



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109233809 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201811214578.1

(22)申请日 2018.10.17

(71)申请人 广东远合工程科技有限公司

地址 528226 广东省佛山市南海区狮山镇  
广东新光源产业基地核心区内B区1座  
5层之一

(72)发明人 方倩 崔波

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C09K 11/66(2006.01)

C09K 11/67(2006.01)

C09K 11/64(2006.01)

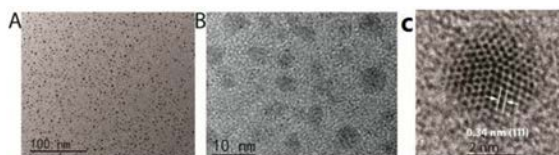
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备

(57)摘要

本发明提出的一种用于一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备,通过采用无机-有机钙钛矿纳米材料,通过调节尺寸,形貌,组分配比可以调控其光致发光区域,实现400-900nm的宽谱发射,同时采用热致晶体的复合修饰,能使各种颜色发光效率高达80%以上,红光高达90%。钙钛矿量子点与热致发光晶体形成核壳纳米结构,通过调控核壳层粒径与膜厚,可有效调节材料性质,稳定性高,折射率高,发光性能高,可有效的利用LED芯片半导体的高辐射热量进一步降低LED热损并提高发光效率和光强度。



1. 本发明提出了一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备, 通过钙钛矿纳米材料的尺寸、构型、掺杂实现可见光区发射覆盖, 同时引入热致发光壳层材料修饰界面, 可有效的利用LED芯片半导体的高辐射热量进一步降低LED热损并提高发光效率和光强度。

本发明的目的通过一下技术方案实现, 包括以下步骤:

- 1) 制备钙钛矿纳米材料, 作为前体材料A;
- 2) 制备表面改性的热致发光晶体, 作为前体材料B;
- 3) 将前提材料A和B混合, 经过特殊工艺得到热致光致复合双功能核壳材料。

2. 根据权利要求1所述, 上述的前提A材料, 其特征在于其中所述的钙钛矿纳米的化学式为 $A_xB_yX_z$ 其中, A可以为正一价金属离子Na、K、Li、Cs、Rb、Fr; 也可选用 $CH_3NH_3$ 、 $CH_2NH_2$ 、乙胺、丙胺、丁胺类链状胺或苯胺类芳香胺的一种或多种的组合。其中M为铍、镁、钙、锶、钡、镭、铝、镓、铟、铊、锡、铅、铋、铊、铊、铊、铁、钴、铜、钪中的一种或多种组合。X为阴离子, 可以是氟、氯、溴、碘中的一种或一种以上的组合。其中 $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ 。

3. 根据权利要求1所述, 上述的前提A材料, 其特征在于其中所述的钙钛矿纳米材料为量子点材料。

4. 根据权利要求3所述, 上述的前提A材料, 其特征在于所述的量子点的制作方式可选用高温注射法、常温过饱和法、配体调控再沉淀法、微波热合法中的一种或多种组合。

5. 根据权利要求4所述, 上述的前提A材料, 其特征在于所述的高温注射方法, 温度控制为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间。

6. 根据权利要求4所述, 上述的前提A材料, 其特征在于所述的配体调控再沉淀法中配体可选用丙硫醇, 胺基乙醇, 巯基乙醇, 乙二醇, PVP, 十二硫醇, 十二胺, 油酸, 乙二硫醇, 甲硫醇, 1, 3-丙二硫醇, 半胱氨酸, 胺基丁酸, 卡托普利, 辅酶A, 谷胱甘肽中的一种或多种组合。

7. 根据权利要求1所述, 上述的前提B材料, 其特征在于其中所述的热致发光晶体可以选 $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ ,  $\text{WO}_3\text{:Y}$ ,  $\text{AlN:Ta}$ ,  $\text{SiC:Ti}$ 中的一种或多种组合。

8. 根据权利要求1所述, 上述的前提B材料, 其特征在于所述的表面改性热致发光晶体, 其中的表面改性剂选用缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、植酸、三苯基膦、石墨烯量子点、石墨炔、水合肼中的一种多种组合。

9. 根据权利要求1所述, 上述的前提材料双功能核壳材料, 其特征在于所述的混合工艺可选用水热法、共沉淀法、微波烧结、电化学沉积中的一种或多种组合。

10. 根据权利要求1所述, 上述的核壳复合双功能材料, 核层材料为粒径选在 $20\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ , 壳层厚度选为 $20\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 之间。



[0012] 上述的前提A材料,其特征在于所述的量子点的制作方式可选用高温注射法、常温过饱和法、配体调控再沉淀法、微波热合法中的一种或多种组合。

[0013] 上述的前提A材料,其特征在于所述的高温注射方法,温度控制为200~ 300℃之间。

[0013] 上述的前提A材料,其特征在于所述的配体调控再沉淀法中配体可选用丙硫醇,胺基乙醇,巯基乙醇,乙二醇,PVP,十二硫醇,十二胺,油酸,乙二硫醇,甲硫醇,1,3-丙二硫醇,半胱氨酸,胺基丁酸,卡托普利,辅酶A,谷胱甘肽中的一种或多种组合。

[0014] 上述的前提B材料,其特征在于其中所述的热致发光晶体可以选 a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sr,WO<sub>3</sub>:Y,AlN:Ta,SiC:Ti中的一种或多种组合。

[0015] 上述的前提B材料,其特征在于所述的表面改性热致发光晶体,其中的表面改性剂选用缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、植酸、三苯基膦、石墨烯量子点、石墨炔、水合肼中的一种多种组合。

[0016] 上述的前提材料双功能核壳材料,其特征在于所述的混合工艺可选用水热法、共沉淀法、微波烧结、电化学沉积中的一种或多种组合。

[0017] 上述的核壳复合双功能材料,核层材料为粒径选在20nm~2μm,壳层厚度选为20nm~200nm之间。

[0018] 本发明提出的一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备方法,其优点是采用无机-有机钙钛矿纳米材料,通过调节尺寸,形貌,组分配比可以调控其光致发光区域,实现400-900nm的宽谱发射,同时采用热致晶体的复合修饰,能使各种颜色发光效率高达80%以上,红光高达90%。

[0019] 发明提出的用于一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备方法,其优点在于采用核壳材料结构,修饰材料表面性质,减少缺陷密度,提高发光效率;同时采用表面改性工艺,增加核壳材料的热稳定性及光稳定性以及折射系数。避免高温工艺,条件温和绿色环保,工艺简单,适应于批量化生产。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明实例1-3所制备的钙钛矿纳米材料的SEM图。

[0021] 图2为本发明实例1-4所制备的热致发光晶体的热致发光图。

[0022] 图3为本发明实例1-4所制备的核壳双功能材料的SEM图。

## 具体实施方式

[0023] 实例1

[0024] 制备钙钛矿量子点材料:SnI<sub>2</sub> (DMSO) 于二苯醚溶液中制备1.0M前体溶液与1ml油胺混合加热至250度,氮气保护下,将CsBr的二苯醚溶液(浓度为 0.5M)以1μl/s的速度注射进密闭反应体系,在持续加热1h,反应冷却后加入无水乙醇/乙醚体系离心得到固体,真空干燥1h最终得到钙钛矿量子点材料 CsSn<sub>2</sub>I<sub>4</sub>Br。

[0025] 制备表面改性热致发光晶体:将a-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C晶体与石墨烯量子点醇溶剂按质量比为10:1混合后,加入2ml甲烷磺酸,置于水热反应釜中,加热120℃,反应4h,成乳状黑色液体,后经微波振荡1h,采用纳米过滤得到改性热致发光晶体Graphene@a-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C。

[0026] 将钙钛矿量子点 $\text{CsSn}_2\text{I}_4\text{Br}$ 与改性热致发光晶体 $\text{Graphene@a-A}_2\text{O}_3:\text{C}$ 按8:1的质量比共混于1.5M的PVP水溶液,水热反应100度3h,后离心30min,干燥30min得到 $\text{Graphene@a-A}_2\text{O}_3:\text{C}(20\text{nm})@\text{CsSn}_2\text{I}_4\text{Br}(50\text{nm})$ 。

[0027] 实例2

[0028] 制备钙钛矿量子点材料: $\text{SnBr}_2$ 与 $\text{TiCl}_4$ 按质量比6:1溶于1,3-二甲基-咪唑啉酮溶液中制备1.5M前体溶液混,加热至180度,氮气保护下,将 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ 的二苯醚溶液(浓度为1M)以1ul/s的速度注射进密闭反应体系,在持续加热4h,反应冷却后加入无水乙醇/乙醚体系离心得到固体,真空干燥1h最终得到钙钛矿量子点材料 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{SnTi}_{0.5}\text{Br}_3\text{Cl}_2$ 。

[0029] 制备表面改性热致发光晶体:将 $\text{HfO}_2$ 晶体与植酸、三苯基膦按质量比20:0.5:0.5混合后,加入2ml吡咯烷酮,置于水热反应釜中,加热120℃,反应2h,成乳状液体,后经微波振荡1h,采用纳米过滤得到改性热致发光晶体 $\text{a-HfO}_2$ 。

[0030] 将钙钛矿量子点 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{SnTi}_{0.5}\text{Br}_3\text{Cl}_2$ 与改性热致发光晶体 $\text{a-HfO}_2$ 按4:1的质量比共混于1.2M的PEG水溶液,水热反应110度3h,后离心30min,干燥30min得到 $\text{a-HfO}_2(40\text{nm})@\text{CsSn}_2\text{I}_4\text{Br}(100\text{nm})$ 。

[0031] 实例3

[0032] 制备钙钛矿量子点材料: $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\text{ErNO}_3$ 按质量比3:0.5:0.1溶于HI溶液中制备1.5M前体溶液,加热至220度,氮气保护下,将 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ 和 $\text{LiCl}$ 按1:1比例混合溶于联苯醚(浓度为1.5M),以2ul/s的速度注射进密闭反应体系,在持续加热2h,反应冷却后加入无水乙醇/乙醚体系离心得到固体,真空干燥1h最终得到钙钛矿量子点材料 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Pb}_{0.83}\text{Ga}_{0.14}\text{Er}_{0.3}\text{I}_3\text{Cl}$ 。

[0033] 制备表面改性热致发光晶体:将 $\text{AlN}:\text{Ta}$ 晶体与石墨炔(Graphdiyne)按质量比20:1混合后,加入2ml吡咯烷酮,置于水热反应釜中,加热160℃,反应2h,成乳状液体,后经微波振荡1h,采用纳米过滤得到改性热致发光晶体 $\text{Gdy@AlN}:\text{Ta}$ 。

[0034] 将钙钛矿量子点 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Pb}_{0.83}\text{Ga}_{0.14}\text{Er}_{0.3}\text{I}_3\text{Cl}$ 与改性热致发光晶体 $\text{Gdy@AlN}:\text{Ta}$ 按3:1的质量比共混于2.0M的PEG醇溶液,水热反应150度3h,后离心30min,干燥30min得到 $\text{Gdy@AlN}:\text{Ta}(40\text{nm})@(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Pb}_{0.83}\text{Ga}_{0.14}\text{Er}_{0.3}\text{I}_3\text{Cl}(200\text{nm})$ 。

[0035] 利用型号为的拉曼系统测试实施例1~3制得的双功能复合核壳材料的光致发光性能,在的325nm激光照射下,同时发射出不同波段的荧光,光致发光结果见附图3。

[0036] 以上结合附图对本发明的实施方式做出详细说明,但本发明不局限于所描述的实施方式。对本领域的普通技术人员而言,在本发明的原理和技术思想的范围内,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变形仍落入本发明的保护范围内。

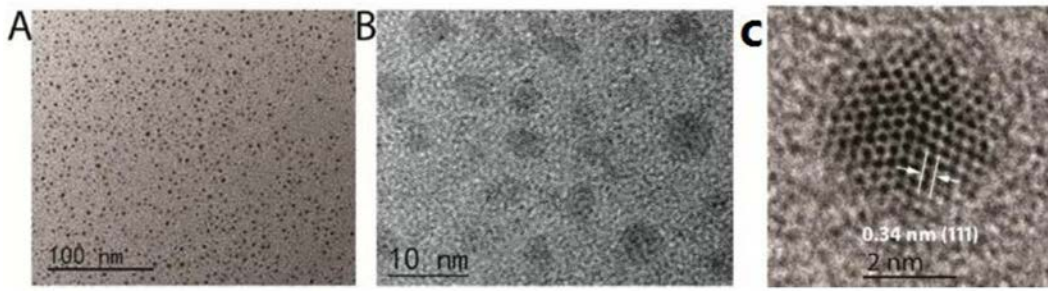


图1

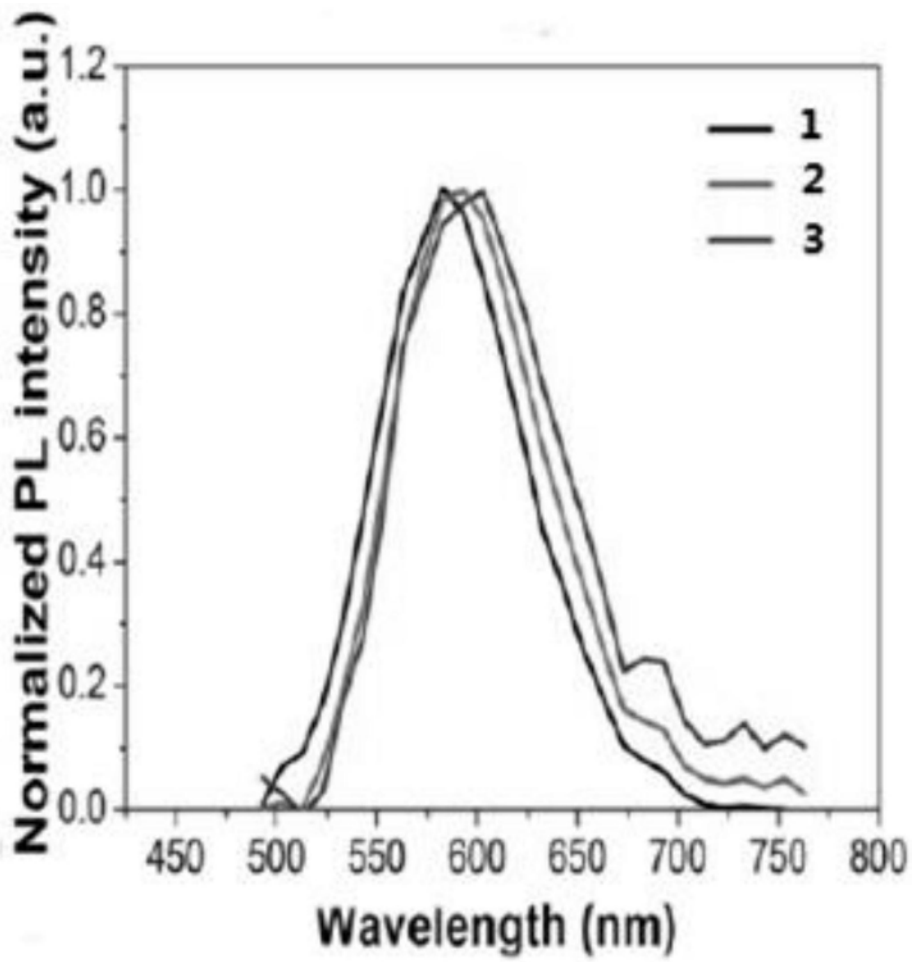


图2

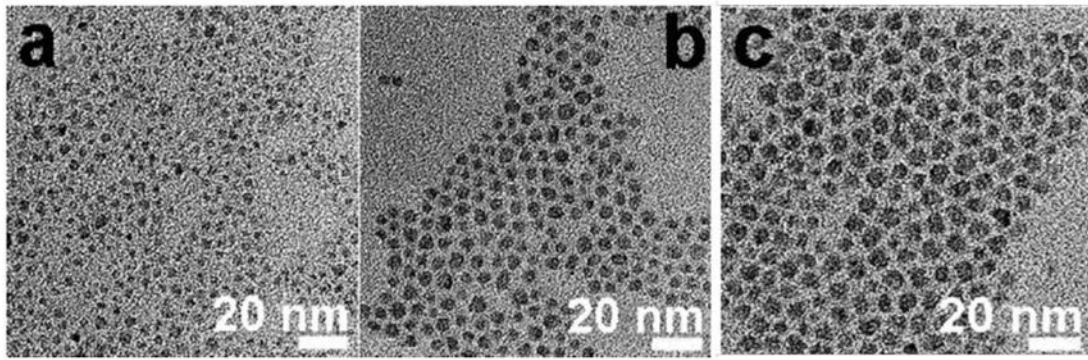


图3

专利名称(译) 一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备

公开(公告)号 [CN109233809A](#) 公开(公告)日 2019-01-18

申请号 CN201811214578.1 申请日 2018-10-17

[标]发明人 方倩  
崔波

发明人 方倩  
崔波

IPC分类号 C09K11/02 C09K11/06 C09K11/66 C09K11/67 C09K11/64

CPC分类号 C09K11/675 C09K11/025 C09K11/06 C09K11/665

外部链接 [Espacenet](#) [SIPO](#)

摘要(译)

本发明提出的用于一种联合热致发光和光致发光性能的复合双功能钙钛矿材料的制备，通过采用无机-有机钙钛矿纳米材料，通过调节尺寸，形貌，组分配比可以调控其光致发光区域，实现400-900nm的宽谱发射，同时采用热致晶体的复合修饰，能使各种颜色发光效率高达80%以上，红光高达90%。钙钛矿量子点与热致发光晶体形成核壳纳米结构，通过调控核壳层粒径与膜厚，可有效调节材料性质，稳定性高，折射率高，发光性能高，可有效的利用LED芯片半导体的高辐射热量进一步降低LED热损并提高发光效率和光强度。

