



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107986323 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201711101779.6

(22)申请日 2017.11.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107986323 A

(43)申请公布日 2018.05.04

(73)专利权人 电子科技大学
地址 611731 四川省成都市高新区(西区)
西源大道2006号

(72)发明人 熊杰 李政翰 杜新川 储隽伟
晏超贻 戴丽萍 邬春阳

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心
51203

代理人 吴姗姗

(51)Int.Cl.

C01G 21/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 106064830 A,2016.11.02,
CN 107416894 A,2017.12.01,
CN 105621477 A,2016.06.01,
CN 105948107 A,2016.09.21,
Ibrahim Dursun, et al..CsPb₂Br₅
Single Crystals: Synthesis and
Characterization.《ChemSusChem》.2017,第10
卷3746-3749.

审查员 申小维

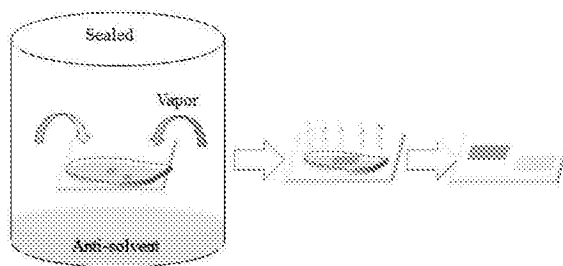
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法,属于无机纳米材料制备技术领域。本发明通过将前驱体溶液滴加至衬底上,然后在带反溶剂的玻璃罐中密封静置后,在衬底上得到CsPb₂Br₅纳米片。本发明得到的CsPb₂Br₅钙钛矿纳米片形貌尺寸均一,结晶性能良好;且实现了尺寸为120 μm、厚度为125nm的超大纳米片的制备。同时,本发明方法工艺简单,成本低廉,原料简单易得,反应条件温和,在常温常压下即可,有利于实现大面积钙钛矿纳米片的工业化生产。



1. 一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法,包括以下步骤:

步骤1、将等摩尔的溴化铯和溴化铅加入二甲基亚砜中,搅拌反应,得到浓度为20~70mmol/L的混合液;然后向混合液中加入正辛酸,得到前驱体溶液,其中,加入的正辛酸与混合液的体积比为1:(200~500);

步骤2、将甲醇和乙醇按照体积比为(0.6~1.5):1的比例混合,得到反溶剂溶液;

步骤3、二氧化硅衬底依次在丙酮、乙醇中超声清洗后,再采用臭氧等离子体清洗;

步骤4、将步骤3清洗后的衬底放置于载物台上,然后放入玻璃罐中;取10~30μL步骤1配制得到的前驱体溶液滴加至二氧化硅衬底上;

步骤5、将步骤2配制得到的反溶剂溶液加入玻璃罐底部且不与二氧化硅衬底接触,然后密封玻璃罐;然后静置12~24h后,取出二氧化硅衬底,并在异丙醇中清洗,晾干,即可在二氧化硅衬底上得到所述CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片。

2. 根据权利要求1所述的CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法,其特征在于,步骤1中所述溴化铯和溴化铅的物质的量为0.1~0.35mmol,所述搅拌速度为600~800rpm。

3. 根据权利要求1所述的CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法,其特征在于,步骤3所述超声清洗的时间为10~20min,臭氧等离子体清洗的时间为5~10min。

一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机纳米材料制备技术领域,具体涉及一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法。

背景技术

[0002] 有机无机杂化的钙钛矿具有优异的光电性能,应用于太阳能电池中可将电池的转换效率由3.8%提升至20%,受到了越来越多研究工作者的关注。然而,有机无机杂化的钙钛矿对氧、光、热均极不稳定,对有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的制备提出了更高的要求。

[0003] 而全无机的金属卤化物钙钛矿不仅具有良好的氧、光、热的稳定性,而且具有优异的光电性能,是一种新型的钙钛矿光电材料。文献报道(Xiaosheng Tang, Zhiping Hu, et al..Advanced Optical Materials,2016,5(3):1-7)、(KunHua Wang, Liang Wu, et al..Angew.Chem.2016,55:8328-8332)合成了CsPb₂Br₅全无机钙钛矿片,但却存在以下问题:其一,得到的钙钛矿片大小为4.5μm左右,厚度为0.3~1.8μm,均匀性较差;其二,采用离子交换法以及热注入法,条件苛刻,反应温度高;其三,制备过程中添加了长链胺配体,限制了二维片的继续生长,导致其无法实现大面积。因此,研发一种操作简单、成本低、可实现大面积的CsPb₂Br₅钙钛矿纳米片的制备方法具有重要的应用价值。

发明内容

[0004] 本发明针对背景技术存在的缺陷,提出了一种工艺简单、成本低、可实现大面积的CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、将等摩尔的溴化铯(CsBr)和溴化铅(PbBr₂)加入二甲基亚砷中,搅拌反应,得到浓度为20~70mmol/L的混合液;然后向混合液中加入正辛酸,得到前驱体溶液,其中,加入的正辛酸与混合液的体积比为1:(200~500);

[0008] 步骤2、将甲醇和乙醇按照体积比为(0.6~1.5):1的比例混合,得到反溶剂溶液;

[0009] 步骤3、二氧化硅衬底依次在丙酮、乙醇中超声清洗后,再采用臭氧等离子体清洗;

[0010] 步骤4、将步骤3清洗后的衬底放置于载物台上,然后放入玻璃罐中;取10~30μL步骤1配制得到的前驱体溶液滴加至二氧化硅衬底上;

[0011] 步骤5、将步骤2配制得到的反溶剂溶液加入玻璃罐底部后,密封玻璃罐;然后静置12~24h后,取出二氧化硅衬底,并在异丙醇中清洗,晾干,即可在二氧化硅衬底上得到所述CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片。

[0012] 进一步地,步骤1中所述溴化铯和溴化铅的物质的量为0.1~0.35mmol,所述搅拌速度为600~800rpm。

[0013] 进一步地,步骤3所述超声清洗的时间为10~20min,臭氧等离子体清洗的时间为5

~10min。

[0014] 进一步地,步骤4加入的反溶剂溶液与二氧化硅衬底不接触。

[0015] 本发明的有益效果为:

[0016] 1、本发明提供了一种 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片的制备方法,制备得到的 CsPb_2Br_5 钙钛矿纳米片形貌尺寸均一,结晶性能良好;且实现了尺寸为 $120\mu\text{m}$ 、厚度为 125nm 的超大纳米片的制备。

[0017] 2、本发明提供的 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片的制备方法,工艺简单,成本低廉,原料简单易得,反应条件温和,在常温常压下即可,有利于实现大面积钙钛矿纳米片的工业化生产。

附图说明

[0018] 图1为本发明提供的 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片的制备方法的原理图;

[0019] 图2为实施例1得到的 CsPb_2Br_5 纳米片的扫描电子显微镜图(SEM);

[0020] 图3为实施例1得到的 CsPb_2Br_5 纳米片的原子力显微镜图(AFM);

[0021] 图4为实施例2得到的 CsPb_2Br_5 纳米片的扫描电子显微镜图(SEM);

[0022] 图5为实施例2得到的 CsPb_2Br_5 纳米片的原子力显微镜图(AFM);

[0023] 图6为实施例1得到的 CsPb_2Br_5 纳米片的XRD图谱。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0025] 一种 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 步骤1、将等摩尔的溴化铯(CsBr)和溴化铅(PbBr_2)加入5mL二甲基亚砜中,搅拌反应,得到浓度为 $20\sim 70\text{mmol/L}$ 的混合液;然后向混合液中加入 $10\sim 20\mu\text{L}$ 正辛酸,得到前驱体溶液;

[0027] 步骤2、将甲醇和乙醇按照体积比为 $(0.6\sim 1.5):1$ 的比例混合,得到 $8\sim 10\text{L}$ 反溶剂溶液;

[0028] 步骤3、二氧化硅衬底依次在丙酮、乙醇中超声清洗后,再采用臭氧等离子体清洗;

[0029] 步骤4、将步骤3清洗后的衬底放置于载物台上,然后将衬底和载物台一起放入玻璃罐中;取 $10\sim 30\mu\text{L}$ 步骤1配制得到的前驱体溶液滴加至清洗后的二氧化硅衬底上;

[0030] 步骤5、将步骤2配制得到的 $8\sim 10\text{L}$ 反溶剂溶液加入玻璃罐底部后,密封玻璃罐;然后静置 $12\sim 24\text{h}$ 后,取出二氧化硅衬底,并在异丙醇中清洗,晾干,即可在二氧化硅衬底上得到所述 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片。

[0031] 进一步地,步骤1中所述溴化铯和溴化铅的物质的量为 $0.1\sim 0.35\text{mmol}$,所述搅拌速度为 $600\sim 800\text{rpm}$ 。

[0032] 进一步地,步骤3所述超声清洗的时间为 $10\sim 20\text{min}$,臭氧等离子体清洗的时间为 $5\sim 10\text{min}$ 。

[0033] 进一步地,步骤4加入的反溶剂溶液与二氧化硅衬底不接触。

[0034] 实施例1

[0035] 一种 CsPb_2Br_5 无机钙钛矿纳米片的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 步骤1、将0.25mmol的CsBr和PbBr₂溶于5mL二甲基亚砷溶剂中,搅拌反应,配制得到浓度为50mmol/L的混合液;然后向混合液中加入10 μ L正辛酸,混合均匀,得到前驱体溶液;

[0037] 步骤2、将甲醇和乙醇按照体积比为1:1的比例混合,得到10L反溶剂溶液;

[0038] 步骤3、将二氧化硅衬底依次在丙酮、乙醇中超声清洗15min后,再采用臭氧等离子体清洗5min;

[0039] 步骤4、将步骤3清洗后的衬底放置于载物台上,然后将衬底和载物台一起放入玻璃罐中;取20 μ L步骤1配制得到的前驱体溶液滴加至步骤3清洗后的二氧化硅衬底上;

[0040] 步骤5、将步骤2配制得到的10L反溶剂溶液加入玻璃罐底部且不与硅片接触,然后扣紧并密封玻璃罐;静置12h后,取出衬底,并在异丙醇中清洗,晾干,即可在二氧化硅衬底上得到所述CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤5中静置时间为24h,其余操作与实施例1相同。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例与实施例3的区别在于,步骤1中CsBr和PbBr₂的物质的量为0.1mmol,其余操作与实施例1相同。

[0045] 图1为本发明提供的CsPb₂Br₅无机钙钛矿纳米片的制备方法的原理图;图1表明,随着反溶剂的挥发,CsPb₂Br₅慢慢析出,形成纳米片。图2和3为实施例1得到的CsPb₂Br₅纳米片的扫描电子显微镜图和原子力显微镜图,由图2和图3可知,实施例1得到的纳米片尺寸为120 μ m,厚度为120nm左右。图4和5为实施例2得到的CsPb₂Br₅纳米片的扫描电子显微镜图和原子力显微镜图,由图4和图5可知,实施例2得到的纳米片尺寸为300 μ m,厚度为350nm左右。

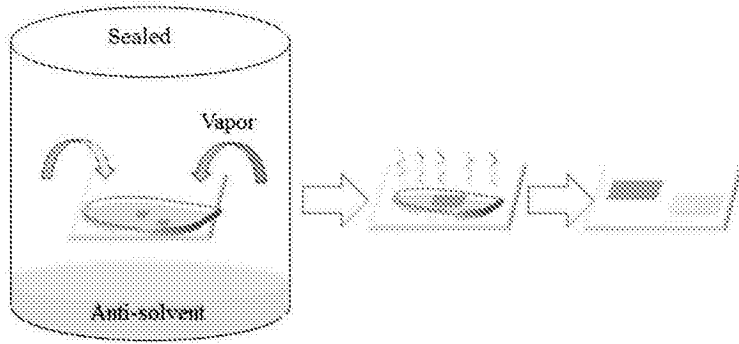


图1

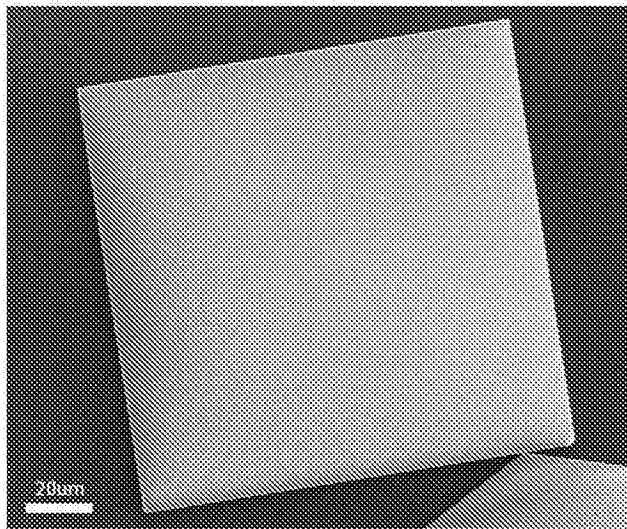


图2

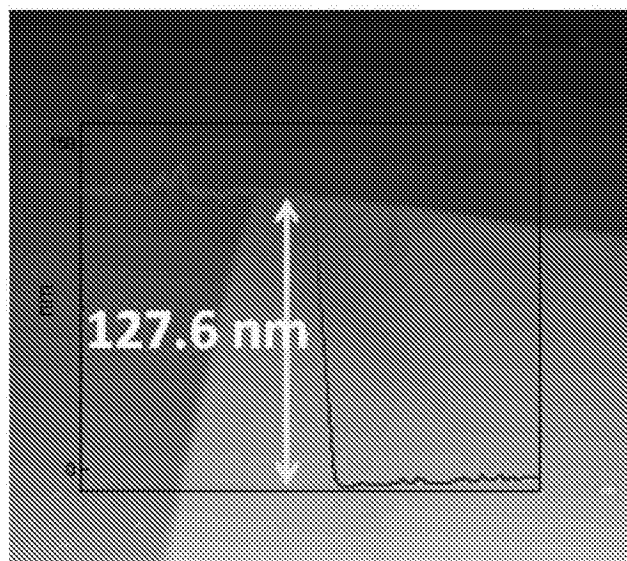


图3

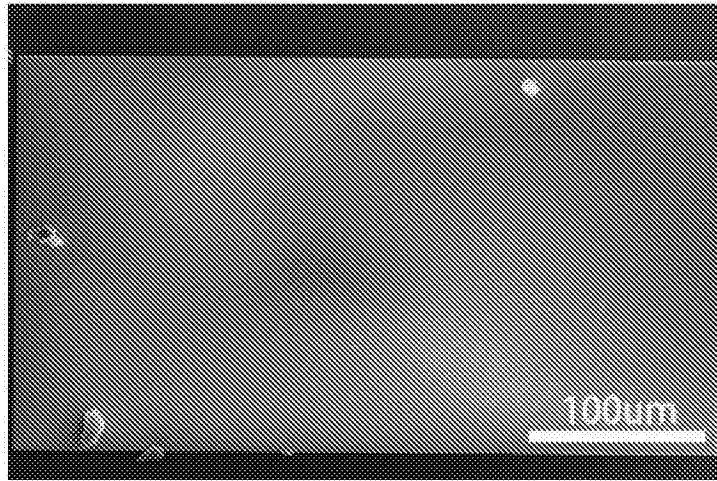


图4

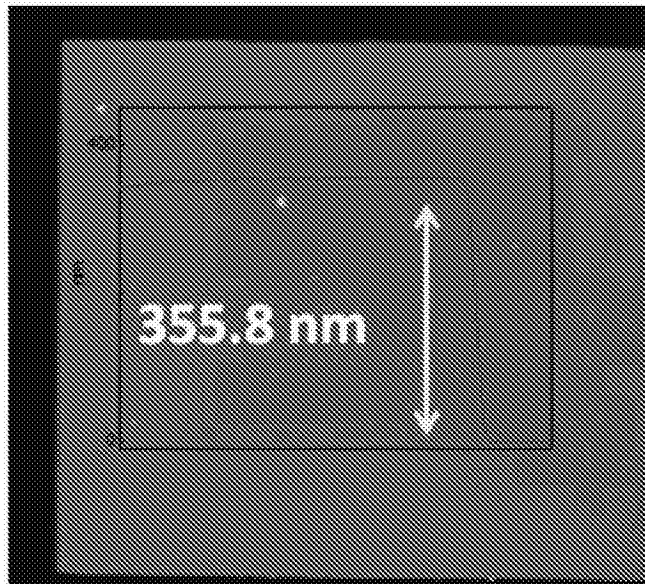


图5

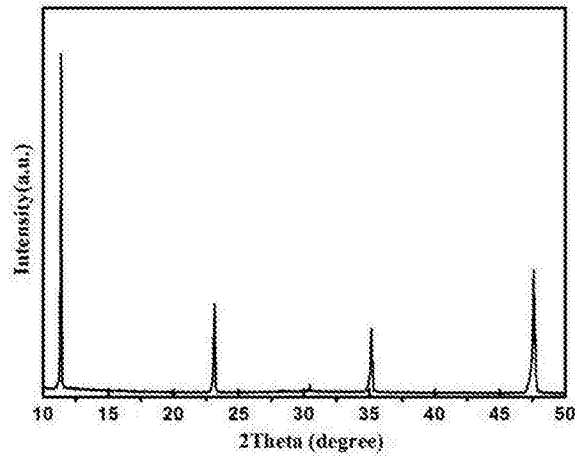


图6