

氧化锌/石墨烯复合物的固相制备及气敏、光催化应用

郎大宁¹, 李怡招^{1,2*}, 曹亚丽², 贾殿赠²

(1. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;
2. 能源材料化学教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:通过室温固相法制得氧化锌/石墨烯(ZnO/G)复合材料,并利用X射线衍射仪、透射电子显微镜和荧光光谱仪等对复合材料进行表征。考察了ZnO/G复合材料的气敏和光催化性能,并与ZnO进行了比较。结果表明,将ZnO/G复合材料制成气敏元件,其比ZnO对于乙醇蒸汽有更高的响应灵敏度和较好的选择性。复合材料对水溶液中罗丹明B也有较好的光降解性能,在紫外光照射80 min后,其对染料有机物的降解率达94%以上,优于纳米ZnO。

关键词:室温固相反应;氧化锌/石墨烯复合物;气敏;光催化

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0130-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.028

Solid-phase synthesis of ZnO/graphene nanocomposites and their gas sensing and photocatalytic properties

LANG Da-ning¹, LI Yi-zhao^{1,2*}, CAO Ya-li², JIA Dian-zeng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Key Laboratory of Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, Urumqi 830046, China)

Abstract: ZnO/graphene (ZnO/G) nanocomposite is prepared by a solid-phase reaction method at room temperature. The structure of the product is characterized by XRD, TEM, and fluorescence spectrometer. The gas-sensitive and photocatalytic properties of ZnO/G nanocomposite are studied and compared with that of ZnO nanoparticles. It is shown that ZnO/G nanocomposite is superior to ZnO nanoparticles. A gas sensor is made from ZnO/G nanocomposite, which exhibits higher response sensitivity and better selectivity to ethanol vapor than that made from ZnO. The nanocomposite shows a good photodegradation to Rhodamine B in aqueous solution. After taking UV irradiation for 80 min, the degradation rate of RhB ZnO/G nanocomposite exceeds 94%, better than that of ZnO.

Key words: room-temperature solid-state reaction; ZnO/graphene nanocomposite; gas sensor; photocatalysis

环境中有毒有害气体的检测对于人体健康和安全生产至关重要,而气体传感器在这一过程中发挥着重要作用,如石化行业中二氧化碳、氮氧化物、硫化物、氨气、硫化氢及氯气等有害气体的检测^[1],天然气和城市煤气等民用燃气的检测^[2-3]。纺织印染工业中产生的大量有机染料废水很难被微生物自然降解,因此必须对这些染料废水进行有效处理以减少其对环境的危害。在众多的废水处理技术中,光催化技术作为一种绿色、环保的水处理方式,有很大的发展前景^[4],而光催化剂的开发是该技术发展的关键。

氧化锌(ZnO)是一种具有光电、压电、气敏和光催化特性的宽禁带半导体材料,能带带隙为3.37 eV,可有效吸收紫外光而呈现出较好的光催化性能,是发光二极管^[5-6]、紫外探测器^[7]、透明导电

薄膜^[8]、气敏传感器等光电器件的理想材料^[9-10]。纳米ZnO不仅表现出特殊的量子尺寸效应、表面效应和小尺寸效应,而且具有较高的热稳定性、光电化学稳定性、耐酸碱性、对生物无毒性等优点。然而ZnO在长时间的光照下易发生光腐蚀而失活,光生电子-空穴对复合率高,造成ZnO量子产量低,易团聚,对太阳光的利用率较低^[11],因此ZnO的光催化性能也受到一定程度的抑制。其作为气敏传感材料时,也会表现出响应灵敏度低、工作温度高等缺点。因此,如何进一步提高纳米ZnO的气敏和光催化性能成为研究者所关注的问题。石墨烯是一种由碳原子以SP²杂化轨道组成的六边形呈蜂巢晶格的平面薄膜,是只有1个碳原子厚度的二维材料,具有极低的电阻率、较大的比表面积和较好的机械性能^[12]。将ZnO与石墨烯复合得到的氧化锌/石墨烯(ZnO/

收稿日期:2019-02-13;修回日期:2019-10-09

基金项目:新疆维吾尔自治区教育厅高校科研计划(XJEDU2016S027);国家自然科学基金(21766036);新疆维吾尔自治区大学生创新训练计划(201710755065)

作者简介:郎大宁(1996-),女,硕士研究生,研究方向为纳米材料在环境方面的应用,15894607930@163.com;李怡招(1987-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为功能纳米材料的合成及其应用,通讯联系人,liyizhao0809@126.com。

G) 复合材料可以抑制光生电子-空穴对的复合和催化剂的光腐蚀而提高光催化效率^[13-14], 并利用光来达到对有机污染物的最大程度的降解^[15-17]; 同时可有效地降低 ZnO 材料的电阻, 增大材料的比表面积, 提高材料对气体的灵敏度, 缩短响应时间^[18]。

Sun 等^[19]用均匀沉淀法制备得到纳米 ZnO 与石墨烯的复合物, 结果发现在石墨烯质量分数为 15%, 经照射 90 min 后, 亚甲基兰的降解率达到 96.5%。马晶等^[20]通过水热法制备了 ZnO/G 复合材料并指出该复合材料的光降解效率可以达到 89.84%。柴丽雅等^[21]用均匀沉淀法合成了 ZnO/G 复合材料, 结果发现, 在氮氧化物体积分数为 97 $\mu\text{L/L}$ 时, 复合材料对 NO_x 的灵敏度为 27.5%, 响应时间为 1 s。丁樊等^[22]用低压化学气相沉积法制备的 ZnO/G 复合材料对 NO_2 有响应恢复性能。Wang 等^[23]用简易的方法合成 $\text{TiO}_2/\text{G}/\text{ZnO}$ 纳米材料光催化剂并应用于传感器。Nguyen 等^[24]制得 RGO/ZnO 杂化材料的肖特基二极管, 其对 NO_2 、 SO_2 、HCHO 气体有高的灵敏度, 且响应时间为 2 min。综上所述可以看出, ZnO/G 复合物显示出较优的光催化和气敏性能, 但目前其制备方法复杂, 沉淀法和水热法通常需要消耗大量的溶剂。因此, 笔者采用简单、绿色的室温固相法合成了 ZnO/G 复合物, 研究了该复合物的光催化性能和气敏性能, 并与纳米 ZnO 进行了比较。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司生产; 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 分析纯, 天津市盛森精细化工有限公司生产; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 分析纯, 天津市科盟化工工贸有限公司生产; 实验室用水为去离子水。

1.2 样品制备

1.2.1 ZnO/G 复合材料的制备

室温条件下, 先将乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 固体颗粒研磨至粉末; 再将相对于 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入量的 1% 的石墨烯加入研钵中研磨 20 min 左右; 最后加入氢氧化钠 (NaOH) 固体充分研磨使反应物完全反应, 得到灰黑色粉末固体。加蒸馏水进行抽滤、洗涤、干燥后得到 ZnO/G 复合材料。

1.2.2 ZnO 的制备

采用与制备 ZnO/G 复合材料类似的方法制备 ZnO。先后向研钵中加入摩尔比为 1:2 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ 固体和 NaOH 固体进行研磨反应。研磨 1 h 后, 对固体粉末加水抽滤、洗涤、干燥后得到白色固体即 ZnO。

1.3 ZnO/G 复合材料的表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker D8 型) 和 Raman 光谱仪 (德国 Bruker Senterra 型) 分析样品的材料成分; 利用透射电子显微镜 (TEM, 日本 Hitachi H-600 型) 研究样品的形貌和微观结构; 利用紫外-可见光谱仪测定光催化剂对罗丹明 B 溶液的光降解程度; 利用气敏元件测试仪 (河南 HW-30A 型) 对样品进行气敏性能测试; 利用荧光光谱仪 (PL, 日本 Hitachi F-4500 型) 测试样品的电子-空穴的复合几率。

1.4 气敏元件的制备及气敏测试

1.4.1 气敏元件的制备

首先在玛瑙研钵中放入少量样品 (ZnO/G 或 ZnO), 滴加少量去离子水, 均匀研磨, 制备出糊状样品备用; 其次将调好的样品均匀涂抹在含有 Au 电极 (其内径为 0.8 mm, 外径为 1.2 mm, 长度为 4 mm) 和 Pt 引线的 Al_2O_3 陶瓷管上, 放置在空气中自然晾干; 再将加热丝 (Ni-Cr 金属丝绕制成螺旋线圈) 穿过陶瓷管, 并将电极引线 and 加热丝焊在元件底座上, 制得气敏元件; 最后将制备好的气敏元件安装在气敏测试平台上, 并于 300 $^\circ\text{C}$ 下老化 10 d, 为气敏测试做准备。

1.4.2 气敏测试

利用气敏元件测试仪对样品进行气敏性能测试。分别测试气敏元件在不同浓度乙醇蒸气、不同工作温度及不同种类蒸气下的响应性能。

1.5 光催化测试

取 20 mg/L 的罗丹明 B 溶液 40 mL 于试管中, 加入 20 mg 光催化剂 (ZnO/G 或 ZnO), 先在黑暗环境中磁力搅拌 30 min, 使光催化剂和染料之间达到吸附-脱附平衡。然后用 300 W 汞灯照射 80 min, 每 20 min 取 1 次样, 高速离心分离光催化剂, 取上层清液, 用紫外-可见光谱仪测定 550 nm 处罗丹明 B 溶液的特征吸收峰变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 Raman 光谱分析

ZnO 与石墨烯复合前后的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中谱线 2 可以看出, 所有衍射峰均与六方纤锌矿结构的 ZnO (JCPDS 79-0208) 衍射峰相对应; 由图 1 中的谱线 1 可以看出, ZnO/G 复合物中没

有看到石墨烯的衍射峰,也没有看到任何杂质峰,与纯 ZnO 的图谱类似,说明石墨烯的引入不会影响 ZnO 晶体结构的变化。复合材料的拉曼光谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 $1\ 000\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内有 4 个峰,其中有 3 个峰(D 峰、2G 峰和 2D 峰^[25])与石墨烯相对应,表明复合材料中确实有石墨烯的存在。

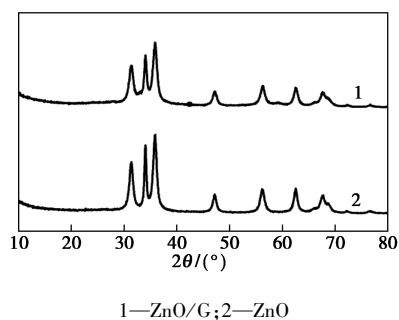


图 1 ZnO 与石墨烯复合前后的 XRD 图

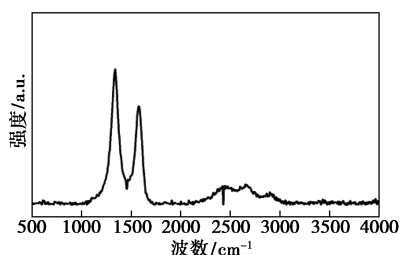
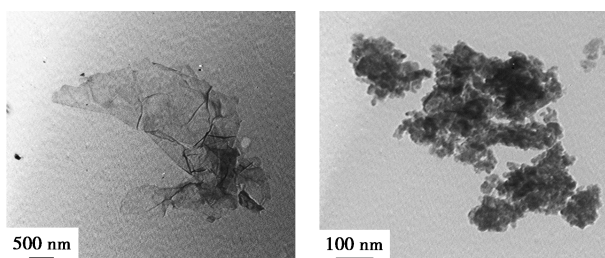


图 2 ZnO/G 复合材料的拉曼光谱图

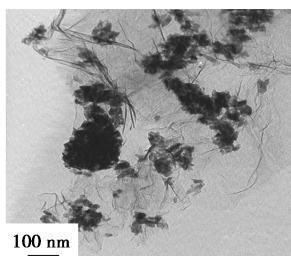
2.2 TEM 分析

石墨烯、ZnO 和 ZnO/G 复合材料的透射电子显微镜图如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,石墨烯



(a) 石墨烯

(b) ZnO



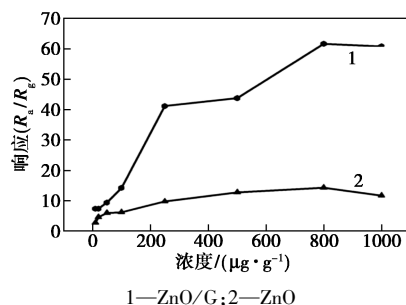
(c) ZnO/G 复合材料

图 3 石墨烯、ZnO 和 ZnO/G 复合材料的 TEM 分析结果

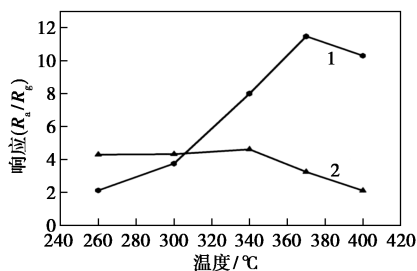
呈片状且比较轻薄。由图 3(b)中可以看出,ZnO 有明显的团聚现象,粒子尺寸约为 $20\sim 50\ \text{nm}$ 。由图 3(c)中可以看出,复合物为粒径 $20\sim 30\ \text{nm}$ 颗粒状,ZnO 负载于石墨烯片层结构上。

2.3 气敏性能分析

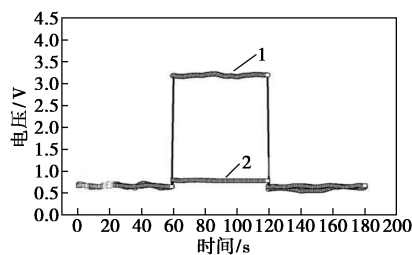
ZnO 及其复合物材料的气敏图如图 4 所示,样品对不同气体的响应如表 1 所示。由图 4(a)中可以看出,复合材料对乙醇的响应程度大于纯 ZnO,并



(a) 样品对乙醇的质量分数-响应曲线



(b) 样品对乙醇的温度-响应曲线



(c) 样品对乙醇气体的响应-恢复曲线

图 4 ZnO 及其复合物材料的气敏图

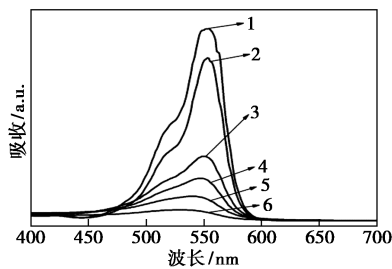
表 1 样品对不同气体的响应

气体响应 (R_a/R_g)	样品	
	ZnO	ZnO/G
乙醇	11.48	3.25
甲醇	5.46	1.23
氨	1.36	1.11
甲醛	7.21	1.87
甲苯	3.49	1.08
二甲苯	4.45	1.79
丙酮	4.37	3.03

且2个样品的响应程度均随乙醇质量分数的增大而增大,表明复合材料对乙醇的敏感性更高;从图4(b)中可以看出,随着温度的提高,复合物的响应信号呈现先变大后变小的趋势,而ZnO的响应信号变弱。当温度达到370℃时复合物的信号最强;由表1中可以看出,ZnO/G复合物对气体的响应比纯ZnO好,其中对乙醇气体的响应程度最大,表明ZnO/G复合物对乙醇具有较好的气敏选择性。由图4(c)可以看出,在60~120 s内,复合材料的响应性明显高于ZnO。2个样品的响应-恢复时间都为1 s,说明其对乙醇气体具有优异的响应-恢复性能。

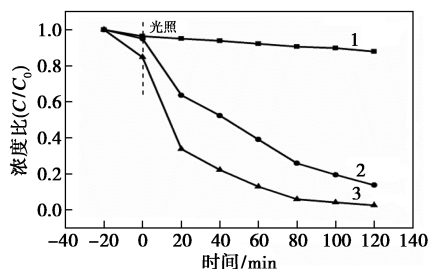
2.4 光催化性能分析

样品用作光催化剂对罗丹明B溶液的光催化降解结果如图5所示。由图5(a)可以看出,罗丹明B的最大吸收波长在550 nm处,随着光降解的进行,最大吸收峰强度逐渐降低,光催化进行80 min后,最大吸收峰降至最低,说明ZnO/G复合材料对罗丹明B具有较好的光催化去除效果。由图5(b)可以看出,样品ZnO/G的催化效率最高,对罗丹明B的降解率最大,且在80 min后降解率达到94%,而纯ZnO对罗丹明B的催化降解率只有74%。说明ZnO/G样品比纯ZnO具有更好的光催化效果,降解速率明显快于纯ZnO,这是由于石墨烯的引入使氧化锌光生电子-空穴对的复合降低,提高了光催化性能。



1—RhB;2—0 min;3—20 min;4—40 min;5—60 min;6—80 min

(a) 罗丹明B降解液紫外-可见光谱图



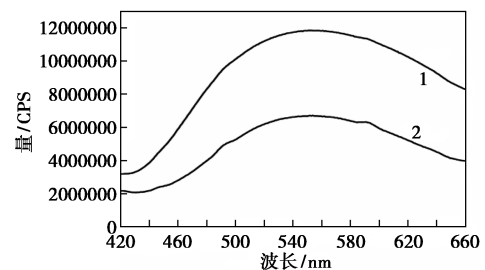
1—RhB;2—ZnO;3—ZnO/G

(b) ZnO复合前后对罗丹明B的降解速率图

图5 光催化剂对罗丹明B溶液的光催化降解结果

2.5 荧光光谱分析

ZnO和ZnO/G复合物的荧光光谱如图6所示。由图6中谱线1可以看出,在440~660 nm之间有ZnO的宽频发光带,并且随波长的增长发射峰先增强后减弱,在555 nm处发射峰最强。由图6中谱线2可以看出,ZnO/G复合物的荧光光谱与ZnO的光谱类似,但与ZnO相比,ZnO/G复合物发射峰强度减弱,说明电子-空穴复合速率减小,这对于光催化性能的提高非常有益。此外,ZnO/G复合物的比表面积(69.56 m²/g)高于ZnO的比表面积(47.77 m²/g),较大的比表面积对增强复合物的气敏和光催化性能非常有帮助。



1—ZnO;2—ZnO/G

图6 样品ZnO和ZnO/G复合物的光致发光谱

3 结论

采用室温固相法制备了ZnO和ZnO/G复合材料,结果表明,复合物结构为粒径20~30 nm的ZnO颗粒负载于石墨烯片层上。研究了ZnO/G复合物的气敏和光催化性能,并与ZnO进行了比较,结果发现,复合物的性能优于纯ZnO。将ZnO/G复合物制成气敏元件,其对乙醇具有较高的响应灵敏度、较好的选择性和响应-恢复性能。复合物对罗丹明B染料具有较好的光催化去除效果,在光照80 min后,对罗丹明B染料的降解率达94%以上。ZnO/G复合物较大的比表面积和对载流子的有效传输与分离是其具有比ZnO更优的气敏和光催化性能的主要原因。

参考文献

- [1] Cuong T V, Pham V H, Chung J S, *et al.* Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor [J]. *Materials Letters*, 2010, 64: 2479-2482.
- [2] Chang H X, Sun Z H, Keith Y H, *et al.* A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure [J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 258-264.
- [3] Jong W K, Yoann P, Kyung Y K, *et al.* Micropatternable double-

- faced ZnO nanoflowers for flexible gas sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:32876–32886.
- [4] 周锋,任向红,刘建友,等.光催化降解水体有机污染物的研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(10):9–19.
- [5] Cao P J, Lin C Q, Zeng Y X, *et al.* Influence of oxygen flow rate on the morphology and the optical properties of thin ZnO films grown by pulsed laser deposition[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(2):239–242.
- [6] Gao X Q, Guo Z Y, Zhang Y F, *et al.* The electronic structure and optical properties of Al-N codoped ZnO[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(4):509–514.
- [7] Zhao Y N, Zhang J Y, Zhang X Y, *et al.* A backilluminated Au/ZnO/Al shottky UV photodetector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(4):527–530.
- [8] Premal B P, Maria M D S. Nanoionics-based three-terminal synaptic device using zinc oxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:1609–1618.
- [9] Tu Z M, Yang G Z, Song H W, *et al.* Amorphous ZnO quantum dot/mesoporous carbon bubble composites for a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:439–446.
- [10] Jia X H, Fan H Q, Afzaal M, *et al.* Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193:194–199.
- [11] Jing L Q, Zheng Y G, Xu Z L, *et al.* Electronic paramagnetic resonance characteristics of ZnO ultrafine particles and their photocatalytic performance[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2001, 22(11):1885–1888.
- [12] Li K, Guo Y, Ma F, *et al.* Design of ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11:839–843.
- [13] Adolfo D S, Jake D Mhew, Saad A, *et al.* Strain-engineering of twist-angle in graphene/hBN super-lattice devices [J]. *Nano Letters*, 2018, 18:7919–7926.
- [14] Ramesh R, Caroline A, Sampa C, *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation[J]. *Apply Nanoscience*, 2017, 7:253–259.
- [15] Liu X J, Pan L K, Zhao Q F, *et al.* UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183:238–243.
- [16] Xue B, Chen P, Hong Q, *et al.* Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(9):2378–2381.
- [17] Tsukasa T, Shigeyoshi I, Suaumu K, *et al.* Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30:1275–1281.
- [18] Wu J L, Shen X P, Jiung L, *et al.* Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites [J]. *Surface Science*, 2010, 256:2826–2830.
- [19] 孙悦, 孙思瑶, 任铁强, 等. 氧化石墨烯负载纳米 ZnO 光催化剂的性能研究 [J]. *现代化工*, 2015, 5(2):95–98.
- [20] 马晶, 褚佳. 氧化锌/石墨烯复合材料的水热制备及其光催化性能 [J]. *中国科技论文*, 2015, 10(18):2130–2135.
- [21] 柴丽雅, 刘松莹, 杨颖, 等. 氧化石墨烯与氧化锌复合材料的制备及室温 NO_x 气敏性能研究 [J]. *人工晶体学*, 2013, 42(8):1611–1615.
- [22] 丁樊, 顾雁鸣, 沈彦平, 等. 电化学电镀 ZnO 对石墨烯基 NO₂ 气敏传感器的气敏性影响 [J]. *物理与工程*, 2017, 27(1):88–92.
- [23] Waabg Z C, Luo C Z, Zhang Y P, *et al.* Construction of hierarchical TiO₂ nanorod array/graphene/ZnO nanocomposites for high-performance photocatalysis [J]. *Journal of Material Science*, 2018, 53:15376–15389.
- [24] Nguyen M T, Le T D, Byeong U H, *et al.* High-performance schottky diode gas sensor based on the heterojunction of three-dimensional nanohybrids of reduced graphene oxide-vertical ZnO nanorods on an AlGaIn/GaN layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:30722–30732.
- [25] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, *et al.* Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. *Nano Research*, 2008, 1:273–291. ■

(上接第 129 页)

- [11] Yan J, Wei T, Qiao W, *et al.* A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(10):1279–1282.
- [12] Hu M, Reboul J, Furukawa S, *et al.* Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6):2864–2867.
- [13] Wang Jiacheng, Stefan Kaskel. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry: An Interdisciplinary Journal dealing with Synthesis, Structures, Properties and Applications of Materials, Particular Those Associated with Advanced Technology*, 2012, 22(45):23710–23725.
- [14] Tang L, Wang Y, Li Y, *et al.* Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17):2782–2789.
- [15] 许聚良, 鄢文, 吴大军. XRD 分峰拟合法测定炭材料的石墨化度和结晶度 [J]. *武汉科技大学学报*, 2009, 32(5):522–525.
- [16] He X J, Ling P H, Qiu J S, *et al.* Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240:109–113.
- [17] 秦川丽, 董楠, 谭强, 等. KOH 活化对超级电容器用活性炭的影响 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 26(1):35–38, 42.
- [18] Zhang J, Gong L, Jiang J, *et al.* Preparation of activated carbon from waste camellia oleifera shell for supercapacitor application [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(6):2179–2186.
- [19] Otowa T, Tanibata R, Itoh M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon [J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(4):241–245.
- [20] Lozano-Castelló D, Calo J M, Cazorla-Amorós D, *et al.* Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen [J]. *Carbon*, 2007, 45(13):2529–2536.
- [21] Raymundo-Pinero E, Azais P, Cacciaguerra T, *et al.* KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation [J]. *Carbon*, 2005, 43(4):786–795. ■