

一锅溶剂热法制备具有不同形貌特征的 CdSe 量子点负载石墨烯

姜鸿基* 毛炳雪

(有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地,
南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

摘要: 利用 Hummer 氧化法制备了氧化石墨烯, 并对氧化石墨烯的 NaBH_4 化学还原法和乙二醇溶剂热还原法进行了比较, 发现用乙二醇还原后可在石墨烯表面引入含氮基团, 增加片层间的距离, 提高分散性。采用乙二醇溶剂热还原法, 发展了一锅法制备 CdSe 量子点负载石墨烯的简易方法。对 CdSe 量子点负载石墨烯的表征分析结果显示, 氧化石墨烯在负载 CdSe 量子点的同时自身被还原, 氧含量显著减少, 而还原后的石墨烯表面引入了含氮基团。考察了反应温度及反应时间的影响, 研究表明, 反应温度的变化对氧化石墨烯的还原过程影响不大, 而反应时间的影响相对明显。随着反应时间的延长, 氧化石墨烯的还原程度越高, 石墨烯表面负载的 CdSe 量子点则由颗粒逐渐长大成为纳米棒和支化的星状纳米结构。通过调控反应条件可在控制氧化石墨烯还原程度的同时改变石墨烯表面所负载 CdSe 形貌, 这为形貌可控的 CdSe 量子点负载石墨烯的制备提供了一种有效方法。

关键词: 量子点; 石墨烯; 复合; 水热还原; 形貌

中图分类号: O611.4; TN304; O649

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2305-10

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.342

One-Pot Step Hydrothermal Synthesis of Nano-Composites Based on Graphene and CdSe Quantum Dots with Different Morphology

JIANG Hong-Ji* MAO Bing-Xue

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials,
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: Graphene oxides and graphene by using redox method were synthesized and characterized. The properties of graphene obtained by chemical reduction method of NaBH_4 and thermal reduction method in ethylene amine solvent were further compared. It was demonstrated that thermal reduction of graphene oxides in ethylene amine solvent could introduce nitrogen functional groups to the surface of obtained graphene, increase the distance between the film layers and enhance its dispersity. The results demonstrated that graphene oxides were reduced, CdSe quantum dots were loaded simultaneously, and oxygen content as significantly decreased. The change of reaction temperature showed little effects on the reduction of graphene oxides, and longer the reaction time, higher the reduction rate of graphene oxides. With the increase of reaction time, the CdSe quantum dots loaded on the surface of graphene grew into nanorods, nanowires, and even branch-shaped nano structures. By controlling the reaction time and temperature, we can easily control the reduction level of graphene oxides and the morphology of CdSe quantum dots supported on the surface of graphene. In conclusion, an effective

收稿日期: 2013-03-06。收修改稿日期: 2013-05-21。

国家科技部重大基础研究计划(No.2009CB930600, 2012CB933301)、“有机与生物光电子学”教育部创新团队(No.IRT1148)、江苏高校优势学科建设工程和南京邮电大学和江苏省政府留学基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: iamhjjiang@njupt.edu.cn, 电话: 025-85866396

method is established to control the properties and morphology of nano-composites based on graphene and CdSe quantum dots by hydro-thermal methods.

Key words: quantum dots; graphene; composite; hydro-thermal reduction; morphology

0 引言

石墨烯是构成其他碳纳米材料的基本单元。石墨烯是目前世界上最薄、最坚硬的纳米材料^[1-3]。由于石墨烯具有一些非常独特的性质^[4-6],其在电子器件、能量存储、太阳电池、传感器及光探测器等领域都具有广阔的应用前景^[7-11]。近年来已发展了多种制备石墨烯的方法,包括微机械剥离法^[1]、碳化硅外延生长法^[12]、化学气相沉积法^[13]、氧化还原法及其他的电弧法、微波法、高温淬火法和碳纳米管剥离法等。氧化还原法为制备石墨烯的常用方法,主要有 Brodie 方法^[14]、Hummer 方法^[15]以及 Staudenmaier 方法^[16]。如 Li 等^[17]采用 Hummer 方法成功制备氧化石墨烯,并以水合肼对其还原得到了分散性较好的石墨烯,其电导率由 $1.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加至 $5 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,他们还还对还原过程的温度和时间效应进行了系统研究。Nethravathi 等^[18]采用溶剂热法,在负载纳米粒子的同时对氧化石墨烯进行还原,方法简单易实施。Cho 等^[19]采用一锅溶剂热法制备了 Fe_3O_4 还原石墨烯纳米复合材料,并将其成功应用于多种有机染料的降解,效率高达 90%。Sun 等^[20]采用紫外辐照法对氧化石墨烯进行还原,制备了还原石墨烯/ TiO_2 纳米电极材料,将其与 TiO_2 光阳极结合,可提高其光诱导电子传输性能,抑制电子-空穴的重组,有望在光电子器件领域得到应用。Pan 等^[21]采用微波辅助还原法,在酸性溶液中还原得到了高质量的大面积石墨烯。

量子点因其独特的尺寸依赖性,窄且对称的发射光谱,宽且连续的吸收光谱,极好的生物相容性,引起了科学界的广泛关注和极大兴趣。但是目前制备的量子点都存在稳定性问题,量子点在放置一定时间后,会由于聚集等原因导致荧光严重下降,所以目前制备的量子点一般由无机半导体核和稳定剂外壳组成,稳定剂外壳保持量子点的稳定,但同时会阻碍量子点之间的耦合,增加体系的无序性,导致量子点的电导率和光电导率极低。将量子点植入恰当的半导体基质中,可有效降低电子-空穴的重组,提高光电流的产生^[22-28]。其中 CdSe 量子点是研究量子点尺寸效应的典型体系,为其他半导体量

子点的尺寸、形状可调的纳米结构及光电性质研究提供了范例。CdSe 量子点尺寸可调的光学性质与石墨烯极高的载流子迁移率结合可得到一种理想的能量转换体系。其中 CdSe 量子点作为光伏材料,有高导电性的柔性石墨烯电极作为支撑^[29-30],电子由光激发的 CdSe 量子点快速传输到石墨烯上,从而得到高的载流子迁移效率。最近 Lin 等通过两步法制备了 CdSe 量子点修饰的石墨烯^[31]。虽然这种方法得到的 CdSe-石墨烯纳米复合材料的光响应性得到提高,但缺乏有力证据证明氧化石墨烯被完全还原,因为 X 射线光电子能谱(XPS)显示石墨烯中还存在明显的环氧/醚键。Shall 等^[32]采用一锅微波法制备了石墨烯支撑相可控的 CdSe 量子点的纳米复合材料。研究表明 CdSe 溶液光致发光被石墨烯有效淬灭,说明 CdSe 量子点中的光生电子和空穴对被分离,而且这些载流子可能传输到石墨烯片上。Liu 等^[33]利用石墨烯与吡啶封端的 CdSe 量子点间的 π - π 堆积作用,制备了石墨烯与 CdSe 量子点的复合材料,并由复合材料制备了柔性透明光电膜,提高了量子点的负载量和光敏性。同时发现增加量子点的负载量还可改变量子点复合膜的光电导率,由此证明电荷是从量子点传输到石墨烯上的。但由于石墨烯与量子点通过桥联分子而非直接连接,因此光生载流子的传输效率仍受限制。Zhu 等^[34]由水热法直接合成出了包覆有 CdSe 纳米粒子的石墨烯片,该复合材料具有很高的光催化活性。目前量子点负载石墨烯的制备已经拓展到其他有机无机纳米结构^[35]。

总之,量子点负载石墨烯的研究虽然取得了一些结果,但仍不能满足实用化的需要。上述这些方法的不足之处在于石墨烯表面反应的不可控性,进而导致复合物中量子点的尺寸大小不可控性及尺寸依赖的性质受到限制。本文以此为出发点,发展了一锅法制备 CdSe 量子点负载石墨烯的简易方法,得到了具有不同形貌特征的 CdSe 量子点负载石墨烯,为其在高效光电子器件中的应用打下了坚实基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

天然石墨粉(阿拉丁,99.95%),硼氢化钠(NaBH_4 ,百灵威,99.99%),氯化镉(CdCl_2 ,Sigma,99.99%),Se粉(Aldrich,99.99%),高锰酸钾(KMnO_4 ,AR),双氧水(H_2O_2 ,30%),浓硫酸(H_2SO_4 ,98.3%),乙二胺(EDA)及乙醇为分析纯试剂,所有试剂均未经处理,直接使用,实验用水均为去离子水。用 S-3400N II 扫描电镜(SEM)和 Hitachi HT7700 投射电镜(TEM)观察样品的形貌和尺寸大小分布;用 ULVAC-PHI PHI5000 VersaProbe 光电子能谱(UPS)仪表征样品中各元素的化学结合状态;采用溴化钾压片法制样,用 Shimadzu IR Affinity-1 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试样品的红外光谱。

1.2 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯采用改进的 Hummer 法制备^[15],具体操作步骤如下:称取 2 g 天然石墨粉于 1 000 mL 的大烧杯中,缓慢加入 100 mL 浓硫酸。将烧杯置于冰水浴中,维持温度在 $(0\pm 1)^\circ\text{C}$,搅拌下向烧杯中缓慢加入 2 g KMnO_4 ,此时溶液逐渐变为深绿色。完成后,将烧杯从冰水浴中取出,然后室温搅拌 1 h 后,用分液漏斗向烧杯中缓慢滴加 160 mL 去离子水。加水过程中溶液逐渐由绿色变为灰色,最后呈粉红色。搅拌 1 h 后将烧杯置于 90°C 的油浴中,加热 30 min 后将烧杯取出,加入 400 mL 去离子水,加入 8 mL 双氧水(30%),溶液变为亮黄色。静置,弃去上清液,收集沉淀物,用大量的水和乙醇反复洗涤,直至溶液呈中性。冷冻干燥,收集产物即为氧化石墨烯。将氧化石墨烯加入去离子水中,超声剥离,得到稳定分散的氧化石墨烯悬浊液。本文中配制的氧化石墨烯悬浊液均为 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,如无特别说明,所述氧化石墨烯悬浊液浓度均以此为准。

1.3 氧化石墨烯的还原

分别采用化学法和溶剂热法对氧化石墨烯进行还原,具体操作步骤如下:

化学法:取 50 mL 氧化石墨烯悬浊液,离心 3 min 除去极少量未剥离的氧化石墨烯。向氧化石墨烯悬浊液中加入一定量的 NaBH_4 (0.1 g, 0.5 g, 0.75 g),然后 120°C 下搅拌反应 1 h 后。将溶液抽滤,并用大量水和乙醇反复洗涤,收集固体, 50°C 真空干燥至恒重。

溶剂热法:取 20 mL 氧化石墨烯悬浊液,离心 3

min 除去极少量未剥离的氧化石墨烯。向氧化石墨烯悬浊液中加入 22 mL 无水乙二胺,然后将混合液转移到 50 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中(填装量为 80%),于 180°C 的恒温烘箱中保温反应 6 h 后,自然冷却至室温。将得到的溶液进行抽滤,并用大量水和乙醇反复洗涤,收集固体, 50°C 真空干燥至恒重。

1.4 CdSe 量子点负载石墨烯的制备

采用溶剂热法一步制备 CdSe 量子点负载石墨烯,具体操作步骤如下:取 1 mL 浓度为 $0.25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 水溶液于 50 mL 的烧瓶中,加入硒粉(0.375 mmol , 29.6 mg),然后加入 6 mL 经过离心处理的氧化石墨烯悬浊液,最后加入 13 mL 乙二胺,使总体积为 20 mL,搅拌均匀后超声分散 30 min。将上述混合液转移到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中(填装量为 80%),在恒温烘箱中保温反应一定时间。自然冷却至室温。将所得溶液进行抽滤,并用大量的水和乙醇反复洗涤,收集固体, 50°C 真空干燥。实验中分别考察了反应温度 (120°C 、 180°C 和 210°C) 和反应时间(3、6 和 12 h)对复合物物理化学性质的影响

2 结果与讨论

2.1 氧化还原法得到的石墨烯的表征与分析

NaBH_4 还原法制备的石墨烯标记为 $\text{NaBH}_4\text{-G}$;乙二胺溶剂热法制备的石墨烯标记为 EDA-G ;氧化石墨烯标记为 GO。

2.1.1 氧化还原得到的石墨烯的 FT-IR 表征分析

图 1 为两种不同还原法制备的石墨烯的 FT-IR 谱图。两者的 FT-IR 中 $3\,350\text{ cm}^{-1}$ 处 O-H 的伸缩振动吸收峰都明显减弱, $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 附近的 C=O 伸缩振动吸收峰基本消失。从以上分析可以看出,两种方法还原效果都较好,石墨烯的含氧基团均大大减少。而 EDA-G 的 FT-IR 谱图中 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个明显的伸缩振动吸收峰,为 C-N 的伸缩振动。 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一处多重谱带,且峰值较弱,为仲胺 δ_{NH} 的弯曲振动, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了一个较为尖锐的吸收峰,为 N-H 的伸缩振动吸收峰。由以上分析可知,乙二胺溶剂热法制备石墨烯的过程中会在石墨烯表面引入含氮基团。

2.1.2 氧化还原得到的石墨的 XPS 表征分析

XPS 是一种表面敏感技术,用以测试样品表面的化学组分以及键合情况。而且 XPS 对于检测氧化

石墨烯片的化学变化要比拉曼光谱更为有效^[36]。由图 2(A)可知,经乙二胺还原后,氧含量明显降低,说

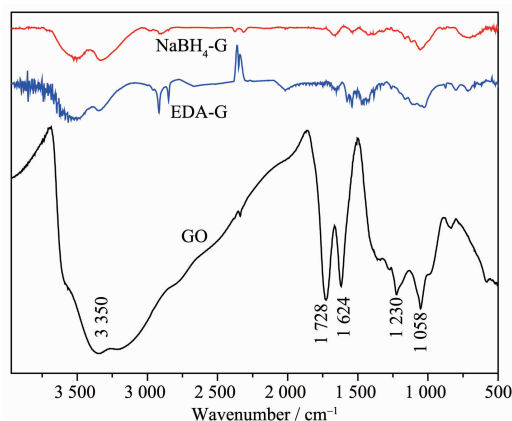
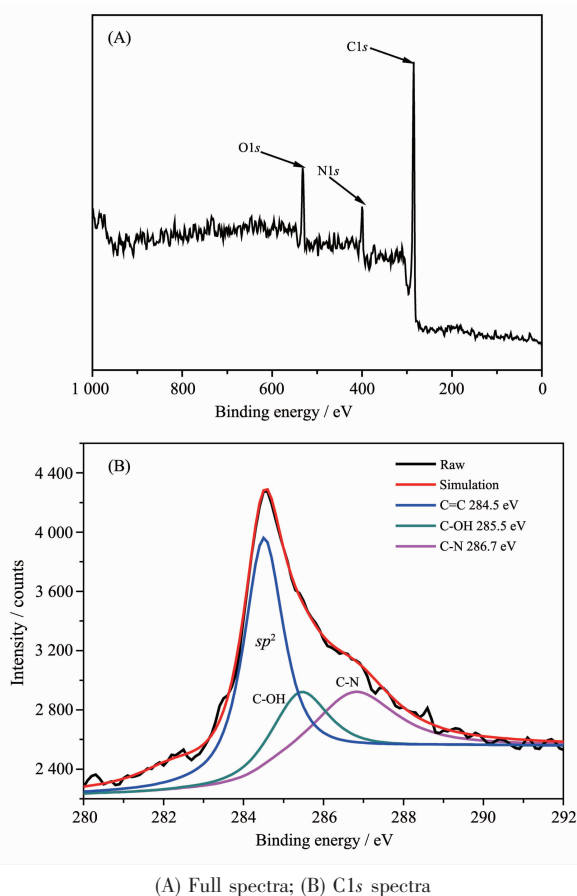


图 1 NaBH_4 还原法及乙二胺溶剂热法制备的石墨烯的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of graphene oxide and graphene obtained by using NaBH_4 and ethylenediamine as reducers



(A) Full spectra; (B) C1s spectra

图 2 乙二胺溶剂热还原后的石墨烯的 XPS 图谱

Fig.2 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of graphene obtained by using ethylenediamine as reducer

明氧化石墨烯的还原程度良好。还原后出现了一个明显的 N1s 峰,说明在乙二胺法还原过程中,石墨烯中引入了含氮基团。由图 2(B)进一步说明氧化石墨烯得到了很好的还原,含氧官能团显著减少,C=O 的强度明显降低。C-N 的出现说明还原过程中确实引入了含氮基团,对石墨烯进行了表面修饰。

2.1.3 氧化还原法得到的石墨烯的形貌表征分析

由图 3(A)、(B),氧化石墨烯经 NaBH_4 还原后仍为片层状结构,但是片层的重叠较为明显,堆叠现象严重。从图中只可以观察到较少的单层及少层石墨烯。由此说明氧化石墨烯经 NaBH_4 还原后,损失大量的含氧极性基团,导致层间距变小。而且亲水性降低,导致在极性溶剂中的分散性变差,从而不易进行超声剥离。因此 SEM 很难观察到明显的层状结构。由图 3(E),乙二胺体系还原后的石墨烯中可较易观察到单层及少层石墨烯,还原后为层层堆积的片层结构。由 FT-IR 及 XPS 的分析结果可知,乙二胺还原除了对含氧基团进行消除外,还会在石墨烯表面引入碳氮单键。含氧基团大量消失,导致层间距变小,亲水性降低,故不易超声剥离。因此还原后的石墨烯分散性不如氧化石墨烯,但还原时碳氮键的引入对石墨烯进行了表面化学修饰,从一定程度上提高了分散性,因此乙二胺还原后的石墨烯层状结构要比 NaBH_4 还原法稍明显。图(F)为高倍下石墨烯的 TEM 图,图中可看出还原后石墨烯的表面较为平整,层层结构较好。

2.2 CdSe 量子点负载石墨烯的表征与分析

本节所涉及 CdSe 量子点负载石墨烯是按照下述反应条件制备: CdCl_2 (0.25 mmol), Se 粉 (0.375 mmol), 氧化石墨烯悬浊液 6 mL, 乙二胺 13 mL, 溶液总体积为 20 mL, 180 °C 下保温反应 6 h。

2.2.1 CdSe 量子点负载石墨烯的 FT-IR 表征分析

由图 4 可以看出, CdSe 量子点负载石墨烯中石墨烯很好地被还原,其中 1728 cm^{-1} 附近 C=O 的伸缩振动吸收峰基本消失, O-H 伸缩振动吸收峰 (3350 cm^{-1}) 明显减弱。同时, CdSe 量子点负载石墨烯 3400 cm^{-1} 附近出现了一个明显的尖锐吸收带为碳氮单键的伸缩振动吸收峰。1590 cm^{-1} 附近出现了多重谱带,且峰值较弱,为仲胺 δ_{NH} 的弯曲振动。1100 cm^{-1} 附近出现了一个明显的伸缩振动吸收峰,为碳氮单键的伸缩振动,这说明乙二胺溶剂热法在石墨烯表面引入了比较丰富的氮结构。

2.2.2 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 表征分析

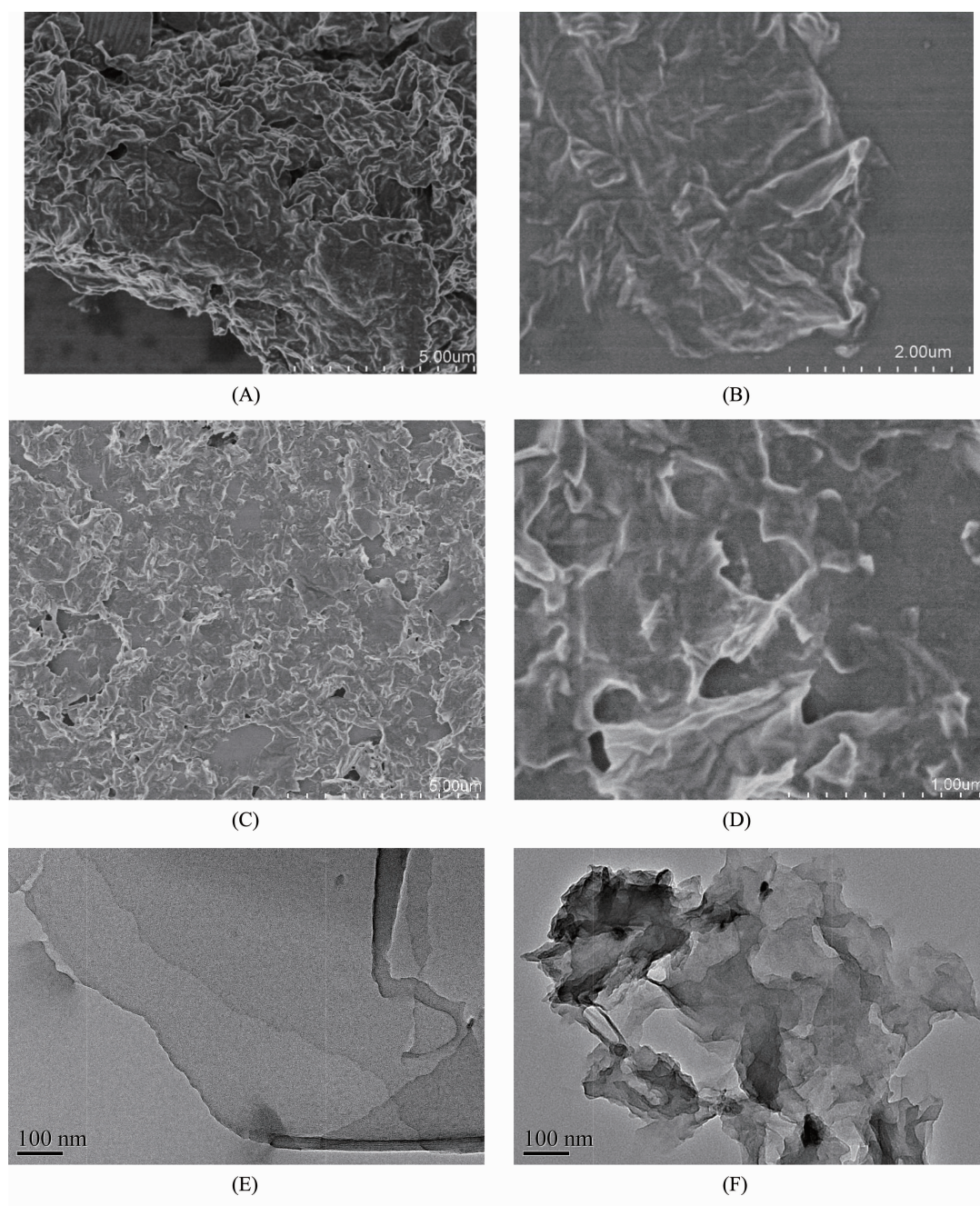


图 3 NaBH_4 还原法制备的石墨烯的 SEM 谱图(A)、(B), 乙二醇胺溶剂热法制备的石墨烯的 SEM 谱图(C)、(D)及 TEM 谱图(E)、(F)

Fig.3 SEM and TEM images of graphene obtained by using reducer of NaBH_4 (A), (B) and ethylenediamine (C), (D), (E), (F)

图 5 为 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱, 由图 5 可以看出, 氧化石墨烯与 CdSe 复合后, 氧化石墨烯中的含氧基团明显减少, 氧含量明显降低, 说明复合后氧化石墨烯的还原程度良好。这一方面和乙二醇胺溶剂热还原法有关, 另外原位产生的 CdSe 纳米结构对氧化石墨烯的还原也可能具有一定的促进作用^[37]。复合后出现了一个明显的 $\text{N}1s$ 峰, 说明在复合过程中引入含氮基团, 复合石墨烯可能通过

乙二醇胺与 CdSe 进行相互作用。图 6 为 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱。CdSe 量子点中 $\text{Cd}3d_{5/2}$ 及 $\text{Se}3d$ 电子的结合能分别为 405.6 和 54.1 eV, 分别对应于 $\text{Cd}(2+)$ 及 $\text{Se}(-2)$ 氧化态^[38]。而图 6 中 $\text{Cd}3d$ 及 $\text{Se}3d$ 的结合能显著向低能量方向移动。其中 $\text{Cd}3d$ 的结合能移动到 405.1 eV, 表明石墨烯基质上的 Cd 与 Se 其氧化态或是化学环境发生了变化。由 XPS 谱图可推断 CdSe 与石墨烯之间可能存在比较强的

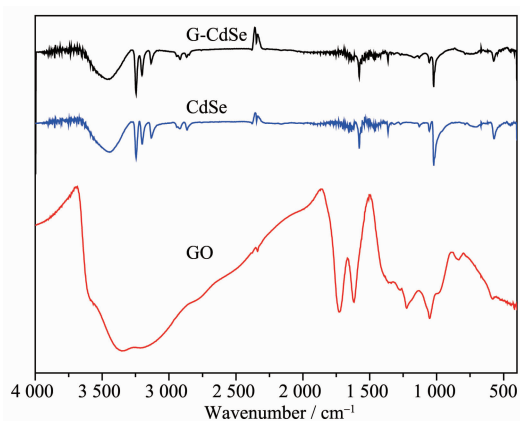


图 4 氧化石墨烯(GO)、CdSe 量子点(CdSe)及 CdSe 量子点负载石墨烯(G-CdSe)的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of graphene oxide (GO), CdSe quantum dots(CdSe) and nanocomposite based on graphene and CdSe quantum dots (G-CdSe)

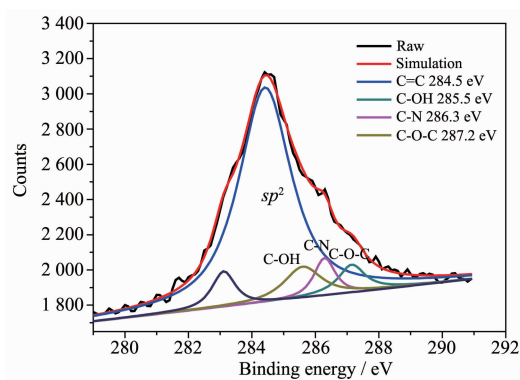


图 5 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱(C1s)

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of nancompoite based on graphene and CdSe quantum dots (C1s)

相互作用, 这可以从经长时间超声处理后的 CdSe 量子点负载石墨烯悬浮液仍能保持良好的稳定性得到进一步证明。

2.3 反应温度对 CdSe 量子点负载石墨烯的影响

2.3.1 不同反应温度下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的 FT-IR 表征分析

图 7 为氧化石墨烯、CdSe 量子点以及不同温度下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯(G-CdSe)的 FT-IR 谱图。由图 7 可以看出, 其中 1728 cm^{-1} 附近 C=O 的伸缩振动吸收峰均消失, 典型的羟基伸缩振动吸收峰(3354 cm^{-1})明显减弱。而且均在 3400 cm^{-1} 出现了碳氮单键的伸缩振动吸收峰, 并且均在 1590 cm^{-1} 附近出现了一处多重谱带, 且峰值较弱, 为仲胺 δ_{NH} 的弯曲振动。说明上述 3 个温度下制备的

CdSe 量子点负载氧化石墨烯中石墨烯不仅得到了

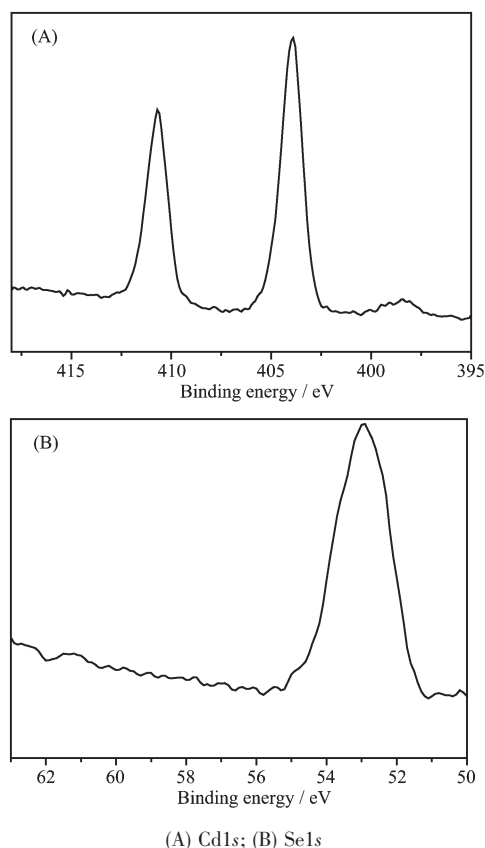


图 6 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of nancompoite based on graphene and CdSe quantum dots

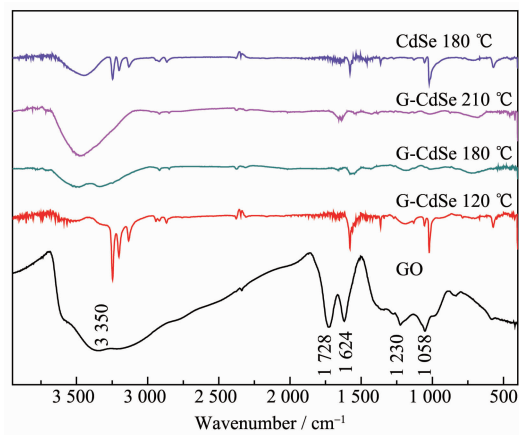


图 7 氧化石墨烯(GO)、CdSe 量子点及不同温度下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯(G-CdSe)的 FTIR 谱图

Fig.7 FTIR spectra of graphene oxide (GO), CdSe quantum dots (CdSe) and nancompoite (G-CdSe) composited of graphene and CdSe quantum dots obtained at different temperatures

很好的还原,而且对其实现了化学修饰。由图也可以看出,不同温度下制备氧化石墨烯的还原及表面修饰程度不同,120 °C 下 3 400 cm^{-1} 附近的吸收峰微弱,而 210 °C 下的吸收峰较强。羟基伸缩振动吸收峰 (3 354 cm^{-1}) 也随着反应温度的升高而逐渐减弱,但不明显。由此说明,温度对氧化石墨烯的还原程度影响较小,升高温度有可能增加石墨烯表面含氮基团的含量。

2.3.2 不同反应温度下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 表征分析

图 8 为不同反应温度下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱(C1s)。由图 8 可以看出,CdSe 量子点负载氧化石墨烯中石墨烯的含氧基团明显减少,说明复合过程氧化石墨烯的还原程度良好。XPS 中的 N1s 峰,说明在复合过程中引入了含氮基团。对比图(A)和(B)可进一步证实,复合后石墨烯的氧含量随着温度的提高进一步降低,但是不明显,

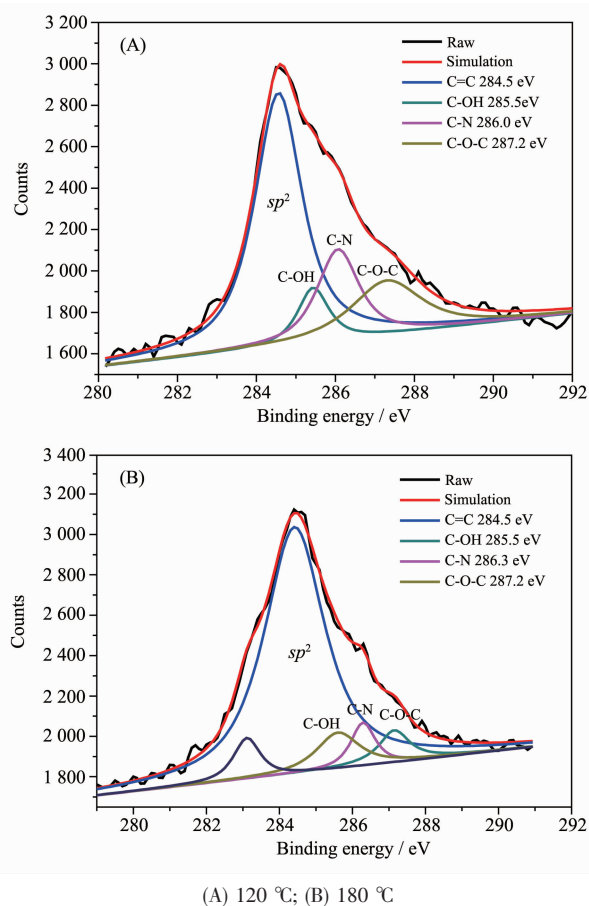


图 8 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱(C1s)

Fig.8 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of nancompoite composed of graphene and CdSe quantum dots

说明温度对还原过程中石墨烯的表面功能基团影响较小。

2.4 反应时间对 CdSe 量子点负载石墨烯的影响

2.4.1 不同反应时间下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的 FT-IR 表征分析

图 9 为氧化石墨烯、CdSe 量子点及不同时间下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的 FT-IR 谱图。由图 9 可以看出,反应时间为 3 h 时,产物表面的氧官能团含量大幅减弱,同时 3 400 cm^{-1} 附近出现了一个明显的尖锐吸收带为碳氮单键的伸缩振动吸收峰,1 590 cm^{-1} 附近出现了一处多重谱带,且峰值较弱,为仲胺 $\delta_{\text{N-H}}$ 的弯曲振动。随着反应时间延长至 6 h 以上时,1 728 cm^{-1} 附近的羰基伸缩振动吸收峰及 3 354 cm^{-1} 附近宽的典型羟基伸缩振动吸收峰都基本消失,而氮的官能基团吸收峰都有所增强。由此说明,改变反应时间不仅可以调控氧化石墨烯的还原程度,而且可以调节其表面含氮基团的含量。图 10 为不同热还原时间后得到的 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱。由图 10 可以看出,反应时间由 3 h 延长至 6 h 后,复合物中石墨烯上的氮峰明显增强,说明氮修饰效果得到进一步加强^[39]。

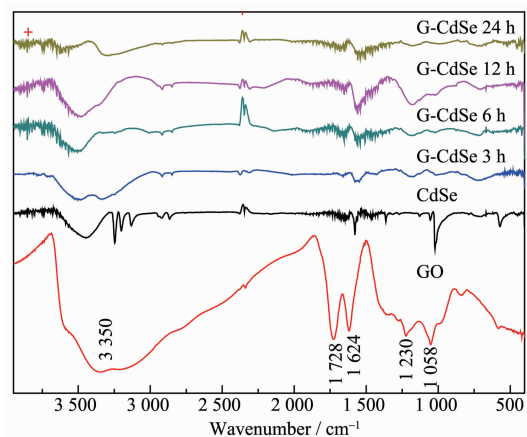


图 9 氧化石墨烯(GO)、CdSe 量子点以及不同时间下制备的 CdSe 量子点负载石墨烯(G-CdSe)的 FT-IR 谱图

Fig.9 FT-IR spectra of graphene oxide (GO), CdSe quantum dots (CdSe) and nancomposites (G-CdSe) based on graphene and CdSe quantum dots obtained at different time intervals

2.4.2 不同反应时间后制备的 CdSe 量子点负载石墨烯的形貌特征分析

图 11 为不同反应时间后,制备的 CdSe 量子点

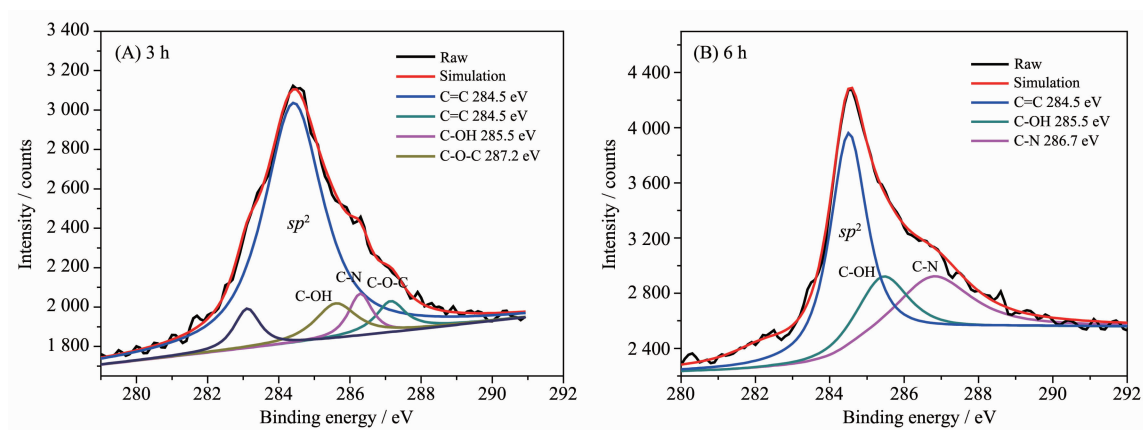


图 10 CdSe 量子点负载石墨烯的 XPS 图谱(C1s) (A) 3 h;(B) 6 h

Fig.10 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of nancompoite based on graphene and CdSe quantum dots at different time intervals

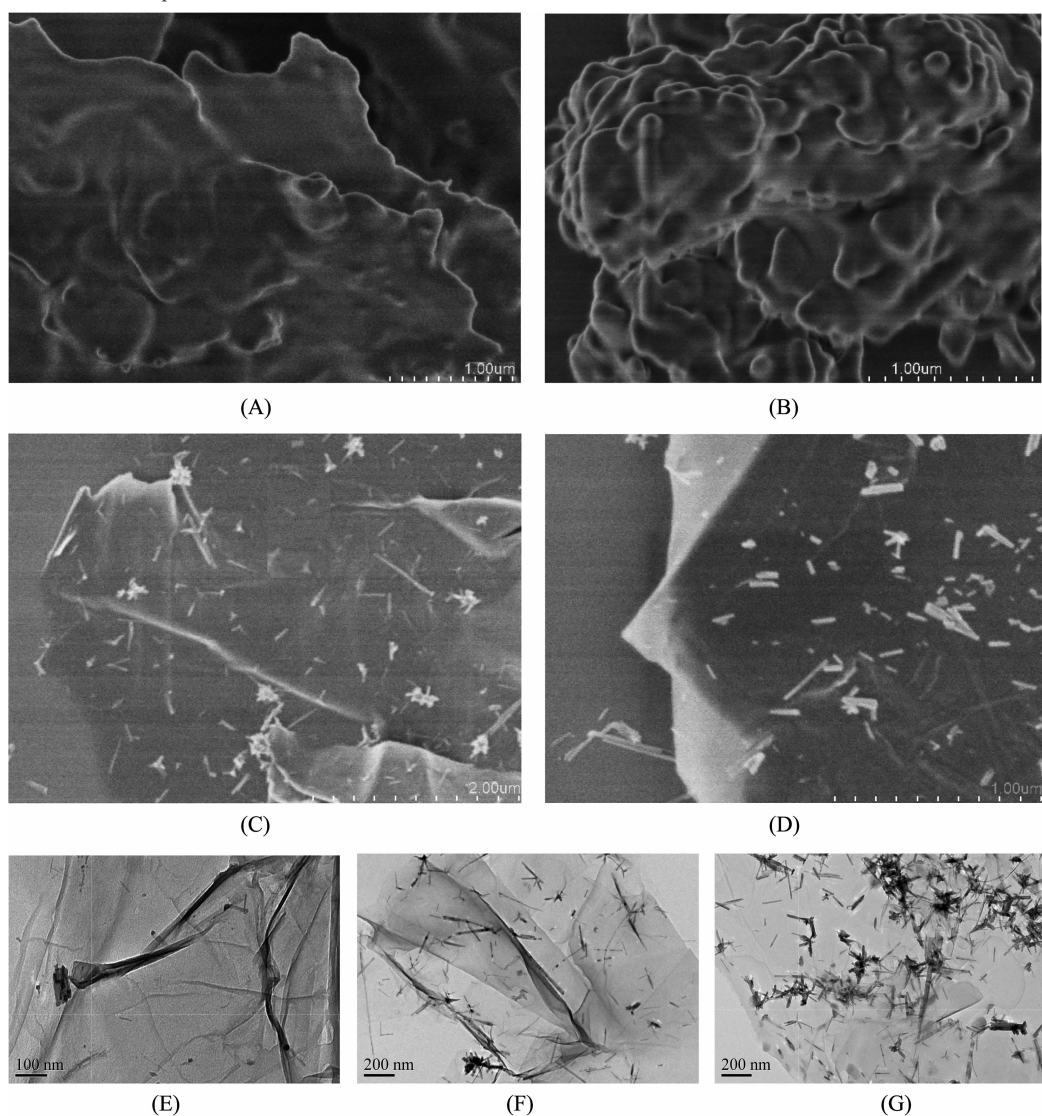


图 11 CdSe 量子点负载石墨烯随反应时间变化的 SEM 图(A) 3 h, (B) 6 h, (C) 12 h, (D) 24 h, 和 TEM 图(E) 6 h, (F) 12 h, (G) 24 h

Fig.11 SEM and TEM images of nancompoites based on graphene and CdSe quantum dots at different time intervals

负载石墨烯的 SEM 及 TEM 图谱。由图可明显观察到石墨烯的层状结构,各反应条件下的石墨烯复合物都为层状结构,且分散性较好,都可观察到少层甚至单层结构,其表面上原位生长着短棒及颗粒状的 CdSe 量子点。CdSe 量子点的成功负载可加大石墨烯的层间距,进而提高其分散性,有利于性能的提高。随反应时间的延长复合物中 CdSe 逐渐由粒子长成棒状甚至叉枝状,且时间较短时,粒子的负载数量较少。由此说明,控制反应时间在调节氧化石墨烯还原程度的同时还能控制 CdSe 量子点的形貌,进而为调整产物的性能提供了便捷手段^[40]。至于 CdSe 量子点在溶剂热条件下的具体生长机制以及石墨烯衍生物在此过程中所起的作用目前尚不清楚。

3 结 论

采用改进的 Hummer 法制备了氧化石墨烯。然后以氧化石墨烯悬浊液为原料,对氧化石墨烯的 NaBH₄ 化学还原法和乙二胺溶剂热还原法进行了比较。发现用乙二胺还原后可在石墨烯表面引入含氮基团,增加片层间的距离,提高分散性。采用乙二胺溶剂热法成功还原氧化石墨烯的同时在其表面负载 CdSe 量子点。考察了反应温度及反应时间对 CdSe 量子点负载石墨烯综合物理化学性质的影响。结果显示,反应温度对复合物中氧化石墨烯的还原程度影响不明显,提高反应温度能增强石墨烯氮基团的含量;反应时间对石墨烯还原程度的影响更加显著,通过改变反应时间可在更大范围内调节石墨烯的还原程度及表面修饰情况。SEM 及 TEM 谱图分析结果表明,反应时间还对石墨烯表面负载 CdSe 量子点的形貌有很大影响。随着反应时间的延长,CdSe 逐渐由球形长成一维短棒甚至支化结构,这为制备形貌可控的纳米复合材料提供了一种有效方法。下一步我们将详细研究不同形貌特征对 CdSe 量子点负载石墨烯中光激发电子转移情况及其太阳能电池和电存储器件性能的影响。

参考文献:

- [1] Chen J H, Jang C, Xiao S D, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, **3**:206-209
- [2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. *Solid. State. Commun.*, **2008**, **146**:351-355
- [3] Wang X S, Huang P, Feng L L, et al. *Rsc. Adv.*, **2012**, **2**:3816-3822
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**:902-907
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. *Science*, **2008**, **321**:385-388
- [6] Stoller M D, Park S J, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**:3498-3502
- [7] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. *Nat. Mater.*, **2007**, **6**:652-655
- [8] Avouris P, Xia F N, Mueller T, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, **4**:839-843
- [9] Wang X R, Ouyang Y J, Li X L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, **100**:235-238
- [10] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**:1704-1708
- [11] Xiang B, Wang P W, Zhang X Z, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**:323-328
- [12] Berger C, Song Z M, Li X B, et al. *Science*, **2006**, **312**:1191-1196
- [13] Li X S, Cai W W, Colombo L, et al. *Nano Lett.*, **2009**, **9**:4268-4272
- [14] Brodie B C. *Philos. Trans. R. Soc. London.*, **1859**, **149**:249-259
- [15] Hummer W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**:1339-1339
- [16] Staudenmaier L. *Ber D. Chem. Ges.*, **1898**, **31**:1481-1487
- [17] Ren P G, Yan D X, Ji X, et al. *Nanotechnology*, **2011**, **22**:055705.1-055705.8
- [18] Nethravathi C, Rajamathi M. *Carbon*, **2008**, **46**:1994-1998
- [19] Sun H M, Cao L Y, Lu L H. *Nano Res.*, **2011**, **4**:550-562
- [20] Dai Y Q, Jing Y, Zeng J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:18174-18179
- [21] Lu T, Pan L K, Nie C Y, et al. *Physica. Status. Solidi. A*, **2011**, **208**:2325-2327
- [22] Jarosz M V, Porter V J, Fisher B R, et al. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**:195327.1-19537.12
- [23] Luo Z, Somers L A, Dan Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**:777-781
- [24] Chen Z, Berciaud S, Nuckolls C, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**:2964-2968
- [25] Kamat P V. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, **1**:520-527
- [26] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*, **2008**, **2**:1487-1491
- [27] Williams G, Seger B, Kamat P V. *Langmuir*, **2009**, **25**:13869-13973
- [28] Cao A, Liu Z, Chu S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**:103-106
- [29] Gur I, Fromer N A, Geier M L. *Science*, **2005**, **310**:462-465
- [30] Farrow B, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:11124-11131

- [31]Lin Y, Zhang K, Chen W, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**:3033-3038
- [32]Abdallah F Z, Samay S, Sherif M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:19920-19927
- [33]Geng X M, Niu L, Xing Z Y, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:638-642
- [34]Oh W C, Chen M L, Cho K Y, et al. *Chin. J. Catal.*, **2011**,**32**:1577-1583
- [35]Chu J, Li X, Xu P. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:11283-11287
- [36]Yanga D G, Velamakannia A, Bozoklub G, et al. *J. Carbon*, **2009**,**47**:145-152
- [37]Wang X S, Yang D P, Huang G S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:17441-17444
- [38]Wang D B, Yu D B, Mo M S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**,**253**:445-451
- [39]Shama A Y W, Notley S M. *Soft. Matter.*, **2013**,**9**:6645-6653
- [40]Li C, Shi G Q. *Nanoscale*, **2012**,**4**:5549-5563