



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114057221 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(21) 申请号 202111561997.4

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888号

(72) 发明人 范翊 王云鹏 王飞 赵东旭
成明 姜洋

(74) 专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 周蕾

(51) Int. Cl.

C01G 21/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

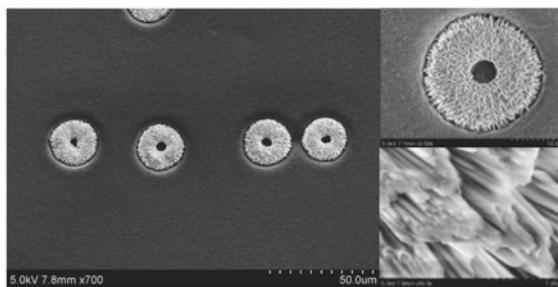
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法,属于纳米材料制备技术领域。解决现有多数无机低维钙钛矿纳米晶在晶体结构调控方面存在很多不足,例如需要惰性气体保护下合成、很难实现纳米晶的有序排列等技术问题。本发明的方法包括以下步骤:以卤化铯和卤化铅为原料,以油酸和油胺为配体,以含巯基的化合物为钙钛矿晶体结构导向剂,以脂肪醇醚磷酸酯为特种表面活性剂,在室温下通过刮涂加热法一步合成花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线。本发明的方法通过添加巯基化合物和特种表面活性剂,确保花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的形成。采用的特种表面活性剂可以有效调控卤化铅铯钙钛矿结构纳米薄膜的发光特性。



1. 一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法,其特征在于,包括以下步骤:
以卤化铯和卤化铅为原料,以油酸和油胺为配体,以含巯基的化合物为钙钛矿晶体结构导向剂,以脂肪醇醚磷酸酯(MOA-9P)为特种表面活性剂,在室温下通过刮涂加热法一步合成花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含巯基的化合物为2-巯基噻唑啉。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述卤化铯是碘化铯,所述卤化铅是碘化铅。
4. 根据权利要求1-3任意一项所述的方法,其特征在于,其一种具体实施方式为:
步骤1、将卤化铯和卤化铅溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第一溶液;
步骤2、将油酸和油胺溶解在甲苯中,得到第二溶液;
步骤3、将含巯基的化合物溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第三溶液;
步骤4、将MOA-9P溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第四溶液;
步骤5、将步骤1-4得到的各溶液充分混合,得到第五溶液;
步骤6、将步骤5得到的第五溶液刮涂在衬底上,然后放入烘箱中干燥,得到花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线及其卤化铅铯钙钛矿薄膜。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤1中,所述卤化铯和卤化铅的摩尔比例为1:1。
6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤2中,所述油酸与油胺的体积比为1:3,油酸与甲苯的体积比为1:10。
7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤3中,所述含巯基的化合物在N,N-二甲基甲酰胺中的浓度为9mg/mL。
8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤4中,所述MOA-9P在N,N-二甲基甲酰胺中的浓度为9mg/mL。
9. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤5中,第一、第二、第三和第四溶液混合比例为20:1:1:1~20:4:4:4。
10. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤6中,所述烘箱中干燥的温度范围为40-100℃,干燥时间为5-60分钟。

一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备技术领域,具体涉及一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法。

背景技术

[0002] 近年来,卤化铅钙钛矿结构纳米材料以高量子效率、发射光谱较窄、发射波长随组分变化连续可调、合成工艺简单等优点受到人们的关注。目前,卤化铅钙钛矿结构纳米材料在太阳能电池、探测器、照明和显示等领域有广泛的应用前景。

[0003] 一维纳米线材料一般具有比较均一的生长方向和较大的轴径比,使其在传感器、光电探测器等领域都有很大的应用价值。制备出特定形貌、尺寸均匀和稳定性好的全无机钙钛矿纳米线是大规模开发应用光电器件、探测器等的前提。如公开号为CN113353972A的发明专利申请公开了一种铅卤钙钛矿的制备方法,包括以下步骤:S1,将铯盐在保护气氛下溶解,得到第一溶液;S2,将铅盐和含巯基的亲水性离子液体卤盐在保护气氛下溶解,得到第二溶液;S3,将所述第一溶液与所述第二溶液在保护气氛下于150-180℃下反应5-10s。本发明使用结合力更强的巯基功能化离子液体代替传统热注法采用的油酸/油胺双配体,克服了油酸/油胺配体与钙钛矿材料表面结合力小容易脱落而造成所制备的钙钛矿纳米晶在水等极性溶剂中不稳定和分散性差等问题,拓宽了钙钛矿纳米晶在水相体系中的应用。但是,前述的技术或是目前多数无机低维钙钛矿纳米晶在晶体结构调控方面存在很多不足,例如需要惰性气体保护下合成、很难实现纳米晶的有序排列等等。

发明内容

[0004] 本发明要解决现有技术中的技术问题,提供一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法。本发明的方法主要是在纳米线的制备过程中,添加巯基化合物和特种表面活性剂,控制钙钛矿纳米晶的生长方向和微环境,从而调控纳米线的结晶方向和发光波长。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 本发明提供一种制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法,包括以下步骤:

[0007] 以卤化铯和卤化铅为原料,以油酸和油胺为配体,以含巯基的化合物为钙钛矿晶体结构导向剂,以脂肪醇醚磷酸酯(MOA-9P)为特种表面活性剂,在室温下通过刮涂加热法一步合成花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线。

[0008] 优选的,所述含巯基的化合物为2-巯基噻唑啉。

[0009] 优选的,所述卤化铯是碘化铯,所述卤化铅是碘化铅。

[0010] 优选的,所述制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的方法的一种具体实施方式为:

[0011] 步骤1、将卤化铯和卤化铅溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第一溶液;

[0012] 步骤2、将油酸和油胺溶解在甲苯中,得到第二溶液;

[0013] 步骤3、将含巯基的化合物溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第三溶液;

- [0014] 步骤4、将MOA-9P溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第四溶液;
- [0015] 步骤5、将步骤1-4得到的各溶液以一定比例充分混合,得到第五溶液;
- [0016] 步骤6、将步骤5得到的第五溶液刮涂在衬底上,然后放入烘箱中干燥一定时间,得到花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线及其卤化铅铯钙钛矿薄膜。
- [0017] 进一步优选的,步骤1中,所述卤化铯和卤化铅的摩尔比例为1:1。
- [0018] 进一步优选的,步骤2中,所述油酸与油胺的体积比为1:3,油酸与甲苯的体积比为1:10。
- [0019] 进一步优选的,步骤3中,所述含巯基的化合物在N,N-二甲基甲酰胺中的浓度为9mg/mL。
- [0020] 进一步优选的,步骤4中,所述MOA-9P在N,N-二甲基甲酰胺中的浓度为9mg/mL。
- [0021] 进一步优选的,步骤5中,第一、第二、第三和第四溶液混合比例为20:1:1:1~20:4:4:4。
- [0022] 进一步优选的,步骤6中,所述烘箱中干燥的温度范围为40-100℃,干燥时间为5-60分钟。
- [0023] 本发明的有益效果是:
- [0024] (1) 本发明的方法在传统刮涂加热法制备钙钛矿纳米材料基础上,添加巯基化合物和特种表面活性剂MOA-9P,确保花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米线的形成。
- [0025] (2) 本发明的方法所采用的特种表面活性剂MOA-9P可以有效调控卤化铅铯钙钛矿结构纳米薄膜的发光特性。发光波长从600-700nm可控。
- [0026] (3) 本发明制备花朵样卤化铅铯钙钛矿结构纳米晶的方法,是在室温大气环境下操作,一步法制备而成,避免预先制备模板等步骤,具有制作成本低、工艺简单的优点。

附图说明

- [0027] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。
- [0028] 图1为本发明实施例1的纳米线的扫描电镜照片;
- [0029] 图2为本发明实施例1的纳米线的线扫描能谱图
- [0030] 图3为本发明实施例1的纳米线薄膜的X射线光电子能谱图;
- [0031] 图4为本发明实施例1的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱图;
- [0032] 图5为本发明实施例1的纳米线薄膜的紫外-可见吸收光谱图;
- [0033] 图6为本发明实施例2的纳米线的扫描电镜照片;
- [0034] 图7为本发明实施例2的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱图;
- [0035] 图8为本发明实施例3的纳米线的扫描电镜照片;
- [0036] 图9为本发明实施例3的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱图。

具体实施方式

- [0037] 本发明的发明思想为:
- [0038] 下面结合附图对本发明做以详细说明。
- [0039] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明,应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限

定本发明。

[0040] 实施例1

[0041] 结合图1-5说明实施例1

[0042] 本发明的花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米线的制备:

[0043] 步骤1、取0.08mmol碘化铯,0.08mmol碘化铅,溶于1mL DMF中,得到第一溶液;

[0044] 步骤2、将0.1mL油酸和0.3mL油胺溶解溶于1mL甲苯中,得到第二溶液;

[0045] 步骤3、将9mg的2-巯基噻唑啉溶解在1mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到第三溶液;

[0046] 步骤4、将9mg的MOA-9P溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第四溶液;

[0047] 步骤5、按照20:1:1:1的比例,依次滴入第一、第二、第三、及第四溶液,充分混合后得到第五溶液;

[0048] 步骤6、将步骤5中得到的第五溶液刮涂在衬底上,然后放入60℃烘箱中干燥20min,可得到花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米晶及CsPbI₃钙钛矿薄膜。

[0049] 图1为本发明实施例1的纳米线的扫描电镜照片;从图1可以看出,本发明所制备纳米线呈花朵状排列,花心为孔洞,平均直径约15μm;

[0050] 图2为本发明实施例1的纳米线的线扫描能谱谱图,可以看出纳米线各组分为Cs:Pb:I=1:1:3。证明纳米线为CsPbI₃。

[0051] 图3为本发明实施例1的纳米线薄膜的X射线光电子能谱图;可以看到结晶性非常好。

[0052] 图4为本发明实施例1的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱图;在505nm激发下发出600nm的荧光。

[0053] 图5为本发明实施例1的纳米线薄膜的紫外-可见吸收光谱。

[0054] 实施例2

[0055] 结合图6-7说明实施例2

[0056] 本发明的花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米线的制备:

[0057] 步骤1、取0.08mmol碘化铯,0.08mmol碘化铅,溶于1mL DMF中,得到第一溶液;

[0058] 步骤2、将0.1mL油酸和0.3mL油胺溶解溶于1mL甲苯中,得到第二溶液;

[0059] 步骤3、将9mg的2-巯基噻唑啉溶解在1mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到第三溶液;

[0060] 步骤4、将9mg的MOA-9P溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第四溶液;

[0061] 步骤5、按照20:1:4:1的比例,依次滴入第一、第二、第三、及第四溶液,充分混合后得到第五溶液;

[0062] 步骤6、将步骤5中的第五溶液刮涂在衬底上,然后放入60℃烘箱中干燥20min,可得到花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米晶及CsPbI₃钙钛矿薄膜。

[0063] 图6为本发明实施例2的纳米线的扫描电镜照片。从图6可以看出,本发明所制备纳米线呈花朵状排列,没有孔洞样花心,平均直径约10μm;

[0064] 图7为本发明实施例2的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱。在469nm的蓝光激发下,发出705nm的红光。

[0065] 实施例3

[0066] 结合图8-9说明实施例3

[0067] 本发明的花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米线的制备:

- [0068] 步骤1、取0.08mmol碘化铯,0.08mmol碘化铅,溶于1mL DMF中,得到第一溶液;
- [0069] 步骤2、将0.1mL油酸和0.3mL油胺溶解溶于1mL甲苯中,得到第二溶液;
- [0070] 步骤3、将9mg的2-巯基噻唑啉溶解在1mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到第三溶液;
- [0071] 步骤4、将9mg的MOA-9P溶解在N,N-二甲基甲酰胺中,得到第四溶液;
- [0072] 步骤5、按照20:1:4:2的比例,依次滴入第一、第二、第三、及第四溶液,充分混合后得到第五溶液;
- [0073] 步骤6、将步骤5中的第五溶液刮涂在衬底上,然后放入60℃烘箱中干燥20min,可得到花朵样CsPbI₃钙钛矿结构纳米晶及CsPbI₃钙钛矿薄膜。
- [0074] 图8为本发明实施例3的纳米线的扫描电镜照片。从图8可以看出,本发明所制备纳米线呈半个花朵状排列,半径约2μm;
- [0075] 图9为本发明实施例3的纳米线薄膜的激发和荧光发射光谱。在450nm的蓝光激发下,发出700nm的红光。
- [0076] 上述实施例中所用的2-巯基噻唑啉还可以替换为其他的含巯基的化合物,这里不再一一例举。
- [0077] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

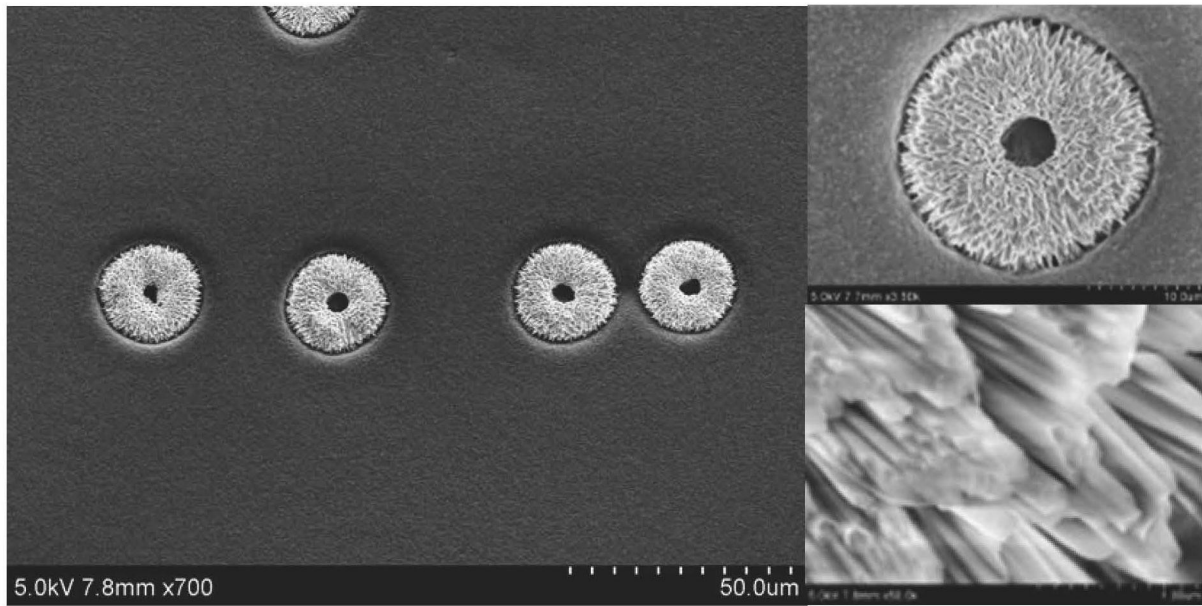


图1

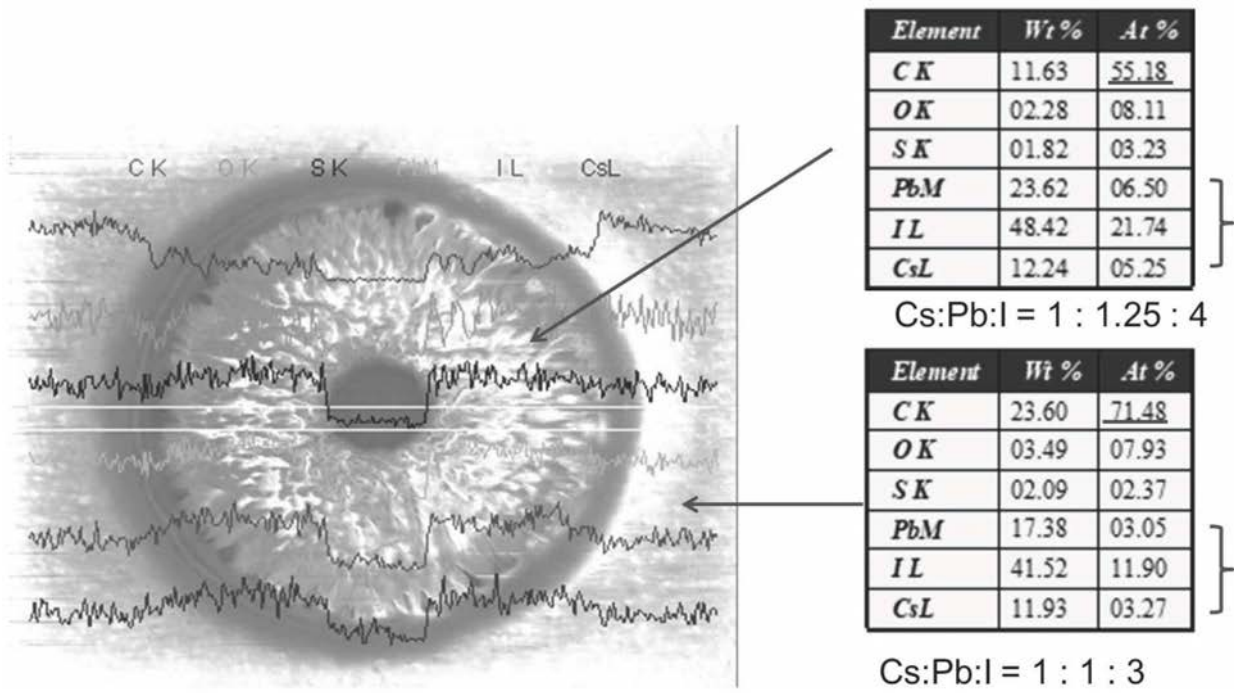


图2

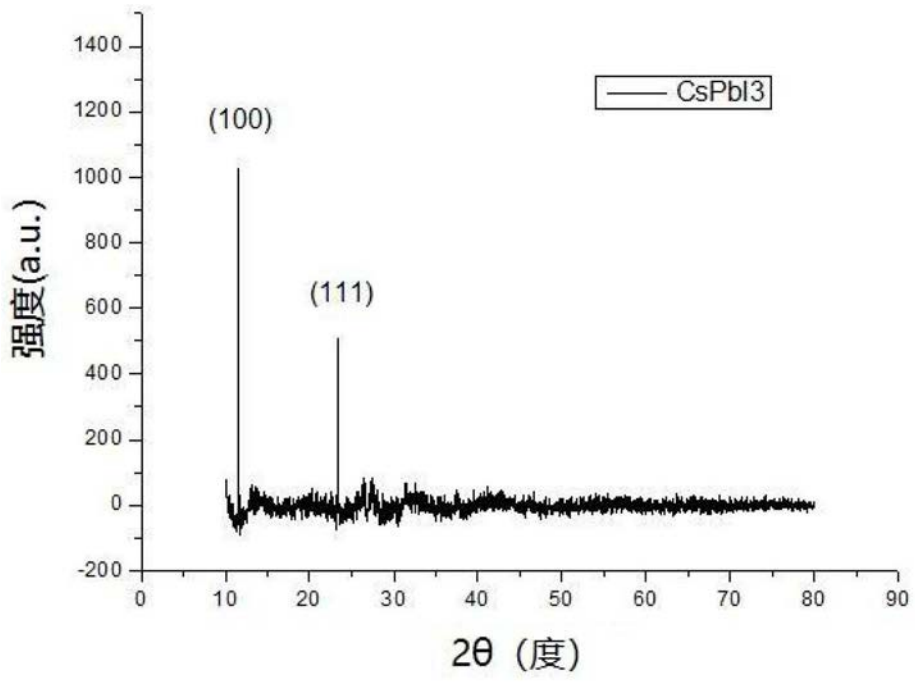


图3

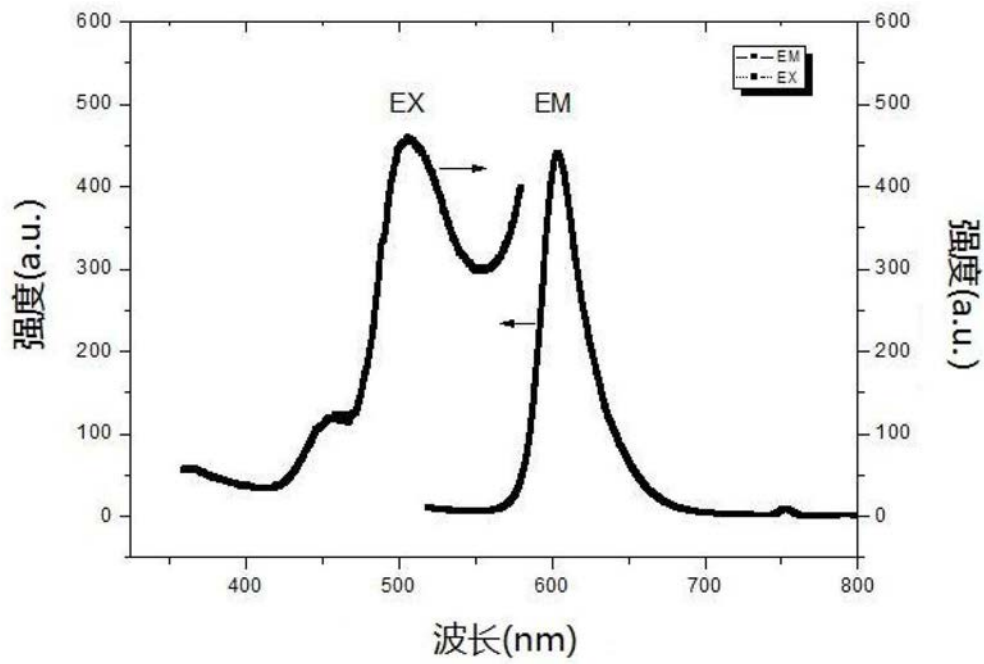


图4

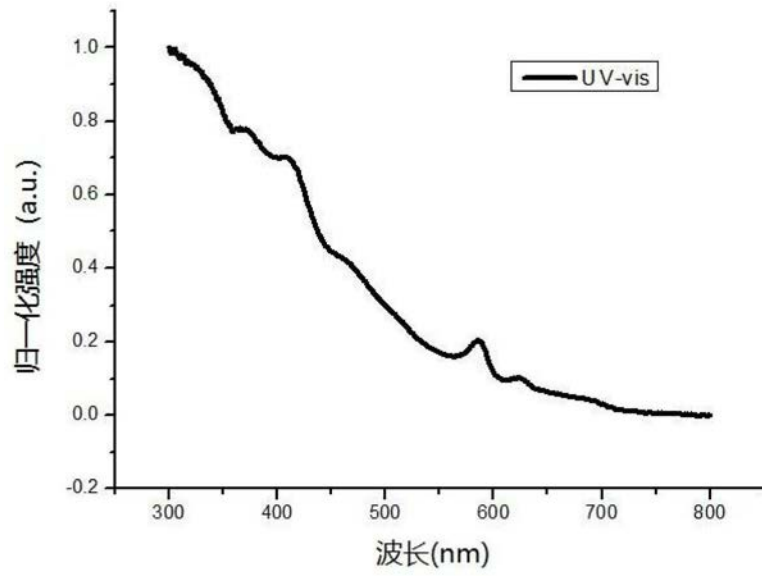


图5

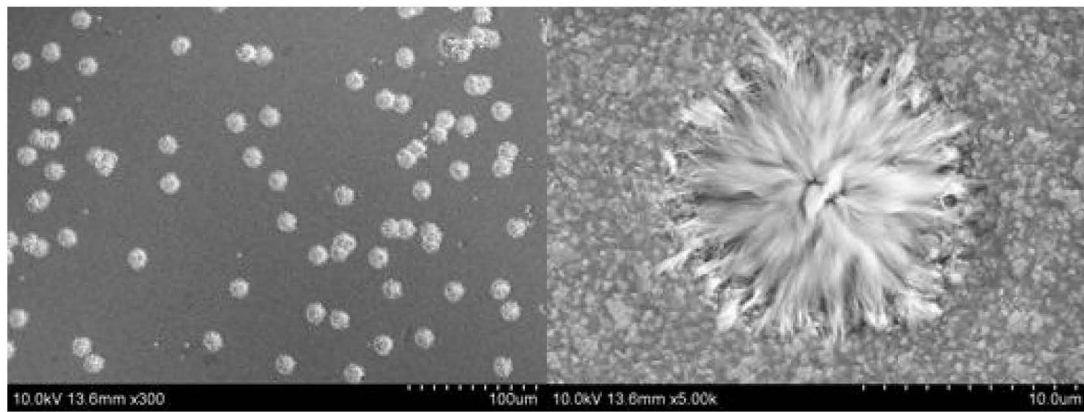


图6

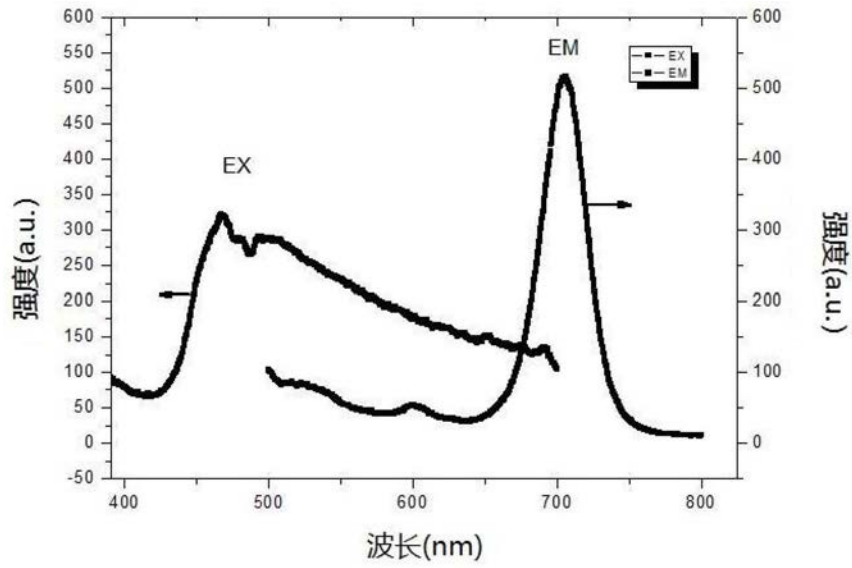


图7

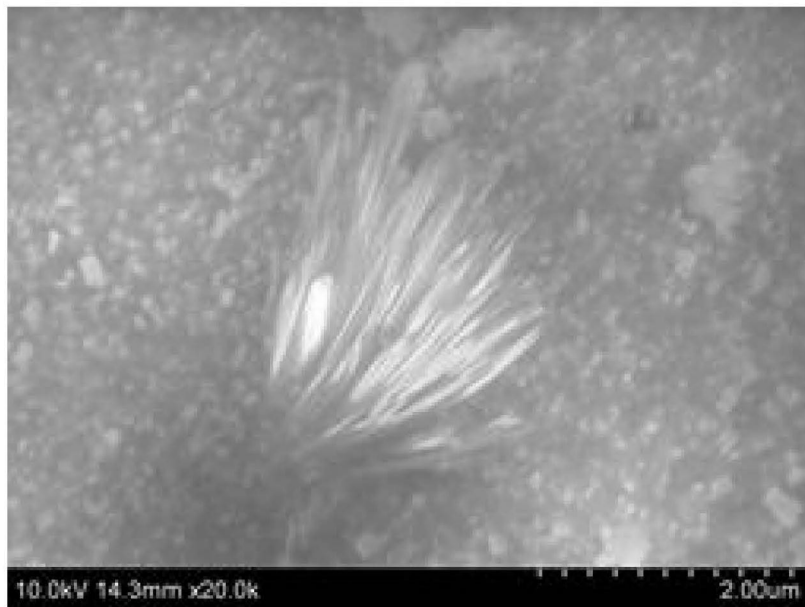


图8

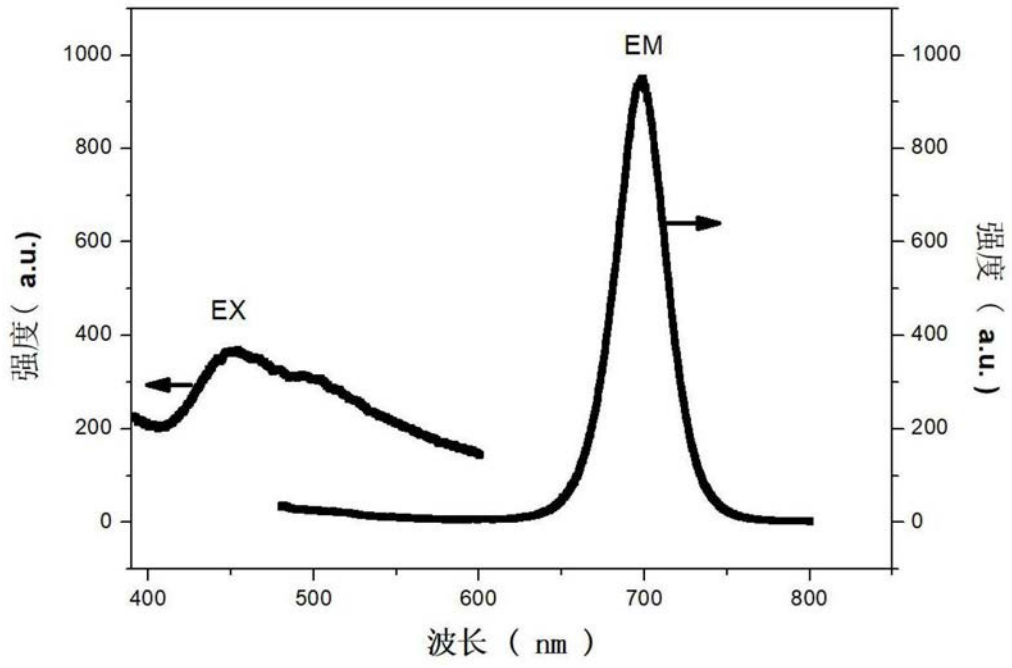


图9