



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108410448 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(21)申请号 201810207583.3

(22)申请日 2018.03.14

(71)申请人 上海第二工业大学

地址 201209 上海市浦东新区金海路2360号

(72)发明人 施惟恒 朱志刚 黄婧 吴益华 杨完

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司 31200

代理人 王洁平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C09K 11/66(2006.01)

C07C 211/04(2006.01)

C07C 209/00(2006.01)

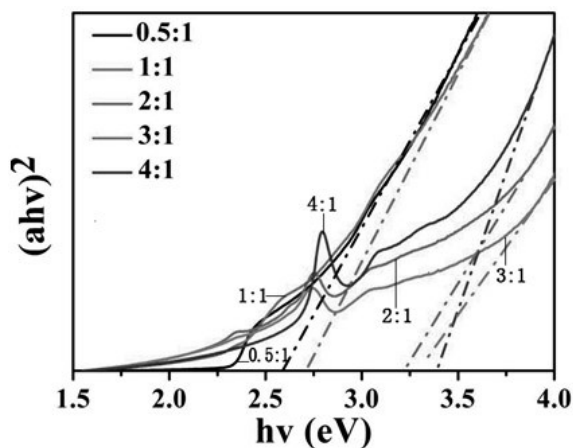
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于钙钛矿纳米材料技术领域,具体为一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法。具体步骤如下:(1)以油胺作为封装分子,在油酸辅助下,将MABr和PbBr₂溶解到DMF中,形成前驱体溶液;(2)通过再沉淀法直接将前驱体溶液加入甲苯中,析出沉淀,固液分离得到甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体。本发明成本低廉,制备工艺简单,周期短,通过改变封装分子与钙钛矿摩尔比,调控制备的钙钛矿颗粒的形貌和尺寸,发光波长,量子产率与稳定性。本发明产品的光发射率较高,可以用于发光器件。本发明得到的产品在油胺分子的作用下有更更新的空间结构,对于进一步探讨有机-无机杂化钙钛矿的机理分析有很大的研究意义。



1. 一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的制备方法,其特征在于,具体

步骤如下:

前驱体溶液的制备

以油胺作为封装分子,在油酸辅助下,将甲基溴化胺MABr和溴化铅 $PbBr_2$ 充分溶解于二甲基甲酰胺DMF中,形成前驱体溶液;

(2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

利用溶剂极性差异,通过再沉淀法将前驱体溶液加入甲苯,析出沉淀,固液分离得到甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,前驱体溶液的制备方法如下:室温下,将油酸和二甲基甲酰胺DMF混合后,加入油胺溶解,再依次加入甲基溴化胺MABr和溴化铅 $PbBr_2$,充分搅拌,形成前驱体溶液。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,搅拌速率为800 rpm/min~1200 rpm/min。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,甲基溴化胺MABr和溴化铅 $PbBr_2$ 的摩尔比为1:1;油胺和甲基胺溴化铅 $MAPbBr_3$ 的摩尔比为1:4~8:1;油酸和二甲基甲酰胺DMF的体积比为1:2~1:15。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,油胺和甲基胺溴化铅 $MAPbBr_3$ 的摩尔比为1:2~4:1;油酸和二甲基甲酰胺DMF的体积比为1:5~1:10。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,前驱体溶液和甲苯的体积比为1:30~1:50。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,固液分离采用抽滤或者离心分离方式。

8. 一种根据权利要求1~7之一所述的制备方法得到的甲基胺溴化铅纳米晶体材料。

9. 根据权利要求8所述的甲基胺溴化铅纳米晶体材料,其特征在于,其尺寸在3-20 nm之间,其形貌呈层状或颗粒状。

10. 根据权利要求9所述的甲基胺溴化铅纳米晶体材料,其特征在于,其波长在460 nm~530 nm范围内;随着油胺用量的增大,其在日光灯下由黄色到无色过渡,在350 nm紫外激发下,样品颜色由绿光到蓝光递变。

一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钙钛矿材料技术领域,特别涉及一种有机-无机杂化钙钛矿材料,更具体地说,涉及一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 如今在组分繁多的钙钛矿中,金属有机卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 由于其吸收光谱能够涵盖比较宽的太阳光谱,而且电子和空穴迁移率较高,可以被用于制备能量转换效率高达20%的太阳电池。金属有机卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿在太阳电池领域的成功使人们思考它是否也能作为一种发光材料。人们发现,金属有机卤化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿体材料确实可以发光,不过由于其激子结合能较小,缺陷较多,导致它发光的量子效率较低,在一定程度上限制了其在发光领域的应用。与体材料相比,量子点具有量子限域效应,激子结合能较大,因而通常具有更高的发光效率。另外,量子点的表面可以方便地被调控,从而使其可以自由地被应用到各种器件结构中。

[0003] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点的可见-紫外吸收峰位是505 nm,PL发光峰位是515 nm,峰的半高宽是21 nm (约96 meV)。相比于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 体材料的发光峰位 545 nm,量子点的发光峰位蓝移了约30 nm (约131 meV),体现了量子限域效应;而且, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点的发光峰的半高宽很窄,表明量子点尺寸分布单一性很好。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种稳定性好、光发射率高的油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法。本发明通过油胺作为封装分子来调控甲基胺溴化铅纳米晶体材料的形貌,大小,发光性能,制备方法简单,制备的甲基胺溴化铅纳米晶体材料,本发明的目的是通过以下技术方案来实现的。

[0005] 本发明提供一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的制备方法,具体步骤如下:

(1) 前驱体溶液的制备

以油胺作为封装分子,在油酸辅助下,将甲基溴化胺MABr和溴化铅 PbBr_2 充分溶解于二甲基甲酰胺DMF中,形成前驱体溶液;

(2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

利用溶剂极性差异,通过再沉淀法将前驱体溶液加入甲苯,析出沉淀,固液分离得到甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体。

[0006] 本发明中,步骤(1)中,前驱体溶液的制备方法如下:室温下,将油酸和二甲基甲酰胺DMF混合后,加入油胺混合,再依次加入甲基溴化胺MABr和溴化铅 PbBr_2 ,充分搅拌,形成前驱体溶液。

[0007] 本发明中,搅拌速率为800 rpm/min~1200 rpm/min。

[0008] 本发明中,步骤(1)中,甲基溴化胺MABr和溴化铅 $PbBr_2$ 的摩尔比为1:1;油胺和甲基胺溴化铅MAPbBr₃的摩尔比为1:4~8:1;油酸和二甲基甲酰胺DMF的体积比为1:2~1:15。

[0009] 本发明中,步骤(1)中,油胺和甲基胺溴化铅MAPbBr₃的摩尔比为1:2~4:1;油酸和二甲基甲酰胺DMF的体积比为1:5~1:10。

[0010] 本发明中,步骤(2)中,前驱体溶液和甲苯的体积比为1:30~1:50。

[0011] 本发明中,步骤(2)中,固液分离采用抽滤或者离心分离方式。

[0012] 本发明还提供一种根据上述的制备方法得到的甲基胺溴化铅纳米晶体材料。优选的,其尺寸在3-20 nm之间,其形貌呈层状或颗粒状。

[0013] 本发明中,甲基胺溴化铅纳米晶体材料的波长在460 nm~ 530 nm范围内;随着油胺用量的增大,其在日光灯下由黄色到无色过渡,在350 nm紫外激发下,样品颜色由绿光到蓝光递变。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

本发明采用快速滴定法合成光发射率高的甲基胺溴化铅有机-无机杂化钙钛矿纳米晶体材料,可通过改变封装分子与钙钛矿摩尔比,调控制备的钙钛矿颗粒的形貌,尺寸,发光波长,量子产率与稳定性。制备得到的钙钛矿从各向异性的层状结构逐渐变化为各向同性的颗粒结构,继而转变为钙钛矿颗粒晶胞被封装分子撑大。晶胞撑大可允许其他离子或分子的掺杂或插入的可能,这将带来许多新的应用。本发明通过调节油胺和钙钛矿的摩尔比,可以制备得到波长在460 nm~ 530 nm范围内的钙钛矿量子点;在日光灯下样品由黄色到无色逐渐过渡,在350 nm紫外激发下,样品颜色由绿光到蓝光逐渐递变。

附图说明

[0015] 图1为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料在日光灯和紫外灯下的发光情况。

[0016] 图2为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的X射线衍射(XRD)图谱。

[0017] 图3为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的发射光谱图和吸收光谱图。

[0018] 图4为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的光学带隙图。

[0019] 图5为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的TEM图。

[0020] 图6为本发明的制备机理示意图。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图和实施例对本发明的技术方案进行详细阐述。

[0022] 实施例1 OPR=0.5:1条件下甲基胺溴化铅钙钛矿晶体材料的制备

(1) 前驱体溶液的制备

量取1 mL油酸和7 mL二甲基甲酰胺(DMF)加入烧杯中搅拌;随后加入油胺16 μ L,控制OPR=0.5(OPR为油胺与钙钛矿的摩尔比),持续搅拌;最后,依次向烧杯中添加摩尔比为1:1的甲基溴化胺(MABr)和溴化铅($PbBr_2$),继续搅拌,搅拌速率800rpm/min,所有操作过程都在室温中进行。

[0023] (2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

取另一个烧杯,添加10 mL甲苯,量取(1)前驱体溶液200 μ L快速加入烧杯中,离心机离心,取得上清液保存,进行相关性能测试,离心速率8000 rpm/min。

[0024] 实施例2 OPR=1:1条件下甲基胺溴化铅钙钛矿晶体材料的制备**(1) 前驱体溶液的制备**

量取1 mL油酸和7 mL二甲基甲酰胺(DMF)加入烧杯中搅拌;随后加入油胺32 μ L,控制OPR=1(OPR为油胺与钙钛矿的比值),持续搅拌;最后,依次向烧杯中添加摩尔比为1:1的甲基溴化胺(MABr)和溴化铅(PbBr₂),继续搅拌,搅拌速率800rpm/min~1200 rpm/min,所有操作过程都在室温中进行。

[0025] (2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

取另一个烧杯,添加10 mL甲苯,量取(1)前驱体溶液200 μ L快速加入烧杯中,离心机离心,取得上清液保存,进行相关性能测试,离心速率8000rpm/min。

[0026] 实施例3 OPR=2:1条件下甲基胺溴化铅钙钛矿晶体材料的制备**(1) 前驱体溶液的制备**

量取1 mL油酸和7 mL二甲基甲酰胺(DMF)加入烧杯中搅拌;随后加入油胺64 μ L,控制OPR=2(OPR为油胺与钙钛矿的摩尔比),持续搅拌;最后,依次向烧杯中添加摩尔比为1:1的甲基溴化胺(MABr)和溴化铅(PbBr₂),继续搅拌,搅拌速率1000 rpm/min,所有操作过程都在室温中进行。

[0027] (2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

取另一个烧杯,添加10 mL甲苯,量取(1)前驱体溶液300 μ L快速加入烧杯中,离心机离心,取得上清液保存,进行相关性能测试,离心速率10000rpm/min。

[0028] 实施例4 OPR=3:1条件下甲基胺溴化铅钙钛矿晶体材料的制备**(1) 前驱体溶液的制备**

量取1 mL油酸和7 mL二甲基甲酰胺(DMF)加入烧杯中搅拌;随后加入油胺96 μ L,控制OPR=3(OPR为油胺与钙钛矿的摩尔比),持续搅拌;最后,依次向烧杯中添加摩尔比为1:1的甲基溴化胺(MABr)和溴化铅(PbBr₂),继续搅拌,搅拌速率800rpm/min,所有操作过程都在室温中进行。

[0029] (2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

取另一个烧杯,添加10 mL甲苯,量取(1)前驱体溶液200 μ L快速加入烧杯中,离心机离心,取得上清液保存,进行相关性能测试,离心速率90000rpm/min。

[0030] 实施例5 OPR=4:1条件下甲基胺溴化铅钙钛矿晶体材料的制备**(1) 前驱体溶液的制备**

量取1 mL油酸和7 mL二甲基甲酰胺(DMF)加入烧杯中搅拌;随后加入油胺128 μ L,控制OPR=4(OPR为油胺与钙钛矿的摩尔比),持续搅拌;最后,依次向烧杯中添加摩尔比为1:1的甲基溴化胺(MABr)和溴化铅(PbBr₂),继续搅拌,搅拌速率1200 rpm/min,所有操作过程都在室温中进行。

[0031] (2) 甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体的制备

取另一个烧杯,添加10 mL甲苯,量取(1)前驱体溶液300 μ L快速加入烧杯中,离心机离心,取得上清液保存,进行相关性能测试,离心速率8000 rpm/min。

[0032] 如图1所示,使用波长为365 nm紫外灯激发制备得到实施例1-5的钙钛矿悬浮液,从OPR=0.5到OPR=4所有悬浮液都显示出明亮的荧光。悬浮液的颜色由OPR=0.5时的绿光到OPR=2条件下的蓝绿光,最后到OPR=4条件下的蓝光,样品的颜色变化从橘色到无色。从颜色变化可以明显的显示出蓝移现象。

[0033] 如图2所示为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的X射线衍射(XRD)图谱。以上结果表明:OPR=0.5条件下有(001)、(002)两个衍射峰,随着OPR的增加,在OPR=1和OPR=2条件下衍射峰增加,分别为(001)、(002)、(003)、(004),该现象可以说明,OPR的增加改变了钙钛矿物质的结构,即由各向异性(OPR=0.5)转变为各向同性(OPR=1、2)。当OPR>2,衍射峰出现在小角度位置,根据布拉格公式分析,表明晶格间距增加,晶体结构发生转变。对此相关文献介绍,小角度的衍射峰表明钙钛矿物质从三维结构转变为二维结构,即从 ABX_3 变化为 A_2BX_4 ,发生了再结晶过程。

[0034] 如图3所示为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的发射光谱图和吸收光谱图。结果显示,随着OPR从0.5增加到4,发射峰从530 nm蓝移到460 nm,该结果与之前的丙酮沉淀法得到相同的结果。OPR=0.5条件下呈现出530 nm的单峰;OPR=4条件下呈现出460 nm的单峰;OPR=1,2,3条件下显示出更宽的峰,为多峰的组合。随着OPR的增加,总体显示蓝移趋势,该变化趋势与量子限域效应相一致。与之相对应的吸收光谱中的吸收峰也有相同的变化趋势,随着OPR的增加,吸收峰从500 nm蓝移到430 nm。

[0035] 表1为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的量子产率、能量带隙、元素含量比表。

[0036] 表1

OPR	0.5:1	1:1	2:1	3:1	4:1
QY (%)	70	68.6	36.7	21.3	10.9
禁带宽度 (eV)	2.6	2.7	3.2	3.3	3.4
Br/Pb 比	2.7:1	2.5:1	2.5:1	3.0:1	4.1:1

结合表1和图4分析,随着OPR的增加, $CH_3NH_3PbBr_3$ 绝对量子产率从70%降低到10.9%,因为油胺作为封装分子限制颗粒的尺寸增长,随着油胺比例的增加,材料尺寸逐渐减小,表面缺陷逐渐增加,造成更多非辐射复合,从而造成更低的量子产率。因而小比值OPR悬浮液在常温条件下具有很好的稳定性,OPR=0.5悬浮液的荧光性能可以保持十个月左右。另一方面,量子产率较低的大比例OPR样品,其随着放置时间的增加,量子产率会有所增加,物质表面缺陷减少,发射峰波长发生红移,荧光颜色从蓝色变化到绿色,同时伴随着沉淀的产生。对不同OPR比例的 $CH_3NH_3PbBr_3$ 纳米晶体中的元素进行能量色散谱分析,铅与溴的元素含量比值都接近1:3,符合 $CH_3NH_3PbBr_3$ 纳米晶体化学计量比,说明封装分子的增加不影响钙钛矿物质的组成。由于量子限域效应,尺寸小的量子点表面缺陷更多,带隙能量由2.6 eV增加到3.4 eV。

[0037] 图5中TEM照片直观的显示出不同OPR条件下样品的形态学尺寸,在OPR=0.5条件下,样品属于自组装纳米层结构,物质直径大约10-20 nm左右。当OPR增加到2,通过钙钛矿晶体形态学分析,属于球状纳米颗粒结构,平均直径在7-9 nm左右。在OPR=4条件下,钙钛矿晶体转变为直径(3-5 nm)更小的纳米颗粒结构。其结果与上述荧光性能的蓝移现象,XRD中衍射峰的变化,光学带隙的变化等分析结果相一致。可见,油胺作为封装分子可以有效调节

CH₃NH₃PbBr₃物质的尺寸大小,从而更加便利地得到不同光学性能的CH₃NH₃PbBr₃材料。

[0038] 从几何学角度对其机理进行解释,油胺封装分子的几何结构是以C=C双键为中心的长链,类似于直径为6.8 Å,高度为20.473 Å的圆柱体形状,如图6所示。钙钛矿PbBr₃构成的八面体结构尺寸为6.0 Å,与油胺分子的宽度尺寸接近。基于上述数据猜想,油胺分子通过镶嵌在PbBr₃八面体空间中对材料进行封装,阻止材料团聚,进而形成纳米级结构。所以,理论上油胺分子与钙钛矿物质的最佳数量比为1:1,即OPR=1条件下,油胺分子与钙钛矿物质完全匹配。在OPR<1条件下,制备得到的CH₃NH₃PbBr₃物质尺寸较大,为片状结构;当OPR≥1条件下,更多的油胺分子需要与钙钛矿物质结合,即油胺分子进行多方位的安插,从而形成尺寸更小的钙钛矿物质(图5),物质结构展现出更强的各向同性性能(图4);继续增大油胺分子用量(OPR>>1),依据布拉格公式计算XRD晶格间距,对其进一步分析,具体计算数据如表2所示,表2为实施例1-实施例5制得的甲基胺溴化铅纳米晶体材料的XRD相关数据汇总表。

[0039] 表2

	2θ	θ	sin θ	d (nm)	sin²θ
OPR=0.5:1	14.93	7.47	0.13	0.59	0.017
	30.12	15.06	0.26	0.30	0.068
OPR=1:1	14.95	7.48	0.13	0.59	0.017
	30.16	15.08	0.26	0.30	0.068
	45.87	22.93	0.39	0.20	0.152
	62.60	31.30	0.52	0.15	0.270
OPR=2:1	14.86	7.43	0.13	0.60	0.017
	30.12	15.06	0.26	0.30	0.068
OPR=3:1	6.52	3.26	0.06	1.35	0.003
	8.70	4.35	0.08	1.01	0.006
	10.90	5.45	0.10	0.81	0.009
	13.01	6.51	0.11	0.68	0.013
OPR=4:1	6.58	3.29	0.06	1.35	0.003
	8.77	4.39	0.08	1.01	0.006
	10.87	5.44	0.10	0.81	0.009
	13.09	6.54	0.11	0.68	0.013

在OPR=3和OPR=4两组数据中晶面间距为1.35 nm,其恰好接近PbBr₃八面体的尺寸与油胺分子的宽度之和。我们猜测更多的油胺封装分子可能安插于钙钛矿层与层之间,使得单体晶胞膨胀(图6)。从而解释了XRD图谱中低角度衍射峰是由于更多油胺封装分子镶嵌在晶胞中导致形成的。

[0040] 以上仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人

员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

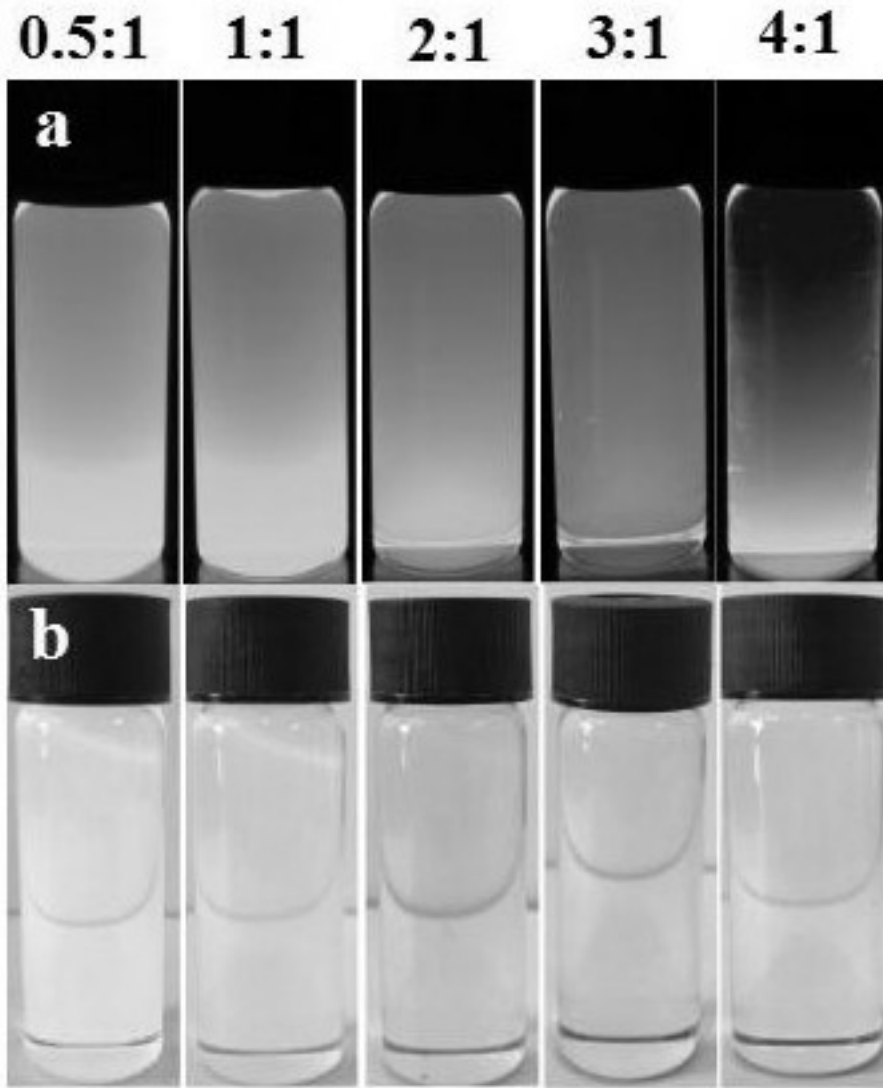


图 1

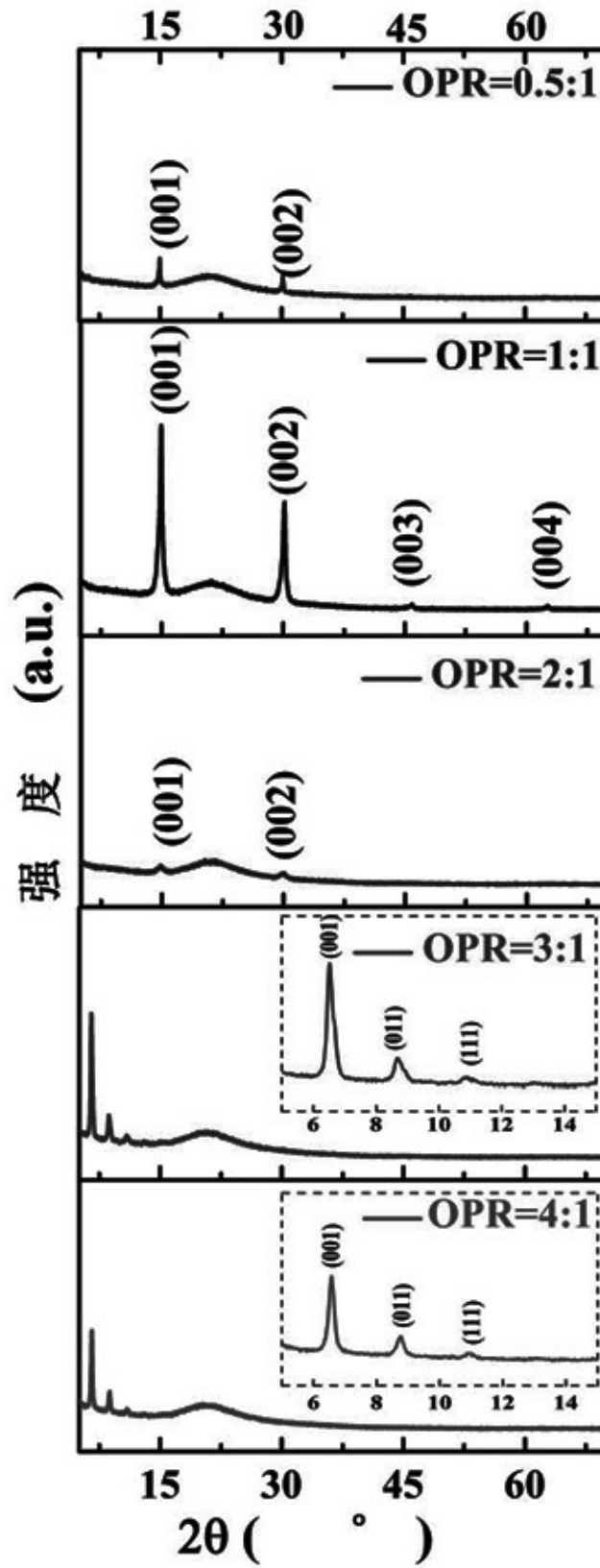


图 2

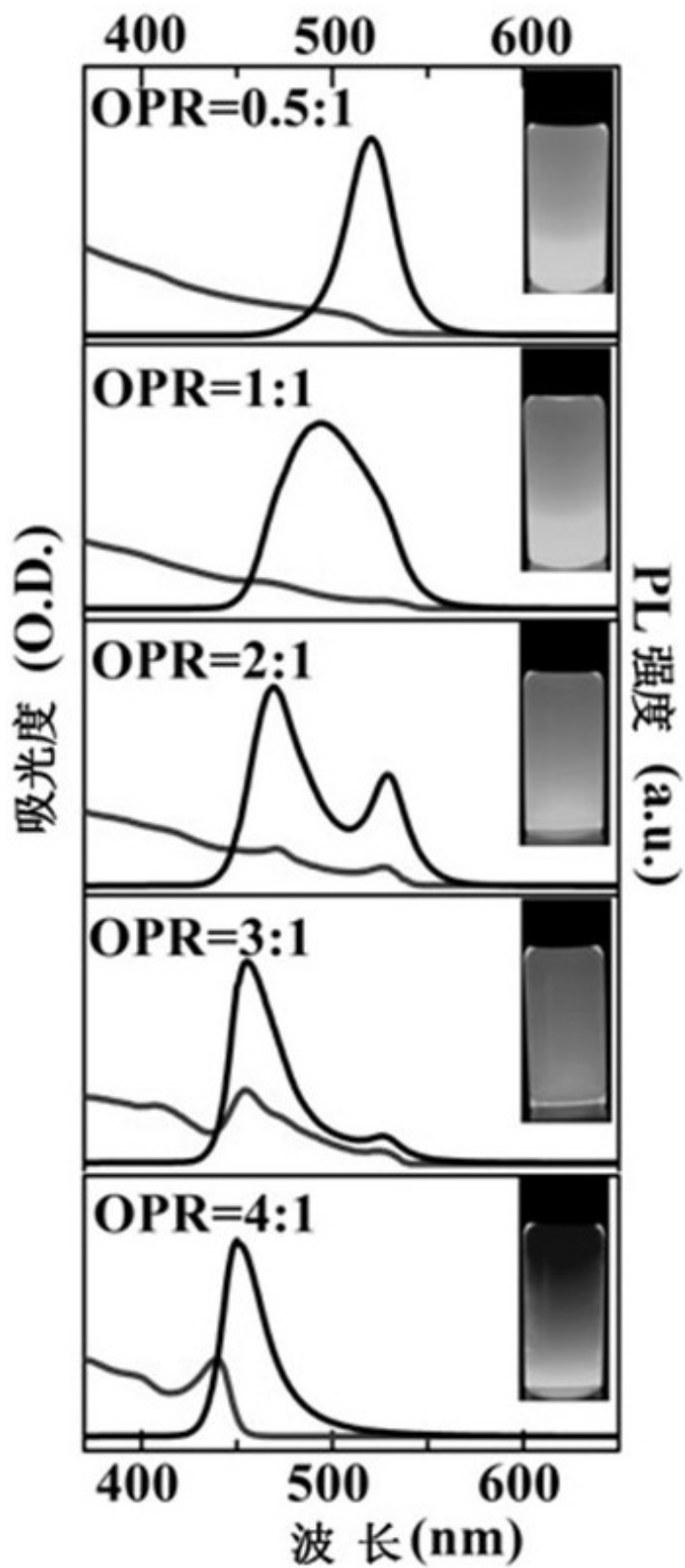


图 3

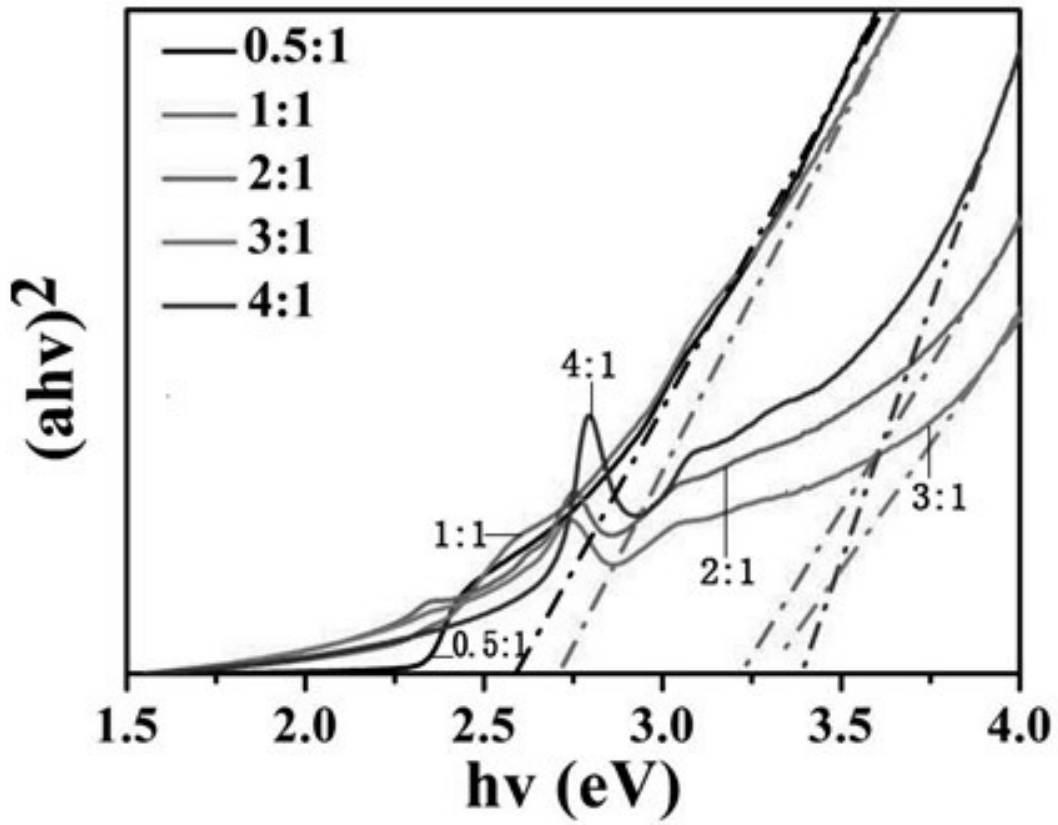


图 4

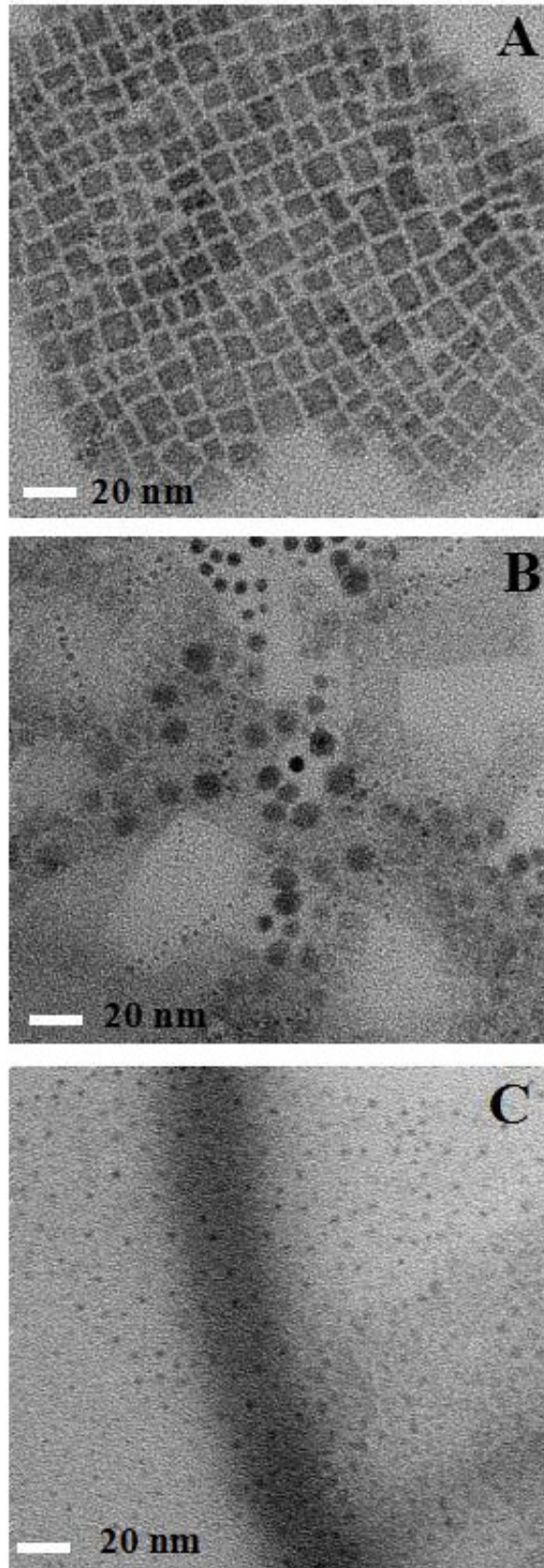


图 5

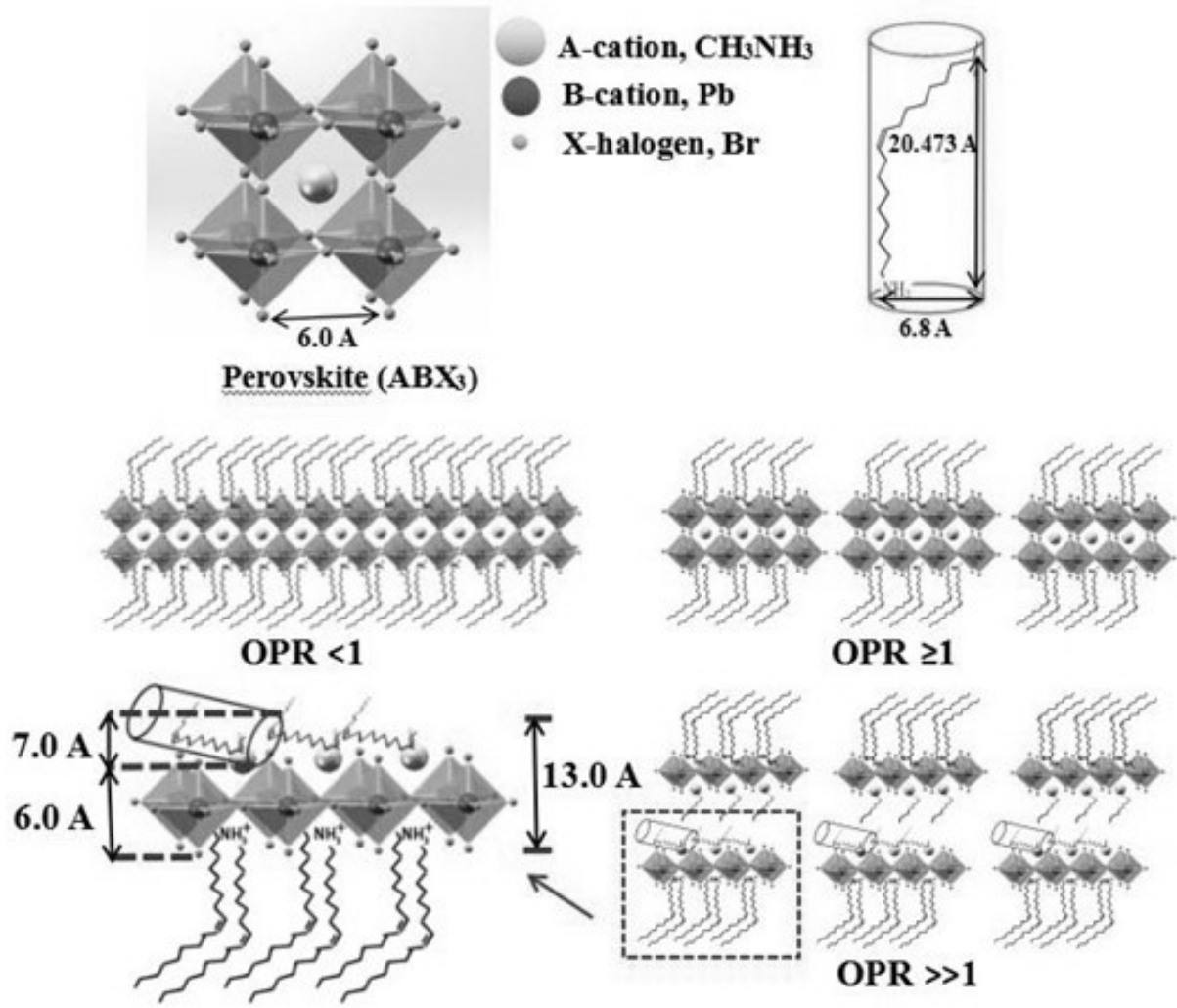


图 6

专利名称(译)	一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN108410448A	公开(公告)日	2018-08-17
申请号	CN201810207583.3	申请日	2018-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	上海第二工业大学		
申请(专利权)人(译)	上海第二工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	上海第二工业大学		
[标]发明人	施惟恒 朱志刚 黄婧 吴益华 杨完		
发明人	施惟恒 朱志刚 黄婧 吴益华 杨完		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/66 C07C211/04 C07C209/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07C209/00 C09K11/664 C07C211/04		
代理人(译)	王洁平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于钙钛矿纳米材料技术领域，具体为一种油胺作为封装分子的甲基胺溴化铅纳米晶体材料及其制备方法。具体步骤如下：(1)以油胺作为封装分子，在油酸辅助下，将MABr和PbBr₂溶解到DMF中，形成前驱体溶液；(2)通过再沉淀法直接将前驱体溶液加入甲苯中，析出沉淀，固液分离得到甲基胺溴化铅钙钛矿纳米晶体。本发明成本低廉，制备工艺简单，周期短，通过改变封装分子与钙钛矿摩尔比，调控制备的钙钛矿颗粒的形貌和尺寸，发光波长，量子产率与稳定性。本发明产品的光发射率较高，可以用于发光器件。本发明得到的产品在油胺分子的作用下有更更新的空间结构，对于进一步探讨有机-无机杂化钙钛矿的机理分析有很大的研究意义。

