

一步微波法制备石墨烯-硫化镉纳米复合材料

张 新 陈 琳 王海芳* 曹傲能

(上海大学环境与化学工程学院纳米化学与生物学研究所, 上海 200444)

摘要: 石墨烯-硫化镉量子点纳米复合材料在光电领域具有广阔的应用前景, 而其性能依赖于良好的硫化镉纳米颗粒均匀地分布在单片石墨烯片上。为此, 我们发展了一种简便的一步制备高质量石墨烯-硫化镉纳米复合材料的方法。该方法以氧化石墨烯为原料, 二水乙酸镉作为镉源, 硫代乙酰胺作为硫源, 通过微波加热处理数分钟直接制得石墨烯-硫化镉纳米复合材料。电镜照片显示获得的石墨烯-硫化镉纳米复合材料中硫化镉纳米粒子均匀生长在石墨烯表面, 无明显聚集产生。以氧化石墨烯为起始原料一步合成保证了最终纳米复合材料中石墨烯主要以单片形式存在, 而在微波加热合成过程中, 氧化石墨烯也同时还原成石墨烯。

关键词: 石墨烯; 硫化镉; 纳米复合材料; 微波反应

中图分类号: O613.71; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)08-1675-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.312

One-Step Microwaving Method to Synthesize Graphene-CdS Nanocomposite

ZHANG Xin CHEN Lin WANG Hai-Fang* CAO Ao-Neng

(Institute of Nanochemistry and Nanobiology, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Graphene-CdS nanocomposite is a very promising optoelectronic material, and its optoelectronic properties are critically dependent on the distribution of CdS nanoparticles (NPs) on single sheets of graphene. Herein, we developed a facile one-step one-pot microwaving method to produce graphene-CdS nanocomposite, only involving of a few minutes' microwaving of the mixture of graphene oxide (GO), dihydrate acid cadmium and thioacetamide in 90% ethylene glycol solvent. The whole process is simple, efficient and environmental friendly. This method is an improvement of our previous dimethyl sulfoxide method (*Adv. Mater.*, **2010**, **22**:103-106). Using stoichiometric thioacetamide as the sulfur source, the current method avoided the byproduct of hazard hydrogen sulfide gas of the previous method. While using GO as the initial material, which was simultaneously reduced during the microwaving process as CdS NPs grew on graphene sheet, guaranteed that graphene was mainly single-layer sheets in the final nanocomposite. TEM and XRD results show that well-crystallized CdS NPs of a blende structure with an average diameter of about 5.7 nm nicely distributed on single graphene sheets with almost no aggregation.

Key words: graphene; CdS; nanocomposite; microwave reaction

石墨烯(G), 由 sp^2 杂化碳原子组成二维六角形蜂巢状晶体结构, 是继富勒烯球, 碳纳米管后碳材料领域的另一个重大发现。石墨烯具有极大的理论

比表面积($2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[1]、极高的杨氏模量(1.0 TPa)^[2]、导热系数($\sim 5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[3]及光透射率(97.7%)^[4], 并且拥有良好的导电性^[4-6]。这些优异的物理性能,

收稿日期: 2013-02-27。收修改稿日期: 2013-06-19。

国家自然科学基金(No.21073117 和 No.21071094)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hwang@shu.edu.cn, Tel: 021-66138026

使其在电子、传感器、超级电容器以及光伏器件等领域具有良好的应用前景。

一方面,石墨烯可作为电子传递介质提高半导体中光生电荷的迁移速率,降低载流子的复合几率,从而提高太阳能电池的光电转化效率^[3,7-9]。另一方面,将石墨烯与半导体光催化剂复合,利用石墨烯规整的二维平面结构作为光催化剂的载体,可以提高催化剂的分散程度,提高纳米复合材料的光催化活性^[10-14]。

硫化镉(CdS)作为一种N型光电半导体材料,属于II-VI族化合物半导体,禁带宽度为2.41 eV,电子迁移率为 $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,空穴迁移率为 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其相对介电常数11.6^[15-17]。由于其优异的光电磁等特性,CdS被广泛应用于光电转换、光催化^[18-19]以及生物传感^[20]领域中。然而,CdS自身存在的一些缺陷限制和阻碍了其在产业中的应用。例如CdS成核速率快,容易团聚成不规则的大尺寸颗粒,形貌不可控,需要贵金属作助催化剂等。

将CdS量子点负载到石墨烯片上,不仅可以防止CdS量子点的团聚等问题,石墨烯片作为优异的电子传递介质,还可以快速地将光激发时CdS量子点中产生的电子转移,从而阻止电子-空穴对的复合,提高其光电性能。

我们前期^[21]以氧化石墨烯(GO)为起始原料,以二水合乙酸镉($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为镉源,二甲亚砷溶液作为硫源和溶剂,在180℃高温反应12 h后,一步法制备了石墨烯-硫化镉(G-CdS)纳米复合材料,解决了单片石墨烯以及CdS量子点易团聚的问题,并观测到电子从CdS量子点到石墨烯的超快传递过程。尽管该方法生产的G-CdS纳米复合材料结构形貌和性能俱佳,但实验中用到的过量的二甲亚砷溶剂在高温反应条件下会分解产生有毒的硫化氢气体,同时反应过程需要高温高压下进行。为解决这些问题,我们发展了一种一步微波反应方法,以硫代乙酰胺作为硫源、以乙二醇水溶液作为溶剂以取代二甲亚砷,从而避免了有毒的硫化氢气的产生,以更简单的反应条件、更绿色环保的生产过程,制备出同样优异的G-CdS纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂

实验中使用的石墨粉(CP)、二水合乙酸镉(AR)、硫代乙酰胺(TAA)(AR)、过硫酸钾(AR)、五氧化二磷

(AR)、浓硫酸(AR)、乙二醇(AR)等材料 and 试剂均购于中国国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

GO的制备参考Cao等改进Hummer法制备^[21-22]。主要步骤:取石墨粉3.00 g、过硫酸钾2.50 g、五氧化二磷2.50 g,依次加入12 mL浓硫酸中,在80℃水浴反应4.5 h。反应结束后冷却至室温,去离子水洗涤后获得预氧化的石墨样品。将预氧化后的石墨加入至120 mL浓硫酸中,并缓慢加入高锰酸钾15.00 g,在水浴35℃反应2 h。然后加入250 mL去离子水,搅拌2 h,再加入520 mL过氧化氢溶液(1.1%)。将上述混合体系过滤,依次用稀盐酸溶液(1:10, V/V)和去离子水洗涤至中性。然后将产物对去离子水透析一周。离心分离透析产物,低于60℃下真空干燥最终制备得到固态GO粉末。

1.3 石墨烯-硫化镉(G-CdS)纳米复合材料制备

称取固态GO粉末40 mg和二水合乙酸镉0.11 g,均匀分散于乙二醇水溶液(90%)中。磁力搅拌15 min后,加入0.10 g硫代乙酰胺,再搅拌15 min。混合体系用微波(Galanx, G80D23CN2P-T7(B0), 800 W)加热处理1 min,停2 min,再加热3 min,得到灰褐色的均匀分散的溶液。冷却后,用乙醇反复多次洗涤,然后在鼓风干燥箱中70℃干燥12 h,即得到G-CdS纳米复合材料。

1.4 石墨烯-硫化镉(G-CdS)纳米复合材料的分析表征

G-CdS纳米复合材料采用多种技术,进行详细的分析表征。利用透射电子显微镜(TEM, JEM 200CX, JEM)分析样品形貌,并用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010F, JEM)观察晶体内部结构(加速电压为200 kV)。测试样品均用乙醇稀释超声分散,然后取少量稀释样品滴加在碳支持膜(300目)上进行电镜观察。晶体结构用日本X射线衍射仪(D/Max-2550, Rigaku, Japan)分析,所配阳极靶为Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$),测试电流为40 mA,电压为200 kV,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。傅立叶红外光谱仪(Avatar370, Nicolet, USA)用来表征微波加热处理法对于GO表面含氧基团的还原效果。材料的热稳定性用热重仪(STA409-PC/4/Hluxx, Netzsch, German)测量,在氮气气氛下由室温以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至800℃。

2 结果与讨论

2.1 样品微观形貌分析

图 1 为 G-CdS 纳米复合材料在 TEM 和 HRTEM 下的形貌。图中大面积结构为石墨烯片,可以明显看出单片石墨烯常见的褶皱结构。CdS 纳米粒子均匀分布在单片石墨烯上(图 1a),而且晶格明显,粒径较小,粒子间无聚集现象(图 1b)。较小的粒径与良好的分散性有利于提高受光激发的光生电子的迁移速率,降低载流子的复合几率,从而提高光催化效率^[23]。

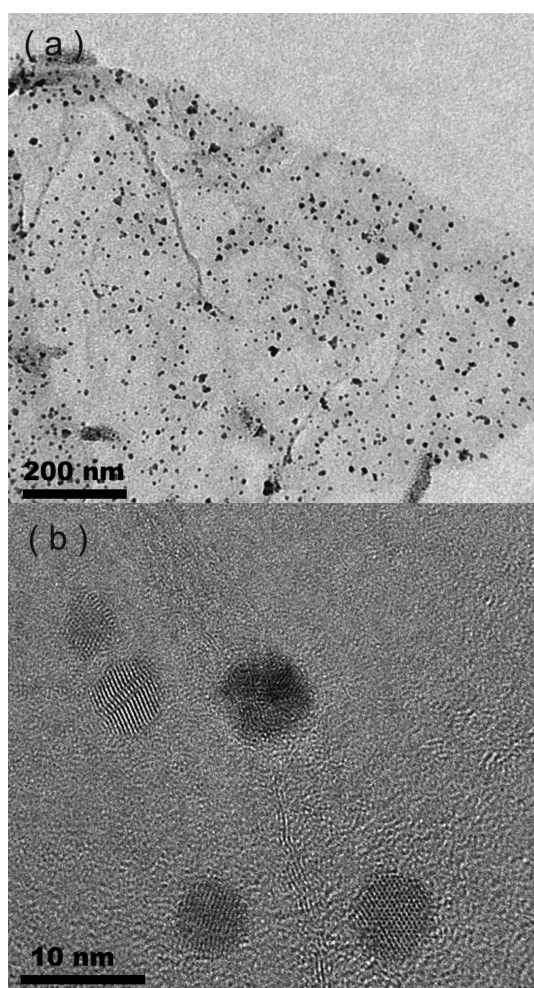


图 1 G-CdS 纳米复合材料的 TEM 图(a)和 HRTEM 图(b)

Fig.1 TEM image (a) and HRTEM image (b) of G-CdS nanocomposite

对 G-CdS 纳米复合材料作电镜图像中 9 965 个 CdS 纳米粒子统计分析,我们得到了图 2 所示的粒径分布结果。石墨烯表面的 CdS 粒子的平均等效圆直径为 5.7 nm,而且粒径呈正态分布,主要分布在 4~6 nm 区间,90%的粒子平均等效圆直径小于 9

nm。这有利于 CdS 粒子发挥出自身的优异性能,拓展了 G-CdS 纳米复合材料的应用前景。

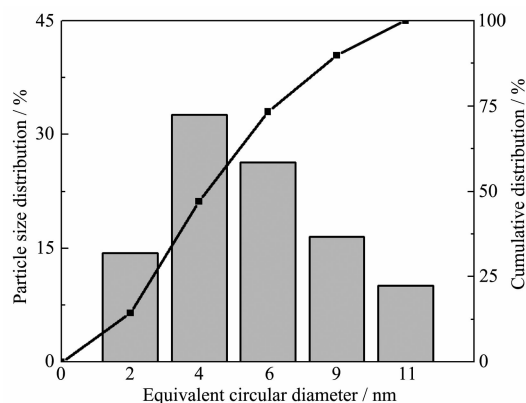


图 2 G-CdS 纳米复合材料的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of G-CdS nanocomposite

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

为研究石墨烯上 CdS 粒子的晶体结构,我们进行了样品的 XRD 分析,结果如图 3(a)所示。可以观察到 X 射线衍射峰在 26.50° 、 43.96° 和 52.13° 3 个不同的衍射角,分别对应 (111)、(220)、(311) 3 个晶面,与 JCPDS 标准衍射图谱 PDF No.10-0454 一致,

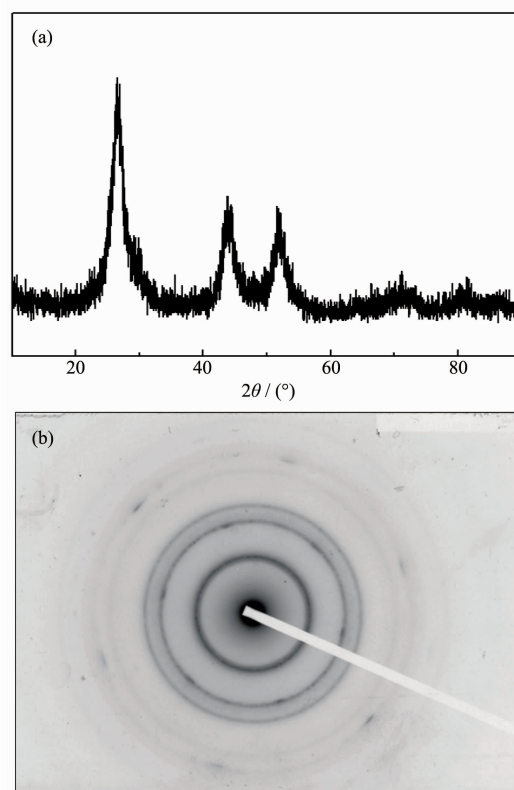


图 3 G-CdS 纳米复合材料的 XRD 图(a)以及高倍电镜下的电子选区衍射图(b)

Fig.3 XRD pattern (a) and HRTEM-SAED pattern (b) of G-CdS nanocomposite

表明在石墨烯表面生长的 CdS 纳米粒子是以闪锌矿晶型结构存在^[11,24]。由于粒径较小导致峰型变宽,通过测量掠射角 θ (入射或者衍射 X 射线与晶面间的夹角),根据谢乐(Scherrer)公式计算得到 CdS 纳米粒子的大小约为 4.2 nm,这比 HRTEM 观察结果相比偏小。同时,我们在电镜上测量了 CdS 纳米粒子的电子选区衍射(selected area electron diffraction, SAED)(图 3(b)),为多元环结构,确定 CdS 为多晶结构,3 个环依次对应 3 个衍射峰,与 X 射线衍射结果一致。

2.3 傅立叶红外光谱(FTIR)分析

G-CdS 纳米复合材料与 GO 样品表面基团采用红外光谱分析进行了比较。GO 样品的光谱峰明显, $1\,738\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,051\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 C=O、C-OH 和 C-O 基团^[25-26], $1\,624\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰对应吸附水的 H-O-H 弯曲振动或 sp^2 杂化 C-C 键的面内振动^[26-28]。而在 G-CdS 纳米复合材料的红外光谱中,上述光谱峰消失或强度明显减弱,说明纳米复合材料中石墨烯还原程度较高,进一步证明所得产物是 G-CdS 纳米复合材料。

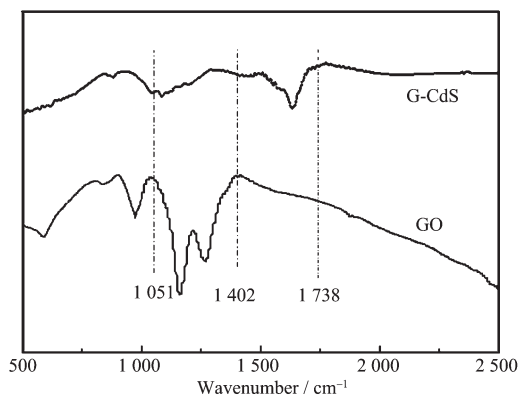


图 4 G-CdS 纳米复合材料和 GO 的傅里叶红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of G-CdS nanocomposite and GO sample

2.4 热重分析(TG)

将 G-CdS 纳米复合材料在真空干燥箱内干燥后,使用热重分析仪以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从室温升高到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,以测量纳米复合材料的热稳定性。结果如图 5 所示。与 GO 相比,G-CdS 纳米复合材料由于其中石墨烯的含氧基团比 GO 低,具有更佳的热稳定性,没有在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的失重峰, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后的失重也更缓慢。

2.5 反应机理

我们发展的微波方法,以 GO 作为原料,以乙酸

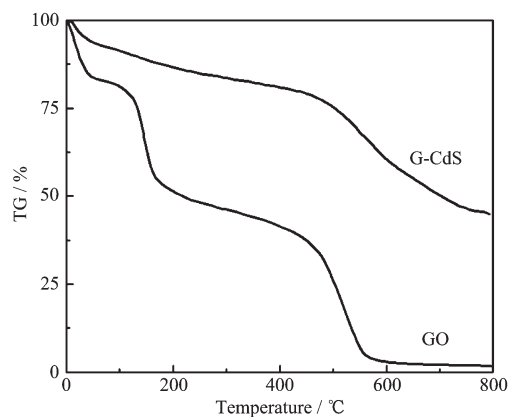


图 5 G-CdS 纳米复合材料和 GO 样品的热重分析曲线图

Fig.5 TG curves of GO and G-CdS nanocomposite

镉为镉源,硫代乙酰胺为硫源,一步就可以得到 G-CdS 纳米复合材料。在微波加热处理时,GO 的还原与 CdS 纳米粒子生长同时完成。根据我们前期的工作和其他课题组的工作^[19,21,29-30],我们推断 G-CdS 纳米复合材料形成的可能反应机理如下:

(1) 由于 GO 富含含氧基团(羧基、羟基),对二价金属离子具有较强的相互作用^[31]。因此, Cd^{2+} 通将在 GO 表面富集,成为 CdS 纳米粒子形成的起始位点,同时减少了游离 CdS 纳米粒子的形成;

(2) TAA 分子与 Cd^{2+} 通过 Cd-S 键形成 Cd-TAA 复合体;

(3) 微波加热过程中,体系温度逐渐升高到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,TAA 分子中的 S-C 被破坏,出现游离的 S^{2-} ;同时,GO 进行热还原形成石墨烯;

(4) 游离的 S^{2-} 和 Cd^{2+} 结合形成 CdS,并主要在石墨烯表面形核长大成 CdS 纳米晶体。CdS 纳米粒子的尺寸和形貌与反应时间和 Cd^{2+} 的浓度密切相关^[32]。

3 结 论

我们报道了一种高效环保,微波加热一步法制备 G-CdS 纳米复合材料的方法。在微波加热处理下,还原 GO,同时使 CdS 纳米粒子生长在石墨烯表面。由于 GO 溶解性好,将在溶液中以单片形式稳定存在,因此采用 GO 为原料保证了最终产物中石墨烯以单片形式存在。而 CdS 纳米粒子在 GO 还原的同时生长在其表面,则不仅可以阻止还原后的石墨烯片聚集,也可以阻止 CdS 纳米粒子的聚集。得到的 CdS 纳米粒子平均等效圆直径大约为 $4\sim 6\text{ nm}$,以闪锌矿晶型存在,并且均匀分布在石墨烯表面。

XRD 和 FITR 分析进一步证明了产物即为 G-CdS 纳米复合材料。

与传统的水合肼还原以及部分水热还原氧化石墨烯法相比,微波加热还原法更加高效、环保。微波加热一步法在很好地还原 GO 的同时,极大的缩短了制备纳米复合材料的反应时间,并且提高了 CdS 纳米粒子的分布均匀性,有效抑制了石墨烯的聚集。该方法用乙二醇代替原方法中的二甲亚砷作为溶剂^[21],避免了硫化氢有害气体的产生,更加环保。这些特点拓宽了 G-CdS 纳米复合材料的应用前景,并石墨烯纳米复合材料的制备提供了更环保、高效的新思路。

参考文献:

- [1] Abergel D S L, Russell A, Fal'ko V I. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**91**(6):063125(3pp)
- [2] An S J, Zhu Y W, Lee S H, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**,**1**:1259-1263
- [3] Ansari S, Giannelis E P. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2009**,**47**: 888-897
- [4] Artiles M S, Rout C S, Fisher T S, et al. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2011**,**63**:1352-1360
- [5] Kuila T, Bose S, Khanra P, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2011**,**26**:4637-4648
- [6] Grande L, Chundi V T, Weib D, et al. *Particuology*, **2012**, **10**:1-8
- [7] Velten J, Mozer A J, Li D, et al. *Nanotechnology*, **2012**,**23** (8):0805201(6pp)
- [8] Xu G, Liu J, Wang Q, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:OP71-OP76
- [9] Chen S, Chrzan D C. *Phys. Rev. B. Condens. Matter. Mater. Phys.*, **2011**,**84**:195409(4pp)
- [10] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**: 7303-7314
- [11] Zhang H, Lü X J, Li Y M, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**:380-386
- [12] Akhavan O, Ghaderi E. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:20214-20220
- [13] Chen C, Cai W M, Long M C, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**: 6425-6432
- [14] Xu T G, Zhang L W, Cheng H Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**,**101**:382-387
- [15] CHEN Qi-Yuan(陈启元), LAN Ke(兰可), YI Zhou-Lan(尹周澜), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2005**,**19**(1):20-23
- [16] Niemeyer C M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**(47):5796-5800
- [17] Zhao H Y, Douglas E P, Harrison B S, et al. *Langmuir*, **2001**,**17**(26):8428-8433
- [18] Li Q, Guo B D, Yu J G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133** (28):10878-10884
- [19] Zhao X M, Zhou S W, Jiang L P, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**:4974-4981
- [20] Ye A H, Fan W Q, Zhang Q H, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**:969-978
- [21] Cao A N, Liu Z, Chu S S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:103-106
- [22] CHANG Yan-Li(常艳丽), CHEN Sheng(陈胜), CAO Ao-Neng(曹傲能). *J. Shanghai Univ.: Nat. Sci. Ed.(Shanghai Daxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2010**,**16**(6):577-581
- [23] ZHOU Tian(周田), CHEN Bing-Di(陈炳地), YAO Ai-Hua(姚爱华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2013**,**29**(2):231-236
- [24] Tang L H, Wang Y, Li Y M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**:2782-2789
- [25] Perebeinos V, Tersoff J, Avouris P. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, **94**:086802(4pp)
- [26] MIN Shi-Xiong(敏世雄), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(9):2178-2184
- [27] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(18): 5856-5857
- [28] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建祺). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(5):459-461
- [29] Zhao X, Zhou S, Shen Q, et al. *Analyst*, **2012**,**137**:3697-3703
- [30] Li Y J, Ma M J, Yin G, et al. *Chem. Eur. J.*, doi:10.1002/chem.201203521
- [31] Yang S T, Chang Y, Wang H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**,**351**(1):122-127
- [32] Wang C L, Zhang H, Lin Z, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**(17): 10237-10242