

还原石墨/氧化锌复合薄膜的制备及其光电转换性能

陈惠敏¹ 贺蕴秋^{*,1,2} 李一鸣¹ 蔡斯琪¹

(¹ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

(² 同济大学先进土木材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 本工作研究不同过程还原的氧化石墨 rGO/ZnO(reduced graphite oxide/ZnO)复合膜的可见光激发光电转换性能。氧化石墨(GO)经 KOH 还原处理或 NaBH₄ 还原处理后, 和氧化锌溶胶混合, 通过旋涂法和热处理在 F 掺杂 SnO₂ 薄膜导电玻璃(FTO)衬底上形成复合薄膜。采用 XRD、FTIR、FE-SEM、XPS、UV-Vis 等方法对复合薄膜的晶相结构、微观形貌等进行表征, 并测试了复合薄膜在可见光照射下的光电转换性能。GO 的预处理过程对复合薄膜的结构影响显著, 采用 NaBH₄ 对 GO 处理更有利于形成均匀薄膜。光电流测试结果表明不同复合薄膜均能实现可见光照射下产生光电流, 其原理为 rGO 的光激发电子跃迁到 ZnO, 而空穴在 rGO 中迁移, 在 rGO 与 ZnO 界面实现光生载流子分离。其中 NaBH₄ 处理后的 rGO/ZnO 复合薄膜光电流密度最大, 达 $6 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 氧化石墨; 氧化锌; 溶胶凝胶法; 薄膜; 光电性能

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)03-0429-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.101

Preparation and Photoelectric Properties of Reduced Graphite Oxide(rGO)/ZnO Composite Films

CHEN Hui-Min¹ HE Yun-Qiu^{*,1,2} LI Yi-Ming¹ CAI Si-Qi¹

(¹School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(²Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The rGO/ZnO (reduced graphite oxide/ZnO) composite films were synthesized by using different reduction treated graphite oxides (GOs) as precursors, and then their visible-light excitation photoelectric conversion performance was investigated. In this work, we used the two reducing agents, KOH or NaBH₄, to reduce graphite oxide, then the reduced graphite oxide was mixed with zinc oxide sol. rGO/ZnO composite films were prepared by spin-coating and heat treatment on FTO (fluorine-doped tin oxide)conductive glass substrates. The as-prepared samples were characterized by XRD, FTIR, FE-SEM, XPS, UV-Vis, etc. Pretreatment process of graphite oxide had a great influence on the structure of composite films, reduction treatment by NaBH₄ was more conducive to form a uniform thin film. Photocurrent test results showed that different composite films can produce photocurrent under visible-light irradiation, the principle was photo-excited electron transition from rGO to ZnO to achieve the separation of photo-generated carriers. The GO after NaBH₄-reduction with ZnO composite film showed the largest photocurrent density with a value of $6 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: graphite oxide; zinc oxide; sol-gel; films; photoelectric property

收稿日期: 2014-12-09。收修改稿日期: 2015-01-18。

国家自然科学基金(No.51175162)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: heyunqiu@tongji.edu.cn, Tel: 021-69580293

0 引言

自 2004 年石墨烯被发现以来^[1],其以优异的性质而备受关注。石墨烯为零带隙的半金属^[2],由 sp^2 杂化碳原子构成,具有优异的导电性^[3]。在光性能方面,实验得到无支撑单层石墨烯具有极高的透光率^[4]。作为石墨烯的前驱体,氧化石墨(GO)以其独特的结构受到越来越多的重视。GO 含有大量含氧官能团,主要是表面的羟基和环氧基,以及边缘上的少量羧基、羰基等^[5-7]。含氧官能团的存在使部分碳原子从 sp^2 杂化向 sp^3 杂化转变,从而使 GO 带隙变宽。通过不同程度还原 GO,控制碳原子 sp^3 杂化与 sp^2 杂化的比例,可实现从绝缘体的 GO 到有半导体特性的部分还原氧化石墨(rGO)或半金属性质的石墨烯的转变^[8-9]。

化学还原 GO 是一种常用的还原方法,还原剂有强碱^[10],硼氢化钠^[11],水合肼^[12]等。通过选取不同还原剂可得到不同程度还原的 rGO,而部分还原的 rGO 具有可见光吸收性、呈现出 p 型半导体特性^[13-14]。

GO 表面和边缘的含氧基团可使 GO 与金属氧化物形成复合材料^[15]。目前关于 GO 与金属氧化物复合材料的应用研究主要集中在光催化领域^[16-18]。张晓燕等^[17]合成了 rGO/TiO₂ 复合材料,实现了该复合材料在紫外-可见光条件下的光催化分解水制氢的目标。陈小刚等^[18]在低温条件下制备了 rGO/ZnO 复合材料,GO 与 ZnO 的复合过程中,GO 自身被还原为 rGO,复合材料的紫外光催化性能显著改善。关于 GO/ZnO 复合材料的研究还应用于超级电容器^[19],光敏器件^[20]等。

关于 rGO/ZnO 复合薄膜在可见光光电转换应用的研究目前尚未见报道。本工作的研究目标是将 p 型半导体 rGO 作为光吸收体和空穴导体,与 n 型半导体 ZnO 复合构成异质结,如果可见光激发 rGO 产生的导带受激发电子能够向 n 型 ZnO 转移,而空穴在 rGO 中迁移,就有可能在 rGO/ZnO 界面形成电子-空穴分离,实现这一复合材料的可见光激发电光转换。

本工作采用溶胶凝胶法在 FTO (氟掺杂锡氧化物,fluorine-doped tin oxide) 衬底上制备了不同预处理方式的 rGO/ZnO 复合薄膜。研究了不同还原剂制备的 rGO/ZnO 复合薄膜的结构变化及其与光电性能之间的关系。光电流测试结果表明复合薄膜在可见光照射下产生光电流,这一结果证实了 rGO 可作

为光吸收体和空穴导体应用于可见光光电转换。

1 实验部分

1.1 材料的制备

所用试剂均为分析纯,购自国药集团上海化学试剂公司。石墨直径 $d < 1\ 300\ \text{nm}$,上海慈太龙实业有限公司生产。GO 利用改进的 Hummer's 方法^[21]制备。

1.1.1 GO 的还原

使用 KOH 和 NaBH₄ 为还原剂分别对 GO 进行预处理。

KOH 还原 GO:取 69 mg GO 加入 100 mL 高纯水中,超声分散形成棕色透明溶液,加入 9 mL 1 mol·L⁻¹ KOH,然后在 80 °C 恒温水浴 0.5 h。

NaBH₄ 还原 GO:取 69 mg GO 加入 100 mL 高纯水中,超声分散形成棕色透明溶液。用 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液调节 pH 值至 10,加入 35.4 mg 的 NaBH₄,在 80 °C 恒温水浴 1 h。

将上述的还原氧化石墨(rGO)溶液冷却后用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 调节溶液 pH=1,先后分别用高纯水和无水乙醇各离心洗涤 3 次,吸掉上清液备用。

1.1.2 复合前驱体溶胶的制备

ZnO 溶胶的制备:以乙二醇甲醚为溶剂,二水合醋酸锌为前驱体溶质,锌离子浓度为 0.4 mol·L⁻¹,作为稳定剂的乙醇胺 (MEA) 与锌离子浓度比为 1:1,60 °C 水浴 2 h 制备 ZnO 溶胶。

复合溶胶的制备:取 108 mL ZnO 溶胶分别与上述不同预处理方式的 rGO 混合。镀膜前超声 15 min。

1.1.3 薄膜的制备

以 FTO 为衬底,采用旋涂法镀膜。在 2 000 r·min⁻¹ 的转速下旋转 30 s,每镀一层膜后,将薄膜在 250 °C 下预处理 10 min,冷却 15 min。以上过程重复 4 次后,将薄膜在 N₂ 气氛下烧结,以 2 K·min⁻¹ 的升温程序在 400 °C 烧结 2 h。随炉冷却至室温。

文中命名方法:纯 ZnO 记作 ZnO;经 KOH 还原的 GO 记作 A-rGO;A-rGO 与 ZnO 的复合薄膜记作 A-rGO/ZnO;经 NaBH₄ 还原的 GO 记作 B-rGO;B-rGO 与 ZnO 的复合薄膜记作 B-rGO/ZnO;为了比较不同还原剂对薄膜性能的影响,本工作还采用了未经还原的 GO 作为前驱物,制备了 GO/ZnO 复合薄膜。

1.2 样品的表征和光电性能测试

1.2.1 样品的表征

使用全自动 X 射线衍射仪(XRD,D/max-rB,12

kW, Rigaku, Japan) 表征样品的晶体结构。扫描方式为连续扫描, 衍射源为铜靶, 石墨单色器滤波($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), $I=40\ \text{mA}$, $V=40\ \text{kV}$, 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电镜(FE-SEM, Quanta 200FEG) 和原子力显微镜(AFM, SPA-300HV) 观察样品的微观形貌。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Equinox55, BRUKER OPTICS) 分析样品的分子结构。使用 X 射线光电子能谱(XPS, Al 靶($\text{Al } K\alpha$, $h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$), ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific) 分析样品的表面组成。

1.2.2 样品的光电性能测试

利用紫外可见分光光度计(U-4100, 日本日立) 测量薄膜吸光度, 扫描范围为 $200 \sim 800\ \text{nm}$, 扫描速率为中速。

本实验利用 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华公司) 对薄膜进行电化学测试, 包括光电转换性能测试以及电化学循环伏安 (electrochemical Cyclic Voltammetry, CV) 测试。以薄膜电极为工作电极(浸入溶液面积为 $2\ \text{cm} \times 1.5\ \text{cm}$), Pt 片为辅助电极, 电解液为 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液进行薄膜的光电转换性能测试。光电性能转换测试用的可见光源为中教金源科技有限公司制造的氙灯光源, 使用功率为 $300\ \text{W}$, 通过滤光片使激发光波长大于 $450\ \text{nm}$ 后照射样品。为避免自然光的影响, 测试均在暗室进行, 黑暗与光照间隔时间为 $10\ \text{s}$, 以单位面积光电流作

为光电转换性能的对比指标。CV 测试时, 工作电极为薄膜, 对电极为 Pt 片, 参比电极为 Ag/Ag^+ 准参比电极(每次使用前均用二茂铁(Fc/Fc^+) 标定其标准电位), 电解液为 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高氯酸锂乙腈溶液。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 XRD 分析

图 1 (a) 为本实验制备的氧化石墨的 XRD 图, GO 在 9° 出现(002)的特征衍射峰^[22]。纯 GO 或 rGO 在 $400\ ^\circ\text{C}$ 易分解挥发, 所以文中没有讨论分析经过热处理后纯 GO 或 rGO 的结构。图 1(b) 中 a~d 分别是纯 ZnO 薄膜、未经还原 GO 与 ZnO 形成的 GO/ZnO 复合薄膜、KOH 还原后的 rGO 与 ZnO 形成的 A-rGO/ZnO 复合薄膜、 NaBH_4 还原后的 rGO 与 ZnO 形成的 B-rGO/ZnO 复合薄膜的 XRD 图。图 1(b) 中各衍射线在 22° 均有一个峰, 这是衬底高硼硅玻璃的馒头峰。各薄膜中的 ZnO 晶相均为六方晶系纤锌矿结构(PDF No.36-1451), 说明复合后 ZnO 晶相仍能够正常形成。其中复合薄膜 GO/ZnO、B-rGO/ZnO 中的 GO 特征峰保留, 可能是因为部分 GO 层间没有 ZnO 晶相形成。而 A-rGO/ZnO 中的 GO 特征峰消失, 则可能是因为 ZnO 晶相进入了 GO 的各片层, 或者复合膜中单层 rGO 的褶皱程度较大导致各片层间失去了面面堆垛的结构^[23]。

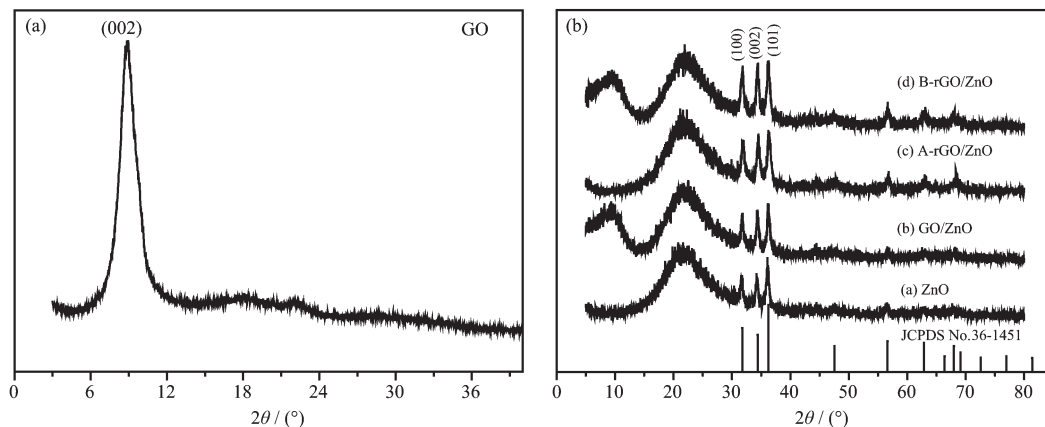


图 1 (a) 氧化石墨的 XRD 图; (b) 不同薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) GO, (b) films

2.2 薄膜的微观形貌分析

图 2 为不同复合薄膜的 FE-SEM 图。图 2(a) 为 GO/ZnO 复合薄膜, 图 2(b) 为 A-rGO/ZnO 复合薄膜, 从图中可以看出两种复合薄膜中 rGO 层均呈现一定的褶皱。但后者中褶皱远多于前者, 这可能正是

XRD 分析中 A-rGO/ZnO 复合薄膜中 GO 峰消失的原因。图 2(c) 为 B-rGO/ZnO 复合薄膜, rGO 层褶皱最少。对 2(c) 中圈出区域进行放大, 得到复合结构的细节形貌图, 如图 2(d) 所示。从图 2(d) 可以看出 ZnO 颗粒较均匀地分散在 rGO 表面上, 这些 ZnO 颗粒均

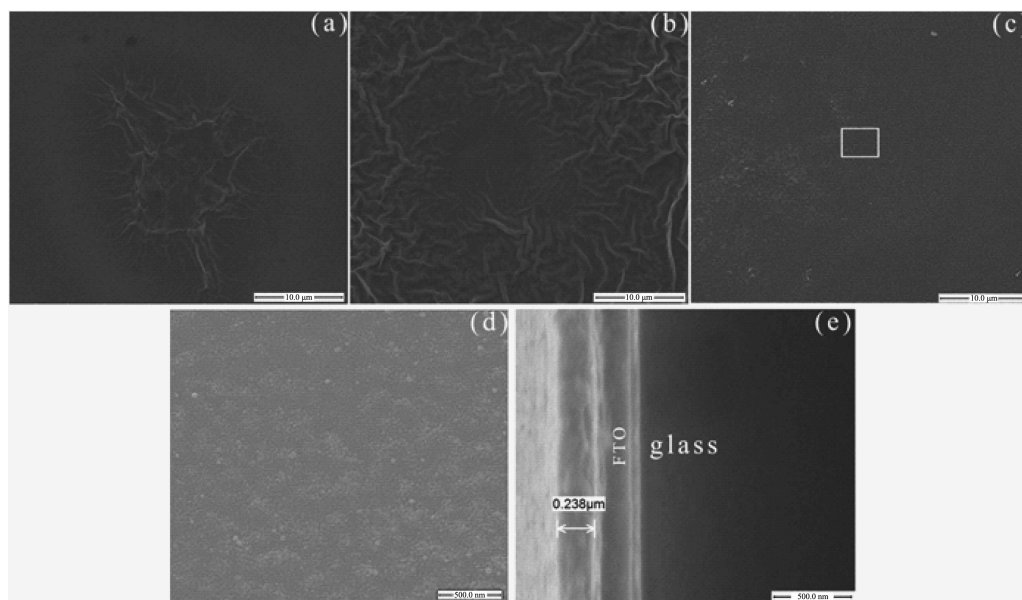


图 2 不同薄膜的 FE-SEM 照片:(a)~(c)分别是 GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 复合薄膜 10 μm 的表面形貌;
(d) B-rGO/ZnO 复合薄膜 500 nm 的表面形貌;(e) B-rGO/ZnO 复合薄膜的截面图

Fig.2 (a)~(c): SEM images of GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO with scale bar of 10 μm respectively; (d) SEM image of B-rGO/ZnO with scale bar of 500 nm; (e) Cross-sectional view of B-rGO/ZnO

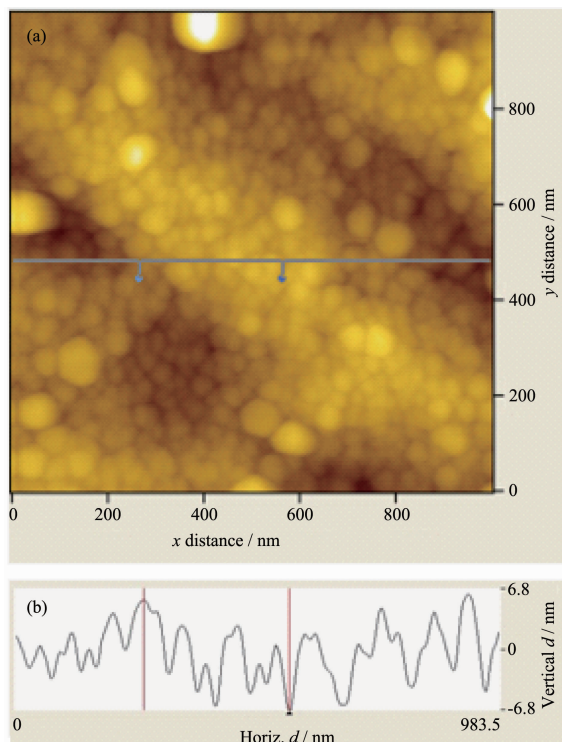


图 3 (a) B-rGO/ZnO 复合薄膜的 AFM 图;(b) 中横坐标为(a)中水平线的坐标,纵坐标表示相应的高低起伏

Fig.3 AFM image (a) and height-value evolution along the horizontal line on the surface (b) of B-rGO/ZnO

能够与 rGO 有良好接触。图 2(e)为 B-rGO/ZnO 复合薄膜的截面图,复合薄膜厚度约为 238 nm。从截面图也可以看出,复合薄膜 B-rGO/ZnO 较均匀的平铺在衬底上。图 3(a)为和图 2(d)相同组成的 B-rGO/ZnO 复合薄膜的 AFM 图,从图中可以看出 ZnO 的颗粒大小约为 20~50 nm。图 3(b)给出了薄膜表面高度的起伏曲线,可以看出复合薄膜的最大起伏高度约为 12 nm,反映出 B-rGO/ZnO 表面 rGO 层褶皱起伏较小。

2.3 FTIR 分析

图 4(a)~(f)给出了 GO、A-rGO、B-rGO、GO/ZnO、

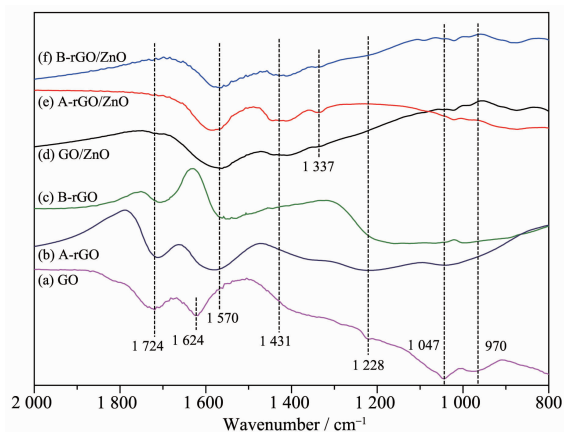


图 4 各种样品的红外吸收光谱

Fig.4 FTIR spectra of the samples

A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 的红外吸收光谱。其中 GO、A-rGO、B-rGO 样品是真空冷冻干燥后的粉末,采用全反射红外光谱(ATR)法测试;复合材料样品是将复合溶胶在同样的热处理条件下烧结后研磨的粉末,采用透射红外光谱(KBr 压片)测试。GO 存在诸多含氧基团的吸收峰;1 724 cm^{-1} 和 1 047 cm^{-1} 附近的 2 个较为明显的吸收峰分别是 C=O 和 C-OH 的伸缩振动峰;1 624 cm^{-1} 附近的吸收峰为水分子中 H-O-H 的弯曲振动峰;1 228 cm^{-1} 附近的吸收峰属于环氧 C-O-C 的不对称伸缩振动峰;970 cm^{-1} 附近的吸收峰是环氧 C-O-C 的对称伸缩振动峰^[24]。经 KOH 和 NaBH_4 处理后,970 cm^{-1} 附近的环氧 C-O-C

对称伸缩振动峰均消失,1 570 cm^{-1} 附近均出现石墨烯的骨架振动吸收峰;但与经 NaBH_4 处理后的 rGO 相比,经 KOH 处理后的 rGO 中位于 1 047 cm^{-1} 附近的 C-OH 伸缩振动峰仍存在。3 种不同复合膜在 1 228 cm^{-1} 附近的 C-O-C 伸缩振动特征峰均消失;1431 cm^{-1} 附近均出现芳环 C=C 的伸缩振动特征峰。与其他两种复合膜相比,A-rGO/ZnO 在 1 337 cm^{-1} 附近出现醇羟基 C-OH 的弯曲振动峰。

2.4 XPS 分析

图 5(a)~(f) 分别为 GO、A-rGO、B-rGO、GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 中 C1s 层电子的 XPS 谱。其中 GO、A-rGO、B-rGO 的测试样品是真空冷冻干燥

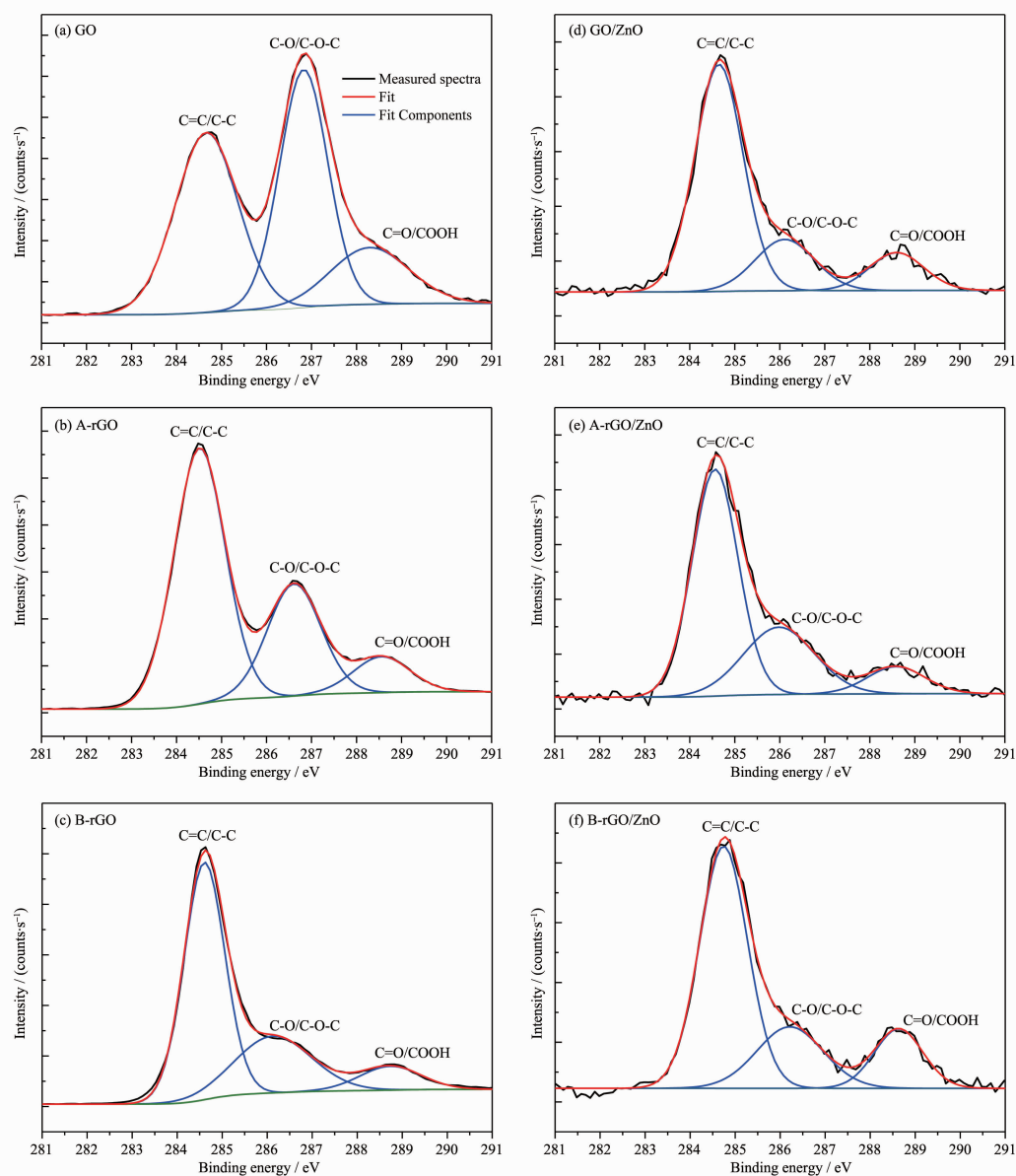


图5 不同样品的 C1s 层电子的 XPS 谱

Fig.5 Peak fitting results of C1s narrow XPS spectra of different samples

表 1 不同样品的 XPS 拟合结果, C1s 不同化学态的结合能及百分比

Table 1 XPS data of different samples, including binding energy (eV) and relative area percentage (%)

Samples	C=C/C-C		C-O/C-O-C		C=O/COOH		C/Zn
	Peak / eV	Content / %	Peak / eV	Content / %	Peak / eV	Content / %	
GO	284.6	41.5	286.5	42.2	288.3	16.3	—
A-rGO	284.6	61.9	286.6	28.5	288.6	9.6	—
B-rGO	284.6	62.6	286.1	27.9	288.7	9.5	—
GO/ZnO	284.6	68.3	286.2	18.9	288.6	12.8	0.035
A-GO/ZnO	284.6	62.2	286.0	28.5	288.6	9.3	0.040
B-GO/ZnO	284.6	62.6	286.2	21.9	288.7	15.5	0.041

后的粉末;GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 的测试样品是热处理后的薄膜。表 1 列出了各拟合峰对应的结合能位置及其百分含量,同时根据 XPS 谱给出了复合薄膜中碳锌比。

从表 1 可见 GO 碳骨架上的基团 C=C/C-C (含量 41.5%)、C-O/C-O-C (含量 42.2%)、C=O/COOH (含量 16.3%)。GO 经 KOH 处理和 NaBH₄ 处理后,C=C/C-C 的含量分别增加至 61.9% 和 62.6%,C-O/C-O-C 的含量分别减少至 28.5% 和 27.9%,C=O/COOH 的含量分别减少至 9.6% 和 9.5%。虽然 A-rGO 与 B-rGO 中 C-O/C-O-C 的含量相近,但两者中 C-O/C-O-C 的结合能不同(分别为 286.6 eV 和 286.1 eV)。C-O/C-O-C 中包括 C-OH 和 C-O-C,结合红外谱图 A-rGO 出现明显的 C-OH 特征吸收峰,说明 A-rGO 中含有较多的 C-OH,B-rGO 中含有较多的 C-O-C。

在 3 种复合薄膜中,GO/ZnO 中的 C=C/C-C 含量最多(68.3%),但碳锌比最低(0.035),可能是由于未经还原的 GO 热稳定性比较差,含氧基团分解挥发比较多所致。A-rGO/ZnO 与 B-rGO/ZnO 中 C=C/C-C 的含量均为 62.0% 左右,与复合前 rGO 中 C=C/C-C 的含量相比基本保持不变,两种复合膜中的碳锌比也趋于一致(0.040 左右)。与 A-rGO 相比,A-rGO/ZnO 中 C-O/C-O-C 的含量没有变化。相对于 B-rGO,B-rGO/ZnO 中 C-O/C-O-C 的含量下降 6.0%,相应地 B-rGO/ZnO 中 C=O/COOH 的含量上升 6.0%。C-O-C 在复合反应过程中可能部分反应形成 C=O/COOH^[25],

导致复合膜 B-rGO/ZnO 中 C=O/COOH 的含量上升。一般认为 C=O/COOH 位于 rGO 片层的边缘^[9],C=O/COOH 含量的上升可能导致在复合过程中 rGO 碎片化,形成比较平整的复合薄膜。这与复合薄膜形貌分析的结果吻合,B-rGO/ZnO 中 rGO 层褶皱起伏较小。

图 6 (a)~(c) 分别为复合薄膜 GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 中 Zn2p 层电子的 XPS 谱。各状态 Zn2p_{3/2} 轨道的结合能分别为:(1 021.8±0.1) eV (Zn I)和(1 023.0±0.1) eV (Zn II)。相应的 2p_{1/2} 轨道的结合能分别为:(1 044.9±0.1) eV (Zn I)和(1 046.1±0.1) eV (Zn II)。Zn I 被认为化学键 Zn-O 中锌的电子结合能,Zn II 被认为是 rGO 与 ZnO 界面上化学键 C-O-Zn 中锌的电子结合能^[26],拟合结果见表 2。

GO/ZnO 复合薄膜中 C-O-Zn 的百分含量为 10.5%;而当 GO 经过处理后再与 ZnO 复合,复合薄膜中 C-O-Zn 的百分含量均有一定的提高。A-rGO/ZnO 复合薄膜中的 C-O-Zn 的百分含量为 11.6%,B-rGO/ZnO 复合薄膜中的 C-O-Zn 的百分含量达到 13.9%。说明复合薄膜 B-rGO/ZnO 中 rGO 与 ZnO 更好的结合,这与前面的分析一致。未经处理的 GO 热分解较多,留在复合膜中的含量较少;而还原处理后的 rGO 复合薄膜碳锌比上升,即热分解下降,薄膜中形成更多的 C-O-Zn 键。因为 rGO 与 ZnO 在复合过程中生成结合键,这提高了复合膜中 rGO 的分解温度。

表 2 不同薄膜的 Zn2p 轨道的结合能及不同化学状态 Zn 的百分比

Table 2 Binding energy of Zn2p and percentage of zinc in different composite films

Samples	Zn ^I 2p _{3/2}		Zn ^{II} 2p _{3/2}		Zn ^I 2p _{1/2}		Zn ^{II} 2p _{1/2}	
	Peak / eV	Content / %	Peak / eV	Content / %	Peak / eV	Content / %	Peak / eV	Content / %
GO/ZnO	1 021.8	89.5	1 023.0	10.5	1 044.9	89.5	1 046.1	10.5
A-GO/ZnO	1 021.8	88.4	1 023.0	11.6	1 044.9	88.4	1 046.1	11.6
B-GO/ZnO	1 021.8	86.1	1 022.9	13.9	1 044.9	86.1	1 046.0	13.9

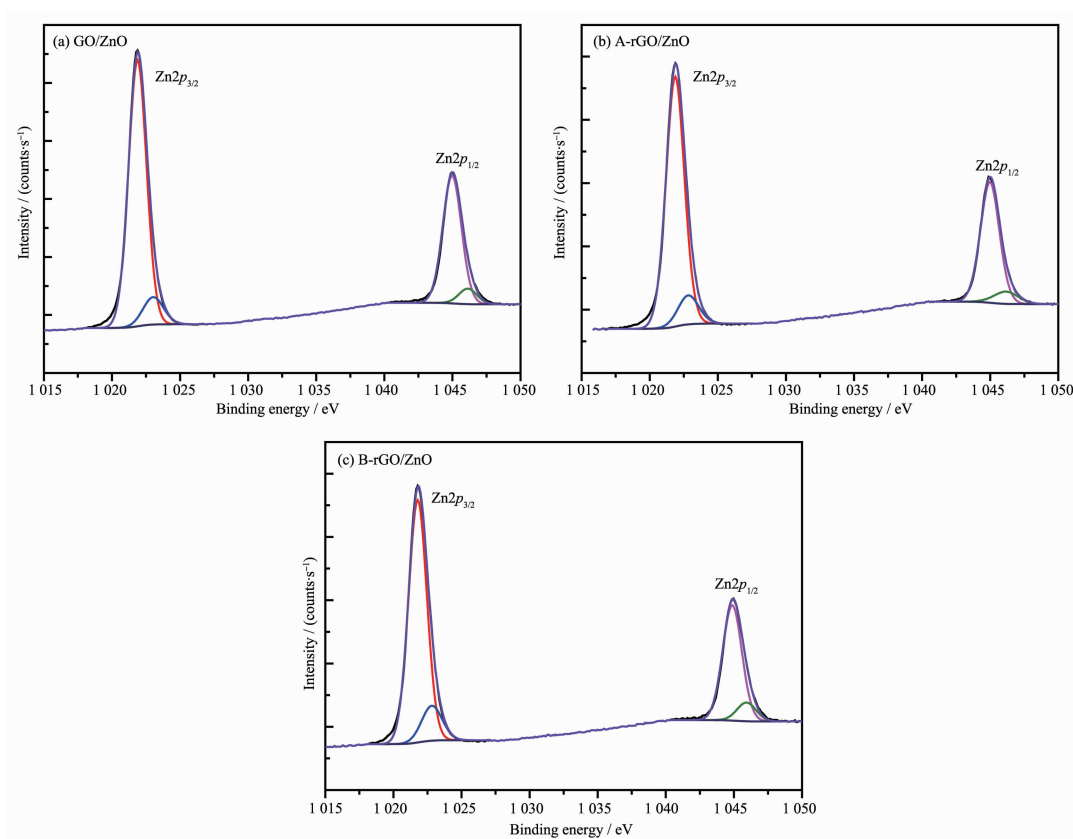


图6 (a)、(b)、(c)分别为不同复合薄膜 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 的结合能

Fig.6 Peak fitting results of $\text{Zn}2p$ narrow XPS spectra of different samples

2.5 薄膜的 UV-Vis 分析

图7分别为 ZnO 薄膜、 GO/ZnO 薄膜、 $\text{A-rGO}/\text{ZnO}$ 薄膜、 $\text{B-rGO}/\text{ZnO}$ 薄膜的 UV-Vis 透过率曲线。由于 FTO 的紫外吸收信号太强,会掩盖样品的信号,因此以石英玻璃作为衬底镀膜,图中 bare glass 表示石英玻璃衬底。通过比较不同薄膜的透过率曲线,可以看出 ZnO 薄膜及不同复合薄膜样品均在紫外光区($<400\text{ nm}$)产生特征吸收峰。从图7可以看

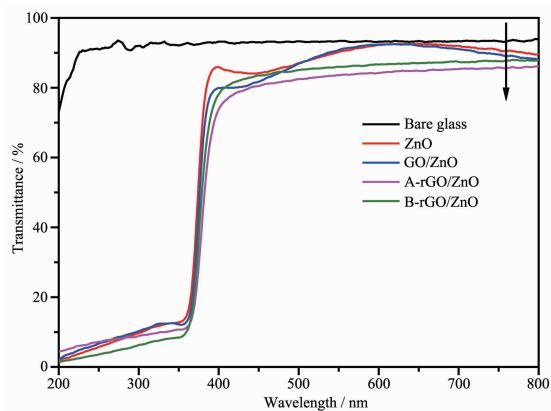


图7 不同薄膜的 UV-Vis 吸收谱

Fig.7 UV-Vis light transmission of different samples

出,不同复合薄膜的可见光透过率均在 80% 以上。 ZnO 薄膜以及 GO/ZnO 薄膜在可见光范围内透过率比较高,但经过 KOH 处理和 NaBH_4 处理的 rGO/ZnO 复合薄膜透过率有所下降。 $\text{A-rGO}/\text{ZnO}$ 在可见光范围内的光吸收略强于 $\text{B-rGO}/\text{ZnO}$ 的光吸收。

2.6 薄膜的能级结构分析

采用循环伏安(CV)对不同薄膜的能级结构进行测试。图8(a)为纯 ZnO 薄膜的 CV 曲线,线性增长段反映了电子向溶液转移的过程,其与零电位线的交点可看作导带中出现电子的电势位置,因此可视为导带底的位置。从图8(a)可得纯 ZnO 薄膜导带底的位置为 -0.64 V (vs Ferrocene/Ferrocene ion, Fc/Fc^+)。图8(b)~(d)分别是 GO/ZnO 、 $\text{A-rGO}/\text{ZnO}$ 、 $\text{B-rGO}/\text{ZnO}$ 3种不同复合薄膜的 CV 曲线。从图中可以看出,复合薄膜的 CV 曲线均有两段线性增长,说明复合薄膜中 ZnO 和 rGO 有不同的能级结构。对各 CV 曲线的首段做切线,可得导带底的位置分别为 -0.63 V , -0.63 V , -0.62 V (vs Fc/Fc^+),这与纯 ZnO 薄膜的导带底位置相近,所以可分别看作不同复合薄膜中 ZnO 导带底的位置。对各 CV 曲线的第二段做切线,

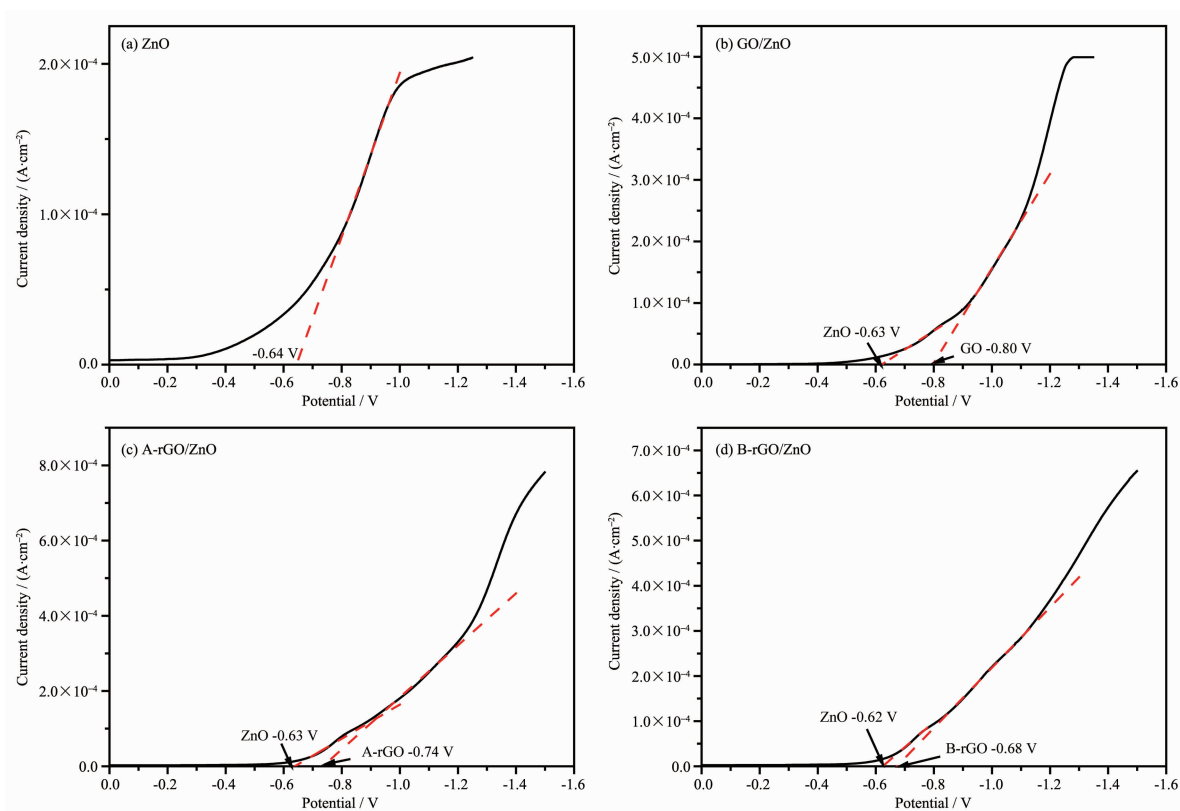


图 8 不同薄膜的循环伏安(C-V)曲线

Fig.8 Cyclic voltammetry of different films

可得复合薄膜中 rGO 的导带底位置分别为 -0.80 V, -0.74 V, -0.68 V(vs Fc/Fc^+)。

由图 8 可以看出 ZnO 的导带底位置都比不同结构 rGO 的导带底位置低,所以复合薄膜受到可见光照射时 rGO 的光激发电子可跃迁到 ZnO。且 B-rGO 的导带底位置最靠近 ZnO 的导带底位置,电子更容易实现跃迁。这可能缘于不同方式预处理后的 rGO 含氧官能团的不同。

2.7 薄膜的光电性能研究

图 9 (a)~(c) 分别为复合薄膜 GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 在黑暗和光照条件下的开路电压 (V_{oc})和短路电流 (J_{sc})。GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 在光照条件下的 V_{oc} 分别为 -0.052 、 -0.076 、 -0.23 V; J_{sc} 分别为 -5.0×10^{-7} 、 -5.1×10^{-7} 、 -1.2×10^{-6} $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。B-rGO/ZnO 的 V_{oc} 最大,光电转换性能最好。B-rGO/ZnO 的短路电流最高,说明 B-rGO/ZnO 导电性最好。不同复合膜中,ZnO 的导电性能可视为相同,复合薄膜导电性能的差异可归因于不同预处理的 rGO 导电性能的差异。FTIR 和 XPS 分析得知 A-rGO/ZnO 与 B-rGO/ZnO 的还原程度相近,但前者 C-OH 含量较多,后者 C=O/COOH 含量较多。一

般认为 C-OH 位于氧化石墨层表面而 C=O/COOH 位于氧化石墨层的边缘,C=O/COOH 含量较多更有利于提高复合薄膜的导电性,因此 B-rGO/ZnO 导电性最好。具体的来看,B-rGO/ZnO 黑暗条件下的 V_{oc} 为 -0.056 V, J_{sc} 为 -1.8×10^{-7} $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,光照条件下的 V_{oc} 为 -0.23 V, J_{sc} 为 -1.2×10^{-6} $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。两条曲线的积分面积为该复合薄膜的功率密度,可达 $8.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

图 10 为复合薄膜 GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 在可见光照射下的单位面积光电流曲线。从图中可以看出,3 种复合薄膜均在可见光照射下产生光电流,证明了 rGO 可作为光吸收体和空穴导体实现光电性能转换。当可见光照射到复合薄膜表面时,rGO 的光激发电子跃迁到 ZnO,而空穴在 rGO 迁移,在 rGO 与 ZnO 界面实现光生载流子分离,从而使复合薄膜具有光电转换性能。

GO/ZnO、A-rGO/ZnO、B-rGO/ZnO 复合薄膜的单位面积光电流分别为: 3×10^{-8} 、 1.5×10^{-7} 、 6×10^{-7} $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,呈现依次递增趋势。这可能是因为:(1) 电子在界面的跃迁取决于 rGO 与 ZnO 的导带底位置,B-rGO 的导带底位置最靠近 ZnO 的导带底位置,电子

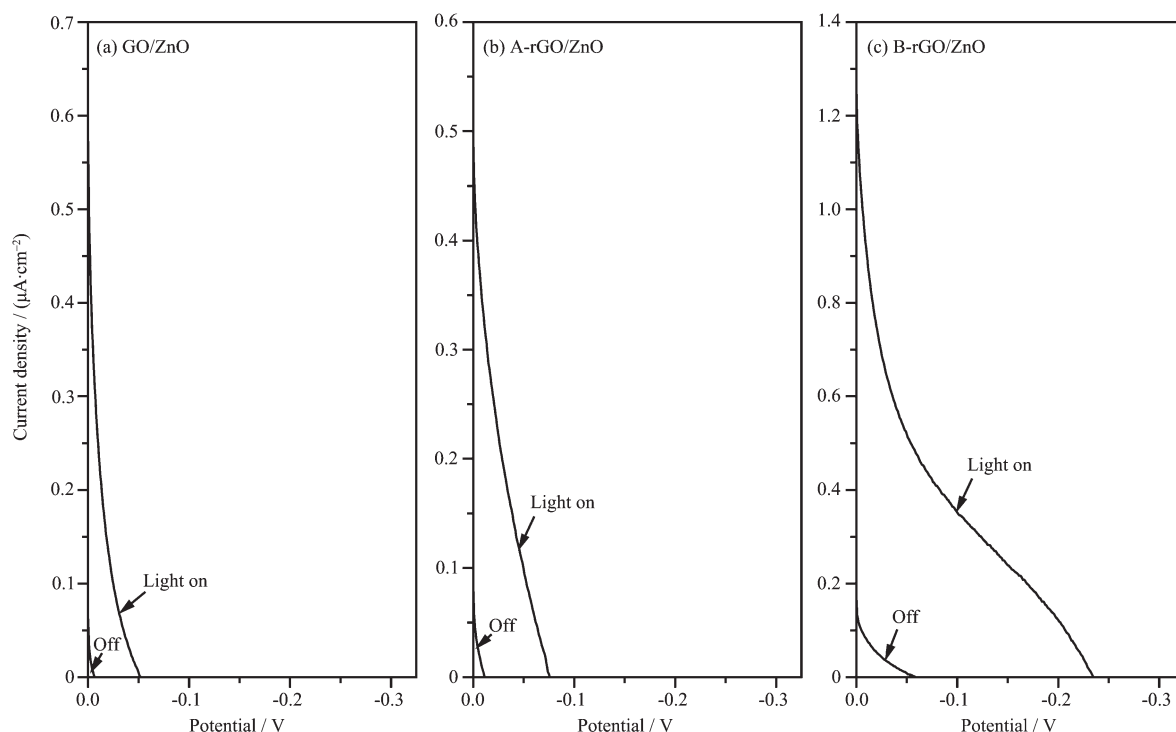


图9 不同复合薄膜在黑暗及光照条件下的开路电压和短路电流

Fig.9 Open circuit voltage and short circuit current of different composite films in the dark and light conditions

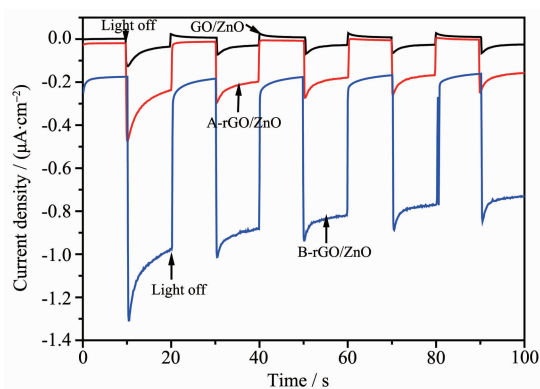


图10 3种不同薄膜的单位面积光电流曲线

Fig.10 Photocurrent density of different films

更容易实现跃迁,从而产生光电流更大。(2) p型半导体 rGO 以及 n型的 ZnO 导电性越好,光电流越大。从3种复合薄膜的短路电流可以看出 B-rGO 的导电性最好。(3) 光电流的大小还取决于光吸收强度,从透过率曲线可以看出,3种复合薄膜的光透过率都在80%左右,说明薄膜中作为可见光吸收体的 rGO 含量较低,尽管 A-rGO/ZnO 的光吸光强度比 B-rGO/ZnO 略高,但 B-rGO/ZnO 的开路电压和短路电流大导致 B-rGO/ZnO 的光电转换性能更好。综合以上因素,B-rGO/ZnO 的单位面积光电流最大。此外,因为复合薄膜的光透过率都在80%左右且碳锌比

为0.040左右,可视为透明材料,说明复合薄膜里 rGO 的含量很少,因此如增加厚度或石墨烯含量有望得到更大光电流。

3 结 论

采用不同还原剂对氧化石墨 (graphite oxide, GO) 进行处理,并以还原后的氧化石墨(rGO)和 ZnO 溶胶为前驱物,通过旋涂法和热处理在 FTO 导电玻璃上制备 rGO/ZnO 复合薄膜。研究证实 rGO 作为光吸收体在可见光激发下产生的导带受激发电子能够向 n型 ZnO 转移,而空穴在 rGO 中迁移,在 rGO/ZnO 界面形成电子-空穴分离,实现这一复合材料的可见光激发电光转换。

GO 的预处理方式对复合薄膜结构有较大影响。GO 经 KOH 和 NaBH₄ 处理后 C=C/C-C 含量相近,但 KOH 处理后的 rGO 含有较多的 C-OH,而 NaBH₄ 处理后的 rGO 含有较多的 C-O-C, C-O-C 在 rGO 与 ZnO 复合反应过程中部分反应形成 C=O/COOH,导致复合薄膜 B-rGO/ZnO 中 C=O/COOH 含量上升,rGO 片层面积减小,复合膜的褶皱起伏较小。因此采用 NaBH₄ 对 GO 处理更有利于形成均匀薄膜。不同方式预处理后的 rGO 含氧官能团的不同不仅影响复合薄膜的形貌,而且影响薄膜的能级

结构。

光电流测试结果表明未经还原 GO 与 ZnO 形成的 GO/ZnO 复合薄膜、KOH 还原后的 rGO 与 ZnO 形成的 A-rGO/ZnO 复合薄膜、NaBH₄ 还原后的 rGO 与 ZnO 形成的 B-rGO/ZnO 复合薄膜在可见光照射下的光电流密度依次增大,分别为 3×10^{-8} 、 1.5×10^{-7} 、 $6 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。3 种不同复合薄膜的可见光透过率都在 80% 左右,但 B-rGO 的导带底位置最靠近 ZnO 的导带底位置,而且 B-rGO/ZnO 的开路电压和短路电流均最大,从而导致 B-rGO/ZnO 复合薄膜的光电流密度最大。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. *Science*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [2] Neto A C, Guinea F, Peres N, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, **81**(1):109
- [3] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**(6):2396-2399
- [4] Nair R, Blake P, Grigorenko A, et al. *Science*, **2008**, **320**(5881):1308-1308
- [5] Hontoria-Lucas C, Lopez-Peinado A, López-González J de D, et al. *Carbon*, **1995**, **33**(11):1585-1592
- [6] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**(1):228-240
- [7] WAN Chen(万臣), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(5):915-921
- [8] Loh K P, Bao Q, Eda G, et al. *Nat. Chem.*, **2010**, **2**(12):1015-1024
- [9] Eda G, Mattevi C, Yamaguchi H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(35):15768-15771
- [10] Fan X, Peng W, Li Y, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**(23):4490-4493
- [11] Shin H J, Kim K K, Benayad A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**(12):1987-1992
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**, **45**(7):1558-1565
- [13] Venugopal G, Krishnamoorthy K, Mohan R, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **132**(1):29-33
- [14] Zhan Z, Zheng L, Pan Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(6):2589-2595
- [15] Liu H, Sun Q Q, Chen L, et al. *Chin. Phys. Lett.*, **2010**, **27**(7):077201, DOI:10.1088/0256-307X/27/7/070201
- [16] Liang Y, Wang H, Casalongue H S, et al. *Nano Res.*, **2010**, **3**(10):701-705
- [17] ZHANG Xiao-Yan(张晓艳), LI Hao-Peng(李浩鹏), CUI Xiao-Li(崔晓莉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(11):1903-1907
- [18] CHEN Xiao-Gang(陈小刚), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), ZHANG Qiong(张琼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(11):1953-1959
- [19] Zhang Y, Li H, Pan L, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, **634**(1):68-71
- [20] Singh G, Choudhary A, Haranath D, et al. *Carbon*, **2012**, **50**(2):385-394
- [21] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(8):4806-4814
- [22] LI Le(李乐), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), CHU Xiao-Fei(储晓菲), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**, **29**(8):1681-1690
- [23] Wang J, Tsuzuki T, Tang B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, **4**(6):3084-3090
- [24] Luo Q P, Yu X Y, Lei B X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(14):8111-8117
- [25] Bagri A, Mattevi C, Acik M, et al. *Nat. Chem.*, **2010**, **2**(7):581-587
- [26] Tan Z, Chua D H. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, **158**(4):K112-K116