

Preparation and Photocatalytic Properties of ZnO Nanorod Arrays/3D Graphene

Rui Peng, Chuanyao Ye, Honglei Chen, Junhua Sheng, Min Wang*

School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui
Email: 778723238@qq.com, *Minwang@hfut.edu.cn

Received: Feb. 4th, 2020; accepted: Feb. 19th, 2020; published: Feb. 26th, 2020

Abstract

In this paper, CVD method was used to grow three-dimensional (3D) graphene on foam nickel, and then ZnO nanorod array was prepared on the as-synthesized 3D graphene foam by hydrothermal method. The morphology and structure of the ZnO nanorod array/3D graphene hybrids were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and other characterization methods. The results showed that the ZnO nanorod arrays with the growth time of 3 hours are most densely distributed. UV-VIS absorption spectra (UV-VIS) and photoluminescence (PL) characterization results showed that compared with pure ZnO nanorod arrays, the combination of graphene and ZnO nanorod arrays can slightly decrease the band gap and reduce the PL intensity of ZnO nanorod arrays. Afterward, the photocatalytic performance of the samples was evaluated. The results showed that after the exposure to xenon lamp with 1 hour, the degradation rate of ZnO nanorod array/3D graphene hybrids reached 91%, while the degradation rate of ZnO nanorod array just reached 61%. More importantly, after four regeneration cycles, the photocatalytic efficiency of ZnO nanorod array/3D graphene hybrids still remained 84%.

Keywords

ZnO, 3D Graphene, Hybrids, Photocatalysis

ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的制备及光催化性能研究

彭 锐, 叶传瑶, 陈红蕾, 盛俊华, 王 敏*

合肥工业大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥
Email: 778723238@qq.com, *Minwang@hfut.edu.cn

收稿日期: 2020年2月4日; 录用日期: 2020年2月19日; 发布日期: 2020年2月26日

*通讯作者。

文章引用: 彭锐, 叶传瑶, 陈红蕾, 盛俊华, 王敏. ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的制备及光催化性能研究[J]. 应用物理, 2020, 10(2): 139-146. DOI: 10.12677/app.2020.102017

摘要

本文采用CVD法在泡沫镍基底上生长三维石墨烯,再用水热法制备ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)等表征方法对ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的形貌和结构进行了分析,结果表明:生长时间为3小时的ZnO纳米棒阵列分布最为密集。紫外-可见光谱(UV-VIS)和光致发光(PL)表征结果表明:与纯ZnO纳米棒阵列相比,石墨烯与ZnO纳米棒阵列的结合可以稍微减小ZnO纳米棒阵列的带隙,降低光致发光强度。光催化实验表明:在氙灯下照射1小时后,ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结降解率达到91%,而ZnO纳米棒阵列的降解率仅为61%。而且,经过4次重复催化实验后,ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的降解率仍可达到84%。

关键词

ZnO, 三维石墨烯, 异质结, 光催化

Copyright © 2020 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

随着科技与社会的高速发展,环境污染已经成为人类社会可持续发展中亟待解决的难题。而半导体光催化技术广泛应用于降解有机污染物、废气净化、抗菌除臭等方面,在环境治理方面具有很大的发展前景[1][2]。在这些半导体光催化剂中,ZnO因其具有室温电子迁移率高、制备容易、无毒、廉价、二次污染少等优点[3][4],故在光催化降解方面有着广阔的应用前景。这些年来,人们通过制备ZnO不同的纳米结构来改善光催化性能[5][6][7],但是ZnO产生的光生电子-空穴对的快速复合,使得光催化的效果不佳。而近些年来,有研究表明:ZnO和碳材料所组成的复合材料可以减少光生电子-空穴对的结合,从而增强光催化效果[8][9][10]。石墨烯具有较高的比表面积以及优异的电子转移能力,通过将石墨烯和ZnO复合在一起,当ZnO产生光生电子时,可快速转移到石墨烯表面上,从而使电荷进一步分离,减少了光生电子-空穴对的复合,故石墨烯半导体复合材料可以得到更好的催化效果。

本文以泡沫镍为基底,采用CVD法制备出具有高比表面积的三维石墨烯,再用水热法制备ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结。通过探究在三维石墨烯上不同生长时间的ZnO纳米棒阵列的分布状况,得到ZnO纳米棒阵列分布最为密集的ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结。在氙灯下考察了ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结对罗丹明B染剂的降解情况,并分析了石墨烯与ZnO纳米棒阵列复合材料对光催化性能提升的机理。同时,以泡沫镍为基底制备的ZnO纳米棒阵列/三维石墨烯异质结光催化剂,因泡沫镍具有大的比表面积且光催化剂可以附着在泡沫镍上,故在得到良好的催化效果的同时,还能有效地解决传统光催化剂颗粒回收困难的难题[11]。

2. 实验

2.1. 实验仪器和材料

管式炉(OTF-1200X)、高压釜、加热台(D15)、超声清洗机(JK-5200DB)、等离子清洗机(PDC-32G)、烘箱(DHG-9010~9245)、电子天平(TX223L)、偏光显微镜(XPV)、场发射扫描电镜(SU8020)、X射线衍射仪(X'Pert Pro MPD)、紫外可见近红外分光光度计(CARY 5000)。

丙酮、无水乙醇、泡沫镍、罗丹明 B、六水合硝酸锌、六次甲基四胺、二水合醋酸锌、氢气、甲烷、十二烷基硫酸钠。

2.2. ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的制备

将尺寸大小为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的泡沫镍先后浸泡在丙酮和无水乙醇溶液中各 5 分钟，用氮气吹干后放入管式炉的中间，随后通入流量为 50 sccm 的 H_2 气体并升温至 1000°C 保温 30 分钟，再通入流量为 10 sccm 的甲烷气体持续一段时间，降温至室温，即可得到三维石墨烯样品。

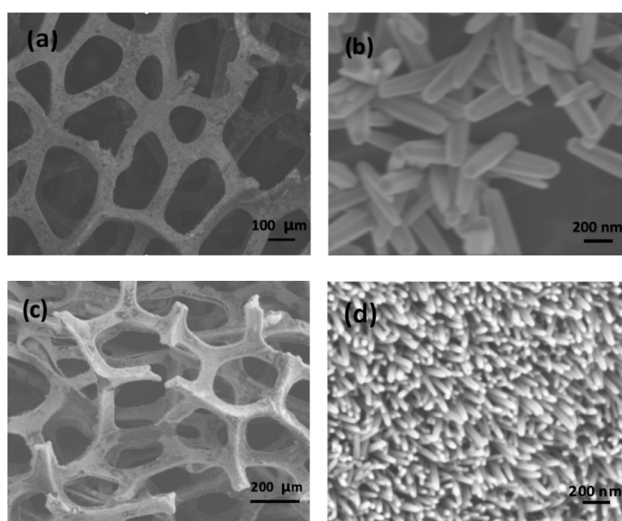
将长有石墨烯的泡沫镍浸泡在 10 mL 浓度为 0.02 mol/L 的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中 5 分钟，再放入 10 mL 浓度为 0.01 mol/L 的醋酸锌 - 乙醇溶液中浸泡 5 分钟，浸泡结束后，将样品放在 200°C 的加热台上加热 10 分钟使乙醇溶剂挥发。接着，将样品放置在管式炉里，在常压下通入流量为 10 sccm H_2 气体和流量为 20 sccm 的 Ar 气体并加热至 400°C 保温 80 分钟，得到 ZnO 种子层。

最后，将 30 mL 浓度为 0.05 mol/L 的六次甲基四胺和六水合硝酸锌混合溶液倒入 50 mL 的高压反应釜内，将长有 ZnO 种子层的三维石墨烯样品在 SDS 溶液里浸泡 5 分钟后，竖直放入高压反应釜内，并在烘箱内 90°C 保温一段时间，即可得到 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结样品。

3. 实验结果分析

3.1. SEM 表征

图 1(a)和图 1(b)表示的是在三维石墨烯上生长 2 小时的 ZnO 纳米棒，从图中可以看出 ZnO 纳米棒呈六方棒状，尺寸较为均一，棒长主要集中在 650~750 nm 内，不过，此时在三维石墨烯上生长的 ZnO 纳米棒的不够密集，因而光催化产生的光生电子和空穴不够多。图 1(c)和图 1(d)表示的是在三维石墨烯上生长 3 小时的 ZnO 纳米棒，此时的 ZnO 纳米棒生长均匀且密集，故可以产生更多的光生电荷，从而具有更好的催化效果。图 1(e)和图 1(f)表示的是在三维石墨烯上生长 4 小时的 ZnO 纳米棒，此时可以发现除了在三维石墨烯表面上长有一层密集且分布均匀的 ZnO 纳米棒外，还有许多非常大的棒状 ZnO 纳米棒堆积在这层致密的 ZnO 纳米棒上方，这样不仅阻碍了石墨烯表面上生长的密集 ZnO 纳米棒阵列对光的吸收。而且，那些体积大的 ZnO 纳米棒与石墨烯距离较远，在电荷的传输过程中，会有大量的光生电子和空穴相互结合，从而减弱光催化效果。为了有更好的催化效果，我们选择了在三维石墨烯上生长 3 小时的 ZnO 纳米棒阵列进行光催化实验。



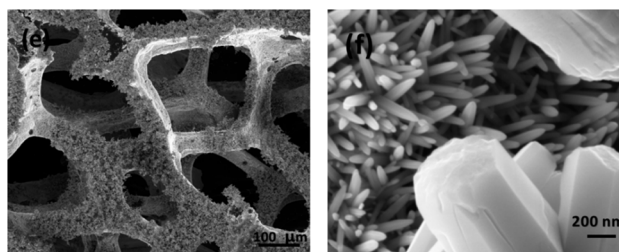


Figure 1. SEM images of ZnO nanorod arrays on 3D graphene with different growth time of (a, b) 2 hours, (c, d) 3 hours and (e, f) 4 hours

图 1. 在三维石墨烯上生长时间为(a,b) 2 小时、(c,d) 3 小时和(e,f) 4 小时的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图

3.2. XRD 和 Raman 表征

从图 2 可以看出,除了在 44.5° 、 51.8° 、 76.4° 出现了泡沫镍基底的衍射峰外,在 31.7° 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 以及 56.6° 等位置有明显的衍射峰,其对应的是六方纤锌矿 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)等晶面(标准 JCPDS 卡片 36-1451),这说明在基底上已成功制备出 ZnO。图 3(a)是 ZnO 纳米棒阵列的拉曼光谱,在 336 cm^{-1} 、 437 cm^{-1} 附近出现了 ZnO 的特征峰,这说明在泡沫镍基底上成功制备出 ZnO。从图 3(b)中不仅可以看到 ZnO 的特征峰,还可以明显的看到石墨烯的特征峰,在 1335 cm^{-1} 处的 D 峰、在 1570 cm^{-1} 的 G 峰以及在 2684 cm^{-1} 的 2D 峰。其中,在 1335 cm^{-1} 处的 D 峰为缺陷峰, D 峰很弱说明在泡沫镍上生长的三维石墨烯缺陷较少,质量较高。而 G 峰和 2D 峰相对强度的比值约为 2:1,说明生长的石墨烯是多层石墨烯。

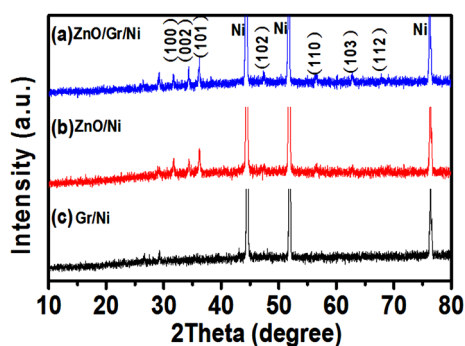


Figure 2. (a) XRD patterns of ZnO nanorod arrays/3D graphene, (b) ZnO nanorod arrays and (c) 3D graphene

图 2. (a) ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结、(b) ZnO 纳米棒阵列和(c) 三维石墨烯的 XRD 图

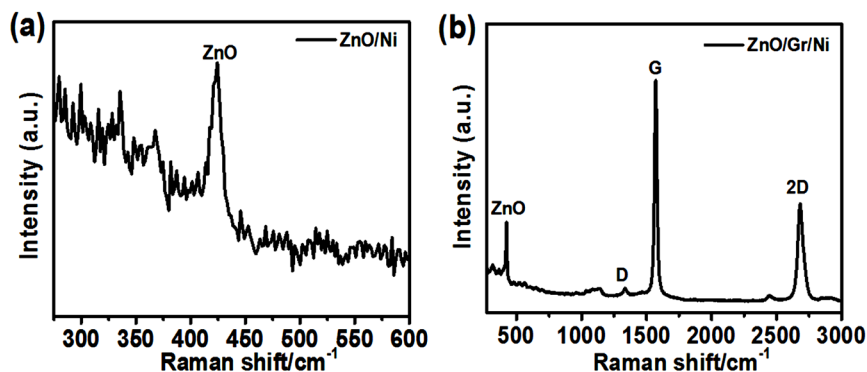


Figure 3. (a) Raman diagrams of ZnO nanorod arrays and (b) ZnO nanorod arrays/3D graphene

图 3. (a) ZnO 纳米棒阵列和(b) ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的拉曼图

3.3. 光催化性能表征

在图 4(a)和图 4(b)中, 554 nm 处的吸收峰对应于罗丹明 B 的吸收峰, 该峰的强度随着光照时间的增加而不断地减弱。其中, ZnO 纳米棒阵列样品在光照 1 小时后, 仍有许多有机染料没有被降解, 而 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结样品在光照一小时后, 已经降解的差不多了。根据图 4(c)显示的泡沫镍上生长 ZnO 纳米棒样品与 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结对罗丹明 B 的降解情况可知: 在相同的条件下, ZnO 纳米棒阵列样品在氙灯下降解罗丹明 B 染剂 1 小时后, 其降解率为 61%, 而 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结样品催化降解率达到了 91%, 这说明了与石墨烯复合的 ZnO 纳米棒阵列具有更好的催化效果。在每次做完光催化实验后, 我们将样品直接从罗丹明 B 溶液中取出, 依次在去离子水和乙醇中将样品浸泡、清洗, 随后用氮气吹干, 样品即可再次进行光催化实验。从图 4(d)中可以看出: 在重复 4 次光催化实验后, ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的降解率仍可达到 84%, 这说明了 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的光催化效率基本能保持稳定。

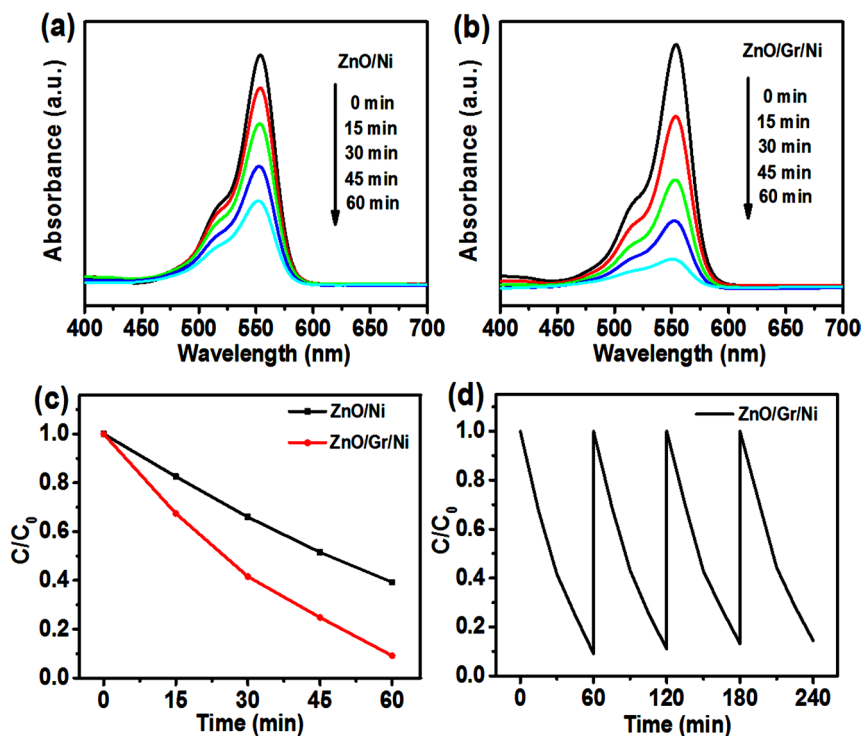


Figure 4. (a) UV-Vis spectra of ZnO nanorod arrays and (b) ZnO nanorod arrays/3D graphene under different illumination times, (c) ZnO nanorod arrays and ZnO nanorod arrays/3D graphene photocatalytic effect diagram under xenon lamp, (d) Photocatalytic effect of ZnO nanorod array/3D graphene in 4 repetitions

图 4. (a) ZnO 纳米棒阵列和(b)ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结在不同光照时间下的紫外可见光谱, (c) ZnO 纳米棒阵列和 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结在氙灯下光催化效果图, (d) ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结 4 次重复实验的光催化效果图

3.4. 机理分析

由图 5(a)可知, ZnO 纳米棒阵列和 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结样品在 400 nm 以下的光谱区间内都有着较高的吸收性能, 但相比于 ZnO 纳米棒阵列, 石墨烯和 ZnO 复合材料的吸收性能有所增强。同时, ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结样品吸收区间进行了一些红移, 增强了对可见光的吸收, 故而提高了催化效果。

根据带隙的相关公式[12]:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$$

其中, α 为吸光系数, hv 表示光子能量, E_g 表示禁带宽度, A 为常数, 通过 $(\alpha hv)^2$ 和 hv 的关系, 如图 5(b) 所示, 我们可以得到 ZnO 纳米棒阵列和 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的禁带宽度分别为 3.13 eV 和 3.09 eV, 这可能归结于石墨烯与 ZnO 之间的界面相互作用使得复合材料的禁带宽度变窄[13] [14] [15] [16], 在 TiO_2 [17] [18]、CdS [19] 等半导体与石墨烯复合材料中都有类似情况。图 5(c) 是 ZnO 纳米棒阵列与 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的 PL 光谱图, 从图中可以看出石墨烯和 ZnO 结合以后, 其发光强度明显减弱, 而 PL 荧光是电子与空穴进行复合的结果, PL 强度的降低则说明电子与空穴的结合变少了。

图 5(d) 介绍了 ZnO 纳米棒阵列/石墨烯的主要机制: 当 ZnO 纳米棒吸收大于或者等于其禁带宽度的光子能量时, 其价带上的电子会跃迁到导带上生成光生电子, 而在价带上则留有空穴。而空穴具有非常强的氧化性, 可以和 ZnO 纳米棒表面的 OH^- 发生氧化还原反应, 产生具有高催化活性的羟基自由基 ($\cdot OH$)。同时, 光生电子可以与 ZnO 纳米棒表面的氧气发生反应生成具有强氧化性的超氧负离子 ($\cdot O_2^-$)。羟基自由基 ($\cdot OH$) 和超氧负离子 ($\cdot O_2^-$) 以及空穴最终可以把有机污染物降解成 CO_2 和 H_2O 。而通过石墨烯与 ZnO 的结合, 一方面可以降低复合材料的禁带宽度, 增大光吸收区间; 另一方面, 由于石墨烯的功函数低于 ZnO 的导带, 故 ZnO 纳米棒的光生电子可以很快的转移到石墨烯上, 从而使电荷进行分离, 大大减少了 ZnO 表面上的光生电子 - 空穴对的结合, 从而增强了光催化性能。

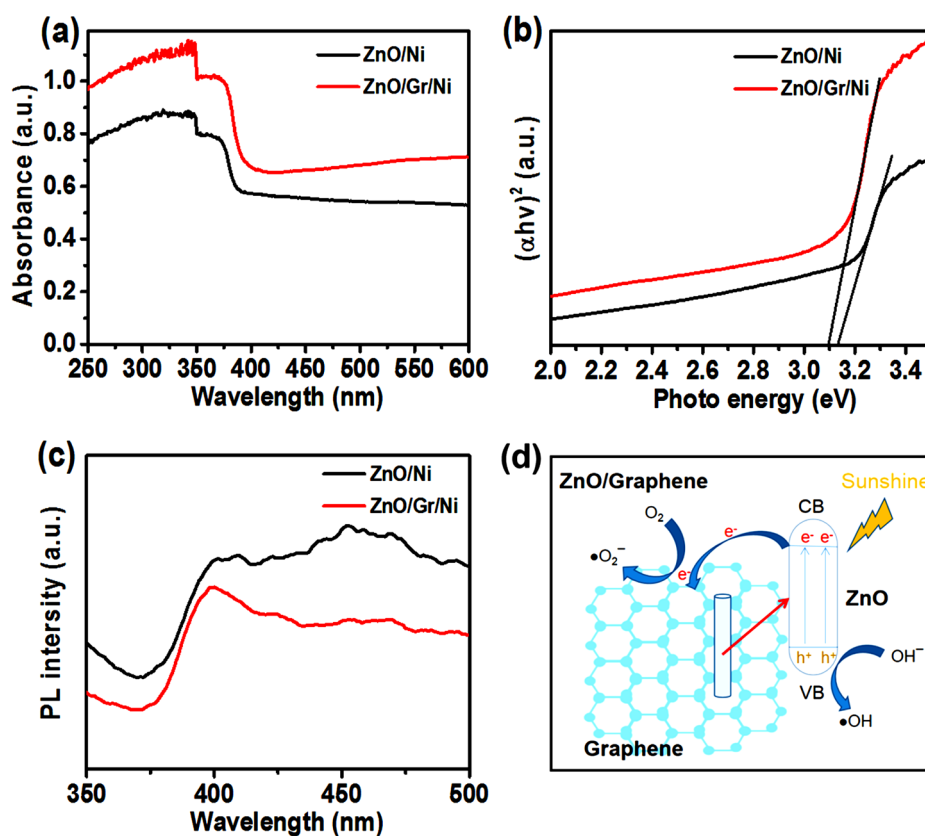


Figure 5. (a) UV absorption spectrum, (b) $(\alpha hv)^2-hv$ curve and (c) PL spectrum of ZnO nanorod arrays and ZnO nanorod arrays/3D graphene, (d) Photocatalytic mechanism of ZnO nanorod array/graphene

图 5. ZnO 纳米棒阵列和 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的 (a) 紫外光吸收图谱、(b) $(\alpha hv)^2-hv$ 曲线、(c) PL 光谱以及 (d) ZnO 纳米棒阵列/石墨烯的光催化机理图

4. 结论

本文通过在泡沫镍基底上用 CVD 法生长三维石墨烯, 再采用水热法制备了 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结。通过 SEM 等表征手段发现: 在三维石墨烯上生长 3 小时的 ZnO 纳米棒阵列排列密集且分布均匀, 其光催化性能也非常良好。在氙灯下照射 1 小时后, ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的降解率可达到 91%, 而 ZnO 纳米棒阵列的降解率仅为 61%。这是因为石墨烯和 ZnO 纳米棒阵列相结合, 一方面增大了光吸收区间, 另一方面石墨烯可以转移 ZnO 纳米棒表面的光生电子, 从而使电荷分离, 增强了催化效果。此外, 在重复 4 次光催化实验后, ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结的降解率仍可达到 84%, 这说明用泡沫镍作为光催化剂的载体, 其负载的 ZnO 纳米棒阵列/三维石墨烯异质结光催化剂具有良好的光催化效果的同时, 还能有效地解决传统光催化剂颗粒回收困难的难题。

基金项目

国家自然科学基金面上项目(21473047)。

参考文献

- [1] Zou, Z.G., Ye, J.H., Sayama, K. and Arakawa, H. (2001) Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst. *Nature*, **414**, 625-627. <https://doi.org/10.1038/414625a>
- [2] 刘自力, 刘宏伟, 李茹. Cu₂O 光催化还原含铬(VI)废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(1): 88-92.
- [3] Xu, F., Zhang, P., Navrotsky, A., et al. (2007) Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials*, **19**, 5680-5686. <https://doi.org/10.1021/cm071190g>
- [4] Tariq, I., Khan, M.A. and Hasan, M. (2018) Facile Synthesis of ZnO Nanosheets: Structural, Antibacterial and Photocatalytic Studies. *Materials Letters*, **224**, 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.078>
- [5] Zheng, W.P., Zu, R.D. and Zhong, L.W. (2001) Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science*, **291**, 1947-1949. <https://doi.org/10.1126/science.1058120>
- [6] Huang, J.R., Wu, Y.J., Gu, C.P., et al. (2010) Large-Scale Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructure by a Simple Chemical Solution Route and Its Gas-Sensing Property. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **146**, 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.052>
- [7] 潘吉浪, 尹荔松, 范海陆, 等. 纳米 ZnO 光催化降解有机物研究进展[J]. 纳米材料与应用, 2006, 3(5): 18-21.
- [8] Yang, Y. and Liu, T. (2011) Fabrication and Characterization of Graphene Oxide/Zinc Oxide Nanorods Hybrid. *Applied Surface Science*, **257**, 8950-8954. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.070>
- [9] Zhou, X., Shi, T. and Zhou, H. (2012) Hydrothermal Preparation of ZnO-Reduced Graphene Oxide Hybrid with High Performance in Photocatalytic Degradation. *Applied Surface Science*, **258**, 6204-6211. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.131>
- [10] Xue, B. and Zou, Y. (2018) High Photocatalytic Activity of ZnO-Graphene Composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **529**, 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.040>
- [11] Wang, S., Zhang, Y., Zhang, T., Dong, F. and Huang, H. (2017) Readily Attainable Spongy Foam Photocatalyst for Promising Practical Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **208**, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.033>
- [12] Wang, X., Zhang, Y., Hao, C., Feng, F., Yin, H. and Si, N. (2014) Solid-Phase Synthesis of Mesoporous ZnO Using Lignin-Amine Template and Its Photocatalytic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 6585-6592. <https://doi.org/10.1021/ie404179f>
- [13] Weng, B., Yang, M.-Q., Zhang, N. and Xu, Y.-J. (2014) Toward the Enhanced Photoactivity and Photostability of ZnO Nanospheres via Intimate Surface Coating with Reduced Graphene Oxide. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 9380. <https://doi.org/10.1039/c4ta01077a>
- [14] Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z.L., Xu, J.F., Khalid, N.R., Elhissi, A. and Ahmed, W. (2013) A Facile One-Step Approach to Synthesizing ZnO/Graphene Composites for Enhanced Degradation of Methylene Blue under Visible Light. *Applied Surface Science*, **274**, 273-281. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.035>
- [15] Lv, T., Pan, L., Liu, X., Lu, T., Zhu, G. and Sun, Z. (2011) Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by

-
- ZnO-Reduced Graphene Oxide Composite Synthesized via Microwave-Assisted Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 10086-10091. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.045>
- [16] Kalantari Bolaghi, Z., Masoudpanah, S.M. and Hasheminasari, M. (2019) Photocatalytic Activity of ZnO/RGO Composite Synthesized by One-Pot Solution Combustion Method. *Materials Research Bulletin*, **115**, 191-195. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.024>
- [17] Lee, J.S., You, K.H. and Park, C.B. (2012) Highly Photoactive, Low Bandgap TiO₂ Nanoparticles Wrapped by Graphene. *Advanced Materials*, **24**, 1084-1088. <https://doi.org/10.1002/adma.201104110>
- [18] Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X. and Li, C. (2011) Preparation of Graphene-TiO₂ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity. *New Journal of Chemistry*, **35**, 353-359. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00623H>
- [19] Zhang, N., Yang, M.-Q., Tang, Z.-R. and Xu, Y.-J. (2013) CdS-Graphene Nanocomposites as Visible Light Photocatalyst for Redox Reactions in Water: A Green Route for Selective Transformation and Environmental Remediation. *Journal of Catalysis*, **303**, 60-69. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.026>