

· 专论 ·

聚合物与纳米晶的杂化及性能优化*

魏浩桐 杨 柏**

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

摘 要 聚合物-纳米晶杂化材料因结合了有机和无机材料的优点而逐渐地受到了人们普遍的关注,聚合物为纳米晶的形成与生长提供了优良的环境,纳米晶的引入同样也增加和强化了聚合物的功能特性.如聚硫代氨基甲酸酯与 TiO_2 杂化的高折射率薄膜,该薄膜不仅保持了原有的性能,而且具有较高的折射率.此外,还有许多不同纳米粒子与不同聚合物的杂化体系.如聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(PDMAA)/ZnS 杂化材料,聚氨酯/PbS 杂化材料等.有机-无机杂化材料不仅可以制备高折射率材料,还可以用来制备高性能光致发光的体相材料.表面带负电荷的 CdTe 纳米晶可以通过静电相互作用从水相转移到油相,最后通过自由基聚合,得到均一分布纳米晶的体相材料,而聚合物分子反过来也可以作为控制纳米晶生长的优良介质,进而实现对纳米晶尺寸的精确控制和性能优化.在紫外光下的发光颜色可由最初引入的纳米晶的粒径大小来控制.功能性聚合物聚对亚苯基亚乙烯基 (PPV) 前驱体可以与 CdTe 纳米晶杂化用来制备纯白色发光的杂化材料,以及高表现的太阳能电池器件.

关键词 聚合物, 纳米晶, 杂化材料, 高折射率, 功能性材料

聚合物与纳米晶的杂化材料不仅兼具聚合物材料和无机纳米晶的优点,还可以通过对二者之间的相互作用的调控而实现对杂化材料的综合性能的整体调控.但是,在纳米科学与纳米技术领域如何将纳米粒子稳定在聚合物介质之中依旧是一个难题.

由于纳米晶的量子尺寸效应,其物理化学性质随粒子尺寸变化而变化,这使纳米晶在很多领域都有了重要的应用.如荧光的纳米晶用作生物标记^[1]、磁性纳米粒子用作定向药物输送和靶向治疗^[2]、高折射率的纳米晶用作光学材料^[3];并有可能成为下一代光电器件,如量子电脑、太阳能电池、发光二极管等等.这就使得纳米晶可能成为功能材料的构筑基元,并通过粒子尺寸调控和表面修饰而实现功能调控.但是由于纳米晶表面原子有较高的活性,极大的限制了纳米晶的应用范围.为此,需要引入一个优良的环境来钝化纳米晶的活性^[4].聚合物的物理化学性质稳定,有优秀的光学透过性,机械加工性强,与大多材料或溶剂有不错的相容性,是纳米晶生长介质的良好选择.随着对材料性能的研究,人们更多的关注如何将

不同功能的纳米晶进行功能集成,实现尽可能多的功能.聚合物作为主体材料在杂化过程中可以引入不同的纳米晶,从而实现纳米晶功能的统一.相反,纳米晶的引入同样也可以提高聚合物的性能.纳米晶作为无机材料与聚合物有本质的区别,与聚合物相比,无机材料的熔点高,折射率高,机械强度大,载流子迁移率大.所以,将纳米晶与聚合物杂化也可以补偿聚合物性质上的缺陷.例如,有很多工作都是关于如何制备高折射率的有机无机杂化薄膜以及体相材料^[4,5],这是单凭聚合物所做不到的.另外,聚合物和纳米晶杂化的太阳能电池也是现今人们普遍关注的一个热点问题.比如杂化材料中的激子如何在聚合物和纳米晶的界面实现有效的分离,最终实现电子的转移,达到电荷分离的目的.而且由于纳米晶的载流子迁移率较高,纳米晶薄膜的厚度可以较大,可以有效地增加光的吸收.

聚合物-纳米晶杂化材料不仅拥有两者的优异性质,而且可以实现这种性能的调控.通过调控聚合物与纳米晶的相互作用可以改变纳米晶的生长环境,从而改变其物理化学性质.聚合物与纳米

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-04-27 收稿, 2011-05-16 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50973039, 20921003)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: byangchem@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11136

晶、聚合物之间或者纳米晶之间的弱相互作用受环境的影响也比较大,对某些环境条件也有很好的响应.随着材料科学的发展,人们已经不再满足于简单功能叠加的材料,而是更加注重智能材料的开发.本文将对目前现阶段聚合物与纳米晶杂化的方法、性能,以及它们之间的相互作用机理等一些研究成果做一个简要地概括,并就我们的研究思路与一些研究成果做一个介绍,重点突出杂化体系在高性能光学材料和在太阳能电池与发光二极管(LED)等器件等方面的应用.

1 研究进展回顾

1.1 聚合物与纳米晶杂化的方法

1.1.1 聚合物介质中原位合成纳米晶

原位合成纳米晶到聚合物基体中是早期常用的一种方法,这种方法可以通过一步反应获得均一的聚合物-纳米晶杂化材料.通过在聚合物中靠简单混合、离子吸附、或带有金属离子的单体来引入纳米粒子前驱体,再通过一步反应获得均一分

布的纳米粒子.由于聚合物网络的空间限制,所制备的纳米粒子不能够进一步生长,最终生成得到纳米尺寸的粒子(图1)^[3].同时这也是一种制备含有大分子配体的纳米晶的有效方法,但是反应通常在相对较低的温度下进行,所以纳米晶在聚合物介质中热力学扩散生长也随之相对较慢,纳米晶生长主要靠离子扩散,吸附,聚集成簇而生长.这种随机的生长方式难以获得尺寸连续可调的纳米粒子.而且这种聚集生长的纳米粒子尺寸均一性较差,有较宽的尺寸分布,表面原子无序排列导致纳米晶表面缺陷较多,结晶性差,这类纳米晶可以用于要求不是很高的杂化体系.例如, Yang 等制备了层状的甲基丙烯酸铅有机金属盐,这种层状结构先在热乙醇中溶解,再在析出的过程中得到有机金属盐纳米线,再通过采用 γ -射线对单体纳米线进行辐照使单根纳米线聚合,最后向纳米线通入硫化氢气体,在聚合物纤维中原位生成 PbS 纳米粒子(图2)^[6].

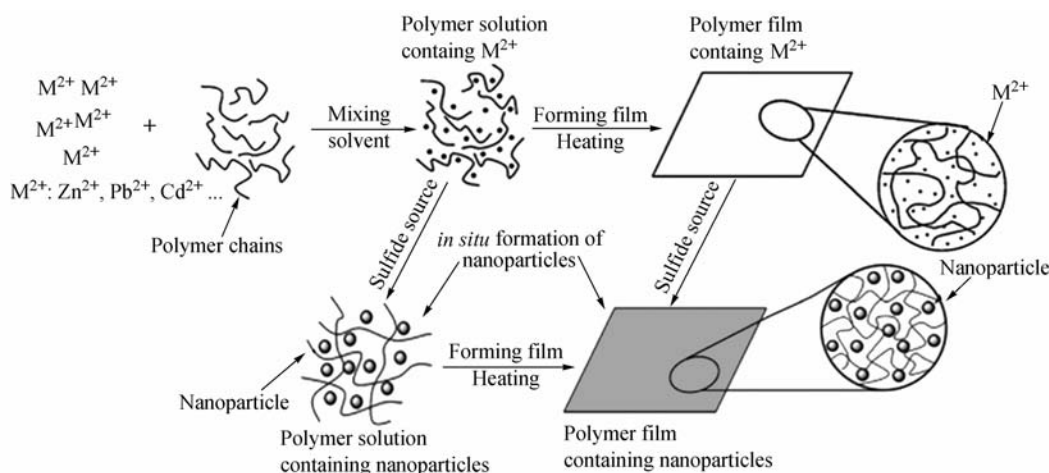


Fig. 1 Schematic illustration of *in situ* synthesis of metal sulfide NPs in a polymer media (Reproduced with permission from Ref. [3]; Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

另外一个与原位合成纳米晶比较类似的方法是溶胶-凝胶法,溶胶-凝胶过程是基于像烷氧基金属化合物的单体通过水解,浓缩最终制备的三维网状结构的有机无机杂化材料(图3).这种方法制备的杂化材料通常有较高的折射率,是很好的光学材料,但是这种溶胶-凝胶的反应速率强烈地依赖于所使用的催化剂,如酸,碱等^[7].所以反应中最为关键的就是控制反应速率,过快的反应速率会导致严重的相分离,使得反应产物变得不够透明,甚至混浊.尽管添加剂可以有效的控制反

应的速度,但是却不能把它从反应产物中去除,这就直接影响了杂化材料的热性能,机械性能和光学性能,影响了折射率的进一步提高.所以目前常用一些由功能基团构成的聚合物或低聚物与无机材料如二氧化钛形成共价键连接,来控制无机相的纳米尺度和形态,并获得了较高的折射率^[8].

1.1.2 单体在纳米晶表面原位聚合

由于在原位合成纳米晶时无法控制反应过程,同时导致很难控制复合材料中纳米粒子的距离,也就无法控制纳米晶中的能量转移,从而影响

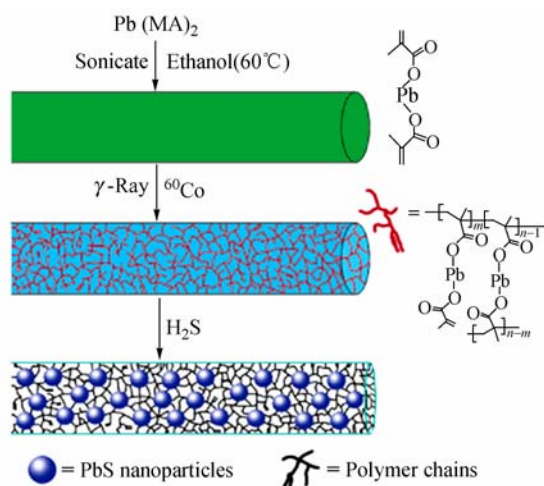


Fig. 2 Synthetic pathway for the preparation of PbS nanoparticles/polymer composite nanofibers (Reproduced with permission from Ref. [6]; Copyright 2006 American Chemical Society)

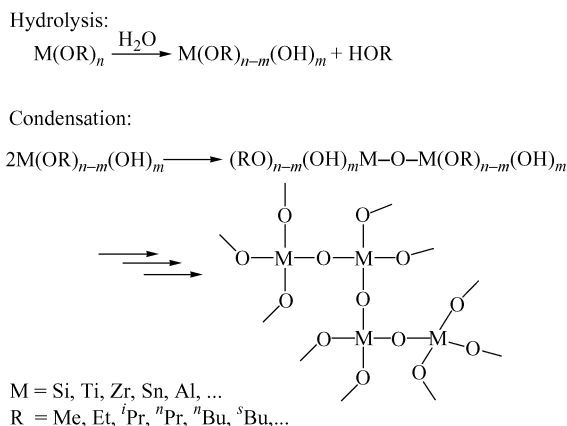


Fig. 3 Synthetic scheme for high refractive index nanocomposites via the *in situ* sol-gel route (Reproduced with permission from Ref. [7]; Copyright 2003 Elsevier Science Ltd)

聚合物母体中纳米粒子的功能. 一种有效的解决办法就是使单体在纳米晶表面原位聚合. 实现纳米晶表面引发的聚合最重要的是实现纳米晶表面配体由共轭基团的活性配体所替换. 表面聚合的方法, 机理由连在纳米晶表面的活性基团的种类所决定. 例如, 柠檬酸稳定的金纳米粒子在经过配体交换后由溴化亚铜和 1,1,4,7,7-五甲基二亚乙基三胺催化, 促进 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 在金表面进行 ATRP 聚合, 之后再与另外一种单体甲氧基低聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (MOEGMA) 共聚可以得到内部是 PNIPAM 的均聚物, 外部是 PMOEGMA 的均聚物的 Au 纳米粒子, 这种杂化材料对温度有良好的响应^[9]. Lin 等通过在 CdSe 表面接枝聚噻吩 (P3HT) 获得了界面清晰的杂化材

料, 这保证了纳米晶的均一分布, 同时也确保了 P3HT 与 CdSe 之间的能量转移^[10].

1.1.3 聚合物与纳米晶通过弱相互作用组装

通过弱相互作用组装是对原位合成纳米粒子不能精确调控粒子性能的有效补偿方法, 这种方法可以事先从纳米晶出发, 调控纳米晶生长获得所需要的尺寸, 形状, 光电性质, 以及在下步组装过程中所需要的表面性质. (1) 范德华力相互作用. 早期报道中, 常常将聚合物与纳米晶直接混合, 这种方法最为直接, 有效, 并且简单. Ma 等用简单的混合方法将 CdSe/CdS 核壳纳米晶与聚乙烯基吡啶 (PVK) 杂化, 制备了复合白光材料, 获得了纯正的白光^[11], 电致发光色坐标为 (0.33, 0.34), 这正是由 PVK 与纳米晶间的弱相互作用力导致的. PVK 与纳米晶之间的能量转移不完全所决定的. 纳米晶表面配体烷基链可以与聚合物烷基链形成疏水相互作用, 这种作用力的本质是范德华力. Banin 等制备了 InAs/ZnSe 核壳纳米晶与共轭聚合物聚(2-甲氧基, 5(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基) (MEH-PPV) 的杂化 LED 近红外发光器件, 通过改变粒子尺寸, 发射波长从 1 微米到 1.3 微米连续可调^[12]. 二者之间良好的相容性正是由于烷基链间有较强的范德华力相互作用所导致的. (2) 静电力相互作用. 静电力是弱相互作用中比较强的一种, 通过静电力, 聚合物与纳米晶之间可以形成较强的相互作用, 可以有较强的能量转移, 而且可以有效避免在直接混合过程中可能产生的相分离. Chang 等用正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 与带负电的 CdSe@CdS 和 CdTe 通过层层组装制备了厚度精确可控的电致发光薄膜, 结合光刻技术和沉积顺序来获得不同大小的粒子从而控制了荧光共振能量转移的程度, 最终获得了不同发光颜色的复合材料 (图 4)^[13].

1.1.4 聚合物介质对纳米晶尺寸的调控作用

研究聚合物介质对于纳米晶尺寸增长和结构进化有着重要的意义, 通过对纳米晶在聚合物介质中生长的一般规律的研究可以指导人们如何在聚合物中直接合成高质量的纳米晶, 并提高纳米晶的光化学稳定性, 以及如何使杂化材料智能化. 聚合物介质中的纳米晶生长不仅仅与聚合物的性质有关, 还与纳米晶的动力学生长有重要关系, 因为纳米晶的生长是环境依赖的聚集控制或者扩散控制的过程. 我们通过将 2.3 nm 的纳米晶与不同的聚合物溶液直接混合后旋涂成膜, 改变加热的

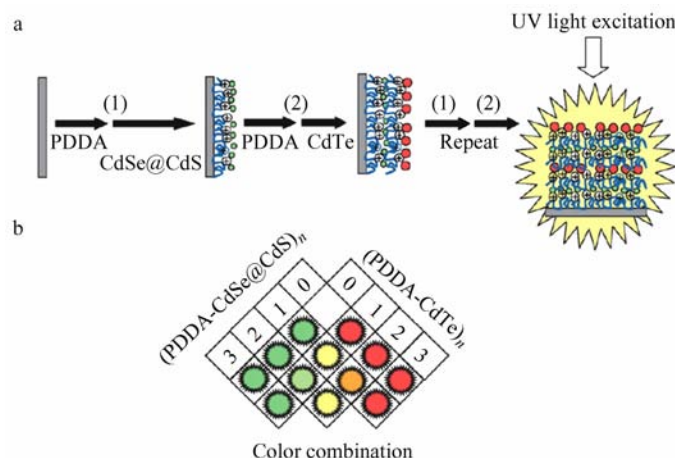


Fig. 4 (a) Schematic representation of the LBL fabrication of multilayered QD films from PDDA, CdSe @ CdS, and CdTe QDs. Each deposition cycle lasted 20 min. The concentrations of PDDA, CdSe@ CdS, and CdTe were 2%, 4.5 mmol/L and 15.2 mmol/L, respectively; (b) Colors of the multilayer QD films (Reproduced with permission from Ref. [13]; Copyright 2006 Wiley-VCH)

温度和时间来研究纳米晶的生长,结果证明纳米晶的生长速率主要取决于聚合物链的限制能力,也就是说纳米晶的生长可以通过调节聚合物链的活动能力来控制.对于 CdTe-PS 杂化材料,温度的

升高和加热时间的延长均会促进纳米晶的生长且较高的温度会导致较快的生长速度,这说明高温协助的聚合物链运动确实促进了受聚集控制方式增长的纳米晶的有效生长(图 5) [14].

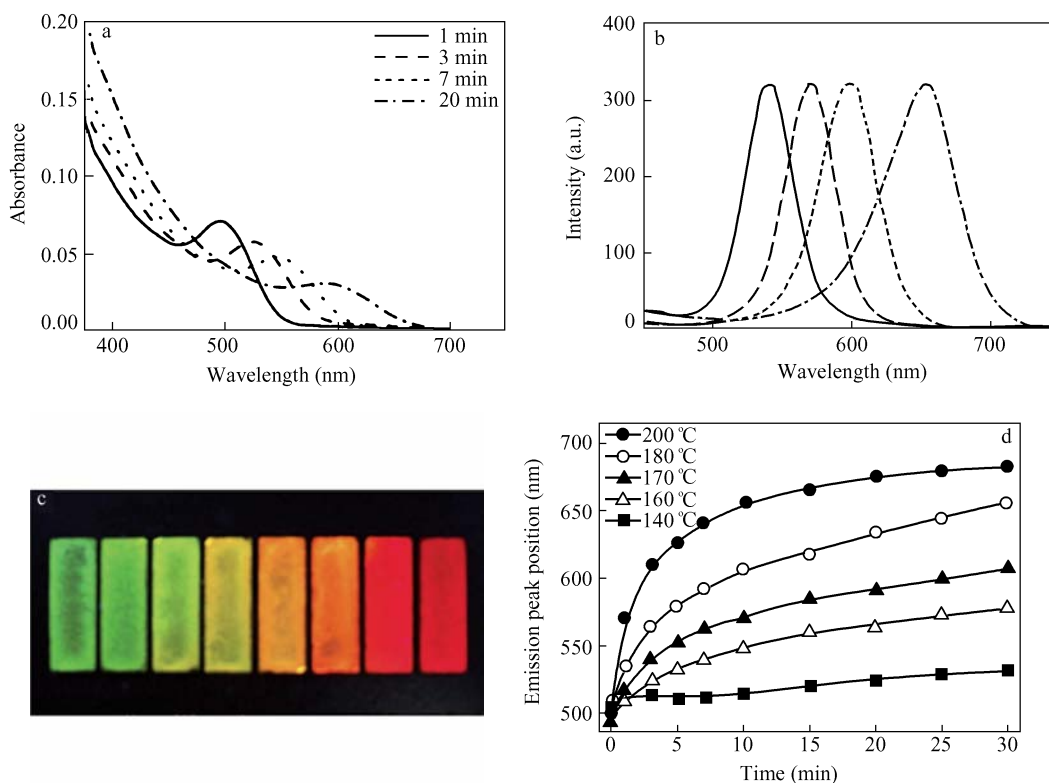


Fig. 5 (a) UV-Vis absorption and (b) PL emission spectra of CdTe-PS composite films after heating at 180°C for different time; (c) Fluorescent photograph of CdTe-PS films. From left to right, after heating at 200°C for 10, 20, 40, 60, 80, 150, 180 and 200 s; (d) Temporal evolution of the emission peak position of CdTe-PS films at 140, 160, 170, 180 and 200°C (Reproduced with permission from Ref. [14]; Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

1.2 聚合物-纳米晶杂化材料的性质以及光电性能研究

伴随着社会的发展和科技的进步,传统的无机材料和有机材料已经不能满足于生活的需要,有限的单一组成材料已经不能满足在某些特殊领域的应用要求.新型的有机-无机杂化材料在此应运而生,其应用的广泛性使其研究已拓展到很多学科的交叉领域,如传感器、非线性光学器件、功能性光学材料、光电器件等.

1.2.1 透明光学杂化材料

高折射率的光学树脂可以有效地降低元件的曲率和厚度,减轻重量而不影响其折射能力.虽然无机纳米材料的折射率较高(一般大于2),但在杂化材料中无机材料的含量过高会导致材料较重且脆.而且无机材料的粒度不宜过大,微米级的无机微粒与聚合物复合后的材料是不透明的,这主要是较大尺寸的无机微粒导致了光在其表面有较强的光散射.当无机粒子的尺寸小于100 nm时,因为有效地避免了因光散射带来的负面影响就可能得到光学透明的杂化材料.按照无机纳米粒子来分,常见的杂化材料有两种:(1)金属氧化物-聚合物杂化薄膜.金属氧化物如 TiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 和 Ta_2O_5 等常被用作纳米尺度的构筑基元来制备高折射率的杂化材料,Wilkes等采用溶胶凝胶法以一些带有甲基三乙氧基硅烷的高表现聚合物如聚醚酮、砜树脂聚合物等用作有机母体制备的聚合物-二氧化钛杂化材料的折射率在1.58~1.79范围之间,同时阿贝数也在20~30之间. TiO_2 含量可达质量分数近80%^[15].但是通常来讲用这种传统溶胶凝胶方法在低温下制备的 TiO_2 是无定形的,折射率在2.0到2.2之间,然而结晶形态的 TiO_2 折射率比较高,大约在2.7到2.9之间,但是所需要的温度比较高,一般要大于800℃.Chen等通过水热处理的方法诱导 TiO_2 在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体中进行浓缩反应,并诱导结晶.随着 TiO_2 含量增加折射率从原来的1.501~1.732增加到了1.528~1.803(图6)^[16];由于聚酰亚胺(PI)拥有优秀的机械性质、热绝缘性质和介电性能,已经逐渐被人们应用到制备高折射率的杂化材料中.Chen等首先制备了PI- TiO_2 光学薄膜^[17],折射率在1.57~1.78(图7).Liu等设计合成了一系列含S的高透过PIs,其在633 nm的折射率为1.68~1.76.再通过直接混合 TiO_2 ,并控制其直径在10 nm,最终制得了PI- TiO_2 杂化材

料,其在633 nm的折射率高达1.81^[18].(2)金属硫化物-聚合物杂化薄膜.一些半导体或金属硫化物有超高的折射率,甚至大于2.5,所以若将这类无机材料作为纳米填充剂掺入聚合物中会使杂化材料的光学性能有明显提升.Suter等首先在聚氧化乙烯(PEO)中用原位合成PbS的方法制备了高折射率(3.9)的薄膜(图8)^[19].

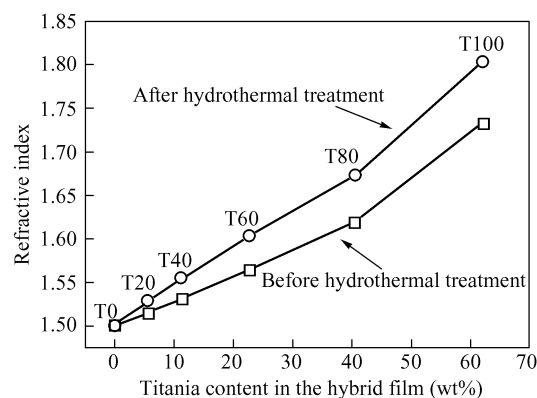


Fig. 6 Variation on the refractive index of the acrylic polymertitania hybrid films with the titania content, before and after hydrothermal treatment (Reproduced with permission from Ref. [16]; Copyright 2008 Wiley-VCH)

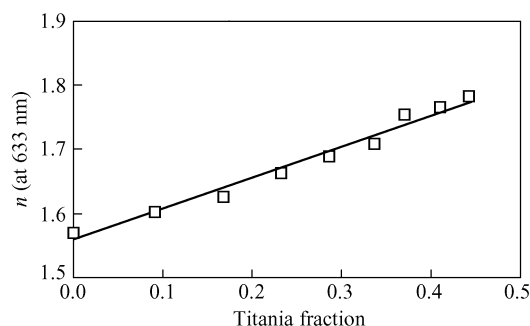


Fig. 7 Variation of the refractive index with the titania content (wt%) for the hybrid films TP0-TP8 at 633 nm (Reproduced with permission from Ref. [17]; Copyright 2001 Wiley-VCH)

以上提到的都是厚度小于10 μm 的高折射率杂化薄膜,然而却很少有厚度超过1 mm的透明的可用作光学透镜或过滤器等功能的杂化材料见诸报道,若想获得高折射率的体相复合材料就要求无机填料达到一个很高的负载量,但如果这样粒子又会因为有较高的表面能而轻易的聚集,而且随着膜厚的增加杂化材料的透过性也会随之降低.这些都为制备高表现的透明体相杂化材料增添了困难,在这方面我们组制备了一些基于ZnS纳米粒子的体相杂化材料,具体内容将在第

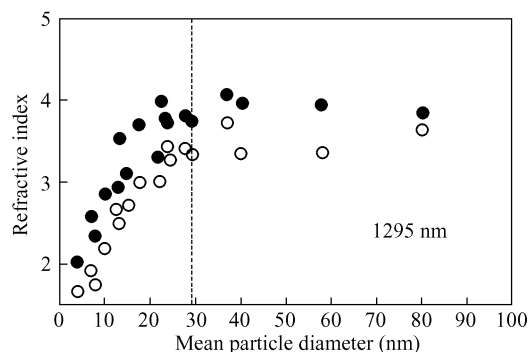


Fig. 8 Refractive index dependence on mean particle diameter at 1295 nm: (open circles) observed values for nanocomposite; (filled circles) extrapolated values for PbS (Reproduced with permission from Ref. [19]; Copyright 1994 American Chemical Society)

二部分详细介绍.

1.2.2 杂化材料在光伏器件上的应用

无机太阳能电池在它发展的几十年里已经逐渐的成熟,目前已经商业化,但由于其生产成本较高,制作工艺复杂,有机太阳能电池开始逐渐受到人们的关注.由于有机材料生产成本较低,有较好

的柔韧性,故可以用在柔性基底上,这都将大大的拓展有机太阳能电池的应用范围.目前有机太阳能电池的光电转化效率已经超过 7%^[20],限制其光电转换率的主要因素是有机高分子材料的载流子迁移率较低,激子的扩散距离比较短,较易发生载流子再结合而淬灭.有效激子扩散距离为 20 nm,所以有机太阳能电池中有机材料的厚度一般都较小 (< 50 nm),为了能够取长补短,有机-无机杂化的太阳能电池在此应运而生. Alivisatos 小组首先制备了 P3HT 和 CdSe 纳米棒杂化的太阳能电池^[21],纳米棒的直径为 7 nm,长度为 60 nm. 其 515 nm 处的外量子效率达到 54%,能量转换效率为 1.7%. CdSe 在杂化体系中作为电子受体可以较快的传递电子,最大可能的避免了载流子再结合. 由于载流子在给受体界面分离所以在杂化体系内给受体相形态对于效率有很大的影响, Yang 小组通过用不同的添加剂实现了对给受体纳米相形态的有效控制,并详细研究了给受体相分离对于太阳能电池效率的影响^[22],同时也提供了一种有效改善给受体纳米相形态的方法(图 9).

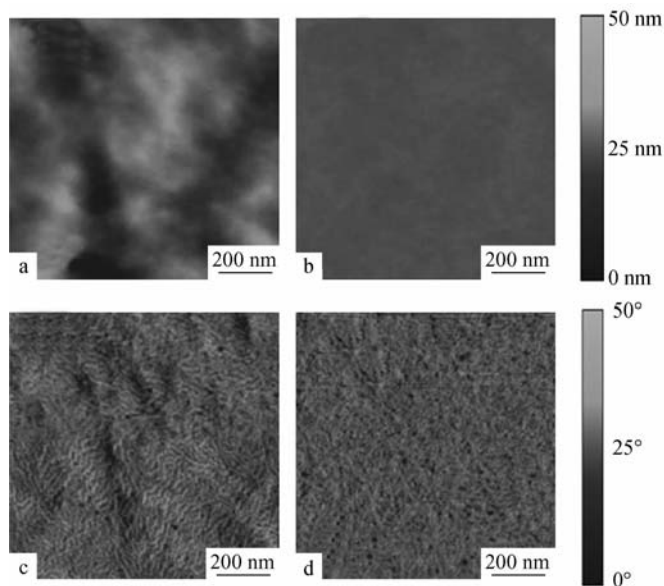


Fig. 9 AFM images of P3HT:PCBM films spin-coated from dichlorobenzene with ((a) and (c)) and without ((b) and (d)) 1,8-octanedithiol ((a) and (b) are height images, and (c) and (d) are phase images (Reproduced with permission from Ref. [22]; Copyright 2008 Wiley-VCH)

由于电子或空穴在传输的过程中的无方向性会导致其传输路程增加,即有效的传输距离减小,为解决这个问题,人们选择了垂直于基底一维排列的 ZnO 纳米线阵列作为电子定向传输的载体.

而且 ZnO 作为宽带隙材料虽然对光的吸收较差但却可以有效地阻挡空穴, Yang 小组在 150 ~ 225 nm 长度的 ZnO 纳米棒的基础上又修饰了一层近 10 nm 厚的 TiO₂,改善了 ZnO 与 P3HT 之间的能

级结构,提高了开路电压和填充因子,而且经过长时间的空气放置得到的光电转化效率达到了 0.29%^[23],说明氧在器件效率提高过程中起到了积极的作用,这也意味着此器件结构有着优秀的对空气的稳定性(图 10)。

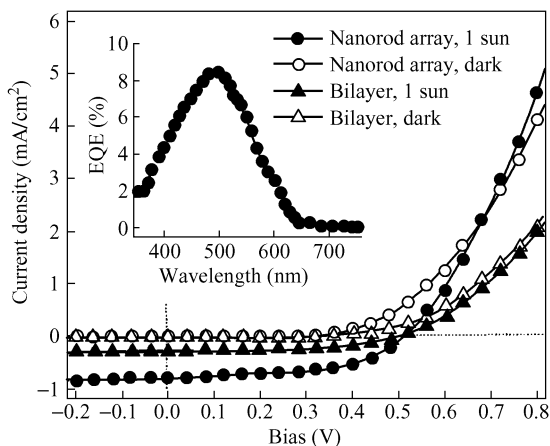


Fig. 10 J - V plots of a ZnO-TiO₂ nanorod/P3HT cell with a 7 nm shell (circles) and a P3HT/TiO₂ bilayer cell (triangles) in the dark (open symbols) and under 100 mW cm⁻² AM 1.5 simulated illumination (closed symbols)

The inset is the external quantum efficiency of the nanorod cell. (Reproduced with permission from Ref. [23]; Copyright 2007 American Chemical Society)

1.2.3 杂化材料在发光二极管上的应用

由于纳米晶具有量子尺寸效应,其吸收和发光颜色随粒径变化而变化,且纳米晶量子效率较高,发光稳定性较好,这些都使得纳米晶成为制作电致发光材料很好的选择.当用聚合物和纳米晶杂化材料制备发光二极管时,可以通过改变粒子尺寸轻易的改变发光性质,器件的加工性能也会因为聚合物的存在而得到改善,电子和空穴的传输性质可以通过聚合物进行改善.因此,近年来关于杂化材料的发光二极管也有很多报道.如 Alivisatos 小组制备了双层的 PPV/CdSe 光电器件,开启电压仅需 4 V,流明效率可达 100 cd/m²^[24].后来, Kirstein 等又对器件结构进行了改进,通过层层组装方法,在水溶液中获得 20 个双层的 PPV/CdSe 发光二极管^[25].在这个体系中,PPV 起到了电子传输的作用,在正向偏压处于 3.5~5 V 时,获得了白色的发光. Bawendi 小组改用聚乙烯基吡啶(PVK)作为空穴传输层,制备了 PVK/CdSe 发光二极管^[26].器件发光颜色可通过改变 CdSe 纳米晶的尺寸来改变,且器件的发光效率随温度的降低而升高.当温度降低时结晶逐

渐的完善,电子更加容易传输,当温度低于 50 K 时,效率变化不是很明显,此时电子和空穴迁移率变化较大.

2 致力于性能应用与器件构筑的最新进展

2.1 高性能光学材料

2.1.1 高折射率的杂化材料

由于聚硫代氨基甲酸酯(PTU)具有较高的抗张强度、良好的耐磨性已被广泛的应用于涂料,镜片制备等行业,而且由于聚合物中含有 S 元素,使其在聚氨酯家族里面有相对较高的折射率.而无机 TiO₂ 则有良好的耐化学性、热稳定性以及较高的硬度,因此本研究组将 TiO₂ 引入到 PTU 的基材中来制备高折射率的杂化材料.为了使有机材料和无机材料之间有良好的相互作用,我们首先合成了一种侧链带硅氧烷的新型 PTU 聚合物材料(TCPTU),通过溶胶凝胶法与钛酸正丁酯共水解制备了 PTU-TiO₂ 的杂化薄膜.通常低温的溶胶凝胶法制备的有机-无机杂化薄膜中 TiO₂ 都是无定型的,其折射率要低于结晶型的折射率,约为 2 左右.我们制备的杂化薄膜折射率随 TiO₂ 的含量增加而升高,在 TiO₂ 质量分数达到 80% 的时候折射率达到了 1.879^[27].杂化薄膜的折射率与薄膜中 TiO₂ 的重量含量基本呈线性关系,故可通过 TiO₂

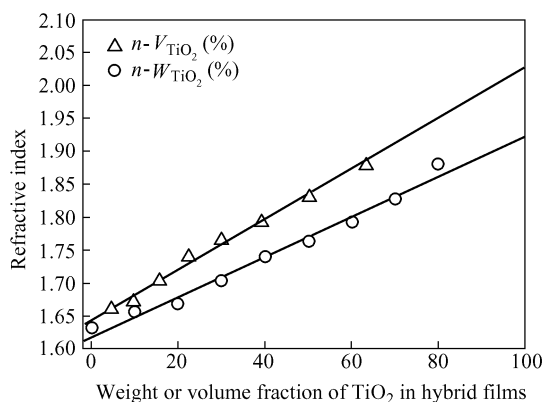


Fig. 11 Refractive index change of TiO₂-polythiourethane hybrid films as a function of TiO₂ weight or volume fraction (Reproduced with permission from Ref. [28]; Copyright 2006 Wiley-VCH)

的含量来调节杂化薄膜的折射率(图 11).而且我们也用类似的方法制备了环氧树脂-TiO₂ 杂化薄膜,并且保持了相对较好的热性能和较高的平整性.折射率可控制在 1.6 到 1.8 之间^[28].这种溶

胶凝胶方法制备的杂化材料中 TiO_2 是无定型的, 其折射率较低, 严重限制了薄膜折射率的提高. 由于 ZnS 晶体材料有较高的折射率, 且吸收较低, 我们考虑将 ZnS 纳米粒子引入到聚合物中制备高折射率的杂化材料. 首先, 我们在 DMF 中合成了油相的 ZnS 纳米粒子, 再用苯硫酚/巯基乙醇来包覆 ZnS 纳米粒子, 最终再与高折射率的单体共聚成膜获得杂化材料. 我们制备的 PTU/ ZnS 杂化薄膜在 632.8 nm 处折射率在 1.574 到 1.848 之间, 且与 ZnS 纳米粒子质量含量呈现出线性的关系(图 12)^[29]. 这种聚合物有良好的机械性能和热稳定性; 我们又通过先快速紫外光聚合后缓慢固化的方法制备了聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺 (PDMAA)/ ZnS 杂化材料, 当 ZnS 质量分数达到 50% 的时候折射率达到了 1.63^[30].

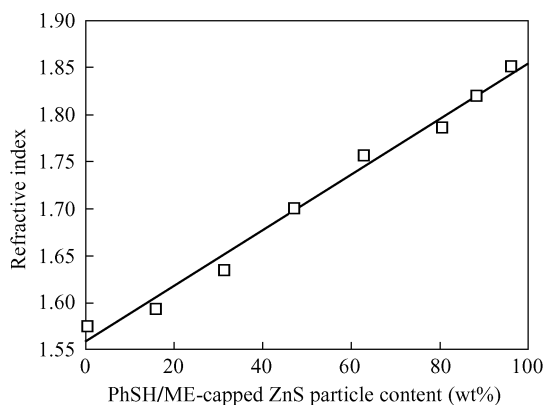


Fig. 12 Refractive index variation of TCZnS/PTU nanocomposite films with weight content of the TCZnS particles (Reproduced with permission from Ref. [29]; Copyright 2003 Royal Society of Chemistry)

为了进一步提高杂化薄膜的折射率, 我们又设计合成了由 PbS 纳米粒子掺杂的复合薄膜. 通过将不同含量的含铅前驱体引入到聚氨酯中, 再用 H_2S 气体处理原位制备杂化薄膜. 这种共价键连接在聚合物的网络中增加了 PbS 微粒的稳定性. 当 PbS 含量达到 67% 时, 杂化薄膜的折射率高达 2.06^[31]. 根据曲线外推当含量为 100% 时, 折射率可达 2.8 (图 13).

2.1.2 光致发光的杂化材料

II-VI 族半导体纳米晶由于量子尺寸效应, 其吸收和发光性质可以通过粒子尺寸的改变而轻易调节, 并且拥有较高的荧光量子效率. 但是纳米晶的稳定性如何提高一直是人们所关心的问题, 如何将纳米晶稳定在聚合物中依旧是一个挑战. 为

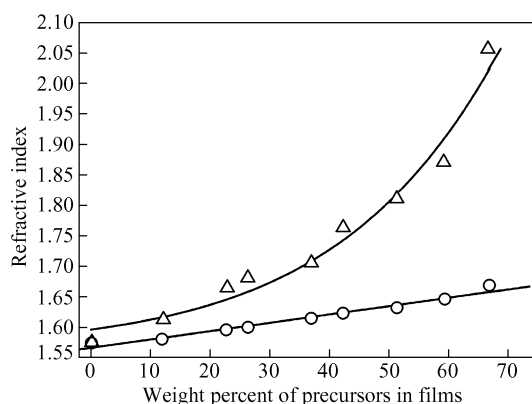


Fig. 13 Refractive index change for precursors/PTU composite films and PbS /PTU nanocomposite films with weight content of the precursors in films (Reproduced with permission from Ref. [31]; Copyright 2005 American Chemical Society)

了解决这个问题, 本研究组首先制备了带正电荷的季铵盐十八烷基-对乙烯基卞基-二甲基氯化铵 (OVDAC), 然后通过静电相互作用将表面带负电的巯基丙酸 (MPA) 稳定的 CdTe 从水相转移到油相. 再加入苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 用 AIBN 引发共聚 ($< 100^\circ\text{C}$), 最终可得到不同发光颜色的体相杂化材料 (图 14). 发光颜色可以通过改变最初引入的纳米晶的尺寸来控制^[32]. 虽然纳米晶在加热聚合过程有可能继续增长, 导致光谱上的变化, 但是整体的发光性质还是比较稳定的.

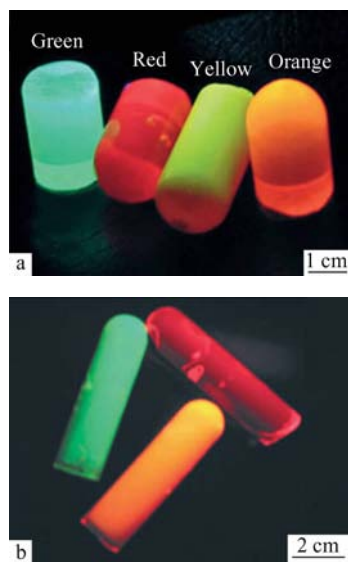


Fig. 14 PL images of (a) four different CdTe -PS composite samples and (b) CdTe -PS/PMMA composite samples excited by an ultraviolet lamp (Reproduced with permission from Ref. [32]; Copyright 2003 Wiley-VCH)

为了进一步解决这个问题,我们先用 OVDAC 与 St 共聚,得到了带有季铵盐的聚合物链,而后引入表面带负电的纳米晶,将纳米晶由水相转移到油相. 最终不需要高温加热的过程,室温或者 40℃ 的条件下干燥即可,在这个体系当中,纳米晶相当于交联点. 复合材料有灵活的加工性. 纳米晶通过表面钝化引入到聚合物中,可以保持纳米晶的本身性质不受影响^[33]. 但是有些时候需要在杂化材料中能够调控纳米晶的性质,我们进而又研究了纳米晶在不同聚合物中的光学性质,在不同的聚合物中,通过改变条件促进纳米晶增长. 由于聚合物介质与水环境不同,聚合物的链运动一方面要阻碍离子的扩散以及粒子的增长,另一方面,它的运动又为粒子增长腾出空间. 并且随着温度和分子量的不同,链运动能力也会不同. 甚至链的刚性和柔性也会影响纳米晶的生长. 最终我们通过简单的加热方法,通过利用聚合物与纳米晶之间的相互作用成功的促进了纳米晶在聚合物中的生长^[14]. 为了实现聚合物与纳米晶功能上的集成,我们选择了 PPV 前驱体聚电解质,其在紫外光下为蓝色发光材料,这点恰好弥补了 CdTe 纳米晶无蓝色发光上的不足,为了集成两者功能,获得功能性的白色发光的杂化材料,我们引入了聚乙烯醇(PVA),以便减弱 PPV 前驱体与 CdTe 之间过强的相互作用. 杂化材料的发光可以通过粒子的尺寸和引入到体系中粒子的量来控制,最后我们用发射波长在 559 nm 的 CdTe 获得了色坐标在(0.33,0.34)的纯白色发光(图 15)^[34].

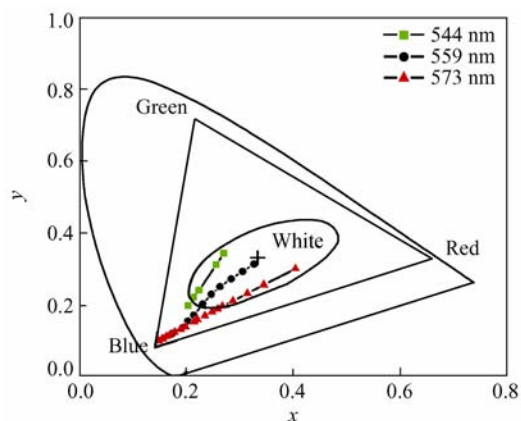


Fig. 15 The chromaticity coordinate graph of the composite solutions prepared with CdTe NCs having different emission wavelengths

白色发光的杂化材料使制备白光二极管成为可能. 我们又用高压静电纺丝的办法将白光溶液

纺丝成膜,纳米线的宽度大约为 100 nm,由于高压纺丝过程中溶剂迅速挥发,纳米晶来不及增长,所以荧光性质可以得到保留^[35]. 故而最终得到的薄膜也保留了白色发光性质(图 16).

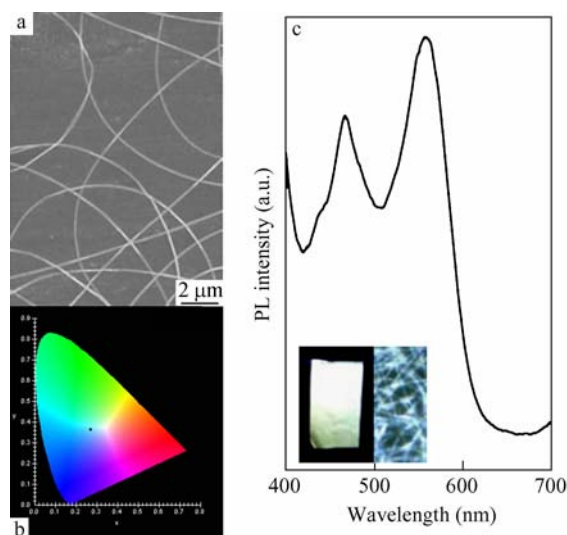


Fig. 16 (a) SEM image of the nanofibers; (b) CIE coordinates of nanofibers; (c) PL spectrum of CdTe NCs/PVA/PPV precursor nanofibers

Insets are the photo of nanofibers film and the microscopy image of the nanofibers (Reproduced with permission from Ref. [36]; Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

2.2 杂化材料在器件方面的应用

纳米晶荧光量子效率高,颜色可调,发射半峰宽较窄,性质稳定,是良好的制备发光二极管的首选材料. 纳米晶可以通过简单的表面修饰改变其性质,通过与聚合物杂化可以制备高效的电致发光材料. 我们通过静电力,用聚乙烯吡啶的衍生物将绿色和红色的 CdTe 纳米晶从水相转移到了油相. 由于聚合物和纳米晶之间的能量转移,导致产生较不稳定的蓝色发光,调节绿色和红色纳米晶的含量最终可以获得稳定的白色电致发光材料(图 17)^[36].

我们也通过将 CdTe 纳米晶作为电子受体与 PPV 前驱体混合制备了高效的太阳能电池器件,通过简单的加热除去纳米晶表面配体的过程中促进纳米晶的增长,最终实现了电子和空穴在 PPV 和 CdTe 界面的有效分离,在 AM1.5G 的模拟太阳光下获得了 2.14% 的转换效率.

3 研究领域展望

聚合物-纳米晶杂化材料因其具有独特的结构和组成使其在光学和光电上有着与众不同的性

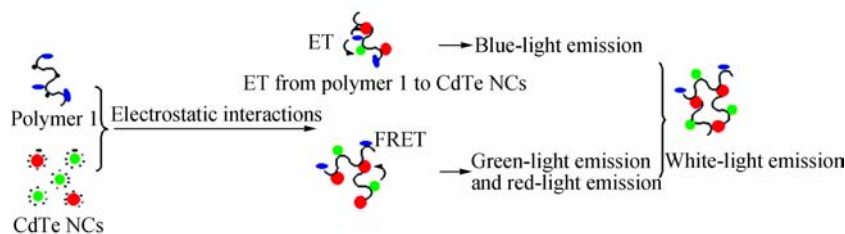


Fig. 17 The proposed processes for the electron transfer (ET) between carbazole moiety and CdTe NCs and the Förster resonance energy transfer (FRET) between differently sized NCs (Reproduced with permission from Ref. [37]; Copyright 2006 Wiley-VCH)

质,这就使得它成为了材料家族里不可或缺的一部分. 纳米晶最有魅力的地方在于其带隙可以轻易通过改变粒径来调节,其作为无机材料热稳定好,机械强度大. 同时,聚合物的柔韧性和易加工性使得杂化材料不仅性能优越,而且还易于加工,有较广的适用领域. 但是如何使目前高表现的功能性杂化材料智能化依旧是一个难题,所谓智能化是要求材料对周围环境或某些特定的刺激有着敏感响应,并易于被人们检测到. 虽然目前有很多聚合物对温度、湿度有很明显的智能响应,但是其并不能做到与纳米晶进行功能上的集成从而有较好的表现. 尽管纳米晶在电学性能上还有一个空白,但是纳米晶较高的迁移率已经引起了

人们的普遍关注. 如果能够利用聚合物操控纳米晶的生长来控制纳米晶的光电性质,从而提升杂化材料整体的性能以弥补聚合物的不足将会十分鼓舞人心. 目前的杂化材料通常是包含有机和无机两相,有的材料有机相为连续的,而无机相随机分布在有机相中,并不连续,如高折射率材料,光致发光材料;还有一些材料有机相和无机相均为连续相,形成互穿网络,如光伏器件. 如果能将无机相的无序排列变为有序排列将会使材料性能有很大的改变,无机相的不同部位如果能够分布不同的无机材料也将会使杂化材料变得更加的多功能化和智能化.

REFERENCES

- Chan W C W, Nie S. *Science*, 1998, 281: 2016 ~ 2018
- Scarberry K E, Dickerson E B, McDonald J F, Zhang Z J. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10258 ~ 10262
- Lü C L, Yang B. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2884 ~ 2901
- Zhang H, Han J S, Yang B. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1533 ~ 1550
- Caseri W. *Macromol Rapid Commun*, 21: 705 ~ 722
- Cui T Y, Cui F, Zhang J H, Wang J Y, Huang J, Lü C L, Chen Z M, Yang B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6298 ~ 6299
- Kickelbick G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 83 ~ 114
- Su H, Chen W. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1139 ~ 1145
- Li D X, Cui Y, Wang K W, He Q, Yan X H, Li J B. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3134 ~ 3140
- Xu J, Wang J, Mitchell M, Mukherjee P, Jeffries-EL M, Petrich J W, Lin Z Q. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12828 ~ 12833
- Xuan Y, Pan D C, Zhao N N, Ji X L, Ma D G. *Nanotechnology*, 2006, 17: 4966 ~ 4969
- TessLer N, Medvedev V, Kazes M, Kan S H, Banin U. *Science*, 295: 1506 ~ 1508
- Lin Y, Tseng W, Chang H. *Adv Mater*, 2006, 18: 1381 ~ 1386
- Zhang H, Tang Y, Zhang J H, Li M J, Yao X, Li X, Yang B. *Soft Matter*, 2009, 5: 4113 ~ 4117
- Wang B, Wilkes G L, Hedrick J C, Liptak S C, McGrath J E. *Macromolecules*, 1991, 24: 3449 ~ 3450
- Su H, Chen W. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1778 ~ 1786
- Chang C, Chen W. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39: 3419 ~ 3427
- Liu J, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Chem Mater*, 2008, 20: 273 ~ 281
- Kyprianidou-Leodidou T, Caseri W, Suter U W. *J Phys Chem*, 1994, 98: 8992 ~ 8997
- Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, Tsai S, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L P. *Adv Mater*, 2010, 22: E135 ~ E138
- Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. *Science*, 2002, 295: 2425 ~ 2427
- Yao Y, Hou J H, Xu Z, Li G, Yang Y. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1783 ~ 1789
- Greene L E, Law M, Yuhas B D, Yang P D. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18451 ~ 18456

- 24 Colvin V L, Schlamp M C, Allvlsatos A P. *Nature*, 1994, 370: 354 ~ 357
- 25 Gao M Y, Richter B, Kirstein S. *Adv Mater*, 1997, 9: 802 ~ 805
- 26 Dabbousi B O, Bawendi M C, Onitsuka O, Rubner M F. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1316 ~ 1318
- 27 Lü C L, Cui Z C, Guan C, Guan J Q, Yang B, Shen J C. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288: 717 ~ 723
- 28 Guan C, Lü C L, Liu Y F, Yang B. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 1631 ~ 1636
- 29 Lü C L, Cui Z C, Li Z, Yang B, Shen J C. *J Mater Chem*, 2003, 13: 526 ~ 530
- 30 Lü C L, Cheng Y R, Liu Y F, Liu F, Yang B. *Adv Mater*, 2006, 18: 1188 ~ 1192
- 31 Lü C L, Guan C, Liu Y F, Cheng Y R, Yang B. *Chem Mater*, 2005, 17: 2448 ~ 2454
- 32 Zhang H, Cui Z C, Wang Y, Zhang K, Ji X L, Lü C L, Yang B, Gao M Y. *Adv Mater*, 2003, 15: 777 ~ 780
- 33 Zhang H, Wang C L, Li M J, Zhang J H, Lu G, Yang B. *Adv Mater*, 2005, 17: 853 ~ 857
- 34 Wei H T, Sun H Z, Zhang H, Gao C, Yang B. *Nano Res*, 2010, 3: 496 ~ 505
- 35 Sun H Z, Zhang H, Zhang J H, Wei H T, Ju J, Li M J, Yang B. *J Mater Chem*, 2009, 19: 6740 ~ 6744
- 36 Sun H Z, Zhang J H, Zhang H, Xuan Y, Wang C L, Li M J, Tian Y, Ning Y, Ma D G, Yang B, Wang Z Y. *Chem Phys Chem*, 2006, 7: 2492 ~ 2496

POLYMER-NANOCRYSTALS COMPOSITE MATERIALS AND PERFORMANCE OPTIMIZATION

WEI Haotong, YANG Bai

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract Polymer-nanocrystals composite materials have attracted much attention for combining the advantage of both the organic and inorganic materials, the polymer provides an inert environment for the formation and growth of the nanocrystals, and nanocrystals in return enhance the performance of the polymer. Such as the TiO_2 -triethoxysilane capped polythiourethane (TCPTU) composite optical films, the films not only retained the origin properties but also achieved a high refractive index. Besides, there are lots of different polymer-nanocrystals composite materials such as PDMAA/ZnS, PbS/PTU nanocomposites. The organic-inorganic materials could also be used to prepare the high performance photoluminescence materials besides the high refractive optical films. CdTe nanocrystals covered with negative charge could be transferred from water to organic solvent through the electrostatic force. At last, through radical polymerization, the bulk materials with a uniform distribution of the nanocrystals could be obtained. In turn, polymer could be used as a friend media to control the growth of the CdTe nanocrystals and realize the precise control and the performance optimization. The luminescent color under the UV light could be controlled by changing the size of the nanocrystals. What's more, as a kind of functional polymer, PPV precursor could be combined with CdTe nanocrystals to prepare pure white-light composite materials and also high performance photovoltaic devices.

Keywords Polymer, Nanocrystals, Composite materials, High refractive index, Functional materials