

水热法合成 CdSe/P3HT 复合纳米晶

李海波 杨超环 吴瑞凤*

(内蒙古工业大学化工学院,呼和浩特 010051)

摘 要 以 1-十八烯(ODE)为反应介质,硬脂酸镉和硒粉分别为镉源和硒源,聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)为模板,在无三丁基膦或三辛基膦参与的条件下,采用水热法在较低温度下原位合成了硒化镉/聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(CdSe/P3HT)复合纳米晶。并对 CdSe/P3HT 复合纳米晶的结构、形貌和性能进行了表征。研究表明:制得的 CdSe/P3HT 复合纳米晶平均粒径 5.27nm,分布均匀,排列整齐,晶面间距为 0.350nm,荧光淬灭强度为 38.7%,用于光电材料可提高光电转化效率。

关键词 复合纳米晶,无膦原位法,光电性能,P3HT,CdSe

Synthesis of CdSe/P3HT nanocrystals by hydrothermal method

Li Haibo Yang Chaohuan Wu Ruifeng

(Chemical College, Inner Mongolia University of Technology, Huhehaote 010051)

Abstract Using $C_{18}H_{36}$ (ODE) as the reaction medium, CdSe/P3HT nanocrystals were fabricated by solvothermal and in-situ technology choosing $Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$ as cadmium source and selenium power as selenium source respectively, when Ploy (3-hexylthiophene-2,5-dily) (P3HT) was employed as the template at low reaction temperature. The use of expensive and toxic tributylphosphine or trioctylphosphine was avoided and the crystal structure, morphology and properties of nanocrystals were characterized. The results showed that the average particle size of CdSe/P3HT was 5.27nm, the distribution was uniform, the arrangement spacing was 0.350nm, the fluorescence quenching intensity was 38.7% which can improved the photoelectric conversion efficiency of photoelectric material.

Key words nanocrystal, no phosphine in-situ synthesis, photoelectric performance, P3HT, CdSe

半导体纳米晶因表现出许多材料所不具备的物理性质和化学性质,近年来得到了科研人员的广泛关注^[1]。其中硒化镉(CdSe)纳米晶是一种具有很好的光电性能的非线性光学材料,因此成了研究热点^[2-5]。有机高分子材料质量轻、厚度薄、机械性能好和能耗低,是制备光学器件的重要基体材料^[6-7]。其中有机共轭高分子聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)具有高的电荷迁移率,吸光波长 550~650nm,有利于近红外区的光吸收,是良好的基体材料,因此 CdSe/P3HT 纳米复合材料也是科研人员的研究热点之一^[8-9]。将无机纳米晶 CdSe 与有机共轭高分子复合是制备新型材料的合适方法,且无机纳米晶可以弥补纯有机高分子材料的载流子迁移率不高、光电转换效率较低的缺点。

合成复合纳米晶的方法大多需要使用价格昂

贵、毒害性较大的含膦试剂,对实验要求条件高,不符合绿色化学的要求^[10-11]。有少量研究小组不使用含膦溶剂进行 CdSe 纳米晶合成^[12],但对 CdSe/P3HT 复合纳米晶的无膦合成研究较少。利用原位合成法,无需单独制备无机纳米晶,能简化操作过程,避免纳米晶团聚现象的发生,使纳米晶与聚合物的接触更加紧密,有利于加强两者之间的相互作用^[13]。

本研究采用水热法在无膦条件下,直接原位合成 CdSe/P3HT 复合纳米晶。与以往采用表面活性剂的方法相比^[14],本研究采用的水热法反应温度显著降低,成核温度从 300℃左右可降至 180℃,甚至更低,非常有利于大规模生产;反应体系中不使用含有机膦的化合物,使纳米晶的生产成本降低,且不含有毒物质,对环境友好;生成的纳米晶质量较好;纳

基金项目:内蒙古自然科学基金项目(2015MS0536);内蒙古工业大“大学生创新实验计划”项目(2014026)

作者简介:李海波(1993-),男,硕士,主要研究方向为高分子基纳米复合光电材料。

联系人:吴瑞凤(1970-),女,教授,主要研究方向为高分子基纳米复合光电材料。

米晶在正己烷、氯仿等有机溶剂中的分散性良好,成膜性好,对纳米晶与共轭聚合物的共混以及太阳能电池器件的制备极为有利。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

P3HT(分析纯),百灵威试剂有限公司;硒粉(99.99%),1-十八烯(90.0%),ALADDIN 公司;1,2,4-三氯苯(99%),阿法埃莎(天津)化学有限公司;硬脂酸钠(99.5%),AMETHYST CHEMICALS 公司;二水合硝酸镉(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(99.99%)、丙酮(99%)、正己烷(分析纯),天津永晟精细化工有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, XD8-Adrance 型),德国布鲁克公司,功率约 200W,扫描范围 $5 \sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$;透射电子显微镜(TEM, F20 S-TWIN 型),美国 FEI 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型),德国布鲁克公司;紫外-可见光谱仪(UV-Vis, UV-1800 型),上海美普达仪器有限公司;荧光分光光度计(XRF, FP-6500 型),日本分光公司;差示扫描量热分析仪(DSC, TA Q20 型),美国 TA 仪器公司。

1.2 硬脂酸镉制备

将硬脂酸钠 3.9g(0.0125mol)和无水乙醇加入 250mL 装有冷凝管和恒压漏斗三口瓶中,置于油浴锅 80°C 进行加热回流,并加入少量氢氧化钠水溶液促使硬脂酸钠在乙醇中溶解。然后将 0.5mol/L 二水合硝酸镉的无水乙醇溶液由恒压漏斗缓慢加入三口瓶,随着硝酸镉加入量增加,瓶中白色固体逐渐增多。回流 5h 后,停止加热,冷却。将所得物在砂芯漏斗中抽滤,再用乙醇洗涤数次, 60°C 下干燥,即制得白色的硬脂酸镉固体。

1.3 CdSe/P3HT 复合纳米晶制备

将硬脂酸镉 0.3392g(0.5mmol)、硒粉 0.0359g(0.5mmol)、P3HT 0.006g、1mL 三氯苯、15mL 1-十八烯(ODE)装入聚四氟乙烯高压釜中并搅拌均匀,接着将高压釜放入保温箱升温到 180°C 并保温 15h,然后反应釜自然冷却至室温。最后将反应釜中溶液用丙酮进行分散沉淀和纯化,溶液装入离心管中在台式离心机在 3000r/min 的条件下离心 5min,得到沉淀物,再重复进行分散沉淀和纯化一次。将沉淀物用正己烷溶解后超声震荡 20min,放入离心机,3000r/min 的条件下离心 5min,离心后留取上清液待测。离心管中紫色固体,自然干燥,即

制得 CdSe/P3HT 复合纳米晶。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

CdSe、P3HT、CdSe/P3HT 复合纳米晶的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,与 P3HT 和 CdSe 的谱线相比,CdSe/P3HT 复合纳米晶的 XRD 谱线中同时出现了 CdSe、P3HT 二者的特征峰,根据复合纳米晶的 XRD 谱线上的(110)、(103)及(112)晶面的特征衍射峰,可推测出制得的 CdSe/P3HT 复合纳米晶与纤维锌矿相(六方晶系)结构的 CdSe 纳米晶一致,且保持较好的结晶度。

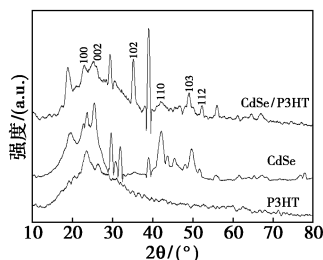


图 1 CdSe、P3HT、CdSe/P3HT 的 XRD 谱图

2.2 TEM 分析

CdSe/P3HT 复合纳米晶的 TEM 图见图 2。从图可以看出,制得的 CdSe/P3HT 复合纳米晶为零维纳米微球结构,平均粒径 5.27nm,分布很均匀,排列整齐,经测量 CdSe/P3HT 复合纳米晶的晶面间距为 0.350nm,与六方晶系 CdSe 的(002)晶面间距一致。

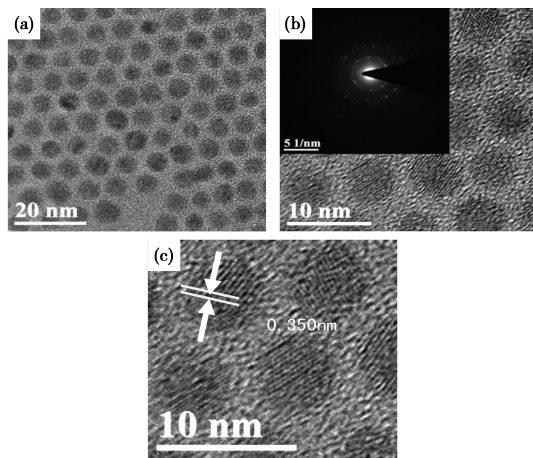


图 2 CdSe/P3HT 复合纳米晶的 TEM 图

2.3 FT-IR 分析

P3HT、CdSe/P3HT 复合纳米晶的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,CdSe/P3HT 复合纳米晶在 1467cm^{-1} 、 1550cm^{-1} 处为噻吩环上的 $\text{—C}=\text{C—}$ 的

伸缩振动峰, 2918cm⁻¹、2848cm⁻¹ 处分别为饱和—CH₂—中 C—H 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 725cm⁻¹ 为 P3HT 中—CH₃ 的平面摇摆振动峰, 909cm⁻¹ 为 P3HT 的—C—H—的振动峰; 与 P3HT 的谱图相比, CdSe/P3HT 的谱图中噻吩环上的—C=C—的伸缩振动峰因与金属相互作用而发生少量位移, 但峰的整体形状及强度没有显著变化, 表明复合过程并没有改变 P3HT 的主体结构。

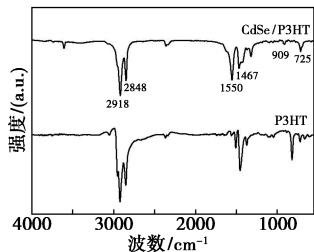


图 3 P3HT、CdSe/P3HT 复合纳米晶的 FT-IR 谱图

2.4 UV-Vis 及 XRF 分析

P3HT、CdSe/P3HT 复合纳米晶的 UV-Vis(a) 及 XRF(b) 谱图见图 5。从图可以看出, P3HT 的紫外吸收光谱的最大吸收波长在 450nm 左右, 最大发光峰位于 577nm 左右; CdSe/P3HT 复合纳米晶的紫外吸收光谱最大吸收波长在 610nm 左右, 其紫外吸收光谱较宽且连续, 说明量子点激发波长范围较宽; 从荧光光谱中可以看出, CdSe/P3HT 复合纳米晶最大发光峰位于 645nm 附近, 与对应纳米晶的紫外吸收带边非常接近, 表明复合后的纳米晶仍然具有无机纳米晶的光电性能; 但相对 P3HT 而言, CdSe/P3HT 复合纳米晶荧光强度明显降低, 并产生了荧光淬灭现象, 荧光淬灭强度为 38.7%, 说明无机纳米晶和 P3HT 之间发生了电荷转移。

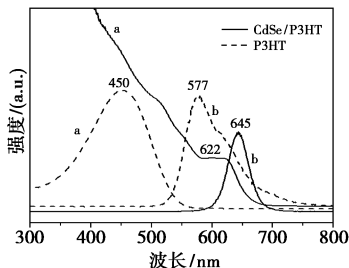


图 4 P3HT、CdSe/P3HT 复合纳米晶的 UV-Vis(a) 及 XRF(b) 谱图

2.5 DSC 分析

CdSe/P3HT 的 DSC 谱图见图 5, 从图可以看出, CdSe/P3HT 复合纳米晶热分解过程包括两个放热峰, 第一个放热峰在 210℃ 时热流率开始增加, 放热速度增加, 放出的热量增大, 在 358℃ 时达到最

大, 第二个放热峰始于 450℃, 峰顶温度 520℃, 说明 CdSe/P3HT 复合纳米晶具有良好的热稳定性。

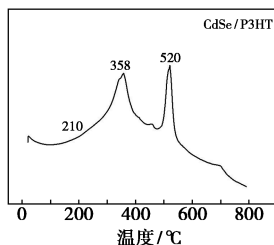


图 5 CdSe/P3HT 复合纳米晶的 DSC 谱图

2.6 粒径

CdSe/P3HT 复合纳米晶的粒径计算见式(1)^[15]。

$$D = 1.6122 \times 10^{-9} \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57 \quad (1)$$

式中, D 为粒径, nm; λ 为紫外最大吸收波长, nm。

通过计算得 CdSe/P3HT 复合纳米晶的平均粒径为 5.27nm, 与 TEM 测试结果相吻合。

3 结论

采用水热法在较低温度下原位制得 CdSe/P3HT 复合纳米晶。研究结果表明: 制得的 CdSe/P3HT 复合纳米晶平均粒径 5.27nm, 分布均匀, 排列整齐, 晶面间距为 0.350nm, 荧光淬灭强度为 38.7%。CdSe/P3HT 复合纳米晶性能优良, 用于光电材料可提高光电转化效率。

参考文献

- [1] Siegel R W. Synthesis and properties of nanophase materials [J]. Materials Science and Engineering (A), 1993, 168 (2): 189-197.
- [2] Gao B, Shen C, Yuan S L, et al. Influence of nanocrystal size on the quantum dots sensitized solar cells' performance with low temperature synthesized CdSe quantum dots [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 323-329.
- [3] Chen L, Chen Q, Lei Y, et al. In situ investigation of energy transfer in hybrid organic/colloidal quantum dot light-emitting diodes via magneto-electroluminescence [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(32): 22373-22378.
- [4] Park J, Jeong S, Bang J, et al. Formation and stepwise self-assembly of cadmium chalcogenide nanocrystals to colloidal supra-quantum dots and the superlattices [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(15): 5329-5335.
- [5] Zhang Y, Nie X B. Facile synthesis of CdSe quantum dots in a high-boiling two-phase liquid/liquid system [J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2016, 506: 378-382.