



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107384371 B

(45)授权公告日 2019.10.11

(21)申请号 201710668893.0

(22)申请日 2017.08.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107384371 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(73)专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
2号楼1110信箱

(72)发明人 费广涛 胡泽敏

(74)专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/62(2006.01)

(56)对比文件

WO 2016145109 A1,2016.09.15,全文.

US 2015299567 A1,2015.10.22,全文.

JP S52146581 A,1977.12.06,全文.

CN 106384765 A,2017.02.08,全文.

CN 106409933 A,2017.02.15,全文.

US 2013171056 A1,2013.07.04,全文.

Jong-Hoon Kim et al..A near-ideal
color rendering white solid-state
lighting device copackaged with two
color-separated Cu-X-S (X = Ga, In)
quantum dot emitters.《J. Mater. Chem. C》
.2017,6755-6761.

审查员 张保集

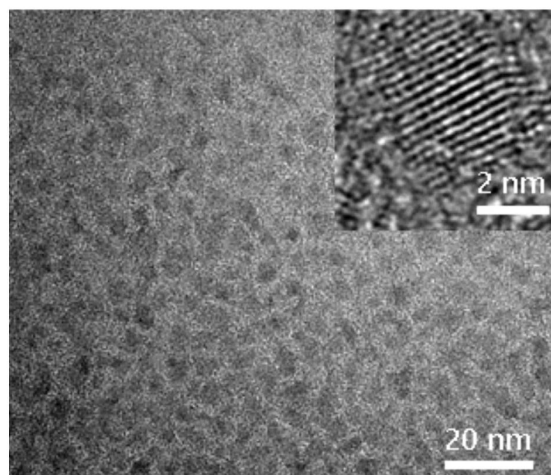
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法。材料由铜镓硫量子点核和其外包覆的硫化锌壳组成,其中,核的化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$ 、核直径为2-10nm,硫化锌壳的壳厚为0.3-3nm;方法为先将铜源、镓源和硫源混合后,置于惰性气氛下加热和保温后,升温反应,得到CuGaS量子点反应液,再将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中保温后,向其中加入正己烷和乙醇并搅拌,得到悬浊液,对悬浊液进行固液分离处理,制得目的产物。它的受激发射光谱达到了520-620nm的宽波段范围,且输出光谱的发光峰位置可调,以及发光峰位置为550nm的黄绿光量子点的量子效率高达75%,使其极易于广泛地商业化应用于光致发光器件和电致发光器件领域。



1. 一种CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,包括高温热注入法,其特征在于主要步骤如下:

步骤1,先按照铜源、镓源和硫源的重量比为0.05-5:1:20-30的比例,将三者混合后,置于惰性气氛下加热至100-120℃并保温5-30min,得到混合物,其中,硫源为正十二硫醇,再将混合物升温至220-300℃下反应2-20min,得到CuGaS量子点反应液;

步骤2,先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:0.8-5的比例,将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于210-280℃下保温30-90min,得到反应溶胶,再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:0.8-1.2:2.5-3.5的比例,向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌,得到悬浊液;

步骤3,对悬浊液进行固液分离处理,制得CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料;

所述CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料中的铜镓硫量子点核的化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$,其中的 $0.18 \leq x \leq 2.5$,铜镓硫量子点核的核直径为2-10nm,硫化锌壳的壳厚为0.3-3nm。

2. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是对制得的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料使用正己烷或丙酮或三氯甲烷和乙醇或甲醇清洗后,进行固液分离处理。

3. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是铜源为碘化亚铜,或乙酸亚铜,或氯化亚铜,或氯化铜,或硝酸铜,或硫酸铜。

4. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是镓源为乙酰丙酮镓,或硫酸镓,或氯化镓,或硝酸镓。

5. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是惰性气氛为氮气气氛,或氩气气氛,或氦气气氛,或氙气气氛。

6. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是锌前驱液为0.18-0.63g/L的锌源油酸溶液、0.367-1.26g/L的锌源十八碳烯溶液、0.367-1.26g/L的锌源正十二硫醇溶液中的一种或两种以上的混合溶液。

7. 根据权利要求6所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是锌源为乙酸锌,或硬脂酸锌,或氯化锌,或硫酸锌,或硝酸锌。

8. 根据权利要求1所述的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是固液分离处理为离心或过滤分离,离心分离时的转速为6000-10000r/min、时间为1-10min。

CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种量子点材料及制备方法,尤其是一种CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 量子点又称“纳米晶”,是一种准零维材料。由于其特殊的物理化学性质,量子点被认为是一种优异的光电传感、发光、光电转换和生物探针材料。

[0003] 近期,人们为了获得发射白光的固态发光器件,做出了不懈的努力,如题为“Synthesis of highly white-fluorescent Cu-Ga-S quantum dots for solid-state lighting devices”,Chem.Comm.,2016,52,709(高亮白光铜镓硫量子点合成及固态发光器件制备,《化学通讯》2016年第52卷第709页)的文章。该文中提及的固态发光器件由铜镓硫量子点核与其外包覆的硫化锌壳构成,其中,铜镓硫量子点核中的铜镓比例为1比8;固态发光器件的制备方法包括高温热注入法,具体过程为先对碘化亚铜、碘化镓、正十二硫醇和油胺,以及硫粉和十八烯使用高温热注入法获得量子点核反应液,再将乙酸锌的正十二硫醇、十八烯和油酸的混合液,以及硬脂酸锌的正十二硫醇和十八烯的混合液分别于220℃和250℃下加入量子点核反应液中并保温后,经离心清洗获得产物。这种产物虽可实现白光的发射,却和其制备方法都存在着不足之处,首先,产物发射的白光主要由两个分别位于颜色为蓝靛色、波长为470nm和颜色为绿色、波长为567nm的发光峰组成,并且,470nm的发光峰要强于567nm的发光峰,这个两个发光峰同时出现且位置不可调;其次,制备方法不能获得发射更宽泛波段范围白光的产物。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处,提供一种发射绿光到红光的单色光的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0005] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法。

[0006] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为,CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料由铜镓硫量子点核和其外包覆的硫化锌壳组成,特别是:

[0007] 所述铜镓硫量子点核的化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$,其中的 $0.18 \leq x \leq 2.5$,所述化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$ 的铜镓硫量子点核的核直径为2-10nm;

[0008] 所述硫化锌壳的壳厚为0.3-3nm。

[0009] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为,上述CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法包括高温热注入法,特别是主要步骤如下:

[0010] 步骤1,先按照铜源、镓源和硫源的重量比为0.05-5:1:20-30的比例,将三者混合后,置于惰性气氛下加热至100-120℃并保温5-30min,得到混合物,再将混合物升温至220-300℃下反应2-20min,得到CuGaS量子点反应液;

[0011] 步骤2,先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:0.8-5的比例,将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于210-280℃下保温30-90min,得到反应溶胶,再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:0.8-1.2:2.5-3.5的比例,向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌,得到悬浊液;

[0012] 步骤3,对悬浊液进行固液分离处理,制得CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0013] 作为CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料的制备方法的进一步改进:

[0014] 优选地,对制得的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料使用正己烷或丙酮或三氯甲烷和乙醇或甲醇清洗后,进行固液分离处理。

[0015] 优选地,铜源为碘化亚铜,或乙酸亚铜,或氯化亚铜,或氯化铜,或硝酸铜,或硫酸铜。

[0016] 优选地,镓源为乙酰丙酮镓,或硫酸镓,或氯化镓,或硝酸镓。

[0017] 优选地,硫源为正十二硫醇,或辛硫醇,或十六硫醇,或3-巯基丙酸,或己硫醇。

[0018] 优选地,惰性气氛为氮气气氛,或氩气气氛,或氦气气氛,或氟气气氛。

[0019] 优选地,锌前驱液为0.18-0.63g/L的锌源油酸溶液、0.367-1.26g/L的锌源十八碳烯溶液、0.367-1.26g/L的锌源正十二硫醇溶液中的一种或两种以上的混合溶液。

[0020] 优选地,锌源为乙酸锌,或硬脂酸锌,或氯化锌,或硫酸锌,或硝酸锌。

[0021] 优选地,固液分离处理为离心或过滤分离,离心分离时的转速为6000-10000r/min、时间为1-10min。

[0022] 相对于现有技术的有益效果是:

[0023] 其一,对制得的目的产物分别使用透射电镜、X射线衍射仪和稳态寿命荧光光谱仪进行表征,由其结果并结合制备过程可知,目的产物为核壳结构;其中,核为化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$ 的铜镓硫量子点,其中的 $0.18 \leq x \leq 2.5$,核的直径为2-10nm;壳为厚0.3-3nm的硫化锌壳。这种由铜镓硫量子点核与硫化锌壳组装成的目的产物,既由于铜镓硫量子点的发光特质,又因硫化锌壳的辅助发光性能,尤其是铜镓硫量子点核中铜镓比例的优化设置——1-4:4-1,使目的产物受激发射光谱的波段范围有了极大的拓展,达到了520-620nm的宽范围,即发光的波段范围涵盖了自绿色光至红色光的宽泛范围,且可人为地调节其输出的发光峰位置。

[0024] 其二,制备方法简单、科学、有效。不仅制得了发射绿光到红光的单色光的目的产物——CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料,还使其具有了输出的发光峰位置可调的性能,更有着发光峰位置为550nm的黄绿光量子点的量子效率高达75%的特点;进而使目的产物极易于广泛地商业化应用于光致发光器件和电致发光器件领域。

附图说明

[0025] 图1是对制备方法制得的目的产物使用透射电镜(TEM)进行表征的结果之一。图中右上角的插图为其高倍率的TEM图像;由该TEM图像可看出,目的产物为核壳结构。

[0026] 图2是对制得的目的产物使用X射线衍射(XRD)仪进行表征的结果之一。XRD谱图底部的曲线分别为立方ZnS和黄铜矿 $CuGaS_2$ 的XRD标准谱线,中部的曲线为目的产物的XRD谱线,上部的曲线为CuGaS量子点的XRD谱线;由其可看出,CuGaS量子点为黄铜矿结构,覆盖了ZnS壳层之后,其结构显示为立方ZnS的结构。

[0027] 图3是对制得的量子点核中不同铜镓比例的目的产物使用稳态寿命荧光光谱仪进行表征的结果之一。表征时激发光的波长为365nm;由该图可知,目的产物受紫外光激发后,其发光的波段范围为520-620nm,且通过改变量子点核中铜镓的比例,可以调节目的产物的发光波长。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0029] 首先从市场购得或自行制得:

[0030] 作为铜源的碘化亚铜、乙酸亚铜、氯化亚铜、氯化铜、硝酸铜和硫酸铜;

[0031] 作为镓源的乙酰丙酮镓、硫酸镓、氯化镓和硝酸镓;

[0032] 作为硫源的正十二硫醇、辛硫醇、十六硫醇、3-巯基丙酸和己硫醇;

[0033] 作为惰性气氛的氮气气氛、氩气气氛、氦气气氛和氙气气氛;

[0034] 作为锌前驱液的0.18-0.63g/L的锌源油酸溶液、0.367-1.26g/L的锌源十八碳烯溶液和0.367-1.26g/L的锌源正十二硫醇溶液。

[0035] 作为锌源的乙酸锌、硬脂酸锌、氯化锌、硫酸锌和硝酸锌;

[0036] 正己烷;

[0037] 乙醇。

[0038] 接着:

[0039] 实施例1

[0040] 制备的具体步骤为:

[0041] 步骤1,先按照铜源、镓源和硫源的重量比为0.05:1:30的比例,将三者混合后,置于惰性气氛下加热至100℃并保温30min;其中,铜源为碘化亚铜,镓源为乙酰丙酮镓,硫源为正十二硫醇,惰性气氛为氩气气氛,得到混合物。再将混合物升温至220℃下反应20min,得到CuGaS量子点反应液。

[0042] 步骤2,先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:0.8的比例,将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于210℃下保温90min;其中,锌前驱液为0.18g/L的锌源油酸溶液,锌源为乙酸锌,得到反应溶胶。再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:0.8:3.5的比例,向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌,得到悬浊液。

[0043] 步骤3,对悬浊液进行固液分离处理;其中,固液分离处理为离心(或过滤)分离,其转速为6000r/min、时间为10min,制得近似于图1所示,以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0044] 实施例2

[0045] 制备的具体步骤为:

[0046] 步骤1,先按照铜源、镓源和硫源的重量比为0.5:1:28的比例,将三者混合后,置于惰性气氛下加热至105℃并保温24min;其中,铜源为碘化亚铜,镓源为乙酰丙酮镓,硫源为正十二硫醇,惰性气氛为氩气气氛,得到混合物。再将混合物升温至240℃下反应15.5min,得到CuGaS量子点反应液。

[0047] 步骤2,先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:1.85的比例,将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于228℃下保温75min;其中,锌前驱液为0.3g/L的锌源油

酸溶液, 锌源为乙酸锌, 得到反应溶胶。再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:0.9:3.25的比例, 向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌, 得到悬浊液。

[0048] 步骤3, 对悬浊液进行固液分离处理; 其中, 固液分离处理为离心(或过滤)分离, 其转速为7000r/min、时间为7.5min, 制得近似于图1所示, 以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0049] 实施例3

[0050] 制备的具体步骤为:

[0051] 步骤1, 先按照铜源、镓源和硫源的重量比为1:1:25的比例, 将三者混合后, 置于惰性气氛下加热至110℃并保温18min; 其中, 铜源为碘化亚铜, 镓源为乙酰丙酮镓, 硫源为正十二硫醇, 惰性气氛为氩气气氛, 得到混合物。再将混合物升温至260℃下反应11min, 得到CuGaS量子点反应液。

[0052] 步骤2, 先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:2.9的比例, 将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于245℃下保温60min; 其中, 锌前驱液为0.41g/L的锌源油酸溶液, 锌源为乙酸锌, 得到反应溶胶。再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:1:3的比例, 向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌, 得到悬浊液。

[0053] 步骤3, 对悬浊液进行固液分离处理; 其中, 固液分离处理为离心(或过滤)分离, 其转速为8000r/min、时间为5min, 制得如图1所示, 以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0054] 实施例4

[0055] 制备的具体步骤为:

[0056] 步骤1, 先按照铜源、镓源和硫源的重量比为3:1:23的比例, 将三者混合后, 置于惰性气氛下加热至115℃并保温12min; 其中, 铜源为碘化亚铜, 镓源为乙酰丙酮镓, 硫源为正十二硫醇, 惰性气氛为氩气气氛, 得到混合物。再将混合物升温至280℃下反应6.5min, 得到CuGaS量子点反应液。

[0057] 步骤2, 先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:3.95的比例, 将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于263℃下保温45min; 其中, 锌前驱液为0.51g/L的锌源油酸溶液, 锌源为乙酸锌, 得到反应溶胶。再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:1.1:2.75的比例, 向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌, 得到悬浊液。

[0058] 步骤3, 对悬浊液进行固液分离处理; 其中, 固液分离处理为离心(或过滤)分离, 其转速为9000r/min、时间为2.5min, 制得近似于图1所示, 以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0059] 实施例5

[0060] 制备的具体步骤为:

[0061] 步骤1, 先按照铜源、镓源和硫源的重量比为5:1:20的比例, 将三者混合后, 置于惰性气氛下加热至120℃并保温5min; 其中, 铜源为碘化亚铜, 镓源为乙酰丙酮镓, 硫源为正十二硫醇, 惰性气氛为氩气气氛, 得到混合物。再将混合物升温至300℃下反应2min, 得到CuGaS量子点反应液。

[0062] 步骤2, 先按照CuGaS量子点反应液和锌前驱液的体积比为1:5的比例, 将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中于280℃下保温30min; 其中, 锌前驱液为0.63g/L的锌源油酸

溶液, 锌源为乙酸锌, 得到反应溶胶。再按照反应溶胶、正己烷和乙醇的体积比为1:1.2:2.5的比例, 向反应溶胶中加入正己烷和乙醇并搅拌, 得到悬浊液。

[0063] 步骤3, 对悬浊液进行固液分离处理; 其中, 固液分离处理为离心(或过滤)分离, 其转速为10000r/min、时间为1min, 制得近似于图1所示, 以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0064] 再分别选用作为铜源的碘化亚铜或乙酸亚铜或氯化亚铜或氯化铜或硝酸铜或硫酸铜, 作为镓源的乙酰丙酮镓或硫酸镓或氯化镓或硝酸镓, 作为硫源的正十二硫醇或辛硫醇或十六硫醇或3-巯基丙酸或己硫醇, 作为惰性气氛的氮气气氛或氩气气氛或氦气气氛或氙气气氛, 作为锌前驱液的0.18-0.63g/L的锌源油酸溶液、0.367-1.26g/L的锌源十八碳烯溶液、0.367-1.26g/L的锌源正十二硫醇溶液中的一种或两种以上的混合溶液, 作为锌源的乙酸锌或硬脂酸锌或氯化锌或硫酸锌或硝酸锌, 重复上述实施例1-5, 同样制得了如或近似于图1所示, 以及如图2和图3中的曲线所示的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料。

[0065] 若为获得较高纯度和品质的目的产物, 可再对制得的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料使用正己烷或丙酮或三氯甲烷和乙醇或甲醇清洗后, 进行固液分离处理。

[0066] 显然, 本领域的技术人员可以对本发明的CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

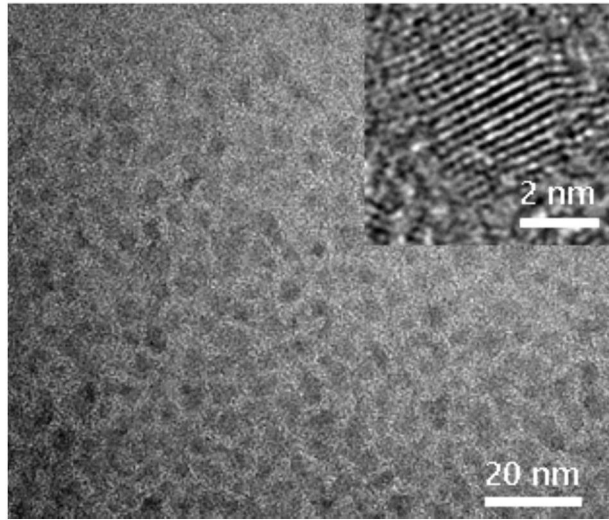


图1

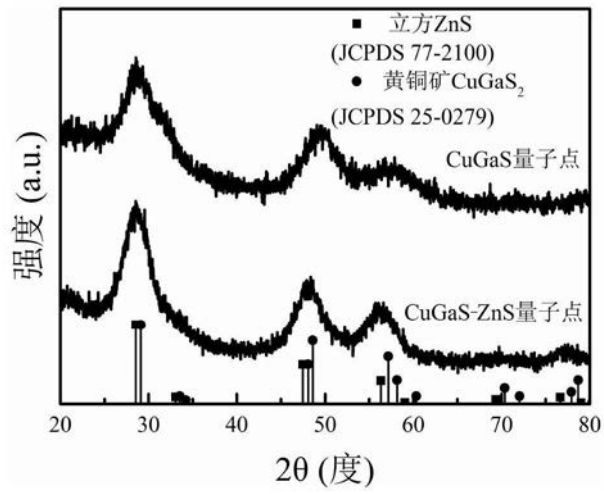


图2

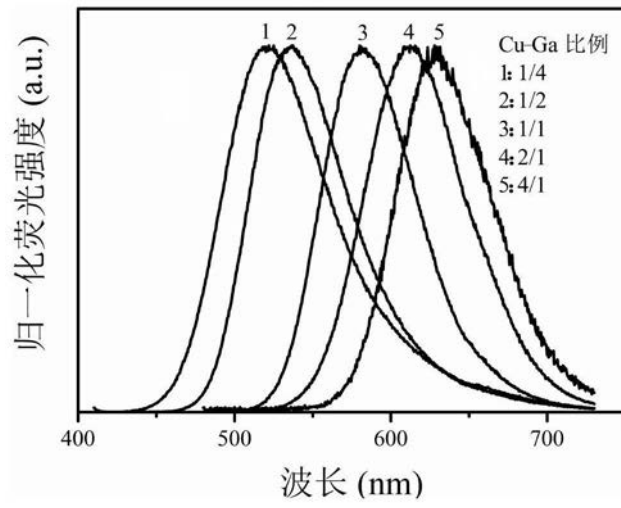


图3

专利名称(译)	CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN107384371B	公开(公告)日	2019-10-11
申请号	CN201710668893.0	申请日	2017-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院合肥物质科学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院合肥物质科学研究院		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院合肥物质科学研究院		
[标]发明人	费广涛 胡泽敏		
发明人	费广涛 胡泽敏		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/62		
其他公开文献	CN107384371A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种CuGaS-ZnS核壳结构量子点材料及其制备方法。材料由铜镓硫量子点核和其外包覆的硫化锌壳组成，其中，核的化学分子式为 $Cu_xGa_{1.33-0.33x}S_2$ 、核直径为2-10nm，硫化锌壳的壳厚为0.3-3nm；方法为先将铜源、镓源和硫源混合后，置于惰性气氛下加热和保温后，升温反应，得到CuGaS量子点反应液，再将锌前驱液注入到CuGaS量子点反应液中保温后，向其中加入正己烷和乙醇并搅拌，得到悬浊液，对悬浊液进行固液分离处理，制得目的产物。它的受激发射光谱达到了520-620nm的宽波段范围，且输出光谱的发光峰位置可调，以及发光峰位置为550nm的黄绿光量子点的量子效率高达75%，使其极易于广泛地商业化应用于光致发光器件和电致发光器件领域。

