

功能材料

三维 Fe@GE-Cu 复合材料的制备及其催化性能

周 勇, 杨 怡, 刘巧云

(常州工程职业技术学院 制药与环境工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 以葡萄糖为碳源、 NH_4Cl 为发泡剂、纳米金属 Fe 为促进葡萄糖石墨化的催化剂, 制备了 Fe@GE 复合材料, 通过 UV-vis、Raman 分析表明, 复合材料 Fe@GE 石墨化程度高, 石墨烯膜缺陷少; 再以 Fe@GE 作为基质材料, 采用低温水热法成功将其与纳米 Cu 进行复合, 制备了三维 Fe@GE-Cu 复合材料。通过 TEM 和 FESEM 分析证明, Fe@GE 与纳米 Cu 成功复合; 通过 XRD、FTIR 和 ICP 测试表明, 复合材料 Fe@GE-Cu 在常态下较为稳定。以 49 mL (200 mg/L) 重铬酸钾溶液为例, 进行催化还原性能测试, 加入 1 mL 质量分数为 88% 的甲酸水溶液后, 再加入 10 mg 催化剂 Fe@GE-Cu_{0.65}, 在 9 min 时, Cr(VI) 已被全部还原, 表明该复合材料具有高效催化还原 Cr(VI) 的性能, 能有效解决重金属污染问题。

关键词: 石墨烯; 铁纳米粒子; 纳米复合材料; 催化性能; 功能材料

中图分类号: TQ426.61 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1486-05

Preparation and Catalytic Performance of Three-dimensional Fe@GE-Cu Composite

ZHOU Yong, YANG Yi, LIU Qiao-Yun

(Institute of Pharmaceutical and Environmental Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: A Fe@GE composite was synthesized by using glucose as carbon source, NH_4Cl as foaming agent, iron nanoparticles as catalyst to promote the graphitization of glucose. The resulting Fe@GE composite exhibited high degree of graphitization with less defects, which was confirmed by UV-vis and Raman spectroscopy. Subsequently, Fe@GE composite combined with nano-Cu through low-temperature hydrothermal method to produce a three-dimensional (3D) Fe@GE-Cu composite. The 3D Fe@GE-Cu composite was testified by TEM and FESEM. In addition, the Fe@GE-Cu composite was stable under ambient state according to the analysis results of XRD, FTIR and ICP. The catalytic reduction activity of the prepared composite was tested by the reaction of 49 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution (200 mg/L). After adding 1 mL (mass fraction 88%) HCOOH and 10 mg Fe@GE-Cu_{0.65} catalyst, Cr(VI) was completely reduced within 9 minutes, indicating that the composite Fe@GE-Cu_{0.65} had high catalytic activity in the reduction of Cr(VI) and could effectively solve the problem of heavy metal pollution.

Key words: graphene; iron nanoparticles; nano-composite; catalytic performance; functional materials

Foundation items: Industry-Academia-Research Prospective Joint Research Project of Jiangsu Province (BY2015032-01); Top-notch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions (PPZY2015B178)

铬元素广泛分布在大自然中, 主要有两种价态。六价铬 [Cr(VI)] 是一种致癌和致突变的有毒物质, 易被人体吸收, 在水中溶解度高, 频繁被发现于

各种废水中, 如染料废水、金属电镀废水和制革废水等。中国每年产生的铬废水高达几十万吨^[1-3]。而三价铬是无毒、较为惰性的, 是人体所需的微量元

收稿日期: 2017-04-20; 定用日期: 2018-01-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170333

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目 (BY2015032-01); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (PPZY2015B178)

作者简介: 周 勇 (1969—), 男, 副教授, E-mail: 511594416@qq.com。

素^[4],因此,将 Cr(VI)还原成 Cr(III)是一种处理铬污染物的有效途径。

近年来,研究者发现诸多还原剂可实现 Cr(VI)到 Cr(III)的转化,如 Fe(0)、Fe(II)的含矿物质、有机化合物、H₂S 和 HCOOH 等^[5]。同时,基于金属纳米粒子的材料起到至关重要的催化作用,如 Borah^[6]等以 Cu-Ni 合金作为催化剂,甲酸作为还原剂,在 25 °C 下实现了 Cr(VI)到 Cr(III)的还原,He^[7]等则以 Cu-有机阳离子环作为催化剂,同样以甲酸作为还原剂,常温下获得 75% 的 Cr(VI)还原率,Wei^[8]等制备了 Pb-NWws 复合材料,获得了 0.02 min⁻¹ 的催化速率常数。但上述催化剂普遍存在制备工艺复杂、原料价格贵、催化效率不高等问题。

本文以葡萄糖为碳源、NH₄Cl 为发泡剂、原位生成的纳米金属 Fe 为促进葡萄糖石墨化的催化剂,成功制备了 Fe@GE 复合材料,实现了石墨烯膜的简单原位生长;再以 Fe@GE 作为基质材料,通过低温水热法成功将其与纳米 Cu 进行复合,获得了高效、可磁分离的 Fe@GE-Cu 复合材料,其表现出较好的催化还原高价有毒重金属 Cr(VI)的能力。

1 实验部分

1.1 原料

鳞片石墨,青岛华世创精密材料有限公司;葡萄糖,AR,上海江莱生物科技有限公司;氯化铵,AR,扬州中懿化学试剂有限公司;重铬酸钾,AR,上海浦江化工厂;甲酸,AR,徐州索通生物科技有限公司;水合肼,AR,常州同享化工有限公司;六水合三氯化铁,AR,镇江金运来化工有限公司;三水合硝酸铜,AR,上海程欣实业有限公司;无水乙醇、氢氧化钠,AR,苏州大舟化工有限公司;氨水、高锰酸钾,AR,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 制备

1.2.1 还原氧化石墨烯(RGO)的制备

以鳞片石墨为原料,采用 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)。将一定量的 GO 超声分散 2 h,将其加入装有质量分数 95%乙醇的圆柱状玻璃反应器中,在紫外灯激发下还原 12 h,抽滤并清洗 3 次,将所得样品于 60 °C 下真空干燥 48 h,于 N₂ 气氛下在管式炉中 300 °C(升温速率 0.5 °C/min)热还原 1 h,研磨备用,标记为 RGO。

1.2.2 Fe@GE 的制备

称取 4.00 g FeCl₃·6H₂O、3.00 g 葡萄糖、3.00 g NH₄Cl 充分混合,并置于船式坩埚中;在高纯 N₂ 氛围中,以 3 °C/min 速率升温至 900 °C,保温 3 h,冷却至室温后,制得海绵状空心 Fe@GE 复合材料。

为了便于对比,本文采取上述同样方法,将未添加金属催化制得的材料标记为 MCF。

1.2.3 Fe@GE-Cu 的制备

称取 0.05 g Fe@GE 复合材料加入到装有 80 mL 乙醇-水(体积比为 1:1)的反应釜中,再向其中加入 0.35 g(1.45 mmol)Cu(NO₃)₂·3H₂O,匀速搅拌 2 h;用 6 mol/L NH₃·H₂O 调节混合液 pH=10,再匀速搅拌 30 min;加入 1 mL 质量分数 80%的水合肼水溶液,将混合液装入聚四氟乙烯罐中于 95 °C 反应 8 h;反应完毕后,冷却至室温,抽滤,洗涤滤饼,在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h 后,研磨样品,备用,将其标记为 Fe@GE-Cu_{0.65}(复合材料中铜质量分数为 65%)。采用同样方法制备了 Fe@GE-Cu_{0.95}、Fe@GE-Cu_{0.85}、Fe@GE-Cu_{0.75}、Fe@GE-Cu_{0.55}、Fe@GE-Cu_{0.45}。

1.3 材料的催化性能测试

室温下,称取 49 mL 质量浓度为 200 mg/L 重铬酸钾水溶液(用去离子水配制)于 100 mL 烧杯中,搅拌下加入 1 mL 质量分数为 88%的甲酸水溶液,通过 UV-vis 分光光度计检测其吸光度 [Cr(VI)的紫外吸收峰位于 350 nm 处];再加入 10 mg 催化剂 Fe@GE-Cu_{0.65}(催化剂与重铬酸钾的质量比为 1:1),在 1、3 min 时分别取溶液 2 mL,之后,每隔 3 min 取 1 次溶液,高速离心后,测其吸光度,利用重铬酸钾标准曲线(常温下测定不同浓度重铬酸钾的吸光度,绘制标准曲线)计算 Cr(VI)的还原度。其他不同铜含量的催化剂分别重复上述操作,根据 $\ln(\rho_0/\rho_t)=kt$ (ρ_0 : 重铬酸钾起始质量浓度,mg/L; ρ_t : t 时刻重铬酸钾质量浓度,mg/L; k : 速率常数, min⁻¹; t : 反应时间, min) 计算 k 。

1.4 表征与方法

傅里叶变换红外光谱(FTIR):采用 Nicolet 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 集团)分析样品官能团,KBr 压片制样,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

拉曼光谱(Raman):采用 InVia 型拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)测定拉曼光谱,激光波长 514 nm,扫描范围 300~3000 cm⁻¹。

X 射线衍射(XRD):采用 D/max 2000 PC X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)进行 XRD 测试,Cu K α 射线, $\lambda=0.15418$ nm,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim70^\circ$ 。

紫外-可见吸收光谱(UV-vis):采用 UV-2700 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)对试样紫外吸收峰进行检测,测量范围为 200~800 nm。

透射电镜(TEM):采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(日本电子公司)观测样品形貌,加速电压 200 kV。

场发射扫描电镜 (FESEM): 采用 S-900 型场发射扫描电子显微镜 (日本 HITACHI 公司) 分析样品, 加速电压 4 kV。

原子吸收光谱 (ICP): 采用 NovAA300 型原子吸收分光光度计对样品中元素含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌表征

2.1.1 UV-vis 分析

图 1 为还原氧化石墨烯 (RGO)、Fe@GE 和 MCF 的紫外-可见吸收光谱图。由图 1 可见, Fe@GE 在 270 nm 处有 1 个对应于芳香环上 C=C 的特征吸收峰, 这与图中 RGO 的出峰位置相符^[11], 说明该样品中的碳材料是 sp^2 杂化、且具有电子共轭结构的石墨烯。而 MCF 由于未添加金属 Fe 进行催化, 导致其石墨化程度并不高 (出峰位置在 240 nm 处), 以 sp^2 杂化的碳原子数少于 Fe@GE 样品。以上结果表明, 在 900 °C 煅烧下可获得高度石墨化产品 Fe@GE。

2.1.2 Raman 分析

图 2 为 Fe@GE 和 MCF 的拉曼光谱图。由图 2 可见, 未添加金属 Fe 的样品 MCF 的 D 峰要比 G 峰高, 说明 900 °C 下直接煅烧葡萄糖和 NH_4Cl 的混合液获得的碳材料缺陷位较多, 并且其 2D 也不明显, 说明 MCF 的层数较多。然而, 在加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 煅烧后, 从 Fe@GE 的拉曼谱图中发现, 有个较窄的 2D 峰 (双振动拉曼散射峰), 且半峰宽约为 68 cm^{-1} , 表明出现了石墨化程度非常高的少层石墨烯^[12-14]。从 Fe@GE 的 I_D/I_G (D 峰和 G 峰的强度比) 值也可以看出碳材料的缺陷减少, 以 sp^2 杂化的 C 原子数明显增多。所以制备的 Fe@GE 材料具有石

墨烯结构。

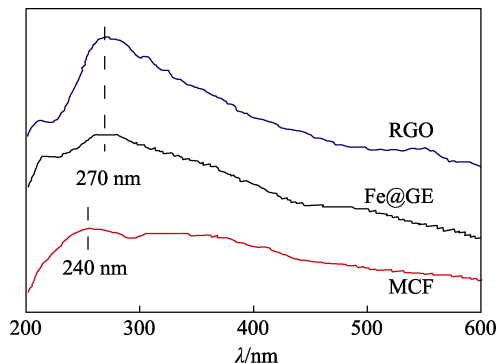


图 1 RGO、Fe@GE、MCF 材料的紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 UV-vis absorption spectra of RGO, Fe@GE and MCF

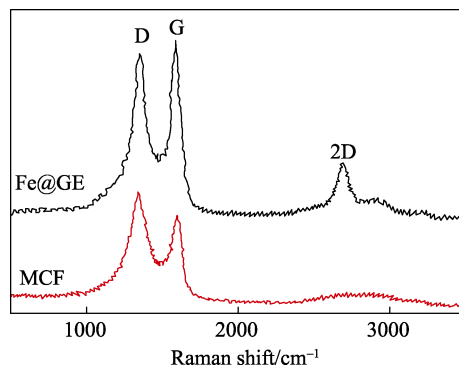


图 2 Fe@GE 和 MCF 的 Raman 谱图
Fig. 2 Raman spectra of Fe@GE and MCF composites

2.1.3 TEM 和 FESEM 分析

图 3a 为 Fe@GE 材料的透射电镜图。可以看出, 经高温煅烧后, 形成了碳材料 (石墨烯) 包覆金属 Fe 的海绵状三维空心球结构, 球体的直径大小较为均一。

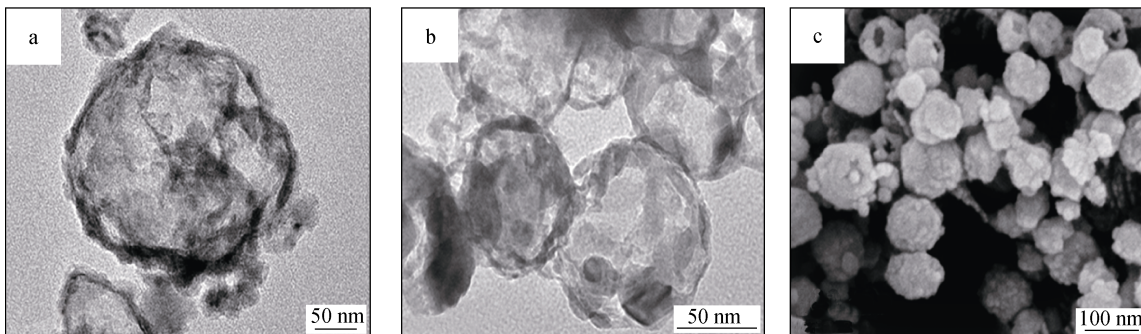


图 3 (a) Fe@GE 的 TEM 图; (b) Fe@GE-Cu_{0.65} 材料的 TEM 图; (c) Fe@GE-Cu_{0.65} 的 FESEM 图
Fig. 3 Typical TEM images of Fe@GE (a) and Fe@GE-Cu_{0.65} (b); FESEM image of Fe@GE-Cu_{0.65}(c)

图 3b 为经低温水热后负载纳米铜的 Fe@GE-Cu_{0.65} 的透射电镜图。可以看出, 在空心 Fe@GE 材料的外表面负载有密集纳米铜粒子, 并且具有孔道结构, 这为其高效的催化性能提供了优良的反应场所。

图 3c 为 Fe@GE-Cu_{0.65} 的场发射扫描电子显微镜谱图。可以看出, 在 Fe@GE 表面负载有近球形的纳米 Cu, 这与其 TEM 图分析结果一致, 证明纳米 Cu 与 Fe@GE 成功复合。

Fe@GE-Cu 复合材料的形成机理如下: 在初始阶段, 熔融的葡萄糖逐渐聚合并形成葡萄糖衍生物, FeCl₃·6H₂O 和 NH₄Cl 均匀分散并吸附到葡萄糖衍生物表面。NH₄Cl 受热分解产生的 NH₃ 和 HCl 气体使聚合物泡壁逐渐变薄, 再通过原位生成的金属 Fe 的催化作用, 使得碳源在较低温度 (900 °C) 下实现石墨化并转变为石墨烯, 制得 Fe@GE 材料。随后 Cu²⁺ 被均匀吸附在 Fe@GE 表面, 在水合肼的还原下, 原位生成 Cu 纳米粒子, 制得 Fe@GE-Cu 复合材料。

2.1.4 XRD 分析

图 4 为 Fe@GE 和 Fe@GE-Cu_{0.65} 的 XRD 谱图。图中 2θ=26° 处是高结晶度石墨的衍射峰^[12,15], 表明在 900 °C 煅烧下、经金属 Fe 的催化, 葡萄糖的石墨化程度较高。此外, 在 2θ=44.8°、65.0° 处, Fe@GE 的衍射峰与标准卡片 (JCPDS:06-0690) 完全一致, 说明生成了立方晶系的 Fe。在 2θ=43.3°、50.4°、74.1° 处, Fe@GE-Cu 材料的衍射峰与标准卡片 (JCPDS: 04-0836) 完全一致, 说明生成了立方晶系 Cu, 且其各衍射峰较高, 表明 Cu 的晶体结构较为完整。

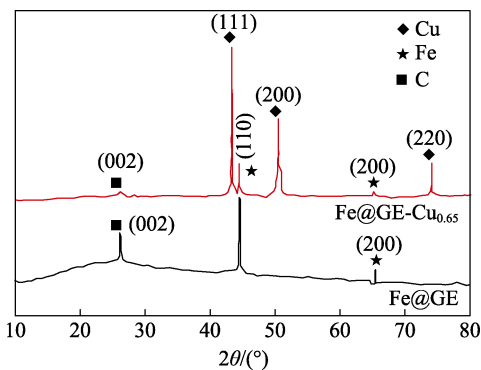


图 4 Fe@GE 和 Fe@GE-Cu_{0.65} 的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of Fe@GE and Fe@GE-Cu_{0.65}

2.1.5 FTIR 和 ICP 分析

图 5 为 Fe@GE 和 Fe@GE-Cu_{0.65} 材料的红外光谱图。由图可见, 3440 cm⁻¹ 处为 O—H 伸缩振动吸收峰, 2931 cm⁻¹ 处为 C—H 的伸缩振动峰, 1068 cm⁻¹ 处为 C—O 的特征振动峰。Fe@GE 在 1646 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动吸收峰经与纳米铜复合后红移至 1635 cm⁻¹ 处, 说明纳米铜成功负载到 Fe@GE 表面。此外, 在负载有 Fe 和 Cu 的材料中也未发现 Fe—O 和 Cu—O 的特征峰 (Fe—O 伸缩振动峰位于 582 和 640 cm⁻¹ 处, Cu—O 伸缩振动峰位于 525 和 609 cm⁻¹ 处^[16-18]), 表明催化剂中没有 Fe₂O₃、Fe₃O₄、Cu₂O 或 CuO 等杂质的存在。

此外, 采用原子吸收分光光度计对 Fe@GE-Cu_{0.65} 中 Fe 和 Cu 含量进行了测定, 10 mg Fe@GE-Cu_{0.65} 中 Fe 和 Cu 的质量分别为 1.901、6.482 mg, 则石墨

烯的质量分数为 16.17%。

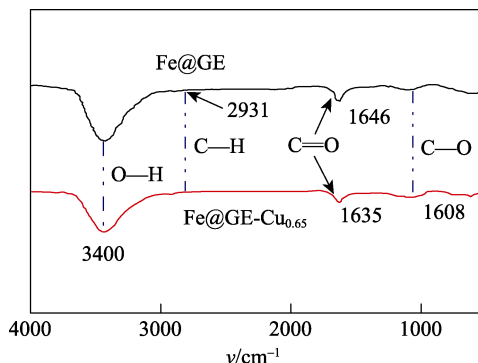


图 5 Fe@GE 和 Fe@GE-Cu_{0.65} 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of Fe@GE and Fe@GE-Cu_{0.65}

2.2 催化还原 Cr(VI) 的性能测试

2.2.1 空白实验

实验发现, 在含有六价铬的溶液中, 仅添加复合催化剂 Fe@GE-Cu_{0.65}、不加入还原剂甲酸时, 六价铬的浓度没有伴随时间的延长而出现明显的变化, 说明无还原剂下, Fe@GE-Cu_{0.65} 并不能对 Cr(VI) 产生催化还原作用。而在同样的六价铬溶液中, 不加入复合催化剂 Fe@GE-Cu_{0.65}、只加入 1 mL 质量分数 88% 的甲酸水溶液时, Cr(VI) 在 1 min 时就基本达到稳定, Cr(VI) 浓度只有 15.92% 的减少, 说明单纯的甲酸对 Cr(VI) 的还原影响不大。

2.2.2 三维 Fe@GE-Cu_{0.65} 催化还原 Cr(VI) 的性能

通常认为, 350 nm 处的紫外吸收峰消失, 表明 Cr(VI) 被完全还原^[1,6]。图 6 为 Fe@GE-Cu_{0.65} 催化还原 Cr(VI) 的效果图。由图 6 可见, Cr(VI) 浓度变化非常快, 在 1、3、6 min 时, Cr(VI) 分别被还原了 52.13%、80.69%、98.73%, 在 9 min 时, Cr(VI) 已基本被还原, 其紫外-可见光谱曲线已基本保持水平, 说明 Cr(VI) 得到了较为充分的还原。

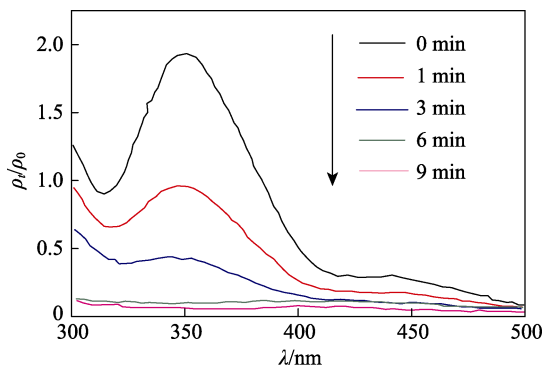


图 6 Fe@GE-Cu_{0.65} 还原 Cr(VI) 的 UV-vis 光谱
Fig. 6 UV-vis spectral evolution with time during the reduction of Cr(VI) in the presence of Fe@GE-Cu_{0.65} catalyst

为了表明 Cr(VI) 已经被还原成 Cr(III), 本文在反应后的溶液中添加了过量的 NaOH 溶液, 发现反

应液由无色变为绿色,说明生成了 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,溶液中存在 $\text{Cr}(\text{III})$ 。

同样以甲酸为还原剂, He^[7]等则以 Cu-有机阳离子环作为催化剂,常温下获得了 75% 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原率,魏应祥^[19]等以膨胀石墨负载 Pd 纳米颗粒为催化剂,在常温下, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率不到 40%, 催化剂的活性很低。复合材料 $\text{Fe@GE-Cu}_{0.65}$ 能使 $\text{Cr}(\text{VI})$ 几乎 100% 还原,说明复合材料 $\text{Fe@GE-Cu}_{0.65}$ 在常温下催化性能更好。

2.2.3 Cu 含量对催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响

本文对催化还原反应进行了动力学曲线拟合,结果发现,按照准一级动力学曲线进行拟合能够较好地描述 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的变化趋势。考察了不同 Cu 含量对催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响,结果如图 7 所示。可以看到,随着 Cu 含量的增大,反应速率常数呈现先增加后减小的趋势,在 Cu 质量分数为 65% 时, k 达到最佳值 (0.48 min^{-1})。这是因为铜含量少,导致 Fe@GE 的含量相对增加,进而增加了催化反应的活性吸附中心位点,促进了催化反应的进行;而当 Fe@GE 的含量过大时,则会造成起催化作用的活性物种 Cu 纳米颗粒数量减少,从而削弱了催化反应的活性位点,降低了催化剂的催化能力。所以, Cu 的质量分数为 65% 时, Fe@GE-Cu 的催化效果最佳。

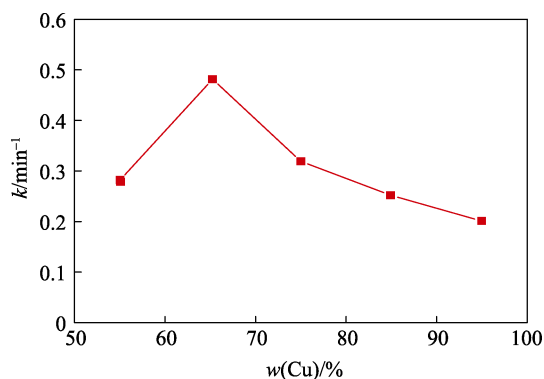


图 7 催化剂 Fe@GE-Cu 中 Cu 质量分数对反应速率常数的影响

Fig. 7 Rate constant for the reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ over different content of copper catalysts

3 结论

采取一步煅烧法原位制备了磁性复合材料 Fe@GE , 并经低温水热法制备了 Fe@GE-Cu 催化剂,通过 XRD、UV-vis、FESEM 对催化剂进行了表征。结果表明,通过一步煅烧法形成了以金属 Fe 为核并在其表面包裹有少层石墨烯膜的三维空心核-壳结构,复合材料具有较少的缺陷和较高的石墨化程度。通过催化还原有毒 $\text{Cr}(\text{VI})$ 来考察复合材料 Fe@GE-Cu 的催化性能,结果表明,当催化剂与重铬酸钾质量比为 1:1,复合物中 Cu 的质量分数为

65%,反应温度为 25 °C,还原剂为甲酸时,9 min 可实现水体中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的移除,高效地解决了重金属污染问题,其展现出取代 Pb、Pt NPs 等贵金属催化剂,用于催化还原处理含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 废水的潜力。

参考文献:

- [1] Dandapat A, Jana D, De G. Pd nanoparticles supported mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ film as a reusable catalyst for reduction of toxic $\text{Cr}(\text{VI})$ to $\text{Cr}(\text{III})$ in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 396(1/2): 34-39.
- [2] Smith A H, Steinmaus C M. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: Recent human findings[J]. Annual Review of Public Health, 2009, 30: 107-122.
- [3] Dinda D, Gupta A, Saha S K. Removal of toxic $\text{Cr}(\text{VI})$ by UV-active functionalized graphene oxide for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(37): 11221-11228.
- [4] Vincent J B. Elucidating a biological role for chromium at a molecular level[J]. Accounts of Chemical Research, 2000, 33(7): 503-510.
- [5] Yadav M, Xu Q. Catalytic chromium reduction using formic acid and metal nanoparticles immobilized in a metal-organic framework[J]. Chemical Communications, 2013, 49(32): 3327-3329.
- [6] Borah B J, Saikia H, Bharali P. Reductive conversion of $\text{Cr}(\text{VI})$ to $\text{Cr}(\text{III})$ over bimetallic core nanocrystals at room temperature[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(7): 2748-2751.
- [7] He X L, Liu Y P, Gong K N, et al. Copper-organic cationic ring with an inserted arsenic-vanadium polyanionic cluster for efficient catalytic $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction using formic acid[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(4): 1215-1217.
- [8] Wei L L, Gu R, Lee J M. Highly efficient reduction of hexavalent chromium on amino-functionalized palladium nanowires[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176/177: 325-330.
- [9] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 308(1/2/3): 60-66.
- [10] Wang C B, Zhang W. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2154-2156.
- [11] Sun Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources[J]. Nature, 2010, 468(7323): 549-552.
- [12] Wang X, Zhang Y, Zhi C, et al. Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors[J]. Nature Communications, 2013, 4(2905): 1-8.
- [13] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(18): 187401-187404.
- [14] Liu L, Wang H, Zhou Z, et al. A facile novel preparation of three-dimensional Ni@graphene by catalyzed glucose blowing for high-performance supercapacitor electrodes[J]. RSC Advances, 2015, 5(91): 74463-74466.
- [15] Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319(5867): 1229-1232.
- [16] Gao Z, Liu J, Xu F, et al. One-pot synthesis of graphene-cuprous oxide composite with enhanced photocatalytic activity[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(2): 276-280.
- [17] Thanh Hieu N, Dai Lam T, Hung Manh D, et al. Facile and solvent-free routes for the synthesis of size-controllable Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 1(3): 1-7.
- [18] Kalidindi S B, Sanyal U, Jagirdar B R. Nanostructured Cu and Cu@ Cu_2O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(38): 5870-5874.
- [19] Wei Yinxian, Tu Weixia. Reduction of hexavalent chromium over the expanded graphite supported palladium nanocatalyst[J]. Chem J Chin Univ, 2014, 35(11): 2397-2402.