

## GaN/ZnO 复合体的制备及光催化性能

彭 丹<sup>1</sup>, 郑学军<sup>1</sup>, 谢澍梵<sup>2</sup>, 罗晓菊<sup>2</sup>, 王 丁<sup>2</sup>

(1. 湘潭大学 材料与光电物理学院, 湘潭 411105; 2. 上海理工大学 材料科学与工程院, 上海 200093)

**摘 要:** 首先用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂, 硝酸镓[Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]作为镓源, 采用溶胶-凝胶法制备了 GaN 粉末。然后通过固相法将 GaN 粉末和 ZnO 粉末按不同配比机械混合, 制备成 GaN/ZnO 复合体。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和发致光谱(PL)表征 GaN/ZnO 复合体的微结构、形貌、成分和发光特性, 并将其作为催化剂进行降解亚甲基蓝水溶液的光催化性能测试。结果表明: GaN/ZnO 复合体对比未经复合的 GaN 和 ZnO 粉末, 光催化性能有明显的增强。基于一级动力学方程分析, 当 GaN/ZnO 复合体中 GaN 粉末和 ZnO 粉末含量配比为 1: 2 时, 光催化性能达到最佳, 其速率常数  $k$  值为 0.11 min<sup>-1</sup>。

**关 键 词:** GaN/ZnO 复合体; 光催化; 亚甲基蓝; 反应动力学

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Fabrication and Photocatalytic Performance of GaN/ZnO Composites

PENG Dan<sup>1</sup>, ZHENG Xue-Jun<sup>1</sup>, XIE Shu-Fan<sup>2</sup>, LUO Xiao-Ju<sup>2</sup>, WANG Ding<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science & Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** GaN powder was firstly synthesized by the Sol-Gel method using polyvinylpyrrolidone (PVP) and gallium nitrate [Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] as surfactant and gallium source, respectively. Then, GaN/ZnO composites were prepared by solid phase method through mechanical mixing GaN powder and ZnO powder with different proportions. The composites were characterized by using X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), high-resolution X-ray electron microscope (HRTEM) and photoluminescence (PL) spectra. The photocatalytic performance of GaN/ZnO composites as catalyst was tested by degradation of methylene blue in aqueous solution under white light irradiation. The results show that the photocatalytic property of GaN/ZnO composites is obviously improved comparing with that of pure GaN and ZnO powders. The photocatalytic activity is analyzed by pseudo-first-order kinetics equation, showing that the best photodegradation rate constant  $k$  is 0.11 min<sup>-1</sup> for the GaN/ZnO composites with GaN and ZnO mixing ratio of 1: 2.

**Key words:** GaN/ZnO composites; photocatalysis; methylene blue; reaction kinetics

环境污染问题已成为人类面临的重大生存挑战, 其中水污染是环境污染问题中亟待解决的问题之一。1972 年, Fujishima 等<sup>[1]</sup>报道了 TiO<sub>2</sub> 光解水的研究工作。经过近 40 多年的研究, 光催化已形成了两

收稿日期: 2013-11-26; 收到修改稿日期: 2014-03-09

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT1080); 国家自然科学基金 (51272158); 长江学者奖励计划([2009]17); 上海市纳米专项基金(11nm0502600)

Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team (IRT1080); National Natural Science Foundation of China (51272158); Changjiang Scholar Incentive Program ([2009]17); Shanghai Nano Special Foundation (11nm0502600)

作者简介: 彭 丹(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: 815805413@qq.com

通讯作者: 郑学军, 教授. E-mail: zhengxuejun@xtu.edu.cn

大主要分支: 环境光催化和太阳能转化光催化, 其中环境光催化是目前光催化研究的热点。

GaN 作为一种典型的直接宽带隙半导体化合物, 具有光电、透明导电、压电和光催化等特性, 在紫外探测器、化学传感器、压电传感器和染料敏化太阳能电池等方面有着广泛的应用前景<sup>[2-5]</sup>。GaN 是一种理想的光催化备选材料, 但是目前对 GaN 光催化降解有机染料的研究较少<sup>[6-7]</sup>。ZnO 作为被大量研究的光催化剂, 在光催化反应过程中, ZnO 存在量子效率低、太阳光利用率差、光生载流子复合几率高等缺陷, 严重限制了其工业化应用<sup>[8-11]</sup>。从应用角度来看, 现阶段光催化需要研究解决的主要问题包括提高光催化剂反应效率和扩大可利用光照的波段范围。提高光催化剂的反应效率主要通过提高光生电子-空穴对的分离效率来实现, 利用多种半导体复合形成异质结, 使得不同半导体导带和价带产生差异能级是延缓光生电子-空穴对的复合的有效途径之一<sup>[12]</sup>。ZnO 和 GaN 两种半导体有着相近的禁带宽度和相同的晶体结构, 有研究将 GaN 与 ZnO 复合制备成固溶体用于光解水<sup>[13]</sup>, 而将它们制备成复合体进行光催化的研究报道很少。本研究通过固相法将 GaN 和 ZnO 制备成复合材料来延缓光生电子-空穴对的复合, 从而达到提高光催化性能的目的。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

实验所用硝酸镓 $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_3]$ 、氧化锌(ZnO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $M_r=130\text{ w}$ )、无水乙醇等原料均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

将 1 g 的  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  溶解到水和乙醇的混合溶液中, 然后往溶液中加入一定量的 PVP, 磁力搅拌 12 h 形成溶胶, 干燥形成凝胶。将凝胶放入烧舟, 在  $500^\circ\text{C}$  下保温 3 h 得到  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末。然后将  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末在  $900^\circ\text{C}$  氨气气氛下保温 3 h 得到颗粒尺寸适当的 GaN 粉末。

将制备的 GaN 粉末和 ZnO 粉末按照不同质量配比(1:0、4:1、1:1、1:2、1:4、0:1)混合, 加入乙醇研磨成浆液。并在  $100^\circ\text{C}$  下烘干, 烘干的粉末继续保温 12 h 即得到所需样品。

### 1.2 样品的性能表征

采用 AdanceX-D8 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析。采用 Quanta FEG 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)和 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对粉体进行微观形貌分析

和成分分析。采用 FLS920 光致发光(PL)谱进行发光特性分析。采用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测量样品的光催化性能, 用全波段光源光强为  $13\text{ mW}/\text{cm}^2$  的氙灯光源降解亚甲基蓝, 光源距溶液面约 5 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为溶胶-凝胶法制备的 GaN 粉末、ZnO 粉末和不同配比 GaN/ZnO 复合体的 XRD 图谱, 从图 1 可以看出, GaN 粉末与 ZnO 粉末的衍射峰分别与标准卡片(JCPDS 76-0703)和(JCPDS 36-1451)符合, 属于六方纤锌矿结构。ZnO 粉末衍射峰强度高, 峰形尖锐, 而 GaN 粉末衍射峰低而宽, 说明 ZnO 粉末的结晶度比较好, 晶型完整, 而溶胶-凝胶法制备的 GaN 粉末结晶性较差。GaN/ZnO 复合体中随着结晶度好的 ZnO 比例的增加, ZnO 粉末的峰逐渐增强, 而 GaN 粉末的峰逐渐减弱, 且由于 ZnO 粉末的衍射峰强度比 GaN 粉末高很多, 以至于 ZnO 粉末比例较高的 GaN/ZnO 复合体的 XRD 图谱中 GaN 衍射峰不明显。

### 2.2 SEM 及 EDS 分析

图 2 为溶胶-凝胶法制备的 GaN 粉末、ZnO 粉末和不同配比 GaN/ZnO 复合体的 SEM 照片以及配比为 1:1 的 GaN/ZnO 复合体对应的 EDS 图谱。从图 2(a)可以看出, GaN 粉末是由小颗粒结合而成, 颗粒度较小, 粒径在 50~200 nm 之间。从图 2(f)可以看出, ZnO 粉末为结晶度较好的小晶体组成, 表面光滑, 粒径在 50~500 nm 之间。从图 2(b)~(e)可以看到, ZnO 颗粒附着并结合在 GaN 的表面, 随着 ZnO 配比的增加, GaN 小颗粒表面附着的 ZnO 晶体逐渐增多, 直至 GaN 表面布满 ZnO 小晶体。图 2(g)和图 2(h)分别

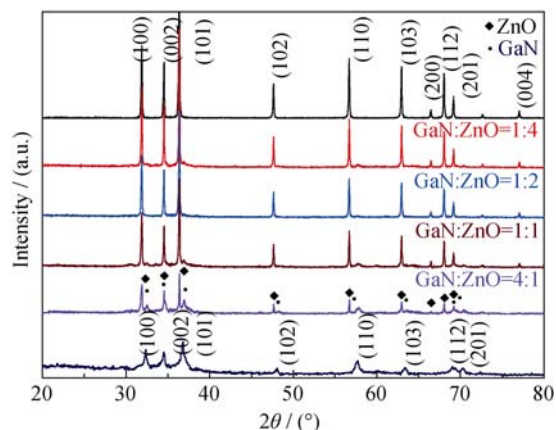


图 1 GaN/ZnO 复合体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GaN/ZnO composites

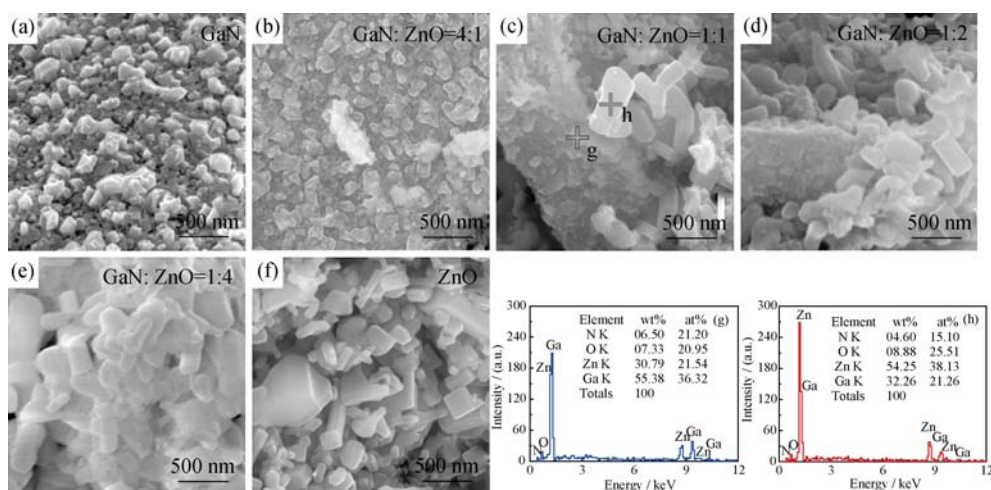


图 2 GaN/ZnO 复合体的 SEM 照片以及配比为 1:1 的 GaN/ZnO 复合体的 EDS 能谱图

Fig. 2 SEM images of GaN/ZnO composites with different ratios and EDS images of GaN/ZnO composites with ratio of 1:1

(a) GaN; (b) GaN: ZnO=4:1; (c) GaN: ZnO=1:1; (d) GaN: ZnO=1:2; (e) GaN: ZnO=1:4; (f) ZnO; (g) EDS of hollow cross fork; (h) EDS of solid cross fork

为图 2(c)中空心和实心十字交叉部位的 EDS 能谱分析结果,从图中可以看到,两个部位都含有 Ga、Zn、O 和 N 四种元素,并且从图 2(g)中可以看出,空心十字叉处 Ga 元素的比例高于 Zn 元素,而从图 2(h)中可以看出,实心十字叉处 Zn 元素高于 Ga 元素,这进一步说明 GaN 表面负载了 ZnO 小晶体,它们之间复合可能产生了类似异质结的结构<sup>[14]</sup>。

### 2.3 TEM 和 HRTEM 分析

为了进一步分析产物形貌特征,对 GaN/ZnO 复合体进行了 TEM 和 HRTEM 分析如图 3 所示。由图 3(a)可见,大块的表面光滑的 ZnO 晶体和表面不规则的 GaN 小颗粒紧密结合在一起。由图 3(b)可见,条纹间距为 0.521 nm,可指标为 ZnO 的 (001) 晶面;条纹间距为 0.273 nm,可指标为 GaN 的 (100) 晶面。它们之间的异质结界面清晰可见,说明它们之间形成了异质结,这种结构有利于光催化性能的提高。

### 2.4 PL 谱分析

光催化剂经光激发后会形成光生电子和光生空穴,其中部分光生电子-空穴对会以光能的形式复合释放出来发出荧光,光生电子-空穴的复合几率

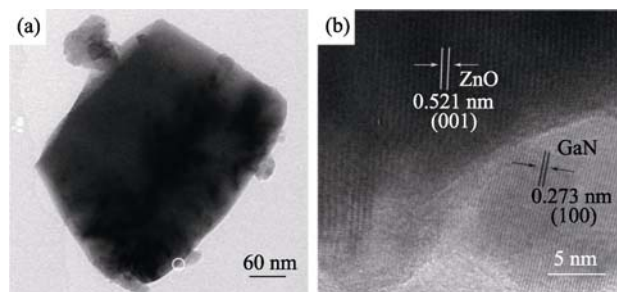


图 3 GaN/ZnO 复合体的 TEM(a)和 HRTEM(b)图片

Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of GaN/ZnO composites

越大,发光信号就越强<sup>[8, 12, 15]</sup>。该实验的 PL 谱使用的激发波长为 325 nm,图 4 为 GaN 粉末、ZnO 粉末和不同配比 GaN/ZnO 复合体的 PL 光谱图,其中插图为 GaN 粉末的 PL 光谱图。从图 4 可以看出, GaN 粉末和 ZnO 粉末均在紫外光区域(380 nm 附近)有一个本征发光峰,这是由能带间光生电子的跃迁造成的。而 ZnO 还存在蓝光峰(460 nm 附近)和一些较强的绿光峰(570、590、610 nm 附近),这是由氧空穴<sup>[16]</sup>和缺陷等原因造成的。从图 4 插图可以明显看到, GaN 粉末的发光峰高而宽,这说明它的光生电子-空穴对复合几率很大,这不利于光催化性能的活性。当 GaN 与 ZnO 复合以后,随着 ZnO 晶体含量增加,光谱强度明显减弱,其中 GaN/ZnO 配比为 1:2 对应的光强最弱,继续增加 ZnO 晶体的含量,峰值又开始回升。低的荧光发射强度意味着低的光生电子-空穴对的复合几率,因此,在光催化反应中, GaN/

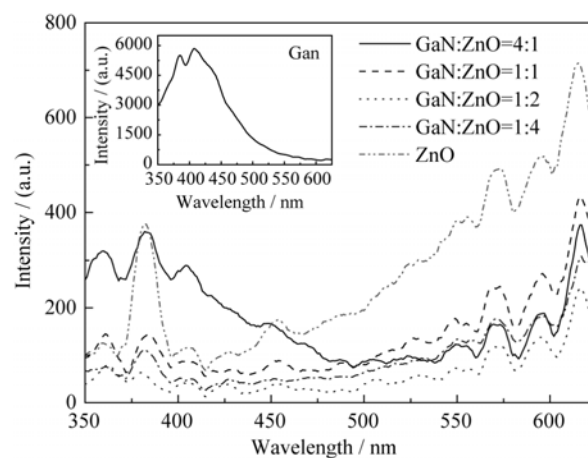


图 4 GaN/ZnO 复合体的 PL 光谱图

Fig. 4 PL spectra of GaN/ZnO composites

Inset is the PL spectra of GaN powder



ZnO 配比为 1:2 制备出来的 GaN/ZnO 催化剂可能表现出更好的光催化活性。

## 2.5 光催化性能分析

用GaN粉末、ZnO粉末及不同配比GaN/ZnO复合体作为催化剂降解10 mg/L亚甲基蓝后测得的UV吸收光谱如图5所示。从图5可以看出,亚甲基蓝存在两个吸收峰,其中特征吸收峰为664 nm。随着光照时间延长,图5(a)中的特征吸收峰只有微弱的变化,而亚甲基蓝本身并不会被光解<sup>[17]</sup>,说明GaN粉末降解能力很弱;图5(b)~(f)中的特征吸收峰逐渐衰减,到最后趋于平坦,并且没有出现新的峰,说明溶液中的大部分亚甲基蓝已经被降解。这也说明降解是由于发色基团破坏所致,而不是简单的漂白和脱色<sup>[18]</sup>。

根据 Lambert-Beer 定律,将图5中的亚甲基蓝最大吸光度的波长664 nm(特征吸收峰)对应的所有吸光度除以初始吸光度得到 $C/C_0$ ( $C_0$ 为初始浓度, $C$ 为反应浓度),则降解率 $A=(1-C/C_0) \times 100\%$ ,可得到降解率与降解时间的关系如图6(a)所示。从图中可以看出,GaN粉末对亚甲基蓝有微弱的降解效果,而GaN/ZnO复合体的光催化性能都有一定的提高,其中配比为1:2的GaN/ZnO复合体的降解率最高,30 min的降解率已经达到97.22%,60 min达到99.95%。

为了研究GaN/ZnO复合体不同配比对亚甲基蓝溶液光催化的反应动力学规律,将实验数据处理成 $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 $t$ 的关系。如图6(b)所示, $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 $t$ 有着比较好的线性关系,根据Langmuir-Hinshelwood动力学模型假设理论可以得到一级反应动力学方程 $\ln C_0/C=kt$ ,说明该光催化反应符合一

级反应动力学规律<sup>[19-20]</sup>。从图6(b)的线性拟合可以得到GaN粉末、ZnO粉末以及不同配比的GaN/ZnO复合体对亚甲基蓝水溶液光催化的动力学方程、反应速率常数等参数。从图6(b)可以看出,GaN/ZnO复合体中GaN和ZnO配比不同,它们对亚甲基蓝光催化反应的降解速率常数 $k$ 值不同,其中GaN与ZnO配比为1:2时得到的 $k$ 值最大,GaN的 $k$ 值最小,这和PL谱预测的结果一致。

异质结的形成是GaN/ZnO复合体光催化性能提高的主要原因。GaN小颗粒表面负载的ZnO晶体越多,它们之间形成的异质结界面也就越多,光催化性能也就会提高,因此ZnO配比越高,在一定程度上光催化性能就越好。但是当GaN小颗粒表面负载过多ZnO晶体,反而对GaN小颗粒形成屏蔽作用,GaN小颗粒表面得不到光照,它产生的光生电子-空穴对数量减少,光生电子-空穴对的分离变差,反而使得光催化性能的活性降低<sup>[21-22]</sup>。因此,配比为1:2的GaN/ZnO复合体光催化性能表现为最佳。

## 3 结论

1) 用固相法将GaN粉末和ZnO粉末成功制备了GaN/ZnO复合体。从形貌和发光强度上可以看出,GaN小颗粒和ZnO小晶体之间形成了异质结,这种结构有利于光生电子-空穴的转移,达到抑制光生电子-空穴对复合并提高光催化性能的作用。

2) 将GaN/ZnO复合体在白光下对亚甲基蓝进行降解,研究了GaN粉末、ZnO粉末以及不同配比GaN/ZnO复合体作为催化剂对光催化性能的影响。发现当GaN/ZnO复合体配比为1:2时光催化性能达到最佳。

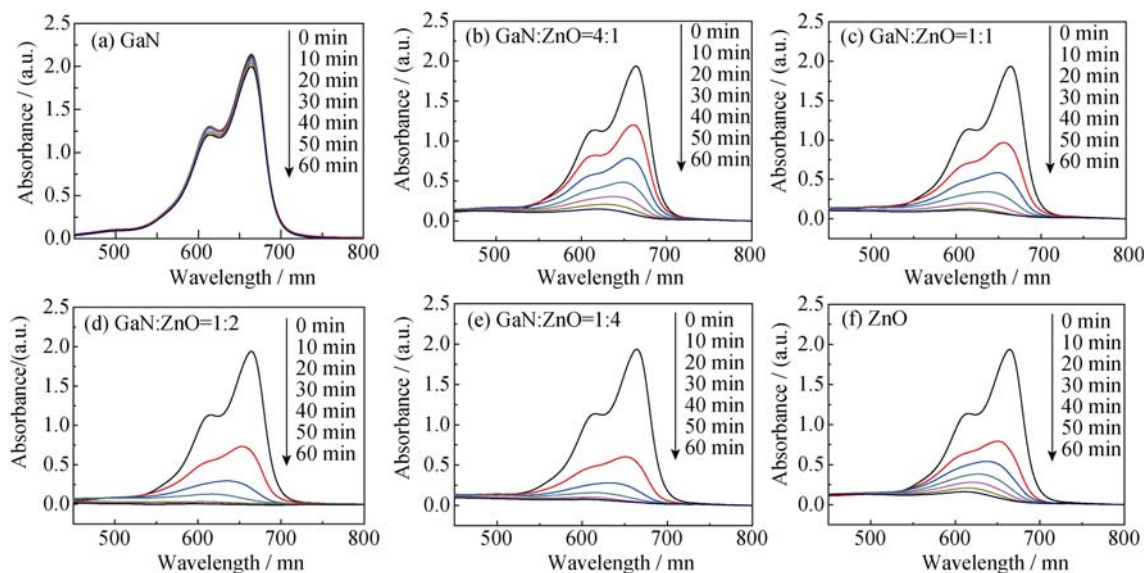


图5 GaN/ZnO 复合体对应的亚甲基蓝水溶液在不同时间间隔的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of the methylene blue solution at different time intervals with GaN/ZnO composites  
(a) GaN; (b) GaN: ZnO=4: 1; (c) GaN: ZnO=1: 1; (d) GaN: ZnO=1: 2; (e) GaN: ZnO=1: 4; (f) ZnO

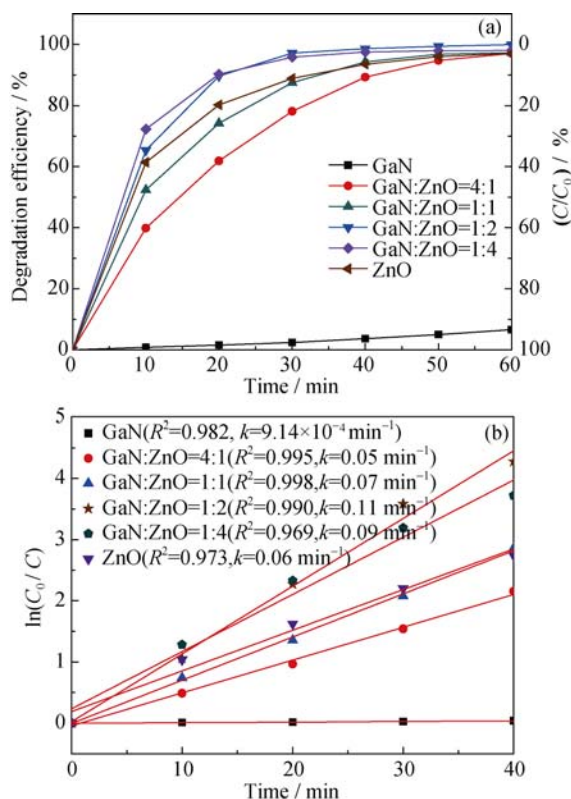


图 6 GaN/ZnO 复合体降解亚甲基蓝的降解率随降解时间变化曲线和  $\ln(C_0/C)$  与降解时间关系曲线

Fig. 6 Methylene blue solution degradation efficiency with irradiation time (a) and relationship between  $\ln(C_0/C)$  and irradiation time (b) with GaN/ZnO composites

GaN/ZnO 复合体在自然光下降解亚甲基蓝水溶液的光催化反应符合一级动力学规律, 通过计算分析测得最大  $k$  值为  $0.11 \text{ min}^{-1}$ , GaN/ZnO 复合体对于利用太阳光能降解废水中的有机污染物有潜在的利用价值。

## 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] KEMPA T J, CAHOON J F, KIM S K, *et al.* Coaxial multishell nanowires with high-quality electronic interfaces and tunable optical cavities for ultrathin photovoltaics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, **109**(5): 1407–1412.
- [3] HOCHBAUM A I, CHEN R, DELGADO R D, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008, **451**(10): 163–167.
- [4] HU Y F, ZHANG Y, XU C, *et al.* High-output nanogenerator by rational unipolar assembly of conical nanowires and its application for driving a small liquid crystal display. *Nano Letters*, 2010, **10**(12): 5025–5031.
- [5] LI Z, WANG Z L. Air/liquid-pressure and heartbeat-driven flexible fiber nanogenerators as a micro/nano-power source or diagnostic sensor. *Advanced Materials*, 2011, **23**(1): 84–89.
- [6] JUNG H S, HONG Y J, LI Y, *et al.* Photocatalysis using GaN

- nanowires. *ACS Nano*, 2008, **2**(4): 637–642.
- [7] KIDA T, MINAMI Y, GUAN G, *et al.* Photocatalytic activity of gallium nitride for producing hydrogen from water under light irradiation. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(11): 3527–3534.
- [8] CAO T P, LI Y J, WANG C H. Preparation and photocatalytic property of NiO/ZnO heterostructured nanofibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(3): 295–300.
- [9] ZHOU W Q, LU Y M, CHEN C Z, *et al.* Effect of Li-doped  $\text{TiO}_2$  compact layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 819–822.
- [10] CAO T P, LI Y J, SHAO C L, *et al.* Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical  $\text{CeO}_2$  nanostructures/ $\text{TiO}_2$  nanofibers heterostructures. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(10): 1406–1412.
- [11] YU C L, YANG K, YU J C, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$  heterojunction photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(11): 1157–1163.
- [12] LIU S X, LIU H. Basic and Application of Photocatalytic and Photoelectrocatalytic. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [13] MAEDA K, TAKATA T, HARA M, *et al.* GaN: ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(23): 8286–8287.
- [14] ZHU Z F, WANG Y, LI J Q, *et al.* The synthesis of 3D  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalysts and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Functional Materials*, 2013, **44**(16): 2324–2328.
- [15] DENG Q, LI M, CAI Q, *et al.* Preparation of rare earth/titanium dioxide catalysts and photocatalytic elimination of gaseous pollutant. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, **29**(2): 170–177.
- [16] JING L Q, ZHENG Y G, XU Z L, *et al.* Electronic paramagnetic resonance characteristics of ZnO ultrafine particles and their photocatalytic performance. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(11): 1885–1888.
- [17] XIE S F, LIU Y Y, CHEN Z L, *et al.* Superior photocatalytic properties of phosphorous-doped ZnO nanocombs. *RSC Advances*, 2013, **3**(48): 26080–26085.
- [18] QIAN P P, XUE J L, FAN G X, *et al.* Photocatalytic degradation properties of methylene blue over ZnAl layered double hydroxides. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**(7): 1348–1352.
- [19] NAGESWARA R A, SIVASANKAR B, SADASIVAM V. Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2): 1357–1361.
- [20] MOHAMED R M, BAEISSA E S, MKHALID I A, *et al.* Optimization of preparation conditions of ZnO-SiO<sub>2</sub> xerogel by Sol-Gel technique for photodegradation of methylene blue dye. *Applied Nanoscience*, 2013, **3**(1): 57–63.
- [21] YAN J H, ZHANG L, ZHU Y R, *et al.* Preparation and photocatalytic hydrogen production of NiO(CoO)/N-SrTiO<sub>3</sub> heterojunction complex catalyst under simulated sunlight irradiation. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 666–670.
- [22] WANG X, XU Q, LI M, *et al.* Photocatalytic overall water splitting promoted by an  $\alpha$ - $\beta$  phase junction on  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(52): 13089–13092.