

实验A5 荧光陶瓷纳米颗粒制备及性能表征

钙钛矿是指一类陶瓷氧化物，其分子通式为 ABO_3 ，A位一般是 稀土或碱土元素离子，B位为过渡元素离子。钙钛矿复合氧化物具有独特的晶体结构,尤其经掺杂后形成的晶体缺陷结构和性能,或可被应用在固体燃料电池、固体电解质、传感器、高温加热材料、固体电阻器及替代贵金属的氧化还原催化剂等诸多领域,成为化学、物理和材料等领域的研究热点。其中全无机钙钛矿 $CsPbX_3(X=Cl, Br, I)$ 钙钛矿量子点由于具有优异的光电性能，光电器件中展示出了巨大的应用前景。例如：（1）发光二极管：由 $CsPbBr_3$ 钙钛矿制备的器件可用于背光显示屏，并且具有很宽的色域，相关色温可以通过改变绿光和红光钙钛矿量子点的含量比来进行调节。（2）激光器：由于无机铅卤钙钛矿 $CsPbX_3$ ($X=Cl, I, Br$) 的非辐射复合率较低,低的激发能,较长的载流子寿命以及波长在整个可见光谱范围可调控,与半导体激光器具有相似的光学性质, 因此可以应用到激光器上。（3）太阳能电池：与有机无机杂化钙钛矿材料相比， $CsPbBr_3$ 的无机钙钛矿太阳能电池具有优异的热稳定性，光电转换效率可通过提高钙钛矿的结晶度来提高。（4）光电探测器：作为光探测器材料时，具有较长的荧光寿命，且具有很灵敏的感光性和光感应能力。

无机铅卤钙钛矿 $CsPbBr_3$ 量子点的制备方法主要有高温热注射法和过饱和重结晶法。其中高温注射法制备的量子点具有高产率、高结晶度等优点，缺点在于需要在高温下（140~160 °C）及惰性气体的环境下合成，增大了合成的难度。与高温热注射法相比，过饱和重结晶法的优点较为明显，其可在室温下、大气环境下进行制备，由于反应过于激烈和迅速，因此很难在动力学上控制其生长过程和进一步调节其发光性能。

一、实验目的

1. 了解和掌握零维荧光陶瓷纳米材料的制备方法；
2. 掌握荧光性能表征方法。

二、实验原理

过饱和重结晶法即是当一种勉强维持非均衡态的溶液体系在受到诸如搅拌或杂质等因素激活的情况下，过饱和离子将会沉淀生成纳米晶。在此过程中，自发的沉淀和结晶反应将持续进行直至溶液体系再次达到平衡态。

过饱和和重结晶的关键在于：通过将 Cs^+ , Pb^{2+} , X^- 的良溶剂(DMF)加入到劣溶剂(Toluene)中获得过饱和态。如图 1 所示。

量子点的尺寸和成分的控制：表面活性剂(油酸和油胺)帮助控制纳米晶的尺寸，并通过表面功能化作用使纳米晶很好的分散在非极性溶剂中（稳定剂）。

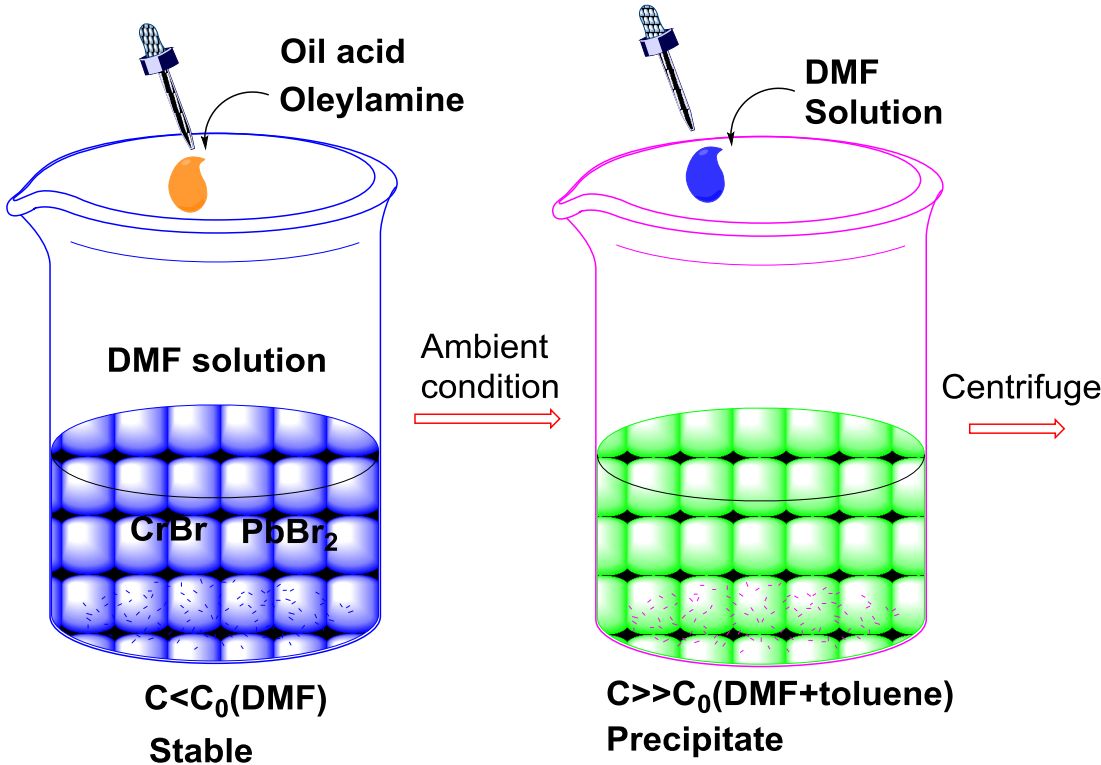
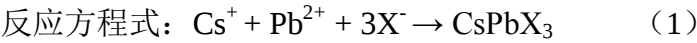


图 1 过饱和重结晶法制备 CrPbBr_3 示意图

三、实验仪器和试剂

序号	器材	数量
1	电子天平	1 台
2	PbBr_2 、 PbI_2 、 PbCl_2	各 1 瓶
3	CsBr / CsI / CsCl	各 1 瓶
4	油酸	1 瓶
5	油胺	1 瓶
6	甲苯	1 瓶
7	N, N-二甲基甲酰胺	1 瓶
8	量筒（50ml）	2 个
9	移液枪（1ml）	1 只
10	移液枪头（1ml）	1 包
11	磁力搅拌子	若干
12	磁力搅拌器	1 个
16	离心机（15000 转）	1 台

17	离心管（100ml）	若干
18	烧杯	若干
19	荧光分光光度计	1 台
20	紫外-可见分光光度计	1 台

四、实验步骤

1. 制备CsPbBr₃量子点实验

将 0.148g PbBr₂和0.085g CsBr加入到烧杯中，加入10 ml DMF搅拌至溶解。将1 ml 油酸和0.5 ml油胺分别加入到上述溶液中，搅拌10 min。取1 ml上述前驱体溶液加入到10 ml甲苯溶液中，在加入过程之中剧烈搅拌。具有绿色荧光特性的CsPbBr₃量子点制备完成

2. 制备CsPbCl₃量子点实验

将 0.148g PbCl₂和0.085g CsCl加入到烧杯中，加入10 ml DMF搅拌至溶解。将1 ml 油酸和0.5 ml油胺分别加入到上述溶液中，搅拌10 min。取1 ml上述前驱体溶液加入到10 ml甲苯溶液中，在加入过程之中剧烈搅拌。具有蓝色荧光特性的CsPbBr₃量子点制备完成。

3. 制备CsPbI₃量子点实验

将 0.148g PbCl₂和0.085g CsCl加入到烧杯中，加入10 ml DMF搅拌至溶解。将1 ml 油酸和0.5 ml油胺分别加入到上述溶液中，搅拌10 min。取1 ml上述前驱体溶液加入到10 ml甲苯溶液中，在加入过程之中剧烈搅拌。具有红色色荧光特性的CsPbBr₃量子点制备完成。

五、实验结果

1. 思考实验过程中所观察到的现象;
2. 比较不同卤素元素对发射波长的影响;
3. 表征合成样品的表面形貌及结构组份;
4. 测试所得样品的光学性能。

六、CsPbBr₃量子点荧光性能表征

取制备的量子点1mmol加入到100ml去离子水中配制成10⁻⁵M的CsPbBr₃量子

点水溶液备用。取适量的上述碳量子点溶液加入到比色皿中，用紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计测试碳量子的UV-vis吸收光谱和PL发射光谱。

七、思考与讨论

1. 试分析实验过程中，量子点的生长过程？
2. 如何调节无机铅卤钙钛矿量子点的发射波长？
3. 试分析影响量子点粒径和形貌的因素？

八、注意事项

1. 严格按照老师要求规范操作；
2. 搅拌时防止液体飞溅；
3. 实验结束后要报告老师，待老师签字同意后方可离开。