



碳纳米管-石墨烯/氧化亚铜复合球的制备及光催化性能

汪次荣¹, 曾斌^{1,2}, 陈小华¹, 邓伟娜¹, 熊轶娜^{1,3}, 李哲^{1,3}

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院 喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2. 湖南文理学院 机械工程学院, 常德 415000;

3. 长沙航空职业技术学院 机械工程系, 长沙 410124)

摘要: 采用静电自组装的方法原位制备碳纳米管-石墨烯/氧化亚铜(CNTs-rGO/Cu₂O)复合球。利用扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)等对样品进行形貌观察和物相分析, 并分别讨论搅拌速度、微波功率、碳纳米管含量对复合球形貌的影响。结果表明: 碳纳米管(CNTs)与复合球之间形成了一种特有的空间嵌入结构, 氧化石墨烯(GO)的加入对于CNTs的均匀分散起到了很好的效果。具有穿插结构的碳纳米管/石墨烯在氧化亚铜中的嵌入能有效提高氧化亚铜的光催化效果, 且当碳纳米管/氧化石墨烯含量为2%(质量分数)、微波功率为525 W时, 得到的复合球粉末催化效果最好。

关键词: 碳纳米管; 氧化石墨烯; 静电自组装; 光催化性能

中图分类号: TB333

文献标志码: A

Preparation and photocatalytic properties of carbon nanotube-graphene/cuprous oxide (CNTs-rGO/Cu₂O) composite spheres

WANG Ci-rong¹, ZENG Bin^{1,2}, CHEN Xiao-hua¹, DENG Wei-na¹, XIONG Yi-na^{1,3}, LI Zhe^{1,3}

(1. Hunan Province Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application,

College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Mechanical Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China;

3. Department of Mechanical Manufacture Engineering, Changsha Aeronautical Vocational Technical College, Changsha 410124, China)

Abstract: The electrostatic self-assembly method was used to synthesize the carbon nanotube-graphene/cuprous oxide (CNTs-rGO/Cu₂O) composite spheres. The morphology and phase composition were characterized by scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD). The effects of stirring rate, microwave power and CNTs content on the composite spheres morphology were investigated. The photocatalytic property was studied. The results show that the CNTs-graphene hybrids are embedded in the composite particle in a specific network form. The synthesis conditions that have a significant effect on the photocatalytic performance of CNTs/rGO-Cu₂O, such as stirring speed, microwave power and CNTs-GO content were discussed. The size of these spheres is largely influenced by CNT-GO content. The addition of GO greatly enhance the dispersion performance of CNTs. The composite spheres could be an excellent candidate as powders for the fabrication of a bulk MWCNT-reinforced copper composite. And when the carbon nanotubes/graphene oxide content is 2% and microwave power is 525 W, the composite spheres prepared show the best catalytic effect.

Key words: carbon nanotube; graphene oxide; electrostatic self-assembly; photocatalytic property

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51272073); 湖南省教育厅科学研究资助项目(13C991); 湖南省科学技术厅科技计划一般项目(2014GK3094)

收稿日期: 2014-12-09; 修订日期: 2015-04-20

通信作者: 陈小华, 教授, 博士; 电话: 13723899609; E-mail: hudacxh@qq.com

作为一种P型半导体材料,氧化亚铜(Cu_2O)在太阳能电池^[1]、储氢^[2]、负极材料^[3]等领域表现出很好的应用前景。由于 Cu_2O 的禁带宽度较低(2.0~2.2 eV),相对于传统的光催化材料,如 ZnO 、 TiO_2 和 Cu_2O 能够更加有效地利用可见光^[4],因此,在光催化领域方面也具有广泛的应用^[5]。然而,由于 Cu_2O 内部产生的光生电子空穴在传输过程中极易复合,严重影响了 Cu_2O 的光催化效果^[6]。而一维碳纳米管(CNTs)则很好地解决了上述问题,由于一维碳纳米管具有良好的导电性能,在实际应用中常被用作导电剂来提高材料的整体导电性^[7]。但是由于其自身容易团聚,往往无法使材料的性能达到最佳^[8]。因此,如何将CNTs有效地分散在基体材料中便成为许多研究者必须要面对的一个问题。

目前,解决上述问题的一个有效方法是将氧化石墨烯(GO)与CNTs通过 π - π 作用力形成CNTs/GO的杂化结构,GO表面含有大量的含氧官能团,如羟基、羧基、环氧基等。这些官能团可以使CNTs具有很好的亲水性和分散性,有利于其在水中的均匀分散,从而通过CNTs/GO的杂化结构有效地阻止CNTs的团聚^[9],反过来也能够阻止GO发生卷曲,保证其足够大的比表面积,为获得良好的光催化性能、电学和热学性能提供保障。另外可以设想,如果将GO嵌入催化颗粒基体,通过基体材料“锁定”石墨烯(rGO)^[10],这种新型的嵌入式结构不仅能够较好地分散CNTs,同时也能很好地阻止rGO的卷曲。

从催化角度出发,光生电子从内部迁移到催化剂表面以及光生电子^[11]从催化剂表面转移到反应物是影响光催化效果的两个重要因素。基于以上考虑,本文作者拟制备碳材料嵌入氧化亚铜球基体的复合球结构,在这种结构中,CNTs/rGO植入 Cu_2O 球基体内部以提供有效的导电渠道,而作为基体的 Cu_2O 球,则提供大量的催化活性物质^[12],并且由于球形结构具有良好的分散性和流动性,这种特性也将有助于提高光催化效果。

基于这一思路,本文作者通过静电自组装的方法将CNTs和rGO同时嵌入球形 Cu_2O 基体,得到了 Cu_2O -CNTs-rGO复合球颗粒,并研究了微波加热功率、微波加热时间、氧化石墨烯含量对复合球形貌的影响。同时,研究了复合球的光催化性能。

1 实验

1.1 GO的制备

分别称取5 g天然石墨、2.5 g硝酸钠(本实验中

所用化学药品均出自国药集团化学试剂有限公司,GO与CNTs为实验室自制)加入三口烧瓶中,并向其中加入120 mL浓硫酸后置于0℃水浴中。恒速搅拌5 min后,向三口烧瓶中少量多次地加入15 g高锰酸钾,保持冰水浴混合搅拌2 h后,将水浴环境升温至35℃继续搅拌5 h。用滴定管逐滴向上述三口烧瓶中加入240 mL去离子水,添加完后将水浴环境升温至95℃继续搅拌1 h。再往三口烧瓶中加入360 mL去离子水、20~30 mL双氧水搅拌2~3 min后抽滤,将抽滤后的溶液与1000 mL 1 mol/L的盐酸混合搅拌均匀,并用去离子水洗至中性。最终得到的便是氧化石墨水溶液,将得到的氧化石墨与2 L去离子水超声混合12 h后去除杂质,即可得到浓度为1 mg/mL的氧化石墨烯水溶液。

1.2 Cu_2O -CNTs-rGO复合球粉末的制备

按照CNTs与GO质量比10:1^[13]配制成200 mL混合溶液,称取3 g明胶加入上述混合溶液中,磁力搅拌得到分散均匀的CNTs-GO-明胶溶液后倒入三口烧瓶中。将配制好的硫酸铜溶液(0.5 mol/L)和葡萄糖溶液(0.5 mol/L)各取300 mL倒入同一个三口烧瓶后采用超声波分散均匀。向溶液中快速倒入180 mL的氢氧化钠溶液(7 mol/L)后,立即置于自制的微波化学反应器中,在搅拌的同时选用不同微波功率加热10 min后,将烧瓶底部的沉淀物水洗至中性,并转移至真空干燥箱中烘干得到粉末状的样品。为了研究GO的作用,本实验中在不添加GO的条件下,用同样的方法制备出粉末状的样品。

1.3 Cu_2O -CNTs-rGO复合球粉末的表征

对所得样品使用Philips PW 1710型X射线衍射分析仪对样品进行物相分析,并采用日立Hitachi S-4800型场发射扫描电子显微镜,JEM-2100型透射电子显微镜进行形貌观察。

1.4 Cu_2O -CNTs-rGO复合球粉末的光催化性能测试

在300 mL 20 mg/L的甲基橙溶液中加入20 mg光催化剂和2 mL双氧水(30%),在暗处放置30 min达到吸附平衡,再使用500 W的可见光照射,每隔5 min取5 mL样品,离心处理后测量紫外-可见光吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O -CNTs-rGO复合颗粒的结构和相分析

实验中固定CNTs与GO质量比为10:1^[13],在其

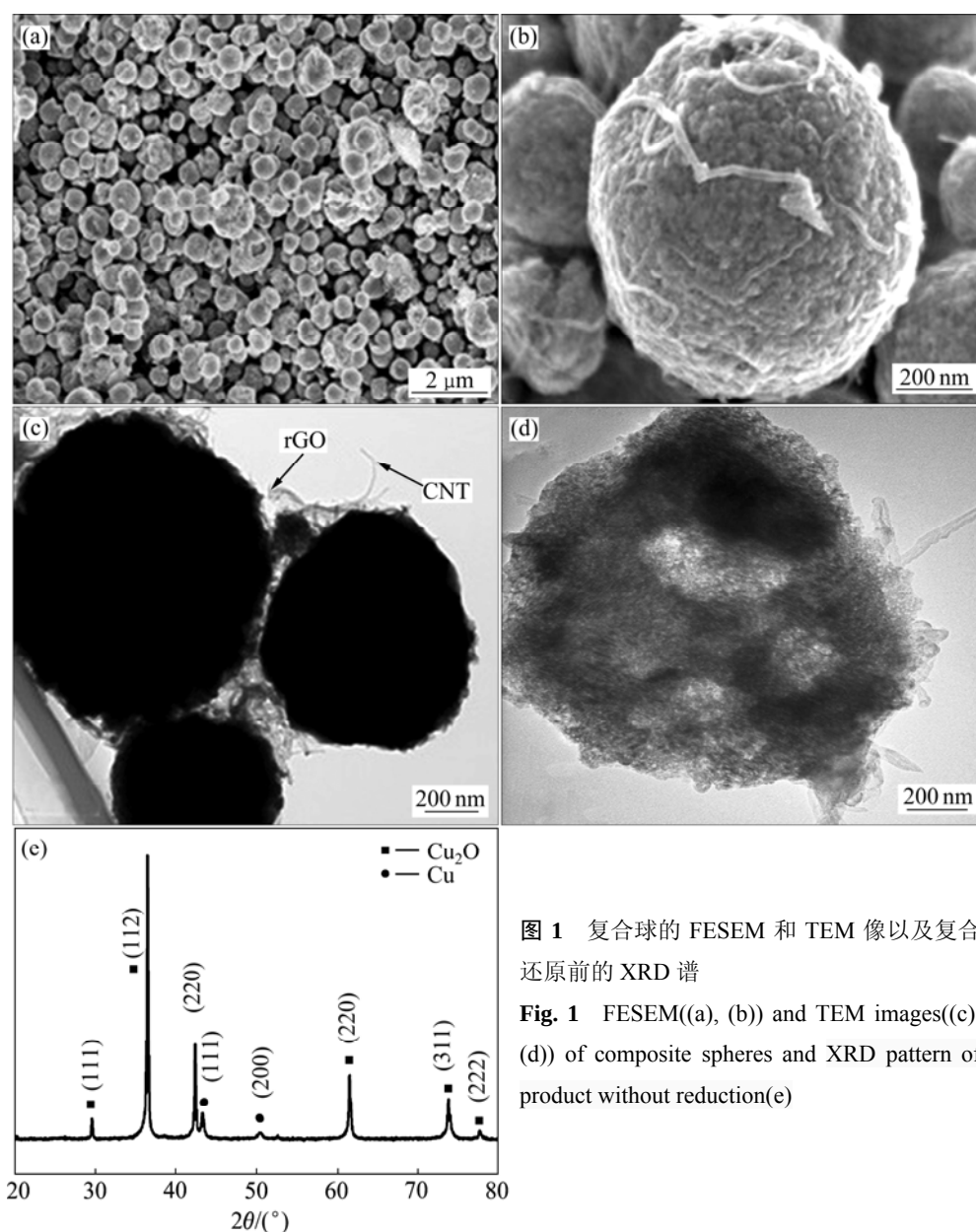


图 1 复合球的 FESEM 和 TEM 像以及复合还原前的 XRD 谱

Fig. 1 FESEM((a), (b)) and TEM images((c), (d)) of composite spheres and XRD pattern of product without reduction(e)

他不同条件下得到不同形貌的复合颗粒。图 1(a)、(b)和(c)所示分别为在搅拌速度 300 r/min、微波功率 525 W 时所得的实验产物的 FESEM 和 TEM 像。从图 1(a)可看出,复合颗粒为大小均匀的球形颗粒,粒径分布在几百纳米至几微米之间。对单个球放大观察发现在复合球表面分布着毛刺状的物质(见图 1(b)),进一步通过图 1(c)的 TEM 观察发现,在微球的边缘可清楚地看到毛刺状的 CNTs,图 1(c)和(d)中还显示出 CNTs 与复合球表现出特有的穿插结构。图 1(e)所示为复合球的 XRD 谱,位于 29.71° 、 36.58° 、 42.50° 的衍射峰分别对应着 Cu_2O 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面,图中只出现了较小的 Cu 峰。另外,本文作者所在课题组的研究^[11]表明,在微波作用下,GO 能够被还原为

rGO, 故在实验中最终得到了纯度较高的 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球颗粒。

2.2 复合颗粒的拉曼光谱分析

图 2 所示为 CNTs/GO 和 CNTs/GO-Cu/Cu₂O 的拉曼光谱。从图 2 可以发现, CNTs/GO 分别在 1350 和 1586 cm^{-1} 处出现峰值,分别对应着 GO 的 D 峰和 G 峰,它们分别是由 GO 的缺陷与 C—C 环引起的;而对于 CNTs/GO-Cu/Cu₂O 复合颗粒而言, D 峰和 G 峰的位置分别在 1350 和 1606 cm^{-1} 处,显然,此时的 G 峰出现了蓝移现象,这是由于形成了新的 rGO 区域。这说明经过微波热处理后,GO 上的含氧基团减少,GO 在一定程度上已经热还原为 rGO。

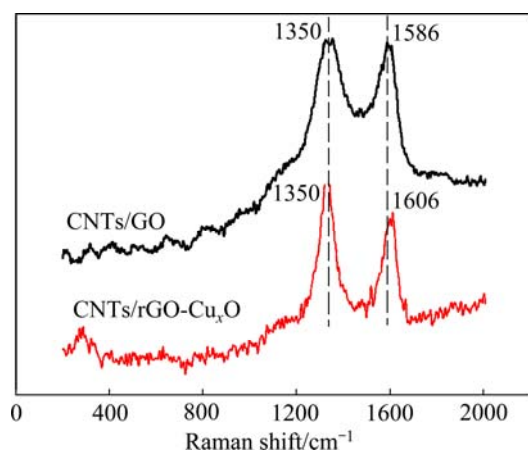


图 2 复合颗粒的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of composite particles

2.3 不同条件下颗粒的形貌粒径分析

2.3.1 搅拌速度对颗粒形貌及粒径分布的影响

合适的搅拌速度不仅能够加快反应速率,同时也是得到均匀产物的保证。为了探究合适的搅拌速度,分别在 200 和 300 r/min 的搅拌速度下制备了 Cu_2O -CNTs-rGO 复合颗粒,其微观形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出,当搅拌速度为 200 r/min 时(见图 3(a)),复合球的粒径大约分布在 200 nm~2 μm 之间,且形状不规则。而当搅拌速度上升至 300 r/min 时(见图 3(b)),相较于图 3(a)而言,复合球的形状变得更为规整,粒径大小也基本集中在 500~700 nm 之间。而继续提高搅拌速度时出现了液体飞溅,反应变得难以正常进行。综合考虑,选取 300 r/min 为实验的最优搅拌速度。此时溶液内部的温度和浓度大致均匀,可有效避免局部过热或浓度过高而导致的晶粒粗大,有利于均匀形核。

2.3.2 微波功率对复合颗粒形貌的影响

微波功率大小决定了反应的激烈程度。为了研究微波功率对产物的影响,本实验中采用 375、450、525 和 600 W 这 4 种不同微波功率制备了 CNTs-rGO 含量为 2% 的 Cu_2O -CNTs-rGO 复合颗粒,其微观形貌如图 4 所示。

在微波功率较低时(见图 4(a)和(b)),复合球颗粒表面凹凸不平且大小不均匀。这是由于此时微波辐射不能穿透整个反应体系,内部液体只能依靠热传导对流的方式得到热能,因此,不可避免地产生由外至里的温度梯度,对颗粒的均匀性和球形度影响较大。当微波功率升为 525 W(见图 4(c))时,复合球粒径变得均匀一致,大致集中在 600 nm 左右,且复合颗粒的球形度相较于低功率时也得到很大改善。但在微波功率升至 600 W 时,颗粒的粒径明显增大,约为 3~5 μm ,这可能是由于过高的能量使小颗粒在碰撞和摩擦等作用下聚集并融合在一起(见图 4(d))。综合上述结果,选择微波功率为 525 W 可以获到粒径分布均匀、细小、球形度较好的 Cu_2O -CNTs-rGO 复合颗粒。

2.3.3 CNTs-GO 含量对复合颗粒的影响

FAN 等^[13]已证实 CNTs 与 GO 质量比为 10:1 时, CNTs 的分散效果较好,故本研究中固定 CNTs 与 GO 的质量比为 10:1。而为了比较不同 CNTs-GO 复合物含量对复合球形貌的影响,本实验中通过改变 CNTs-GO 复合物的含量地行了以下比较实验,其结果如图 5 所示。从图 5(a)可看出,未添加 CNTs-GO 时,复合球直径大小极不均匀。当 CNTs-GO 含量为 1%(见图 5(b))时,复合球直径明显变小,粒径分布也变窄,主要集中在 400~800 nm,但颗粒间存在融合现象且出现了如箭头所示的 CNTs 团聚。当继续提高 CNTs-GO 含量至 2% 时,复合球粒径趋向更均匀,复合球直径

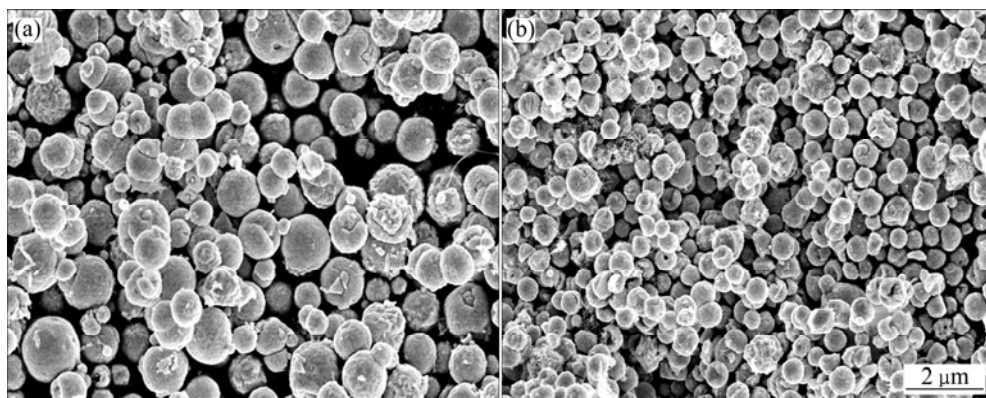


图 3 搅拌速度对复合颗粒形貌的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on composite particles morphologies: (a) 200 r/min; (b) 300 r/min

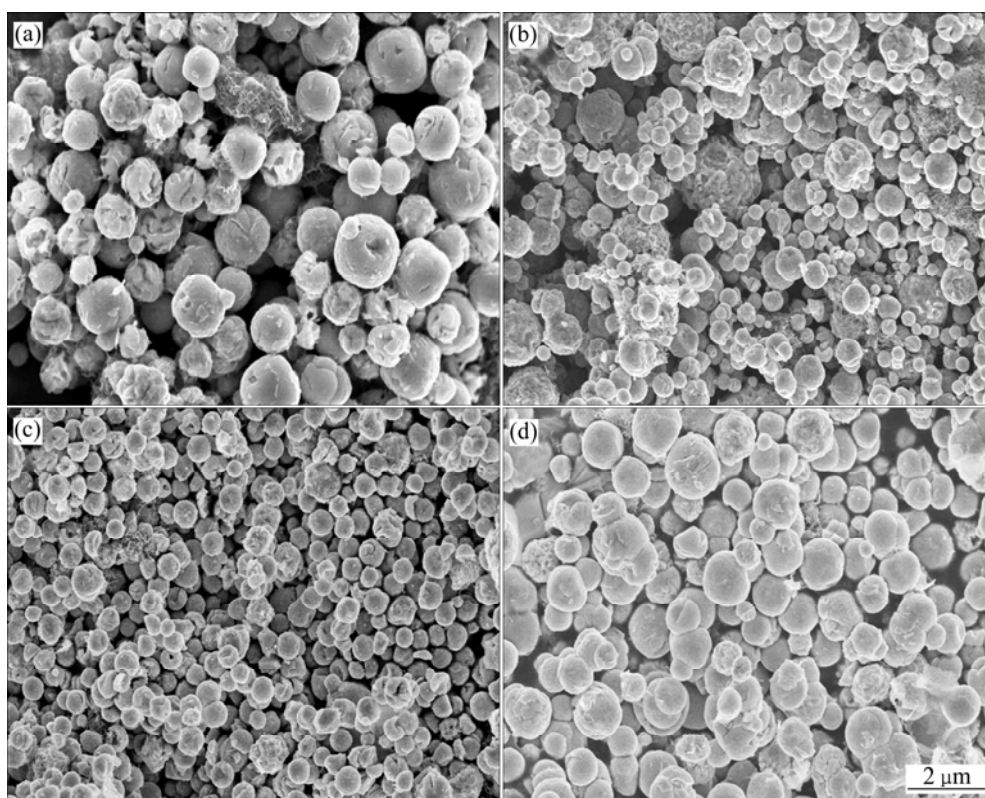


图 4 微波功率对复合颗粒形貌的影响

Fig. 4 Effect of microwave power on composite particles morphologies: (a) 375 W; (b) 450 W; (c) 525 W; (d) 600 W

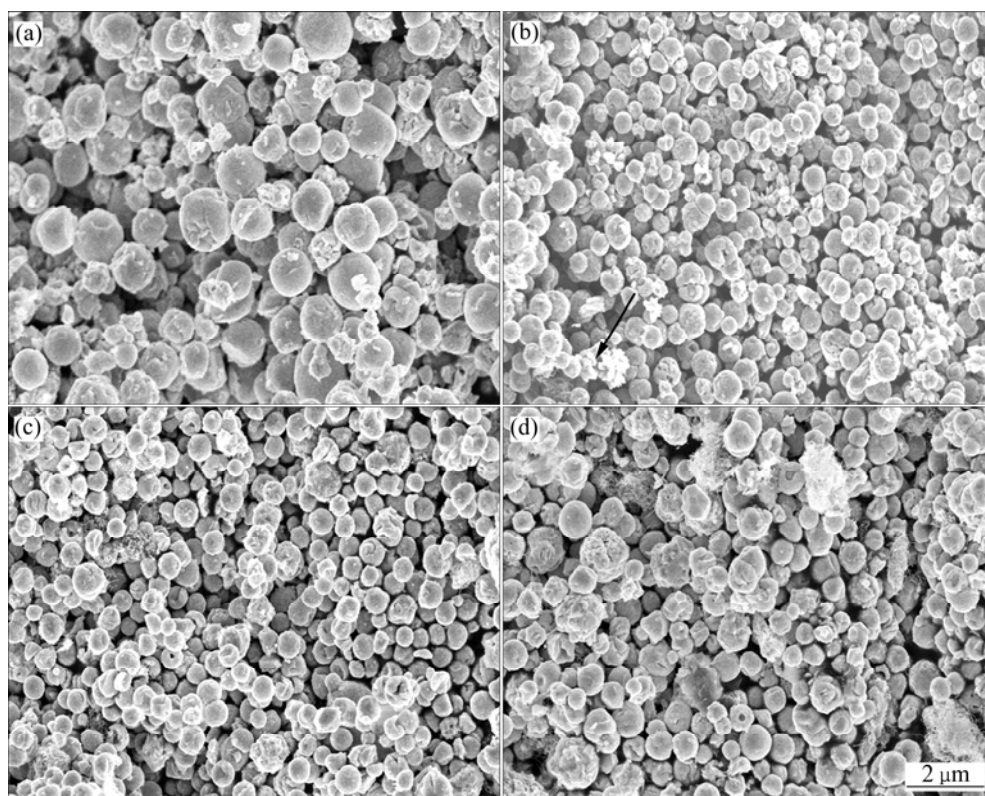


图 5 不同 CNTs/GO 含量对复合颗粒形貌的影响

Fig. 5 Effect of content of CNTs/GO on composite particles morphologies: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 4%

大致集中在 600 nm 左右,且 CNTs 分散性也更好,无图 5(b)所示的明显 CNTs 团聚现象。然而,继续增加 CNTs-GO 到 4%(见图 5(d))时,又出现了如箭头所示的团聚现象。产生上述现象的原因是:当 CNTs-GO 含量较低时,能够作为有效的形核质点的数量不足以实现均匀形核,而当其含量过高时,CNTs-GO 变得难以分散,使得铜的形核质点反而减少,导致局部颗粒增大。最终,只有 CNTs-GO 含量在一个合适区间时才会得到颗粒均匀效果。因此,认为在其他实验条件不变时,CNTs/GO 的最佳含量为 2%。

2.4 氧化石墨烯的作用

图 6 所示分别为未添加 GO 和添加 GO 两种情况下复合颗粒的 FESEM 像。从图 6(a)可看出,不含 GO 时,CNTs 含量为 2%的 Cu_2O -CNTs 复合颗粒中出现明显的团聚现象,而且颗粒粒径分布非常不均匀。继续增加 CNTs 含量 4%时(见图 6(b)),团聚变得更加严重。而在以固定 CNTs 与 GO 质量比(10:1)添加 GO 后,CNTs 含量为 2%的复合颗粒变得更加细小均匀,且 CNTs 的分散性明显变好(见图 6(c))。即使 CNTs 含量升至 4%(见图 6(d)),复合颗粒中也只是出现少量的 CNTs 团聚现象。以上结果证明 GO 有助于 CNTs 的分散,而分散均匀的 CNTs 作为一种良好的形核剂,促

进了铜基体均匀形核,从而达到了细化晶粒的目的。

2.5 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球的形成机理

根据以上对 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球制备的工艺研究,提出了其形成的机理图,其结果如图 7 所示。GO 表面的大量亲水性含氧官能团使得它具有很好的水溶性,且 GO 与 CNTs 通过 $\pi-\pi$ 键作用相互吸引,进而促使 CNTs 稳定地分散在含水介质中。而实验中添加的明胶由氨基酸组成,在水溶液中离解后带正电,而 GO 和 CNTs 表面的羟基和羧基等官能团离解后带负电,此时,由于静电力的作用,明胶的羧基和氨基很容易与铜离子络合。因此,在弱还原剂葡萄糖的作用下,氧化亚铜将在 CNTs/GO 的表面形核长大,最终形成 CNTs 穿插嵌入的 Cu_2O -CNTs-GO 复合球。经过微波还原过程得到 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球。

3 复合粉末的光催化性能测试

3.1 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球对甲基橙的光催化性能研究

图 8 所示为在稳定其他实验条件的前提下分别以纯 Cu_2O 、 Cu_2O -CNTs、 Cu_2O -rGO 和 Cu_2O -CNTs-rGO 作为催化剂时对甲基橙的降解率^[14-15]。由图 8 可以看

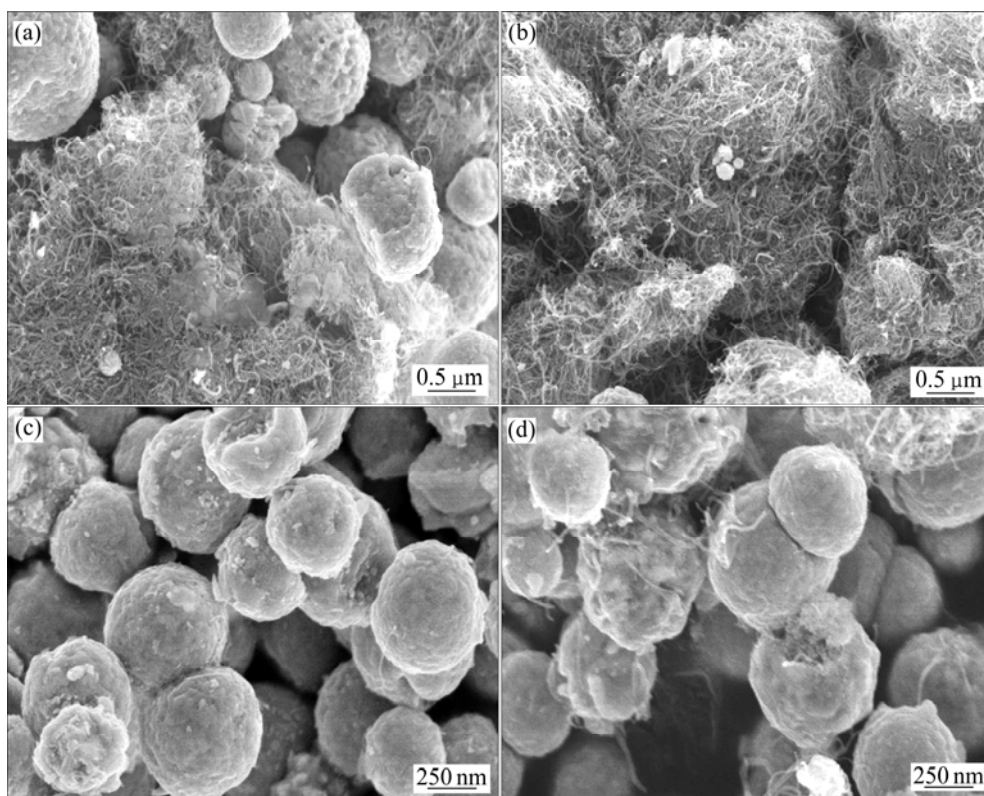
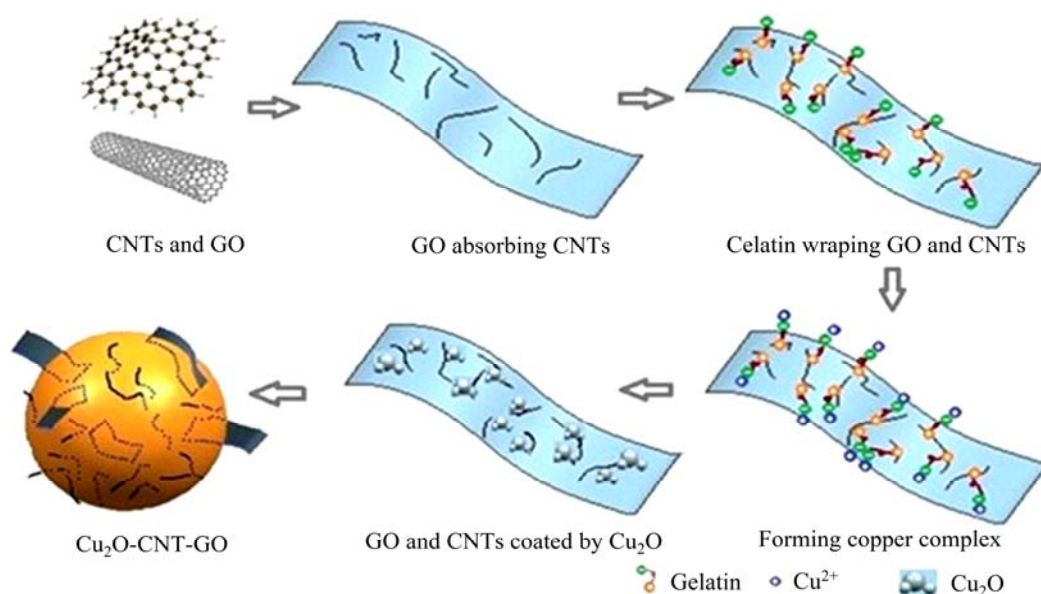


图 6 氧化石墨烯对复合颗粒形貌的影响

Fig. 6 Effect of GO on composite particles morphologies: (a) With graphene, CNTs 2%; (b) With graphene, CNTs 4%; (c) Without graphene, CNTs 2%; (d) Without graphene, CNTs 4%

图 7 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球的形成的机理图Fig. 7 Formation mechanism of CNTs-rGO/ Cu_2O composite spheres

出, Cu_2O -CNTs-rGO 复合球显示了显著的可见光催化效果, 仅 40 min 甲基橙降解率就达到 99.8%。与此相对应, 分别使用 Cu_2O 、 Cu_2O -CNTs 和 Cu_2O -rGO 作为催化剂时, 在 40 min 后, 甲基橙的降解率分别为 67.9%、72.3%和 77.6%, 这充分说明 Cu_2O -CNTs-rGO 在降解有色染料中具有更大的优势。

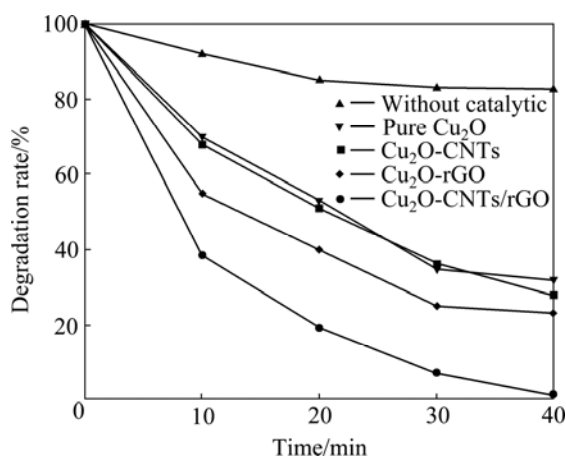


图 8 不同催化剂对甲基橙降解率的对比

Fig. 8 Comparison of degradation rate of different catalysts on methyl orange

3.2 CNTs-rGO 含量对催化剂形貌的影响及光催化性能的影响

图 9 所示为不同 CNTs-rGO 含量时复合球的光催化效果。从图 9 可以看出, CNTs-rGO 含量为 2% 时,

制备的催化剂显示出最好的可见光催化效果, 40 min 后, 甲基橙的降解率达到 99.8%。而使用 CNTs-rGO 含量为 0%、1%和 4%时制备的催化剂, 在 40 min 后, 甲基橙的降解率分别只达到 61.2%、84.3%和 72.1%, 说明 CNTs-rGO 含量为 2%时, 制备的催化剂在降解有色染料中具有更大的优势。由图 5 可见, 在 CNTs-rGO 含量 2%时, 杂化结构具有更完备的网络结构, 粒子的分散效果也更好。最终得到的 CNTs-rGO 三维导电网络能更有效地导出光催化过程中的光生电子, 减少电子与空穴的复合, 进而促进了光催化效果。

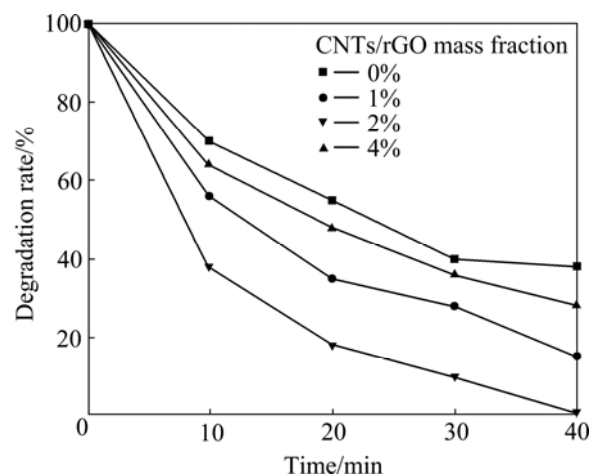


图 9 不同 CNTs-rGO 含量的复合球的光催化效果

Fig. 9 Photocatalytic degradation efficiency by CNTs/rGO- Cu_2O with different CNTs/rGO mass fractions

3.3 微波功率对催化剂形貌的影响及光催化性能的影响

图 10 所示为不同微波功率制备的催化剂对甲基橙的光催化降解率。从图 10 可以看出,微波功率 525 W 制备的催化剂显示了最好的可见光催化效果,40 min 后,甲基橙的降解率达到 99.8%。而在 375、450 和 600 W 时制备的催化剂,在 40 min 后,分别只降解了 48.6%、78.1%和 70.2%,说明 525 W 的微波功率制备的催化剂在降解有色染料中具有更大的优势。这与图 4 中结果相符,在 525 W 时,最终得到的复合球具有相对较高的比表面积,为光生电子的迁移提供了更广阔的路径,从而使得此时得到的复合球的光催化效果最好。

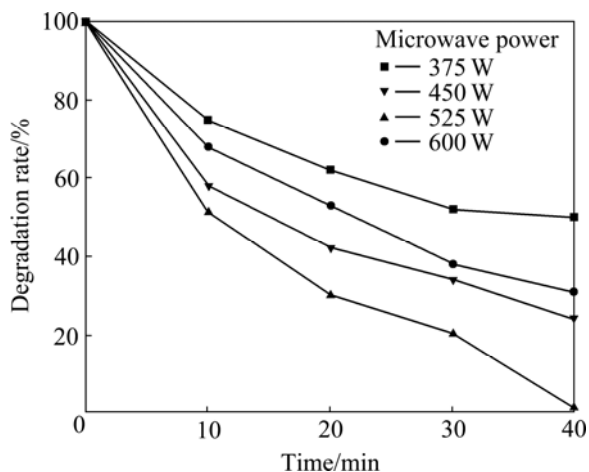


图 10 不同微波功率制备的复合球的光催化效果

Fig. 10 Photocatalytic degradation efficiency by CNTs/rGO- Cu_2O fabricated by different microwave powers

3.4 碳纳米管/石墨烯-氧化亚铜复合球对甲基橙的光催化机理

在研究了不同条件下光催化性能的前提下,通过对比可以分析出 Cu_2O -CNTs-rGO 粉末的光催化机理^[15]。在可见光照射下,电子能够从氧化亚铜的价带跃迁到导带^[16]。通常,由于氧化亚铜窄的能带影响,光生电子和空穴会很快复合,例如在纯的氧化亚铜中就存在这种情况。当碳纳米管/石墨烯的嵌入结构形成后,光生电子将会很容易地通过三维的导电网络传到复合球的表面。此时,碳纳米管/石墨烯相当于一个电子受体,大大提高了光生电子和空穴分离的效果。同时,到达复合球表面的光生电子形成羟基自由基,从而羟基自由基有效地分解甲基橙。

4 结论

1) 利用明胶包覆 CNTs,同时借助微波这种均匀、高能量的加热方式,能使 CNTs 巧妙地“锁”在复合颗粒中,形成穿插结构的球形颗粒。

2) 优化了微波法制备 Cu-CNTs-rGO 复合颗粒的工艺过程。发现 GO 的加入极大地改善 CNTs 在水溶液中的分散状况,选用搅拌速度为 300 r/min 和微波功率为 525 W 最终能得到粒径分布均匀的 Cu_2O -CNTs-rGO 复合球。当碳纳米管/氧化石墨烯含量为 2%、微波功率为 525 W 时,得到的复合球粉末催化效果最好。

REFERENCES

- [1] 肖秀娣, 徐刚, 苗蕾. 氧化亚铜太阳能电池的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 148-152.
XIAO Xiu-di, XU Gang, MIAO Lei. Research progress of cuprous oxide solar cells[J]. Materials Review A, 2013, 27(6): 148-152.
- [2] YAN Guo-chun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, ZHANG Qian, PENG Wen-jie. Synthesis of Cu_2O /reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3691-3696.
- [3] PARK Ji-chan, KIM Jeong-han, KWON Hyuk-sang, SONG Hyun-joon. Gram-scale synthesis of Cu_2O nanocubes and subsequent oxidation to CuO hollow nanostructures for lithium-ion battery anode materials[J]. Advanced Materials, 2009, 21(7): 803-807.
- [4] HUANG Lei, PENG Feng, YU Hao, WANG Hong-juan. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(1): 129-138.
- [5] 魏明真, 霍建振, 伦宁, 马西骋, 温树林. 一种新型的半导体光催化剂—纳米氧化亚铜[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 130-133.
WEI Ming-zhen, HUO Jian-zhen, LUN Ning, MA Xi-cheng, WEN Shu-lin. A novel semiconductor photocatalyst—Nano cuprous oxide[J]. Materials Review, 2007, 21(6): 130-133.
- [6] NIAN Jun-nan, HU Che-chia, TENG His-sheng. Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(12): 2897-2903.
- [7] KUAN Hsu-chiang, MA Chen-chi, CHANG Wei-pin, YUEN Siu-ming, WU Hsin-ho, LEE Tzong-ming. Synthesis, thermal,

- mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(11/12): 1703–1710.
- [8] KIM Young-kwan, MIN Dal-hee. Durable large-area thin films of graphene/carbon nanotube double layers as a transparent electrode[J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11302–11306.
- [9] CHEN Xiao-hua, XIA Jin-tong, PENG Jing-cui, LI Wen-zhu, XIE Si-shen. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(2): 301–306.
- [10] XU Long-shan, CHEN Xiao-hua, PAN Wei-ying, LI Wen-hua, YANG Zhi, PU Yu-xing. Electrostatic-assembly carbon nanotube-implanted copper composite spheres[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(43): 4356–4362.
- [11] ZENG Bin, CHEN Xiao-hua, NING Xu-tao, CHEN Chuan-sheng, DENG Wei-na, HUANG Qun, ZHONG Wen-bin. Electrostatic-assembly three-dimensional CNTs/rGO implanted Cu_2O composite spheres and its photocatalytic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 482–486.
- [12] XU Jia-sheng, DANG Dinh-khoi, CHUNG Jin-suk, HUR Seung-hyun, CHOI Won-mook, KIM Eui-jung. Sonochemical fabrication of $\text{Cu}_2\text{O}@C/\text{graphene}$ nano hybrid with ahierarchical architecture[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 220: 111–117.
- [13] FAN Zhuang-jun, YAN Jun, ZHI Lin-jie, ZHANG Qiang, WEI Tong, FENG Jing, ZHANG Mi-lin, QIAN Wei-zhong, WEI Fei. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(33): 3723–3728.
- [14] HAN Chong, YANG He, XUE Xiang-xin. Effects of Fe content on photocatalytic activity of $\text{CaTiO}_3\text{-Fex}$ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(10): 3215–3220.
- [15] 吕珂臻, 李 洁, 李文章, 陈启元. WO_3/TiO_2 复合空心球的制备及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5): 1352–1359.
- LU Ke-zhen, LI Jie, LI Wen-zhang, CHEN Qi-yuan. Preparation of composite WO_3/TiO_2 hollow spheres and its photocatalytic properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1352–1359.
- [16] XIANG Quan-jun, YU Jia-guo, JARONIEC Mietek. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 782–796.

(编辑 龙怀中)