

表面配体调控的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的聚集自组装

黄 翔¹ 荆 强² 鲁振达^{*2} 任小明^{*1}

(¹ 南京工业大学化学与分子工程学院, 南京 210000)

(² 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210000)

摘要: 采用热注入的方法合成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片, 荧光光谱分析发现稀释一定的倍数会使荧光光谱由 451 nm 红移到 531 nm。TEM 及 XRD 分析表明, 发光红移是由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装导致的颗粒变大引起的。进一步的对比实验表明, 油胺在纳米片聚集自组装的过程中起到了至关重要的作用, 由此结合 XRD 和 TEM 表征, 阐述了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装的机理。

关键词: 纳米片; 稀释; 油胺; 聚集自组装

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)08-1489-05

DOI: 10.11862/CJIC.2018.184

Ligand-Assisted Aggregation Self-Assembly of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nanoplatelets

HUANG Xiang¹ JING Qiang² LU Zhen-Da^{*2} REN Xiao-Ming^{*1}

(¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

(² College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210000, China)

Abstract: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets were synthesized via a hot-injection method. Red shift from 451 to 531 nm of the photoluminescence (PL) spectrum was found after different folds of dilution. The results of TEM and XRD show that red shift is caused by the growth of particles for the aggregation self-assembly of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets. The contrast experiments prove that oleylamine plays an important part in the aggregation self-assembly of nanoplatelets. The aggregation self-assembly mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets is elaborated combining the results of XRD and TEM.

Keywords: nanoplatelets; dilution; oleylamine; aggregation self-assembly

0 引言

近年来, 有机铅卤钙钛矿化合物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)因具有高吸收系数和高载流子迁移率而在太阳能电池领域受到广泛关注^[1-6], 其能量转化效率已经达到 22.1%。此外, 由于具有发光波长广泛可调(400~800 nm)和窄带发光(半峰宽仅 20 nm)的特点, 有机铅卤钙钛矿也被应用于发光二极管(LED)^[7-11]和激光^[12-13]等领域。广阔的应用前景推动了对于

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 类材料合成方面的研究, 自第一篇胶体合成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米晶的文章被 Schmid 等^[14]报道后, 不同组成^[15]及形貌的有机铅卤钙钛矿如纳米线^[16]、纳米棒^[17]和纳米片^[18]相继被合成出来。其中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 纳米片因具有较强的激子结合能、较短的寿命和较大的吸收截面而受到广泛关注, 例如, Sichert 等^[19]研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的量子尺寸效应, Ithurria 等^[20]研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的电子结构, 但对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片自组装方面的研

收稿日期: 2018-03-28。收修改稿日期: 2018-05-28。

国家自然科学基金(No.21601083)、江苏省自然科学基金(No.BK20160614)和中央高校基本科研业务费专项基金项目资助。

*通信联系人。E-mail: luzhenda@nju.edu.cn, xmren@njtech.edu.cn

究较少。最近, Vybornyi 等^[21]通过热注入的方法合成了形貌均匀的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片, 为研究其自组装提供了契机。本文中我们首先通过热注入的方法合成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片, 然后通过溶液稀释的方法对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片表面的配体浓度进行调控, 实现了对发光波长的调控, 从蓝光转换到绿光。同时, 结合 XRD、TEM 和发光光谱表征, 提出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装的机理。

1 实验部分

1.1 化学试剂

实验所用的 1-十八烯 (ODE, 90%), 油酸(OA, 90%), 油胺(OAm, 80%~90%), 甲胺($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四氢呋喃溶液), 溴化铅(PbBr_2 , 99.0%), 乙腈(AR, $\geq 99.0\%$), 甲苯(AR, $\geq 99.5\%$)等化学试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 样品的制备

将 0.207 g (0.56 mmol) PbBr_2 和 15 mL ODE 加入到 50 mL 的三口烧瓶中, 在氮气保护下升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 然后加入 0.9 mL (2.7 mmol) 油胺和 1.8 mL (5.7 mmol) 油酸, 待反应物充分溶解后, 降温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 快速注入 2.1 mL (6.6 mmol) 油酸和 510 μL (1

mmol) 甲胺, 10 s 后, 将反应混合物在冰水浴中冷却。对于初产物, 冷却至室温后倒入离心管中, 并按与初产物体积之比为 1:1 向离心管中加入甲苯和乙腈的混合溶剂 (混合溶剂中甲苯和乙腈的体积之比为 2:1), 随后在转速为 $11\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下离心 5 min。离心结束后, 倒掉上层清液, 沉淀分散在 10 mL 甲苯中, 即得到产物。

1.3 结构表征

荧光光谱用美国海洋光学公司的 USB2000+ 光谱仪进行测试, TEM 用美国 FEI 公司的 Tecnai G² F20 (电压 200 kV, 电流 65 μA) 进行测试, XRD 通过德国 Bruker AXS 公司的 D8 系列 X 射线衍射仪 (电压 40 kV, 电流 40 mA, 单色的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 波长为 0.154 18 nm, 扫描范围 $10^\circ\sim 50^\circ$) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱分析

图 1(a) 是稀释不同倍数 (D_0 代表未稀释, D_{50} 、 D_{100} 、 D_{200} 、 D_{500} 和 D_{1000} 分别代表稀释 50、100、200、500 和 1 000 倍) 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片溶液在 365 nm 的紫外光源下拍到的照片。可以发现, 随着稀释倍数的增加, 溶液发光由蓝色变为绿色。图 1(b) 是对应的

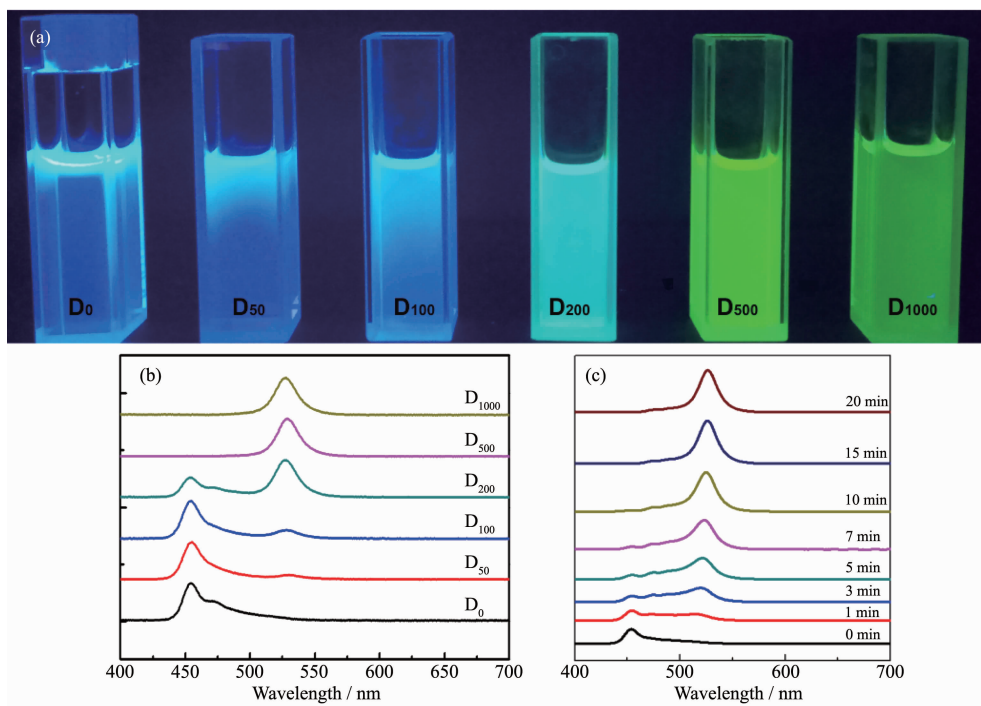


图 1 在 365 nm 的紫外光源下稀释不同倍数的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片溶液的 (a) 光致发光照片和 (b) 荧光光谱图; (c) 稀释 500 倍时荧光峰随时间的变化图

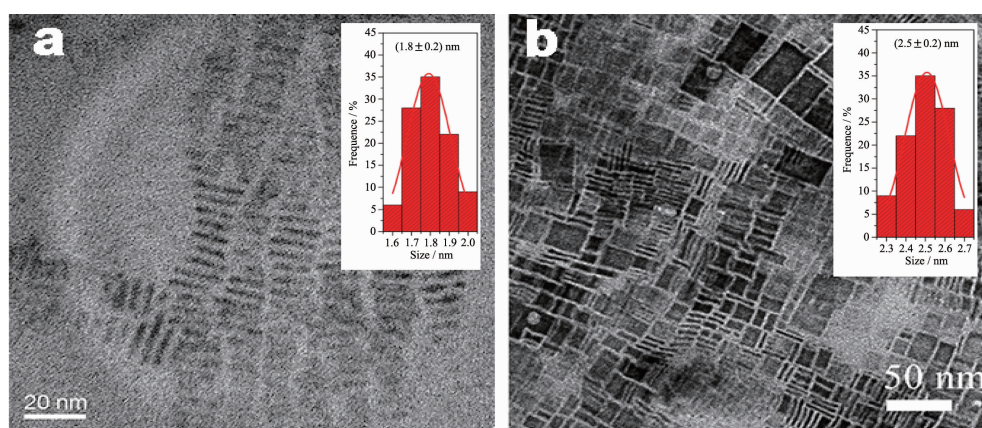
Fig.1 (a) PL picture and (b) PL spectrum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets solution under UV light with different folds of dilution; (c) PL spectrum changing over time with 500-fold dilution (D_{500})

荧光光谱图,可以发现,当溶液不稀释时,发光峰在 451 nm 处,随着稀释倍数的增加,在 531 nm 处出现一个新的荧光峰,且强度逐渐增大,而 451 nm 处荧光峰的强度逐渐减小,当稀释到 500 倍时,451 nm 处的荧光峰完全消失。照片的拍摄和光谱测量都是在溶液稀释 20 min 以后进行的,保证了发光光谱已经稳定。图 1(c)是溶液稀释 500 倍时荧光峰随时间的变化曲线,随着时间的增加,荧光峰逐渐发生红移,并最终稳定在 531 nm 处,整个过程持续 15 min 左右。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片具有量子尺寸效应,其发光随着尺寸的增加会发生红移。因此,可以初步推断

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片在稀释过程中有一定程度的自组装。

2.2 TEM 图和 XRD 图分析

图 2 (a) 为稀释前 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 TEM 图,纳米片的厚度约为 1.8 nm,图 2(b)为稀释 500 倍后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 TEM 图,纳米片的厚度约为 2.5 nm。对比两者发现,纳米片发生了聚集自组装,与荧光光谱的结果一致。为了进一步理解这一过程,对稀释前后的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片进行了 XRD 分析。



Inset (a) and (b) are the thickness statistics of nanoplatelets before and after dilution, respectively

图 2 (a) 稀释前 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 TEM 图; (b) 稀释 500 倍后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 TEM 图

Fig.2 (a) TEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets before dilution; (b) TEM image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets after 500-fold dilution

图 3 为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片稀释前后的 XRD 对比图,可知稀释前后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的峰的个数和位置没有明显变化,说明晶体结构没有发生明显变化,但在稀释后,XRD 衍射峰的半峰宽明显

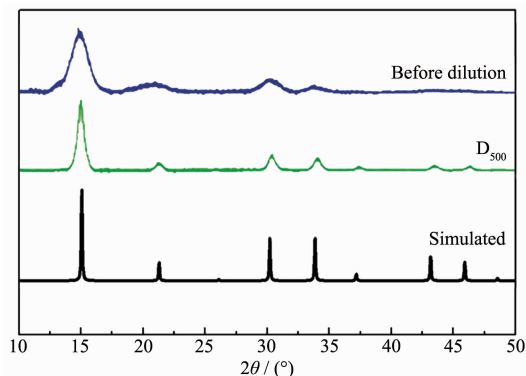


图 3 稀释前和稀释 500 倍的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets before dilution and dilution with 500-fold

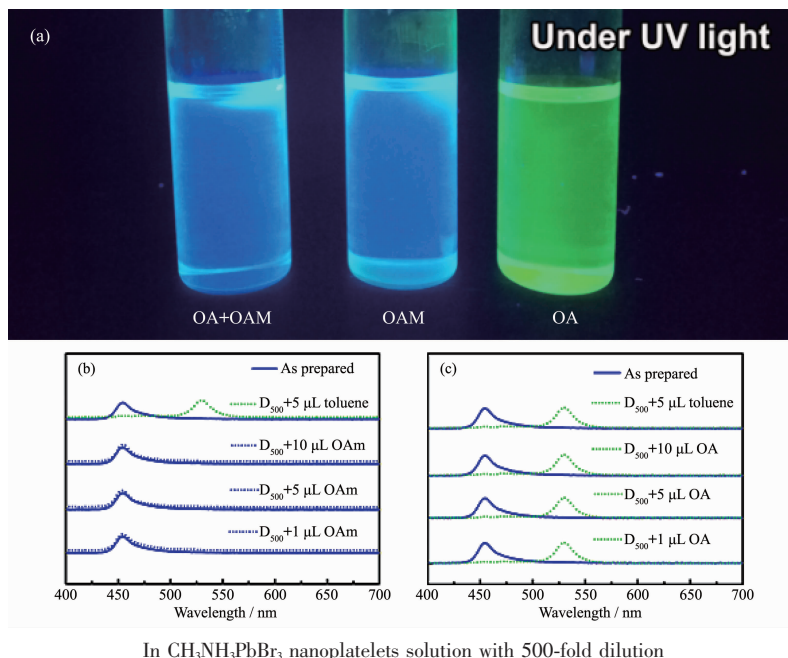
变窄,进一步说明了稀释引起的纳米片聚集自组装的存在^[22]。

2.3 配体作用的研究

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片之所以能够在溶液中长时间稳定存在,是因为表面覆盖着一层油酸和油胺配体。为了研究配体在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装过程中的作用,我们做了一组对比实验,分别向 2 mL 稀释 500 倍的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片溶液中加入 5 μL 油酸,5 μL 油胺和 5 μL 油酸+5 μL 油胺,如图 4(a)所示,10 min 后,加入油酸的溶液变绿了,而加入油胺的 2 份溶液都没有变绿,说明油胺在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装过程中扮演重要角色。接着调整加入的油胺和油酸的量,如图 4(b,c)所示,可知只需要加入 1 μL 油胺就能够阻止 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的聚集自组装,而油酸对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装的影响却很小。同时,如果油胺被其他短链胺如辛胺、丁胺代替,也能

起到阻止 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装的作用。如图 5(a,b)所示,在稀释 500 倍的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片溶液中加入丁胺和辛酸后,光谱没有发生红移。

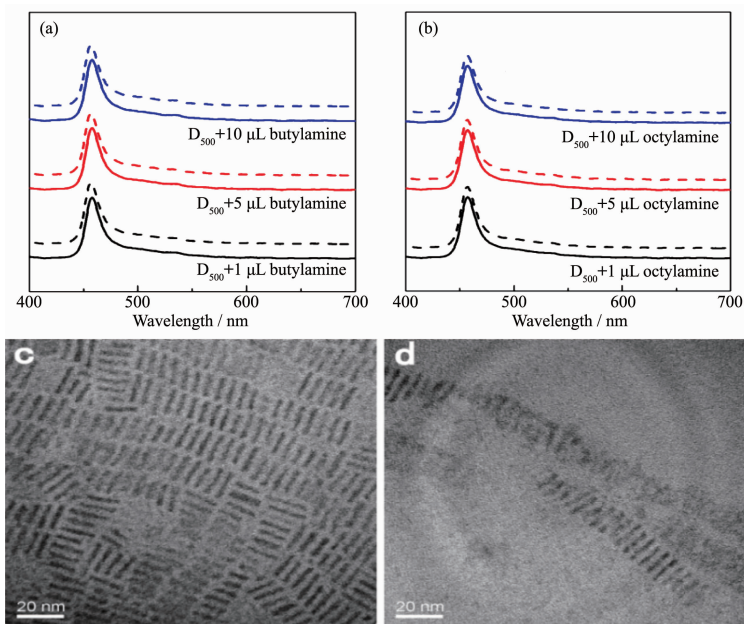
图 5(c,d)是加入辛酸、丁胺后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片的 TEM 图,通过与图 2(a)对比可知纳米片形貌没有发生明显变化。



In $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets solution with 500-fold dilution

图 4 (a) 分别加入 5 μL 油酸, 5 μL 油胺和 5 μL 油酸+5 μL 油胺后的光致发光照片; (b) 改变加入油胺和 (c) 油酸的量对荧光光谱的影响

Fig.4 (a) PL picture after respectively adding 5 μL oil acid, 5 μL oleylamine, and 5 μL oil acid+5 μL oleylamine; PL spectrum changing over the amount of (b) oleylamine and (c) oil acid



In $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets solution with 500-fold dilution

图 5 (a) 改变加入丁胺的量对荧光光谱的影响; (b) 改变加入辛胺的量对荧光光谱的影响; (c) 加入 1 μL 丁胺后的 TEM 图; (d) 加入 1 μL 辛胺后的 TEM 图

Fig.5 PL spectrum changing over the amount of (a) oleylamine and (b) oil acid; TEM image after adding (c) 1 μL butylamine; (d) 1 μL octylamine

2.4 聚集自组装机理分析

基于以上分析可推测 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装机理,如图 6 所示,不稀释的纳米片表面连接着许多油酸和油胺配体,在稀释过程中,溶液中配体浓度较低,纳米片表面配体容易掉落下来回到溶液中,达到新的平衡,从而引起纳米片的聚集自组装。如果在稀释过程只加入油酸,由于油酸的存在形

式主要以羧酸($-\text{COOH}$)为主,而非具有更强配位能力的羧酸根($-\text{COO}^-$),所以不能为纳米片提供充分的保护而阻止其聚集自组装。而微量的油胺在覆盖到纳米片表面的同时,还能使残留的羧酸转变为羧酸根形式^[23],进一步增加配体对纳米片的保护,从而制约了其聚集自组装过程,发光也可以维持在蓝色不变。

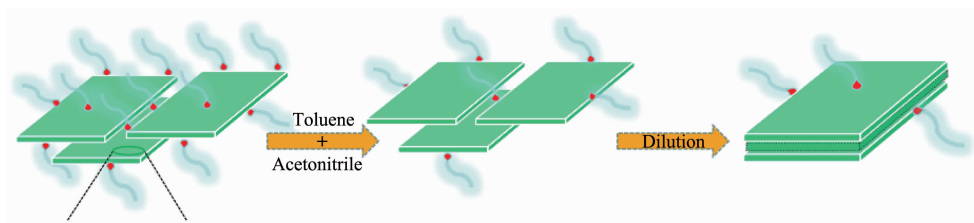


图 6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片聚集自组装机理示意图

Fig.6 Schematic of the aggregation self-assembly of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanoplatelets

3 结 论

利用热注入的方法合成了形貌均匀的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片,通过对纳米片溶液进行稀释,实现了纳米片发光从蓝光到绿光的调控。对稀释前后荧光光谱、TEM 和 XRD 的分析可知, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 纳米片发光峰的变化是由片的聚集自组装引起的,并探讨了不同表面配体在组装过程中的作用,得到了纳米片聚集自组装机理,为纳米片的自组装提供了新的思路和方法。

参考文献:

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:6050-6051
- [2] Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. *Science*, **2014**,**345**(6196): 542-546
- [3] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*, **2013**,**499**:316-319
- [4] Cai B, Xing Y D, Yang Z, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**:1480-1485
- [5] GUO Wen-Ming(郭文明), ZHONG Min(钟敏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(7):1097-1118
- [6] TAN Man-Lin(檀满林), YANG Shuai(杨帅), MA Qing(马清), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(9): 1565-1571
- [7] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**,**9**:687-692
- [8] Yu J C, Kim D W, Bin Kim D, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:

6906-6913

- [9] Yuan M, Quan L N, Comin R, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2016**, **11**:872-877
- [10] Kumar S, Jagielski J, Yakunin S, et al. *ACS Nano*, **2016**,**10**: 9720-9729
- [11] Pan J, Quan L N, Zhao Y, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:8718-8725
- [12] Xing G, Mathews N, Lim S S, et al. *Nat. Mater.*, **2014**,**13**: 476-480
- [13] Deschler F, Price M, Pathak S, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**,**5**:1421-1426
- [14] Schmidt L C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**:850-853
- [15] YANG Zhi-Sheng(杨志胜), KE Wei-Fang(柯蔚芳), WANG Yan-Xiang(王艳香), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(9):1568-1572
- [16] Zhu F, Men L, Guo Y J, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**:2948-2959
- [17] Aharon S, Etgar L. *Nano Lett.*, **2016**,**16**:3230-3235
- [18] Akkerman Q A, Motti S G, Srimath K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**:1010-1016
- [19] Sichert J A, Tong Y, Mutz N, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**:6521-6527
- [20] Ithurria S, Tessier M D, Mahler B, et al. *Nat. Mater.*, **2011**, **10**:936-941
- [21] Vybornyi O, Yakunin S, Kovalenko M V. *Nanoscale*, **2016**, **8**:6278-6283
- [22] XU Yu-Lin(徐玉林), XU Ming-Bo(徐明波), YANG Shui-Jin(杨水金). *Journal of Hubei Normal University*(湖北师范学院学报), **2013**,**33**(4):40-46
- [23] De Roo J, Ibáñez M, Geiregat P, et al. *ACS Nano*, **2016**,**10**: 2071-2081