



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104861958 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510245596. 6

(22) 申请日 2015. 05. 14

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5 号

(72) 发明人 钟海政 周青超 张峰

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11201

代理人 罗文群

(51) Int. Cl.

C09K 11/02(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

C09K 11/66(2006. 01)

B82Y 20/00(2011. 01)

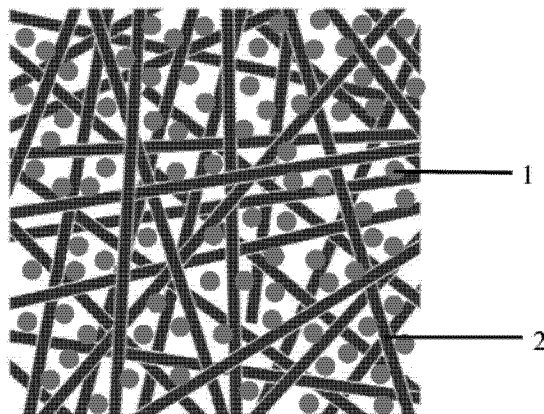
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

### (54) 发明名称

一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料及其制备方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料及其制备方法,属于复合材料、发光材料制备技术领域。钙钛矿的结构式为  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ , 其中, A 和 B 构成配位八面体结构,  $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中,  $R_1$  为甲基,  $R_2$  为长链有机分子基团, A 为金属 Ge、Sn、Pb、Cu、Mn、Sb、Bi 中的任何一种, B 为 Cl、Br、I 中的任何一种。本方法制备的复合发光材料发光强度高, 发光色纯度高, 光热稳定性好, 耐化学腐蚀、力学性能优异, 为该材料在高性能光致发光器件、柔性显示、激光、非线性光学器件中的理论研究与应用奠定了基础。利用本方法能获得发光波长覆盖整个可见光区域的复合材料, 在宽色域 LED、高性能显示器件等领域有广阔应用前景。



1. 一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料, 由钙钛矿和聚合物两部分组成, 钙钛矿颗粒镶嵌在聚合物的分子间隙中, 钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为 : 钙钛矿颗粒 : 聚合物 = 1 : (1 ~ 50)。

2. 如权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于其中钙钛矿的结构式为  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ , 其中, A 和 B 构成配位八面体结构,  $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中,  $R_1$  为甲基,  $R_2$  为长链有机分子基团, A 为金属 Ge、Sn、Pb、Cu、Mn、Sb 或 Bi 中的任何一种, B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种。

3. 如权利要求 1 所述的发光材料, 其特征在于所述的聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC) 或聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

4. 一种如权利要求 1 所述的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料的制备方法, 其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制聚合物与有机溶剂的质量比为 1 : (1 ~ 50), 超声混合 12 小时, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为 : 聚合物 : 添加剂 = 1 : (0 ~ 0.5), 超声混合 1-3 小时, 混合均匀, 得到第一溶液 ; 所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种, 所述的添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙二醇 (PEG) 中的任何一种 ;

(2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为 : 无机卤化物盐 : 有机铵卤盐 = 1 : (0.1 ~ 3), 再加入有机溶剂, 控制质量比为 : 有机溶剂 : 无机卤化物盐 = 1 : (0.01 ~ 0.1), 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液 ; 所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 的卤化物盐中的任何一种, 所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种 ; 所述的有机铵卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基胺卤盐, 其中  $n \geq 1$ , B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种, 或通式为  $C_nH_{2n-1}NB_3$  的不饱和烷基胺卤盐或芳香胺卤盐, 其中  $n \geq 2$ , B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种 ;

(3) 将步骤 (1) 的第一溶液和步骤 (2) 的第二溶液混合, 控制体积比为 : 第一溶液 : 第二溶液 = 1 : (0.02 ~ 1), 超声混合 2 小时, 得到混合均匀的前驱体溶液 ;

(4) 将上述步骤 (3) 的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中, 使前驱体溶液均匀分散, 控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001 ~ 5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.01 ~ 0.1MPa 之间, 温度在 30 ~ 70℃ 之间, 干燥 0.5 ~ 48h, 除去有机溶剂, 得到钙钛矿 / 聚合物复合发光材料。

## 一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料及其制备方法,属于复合材料、发光材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 钙钛矿最初是指一类陶瓷氧化物,1839 年德国矿物学家古斯塔夫·罗斯在俄罗斯中部境内的乌拉尔山脉上发现该类岩石样本,其主要成分是存在于钙钛矿石中的钛酸钙( $\text{CaTiO}_3$ )化合物,因此而得名。晶体学中以其分子公式中各化合物的比例(1:1:3)来简称之,因此又名“113 结构”。理想钙钛矿的结构通式为  $\text{ABX}_3$ ,其中,A 可为  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等 20 多种元素,B 可为  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等 50 多种元素,X 可由 O、Cl、Br、I、S 等阴离子组成。中心金属阳离子 B 与阴离子 X 形成配位八面体结构,A 存在于八面体间隙,起到平衡  $\text{BX}_3$  阴离子电荷的作用。后来随着对该类材料研究的深入,人们发现,A 除了可以是传统的无机阳离子外,还可以是带正电荷的分子。有机-无机杂化钙钛矿材料就是用有机胺取代无机钙钛矿中的 A 位原子形成的。对于杂化钙钛矿结构,有机胺填充在无机八面体间隙中需要满足容忍因子  $t$  的限制,容忍因子在  $0.8 \leq t \leq 0.9$  范围内时会形成三维钙钛矿结构,因此,A、B、X 的原子半径决定了有机胺链能否进入到间隙中。对于卤化铅、卤化锡为无机层的杂化钙钛矿结构,能够形成三维结构的多为短链胺,常见的有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ )、 $\text{NH}_2\text{CH} = \text{NH}_2\text{SnI}_3$ ;当 A 为长链胺阳离子时,相邻八面体之间的间隙不足以容纳,无机层被撑开,各个八面体通过共顶点连接伸展成无限延伸的网络结构,有机胺通过胺上的氢与卤素离子形成氢键而伸入无机层空间,有机链之间通过范德华力相互作用,从而形成了有机无机层交替排布的杂化结构。

[0003] 有机-无机杂化钙钛矿材料从分子尺度上结合了有机材料和无机材料的优点,不仅具有无机组分良好的热稳定性、机械性能以及电磁特性,有机组分的易加工成膜等优点,其独特的无机层和有机层交替堆积形成的量子阱结构使其在量子约束效应和介电约束效应的双重作用下,具有很多独特的光电性能。在众多的钙钛矿家族成员中,人们发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  具有高吸收系数及大的载流子迁移率,在光伏领域有很大的应用潜力。2009 年,桐荫横浜大学的宫坂力(Tsutomu Miyasaka)率先通过将薄薄的一层钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )当做吸光层应用于染料敏化太阳能电池,获得了光电转换率为 3.8% 的钙钛矿太阳能电池。后来研究者对电池进行了改进,转换效率翻了一倍。2012 年 8 月,由格拉兹尔(Grätzel)领导的韩国成均馆大学与洛桑理工学院实验室将一种固态的空穴传输材料(hole transport materials, HTM)引入太阳能电池,使电池效率一下提高到了 10%,而且也解决了电池不稳定的问题,新型的钙钛矿太阳能电池比以前用液体电解液时更容易封装。这之后,钙钛矿太阳能电池成为了新的研究热点。就在同年,牛津大学的亨利·司奈斯(Henry Snath)将电池中的  $\text{TiO}_2$  用铝材( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )进行了代替,这样钙钛矿在电池片中就不仅是光的吸收层,也同样可作为传输电荷的半导体材料。由此,钙钛矿电池的转换效率一下攀升到 15%。2013 年 8 月,加州大学洛杉矶分校的华裔科学家杨阳领导的研究团队,在 Science 期刊上发表最新

研究论文,通过改进钙钛矿结构层,选择更适合传输电荷的材料,让钙钛矿太阳能电池的转换效率最高达到了 19.3%,是目前报道的最高效率。

[0004] 钙钛矿材料不仅在光伏领域具有很大应用前景,因其激子发光的特性,具有半峰宽窄,发光色纯度高,适合电子注入的特点,并且可以通过对有机组分和无机组分进行调控从而实现发光特性的控制,在照明、显示、激光、光探测器等领域具有独特的应用价值。但是由于杂化钙钛矿材料内部存在的本征缺陷,强激子只能在低温下获得,室温下的发光效率不及低温的 1%,这严重限制了该类材料在发光领域的应用。如果能降低该材料的维度,减小晶粒尺寸,单个晶粒内部的缺陷数目会随之减少,并且随着体积收缩,其自组装的排布方式会使缺陷数目进一步减少,从而使室温下的高效发光成为可能。2012 年 Akihiro Kojima 等人在 Chemistry Letters 上报道利用多孔氧化铝模板合成了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米颗粒,发光波长在 523nm,与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  本体材料相比,纳米尺度的颗粒发光明显增强。但因氧化铝模板的限制,该材料并不适用于发光领域。2014 年 Luciana C. Schmidt 在 Journal of American Chemistry Society 报道了用热注入法合成了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  纳米颗粒。该方法利用 ODE (1-十八烯) 做溶剂,在 80℃ 的反应环境下,加入甲胺溴盐、长链有机胺溴盐、溴化铅等原料,将原料均匀分散在在溶液中,最后加入丙酮,利用共沉淀法得到了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  颗粒,该颗粒发光波长在 526nm,荧光量子产率达到了 20%。2015 年,北京理工大学钟海政教授课题组在 ACS Nano 上报道了利用配体辅助再沉淀技术获得了波长可调控的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 胶体量子点,最高荧光量子产率达到 70%,并且获得了色域面积为 NTSC 面积 1.3 倍的超宽色域 LED 器件,揭示了该材料在宽色域显示中极大的应用潜力(专利申请号:201410612348.6),然而该合成方法制备的钙钛矿量子点应用于器件中时,需要预先除去合成过程中引入的大量有机溶剂,并寻求合适的封装材料。在 LED 背光源显示中,需要高质量的荧光粉,在远程 LED 器件中需要大面积且均匀性好的薄膜。因此,如何获得高质量的钙钛矿荧光粉或者大面积均匀性良好的薄膜,是其在 LED 应用领域的关键问题。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的是提出一种钙钛矿 / 聚合物复合发光材料及其制备方法,对已有的钙钛矿量子点合成方法进行改进,实现钙钛矿量子点在聚合物基质中的原位制备,所得复合材料为柔性薄膜或固体粉末,荧光量子产率高,解决以往钙钛矿量子点的溶液难于在背光显示等光电子器件中应用的问题。

[0006] 本发明提出的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,由钙钛矿和聚合物两部分组成,钙钛矿颗粒镶嵌在聚合物的分子间隙中,如图 1 所示,图中 1 为钙钛矿颗粒,2 为聚合物链,钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为:钙钛矿颗粒:聚合物 = 1:(1 ~ 50)。所述钙钛矿的结构式为  $\text{R}_1\text{NH}_3\text{AB}_3$  或  $(\text{R}_2\text{NH}_3)_2\text{AB}_4$ , 其中, A 和 B 构成配位八面体结构,  $\text{R}_1\text{NH}_3$  或  $\text{R}_2\text{NH}_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中,  $\text{R}_1$  为甲基,  $\text{R}_2$  为长链有机分子基团, A 为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种, B 为 Cl、Br、I 中的任何一种;所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

[0007] 本发明提出的制备方法非常简便,可大批量制备,适用于工业生产,制备的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料不仅具有钙钛矿组分的高荧光量子产率,发光色纯度高,波长可调节

等优点,还具有聚合物组分的易加工、力学强度高、柔韧性好等特点,同时由于聚合物链段包裹住钙钛矿颗粒,隔绝了外界环境如氧气、空气湿度等的影响,使得该复合材料荧光稳定性显著增强,在宽色域 LED 背光源显示、柔性显示中有广阔市场应用前景。

[0008] 本发明提出的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量百分比浓度为:聚合物:有机溶剂=1:(1~50),超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量百分比浓度为:聚合物溶液:添加剂=1:(0~0.5),超声混合 1-3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液;所述聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、醋酸纤维素(CA)、聚砜(PSF)、芳香聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)中的任何一种;所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)中的任何一种;所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三甲基磷酸酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)中的任何一种。

[0010] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:(0.1~3),再加入有机溶剂,控制质量百分比浓度为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:(0.01~0.1),混合后进行超声处理,超声处理 15 分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Mn 的卤化物盐中的任何一种;其中所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三甲基磷酸酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)中的任何一种;所述的有机铵卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基铵卤盐( $n \geq 1$ , B 为 Cl、Br、I 中的任何一种)、通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的不饱和烷基铵卤盐或芳香铵卤盐( $n \geq 2$ , B 为 Cl、Br、I 中的任何一种)。

[0011] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:(0.02~1),超声 2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0012] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001~5mm,然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.01-0.1MPa 之间,温度在 30~70℃之间,干燥 0.5~48h,除去有机溶剂,得到钙钛矿 / 聚合物复合发光材料。

[0013] 本发明提出的杂化钙钛矿 / 聚合物复合发光材料的制备方法,其优点是:

[0014] 1、本发明所述的制备方法,操作简便,成本低廉,无批量制备限制,适用于工业生产,可以获得大面积的钙钛矿 / 聚合物复合发光薄膜。

[0015] 2、本发明方法制备的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,利用聚合物分子间的孔隙限制钙钛矿的维度生长,不需要添加有机配体,节省原料,且聚合物分子间的空隙大小容易调节。

[0016] 3、本发明方法可以制备出不同粒径和组分的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,发光强度高,荧光量子产率可达 80-90%,发光波长可覆盖整个可见光区。

[0017] 4、本发明方法制备的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,由于聚合物分子包裹着钙钛矿颗粒,隔绝了氧气、空气湿度等的影响,发光对外界环境不敏感,稳定性显著增强,并且耐

化学腐蚀。

[0018] 5、本发明方法制备的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,具有聚合物力学强度高、柔韧性好的特点,在柔性显示器件中有潜在应用价值。

[0019] 6、通过本发明制备出的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料半峰宽窄,发光色纯度高,可以满足实际应用的需要,在宽色域 LED 显示、激光、非线性光学等领域有广阔应用前景。

## 附图说明

[0020] 图 1 是本发明方法制备的杂化钙钛矿 / 聚合物复合材料的结构示意图,图中 1 为钙钛矿颗粒,2 为聚合物链。

[0021] 图 2 为本发明实施例 1 中  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3/\text{PVAc}$  复合材料的荧光发射光谱;

[0022] 图 3 为本发明所述实施例 3 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF}$  复合薄膜的荧光发射光谱图;

[0023] 图 4 为本发明所述实施例 3 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF}$  复合材料的在可见光区的透过率光谱;

[0024] 图 5 为本发明所述实施例 6 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}/\text{PVDF}$  复合材料的荧光发射光谱;

[0025] 图 6 为本发明所述实施例 8 中  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4/\text{PVDF}$  复合材料的荧光发射光谱;

[0026] 图 7 为本发明所述实施例 14 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF-CA}$  复合材料的荧光发射光谱;

[0027] 图 8 为本发明所述实施例 14 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF-CA 柔性复合薄膜在日光和紫外灯下的实物效果;

[0028] 图 9 为本发明所述实施例 15 中所构建的光致发光器件结构示意图以及制备的高色域白光 LED 的色坐标图。

## 具体实施方式

[0029] 本发明提出的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料,其结构如图 1 所示,由钙钛矿 1 和聚合物 2 两部分组成,钙钛矿颗粒 1 镶嵌在聚合物 2 的分子间隙中,钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为:钙钛矿颗粒:聚合物=1:(1~50)。

[0030] 本发明的发光材料,其中钙钛矿的结构式为  $\text{R}_1\text{NH}_3\text{AB}_3$  或  $(\text{R}_2\text{NH}_3)_2\text{AB}_4$ ,其中,A 和 B 构成配位八面体结构, $\text{R}_1\text{NH}_3$ 或  $\text{R}_2\text{NH}_3$ 填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中, $\text{R}_1$ 为甲基, $\text{R}_2$ 为长链有机分子基团,A 为金属 Ge、Sn、Pb、Cu、Mn、Sb 或 Bi 中的任何一种,B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种。其中聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC) 或聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

[0031] 本发明的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0032] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制聚合物与有机溶剂的质量比为 1:(1~50),超声混合 12 小时,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物:添加剂=1:(0~0.5),超声混合 1-3 小时,混合均匀,得到第一溶液;所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种,所述的添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙二醇 (PEG) 中的任何一种;

[0033] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有

机铵卤盐 = 1: (0.1 ~ 3), 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1: (0.01 ~ 0.1), 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 的卤化物盐中的任何一种, 所述的有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种; 所述的有机胺卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基胺卤盐, 其中  $n \geq 1$ , B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种, 或通式为  $C_nH_{2n-1}NB_3$  的不饱和烷基胺卤盐或芳香胺卤盐, 其中  $n \geq 2$ , B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种;

[0034] (3) 将步骤 (1) 的第一溶液和步骤 (2) 的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液 = 1: (0.02 ~ 1), 超声混合 2 小时, 得到混合均匀的前驱体溶液;

[0035] (4) 将上述步骤 (3) 的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉积法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中, 使前驱体溶液均匀分散, 控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001 ~ 5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.01 ~ 0.1MPa 之间, 温度在 30 ~ 70°C 之间, 干燥 0.5 ~ 48h, 除去有机溶剂, 得到钙钛矿 / 聚合物复合发光材料。

[0036] 本发明方法制备的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料, 其制备原理为: 无机金属卤化物和有机胺卤盐、聚合物等制备原料均可溶解于同一有机溶剂中, 它们在该有机溶剂中都以分子形式的游离态存在。当有机溶剂在外界作用下逐渐挥发时, 由于有机胺卤盐与无机金属卤化物分子间存在氢键作用, 它们会很快发生自组装, 无机金属阳离子与卤素阴离子形成配位八面体, 有机胺阳离子进入相邻八面体间的空隙中, 形成杂化钙钛矿结构; 同时, 由于有机溶剂的挥发, 聚合物链的运动开始受到限制, 会包覆在所形成的钙钛矿颗粒表面, 限制了颗粒沿三维方向的生长, 将颗粒尺寸限制在纳米级别, 当有机溶剂完全挥发后, 聚合物由模具定型形成固定的几何形状, 钙钛矿颗粒镶嵌在聚合物分子间隙中, 最终形成钙钛矿 / 聚合物复合发光材料。

[0037] 本发明所述的制备方法中, 通过调节钙钛矿原料的种类、比例, 可以制备出不同发光波长的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料; 通过调节聚合物、溶剂和添加剂的种类, 可以制备出不同粒径大小的钙钛矿 / 聚合物复合发光材料。

[0038] 以下介绍本发明方法的实施例:

[0039] 实施例 1

[0040] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物: 有机溶剂 = 1:5, 超声混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液: 添加剂 = 1:0, 超声混合 1h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为聚醋酸乙烯酯 (PVAc); 所述有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0041] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:1, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.01, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液。该步骤中所述的无机卤化物盐为金属 PbI; 其中所述的有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF); 所述的有机胺卤盐是  $CH_3NH_3I$ 。

[0042] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.02,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0043] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过旋涂法转移到透明玻璃片上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为0.01mm,然后把涂覆有前驱体溶液的透明玻璃片置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在0.01MPa,温度在30℃,干燥48h,除去有机溶剂,得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点/PVAc复合薄膜呈棕褐色,可以从玻璃片上脱离,在365nm紫外灯下复合薄膜发出枚红色光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光在近红外区,发光峰位置为726nm。图2为所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点/PVAc复合薄膜的荧光发射光谱图。

#### [0044] 实施例2

[0045] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:10,超声混合12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0.1,超声混合2h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为醋酸纤维素(CA);所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP);所述有机溶剂为二甲基亚砜(DMSO)。

[0046] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:(0.02),混合后进行超声处理,超声处理15分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液。该步骤中所述的无机卤化物盐为氯化铅;其中所述的有机溶剂为二甲基亚砜(DMSO);所述的有机铵卤盐是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 。

[0047] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.03,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0048] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过浸渍提拉法转移到透明玻璃片上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为0.5mm,然后把涂覆有前驱体溶液的透明玻璃片置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在0.02MPa,温度在40℃,干燥40h,除去有机溶剂,得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 量子点/CA复合薄膜呈浅蓝色,可以从玻璃片上脱离,在365nm紫外灯下薄膜发出浅蓝光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为490nm。

#### [0049] 实施例3

[0050] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:20,超声混合12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0,超声混合3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF);所述有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP)。

[0051] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:0.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.03,混合后进行超声处理,超声处理15分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液。该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铅;其中所述的有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP);所述的有机铵卤盐是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 。

[0052] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.04,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0053] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过溶液下沉法转移到玻璃培养皿中,



实现均匀分散,控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 1mm,然后把涂覆有前驱体溶液的玻璃培养皿置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.03MPa,温度在 50℃,干燥 5h,除去有机溶剂,得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF 复合薄膜呈墨绿色,可以从玻璃培养皿上脱离,在 365nm 紫外灯下薄膜发出绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。图 3 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF 复合薄膜的荧光发射光谱,图 4 为复合薄膜的透过率光谱。

#### [0054] 实施例 4

[0055] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:30,超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0.2,超声混合 3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为聚砜 (PSF);所述添加剂为聚乙二醇 (PEG);所述有机溶剂为磷酸三乙酯 (TEP)。

[0056] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:2,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.04,混合后进行超声处理,超声处理 15 分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液。该步骤中所述的无机卤化物盐为碘化锗;其中所述的有机溶剂为磷酸三乙酯 (TEP);所述的有机铵卤盐是碘化乙胺。

[0057] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.1,超声 2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0058] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过静电纺丝法转移到透明 PMMA 片上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明 PMMA 片上的厚度为 1.5mm,然后把涂覆有前驱体溶液的透明 PMMA 片置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.04MPa,温度在 60℃,干燥 10h,除去有机溶剂,得到依附在透明 PMMA 片上的  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{GeI}_4$  量子点 /PSF 复合材料呈墨黑色,发光在红外区。

#### [0059] 实施例 5

[0060] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:40,超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0,超声混合 3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF);所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0061] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:2.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05,混合后进行超声处理,超声处理 15 分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铅;其中所述的有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF);所述的有机铵卤盐是氯化甲胺。

[0062] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.06,超声 2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0063] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过喷涂法转移到透明聚碳酸酯 (PC) 片上中,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明聚碳酸酯 (PC) 片上的厚度为 2mm,然后把

涂覆有前驱体溶液的透明聚碳酸酯 (PC) 片置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.05MPa, 温度在 70℃, 干燥 20h, 除去有机溶剂, 得到依附在透明聚碳酸酯 (PC) 片上的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 量子点 /PVDF 复合材料呈蓝绿色, 在紫外灯照射下呈蓝绿色。

#### [0064] 实施例 6

[0065] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物: 有机溶剂 = 1:50, 超声混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液: 添加剂 = 1:0, 超声混合 3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液; 所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 所述有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0066] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:1, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.06, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铅; 其中所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 所述的有机铵卤盐是碘化甲胺。

[0067] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液 = 1:0.07, 超声 2h, 得到混合均匀的前驱体溶液。

[0068] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到透明硅胶片上, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在透明硅胶片上的厚度为 2.5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的透明硅胶片置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.06MPa, 温度在 70℃, 干燥 25h, 除去有机溶剂, 得到依附在透明硅胶片上的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 量子点 /PVDF 复合材料呈深红色。图 5 为复合材料的荧光发射光谱。

#### [0069] 实施例 7

[0070] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物: 有机溶剂 = 1:25, 超声混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液: 添加剂 = 1:0.5, 超声混合 3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液; 所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); 所述有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。

[0071] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:3, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.07, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机卤化物盐为碘化锡; 其中所述的有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP); 所述的有机铵卤盐是碘化甲胺。

[0072] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液 = 1:0.08, 超声 2h, 得到混合均匀的前驱体溶液。

[0073] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到抛光的聚四氟乙烯器皿中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在抛光的聚四氟乙烯器皿中的厚度为 3mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的抛光的聚四氟乙烯器皿置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.07MPa, 温度在 50℃, 干燥 30h, 除去有机溶剂, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  量子点 /PVDF 复合材料呈黑色。

**[0074] 实施例 8**

[0075] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:15,超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0,超声混合 1-3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液;所述聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF);所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0076] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.08,混合后进行超声处理,超声处理 15 分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铅;其中所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所述的有机铵卤盐是溴化苄胺。

[0077] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.09,超声 2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0078] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到透明玻璃片上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为 3.5mm,然后把涂覆有前驱体溶液的透明玻璃片置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.08MPa 之间,温度在 60℃之间,干燥 35h,除去有机溶剂,得到的  $(C_6H_5NH_3)_2PbBr_4$  量子点/PVDF 复合薄膜呈浅黄色,可以从玻璃片上脱离,该复合薄膜的发光峰位置为 535nm,图 6 为复合材料的荧光发射光谱。

**[0079] 实施例 9**

[0080] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:10,超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0.3,超声混合 3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液;所述聚合物为芳香聚酰胺(PA);所述添加剂聚乙二醇(PEG);所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0081] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.09,混合后进行超声处理,超声处理 15 分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铜;其中所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所述的有机铵卤盐是溴化甲胺。

[0082] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:1,超声 2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0083] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到玻璃培养皿中,实现均匀分散,控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 4mm,然后把涂覆有前驱体溶液的玻璃培养皿置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.09MPa 之间,温度在 70℃,干燥 40h,除去有机溶剂,得到的  $CH_3NH_3CuBr_3$  量子点/PA 复合薄膜呈深紫色。

**[0084] 实施例 10**

[0085] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:10,超声混合 12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0.4,超声混合 3h,混合均匀,得到的

溶液作为第一溶液；所述聚合物为聚酰亚胺 (PI)；所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)；所述有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0086] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:1.5, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.1, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机卤化物盐为氯化铋; 其中所述的有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF); 所述的有机铵卤盐是碘化苯乙胺。

[0087] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液 = 1:0.5, 超声 2h, 得到混合均匀的前驱体溶液。

[0088] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到玻璃培养皿中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 4.5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的玻璃培养皿中置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.1MPa, 温度在 70℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂, 得到的  $(C_6H_5NH_3)_2BiCl_4$  量子点 /PI 复合材料呈白色。

#### [0089] 实施例 11

[0090] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物: 有机溶剂 = 1:10, 超声混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液: 添加剂 = 1:0, 超声混合 3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液; 所述聚合物为聚碳酸酯 (PC); 所述有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0091] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:1.5, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.05, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机卤化物盐为碘化锰; 其中所述的有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF); 所述的有机铵卤盐是碘化甲胺。

[0092] (3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液 = 1:0.5, 超声 2h, 得到混合均匀的前驱体溶液。

[0093] (4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过浇铸法转移到透明 PMMA 模具中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在透明 PMMA 模具中的厚度为 5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的透明 PMMA 模具置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.01MPa, 温度在 30℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂得到的  $CH_3NH_3MnI_3$  量子点 /PC 复合材料呈紫黑色。

#### [0094] 实施例 12

[0095] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物: 有机溶剂 = 1:10, 超声混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液: 添加剂 = 1:0, 超声混合 3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液; 所述聚合物为聚苯乙烯 (PS); 所述有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0096] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐 = 1:1.5, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂: 无机卤化物盐 = 1:0.05, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进

行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为氯化铋;其中所述的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺(DMF);所述的有机胺卤盐是氯化甲胺。

[0097] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.5,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0098] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过旋涂法转移到透明石英玻璃片上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在透明石英玻璃片上的厚度为0.5mm,然后把涂覆有前驱体溶液的透明石英玻璃片置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在0.01MPa,温度在70℃,干燥8h,除去有机溶剂,得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SbCl}_3$ 量子点/PS复合材料呈白色。

#### [0099] 实施例 13

[0100] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:10,超声混合12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0,超声混合3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液;所述聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF);所述有机溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0101] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05,混合后进行超声处理,超声处理15分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为碘化锡;其中所述的有机溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc);所述的有机胺卤盐是4-氨基-1-丁烯碘盐。

[0102] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.5,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0103] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过旋涂法转移到ITO玻璃上,实现均匀分散,控制前驱体溶液在ITO玻璃上的厚度为0.2mm,然后把涂覆有前驱体溶液的ITO玻璃上置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在0.02MPa,温度在30℃,干燥48h,除去有机溶剂,得到的 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 量子点/PVDF复合材料呈红色。

#### [0104] 实施例 14

[0105] (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中,控制质量比为:聚合物:有机溶剂=1:10,超声混合12h,待聚合物完全溶解后,得到均匀粘稠的聚合物溶液,在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂,控制质量比为:聚合物溶液:添加剂=1:0,超声混合3h,混合均匀,得到的溶液作为第一溶液;所述聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF)与醋酸纤维素(CA)的混合物;所述有机溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0106] (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合,控制摩尔比为:无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5,再加入有机溶剂,控制质量比为:有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05,混合后进行超声处理,超声处理15分钟后,得到透明混合液,对经过超声处理的透明混合液进行过滤,取过滤得到的滤液作为第二溶液;该步骤中所述的无机卤化物盐为溴化铅;其中所述的有机溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc);所述的有机胺卤盐是溴化甲胺。

[0107] (3) 将步骤(1)中所述的第一溶液和步骤(2)中所述的第二溶液混合,控制体积比为:第一溶液:第二溶液=1:0.5,超声2h,得到混合均匀的前驱体溶液。

[0108] (4) 将上述步骤(3)中所述的前驱体溶液通过旋涂法转移到FTO玻璃上,实现均

匀分散,控制前驱体溶液在 FTO 玻璃上的厚度为 0.3mm,然后把涂覆有前驱体溶液的 FTO 玻璃置于真空干燥箱中,真空干燥箱中的气压在 0.02MPa,温度在 30℃,干燥 48h,除去有机溶剂,得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF-CA 复合薄膜呈绿色,可以从玻璃片上脱离,复合薄膜具有很好的柔性,在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出很强的绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。图 7 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF-CA 柔性复合薄膜的荧光发射光谱,图 8 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF-CA 柔性复合薄膜在日光和紫外灯下的实物效果。

#### [0109] 实施例 15

[0110] 本实施例以所制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF 复合材料为基础,制备高色域的白光 LED 发光器件,具体步骤为:

##### [0111] (1) 硅胶树脂 / 红色荧光粉混合溶液的制备

[0112] 按照质量比 1:1 称取硅胶 6550A 和 6550B 共 5g 置于 25mL 小烧杯中,用玻璃棒搅拌 10 分钟,然后称取 1g 的红色荧光粉 (KSF) 置于小烧杯中继续搅拌 10 分钟,混合均匀后采用抽真空的方式除去搅拌时产生的气泡,混合溶液备用;

##### [0113] (2) 硅胶树脂 / 红色荧光粉复合薄层的制备

[0114] 将步骤 (1) 中配制好的混合溶液均匀地涂覆在表面光滑的玻璃片上,然后置于 150℃ 烘烤箱内固化 1h,得到发红光的硅胶 /KSF 复合薄膜备用;

##### [0115] (3) 高色域白光 LED 器件的制备

[0116] 将制备好  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF 复合薄膜与步骤 (2) 中制备的硅胶 /KSF 复合薄膜进行组合,应用到白光 LED 器件结构中,得到了高色域的白光 LED 器件,图 9 为所述白光 LED 器件的结构示意图以及制备的高色域白光 LED 的色坐标图。

[0117] 本实施例中使用的 KSF 红色荧光粉,根据公开号为 CN103429701A,发明名称为“颜色稳定的锰掺杂的磷光体”的发明专利公开的方法合成得到,也可以由北京理工大学提供。

#### [0118] 实施例 16

[0119] 本实施例以所制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点 /PVDF 复合材料和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$  量子点 /PVDF 复合材料为基础,制备高色域的白光 LED 发光器件,具体步骤为:

##### [0120] (1) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$ 量子点 /PVDF 发光层的制备

[0121] 按照实施例 6 的实验方案配置前驱体溶液,用滴管吸取所述的前驱体溶液转移到贴片型蓝光 LED 的反射杯中,控制前驱体溶液的厚度为 0.2mm,然后将含有前驱体溶液的贴片型蓝光 LED 置于真空干燥箱中,在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h,取出待用;

##### [0122] (2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜隔层的制备

[0123] 称取 0.5g 的 PMMA 粉末置于 10mL 玻璃瓶中,再量取 5mL 的三氯甲烷溶剂置于玻璃瓶中,超声混合 4h,得到透明的 PMMA 溶液,用滴管吸取所述的 PMMA 溶液涂覆到步骤 (1) 制备的贴片型蓝光 LED 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$  量子点 /PVDF 发光层上方,控制 PMMA 溶液的厚度小于 0.1mm,置于真空干燥箱中,在 0.05MPa、50℃ 下干燥 5h,取出待用;

##### [0124] (3) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点 /PVDF 发光层的制备

[0125] 按照实施例 3 的实验方案配置前驱体溶液,用滴管吸取所述的前驱体溶液转移到步骤 (2) 制备的贴片型蓝光 LED 中 PMMA 薄膜上方,控制前驱体溶液的厚度为 0.1mm,置于真空干燥箱中,在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h,取出得到高色域的白光 LED 发光器件。

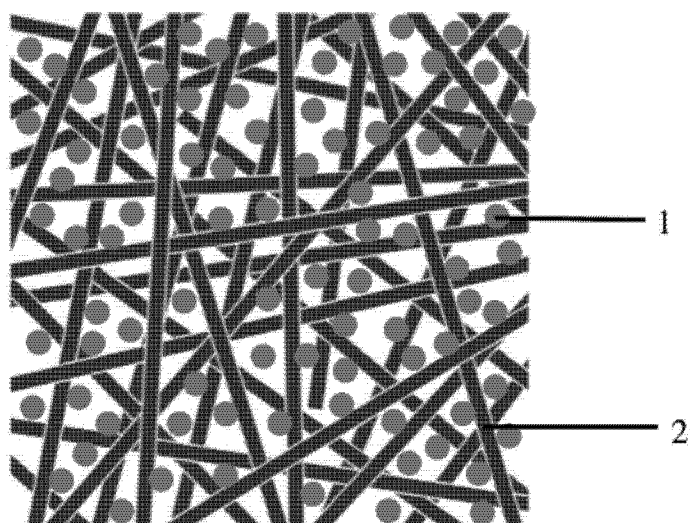


图 1

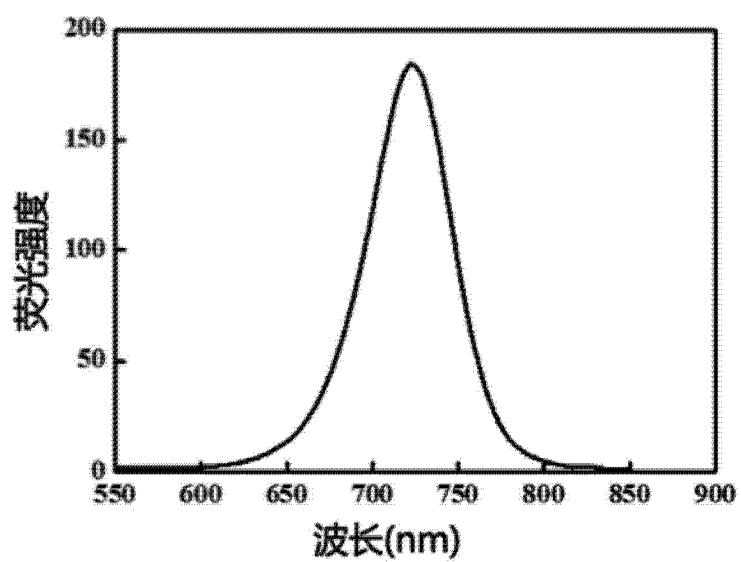


图 2

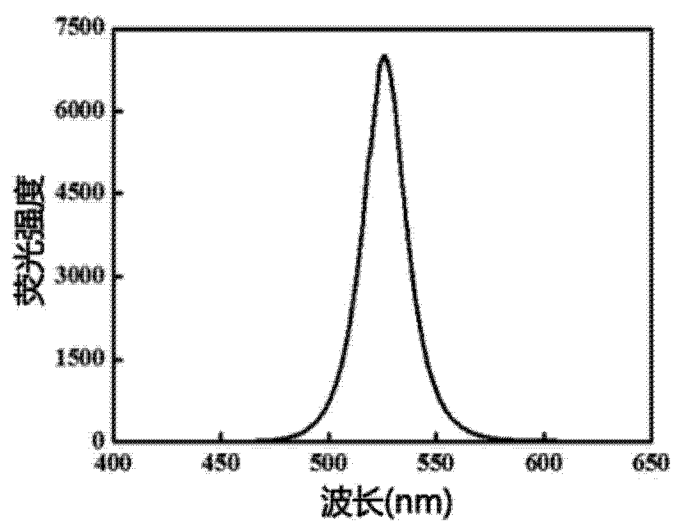


图 3

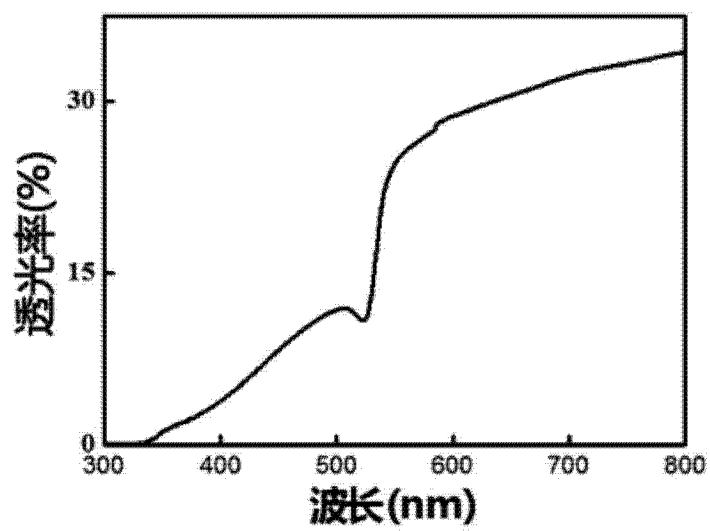


图 4



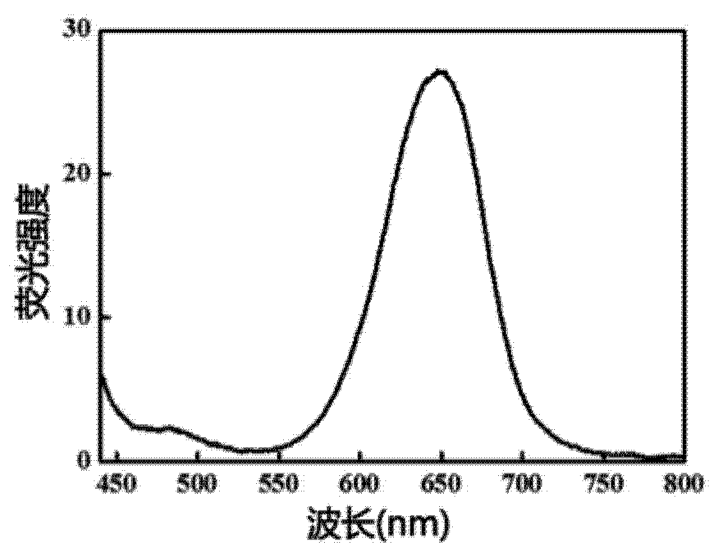


图 5

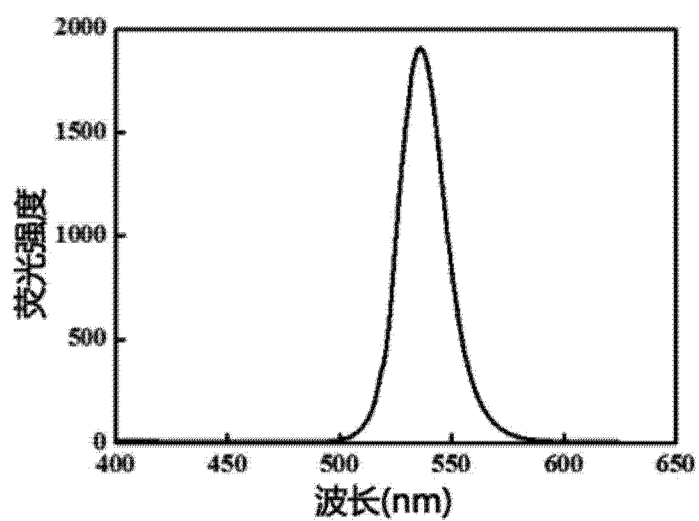


图 6

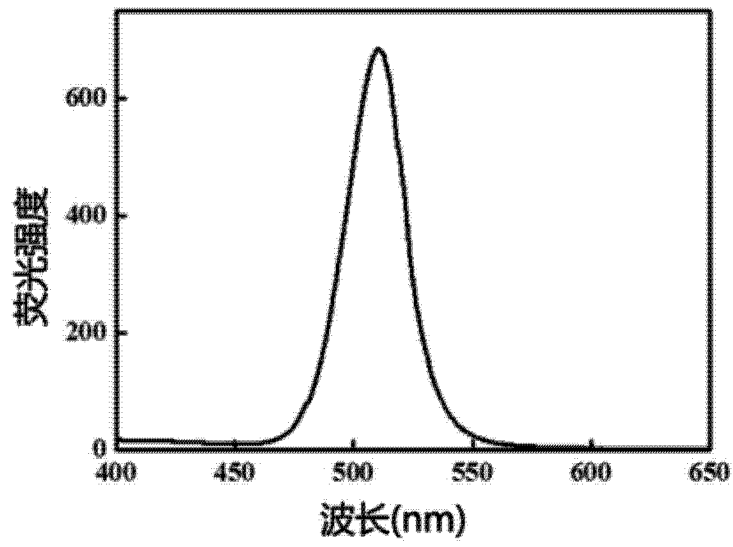


图 7

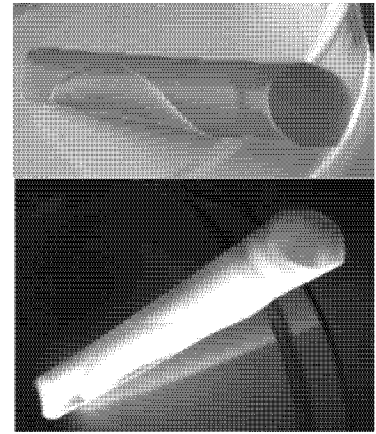


图 8

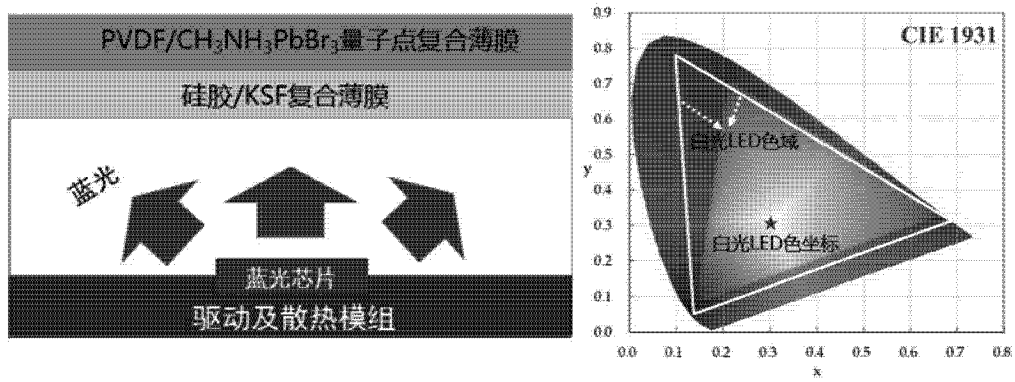


图 9

专利名称(译)	一种钙钛矿/聚合物复合发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN104861958A</a>	公开(公告)日	2015-08-26
申请号	CN201510245596.6	申请日	2015-05-14
[标]申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
[标]发明人	钟海政 周青超 张峰		
发明人	钟海政 周青超 张峰		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/06 C09K11/66 B82Y20/00		
CPC分类号	B82Y20/00 C09K11/025 C09K11/06 C09K11/75 H01L51/0003 H01L51/0077 H01L51/0097 H01L51/502 H01L51/5284 H01L2251/5338 H01L27/32 C09K11/02 H01L51/42 C09K11/664 C09K11/665 C09K2211/188 G02F1/133617 H01L41/183 H01L51/5012 H01L51/5036 H01L2251/301 H01L2251/558		
代理人(译)	罗文群		
其他公开文献	CN104861958B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种钙钛矿/聚合物复合发光材料及其制备方法，属于复合材料、发光材料制备技术领域。钙钛矿的结构式为 $R_1NH_3AB_3$ 或 $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A和B构成配位八面体结构， $R_1NH_3$ 或 $R_2NH_3$ 填充在A和B构成的配位八面体间隙中， $R_1$ 为甲基， $R_2$ 为长链有机分子基团，A为金属Ge、Sn、Pb、Cu、Mn、Sb、Bi中的任何一种，B为Cl、Br、I中的任何一种。本方法制备的复合发光材料发光强度高，发光色纯度高，光热稳定性好，耐化学腐蚀、力学性能优异，为该材料在高性能光致发光器件、柔性显示、激光、非线性光学器件中的理论研究与应用奠定了基础。利用本方法能获得发光波长覆盖整个可见光区域的复合材料，在宽色域LED、高性能显示器件等领域有广阔应用前景。

