TiO ₂	1.01×10^{-1}	7.22×10^{-2} ^[14]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -@TiO ₂ /GO	1.36×10^{-2}	— ^[15]
Fe(0.5%)-TiO ₂	—	4.26×10^{-3} ^[16]
Fe(0.1%)/Co(0.4%)-TiO ₂	—	1×10^{-2} ^[17]

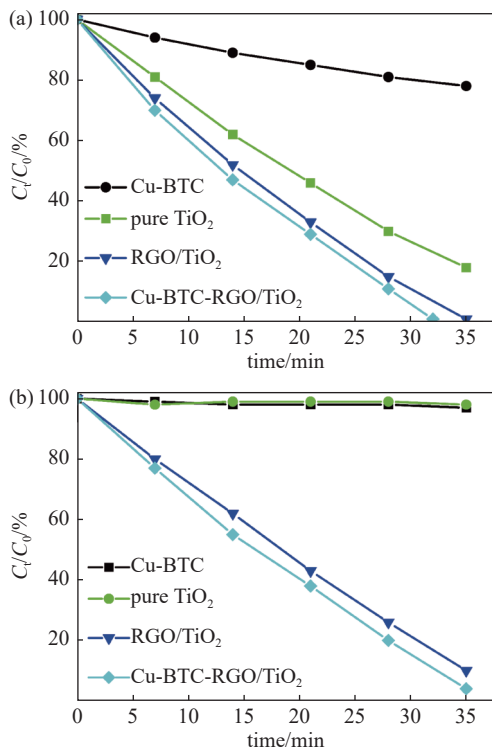


图2 各种光催化剂降解 RB 的催化表现。(a) 紫外光照射, (b) 可见光照射

Fig. 2 Photocatalytic performances of various samples under UV and visible light by decomposing RB. (a) UV-light, (b) visible-light irradiation.

各种样品比表面积列于表 2 中, TiO₂ 与 RGO 结合后, 比表面积从 49.5 m²g⁻¹ (纯 TiO₂) 增加至 197.9 m²g⁻¹, 证明 RGO 确实可以抑制 TiO₂ 颗粒的过度聚团, 有利于提升样品的光催化性能(比表面积决定了吸附剂的吸附能力及其对污染物的分解效率)。

纯 Cu-BTC 的比表面积为 $1774.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Cu-BTC RGO/TiO₂ 样品的比表面积也达到 $535.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 与 Cu-BTC/RGO 样品的比表面积相当。根据吸附平衡后 RB 剩余浓度的变化, 各种光催化剂的吸附能力满足如下关系: $\text{TiO}_2 < \text{RGO/TiO}_2 < \text{Cu-BTC-RGO/TiO}_2 < \text{Cu-BTC}$, 与比表面积直接关联(图 3 和表 2)。由此可见 Cu-BTC 的存在将赋予复合光催化剂巨大的比表面积和良好的吸附能力。另外, Cu-BTC 中的配体与 RB 的表面官能团存在相互吸引, 同时氢键和苯环之间的 π - π 相互作用也增强了它们之间的相互作用^[18]。进一步与报道的其他类型的 TiO₂ 基复合光催化剂比较后发现, 本研究制备的复合光催化剂的催化表现更佳。这是因为同时发挥了 Cu-BTC 和 RGO 改性剂的性能。

表 2 不同样品的比表面积和吸附 RB 能力

Tab. 2 BET areas of these samples and residual concentration of pollutions after adsorption balance.

参数	比表面积 ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	RB 浓度/%
Pure TiO ₂	49.5	76
RGO/TiO ₂	197.9	55
Cu-BTC	1774.6	40
Cu-BTC/RGO	591.2	--
Cu-BTC-RGO/TiO ₂	535.8	47

2.3 红外光谱

TiO₂、RGO、Cu-BTC、RGO/TiO₂ 和 Cu-BTC-RGO/TiO₂ 样品的红外曲线示于图 4。石墨烯的指纹峰源于碳原子的骨架振动(1600 cm^{-1}), 位于高波数 $3000\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ 处的信号是由样品表面吸附的水

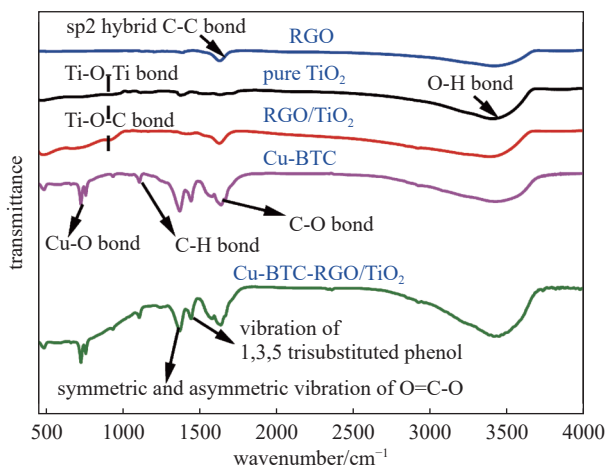


图 4 不同样品的红外曲线

Fig. 4 IR curves of different samples.

分子中 O-H 拉伸振动所引起^[19]。TiO₂ 和 RGO 结合后, 位于低频($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, Ti-O-Ti 振动)的信号变得更宽, 表明形成了 Ti-O-C 键^[20], 该信号的变化表明 TiO₂ 和 RGO 之间存在较强的相互作用, 这也是 RGO 能发挥光敏化剂作用的前提。对于 Cu-BTC, 位于 $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1111 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1643 \text{ cm}^{-1}$ 的信号对应于 Cu-O 振动、1,3,5-三取代苯的 C-H 振动、C-O 的拉伸振动、羧酸根离子($\text{O}=\text{C}-\text{O}$)的对称和不对称拉伸振动^[21]。仔细对比纯 Cu-BTC 和 Cu-BTC-RGO/TiO₂ 的曲线后, 属于 Cu-BTC 的信号没有可见的变化, 表明 Cu-BTC 和 RGO 及 TiO₂ 之间并没有形成化学键。Cu-BTC 在复合光催化剂中的主要作用是提供大比表面积, 而可见光活性的来源测试 RGO 的光敏化作用(RGO 和 TiO₂ 之间形成紧密接触也是光生电子能在两者间输运的前提条件)。

根据 Cu-BTC、RGO 和 TiO₂ 的能带结构, 复合光催化剂 Cu-BTC-RGO/TiO₂ 的光催化机理示于图 5 中。在紫外光照射下, 半导体 Cu-BTC 和 TiO₂ 中激发出光生电子-空穴对, 并且由于其较低的费米能级, 光生电子将传输至 RGO。在紫外光照射条件下 RGO 发挥电子库的作用, 这与 RGO/TiO₂ 样品的光催化机制类似。而在可见光照射下, RGO 发挥光敏化剂的作用, RGO 中产生光生电子, 并且通过量子隧穿效应从 RGO 传输至 Cu-BTC 和 TiO₂ 的导带。这些转移的光生电子与水中溶解的水和氧反应生成超氧阴离子和羟基自由基, 这些强氧化基团与污

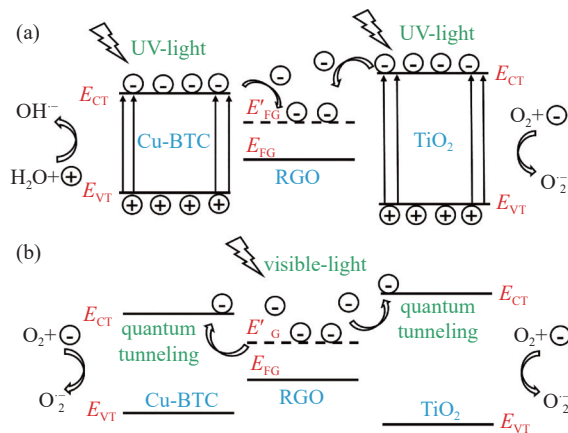


图 5 复合光催化剂的电子输运机制。(a) 紫外光照射, (b) 可见光照射

Fig. 5 Schematic diagrams of photocatalytic mechanisms of the Cu-BTC under (a) UV-light and (b) visible-light irradiation

染料分子发生反应生成 CO_2 和水。

2.4 光生电子寿命和电子顺磁共振谱

光生电子寿命是决定光催化性能的关键因素。更长的寿命意味着更高的超氧阴离子和羟基自由基的产率, 以及更强的降解污染物能力。由图 6 可见, Cu-BTC-RGO/TiO₂ 样品电子寿命远长于纯 TiO₂ 和 Cu-BTC, 也优于 RGO/TiO₂ 样品。上述结果表明, Cu-BTC 的存在不仅通过增大的比表面积提高了光催化剂的吸附能力, 而且有利于延长光生电子的寿命。

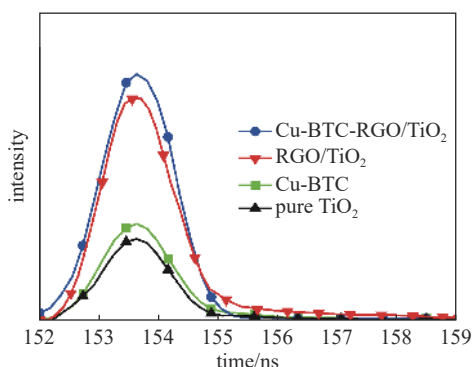


图6 不同样品的光生电子寿命

Fig. 6 Lifetimes of photogenerated electrons in different samples

采用 DMPO 作为捕集剂, 从各种光催化剂的 EPR 曲线中可以看出羟基自由基产率的区别。在紫外光照射下, 羟基自由基信号的强度具有如下关系: $\text{TiO}_2 < \text{RGO/TiO}_2 < \text{Cu-BTC-RGO/TiO}_2$ (图 7(a))。与纯 TiO₂ 相比, RGO/TiO₂ 样品的中光生电子和空穴对的分离效率显著提高, 电子寿命延长, 所以羟基自由基的产率得到提高。Cu-BTC-RGO/TiO₂ 样品中包含两种半导体, 故其光生电子-空穴对总量得到提升, 羟基自由基的浓度也最高。可见光照射条件想样品的 EPR 曲线示于 7(b) 中。纯 TiO₂ 不具备可见光活性, 故没有羟基自由基的信号。由于 RGO 的敏化作用, RGO/TiO₂ 样品显示出明显的信号, 而 Cu-BTC-RGO/TiO₂ 同样表现出最高的羟基自由基浓度。上述结果与降解实验吻合。

2.5 样品优化及循环使用稳定性

复合光催化剂中 RGO 含量不足则不能提供足够大的电子库, 而过量黑色 RGO 会吸收部分入射光子并将其转化为热量。经过优化, 当 Cu-BTC、RGO 和 TiO₂ 的质量分数比为 40:3:57 时可实现协

同作用, 紫外光和可见光条件下 RB 的降解速率常数分别为 1.44×10^{-1} 和 $9.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。Cu-BTC-RGO/TiO₂ 的循环光催化性能示于图 8 中, 经过 12 次循环使用后, RB 的分解速率常数依然保持其首次使用的 95% 以上, 表明所制备的复合光催化剂具有较高的稳定性。

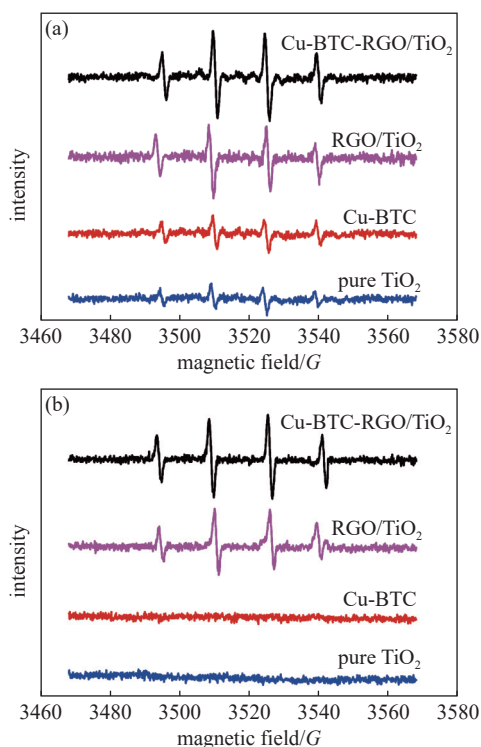


图7 不同样品在(a)紫外光条件下和(b)可见光条件下的电子顺磁共振谱

Fig. 7 EPR spectra of radical adducts trapped by DMPO under (a) UV-light illumination and (b) visible-light illumination

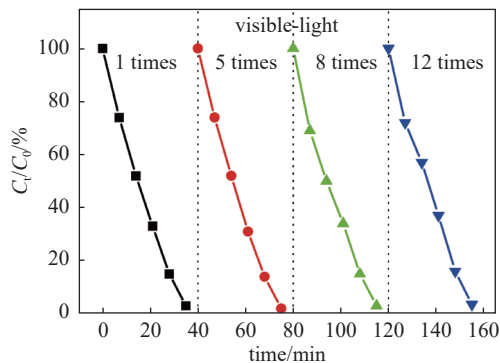


图8 Cu-BTC-RGO/TiO₂ 样品的循环使用效果

Fig. 8 Cycle using performances of the Cu-BTC-RGO/TiO₂ to decompose RB

3 结论

本文制备了 Cu-BTC 和 RGO 共同修饰的 TiO₂

复合光催化剂, 对其在紫外光和可见光照射条件下的光催化性能进行了研究, 得出如下结论:

(1) 同时采用 Cu-BTC 和 RGO 共同修饰 TiO_2 , 制备复合光催化剂。

(2) 在复合光催化剂中, Cu-BTC 显著提升了复合物的比表面积, 增强其吸附污染物分子能力。RGO 则发挥电子库和光敏化剂作用。

(3) 在紫外光照射下, 复合光催化剂降解 RB 的速率常数达到 $1.44 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, 比本征 TiO_2 提高约 190%。

(4) 在可见光照射下, RGO 和 TiO_2 之间的紧密接触是实现复合光催化剂性能显著提升的前提。Cu-BTC 和 RGO 共同改性的 TiO_2 表现出最佳光生电子寿命和羟基自由基产率。RB 的降解速率常数达到 $9.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 分别比 RGO/ TiO_2 高 39.8%。此外, 复合光催化剂表现出良好的循环使用稳定性, 具有潜在的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Tang B, Chen H Q, Peng H P, et al. Graphene modified TiO_2 composite photocatalysts: mechanism, progress and perspective[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(2): 105
- [2] Visa M, Bogatu C, Duta A. Tungsten oxide-fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289: 244–256
- [3] Wang H M, Liu Q X, You C F. Regeneration of sulfur-deactivated TiO_2 photocatalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 572: 15–23
- [4] Tang B, Wang S L, Zhang J, et al. Three-dimensional graphene monolith-based composite: superiority in properties and applications[J]. *International Materials Reviews*, 2018, 63(3): 204–225
- [5] Long R, English N J, Prezhdov O V. Photo-induced charge separation across the Graphene- TiO_2 interface is faster than energy losses: a time-domain ab initio analysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34): 14238–14248
- [6] Park J, Ahn Y H, Ruiz-Vargas C. Imaging of photocurrent generation and collection in Single-Layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1742–1746
- [7] Sun Y F, He Y F, Tang B, et al. Selective adsorption and decomposition of pollutants using RGO- TiO_2 with optimized surface functional groups[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(56): 31996–32002
- [8] Tang B, Chen H Q, He Y F et al. Influence from defects of three-dimensional graphene network on photocatalytic performance of composite photocatalyst[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 150: 54–64
- [9] Li H L, Eddaoudi M, Keefe M O, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(18): 276–279
- [10] Sue Y C, Wu J W, Chung S E, et al. Synthesis of hierarchical Micro/Mesoporous structures via solid-aqueous interface growth: zeolitic imidazolate framework-8 on siliceous mesocellular foams for enhanced pervaporation of Water/Ethanol mixtures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(7): 5192–5198
- [11] Sun Y F, Ma M, Tang B, et al. Graphene modified Cu-BTC with high stability in water and controllable selective adsorption of various gases[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2019, 808: 151721
- [12] Yang Y Q, Dong H, Wang Y, et al. Synthesis of octahedral like Cu-BTC derivatives derived from MOF calcined under different atmosphere for application in CO oxidation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 258: 582–587
- [13] Liu Y P, Shen S J, Zhang J T, et al. $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{CdS}$ composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 762–769
- [14] Tang B, Dai Y Z, Sun Y F, et al. Graphene and MOFs co-modified composites for high adsorption capacity and photocatalytic performance to remove pollutant under both UV- and visible-light irradiation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 284
- [15] Chen F H, Yan F F, Chen Q T, et al. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ nanoparticles supported by graphene oxide sheets for the repeated adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(36): 13537–13544
- [16] Zhang W L, Li Y, Wang C, et al. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO_2 -coated activated carbon: Roles of TiO_2 content and light intensity[J]. *Desalination*, 2011, 266: 40–45
- [17] Pang Y L, Bhatia S, Abdullah A Z. Process behavior of TiO_2 nanotube-enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(3): 331–338

-
- [18] Okte A N, Karamanis D, Chalkia E, et al. The effect of ZnO or TiO₂ loaded nanoparticles on the adsorption and photocatalytic performance of Cu-BTC and ZIF-8 MOFs[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 187: 5–10
- [19] Tang B, Ji G J, Wang Z W, et al. Three-dimensional graphene networks and reduced graphene oxide nanosheets co-modified dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(72): 45280–45286
- [20] Hu G X, Tang B. Photocatalytic mechanism of graphene/titanate nanotubes photocatalyst under visible-light irradiation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 138(2-3): 608–614
- [21] Yin Y, Zhang H T, Huang P R, et al. Inducement of nanoscale Cu-BTC on nanocomposite of PPy-rGO and its performance in ammonia sensing [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 99: 152-160