

# MOF 与 MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的制备与发光性能研究

李 鑫,王美山

(鲁东大学 物理与光电工程学院,山东 烟台 264039)

**摘要:**近年来,铅卤盐有机钙钛矿材料 MAPbX<sub>3</sub>(MA=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>,X=Cl,Br,I)因其优良的光学性能而备受关注。但 MAPbX<sub>3</sub> 材料大多以量子点为主,需要在液体环境中进行制备以及分散在溶剂中进行保存,从而在一定程度上限制了其在太阳能电池、发光二极管等领域的发展。本文制备了 MOF 材料与 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的复合材料,并测试了发光情况。研究结果表明:在金属有机框架材料(MOF)上成功合成了 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点,制备出 MOF 材料与 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的复合材料;并且 PL 光谱显示,复合材料分别在 534 nm 和 617 nm 处激发出特征发射峰,具有更加优异的发光性能。

**关键词:**MOF 材料;MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点;光致发光

**中图分类号:** O562.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2022)01-0057-05

铅卤盐有机钙钛矿材料 MAPbX<sub>3</sub>(MA=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>,X=Cl,Br,I)具有非常优异的光学性能,比如较宽的发光范围和独特的光致发光(PL)性质,以及优异的光电性质,如高量子产率、可协调的光学带隙、可容易且快速地产生电荷载流子等,因此近年来在发光、通讯等多个领域表现出了巨大的发展潜力,引起了人们的关注与研究<sup>[1]</sup>。MAPbX<sub>3</sub> 发光材料大多以量子点为主,需要在液体环境中进行制备以及分散在溶剂中进行保存,但是其较强的离子特性使得溶剂的选择非常受限。金属有机框架材料是一种多功能的材料,作为主体,可以负载客体并为客体提供理想的生长环境,且可实现功能复合。2016年,Chen等<sup>[2]</sup>在 MOFs 中成功制备 MAPbI<sub>3</sub> 量子点,但发光性能较差。2018年,Zhang等<sup>[3]</sup>将量子点封装进 MOF-5 材料,利用复合材料进行重金属离子检测。2019年,Zhang等<sup>[4]</sup>制备的复合材料获得绿光发射,发光性能得到了提高。通过量子点与 MOFs 材料结合的方式,可以提高量子点的发光性能。本文通过选择 Eu 基金属有机框架材料作为主体来负载 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点,以期制备出荧光性能较好的 Eu-MOF 与 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点复合的荧光材料,并研究其发光性能<sup>[5-8]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

1) 实验药品。所需材料包括:溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.999%,阿拉丁)、六水合硝酸铕(Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.99%,伊诺凯)、甲基溴化铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br, 99.5%,宝莱特)、均苯三甲酸(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>, 99%,阿拉丁)、N,N-二甲基酰胺(DMF,阿拉丁)、无水乙醇(AR, 99.99%)。所有药品直接使用,无需进一步提纯。

2) Eu-MOF 材料的合成。称取 0.5 mmol (0.223 g) 六水合硝酸铕和 0.5 mmol (0.105 g) 均苯三甲酸溶解在 10 mL 的 DMF 和 2.5 mL 的无水乙醇混合溶液中。溶液超声至透明后转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。将反应釜放入烘箱中进行加热,加热至 120 °C 并保持 48 h,自然降温至室温,反应结束后,过滤分离得到产物。对产物使用乙醇洗涤数次,80 °C 的真空干燥箱干燥 12 h,得到产物 Eu-MOF 材料。

3) Eu-MOF-Pb 前驱体材料的合成。称取 0.5 mmol (0.223 g) 的六水合硝酸铕和 0.5 mmol

收稿日期:2021-04-06;修回日期:2021-07-05

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2020MA079)

第一作者简介:李鑫(1995—),男,山东泰安人,硕士研究生,研究方向为钙钛矿材料的发光性能研究。E-mail:419546371@qq.com

通信作者简介:王美山(1971—),男,山东淄博人,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为原子与分子物理。E-mail:mwang1971

@163.com

(0.105 g) 的均苯三甲酸溶解在 7.5 mL 的 DMF 和 2.5 mL 的无水乙醇混合溶液中,称取 1 mmol (0.365 g) 溴化铅溶解在 5 mL 的 DMF 中,两份溶液分别超声至透明之后转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。将反应釜放入烘箱中进行加热,加热至 120 °C 并保持 48 h,自然降温至室温,反应结束后,过滤分离得到产物。对产物使用乙醇洗涤数次,80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,得到产物 Eu-MOF-Pb 前驱体材料。

4) Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的合成。称取 0.1 mmol (11.2 mg) 甲基溴化铵溶解在 5 mL 无水乙醇溶液中,超声至透明保证完全溶解。将甲基溴化铵的乙醇溶液逐滴缓慢地滴加在 Eu-MOF-Pb 的前驱体粉末上。静置 15 min 后,去除上层清液,使用乙醇反复洗涤产物。45 °C 真空干燥箱中干燥 5 h 后,获得 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 的复合材料<sup>[9]</sup>。

## 1.2 样品表征

1) X 射线衍射(XRD) 图谱。Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料直接使用粉末进行测试,使用仪器 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪在 40 kV/40 mA 条件下以 5°/min 的速度进行测量,扫描角度范围为 5°~50°,光源是 Cu K $\alpha$  线(波长 0.15406 nm)。

2) 光致发光(PL) 光谱。Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料直接使用粉末进行测试。使用仪器日立 F7100 在 400 V 电压下以 150 W 氙灯作为光源进行测试。

3) 透射电子显微镜(TEM)。Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料粉末经过充分研磨后分散到 5 mL 乙醇当中超声 5 min 进行测试。所有样品的照片均使用 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜在 120 kV 电压下测得。

4) 傅里叶红外光谱(FTIR)。Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料粉末经过充分研磨后进行压片处理。所有样品均是使用 Nicolet IS 10 仪器进行测试,扫描范围是 500~4000 cm<sup>-1</sup>。

## 2 实验结果与讨论

通过两步合成法分别设计并合成了 Eu-MOF

材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料<sup>[10]</sup>。图 1 展示了 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图谱。通过对比 Eu-MOF 材料的 XRD 图谱和模拟的标准 Eu-MOF 材料 XRD 图谱发现,得到的 Eu-MOF 材料的特征衍射峰与模拟图谱的匹配性较好,表明合成的 Eu-MOF 材料结晶性比较好。当加入 Pb<sup>2+</sup> 离子后,将 Eu-MOF-Pb 前驱体材料的 XRD 图谱与 Eu-MOF 材料标准 XRD 图谱进行对比,发现并没有发生太大变化,说明加入 Pb<sup>2+</sup> 离子并未破坏 Eu-MOF 材料的晶体结构;但是从 Eu-MOF-Pb 前驱体材料的 XRD 图谱中只观察到了 Eu-MOF 材料的特征衍射峰,并未观察到 PbBr<sub>2</sub> 的特征衍射峰,原因在于 PbBr<sub>2</sub> 的相对含量比较少,导致特征衍射峰不明显。通过观察 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料(1)、(2)的 XRD 图谱发现,Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图谱中不仅表现出了 Eu-MOF 材料的特征衍射峰,也表现出了 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的特征衍射峰<sup>[11-12]</sup>。Eu-MOF 材料和 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点复合前后的 XRD 图谱的对比结果表明已成功合成了 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料。

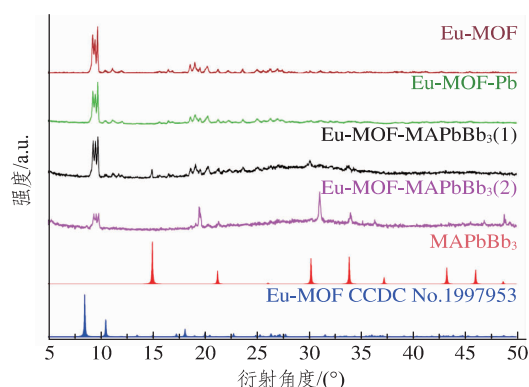


图 1 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料、Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料(1)和(2)的 XRD 图谱以及 MAPbBr<sub>3</sub> 和 EU-MOF 的模拟 XRD 图谱  
Fig.1 Experimental XRD patterns of Eu-MOF, Eu-MOF-Pb, Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub>(1) and (2), simulated XRD patterns of MAPbBr<sub>3</sub> and Eu-MOF

图 2(a) 为透射电子显微镜(TEM) 图像,图中颜色较深的为 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点,均匀地分布在 Eu-MOF 材料的框架上。选择其中一个区域进行高分辨透射电子显微镜观测。通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 图像(图 2(b)) 可以

发现:晶面间距为 0.31 nm,与 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的面内(220)晶面间距具有很好的匹配性<sup>[13]</sup>,证明了 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点在 Eu-MOF 材料内的原位制备。通过对 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点进行 EDS 分析(图谱见图 3),可以清晰地看到 Pb、Br 元素的特征峰,也证明了 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点在 Eu-MOF 材料内的原位制备。

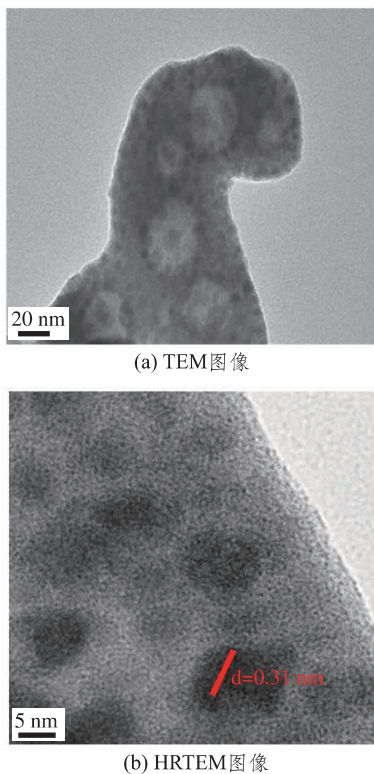


图 2 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的 TEM 图像和 HRTEM 图像

Fig.2 TEM and HRTEEM images of Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> composites

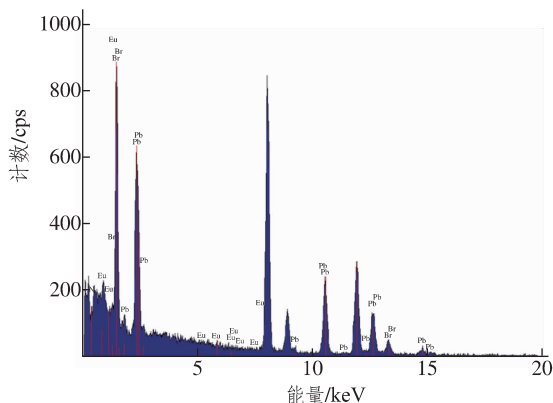


图 3 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的 EDS 图谱  
Fig.3 EDS spectrum of Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> composite

通过傅里叶红外光谱图可以了解各个物质中

的分子运动模式。通过对 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料分别进行傅里叶红外光谱测试,结果如图 4 所示。通过对比可以发现, Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料的傅里叶红外光谱图是相同的,这与二者的 XRD 图谱相同也可以互相印证。图 4 中 750 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰归属于 Eu<sub>4</sub>O 晶簇中的 Eu-O 的伸缩运动, Eu-MOF 材料中的羟基官能团的特征吸收区域属于 1300~1700 cm<sup>-1</sup>; 1575 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于羟基(-COO)的不对称伸缩运动,而 1390 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则是与之对应的对称弯曲运动(-COO)。以上吸收峰说明, Eu<sup>3+</sup> 离子已经成功与均苯三甲酸结合在一起。同时, 3439 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰来源于水的-OH 分子的振动。通过对比 Eu-MOF 材料与 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的红外光谱可以发现, Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料除了具有 Eu-MOF 材料的特征峰之外,在 3174 cm<sup>-1</sup> 处多出一个特征吸收峰,该峰对应于 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的 C-H 键与 N-H 键的拉伸运动。通过红外光谱图也可以得知, MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点与 Eu-MOF 材料成功地结合在了一起。

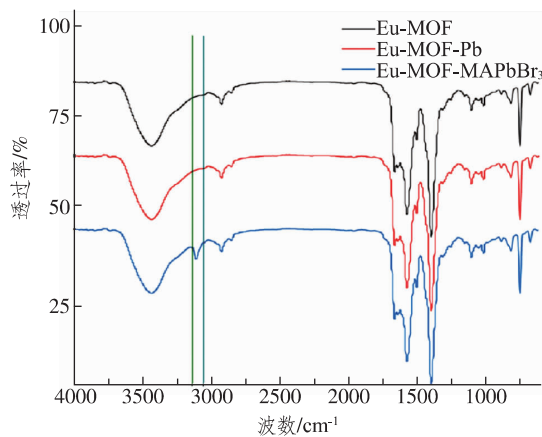


图 4 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的傅里叶红外光谱图  
Fig.4 FTIR spectra of Eu-MOF material, Eu-MOF-Pb precursor material and Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> composite material

最后分别测试了 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的光致发光(PL)光谱(见图 5)。通过图 5 可以看出, Eu-MOF 材料在波长为 365 nm 激光激发下,得到了 591 nm 以及 617 nm 处的红光发射峰,这是 Eu<sup>3+</sup> 离子的特征发射峰,对应着<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 和

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  的特征跃迁。相对于 Eu-MOF 材料,在 365 nm 激光激发下, Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料不仅在 591 nm 以及 617 nm 处有红光发射峰,在 534 nm 处还得到一个绿光发射峰,与文献 [14] 的 MAPbBr<sub>3</sub> 量子点的特征发射峰接近。PL 光谱分析结果说明,成功将两种材料的发光性质结合在了一起,实现了红光和绿光的发射。

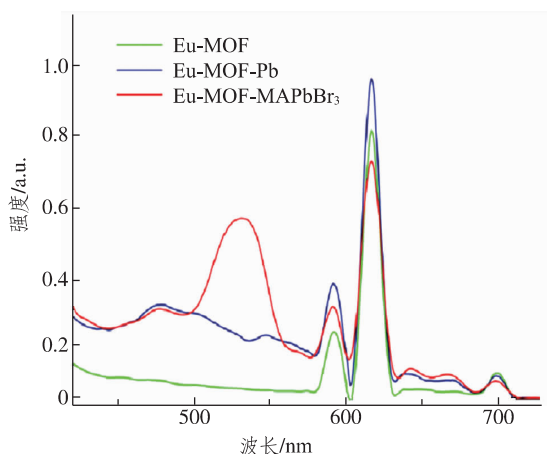


图 5 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料的 PL 光谱

Fig.5 PL spectra of Eu-MOF material, Eu-MOF-Pb precursor material and Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> composite material

### 3 结语

本文通过两步法成功制备了 Eu-MOF 材料、Eu-MOF-Pb 前驱体材料以及 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料。通过 XRD 图谱确定了 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料同时具有 Eu-MOF 材料和 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的特征衍射峰;通过 TEM 观察了样品形貌以及通过 EDS 确定了其组成元素含有 Eu、Pb、Br 元素;通过傅里叶红外光谱确定了分子运动模式;最后通过 PL 测试,测得 Eu-MOF-MAPbBr<sub>3</sub> 复合材料在 365 nm 激光激发下出现了 591、617 nm 的红光发射峰以及 534 nm 处的绿光发射峰,获得了红光和绿光的特征发射峰,实现了红光和绿光的发光。本文的研究为以后 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点通过与 MOF 材料结合的方式在发光材料的制备等方面提供了参考。

#### 参考文献:

[1] SONG J Z, LI J H, LI X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium

lead halides (CsPbX<sub>3</sub>) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 62-67.

[2] CHEN Z, GU Z G, FU W Q, et al. A confined fabrication of perovskite quantum dots in oriented MOF thin film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 737-742.

[3] ZHANG D W, XU Y, LIU Q L, et al. Encapsulation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots in MOF-5 microcrystals as a stable platform for temperature and aqueous heavy metal ion detection [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(8): 13-19.

[4] ZHANG Q Q, WU H S, LIN W, et al. Enhancing air-stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots by in-situ growth in metal-organic frameworks and their applications in light emitting diodes [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 272(10): 221-226.

[5] WANG X F, LIU Q, BU Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors [J]. *Royal Society of Chemistry Advance*, 2015, 5(105): 219-236.

[6] ZHAO Z Y, LI K, LIU C, et al. Intense up-conversion emission from Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ion Co-doped transparent Ox-fluoride glass-ceramics containing Y<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub> nanorods for optical thermometry [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(20): 34-43.

[7] ZHANG Y C, YAO H Z, XU Y, et al. Synergistic weak/strong coupling luminescence in Eu-metal-organic framework/Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> nanocomposites for ratio-metric luminescence thermometer [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 157(8): 321-327.

[8] PUST P, WEILER V, HECHT C, et al. Narrow-band red-emitting Sr [LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]: Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 891-896.

[9] HUANG H L, ZHAO F C, LIU L, et al. Emulsion synthesis of size-tunable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> quantum dots: an alternative route toward efficient light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 128-133.

[10] AGUILERA S J, BRADSHAW D. Synthesis and applications of metal-organic framework-quantum dot (QD@MOF) composites [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307(2): 267-291.

[11] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 33-42.

[12] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N, et al. Systematic

- design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. *Science* 2002, 295( 5554) : 469–472.
- [13] ZHANG Q Q ,WU H S ,LIN W ,et al. Enhancing air-stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> perovskite quantum dots by in-situ growth in metal-organic frameworks and their applications in light emitting diodes [J]. *Journal of Solid State Chemistry* 2019, 272( 10) : 221–226.
- [14] PARVEEN S ,PAUL K K ,DAS R ,et al. Large exciton binding energy ,high photoluminescence quantum yield and improved photo-stability of organo-metal halide hybrid perovskite quantum dots grown on a mesoporous titanium dioxide template [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019, 539( 19) : 619–633.

## Preparation and Luminescent Properties of MOF/MAPbBr<sub>3</sub> Composites

LI Xin , WANG Meishan

( School of Physics and Optoelectronic Engineering ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

**Abstract:** In recent years lead halide organic perovskite MAPbX<sub>3</sub>( MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> ,X = Cl ,Br ,I) has attracted much attention due to its excellent optical properties. However ,most of MAPbX<sub>3</sub> materials are mainly quantum dots ,and they need to be prepared in liquid environment and stored dispersed in solution ,which limits its development in solar cells ,light-emitting diodes and other fields to a certain extent. In this paper ,MOF and MAPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots were prepared ,and the luminescence was measured. The results show that MAPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots on metal organic framework ( MOF) has been successfully synthesized and the composite of MOF and MAPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots has been prepared. The PL spectra show that the characteristic emission peaks are excited at 534 and 617 nm respectively ,and the composite has more excellent luminescence properties.

**Keywords:** MOF materials; MAPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots; photoluminescence

( 责任编辑 李秀芳)