



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111187615 A

(43)申请公布日 2020.05.22

(21)申请号 202010003722.8

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2020.01.03

H01L 51/50(2006.01)

(66)本国优先权数据

201910949237.7 2019.10.08 CN

(71)申请人 胡广齐

地址 510075 广东省广州市越秀区广州大道中229号1804房

(72)发明人 胡广齐 姜虹

(74)专利代理机构 上海脱颖律师事务所 31259

代理人 李强

(51)Int.Cl.

C09K 11/59(2006.01)

C09K 11/65(2006.01)

C09K 11/02(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

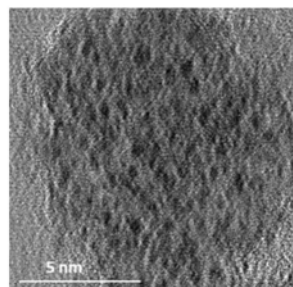
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

聚硅氧烷杂化量子点纳米材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其包括量子点和聚硅氧烷,量子点通过化学键和聚硅氧烷相连,形成颗粒尺寸为1~20nm的纳米颗粒;其中,所述量子点包括硅量子点和/或碳量子点;以及聚硅氧烷杂化量子点纳米材料和在LED光源中的应用。本发明提供的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料具有优异的光、热及化学稳定性,克服了蓝光发射的半导体量子点稳定性差的问题,可作为蓝光成分用于电致发光材料中;通过本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料制备的QLED器件,其使用寿命至少达到0.8万小时,更具有商业应用价值。



1. 一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料包括量子点和聚硅氧烷,量子点通过化学键和聚硅氧烷相连,形成颗粒尺寸为1~20nm的纳米颗粒;其中,所述量子点包括硅量子点和/或碳量子点。

2. 根据权利要求1所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料中量子点的体积百分比为0.1%~20%和聚硅氧烷的体积百分比为80%~99.9%。

3. 根据权利要求2所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,将硅烷和反应助剂加入溶剂中反应得到所述量子点和聚硅氧烷。

4. 根据权利要求3所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,所述硅烷包含氨基、三甲氧基和三乙氧基中的一种或多种基团。

5. 根据权利要求1所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射主峰波长范围为420~480nm。

6. 权利要求1~5任一项所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

取一定量的硅烷、反应助剂和溶剂混合,然后置于高压反应釜中于一定反应温度下进行反应,得到颗粒尺寸为1~20nm和/或20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

7. 根据权利要求6所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法,其特征在于,取颗粒尺寸为20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料经过激光刻蚀加工得到颗粒尺寸为1~20nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

8. 根据权利要求7所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法,其特征在于,激光刻蚀加工包括步骤:将颗粒尺寸为20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料置于激光刻蚀装置中,在扫描速度为10~40mV/s和电流为15~35A下进行加工。

9. 权利要求1~5任一项所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料或权利要求6~8任一项所述的制备方法得到的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料在LED光源中的应用,其特征在于,LED光源中发光层的材料包括所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

10. 一种QLED器件,其特征在于,包括权利要求1~5任一项所述的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料或权利要求6~8任一项所述的制备方法得到的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

聚硅氧烷杂化量子点纳米材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,尤其涉及一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 现有商用的半导体量子点,由于其量子效率高、封装的LED光源色域宽,而且不需背光源,可用于曲面和柔性折叠显示屏,即在电视、手机得以应用,被视为极具潜力的显示技术发展方向。截止当前,QLED器件尚未显示出商业化前景,除了器件制造技术仍需要攻克,最大的、也可以说是唯一的难点在于:蓝光量子点的稳定性差,而且基于CdSe (ZnS) 半导体蓝光量子点自身的能级带隙跃迁问题在短期内难以克服。所以,必须独辟蹊径,发展具有稳定性好、光学性能可调的非半导体量子点。然而,目前为止已报道的非半导体量子点,如:钙钛矿量子点、碳量子点、硅量子点以及金属化学量子点等,存在稳定性差、或聚集荧光猝灭、或量子效率低等问题,尽管通过与无机物或高分子材料进行复合,可以改善以上性能,但仍有由于粒子直径过大难以实现电致发光等问题出现。

发明内容

[0003] 为解决上述现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0004] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0005] 一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,其特征在于,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料包括量子点和聚硅氧烷,量子点通过化学键和聚硅氧烷相连,形成颗粒尺寸为1~20nm的纳米颗粒;其中,所述量子点包括硅量子点和/或碳量子点。

[0006] 优选地,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料中量子点的体积百分比为0.1%~20%和聚硅氧烷的体积百分比为80%~99.9%。

[0007] 优选地,将硅烷和反应助剂加入溶剂中反应得到所述量子点和聚硅氧烷。

[0008] 优选地,所述硅烷包含氨基、三甲氧基和三乙氧基中的一种或多种基团。

[0009] 优选地,所述硅烷包括含有氨基和三甲氧基的硅烷和含有氨基和三乙氧基的硅烷中的一种或多种。

[0010] 优选地,所述硅烷包括1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和脲丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0011] 优选地,所述反应助剂包括柠檬酸钠、EDTA-Na、二硫代苯甲酸钠、脂肪酸钠、十二烷基苯磺酸钠、苯酚钠和酒石酸钠中的一种或多种。

[0012] 优选地,所述反应助剂还包括氨水和/或氢氧化钠。

[0013] 优选地,所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射主峰波长范围为420~480nm。

[0014] 本发明的另一目的在于,提供一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法。

[0015] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0016] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

[0017] 取一定量的硅烷、反应助剂和溶剂混合,然后置于高压反应釜中于一定反应温度下进行反应,得到颗粒尺寸为1~20nm和/或20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0018] 优选地,所述硅烷、反应助剂和溶剂的用量比为(0.3~3.0) ml:(0.1~1.5) g:(18~30) ml。

[0019] 优选地,取颗粒尺寸为20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料经过激光刻蚀加工得到颗粒尺寸为1~20nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0020] 优选地,激光刻蚀加工包括步骤:将颗粒尺寸为20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料置于激光刻蚀装置中,在扫描速度为10~40mV/s和电流为15~35A下进行加工。

[0021] 优选地,所述硅烷包含氨基、三甲氧基和三乙氧基中的一种或多种基团。

[0022] 优选地,所述硅烷包括含有氨基和三甲氧基的硅烷和含有氨基和三乙氧基的硅烷中的一种或多种。

[0023] 优选地,所述硅烷包括1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和脲丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0024] 优选地,所述反应助剂包括柠檬酸钠、EDTA-Na、二硫代苯甲酸钠、脂肪酸钠、十二烷基苯磺酸钠、苯酚钠和酒石酸钠中的一种或多种。

[0025] 优选地,所述反应助剂还包括氨水和/或氢氧化钠。

[0026] 优选地,所述溶剂包括水和/或醇类溶剂。

[0027] 优选地,所述醇类溶剂包括甲醇、乙醇、丙三醇和乙二醇中的一种或多种。

[0028] 优选地,所述反应温度为100~400℃。

[0029] 本发明的另一目的在于,提供本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料在LED光源中的应用。

[0030] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0031] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料在LED光源中的应用,其特征在于,LED光源中发光层的材料包括所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0032] 本发明的另一目的在于,提供一种QLED器件。

[0033] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0034] 一种QLED器件,其特征在于,包括本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料或本发明提供的制备方法得到的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0035] 本发明提供的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料具有优异的光、热及化学稳定性,且发射峰主峰和半峰宽可调,克服了蓝光发射的半导体量子点稳定性差的问题,可作为蓝光成分用于电致发光材料中。通过本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料制备的QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命至少达到0.8万小时,更具有商业应用价值。本发明提供的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料制备方法更加简单,能够制备出尺寸更小的纳米材料。

附图说明

[0036] 图1为本发明实施例1的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射光谱图,其中激发波长为375nm。

[0037] 图2为本发明实施例2的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的HRTEM图。

[0038] 图3为本发明实施例3的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射光谱图,其中激发波长为375nm。

[0039] 图4为本发明实施例5的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料(粒径约为200nm)的SEM图。

[0040] 图5为本发明实施例5经过激光刻蚀后的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的HRTEM图。

[0041] 图6为本发明实施例5经过激光刻蚀后的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的更大放大倍数的HRTEM图。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图对本发明做进一步的说明。

[0043] 本发明提供一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,包括量子点和聚硅氧烷,量子点通过化学键和聚硅氧烷相连,形成颗粒尺寸为1~20nm的纳米颗粒;其中,所述量子点包括硅量子点和/或碳量子点。所述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料中量子点的体积百分比为0.1%~20%和聚硅氧烷的体积百分比为80%~99.9%。聚硅氧烷杂化量子点纳米材料中的量子点和聚硅氧烷之间化学成键相互连接,可通过对一定体积的纳米材料中的量子点的尺寸进行检测,从而计算出量子点和聚硅氧烷分别所占的体积分数。将硅烷和反应助剂加入溶剂中反应得到量子点和聚硅氧烷。其中,硅烷包含氨基、三甲氧基和三乙氧基中的一种或多种基团;优选地是,硅烷包括含有氨基和三甲氧基的硅烷和含有氨基和三乙氧基的硅烷中的一种或多种;更优选地是,硅烷包括1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和脲丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。反应助剂包括柠檬酸钠、EDTA-Na、二硫代苯甲酸钠、脂肪酸钠、十二烷基苯磺酸钠、苯酚钠和酒石酸钠中的一种或多种;优选地是,反应助剂还包括氨水和/或氢氧化钠。聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射主峰波长范围为420~480nm,可通过对纳米材料的颗粒尺寸的控制来调节该纳米材料的发射主峰的波长。由于该纳米材料为蓝光发射,可将其作为蓝光成分用于电致发光材料中。

[0044] 本发明还提供了一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法,包括步骤:

[0045] 取一定量的硅烷、反应助剂和溶剂混合,然后置于高压反应釜中于一定反应温度下进行反应,得到颗粒尺寸为1~20nm和/或20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0046] 其中,获得的颗粒尺寸为1~20nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料可直接应用在LED光源中或QLED器件中;而在获得的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的颗粒尺寸为20~500nm时,而通过激光刻蚀加工进一步处理得到颗粒尺寸为1~20nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0047] 在制备过程中,硅烷、反应助剂和溶剂的用量比为(0.3~3.0)ml:(0.1~1.5)g:(18~30)ml,反应温度为100~400℃,反应至少4h;激光刻蚀加工的操作步骤包括,将颗粒尺寸为20~500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料置于激光刻蚀装置中,在扫描速度为10~40mV/s和电流为15~35A下进行加工。

[0048] 制备原料中的硅烷包含氨基、三甲氧基和三乙氧基中的一种或多种基团;优选地是,硅烷包括含有氨基和三甲氧基的硅烷和含有氨基和三乙氧基的硅烷中的一种或多种;更优选地是,硅烷包括1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺

和脲丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。反应助剂包括柠檬酸钠、EDTA-Na、二硫代苯甲酸钠、脂肪酸钠、十二烷基苯磺酸钠、苯酚钠和酒石酸钠中的一种或多种；优选地是，反应助剂还包括氨水和/或氢氧化钠。溶剂包括水和/或醇类溶剂；优选地是，醇类溶剂包括甲醇、乙醇、丙三醇和乙二醇中的一种或多种。

[0049] 本发明提供的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的制备方法，操作步骤简单，一步加热反应即可得到颗粒尺寸为1~20nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。通过实验发现，颗粒尺寸在1~20nm之间的纳米材料相对于颗粒尺寸较大的纳米材料具有优异的光、热及化学稳定性；并且，可通过对1~20nm的颗粒尺寸大小的控制来调节该纳米材料的波长范围在420~480nm之间的发射主峰，更加有利于将该纳米材料应用于电致发光材料中。因此，在获得的颗粒尺寸较大时，通过激光刻蚀进一步加工即可获得性能更加优异、颗粒尺寸更小的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。

[0050] 本发明还提供了聚硅氧烷杂化量子点纳米材料在LED光源中的应用，LED光源中发光层的材料包括上述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料，将其用于制备发光层的材料之一。

[0051] 本发明还提供了一种QLED器件，包括上述聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。经过实验测试，包括了聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的QLED器件的使用寿命至少可达0.8万小时，证明了使用本发明的至少达到聚硅氧烷杂化量子点纳米材料可以克服同样蓝光发射的半导体量子点稳定性差的问题，该纳米材料可应用于电致发光材料中，更具有商业应用价值。

[0052] 实施例1

[0053] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料1的合成：准备0.3ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺、0.2g柠檬酸钠和0.1g氢氧化钠，将上述反应原料加入到30ml的去离子水中，磁力搅拌30分钟，然后转移至高压反应釜中，于230℃下反应30h，即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料1。经检测，该纳米材料1包括体积百分比为8%的量子点和体积百分比为92%的聚硅氧烷，其中，本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点，且该纳米材料的平均颗粒尺寸为10nm。该纳米材料1的发射光谱如图1所示，从图中可看出，发射主峰波长约为470nm，其为蓝光宽带发射。

[0054] QLED器件的制造：以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构，其中，电子传输层为ZnO，空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺)，PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐)，发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料1，采用旋涂工艺制备而成QLED器件，经过QLED寿命测试系统测试，其使用寿命达到0.8万小时。

[0055] 实施例2

[0056] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料2的合成：准备0.5ml 1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、0.6g柠檬酸钠和EDTA-Na、以及0.2g氢氧化钠，将上述反应原料加入到30ml的去离子水和乙二醇的混合溶液(水醇体积比为1:12)中，磁力搅拌30分钟，然后转移至高压反应釜中，于300℃下反应10h，即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料2。经检测，该纳米材料2包括体积百分比20%的量子点和体积百分比为80%的聚硅氧烷，其中，本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点，且该纳米材料的平均颗粒尺寸为20nm，发射主峰波长为480nm。如图2所示，从该HRTEM图可以看出，颜色较深部分为量子点，其粒径约为8nm；量子点周围为聚硅氧烷，由于量子点与聚硅氧烷之间化学成键，使其相连。

[0057] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料2,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.2万小时。

[0058] 实施例3

[0059] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料3的合成:准备0.9ml 1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、0.3g柠檬酸钠和苯酚钠、以及0.1g氨水,将上述反应原料加入到30ml的去离子水和乙醇的混合溶液(水醇体积比为1:6)中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于160℃下反应20h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料3。经检测,该纳米材料3包括体积百分比1.9%的量子点和体积百分比为98.1%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为3nm,发射主峰波长为450nm,为蓝光发射,如图3所示。

[0060] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料3,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到0.9万小时。

[0061] 实施例4

[0062] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料4的合成:准备1.2ml脲丙基三乙氧基硅烷,0.6g柠檬酸钠、EDTA-Na和二硫代苯甲酸钠,以及0.1g氢氧化钠,将上述反应原料加入到18ml的去离子水和乙醇的混合溶液(水醇体积比为1:8)中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压反应釜中,于180℃下反应12h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料4。经检测,该纳米材料4包括体积百分比0.1%的量子点和体积百分比为99.9%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为1nm,发射主峰波长为420nm。

[0063] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料4,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到2.3万小时。

[0064] 实施例5

[0065] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料5的合成:准备1.6ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺,以及0.5g柠檬酸钠和二硫代苯甲酸钠,将上述反应原料加入到30ml的去离子水和乙醇的混合溶液(水醇体积比为1:20)中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于200℃下反应12h,得到颗粒尺寸约为200nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,如图4所示。将此材料经抽滤和烘干得到固体粉末,于30mV/s扫描速度、电流为20A的条件下,进行激光刻蚀,刻蚀后进抽滤滤去大颗粒的纳米材料,滤液即为聚硅氧烷杂化量子点纳米材料5,其形貌和粒径大小如图5所示,放大图如图6所示,该纳米材料5的颗粒尺寸约为9nm。经检测,该纳米材料5包括体积百分比7%的量子点和体积百分比为93%的聚硅氧烷,其中,本实施

例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料5的发射主峰波长为460nm。

[0066] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料5,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.4万小时。

[0067] 实施例6

[0068] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料6的合成:准备1.8ml 1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲、1g二硫代苯甲酸钠和脂肪酸钠、以及0.2g氨水,将上述反应原料加入到20ml的去离子水和丙三醇的混合溶液(水醇体积比为1:5)中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于210℃下反应12h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料6。经测试,该材料的粒径约为15nm。经检测,该纳米材料6包括体积百分比8.2%的量子点和体积百分比为91.8%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为10nm,发射主峰波长为470nm。

[0069] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料6,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.8万小时。

[0070] 实施例7

[0071] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料7的合成:准备2ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺,1.2g EDTA-Na、脂肪酸钠和柠檬酸钠,以及0.3g氨水和氢氧化钠,将上述反应原料加入到25ml的乙醇中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压反应釜中,于240℃下反应10h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料7。经检测,该纳米材料7包括体积百分比10%的量子点和体积百分比为90%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为12nm,发射主峰波长为475nm。

[0072] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料7,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到2.1万小时。

[0073] 实施例8

[0074] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料8的合成:准备2.2ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺、0.25g酒石酸钠和0.3g氢氧化钠,将上述反应原料加入到3ml去离子水、20ml乙醇和7ml乙二醇的混合液中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于250℃下反应12h,得到直径约为65nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料,将此材料经抽滤和烘干得到固体粉末,于20mV/s扫描速度、电流为20A的条件下,进行激光刻蚀,刻蚀后进抽滤滤去大颗粒的纳米材料,滤液即为聚硅氧烷杂化量子点纳米材料8。经检测,该纳米材料8包括体积百分比3.5%的量子点和体积百分比为96.5%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为

碳量子点和硅量子点,且该纳米材料8的平均颗粒尺寸为5nm,发射主峰波长为450nm。

[0075] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料8,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.2万小时。

[0076] 实施例9

[0077] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料9的合成:准备2.5ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和0.3g十二烷基苯磺酸钠,将上述反应原料加入到22ml的去离子水中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于270℃下反应4h,得到直径约为210nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。将此材料经抽滤和烘干得到固体粉末,于15mV/s扫描速度、电流为30A的条件下,进行激光刻蚀,刻蚀后进抽滤滤去大颗粒的量子点杂化材料,滤液即为聚硅氧烷杂化量子点纳米材料9。经检测,该纳米材料9包括体积百分比6.8%的量子点和体积百分比为93.2%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为8nm,发射主峰波长为460nm。

[0078] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料9,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.1万小时。

[0079] 实施例10

[0080] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料10的合成:准备2.8ml N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和1.8ml 1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲,0.7g酒石酸钠和柠檬酸钠,以及0.6g氨水和氢氧化钠,将上述反应原料加入到28ml的乙醇中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于330℃下反应16h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料10。经检测,该纳米材料10包括体积百分比15%的量子点和体积百分比为85%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为16nm,发射主峰波长为480nm。

[0081] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料10,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.5万小时。

[0082] 实施例11

[0083] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料11的合成:量取3ml脲丙基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺和1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲,称取0.8g十二烷基苯磺酸钠、苯酚钠和酒石酸钠,以及0.1g氢氧化钠,将上述反应原料加入到30ml的去离子水和乙醇的混合溶液(水醇体积比为1:5)中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压反应釜中,于350℃条件下反应10h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料11。经检测,该纳米材料11包括体积百分比

17%的量子点和体积百分比为83%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为17nm,发射主峰波长为480nm。

[0084] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料11,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1.9万小时。

[0085] 实施例12

[0086] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料12的合成:量取3ml脲丙基三乙氧基硅烷和N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺,称取0.5g EDTA-Na,将上述反应原料加入到5ml去离子水、15ml乙醇、5ml甲醇和5ml乙二醇的混合液中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于400℃条件下反应10h,即得聚硅氧烷杂化量子点纳米材料12。经检测,该纳米材料12包括体积百分比20%的量子点和体积百分比为80%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点和硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为20nm,发射主峰波长为480nm。

[0087] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料11,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到2.8万小时。

[0088] 实施例13

[0089] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料13的合成:准备0.6ml脲丙基三乙氧基硅烷和1-[3-(三甲氧基硅基)丙基]脲,以及1.1g氨水和氢氧化钠,将上述反应原料加入到25ml的去离子水中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于190℃下反应23h,得到颗粒尺寸约为23nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。将此材料经抽滤和烘干得到固体粉末,于10mV/s扫描速度、电流为15A的条件下,进行激光刻蚀,刻蚀后进抽滤滤去大颗粒的量子点杂化材料,滤液即为聚硅氧烷杂化量子点纳米材料13。经检测,该纳米材料13包括体积百分比9.5%的量子点和体积百分比为91.5%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为碳量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为11nm,发射主峰波长为470nm。

[0090] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料13,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到1万小时。

[0091] 实施例14

[0092] 聚硅氧烷杂化量子点纳米材料14的合成:准备2.7ml脲丙基三乙氧基硅烷,以及1.5g柠檬酸钠、EDTA-Na和酒石酸钠,将上述反应原料加入到25ml去离子水、3ml甲醇和2ml丙三醇中,磁力搅拌30分钟,然后转移至高压水热反应釜中,于220℃下反应27h,得到颗粒尺寸约为500nm的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料。将此材料经抽滤和烘干得到固体粉末,于

40mV/s扫描速度、电流为35A的条件下,进行激光刻蚀,刻蚀后进抽滤滤去大颗粒的量子点杂化材料,滤液即为聚硅氧烷杂化量子点纳米材料14。经检测,该纳米材料14包括体积百分比6%的量子点和体积百分比为94%的聚硅氧烷,其中,本实施例中检测到的量子点为硅量子点,且该纳米材料的平均颗粒尺寸为6nm,发射主峰波长为450nm。

[0093] QLED器件的制造:以阳极、电子传输层、发光层、空穴传输层和阴极为器件结构,其中,电子传输层为ZnO,空穴传输层为TFB/PEDOT-PSS (TFB为聚(9,9-二辛基芴-交替-N-(4-仲丁基苯基)-二苯胺),PEDOT-PSS为3,4-乙烯氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐),发光层为上述合成的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料14,采用旋涂工艺制备而成QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命达到2.9万小时。

[0094] 本发明的发明人经过实验测试发现,聚硅氧烷杂化量子点纳米材料的发射峰主峰在420~480nm之间随着纳米材料颗粒尺寸在1~20nm之间的增大而增大,可通过对纳米材料的控制来控制发光主峰。同时,通过采用激光蚀刻工艺,可使材料的颗粒尺寸更小,达到1~20nm之间,颗粒尺寸更小的纳米材料具有更加优异的性能,可实现电致发光。并且,经过测试发现,通过本发明提供的制备方法得到的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料中的硅量子点和聚硅氧烷分别在体积百分比0.1%~5%和95%~99.9%之间。将本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料应用于制备QLED器件,经过QLED寿命测试系统测试,其使用寿命至少达到0.8万小时,证明了该纳米材料具有优秀的商业应用价值。

[0095] 本发明中的实施例仅用于对本发明进行说明,并不构成对权利要求范围的限制,本领域内技术人员可以想到的其他实质上等同的替代,均在本发明保护范围内。

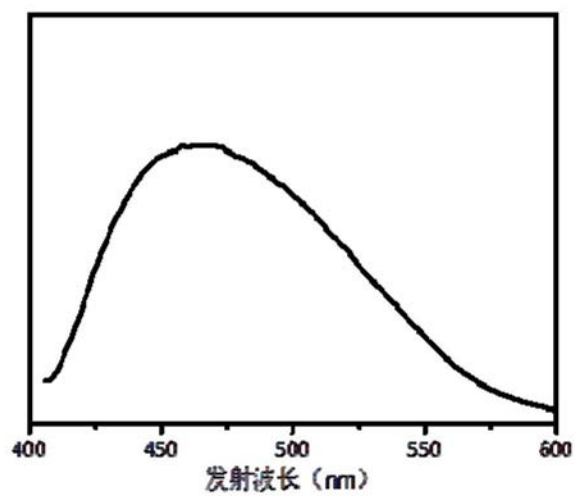


图1

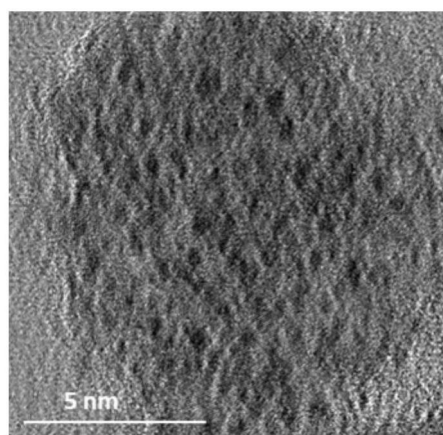


图2

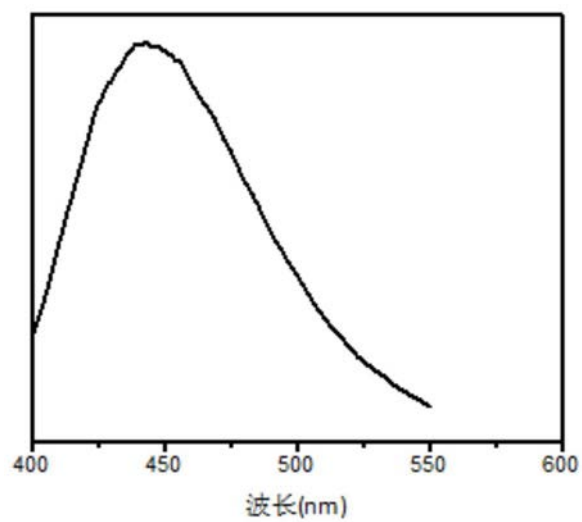


图3

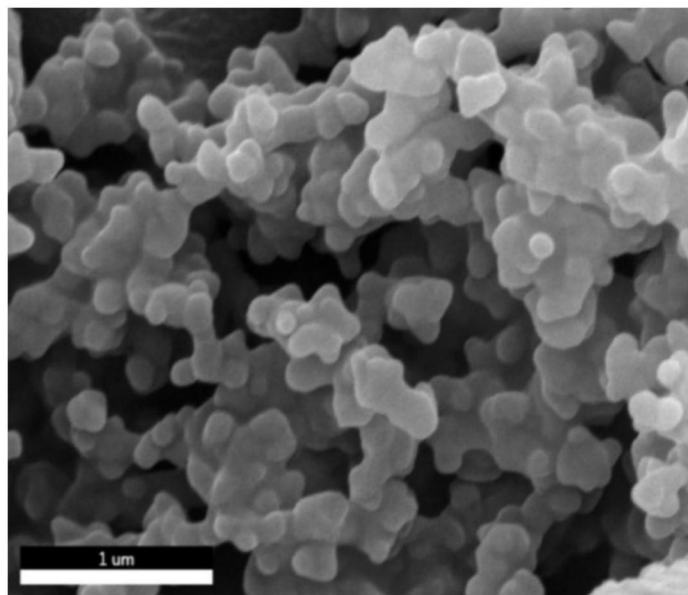


图4

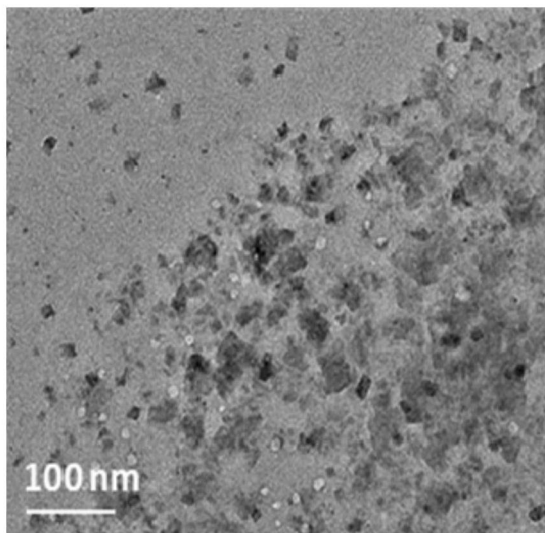


图5

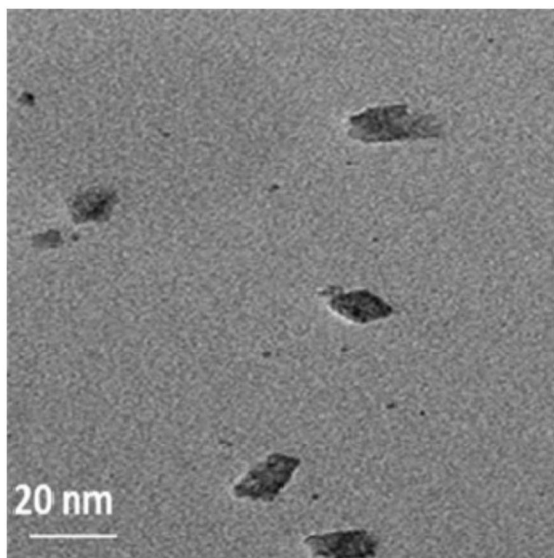


图6

专利名称(译)	聚硅氧烷杂化量子点纳米材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN111187615A	公开(公告)日	2020-05-22
申请号	CN202010003722.8	申请日	2020-01-03
[标]申请(专利权)人(译)	胡广齐		
申请(专利权)人(译)	胡广齐		
当前申请(专利权)人(译)	胡广齐		
[标]发明人	胡广齐 姜虹		
发明人	胡广齐 姜虹		
IPC分类号	C09K11/59 C09K11/65 C09K11/02 B82Y20/00 B82Y30/00 H01L51/50		
代理人(译)	李强		
优先权	201910949237.7 2019-10-08 CN		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种聚硅氧烷杂化量子点纳米材料，其包括量子点和聚硅氧烷，量子点通过化学键和聚硅氧烷相连，形成颗粒尺寸为1~20nm的纳米颗粒；其中，所述量子点包括硅量子点和/或碳量子点；以及聚硅氧烷杂化量子点纳米材料和在LED光源中的应用。本发明提供的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料具有优异的光、热及化学稳定性，克服了蓝光发射的半导体量子点稳定性差的问题，可作为蓝光成分用于电致发光材料中；通过本发明的聚硅氧烷杂化量子点纳米材料制备的QLED器件，其使用寿命至少达到0.8万小时，更具有商业应用价值。

