

核壳结构氧化锌/石墨烯的光催化性能及机理研究

杨晓喻, 王超, 洪德雄, 方明亮, 蔡亮, 陈琳, 闫文盛

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要:采用一步法制备了还原氧化石墨烯(RGO)包覆 ZnO 纳米颗粒(NPs)的准核壳结构 ZnO@RGO 光催化复合材料. 光催化实验表明, 石墨烯的包覆使得 ZnO@RGO 对有机染料亚甲基蓝(MB)的光催化效率较 ZnO NPs 提高了 10 倍左右. 透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)表明, ZnO@RGO 是由纤锌矿 ZnO 和石墨烯组成, 且石墨烯包覆了颗粒尺寸约为 6nm 的 ZnO. X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼谱(Raman)表明, 石墨烯在 ZnO 中引入了应力及氧空位(V_O). 光致发光谱(PL)进一步表明, 与 ZnO 纳米晶相比, ZnO@RGO 的带间发射强度降低了约 80%, 并且出现了对应于 V_O 的绿光发射峰. 最后, 根据上述实验结果提出了 ZnO@RGO 光催化活性增强的机理: 石墨烯纳米片和界面应力作用所产生的氧空位对光生电子的高效协同俘获作用是导致 ZnO@RGO 具有高效光催化活性的内在原因.

关键词:氧化锌; 光催化活性; 纳米颗粒; 石墨烯; 降解; 核壳

中图分类号: X131.2; O614.24+1 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.08.005

引用格式: Yang Xiaoyu, Wang Chao, Hong Dexiong, et al. Photocatalytic activity of ZnO/graphene core-shell structure and its mechanism study[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(8): 661-666.

杨晓喻, 王超, 洪德雄, 等. 核壳结构氧化锌/石墨烯的光催化性能及机理研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(8): 661-666.

Photocatalytic activity of ZnO/graphene core-shell structure and its mechanism study

YANG Xiaoyu, WANG Chao, HONG Dexiong, FANG Mingliang,
CAI Liang, CHEN Ling, YAN Wensheng

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: The ZnO@RGO quasi-core-shell composite photocatalyst, where ZnO nanoparticles (NPs) were wrapped by graphene nanoshells, was prepared via a one-step method. Photocatalytic experiments indicated that the photodegradation efficiency of ZnO@RGO on methylene blue (MB) increased by about 10 times compared to that of ZnO NPs. ZnO nanocrystals with the particle size of about 6 nm wrapped by RGO (reduced graphene oxide) nanosheets could be observed in transmission electron microscopy (TEM) images. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that the structure of ZnO was hexagonal wurtzite. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman scattering manifested that there was strong interfacial

收稿日期: 2014-04-15; 修回日期: 2014-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(U1332131)资助.

作者简介: 杨晓喻, 男, 1989年生, 硕士. 研究方向: 硬 X 射线吸收谱学. E-mail: yxiaoyu@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 闫文盛, 博士/副研究员. E-mail: ywsh2000@ustc.edu.cn

interaction between ZnO and graphene which introduced about 3% interfacial stress and quantities of oxygen vacancies (V_O). Photoluminescence (PL) further evidenced the approximately 80% decrease in band-gap emission intensity in ZnO@RGO compared with that in ZnO and the presence of interfacial V_O . Finally, the mechanism of the enhanced photocatalytic activity in ZnO@RGO was proposed. The effective synergetic capture of graphene nanoshells and V_O as a result of interfacial strain interaction improves the photocatalytic activities of ZnO based semiconductor photocatalysts.

Key words: ZnO; photocatalytic activity; nanoparticle; graphene; degradation; core-shell

0 引言

半导体光催化材料具有效率高、能耗低、反应条件温和、适用范围广及二次污染较少等突出优点,在环境污染净化和新能源领域有广阔的应用前景^[1-5].在广泛研究的半导体光催化材料中(TiO_2 , ZnO, ZnSe 等),ZnO 因具有高的光敏感性和能为氧化还原反应提供强驱动力等特性,而成为当代半导体光催化技术中最核心的光催化材料之一^[3].然而,光生载流子复合速率高于表面氧化还原反应速率的内禀属性极大地限制了 ZnO 的光催化量子效率.因此,为了实现 ZnO 基半导体光催化技术的实际应用,抑制光生载流子的复合,提高光催化活性成为亟需解决的关键问题.

近年来,人们通过杂化引入碳材料(碳纳米管、富勒烯、石墨烯等)等光生电子受体有效抑制了 ZnO 中的光生电子-空穴对复合,提高了光催化活性^[4,6-10].例如,Jiang 等^[8]以碳纳米管作为光生电子受体,利用非共价修饰制备出了 ZnO 纳米颗粒(NPs)与碳纳米管的复合材料,将 ZnO NPs 的光催化活性提升了约 100%.在种类众多的碳材料中,石墨烯独具超快的电子迁移率(约 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[11]和较大的紫外可见光透射率(约 95%)^[12],是更为理想的光催化电子受体和输运材料.最近,人们已经制备出了石墨烯与 ZnO 光催化复合材料^[2,9,13].例如,Luo 等^[2]利用超声化学法制备出了 ZnO 空心球附载于石墨烯上的复合材料,与纯 ZnO 纳米颗粒相比,其催化活性提升了约 150%;同样地,Li 等^[9]制备出了附载结构的 ZnO 与石墨烯复合材料,发现光催化性能提升了约 200%.目前报道的 ZnO 与石墨烯复合材料均为附载型结构 ZnO-RGO(ZnO 颗粒附载在石墨烯片上,其中 RGO 为还原氧化石墨烯),ZnO 与石墨烯的接触面积及两者之间的相互作用有限.基于光催化材料的性能敏感依赖于其形貌及表面结构特征之事实,优化 ZnO 与

石墨烯之间的相互作用特征有利于提高 ZnO 光催化性能^[14-15].很显然,石墨烯纳米片包覆 ZnO NPs 的准核壳结构除了增加两者之间的相互作用外,也将改变 ZnO 纳米颗粒的表面结构特征,为进一步提高 ZnO 基半导体光催化剂效率带来了希望.

利用一步法制备出了具有准核壳结构的 ZnO@RGO 复合材料,将 ZnO 对有机染料亚甲基蓝(MB)的光催化降解效率提高了 10 倍以上.X 射线光电子能谱(XPS)、光致发光谱(PL)和拉曼谱(Raman)等实验结果表,明石墨烯纳米片和界面应力作用所产生的氧空位对光生电子的高效协同俘获作用是导致 ZnO@RGO 复合材料具有高效光催化活性的根本原因.

1 实验

1.1 氧化石墨烯(GO)的合成

GO 的制备使用改进的 Hummer 法^[16].1 g 石墨粉与 50 g NaCl 混合研磨 10 min.过滤 NaCl,70 °C 下烘干余下石墨.将余下的石墨与浓硫酸混合搅拌 24 h.之后,放置反应溶液于冰浴中,分别缓慢加入 100 mg 的 NaNO_3 和 3 g 的 KMnO_4 粉末.将反应溶液从冰浴中移出,加热至 35~40 °C,并搅拌 30 min.30 min 后加入 3 mL 水,5 min 后再次加入 3 mL 水.15 min 后,加入 140 mL 水和 10 mL 30% 的 H_2O_2 溶液终止反应.静置 1 d,分别使用 5% HCl 溶液和去离子水洗涤氧化产物.

1.2 氧化锌纳米颗粒的合成

溶解 1.57 g 的二水合醋酸锌于 100 mL 乙醇中,加热回流至沸点.剧烈搅拌下加入 9.2 mL 1.5 mol/L 的氢氧化钠乙醇溶液,反应 35 min.之后,停止搅拌和加热,用乙醇洗涤产物.

1.3 ZnO@RGO 准核壳复合材料的制备

1.3 g 二水合醋酸锌与 86 mg 的 GO 混溶于二甲甲酰胺(DMF)溶剂中,超声 10 min 之后,迅速将溶液回流加热至 90 °C,维持 5 h.可以观察到溶液

颜色由石墨烯的金黄色慢慢变为灰黑色,表明通过 GO 上含氧官能团与 ZnO 核之间的还原反应,合成了 ZnO@RGO 准核壳结构.使用乙醇多次洗涤最终产物,并在 55℃ 下干燥.

1.4 光催化实验

通过不同样品在紫外光照下对 MB 去离子水溶液的降解效果来测试光催化活性.光源使用最大截止波长为 365 nm 的紫外灯,功率 6.6 W.光源距待降解的 MB 水溶液约 10 cm.将 4 mg 的降解剂 (ZnO NPs 或 ZnO@RGO) 分散于 50 mL 的 MB 水溶液中 (1×10^{-5} mol/L). 在开始辐照前,把混合溶液置于暗室搅拌 30 min,以确保达到吸附解吸平衡.之后,将光反应溶液置于紫外辐照下,并持续搅拌.在给定的时间间隔内,测试 MB 水溶液的紫外可见吸收谱 (UV-Vis).

1.5 仪器与设备

使用 JEM-2100 型 (JEOL 公司) 电镜完成透射电子显微镜 (TEM) 测试; X 射线衍射技术使用了 Philips 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪. Raman 和 UV-Vis 分别使用了 LABRAM-HR 型 Raman 衍射仪 (Jobin Yvon) 和 TU-1901 型 (普析公司) 紫外可见光谱仪. XPS 数据的测试使用了 ESCALAB 250 型光谱仪 (Thermo-VG Scientific). 最后, PL 测试使用了 FLUOROLOG-3-TAU 型稳态荧光光谱仪 (Jobin Yvon).

2 结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 分别为 ZnO NPs 和 ZnO@RGO 的 TEM 照片. 由这些电镜结果可知, ZnO NPs 和 ZnO@RGO 的颗粒尺寸均为 6 nm 左右, 且样品中的 ZnO 颗粒具有良好的结晶性. 与图 1(a) 相比, 图 1(b) 中的 ZnO 纳米颗粒周围出现了明显的

“水纹”状结构, 表明了 ZnO 被石墨烯包裹着, 印证了制备出的 ZnO@RGO 样品具有准核壳结构. 在 ZnO 被石墨烯包裹之后, 溶液的颜色从白色转变为灰黑色, 也表明了成功地制备出了具有准核壳结构的 ZnO 与 RGO 的纳米复合材料. 图 1(c) 的 XRD 结果进一步表明, ZnO NPs 和 ZnO@RGO 样品中的 ZnO 具有纤锌矿结构 (JCPDS No. 36-1451). 与 ZnO NPs 的 XRD 相比, 在 ZnO@RGO 谱的 26.5° 和 42.9° 处出现了对应于石墨烯的 (002) 和 (100) 衍射峰, 表明了准核壳结构中存在的碳材料为石墨烯^[17]. 此外, 利用谢乐公式和 ZnO 的 (100) 衍射峰半高宽计算出的颗粒尺寸亦为约 6 nm, 与 TEM 的结果相一致.

图 2(a) 和 2(b) 分别为 MB 水溶液在 ZnO 和 ZnO@RGO 光降解作用下不同时间段的 UV-Vis 谱. 鉴于亚甲基蓝在水溶液中的浓度 C 正比于吸收谱在 665 nm 处的吸收强度, 利用 665 nm 处吸收谱强度随时间的相对变化, 可以定量研究亚甲基蓝在 ZnO 和 ZnO@RGO 光降解作用下的浓度相对变化 (图 2(c), C_0 表示 MB 溶液的初始浓度). 由图 2(c) 可知, 随着紫外辐照时间的增加, 在 ZnO 和 ZnO@RGO 的降解作用下, 水溶液中亚甲基蓝的浓度逐渐降低, 并且, 亚甲基蓝在 ZnO@RGO 作用下的降解速度明显大于 ZnO 作用下的降解速度. 例如, 在辐照 50 min 后, ZnO@RGO 降解了约 95% 的 MB, 然而 ZnO NPs 只实现了 MB 20% 的降解. 根据图 2(d) 的光降解反应速率常数, 可以知道 ZnO@RGO 光降解速率常数为 0.137 min^{-1} , 是 ZnO NPs 降解速率常数 (0.012 min^{-1}) 的 10 倍以上, 显著高于已报道的负载结构 ZnO-RGO 的光催化活性^[2,9].

由图 3(a) 的 XPS 结果可知, ZnO@RGO 的 C1s 谱是由 284.7 eV 处的 C sp² 杂化峰、286.3 eV

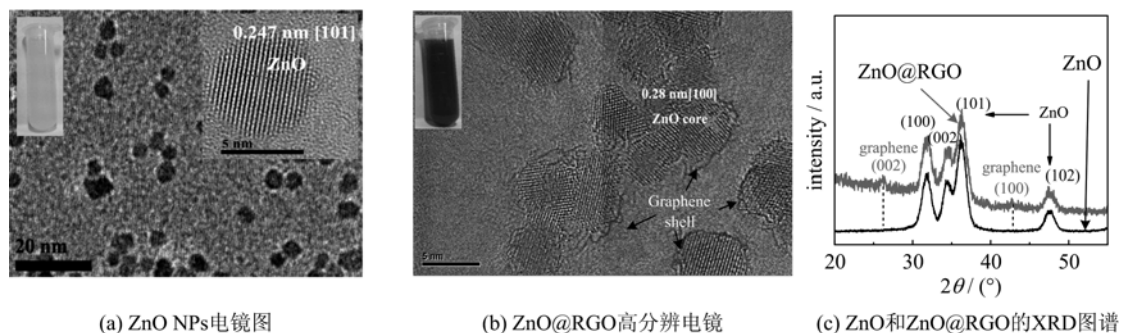


图 1 ZnO NPs 与 ZnO@RGO 复合材料的结构表征

Fig. 1 Structure characterization of ZnO NPs and ZnO@RGO

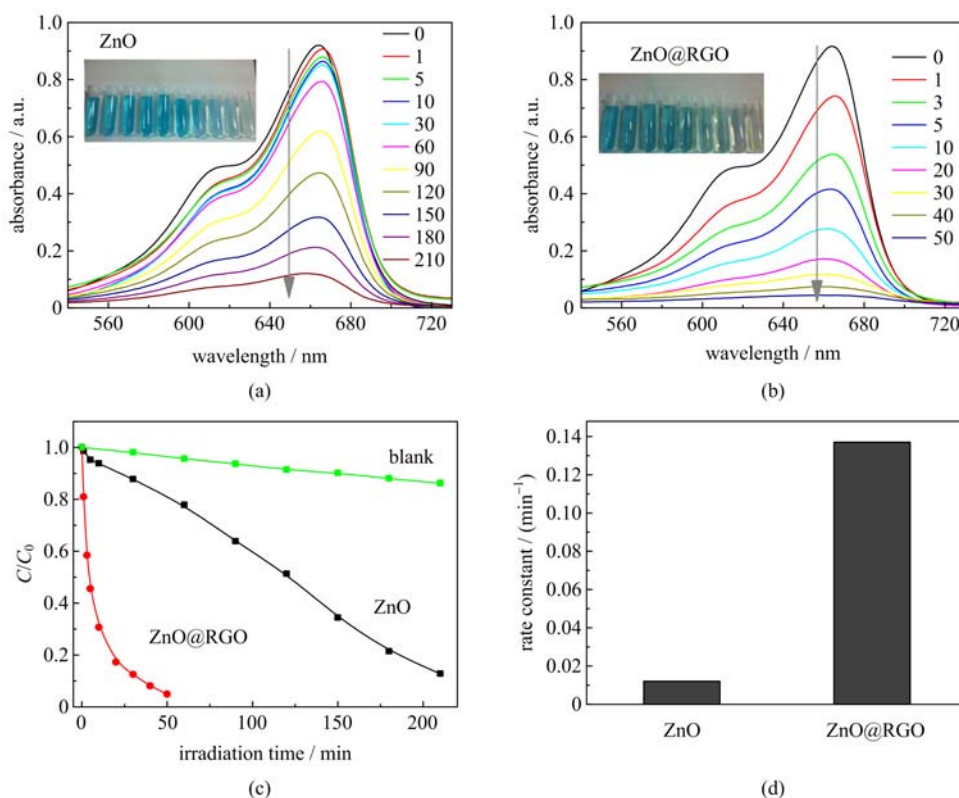


图 2 ZnO 和 ZnO@RGO 光降解效率的对比

Fig. 2 Photocatalytic efficiency comparisons of ZnO and ZnO@RGO

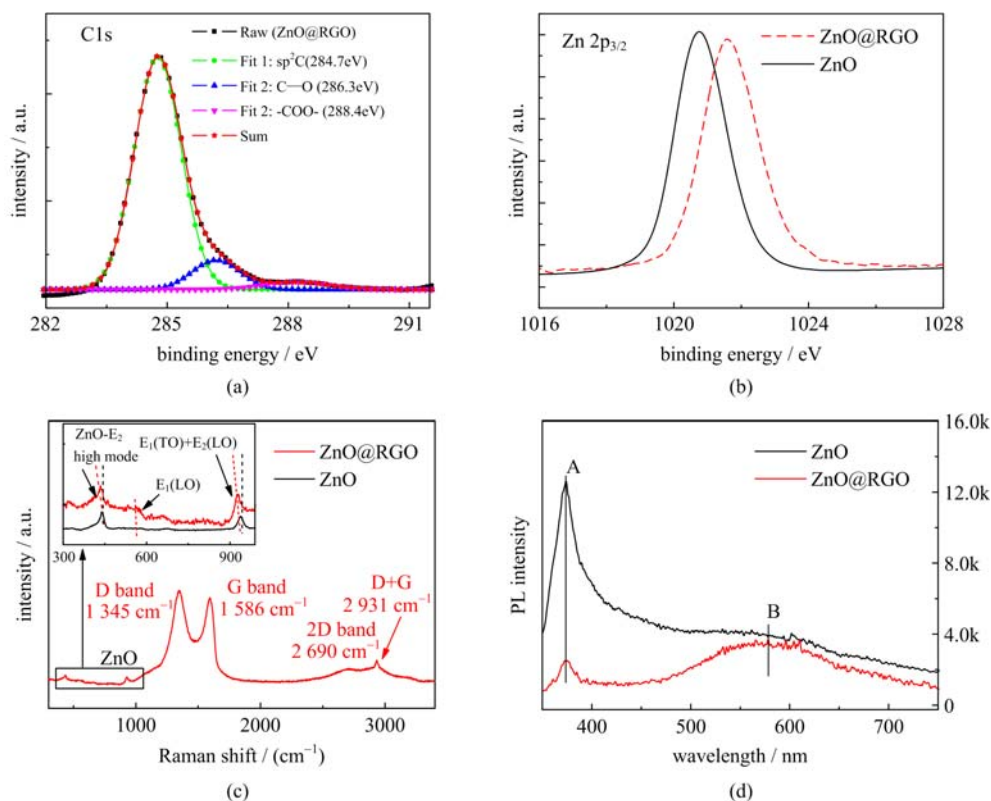


图 3 ZnO@RGO 和 ZnO 样品的 XPS, Raman 及 PL 谱

Fig. 3 XPS, Raman and PL spectra of ZnO@RGO and ZnO

处的 C—O 峰和 288.4 eV 处的 —COO— (羧基碳) 峰组成, 与文献[9]的结果相一致. 相对于 sp^2 杂化峰, C—O 峰和 —COO— (羧基碳) 峰的低强度, 表明了制备 ZnO@RGO 的过程中, GO 被有效地还原成了石墨烯, 即包裹在 ZnO 颗粒表面的是 RGO^[17]. 从图 3(b) 可以看出, 相对于 ZnO NPs 的 Zn $2p_{3/2}$ 峰(1 020.2 eV), ZnO@RGO 的 Zn $2p_{3/2}$ 峰(1 021.6 eV) 明显蓝移, 意味着 ZnO 和石墨烯之间存在强烈的界面相互作用以及电荷转移过程^[18]. 而且, 图 3(c) 拉曼谱中 E_2 high mode 峰的红移进一步表明, 随着 ZnO 与 RGO 之间发生强烈的界面相互作用, ZnO 纳米颗粒中出现了明显的应力效应. Fu 等^[19] 已经定量地研究了 ZnO 中 Raman 声子频率和应力的对应关系: E_2 high 峰的红移量 $\Delta\omega$ 与应力 ϵ_c 之间存在 $\Delta\omega = \gamma\epsilon_c$ 的线性关系, 其中 γ 是声子形变系数. 因此, 根据 ZnO@RGO 的 γ 值 ($-2.99 \text{ cm}^{-1}/\%$) 和 $\Delta\omega$ 值 (-10.0 cm^{-1}), 计算出了 RGO 引入的应力值约为 3.3% 左右. 同时, 根据 Ni 等^[20] 对石墨烯 Raman 谱的研究结果, 发现 ZnO@RGO 的 2D 边出现了 12 cm^{-1} 的红移, 说明了准核壳结构中石墨烯亦被引入了约 0.4% 的应力作用(因每引入 1% 的应力, 2D 边会出现约 27.8 cm^{-1} 的红移). 此应力是由石墨烯的包覆导致自身扭曲形变的结果, 故石墨烯中应力存在可以间接证明所制备的 ZnO@RGO 为准核壳结构, 非负载结构, 与高分辨电镜(HRTEM)照片一致(图 1(b)). 更为有趣的是, 随着外来应力的引入, ZnO@RGO 的 Raman 谱中出现了起因于本征缺陷(氧空位 V_o) 的 E_1 (LO) 峰^[21], 表明了在这种准核壳结构中, 作为核的 ZnO 纳米颗粒有较高浓度的氧空位, 与 PL 中观察到的对应于氧空位的特征峰(B)强度显著增加的实验结果相一致(图 3(d))^[22]. 此外, 随着 RGO 包裹 ZnO, 对应于带隙发射的特征峰(A)强度降低了 80% 左右, 意味着包裹的 RGO 有效抑制了 ZnO 中光生电子与空穴之间的复合.

由上面的讨论可知, 在准核壳结构的 ZnO@RGO 中, ZnO 和 RGO 之间的相互作用有效抑制了光生电子和空穴的复合效率, 将 ZnO 的光催化效率提高了 10 倍以上, 其内在机理示意性地展现在图 4 中. 由于 ZnO 导带位置(-4.05 eV) 高于 RGO 的导带位置(-4.42 eV), 紫外光激发的光生电子从 ZnO 价带(VB)跃迁到导带(CB)后转移到了 RGO 上. 这个微观的电子转移过程有效抑制了电子-空穴

的复合, 促进了更多的光生电子和空穴通过衍生出活性氧化自由基(ROS, 比如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2 \cdot^-$) 去降解有机化合物^[23-24]. 相对于负载型的 ZnO-RGO 纳米复合物, 准核壳结构 ZnO@RGO 具有超大的有效接触面积(ZnO 和 RGO 相接触的面积), 利于更多的光生电子转移到了石墨烯上. 此外, 根据前面的 Raman 和 PL 实验结果可知, ZnO 与石墨烯之间的应力作用导致了 ZnO 中的本征缺陷氧空位(V_o) 显著增加. 与石墨烯纳米片一样, 这些缺陷也抑制光生电子和空穴之间的复合^[15, 25]. 总而言之, 在 ZnO@RGO 中, 石墨烯纳米片和界面应力所产生的 V_o 对光生电子的高效协同俘获作用是导致其催化活性显著高于负载型 ZnO-RGO 纳米复合物的根本原因.

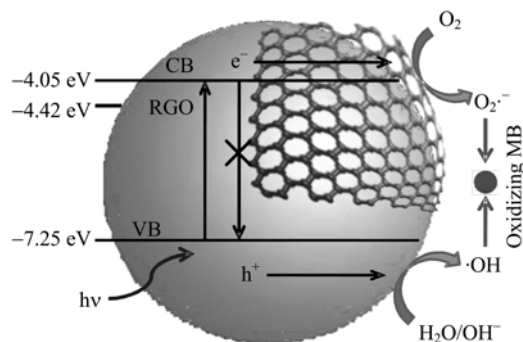


图 4 机理研究示意图

Fig. 4 Illustration for mechanism study

3 结论

通过一步反应制备了准核壳结构的 ZnO@RGO 纳米复合材料. 通过亚甲基蓝水溶液光降解实验, 证实了包覆石墨烯能够极大提高 ZnO NPs 的光催化效率. 联合 XPS, PL 和 Raman 等表征手段, 明确了 ZnO@RGO 纳米复合材料具有高效光催化活性可归因于石墨烯纳米片和界面应力产生的本征缺陷 V_o 对于光生载流子的协同俘获作用, 有效地抑制了光生电子和空穴的复合效率. 很显然, 设计并制备出半导体与石墨烯杂化而成的核壳结构, 为人们调控半导体的物理、化学性质提供了新的有效途径.

参考文献 (References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Luo Q P, Yu X Y, Lei B X, et al. Reduced graphene oxide-hierarchical ZnO hollow sphere composites with

- enhanced photocurrent and photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 8 111-8 117.
- [3] Gouvea C A K, Wypych F, Moraes S G, et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 433-440.
- [4] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2 233-2 239.
- [5] Chen P, Xiao T Y, Li H H, et al. Nitrogen-doped graphene/ZnSe nanocomposites: Hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical and photocatalytic activities [J]. *Acs Nano*, 2012, 6: 712-719.
- [6] Sakthivel S, Geissen S U, Bahnemann D W, et al. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α -Fe₂O₃, WO₃ and CdS deposited on ZnO [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2002, 148: 283-293.
- [7] Height M J, Pratsinis S E, Mekasuwandumrong O, et al. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006, 63: 305-312.
- [8] Jiang L Q, Gao L. Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 91: 313-316.
- [9] Li B J, Cao H Q. ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 3 346-3 349.
- [10] Fu H B, Xu T G, Zhu S B, et al. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C₆₀ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 8 064-8 069.
- [11] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 016602; doi: 10.1103/PhysRevLett.100.016602.
- [12] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457: 706-710.
- [13] Fu D Y, Han G Y, Chang Y Z, et al. The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132: 673-681.
- [14] McLaren A, Valdes-Solis T, Li G Q, et al. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 12540; doi: 10.1021/ja9052703.
- [15] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, et al. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 180: 308-314.
- [16] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1339; doi: 10.1021/ja01539a017.
- [17] Prakash A, Misra S K, Bahadur D. The role of reduced graphene oxide capping on defect induced ferromagnetism of ZnO nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24: 095705; doi: 10.1088/0957-4484/24/9/095705.
- [18] Zhang Q, Tian C, Wu A, et al. A facile one-pot route for the controllable growth of small sized and well-dispersed ZnO particles on GO-derived graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 11 778-11 784.
- [19] Fu X W, Liao Z M, Liu R, et al. Size-dependent correlations between strain and phonon frequency in individual ZnO nanowires [J]. *Acs Nano*, 2013, 7: 8 891-8 898.
- [20] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, et al. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening [J]. *Acs Nano*, 2008, 2: 2 301-2 305.
- [21] Mishra D K, Mohapatra J, Sharma M K, et al. Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 329: 146-152.
- [22] van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 1 715-1 723.
- [23] Xiong Z G, Zhang L L, Ma J Z, et al. Photocatalytic degradation of dyes over graphene-gold nanocomposites under visible light irradiation [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 6 099-6 101.
- [24] Kavitha T, Gopalan A I, Lee K P, et al. Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids [J]. *Carbon*, 2012, 50: 2 994-3 000.
- [25] Bickley R I, Stone F S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. 1. Photoadsorption of oxygen [J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 31: 389-397.