

ZnO/RGO 复合材料的结构及其光催化性能研究

陈小刚 贺蕴秋* 张 琼 李林江 胡栋虎

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 本实验以 ZnSO_4 和氧化石墨(Graphite Oxide, GO)原料,在低温环境下($60\text{ }^\circ\text{C}$)制备了层状 ZnO/RGO(ZnO/Reduced Graphite Oxide)复合材料。通过对 ZnO/RGO 复合材料进行 XRD、FTIR、XPS 和 FE-SEM 等测试,表征了产物的晶相结构、界面状况及微观形貌特征。氧化石墨在与 ZnO 的复合反应过程中其活性基团消失或减弱,氧化石墨自身被还原为一种类石墨物质(Reduced GO, RGO);GO 的预处理过程对产物的形貌有较大影响,采用稀碱溶液对石墨的剥离处理有利于产物的层状结构形成。本文还以甲基橙为目标降解物,考察了不同条件下所得催化剂的紫外光催化性能。研究表明,ZnO/RGO 纳米复合材料大大提高了 ZnO 紫外光催化活性。光致发光谱(PL)显示,ZnO/RGO 复合材料的荧光发射峰强度比纯 ZnO 有较大降低,说明 ZnO 的光激发电子在氧化石墨的还原产物 RGO 和 ZnO 纳米颗粒之间存在界面电子转移效应,因而抑制了 ZnO 中光生电子-空穴对的复合,从而提高了 ZnO 的光催化性能。

关键词: 氧化锌; 氧化石墨; 光催化; 层状结构

中图分类号: TQ132.4⁺1; O643.36⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1953-07

Structure and Photocatalytic Properties of ZnO/RGO Composite

CHEN Xiao-Gang HE Yun-Qiu* ZHANG Qiong LI Lin-Jiang HU Dong-Hu

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: ZnO/RGO (ZnO/Reduced Graphite Oxide) composites were synthesized at low temperature ($60\text{ }^\circ\text{C}$) using ZnSO_4 and GO (Graphite Oxide) as precursors. The as-prepared samples have been characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), etc. During the formation the composites, GO was reduced to RGO (Reduced Graphite Oxide, RGO). The actives groups, such as C=O and C-O-C disappeared or sharply weakened, while C=C appeared in the reaction processes. The ZnO/RGO composites have layered structures, which greatly dependent on the pretreatment means of GO. Compared with pure ZnO, ZnO/RGO composites showed greatly enhanced UV photocatalytic activity. Photoluminescence (PL) spectra of ZnO/RGO showed a significant decline compared to that of pure ZnO, suggesting the inhibited recombination of excited electron hole pair (e^-h^+). The enhancement of photocatalytic activity for ZnO/RGO could be attributed the migration effect of photoinduced electrons on the interface of RGO and ZnO.

Key words: zinc oxide; graphite oxide; layered structure; photocatalysis

光催化是纳米半导体材料的独特性能之一,具有效率高、能耗低、反应条件温和、适用范围广及无二次污染等突出特点,在环境污染治理方面倍受关

注^[1,2]。其中,纳米 ZnO 因无毒无害、价格低廉及光催化性能好等特点,在光催化领域中具有十分广阔的应用前景^[3,4]。

收稿日期:2009-07-27。收修改稿日期:2009-09-12。

国家自然科学基金资助项目(No.50672066)。

*通讯联系人。E-mail: heyunqiu@mail.tongji.edu.cn, Tel: 021-65901283

第一作者: 陈小刚,男,25岁,硕士研究生;研究方向:氧化锌/氧化石墨复合材料的光电化学性能。

在光催化反应过程中,光生载流子的快速复合是抑制光催化效率的主要原因^[9]。因此,如何促使电子向半导体表面的输运和减少载流子的复合,成为众多学者研究的目标。近年来,国内外学者采用了众多方法来提高半导体材料的光催化性能。半导体表面贵金属沉积被认为是一种有效的捕获电子的改性方法,贵金属如 Au^[6,7], Pt^[8], Pd^[9]和 Ag^[10]等沉积在半导体表面后,可以和半导体形成肖特基势垒,起到捕获光生电子、降低电子-空穴对复合的作用,从而提高半导体材料的光催化性能。两种半导体复合,可以在光催化剂中形成激发电子的俘获陷阱,也可以达到延长电子-空穴对寿命的目的。目前已有大量文献报道了 WO₃-ZnO^[11], TiO₂-ZnO^[12], SnO₂-ZnO^[13,14], V₂O₅-ZnO^[15]和 ZnS-ZnO^[16]等多种二元复合型半导体光催化剂。此外,随着碳纳米管(CNT)、富勒烯(C60)、石墨烯等碳系材料的不断出现,这些材料也逐渐被引入到光催化材料体系中^[17-19]。它们的作用在于一方面可以减少纳米粒子的团聚,增加有效活性位^[20];另一方面也可以通过传输电子的途径^[21],以至于减小光生电子-空穴对的复合几率,从而使复合催化剂的光催化活性得到提高。

以上改性研究虽然可以部分改善光催化剂的性能,但仍然存在诸多问题。如贵金属沉积工艺复杂,制备条件苛刻;复合半导体中的电子陷阱也可能成为电子-空穴对的复合中心;碳纳米管和 C60 等材料成本过高,限制了其应用推广。

氧化石墨(Graphite Oxide, GO)是天然石墨经强氧化剂氧化得到一种层状化合物,其层间距远大于石墨。氧化后石墨片层上可以形成 C=O、C-O-C、C-OH 等极性基团^[22],因而氧化石墨具有比表面积大、层间离子交换能力强等特点,这些特点有利于氧化石墨与无机材料的复合。并且以氧化石墨作为载体所制备的纳米复合材料显示出了诸多优越的性能^[23,24],而其成本却比碳纳米管复合材料低很多,因而具有潜在的应用前景。目前的研究主要集中在氧化石墨/有机物纳米复合材料方面^[25-27],关于氧化石墨/无机物复合材料的研究相对较少。

本试验控制 $c_{\text{Zn}}:c_{\text{OH}}=1:20$,在低温(60 °C)条件下通过不同的反应途径制备了 ZnO 和层状 ZnO/RGO (ZnO/Reduced Graphite Oxide)复合材料。复合材料形成的同时,氧化石墨被还原为一种类石墨物质 RGO(Reduced GO),ZnO 和 RGO 界面间的电子转移有效地抑制了光生电子-空穴对的复合,从而提高

了 ZnO 的光催化效率,本文还对此复合材料形成方式及光催化反应过程的特点等问题进行了探讨。

1 试验部分

1.1 材料的制备

本试验所用试剂均为分析纯,购自上海国药试剂公司,所用溶剂为实验室自制高纯去离子水($\rho \approx 17 \text{ M}\Omega$),氧化石墨用改进的 hummer 法^[28]制得。

1.1.1 ZnO 的制备

将 100 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 ZnSO₄ 溶液水浴加热至 60 °C,缓慢加入 100 mL 4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液。然后在 60 °C 水浴中充分搅拌反应 30 min,过滤,用去离子水清洗至 pH 值为中性,最后样品在 80 °C 干燥 24 h。

1.1.2 ZnO/RGO 的制备

为了进一步增大氧化石墨的层间距并提高氧化石墨片层的分散性,分别采用不同试剂对氧化石墨进行剥离处理。操作过程为:取不同试剂与一定量氧化石墨溶胶混合均匀超声处理 30 min,超声结束后将该混合溶胶加入 0.2 mol·L⁻¹ ZnSO₄ 溶液混合搅拌 10 min。然后将该混合溶液转入 60 °C 水浴中用 NaOH 溶液滴定,之后过程与制备 ZnO 过程相同。整个体系中维持 $c_{\text{ZnSO}_4}:c_{\text{NaOH}}=1:20$ 。

文中命名方法为:纯的 ZnO 记作 P-ZnO;H₂O、NaOH 和 NH₃·H₂O 剥离的氧化石墨作为前驱物所得到的 ZnO/RGO 复合材料,分别记作 W-ZnO/RGO、N-ZnO/RGO 和 NH-ZnO/RGO;为了比较各种试剂对 GO 的作用,还采用了未经水或碱溶液处理的 GO 作为前驱物,制备了 ZnO/RGO 复合材料,记作 U-ZnO/RGO。各种反应组分见表 1。

表 1 各种样品的反应组分及 ZnO 晶粒尺寸

Table 1 Starting chemicals and crystal size

No.	Sample	Exfoliation reagent	Crystalline size of ZnO / nm
1	P-ZnO	—	26.1
2	U-ZnO/RGO	—	25.4
3	W-ZnO/RGO	H ₂ O	25.3
4	N-ZnO/RGO	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	23.4
5	NH-ZnO/RGO	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	23.2

1.2 样品的表征及光催化性能测试

1.2.1 样品的表征

样品物相分析采用日本理学公司 D/maxrB12KW 全自动 X-射线衍射仪(XRD),衍射源为

铜靶(Cu $K\alpha=0.154\ 18\ \text{nm}$), 电流为 60 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 样品中的分子结构表征采用德国布鲁克公司 EQUINOX-55 型红外光谱分析仪(FTIR), 测试范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 样品表面组成分析采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System 的 X-射线光电子能谱仪(XPS), 采用条件为铝/镁靶(14.0 kV, 250 W); 样品微观形貌采用 Quanta 200FEG 型场发射扫描电镜(FE-SEM) 分析; 光致发光性能(PL)采用 970CRT 型荧光光谱仪(激发光源: He, 325 nm)。

1.2.2 光催化性能测试

样品的光催化性能测试采用 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液作为目标降解物。测试过程为: 取 50 mg 粉末样品加入到 50 mL 甲基橙溶液中混合均匀, 用 2 支 125 W 紫外灯的照射, 每隔 30 min 取样一次, 离心后取上层清液测试其 483 nm 透过率 T_i , 根据公式 $A_i=2-\lg T_i$ 转换为吸光度 A_i 后由下式计算降解率 D_i :

$$D_i=(A_0-A_i)/A_0$$

(其中 A_0 光照前甲基橙溶液在 483 nm 处的吸光度)

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图 1 所示为材料的 XRD 图。从图中结果可以看出, 不同反应过程所得材料物相均为六方晶系纤锌矿结构(PDF No.36-1451), 在各种 ZnO/RGO 复合材料中均未出现氧化石墨或石墨的特征峰。根据 Debye-Scherrer 公式计算 ZnO 纳米粒子的晶粒尺寸结果见表 1。复合材料中 ZnO 晶粒尺寸略低于纯 ZnO, 可能是因为氧化石墨的存在, 对晶粒的长大起

到了一定的抑制作用。各种情况下的 ZnO 晶粒尺寸均为 25 nm 左右, 而 ZnO 纳米颗粒生长在氧化石墨的层间或边缘处, 使氧化石墨的反应产物 RGO 的层间距与 ZnO 晶粒尺寸相当, 因而不具备 X 射线衍射的条件, 所以复合材料的 XRD 图中观察不到 RGO 的特征峰。

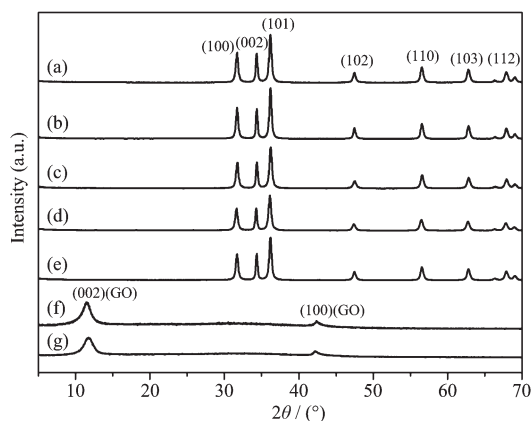
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 剥离后的氧化石墨经抽滤、干燥、研磨之后得到黑色粉体, 该粉体的 XRD 图(图 1g)与氧化石墨类似。在液相溶胶中采用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 剥离处理氧化石墨, 可以起到增大氧化石墨的层间距并提高氧化石墨片层的分散性等作用。然而在通过过滤和干燥等操作之后, 体系中的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 已经基本消失, 所以干燥之后的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 剥离的氧化石墨重新回到普通氧化石墨的状态。因此对干燥的氧化石墨而言, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 处理前后没有明显的差别。

2.2 FTIR 分析

图 2 给出了纯 ZnO、氧化石墨和不同条件所得到的 ZnO/RGO 复合材料的红外吸收光谱。图中 $3\ 430$ 和 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别属于吸附水中的羟基的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 在 $430\ \text{cm}^{-1}$ 处强的吸收峰对应的是 Zn-O 的特征吸收。氧化石墨(图 2A,f) 中存在诸多含氧基团吸收峰: $1\ 720, 1\ 056\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 2 个较为显著的吸收峰分别为 C=O 和 C-O-C 的伸缩振动; 在 $1\ 245$ 和 $1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 左右有 2 个较弱的吸收峰, 归结为 C-OH 的弯曲振动特征峰。

ZnO/RGO 复合材料中, 氧化石墨的结构发生了较大变化: $1\ 056\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C-O-C 基团的伸缩振动特征峰已经完全消失; $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 C=O 基团的伸缩振动特征峰明显减弱; $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了共轭 C=C 键的伸缩振动特征吸收峰。说明在反应过程中氧化石墨片层上的环氧基和羰基等基团发生分解, 导致碳氧键断裂并转化为共轭 C=C 键。GO 在整个反应过程中被还原, 形成了类石墨物质(RGO)。

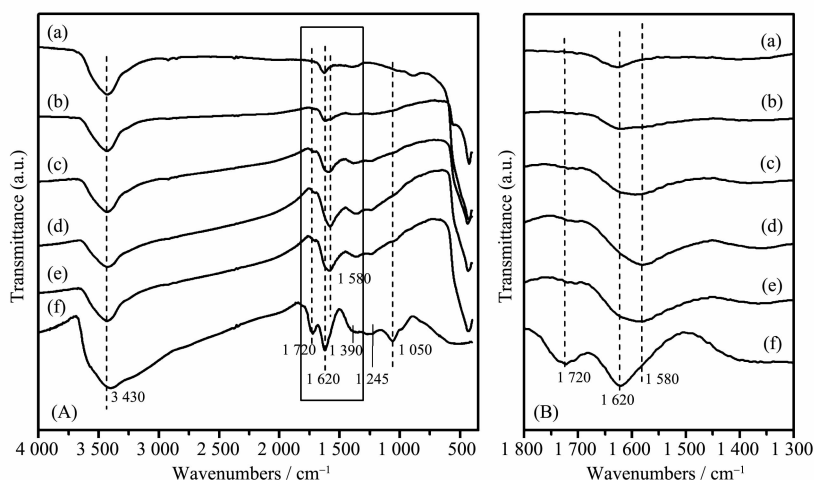
对 $1\ 800\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 微区(图 2B)进一步分析发现, 不同样品中的 C=C 键的伸缩振动特征吸收峰存在较大差别。以未经处理的 GO 作为前驱物时, C=C 基团的特征峰并不明显(图 2B,b); 采用 H_2O 对 GO 剥离处理时, 已经出现一定量的 C=C 基团的特征峰, 但相对强度较低(图 2B,c)。可见这两种条件下, GO 的石墨化程度不高。而用 NaOH 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为剥离试剂处理 GO 时, 所得到样品中存在非常明



(a) P-ZnO; (b) U-ZnO/RGO; (c) W-ZnO/RGO; (d) N-ZnO/RGO; (e) NH-ZnO/RGO; (f) GO; (g) NH-GO

图 1 不同样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-synthesized samples



(a) P-ZnO; (b) U-ZnO/RGO; (c) W-ZnO/RGO; (d) N-ZnO/RGO; (e) NH-ZnO/RGO; (f) GO
(A) 4 000~400 cm^{-1} and (B) 1 800~1 000 cm^{-1} (the enlarged spectra in the rectangular area of A)

图 2 各种样品的红外吸收光谱

Fig.2 FTIR spectra of the samples

显的 C=C 特征峰,GO 的还原较为充分,具有较高的石墨化程度。

2.3 XPS 分析

图 3 为石墨、氧化石墨、U-ZnO/RGO 以及 NH-ZnO/RGO 中的 C1s 层电子的 XPS 谱。石墨(图 3a)在 284.6 eV 附近有一明显不对称的 sp^2 杂化的碳峰。石墨经强氧化剂氧化得到氧化石墨后,其 XPS 谱(图 3b)发生较大变化,碳骨架上出现了诸多活性基团: sp^2 杂化的 C-C 峰 (284.7 eV)、羟基 C-OH(286.0 eV)、环氧基 C-O-C(287.2 eV)、共轭羰基 C=O(288.3 eV)以及羧基 COOH(290.0 eV)。各种基团的含量见表 2,可见石墨经强氧化剂氧化后,氧的含量大大增加,同时 sp^2 杂化的 C1s 峰的强度明显降低。

图 3(c)和图 3(d)分别是未经剥离处理和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 剥离过后的氧化石墨作为前驱物,合成的 ZnO/RGO 复合材料的 XPS 谱。与图中拟合结果相对应,表 2 给出了各拟合峰对应的结合能位置及其各自的含量百分比。相比于氧化石墨,ZnO/RGO 复合材

料中,C-O-C 和 COOH 已经完全消失,C-OH 和 C=O 均有不同幅度的下降,同时 C-C 的含量显著增加。这与 FTIR 的结果吻合较好。说明主要位于氧化石墨层间的 C-OH 和 C-O-C,以及主要位于氧化石墨片边缘的 C=O 和 COOH 都因为与溶液中的 Zn^{2+} 离子反应形成 ZnO 而减少或消失,并导致氧化石墨被还原为类石墨物质 RGO。显然,无论用何种溶液处理氧化石墨,主要是由于 ZnO 在氧化石墨界面的键合结晶,导致了氧化石墨的还原。

相对于 U-ZnO/RGO,NH-ZnO/RGO 中的 C-OH 较少而 C-C 含量较多,说明经 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处理,更多的 Zn^{2+} 离子扩散进入氧化石墨层间,导致更多的 ZnO 在氧化石墨层间产生键合。与此同时,NH-ZnO/RGO 中 C=O 比 U-ZnO/RGO 更多一些,则可能由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 处理过的氧化石墨分散性更好,并提供了更多的边缘位置,所以即使氧化石墨片边缘的含氧基团已大量和 ZnO 产生键合,但残留的 C=O 量仍然更高一些。

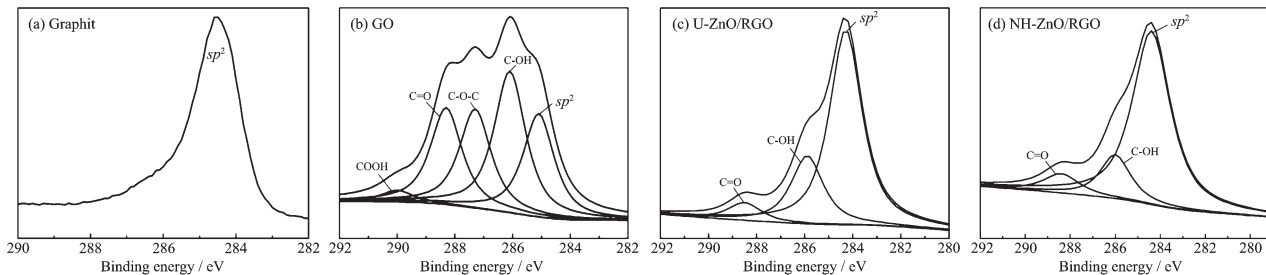


图 3 石墨(a)、氧化石墨(b)、U-ZnO/RGO(c)和 NH-ZnO/RGO(d)的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of C1s: (a) graphite (b) graphite oxide (c) U-ZnO/RGO and NH-ZnO/RGO

表 2 GO 和 U-ZnO/RGO 和 NH-ZnO/RGO 的 XPS 数据: 结合能和百分含量
Table 2 XPS data of GO, U-ZnO/RGO and NH-ZnO/RGO: binding energies and relative area percentages (in parentheses)

Sample	C-C / eV	C-OH / eV	C=O / eV	C-O-C / eV	COOH / eV
GO	284.7(22.86%)	286.1(31.30%)	288.3(21.40%)	287.3(21.91%)	290.0(2.53%)
U-ZnO/RGO	284.3(69.42%)	285.9(24.26%)	288.5(6.32%)	—	—
NH-ZnO/RGO	284.4(76.49%)	286.0(15.45%)	288.4(8.06%)	—	—

2.4 FE-SEM 分析

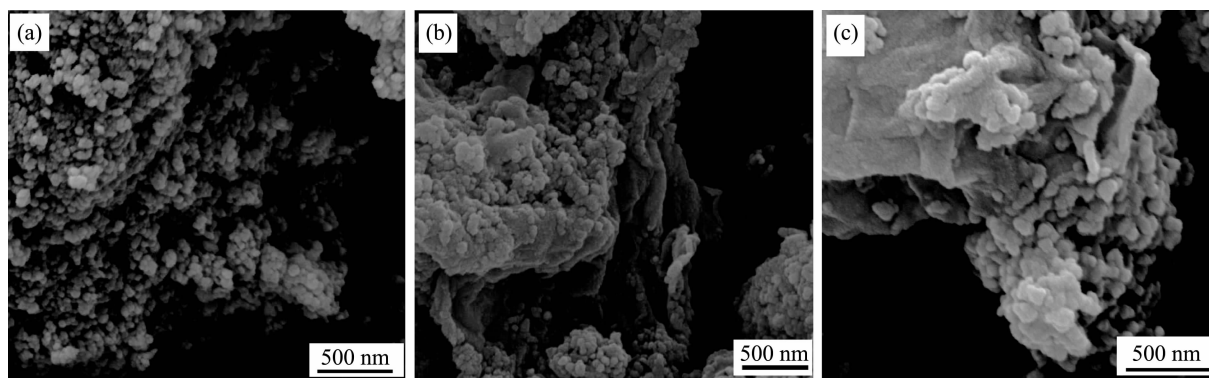
图 4 为 U-ZnO/RGO、N-ZnO/RGO 和 NH-ZnO/RGO 的 FE-SEM 图片。可以看到 U-ZnO/RGO(图 4a)中, RGO 片层表面被大量的 ZnO 颗粒所包覆, ZnO 颗粒之间团聚较严重。可以推断, 大部分 ZnO 纳米颗粒分布在石墨片层外表面, 仅有少量 ZnO 纳米颗粒进入石墨片层内部。因为未经碱性溶液处理的氧化石墨, 主要以 H^+ 离子连接表面带负电的氧化石墨, 氧化石墨层间距较小, Zn^{2+} 离子交换 H^+ 离子的所受阻较大, 因而 ZnO 颗粒主要分布在 GO 片层外部和层间的边缘处。这势必造成 ZnO 与 RGO 之间的接触受到一定限制, 纳米 ZnO 颗粒的界面以 ZnO-ZnO 接触为主。

在 N-ZnO/RGO(图 4b)中, 复合材料的层状结构较为明显, ZnO 颗粒比较均匀地分散在 RGO 片层上, 并且在 RGO 片层内部也可观察到 ZnO 颗粒。ZnO 纳米颗粒的团聚问题较 U-ZnO/RGO 有明显改善, 同时也使较多的 ZnO 纳米颗粒能够与 RGO 直接接触。NH-ZnO/RGO(图 4c)复合材料中 RGO 的片层呈现一定的破损状态, 材料的结构较 N-ZnO/RGO 更加疏松, 二者的区别在于前者的 RGO 片层不像后者那么完整, 而是由一些面积相对较小的碎片相互连接而成。

产生以上结果的原因如下: GO 片层上的酸性

基团可以被稀碱溶液($NaOH$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$)中和并形成 $-C-O^-$ 等基团, 因而石墨片层之间产生了电荷斥力; 同时碱液所引入的阳离子(Na^+ 、 NH_4^+)可以和含氧基团中的 H^+ 发生离子交换。以上两方面作用可以进一步增加氧化石墨的层间距并提高片状氧化石墨的分散性。加入 $ZnSO_4$ 溶液后, 由于此时 Zn^{2+} 浓度和电价都高于 $Na^+(NH_4^+)$, 因此 Zn^{2+} 可以通过扩散和离子交换两种方式进入 GO 层间, 这就使得 Zn^{2+} 进入氧化石墨层间变得更容易。随后, Zn^{2+} 与 GO 片层上被中和的酸性($-C-O^-$)发生相互作用, 并通过后续反应形成 ZnO 纳米颗粒。这种条件下, ZnO 不仅可以更多地生长在 RGO 表面和层间, 同时 ZnO 和 RGO 界面形成了键合作用, 而非简单的物理接触。

尽管从电价上来看 NH_4^+ 和 Na^+ 同为正一价, 但离子半径方面 $NH_4^+(133 \text{ pm})$ 大于 $Na^+(95 \text{ pm})$, 因此 NH_4^+ 对 GO 的剥离效果更加明显, GO 片层被剥离成更加细小、松散的碎片。这种结构一方面为 RGO 提供了更多活性表面与边缘位置, ZnO 纳米颗粒可以在这些位置成核, 并形成 ZnO-RGO 的界面结构。另一方面造成了主要位于碳骨架边缘处的 $C=O$ 反应结束后的残余较多, 这一结论已经为 XPS 测试结果所证实。因此, NH-ZnO/RGO 形貌结构比 N-ZnO/RGO 更加松散。而采用 H_2O 对 GO 进行剥离处理时, H_2O 只能以分子形式少量进入 GO 层间, 因此可



(a) U-ZnO/RGO; (b) N-ZnO/RGO; (c) NH-ZnO/RGO

图 4 不同 ZnO/RGO 复合材料的扫描电镜照片

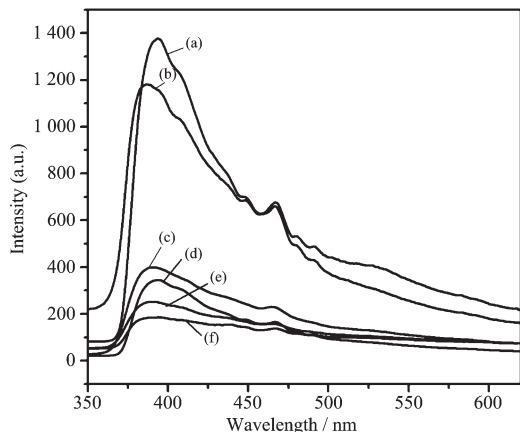
Fig.4 FE-SEM image of different ZnO/RGO composites

以预见其作用效果不及 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

2.5 PL 分析

半导体吸收一定波长的光子后,价带电子通过电子跃迁进入导带,而进入导带的电子既可能通过电子受体等通道发生电荷转移,也可能再重新回到价带而放出光子。前者具有较长的激发态,对光催化反应有利;后者体现为材料的光致发光特性。

图 5 为不同样品在 325 nm 波长的激发下的光致发光谱,波长为 390 nm 左右的发射峰对应是 ZnO 的本征发射峰(3.2 eV)^[29],468 nm 处的蓝光发射是由于电子从离子化的氧空位跃迁到价带产生的^[30]。图 5 结果显示,相对于纯的纳米 ZnO,ZnO/RGO 复合材料的发射峰强度具有较大程度的降低。各种样品的本征发射峰的强度由强到弱顺序为:P-ZnO>U-ZnO/RGO>W-ZnO/RGO>N-ZnO/RGO>NH-ZnO/RGO。这些结果说明在各种 ZnO/RGO 复合材料中,ZnO 的受激电子与空穴的复合均受到了不同程度的抑制,同时也说明了 ZnO 的受激发电子发生转移效应。



(a) P-ZnO; (b) Mixture of ZnO and graphite; (c) U-ZnO/RGO; (d) W-ZnO/RGO; (e) N-ZnO/RGO; (f) NH-ZnO/RGO

图 5 纳米 ZnO 和 ZnO/RGO 复合材料的光致发光(PL)光谱

Fig.5 Photoluminescence spectrum of ZnO and different ZnO/RGO samples

氧化石墨中的含氧基团使得石墨特有的平面结构变成了锯齿状结构,石墨层间的 π 电子结构遭到破坏,因而氧化石墨的导电性相对于石墨大大下降^[31]。FTIR 和 XPS 结果显示,在 ZnO/RGO 复合材料的形成过程中,GO 中的 C-O-C、C-OH 和 C=O 等基团发生分解,同时产生了共轭 C=C 键,从而使 π 电子浓度增加,因而其导电性得以提高。因此,RGO 可

以成为良好的电子受体。当 ZnO 的中的受激电子扩散至 ZnO-RGO 界面,可以通过该界面转移到石墨中去。这种界面电子转移效应限制了电子-空穴对的复合,因而其 PL 发射峰强度降低。

基于以上分析可知,GO 的还原程度和对 ZnO/RGO 的界面光生电子转移效率具有直接的影响。前已述及,NH-ZnO/RGO 的中 GO 石墨化程度最高,而且 ZnO 和 RGO 之间形成了最多的界面接触,这一特性大大促进了光生电子转移效应,因此 PL 发射峰强度降低最为明显。

试验同时考察了 ZnO 纳米颗粒和石墨机械研磨所得粉体的光致发光性能(图 5b),发现其发射峰强度仍远大于 ZnO/RGO 复合材料,这一结果一方面排除了石墨吸收对发射峰强度下降的影响,另一方面也进一步证实了 ZnO-RGO 界面的确存在光激发电子的转移。

2.6 光催化性能

图 6 为纳米 ZnO 和不同 ZnO/RGO 纳米复合材料的光催化降解甲基橙曲线。图中结果显示,ZnO/RGO 纳米复合材料的光催化效率较纯的 ZnO 均有较大提高;采用不同溶剂处理的 GO,其复合材料的光催化活性有明显差异,而这种差异主要体现在光催化反应前期。NH-ZnO/RGO 呈现出最好的光催化活性,30 min 即可降解 77.2%的甲基橙;N-ZnO/RGO 次之,30 min 降解率也达到 70.3%;W-ZnO/RGO 和 U-ZnO/RGO 的 30 min 降解率分别达到 58.2%和 36.7%;P-ZnO 降解率最低,30 min 仅可 28.0%的甲基橙,而其 90 min 的降解率也仅为 61%。以上结果

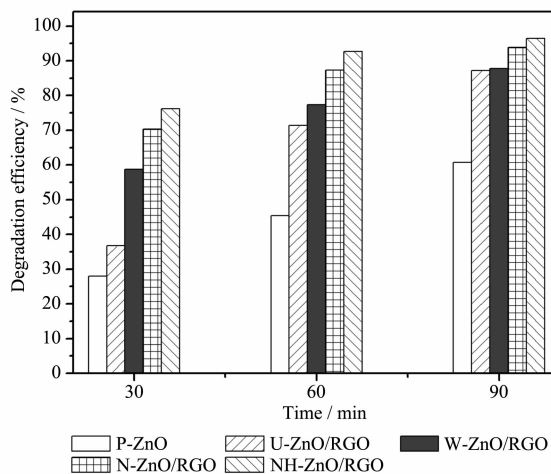


图 6 各种光催化剂的光催化性能曲线

Fig.6 Photocatalytic degradation of different photocatalysts under UV-light irradiation

恰与 PL 结果相对应,这也说明了复合材料的光催化性能的提高主要来自 ZnO-RGO 界面的电子转移效应。这种界面电子转移效应限制了电子-空穴对的复合,因而使更多的空穴能够扩散到 ZnO 颗粒表面直接或间接地参与有机物的降解反应,从而提高了 ZnO 的光催化性能。

3 结 论

(1) 采用不同试剂对氧化石墨(GO)进行剥离处理,并以剥离后的 GO 和 ZnSO_4 为原料,在低温环境(60 °C)下通过不同途径制备了 ZnO/RGO 复合材料,该复合材料具有良好的层状结构。

(2) GO 的预处理方式对最终产物的结构有较大影响,采用稀碱溶液对 GO 进行剥离处理有利于 GO 层的进一步打开,使 Zn^{2+} 易于进入 GO 层间,与 GO 片层上的活性含氧基团反应产生键合,并在 GO 片层内部形成 ZnO 纳米颗粒。

(3) 在材料的形成过程中,GO 被还原成具有良好导电性的类石墨物质 RGO,由于 ZnO 纳米颗粒和 RGO 之间形成一定的界面键合,因此 ZnO 和 RGO 界面可以发生电子转移效应。RGO 作为电子受体为光生电子转移提供了通道,起到抑制 ZnO 的电子-空穴对复合的作用,因此 ZnO 的光催化性能得以提高。而不同的剥离试剂对最终产物的光催化性能有较大影响,其中以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 效果最佳。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(1):69~96
- [2] Ochuma I J, Osibo O O, Fishwick R P, et al. *Catal. Today*, **2007**,**128**:100~107
- [3] Gouvêa C A K, Wypych F, Moraes S G, et al. *Chemosphere*, **2000**,**40**(4):427~432
- [4] Kang Y C, Park S B. *Mater. Lett.*, **1999**,**40**(3):129~133
- [5] Dawson A, Kamat P V. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:960~966
- [6] FENG Chun-Bo(冯春波), DU Zhi-Ping(杜志平), ZHAO Yong-Hong(赵永红), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(8):953~957
- [7] Tan T, Li Y, Liu Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**111**:305~308
- [8] LI Xiu-Ting(李秀婷), LIU Li-Fen(柳丽芬), YANG Feng-Lin(杨凤林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1180~1186
- [9] Ranganathan E S, Bej S K, Thompson L T. *Appl. Catal. A*, **2005**,**289**:153~162
- [10] HAN Jin(韩 婧), SHI Li-Yi(施利毅), CHENG Rong-Ming(成荣明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):950~955
- [11] Di L, Hajime H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**,**160**:203~212
- [12] DING Shi-Wen(丁士文), WANG Li-Yong(王利勇), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):631~635
- [13] WANG Cun(王 存), WANG Peng(王 鹏), XU Bo-Qing(徐柏庆). *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(12):967~972
- [14] Wang C, Zhao J C, Wang X M, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**,**39**:269~279
- [15] HU Li-Li(胡利利), DU Zhi-Ping(杜志平), TAI Xiu-Mei(台秀梅), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**,**29**(6):571~576
- [16] Lahiri J, Batzill M. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:4304~4307
- [17] Byrappa K, Dayananda A S, Sajan C P, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**,**43**:2348~2355
- [18] Fu H B, Xu T G, Zhu S B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**:8064~8069
- [19] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*, **2008**,**2**(7):1487~1491
- [20] Zhang L W, Cheng H Y, Zong R L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(6):2368~2374
- [21] Yu Y, Jimmy C Y, Yu J G, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**289**:186~196
- [22] He H Y, Klinowski J, Forster M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**287**:53~56
- [23] Kaczmarek H, Podgórski A. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**,**92**(6):939~946
- [24] Rabin B, Peter K Y L, Wade W, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**:1729~1734
- [25] Wu J, Zou Y H, Li X L, et al. *Sens. Actuators B*, **2005**,**104**:43~49
- [26] Zhang R, Hu Y, Xu J Y, et al. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**,**85**:583~588
- [27] LIU Ping-Gui(刘平桂), GONG Ke-Cheng(龚克成). *Acta Polym. Sin. (Gaofenzi Xuebao)*, **2000**,**4**:492~495
- [28] ZHANG Ying-Hong(张银洪), HE Yun-Qiu(贺蕴秋). *Chinese J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**24**(4):582~587
- [29] Georgekutty R, Seery M K, Pillai S C. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:13563~13570
- [30] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**207**:20~25
- [31] ZOU Yan-Hong(邹艳红), LIU Hong-Bo(刘洪波), FU Ling(傅 玲), et al. *J. Chi. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xubao)*, **2006**,**34**(3):318~323