

文章编号:2095-0411(2017)03-0013-05

## ZnO/石墨烯复合材料的制备及其光催化性能

杨辉龙,段家骥,张福长,纪文强,张 霞  
(上海工程技术大学 材料工程学院,上海 201620)

**摘要:**通过水热法将不同量的石墨烯包裹 ZnO 纳米颗粒表面,制备不同质量比的 ZnO/石墨烯的复合材料。对合成的复合材料进行了 TEM、XRD、拉曼等测试表征,并以亚甲基蓝的降解效率来考察 ZnO/石墨烯复合材料的光催化性能。研究表明:所有 ZnO/石墨烯复合材料都显示出比纯氧化锌更好的光催化活性;在 ZnO/石墨烯质量比为 50:1 时,光催化降解亚甲基蓝溶液的效率最高,可达 72.7%。

**关键词:**水热法;ZnO/石墨烯;复合材料;光催化;亚甲基蓝

**中图分类号:**TQ 127; O 472

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.2095-0411.2017.03.003

## Preparation and Study of Photocatalytic Properties of the Composite Materials of Zinc Oxide/Graphene

YANG Huilong, DUAN Jiaji, ZHANG Fuchang, JI Wenqiang, ZHANG Xia  
(School of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The composites of ZnO/graphene with different mass ratio were prepared by hydrothermal method to encapsulate graphene oxide on the surface of ZnO nanoparticles. The composites were characterized by TEM, XRD and Raman spectroscopy, and the photocatalytic performance of ZnO/graphene composites was evaluated by the degradation efficiency of methylene blue. The results showed that all the ZnO/graphene composites exhibited better photocatalytic activity than pure zinc oxide. When the mass ratio of ZnO/graphene was 50:1, the efficiency of photocatalytic degradation of methylene blue was the highest, reaching 72.7%.

**Key words:** hydrothermal method; ZnO/grapheme; composite materials; photocatalytic; methylene blue

随着近几年环境污染程度的加剧,人们的关注点渐渐转移到对有机污染物的分解上来,其中,光催化降解有机污染物的方法备受人们关注,性质稳定、性能高效、成本低廉的催化剂成为科学家的研究热点。氧化锌(ZnO)因其具有优异的光学性能、热稳定性、对紫外光的高敏感度以及价格低廉等特点,成为目前光催化效应主要的催化剂材料之一。但是,由于其光生电子-空穴对的复合几率较大,导致其光催化性能受到了相当程度的抑制<sup>[1]</sup>。最近,研究者发现:用碳材料结合催化剂制成复合材料可减少光生电子-空穴对的复合概率,从而提高光催化性能。其中,由于石墨烯本身透明性好、比表面积大、结构具有吸附性等优异特点逐渐成为 ZnO 结合材料的首选<sup>[2]</sup>。文章利用水热法合成了 ZnO/石墨烯复合材料,并通过透射电子显微镜

**收稿日期:**2016-12-07。

**基金项目:**上海市市级大学生创新训练资助项目(cs1605011);国家自然科学基金资助项目(61404082)。

**作者简介:**杨辉龙(1994—),男,四川资阳人。通讯联系人:张霞(1980—),女,湖北荆门人,博士,副教授,主要从事半导体薄膜研究。E-mail: zhangxia@sues.edu.cn

(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、拉曼等测试手段对 ZnO/石墨烯复合材料的形貌、结构进行了表征。并以亚甲基蓝的降解效率来考察 ZnO/石墨烯复合材料的光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

氧化石墨烯粉末(300 目,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),氧化锌纳米颗粒(10nm)(ZnO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),亚甲基蓝( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3(H_2O)$ ,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),去离子水(实验室自制)。

### 1.2 样品制备

本实验采用水热法来制备 ZnO/石墨烯复合材料。首先称取 25mg 的氧化石墨烯,加入到 25mL 的去离子水中,室温下搅拌 30min,制成 1mg/mL 的氧化石墨烯水溶液。称取 1.25g 氧化锌粉,加入到 25mL 的去离子水中,室温下搅拌 30min,配置成 50mg/mL 的氧化锌与水的混合液。将两者混合倒入 250mL 的烧杯中,室温下搅拌 1h,然后放入超声仪器中超声混合 1h;将所得的混合物转移到 100mL 的聚四氟乙烯反应釜中,打开烘箱,设置温度为 200℃,等到烘箱内的温度达到 200℃时将装有混合物的反应釜放入烘箱中,保温 48h;等烘箱完全冷却至室温下,取出反应釜中的样品,用去离子水和乙醇进行洗涤干燥,将得到的样品研磨,得到了 ZnO/石墨烯质量比为 50:1 的粉末样品。为了进行对比实验,本实验采用同样的方法制备了 ZnO/石墨烯质量比分别为 40:1 和 100:1 的 2 组对比样品。

### 1.3 样品表征

通过透射电子显微镜(TEM)来观察 ZnO/石墨烯复合材料的形貌;用 X 射线衍射仪(XRD)来分析 ZnO/石墨烯复合材料的结构;使用 HORIBA 公司的拉曼测试仪对实验样品进行拉曼光谱表征,采用的波长范围是在  $300 \sim 3\,000\text{cm}^{-1}$ ,扫描时间为 5s,因为仪器的精确,所以得到的图像具有高灵敏度、高稳定性、高重复性等特点。

### 1.4 ZnO/石墨烯光催化降解亚甲基蓝

称取 1mg 的亚甲基蓝,加入到 100mL 的去离子水中,室温下搅拌 30min,制备成 0.01g/L 的亚甲基蓝溶液,然后量取 50mL 的 ZnO/石墨烯复合材料(50:1)水溶液,取两者体积比为 2:1 的溶液少许,进行超声混合 10min,使其两者混合均匀,准备进行观察紫外光照下光催化降解的实验。同样的,将其他两种配比的复合材料与亚甲基蓝水溶液进行混合制备,进行对比实验。这之后,将实验的样品放置在玻璃比色皿中,同时在另外一个比色皿中放入纯净的去离子水稀释过的亚甲基蓝溶液,将两者进行对比;此外,取纯的 ZnO 溶液加入到亚甲基蓝溶液溶液中作为参比实验。在开启紫外灯并且屏蔽掉其他光源的情况下,观察同一间隔时间段不同时刻的光催化降解过程。此过程中利用紫外分光光度计测定亚甲基蓝(660nm)的最大特征吸收峰,观察其特征峰的变化。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 ZnO/石墨烯复合材料的 XRD 物相表征

图 1 为纯 ZnO 的 XRD 谱图。将图 1 和氧化锌标准粉末衍射数据对照发现,其衍射峰的位置(氧化锌的 6 个晶面:(100)(002)(101)(102)(103)(110))与标准谱 JCPDS NO. 36~1 451 的衍射峰一一对应,属于六方纤锌矿结构<sup>[3]</sup>。图 2 为 ZnO/石墨烯复合材料 XRD 谱图。通过图 2 可以发现,ZnO/石墨烯复合材料的 XRD 图谱与图 1 所示的纯 ZnO 的图谱差异非常小,并未观察到可见的杂质(指石墨烯)衍射峰,这可能是由于石墨烯的含量过少且稀薄,很难被检测,从而导致相关的碳的衍射峰不太明显。另外从图 2 可以看出,3

种质量比例下的复合材料衍射峰的位置都没有太大的变化,只是这些特征峰的相对强度有所不同,可以认为其强度的变化与 ZnO 含量及结晶度的变化有关。

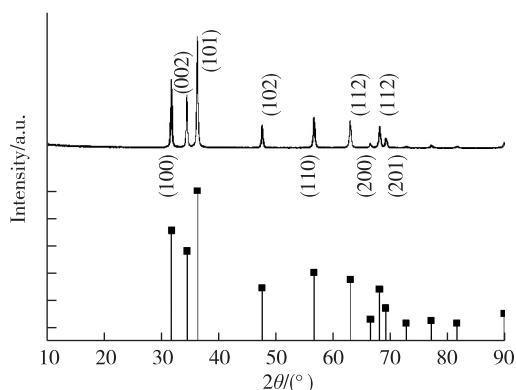


图 1 纯 ZnO 的 XRD 图像

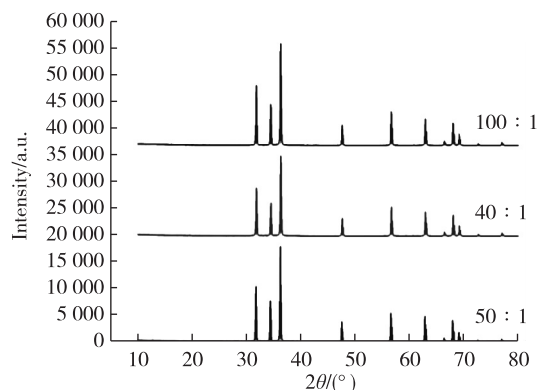


图 2 不同质量比的 ZnO/石墨烯复合材料样品 XRD 图谱

## 2.2 ZnO/石墨烯复合材料 TEM 分析

图 3 是 ZnO/石墨烯质量比为 50:1 时的 TEM 图。为了证实石墨烯与氧化锌确实形成了 ZnO/石墨烯复合材料,选取二者质量比为 50:1 的样品进行 TEM 测试。从图 3 可以明显看出,颗粒状的 ZnO 材料外面包裹着薄薄的一层细纱状物质,此即为片层结构的石墨烯,其存在一定的团聚现象,这与纳米材料具有高比表面积、表面能较大不稳定有关。另外,有石墨烯包裹的 ZnO 的尺寸大约是在 100nm 左右,大于纯的 ZnO 粉末(10nm)的尺寸,这可能是由于 ZnO 颗粒在与石墨烯的复合过程中团聚导致的,类似的情况,在有关的文献中也有报道<sup>[4]</sup>。通过这次对 ZnO/石墨烯复合材料的形貌表征,发现石墨烯并没有很好的完全包裹着 ZnO 颗粒,可能的原因是:①在干燥过程中由于温度处理不当从而破坏了这种结构;②透射电镜下观察样品的区域没有调整好,使得部分石墨烯覆盖 ZnO 纳米颗粒的结构未明显呈现出来。

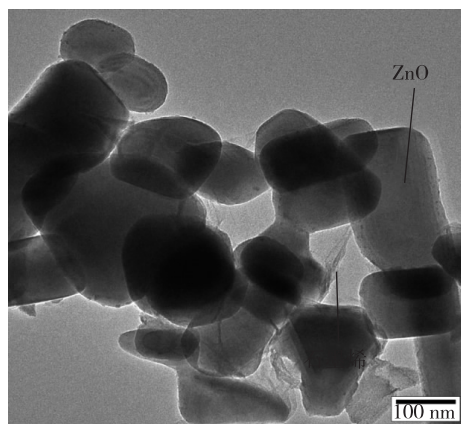


图 3 ZnO/石墨烯质量比为 50:1 的 TEM 图

## 2.3 ZnO/石墨烯复合材料的拉曼光谱表征

为了进一步验证本实验成功合成了 ZnO/石墨烯复合材料,对样品进行了拉曼测试。如图 4 所示,是 ZnO/石墨烯质量比为 50:1 的拉曼光谱。通过测试得到的拉曼数据中可以得到在  $431.509\text{cm}^{-1}$  位置,其峰值的强度达到最大 4 311.03,这个峰值是 ZnO 晶体的特征拉曼谱峰,而没有掺杂的纯 ZnO 晶体的特征峰是在  $437\text{cm}^{-1}$  位置。通过分析研究发现主要的原因可能是由于掺杂了石墨烯,使得拉曼峰值发生移动。本实验主要研究 ZnO/石墨烯复合材料的一些特征性能,相当于给 ZnO 掺杂了一部分石墨烯,导致了拉曼峰值移动。这种拉曼谱峰移动现象的出现表明在样品制备过程中掺杂元素(即石墨烯)与 ZnO 纳米颗粒发生了相互作用,造成了 ZnO 晶格的变化。

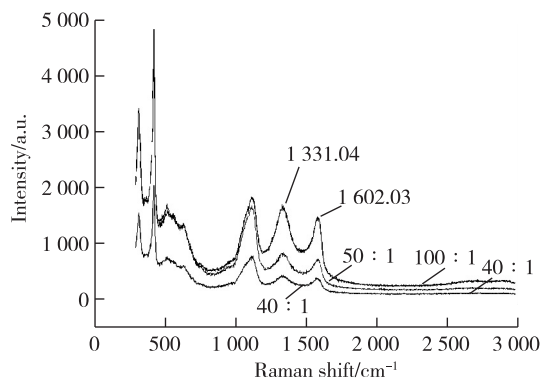


图 4 3 种不同质量比的 ZnO/石墨烯拉曼图谱

另外,拉曼光谱测试中,ZnO/石墨烯复合材料几乎看不到 C—O—C( $1\,056\text{cm}^{-1}$ ) 和 CO( $1\,728\text{cm}^{-1}$ ) 官能团,表明含氧官能团几乎不存在,表明氧化石墨烯已经被还原成石墨烯。

当石墨材料有序、无缺陷的结构被破坏时,石墨材料的拉曼谱峰会出现相应地变化<sup>[5-7]</sup>。通过图 4 和纯净石墨烯的拉曼谱图<sup>[8]</sup>对比发现,石墨烯的特征峰位置也发生了移动,这种变化是由于杂化碳原子的声子振动造成的,表明拉曼图谱测试仪能够表征石墨烯的有序性和无序性,发生移动的位置是在石墨烯的边缘和褶皱处的缺陷<sup>[9-10]</sup>。拉曼位移表明 ZnO 与石墨烯之间有相互作用,形成了结合,也就是所谓的复合材料。

## 2.4 ZnO/石墨烯光催化降解亚甲基蓝

图 5 展示了 ZnO/石墨烯复合材料在紫外光照下特征吸收峰,可以看到 ZnO/石墨烯复合材料光催化降解亚甲基蓝的最大特征吸收峰在 660nm 左右,在不同的时间间隔观察分析降解过程。并且观察 ZnO/石墨烯质量比分别为 40:1 和 100:1 的 2 组样品在紫外光照下光催化降解亚甲基蓝的最大特征吸收峰,分析其光催化降解过程。

图 6 显示的是在用纯 ZnO 和 ZnO/石墨烯作为催化剂的条件下的亚甲基蓝降解速率。其中 MB 代表不加任何催化剂的亚甲基蓝溶液,可以看出,在紫外灯光的照射下,未加催化剂的亚甲基蓝溶液十分稳定,溶液浓度基本没有变化。所有 ZnO/石墨烯的样品,都展示出了比纯 ZnO 更好的光催化性能。这是由于在复合材料中,氧化锌处于石墨烯片层结构之中,带隙十分接近,电子从氧化锌的价带可以直接迁移到石墨烯重,该过程需要的能量较低,因此有利于光生电子的传输和转移,提高光催化性能。随着 ZnO/石墨烯复合材料中石墨烯质量比从 100:1 变化到 40:1,其光催化活性先升后降,ZnO/石墨烯质量比为 50:1 的样品展示出了最强的活性,在光催化的时间到 60min 的时候,利用公式

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

计算出此时的光催化降解亚甲基蓝溶液的效率达到了 72.7%,而这个时间 100:1 和 40:1 的光催化降解的效率分别是 67.9% 和 69.4%,这表明了 ZnO/石墨烯的复合材料在质量配比为 50:1 的比例下光催化降解的效率是最高的,其他比例下光催化降解亚甲基蓝溶液的效率比其稍低。当复合材料的石墨烯-ZnO 质量比从 1:100 增加到 1:50 的时候,在紫外光的照射下,ZnO 材料中产生的光生电子-空穴对中的电子迅速迁移到石墨烯材料中,极大降低了光生电子-空穴的复合几率,从而使得材料光催化性能上升;当石墨烯含量继续增大至 1:40 时光催化性能反而降低,究其原因应该是:在石墨烯-ZnO 质量比超过 1:50 后,随着复合材料中石墨烯质量比例的增加,石墨烯的厚度势必会增大,使得透明性变差,导致能到达 ZnO 的光强度减弱,继而减小了 ZnO 光生电子-空穴对的数目,这会导致光催化性能的降低<sup>[11]</sup>。所以,本实验中最佳的 ZnO/石墨烯的质量比应该在 50:1 左右。

## 3 结 论

利用水热法成功合成了 ZnO/石墨烯复合材料,TEM、XRD、拉曼测试等方法显示出石墨烯包裹在 ZnO 纳米颗粒的表面,形成了复合材料。并经由亚甲基蓝的降解效率得到了 ZnO/石墨烯复合材料相比于纯 ZnO 具有更优异的光催化性能的结论。其原因因为在复合材料中,氧化锌处于石墨烯片层结构之中,带隙十分接近,电子从氧化锌的价带可以直接迁移到石墨烯中,该过程需要的能量较低,因此有利于光生电子的传输和转移,提高光催化性能。这为降解有机污染物的研究提供了一个新思路。

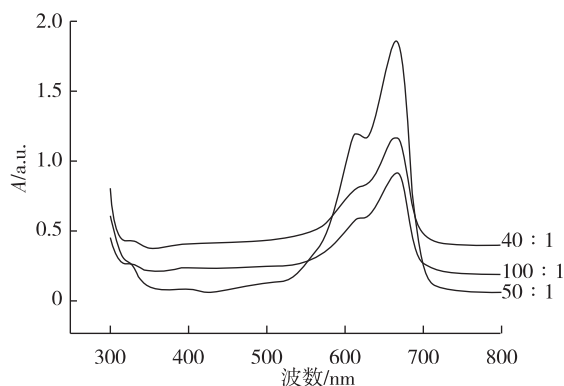


图 5 不同质量比的 ZnO/石墨烯复合材料(40:1,50:1,100:1)特征吸收峰

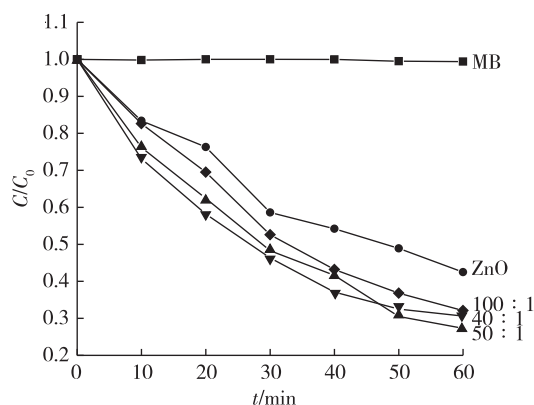


图 6 紫外灯下降解亚甲基蓝溶液(不加任何催化剂(MB);纯净 ZnO;ZnO/石墨烯质量比为 100:1,50:1,40:1)的效率图

## 参考文献:

- [1] LI K, GUO Y, MA F, et al. Design of ordered mesoporous H<sub>3</sub> PW<sub>12</sub> O<sub>40</sub>-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation[J]. Catalysis Communications, 2010, 11: 839-843.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.
- [3] XU L, HUANG W Q, WANG L L, et al. Insights into enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and highly reduced grapheme oxide composite: the role of oxygen[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(5):1612-1621.
- [4] TIAN Y, LU H B, LIAO L, et al. Synthesis and evolution of hollow ZnO microspheres assisted by Zn powder precursor [J]. Solid State Communications, 2009, 149:456-460.
- [5] 周卫, 张开富, 潘凯, 等. 高热稳定性多孔二氧化钛/石墨烯复合体的制备与光催化性能研究[J]. 中国科技论文, 2014, 9(12):1414-1417.
- [6] RAO C N R, BISWASK K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene, the new nanocarbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(17):2457-2469.
- [7] FENG M, SUN R Q, ZHAN H B, et al. Lossless synthesis of graphene nanosheets decorated with tiny cadmium sulfide quantum dots with excellent nonlinear optical properties[J]. Nanotechnology, 2010, 21(7):075601.
- [8] 郭书鹏. 石墨烯表面增强拉曼散射效应的探究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
- [9] 安丽萍, 刘念华. 具有边缘缺陷石墨烯纳米结的自旋输运特性[J]. 新型炭材料, 2012, 27(3):181-187.
- [10] 李彪, 徐大海, 曾晖. 边缘重构对锯齿型石墨烯纳米带电子输运的影响[J]. 物理学报, 2014(11):250-255.
- [11] 范厚刚. 石墨烯/ZnO 复合材料光催化降解亚甲基蓝性能研究[D]. 四平:吉林师范大学, 2015.

(责任编辑:李艳)

## 【上接第 12 页】

- [13] TESTINO V, TRESILETTI P, NANNI A S. BaTiO<sub>3</sub>-(Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composites with ferroelectric and magnetic properties[J]. Journal of European Ceramic Society, 2007, 27: 4379-4382.
- [14] MITOSERIU L, PALLECCHI I, BUSCAGLIA V, et al. Magnetic properties of the BaTiO<sub>3</sub>-(Ni,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 316: 603-606.
- [15] ZHANG H F, ZHANG L Y, YAO X. Fabrication and electrical properties of barium strontium titanate thick films by modified sol-gel method[J]. Journal of Electroceramics, 2008, 21(1): 503-507.
- [16] ZHANG H F, YAO X, ZHANG L Y. Microstructure and dielectric properties of barium strontium titanate thick films and ceramics with a concrete-like structure[J]. Journal of American Ceramic Society, 2007, 90: 2333-2339.
- [17] KOZUKA H, KAJIMURA M. Single-step dip coating of crack-free BaTiO<sub>3</sub> films >1 μm thick: effect of poly(vinylpyrrolidone) on critical thickness[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83: 1056-1062.
- [18] ROGACHEV A S, MUKASYAN A S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (review) [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2010, 46: 243-266.
- [19] KOOPS C G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies[J]. Physical Review Letters, 1951, 83: 121-124.
- [20] ZHANG H F, OR S W, CHAN H L W. Electrical, magnetic and magnetoelectric characterization of fine-grained Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>-(Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 6311-6316.

(责任编辑:李艳)