



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110129039 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910514990.3

(22)申请日 2019.06.13

(71)申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72)发明人 刘红梅 韩佳 穆云云 李行

方晓惠 张新平

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

有限公司 11203

代理人 张立改

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 209/00(2006.01)

C07C 211/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法

(57)摘要

一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,属于发光材料技术领域。该方法将 RNH_3Br 与 PbBr_2 溶于极性有机溶剂中并加入一定量的烷基胺类晶粒抑制剂以形成前驱体溶液,取适量前驱体溶液滴加入临界极性混合有机溶剂中,使钙钛矿纳米晶析出。本发明在常温下进行,制备过程简便,反应时间短,产率高。所获得的钙钛矿纳米晶具有良好的稳定性和较高的荧光效率,在电致发光、显示器件、激光器件中具有潜在的应用前景。

1. 一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 PbBr_2 和短链烷基溴化胺(RNH_3Br)溶解在极性有机溶剂中, $\text{RNH}_3\text{Br}:\text{PbBr}_2$:极性有机溶剂的摩尔比为 $1:(1-1.3):(30-80)$,优选 $1:1.2:65$;

(2) 在上述步骤(1)所得混合溶液中加入长链烷基胺形成前驱体溶液,短链烷基溴化胺 RNH_3Br 与长链烷基胺的摩尔比为 $1:(1.2-2.4)$;

(3) 将一种弱极性溶剂与一种中强极性溶剂混合形成临界极性混合有机溶剂,中强极性溶剂与弱极性溶剂的体积比为 $(0.12-0.36):1$,优选 $(0.2-0.24):1$;

(4) 在搅拌的条件下,将步骤(2)中配制的前驱体溶液加入到步骤(3)中的临界极性混合有机溶剂中,便立即获得亮绿色钙钛矿纳米晶悬浊液;前驱体溶液与临界极性的有机溶剂的体积比为 $1:(10-12)$;

(5) 将制备得到的钙钛矿纳米晶悬浊液离心分离,得到 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末状荧光钙钛矿纳米晶,R为甲基或乙基。

2. 按照权利要求1所述的一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的短链烷基溴化胺优选甲基或乙基溴化胺。

3. 按照权利要求1所述的一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的极性有机溶剂为极性 ≥ 6.4 的二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、 γ -丁内酯(GBL)。

4. 按照权利要求1所述的一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的长链烷基胺为饱和直链烷基胺,其结构通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ 、 $6 \leq n \leq 12$ 。

5. 按照权利要求1所述的一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的临界极性的混合溶剂其组成为:极性 ≤ 0.1 的弱极性溶剂与 $4 \leq$ 极性 ≤ 5.4 的中等极性溶剂。

6. 按照权利要求1所述的一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)采用快速搅拌,速度为 $1000-1500\text{rpm}$,前驱体溶液的滴加速度为 $1-10\mu\text{L/s}$ 。

一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶荧光材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钙钛矿结构 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 荧光纳米晶的高效率制备方法,属于纳米材料、荧光材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,有机/无机杂化钙钛矿结构的材料 MAPbX_3 (其中 MA =甲基胺, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I ,或混合的 Cl/Br 和 Br/I 体系)由于结合了有机和无机材料优异的机械性能(有机材料)和电子流动性(无机材料),具有良好的稳定性,低缺陷密度,高的载流子迁移率和高光吸收系数,在光电子领域取得了突破性的进展。其中钙钛矿量子点、纳米晶因具有量子尺寸效应、发射谱线窄、激发谱线宽等优点,在发光二极管、平板显示、太阳能电池、荧光材料等光电器件领域拥有着广泛的应用前景。

[0003] 再沉淀方法是一种通过溶剂混合制备相应粉体颗粒的简单技术,可以用于制备不同形貌的有机纳米材料。该方法利用有机分子在不同溶剂中溶解度的不同,向剧烈搅拌的有机不良溶剂中逐滴注入溶解了相应化学成分的混合溶液,并保持搅拌速率的恒定,在混合溶液注入过程中伴随着纳米晶体的聚集成核生长,并经过离心分离、干燥获得粉末样品。再沉淀法使用的实验装置简单,操作简便,因此实验所需成本低,被广泛应用于有机纳米晶,有机染料的制备等。

[0004] 2014年L. C. Schmidt等人利用再沉淀法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米颗粒(J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 850-853),该方法将正辛基溴化胺或者中长链的溴化胺溶解在含有油酸(OA)的十八烯溶液(ODE)中,加热至 80°C ,然后向其中加入甲基溴化胺和溴化铅的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)混合溶液,最后加入极性溶剂丙酮诱导沉淀得到了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 颗粒,发光波长为526nm左右,由于颗粒直径较大,荧光量子产率只有20%。2015年北京理工大学钟海政教授利用再沉淀法在室温下获得杂化钙钛矿结构的量子点(CN104388089A),该方法将无机卤化物盐、卤化有机胺、中长链有机胺及长链有机酸溶解在极性较大的溶剂中得到前驱体溶液,再在剧烈搅拌下将前驱体溶液滴入极性小的有机溶剂中,反应2h后离心分离去除沉淀,获得钙钛矿量子点,其荧光量子产率为60%,但是该方法获得的钙钛矿量子点产率低,并产生大量含铅废料,为进一步的应用研究带来局限。2018年浙江理工大学的徐凌波教授课题组提出了另一种室温下制备钙钛矿量子点的方法(CN108219786A),他们将无机卤化物盐、卤化有机胺溶于有机溶液形成前驱体溶液,然后向前驱体溶液中快速加入表面活性剂,搅拌18~24h使溶液混合均匀,最后将上述溶液加入到不良溶剂中,获得钙钛矿量子点,其荧光量子产率然接近90%,但制备时间较长。

[0005] 综上,目前再沉淀法制备有机-无机杂化钙钛矿荧光材料的方法,不同程度的存在产品性能差,制备过程耗时长、产率低、高污染等缺点。本发明提出了一种简单、高效制备高荧光量子产率 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿的纳米晶的新方法。

发明内容

[0006] 本发明提出一种新的有机-无机杂化钙钛矿荧光纳米晶的再沉淀制备方法,通过制备临界极性的有机溶剂,在室温下以及空气中高效率的制备绿光发射的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 杂化钙钛矿纳米晶,其直径10-20nm。制备过程简便,制备得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿纳米晶具有良好的稳定性和较高的荧光效率。

[0007] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿纳米晶的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将 PbBr_2 和短链烷基溴化胺(RNH_3Br , R为甲基或乙基)溶解在极性有机溶剂中, $\text{RNH}_3\text{Br}:\text{PbBr}_2$:极性有机溶剂的摩尔比为1:(1-1.3):(30-80),优选1:1.2:65;

[0009] (2) 在上述步骤(1)所得混合溶液中加入长链烷基胺形成前驱体溶液,短链烷基溴化胺 RNH_3Br 与长链烷基胺的摩尔比为1:(1.2-2.4);

[0010] (3) 将一种弱极性溶剂与一种中强极性溶剂混合形成临界极性混合有机溶剂,中强极性溶剂与弱极性溶剂的体积比为(0.12-0.36):1,优选(0.2-0.24):1;

[0011] (4) 在快速(1000-1500rpm)搅拌的条件下,将步骤(2)中配制前驱体溶液以1-10 $\mu\text{L/s}$ 的速度缓慢加入到步骤(4)中的临界极性混合有机溶剂中,便立即获得亮绿色钙钛矿纳米晶悬浊液;前驱体溶液与临界极性的有机溶剂的体积比为1:(10-12);

[0012] (4) 将制备得到的钙钛矿纳米晶悬浊液在5000-8000rpm条件下离心分离5-10min,得到 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末状荧光钙钛矿纳米晶,R为甲基或乙基;

[0013] 其中,步骤(1)中所述的短链烷基溴化胺优选甲基或乙基溴化胺;

[0014] 步骤(1)中所述的极性有机溶剂为极性 ≥ 6.4 的二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、 γ -丁内酯(GBL)等;

[0015] 步骤(2)中所述的长链烷基胺为饱和直链烷基胺,其结构通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 、 $6 \leq n \leq 12$,可选用正己胺、正辛胺、十二烷胺、十六烷基胺等;

[0016] 步骤(3)中所述的临界极性的混合溶剂其组成为:极性 ≤ 0.1 的弱极性溶剂如正己烷、环己烷、甲苯、氯仿等与 $4 \leq$ 极性 ≤ 5.4 的中等极性溶剂如叔丁醇、丙酮、乙醇等的混合溶液,弱极性溶剂与中等极性溶剂的体积比为(0.12-0.36):1,其极性恰好能够诱导直径10-20nm的荧光钙钛矿纳米晶形成。

[0017] 本发明方法制备的高荧光量子产率杂化钙钛矿纳米晶材料,其制备原理为:短链烷基溴化胺和 PbBr_2 可以同时溶解于DMF或DMSO等极性溶剂中形成前驱体溶液;DMF或DMSO与弱极性溶剂(如正己烷、环己烷)不互溶,如果在弱极性溶剂中掺入少量的叔丁醇、丙酮、乙醇等中等极性溶剂,获得临界极性溶剂,该混合溶剂便刚好能与DMF或DMSO溶液互溶。把溶解了短链烷基溴化胺和 PbBr_2 的DMF或DMSO前驱体溶液加入上述临界极性溶剂中,前驱体中的极性溶剂在逐渐溶解于临界溶剂的同时,钙钛矿纳米晶从溶液中缓慢析出。同时,由于溶液中存在长链烷基胺作为晶粒抑制剂,烷基胺阳离子位于共顶点的 PbX_6 正八面体的周围,充当纳米颗粒的配体,能够限制晶体阵列在三维方向的延伸生长,从而控制钙钛矿的结晶尺寸,获得高荧光量子产率、直径10-20nm的 $\text{RNH}_3\text{PbBr}_3$ 杂化钙钛矿纳米晶。

[0018] 本发明提出的杂化钙钛矿纳米晶材料的制备方法具有以下优点:

[0019] (1) 用本发明方法制备的杂化钙钛矿纳米晶荧光材料,在常温下即可进行,用时较短,操作简单,成本低廉;

[0020] (2) 通过的临界溶剂极性,控制钙钛矿纳米晶的形成速率,方法简单,可控性强。

[0021] (3) 本发明方法制备合成的绿光发射 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 杂化钙钛矿纳米晶, 荧光量子产率高;

[0022] (3) 本发明方法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 杂化钙钛矿纳米晶, 可以稳定分散在甲苯、氯仿、正己烷、环己烷、乙酸乙酯等多种有机溶剂中, 可用于电致发光及激光器的研究。

附图说明

[0023] 图1为实施例1中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶溶液在日光灯下的照片, 为黄绿色;

[0024] 图2为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶溶液在日光灯及紫外灯下的照片; 在日光灯下为黄绿色, 在紫外灯下为绿色;

[0025] 图3为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶的吸收与荧光光谱;

[0026] 图4为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶的透射电镜图片;

[0027] 图5为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶的荧光衰减曲线;

[0028] 图6为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶粉末在日光灯及紫外灯下的照片; 在日光灯下为黄绿色, 在紫外灯下为绿色;

[0029] 图7为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜样品的吸收与荧光光谱;

[0030] 图8为实施例2中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 薄膜样品的XRD衍射图。

具体实施方式

[0031] 以下结合附图和具体实施例对本发明的技术方案做进一步描述。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例以正己胺作为晶粒抑制剂, 以正己烷和丙酮的混合溶液制备临界极性溶剂, 获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶, 具体步骤为:

[0034] (1) 使用电子天平称量11.6mg 甲基溴化胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)和45mg 溴化铅(PbBr_2), 将有机组分 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和无机组分 PbBr_2 同时溶解于0.5mL 二甲基甲酰胺(DMF)中, 随后向其中加入20 μL 正己胺, 形成钙钛矿前驱体溶液。

[0035] (2) 用移液管分别量取5mL正己烷和1.2mL丙酮, 倒入容量为25mL的单口烧瓶中。

[0036] (3) 在1000rpm的搅拌条件下, 将前驱体溶液以1 $\mu\text{L}/\text{s}$ 的速度加入到单口瓶中, 得到黄绿色的杂化钙钛矿纳米晶悬浊液。

[0037] (4) 使用移液器将纳米晶悬浊液转移到5mL的离心管中, 利用高速台式离心机离心10min, 转速选择8000rpm, 倒掉上层清液, 反复多次操作得到沉淀物。将沉淀物放置于真空干燥罐中一段时间, 即得到干燥的粉末状钙钛矿纳米晶样品。

[0038] (5) 将10mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末样品溶于0.3mL的正己烷中, 超声分散后, 涂覆到玻璃基底上, 待溶剂挥发便可得到钙钛矿纳米晶的薄膜样品。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例以正辛胺作为晶粒抑制剂, 以正己烷和叔丁醇的混合溶液制备临界极性溶剂, 获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶, 具体步骤为:

[0041] (1) 使用电子天平称量11.6mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和45mg PbBr_2 , 将有机组分 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和无机组分 PbBr_2 同时溶解于0.5mL DMF中, 随后向其中加入25 μL 正辛胺, 形成钙钛矿前驱体溶液。

[0042] (2) 用移液管分别量取5mL正己烷和1mL叔丁醇, 倒入容量为25mL的单口烧瓶中。

[0043] (3) 在1500rpm的搅拌条件下,将前驱体溶液以5 μ L/s的速度加入到单口瓶中,得到黄绿色的杂化钙钛矿纳米晶悬浊液。

[0044] (4) 使用移液器将纳米晶悬浊液转移到5mL的离心管中,利用高速台式离心机离心10min,转速选择8000rpm,倒掉上层清液,反复多次操作得到沉淀物。将沉淀物放置于真空干燥罐中一段时间,即得到干燥的粉末状钙钛矿纳米晶样品。

[0045] (5) 将10mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末样品溶于0.3mL的正己烷中,超声分散后,涂覆到玻璃基底上,待溶剂挥发便可得到钙钛矿纳米晶的薄膜样品。

[0046] 实施例3

[0047] 本实施例以十六烷胺作为晶粒抑制剂,以正己烷和叔丁醇的混合溶液制备临界极性溶剂,获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶,具体步骤为:

[0048] (1) 使用电子天平称量11.6mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和45mg PbBr_2 ,将有机组分 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和无机组分 PbBr_2 同时溶解于0.5mL DMF中,随后向其中加入30 μ L十六烷胺,形成钙钛矿前驱体溶液。

[0049] (2) 用移液管分别量取5mL正己烷和1mL乙醇,倒入容量为25mL的单口烧瓶中。

[0050] (3) 在1200rpm的搅拌条件下,将前驱体溶液以10 μ L/s的速度加入到单口瓶中,得到黄绿色的杂化钙钛矿纳米晶悬浊液。

[0051] (4) 使用移液器将纳米晶悬浊液转移到5mL的离心管中,利用高速台式离心机离心10min,转速选择8000rpm,倒掉上层清液,反复多次操作得到沉淀物。将沉淀物放置于真空干燥罐中一段时间,即得到干燥的粉末状钙钛矿纳米晶样品。

[0052] (5) 将10mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 粉末样品溶于0.3mL的正己烷中,超声分散后,涂覆到玻璃基底上,待溶剂挥发便可得到钙钛矿纳米晶的薄膜样品。



图1

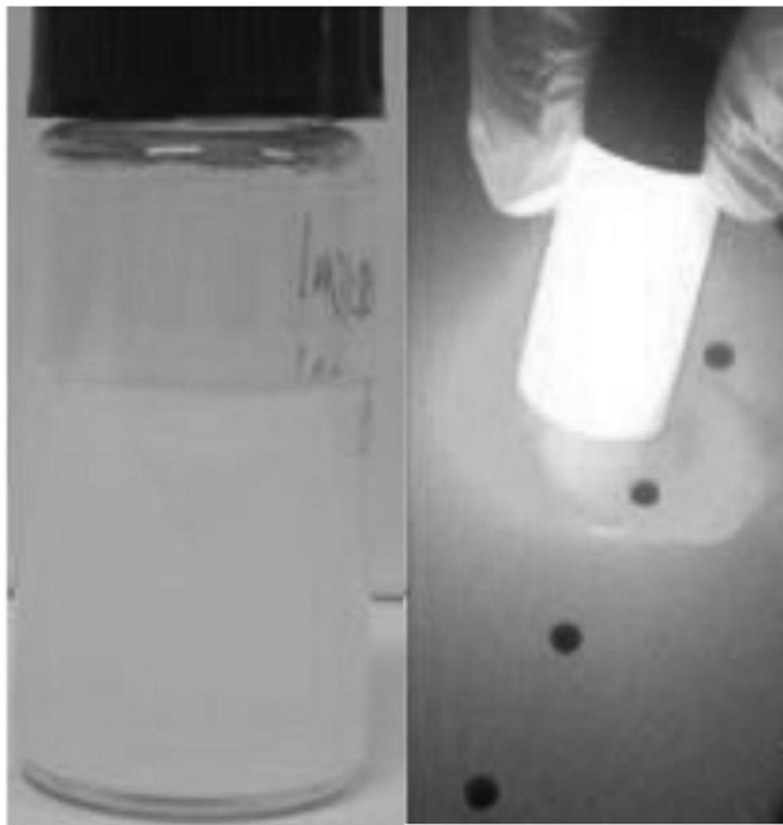


图2

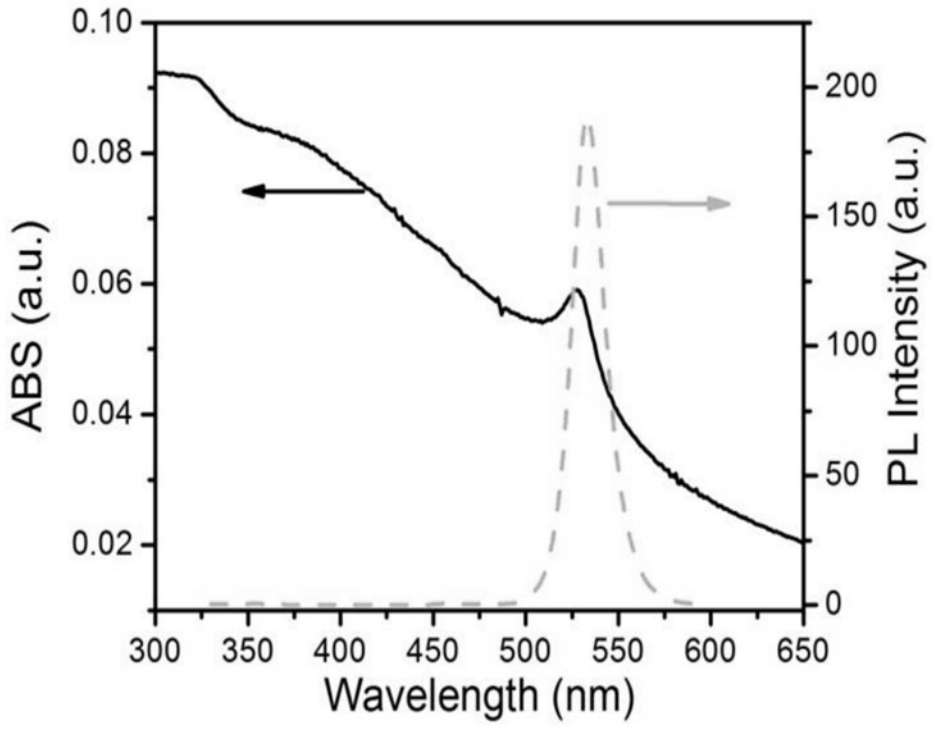


图3



图4

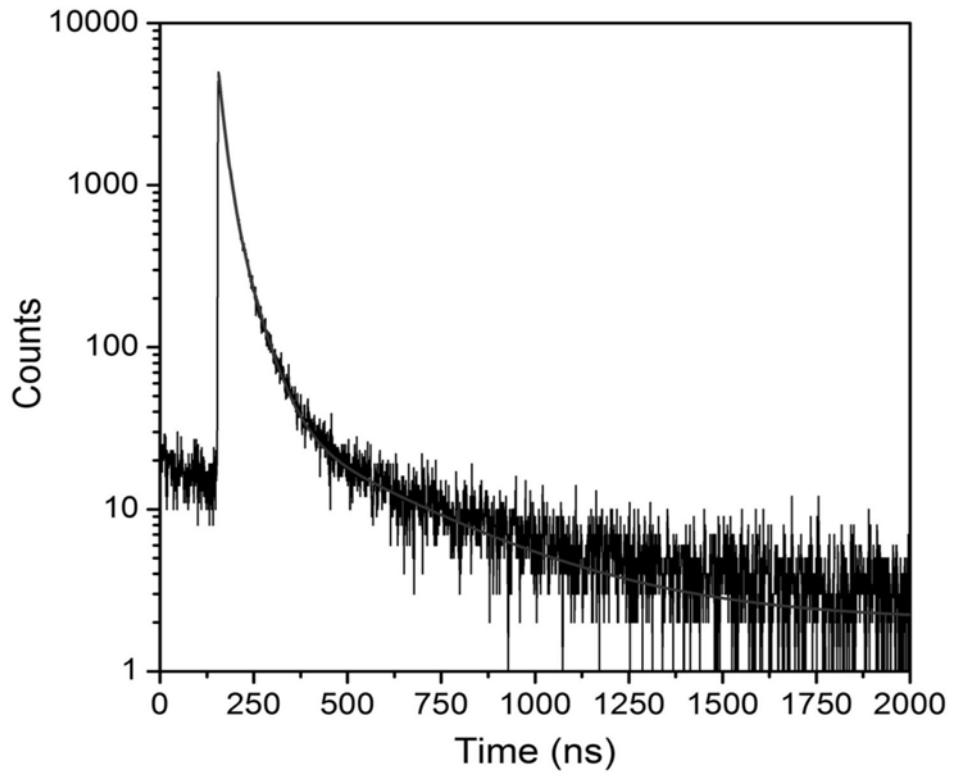


图5

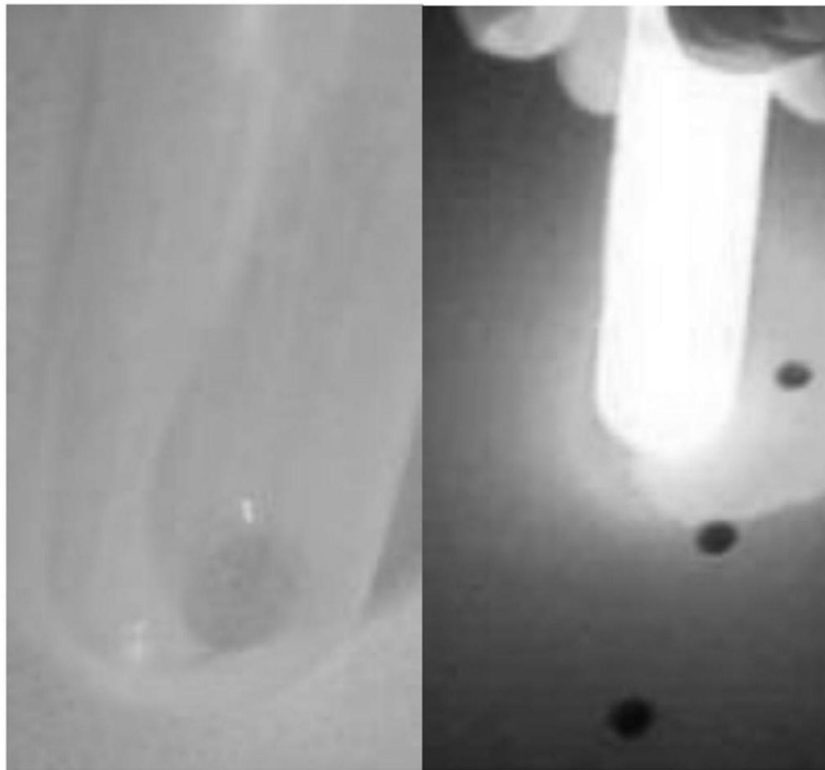


图6

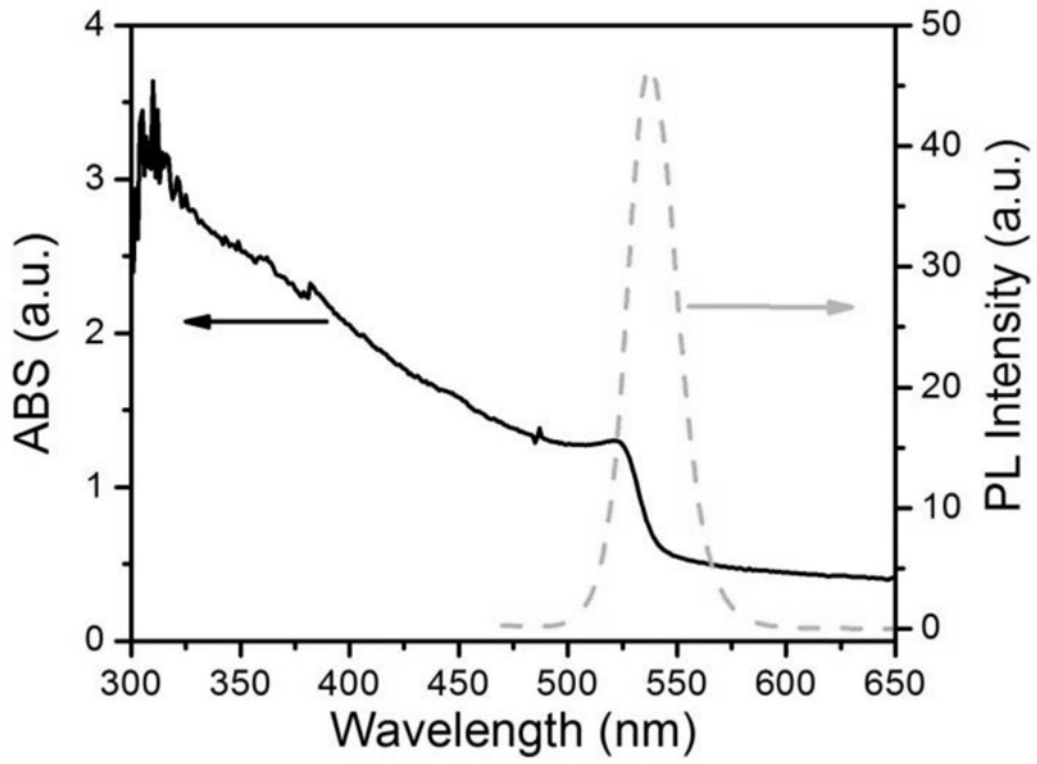


图7

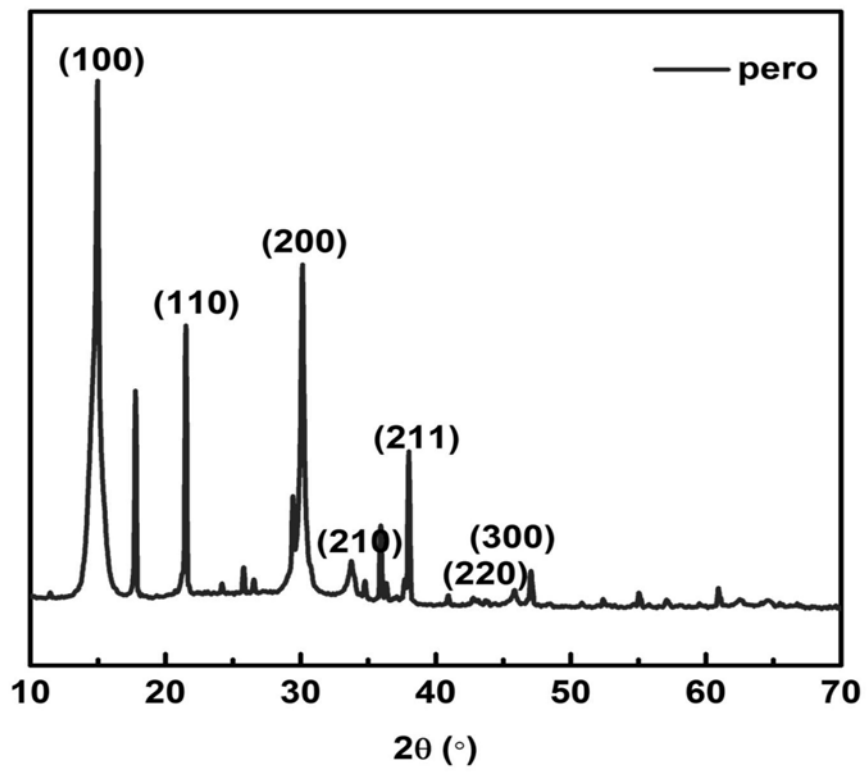


图8

专利名称(译)	一种钙钛矿结构RNH ₃ PbBr ₃ 纳米晶荧光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN110129039A	公开(公告)日	2019-08-16
申请号	CN201910514990.3	申请日	2019-06-13
[标]申请(专利权)人(译)	北京工业大学		
申请(专利权)人(译)	北京工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京工业大学		
[标]发明人	刘红梅 韩佳 李行 方晓惠 张新平		
发明人	刘红梅 韩佳 穆云云 李行 方晓惠 张新平		
IPC分类号	C09K11/06 C07C209/00 C07C211/04		
CPC分类号	C07C209/00 C09K11/06 C07C211/04		
代理人(译)	张立改		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种钙钛矿结构RNH₃PbBr₃纳米晶荧光材料的制备方法，属于发光材料技术领域。该方法将RNH₃Br与PbBr₂溶于极性有机溶剂中并加入一定量的烷基胺类晶粒抑制剂以形成前驱体溶液，取适量前驱体溶液滴加入临界极性混合有机溶剂中，使钙钛矿纳米晶析出。本发明在常温下进行，制备过程简便，反应时间短，产率高。所获得的钙钛矿纳米晶具有良好的稳定性和较高的荧光效率，在电致发光、显示器件、激光器件中具有潜在的应用前景。

