

热分解含硫金属有机配合物制备近红外 PbS 量子点*

彭勇[†] 罗昔贤 付姚 邢明铭

(大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2013年6月3日收到; 2013年7月19日收到修改稿)

以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为反应物, 在去离子水中合成含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$. 氩气保护下, 在油酸和十八烯混合溶液中热分解前躯体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, 反应时间分别为 30, 60, 90, 120 min, 获得 PbS 量子点样品 a, b, c, d. 通过红外光谱分析和热重 - 差热等手段对前躯体进行表征, 证明配体 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的两个硫原子与 Pb^{2+} 配位成功. PbS 量子点样品 X 射线衍射和透射电子显微镜分析表明, 合成的 PbS 为类球形纯立方晶系 PbS 纳米晶; 对 PbS 量子点样品紫外 - 可见吸收光谱和光致发光谱进行研究发现, 吸收光谱和光致发光谱随着反应时间的增加顺序红移, 表明优化热分解反应时间可以调控 PbS 量子点的吸收光谱和光致发光谱. PbS 量子点样品 a 发射峰在 1080 nm, 与硅基太阳能电池相匹配, 可作为硅基荧光太阳能聚集器的荧光材料.

关键词: 热分解法, 含硫金属有机配合物, PbS 量子点, 反应时间

PACS: 81.07.Ta, 78.67.Hc, 42.79.Ek

DOI: 10.7498/aps.62.208105

1 引言

IV-VI 族二元化合物 PbS 是窄禁带的半导体材料, 具有较大的介电常数、较窄的带隙 (0.41 eV), 其吸收谱很宽 (< 800 nm), 且吸收系数很高. PbS 纳米结构材料在近红外区具有极好的尺寸可调节性, PbS 量子点的发射峰能够从 900 nm 调节到 1600 nm. 由于其优良的非线性光学性能, 电子能带跨越 900—1600 nm 的红外光谱区域, 正好和“通讯波长”重叠, 因而, PbS 纳米结构材料在光电器件和通信领域中具有广阔的市场前景. 此外, PbS 量子点亲水性强, 与生物体相容, 可望在生物和医学领域, 例如生物标记、疾病诊断等获得广泛应用. 例如赵旭升等^[1]以 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料, 一硫代和二硫代丙三醇为混合稳定剂, 在常温下合成了尺寸可控的亲水性单分散 PbS 量子点, 粒径为 3—5 nm, 荧光量子效率高达 11.8%. 曹洁等^[2]利用 N-乙酰-L-半胱氨酸作为稳定剂, 合成了亲水性 PbS 量子点, 其荧光发射峰在 895—970 nm 可调, 在生物医学成像中具有良好的应用前景.

特别值得关注的是, 与其他半导体材料相比, PbS 纳米晶的激子玻尔半径 (18 nm) 较大, 具有显著的量子限域效应. PbS 与 PbSe 半导体材料一样, 当其处于纳米尺寸时, 能级的离散使得光生热载流子的冷却率迅速下降, 有效的碰撞电离使其发生多重激子效应^[3-5]. 同时, PbS 量子点的斯托克斯位移要比通常荧光染料大得多, 可有效降低自吸收, 提高量子效率. 在 PbS 量子点浓度足够高时, 能够非常有效地吸收太阳能光子, 避免了因太阳光的照射致使太阳能电池升温, 降低电池性能的缺点. 因此, PbS 量子点是制作高效光电转换设备, 如红外光探测器^[6]、光伏电池^[7]和荧光太阳能聚集器^[8,9]的最佳候选者. 例如廖鑫等^[10]合成了 PbS 量子点修饰的 ZnO 纳米片复合膜 (PbS/ZnO), 用于太阳能电池光阳极, 修饰后的光阳极的光吸收和光伏响应均从紫外区拓宽到了可见光区, 效率由 0.04% 增加到 0.57%. 张俊等^[11]采用胶体化学法制备了吸收和发射在近红外波段的单分散球状 PbS 量子点荧光材料, 进一步制作了效率约为 1.31% 的近红外荧光集光太阳能光伏器件.

* 大连市科技计划基金 (批准号: 2010A17GX098) 和教育部新世纪优秀人才支持计划基金 (批准号: NCET-10-0171) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: pengting25@163.com

目前,制备 PbS 纳米材料的方法主要是液相化学合成法,包括:溶胶-凝胶法^[12]、胶体化学法^[13]、水热法或溶剂热法^[14-17]、超声波法^[18]、微乳液法^[19,20]、金属有机化合物热解法^[21,22]等.这些方法各有优缺点,制备出的 PbS 纳米材料的形貌结构也各不相同.有机金属路线法是合成 PbS 量子点的经典方法,该方法具有很多优势,如晶型好、尺寸易控、尺寸分布窄、分散性好、荧光量子效率高.但是合成条件很苛刻,如反应温度比较高,常常使用高沸点有机溶剂或者昂贵、易氧化的有毒试剂,许多反应或者操作需要在手套箱中进行,这些增加了实验的成本与操作的复杂度,而且不符合绿色化学的要求.

为了寻求低成本的绿色化学合成方法,针对硅基荧光太阳能聚集器对荧光材料的需求,设计了一种新颖的热分解单一前驱体合成近红外 PbS 量子点方法:在油酸和十八烯混合溶液中,热分解含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 制备硅基荧光太阳能聚集器需求的近红外发射量子点.

2 实验部分

2.1 制备含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$

化学试剂均为分析纯级,以硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、二乙基二硫代氨基甲酸钠 ($\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 为反应物,在去离子水中合成含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$.

按化学计量比称取 1.6560 g 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2.2531 g 的 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 将其分别溶于 35 mL 和 50 mL 的去离子水中.将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液缓慢滴加至溶有 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ 的溶液中,搅拌反应 30 min,将该混合溶液在超声共振清洗器内共振 5 min,使沉淀混合均匀,经过滤获得白色沉淀物.分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤白色沉淀物 3—4 次后,将其置于 60 °C 的恒温干燥箱内干燥 7—8 h,得到含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 前驱体.

2.2 制备 PbS 量子点样品

以油酸、十八烯为反应溶剂,热分解前驱体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 制备 PbS 量子点.

将 18 mL 油酸和 9 mL 十八烯加入三口瓶中,通氩气 20 min,将瓶中空气排出.在氩气保护下,15

min 内将混合溶液从室温快速升至 260 °C.温度稳定后,快速注入含有 2 mmol $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 的油酸溶液 9 mL,反应液变成深棕色,随着反应时间的增长最终变为黑色.在 260 °C 下保温反应 60 min (保持通气 and 机械搅拌),待反应液降至室温后,加入 90 mL 丙酮和环己烷的混合液 (丙酮:环己烷 = 5:1).将混合液移入离心桶中,在 4000 r/min 下离心 7 min.将离心得到的产物用无水乙醇洗涤两次,最后在 70 °C 的真空干燥箱内干燥 12 h,获得 PbS 量子点样品.

3 结果与讨论

3.1 化合物的红外吸收光谱表征与分析

用美国 Nicolet 公司的 Magna-IRT550 型傅里叶红外分光光度计,在室温下对化合物进行 FT-IR 光谱测试,测试范围为 500—4000 cm^{-1} .采用 KBr 制作压片,样品的质量比为 1%,结果如图 1.

图 1(a)—(d) 给出了化合物 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, PbS 样品的红外吸收光谱图.从图 1(b) 可见, $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 1476 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 处存在 C—N 键强吸收峰,但在图 1(c) 中, $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 的 C—N 键吸收峰却移至波数较高的 1484 cm^{-1} 和 1418 cm^{-1} ,这表现出 C—N 的双键性质.

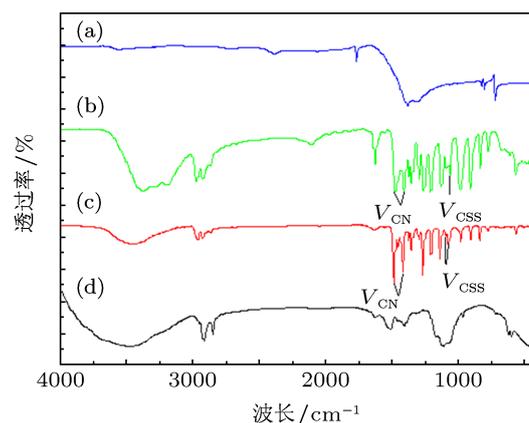


图 1 (a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, (d) PbS 的红外吸收光谱图

由于 NCS_2^- 基团有两种主要的共振形式^[23],如图 2(a) 和 (b) 所示.当配体通过硫原子以双齿耦合形式与 Pb^{2+} 配位时,形成四元螯合环如图 2(c),此时图 2(b) 结构的贡献增大,C—N 键的双键性质增强,键力常数随之增大,使 ν_{CN} 吸收峰向高波数位移.此外,由于 Pb^{2+} 与 NCS_2^- 耦合配位使二硫

代甲酸基团中的两个碳硫键趋于均等, 导致配合物中 $\nu_{\text{CSS}} 1066 \text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰在配合物中劈裂为 1074 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 两个振动吸收峰, 并向高波数移动^[24]. ν_{CN} 和 ν_{CSS} 波数的变化说明了配体 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的两个硫原子与 Pb^{2+} 配位成功, 配体 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为双齿配体.

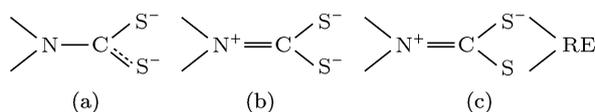
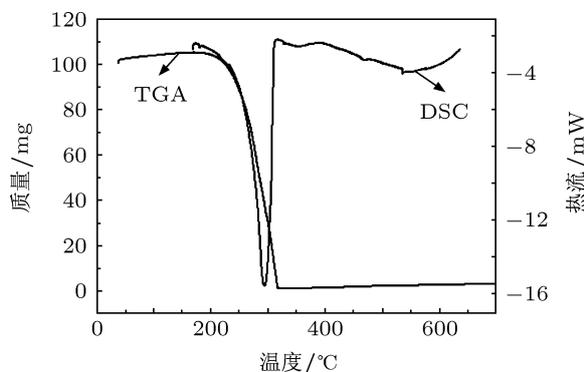


图2 C—N键的不同振动方式

3.2 含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 的热重 - 差热表征

图3为含硫金属有机配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 在 N_2 气氛下的热分解曲线. 从热重 TGA 曲线可看出, 配合物在 200°C 左右开始失重, 在 310°C 左右失重结束. 差热 DSC 曲线在 292°C 有一个较宽的吸热峰, 这与失重过程相对应. 我们把热分解温度定为 260°C .

图3 配合物 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) 的 TGA 和 DSC 曲线

3.3 PbS 量子点样品 X 射线衍射 (XRD) 表征与分析

采用日本岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪对产物进行物相分析, 辐射源为 Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). 实验管压 40 kV, 管流 30 mA, 步速为 $4^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° . 对 PbS 量子点样品进行 XRD 测试, 所得 XRD 谱如图4所示.

图4中的 PbS XRD 衍射峰位与立方晶系 PbS 的标准卡片 JCPDS No.36-1450 衍射峰位十分符合, 可判定所得到的 PbS 产物为纯的立方晶系 PbS 纳米晶, 其中, (111) 面、(200) 面、(220) 面的峰值较

高, 说明产物 PbS 量子点结晶度很高, 这与后面透射电镜 (TEM) 结果相符合.

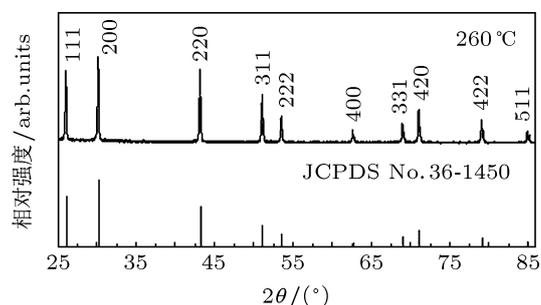


图4 PbS 纳米晶的 XRD 图谱

3.4 PbS 量子点样品 TEM 表征与分析

采用飞利浦公司 FEI Quanta 200 FEG 透射电子显微镜, 对 PbS 量子点样品的形貌进行观察. 图5为在油酸和十八烯混合溶液中热分解前躯体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, 保温反应时间为 60 min, 所得 PbS 量子点的 TEM 图片. 从图5可以看出, 产物分散性良好, 形貌为类球形颗粒, 平均粒径约为 6 nm.

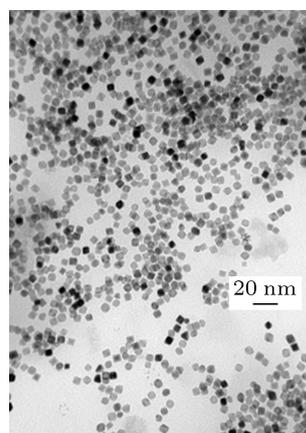


图5 PbS 量子点的 TEM 照片

3.5 PbS 量子点样品紫外 - 可见吸收光谱和光致发射谱表征与分析

根据 LaMer 经典理论, 前躯体注入有机溶剂能够短时间内爆发成核, 而后缓慢长大和进入 Ostwald 熟化过程. 在制备颗粒均匀的纳米晶粒时, 必须控制反应时间将成核过程与晶粒长大过程分开. 本实验在有机溶剂中, 热分解前躯体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 制备 PbS 量子点, 采用前躯体快速注入法, 反应物在短时间内爆发成核, 成核与晶体生长分离. 按照上述实验方法, 在 260°C 下分别保温反应 30, 60, 90,

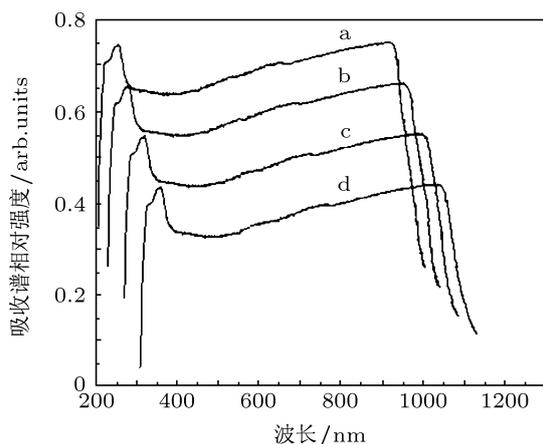


图6 PbS量子点的紫外可见吸收谱

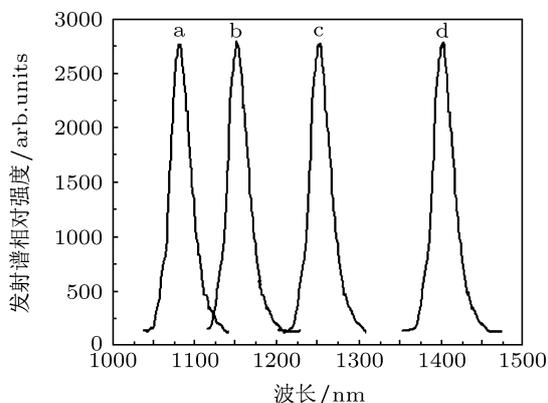


图7 PbS量子点的荧光光谱

120 min 获得 PbS 量子点样品 a, b, c, d. 图 6 和 7 分别为 PbS 量子点样品在室温下的紫外 - 可见吸收光谱和光致发光光谱. 如图 6 和 7 所示, 吸收光谱和

光致发光光谱分布按反应时间 30, 60, 90, 120 min 顺序红移, 表明优化热分解反应时间可以调控 PbS 量子点吸收光谱和光致发光光谱. 参阅文献 [25] 可知, 吸收光谱和光致发光光谱红移与 PbS 量子点粒径增大相对应, 这说明优化热分解反应时间可以调控 PbS 量子点的粒径, 达到调制吸收光谱和光致发光光谱的目的.

从图 7 可知 PbS 量子点样品 a 发射峰在 1080 nm, 与硅基太阳能电池相匹配, 可作为硅基荧光太阳能聚集器的荧光材料.

4 结论

在有机溶剂中, 热分解含硫金属有机配合物前驱体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$, 成功制备了类球形 PbS 量子点. 该方法在形成配合物中合成 Pb—S 键, 直接热分解前驱体 $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ 制备类球形 PbS 量子点, 不需要任何硫化剂. 通过红外光谱分析和热重 - 差热等手段对前驱体进行表征, 结果表明配体 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的两个硫原子与 Pb^{2+} 配位成功. 对 PbS 量子点样品进行 X 射线衍射和透射电子显微镜分析, 结果显示合成的 PbS 量子点为类球形纯立方晶系 PbS 纳米晶; PbS 量子点样品紫外 - 可见吸收光谱和光致发光光谱分布随反应时间增长顺序红移, 说明优化热分解反应时间可以调控 PbS 量子点的粒径, 达到调制吸收光谱和光致发光光谱的目的. 热分解反应时间为 30 min 时制备的 PbS 量子点样品 a 发射峰在 1080 nm, 与硅基太阳能电池相匹配, 可作为硅基荧光太阳能聚集器的荧光材料.

- [1] Zhao X S, Gan J Q, Liu G H, Chen A M 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 1869 (in Chinese) [赵旭升, 干建群, 刘光华, 陈爱民 2008 化学学报 **66** 1869]
- [2] Cao J, Li S, Deng D W, Gu Y Q 2010 *Trans. Nanjing Univ. Aeronaut. Astronaut.* **21** 21
- [3] Guha S, Leppert V J, Risbud S H, Kang I 1998 *Solid State Commun.* **105** 695
- [4] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, Yu P R, Micic O I, Nozik A J, Shabaev A, Efros A L 2005 *Nano Lett.* **5** 865
- [5] Luther J M, Beard M C, Song Q, Law M, Ellingson R J, Nozik A J 2007 *Nano Lett.* **7** 1779
- [6] Wang G W 2010 *M. S. Dissertation* (Chengdu: Electronics Science and Technology University) (in Chinese) [王国伟 2010 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [7] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S G, Cyr P W, Klem E J D, Levina L, Sargent E H 2005 *Nature Mater.* **4** 138
- [8] Ghosh S, Shcherbatyuk G, Inman R, Clayton J 2010 *SPIE Newsroom* DOI:10.1117/2.1201005.002959.
- [9] Shcherbatyuk G V, Inman R H, Wang C, Winston R, Ghosh S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 191901
- [10] Liao X, Yang F, Pu M H, Zhao Y, Cheng C H 2012 *J. Inorganic Mater.* **27** 59 (in Chinese) [廖鑫, 杨峰, 蒲明华, 赵勇, 程翠华 2012 无机材料学报 **27** 59]
- [11] Zhang J, Zhang J, Geng J J, Zhang Y, Ding J J, Sun S, Luo Z L, Bao J, Gao C 2012 *Acta Opt. Sin.* **32** 0123003-1 (in Chinese) [张俊, 张军, 耿俊杰, 张义, 丁建军, 孙松, 罗震林, 鲍骏, 高琛 2012 光学学报 **32** 0123003-1]
- [12] Tang S S, Zhang X Y, Zhang Y H, Xiang W D, Yang X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4607 (in Chinese) [唐珊珊, 张希艳, 张延华, 向卫东, 杨昕宇 2008 物理学报 **57** 4607]
- [13] Yue D, Zhang J W, Zhang J B, Lin Y 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 1239 (in Chinese) [岳栋, 张健文, 张敬波, 林原 2011 物理化学学报 **27** 1239]
- [14] Wang S, Yang S 2000 *Langmuir* **16** 389

- [15] Yu D, Wang D, Zhang S, Liu X, Qian Y J 2003 *Cryst. Growth* **249** 195
 [16] Trindade T, O'Brien P, Zhang X M, Motevalli M 1997 *Mater. Chem.* **7** 1011
 [17] Wang D, Yu D, Shao M S, Liu X, Yu W, Qian Y 2003 *Cryst. Growth* **257** 384
 [18] Wang S F, Gu F, Lu M K 2006 *Langmuir* **22** 398
 [19] Ding Y H, Liu X X, Guo R J 2007 *Cryst. Growth* **307** 145
 [20] Ding Y H, Liu X X, Guo R 2007 *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **296** 8
 [21] Hines M A, Scholes G D 2003 *Adv. Mater.* **15** 1844
 [22] Rogach A L, Eychmüller A, Hickey S G 2007 *Small* **3** 536
 [23] Nakamoto K, Fujita J, Condrate R A 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 423
 [24] Chatt J, Duncanson L A, Venanzi L M 1956 *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **75** 681
 [25] Sargent E H 2005 *Adv. Mater.* **17** 515

Synthesis of near infrared PbS quantum dots by pyrolysis of organometallic sulfur complex*

Peng Yong[†] Luo Xi-Xian Fu Yao Xing Ming-Ming

(Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 3 June 2013; revised manuscript received 19 July 2013)

Abstract

Sulfur metal-organic complex $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ is synthesized with $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as reactants in deionized water. Under the protection of argon, PbS quantum dots are synthesized by pyrolysis of the precursor $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ in oleic and octadecene mixed solution. Four samples a, b, c, and d of PbS quantum dots are synthesized on the condition that the reaction times are 30, 60, 90, and 120 min, respectively. Infrared spectrum of the precursor $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ shows that two sulfur atoms of the ligand $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ have successfully coordinated with Pb^{2+} . X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy results show that the PbS nano crystals are of pure cubic phase structure, and are well-dispersed spherical particles. UV-visible absorption spectrum and photoluminescence spectra of PbS quantum dots show that absorption spectrum and photoluminescence spectra both have red-shift along with reaction time extending. This indicates that absorption spectrum and photoluminescence spectra can be modulated by optimizing the thermal decomposition reaction time. The emission peak of sample is located at 1080 nm, which is matched to the silicon solar cell. It can be used as the fluorescent material of silicon luminescent solar concentrator.

Keywords: pyrolysis, sulfur metal-organic complex, PbS quantum dots, reaction time

PACS: 81.07.Ta, 78.67.Hc, 42.79.Ek

DOI: 10.7498/aps.62.208105

* Project supported by the Technology Project Foundation of Dalian City, China (Grant No. 2010A17GX098) and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0171).

[†] Corresponding author. E-mail: pengting25@163.com