

rGO/ZnO 固态膜的光响应性能研究

周训富

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

收稿日期: 2023年6月14日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月28日

摘要

石墨烯在光电学、磁学、催化剂等领域展现着非常大的研究前景。氧化锌(ZnO)作为半导体材料,具有光催化产氢的能力,但是其带隙宽比较大,内部光生载流子复合快,导致其光催化效率低。本文采用原位生长法在石墨烯固态膜(rGO)上生长ZnO棒阵列,构建更高效更优良的复合光催化材料rGO/ZnO,并通过X射线衍射仪(XRD)、场发射电子扫描显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等仪器对rGO/ZnO复合材料进行结构表征。光电测试表明,rGO/ZnO表现出增强的光电流密度,这是因为rGO能够促进ZnO对光的吸收,并且能够促进ZnO中光生载流子的分离。本文对rGO/ZnO固态膜的光响应性能研究能够为设计构建更先进的光催化体系提供参考。

关键词

石墨烯, 氧化锌, 光电流, 光催化

Study on the Photoresponse Performance of rGO-ZnO Solid State Films

Xunfu Zhou

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Received: Jun. 14th, 2023; accepted: Jul. 19th, 2023; published: Jul. 28th, 2023

Abstract

Graphene has shown great research prospects in optoelectronics, magnetism, catalysts and other fields. As a semiconductor material, zinc oxide (ZnO) has the ability of photocatalytic hydrogen production, but its band gap is relatively large, and the internal photogenerated carrier recombination is fast, resulting in low photocatalytic efficiency. In this paper, ZnO rod arrays were grown on graphene solid film (rGO) by *in-situ* growth method to construct more efficient and superior

composite photocatalytic material rGO/ZnO, and the structure of rGO/ZnO composites was characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other instruments. Photoelectric tests show that rGO/ZnO exhibits enhanced photocurrent density, which is because rGO can promote the light absorption of ZnO and promote the separation of photogenerated charge carriers in ZnO. The study on the photoresponse performance of rGO/ZnO solid state films can provide references for the design and construction of more advanced photocatalytic systems.

Keywords

Graphene, Zinc Oxide, Photocurrent, Photocatalysis

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前报道用于光催化系统的光催化剂多数为粉体状，它们随机悬浮在反应介质中[1] [2] [3]，利用光散射效应与其自身较大的比表面积来进行高效捕获光生电子和物质迁移[4] [5] [6]。然而，也由于较大的比表面积会引起表面自由能过高，粉体光催化剂如果不加搅拌，通常容易聚集和沉淀，严重制约了它们的实际应用。此外，粉体光催化剂难以回收再利用的问题也同样不容忽视。从实用角度来说，对比粉体光催化剂，多组分的片体光催化剂体系因其可以在光催化反应后避免繁琐的分离程序而具有独特的优势[7] [8] [9] [10]。尽管现已有一些成功的仿生研究[11] [12]，但目前最先进的片体光催化剂由于其低的比表面积，使得光催化效果受到很大的限制，而且其太阳能转换效率仍然不理想。而在光电催化电池系统中，光阳极实际上是单片光催化剂系统，是光敏层、电荷传输层和氧化还原反应的催化剂，可以设计成有序的结构。合理有序的结构可以实现在光阳极上高效捕获光和分离载流子，从而达到理想的太阳能转换效率。

天然的绿叶是优化的整体系统，具有精细的分层多孔结构和功能成分，在光合作用中起着至关重要的作用，包括光捕获、光生电子分离和高效太阳能转换的催化活性中心[13] [14]。来自天然绿叶的灵感和参照光阳极的合理设计，实现这样一个理想的类似绿叶的多层堆叠的异质结光催化剂膜，需要一个合适的透明导电的基底[15] [16]，而二维平面的石墨烯具有极高的理论比面积、高机械强度、高透明性(97.7%)和导电性，用来作为基底完全符合要求。以前的研究表明，石墨烯本身具有半导体状和类染料性质[17] [18]；在长波长光的照射下，石墨烯作为光致电荷载体可以参与部分光催化反应，进一步提高太阳光的利用率[19] [20]。此外，石墨烯也被常用于构建异质半导体/石墨烯纳米复合光催化剂来进行光催化和光电催化分解水析氢[20] [21] [22]。

本文构建了一个简单的液相化学法和热处理制备的叶状光催化剂膜：在多层还原氧化石墨烯(reduced Graphene Oxide, rGO)薄膜表面生长 ZnO 纳米棒阵列(记为 rGO/ZnO 膜)。利用一维 ZnO 纳米棒阵列和二维 rGO 纳米片来捕获光和利用光生电子。三维多孔网络结构和高比表面积，可高效传输物质，旨在将光生电子-空穴对在多相异质结界面快速分离。rGO/ZnO 薄膜不仅可以作为光催化中作为一个高析氢活性和高稳定性的片体光催化剂膜，也可直接作为一个独立的光阳极，可能在光电催化电池系统中具有较高的光电转换效率。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

试剂：硫酸，分析纯，广州化学试剂厂；盐酸，分析纯，广州化学试剂厂；30%过氧化氢，分析纯，广州化学试剂厂；进口磷片高纯石墨，南京先丰纳米材料科技有限公司；高锰酸钾，分析纯，广州化学试剂厂；无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；金属锌片，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；硝酸锌，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；乌洛托品，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器：高速离心机，TG16-WS，长沙湘智离心机；电子天平，EL104，梅特勒-托利多仪器有限公司；磁力搅拌器，DF-101B，巩义市英峪予华仪器厂；真空干燥箱，DZF-6050，上海博迅实业有限公司；超声波清洗器，KQ-250E，昆山市超声仪器有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，DHG-9070，上海精宏实验设备有限公司；X射线衍射仪，XD-2，北京普析通用有限公司；差热重联用分析仪，DTG-60，日本岛津公司；透射电子显微镜，Tecnai12-TEM，荷兰FEI公司；高分辨率热场发射扫描电镜，Merlin，德国ZEISS；电化学工作站，CHI650E，上海辰华仪器有限公司；氙灯稳流电源，PLS-SXE300UV，北京泊菲莱科技有限公司。

2.2. 实验步骤

2.2.1. 氧化石墨烯(GO)的制备

实验开始前先准备好干燥的250 mL三口烧瓶和100 mL的量筒，将三口烧瓶与搅拌器组装起来，用量筒量取160 mL浓硫酸，倒入三口烧瓶中，称取4 g进口磷片高纯石墨，一边搅拌一边缓慢倒入三口烧瓶中，搅拌10 min，再称取14 g高锰酸钾，同样缓慢倒入三口烧瓶中，在35°C恒温水浴锅中搅拌反应24小时。

反应24小时后拆除反应装置，将2 L大烧杯放在冰水浴中，放入由200 ml水制成的冰块并将反应液缓缓倒入大烧杯中，待反应液冷却后边机械搅拌边滴加双氧水，有气泡冒出，加入至反应液由棕色变成黄色直至不在变色后停止加入，持续搅拌两个小时。

配制1 mol/L盐酸溶液于1 L容量瓶中，将搅拌完成的反应液在离心机内以5000 r/min，每次三分钟进行离心处理，保留沉淀倒出上清液，用300 mL盐酸溶液洗出沉淀后机械搅拌一小时，再次重复以上步骤四次。

第四次盐酸洗涤反应液搅拌一小时后，将反应液以8000 r/min的转速，每次离心五分钟，保留沉淀倒出上清液，用500 mL纯水洗出后机械搅拌一小时，以同样的转速离心沉淀，重复四次。在最后一次离心时，洗涤沉淀所用的纯水要尽量少一点，将洗涤出来的沉淀转移到透析带中，封好口，放入2 L大烧杯中，用纯水装满烧杯，并在一个星期中每天换一次水。最后稀释成1 L溶液，超声60 min后封装保存。

2.2.2. GO 薄膜样品生长时间探究

配制7 mg/mL氧化石墨烯水:乙醇(1:1)生长液，使用前将生长液放置于超声波清洗器中，超声20 min，将反应液混匀。用100 mL量筒量取共140 mL生长液倒于烧杯中，并于磁力搅拌器中搅拌生长液60 min。

准备生长用的锌片，先选择12片面积为 $4 \times 3 \text{ cm}^2$ 的锌片，用大胶布将锌片的一面粘好，然后用小胶布粘住锌片的上下两截，剪去多余的胶布。用95%乙醇清洗锌片，风筒吹干，放置于培养皿中，一个培养皿中放6片锌片，并取65 mL 7 mg/mLGO水溶液:乙醇(1:1)生长液，缓缓倒入培养皿中完全浸润锌片，将培养皿封严，反应一小时。

同样如以上步骤，改变生长用的时间，分别将锌片放于生长液中生长3小时、6小时、9小时、12小

时。生长完毕后，缓缓往培养皿中加入纯水，镊子夹起锌片，用吸管吸取纯水洗刷锌片薄膜，冲去薄膜表面未反应的 GO 后，用镊子夹起锌片并用剪刀剪去少许锌片的长边，换去培养皿内的纯水，用纯水浸润锌片薄膜一小时，每半小时换一次水。倒掉培养皿中的纯水，封上保鲜膜，放入冰箱中进行冷冻干燥，12 小时后取出薄膜，分别放入写好标签的样品袋中，进行 SEM 电镜扫描对照，筛选出最佳形貌的薄膜。

2.2.3. 氧化锌/氧化石墨烯薄膜样品的制备

取出上一步制备出的 GO 薄膜进行复合材料制备。首先用 40 mmol 的 $Zn(NO_3)_2$ 和 40 mmol 的乌洛托品配成 1 L 溶液，将 12 片 GO 薄膜以正面朝上的方式分别放在 12 个反应瓶中浸泡一小时，并将 12 个反应瓶分为三组，分别放在 95℃ 的鼓风干燥箱中反应 3 小时、5 小时、7 小时。

取出三组反应瓶内的 rGO/ZnO 薄膜分别放在培养皿中，用纯水冲去反应残留的白色 ZnO，洗涤干净后用纯水浸润薄膜一小时，每隔半小时换一次水，倒去培养皿内的水，并让其自然晾干。晾干后对样品装入样品袋并写上标签，进行下一步表征检测。

2.2.4. 光电流性能测试

电流测试是使用电化学工作站，测试光照使用 Xe 灯，其入射光强度为 200 mW/cm^2 ，波长 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 。利用电池夹样品作为工作电极，Pt 片 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，组成三电极体系，电解液为 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构分析

不同生长时间的 rGO 薄膜的 XRD 图如图 1 所示，图中曲线在 26° 左右出现了石墨的特征衍射峰，而这个峰形成的主要原因是由于 GO 被还原后使得碳层的层间距减小，同时 rGO 开始堆叠形成石墨，使得 XRD 图中出现这个石墨特征衍射峰。同时我们可以看到在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 附近出现 ZnO 的特征衍射峰，并且随生长时间的增长，衍射峰越来越高越来越明显，从 3 h 的一个峰逐渐变为 12 h 的 4 个峰以上，峰数的增加表明在 rGO 上随着生长时间的增长 ZnO 的含量也在增加。

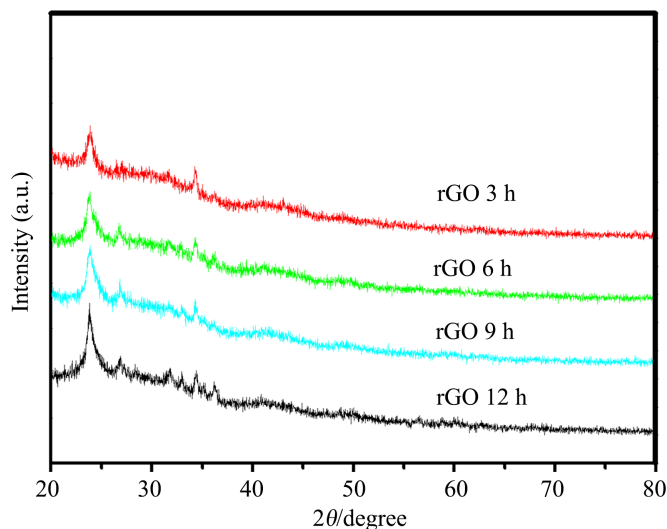


Figure 1. XRD patterns of rGO films with different growth times

图 1. 不同生长时间的 rGO 薄膜的 XRD 图

由 XRD 图 2 中可以观察到，在 ZnO 生长的过程中， 26° 左右的石墨特征衍射峰已经不随着生长时间

而变化, 是因为 ZnO 生长过程中并不涉及到 GO 的还原。但对比 rGO 生长 3 h 的曲线与 ZnO 生长 3 h 的曲线可以明显发现在 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 内的 ZnO 特征峰变得非常明显, 而且 ZnO 特征峰随着生长时间的增加变得更为明显, 说明在 ZnO 生长过程中许多 ZnO 结晶生长在石墨烯固态膜上。

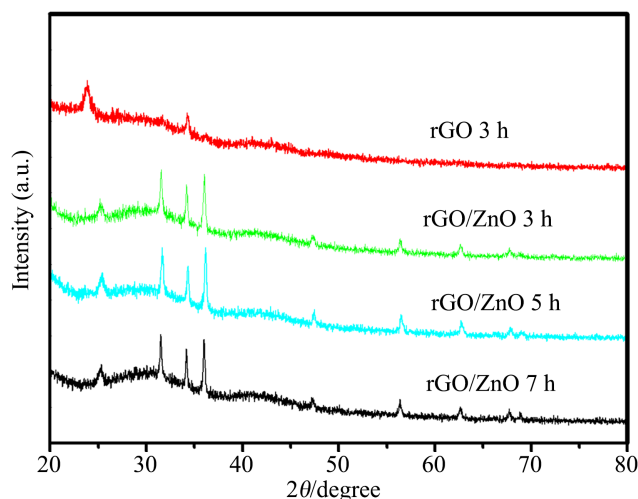


Figure 2. XRD patterns of rGO/ZnO solid films with different growth times
图 2. 不同生长时间的 rGO/ZnO 固态膜的 XRD 图

图 3 是 rGO 膜的热重图, 生长时间为 3 h 的 rGO 膜中碳含量达到最高, 为 50.30%, 而 6 h 以及 12 h 的 rGO 膜的碳含量相差不大, 都约等于 48.81%, 而 9 h 的 rGO 膜的碳含量最少, 为 47.34%, 出现这种现象的原因可能是由于 3 h 的 rGO 膜的碳生长量已经饱和了, 而生长时间较短使得其表面的 ZnO 晶体较少, 相对的碳含量变高, 随着时间越长后面碳生长的含量基本不变, 使得相对的碳含量减少, 因此生长时间为 3 h 的 rGO 膜的碳含量最高。

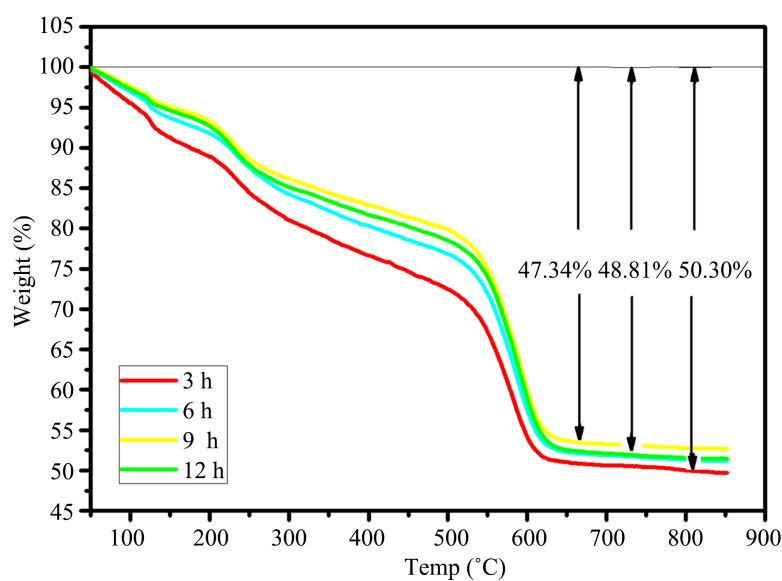


Figure 3. Thermogravimetric Analysis (TGA) of rGO membrane with different growth times
图 3. 不同生长时间的 rGO 膜热重分析(TGA)

3.2. 形貌表征

图 4 为 rGO/ZnO 固态膜生长时间为 3 h 的 SEM 照片, 从图中可以看出, ZnO 在 rGO 膜中开始形成一些小颗粒, 但是 3 h 的反应时间并不能让 ZnO 棒阵列得到充分的生长, 只能在长出零碎的 ZnO 颗粒, 不能形成大规模的 ZnO 棒阵列, 反应时间不充分。

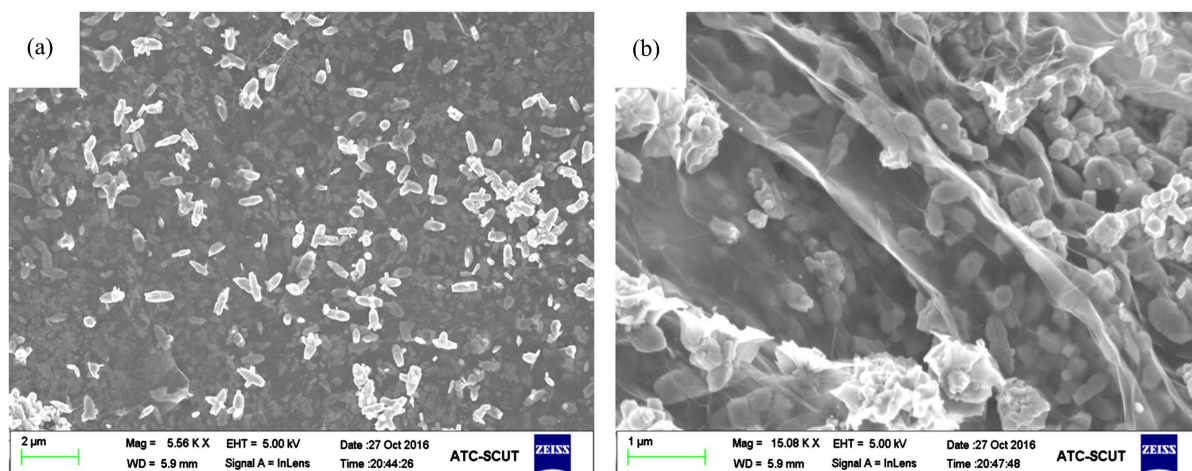


Figure 4. SEM images of rGO/ZnO solid state film with growth time of 3 h

图 4. 生长时间 3 h 的 rGO/ZnO 固态膜的 SEM 照片

图 5 是生长 5 h 后的 rGO/ZnO 固态膜的 SEM 图, 相比于生长 3 h 的 rGO/ZnO 固态膜, 我们明显可以发现 ZnO 在 rGO 膜中已经长成了非常好看的棒阵列, 而且每个 ZnO 棒的大小和长度都十分均匀, 棒阵列在 rGO 上的排列都十分整齐, 在局部放大图中可以明显的观察到棒的长度和大小, 可以大致估算出 ZnO 棒的平均直径大概为 100 nm 左右, 棒的平均长度大概为 900 nm 左右, 是形貌是很好的棒阵列。

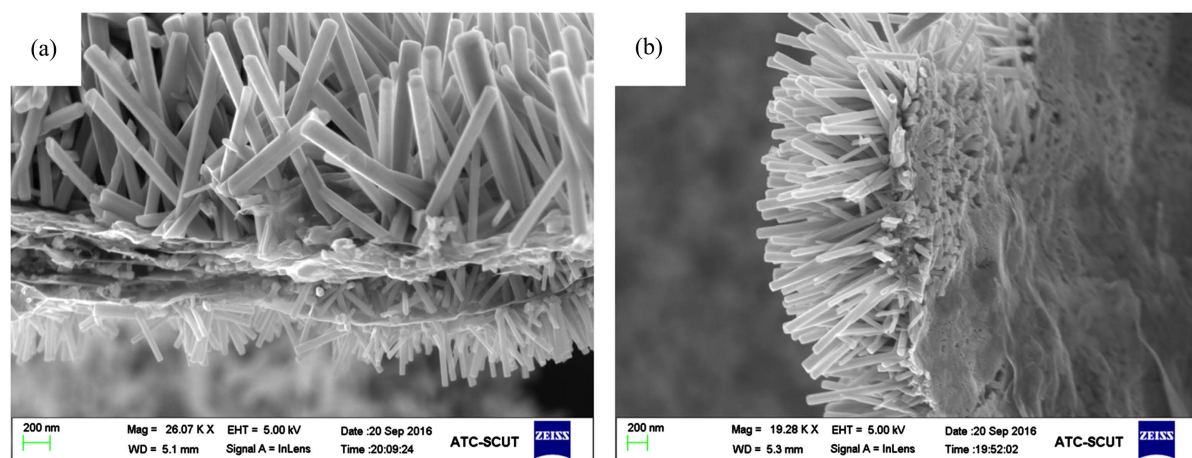


Figure 5. SEM images of rGO/ZnO solid state film with growth time of 5 h

图 5. 生长时间 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜的 SEM 照片

图 6 为 rGO/ZnO 生长了 7 h 的 SEM 图, 可以看到生长了 7 h 后的 ZnO 虽然也成棒状, 但更多的 ZnO 棒聚集成一团, 形成整体分布不均匀且局部分布十分密集的棒阵列, 不能很好的观察到 ZnO 棒的形状和大小, 整体形貌也不太好。

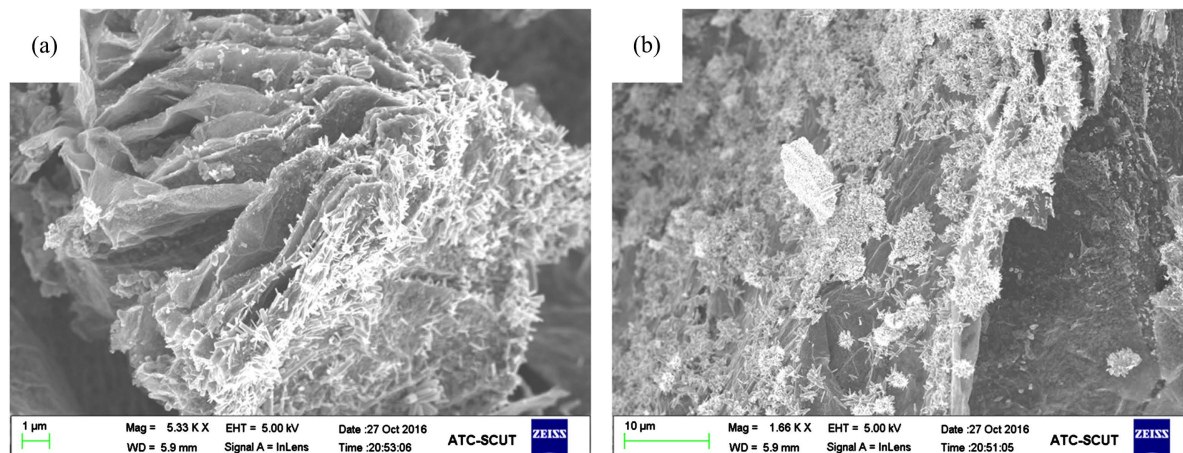


Figure 6. SEM images of rGO/ZnO solid state film with growth time of 7 h

图 6. 生长时间 7 h 的 rGO/ZnO 固态膜的 SEM 照片

图 7 是生长 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜的 TEM 图。从图中可以看到 ZnO 在 rGO 膜上生长的形态是形成棒状结构，从图中可以很清晰地观察到 ZnO 生长的具体形态与结构，同时在 TEM 图中我们可以更好地观察到 ZnO 棒的长度和直径，通过图片可以估算出棒的半径为 100 nm 左右，长度为 900 nm 左右，和 SEM 观察的 ZnO 棒形态十分吻合。

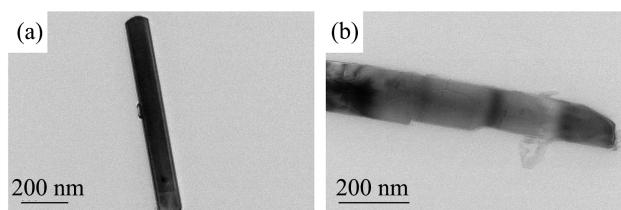


Figure 7. TEM images of rGO/ZnO solid state film with growth time of 5 h

图 7. 生长时间 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜的 TEM 照片

3.3. 光电流测试分析

图 8 是 rGO 膜的光电流图，图中的 A、B、C、D 分别是生长 3、6、9、12 小时的 rGO 膜的对应的光电流曲线。rGO 膜在开灯情况下具有光电流，这是石墨烯的光响应现象，而且随着生长时间的不同，其光电流的大小也有所不同，主要还是由于其光生电子数目不同。从 SEM 分析中我们可以知道，生长时间为 3 h 的 rGO 膜其形貌最好，而随着时间增长，rGO 膜的形貌越来越差，出现弯曲和沟壑，这些不平滑的形貌会影响光照射在 rGO 膜上的面积，从而影响其光电流，表面越光滑平整则光电流越高，因此随着石墨烯生长时间的增长，其光电流越来越低，与图中的光电流密度变化趋势符合。

图 9 是 rGO/ZnO 固态膜的光电流图，其中 A、B、C 分别是生长时间为 3、5、7 小时的 rGO/ZnO 固态膜的光电流曲线。从图中可以知道，生长时间为 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜的光电流最高，生长时间为 3 h 的 rGO/ZnO 固态膜的光电流最低，主要原因是 3 h 的薄膜上 ZnO 棒阵列并没有完全的生长，因此在光照条件下其光电流最低，而 5 h 的 ZnO 棒阵列完全生长，而且其形貌最完整，使得光可以完全地照射在棒阵列中，因此得到很好的光响应，而 7 h 的 ZnO 棒阵列已经饱和生长，大部分 ZnO 堆积在一起。并且。随着时间延长，乌洛托品分解越多，溶液碱性也越强，使得 ZnO 棒阵列溶解，因此光电流较低，但由于 ZnO 含量足够，因此会比 3 h 的高。

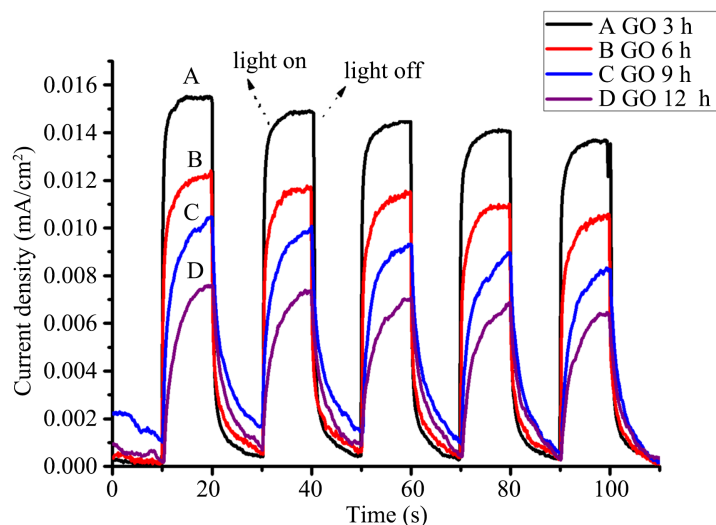


Figure 8. Photocurrent diagrams of rGO films with different growth times
图 8. 不同生长时间的 rGO 膜的光电流图

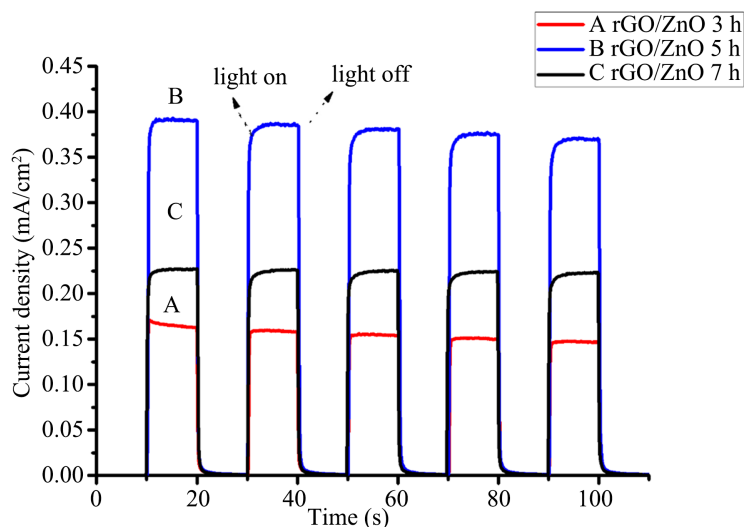


Figure 9. Photocurrent diagrams of rGO/ZnO solid state film with different growth times
图 9. 不同生长时间的 rGO/ZnO 固态膜的光电流图

4. 结论

综上所述, 生长时间为 3 h 的 rGO 膜的是最好的, 能得到形貌和性能最好的 rGO 膜。而在生长时间为 3 h 的 rGO 膜上, ZnO 生长状况最好的是 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜复合材料, 从 SEM 与 TEM 图片, 以及热重和光电流分析可以发现, 生长时间为 5 h 的 rGO/ZnO 固态膜中 ZnO 棒阵列形貌特别好, 而且具有最高的光电流密度, 这得益于 ZnO 纳米棒密集地生长在 rGO 膜的表面(促进光的吸收)以及 rGO 膜的电子导电作用(促进电荷转移)。本文仅是 rGO/ZnO 固态膜的可控生长及其光电性能的初步研究, 这也为构建高效的光催化产氢材料提供有益参考。

参考文献

- [1] Zhang, L., Zhang, J., Yu, H. and Yu, J. (2022) Emerging S-Scheme Photocatalyst. *Advanced Materials*, **34**, Article ID:

2107668. <https://doi.org/10.1002/adma.202107668>
- [2] Tran, D.P.H., Pham, M.T., Bui, X.T., Wang, Y.F. and You, S.J. (2022) CeO₂ as a Photocatalytic Material for CO₂ Conversion: A Review. *Solar Energy*, **240**, 443-466. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.04.051>
- [3] Al-Mamun, M.R., Kader, S., Islam, M.S. and Khan, M.Z.H. (2019) Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article ID: 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- [4] Yang, J. and Sun, X. (2022) Borate Particulate Photocatalysts for Photocatalytic Applications: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 25608-25630. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.305>
- [5] Li, R.G. and Li, C. (2022) Scalable Solar Water Splitting Using Particulate Photocatalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **33**, Article ID: 100577. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100577>
- [6] Zhou, Z., Li, B., Liu, X., Li, Z., Zhu, S., Liang, Y., Cui, Z. and Wu, S. (2021) Recent Progress in Photocatalytic Antibacterial. *ACS Applied Bio Materials*, **4**, 3909-3936. <https://doi.org/10.1021/acsbm.0c01335>
- [7] Jiang, W., An, Y., Wang, Z., Wang, M., Bao, X., Zheng, L., Cheng, H., Wang, P., Liu, Y., Zheng, Z., Dai, Y. and Huang, B. (2022) Stress-Induced BiVO₄ Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **304**, Article ID: 121012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121012>
- [8] Li, Y., Mei, Q., Liu, Z., Hu, X., Zhou, Z., Huang, J., Bai, B., Liu, H., Ding, F. and Wang, Q. (2022) Fluorine-Doped Iron Oxyhydroxide Cocatalyst: Promotion on the WO₃ Photoanode Conducted Photoelectrochemical Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, **304**, Article ID: 120995. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120995>
- [9] Deng, J., Li, Y., Xiao, Y., Feng, K., Lu, C., Nie, K., Lv, X., Xu, H. and Zhong, J. (2022) Improved Water Oxidation of Fe₂O₃/Fe₂TiO₅ Photoanode by Functionalizing with a Hydrophilic Organic Hole Storage Overlayer. *ACS Catalysis*, **12**, 7833-7842. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01328>
- [10] Ouyang, T., Ye, Y.Q., Tan, C., Guo, S.T., Huang, S., Zhao, R., Zhao, S. and Liu, Z.Q. (2022) 1D α -Fe₂O₃/ZnO Junction Arrays Modified by Bi as Photocathode: High Efficiency in Photoelectrochemical Reduction of CO₂ to HCOOH. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **13**, 6867-6874. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c01509>
- [11] Du, M., Xing, M., Kang, S., Ma, Y., Qiu, B. and Chai, Y. (2022) Building a Bridge from Solid Wastes to Solar Fuels and Chemicals via Artificial Photosynthesis. *EcoMat*, **4**, e12259. <https://doi.org/10.1002/eom2.12259>
- [12] Zhao, L., Yu, S.H., Li, X.P., Wu, M.Y. and Li, L.X. (2019) Cuprous High-Performance Flexible Transparent Conductive Films Based on Copper Nanowires with Electroplating Welded Junctions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **201**, Article ID: 110067. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110067>
- [13] Ruiz-Aguirre, A., Villachica-Llamosas, J.G., Polo-López, M.I., Cabrera-Reina, A., Colón, G., Peral, J. and Malato, S. (2022) Assessment of Pilot-Plant Scale Solar Photocatalytic Hydrogen Generation with Multiple Approaches: Valorization, Water Decontamination and Disinfection. *Energy*, **260**, Article ID: 125199. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125199>
- [14] Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M. and Yoshimura, C. (2020) Photocatalytic Degradation of Organic Micropollutants: Inhibition Mechanisms by Different Fractions of Natural Organic Matter. *Water Research*, **174**, Article ID: 115643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115643>
- [15] Peng, R., Song, W., Yan, T., Fanady, B., Li, Y., Zhan, Q. and Ge, Z. (2019) Interface Bonding Engineering of a Transparent Conductive Electrode towards Highly Efficient and Mechanically Flexible ITO-Free Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 11460-11467. <https://doi.org/10.1039/C9TA02900A>
- [16] Chen, Y., Carmichael, R.S. and Carmichael, T.B. (2019) Patterned, Flexible, and Stretchable Silver Nanowire/Polymer Composite Films as Transparent Conductive Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 31210-31219. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11149>
- [17] Ma, Y. and Zhi, L. (2019) Graphene-Based Transparent Conductive Films: Material Systems, Preparation and Applications. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1800199. <https://doi.org/10.1002/smt.201800199>
- [18] Raizada, P., Sudhaik, A. and Singh, P. (2019) Photocatalytic Water Decontamination Using Graphene and ZnO Coupled Photocatalysts: A Review. *Materials Science for Energy Technologies*, **2**, 509-525. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.04.007>
- [19] Xia, Y., Cheng, B., Fan, J., Yu, J. and Liu, G. (2020) Near-Infrared Absorbing 2D/3D ZnIn₂S₄/N-Doped Graphene Photocatalyst for Highly Efficient CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction. *Science China Materials*, **63**, 552-565. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1234-x>
- [20] Bie, C., Yu, H., Cheng, B., Ho, W., Fan, J. and Yu, J. (2021) Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene-Based Photocatalyst. *Advanced Material*, **33**, Article ID: 2003521. <https://doi.org/10.1002/adma.202003521>
- [21] Chang, C.J., Lin, Y.G., Chao, P.Y. and Chen, J.K. (2019) AgI-BiOI-Graphene Composite Photocatalysts with En-

- hanced Interfacial Charge Transfer and Photocatalytic H₂ Production Activity. *Applied Surface Science*, **469**, 703-712. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.081>
- [22] Liu, X., Xu, S., Chi, H., Xu, T., Guo, Y., Yuan, Y. and Yang, B. (2019) Ultrafine 1D Graphene Interlayer in g-C₃N₄/Graphene/Recycled Carbon Fiber Heterostructure for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Engineering Journal*, **359**, 1352-1359. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.043>