

# 一步水热法制备二氧化钛纳米线-还原氧化石墨烯复合材料及其超级电容器性能研究

朱磊, 俞泽民\*, 周子豪, 朱明亮

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:**通过 Hummers 制备出氧化石墨烯(GO),以 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒(TiO<sub>2</sub> NPs)和 GO 为原料,在 NaOH 碱性条件下进行水热反应,一步合成 TiO<sub>2</sub> 纳米线-还原氧化石墨烯(TiO<sub>2</sub> NWs-RGO)复合材料。研究了 TiO<sub>2</sub> NPs 和 GO 的质量比对 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料电容性能的影响。形貌和结构表征(SEM 和 XRD)结果表明,通过水热反应,TiO<sub>2</sub> NPs 转化为 TiO<sub>2</sub> NWs,GO 被还原为 RGO。电化学电容性能测试(CV、GCD、交流阻抗测试和循环稳定性测试)结果表明,在电流密度为 1 A/g 时,TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料的比电容达到 210 F/g,经过 1 000 次循环后,比容量仍保留最初的 84.93%,表现出优异的循环稳定性,是一种性能优异的超级电容器电极材料。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 纳米颗粒; 纳米线; 水热法; 超级电容器

中图分类号: TM53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0146-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.032

## Preparation of TiO<sub>2</sub> nanowires-reduced graphene oxide composites by one-step hydrothermal method for supercapacitor

ZHU Lei, YU Ze-min\*, ZHOU Zi-hao, ZHU Ming-liang

(School of Material Science and Technology, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) is prepared via Hummers method. TiO<sub>2</sub> nanowire-reduced GO (TiO<sub>2</sub> NWs-RGO) composite material is synthesized via one step hydrothermal reaction using TiO<sub>2</sub> nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) and GO as raw materials under alkaline condition of NaOH. Effects of the initial mass ratio of TiO<sub>2</sub> NPs to GO on the electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> NWs-RGO are investigated in details. The morphology and structure characterization through SEM and XRD shows that TiO<sub>2</sub> NPs is transformed into TiO<sub>2</sub> NWs and GO is reduced to RGO via hydrothermal reaction. The electrochemical capacitance performance tests (CV, GCD, EIS and cyclic stability test) show that the specific capacitance of TiO<sub>2</sub> NWs-RGO composite material reaches 210 F·g<sup>-1</sup> when current density is set at 1 A·g<sup>-1</sup>. Moreover, the nanocomposite exhibits a long-term cycle stability, remaining 84.93% of specific capacitance after 1,000 cycles at 1 A·g<sup>-1</sup>. It suggests that it has potential as an electrode material for high-performance electrochemical supercapacitors.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; nanoparticles; nanowires; hydrothermal method; supercapacitors

超级电容器是一种新型储能装置,因其高功率密度、可快速充放电能力、优异的可逆性和高循环稳定性等优点<sup>[1-2]</sup>,受到研究者的广泛关注。超级电容器基于储能原理可以分为 2 种类型:第 1 种为双电层电容器<sup>[3]</sup>,是由电极材料表面和电解液界面因静电吸引而形成双电层来达到储能效果。其电极材料主要为碳材料,如活性炭、碳纳米管和石墨烯等<sup>[4-5]</sup>。由于双电层超级电容器的储能过程是纯物理过程,因此其储能能力十分有限;第 2 种为法拉第准电容<sup>[6]</sup>,也叫赝电容,是在电极表面或体相中的

二维或准二维空间上,电活性物质进行欠电位沉积,发生高度可逆的化学吸附、脱附或氧化还原反应,产生和电极充电电位有关的电容。其主要电极材料为过渡金属氧化物和导电聚合物<sup>[7]</sup>。

目前,RuO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub> 和其他过渡金属氧化物在电极-溶液界面通过可逆的氧化还原反应而产生的赝电容远大于碳基材料产生的表面双电层电容,所以受到了广大科研人员的关注<sup>[8-9]</sup>。其中最具代表性的为 RuO<sub>2</sub><sup>[10-11]</sup>,其具有导电性好、比电容高和化学性质稳定等特点,其比电容可达

收稿日期:2018-08-21;修回日期:2019-03-20

基金项目:黑龙江省自然科学基金(LC2015020);国家留学人员科技活动项目(2015192);哈尔滨市科技创新人才基金(2016RAQXJ185);哈尔滨理工大学青年拔尖人才项目(201604);大学生创新创业训练计划项目(201710214020)

作者简介:朱磊(1996-),男,本科生,研究方向为纳米材料及应用,zhulei\_2015@163.com;俞泽民(1961-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事金属基复合材料及陶瓷基复合材料的研究,通讯联系人,yuzem222@163.com。

2 000 F/g。但是由于价格偏高、有毒等缺点,使得其在实际应用中的特性大打折扣<sup>[12]</sup>。而 TiO<sub>2</sub> 具有自然丰度大、成本低、无毒和赝电容性能好等优点使其逐渐成为 RuO<sub>2</sub> 之后又一研究热点<sup>[13-16]</sup>。虽然 TiO<sub>2</sub> 具有诸多优点,但是导电性较差,严重制约了其在超级电容器中的应用<sup>[17-19]</sup>。因此,如何提升 TiO<sub>2</sub> 的导电能力成为提升 TiO<sub>2</sub> 电容性能的关键。

笔者通过 Hummers 法制备出 GO<sup>[20]</sup>, 然后以 TiO<sub>2</sub> NPs 为原料,在 NaOH 强碱作用下与 GO 通过一步水热反应复合得到 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料。通过将 TiO<sub>2</sub> NPs 生长为一维结构的纳米线,并在 GO 还原为 RGO 的同时与之复合,有效地提高了材料的导电能力,进而提升了材料的电容性能。考察了 TiO<sub>2</sub> NPs 和 GO 质量比对 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料电容性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 Hummers 法制备 GO

将 1 g 石墨粉和 1 g NaNO<sub>3</sub> 与 46 mL 浓硫酸在冰水浴条件下混合搅拌 20 min,保持温度在 4℃ 以下。然后向上述混合溶液中加入 6 g KMnO<sub>4</sub>,搅拌 40 min,期间保持温度在 20℃ 以下,最后得到绿紫色混合溶液。将混合溶液在 (35±5)℃ 水浴条件下保温 1 h,期间保持适度搅拌。加入 40 mL 去离子水,在 (90±5)℃ 下水浴加热 30 min,得到深棕色混合溶液,向深棕色混合溶液中加入 100 mL 去离子水和 6 mL 的 35% 过氧化氢,得到亮黄色的混合溶液,然后用质量分数为 5% 的盐酸溶液和去离子水反复洗涤亮黄色溶液至 pH 为 7,离心收集,冷冻干燥 4~6 h,得到 GO。

### 1.2 水热法制备不同质量比的 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料

称取 0.1 g TiO<sub>2</sub> NPs,分别与 0.1、0.2、0.4 g 和 0.6 g 的 GO 在 75 mL 的去离子水中混合,超声分散 1 h,形成不同质量比的 TiO<sub>2</sub> NPs-GO 的混合分散液 (1:1、1:2、1:4 和 1:6)。称取 30 g NaOH 加入到上述混合分散液中,然后搅拌 30 min,最后将搅拌好的混合分散液转移到 100 mL 的反应釜中,水热反应 24 h。将反应得到的产物用 0.1 mol/L 的盐酸酸洗 3 次,然后用去离子水清洗至中性,接着冷冻干燥 4 h,最后将干燥产物在氩气保护下 500℃ 热处理 2 h,得到最终产物 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料。为了对比,分别单独只加入 TiO<sub>2</sub> NPs 和 GO,其他条件相

同的情况下进行水热反应得到 TiO<sub>2</sub> NWs 和 RGO。

### 1.3 电极制备

称取 0.8 g TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料粉末、0.1 g 炭黑和 0.1 g PVDF 充分混合后,滴加适量的 NMP 溶液并进行搅拌,使其混合成浆状。将浆状物涂到经过 3 mol/L 盐酸预处理过后的泡沫镍表面 (1 cm×1 cm),然后于 120℃ 干燥 4 h。最后将泡沫镍在 8 MPa 压力下进行压片处理。

### 1.4 样品表征

利用 FEI Sirion-200 扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察;利用 Philips X'Pert X 射线衍射仪测定样品的晶型结构;利用 Biologic VMP3 电化学工作站进行电化学性能测试,测试采用三电极体系,6 mol/L KOH 溶液作电解液,TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料作工作电极,Ag/AgCl 和铂片分别作为参比电极和工作电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 和 XRD 分析

TiO<sub>2</sub> NPs 和 TiO<sub>2</sub> NWs、RGO、TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出,在其他条件不变,只加入 TiO<sub>2</sub> NPs 进行水热反应后,TiO<sub>2</sub> NPs 由零维颗粒变为直径约 100 nm 的一维 TiO<sub>2</sub> NWs。

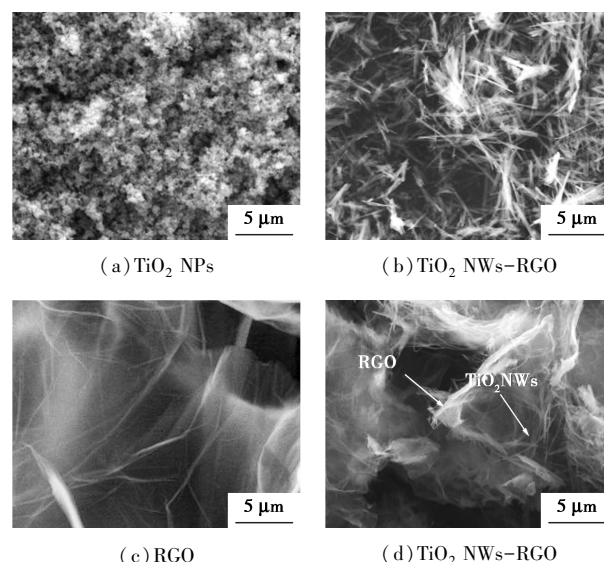
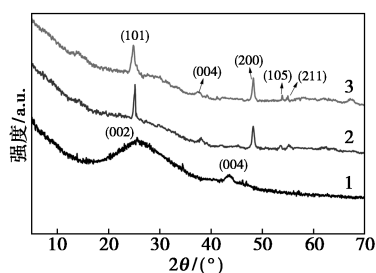


图 1 TiO<sub>2</sub> NPs、TiO<sub>2</sub> NWs、RGO、TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 的 SEM 图

从图 1(c) 中可以看出,RGO 片层呈现透明状,说明片层较薄,片层表面有轻微褶皱,这是由于在合成 GO 时,氧化导致 GO 发生褶皱,经过水热反应还

原为 RGO 后,仍然保留部分褶皱。从图 1(d)中可以看到,几乎所有的 TiO<sub>2</sub> NWs 直径相差较小,均匀分布在 RGO 片层之间,并且 TiO<sub>2</sub> NWs 互相编织在一起,形成了多孔的网状结构。

RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,RGO 在 25.48° 处出现了 1 个较宽的峰,对应 RGO 的特征峰,说明 GO 经过水热反应后已经被还原为 RGO。TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 在 25.37、37.77、48.2、53.8° 和 55° 处出现相同的衍射峰,并且这些峰与 XRD 标准图谱对比可以判断出 TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 中均包含有 TiO<sub>2</sub> 的晶型。TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 样品中仅可以看到 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰而看不到 RGO 的衍射峰,这是因为 TiO<sub>2</sub> 和 RGO 在 25° 左右都有 1 个衍射峰,但是由于 TiO<sub>2</sub> 峰强度过大而无法观察到 RGO 的衍射峰。



1—RGO;2—TiO<sub>2</sub> NWs;3—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO

图 2 RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 的 XRD 图谱

## 2.2 电化学性能测试

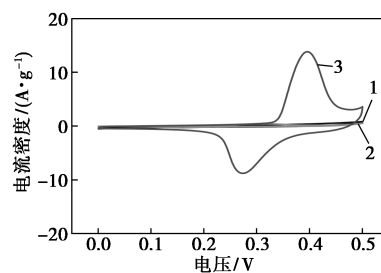
为了测量材料的电化学性能,对材料进行了 CV 测试。根据 CV 曲线可以计算出材料的比电容,其计算式为:

$$C_s = \int I dv / vm \Delta V \quad (1)$$

其中: $C_s$  为比电容, F/g;  $I$  为电流, A;  $v$  为扫描速率, V/s;  $m$  为活性物质质量, mg;  $\Delta V$  为电势窗口, V。根据式(1)可以发现, CV 曲线所围成的面积越大,代表其比电容越大。

RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料在 10 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料的 CV 曲线有一对明显的氧化还原峰,说明该材料发挥了 TiO<sub>2</sub> 的赝电容性能。TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料的 CV 曲线面积远大于单独的 RGO 和 TiO<sub>2</sub> NWs,说明当 TiO<sub>2</sub> NWs 和 RGO 复合在一起后,极大地提升了

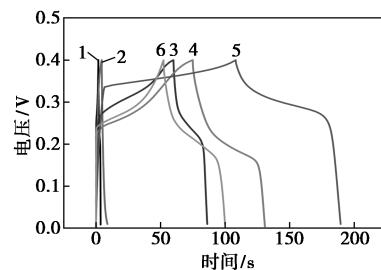
材料的比电容。这是因为二者复合后发挥了协同效应,RGO 可以有效地提升材料整体的导电性,弥补了单独 TiO<sub>2</sub> NWs 导电性差的不足, TiO<sub>2</sub> NWs 由于具有赝电容特性,极大地提升了材料的比电容,弥补了 RGO 仅靠双电层提供电容而导致比电容过低的缺点。



1—RGO;2—TiO<sub>2</sub> NWs;3—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)

图 3 RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 电极的循环伏安曲线

RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和不同质量比的 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 电极在 1 A/g 电流密度下的恒电流充放电曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,所有不同质量比的 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 的放电时间均超过单独的 RGO 和 TiO<sub>2</sub> NWs,说明 RGO 和 TiO<sub>2</sub> NWs 可以提高材料的比电容,与前面 CV 曲线得到的结果一致。同时还可以看出,随着 RGO 在 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料中质量分数的逐渐增加,其放电时间也随之增加,当 TiO<sub>2</sub> NWs 与 RGO 的质量比为 1:4 时,放电时间达到最大,说明此时为电化学性能达到最佳的比例,但是当 TiO<sub>2</sub> NWs 和 RGO 的质量比为 1:6 时,其放电时间反而下降,这是因为 RGO 过多包裹住 TiO<sub>2</sub> NWs,不能充分发挥 TiO<sub>2</sub> NWs 的赝电容性能。



1—TiO<sub>2</sub> NWs;2—RGO;3—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:1);  
4—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:2);5—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4);  
6—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:6)

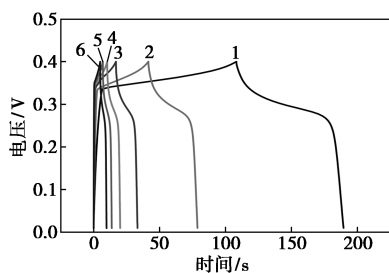
图 4 RGO、TiO<sub>2</sub> NWs 和不同质量比的 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 电极的恒电流充放电曲线

质量比为 1:4 的 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 电极在 1 A/g

电流密度下的恒电流充放电曲线如图5所示。由图5可以看出,充放电曲线明显偏离直线,表明电荷在存储过程中的法拉第特征。根据图5中不同电流密度下的恒电流充放电曲线计算出的比电容的变化情况如图6所示。比电容的计算式为:

$$C_s = I\Delta t/m\Delta V \quad (2)$$

其中: $C_s$ 为比电容, F/g;  $I$ 为电流, mA;  $\Delta t$ 为放电时间, s;  $m$ 为活性物质质量, mg;  $\Delta V$ 为电势窗口, V。



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—4 A/g; 4—6 A/g; 5—8 A/g; 6—10 A/g

图5 质量比为1:4的TiO<sub>2</sub> NWs-RGO电极的恒电流充放电曲线

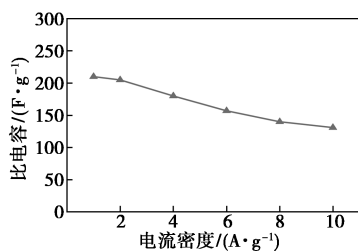
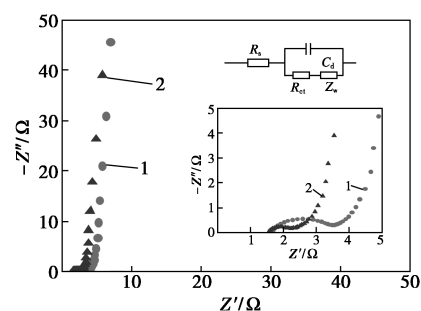


图6 质量比为1:4的TiO<sub>2</sub> NWs-RGO电极在不同电流密度下的比电容

从图6中可以看出,随着电流密度的增大,其比电容随之减小,这是因为随着电流密度增大,充放电速率加快,电极反应不充分。当电流密度为1 A/g时,材料的比电容为210 F/g;当电流密度为10 A/g时,比电容仍然有131 F/g,表明材料具有优秀的倍率性能。

TiO<sub>2</sub> NWs和TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)电极的交流阻抗谱如图7所示。电化学交流阻抗测试能够说明材料内部和电极与电解液之间界面的电化学行为。交流阻抗谱由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成。界面电荷转移的阻抗( $R_{ct}$ )与半圆的直径有关,二者成正比。而离子在电极材料传递和扩散过程中的阻抗大小与直线的斜率有关,二者成反比。从图7中可以看出,TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)在高频区的半圆明显小于TiO<sub>2</sub> NWs-RGO-1:4,且在低频区的斜率更大,说明TiO<sub>2</sub> NWs-RGO-1:4相比于TiO<sub>2</sub>

NWs的电阻更低并且更接近于理想的电化学电容器。



1—TiO<sub>2</sub> NWs; 2—TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)

(插图为等效电路图和高频区的交流阻抗谱)

图7 TiO<sub>2</sub> NWs和TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)电极的交流阻抗谱

TiO<sub>2</sub> NWs-RGO(1:4)复合材料在电流密度为1 A/g时的循环稳定性测试结果如图8所示。

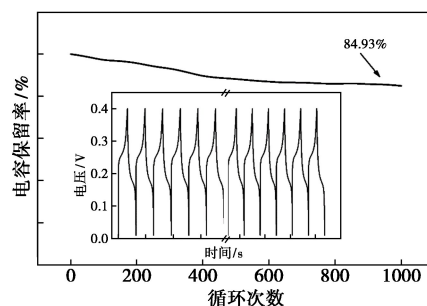


图8 质量比为1:4的TiO<sub>2</sub> NWs-RGO电极的循环稳定性曲线

TiO<sub>2</sub> NWs-RGO-1:4复合材料经过1000次循环后,电容保留率仍达到84.93%,说明该材料具有优秀的循环稳定性,在1000次长循环后,电容变化较小。

### 3 结论

(1)通过Hummers制备出GO,然后以TiO<sub>2</sub> NPs和GO为原料,在NaOH碱性环境下,采用一步水热法合成了TiO<sub>2</sub> NWs-RGO复合材料。该复合材料中RGO片层较薄,TiO<sub>2</sub> NWs直径约100 nm,均匀分散在RGO片层之间。

(2)研究了TiO<sub>2</sub> NPs和GO的质量比对TiO<sub>2</sub> NWs-RGO复合材料电容性能的影响。结果表明,TiO<sub>2</sub> NWs-RGO复合材料的比电容相比于单独的TiO<sub>2</sub> NWs和RGO有着明显的提升,且TiO<sub>2</sub> NPs和GO的质量比为1:4时,TiO<sub>2</sub> NWs-RGO复合材料的电容性能达到最佳,其比电容在电流密度为1 A/g

时为 210 F/g。

(3) TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料在电流密度为 1 A/g 下,循环 1 000 次后的比电容仍保留最初的 84.93%,具有优秀的循环稳定性。

总之,以 TiO<sub>2</sub> NWs-RGO 复合材料为超级电容器的电极具有良好的电化学性能,具有较高的潜力和应用前景。

### 参考文献

- [1] Ambade R B, Ambade S B, Shrestha N K, *et al.* Polythiophene infiltrated TiO<sub>2</sub> nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 2308-2310.
- [2] Fan H, Niu R, Duan J, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Carbon nanosheets for all-solid-state supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 19475-19483.
- [3] Cao X, Shi Y, Shi W, *et al.* Preparation of novel 3d graphene networks for supercapacitor applications [J]. *Small*, 2011, 7: 3163-3168.
- [4] An K H, Kim W S, Park Y S, *et al.* Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 497-500.
- [5] Beguin F, Presser V, Balducci, *et al.* Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 2219-2251.
- [6] Asen P, Shahrokhian S. A high performance supercapacitor based on Graphene/Polypyrrole/Cu<sub>2</sub>O-Cu(OH)<sub>2</sub> ternary nanocomposite coated on nickel foam [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 6508-6519.
- [7] Huang H, Tang Y, Xu L, *et al.* Direct formation of reduced graphene oxide and 3d lightweight nickel network composite foam by hydrohalic acids and its application for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 10248-10257.
- [8] Cao X Y, Xing X, Zhang N, *et al.* Quantitative investigation on the effect of hydrogenation on the performance of MnO<sub>2</sub>/H-TiO<sub>2</sub> composite electrodes for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 3785-3793.
- [9] Dong X, Wang X, Wang J, *et al.* Synthesis of a MnO<sub>2</sub>-Graphene foam hybrid with controlled MnO<sub>2</sub> particle shape and its use as a supercapacitor electrode[J]. *Carbon*, 2012, 50: 4865-4870.
- [10] Fang W, Chyan O, Sun C, *et al.* Arrayed cnx Nt-RuO<sub>2</sub> nanocomposites directly grown on Ti-buffered Si substrate for supercapacitor applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 239-244.
- [11] Liu L, Lang J, Zhang P, *et al.* Facile synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-dots@ nitrogen-doped graphene for supercapacitor electrode with ultralong cycle life in KOH electrolyte[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 9335-9344.
- [12] Patil U M, Kulkarni S B, Jamadade V S, *et al.* Chemically synthesized hydrous RuO<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 1677-1682.
- [13] Das M, Datta J, Dey A, *et al.* One step hydrothermal synthesis of a RGO-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application on a schottky diode: Improvement in device performance and transport properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 101582-101592.
- [14] Gobal F, Faraji M. Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanotubes/Ti for high-performance supercapacitors[J]. *Ionics*, 2014, 21: 525-531.
- [15] Goriparti S. Direct synthesis of carbon-doped TiO<sub>2</sub>-Bronze nanowires as anode materials for high performance lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 25139-25146.
- [16] Jiang L L, Lu X, Xie C M, *et al.* Flexible, free-standing TiO<sub>2</sub>-graphene-polypyrrole composite films as electrodes for supercapacitors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 3903-3910.
- [17] Ding Y, Bai W, Sun J, *et al.* Cellulose tailored anatase TiO<sub>2</sub> nanospindles in three-dimensional graphene composites for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 12165-12175.
- [18] Ke Q, Liao Y, Yao S, *et al.* A three-dimensional TiO<sub>2</sub>/graphene porous composite with nano-carbon deposition for supercapacitor [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 51: 2008-2016.
- [19] Kim H, Cho M Y, Kim M H, *et al.* A novel high-energy hybrid supercapacitor with an anatase TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide anode and an activated carbon cathode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3: 1500-1506.
- [20] Chong S W, Lai C W, Abd Hamid S B, *et al.* Simple preparation of exfoliated graphene oxide sheets via simplified Hummer's method [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1109: 390-394. ■