[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201611171

www.whxb.pku.edu.cn

氧化石墨烯在氧化锌衬底上的电化学还原及其光电性能

李一鸣¹ 陈肖¹ 刘晓军¹ 李文有¹ 贺蕴秋^{1,2,*}⁽¹⁾同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; ⁽²⁾先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804

摘要: 采用阳极电泳法, 在氧化锌(ZnO)衬底上沉积氧化石墨烯(GO)以形成 GO-ZnO 双层复合膜; 采用阴极恒电位法, 对复合膜上的 GO 进行还原。对不同还原时间的 GO, 通过 X 射线光电子能谱(XPS), 傅里叶变换红外(FTIR)光谱, 场发射扫描电子显微镜(FESEM)等手段对其结构变化进行表征, 采用紫外-可见(UV-Vis)分光光度法和电化学测试手段对其能级演变进行考察, 并对两者的对应关系进行了讨论。研究发现, 当 GO 膜达到最大还原态后, 随还原时间增加还会出现进一步的结构转变, 并最终碎裂生成边缘羧基增多的小尺寸 GO。GO 能隙均减小至可见光范围, 其能级位置及半导体极性也产生了不同的改变。由对复合膜的光电化学测试可见, 除 1800 s GO 能级不再与 ZnO 匹配外, 60 s 到 600 s GO-ZnO 复合膜均可作为阳极光电极进行太阳光电转换。对光电性能差异的讨论则可得, GO 膜碎裂造成叠层形貌向无序形貌的转变有利于光电转换性能的提升。

关键词: 氧化石墨烯-氧化锌复合膜; 电化学还原; 结构转变; 能级演变; 光电转换

中图分类号: O646

Electrochemical Reduction of Graphene Oxide on ZnO Substrate and Its Photoelectric Properties

LI Yi-Ming¹ CHEN Xiao¹ LIU Xiao-Jun¹ LI Wen-You¹ HE Yun-Qiu^{1,2,*}⁽¹⁾*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China;*⁽²⁾*Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, P. R. China*

Abstract: In the present work, graphene oxide (GO)-ZnO bilayer composites were fabricated by depositing GO on ZnO by an anodic electrophoretic method. The composite films were then subjected to a cathodic electrochemical treatment with different GO reduction times. The as-prepared films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and field emission scanning electron microscopy (FESEM) to study changes in the GO structure. The evolution of the material's energy levels over time was also determined by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and electrochemical measurements. A series of structural transformations of GO occurred even after it had reached the maximum degree of reduction. Prolonged treatment saw the GO flakes fracture into smaller GO particles with a sharp increase in the proportion of carboxyl groups. The energy gap of GO varied and extended into the visible range with longer reduction time. The energy levels and charge carrier type also varied. Photoelectrochemical tests on the samples revealed that the 60 to 600-s reduced GO-ZnO composite films showed photoelectric conversion behavior as photoanodes. However, the sample reduced for 1800 s was not effective at light-harvesting owing to lowering of the GO conduction band below that of ZnO. The differences in performance indicated that the transformation of the laminated GO geometry to a more disordered distribution enhanced conversion efficiency.

Received: August 29, 2016; Revised: November 16, 2016; Published online: November 17, 2016.

*Corresponding author. Email: heyunqiu@tongji.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51172162).

国家自然科学基金(51172162)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key words: Graphene oxide-ZnO composite film; Electrochemical reduction; Structural transformation; Energy level evolution; Photoelectric conversion

1 引言

作为制备石墨烯粉体的常见前驱物, 氧化石墨烯(GO)在近年来受到愈加广泛的关注。GO结构中吸附在六方蜂窝碳原子网络上的大量氧官能团使基面晶格产生畸变, 从而使GO具有不同于石墨烯的独特光学和电学性质¹。对GO能级结构的理论和实验研究均指出, 不同还原程度GO的能隙宽度会出现改变²⁻⁴。利用此特性, 通过对GO进行不同程度的还原, 可使其在一系列光电领域, 如荧光⁵、光探测^{6,7}、光催化^{8,9}等领域具有应用潜力。当前对GO还原方法的诸多研究可主要归纳为三类, 即化学法^{10,11}、热处理法¹⁰和电化学法^{10,12}。其中, 化学法对GO的还原通常会引起GO晶格的杂质掺杂, 而热处理则通常会造成GO晶格空位缺陷的增多¹⁰。电化学法不会向GO引入杂质, 还原条件较为温和。由于其对GO的还原通常需要使GO成膜, 因而尤其适用于对薄膜GO还原的情况。

我们在之前的研究¹³中采用恒电位法对沉积在掺氟SnO₂ (FTO)衬底上的GO薄膜进行还原, 并验证了适当还原的GO作为可见光吸收体进行太阳光电转换的可行性。为构造光电极, 通常需要将适当还原的GO与金属氧化物复合形成异质结。在相关研究中, Chen等¹⁴成功将GO与TiO₂复合得到具有可见光电转换能力的*p-n*结。我们曾报道不同还原程度GO与ZnO的复合光电极具有不同的可见光电转换性能¹⁵。以上研究中的复合材料均为氧化物颗粒包覆在无序分布的GO表面的混乱结构, 对GO还原程度进行调节的同时均会造成氧化物形貌和结构的改变, 因此不能得到单一GO结构变化与电极光电转换性能的对应关系。鉴于此, 一种解决方案是通过分别制备金属氧化物层与GO层的双层膜结构, 并对GO进行原位电化学还原。

在本文中, 我们首先在FTO玻璃上沉积稀疏的ZnO纳米柱阵列作为GO衬底, 并采用阳极电泳法沉积GO以得到GO-ZnO双层复合膜。以有机溶液为电解液, 以防止电极上质子的还原反应生成氢气对复合膜结构的破坏¹⁶, 并采用恒电位法对复合膜中的GO进行不同时间的处理。本文对一系列还原样品的化学结构和微观形貌进行了详细的表征, 并着重讨论了对应能级结构及光电转换性能

的演变与以上结构变化的对应关系。研究证实了在ZnO半导体与GO复合光电极中, 通过电化学法对GO进行原位结构调控的可行性。

2 实验步骤与表征

ZnO纳米柱阵列采用两步电化学法制备。第一步, 采用三电极体系, FTO玻璃为工作电极, Pt片和饱和甘汞电极(SCE)分别为对电极和参比电极, 在恒电流条件($0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下从 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl₂的二甲基亚砜(DMSO)溶液中常温沉积150 s得到ZnO种子层。第二步, 仍采用以上三电极体系, 在恒电位-1 V条件下从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn(NO₃)₂和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO₃的混合溶液(80 °C水浴)中沉积30 min得到ZnO纳米柱层。以上沉积实验均采用DJS-292型恒电位仪(上海雷磁)进行。

GO膜采用电泳法制备。具体地, 以ZnO纳米柱薄膜为阳极(有效面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$), 抛光后的316L不锈钢片为阴极, 电极间距为3 mm。该两电极体系在3 V直流电压下从 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ GO的分散液中沉积120 s, 并在60 °C烘箱中烘干即得到GO膜样品。其中, GO以400 nm粒度的石墨(99.95%, 上海慈太龙化学试剂公司)为原料, 采用改进的Hummer法¹⁵制备。经超声分散后的新鲜GO溶液呈酸性, 在沉积前以1% (w)的氨水调节其pH到6, 从而避免过酸的电泳液对ZnO结构的破坏。以上沉积实验采用DH1720A-1型直流稳压稳流电源(北京大华)进行。

在GO的电化学还原前, 将复合膜样品在105 °C烘箱中保温12 h以最大程度脱去自由水, 从而尽量避免电化学过程中的质子还原反应产生的额外电流¹⁷及水分子参与到GO的还原¹⁸。GO的电化学还原采用三电极体系, GO膜为阴极, Pt片和Ag/Ag⁺电极分别为对电极和参比电极, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO₄的乙腈溶液(Ar气饱和)中以恒电位(-2.1 V)还原不同时间。最后, 将还原后的样品用乙醇冲洗干净并于60 °C烘干以用作一系列结构表征和性能测试。以上还原实验采用CHI660C型电化学工作站(上海辰华)上进行。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Nicolet is5)和X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo

ESCALAB 250Xi)对不同样品表面成分的化学结构进行分析。场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta 400 FEG)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-800)分别用来对样品的微观形貌特征和 ZnO 纳米柱的结晶状态进行观察。紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Hitachi U-4100)被用来进行复合膜光透过性能的对比,通过对透过率曲线的计算¹⁹得到 GO 的能隙。各样品 GO 的能级结构可由不同的电化学测试结果描述。样品的光电转换性能以瞬态光电流密度响应作为指标。其中,光电性能测试的激发光源为一个太阳光强的 CEL-S500 型太阳光模拟器(北京中教金源),测试前在光源前覆盖紫外滤光片(截止波长为 450 nm)以除去光谱中的紫外光。

在以上实验中, Ag/Ag^+ 电极为准参比电极,它是通过将 Ag 丝插入装满 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 的乙腈溶液的盐桥中得到的;其电位经二茂铁溶液校正²⁰后约为 0.31 V (vs SCE)。另外,除特别说明外,以上各实验步骤所采用试剂均为 AR 纯度,并购自中国国药集团有限公司。

3 结果与讨论

对 ZnO 衬底,由 FESEM 表征(图 S1(a)) (见 Supporting Information (SI)),可见表面稀疏分布的纳米柱,且基本呈垂直取向。由 TEM 表征(图 S1(b)),可得纳米柱的半径分布不太均匀,柱长约 300–500 nm。单个纳米柱的选区电子衍射(SAED)斑点(图 S1(b)插图)归属于六方晶系,从而表明 ZnO 纳米柱为结晶良好的六方单晶。向 ZnO 衬底电泳 GO,得到的 GO 薄膜具有规整的叠层形貌,薄膜厚度约为 80 nm (图 S1(c))。在电化学处理前对 GO-ZnO 复合膜作循环伏安(CV)测试,得到首圈电流密度随还原电位的变化曲线如图 1(a)所示。对首段负向电流密度曲线的线性增长做切线,得到电流的起始电位约 -1.66 V (vs Ag/Ag^+)。对 FTO 和 ZnO 衬底作 CV 测试,得到负向电流的起始电位分别为 -2.25 和 -2.49 V (vs Ag/Ag^+) (图 S2),并分别与 SnO_2 ¹² 和电解质(和/或溶剂)¹⁷ 的还原电位对应。鉴于 FTO 与电解液较宽的电位窗口,GO-ZnO 复合膜电流的起始电位应与 GO 的还原电位对应,即为 -1.66 V (vs Ag/Ag^+)。文献¹⁷指出,通过适当增加还原过电位,可实现 GO 还原程度的提升。因此,我们采用略低于 SnO_2 还原电位的 -2.1 V (vs Ag/Ag^+) 进行电化学处理,以期在不破坏衬底金属

图1 (a) GO-ZnO 复合膜的首圈循环伏安曲线(扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (b) 复合膜在 -2.1 V (vs Ag/Ag^+) 恒电位条件下的电流密度变化曲线

Fig.1 (a) The first circle of the cyclic voltammogram (CV) curve for the as-prepared GO-ZnO film with a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) the current density-time curve during the electrochemical reduction of GO at -2.1 V (vs Ag/Ag^+)

氧化物的前提下考察 GO 所能达到还原程度的最大限度。图 1(b)为复合膜在电化学还原过程中的电流密度随时间的变化曲线。电流密度随时间的增加先增后减,至 600 s 后基本不变,整体走势与文献¹⁷报道一致。文章选取 0、60、180、300、600 和 1800 s 六组不同处理时间的复合膜样品,以详细考察样品结构在电流不同阶段的改变。

对不同处理时间 GO 的化学结构进行表征,得到复合膜 GO 表面 C 1s XPS 拟合图谱如图 2(a)所示,在测试前对样品表面进行低能 Ar^+ 束清洗以除去各类碳杂质的影响。图中各样品对应的分峰结合能及含量信息列于表 1。由图可见,随结合能的增加, C 1s 的拟合峰依次为 $\text{C } sp^2$ 峰(284.4 eV), $\text{C } sp^3$ 及羟基 $\text{C}-\text{OH}$ 混合峰(约 285.4 eV), 环氧基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键(约 286.5 eV), 羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键(约 288.2 eV) 及羧基 COOH 峰(约 289.8 eV)^{13,21}。氧官能团相对含量反映了 GO 的还原程度。同 0 s GO 相比, 60 s GO 各氧官能团含量大幅下降。其中,由表 1 可见“ $sp^3-\text{C}$ & $\text{C}-\text{OH}$ ”组分含量由 11.51% 增加至 17.98%, 根据两样品表面 O 1s XPS 的对比结果(图 S3), 60 s GO 中的羟基也大幅减少, 而氧官能团脱去后生成的大量 $sp^3-\text{C}$ 是该分峰增大的原因。因此, 60 s GO 较 0 s GO 产生了较大幅度的还原。

图2 (a) 不同还原时间(0, 60, 180, 300, 600, 1800 s)复合膜表面的C 1s XPS图谱; (b) 60和300 s复合膜体相的C 1s XPS图谱; (c) 复合膜表面ZnO与GO摩尔比(Zn与C原子比)随还原时间的变化曲线

Fig.2 (a) C 1s XPS spectra of the surfaces of the composite films with different reduction time (0, 60, 180, 300, 600, 1800 s); (b) C 1s XPS spectra of the 60 and 300 s composites after etching; (c) the variation curve of the molar ratio of ZnO to GO (atomic ratio of Zn to C) of the film surfaces with reduction time

The fit components are C sp^2 , C sp^3 & hydroxyl C—OH, epoxy C—O—C, carbonyl C=O, and carboxyl COOH with increasing order of the binding energy.

表1 GO-ZnO复合膜表面的C 1s XPS拟合峰结合能及其含量
Table 1 Summary of the binding energies (E_B) and percentages of the components fitted in the C 1s XPS spectra of the surfaces of the GO-ZnO composite films

	0 s		60 s*		180 s		300 s*		600 s		1800 s	
	E_B /eV	Percentage/%	E_B /eV	Percentage/%	E_B /eV	Percentage/%	E_B /eV	Percentage/%	E_B /eV	Percentage/%	E_B /eV	Percentage/%
C sp^2	284.4	52.00	284.4	62.20	284.4	73.13	284.4	71.41	284.4	60.37	284.4	18.04
			284.4	70.28			284.4	69.50				
C sp^3 & C—OH	285.2	11.51	285.2	17.98	285.5	16.64	285.5	17.41	285.5	14.42	285.4	8.21
			285.4	14.09			285.5	19.60				
C—O—C	286.4	23.62	286.3	11.94	286.6	6.22	286.7	6.41	286.6	7.24	286.7	6.90
			286.3	10.01			286.7	7.29				
C=O	288.1	9.91	288.0	5.53	288.2	2.86	288.2	3.16	288.2	5.20	288.3	7.35
			288.0	3.88			288.2	2.99				
COOH	289.2	2.95	289.3	2.35	289.8	1.14	289.8	1.61	290.2	12.76	289.9	59.49
			289.4	1.74			289.5	0.61				

*The first and second lines denote the information of the GO-ZnO film before and after etching, respectively.

180 s GO氧官能团含量继续下降, 还原程度进一步增加。300 s GO氧官能团相对含量与180 s GO基本一致, 还原程度未发生改变, 暗示了该还原程度为-2.1 V电位条件下的极限。随时间继续增加, 600 s GO中的羧基出现增多, GO的还原程度反而减小。1800 s GO中的羧基百分含量急剧增加, 并远超 sp^2 -C的含量。由对复合膜GO的FTIR表征(图S4)结果可见, 从300 s开始, 位于1714

cm^{-1} 的C=O伸缩振动峰²²在增大的同时, 670 cm^{-1} 处芳香环C—H振动峰²²的相对强度也不断增加。由于以上两化学键均位于GO边缘, 它们的同时增加暗示了GO边缘的增多, 即GO片层可能出现了断裂和破碎。

为更加精细地考察GO结构的演变, 对60 s和300 s样品进行深度剖析, 得到溅射后(刻蚀深度约50 nm)的C 1s XPS图谱如图2(b)所示, 相应的拟合

信息仍列于表1。对60 s GO, 其体相氧官能团相对含量较表面略微下降, 这与文献¹⁶报道中GO的电化学还原优先从衬底附近开始的结论一致。然而该GO中还原程度的梯度随厚度变化较小, 且体相GO的还原程度仍远小于180 s GO的最大还原程度, 这可能与GO膜厚度较小有关。由此我们近似认为电化学还原是对整个GO膜均匀进行的。对300 s GO, 其体相还原程度与表面基本一致, 证明此时整个GO膜均处于最大还原态, 并未发生进一步结构转变。根据以上结果, 我们断定随电化学处理时间增加, 整个GO薄膜结构与表面GO结构的变化趋势一致, 即GO膜经还原达到最大还原态后, 还原程度保持一段时间, 之后出现下降。前已述及电化学还原过程的电流密度曲线与文献报道类似。已知文献¹⁷所述电流密度的变化仅与GO的还原过程有关, 当达到最大还原程度后, GO结构不再变化, 对应的电流密度也不再改变。然而, 本文电流下降的部分曲线对应GO的化学结构不变; 600 s后电流密度基本稳定, 对应GO的化学结构却不断变化。由此可见, 两曲线走势相似的现象仅为巧合。鉴于文献^{10,12,17}中的GO以导体为衬底, 我们推测本文GO的变化可能与ZnO半导体作为衬底有关。鉴于Zn 2*p*化学状态在处理过程中不变的现象(图S5), 我们推测ZnO未参与GO的反

应, 故而GO的羧基化可能包含电解质LiClO₄中氧元素的贡献。关于GO在ZnO衬底上的结构随还原时间的变化机理仍在实验探讨中。

根据表面XPS数据, 得到表面ZnO与GO摩尔比(Zn与C原子比, 下同)随还原时间的变化曲线如图2(c)所示。对未还原的GO-ZnO复合膜, Zn与C原子比仅为0.016, 这与GO膜覆盖在ZnO层上方造成对ZnO组分的掩盖有关。随还原进行, 60、180和300 s样品的Zn与C原子比依次为0.017、0.040和0.036, 仅出现略微增加; 600和1800 s样品的Zn与C原子比急剧增大, 分别为0.138和3.953。后两组样品Zn与C原子比的剧烈增加暗示了GO膜对ZnO掩盖作用的减弱, 这可能正是由GO出现部分碎裂, 小尺寸的GO填入到ZnO纳米柱阵列的间隙, 从而使更多的ZnO暴露在表面造成的。

图3给出了各GO-ZnO复合膜的FESEM表面形貌。与0 s样品相比, 60 s样品形貌基本不变, 在GO叠层上可见少量小颗粒; 随后的180和300 s样品GO叠层上的颗粒逐渐增大和增多, 至600 s样品表面基本完全被颗粒覆盖; 1800 s样品表面可见GO叠层形貌的消失, GO片层不再连续并出现部分团聚(圈中区域), 纳米柱轮廓也隐约可见。由前文分析, 60与0 s样品形貌相似的现象与GO仅

图3 不同还原时间的GO-ZnO复合膜表面形貌的FESEM图

Fig.3 FESEM images of the GO-ZnO composite film surfaces with different reduction time

产生化学结构的改变有关。对 180 和 300 s 样品, 前文指出其化学结构不变。然而, 由于还原后的 GO 具有电荷储存性能²³, 其对电子的存储随时间增加而不断增加, 从而可能使 GO 褶皱程度不断增大并产生大的团聚颗粒。另外, GO 存储电荷量的逐渐饱和将导致电流密度的不断减小。仍根据前文分析, 600 s GO 中可能已经出现了部分片层破碎的现象。然而, 其团聚颗粒仍沿前几组样品走势变化的现象表明, 破碎 GO 的浓度较为有限, 即 GO 平均尺寸并未显著减小。1800 s 样品的表面形貌与前文 GO 片层大量破碎并生成小尺寸 GO 的结论对应, 其中的团聚可能是由 GO 边缘羧基急剧增多, 使 GO 片层间的氢键作用增强造成的。

对各复合膜的光学性质进行比较, 得到 UV-Vis 透过率曲线如图 4(a) 所示。由图可见, 0 s 样品的可见透过率最大, 60 到 300 s 样品的透过率依次减小, 600 s 样品的透过率出现微弱增加, 而 1800 s 样品的透过率又减小。由于各样品衬底的吸收性质一致, 且 GO 膜厚度相同, 以上透过率差异应主要与 GO 化学结构和微观形貌的改变有关。从图 4(b) 各复合膜的 Tauc 曲线可见, GO 的间接光学带隙²⁴随时间增加依次为 3.08 eV (0 s), 2.30 eV (60 s), 2.13 eV (180 s), 1.87 eV (300 s), 2.40 eV (600 s) 和 1.90 eV (1800 s)。对 0、60 和 180 s GO, 随还

图 4 (a) 不同复合膜样品的 UV-Vis 透过率曲线; (b) 不同复合膜样品的 Tauc 曲线

Fig.4 (a) UV-Vis transmittance spectra of different composite films; (b) Tauc plots of different composite films

原程度逐渐增加, 光学带隙不断减小, 使光吸收不断增加, 并与透过率曲线下降的趋势对应。对 300 s GO, 其还原程度与 180 s 相同而带隙继续减小。我们推测两者带隙的差异可能源自 GO 膜微观形貌的改变。实际上, 文献²⁵曾提到形变可引起石墨烯片层应力的改变, 并使基面晶格常数产生变化, 从而造成能隙的改变。对 600 s GO, 虽然其微观形貌进一步变化, 但其片层边缘羧基基团的增多使还原程度减小可能是造成带隙增大及光吸收减小的主因。已知 600 s GO 的带隙大于 60 s GO, 即前者对可见光的吸收应少于后者, 然而前者透过率较后者大幅减小, 表明 600 s GO 对可见光具有较强的散射, 并可能源自薄膜中的大量团聚颗粒。对 1800 s GO, 其片层边缘基团含量最多使还原程度最小, 然而其带隙较 600 s GO 出现减小。此现象可能由 GO 尺寸的大幅减小引起, 并暗示了其能级结构与前几组样品可能存在较大差异。

对各样品进行电化学测试(详见图 S6), 分别得到 GO 的导带底(CBM), 价带顶(VBM)和费米能级, 并作其能级结构随时间变化的示意图如图 5 所示。图中, 位于 H/H^+ 电化学势(虚线)上方的实线表示 CBM, 位于其下方的实线表示 VBM, 位于两者之间的点线则表示费米能级。对各 GO 的能级结构, 首先由 CBM 与 VBM 的差值得到还原后 GO 的能隙(如图 5 所示 E_g 值)与光学带隙基本一致。其次, 根据费米能级的位置可得, 0 s GO 的载流子极性为 p 型, 60 到 600 s GO 均转变为 n 型, 至 1800 s GO 又回到 p 型。已知 GO 的半导体极性由 GO 结构中各类氧官能团的相对含量决定²⁶。由前文 XPS 分析, 60 s 到 600 s GO 的 n 型导电性质与吸电

图 5 ZnO 及不同还原时间 GO 的能级结构示意图
Fig.5 Energy level structures of ZnO and GO with different reduction time

子的环氧基、羰基及羧基等基团含量的大幅降低有关,而1800 s GO中大量吸电子羧基基团的生成可能是其重回 p 型导电性质的主因。将GO能级与ZnO能级进行比较可见,除1800 s GO外,其他样品GO的CBM均高于ZnO,显示了GO平均尺寸的变化对能级结构的影响。另外,0、60、180和1800 s GO的费米能级均低于ZnO,故而在GO和ZnO界面可产生由ZnO指向GO的正向内建电场。300和600 s GO的费米能级略高于ZnO,两者接触后则会在界面产生微弱的反向电场。通过以上对GO的能级分析可得,当以光子激发GO时,各GO-ZnO复合膜将表现出不同的光电转换行为。

以复合膜为工作电极, Pt丝和Ag/Ag⁺电极分别为对电极和参比电极组装光电化学池进行光电流测试。当电解液中仅含支持电解质时,测试体系的光电响应可直接反映光电极的性质²³。采用0.1 mol·L⁻¹ LiClO₄的乙腈溶液作为电解液,得到各样品电流密度的响应曲线如图6(a)所示,电流密度的平均值列于表2中。其中, ZnO膜上出现的微弱电流可能与其杂质能级的激发有关²⁷。在复合膜中,由于衬底ZnO的结构相同,各样品光电响应的差异只与GO有关。从电流方向来看,它们的差异取决于GO的能级结构。0、60和180 s样品产生阳极电流(方向由电极指向溶液),主要源于GO-ZnO界面产生的正向内建电场的驱动及相对较高的GO导带对电子跃迁的零势垒(见图5)。300、600和1800 s样品出现阴极电流,其中前两组电流的反向源于GO-ZnO界面反向电场的作用;1800 s样品中,尽管GO-ZnO界面存在正向电场,但GO导带位置相对较低,从而使GO上电子向ZnO的迁移被界面势垒阻挡,向溶液泄露的少量反向电子则形成电流(漏电流)。

从电流密度来看,它们的差异与GO的吸光和导电以及GO与ZnO的接触状态有关。由表2可见,各复合膜样品的光电流密度绝对值均小于1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。根据我们之前的研究,GO膜极差的层间导电性和与衬底较小的接触面积是造成光生电荷分离效率降低,并导致光电流密度减小的主因¹³。在前三组阳极电流中,60 s样品的电流密度最大。对0 s样品,由GO的能隙(3.08 eV)计算得其吸收截止波长约为400 nm,即在本文光照条件下不能产生本征激发。因此,样品的光响应仍主要源自ZnO的微弱激发。其电流密度($-0.067 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)较ZnO膜($-0.039 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)的增加可能是ZnO

图6 各薄膜在不包含(a)和包含(b)氧化-还原电对的电解液中的可见光电流密度-时间曲线; (c) 薄膜光电流密度随样品的变化曲线在两种测试溶液中的对比

Fig.6 Transient photocurrent density-time curves of the films measured in the electrolyte without (a) and with (b) redox couples; (c) comparison of the current density variation curves of samples measured in the electrolyte without and with redox couples

上的光生空穴向GO转移,使空穴与电子的复合有所减弱的缘故。60和180 s样品的GO均可吸收可见光,且后者的吸收大于前者(见图4(a));然而前者电流密度($-0.170 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)远大于后者($-0.016 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。造成以上现象的原因可能是后者GO达到最大还原程度后,GO膜中各叠层间氧官能团的减少造成层间结合力减弱,使层间导电性更差,从而可能造成光生电荷在传输时的大量湮灭。在后三组阴极电流中,600 s样品的电流密度最大($0.179 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。经过对比可见,300和600 s样品与前两组(60和180 s)样品的情况类似,即前者光吸收大于后者(仍见图4(a))而电流密度却相反(见表2)。与300 s GO膜相比,600 s GO膜的部分破碎可能使叠层形貌受到一定程度的破坏,从而使部分光生电荷在膜内的传导可沿着导电性更好的GO片层内进行;一些GO碎片还可填入到衬底空隙,从而增加了GO膜与ZnO的接触面积,并使电荷在

表2 各薄膜在不含以及包含电对的电解液中的平均光电流密度

Table 2 Average photocurrent density of different films measured in electrolytes without and with redox couples

	Average photocurrent density/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)						
	ZnO	0 s	60 s	180 s	300 s	600 s	1800 s
redox excluded	−0.039	−0.067	−0.170	−0.016	0.042	0.179	0.079
redox included	0.065	−0.151	−0.262	−0.086	−0.200	−0.243	0

GO-ZnO 界面的迁移更加顺畅。由此, 600 s 样品中的光生载流子可更快地产生界面分离, 并使复合几率降低可能是其电流密度较大的原因。实际上, 随光照开关, 600 s 样品电流随光照开关的响应速度最快的现象(图 6(a))也佐证了以上推测。1800 s 样品光电流密度的贡献来源于漏电流, 故数值较小。

向上述电解液加入氧化还原电对($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiI 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2), 得到各样品的电流密度响应曲线如图 6(b)所示, 电流密度的平均值仍列于表 2。与前一组电解液相比, ZnO 膜电流反向和 1800 s 复合膜电流为 0 的原因未知。其余各复合膜的光电流均为阳极电流, 这可能与碘离子电对的电化学势有关——当电对的电化学势(约 0.16 V (vs SCE)²⁸)低于 GO 的费米能级时(60 至 600 s), 测试体系的电场可由原来 GO-ZnO 界面的内建电场转变为 ZnO 费米能级与该电化学势之差, 且方向指向正向。将两组电解液中的电流密度随样品的变化曲线进行对比(图 6(c)), 可见电流密度绝对值的走势相同。其中, 电流密度值在含电对的溶液中较大(如表 2 所示), 这可能与碘离子电对可有效转移溶液界面面积的光生空穴, 使其与光生电子复合的几率降低有关。

由光电化学测试结果可见, 在以 ZnO 为电子导体的复合膜中, 虽然仅有 60 和 180 s GO 可作为空穴导体与 ZnO 复合组装双结电池, 60 至 600 s GO 则均可作为吸光体与 ZnO 及第三方空穴导体(此处为碘离子电对)共同复合组装三结电池, 表明 GO 在太阳光电转换领域的广泛适用性。实际上, 1800 s 样品中 GO 叠层完全破坏, 造成 GO 中的电荷传导以片层内传导为主; 小尺寸的 GO 大量填入衬底空隙, 造成界面面积剧烈增加。以上优势应使其载流子分离效率最高。因此, 在 ZnO 衬底上, 利用 GO 在电化学还原时可产生破碎的现象, 制备同时具有导带高于 ZnO 和有序填隙形貌的 GO 吸光体是获得具有良好光电转换性能的阳极光电极的关键。

4 结 论

考察了在有机溶液中, ZnO 衬底上的 GO 膜结构随电化学还原时间的演变过程, 以及不同 GO-ZnO 复合膜的光电转换性能, 经讨论后得到结论如下: (1) 在电化学处理过程中, ZnO 半导体上 GO 经还原到最大程度后, 会产生进一步物理状态的变化; 随反应时间的继续延长产生碎裂, 生成小尺寸 GO, 并在边缘生成大量双键氧官能团; (2) GO 化学结构和物理褶皱的变化均会造成 GO 能级结构的改变; (3) 对不同的复合膜光电极, GO 导带和费米能级相对于 ZnO 的位置共同决定了电极的电流方向; (4) GO 的碎片化可造成 GO 片层的无序分布, 并促进 GO 向 ZnO 空隙的填充以增加 GO 与 ZnO 的接触, 从而有利于 GO 上光生电荷向 ZnO 的转移, 并提高光电转换性能。与当前导体(金属、导电塑料等)或简并半导体上(FTO 和 ITO 等)的 GO 在电化学条件下仅产生还原的现象相比, ZnO 半导体上的 GO 在还原过程中反常的结构演变为电化学调控 GO 结构的研究提供了新的手段, 其中 GO 的破碎现象除可被用来制备不同尺寸和能级结构的 GO 外, 也为氧化石墨烯量子点的制备和 GO 的羧基化研究提供了新的思路。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>

References

- (1) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228. doi: 10.1039/b917103g
- (2) Huang, H.; Li, Z.; She, J.; Wang, W. *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 054317. doi: 10.1063/1.3694665
- (3) Lahaye, R. J. W. E.; Jeong, H. K.; Park, C. Y.; Lee, Y. H. *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 125435 doi: 10.1103/PhysRevB.79.125435
- (4) Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 581. doi: 10.1038/NCHEM.686
- (5) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 1015. doi: 10.1038/nchem.907
- (6) Shen, Y.; Yang, S.; Zhou, P.; Sun, Q.; Wang, P.; Wan, L.; Li, J.;

- Chen, L.; Wang, X.; Ding, S.; Zhang, D. W. *Carbon* **2013**, *62*, 157. doi: 10.1016/j.carbon.2013.06.007
- (7) Chang, H.; Sun, Z.; Saito, M.; Yuan, Q.; Zhang, H.; Li, J.; Wang, Z.; Fujita, T.; Ding, F.; Zheng, Z.; Yan, F.; Wu, H.; Chen, M.; Ikuhara, Y. *ACS Nano* **2013**, *7* (7), 6310. doi: 10.1021/nn4023679
- (8) Yeh, T. F.; Syu, J. M.; Cheng, C.; Chang, T. H.; Teng, H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2255. doi: 10.1002/adfm.201000274
- (9) Hsu, H. C.; Shown, I.; Wei, H. Y.; Chang, Y. C.; Du, H. Y.; Lin, Y. G.; Tseng, C. A.; Wang, C. H.; Chen, L. C.; Lin, Y. C.; Chen, K. H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 262. doi: 10.1039/c2nr31718d
- (10) Pei, S.; Cheng, H. M. *Carbon* **2012**, *50*, 3210. doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
- (11) Dreyer, D. R.; Murali, S.; Zhu, Y.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3443. doi: 10.1039/c0jm02704a
- (12) Kauppila, J.; Kunnas, P.; Damlin, P.; Viinikanoja, A.; Kvarnström, C. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 84. doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.153
- (13) Li, W. Y.; He, Y. Q.; Li, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (3), 457. [李文有, 贺蕴秋, 李一鸣. 物理化学学报, **2015**, *31* (3), 457.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201501093
- (14) Chen, C.; Cai, W.; Long, M.; Zhou, B.; Wu, Y.; Wu, D.; Feng, Y. *ACS Nano* **2010**, *4* (11), 6425. doi: 10.1021/nn102130m
- (15) Li, Y.; Wang, D.; Li, W.; He, Y. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *648*, 942. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.037
- (16) Wang, X.; Kholmanov, I.; Chou, H.; Ruoff, R. S. *ACS Nano* **2015**, *9* (9), 8737. doi: 10.1021/acsnano.5b03814
- (17) Harima, Y.; Setodoi, S.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Ooyama, Y.; Ohshita, J.; Mizota, H.; Yano, J. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5363. doi: j.electacta.2011.03.117
- (18) Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J.; Ren, W.; Wang, F.; Dong, S. *Chem. Euro. J.* **2009**, *15* (25), 6116. doi: 10.1002/chem.200900596
- (19) Pradhan, D.; Leung, K. T. *Langmuir* **2008**, *24*, 9707. doi: 10.1021/la8008943
- (20) Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97. doi: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7
- (21) Yu, D.; Yang, Y.; Durstock, M.; Baek, J. B.; Dai, L. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 5633. doi: 10.1021/nn101671t
- (22) Kumar, N. A.; Choi, H. J.; Shin, Y. R.; Chang, D. W.; Dai, L.; Baek, J. B. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1715. doi: 10.1021/nn204688c
- (23) Hayashi, H.; Lightcap, I. V.; Tsujimoto, M.; Takano, M.; Umeyama, T.; Kamat, P. V.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7684. doi: 10.1021/ja201813n
- (24) Yeh, T. F.; Chan, F. F.; Hsieh, C. T.; Teng, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22587. doi: 10.1021/jp204856c
- (25) Neto, A. H. C.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109
- (26) Tu, N. D. K.; Choi, J.; Park, C. R.; Kim, H. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7362. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02999
- (27) Liu, H.; Sun, Q.; Xing, J.; Zheng, Z.; Zhang, Z.; Lü, Z.; Zhao, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6645. doi: 10.1021/am509084r
- (28) Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1869. doi: 10.1021/nl101060h

氧化石墨烯在氧化锌衬底上的电化学还原及其光电性能

李一鸣¹ 陈 肖¹ 刘晓军¹ 李文有¹ 贺蕴秋^{1,2,*}

(¹ 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804; ² 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

Electrochemical Reduction of Graphene Oxide on ZnO Substrate and Its Photoelectric Properties

LI Yi-Ming¹ CHEN Xiao¹ LIU Xiao-Jun¹ LI Wen-You¹ HE Yun-Qiu^{1,2,*}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China;

² Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, P. R. China)

*Corresponding author. Email: heyunqiu@tongji.edu.cn.

图 S1 (a) ZnO 衬底的表面微观形貌; (b) 从 GO-ZnO 复合膜上剥离得到 GO 样品的 TEM 图像, 图中背景的褶皱为 GO 片层形貌。插图为单个 ZnO 纳米柱的选区电子衍射(SAED)斑点; (c) GO 膜的截面形貌

Fig.S1 (a) Micro morphology of the ZnO nanorod array; (b) TEM image of the ZnO nanorods, with the background image of the wrinkled GO flakes. the inset is the selected area electron diffraction (SAED) image of the single nanorod; (c) The cross-sectional view of the GO layer on the GO-ZnO composite film

图 S2 (a)和(b)分别为 FTO 玻璃和 ZnO 衬底的循环伏安曲线(扫描速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig.S2 (a) and (b) are the cyclic voltammograms of the FTO glass and the ZnO film with a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 S3 不同还原时间复合膜表面的 O1s XPS 图谱,拟合分峰随结合能增加依次为: ZnO 的 Zn—O 键、GO 羰基 C=O 和羧基 COOH 的混合峰、环氧 C—O—C 键和羟基 C—OH^{S1,S2}。注意到与 0s 相比, 60s 图谱中 C—OH 分峰相对于 C—O—C 分峰的含量显著减小; 结合 C1s 分析中, 60s GO 中环氧基含量较 0s GO 显著下降的结论, 可得 60s GO 中的羟基也大幅减少

Fig.S3 The O1s XPS spectra of the GO-ZnO composite films with different reduction time. The fit components are the Zn—O bonds in ZnO, the carbonyl C=O and carboxyl COOH mixed signal, the C—O—C epoxide and the hydroxyl C—OH with increasing order of the binding energy^{S1,S2}. The relative intensity of the C—OH peak to the C—O—C peak of the 60s sample is smaller than that of the 0s sample, and the intensity of the C—O—C peak in the 60s sample has dropped a lot from that in the 0s sample as is concluded in the C1s spectra, thus the content of the C—OH bonds in the 60s sample is less than that in the 0s sample

图 S4 各 GO-ZnO 复合膜的 FTIR 衰减全反射透过率图谱

Fig.S4 The FTIR attenuated total reflection transmittance spectra of different GO-ZnO composite films

图 S5 不同还原时间复合膜表面的 Zn2p XPS 图谱。随时间变化,各样品 Zn2p 峰的线形未发生显著变化,表明 ZnO 结构在电化学处理过程中一直保持稳定

Fig.S5 The Zn2p XPS spectra of the GO-ZnO composite films with different reduction time. The curved shape remains constant with time, indicating that the chemical structure of ZnO didn't change during the electrochemical process

图 S6 样品经过电化学测试得到的(a) 阴极线性扫描伏安(LSV)曲线, (b) 阳极 LSV 曲线和(c) 电化学阻抗(EIS) Mott-Schottky 曲线。测试采用三电极体系, 即样品薄膜为工作电极, Pt 片和 SCE 分别为对电极和参比电极, 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中进行。LSV 测试的扫描速率为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, EIS 测试的电位增幅为 0.01 V , 测试频率为 1000 Hz 。对 LSV 测试, 阴极扫描和阳极扫描中电流出现线性增长的起始电位分别与电极表面半导体的导带底(CBM)和价带顶(VBM)位置对应^{S3,S4}。其中在进行阳极 LSV 测试时, 0s 复合膜和 ZnO 膜在曲线出现激增前即由于施加了较大的电位造成电极表面水分子氧化生成 O_2 并使电极破坏, 因此未能得到 VBM 值。对 EIS 测试, 曲线线性段切线与横轴的交点值与电极表面半导体的费米能级对应, 切线斜率则与载流子浓度相关^{S4,S5}, 其中斜率符号的正和负分别表示半导体载流子极性为 n 型和 p 型^{S6}

Fig.S6 (a) and (b) are Cathodic and Anodic Linear sweep voltammograms (LSVs) of different samples; (c) Electrochemical impedance spectra (EIS) exhibiting Mott-Schottky characteristics of different samples. The measurements were conducted in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 solution using a three-electrode configuration with the samples as working electrodes, the Pt foil and the SCE as the counter electrode and the reference electrode, respectively. The LSVs were measured with a scan rate of $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, the EIS were measured with an amplitude of 0.01 V and frequency of 1000 Hz . For the LSVs, the crossings of the extrapolations from the initial stage and the abrupt increase stage in pace with the cathodic and anodic scanning could be approximated as the position of the Conduction Band Minimum (CBM) and

Valence Band Maximum (VBM) of the semiconductor on the electrode, respectively^{S3,S4}. The results didn't give the VBMs of the 0s GO and ZnO, because the oxygen bubbles were electrochemically generated at the surfaces of the electrodes when scanning to more positive potentials, propagating the films breakdown. For the EIS, the Fermi level and doping concentration of the semiconductor could be determined by the zero-crossing and slope of the tangent from the linear region of the Mott-Schottky plot, respectively^{S4,S5}, and the slope direction reflects the carrier type with positive as *n*-type and negative as *p*-type^{S6}

References

- (S1) Pradhan, D.; Leung, K. T. *Langmuir* **2008**, *24*, 9707. doi: 10.1021/la8008943
- (S2) Yu, Y. H.; Lin, Y. Y.; Lin, C. H.; Chan, C. C.; Huang, Y. C. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 535. doi: 10.1039/c3py00825h
- (S3) Dolai, S.; Dass, A.; Sardar, R. *Langmuir* **2013**, *29*, 6187. doi: 10.1021/la401437r
- (S4) Yeh, T. F.; Teng, C. Y.; Chen, S. J.; Teng, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3297. doi: 10.1002/adma.201305299
- (S5) Boix, P. P.; Ajuria, J.; Etxebarria, I.; Pacios, R.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 407. doi: 10.1002/adma.201305299
- (S6) Jang, H.; Kwon, H. J. *Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 120. doi: 10.1016/j.jelechem.2006.02.031