



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104388089 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410612348. 6

C09K 11/75(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 11. 04

C09K 11/02(2006. 01)

H01L 33/50(2010. 01)

(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 张峰 吴显刚 黄海龙
牛玉玮

(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 11/87(2006. 01)

C09K 11/66(2006. 01)

C09K 11/61(2006. 01)

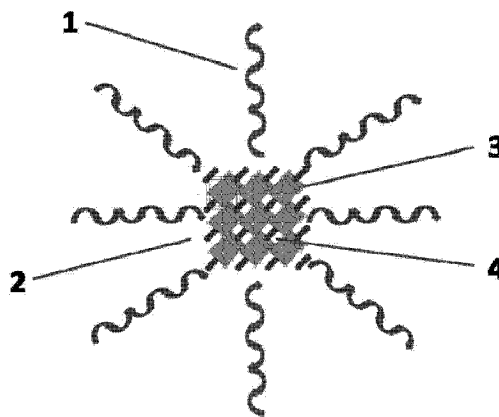
权利要求书1页 说明书13页 附图5页

(54) 发明名称

一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料
及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点及其制备方法,属于纳米材料、光电材料制备技术领域。该杂化钙钛矿量子点该量子点材料由内核和表面配体组成,内核的结构式为: $R_1NH_3AB_3$ 或 $(R_2NH_3)_2AB_4$ 。本方法合成出的有机-无机杂化钙钛矿量子点表面包覆着表面配体,可以稳定分散在甲苯、氯仿等多种有机溶剂中,为杂化钙钛矿量子点材料的加工应用提供极大便利。本方法制备的量子点材料,荧光量子产率高达60%,半峰宽在20nm左右,发光色纯度高,在电致发光、高性能显示器件、激光、非线性光学器件中很大优势。本方法通过调控合成工艺来控制量子点粒径和组分,可以获得发光波长覆盖整个可见光区域的杂化钙钛矿量子点材料,在高色域LED、平板显示等领域有广阔应用前景。



1. 一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料,其特征在于该量子点材料由内核和表面配体组成,表面配体呈发散状包裹在内核表面;所述的内核的分子式为 $R_1NH_3AB_3$ 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、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种,B 为 Cl、Br、I 中的任何一种;所述的表面配体为有机酸或长链有机胺。

2. 如权利要求 1 所述的杂化钙钛矿量子点材料,其特征在于所述的有机酸是通式为 $C_nH_{2n+1}COOH$ 、 $n \geq 2$ 的饱和烷基酸,或通式为 $C_nH_{2n-1}COOH$ 、 $n \geq 2$ 的不饱和烷基酸。

3. 如权利要求 1 所述的杂化钙钛矿量子点材料,其特征在于所述的长链有机胺的分子式为 RNH_2 , 其中,R 为饱和直链烷基基团或饱和支链烷基基团,或为不饱和直链烷基基团或不饱和支链烷基基团。

4. 一种如权利要求 1 所述的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

(1) 将有机胺溶解于无水乙醇中,配制成体积百分比为 40% 的溶液,搅拌 10 分钟至均匀,在冰水浴环境下,边搅拌边向上述溶液中加入氢卤酸,加入的摩尔比为:有机胺:氢卤酸=1:(1~3),在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时,得到澄清溶液,用旋转蒸发仪在 50°C 、 -0.1MPa 压力下蒸发,除去溶剂,得到有机胺卤盐的结晶粉末,用乙醚冲洗有机胺卤盐的结晶粉末三次,过滤,于真空干燥箱中 50°C 、 -0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到有机胺卤盐粉末,所述的有机胺是通式为 $C_nH_{2n+1}NH_2$ 、 $n \geq 1$ 的饱和烷基胺、通式为 $C_nH_{2n-1}NH_2$ 、 $n \geq 2$ 的不饱和烷基胺或芳香胺;

(2) 将无机卤化物盐与上述有机胺卤盐粉末按摩尔比 1:(0.1~3) 混合,加入如权利要求 3 所述的长链有机胺,长链有机胺与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(0.1~3),再加入如权利要求 2 所述的有机酸,有机酸与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(0~20)),再加入第一溶剂,第一溶剂与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(20~1000)),混合后进行超声处理,超声处理 5 分钟后,得到透明混合液,用直径为 $0.2\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤头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前驱体溶液;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;其中所述的第一溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、乙腈或丙酮中的任何一种;

(3) 将第二溶剂置于磁力搅拌器上快速搅拌,边搅拌边用微量进样器将上述前驱体溶液逐滴滴入到第二溶剂中,滴入速度为 $10\mu\text{L} \sim 1\text{mL}/\text{min}$,加入的体积比为:前驱体溶液:第二溶剂=1:(0.0001~10),持续搅拌 2 小时,得到有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液;其中上述的第二溶剂为甲苯、氯仿、正己烷、环己烷、乙酸乙酯或乙醚中的任何一种;

(4) 将上述步骤 (3) 的有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液进行离心分离,离心机转速为 7500rpm,时间为 4 分钟,离心后,下层沉淀为杂化钙钛矿纳米片层或纳米棒,上清液为杂化钙钛矿量子点溶液;

(5) 将步骤 (4) 的杂化钙钛矿量子点溶液进行蒸馏,除去有机溶剂,将留下的固体在真空干燥箱 -0.1MPa 、 70°C 下干燥 8 小时,得到杂化钙钛矿量子点材料。

一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料及其制备方法,属于纳米材料、光电材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 理想无机钙钛矿的化学通式为 ABX_3 , 其中, 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 BX_3 阴离子电荷的作用, 相对于典型的三维钙钛矿结构, 当沿着某一方向从三维结构中抽出几层八面体层, 或者用其他成分取代几层八面体层时, 则会出现层状钙钛矿结构。有机-无机杂化钙钛矿材料是用有机胺取代无机钙钛矿中的 A 位原子, 填充在各个八面体间隙中, 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。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: $(R_A + R_X) = t \sqrt{2(R_B + R_X)}$, R_A 、 R_B 、 R_X 分别为相应原子半径。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均为短链胺, 常见的有 $CH_3NH_3MX_3$ ($M = Pb, Sn$)、 $NH_2CH = NH_2SnI_3$ 。

[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胺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, 具有较大的激子结合能, 表现出了独特的光电特性, 如大的载流子迁移率, 强的室温光致发光, 且具有半峰宽窄, 发光色纯度高的特点, 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, 在场效应晶体管、太阳能电池、发光、显示等领域具有独特的应用价值。基于以上杂化钙钛矿材料的独特性质和应用, 近年来该类材料的研究已引起世界范围内研究者的广泛关注和极大兴趣。

[0004] 虽然杂化钙钛矿材料在室温下会表现出光致发光性质, 但目前实验室所获得该类材料的量子产率仍很低, 而且很难有效分散于溶剂中并保持其结构不被破坏。这成为了制约杂化钙钛矿材料发展的瓶颈, 能有效解决该问题无论在科学研究还是在应用中都有很大价值。因此, 提高杂化钙钛矿材料的荧光量子产率和获得良好分散性的杂化钙钛矿溶液显得尤为重要, 这激发了杂化钙钛矿量子点的合成。当有机-无机杂化钙钛矿材料的尺寸降低到纳米级别时, 一方面由于量子点尺寸很小且表面有配体存在, 很容易分散于常见溶剂中, 使其能通过多种方法应用于光电领域中, 这为杂化钙钛矿材料的加工应用带来极大便利; 另一方面, 由于量子点自身独特的量子限域效应, 有机-无机杂化钙钛矿量子点将会展现出比块体材料更优异的性质, 如更强的发光, 更长的荧光寿命, 更高的量子产率, 并且可以通过控制纳米颗粒的尺寸大小对其发光波长进行调控。与无机量子点材料不同, 有机-无机杂化钙钛矿量子点的半峰宽更窄, 发光色纯度更高, 在高性能显示器件中有很大的

优势。杂化钙钛矿材料还可作为获得激光的潜在材料。另外,其层层自组装结构使其具备独特的非线性光学特性,可应用于非线性光学器件中。因此,有机-无机杂化钙钛矿量子点必将杂化钙钛矿材料的研究和应用推向新的高潮,并且有着更为广阔的发展前景。

[0005] 目前对于有机-无机杂化钙钛矿量子点的制备方法报道较少。之前制备杂化钙钛矿量子点多采用模板法。2012年 Akihiro Kojima 等人在 Chemistry of Materials 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。该方法将前驱体溶液注入到多孔氧化铝模板纳米级别的孔径中,利用孔径限制了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 颗粒的生长,得到了发光波长在 523nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点。虽然该方法成功制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点,但是该量子点是嵌在氧化铝模板中的,并未获得纯相的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点。2014年 Luciana C. Schmidt 在 Journal of American Chemistry Society 上首次报道了非模板法合成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 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%。然而,基于杂化钙钛矿量子点材料的量子产率仍较低,还有很大提升空间;在溶液中的分散性还有待进一步提高;杂化钙钛矿量子点材料仍集中在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点,发光波长集中在 520-530nm,波长调节范围很窄。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提出一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料及其制备方法,以制备一种新的杂化钙钛矿量子点材料,使制备方法简便可行,制备的杂化钙钛矿量子点材料具有高荧光量子产率,适用于多种杂化钙钛矿量子点,发光波长可覆盖整个可见光区。

[0007] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料,包括内核和表面配体,表面配体呈发散状包裹在内核表面;所述的内核的结构式为 $\text{R}_1\text{NH}_3\text{AB}_3$ 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, 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、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种, B 为 Cl、Br、I 中的任何一种;所述的表面配体为有机酸或长链有机胺。

[0008] 上述杂化钙钛矿量子点材料,其中所述的有机酸是通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 、 $n \geq 2$ 的饱和烷基酸,或通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ 、 $n \geq 2$ 的不饱和烷基酸。

[0009] 上述杂化钙钛矿量子点材料,其中所述的长链有机胺的分子式为 RNH_2 , 其中, R 为饱和直链烷基基团或饱和支链烷基基团,或为不饱和直链烷基基团或不饱和支链烷基基团。

[0010] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将有机胺溶解于无水乙醇中,配制成体积百分比为 40% 的溶液,搅拌 10 分钟至均匀,在冰水浴环境下,边搅拌边向上述溶液中加入氢卤酸,加入的摩尔比为:有机胺:氢卤酸 = 1:(1 ~ 3),在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时,得到澄清溶液,用旋转蒸发仪在 50℃、-0.1MPa 压力下蒸发,除去溶剂,得到有机胺卤盐的结晶粉末,用乙醚冲洗有机胺卤盐的结晶粉末三次,过滤,于真空干燥箱中 50℃、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到有机胺卤盐粉末,所述的有机胺是通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ 、 $n \geq 1$ 的饱和烷基胺、通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_2$ 、 $n \geq 2$ 的不

饱和烷基胺或芳香胺；

[0012] (2) 将无机卤化物盐与上述有机胺卤盐粉末按摩尔比 1: (0.1 ~ 3) 混合, 加入如权利要求 3 所述的长链有机胺, 长链有机胺与无机卤化物盐的摩尔比为 1: (0.1 ~ 3), 再加入如权利要求 2 所述的有机酸, 有机酸与无机卤化物盐的摩尔比为 1: (0 ~ 20), 再加入第一溶剂, 第一溶剂与无机卤化物盐的摩尔比为 1: (20 ~ 1000), 混合后进行超声处理, 超声处理 5 分钟后, 得到透明混合液, 用直径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯滤头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前驱体溶液; 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; 其中所述的第一溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (简称为 DMF)、二甲基亚砷 (简称为 DMSO)、四氢呋喃 (简称为 THF)、乙腈或丙酮中的任何一种;

[0013] (3) 将第二溶剂置于磁力搅拌器上快速搅拌, 边搅拌边用微量进样器将上述前驱体溶液逐滴滴入到第二溶剂中, 滴入速度为 10 μL ~ 1 mL/min, 加入的体积比为: 前驱体溶液: 第二溶剂 = 1: (0.0001 ~ 10), 持续搅拌 2 小时, 得到有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液; 其中上述的第二溶剂为甲苯、氯仿、正己烷、环己烷、乙酸乙酯或乙醚中的任何一种;

[0014] (4) 将上述步骤 (3) 的有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液进行离心分离, 离心机转速为 7500 rpm, 时间为 4 分钟, 离心后, 下层沉淀为杂化钙钛矿纳米片层或纳米棒, 上清液为杂化钙钛矿量子点溶液;

[0015] (5) 将步骤 (4) 的杂化钙钛矿量子点溶液进行蒸馏, 除去有机溶剂, 将留下的固体在真空干燥箱 -0.1 MPa、70°C 下干燥 8 小时, 得到杂化钙钛矿量子点材料。

[0016] 本发明方法制备的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料, 其制备原理为: 无机金属卤化物和有机胺卤盐均可溶解于第一溶剂中, 它们在第一溶剂都以分子形式的游离态存在。当将前驱体溶液滴入第二溶剂中时, 由于有机胺卤盐与无机金属卤化物在第一溶剂和第二溶剂中具有不同的溶解度, 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, 由于溶液中存在油酸、长链胺等配体, 这些配体会包覆在所形成的颗粒表面, 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, 并最终形成杂化钙钛矿量子点。

[0017] 本发明所述的制备方法中, 通过调节无机卤化物盐 / 长链有机胺比例可以制备出不同发光波长的杂化钙钛矿量子点; 通过调节第一溶剂、第二溶剂的种类和比例可以制备出不同组分的杂化钙钛矿荧光量子点; 本发明所述的制备方法中, 表面配体可加入第一溶剂, 也可加入第二溶剂中; 本发明方法制备出的有机-无机杂化钙钛矿荧光量子点表面包覆有机配体, 可稳定分散在第二溶剂中, 方便了杂化钙钛矿量子点的加工利用, 并且可以通过蒸馏去除有机溶剂获得杂化钙钛矿量子点材料。

[0018] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料的制备方法, 其优点是:

[0019] 1、用本发明方法制备高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料, 无需模板, 无需加热, 反应迅速, 成本低廉, 操作简单, 可以同时得到杂化钙钛矿量子点粉末和分散于多种有机溶剂中的量子点溶液。

[0020] 2、本发明制备方法, 可以制备出超小粒径的杂化钙钛矿量子点, 且该量子点发光强度高, 荧光量子产率可达 60%, 远远超出现有制备方法所获得的同类材料。

[0021] 3、本发明方法制备的荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料, 可以稳定分散在甲

苯、氯仿、正己烷、环己烷、乙酸乙酯等多种有机溶剂中,量子点粉末和溶液都具有良好的稳定性,荧光可保持长时间不淬灭,为杂化钙钛矿量子点材料的应用奠定良好基础。

[0022] 4、本发明方法具有通用性,可适用于多种杂化钙钛矿量子点的制备,通过对杂化钙钛矿材料的组分和结构进行设计,可以制备出具有不同发光波长的量子点,发光波长可覆盖整个可见光区域,在高色域白光 LED 的应用中具有很大优势。

[0023] 5、本发明制备出的杂化钙钛矿量子点,通过全溶液加工,可获得性能良好的反式电致发光器件。

[0024] 6、通过本发明制备出的杂化钙钛矿量子点半峰宽窄,发光色纯度高,可以满足实际应用的需要,在高性能显示器件、激光、非线性光学等领域有广阔应用前景;

[0025] 7、通过本发明方法在获得杂化钙钛矿量子点的同时,还可同时获得杂化钙钛矿纳米片层或纳米棒。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明方法制备的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料的结构示意图。

图 1 中,1 是表面配体,2 是内核,3 是 A 与 B 构成的配位八面体,4 是 R_1NH_3 或 R_2NH_3 ;

[0027] 图 2 为本发明实施例 1 中 $CH_3NH_3PbI_3$ 量子点的发射光谱;

[0028] 图 3 为本发明所述实施例 3 中 $CH_3NH_3PbBr_3$ 量子点溶液在日光灯及紫外灯下的照片;

[0029] 图 4 为本发明所述实施例 3 中 $CH_3NH_3PbBr_3$ 量子点的吸收发射光谱;

[0030] 图 5 为本发明所述实施例 3 中下层沉淀的扫描电子显微镜照片;

[0031] 图 6 为本发明所述实施例 3 中 $CH_3NH_3PbBr_3$ 量子点的透射电子显微镜照片;

[0032] 图 7 为本发明所述实施例 5 中 $CH_3NH_3PbCl_xBr_{3-x}$ 量子点溶液日光灯及紫外灯下的照片;

[0033] 图 8 为本发明所述实施例 5 中 $CH_3NH_3PbCl_xBr_{3-x}$ 量子点的吸收发射光谱;

[0034] 图 9 为本发明所述实施例 8 中 $(C_6H_5NH_3)_2PbI_4$ 量子点的发射光谱;

[0035] 图 10 为本发明所述实施例 10 中所构建的反式电致发光器件结构示意图。图 10 中,5 为 Al 电极,6 为 Poly-TPD,7 为所制备的钙钛矿量子点发光层,8 为 α -TPD,9 为 ITO,10 为玻璃衬底。

具体实施方式

[0036] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料,其结构如图 1 所示,该量子点材料包括内核 2 和表面配体 1,表面配体呈发散状包裹在内核表面;所述的内核的分子式为 $R_1NH_3AB_3$ 或 $(R_2NH_3)_2AB_4$,其中,A 和 B 构成配位八面体结构 3, 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、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种,B 为 Cl、Br、I 中的任何一种;所述的表面配体为有机酸或长链有机胺。

[0037] 上述杂化钙钛矿量子点材料中的有机酸,可以是通式为 $C_nH_{2n+1}COOH$ 、 $n \geq 2$ 的饱和烷基酸,或通式为 $C_nH_{2n-1}COOH$ 、 $n \geq 2$ 的不饱和烷基酸。

[0038] 上述杂化钙钛矿量子点材料中的长链有机胺的分子式为 RNH_2 ,其中,R 为饱和直链

烷基基团或饱和支链烷基基团,或为不饱和直链烷基基团或不饱和支链烷基基团。

[0039] 本发明提出的高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 将有机胺溶解于无水乙醇中,配制成体积百分比为 40% 的溶液,搅拌 10 分钟至均匀,在冰水浴环境下,边搅拌边向上述溶液中加入氢卤酸,加入的摩尔比为:有机胺:氢卤酸=1:(1~3),在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时,得到澄清溶液,用旋转蒸发仪在 50℃、-0.1MPa 压力下蒸发,除去溶剂,得到有机胺卤盐的结晶粉末,用乙醚冲洗有机胺卤盐的结晶粉末三次,过滤,于真空干燥箱中 50℃、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到有机胺卤盐粉末,所述的有机胺是通式为 $C_nH_{2n+1}NH_2$ 、 $n \geq 1$ 的饱和烷基胺、通式为 $C_nH_{2n-1}NH_2$ 、 $n \geq 2$ 的不饱和烷基胺或芳香胺;

[0041] (2) 将无机卤化物盐与上述有机胺卤盐粉末按摩尔比 1:(0.1~3) 混合,加入如权利要求 3 所述的长链有机胺,长链有机胺与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(0.1~3),再加入如权利要求 2 所述的有机酸,有机酸与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(0~20)),再加入第一溶剂,第一溶剂与无机卤化物盐的摩尔比为 1:(20~1000)),混合后进行超声处理,超声处理 5 分钟后,得到透明混合液,用直径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯滤头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前驱体溶液;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;其中所述的第一溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(简称为 DMF)、二甲基亚砷(简称为 DMSO)、四氢呋喃(简称为 THF)、乙腈或丙酮中的任何一种;

[0042] (3) 将第二溶剂置于磁力搅拌器上快速搅拌,边搅拌边用微量进样器将上述前驱体溶液逐滴滴入到第二溶剂中,滴入速度为 10 $\mu L \sim 1 mL/min$,加入的体积比为:前驱体溶液:第二溶剂=1:(0.0001~10),持续搅拌 2 小时,得到有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液;其中上述的第二溶剂为甲苯、氯仿、正己烷、环己烷、乙酸乙酯或乙醚中的任何一种;

[0043] (4) 将上述步骤(3)的有机-无机杂化钙钛矿材料悬浊溶液进行离心分离,离心机转速为 7500rpm,时间为 4 分钟,离心后,下层沉淀为杂化钙钛矿纳米片层或纳米棒,上清液为杂化钙钛矿量子点溶液;

[0044] (5) 将步骤(4)的杂化钙钛矿量子点溶液进行蒸馏,除去有机溶剂,将留下的固体在真空干燥箱 -0.1MPa、70℃ 下干燥 8 小时,得到杂化钙钛矿量子点材料。

[0045] 以下介绍本发明方法的实施例:

[0046] 实施例 1

[0047] 本实施例以油酸、2-乙基己胺为表面配体,制备 $CH_3NH_3PbI_3$ 量子点,具体步骤为:

[0048] (1) 碘化甲胺的制备

[0049] 用 10mL 移液管量取 5mL 质量分数为 30% 的甲胺乙醇溶液(纯度 >99.9%),置于 100mL 圆底烧瓶中,搅拌 10 分钟至均匀。在冰水浴环境下,边搅拌边向上述溶液中加入质量分数为 57% 的氢碘酸 5mL,在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时,得到澄清溶液。用旋转蒸发仪在 50℃、-0.1MPa 压力下减压蒸馏,除去溶剂。将旋蒸后留在圆底烧瓶内的产物用无水乙醚洗涤三次,抽滤,于真空干燥箱中 50℃、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到碘化甲胺粉末;

[0050] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0051] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 碘化甲胺、0.2mmol 碘化铅,用微量进样器加入

2-乙基己胺 40 μL , 用滴管加入油酸 1mL, 丙酮 10mL, 超声处理 5min, 得澄清透明棕黄色溶液, 用直径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯滤头对经过超声处理的溶液进行过滤, 取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0052] (3) 前驱体溶液与第二溶剂的除氧处理

[0053] 另取一 10mL 同位素瓶, 加入 10mL 正己烷, 分别用带针头的氮气将前驱体溶液和正己烷中的空气排尽, 将前驱体溶液和甲苯转移至手套箱中, 以进行下一步操作;

[0054] (4) 前驱体溶液与第二溶剂的混合

[0055] 将上述步骤 (3) 中的甲苯置于磁力搅拌器上快速搅拌, 用微量进样器吸取前驱体溶液, 逐滴滴入到快速搅拌的正己烷中, 隔 30s 滴入一滴 (一滴约 10 μL), 边滴加边用紫外灯监测, 直至加入 300 μL 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点的溶液为棕褐色, 在紫外灯下溶液发出昏暗的枚红色光。用荧光光谱仪测试该量子点的发光在近红外区, 发光峰位置为 726nm。图 2 为所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点的荧光光谱图。

[0056] 本实施例中如果加入 2-乙基己胺为 60 μL , 所得量子点发光波长为 740nm, 如果加入 2-乙基己胺为 20 μL , 所得量子点发光波长为 700nm。即不同的无机卤化物盐 / 长链有机胺比例可制备出不同发光波长的杂化钙钛矿量子点。

[0057] 实施例 2

[0058] 本实施例以丁酸、十八胺为表面配体制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 量子点, 具体步骤为:

[0059] (1) 氯化甲胺的制备

[0060] 用 10mL 移液管量取 5mL 质量分数为 30% 的甲胺乙醇溶液 (纯度 >99.9%), 置于 100mL 圆底烧瓶中, 搅拌 10 分钟至均匀, 在冰水浴环境下, 边搅拌边向上述溶液中加入质量分数为 37% 的浓盐酸 5mL, 在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时, 得到澄清溶液, 用旋转蒸发仪在 50°C、-0.1MPa 压力下蒸发, 除去溶剂, 将留在圆底烧瓶内的产物用无水乙醚冲洗三次, 抽滤, 于真空干燥箱中 50°C、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时, 得到氯化甲胺粉末;

[0061] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0062] 取一 10mL 同位素瓶, 加入 0.2mmol 氯化甲胺、0.2mmol 氯化铅、0.4mmol 十八胺, 用滴管加入丁酸 1mL, 二甲基亚砜 10mL, 超声处理 5 分钟, 得澄清透明无色溶液, 用 0.2 μm 聚四氟乙烯滤头对经过超声处理的溶液进行过滤, 取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0063] (3) 第二溶剂的准备

[0064] 另取一 10mL 同位素瓶, 加入 10mL 氯仿, 置于磁力搅拌器上快速搅拌, 以进行下一步操作;

[0065] (4) 量子点溶液的制备

[0066] 用微量进样器吸取前驱体溶液, 逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的氯仿中, 隔 30s 滴入一滴 (一滴约 10 μL), 边滴加边用紫外灯监测, 直至加入 1mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 量子点的氯仿溶液为浅蓝色, 在紫外灯照射下发出紫色光。用荧光光谱仪该量子点的发光在紫光区, 发光峰位置为 406nm;

[0067] (5) 量子点粉末的获得

[0068] 将步骤 (4) 所得的浅蓝色量子点溶液转移至蒸馏瓶中, 用减压蒸馏装置除去有机溶剂, 留下的固体在真空干燥箱中干燥 8h, 得到量子点的结晶粉末, 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 量子点粉末为白色。

[0069] 实施例 3

[0070] 本实施例以丙酸、正己胺为表面配体制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点, 具体步骤为:

[0071] (1) 溴化甲胺的制备

[0072] 用 10mL 移液管量取 5mL 质量分数为 30% 的甲胺乙醇溶液 (纯度 >99.9%), 置于 100mL 圆底烧瓶中, 搅拌 10 分钟至均匀, 在冰水浴环境下, 边搅拌边向上述溶液中加入质量分数为 49% 的氢溴酸 5mL, 在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时, 得到澄清溶液。用旋转蒸发仪在 50℃、-0.1MPa 压力下减压蒸馏, 除去溶剂, 将留在圆底烧瓶内的产物用无水乙醚洗涤三次, 抽滤, 于真空干燥箱中 50℃、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时, 得到溴化甲胺粉末;

[0073] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0074] 取一 10mL 同位素瓶, 加入 0.2mmol 溴化甲胺、0.2mmol 溴化铅, 再加入正己胺 0.4mmol, 用滴管加入丙酸 1mL, N,N-二甲基甲酰胺 10mL, 进行超声处理, 超声处理 5 分钟后, 得澄清透明无色溶液, 用 0.2 μm 聚四氟乙烯滤头对经过超声处理的溶液进行过滤, 取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0075] (3) 第二溶剂的准备

[0076] 另取一 10mL 同位素瓶, 加入 10mL 甲苯, 置于磁力搅拌器上快速搅拌, 以进行下一步操作;

[0077] (4) 量子点溶液的制备

[0078] 用微量进样器吸取前驱体溶液, 逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的甲苯中, 隔 30s 滴入一滴 (一滴约 10 μL), 边滴加边用紫外灯监测, 直至加入 1mL 的前驱体溶液。可观察到甲苯溶液中有棕黄色浑浊出现, 在紫外灯下为绿色;

[0079] (5) 量子点溶液后处理

[0080] 将步骤 (4) 所得量子点溶液转移至离心管中, 用 7500rpm 离心 10min, 可观察到离心管上层为亮绿色溶液, 下层为深黄色沉淀, 用滴管将上清液吸出, 即得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点的溶液。图 3 为所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点溶液在日光灯及紫外灯下的照片; 图 4 为所得量子点的吸收发射光谱, 该量子点的发光峰为 515nm。下层沉淀为杂化钙钛矿纳米片或纳米棒, 图 5 为下层沉淀的扫描电子显微镜照片;

[0081] (6) 量子点粉末的获得

[0082] 将步骤 (4) 所得亮绿色上清液转移至蒸馏瓶中, 用减压蒸馏装置除去有机溶剂, 留下的固体在真空干燥箱中烘干 8h, 得到量子点的结晶粉末, 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点粉末为黄绿色。图 6 为所得量子点的透射电子显微镜照片。

[0083] 本实施例所述步骤 (2) 中, 若不在第一溶剂中加入表面配体 (正己胺、丙酸), 而将表面配体加入步骤 (3) 所述的第二溶剂中, 同样可获得杂化钙钛矿量子点材料。

[0084] 实施例 4

[0085] 本实施例以正辛胺为表面配体, 制备 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{GeI}_4$ 量子点, 具体步骤为:

[0086] (1) 乙胺碘盐的制备

[0087] 用 10mL 移液管量取 5mL 乙胺 (纯度 >99.9%), 用无水乙醇稀释成体积百分比为 40% 的溶液, 置于 100mL 圆底烧瓶中, 搅拌 10 分钟至均匀, 在冰水浴环境下, 边搅拌边向上述溶液中加入质量分数为 49% 的氢碘酸 5mL, 在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时, 得到澄清溶液。用旋转蒸发仪在 50℃、-0.1MPa 压力下减压蒸馏, 除去溶剂, 将留在圆底烧瓶内的产物

用无水乙醚洗涤三次,抽滤,于真空干燥箱中 50℃、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到乙胺碘盐粉末;

[0088] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0089] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 乙胺碘盐、0.2mmol 碘化锗,用微量进样器加入正辛胺 40 μ L,用滴管加入乙腈 10mL,超声处理 5min,得澄清透明无色溶液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0090] (3) 第二溶剂的准备

[0091] 另取一 10mL 同位素瓶,加入 10mL 乙醚,置于磁力搅拌器上快速搅拌,以进行下一步操作;

[0092] (4) 量子点溶液的制备

[0093] 用微量进样器吸取前驱体溶液,逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的乙醚中,隔 5s 滴入一滴 (一滴约 10 μ L),直至加入 2mL 的前驱体溶液。可观察到溶液中有浑浊出现;

[0094] (5) 离心获得澄清溶液

[0095] 将步骤 (4) 所得的溶液转移至离心管中,7000rpm 离心 4min,用滴管将上层清液吸出,所得为墨黑色溶液,该溶液发光在红外区。

[0096] 实施例 5

[0097] 本实施例以油胺、正己胺为表面配体,制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 3$) 量子点,具体步骤为:

[0098] (1) 氯化甲胺的制备

[0099] 氯化甲胺的制备方法同实施例 2 步骤 (1) 中所述;

[0100] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0101] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 氯化甲胺、0.2mmol 溴化铅,用微量进样器加入正己胺 40 μ L,用滴管加入油胺 1mL, N, N- 二甲基甲酰胺 10mL,超声处理 5min,得澄清透明无色溶液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0102] (3) 第二溶剂的准备

[0103] 另取一 10mL 同位素瓶,加入 10mL 氯仿,置于磁力搅拌器上快速搅拌,以进行下一步操作;

[0104] (4) 量子点溶液的制备

[0105] 用微量进样器吸取前驱体溶液,逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的氯仿中,隔 10s 滴入一滴 (一滴约 10 μ L),直至加入 1mL 的前驱体溶液。可观察到溶液逐渐变浑浊,有绿色颗粒生成;

[0106] (5) 离心

[0107] 将步骤 (4) 所得的浑浊溶液转移至离心管中,7500rpm 离心 10min,上层清液为浅蓝色,沉淀为青色。上清液在紫外灯照射下呈蓝色。图 7 为所得量子点溶液在日光及紫外灯下的照片;图 8 为所得量子点的发射光谱。

[0108] 实施例 6

[0109] 本实施例以油酸、正辛胺为表面配体,制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 3$) 量子点,具体步骤为:

[0110] (1) 溴化甲胺的制备

[0111] 溴化甲胺的制备方法同实施例 3 步骤 (1) 中所述；

[0112] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0113] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 溴化甲胺、0.2mmol 碘化铅,用微量进样器加入正辛胺 40 μ L,用滴管加入油酸 1mL, THF10mL,超声处理 5min,得澄清透明浅黄色溶液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0114] (3) 第二溶剂的准备

[0115] 另取一 10mL 同位素瓶,加 10mL 环己烷,置于磁力搅拌器上快速搅拌,以进行下一步操作；

[0116] (4) 量子点溶液的制备

[0117] 用微量进样器吸取前驱体溶液,逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的环己烷中,隔 5s 滴入一滴 (一滴约 10 μ L),滴入 100 μ L 后,继续搅拌 5min,再次滴入 100 μ L,如此循环,直至加入 1mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 量子点的溶液为黑红色。在紫外灯下发出深红色光,用光谱仪测得发光峰为 650nm；

[0118] (5) 量子点粉末的获得

[0119] 将步骤 (4) 所得的黑红色量子点溶液转移至蒸馏瓶中,用减压蒸馏装置出去有机溶剂,得到量子点的结晶粉末,所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 量子点为黑红色粉末；

[0120] (6) 量子点粉末的封装

[0121] 将步骤 (5) 所得的量子点粉末重新溶解于甲苯中,称量适量 PMMA,加入量子点的环己烷溶液中,使 PMMA 在溶液中的质量分数为 5%。将混合溶液均匀铺展在表面皿上,放入通风橱中。待环己烷挥发完全后,将成型的 PMMA 薄膜从表面皿上揭下,得到量子点与 PMMA 的复合薄膜,该薄膜颜色为深红色。

[0122] 实施例 7

[0123] 本实施例以己酸、十二胺为表面配体,制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 量子点,具体步骤为：

[0124] (1) 碘化甲胺的制备

[0125] 碘化甲胺的制备方法同实施例 1 步骤 (1) 中所述；

[0126] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0127] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 碘化甲胺、0.2mmol 碘化锡,用微量进样器加入十二胺 40 μ L,用滴管加入己酸 1mL, N, N- 二甲基甲酰胺 10mL,进行超声处理,超声处理 5 分钟后,得澄清透明溶液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0128] (3) 第二溶剂的准备

[0129] 另取一 10mL 同位素瓶,加入 10mL 环己烷,以进行下一步操作；

[0130] (4) 前驱体溶液和第二溶剂的除氧处理

[0131] 分别用橡胶塞将盛有前驱体溶液和第二溶剂的同位素瓶塞好,用带针头的氮气排尽前驱体溶液及第二溶剂中的氧气,然后将前驱体溶液和第二溶剂转移至手套箱中；

[0132] (5) 量子点溶液的制备

[0133] 将步骤 (4) 中已除尽氧气的环己烷置于磁力搅拌器上快速搅拌,用微量进样器吸

取前驱体溶液,逐滴滴入快速搅拌的环己烷中,隔 30s 滴入一滴(一滴约 10 μ L),直至加入 100 μ L 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 量子点的溶液为黑色。

[0134] 实施例 8

[0135] 本实施例以油酸为表面配体,制备 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 量子点,具体步骤为:

[0136] (1) 苯乙胺碘盐的制备

[0137] 用 10mL 移液管量取 5mL 苯乙胺,置于 100mL 圆底烧瓶中,再加入 7.5mL 无水乙醇,稀释成体积分数为 40% 的苯乙胺乙醇溶液。搅拌 10 分钟至均匀,在冰水浴环境下,边搅拌边向上述溶液中加入质量分数为 57% 的氢碘酸 4mL,在冰水浴环境下持续搅拌 2 小时,得到澄清溶液,用旋转蒸发仪在 50 $^\circ\text{C}$ 、-0.1MPa 压力下蒸发,除去溶剂,得到苯乙胺碘盐的结晶粉末,用乙醚冲洗甲胺溴盐的结晶粉末三次,抽滤,于真空干燥箱中 50 $^\circ\text{C}$ 、-0.1MPa 压力下干燥 4 小时,得到浅黄色的苯乙胺碘盐粉末;

[0138] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0139] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 苯乙胺碘盐、0.2mmol 碘化铅,用滴管加入油酸 1mL, N, N- 二甲基甲酰胺 10mL,超声处理 5min,得澄清透明无色混合液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0140] (3) 第二溶剂的准备

[0141] 另取一 10mL 同位素瓶,加入 10mL 氯仿,置于磁力搅拌器上快速搅拌,以进行下一步操作;

[0142] (4) 量子点溶液的制备

[0143] 用微量进样器吸取前驱体溶液,逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的氯仿中,隔 5s 滴入一滴,直至加入 0.5mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 量子点的氯仿溶液为浅黄色。该量子点的发光峰位置为 530nm,附图 9 为所得量子点的发射光谱。

[0144] 实施例 9

[0145] 本实施例以癸酸为表面配体,制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ 量子点,具体步骤为:

[0146] (1) 溴化甲胺的制备

[0147] 溴化甲胺的制备方法同实施例 3 步骤 (1) 中所述;

[0148] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0149] 取一 10mL 同位素瓶,加入 0.2mmol 溴化甲胺、0.2mmol 溴化铜,用滴管加入癸酸 1mL, N, N- 二甲基甲酰胺 10mL,超声处理 5min,得澄清透明无色混合液,用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤,取澄清滤液作为反应前驱体溶液;

[0150] (3) 第二溶剂的准备

[0151] 另取一 10mL 同位素瓶,加入 10mL 甲苯,置于磁力搅拌器上快速搅拌,以进行下一步操作;

[0152] (4) 量子点溶液的制备

[0153] 用微量进样器吸取前驱体溶液,逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的甲苯中,隔 5s 滴入一滴,直至加入 0.5mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ 量子点的甲苯溶液为深紫色。

[0154] 实施例 10

[0155] 本实施例以戊酸、3- 乙烯基己胺为表面配体,制备 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{BiCl}_4$ 量子点,具体步

骤为：

[0156] (1) 苯乙胺碘盐的制备

[0157] 苯乙胺碘盐的制备方法同实施例 8 步骤 (1) 中所述；

[0158] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0159] 取一 10mL 同位素瓶，加入 0.2mmol 苯乙胺碘盐、0.2mmol 氯化铋，用滴管加入戊酸 1mL，3-乙炔基己胺 40 μ L，DMSO 10mL，超声处理 5min，得澄清透明无色混合液，用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤，取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0160] (3) 第二溶剂的准备

[0161] 另取一 10mL 同位素瓶，加入 10mL 环己烷，置于磁力搅拌器上快速搅拌，以进行下一步操作；

[0162] (4) 量子点溶液的制备

[0163] 用微量进样器吸取前驱体溶液，逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的环己烷中，隔 5s 滴入一滴，直至加入 0.5mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $(C_6H_5NH_3)_2BiCl_4$ 量子点的溶液为无色。

[0164] 实施例 11

[0165] 本实施例以辛酸、十六胺为表面配体，制备 $CH_3NH_3MnI_3$ 量子点，具体步骤为：

[0166] (1) 碘化甲胺的制备

[0167] 碘化甲胺的制备方法同实施例 1 步骤 (1) 中所述；

[0168] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0169] 取一 10mL 同位素瓶，加入 0.2mmol 碘化甲胺、0.2mmol 碘化锰，用滴管加入辛酸 1mL，十六胺 40 μ L，丙酮 10mL，超声处理 5min，得澄清透明无色混合液，用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤，取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0170] (3) 第二溶剂的准备

[0171] 另取一 10mL 同位素瓶，加入 10mL 环己烷，置于磁力搅拌器上快速搅拌，以进行下一步操作；

[0172] (4) 量子点溶液的制备

[0173] 用微量进样器吸取前驱体溶液，逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的环己烷中，隔 5s 滴入一滴，直至加入 0.5mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $CH_3NH_3MnI_3$ 量子点的溶液为紫黑色。

[0174] 实施例 12

[0175] 本实施例以丁胺为表面配体，制备 $CH_3NH_3SbCl_3$ 量子点，具体步骤为：

[0176] (1) 氯化甲胺的制备

[0177] 氯化甲胺的制备方法同实施例 2 步骤 (1) 中所述；

[0178] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0179] 取一 10mL 同位素瓶，加入 0.2mmol 氯化甲胺、0.2mmol 氯化铋，用滴管加入辛酸 40 μ L，丙酮 10mL，超声处理 5min，得澄清透明无色混合液，用 0.2 μ m 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤，取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0180] (3) 第二溶剂的准备

[0181] 另取一 10mL 同位素瓶，加入 10mL 正己烷，置于磁力搅拌器上快速搅拌，以进行下

一步操作；

[0182] (4) 量子点溶液的制备

[0183] 用微量进样器吸取前驱体溶液，逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的正己烷中，隔 5s 滴入一滴，直至加入 0.5mL 的前驱体溶液。可观察到所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SbCl}_3$ 量子点的溶液为无色。

[0184] 实施例 13

[0185] 本实施例以 2-丁基十四胺为表面配体，制备 $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 量子点，具体步骤为：

[0186] (1) 4-氨基-1-丁烯碘盐的制备

[0187] 4-氨基-1-丁烯碘盐的制备方法同实施例 4 步骤 (1) 中所述，将步骤 (1) 中的乙胺换为 4-氨基-1-丁烯；

[0188] (2) 反应前驱体溶液的制备

[0189] 取一 10mL 同位素瓶，加入 0.2mmol 4-氨基-1-丁烯碘盐、0.2mmol 碘化锡，用滴管加入 2-丁基十四胺 40 μL ，THF 10mL，超声处理 5min，得澄清透明浅红色混合液，用 0.2 μm 聚四氟乙烯滤头对经过超声波处理的混合液进行过滤，取澄清滤液作为反应前驱体溶液；

[0190] (3) 第二溶剂的准备

[0191] 另取一 10mL 同位素瓶，加入 10mL 氯仿，置于磁力搅拌器上快速搅拌，以进行下一步操作；

[0192] (4) 量子点溶液的制备

[0193] 用微量进样器吸取前驱体溶液，逐滴滴入到步骤 (3) 所述快速搅拌的氯仿中，隔 5s 滴入一滴，直至加入 0.5mL 前驱体溶液，可观察到所得 $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 量子点的溶液为红色。

[0194] 实施例 14

[0195] 本实施例以所制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点为基础，构造反式电致发光器件，具体步骤为：

[0196] (1) ITO 导电玻璃衬底的准备

[0197] 将 ITO 导电玻璃切割成 $2.5 \times 2.5\text{cm}^2$ 的方形基底，用去离子水冲洗，之后依次放入到丙酮、异丙醇中超声 15min，将清洗好的 ITO 导电玻璃泡在异丙醇中备用；

[0198] (2) 旋涂液的配制

[0199] 将 TIPD 溶于异丙醇中，配制成质量分数为 25% 的电子传输层材料的旋涂液；将制备好的杂化钙钛矿量子点溶于甲苯中，控制浓度为 10mg/ml，配制成量子点层的旋涂液；将 poly-TPD 粉末溶于氯苯溶液中，配置成质量分数为 10% 的空穴传输层材料的旋涂液。以上溶液分别用 0.22 μm 滤头过滤，将滤液转移至样品瓶中备用；

[0200] (3) 旋涂

[0201] 将处理好的 ITO 导电玻璃取出，置于匀胶机转盘上。用微量进样器吸取 TIPD 异丙醇溶液，滴到 ITO 表面，使溶液在 ITO 表面均匀覆盖一层，然后用 2000rpm 旋涂 30s，再依次旋涂量子点及空穴传输层，量子点及空穴传输层的旋涂方法同上。每次旋涂完后，将 ITO 置于热台上，70℃ 退火 15min；

[0202] (4) 蒸镀电极

[0203] 用真空镀膜仪在 poly-TPD 空穴传输层上蒸镀一层 AL 电极, 蒸镀 AL 电极的厚度为 100nm, 附图 10 为所构建电致发光器件的结构示意图。在电极两端加电压, 可观察到器件发出明亮的绿光, 随电压增大, 发光强度逐渐增强。

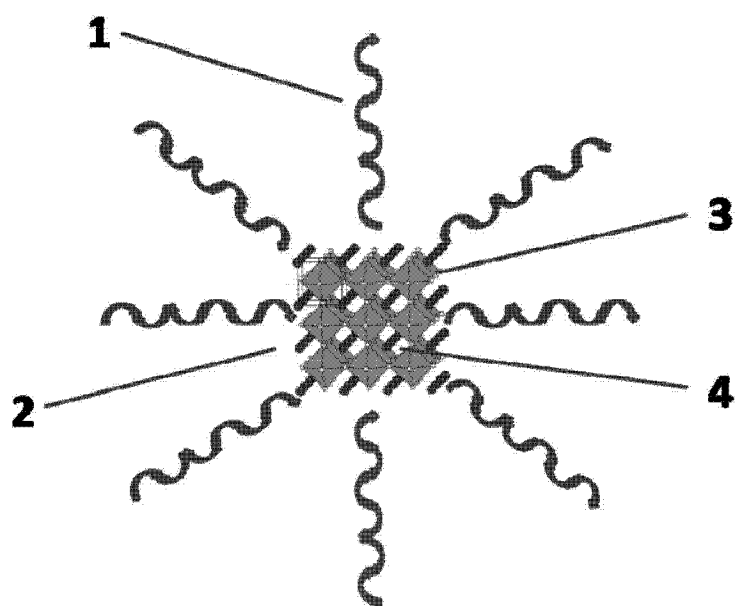


图 1

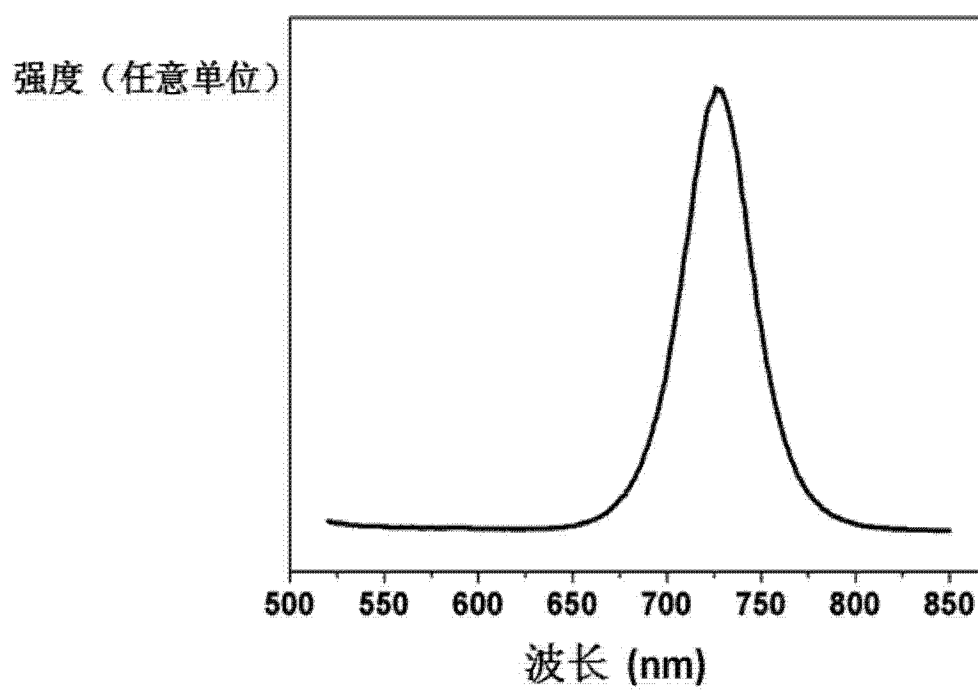


图 2

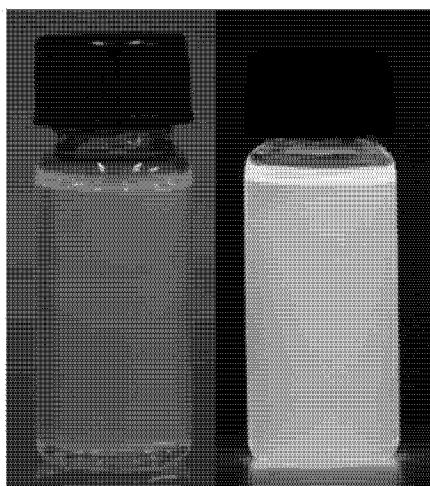


图 3

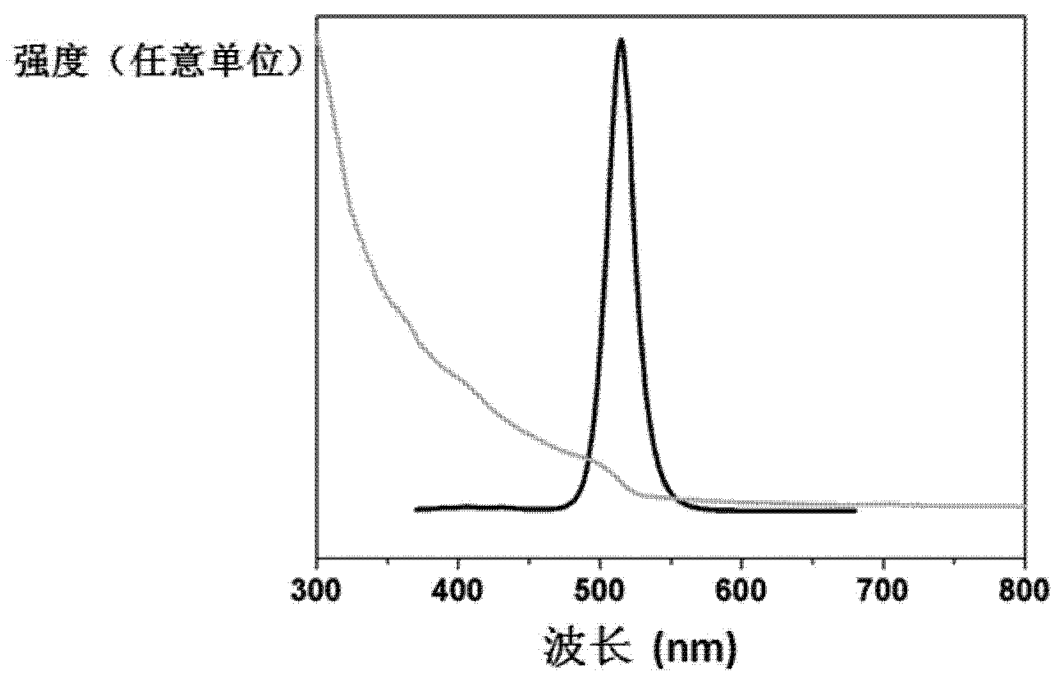


图 4

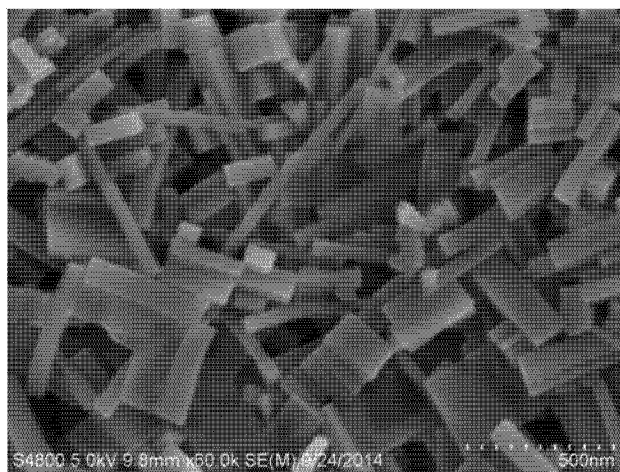


图 5

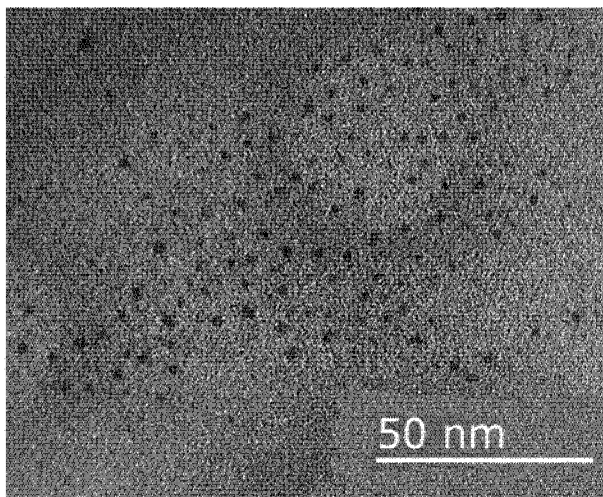


图 6

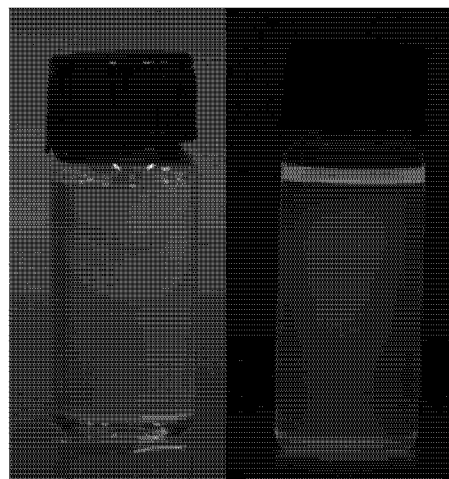


图 7

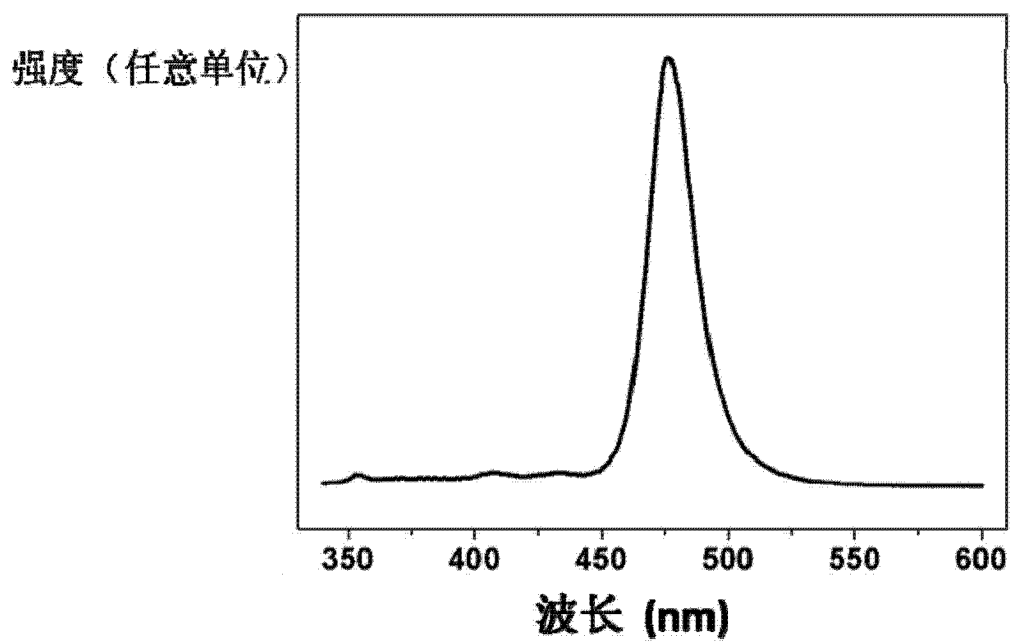


图 8

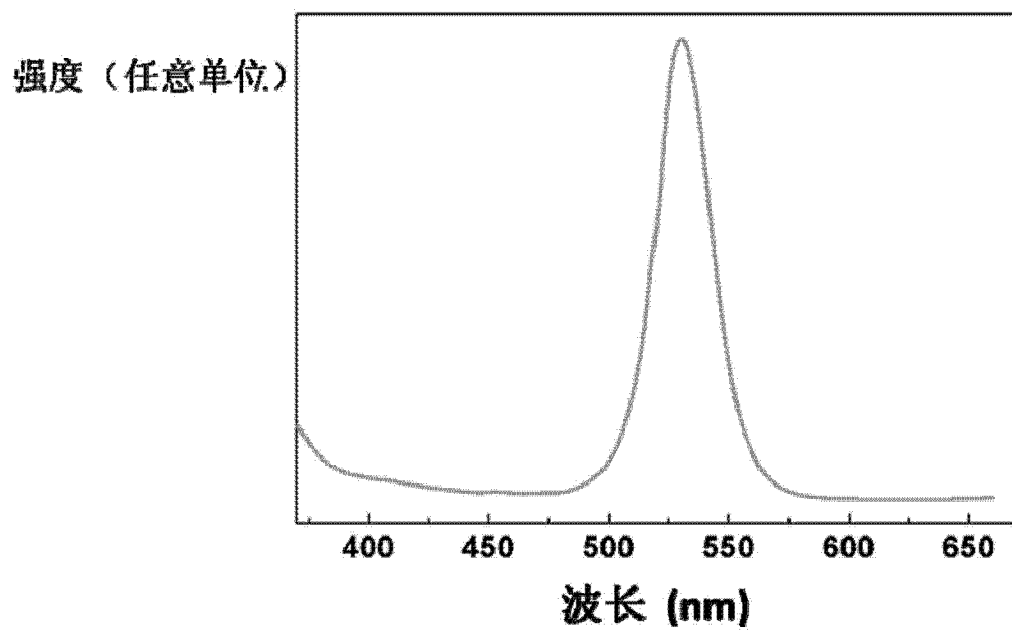


图 9

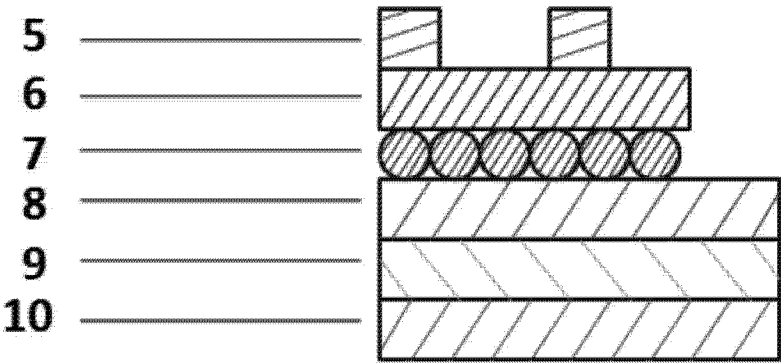


图 10

专利名称(译)	一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104388089A	公开(公告)日	2015-03-04
申请号	CN201410612348.6	申请日	2014-11-04
[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 张峰 吴显刚 黄海龙 牛玉玮		
发明人	钟海政 张峰 吴显刚 黄海龙 牛玉玮		
IPC分类号	C09K11/87 C09K11/66 C09K11/61 C09K11/75 C09K11/02 H01L33/50		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/65 C09K11/664 C09K11/7492 C09K11/755 H01L33/50 B01D17/047 B01J13/08 C09K11/02 C09K11/06 C09K11/61 C09K11/66 C09K11/75 C09K11/87 C09K2211/10 C09K2211/188 H01L51/0003 H01L51/0077 H01L51/502 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5206 H01L51/5234 H01L2251/301 H01L2251/308		
代理人(译)	罗文群		
其他公开文献	CN104388089B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种高荧光量子产率杂化钙钛矿量子点及其制备方法，属于纳米材料、光电材料制备技术领域。该杂化钙钛矿量子点该量子点材料由内核和表面配体组成，内核的结构式为： $R_1NH_3AB_3$ 或 $(R_2NH_3)2AB_4$ 。本方法合成出的有机-无机杂化钙钛矿量子点表面包覆着表面配体，可以稳定分散在甲苯、氯仿等多种有机溶剂中，为杂化钙钛矿量子点材料的加工应用提供极大便利。本方法制备的量子点材料，荧光量子产率高达60%，半峰宽在20nm左右，发光色纯度高，在电致发光、高性能显示器件、激光、非线性光学器件中很大优势。本方法通过调控合成工艺来控制量子点粒径和组分，可以获得发光波长覆盖整个可见光区域的杂化钙钛矿量子点材料，在高色域LED、平板显示等领域有广阔应用前景。

