



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117795036 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202280053735.3

(22) 申请日 2022.08.10

(30) 优先权数据

2021-132131 2021.08.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/030583 2022.08.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/022093 JA 2023.02.23

(71) 申请人 伊势化学工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 国立大学法人山形大学

(72) 发明人 浅仓聪 佐藤贵弘 增原阳人

佐藤亮太 大下直晃 菊池圭祐

(74) 专利代理机构 北京维澳知识产权代理有限公司 11252

专利代理师 曾晨

(51) Int. Cl.

C09K 11/66 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C09D 11/00 (2014.01)

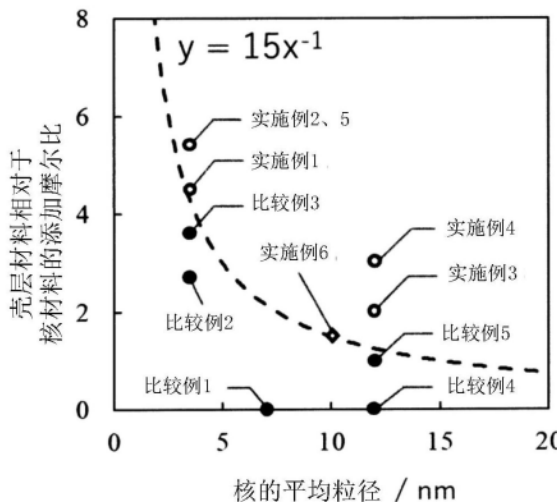
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

钙钛矿量子点复合材料、油墨及钙钛矿量子点复合材料的制造方法

(57) 摘要

提供通过一个阶段的合成步骤简便地形成核-壳粒子的钙钛矿量子点复合材料的制造方法、以及钙钛矿量子点复合材料及包含该钙钛矿量子点复合材料的油墨,该钙钛矿量子点复合材料通过在壳层形成包括卤化物的离子晶体层,以抑制钙钛矿量子点的表面缺陷,并且具有非常高的PLQY。钙钛矿量子点复合材料包括核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层,所述核粒子包括卤化金属钙钛矿构成,所述壳层包括具有与核粒子相同的卤素组成的离子晶体结构的有机卤化合物,PLQY为75%以上,在室温下经过10,000分钟为止的期间的发光波长的变化量为5nm以下。



1. 一种钙钛矿量子点复合材料,其特征在于,  
由核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层构成,  
所述核粒子由卤化金属钙钛矿构成,  
所述壳层由具有与核粒子相同的卤素组成的离子晶体结构的有机卤化合物构成,  
PLQY为75%以上,  
在室温下经过10,000分钟为止的期间的发光波长的变化量为5nm以下。
2. 一种钙钛矿量子点复合材料,其特征在于,  
由核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层构成,  
所述核粒子的核粒子材料是由元素周期表的第1族、第14族及第17族元素构成的无机钙钛矿纳米晶体,  
所述壳层的壳层材料是由有机阳离子及第17族元素构成的离子性晶体,  
PLQY为75%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的钙钛矿量子点复合材料,其中,  
壳层材料在非质子性极性溶剂中的溶解度为所述核粒子材料在非质子性极性溶剂中的溶解度的2倍以上。
4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的钙钛矿量子点复合材料,其中,  
所述钙钛矿量子点复合材料的粒径为1~30nm。
5. 一种油墨,其特征在于,  
含有具有权利要求1~4中任一项所述的钙钛矿量子点复合材料、液体介电常数为20以上的极性溶剂、与所述极性溶剂具有混合性的液体介电常数为10以下的非极性溶剂。
6. 一种钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其特征在于,具有:  
工序1,将液体介电常数为20以上的极性溶剂、卤化碱金属、卤化金属、有机卤化合物混合,制备前体溶液;以及  
工序2,将所述前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中。
7. 根据权利要求6所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其中,  
所述工序1是将由卤化碱金属及卤化金属构成的核粒子材料和由有机卤化合物构成的壳层材料混合,制备前体溶液的工序,  
壳层材料的添加摩尔量相对于覆盖核粒子的表面的必要最小量的壳层材料的摩尔量(添加量/必要量)的比率为1.00~2.40。
8. 根据权利要求6或7所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其特征在于,  
在所述工序2中,使所述前体溶液及非极性溶剂的温度为40℃以下。
9. 根据权利要求6~8中任一项所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其特征在于,  
在所述工序2中,非极性溶剂还含有选自由有机酸及有机胺化合物组成的组中的至少一种。

## 钙钛矿量子点复合材料、油墨及钙钛矿量子点复合材料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有高光致发光量子收率的钙钛矿量子点的制造方法以及所述钙钛矿量子点及油墨。

### 背景技术

[0002] 钙钛矿量子点是一个离子的大小为直径1nm至数10nm的、具有显现遵循量子力学的特异的、光学特性的钙钛矿晶体结构的粒子(点)。激发时发出的发光波长能够由化学组成和粒子尺寸连续地控制,并且显示发光波长分布的偏差非常小的发光特性,因此近年来受到关注。作为基于光激发的波长转换材料、基于电激发的自发光材料,正在研究在电子学、医疗、农业领域等广泛的用途中的实用化(专利文献1)。

[0003] 钙钛矿量子点由于其大的比表面积,所以容易受到表面缺陷的影响。因此,通常基于有机胺、有机酸等有机配体的封端进行表面保护,但难以完全保护在粒子表面产生的缺损,该表面缺陷作为失活部,成为使光致发光量子收率(Photoluminescence quantum yield,也称为PLQY)降低的主要原因。特别是钙钛矿量子点容易引起粒子表面的卤素缺损。

[0004] 作为与钙钛矿量子点的表面保护相关的报告例,记载了具备具有 $\text{CsPb}(\text{Cl}_a\text{Br}_{1-a-b}\text{I}_b)_3$ 的化学式(式中, $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1$ )的全无机钙钛矿量子点和全无机钙钛矿量子点的表面上的突变保护膜量子点复合材料(专利文献2)。在所述量子点复合材料中,在突变保护膜中使用介孔粒子、无机壳层密封材料、配体交换体、微胶囊、聚合物密封材料、含硅材料密封材料、氧化物或氮化物的电介质密封材料或其组合。

[0005] 还具有记载了作为有机金属卤化物的 $\text{AMX}_3$ 结构体的制造方法的例子(专利文献3),在其一个实施方式中,记载了如下方式: $\text{AMX}_3$ 结构体是作为粒子中、上或周围的层(例如壳-核粒子及量子点的一部分等中的层)的结晶晶片、纳米结构(例如纳米线)、Q比特及上述任一种中的合金。

[0006] 然而,已知二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )涂层、钛酸涂层等无机氧化物的涂层在涂层形成后不易引起表面缺损,并且不会引起奥斯特瓦尔德熟化、凝聚融合,因此发光波长的经时变化非常少。在非专利文献1中,报告了在预先合成的钙钛矿量子点 $\text{CsPbBr}_3$ 的表面以多阶段的合成步骤进行二氧化硅涂布的技术。

[0007] 但是,即使由 $\text{SiO}_2$ 涂布钙钛矿量子点表面,也无法填补已经形成的钙钛矿量子点的表面缺陷部位,因此虽然耐久性上升,但PLQY也上升。此外,需要在钙钛矿量子点的制作和涂层的形成这两个阶段进行反应,效率低。进而,在涂层为绝缘体层的 $\text{SiO}_2$ 中,电不流过作为核的钙钛矿量子点,不能用于电激发型发光器件或太阳能电池等需要电子的收发用途。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第6783296号公报

- [0011] 专利文献2:日本专利第6631973号公报
- [0012] 专利文献3:日本特表2018-512364号公报
- [0013] 非专利文献
- [0014] 非专利文献1:Peiyuan Cao, et al, "High stability of silica-wrapped CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots for light emitting application", CERAM. INT. 2020, 46(3), 3882-3888

## 发明内容

[0015] 本发明的目的在于提供通过一个阶段的合成步骤简便地形成核-壳粒子的钙钛矿量子点复合材料的制造方法、以及钙钛矿量子点复合材料及包含该钙钛矿量子点复合材料的油墨,该钙钛矿量子点复合材料通过在壳层形成由有机卤化物构成的离子晶体层,抑制钙钛矿量子点的表面缺陷,并且具有非常高的PLQY。

[0016] 本发明由以下的事项构成。

[0017] [1]一种钙钛矿量子点复合材料,其特征在于,由核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层构成,所述核粒子由卤化金属钙钛矿构成,所述壳层由具有与核相同的卤素组成的离子晶体结构的有机卤化合物构成,PLQY为75%以上,在室温下经过10,000分钟为止的期间的发光波长的变化量为5nm以下。

[0018] [2]一种钙钛矿量子点复合材料,其特征在于,由核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层构成,所述核粒子的核粒子材料是由元素周期表的第1族、第14族及第17族元素构成的无机钙钛矿纳米晶体,所述壳层的壳层材料是由有机阳离子及第17族元素构成的离子性晶体,PLQY为75%以上。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的钙钛矿量子点复合材料,其中,壳层材料在非质子性极性溶剂中的溶解度为所述核粒子材料在非质子性极性溶剂中的溶解度的2倍以上。

[0020] [4]根据[1]~[3]中的任一项所述的钙钛矿量子点复合材料,其中,所述钙钛矿量子点复合材料的平均粒径为1~30nm。

[0021] [5]一种油墨,其特征在于,含有[1]~[4]中任一项所述的钙钛矿量子点复合材料、液体介电常数为20以上的极性溶剂、与所述极性溶剂具有混合性的液体介电常数为10以下的非极性溶剂。

[0022] [6]一种钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其特征在于,具有:工序1,将液体介电常数为20以上的极性溶剂、卤化碱金属、卤化金属、有机卤化合物混合,制备前体溶液;以及工序2,将所述前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中。

[0023] [7]根据[6]所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其中,所述工序1是将由卤化碱金属及卤化金属构成的核粒子材料和由有机卤化合物构成的壳层材料混合,制备前体溶液的工序,壳层材料的添加摩尔量相对于覆盖核粒子的表面的必要最小量的壳层材料的摩尔量(添加量/必要量)的比率为1.00~2.40。

[0024] [8]根据[6]或[7]所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其特征在于,在所述工序2中,使所述前体溶液及非极性溶剂的温度为40℃以下。

[0025] [9]根据[6]~[8]中任一项所述的钙钛矿量子点复合材料的制造方法,其中,在所述工序2中,非极性溶剂还含有选自由有机酸及有机胺化合物组成的组中的至少一种。

[0026] 根据本发明,能够提供能够通过一个阶段的合成步骤简便地形成核-壳粒子的钙钛矿量子点复合材料的制造方法。在所述制造方法中,在壳层形成时在核粒子表面形成离子晶体层。因此,抑制钙钛矿量子点的表面缺陷,得到的钙钛矿量子点复合材料具有非常高的PLQY。

### 附图说明

[0027] 图1是示出在包含作为液体介电常数10以下的非极性溶剂、有机酸及有机胺化合物的溶液中注入包含核粒子材料及壳层材料的前体溶液,形成钙钛矿量子点复合材料的工序的图。

[0028] 图2是示出在钙钛矿量子点复合材料中,将作为发光体的核粒子的平均粒径(nm)设为x轴(横轴)、将为了涂布核粒子的表面而实际添加的壳层材料的摩尔量设为y轴(纵轴)时的x-y的关系的曲线图。

[0029] 图3是对于实施例1~6及比较例1~7的钙钛矿量子点复合材料,将实际添加的壳层材料的摩尔量相对于涂布核粒子的表面所需的壳层材料的摩尔量的比率设为横轴、将钙钛矿量子点复合材料的PLQY设为纵轴而描绘的曲线图。

### 具体实施方式

[0030] 下面,参照附图对本发明详细地进行说明。

[0031] [钙钛矿量子点复合材料]

[0032] 本发明的钙钛矿量子点复合材料由核粒子和以覆盖所述核粒子的周围的方式存在的壳层构成,所述核粒子由卤化金属钙钛矿构成,所述壳层由具有与核粒子相同的卤素组成的离子晶体结构的有机卤化合物构成,在室温下经过10,000分钟为止的期间的发光波长的变化量为5nm以下且PLQY的变化率为5%以下。

[0033] 核粒子材料是由通式 $AMX_3$ 表示的钙钛矿型晶体结构的无机材料,具体而言,是由元素周期表的第1族、第14族及第17族元素构成的无机钙钛矿纳米晶体。

[0034] A表示铯、铷、钾、钠及锂等碱金属。其中,优选铯。通过使用成为无机阳离子的碱金属,与一般的有机阳离子不同,能够制作在非极性溶剂中的溶解性低的钙钛矿量子点复合材料。

[0035] M表示铅、锗、锡及硅等。其中,优选铅、锡。此外,也可以在M的元素比率5%以下的范围内包含铋、铟、铜、镍、钴、铁、锰、铬、镉、铟、铊及银。

[0036] X表示氯、溴及碘等卤素。

[0037]  $AMX_3$ 的具体例具有: $CsPb(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1$ )、 $CsSn(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1$ )、 $CsGe(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1$ )、 $CsSn_yPb_{(1-y)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1, 0 < y < 1$ )、 $CsGe_zPb_{(1-z)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1, 0 < z < 1$ )、 $CsGe_zSn_{(1-z)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1, 0 < z < 1$ )及 $CsPb_{(1-y-z)}Sn_yGe_z(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, a+b \leq 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, y+z < 1$ )等。

[0038] 形成壳层的壳层材料由通式BX表示,具体而言,是由有机阳离子及第17族元素构成的有机卤化合物。在通式BX中,X表示卤素,B表示与X形成卤化物的有机酸。

[0039] BX例如可以举出甲脞氢卤酸 (FAX)、甲胺氢卤酸 (MAX)、胍氢卤酸 (GAX) 及乙胺氢卤酸 (EAX) 等。它们通常作为盐存在。例如,甲脞氢卤酸 (FAX) 作为甲脞氢溴酸盐、甲脞盐酸盐及甲脞氢碘酸盐存在,甲胺氢卤酸 (MAX) 作为甲胺氢溴酸盐、甲胺盐酸盐及甲胺氢碘酸盐存在,胍氢卤酸 (GAX) 作为胍氢溴酸盐、胍盐酸盐及胍氢碘酸盐存在,乙胺氢卤酸 (EAX) 作为乙胺氢溴酸盐、乙胺盐酸盐及乙胺氢碘酸存在。

[0040] 成为壳层材料的BX需要具有与核粒子 $AMX_3$ 相同的卤素组成。如果卤素组成不同,则在BX与 $AMX_3$ 之间引起卤素交换,有时色调可逆地变化。

[0041] 另外,BX在代替胺氢卤酸盐而是卤化铵盐的情况下,BX在室温下也为固体状态,是优选的。

[0042] 所述壳层材料可以溶于极性溶剂,难溶于非极性溶剂。

[0043] 壳层材料在极性溶剂中的溶解度优选为所述核粒子材料在极性溶剂中的溶解度的2倍以上。通过选择壳层材料及核粒子材料的结构以成为这样的溶解度,在合成时核粒子先析出,由此不会制作与壳层材料以某种程度均匀地混合的晶体结构即混晶,而成为核-壳结构。

[0044] 在本说明书中,极性溶剂是指液体介电常数为20以上、且与后述的非极性溶剂具有混合性的非质子性溶剂。所述极性溶剂可以举出N-甲基吡咯烷酮 (NMP; 液体介电常数32.2)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF; 液体介电常数36.7) 及乙腈 (液体介电常数35.9) 等,但不限定于此。

[0045] 另一方面,非极性溶剂是指液体介电常数为10以下的溶剂。所述非极性溶剂可以举出甲苯 (液体介电常数2.4)、己烷 (液体介电常数1.9)、十八烯、乙酸乙酯 (液体介电常数6.4)、氯苯 (液体介电常数5.6) 及氯仿 (液体介电常数4.8) 等,但不限定于此。

[0046] 本发明的钙钛矿量子点复合材料是核粒子由卤化金属构成的无机钙钛矿纳米晶体,壳层由形成与核粒子相同的卤素组成的离子晶体结构的有机卤化合物构成。所述钙钛矿量子点复合材料能够长时间稳定地存在,在室温下经过10,000分钟为止的期间的发光波长的变化量为5nm以下。

[0047] 钙钛矿量子点复合材料的平均粒径通常为1~30nm,优选为2~20nm,更优选为4~16nm。通过使钙钛矿量子点复合材料的平均粒径为所述范围,能够制备包含具有高溶剂分散性的钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0048] 如所述那样,所述钙钛矿量子点复合材料由核粒子和以覆盖该核粒子的周围的方式存在的壳层构成。为了使壳层发挥功能,需要在核粒子的表面以一定的厚度形成壳层。在本发明的钙钛矿量子点复合材料中,如果将涂布核粒子的表面所需的壳层材料的摩尔量设为 $y$ 、将核粒子的平均粒径设为 $x$ ,则 $y=15x^{-1}$ 的关系成立。15是根据实验值计算出的数值。图2是示出在钙钛矿量子点复合材料中,将作为发光体的核粒子的平均粒径 (nm) 设为 $x$ 轴、将为了涂布核粒子的表面而实际添加的壳层材料的摩尔量设为 $y$ 轴时的 $x-y$ 的关系的曲线图。

[0049] 必要的壳层材料的量依赖于核粒子的总表面积。即使核粒子的摩尔量相同,如果核粒子的粒径大,则其总表面积也变小,必要的壳层材料的量也变少。另一方面,如果核粒子的粒径小,则每一个离子的表面积变小,但由于核粒子数增加,总表面积变大,必要的壳层材料的量变多。即,能够由核粒子的摩尔量和粒径确定必要的壳层材料的摩尔量。

[0050] 壳层材料的添加摩尔量相对于覆盖核粒子的表面的必要最小量的壳层材料的摩

尔量(添加量/必要量)的比率通常为1.00~2.40,优选为1.05~2.00,更优选为1.05~1.60。在核粒子的表面涂布壳层材料,PLQY大幅改善。图3是示出对于实施例1~6及比较例1~5的钙钛矿量子点复合材料,将实际添加的壳层材料的摩尔量相对于涂布核粒子的表面所需的壳层材料的摩尔量的比率设为横轴、将钙钛矿量子点复合材料的PLQY设为纵轴而描绘的曲线图。

[0051] 作为发光体的钙钛矿量子点复合材料的核粒子的平均粒径通常为1~25nm,优选为1~18nm,更优选为3~15nm。如果核粒子变得极小,则由于量子封闭效应引起的发光波长的变化变大、或无法良好地维持晶体结构,所以发光波长的偏差变大。如果核粒子变得极大,则激发时的激子的稳定性降低,由此PLQY降低。从发光特性的观点出发,核粒子的平均粒径优选为规定的范围。另一方面,壳层的厚度也取决于核粒子的大小,大致为0.5~5nm。如果壳层过薄,则从涂层不充分的部分起发生卤素缺损、奥斯特瓦尔德熟化或凝聚、融合,PLQY降低。

[0052] 本发明的钙钛矿量子点复合材料的平均粒径能够由动态光散射光度计(DLS)或透射型电子显微镜(TEM)等求出。例如,能够由通过利用TEM观察50~100个钙钛矿量子点复合材料而测定出的长轴方向的平均值求出。

[0053] 核粒子的平均粒径能够由基于荧光分光光度计等的光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )求出。作为发光体的核粒子根据粒径而能带隙变化,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )变化。例如,在钙钛矿量子点 $CsPbBr_3$ 中,在核粒子的平均粒径为2.6nm处极大波长( $\lambda_{PL}$ )为450nm,在平均粒径为6.2nm处极大波长( $\lambda_{PL}$ )为500nm,在平均粒径为15nm处极大波长( $\lambda_{PL}$ )为523nm。

[0054] 壳层的厚度能够通过将钙钛矿量子点复合材料的平均粒径与核粒子的平均粒径之差除以2而求出。

[0055] 本发明的钙钛矿量子点复合材料能够在可见光至近红外波长区域产生发光。优选为通过激发而发光的性质,优选为通过基于激发的激发及基于电的激发而发光的性质。

[0056] 激发光的波长例如可以为200nm~800nm,也可以为250nm~750nm,还可以为300nm~600nm。

[0057] [油墨]

[0058] 本发明的油墨含有所述钙钛矿量子点复合材料、液体介电常数为20以上的极性溶剂、与所述极性溶剂具有混合性的液体介电常数为10以下的非极性溶剂。

[0059] 通过具备所述构成,所述油墨具有钙钛矿量子点的表面被由通式BX构成的壳层覆盖的稳定的结构。如果通过透射电子显微镜(TEM)、电子衍射法(ED)观察所述油墨中的钙钛矿量子点复合材料的核-壳的状态,则可知核粒子的表面被壳层材料涂布。

[0060] 如果对所述油墨照射激发光、例如波长370nm的紫外线,则发出蓝~红色(波长450~800nm)的荧光。

[0061] 非极性溶剂相对于极性溶剂的体积比通常为7倍以上,优选为10倍以上,更优选为15倍以上。从提高析出的钙钛矿量子点复合材料的再溶解抑制、反应收率的观点出发,优选极性溶剂比非极性溶剂少。

[0062] 极性溶剂也可以在钙钛矿量子点复合材料合成后除去一部分。此外,也可以在合成后添加非极性溶剂。

[0063] [钙钛矿量子点复合材料的制造方法]

[0064] 本发明的钙钛矿量子点复合材料的制造方法具有:工序1,将液体介电常数为20以上的极性溶剂、卤化碱金属、卤化金属、有机卤化合物混合,制备前体溶液;以及工序2,将所述前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中。

[0065] 在工序1中,将液体介电常数为20以上的极性溶剂、卤化碱金属、卤化金属、有机卤化合物混合,制备前体溶液。

[0066] 卤化碱金属例如使用溴化铯(CsBr)、碘化铯(CsI)、氯化铯(CsCl)、溴化铷(RbBr)、碘化铷(RbI)、氯化铷(RbCl)、溴化钾(KBr)、碘化钾(KI)、氯化钾(KCl)、溴化钠(NaBr)、碘化钠(NaI)及氯化钠(NaCl)等。这些化合物可以单独使用一种、或以任意的比率混合使用两种以上。

[0067] 卤化金属例如使用溴化铅(II)(PbBr<sub>2</sub>)、碘化铅(II)(PbI<sub>2</sub>)、氯化铅(II)(PbCl<sub>2</sub>)、溴化锡(II)(SnBr<sub>2</sub>)、碘化锡(II)(SnI<sub>2</sub>)、氯化锡(II)(SnCl<sub>2</sub>)、溴化锗(II)(GeBr<sub>2</sub>)、碘化锗(II)(GeI<sub>2</sub>)及氯化锗(II)(GeCl<sub>2</sub>)等。这些化合物可以单独使用一种、或以任意的比率混合使用两种以上。

[0068] 有机卤化合物使用甲胺氢溴酸盐(CH<sub>5</sub>N·HBr)、甲胺氢碘酸盐(CH<sub>5</sub>N·HI)、甲胺盐酸盐(CH<sub>5</sub>N·HCl)、甲脒氢溴酸盐(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HBr)、甲脒氢碘酸盐(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HI)、甲脒盐酸盐(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HCl)、胍鎓氢溴酸盐(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·HBr)、胍鎓氢碘酸盐(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·HI)、胍鎓盐酸盐(CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>·HCl)、乙胺氢溴酸盐(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N·HBr)、乙胺盐酸盐(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N·HCl)及乙胺氢碘酸盐(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N·HI)等。这些化合物可以单独使用一种、或以任意的比率混合使用两种以上。

[0069] 卤化碱金属与卤化金属的混合比率通常为1:10~10:1、优选为1:3~3:1、更优选为1:1.5~1.5:1的摩尔比。随着混合比率的差变大,核粒子的M位的金属元素取得价数不同的钙钛矿晶体结构,PLQY具有降低的倾向。

[0070] 作为核粒子材料的卤化碱金属及卤化金属的摩尔量少的任一方与有机卤化合物的混合比率通常为1:0.6~1:10、优选为1:0.8~1:7、更优选为1:1~1:5的摩尔比。

[0071] 前体溶液中的卤化碱金属、卤化金属的浓度为0.01~0.30mol/l,优选为0.02~0.10mol/l,有机卤化合物的浓度为0.01~1.0mol/l,优选为0.02~0.60mol/l。

[0072] 在工序2中,将如图1所示在工序1中制备的前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中。

[0073] 这里,本发明的特征在于,将包含核粒子材料及壳层材料这两方的前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中,即,将核粒子材料及壳层材料同时注入到非极性溶剂中。通过进行这样的方法,核粒子在前体溶液与非极性溶剂的反应界面大量析出,形成高浓度的悬浮粒子场。壳层之后在该悬浮粒子场中析出。如果反应界面中的核粒子的表面积足够大,则基于壳层材料的结晶生长在能量方面变得有利,容易在核粒子的表面涂布壳层材料。

[0074] 另一方面,在最初将仅包含核粒子材料的前体溶液注入到液体介电常数为10以下的非极性溶剂中之后注入壳层材料的情况下,在壳层材料注入前核粒子在非极性溶剂中析出并分散。在所述非极性溶剂中,核粒子以较低的密度完全分散,因此如果向其中注入壳层材料,则存在于反应界面的核粒子的数也少,难以在核粒子的表面涂布壳层材料,因此大部分的壳层材料单独析出。作为结果,核粒子的表面的涂层不充分且不均匀,核粒子包含表面

缺陷,得到的钙钛矿量子点复合材料的PLQY没有充分改善。

[0075] 在工序2中,液体介电常数为10以下的非极性溶剂优选还含有选自有机酸及有机胺化合物组成的组中的至少一种。

[0076] 如果添加有机酸及有机胺化合物,则壳层或核粒子被烷基链部分地修饰。如果具有这样的修饰部位,则在钙钛矿量子点复合体的合成时,能够调整核粒子的结晶生长,控制核粒子的粒径。作为结果,能够使极大波长向规定的发光波长变化,并且能够减小发光波长分布偏差。

[0077] 优选添加有机酸及有机胺化合物中的至少一种以上。

[0078] 有机酸例如可以举出油酸、硬脂酸、棕榈酸、戊二酸、癸二酸及苯甲酸等羧酸、辛基膦酸、十四烷基膦酸及二叔辛基膦酸等磷的含氧酸化合物以及苯亚磺酸等亚磺酸。

[0079] 有机胺化合物可以是脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物及季铵盐中的任一种。例如可以举出油胺、丙胺、丁胺、戊胺、辛胺、十六烷基胺及十八烷基胺等碳原子数3~16的脂肪族胺化合物、苯胺、苄胺、苯乙胺、3-苯基-2-丙烯-1-胺、苯基甲胺、2,2'-亚氨基二苯甲酸、3-苯基丙胺、4-苯基丁胺、萘胺、4-氨基联苯及3,4,5-三(丙-2-烯-1-基氧基)苄胺等碳原子数6~34的芳香族胺化合物、二癸基二甲基铵盐、溴化苄基三甲基铵、3-(N,N-二甲基十八烷基铵)丙烷磺酸盐及硬脂基三甲基铵盐等脂肪族季铵盐化合物。

[0080] 也可以是在一个化合物中具有酸、氨基的化合物,例如可以举出 $\gamma$ 氨基丁酸及3-[(3-甲基丙烯酰胺丙基)二甲基氨基]丙烷-1-磺酸等。

[0081] 有机酸及有机胺化合物的添加浓度只要为溶解于工序2的前体溶液及非极性溶剂的浓度以下即可。通常,优选相对于卤化碱金属和卤化金属的合计添加重量为1质量%以上。

[0082] 有机酸及有机胺化合物也可以在钙钛矿量子点复合材料的合成后除去。此外,为了对钙钛矿量子点复合材料赋予更高的分散稳定性,也可以在除去后添加其他有机酸、有机胺化合物。此外,也可以不除去有机酸及有机胺化合物而添加其他有机酸及有机胺化合物。

[0083] 在工序2中,从工艺的简便性和壳层材料的稳定性出发,优选使前体溶液及非极性溶剂的温度为40℃以下。例如,有机卤化合物在极性溶剂中一部分通过化学平衡解离、气化。如果提高温度,则前体溶液中的壳层材料的量减少,涂层不足。

[0084] 如上所述,本发明的钙钛矿量子点复合材料具有非常高的PLQY,具体而言具有75%以上、优选80%以上、更优选90%以上的PLQY。此外,壳层具有作为有机卤化合物的离子晶体层,具有抑制了表面缺陷的稳定的结构。因此,即使在室温下经过10,000分钟,发光波长的变化量也为5nm以下,能够稳定地维持PLQY。作为其理由,可以认为是如下理由:壳层材料与核粒子表面的结晶端部形成 $\text{BMX}_3$ 的离子晶体,通过基于结晶层的牢固的卤素保持,PLQY提高。

[0085] 本发明的钙钛矿量子点复合材料能够作为包含钙钛矿量子点复合材料和固化材料的组合物用作波长转换材料。作为固化材料,也可以是热塑性树脂、热固性树脂、玻璃及陶瓷中的任一种。

[0086] 此外,通过将分散有本发明的钙钛矿量子点复合材料的油墨涂布于基材,能够用作电激发时发光材料。作为基材,可以举出玻璃板、树脂板、半导体板等。

[0087] 实施例

[0088] 以下,基于实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明不受下述实施例限制。

[0089] [实施例1]

[0090] 作为前体溶液,以相对于涂布核粒子的表面所需的壳层材料的摩尔量(mol/mol),实际添加的壳层材料的摩尔量(mol/mol)(以下称为“添加量/必要量”)为1.05的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)1.41mg、溴化铅(II)(PbBr<sub>2</sub>)2.42mg及甲胺氢溴酸(CH<sub>5</sub>N·HBr)3.34mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.2ml。

[0091] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸16.7 $\mu$ l及油胺13.3 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,制备非极性溶剂。在此,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0092] 在台式离心分离机AS165W(AS ONE(株)制)中设定为16500rpm,将得到的混合液离心分离2分钟后除去上清液的一部分,将沉淀物用甲苯再分散。进而,设定为16500rpm,回收离心分离3分钟后的上清液,得到分散有钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0093] 在荧光分光光度计FP-8600(日本分光(株)制;激发波长350nm)上设置积分球,测定PLQY。PLQY为95%,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为461nm。

[0094] 根据 $\lambda_{PL}$ 求出作为发光体的钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。核的粒径为3.5nm。

[0095] 表1示出壳层材料的添加方法、涂布核粒子的表面所需的壳层材料的摩尔量(以下称为“必要量”)、实际添加的壳层材料的摩尔量(以下称为“添加量”)、添加量/必要量、钙钛矿量子点复合材料的光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及粒径以及PLQY。

[0096] 将分散有钙钛矿量子点复合材料的油墨加入到螺口管中,关闭盖,在室温大气下放置10,000分钟。比较放置前后的光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及PLQY,极大波长( $\lambda_{PL}$ )的变化量为2nm,PLQY的变化率为-3%。

[0097] [实施例2]

[0098] 作为前体溶液,以添加量/必要量为1.26的方式制备溶液。即,在实施例1中,除了将甲胺氢溴酸盐(CH<sub>5</sub>N·HBr)的量从3.34mg变更为4.00mg以外,与实施例1同样地制作钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0099] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。PLQY为97%,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为461nm,核的粒径为3.5nm。

[0100] 结果如表1及图2所示。

[0101] [实施例3]

[0102] 作为前体溶液,以添加量/必要量为1.60的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)4.26mg、溴化铅(II)(PbBr<sub>2</sub>)7.34mg及甲胺氢溴酸(CH<sub>5</sub>N·HBr)4.48mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.6ml。

[0103] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸120 $\mu$ l及油胺6.0 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,制备非极性溶剂。在此,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0104] 在台式离心分离机AS165W(AS ONE(株)制)中设定为16500rpm,将得到的混合液离心分离3分钟后除去上清液的一部分,将沉淀物用甲苯再分散。进而,设定为16500rpm,回收离心分离3分钟后的上清液,得到分散有钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0105] 在荧光分光光度计FP-8600(日本分光(株)制;激发波长400nm)上设置积分球,测定PLQY。求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。

PLQY为96%，光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为515nm,核的粒径为12nm。

[0106] 结果如表1及图2所示。

[0107] [实施例4]

[0108] 作为前体溶液,以添加量/必要量为2.40的方式制备溶液。即,在实施例3中,除了将甲胺氢溴酸( $CH_5N \cdot HBr$ )的量从4.48mg变更为6.72mg以外,与实施例3同样地制作钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0109] 与实施例3同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。PLQY为95%,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为516nm,核的粒径为12nm。

[0110] 结果如表1及图2所示。

[0111] [实施例5]

[0112] 作为前体溶液,以添加量/必要量为1.26的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)169.2mg、溴化铅(II)( $PbBr_2$ )290.4mg及甲胺氢溴酸( $CH_5N \cdot HBr$ )480mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)24.0ml。

[0113] 将乙酸乙酯600ml、油酸2220 $\mu$ l及油胺1780 $\mu$ l混合,制备非极性溶剂。

[0114] 使用强制薄膜式微型反应器ULREA SS-11-75(M Technique(株)制),在室温、大气下以圆盘转速4000rpm一边搅拌、一边向装置内以每分钟4ml注入前体溶液、以每分钟90ml注入非极性溶剂,从注入开始经过3分钟后,采集1分钟从装置排出的混合溶液。

[0115] 将得到的混合液与实施例1同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0116] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。PLQY为99%,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为460nm,核的粒径为3.5nm。

[0117] 结果如表1及图2所示。

[0118] [实施例6]

[0119] 作为前体溶液,以添加量/必要量为1.00的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)4.26mg、溴化铅(II)( $PbBr_2$ )7.34mg及甲脒氢溴酸( $CH_4N_2 \cdot HBr$ )3.76mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.6ml。

[0120] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸60.0 $\mu$ l及油胺3.0 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,制备非极性溶剂。在此,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0121] 将得到的混合液与实施例3同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0122] 与实施例3同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。PLQY为91%,光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为512nm,核的粒径为10nm。

[0123] 结果如表1及图2所示。

[0124] 如图2所示,在添加量/必要量为1.00~2.40的实施例1~6中,抑制了钙钛矿量子点的表面缺陷,PLQY为91~99%而非常高。

[0125] [比较例1]

[0126] 将溴化铯(CsBr)1.41mg及溴化铅(II)( $PbBr_2$ )2.42mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.2ml,制备前体溶液。

[0127] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸16.7 $\mu$ l及油胺13.3 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0128] 将得到的混合液与实施例1同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0129] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为507nm,核的粒径为7.0nm。在不具有壳层的比较例1的钙钛矿量子点复合材料中,PLQY低至15%。

[0130] 结果如表1及图2所示。

[0131] 将分散有钙钛矿量子点复合材料的油墨加入到螺口管中,在关闭了盖的状态下在室温大气下放置30分钟。比较放置前后的光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及PLQY,极大波长( $\lambda_{PL}$ )的变化量为16nm,PLQY的变化率为-52%。此外,放置10000分钟后失活,不发光。

[0132] [比较例2]

[0133] 作为前体溶液,以添加量/必要量为0.63的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)1.41mg、溴化铅(II)(PbBr<sub>2</sub>)2.42mg及甲胺氢溴酸(CH<sub>5</sub>N·HBr)2.00mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.2ml。

[0134] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸16.7 $\mu$ l及油胺13.3 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0135] 将得到的混合液与实施例1同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0136] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为461nm,核的粒径为3.5nm。添加量/必要量小,因此钙钛矿量子点的表面保护变得不充分,PLQY为13%。

[0137] 结果如表1及图2所示。

[0138] [比较例3]

[0139] 作为前体溶液,以添加量/必要量为0.84的方式制备溶液。即,在比较例2中,除了将甲胺氢溴酸(CH<sub>5</sub>N·HBr)的量从2.00mg变更为2.67mg以外,与比较例2同样地制作钙钛矿量子点复合材料。

[0140] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为461nm,核的粒径为3.5nm。PLQY为28%。虽然添加量/必要量大于比较例2,但小到0.84,PLQY不充分。

[0141] 结果如表1及图2所示。

[0142] [比较例4]

[0143] 将溴化铯(CsBr)4.26mg及溴化铅(II)(PbBr<sub>2</sub>)7.34mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)0.6ml,制备前体溶液。

[0144] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸120 $\mu$ l及油胺6.0 $\mu$ l加入到9ml的螺口管中,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0145] 将得到的混合液与实施例3同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0146] 与实施例3同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{PL}$ )为518nm,核的粒径为12nm。PLQY为50%。

[0147] 与比较例1同样,由于在比较例4中不具有壳层,所以虽然PLQY不充分,但作为发光体的核粒子的粒径大,因此与比较例1相比PLQY高。

[0148] 结果如表1及图2所示。

[0149] [比较例5]

[0150] 作为前体溶液,以添加量/必要量为0.80的方式制备溶液。即,将溴化铯(CsBr)

4.26mg、溴化铅(II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 7.34mg及甲胺氢溴酸( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 2.24mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 0.6ml。

[0151] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸120 $\mu\text{l}$ 及油胺6.0 $\mu\text{l}$ 加入到9ml的螺口管中,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液。

[0152] 将得到的混合液与实施例3同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0153] 与实施例3同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )为516nm,核的粒径为12nm。PLQY为22%。

[0154] 结果如表1及图2所示。

[0155] [比较例6]

[0156] 将溴化铯( $\text{CsBr}$ ) 1.41mg及溴化铅(II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 2.42mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 0.2ml,制备前体溶液。

[0157] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸16.7 $\mu\text{l}$ 及油胺13.3 $\mu\text{l}$ 加入到9ml的螺口管中。在此,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液,钙钛矿量子点析出,成为完全分散状态。

[0158] 进而,在所述分散液中添加将甲胺氢溴酸( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 3.71mg溶解于DMF 18.5 $\mu\text{l}$ 的溶液。壳层材料相对于核粒子材料的添加量/必要量为1.17。

[0159] 将得到的混合液与实施例1同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0160] 与实施例1同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )为461nm,核的粒径为3.5nm。PLQY为68%。

[0161] 虽然添加量/必要量为1.17而比1大,但通过之后添加壳层材料,钙钛矿量子点包含表面缺陷,PLQY也不充分。

[0162] 结果如表1及图2所示。

[0163] [比较例7]

[0164] 将溴化铯( $\text{CsBr}$ ) 4.26mg及溴化铅(II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 7.34mg溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 0.6ml,制备前体溶液。

[0165] 将乙酸乙酯4.5ml、油酸120 $\mu\text{l}$ 及油胺6.0 $\mu\text{l}$ 加入到9ml的螺口管中。在此,在室温、大气下一边搅拌一边注入前体溶液,钙钛矿量子点析出,成为完全分散状态。

[0166] 进而,在所述分散液中添加将甲胺氢溴酸( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 4.48mg溶解于DMF 22.3 $\mu\text{l}$ 的溶液。壳层材料相对于核粒子材料的添加量/必要量为1.60。

[0167] 将得到的混合液与实施例3同样地回收钙钛矿量子点复合材料的油墨。

[0168] 与实施例3同样地求出PLQY、光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )及钙钛矿量子点复合材料的核的粒径。光致发光(PL)的极大波长( $\lambda_{\text{PL}}$ )为518nm,核的粒径为12nm。PLQY为70%。

[0169] 在之后添加壳层材料且添加量/必要量为1.60的比较例7中,PLQY比完全未添加壳层材料的比较例4高,但不充分。

[0170] 结果如表1及图2所示。

[0171] [表1]

[0172]

	壳层材料相对于核粒子的添加量(mol/mol)					发光波长/核的平均粒径		发光特性
	壳层材料	添加方法	必要量	添加量	添加量/必要量	$\lambda_{PL}$ (nm)	平均粒径 (nm)	PLQY(%)
实施例 1	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	4.3	4.5	1.05	461	3.5	95
实施例 2	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	4.3	5.4	1.26	461	3.5	97
实施例 3	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	1.3	2.0	1.60	515	12	96
实施例 4	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	1.3	3.0	2.40	516	12	95
实施例 5	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	4.3	5.4	1.26	460	3.5	99
实施例 6	CW·HBr	同时添加	1.5	1.5	1.00	512	10	91
比较例 1	未添加	未添加	2.1	0.0	0.00	507	7.0	15
比较例 2	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	4.3	2.7	0.63	461	3.5	13
比较例 3	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	4.3	3.6	0.84	461	3.5	28
比较例 4	未添加	未添加	1.3	0.0	0.00	518	12	50
比较例 5	CH <sub>3</sub> N·HBr	同时添加	1.3	1.0	0.80	516	12	22
比较例 6	CH <sub>3</sub> N·HBr	后添加	4.3	5.0	1.17	461	3.5	68
比较例 7	CH <sub>3</sub> N·HBr	后添加	1.3	2.0	1.60	518	12	70

[0173] 在同时添加规定量以上的涂层材料的实施例1~6中,可知为非常高的PLQY。即使后添加也观察到稍许的PLQY的提高,但涂层不均匀,因此结果为同时添加优异。

[0174] 如上所述,本发明的钙钛矿量子点复合材料的发光波长的稳定性优异,具有高PLQY。

[0175] 设想通过使用本发明的钙钛矿量子点复合材料,能够制作发光特性及稳定性优异的波长转换材料及自发光材料。

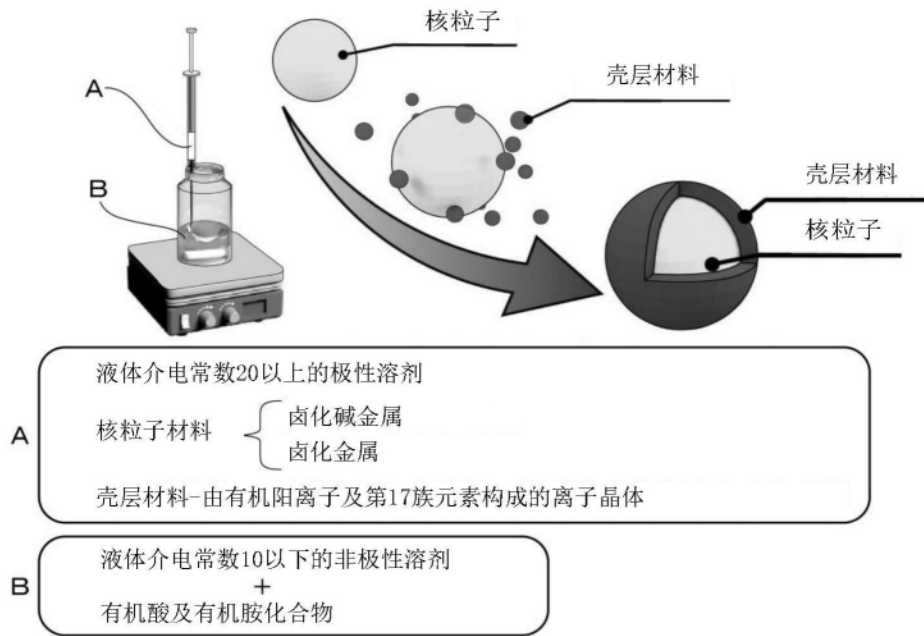


图1

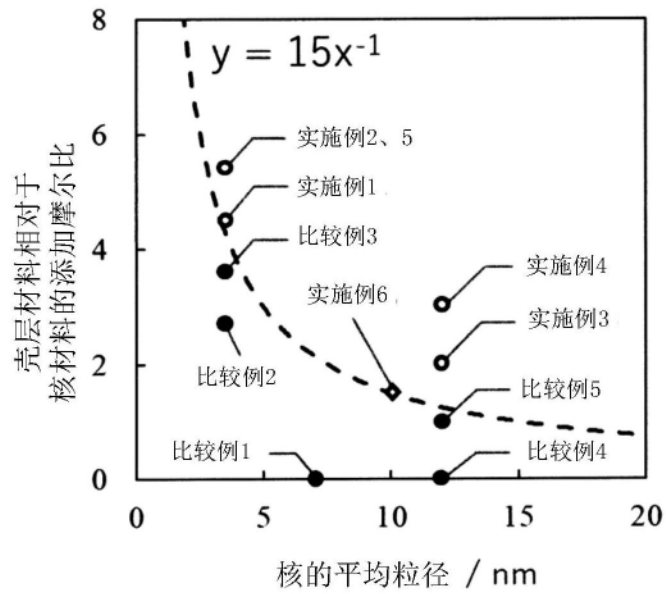


图2

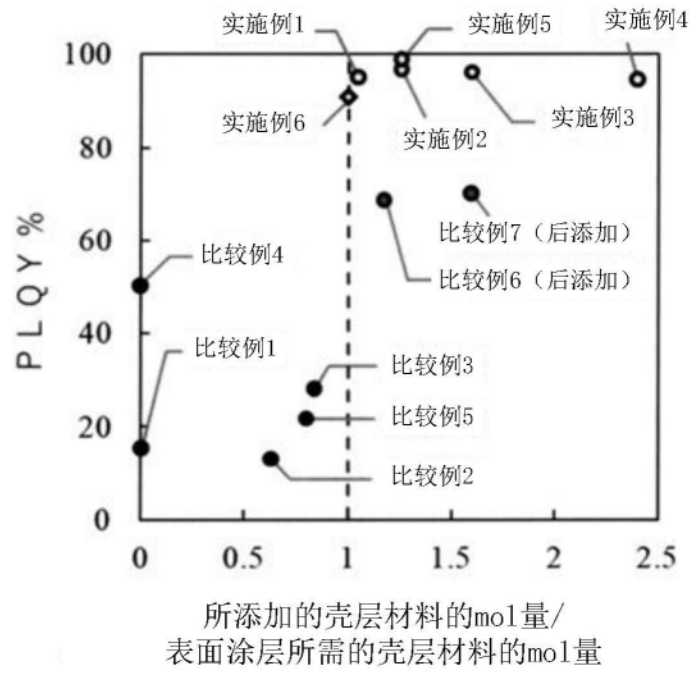


图3