

Cu/还原氧化石墨烯光催化复合材料的制备及其光催化性能

李娟¹, 赵安婷^{*1}, 邵姣婧^{*2}, 唐晓宁², 卢丽平¹

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 以乙酸铜和氧化石墨烯(GO)为原料, 抗坏血酸为还原剂, 采用液相化学法合成 Cu/还原氧化石墨烯(Cu/RGO)复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、FTIR 和 Raman 对材料结构及形貌进行表征, 并考察 Cu/RGO 复合材料在 H₂O₂ 辅助作用下对亚甲基蓝(MB)的光催化作用。结果表明: Cu 颗粒均匀分布在 RGO 片层上, 相比于纯 Cu, Cu/RGO 复合材料的光催化性能明显提高, Cu/RGO 复合材料用量为 0.06 g/L 时, 对 MB 显示出最佳的催化效果, 200 min 内脱色率达到了 92.5%, 经过 5 次循环后脱色率仍有 88.0% 以上。

关键词: Cu; 石墨烯; 光催化; 亚甲基蓝; 液相化学法

中图分类号: O614.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)09-2551-07

Preparation and photocatalytic activity of Cu/reduced graphene oxide photocatalytic composites

LI Juan¹, ZHAO Anting^{*1}, SHAO Jiaojing^{*2}, TANG Xiaoning², LU Liping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Cu/reduced graphene oxide (RGO) photocatalytic composites were prepared through the liquid phase chemical method by using cupric acetate and graphene oxide (GO) as the precursors and ascorbic acid as the reducing agent. The Cu/RGO composites were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR and Raman. The photocatalytic performance of composites toward methylene blue was investigated under the aid of H₂O₂. The results show that the Cu particles uniformly distribute on the RGO sheets, and the Cu/RGO composite exhibits good catalytic activity for the decolorization of methylene blue. The Cu/RGO composite shows the best catalytic performance for MB when the composite dosage is 0.06 g/L, the decolorization rate reach 92.5% in 200 min, and the decolorization rate remains 88.0% after 5 cycles.

Keywords: Cu; graphene; photocatalytic; methylene blue; liquid phase chemical method

近年来突出的环境问题, 使人们对光催化领域的关注和研究逐渐增多, 采用光催化剂处理水污染问题成为研究的热点之一^[1-3]。金属材料^[4-6]具有很好的催化活性, 在电化学反应、加氢催化以及水处理等方面具有良好的应用前景。常见的贵金属 Pt、Pd 和 Au 催化性能优异, 但其资源较稀缺, 价格昂

贵, 成本较高。而过渡金属 Cu^[7-10] 价格远低于 Pt、Pd 等贵金属, 是替代贵金属材料的主要途径之一, 但是 Cu 颗粒也存在在空气中易氧化、颗粒易团聚和催化活性较低等缺点。将 Cu 颗粒负载在具有大比表面积的载体上来提高 Cu 的稳定性、分散性和光催化活性是非常重要的研究手段和研究课题。

收稿日期: 2017-10-16; 录用日期: 2017-12-29; 网络出版时间: 2018-01-17 10:40

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.004>

基金项目: 国家自然科学基金(21564002; 21272045); 贵州大学 SRT 基金((2015)159)

通讯作者: 赵安婷, 硕士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为无机材料化学 E-mail: atzhao@sina.com

邵姣婧, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米材料的制备和应用 E-mail: xjshao@gzu.edu.cn

引用格式: 李娟, 赵安婷, 邵姣婧, 等. Cu/还原氧化石墨烯光催化复合材料的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2551-2557.

LI Juan, ZHAO Anting, SHAO Jiaojing, et al. Preparation and photocatalytic activity of Cu/reduced graphene oxide photocatalytic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2551-2557 (in Chinese).

石墨烯^[11-14]是一种新型二维碳纳米材料,其原子排列与石墨的单元子层相同,碳原子为 sp² 杂化并排列构成蜂巢状二维晶体。与绝大多数二维材料不同,其能隙为零,具有大比表面积(理论计算值为 2 630 m²·g⁻¹)、多活性位点和高电子迁移率(2×10⁵ cm²(V·s)⁻¹)等特性,能有效转移电子并促进电子与空穴的分离。在光催化剂研究中^[15-18],将金属颗粒负载在石墨烯片层上,通过提高金属颗粒的分散性,抑制金属材料光生电子-空穴对的复合,能达到提高材料稳定性和催化活性的目的。而有关 Cu 与还原氧化石墨烯(RGO)形成光催化复合材料的相关报道较少,将 Cu 与 RGO 进行复合制备 Cu/RGO 光催化复合材料,具有研究价值。

本研究采用液相化学法将 Cu 颗粒负载在氧化石墨烯(GO)片层上得到 Cu/RGO 光催化复合材料,以亚甲基蓝(MB)为模拟污染物考察 Cu/RGO 光催化复合材料在 H₂O₂ 辅助作用下的光催化性能,并对其进行循环稳定性实验和机制分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙酸铜、抗坏血酸、H₂O₂、NaOH、无水乙醇、亚甲基蓝(MB),均为分析纯,实验用水为去离子水;氧化石墨烯(GO)为改进 Hummers 法自制。

1.2 光催化复合材料的制备

将 1.9965 g(0.01 mol)乙酸铜加入到 50 mL 去离子水中超声至完全溶解,之后转移至三颈烧瓶中;移取 30 mL 浓度为 0.5 g/L 的 GO 水溶液缓慢滴加到三颈烧瓶中;另称取 3.5226 g(0.02 mol)抗坏血酸超声溶解于 20 mL 去离子水中,并用浓度为 5 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值至 9,再将该溶液缓慢滴加到三颈烧瓶中。在 80℃ 条件下反应 6 h,冷却后离心分离,将沉淀分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次后,在 50℃ 真空干燥箱中干燥 10 h,得到 Cu/RGO 光催化复合材料。采用相同制备条件,不加入 GO 水溶液,制备纯 Cu。

1.3 光催化复合材料的表征

采用日本理学公司生产的 Rigaku D/MAX 2200 型 XRD 对材料晶相结构进行分析;采用德国布鲁克公司生产的 VERTEX70 型 FTIR 分析材料官能团情况;采用荷兰飞利浦公司生产的 XL-30 型 SEM 和 FEI 公司 TECNAIG20 型 TEM 观测材料形貌特征;采用 HORIBA Jobin Yvon 公司 La-

bRAM HR800 型 Raman 光谱仪研究石墨烯表面碳原子的无序排列和缺陷情况;采用尤尼柯仪器有限公司的 UV2000 型紫外-可见分光光度计对材料光催化性能进行测试。

1.4 光催化复合材料的光催化性能测试

光催化装置为自制,300 W 的卤钨灯作为光催化光源,滤波片只允许波长大于 420 nm 的可见光通过,光催化过程中通过冷凝水调节反应溶液温度保持在 30~34℃,通过光催化氧化 MB 的效率来评价光催化复合材料的光催化性能。称取不同质量的 Cu/RGO 复合材料加入到装有 100 mL、1.4×10⁻⁵ mol/L MB 水溶液的夹层烧杯中,将反应溶液先暗处理 30 min,再加入 0.5 mL H₂O₂(质量分数为 1.2wt%)后进行光催化实验,每次取样间隔为 20 min,离心分离后取上清液,用紫外-可见分光光度计在 664 nm 处测定不同取样时刻染料上清液的吸光度,根据光催化反应前后 MB 的吸光度得出反应 200 min 后 MB 的脱色率(D)。此外在光催化过程中,分别加入 1 mL 0.1 mol/L 的乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na₂),叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ),作为空穴(h⁺),羟基自由基(·OH)和超氧自由基(·O₂⁻)的抑制剂对催化剂用量为 0.06 g/L Cu/RGO 光催化复合材料探究催化体系催化 MB 可能的机制。

2 结果与讨论

2.1 Cu/RGO 光催化复合材料的晶体结构

图 1 为纯 Cu 和 Cu/RGO 复合材料的 XRD 图谱。可知,样品在 2θ 为 43.3°、50.4°和 74.1°位置出现 3 组衍射峰,衍射峰与立方晶系 Cu(No. 04-0836)的(111)、(200)和(220)晶面特征衍射峰一致,说明所得的两个产物均为单质 Cu,同时衍射峰尖

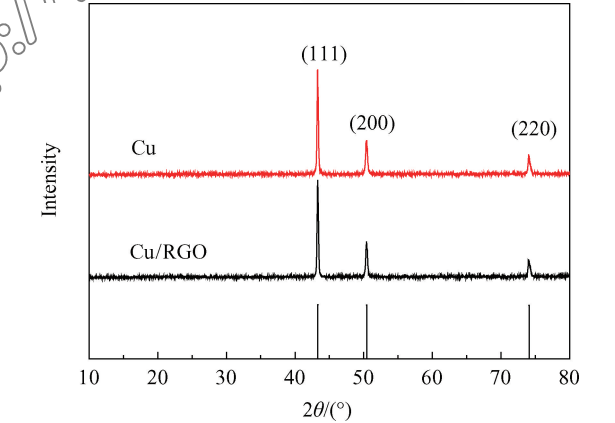


图 1 Cu 和 Cu/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Cu and Cu/reduced graphene oxide (RGO) composite

锐且无其他杂质峰, 表明所得 Cu 纯度较高。GO 的特征衍射峰在 11.0° 左右, 在 Cu/RGO 光催化复合材料 XRD 图谱中没有出现, 表明在材料制备中, GO 被还原为 RGO。而 RGO 的特征衍射峰在 24.0° 左右, 同样在 Cu/RGO 光催化复合材料 XRD 图谱中没有观察到 RGO 的衍射峰, 这可能是由于一方面复合材料中引入 RGO 的含量较低, 另一方面 Cu 颗粒的存在有效抑制了 RGO 片层的有序堆叠, 因此在 Cu/RGO 复合材料的 XRD 图谱中没有出现 RGO 的特征衍射峰^[19-20]。

2.2 Cu/RGO 光催化复合材料的价键结构

图 2 为 GO 和 Cu/RGO 复合材料的 FTIR 图谱。进一步证明 GO 在合成反应中被有效还原为 RGO。GO 在 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 —OH 伸缩振动峰, $3\,131\text{ cm}^{-1}$ 处为 —C—H 伸缩吸收峰, $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 的伸缩振动峰, $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 处为 O—H 弯曲振动峰, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,088\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 C—OH 官能团中 C—O 弯曲振动及环氧基中的 C—O 伸缩振动, 说明 GO 中含有大量的含氧官能团^[21-22]。而 Cu/RGO 复合材料的含氧官能团峰强明显降低和消失, 说明在 Cu/RGO 复合材料制备过程中, GO 被有效还原为 RGO。

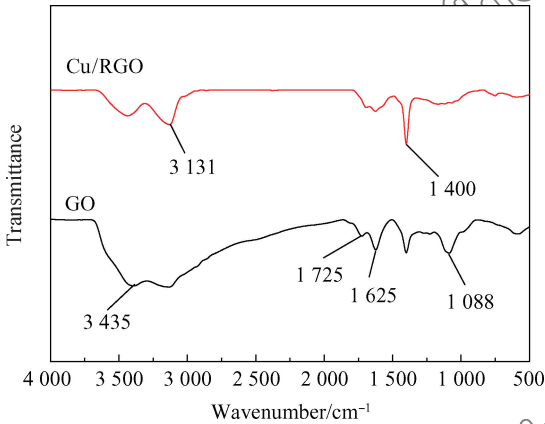


图 2 GO 和 Cu/RGO 复合材料的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of GO and Cu/RGO composite

2.3 Cu/RGO 光催化复合材料的拉曼光谱

图 3 为 GO 和 Cu/RGO 复合材料的拉曼图谱。可知, GO 的两个拉曼特征峰在 $1\,354\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,585\text{ cm}^{-1}$ 处, 分别对应 GO 的 D 带和 G 带特征峰。D 带特征峰是由 sp^3 杂化碳原子引起, 反映其缺陷度和无序度。G 带特征峰是由 sp^2 杂化碳原子的 E_{2g} (平面内产生纵光学波和横光学波声子谱二重简并的光学振动模式) 声子平面振动引起, 反映其有序

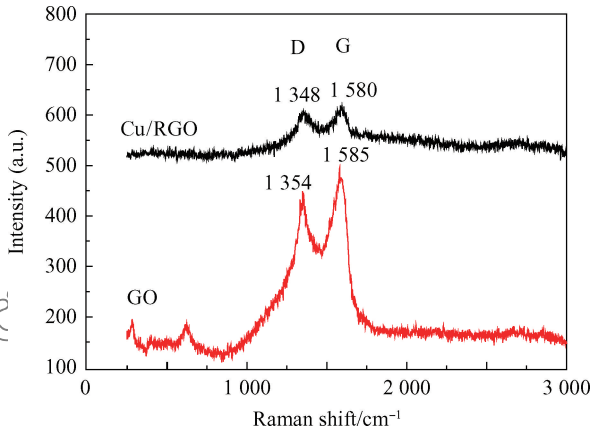


图 3 GO 和 Cu/RGO 复合材料的拉曼图谱
Fig. 3 Raman spectra of GO and Cu/RGO composite

性和对称性, 而 I_D/I_G 比值反映 RGO 平面的碳原子混乱/缺陷程度^[23-25]。由图 3 拉曼光谱数据计算得到, GO 的 I_D/I_G 为 0.90, Cu/RGO 复合材料的 I_D/I_G 增加至 0.95, 说明随着 GO 的还原过程, D 峰与 G 峰的强度比增大, 这可能是由于在 Cu/RGO 复合材料的形成过程中, Cu 颗粒在 RGO 片层上抑制了其团聚和堆叠, 使整体的无序度增加, 导致其混乱/缺陷程度增大^[26-27]。

2.4 Cu/RGO 光催化复合材料的微观形貌

图 4 为 GO、Cu 和 Cu/RGO 复合材料形貌 SEM 和 TEM 图像。在图 4(a)中, GO 为片层且片层边缘卷曲。图 4(b)中纯 Cu 颗粒为类球形, 大小并不均一。图 4(c)中 Cu 与 RGO 复合后, 可以看出 Cu 颗粒形貌没有发生较大改变, 可能是在复合材料制备中, 成核和生长机制取决于 GO 的含氧官能团, 并作为 Cu 离子的成核位点, 同时对 Cu 颗粒形貌具有一定的修饰作用。图 4(d)为 Cu/RGO 的 TEM 图像, RGO 像一块透明有褶皱的丝绸面纱, Cu 颗粒呈分散状态负载于 RGO 上。在材料制备过程中, RGO 的表面产生结构缺陷, 而 Cu 颗粒在载体上的成核和分散是由缺陷位点支配, 促进了 Cu 颗粒的分散性^[28]。

2.5 Cu/RGO 光催化复合材料的光催化性能

图 5 为 Cu/RGO 复合材料不同用量的光催化性能。Cu/RGO 复合材料用量分别采用 0.02 g/L 、 0.06 g/L 、 0.08 g/L 和 0.10 g/L 四个浓度, 光照和 H_2O_2 辅助作用下反应 200 min , 对 MB 的脱色率分别达到了 89.0% 、 92.5% 、 90.3% 和 86.4% , 其中 Cu/RGO 复合材料用量为 0.06 g/L 时表现出最佳光催化活性。而同样条件下用量为 0.06 g/L 的纯

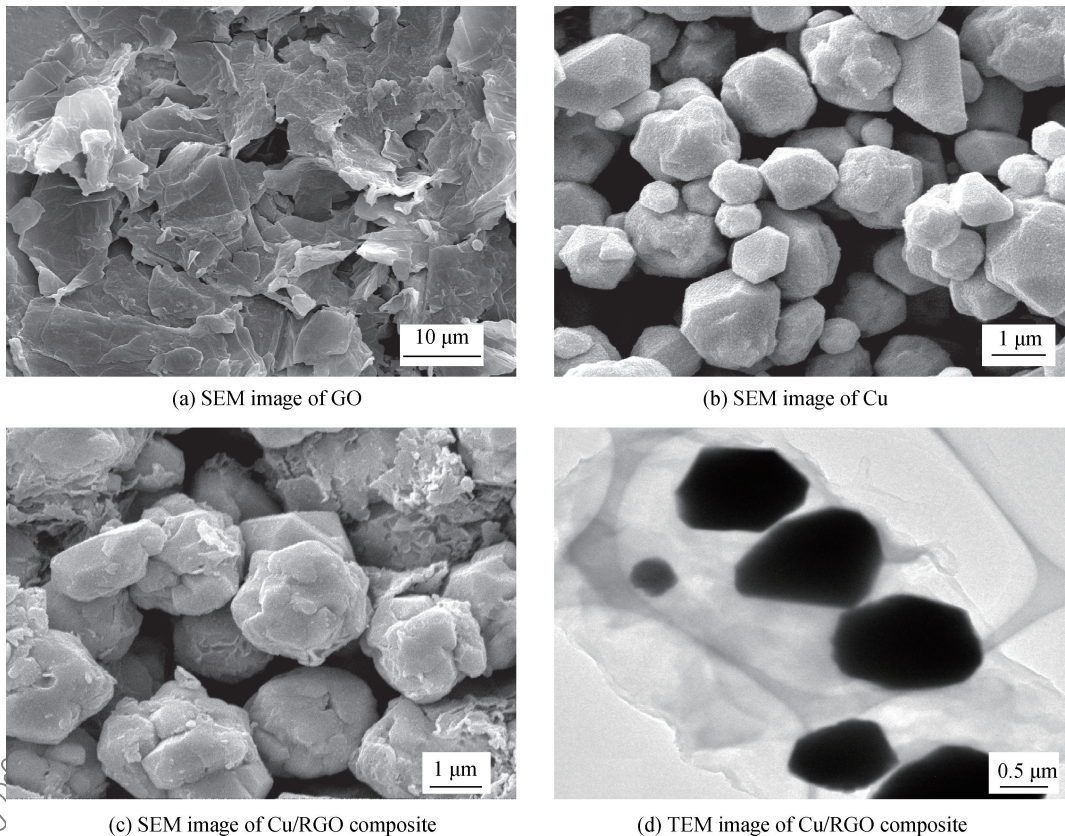


图 4 GO、Cu 和 Cu/RGO 复合材料的 SEM 图像和 Cu/RGO 复合材料的 TEM 图像
Fig. 4 SEM images of GO, Cu and Cu/RGO composite and TEM image of Cu/RGO composite

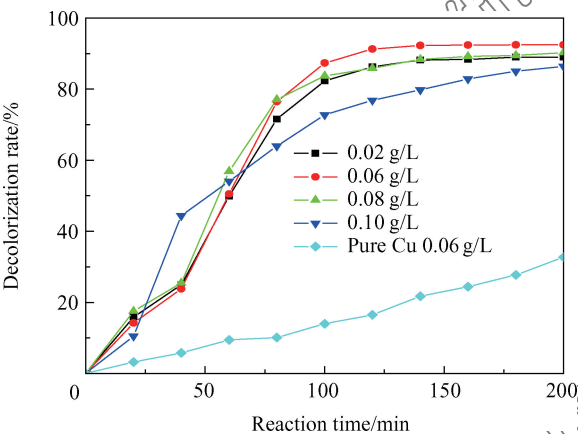


图 5 Cu/RGO 复合材料不同用量光催化性能
Fig. 5 Photocatalytic activities of Cu/RGO composite with different contents

Cu 对 MB 的脱色率仅为 32.7%。RGO 的引入使 Cu/RGO 复合材料的光催化性能比纯 Cu 提高了 53.7%~59.8%，这可能是由于 RGO 具有较大的比表面积和制备中产生的缺陷位点，提高了 Cu 颗粒的分散性，而较强的电子传输能力有效抑制了光生电子-空穴的复合，RGO 和 Cu 颗粒的协同作用

提高了复合材料的稳定性和催化活性^[29-30]。光催化结果中，继续增加 Cu/RGO 复合材料的用量催化效率略有降低，这可能是复合材料中 RGO 的含量过高，阻碍了对光能量的吸收，反而降低了光催化活性，但是复合材料用量对最终的催化效率影响较小。

图 6 为对比 MB 自身、仅加入 0.06 g/L 的 Cu/

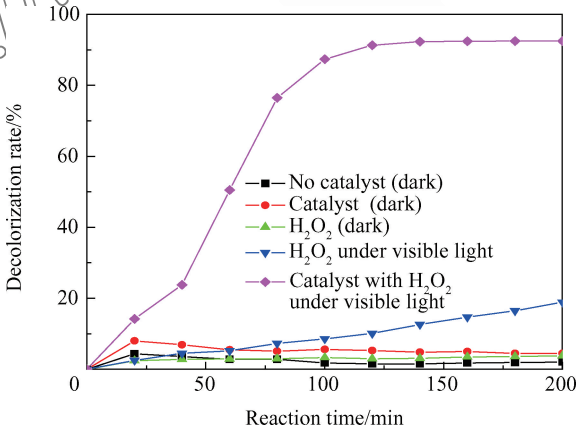


图 6 光照和 H₂O₂ 对 Cu/RGO 复合材料光催化性能的影响
Fig. 6 Effects of light and H₂O₂ on the photocatalytic properties of Cu/RGO composite

RGO 复合材料和仅加入 0.5 mL H_2O_2 对 MB 的暗反应效果。可知, MB 的脱色率都很低, 分别为 2.0%、4.5% 和 3.8%。而光照 200 min 条件下 H_2O_2 的空白实验结果显示, MB 的脱色率为 18.9%, 而在光照和 H_2O_2 辅助条件下, Cu/RGO 复合材料用量为 0.06 g/L 时对 MB 的脱色率达到了 92.5%, 表明光照和 H_2O_2 辅助是必要条件, 有助于 Cu/RGO 复合材料光催化性能的提升。

2.6 Cu/RGO 光催化复合材料的稳定性

图 7 为 Cu/RGO 复合材料经过 5 次循环使用后的脱色率。可知, Cu/RGO 光催化复合材料的活性没有明显变化, 对 MB 仍然具有大于 88.0% 的脱色率, 说明 Cu/RGO 复合材料具有良好的稳定性。可能是 RGO 的存在, 有效减少 Cu 颗粒的团聚, 并提升 Cu 颗粒的抗氧化能力。

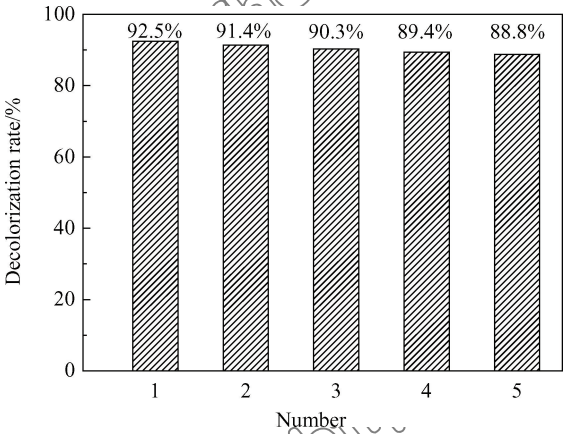


图 7 Cu/RGO 复合材料催化氧化 MB 的循环
Fig. 7 Cyclic catalytic oxidation of Cu/RGO composite on MB

2.7 Cu/RGO 光催化复合材料的催化机制

图 8 为不同抑制剂对 Cu/RGO 复合材料光催化性能的影响。可知, EDTA- Na_2 、TBA 和 BQ 的加入抑制了催化反应的进行, 使 MB 的脱色效率较未添加抑制剂之前分别降低了 15.0%、31.6% 和 31.0%, 说明在光催化过程中 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性物质都对光催化作出了贡献, 光催化主要是自由基机制和自由基共同作用的过程^[31-32]。

图 9 为 Cu/RGO 复合材料光催化机制推测图。在光催化反应中, H_2O_2 吸附在 RGO-Cu 颗粒表面形成 $\text{Cu}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ 催化剂前驱体, 然后在 $\text{Cu}\cdots\text{H}_2\text{O}_2$ 中发生电子转移生成 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 且 H_2O_2 在光催化过程中生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 在催化反应中具有重要作用, 能够将有机物氧化成 CO_2 、 H_2O 或者其它无机物。同时 MB 本身对可见光有

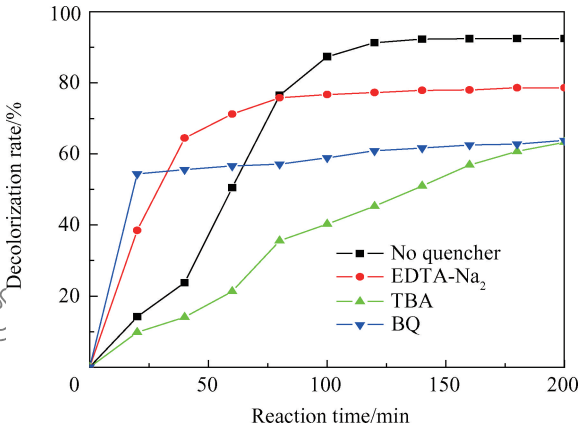


图 8 不同抑制剂对 Cu/RGO 复合材料光催化性能的影响
Fig. 8 Effects of different inhibitors on photocatalytic activities of Cu/RGO composite

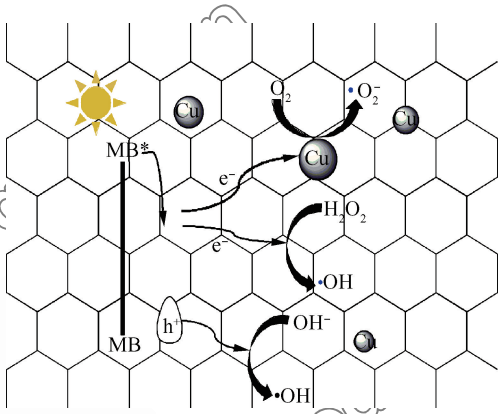


图 9 Cu/RGO 复合材料催化氧化 MB 的机制
Fig. 9 Mechanism of catalytic oxidation process of the Cu/RGO composite toward MB

较高的摩尔吸光系数, 在可见光照射下, MB 容易处于激发态, 极易给出电子。电子从 RGO 上转移至 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 产生/再生反应的活性位点 Cu^0 。被吸附的 O_2 分子在催化过程中得到电子生成具有强氧化性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 。此外, $\text{RGO}(\text{h}^+)$ 具有氧化性, 与水中 OH^- 反应也可以生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, RGO 具有的二维平面结构和极高的比表面积, 能使 Cu 颗粒更为均匀的负载在其表面, 避免 Cu 颗粒团聚现象的产生, 提供更多活性位点, 同时其优异的电子运输能力加速了电子转移速率, 使电子与空穴得到有效分离, 提高了材料光催化效率。

3 结 论

(1) 在液相化学法合成 Cu/还原氧化石墨烯 (RGO) 光催化复合材料过程中, 氧化石墨烯 (GO) 被有效还原为 RGO, 所制备的 Cu 颗粒以分散状态负载在 RGO 片层上。

(2) Cu/RGO 光催化复合材料性能得到明显提高。在 H_2O_2 的辅助作用下, 用量为 0.06 g/L 的 Cu/RGO 光催化复合材料 200 min 对 MB 的脱色率达到了 92.5%, 经过 5 次循环使用, 仍有 88.0% 以上的脱色率, 表现出良好的稳定性。

(3) 光催化性能的提高归因于 RGO 优异的电子传导性能, 能够有效的降低电子-空穴的复合, RGO 作为 Cu 颗粒的载体, 改善了 Cu 颗粒易团聚的问题。同时和催化过程中产生的活性物质协同作用, 最终使亚甲基蓝 (MB) 分子被催化氧化。Cu/RGO 光催化复合材料具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] ZHAO D L, YANG X, CHEN G L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes-TiO₂[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 398: 234-239.
- [2] MARIEN C B D, COTTINEAU T, ROBERT D, et al. TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194(5): 1-6.
- [3] 李小娟, 黄斌, 李小飞, 等. TiO₂-Fe₃O₄/MIL-101(Cr) 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(7): 1596-1602.
LI X J, HUANG B, LI X F, et al. Preparation and photocatalytic activity of magnetic TiO₂-Fe₃O₄/MIL-101(Cr) composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(7): 1596-1602 (in Chinese).
- [4] PAULUS U A, SCHMIDT T J, GASTEIGER H A, et al. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 495(2): 134-145.
- [5] SARDAR R, BEASLEY C A, MURRAY R W. Interfacial ion transfers between a monolayer phase of cationic Au nanoparticles and contacting organic solvent[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 2058-2063.
- [6] HU Y, YANG X, CAO S, et al. Effect of the dispersants on Pd species and catalytic activity of supported palladium catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 148-153.
- [7] ALMEIDAA B M, JR M A M, BETTINI J, et al. A novel nanocomposite based on TiO₂/Cu₂O/reduced graphene oxide with enhanced solar-light-driven photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 419-431.
- [8] LI H, SU Z, HU S, et al. Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 134-142.
- [9] CHOI J, OH H, HAN S W, et al. Preparation and characterization of graphene oxide supported Cu, Cu₂O, and CuO nanocomposites and their high photocatalytic activity for organic dye molecule[J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(2): 137-145.
- [10] XU H, FENG J X, TONG Y, et al. Cu₂O-Cu hybrid foams as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(2): 986-991.
- [11] 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.
- [12] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 782-796.
- [13] HUANG X, QI X Y, BOEYAB F, et al. Graphene-based composites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [14] 邵婉婧, 郑德一, 李政杰, 等. 二维纳米材料的自上而下制备: 可控液相剥离[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(2): 97-114.
SHAO J J, ZHENG D Y, LI Z J, et al. Top-down fabrication of two-dimensional nanomaterials: Controllable liquid phase exfoliation[J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(2): 97-114 (in Chinese).
- [15] SONG S, BEI C, WU N, et al. Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic Ag/Ag₂CO₃-rGO for photocatalytic elimination of pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 71-78.
- [16] SHIRZAD-SIBONI M, JONIDI-JAFARI A, FARZADKIA M, et al. Enhancement of photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods for the degradation of an insecticide: Kinetics and reaction pathways[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 1-11.
- [17] LIU S, TIAN J, WANG L, et al. One-pot synthesis of CuO nanoflower-decorated reduced graphene oxide and its application to photocatalytic degradation of dyes[J]. *Catalysis & Technology*, 2011, 2(2): 339-344.
- [18] GAO Z Y, LIU N, WU D P, et al. Graphene-CdS composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 2473-2478.
- [19] XU T, ZHANG L, CHENG H, et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3-4): 382-387.
- [20] XIE G, CHENG J, LI Y, et al. Fluorescent graphene oxide composites synthesis and its biocompatibility study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9308-9314.
- [21] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthe-

- sis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [22] SZABO T, TOMBACZ E, ILLES E, et al. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides[J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 537-545.
- [23] ZHANG N, LIU S, FU X, et al. Synthesis of M@TiO₂ (M=Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(18): 9136-9145.
- [24] WILLANDER M, HASAN K U, NUR O, et al. Recent progress on growth and device development of ZnO and CuO nanostructures and graphene nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2337-2350.
- [25] 刘波, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯分子振动模式因子群分析与密度泛函计算[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(4): 799-804.
- LIU B, SUN H J, PENG T J. Factor group analysis of molecular vibrational modes of graphene and density functional calculations[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(4): 799-804 (in Chinese).
- [26] LI J, CHEN C L, ZHANG R, et al. Nanoscale zero-valent iron particles supported on reduced graphene oxides by using a plasma technique and their application for removal of heavy-metal ions[J]. *Chemistry an Asian Journal*, 2015, 10(6): 1410-1417.
- [27] GUO S, WEN D, ZHAI Y, et al. Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: One-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3959-3968.
- [28] LEE K H, HAN S W, KWON K Y, et al. Systematic analysis of palladium-graphene nanocomposites and their catalytic applications in Sonogashira reaction[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 403(4): 127-133.
- [29] ZHANG X Y, LI H P, CUI X L, et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(14): 2801-2806.
- [30] NOSAKA Y, KOMORI S, YAWATA K, et al. Photocatalytic OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(20): 4731-4735.
- [31] QIU B C, XING M Y, ZHANG J L. Mesoporous TiO₂ nanocrystals grown in-situ on graphene aerogels for high photocatalysis and lithium ion batteries[J]. *American Chemical Society*, 2014, 136(16): 5852-5855.
- [32] SUN L, WANG G, HAO R, et al. Solvothermal fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of Cu₂O-reduced graphene oxide composite microspheres for photodegradation of Rhodamine B[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 91-99.