

文章编号: 1007-8827(2018)03-0221-08

水热法原位合成磁性 BiFeO₃-石墨烯 杂化材料及其光催化性能

甘露¹, 徐立杰², 钱堃³, 王亚东¹, 江富远⁴

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037;

2. 南京林业大学 生物与环境学院, 江苏 南京 210037;

3. 中国轻工业清洁生产中心, 北京 100012;

4. 北京云之清水生物科技有限公司, 北京 100060)

摘要: 采用水热法在石墨烯表面原位合成了石墨烯含量不同的铁酸铋/石墨烯(BiFeO₃-石墨烯)杂化材料。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)等研究杂化材料的结构,紫外漫反射光谱(DRS)和荧光光谱(PL spectra)分析其光反应性。在卤钨灯光照条件下测试杂化材料催化降解亚甲基蓝(MB)和罗丹明B(RhB)染料的性能。结果表明,通过水热原位合成法,石墨烯均匀地穿插在BiFeO₃颗粒中并形成大小均一的球状结构。BiFeO₃-石墨烯杂化材料在可见光范围(400~800 nm)的吸收强度明显增加,禁带能隙明显降低。BiFeO₃-石墨烯杂化材料光催化降解有机污染物的速度较纯BiFeO₃显著提高,其中石墨烯质量含量为3%的杂化材料具有最高的降解速度,其光催化降解MB和RhB的速率常数为0.083和0.10,均为纯BiFeO₃降解染料速率的10倍以上,原因在于石墨烯有效地抑制并延后了激发电子和空穴的再结合。由于BiFeO₃具有铁磁性,BiFeO₃-石墨烯杂化材料可以用磁铁回收循环使用,且材料5次循环使用后染料降解效率仍可达到近100%。

关键词: 光催化; 石墨烯; 铁酸铋; 原位合成; 磁性杂化材料; 水热法

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2018-02-01; 修回日期: 2018-06-10

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20160936); 南京林业大学大学生实践创新训练计划项目(2016NFUSPITP056); 南京林业大学大学生科技创新项目(DXSKC-201607); 江苏省青蓝工程、江苏高校优势学科建设工程 PAPD。

通讯作者: 甘露, 博士, 副教授。E-mail: ganlu@njfu.edu.cn

Hydrothermal synthesis of magnetic graphene-BiFeO₃ hybrids and their photocatalytic properties

GAN Lu¹, XU Li-jie², QIAN Kun³, WANG Ya-dong¹, JIANG Fu-yuan⁴

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

3. China Cleaner Production Center of Light Industry, Beijing 100012, China;

4. Beijing Yonge Water Biological Technology Co., Ltd, Beijing 100060, China)

Abstract: The graphene-bismuth ferrite (Graphene-BiFeO₃) hybrids with different graphene contents were synthesized by a hydrothermal method. Their structure was characterized by XRD, SEM and FTIR. Their light reflection and absorption were investigated by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy, respectively. Their photocatalytic properties were evaluated by degrading methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) dyes under irradiation with tungsten light. Results showed that the hybrids had a sphere-like morphology, within which the graphene was uniformly dispersed between the BiFeO₃ spheres. The hybrids had lower band gaps and higher absorption intensities in the visible light region (400-800 nm) than pure BiFeO₃, and achieved much higher degradation rates for both MB and RhB. The hybrid with a graphene content of 3.0 wt% exhibited the best photocatalytic performance, and its degradation rate constants for MB and RhB reached to 0.083 and 0.10, respectively, which are about 10 times higher than pure BiFeO₃. The introduction of the graphene effectively inhibited the recombination rate of the excited electrons and the holes in BiFeO₃. Their magnetism made them easy to recover from the dye solutions and their photocatalytic activities remained unchanged after recycling 5 times.

Key words: Photocatalysis; Graphene; BiFeO₃; *In-situ* synthesis; Magnetic hybrids; Hydrothermal method

Foundation item: Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK20160936); Students Practice Innovation and Training

Program of Nanjing Forestry University (2016NFUSPITP056); Science and Technology Innovation Program of Nanjing Forestry University (DXSKC-201607); Qing Lan Project and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD).

Corresponding author: GAN Lu, Ph. D., Associate Professor. E-mail: ganlu@njfu.edu.cn

1 前言

半导体光催化材料在近年来逐渐成为污水处理方面的研究热点^[1-3]。基于贵金属、金属氧化物、金属盐以及金属合金的半导体光催化剂被不断研发,并在环境污染防治和环境保护方面得到广泛应用^[4-6]。其中,铁磁性半导体因本身带磁性,在对污水污染物降解之后,易通过磁铁将其与水体有效分离,避免了催化剂对水体的二次污染^[7],因而是引起研究者广泛关注的一类光催化剂^[8,9]。

在铁磁性光催化剂中,铁酸铋(BiFeO_3)具有合适的禁带能隙(约 2.2 eV)、良好的光吸收效率和磁性^[10,11],在光催化降解水体有机污染物方面有很好的应用潜力。原理在于利用光能使 BiFeO_3 基态电子激发,剩余空穴可在与激发电子重新结合前反应生成自由基,引发有机污染物的氧化还原和降解^[12]。作为新兴的炭纳米材料,石墨烯受到了科学界和工业界的极大重视,特别是其单层大 π 键稠环结构使得它对自由电子有很好的传导性和稳定作用^[13-15]。因此,将石墨烯加入到 BiFeO_3 光催化剂体系可有效地稳定催化剂激发电子的能力,增大空穴反应生成自由基的机会,从而加快光催化效率^[16,17]。

然而,目前的研究大多首先制备无定型 BiFeO_3 ,再与与氧化石墨烯混合之后水热合成杂化材料。这种方法制备的杂化材料 BiFeO_3 在形成不同形貌聚集之后再附着在石墨烯表面, BiFeO_3 结构内部的石墨烯极少,导致石墨烯对于 BiFeO_3 光催化效率提高的程度有限^[18]。笔者在氧化石墨烯表面原位制备无定型 BiFeO_3 后水热法合成铁酸铋-石墨烯杂化材料(BiFeO_3 -石墨烯)杂化材料,使得晶态 BiFeO_3 与石墨烯形成均匀相互穿插的外观形貌,更有效的提高 BiFeO_3 的性能。结果表明,所合成的光催化杂化材料具有更低的禁带能隙和更优异的光催化效果,并且循环利用性能良好,为磁性光催化杂化材料在环境保护领域的应用提供新的可能性。

2 实验部分

2.1 主要试剂

天然石墨粉(分析纯)、五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯)购于 Accuchem(加拿大)。亚甲基蓝(MB,分析纯)和罗丹明 B(RhB,分析纯)购于国药集团(中国)。其他试剂和溶剂均为分析纯。实验用水为二次去离子水。

2.2 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的制备

氧化石墨烯(GO)由天然石墨粉通过改性 Hummers 方法制备^[19]。 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的制备过程如下:将 2.42 g 五水硝酸铋(5 mmol)与 1.62 g 九水硝酸铁(5 mmol)加入 10 mL 硝酸溶液(1 mL 浓硝酸+9 mL 去离子水)后机械搅拌至溶解。将一定量的 GO 加入至上述溶液,超声震荡 3 h 及机械搅拌 1 h 后得到 GO 分散均匀的悬浊液;将悬浊液逐滴加入 40 mL 的 NaOH 溶液(12 M),并机械搅拌均匀,随后将混合物倒入 150 mL 特氟龙水热反应釜中,200 °C 下保温 12 h 后取出。产物经去离子水和乙醇洗涤数次,置于 60 °C 真空干燥箱放置 24 h,最终得到石墨烯质量含量在 1%、3% 和 5% 的 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料,并命名为 BiFeO_3 -G1、 BiFeO_3 -G3 和 BiFeO_3 -G5。为作对比,不含石墨烯的纯 BiFeO_3 也由上述方法制得。

2.3 杂化材料的结构表征

Rigaku Smartlab X 射线衍射衍射仪(XRD,日本)测试杂化材料的晶向组成;Perkin Elmer 100 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国)测试杂化材料的官能团结构;JEOL SEM 6490 扫描电镜仪(SEM,日本)观察材料的微观形貌;Horiba Jobin Yvon HR800 拉曼光谱仪(Raman,日本)测试炭材料的特征结构变化;Perkin Elmer Lambda-18 紫外-可见光谱仪(美国)测试材料的紫外漫反射光谱(DRS)来分析杂化材料的光吸收效率;Horida Yvon Fluoromax-4 荧光光谱仪(PL spectra,日本)测试石墨烯稳定杂化材料激发电子的能力。

2.4 杂化材料的光催化性能测试

在 300 mL 含水套冷凝的石英烧杯中加入 200 mL 染料反应液(染料 MB 和 RhB 的浓度均为 20 mg/L)和 20 mg 催化剂,黑暗环境中搅拌 0.5 h 以达到吸附与脱附平衡。将含有催化剂的染料反应液直接放置于 500 W 的卤钨灯下测试材料的光催化性能,测试时卤钨灯与烧杯的距离为 25 cm。随

着反应的进行,每隔一定时间取出 3.0 mL 反应液,离心后测定清液的紫外光谱(Perkin Elmer Lambda-18 紫外-可见光谱仪),通过染料溶液的紫外吸收光谱强度确定染料在溶液中的剩余浓度,在本研究中,取 665 nm 和 550 nm 分别作为 MB 和 RhB 的紫外特征吸收峰。

3 结果与讨论

图 1 为 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 XRD 谱图。可以看到纯 BiFeO₃ 的特征衍射峰型^[20]。作为对比,GO 的 XRD 衍射谱图也在图 1 中显示。从 BiFeO₃-石墨烯的衍射峰可以看到,GO 在水热反应后已完全还原为石墨烯,因此 BiFeO₃-石墨烯中没有 GO 的特征峰出现。石墨烯的加入未破坏 BiFeO₃ 的晶体结构,所以 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的特征峰与纯 BiFeO₃ 基本保持一致。

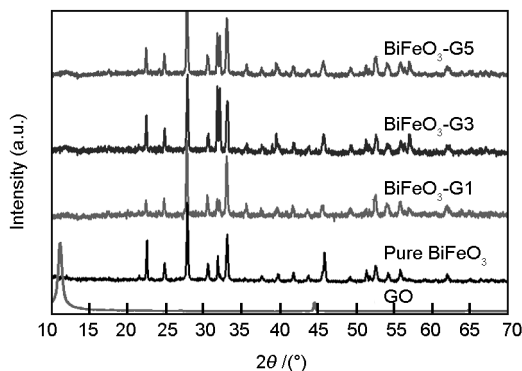


图 1 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of BiFeO₃-graphene hybrids.

图 2 为 GO、BiFeO₃ 和 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 Raman 光谱。由文献可知,炭材料的在 Raman 谱图中 1 350 和 1 600 cm⁻¹ 附近拥有两个特征峰,分别称为 D 峰和 G 峰,两个峰的比值 (I_D/I_G) 则体现了炭材料的缺陷水平和氧化状态^[21-23]。从图 2 可以看到,由于石墨被完全氧化,而且缺陷较大,则 GO 的 D 峰比较低,其 I_D/I_G 值为 0.86。在 BiFeO₃-石墨烯杂化材料中,通过高温水热还原,石墨烯中几乎不含有含氧基团,说明石墨烯的缺陷被部分修复,使得 D 峰值上升, I_D/I_G 值为 1.13。从 Raman 光谱图结果可以看出,GO 通过水热反应已被完全还原成石墨烯存在于杂化材料中,缺陷较少的石墨烯的存在利于光催化的进行。

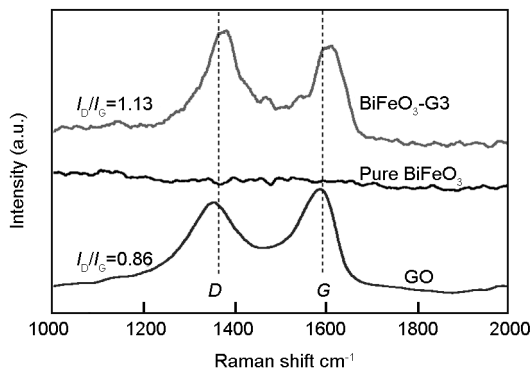


图 2 BiFeO₃-石墨烯杂化材料(BiFeO₃-G3)的 Raman 光谱图

Fig. 2 Raman spectra of BiFeO₃-graphene (BiFeO₃-G3) hybrids.

图 3 为 BiFeO₃ 和 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 FTIR 光谱图。可以看出,纯 BiFeO₃ 在 580 cm⁻¹ 处有一个宽特征吸收峰,分别代表着钙钛矿结构的 BiFeO₃ 中的 Fe-O 键和 Bi-O 键的伸缩振动^[24]。在 ~3 000-3 500 cm⁻¹ 处的宽峰代表着 BiFeO₃ 表面凝结的水分子。在石墨烯掺杂入杂化材料后,出现 1 560 和 1 630 cm⁻¹ 两个小峰,分别代表石墨烯表面未被还原的 C=O 伸缩振动和 -OH 的弯曲振动。FTIR 的结果也表明石墨烯很好的分散在 BiFeO₃ 中。

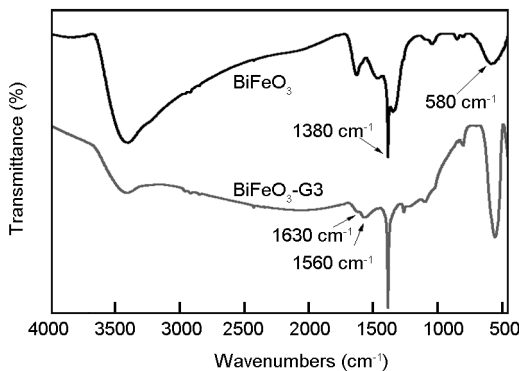


图 3 BiFeO₃ 和 BiFeO₃-石墨烯杂化材料 (BiFeO₃-G3) 的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of BiFeO₃ and BiFeO₃-graphene (BiFeO₃-G3) hybrids.

图 4 为 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 SEM 照片。可以看出,水热反应合成的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料呈大小均匀小球形状,小球直径约 15 μm。从放大的 SEM 照片(图 4b)可以看出,石墨烯片均匀的穿插在 BiFeO₃ 分子颗粒之间,二者有机的组成了球状 BiFeO₃-石墨烯杂化材料。由于本材料是采用原位合成法,即在 GO 表面原位生成无定型 BiFeO₃ 后再水热生成杂化材料,不同于以往报道的先生成无

定型的 BiFeO_3 后再和 GO 混合。这种原位合成的优点是可以使石墨烯和 BiFeO_3 之间的混合更均匀,分散更稳定,得到的杂化材料的尺寸更加均一,利于光催化反应效率的提升。

图 5 是 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的 DRS 谱图以及杂化材料的禁带能隙模拟结果。可以看出,纯 BiFeO_3 在紫外和可见光波段均有一定的吸收。在石

墨烯掺杂入杂化材料体系之后, BiFeO_3 -石墨烯杂化材料在 200 ~ 800 nm 的吸收强度均有所增强,特别是在可见光范围内(400 ~ 800 nm),杂化材料的吸收强度相比起纯 BiFeO_3 显著增加。这说明石墨烯的加入有效的增加了 BiFeO_3 的光吸收效率,特别是可见光吸收效率。这主要是由于深色石墨烯可有效增加光能的吸收率并可传导至 BiFeO_3 上。

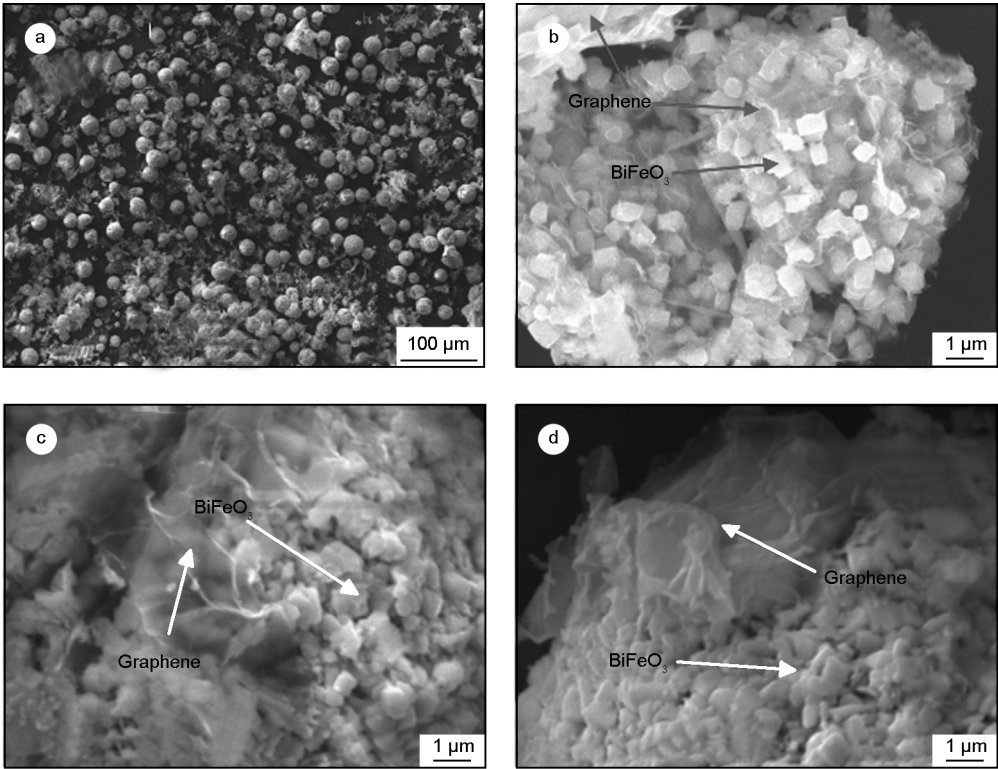


图 4 (a) BiFeO_3 -石墨烯杂化材料及放大(b) BiFeO_3 -G1、(c) BiFeO_3 -G3、(d) BiFeO_3 -G5 的 SEM 照片

Fig. 4 (a) SEM image of BiFeO_3 -graphene hybrids and magnified SEM images of (b) BiFeO_3 -G1, (b) BiFeO_3 -G3, (b) BiFeO_3 -G5.

通过 Kubelka-Munk 公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中 α 是吸收系数, $h\nu$ 是入射光子能量, A 是与材料原子价态有关的常数, E_g 是禁带能隙。通过 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 作图后将直线部分外推至横坐标交点即得材料的禁带能隙 E_g (图 5 插图)。从图 5 可得纯 BiFeO_3 的禁带能隙约为 2.18 eV, 这和相关文献的报道一致^[25]。在石墨烯掺杂入杂化材料体系后, BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的禁带能隙显著降低。从图 5 的插图可以看出, BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的禁带能隙均小于 2 eV。当石墨烯含量达到 5% 时, BiFeO_3 -G5 的禁带能隙低于 1 eV。之前的研究报道的 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的禁带能隙最低为 1.5 eV 左右^[26,27]。本研究制备的杂化材料可以将 BiFeO_3 的禁带能隙降到小于 1 eV, 证明了原位合成

可以使 BiFeO_3 粒子和石墨烯更加稳固均匀的结合, 有利于提高 BiFeO_3 的光催化性质。

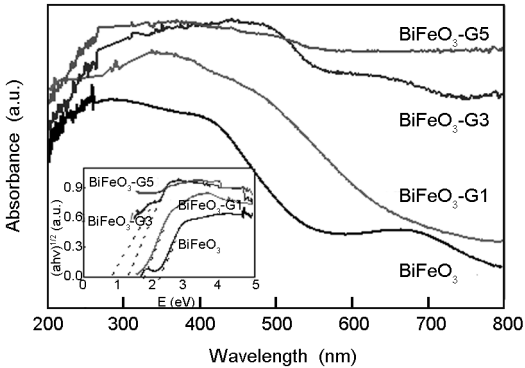


图 5 BiFeO_3 -石墨烯杂化材料的 DRS 谱图

Fig. 5 DRS spectra of BiFeO_3 -graphene hybrids.

图 6 是 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 PL 谱图。可以看出,纯 BiFeO₃在 ~440 nm 处有荧光激发^[28]。BiFeO₃-石墨烯杂化材料的荧光激发强度显著降低,且石墨烯含量越高,则杂化材料的荧光激发强度越低。当石墨烯含量为3 wt % 和5 wt % 时,杂化材料

几乎没有荧光激发。荧光的产生是因为激发电子在与基态空穴重新结合时所产生的振动辐射。BiFeO₃-石墨烯杂化材料荧光强度的显著降低证明了石墨烯可以有效的限制和稳定激发电子,并抑制电子和空穴的重新结合,从而可增大基态空穴引发生成氧化自由基的效率。

通过降解染料 MB 和 RhB 研究了 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的光催化效率。图 7 为 BiFeO₃-石墨烯杂化材料降解两种染料的光催化性能。可以看出,石墨烯的加入显著地加快了 BiFeO₃的光催化降解效率。纯 BiFeO₃在 2 h 只能降解约 40% 的 MB 和 50% 的 RhB。BiFeO₃-石墨烯杂化材料可在 1 h 之内完全降解溶液中的两种染料,这其中 BiFeO₃-G3 杂化材料的光催化降解能力最强,当石墨烯含量增加到 5 wt % 之后,杂化材料的光催化效率反而有所降低。这可能是由于过量的石墨烯阻挡了入射光和催化剂的接触,降低了光接触面积,从而导致了 BiFeO₃-G5 的光催化能力不升反降^[29, 30]。

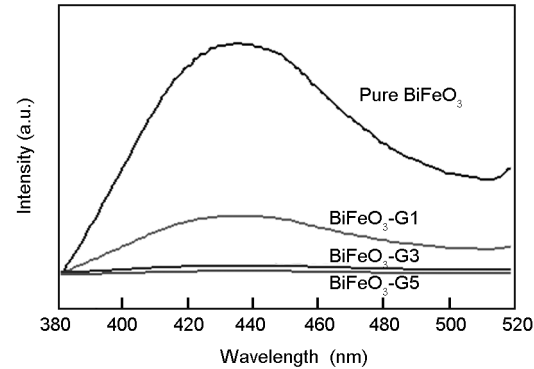


图 6 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的 PL 谱图

Fig. 6 PL spectra of BiFeO₃-graphene hybrids.

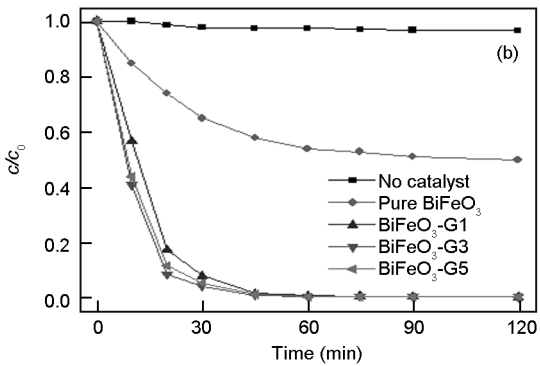
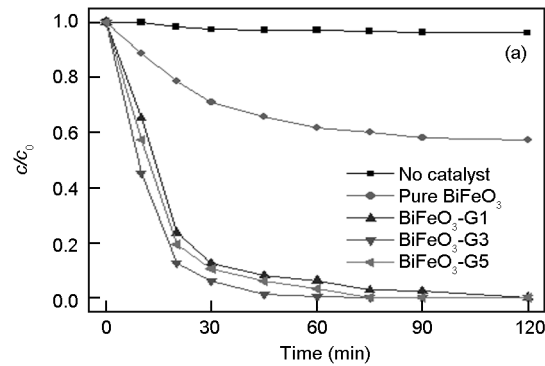


图 7 BiFeO₃-石墨烯杂化材料对 (a) MB 和 (b) RhB 的光催化降解曲线

Fig. 7 Photocatalytic degradation of (a) MB and (b) RhB using BiFeO₃-graphene hybrids.

由于染料溶液的浓度相对较低,可采用一级动力学方程对于杂化材料降解染料的动力学进行分析。图 8 是 $\ln(C_0/C)$ 和反应时间 t 的动力学分析图,其中 C_0 为染料初始浓度, C 为即时染料浓度。可以看出, BiFeO₃-G3 的降解速率最快。根据一级动力学方程 $\ln(C_0/C) = kt$, $\ln(C_0/C)$ 与反应时间 t 的比值 k 为染料降解的表观速率常数。通过计算,纯 BiFeO₃ 对于 MB 和 RhB 的降解速率常数约为 0.0068 和 0.0085, BiFeO₃-G3 对于两种染料的降解速率常数可以达到 0.083 和 0.10,均为纯 BiFeO₃ 降解染料速率的 10 倍以上,说明石墨烯的掺杂使杂化材料对染料的降解效率大幅度提高。

由于 BiFeO₃ 为铁磁性材料,可以用磁铁对降解染料后的光催化剂进行回收,并分析 BiFeO₃-石墨烯杂化材料的多次循环使用效率。由图 8 可知, BiFeO₃-G3 光催化降解染料的速率最快,因此使用 BiFeO₃-G3 为样本评价材料的循环使用效率。图 9 为 BiFeO₃-G3 杂化材料对两种染料连续 5 次回收使用的光催化降解图。BiFeO₃-石墨烯杂化材料在多次使用下仍然保持很好的降解效率,说明该杂化材料的稳定性非常优异,能够承受长时间的多次循环使用,并可应用于可循环绿色环保的污水降解环境中。

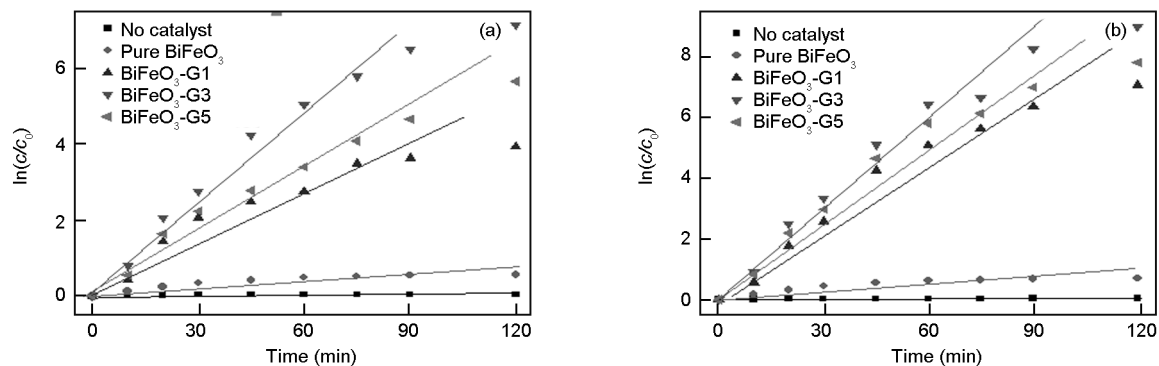


图 8 BiFeO₃-石墨烯杂化材料对(a) MB 和(b) RhB 的光催化降解动力学分析
Fig. 8 Photocatalytic degradation kinetics of (a) MB and (b) RhB using BiFeO₃-graphene hybrids.

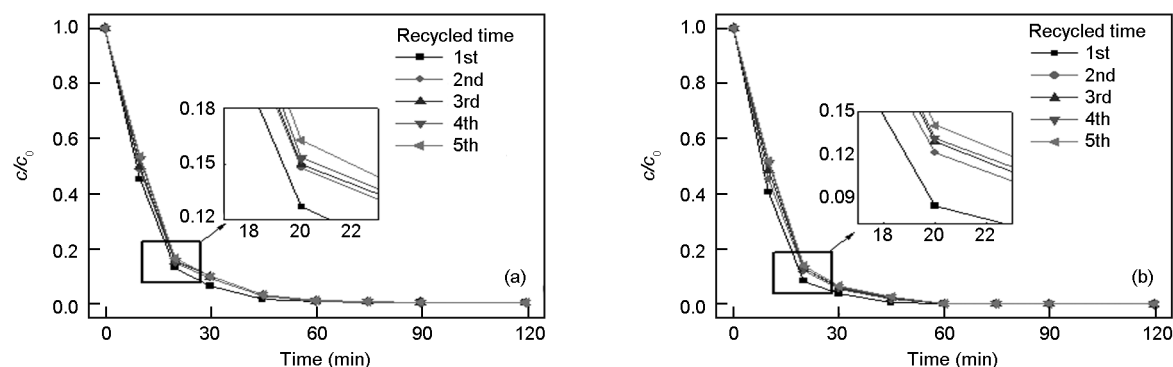


图 9 BiFeO₃-G3 对(a) MB 和(b) RhB 连续 5 次循环光催化降解曲线
Fig. 9 Photocatalytic degradation curves of (a) MB and (b) RhB using BiFeO₃-G3 hybrids in 5 inconsecutive runs.

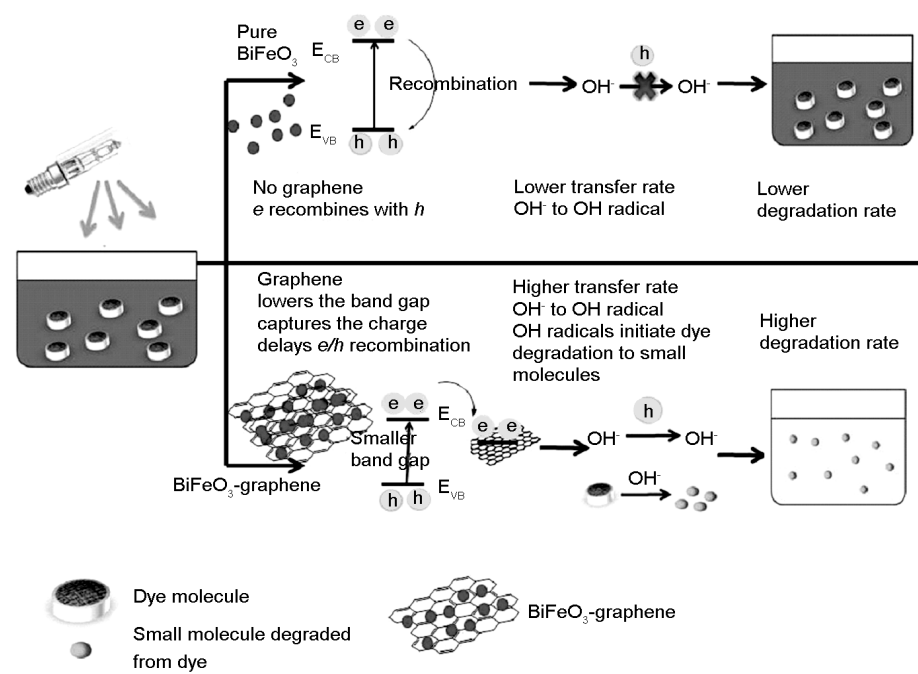


图 10 BiFeO₃-石墨烯杂化材料光催化降解染料原理图
Fig. 10 Schematic illustration of photocatalytic mechanism for the degradation of dyes by BiFeO₃-graphene hybrids.

根据以上实验结果总结出的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料降解染料的机理见图 10。根据文献可知,半导体光催化剂在入射光的照射下吸收光能,使基态导带电子获得大于禁带能隙的能量,并通过禁带跃迁至激发态。留在基态的空穴则和水中的氧气或氢氧根反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基通过氧化还原反应将大分子的有机染料降解为小分子产物^[31]。由于纯 BiFeO₃ 无有效的电子稳定剂,其激发电子很容易迅速的从激发态回到基态导带与空穴重新结合,使得可以生成自由基的空穴数量变小,光催化降解染料的速率有限。当石墨烯加入到 BiFeO₃ 后,杂化材料的光催化效率明显增加。原因主要有两个:第一,石墨烯使 BiFeO₃ 的禁带能隙降低,使得基态电子吸收更少的能量就可以跃迁过禁带;第二,由于石墨烯的大环 π 键结构对自由电子有很好的传导性和稳定作用,使石墨烯可以有效稳定和俘获激发的自由电子,并延缓和禁止了自由电子和空穴的重新结合,基态空穴有更高的几率产生羟基自由基反应,从而宏观上增加了材料的光催化降解染料的效率^[32,33]。

4 结论

采用水热法原位合成了石墨烯掺杂的 BiFeO₃ 杂化材料,并对材料的结构进行了探讨。随后将合成的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料应用于光催化体系并对其降解有机染料的能力进行了系统研究。研究发现,石墨烯和 BiFeO₃ 混合均匀,并具有大小均一的球形外貌。合成的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料在光照条件下可有效降解 MB 和 RhB 两种有机染料,其中 BiFeO₃-G3 杂化材料的降解速度可达纯 BiFeO₃ 的 10 倍。由于杂化材料具有铁磁性,使用后的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料可通过磁铁进行回收,并在多次循环利用下具有稳定的光催化效率。BiFeO₃-石墨烯杂化材料的高效光催化能力主要是由于石墨烯的加入不仅降低了 BiFeO₃ 的禁带能隙,而且有效地稳定住自由电子,从而增加了自由基的产生效率,并加速染料的降解。由本研究所制得的 BiFeO₃-石墨烯杂化材料有望应用于可循环污水有机污染物的降解。

参考文献

[1] Dong S, Feng J, Fan M, et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review[J]. RSC Adv, 2015, 5(19):

14610-14630.
[2] Anjusree GS, Nair AS, Nair SV, et al. One-pot hydrothermal synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites for enhanced visible light photocatalysis and photovoltaics[J]. RSC Adv, 2013, 3(31): 12933-12938.
[3] Lai Q, Luo XP, Zhu SF. Titania nanotube-graphene oxide hybrids with excellent photocatalytic activities[J]. New Carbon Mater, 2016, 31(2): 121-128.
[4] He T, Zhou Z, Xu W, et al. Visible-light photocatalytic activity of semiconductor composites supported by electrospun fiber[J]. Compos Sci Technol, 2010, 70(10): 1469-1475.
[5] Ko S, Banerjee CK, Sankar J. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite[J]. Compos Part B-Eng, 2011, 42(3): 579-583.
[6] Zhu L, Meng ZD, Cho KY, et al. Synthesis of CdS/CNT-TiO₂ with a high photocatalytic activity in photodegradation of methylene blue[J]. New Carbon Mater, 2012, 27(3): 166-174.
[7] Qiao X, Huang Y, Cheng H, et al. Surface properties, simultaneous photocatalytic and magnetic activities of Ni₂FeVO₆ nanoparticles[J]. Appl Surf Sci, 2015, 359: 259-265.
[8] Xu LJ, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe₂O₄ as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer[J]. Chem Eng J, 2015, 263(0): 435-443.
[9] Gan L, Shang SM, Yuen CWM, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic CoFe₂O₄/graphene nanocomposites with improved photocatalytic activity[J]. Appl Surf Sci, 2015, 351: 140-147.
[10] Yang YC, Liu Y, Wei JH, et al. Electrospun nanofibers of p-type BiFeO₃/n-type TiO₂ hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. RSC Adv, 2014, 4(60): 31941-31947.
[11] Zaki MI, Ramadan W, Katrib A, et al. Surface chemical and photocatalytic consequences of Ca-doping of BiFeO₃ as probed by XPS and H₂O₂ decomposition studies[J]. Appl Surf Sci, 2014, 317: 929-934.
[12] Upadhyay RK, Soin N, Roy SS. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review[J]. RSC Adv, 2014, 4(8): 3823-3851.
[13] Gan L, Shang SM, Yuen CWM, et al. Graphene nanoribbon coated flexible and conductive cotton fabric[J]. Compos Sci Technol, 2015, 117: 208-214.
[14] Gan L, Shang SM, Yuen CWM, et al. Covalently functionalized graphene with d-glucose and its reinforcement to poly(vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate)[J]. RSC Adv, 2015, 5(21): 15954-15961.
[15] Gan L, Shang SM, Jiang SX. Impact of vinyl concentration of a silicone rubber on the properties of the graphene oxide filled silicone rubber composites[J]. Compos Part B-Eng, 2016, 84: 294-300.
[16] Gan L, Xu LJ, Shang SM, et al. Visible light induced methyl-

- ene blue dye degradation photo-catalyzed by $\text{WO}_3/\text{Graphene}$ nanocomposites and the mechanism[J]. *Ceram Int*, 2016, 42: 15235-15241.
- [17] Wang X-w, Zhou L, Li F. ZnO disks loaded with reduced graphene oxide for the photodegradation of methylene blue [J]. *New Carbon Mater*, 2013, 28(6): 408-413.
- [18] Dai JF, Xian T, Di LJ, et al. Preparation of BiFeO_3 -hraphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activities[J]. *J Nanomater*, 2013, 642897.
- [19] Gan L, Shang SM, Hu EL, et al. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 357, Part A: 866-872.
- [20] Hengky C, Moya X, Mathur ND, et al. Evidence of high rate visible light photochemical decolourisation of Rhodamine B with BiFeO_3 nanoparticles associated with BiFeO_3 photocorrosion [J]. *RSC Adv*, 2012, 2(31): 11843-11849.
- [21] Li Z, Young RJ, Wilson NR, et al. Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites[J]. *Compos Sci Technol*, 2016, 123: 125-133.
- [22] Tan L, Gan L, Hu J, et al. Functional shape memory composite nanofibers with graphene oxide filler[J]. *Compos Part A-Appl S*, 2015, 76 Part A: 115-123.
- [23] Kuila T, Bose S, Khanra P, et al. Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly (methyl methacrylate)/graphene nanocomposites[J]. *Compos Part A-Appl S*, 2011, 42(11): 1856-1861.
- [24] Chauhan S, Kumar M, Chhoker S, et al. Substitution driven structural and magnetic transformation in Ca-doped BiFeO_3 nanoparticles[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(49): 43080-43090.
- [25] Peng L, Deng H, Tian J, et al. Influence of Co doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO_3 films deposited on quartz substrates by sol-gel method[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 268: 146-150.
- [26] Li P, Chen Q, Lin Y, et al. Effects of crystallite structure and interface band alignment on the photocatalytic property of bismuth ferrite/ (N-doped) graphene composites [J]. *J Alloy Compd*, 2016, 672: 497-504.
- [27] Li ZX, Shen Y, Yang C, et al. Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO_3 -graphene nanohybrids[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(3): 823-829.
- [28] Sun A, Chen H, Song C, et al. Magnetic BiFeO_3 -graphene catalyst and its high visible-light photocatalytic performance [J]. *RSC Adv*, 2013, 3(13): 4332-4340.
- [29] Ao Y, Xu L, Wang P, et al. Graphene and TiO_2 co-modified flower-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: A novel multi-heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 355: 411-418.
- [30] An X, Jimmy CY. Graphene-based photocatalytic composites [J]. *RSC Adv*, 2011, 1(8): 1426-1434.
- [31] Ao Y, Tang H, Wang P, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of BiOBr-AC composite photocatalyst [J]. *Compos Part B-Eng*, 2014, 59(0): 96-100.
- [32] Luo L, Yang Y, Zhang A, et al. Hydrothermal synthesis of fluorinated anatase TiO_2 /reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 353: 469-479.
- [33] Saranya M, Ramachandran R, Kollu P, et al. A template-free facile approach for the synthesis of CuS-rGO nanocomposites towards enhanced photocatalytic reduction of organic contaminants and textile effluents [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(21): 15831-15840.