



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116835633 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202310682383.4

(22) 申请日 2023.06.09

(71) 申请人 上海应用技术大学

地址 201101 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72) 发明人 彭文芳 程洗洗 邹军 李月锋 胡蓉蓉

(74) 专利代理机构 海南恒于志远知识产权代理有限公司 46009

专利代理师 陈立艺

(51) Int. Cl.

C01G 21/00 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

H01L 25/075 (2006.01)

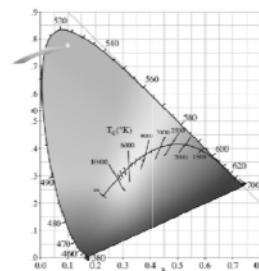
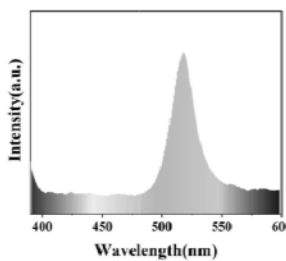
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用。所述钙钛矿纳米晶为核壳结构,CsPbX₃为晶核,Cs₄PbX₆为包覆于晶核外部的钙钛矿包壳,形成具有核壳结构的CsPbX₃/Cs₄PbX₆复合钙钛矿纳米晶。这种核壳结构不仅提高了材料的稳定性,而且也增强了材料的本征发射性能。其制备方法为一步慢冷法,具体包括以下步骤:将PbX₂和CsX加入有机溶剂中,加热至完全溶解;将其温度以2℃/h的速度降低至室温,在室温下待晶体自然生长一周,瓶底长出的荧光纳米晶体即为所述的钙钛矿纳米晶。本发明的制备方法简单,所得产物稳定性高,发光性能极佳,发射宽度狭窄,最大发射波长在可见光范围内可调。该纳米晶可应用于绿光LED器件。



1. 一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用,其特征在于,包括:纯度为≥99%的PbX₂,纯度为≥99%的CsX₂(X为Cl、Br、I中的一种),为纳米晶的形成提供Pb元素和卤素元素;纯度为≥99%的二甲基甲酰胺(DMF)、≥99%的氢卤酸(HX),其主要是作为有机配体,让纳米晶更好的生成;纯度为≥99%的γ-丁内酯、纯度为≥99%的正己烷、纯度为≥99%的甲苯,其主要是洗涤晶体表面的其他物质,保证晶体的纯度;其中所需原料按照摩尔比1~2PbX₂-2~5CsX进行配比;有机配体原料按照体积比25~30DMF-20~25HX进行配比。所述钙钛矿纳米晶为核壳结构的复合材料,核为CsPbX₃,壳为Cs₄PbX₆。这种核壳结构使钙钛矿纳米晶复合材料晶体表面得到很好的钝化,减少了晶体表面缺陷态发光,增强了材料的本征发射性能。

2. 根据权利要求1所述的一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶,其特征在于,按照权利要求1的配比,将PbX₂、CsX₂和配体原料进行逐一称量,然后将称量好的原料一起加入到烧瓶里,再将烧瓶放在水浴锅中加热至完全溶解,溶解后立即拿出,将其温度以2°C/h的速度降低至室温,在室温下待晶体自然生长,瓶底长出的荧光纳米晶体即为所述的钙钛矿纳米晶。经过一周后,将瓶底长出的晶体进行抽滤、洗涤,得到粗产物,粗产物在30~80°C下烘干8~12h,得到嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体。

3. 根据权利要求1所述的一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,将制备好的纳米晶体碾磨成粉,然后将纳米晶粉进行过筛处理获得粒径大小基本一致的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末颗粒,随后将这些粉末与蓝光芯片和胶水封装制备绿光LED器件。

4. 根据权利要求2所述的一种采用一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶,其特征在于,所述加热温度为60~120°C。

5. 根据权利要求2所述的一种一步法制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶,其特征在于,所述洗涤时使用的溶剂为γ-丁内酯、正己烷、甲苯中的一种或几种混合物。

6. 根据权利要求3所述的一种一步法制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,过筛处理的具体操作步骤为:将碾磨好的钙钛矿纳米晶粉末进行两次过筛处理,首先进行孔径大小为0.0385毫米400目的尼龙网,然后收集经过第一次过筛后的晶体粉末,紧接着进行孔径大小为0.03毫米500目的尼龙网,最后收集经过第二次过筛后的晶体粉末。

7. 根据权利要求3所述的一种一步法制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,蓝光芯片主要为InGaN蓝光芯片,其发射波长为365nm,该蓝光芯片主要作用是作为激发源,激发嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末。

8. 根据权利要求3所述的一种一步法制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,胶水主要为LED有机硅封装胶,该胶水分A组分和B组分,其中A组分的主要成分有60%-90%环氧树脂和10%-40%苯醇,B组分的主要成分有95%-100%三亚乙基三胺和0-5%水,在进行白光LED制备封装时,A组分和B组分需要同时使用,且两组分的使用比例为1:1。

9. 根据权利要求3所述的一种一步法制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,封装制备绿光LED器件的具体步骤为:按比例称取嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉,然后按1:1的比例加入胶水的两种组分,接着将样品收集

瓶拧紧瓶盖放入搅拌机搅拌均匀,搅拌时间为90s,随后将搅拌均匀的混合成分通过点胶的方式,滴至蓝光芯片上,后续通过对点胶好的样品进行烘干处理,进而得到绿光LED器件。

10. 根据权利要求9所述的一种一步法制备的嵌有 CsPbX_3 的 Cs_4PbX_6 钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,其特征在于,烘干处理主要分为两个步骤,首先是将刚封装好的样品放入温度为 80°C 的烤箱中进行预加热30min,后续将预处理好的样品放入温度为 150°C 的烤箱中进行180min的烘烤。

一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米晶材料领域,尤其涉及一种采用一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用。

背景技术

[0002] 全无机铯铅卤素钙钛矿(CsPbX₃(X=Cl,Br,I,Cl/Br,Cl/I))纳米晶体由于其优异的光物理性质,例如高光致发光量子产率(PLQY,处理后高达100%)、窄发射宽度以及具有覆盖整个可见光范围的可调带隙,已成为近些年最受关注的新型纳米功能材料,CsPbX₃纳米晶体在光伏、激光、发光二极管和光电检测器等方面展现出了诱人的应用前景。

[0003] 目前常用的制备方法有热注入法、室温饱和重结晶法、高频超声波法、微流控制法以及机械研磨等方法。其中热注入法是制备高质量纳米晶的最常用方法,但该方法存在操作复杂、需要惰性气氛保护、成本较高以及产率较低等缺点。且制备的钙钛矿均为单核结构,如单核的铯溴化铅(CsPbBr₃)、甲脒溴化铅(FAPbBr₃)、甲基铵溴化铅(MAPbBr₃)等。这种单核结构的钙钛矿量子点由于表面效应及量子尺寸效应的影响,稳定性差,强度较低,量子产率低,发光强度不高。

[0004] 然而核壳结构钙钛矿纳米晶的制备方法通常需要两步,即第一步先制备单核的钙钛矿纳米晶,第二步再将单核纳米晶放入第二反应物体系溶液中,进一步形成具有核壳结构的复合钙钛矿纳米晶,且制备环境需要在真空或氮气环境下进行。

发明内容

[0005] 针对现有技术的上述问题,本发明的目的是提供一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶及其应用,以解决常规的制备方法操作复杂、需要惰性气氛保护、成本较高以及产率较低等缺点。该制备方法为一步慢冷法,相比较之前的制备方法,该方法工艺简单、操作方便,室温下就可操作,且只需进行一次反应就可合成这种具有核壳结构的钙钛矿纳米晶。所制备的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆纳米晶体的稳定性优异,在空气中可稳定存放6个月以上,发光性能极佳,发射宽度狭窄,其最大发射波长在整个可见光范围内可调。

[0006] 为解决上述问题,本发明的一方面提供一种嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体的制备方法,按照摩尔比1~2PbX₂-2~5CsX;有机配体原料按照体积比25~30DMF-20~25HX进行配比,将PbX₂、CsX和配体原料进行逐一称量,然后将称量好的原料一起加入到烧瓶里,再将烧瓶放在水浴锅中加热至完全溶解,溶解后立即拿出,将其温度以2℃/h的速度降低至室温,在室温下待晶体自然生长,瓶底长出的荧光纳米晶体即为所述的钙钛矿纳米晶。经过一周后,将瓶底长出的晶体进行抽滤、洗涤,得到粗产物,粗产物在30~80℃下烘干8~12h,得到嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体。

[0007] 优选地,X为Br。

[0008] 优选地,加热至完全溶解时的温度为60~120℃。

[0009] 优选地,洗涤时使用的溶剂为γ-丁内酯、正己烷、甲苯中的一种或几种混合物。

[0010] 本发明的另一方面提供一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,将制备好的纳米晶体碾磨成粉,然后将纳米晶粉进行过筛处理获得粒径大小基本一致的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末颗粒,随后将这些粉末与蓝光芯片和胶水封装制备绿光LED器件。

[0011] 优选地,进一步碾磨的具体操作步骤为:将制备好的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体放入玛瑙研钵中,碾磨成嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末,碾磨时间为5-10min。

[0012] 优选地,过筛处理的具体操作步骤为:将碾磨好的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末进行两次过筛处理,首先进行孔径大小为0.0385毫米400目的尼龙网,然后收集经过第一次过筛后的纳米晶粉末,紧接着进行孔径大小为0.03毫米500目的尼龙网,最后收集经过第二次过筛后的纳米晶粉末。

[0013] 优选地,蓝光芯片主要为InGaN蓝光芯片,其发射波长为365nm,该蓝光芯片主要作用是作为激发光源,激发嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末。

[0014] 优选地,胶水主要为LED有机硅封装胶,该胶水分A组分和B组分,其中A组分的主要成分有60%-90%环氧树脂和10%-40%苯醇,B组分的主要成分有95%-100%三亚乙基三胺和0-5%水,在进行白光LED制备封装时,A组分和B组分需要同时使用,且两组分的使用比例为1:1。

[0015] 优选地,封装制备绿光LED器件的具体步骤为:按比例称取嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉,然后按1:1的比例加入胶水的两种组分,接着将样品收集瓶拧紧瓶盖放入搅拌机搅拌均匀,搅拌时间为90s,随后将搅拌均匀的混合成分通过点胶的方式,滴至蓝光芯片上,后续通过对点胶好的样品进行烘干处理,进而得到绿光LED器件。

[0016] 优选地,烘干处理主要分为两个步骤,首先是将刚封装好的样品放入温度为80℃的烤箱中进行预加热30min,后续将预处理好的样品放入温度为150℃的烤箱中进行180min的烘烤。

[0017] 本发明提供了一种制备高度发光的纳米晶体的新方法,该方法工艺简单,操作方便,得到的纳米晶体稳定性良好,PL发射极佳,其发射波长在整个可见光范围内可调。

[0018] 本发明与现有技术相比,具有如下的显著优点和有益效果:

[0019] 1、本发明中提供的钙钛矿纳米晶材料采用一步慢冷法制备,相比较通常的先制备单核再制备复合的核壳结构钙钛矿的两步法,该制备方法只需进行一步反应就可得到产物,制备过程对环境的要求不高,无需使用手套箱等氮气或真空环境,室温操作即可,因此整个操作过程简单,从而大大降低了原料和仪器成本。

[0020] 2、本发明提供的核壳结构钙钛矿纳米晶,纳米晶粒子分布均匀,且有明显的晶格结构。与采用两步法(对比文件:CN 107474823 A)制备的核壳结构的钙钛矿纳米晶相比,具有更窄的半高宽和更高的稳定性,在空气环境中可存放6个月以上。

[0021] 3、本发明中制备的核壳结构的钙钛矿纳米晶材料在不添加任何荧光粉的情况下可制造成绿光LED器件,并且本发明为液晶显示器背光和透射偏振控制器等光电器件领域提供了可靠的应用基础。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1的纳米晶材料实物图；

[0023] 图2为本发明实施例1的纳米晶材料在波长为365nm的紫外光激发下的光致发光光谱图；

[0024] 图3为本发明实施例1的纳米晶材料的TEM透射电镜图；

[0025] 图4为本发明实施例3中基于嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末制备的绿光LED器件的实物图；

[0026] 图5为本发明实施例3中基于嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末制备的绿光LED器件的电致发光光谱图和色坐标图；

具体实施方式

[0027] 为了更好的理解上述技术方案,下面将结合说明书附图以及具体的实施方式对上述技术方案进行详细的说明。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思和没有做出创造性劳动的前提下,所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0028] 本发明提供一种嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶,包括:纯度为≥99%的PbX₂,纯度为≥99%的CsX₂(X为Cl、Br、I中的一种),为纳米晶的形成提供Pb元素和卤素元素;纯度为≥99%的二甲基甲酰胺(DMF)、≥99%的氢卤酸(HX),其主要是作为有机配体,让纳米晶更好的生成;纯度为≥99%的γ-丁内酯、纯度为≥99%的正己烷、纯度为≥99%的甲苯,其主要是洗涤晶体表面的其他物质,保证晶体的纯度;其中所需原料按照摩尔比1~2PbX₂-2~5CsX进行配比;有机配体原料按照体积比25~30DMF-20~25HX进行配比。所述钙钛矿纳米晶为核壳结构的复合材料,核为CsPbX₃,壳为Cs₄PbX₆。这种核壳结构使钙钛矿纳米晶复合材料晶体表面得到很好的钝化,减少了晶体表面缺陷态发光,增强了材料的本征发射性能。

[0029] 本发明提供一种嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶采用慢冷热法作为制备方法,按照上述配比,将PbX₂、CsX和配体原料进行逐一称量,然后将称量好的原料一起加入到烧瓶里,再将烧瓶放在水浴锅中加热至完全溶解,溶解后立即拿出,将其温度以2℃/h的速度降低至室温,在室温下待晶体自然生长,瓶底长出的荧光纳米晶体即为所述的钙钛矿纳米晶。经过一周后,将瓶底长出的晶体进行抽滤、洗涤,得到粗产物,粗产物在30~80℃下烘干8~12h,得到嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体。

[0030] 加热温度为60~120℃;洗涤时使用的溶剂为γ-丁内酯、正己烷、甲苯中的一种或几种混合物。

[0031] 本发明提供一种一步法制备嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶在绿光LED器件中的应用,将制备好的纳米晶体碾磨成粉,然后将纳米晶粉进行过筛处理获得粒径大小基本一致的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末颗粒,随后将这些粉末与蓝光芯片和胶水封装制备绿光LED器件。

[0032] 进一步碾磨的具体操作步骤为:将制备好的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶体放入玛瑙研钵中,碾磨成嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末,碾磨时间为5-10min。

[0033] 过筛处理的具体操作步骤为:将碾磨好的嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末进行两次过筛处理,首先进行孔径大小为0.0385毫米400目的尼龙网,然后收集经过第一次过筛后的纳米晶粉末,紧接着进行孔径大小为0.03毫米500目的尼龙网,最后收集经过第二次过筛后的纳米晶粉末。

[0034] 蓝光芯片主要为InGaN蓝光芯片,其发射波长为365nm,该蓝光芯片主要作用是作为激发光源,激发嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉末。

[0035] 胶水主要为LED有机硅封装胶,该胶水分为A组分和B组分,其中A组分的主要成分有60%-90%环氧树脂和10%-40%苯醇,B组分的主要成分有95%-100%三亚乙基三胺和0-5%水,在进行白光LED制备封装时,A组分和B组分需要同时使用,且两组分的使用比例为1:1。

[0036] 封装制备绿光LED器件的具体步骤为:按比例称取嵌有CsPbX₃的Cs₄PbX₆钙钛矿纳米晶粉,然后按1:1的比例加入胶水的两种组分,接着将样品收集瓶拧紧瓶盖放入搅拌机搅拌均匀,搅拌时间为90s,随后将搅拌均匀的混合成分通过点胶的方式,滴至蓝光芯片上,后续通过对点胶好的样品进行烘干处理,进而得到绿光LED器件。

[0037] 烘干处理主要分为两个步骤,首先是将刚封装好的样品放入温度为80℃的烤箱中进行预加热30min,后续将预处理好的样品放入温度为150℃的烤箱中进行180min的烘烤。

[0038] 本发明还具体公开了以下实施例。

[0039] 实施例1

[0040] 嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶的制备。

[0041] 称取2mmol PbBr₂、10mmol CsBr、二甲基甲酰胺和HBr(50mL,体积比6:5)加入到烧瓶中。

[0042] 将烧瓶放在水浴锅中60℃搅拌加热至溶解。

[0043] 溶解后将烧瓶从水浴锅中拿出,放在室温下,待自然冷却至室温。

[0044] 大约7天后,可在烧瓶底部观察到晶体,将晶体进行抽滤,并用γ-丁内酯和甲苯清洗。

[0045] 将晶体移入真空干燥箱干燥,60℃干燥12h,得到纯净的嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶,如图1所示。

[0046] 采用荧光光谱对上述所得的嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶粉末进行测定,所得的荧光发射光谱如图2所示,从图2中可以看出,在365nm激发下,他的发射波长位于518nm,这与之前的研究结果是相一致的。

[0047] 采用透射电子显微镜(TEM)观察嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶粉末的微观结构,其TEM谱图如图3所示,由图可看出CsPbBr₃纳米晶是嵌在Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶里面的,证明了前面所述的核壳结构。

[0048] 实施例2

[0049] 嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶封装成绿光LED器件。

[0050] 将实施例1中制备的纳米晶体在研钵中研磨成直径较小的粉末状,并进行过筛处理。

[0051] 将嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶粉末和胶水按照配方进行称量,并放入搅拌机进行搅拌90s,得到混合成分材料。

[0052] 将混合成分材料通过点胶的方式滴至到蓝光芯片上,混合成分材料需要均匀地涂覆在蓝光芯片上。

[0053] 将涂覆好的芯片放进烤箱进行烘烤处理,最后得到嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶粉末所制备的白光LED器件。

[0054] 采用积分球光谱仪对嵌有CsPbBr₃的Cs₄PbBr₆钙钛矿纳米晶制备的绿光LED器件进行了有关光电性能参数测定,包括色坐标和光效。所得的绿光LED器件的电致发光光谱和色坐标图如图3所示,在30mA的电流驱动下,绿光LED器件的色坐标为(0.0991,0.7768),显色指数为90Ra。

[0055] 本发明与对比文件相比,制备方法简便,且制备出的纳米晶体具有更窄的半高宽见下表:

[0056]

	本发明	对比文件
发射峰	518nm	506nm
半高宽	20nm	21.1nm

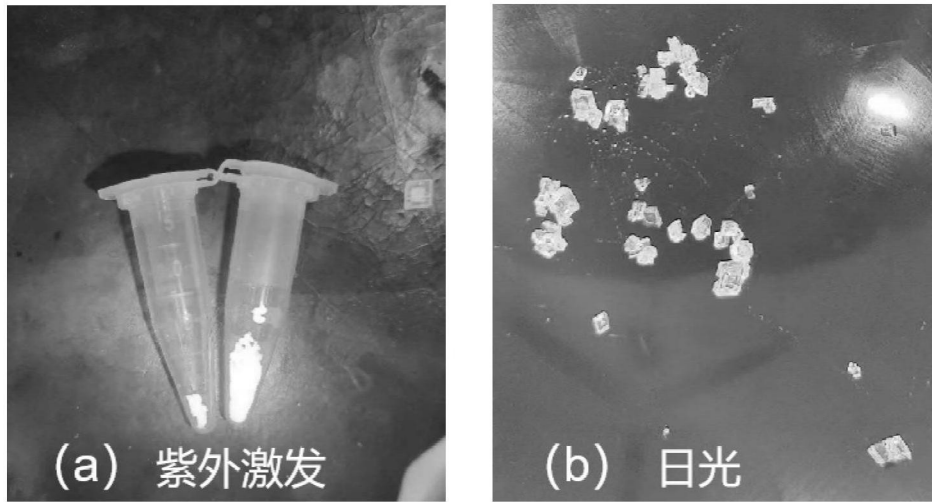


图1

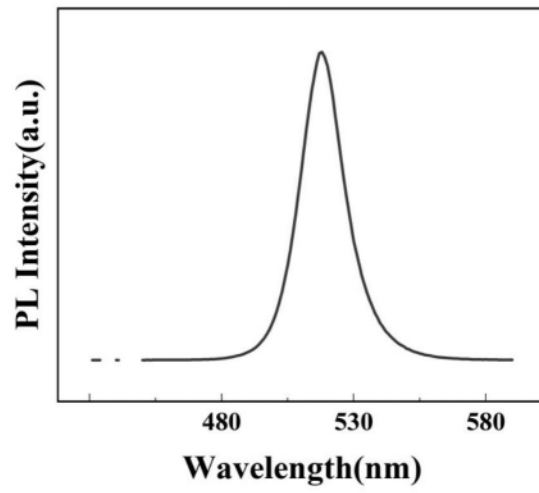


图2

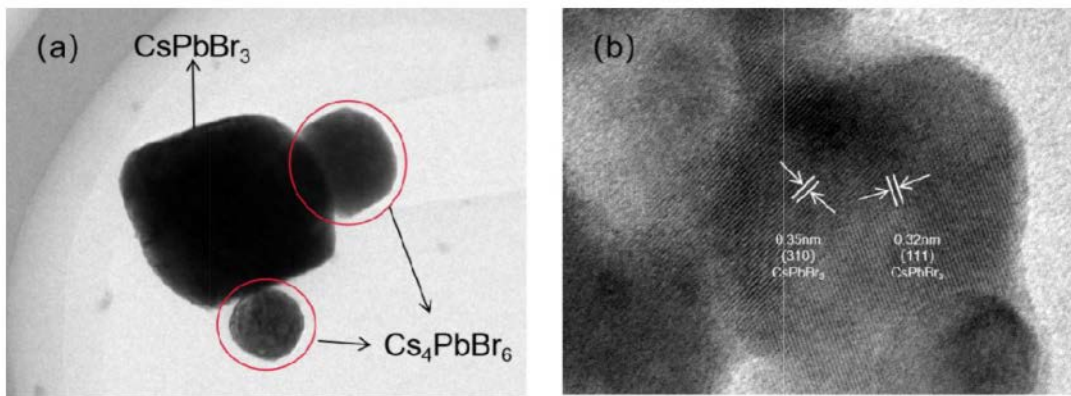


图3

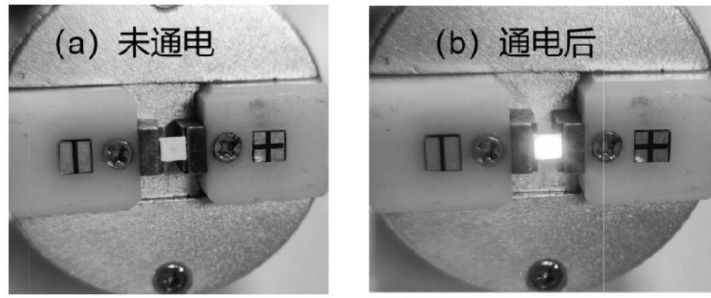


图4

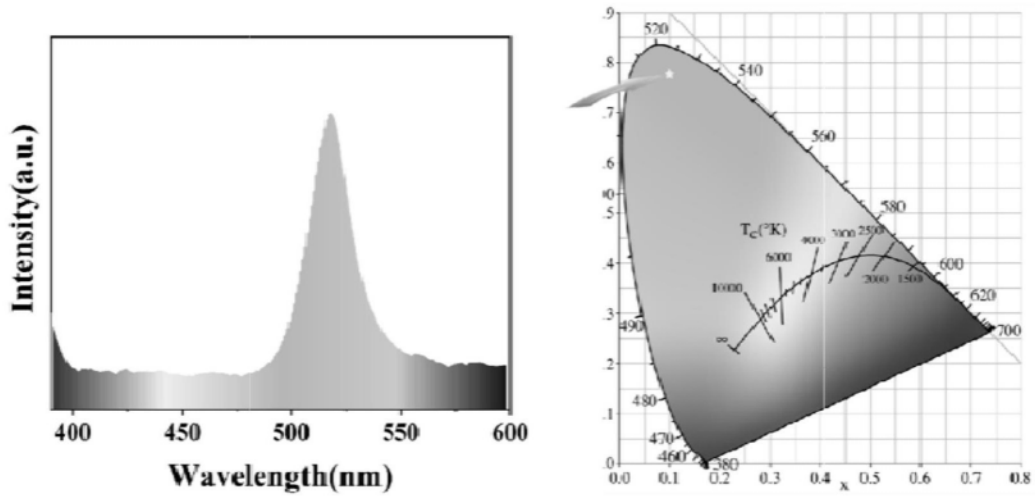


图5