

功能材料

CuS/GO 纳米复合材料的制备及光催化降解性能

张转芳¹, 唐林², 孙立^{1*}, 刘勇智¹, 赵春艳¹

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 中车齐齐哈尔车辆有限公司 工艺技术部, 黑龙江 齐齐哈尔 161002)

摘要: 以 Cu(OAc)₂、Na₂S 以及氧化石墨烯 (GO) 为原料, 去离子水作溶剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 为表面活性剂, 在水热条件下合成了 CuS/GO 纳米复合材料。并对其进行了 XRD、FTIR、XPS、SEM 和 TEM 表征。结果发现: 粒径为 10~20 nm 的 CuS 纳米粒子均匀地负载在氧化石墨烯上。CuS/GO 纳米复合材料在可见光照射下对有机物四环素 (TC) 和罗丹明 B (Rh-B) 表现出优异的光催化活性, 在可见光照射 120 min 后分别对 TC 和 Rh-B 降解率达到 68% 和 95%。通过 $-\ln(C/C_0)$ 对反应时间呈现线性关系, 说明样品在降解 TC 和 Rh-B 过程遵循一级动力学原理。

关键词: 氧化石墨烯; 复合材料; 硫化铜; 光催化性能; 功能材料

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 02-0237-06

Preparation of CuS/GO Nanocomposite and Its Photocatalytic Degradation Activity

ZHANG Zhuan-Fang¹, TANG Lin², SUN Li^{1*}, LIU Yong-zhi¹, ZHAO Chun-Yan¹

(1. School of Chemistry and Chemistry Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2. Process Engineering Department, CRRC Qiqihar Rolling Stock Co., Ltd., Qiqihar 161002, Heilongjiang, China)

Abstract: Copper sulfide/graphene oxide (CuS/GO) nanocomposite was prepared by hydrothermal method using Cu(OAc)₂, Na₂S and graphene oxide (GO) as raw materials, deionized water as solvent in the presence of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB). The sample was characterized by XRD, FTIR, XPS, SEM and TEM. The results showed that CuS nanoparticles with particle size of 10~20 nm were dispersed uniformly on GO. CuS/GO nanocomposite exhibited excellent photocatalytic activity against tetracycline (TC) and Rhodamine B (Rh-B) under visible light irradiation. The degradation rates of TC and Rh-B reach 68% and 95% after 120 min visible light irradiation. A linear relationship between $-\ln(C/C_0)$ and reaction time was obtained, suggesting that the degradation process of TC and Rh-B over CuS/GO nanocomposite followed the pseudo-first-order kinetics.

Key words: graphene oxide; composite materials; copper sulfide; photocatalytic property; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21501104); Science and Technology Planning Project of Qiqihar (GYGC-201701, GYGC-201707)

近年来, 环境污染尤其在水污染方面引起人们的高度重视, 水中污染物包括抗生素, 有机碳氢化合物和工业染料。抗生素使用普遍且本身稳定性好, 但是其残留物容易引起耐药细菌和抗生素基因的传播, 会更加严重的破坏到生态系统^[1-2], 因此, 选择一项高效的抗生素废水处理尤为重要。采用光催化

降解有机污染物方法由于温和而且环保被普遍使用^[3-4]。半导体催化技术作为一种高效, 绿色的水处理技术在环境治理, 净化水源起着关键的作用^[5], 纳米硫化铜 (CuS) 作为 P 型半导体, 禁带宽度为 2.0 eV 的半导体材料^[6], 其禁带宽度较窄, 同时易被可见光激发, 并且其光化学性能稳定, 无毒, 价

收稿日期: 2018-07-29; 定用日期: 2018-12-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180562

基金项目: 国家自然科学基金青年资助项目 (21501104); 齐齐哈尔市科学技术计划项目 (GYGC-201701, GYGC-201707)

作者简介: 张转芳 (1977—), 女, 博士。联系人: 孙立 (1984—), 女, 副教授, E-mail: zzhao2014@163.com。

格低廉等优点, 直接可利用可见光对污染物进行光催化降解。但是 CuS 纳米材料作为光电材料应用在光电领域的时候, 经常会出现自我团聚的现象^[7]。同时使用过程中存在高的空穴-电子的复合几率, 这样就降低了催化剂的活性, 从而抑制了 CuS 的光电效能, 严重限制了它的应用。因此, 构建一种在可见光下具有高效催化性能的物质仍然是一项具有挑战的工作。

如果引入一种材料不但可以阻碍 CuS 纳米粒子的自团聚, 还能够提高 CuS 本身的光生电子的转移效率将是一种行之有效的方法。氧化石墨烯(GO)碳层上富含环氧基、羟基、羧基等官能团^[8], 氧化石墨烯因其比表面积大, 易被离解及插层, 可用来作为半导体 CuS 纳米粒子的支撑材料。并且因为 GO 上具有反应活性点, 它可以使具有光催化性质的半导体材料金属化合物纳米颗粒均匀的锚定在上面形成纳米复合材料, 这样的复合材料不仅可增加光电子的转移速度, 而且在不同组成之间存在着协同效应导致复合材料表现出优异的光催化活性, 因此合理设计制定出 CuS 与石墨烯复合的纳米材料是一项很有意义的工作。

本文在水热条件下将 CuS 纳米粒子原位生长在氧化石墨烯片层上合成 CuS/GO 纳米复合材料, 并且 CuS 纳米粒子负载在氧化石墨烯上具有粒度分布均匀, 团聚程度低, 纯度高, 晶格发育完整等特点, 相对有机污染物 TC/Rh-B 显示很好的光催化效果。实现在可见光照射下对四环素类抗生素及罗丹明 B 的高效降解, 为进一步从事污水及环境污染控制提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

膨化石墨(300目)工业级, 青岛天缘有限公司; 醋酸铜 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$ 、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、氢氧化钠(NaOH)、硫化钠(Na_2S), 分析纯、天津科密欧股份有限公司, 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB), 分析纯, 实验用水为二次去离子水。

Bruker-AXS(D8)型 X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司, Cu 靶, 加速电压 40 kV, 扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$; Tecnai G2 F30 S-TWIN 型透射电镜(TEM), 美国 FEI 公司, 加速电压为 300 kV; S4300 扫描电镜(SEM); 日本日立公司, 加速电压为 20 kV; Spectrum one 型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国 P. E. 公司, KBr 压片; ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS), 美国 Thermo 公司, 使用 $\text{Al } K_{\alpha}$ 激发(1486.6 eV)。

1.2 CuS/GO 纳米复合材料的制备

用改良的 Hummers 法以膨胀石墨为原材料来

制备氧化石墨烯^[8]。称取 40 mg 氧化石墨烯置于 100 mL 烧杯中, 加入 30 ml 去离子水超声振荡 2 h, 获得稳定的氧化石墨烯悬浮液。然后加入 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (200 mg, 1.1 mmol), 并且在 50 mL 烧杯中加入 5 mL 乙二醇作为溶剂分散 Na_2S (50 mg, 0.9 mmol), 期间加入 NaOH (6 mg, 0.15 mmol) 和表面活性剂(CTMAB) (20 mg, 0.05 mmol) 混合均匀后; 将上述两种悬浊液迅速混合, 在 60°C 水浴加热 0.5 h 后转移到 50 mL 反应釜。在 130°C 加热反应 20 h 后自然冷却, 将所得悬浊液抽滤, 获得黑色固体粉末。将产物命名为 CuS/GO。

1.3 光催化性能测试

TC 和 Rh-B 在本文中作为目标污染物来评估催化剂的催化活性。将 30 mg CuS/GO 加入到 100 mL 10 mg/L 的 TC 溶液或 Rh-B 溶液中。在被激发照射前, 先将悬浮液在黑暗中搅拌 60 min 后达到吸附平衡。随后溶液在 300 W 氙灯(用 420 nm 的滤光片滤光处理)照射下考察 CuS/GO 样品对 TC 或者 Rh-B 光催化活性。随后每隔一定时间取 3 mL TC 或者 Rh-B 溶液过离心后去除杂质, 通过紫外可见分光光度计记录 TC 或者 Rh-B 浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 CuS/GO 纳米复合材料 FTIR 及 XRD 谱图

CuS/GO 纳米复合材料的 FTIR 见图 1a, 由于样品具有比较强的吸湿性, 在 $3600\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 内出现较宽峰主要源于 GO 所吸附的 H_2O ^[9], 以及对应官能团—OH 峰, 在 1633 cm^{-1} 处为 GO 上官能团对应于 C=O 键伸缩振动吸收峰, 1205 cm^{-1} 处是—COH 基团的特征峰, 1116 cm^{-1} 处是 C—O 的伸缩振动吸收峰。 $650\sim 511\text{ cm}^{-1}$ 处是 Cu—S 键的伸缩振动引起的特征峰^[10]。

CuS/GO 纳米复合材料的 XRD 谱图见图 1b, $2\theta=26.8^\circ$ 处对应于石墨(G)的(002)面特征衍射峰。在 GO 的 XRD 谱图可以看出, 在 $2\theta=11.5^\circ$ 附近有衍射峰, 对应于氧化石墨烯晶面(002), 而在 26.8° 处的衍射峰基本消失, 说明经过氧化改性后, 在石墨片层上引入大量的官能团与缺陷, 同时引入的大量含氧官能团使氧化石墨烯具有很好的亲水性, 层间水分子也使石墨片层间距离增加, 产物的层间距由 0.335 nm 增加到 0.794 nm^[11]。在 CuS/GO 的 XRD 谱图中, $2\theta=27.74^\circ$ 、 29.42° 、 31.74° 、 46.30° 、 48.10° 、 59.60° 分别对应 CuS 的(101)、(102)、(103)、(105)、(008)、(108)晶面, 以上复合材料中所有衍射峰与单斜 CuS 的标准图(JCPDS80-1268)对应^[12], 所得到的产物为 CuS/GO 复合材料。并从 XRD 结果上能够看到尖锐且高的衍射峰, 表明所合成的样品结晶度非常高。而结晶度好有利于提高材料的光催化活性。

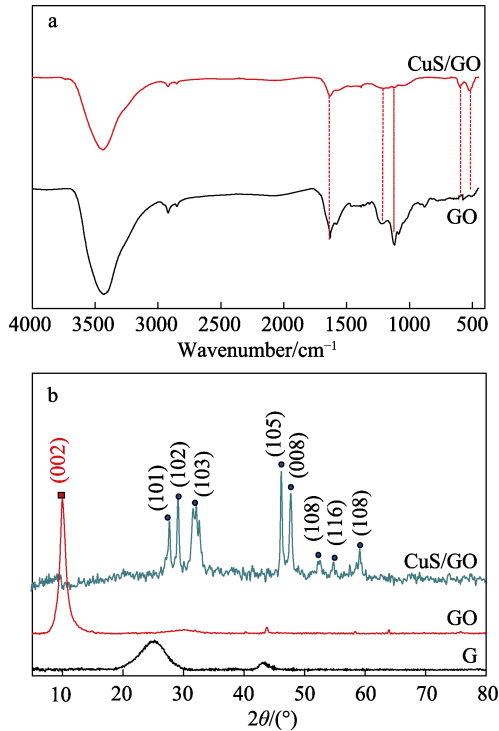


图 1 CuS/GO 及 GO 的 FTIR (a); CuS/GO、GO 及 G 的 XRD 图像 (b)
 Fig. 1 (a) FTIR spectra of CuS/GO and GO; (b) XRD patterns of CuS/GO, GO and G

2.2 XPS 分析

由于样品为 CuS/GO 纳米复合材料, 并且 CuS 纳米粒子基本以化学方式负载在氧化石墨烯表面, 这样导致氧化石墨烯表面元素的化学环境发生变化, 对样品进行 XPS 测试, 见图 2。

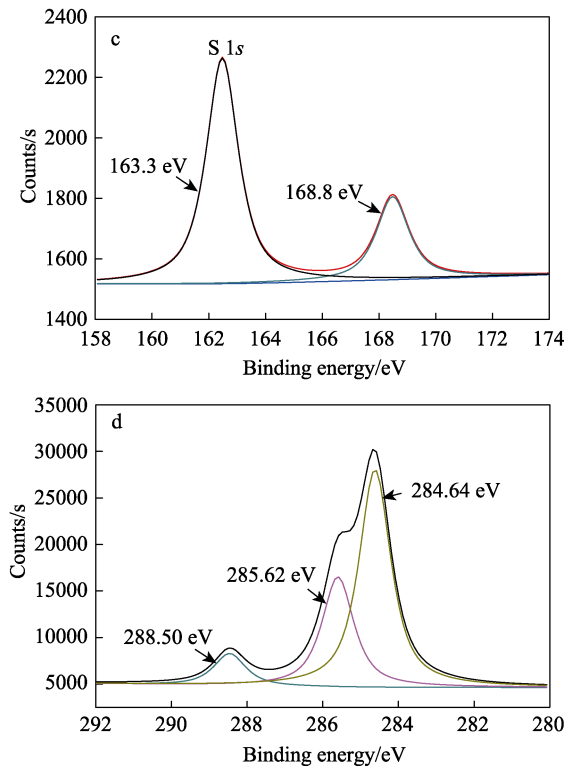
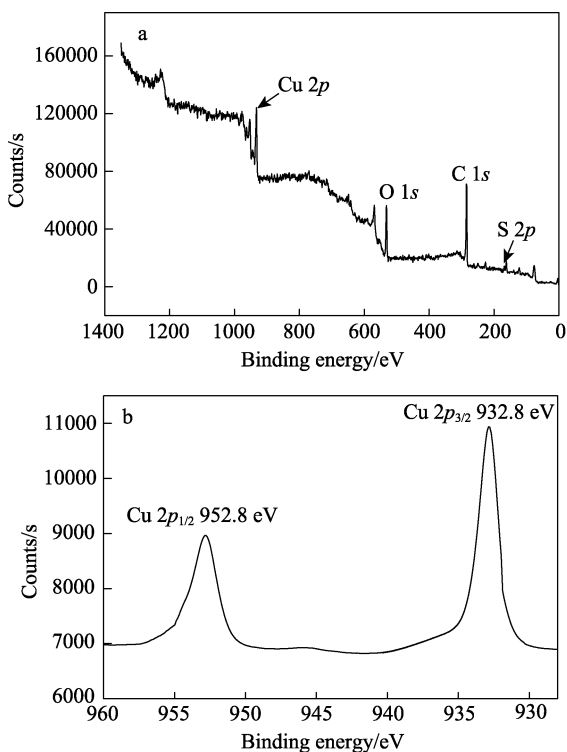


图 2 CuS/GO 的 XPS 全谱谱图 (a); Cu 2p 的 XPS 谱图 (b); S 1s 的 XPS 谱图 (c); C 1s 的 XPS 谱图 (d)
 Fig. 2 (a) XPS spectra of CuS/GO; (b) XPS spectra of Cu 2p; (c) XPS spectra of S 1s; (d) XPS spectra of C 1s

从全谱 (图 2a) 可以看到, 在整个复合材料中主要有 Cu、S、O 和 C 峰。Cu 的高分辨 XPS 谱图 (图 2b) 中, 二价铜离子的轨道 Cu 2p_{3/2}、Cu 2p_{1/2} 峰值分别为 932.8 和 952.8 eV^[13]。S 1s 的 XPS 谱图 (图 2c) 可以看到呈现两个主要特征峰, 分别为 163.3 和 168.8 eV, 并且这两个峰轨道旋转能量差为 5.5 eV, 峰的分离值可以归属为 S²⁻ 的结合能^[14]。如图 2d 所示, 在 285.62, 284.64 和 288.50 eV 处有 3 个结合能分别归属于 C—C、C—O 以及 O=C—OH^[15]。通过 XPS 表征结果可以确定复合材料的组成以及价态变化, 进一步确定成功合成了 CuS/GO 纳米复合材料。

2.3 形貌分析

从 GO 的 TEM 图 (图 3a) 可以看到, 作为支撑材料氧化石墨烯分散非常好, 并且片层非常薄, 这样有利于作为负载金属硫化物纳米粒子的支撑材料。从 CuS/GO 纳米复合材料的 TEM 图 (3b) 可以看到, CuS 纳米粒子非常均匀地分布在氧化石墨烯上, 且粒径为 10~20 nm 左右。CuS/GO 纳米复合材料的 SEM 图 (图 3c) 可以看到, 硫化铜纳米粒子在氧化石墨烯片层上下层都有分布, 这样分布均匀的硫化铜纳米粒子有利于光生载流子的传输, 并且氧化石墨烯的片层增加光生载流子传输速度, 可以成为光催化的捕获中心。CuS/GO 的高分辨透射电镜

(图 3d) 分析硫化铜纳米粒子的晶格条纹的间距为 0.28 nm, 对应于 CuS 的 (103) 晶面^[16]。从高分辨透射电镜图可以得出最终合成的 CuS/GO 复合材料中 CuS 纳米粒子具有粒度分布均匀, 团聚程度低, 纯度高, 晶格发育完整。这一结果与 XRD 分析相一致。

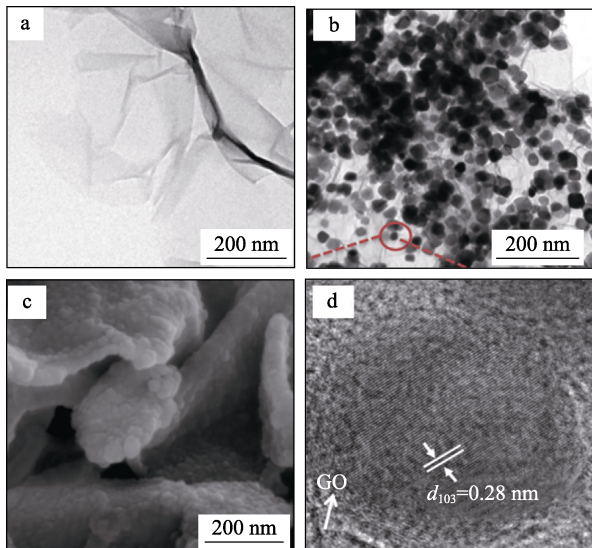


图 3 GO 的 TEM 图 (a); CuS/GO 的 TEM 图 (b); CuS/GO 的 SEM 图 (c); CuS/GO 的 HR-TEM 图 (d)
Fig. 3 (a) TEM image of GO; (b) TEM image of CuS/GO; (c) SEM image of CuS/GO; (d) HR-TEM image of CuS/GO

2.4 CuS/GO 纳米复合材料光催化性能

由于抗生素四环素 (TC) 化学稳定性高不易通过生物降解或者常规的物理化学去除, 本文将 CuS/GO 纳米复合材料在可见光下降解 TC 作为光催化能力的评估, 随着辐射时间的推移, TC 分子在 350 nm 波长处的吸收峰强度逐渐降低。如图 4a 所示, 光催化降解率是通过下式计算:

$$D/\% = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: D 为降解率, C 和 C_0 分别是初始和测试中对应的溶液浓度。

从降解率结果可知, 光照 120 min 后使用 CuS/GO 纳米复材料对 TC 降解率达到 68%, 而未加催化剂条件下光催化降解率为 4.3%, 单加 CuS 纳米粒子的降解率为 44%, 如图 4b 所示。从 $-\ln(C/C_0)$ 对时间的关系曲线可以看出呈线性关系, 如图 4c 所示, 说明整个降解过程遵循一级动力学方程 (式 2):

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

式中, k 为准一级动力常数^[17]。CuS/GO 的动力常数 k 为 0.089 min^{-1} , 约是单加 CuS (0.047 min^{-1}) 的 2 倍。这说明 CuS/GO 纳米复合材料中 CuS 纳米粒子与 GO 复合起到协同效应增加了催化活性。并且通过重复光催化实验 3 次得知, 样品对 TC 的催化

能力基本没有改变, 如图 4d 所示, 这说明样品的催化性质具有很好的重复性。为长期使用提供基本保障。

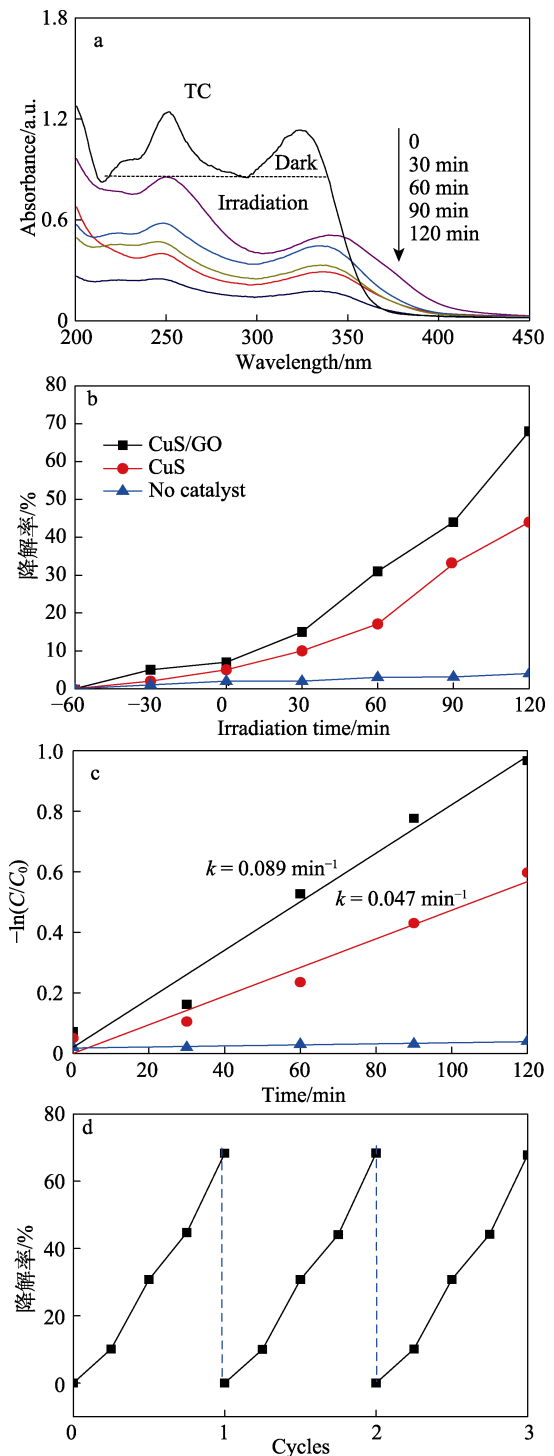


图 4 在可见光照射下 TC 的光催化降解光谱图 (a); 四环素在不同时间的降解率 (b); $-\ln(C/C_0)$ 与时间关系 (c); CuS/GO 光催化降解 TC 的 3 次重复实验图 (d)
Fig. 4 Adsorption spectra of TC over CuS/GO nanocomposite under visible light irradiation (a); Degradation rate of TC with reaction time (b); Relationship between $-\ln(C/C_0)$ and time (c); Recycling experiments of photocatalytic degradation of TC over CuS/GO for three times (d)

工业染料 Rh-B 是较常用的染料, 其染料废水色度高, 有机物污染大, 很难用传统的方法处理。在可见光照射下, 样品 CuS/GO 降解 Rh-B 溶液吸光度随时间的变化曲线, 如图 5a 所示, 随着可见光照射时间的增加, Rh-B 分子在 554 nm 波长处的吸收峰强度逐渐降低。同时研究只加氧化石墨烯和 CuS 纳米粒子光降解 Rh-B 实验, 发现光照时间 120 min 后样品 CuS/GO 对 Rh-B 降解率达到 95%, 如图 5b 所示。根据公式 (1) 得知, $-\ln(C/C_0)$ 对时间呈线性关系, 说明整个降解过程遵循一级动力学方程, 如图 5c 所示。并且 CuS/GO 作为催化剂的降解动力学常数 k 值为 0.0198 min^{-1} , 约是单加 CuS (0.0038 min^{-1}) 催化效率的 5.2 倍。是单加 GO (0.0017 min^{-1}) 的 12 倍。同时对 CuS/GO 纳米复合材料光催化降解 Rh-B 进行 3 次重复实验, 发现降解能力基本没有发生变化, 如图 5d 所示, 说明 CuS/GO 在光催化降解 Rh-B 重复性好。

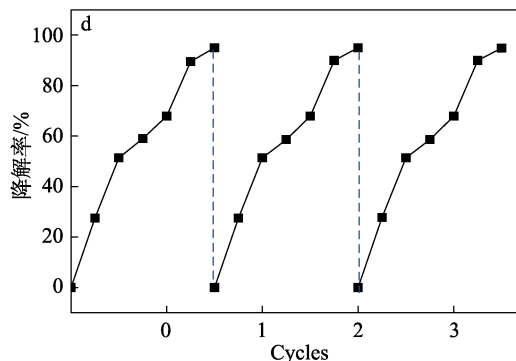
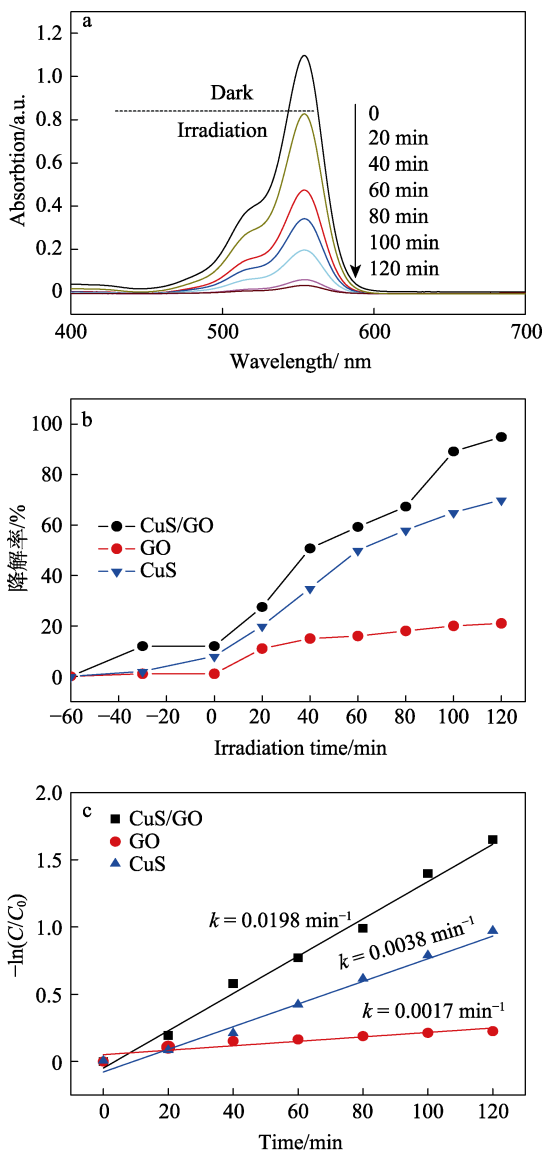


图 5 光催化降解罗丹明 B 的吸收光谱图 (a); 罗丹明 B 在不同时间的降解率 (b); 在不同催化剂作用下对应的一级曲线图 (c); CuS/GO 光催化降解罗丹明 B 的 3 次重复实验图 (d)

Fig. 5 Adsorption spectra of Rh-B over CuS/GO nanocomposite under visible light irradiation (a); Degradation rate of Rh-B over different catalysts with irradiation time (b); Adsorption kinetics curves of Rh-B over different samples (c); Recycling experiments of photocatalytic degradation of Rh-B over CuS/GO for three times (d)

2.5 CuS/GO 纳米复合材料形成机理及光催化机理

石墨烯通过氧化处理, 将含氧基团引入到石墨烯层间, 并且在其中的每一层都被接枝了许多的含氧基团, 包括 ($-\text{COO}$ 、 $=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COH}$ 等), 如图 6a 所示。从而使得层与层间的间隔增大, 其表面的电负性官能团具有亲水性, 表面活性剂的憎水基团附着在石墨烯的憎水区, 然后亲水基团与氧化石墨烯的自身的负电性基团共同使石墨烯具有亲水性, 在水做溶剂的条件下, 这些负电性与溶液中的 Cu^{2+} 结合, 如图 6b 所示, 使得 Cu^{2+} 与 GO 表面的含氧基团络合反应产生 $[\text{COCu}]^+$ 和 $[(\text{CO})_2\text{Cu}]$, 化学吸附形成的 $[\text{COCu}]^+$ 和 $(\text{CO})_2\text{Cu}$ 与溶液中 S^{2-} 继续络合生成 $[\text{Cu}(\text{CO})(\text{S})_2]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{S})_2]^{2-}$, 然后在水热条件下脱水结晶形成 CuS 纳米粒子均匀的负载在氧化石墨烯表面^[18], 形成 CuS/GO 纳米复合材料如图 6c 所示。

利用 CuS/GO 复合纳米材料作为光催化剂反应机理如图 7 所示。

首先, TC 或罗丹明 B 很容易被快速吸附到复合材料催化剂表面, 同时硫化铜作为具有窄的禁带宽度的半导体, 能够在可见光激发下形成电子-空穴对 (e^-/h^+), 如反应 (1) 所示。大量的光生电子能够从硫化铜的 E_{VB} 迁移到 E_{CB} , 以至于留下空穴在硫化铜的 E_{VB} 上, 并且这些光生电子容易从氧化石墨烯表面迁移出来, 氧化石墨烯可以作为电子存储基地将有效阻止电子和空穴的复合, 光生电子可以与空气中 O_2 反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 如反应 (2) 所示, 而 $\cdot\text{O}_2^-$ 具有很强的氧化性质。CuS 价带上的空穴与其表面的羟基反应形成非常活泼的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) [反

应(3))。同时,活泼的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)与CuS/GO纳米复合材料吸附的有机物(TC或者Rh-B)相互作用,使得TC或者Rh-B有机分子被降解成甲酸甲酯等小分子或者水、二氧化碳^[19][反应(4、5)]。

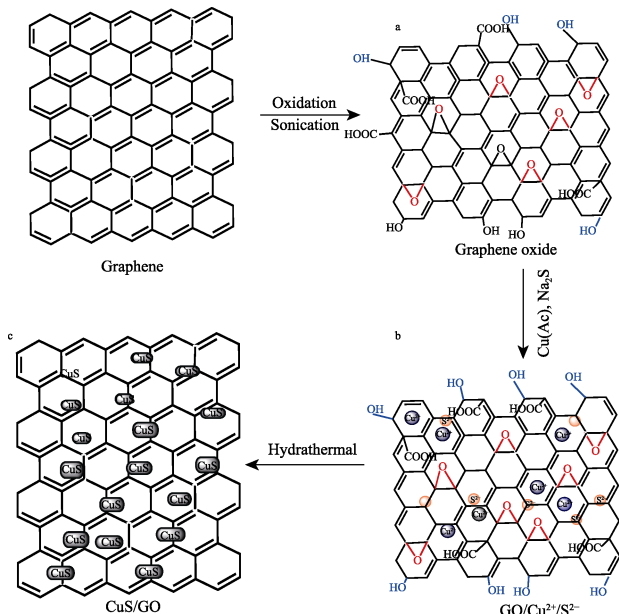


图 6 CuS/GO 纳米复合材料形成的过程及机理图

Fig. 6 Formation process and mechanism of CuS/GO nanocomposite

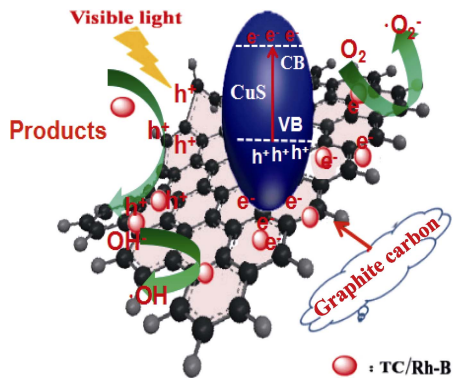
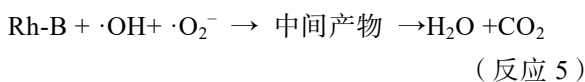
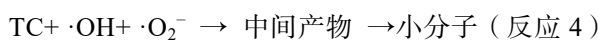
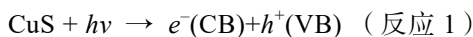


图 7 CuS/GO 纳米复合材料光催化降解不同有机物的机理图

Fig. 7 Schematic of the mechanisms for the different reactions over CuS/GO nanocomposite



3 结论

本文通过一锅水热法制备出一种具有很好催化

活性的CuS/GO纳米复合材料,而且样品中CuS纳米粒子以粒径为10~20 nm均匀地负载在氧化石墨烯表面,形成稳定的具有双功能性质的催化剂。并且通过对有机污染物催化降解研究,所合成的CuS/GO纳米复合材料呈现出很好的光催化活性。在可见光照射下降解抗生素TC和工业染料Rh-B效率分别达到68%和95%,具有一定的光催化活性。

参考文献:

- [1] Wang M Y, Iocozia J, Sun L, *et al.* Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 2182-2202.
- [2] Li J, Ma Y, Ye Z, *et al.* Fast electron transfer and enhanced visible light photocatalytic activity using multi-dimensional components of carbon quantum dots@3D daisy-like In₂S₃/single-wall carbon nanotubes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204(5): 224-238.
- [3] Chen Y, Lu Q J, Yan X L. Enhanced photocatalytic activity of the carbon quantum dot-modified BiOI microsphere[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11: 60.
- [4] Nguyen C C, Vu N N, Do T O. Efficient hollow double-shell photocatalysts for the degradation of organic pollutants under visible light and in darkness[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 4413-4419.
- [5] Yu Y, Yu J C, Chan C Y, *et al.* Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using Carbon nanotubes for the treatment of azo dye[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61(1): 1-11.
- [6] Ke Chuan (柯川), Cai Fanggong (蔡芳共), Yang Feng (杨峰), *et al.* Preparation and photoelectrical properties of CuS/TiO₂ nanotube heterojunction arrays[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2013, 34(2): 423-428.
- [7] Zhang Y, Tian J, Li H, *et al.* Biomolecule-assisted, environmentally friendly, one-pot synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic performance[J]. *Langmuir*, 2012, 28 (35): 12893-12900.
- [8] Yang Y, Tian C G, Wang J C, *et al.* Facile synthesis of novel 3D nanoflower-like Cu₂O/multilayer graphene composites for room temperature NO_x gas sensor application[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7369-7378.
- [9] Andrews R, Jacquesa D, Dickeyb E C, *et al.* Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures[J]. *Carbon*, 2001, 39(11): 1681-1687.
- [10] Yang Ying (杨颖), Dong Xiangting (董相廷), Wang Jinxian (王进贤), *et al.* Construction of Cu₂O/rGO nanocomposites and their application in detection of NO_x gas molecule[J]. *Journal of Synthetic Crystals (人工晶体学报)*, 2015, 44(6): 1603-1607.
- [11] Zhao C J, Wu X, Zhang X J, *et al.* Facile synthesis of layered CuS/RGO/CuS nanocomposite on Cu foam for ultrasensitive nonenzymatic detection of glucose[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 785(15): 172-179.
- [12] Zhao J W, Li Y Z, Ji F, *et al.* Syntheses, structures and electrochemical properties of a class of 1D double chain polyoxotungstate hybrids [H₂d-ap][Cu(Dap)₂]_{0.5}[Cu(Dap)₂(H₂O)] [Ln(H₂O)₃(A-GeW₁₁O₃₉)]·3H₂O[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(15): 5694-5706.
- [13] Lee H, Kwak Su B, Park N K, *et al.* Assembly of a check-patterned CuS_x-TiO₂ film with an electron-rich pool and its application for the photoreduction of carbon dioxide to methane[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393(30): 385-396.
- [14] Bao L, Zhang Z L, Tian Z Q, *et al.* Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: From preparation to luminescence mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(48): 5801-5806.
- [15] Dubale A A, Tamirat A G, Chen H M, *et al.* A highly stable CuS and CuS-Pt modified Cu₂O/CuO heterostructure as an efficient photocathode for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 2205-2216.
- [16] Liu P B, Huang Y, Yan J, *et al.* CuS nanoplatelets arrays grown on graphene nanosheets as advanced electrode materials for supercapacitor applications[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(8): 5536-5546.
- [17] Zheng J H, Hu Y D, Zhang L. Design and construction of bifunctional magnetically recyclable 3D CoMn₂O₄/CFs hybrid as adsorptive photocatalyst for the effective removal of contaminants[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(36): 25044-25051.
- [18] Yu Xiuna (于秀娜). Preparation of micro/nano-composite photocatalyst and study on the degradation mechanism based on antibiotic wastewater degradation[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学): 2015.
- [19] Roland M. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity[J]. *Advance Functional Materials*, 2014, 24(17): 2421-2440.