



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111073637 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911223178.1

(22)申请日 2019.12.03

(71)申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 陈冰昆 王涌天 刘越 张法
赵子恒

(74)专利代理机构 北京理工大学专利中心

11120

代理人 周蜜 仇蕾安

(51) Int. Cl.

C09K 11/61(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

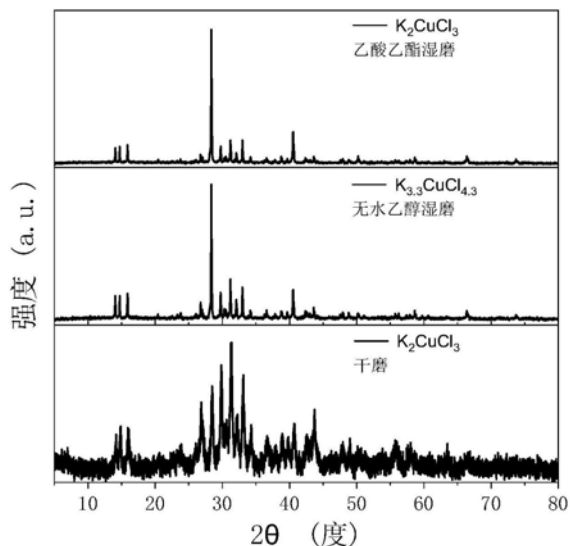
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用

(57)摘要

本发明涉及一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用,属于无铅钙钛矿荧光材料与发光应用技术领域。本发明所述的荧光材料 $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$, $0 < x \leq 10$, $0 < y \leq 1$,具有荧光量子产率高、斯托克斯位移大、成本低等特点,可以作为紫外发光材料应用于电致发光器件中;而且采用球磨固相反应法制备,操作简单,反应时间短,适合批量化生产。



1. 一种零维无铅钙钛矿荧光材料,其特征在于:所述荧光材料的化学式记为 $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$, $0 < x \leq 10$, $0 < y \leq 1$,激发波长为200nm~400nm,发射波长为300nm~500nm。

2. 一种如权利要求1所述零维无铅钙钛矿荧光材料的制备方法,其特征在于:所述方法步骤如下,

按化学计量比称取KCl粉体、CuCl粉体和NaCl粉体并加入球磨罐中,再加入球磨珠,球料比为3~12:1,然后在1000r/min~1500r/min转速下球磨0.1h~10h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料。

3. 根据权利要求2所述零维无铅钙钛矿荧光材料的制备方法,其特征在于:球磨过程中加入与原料粉体不发生反应的有机溶剂,球磨后除去有机溶剂,并在60℃~80℃下干燥,得到零维无铅钙钛矿荧光材料。

4. 根据权利要求3所述零维无铅钙钛矿荧光材料的制备方法,其特征在于:有机溶剂为无水乙醇、无水甲醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯或石油醚。球磨后除去有机溶剂,并在60℃~80℃下干燥,得到零维无铅钙钛矿荧光材料。

5. 一种如权利要求1所述零维无铅钙钛矿荧光材料的应用,其特征在于: $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$ 作为紫外发光材料应用于光致发光器件中。

6. 一种如权利要求5所述零维无铅钙钛矿荧光材料的应用,其特征在于:光致发光器件为蓝紫光LED器件。

7. 一种如权利要求5所述零维无铅钙钛矿荧光材料的应用,其特征在于:LED器件为贴片型LED器件、直插型LED器件或大功率型LED器件。

一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用,属于无铅钙钛矿荧光材料与发光应用技术领域。

背景技术

[0002] 卤素钙钛矿由于在太阳能电池和发光二极管等领域中具有重要应用价值,引起了人们的极大关注。钙钛矿材料的带隙可调,其光谱可以覆盖近红外和可见光光谱区域,适合应用于高效发光二极管和激光领域。然而,绝大多数高性能的钙钛矿材料是基于含铅的毒性材料,对环境具有潜在的危害作用。另外,含铅钙钛矿材料及其器件的差稳定性是阻碍其工业化进程的绊脚石。因此,寻求高稳定性无铅钙钛矿材料是目前科学与工业界研究热点之一。

[0003] 三维(3D)钙钛矿一般分子式为 ABX_3 ,A代表一价阳离子,B代表二价阳离子,X代表卤素离子, $[BX_6]^{4-}$ 八面体单元通过角点共享连接形成3D结构,A位阳离子占据八面体空隙,理论研究证明这类钙钛矿的能带边缘电子态能量主要取决于 $[BX_6]^{4-}$ 八面体单元。通常情况下,3D结构钙钛矿具有较小激子结合能($\sim 20\text{meV}$ - 50meV),激子在室温下容易游离形成自由载流子,进而降低基于光子发射的器件效率。提高半导体材料的激子结合能有效途径是将激子限域在与波尔半径相当或更小的体积内来形成低维电子结构半导体材料。因此,零维(0D)钙钛矿材料可以通过两种方式实现,一种是将钙钛矿材料的颗粒尺寸缩小至激子半径,例如3D CsPbBr_3 材料的激子半径为 $\sim 7\text{nm}$,当尺寸小于 7nm 时形成0D CsPbBr_3 材料,由于此类0D材料与金属硫族量子点十分类似,因此也被称为钙钛矿量子点;另一种方式是通过在块体晶格中引入结构障碍物将 $[BX_6]^{4-}$ 八面体单元隔离,例如 Cs_4PbBr_6 晶格中 PbBr_6 八面体被Cs原子隔离形成0D Cs_4PbBr_6 材料,这类0D材料在物理尺寸上可以达到微米级别甚至更大,但是由于其具有内在的限域特性,所以可以视为块体量子材料。与3D钙钛矿和钙钛矿量子点材料区分,此类钙钛矿通常称为0D钙钛矿。

[0004] 无铅钙钛矿一般含有IA族(Na、K、Rb、Cs)、IB族(Cu、Ag)、IIIA族(Ga、In)、IVA族(Sn)、VA族(Sb、Bi)、VIIA族(Cl、Br、I)元素,另外还有一些有机阳离子替代A位置形成有机-无机杂化钙钛矿。目前已有文献对0D无铅钙钛矿进行了报道,例如:2017年佛罗里达州立大学Biwu Ma等人采用反溶剂溶析结晶得到了0D $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_x\text{I}_{6-x}$ ($x=3$)单晶钙钛矿材料,荧光量子产率可达85%。2018年东京工业大学Hideo Hosono等人采用旋涂和反溶剂气相饱和法分别合成了薄膜和单晶0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料,发光光谱峰值在445nm,荧光量子产率可达91%。2018年瑞士苏黎世联邦理工学院Maksym V.Kovalenko等人采用高温烧结方法制备了0D Cs_4SnBr_6 钙钛矿及其衍生物 $\text{Cs}_{4-x}\text{A}_x\text{Sn}(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_6$ ($A=\text{Rb},\text{K}; x\leq 1, y\leq 1$)材料,发光光谱峰值在540nm,荧光量子产率为15%左右。近期,华中科技大学Jiang Tang等人利用溶剂热法制备了非铅0D $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿材料,研究发现其荧光光谱可以覆盖400nm-800nm整个可见波段,呈自限域激子发光行为,并引入钠离子合金化和掺杂痕量Bi制备出 $\text{Cs}_2(\text{NaAg})\text{InCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 白光荧光粉,其发光效率可达86%。香港城市大学Andrey Rogach和吉林大学Yu

Zhang等人利用热注入法制备了具有0D发光特性的层状 $(C_{18}H_{35}NH_3)_2SnBr_4$ 钙钛矿材料。以上制备0D无铅钙钛矿的方法都存在各自缺点,例如耗时过长、需要惰性环境、高温高压、高纯原材料等。因此,寻求0D无铅钙钛矿低成本、低能耗制备方法是目前亟待解决的科学问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的之一在于提供一种零维无铅钙钛矿荧光材料,该材料 $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$ ($0 < x \leq 10, 0 < y \leq 1$) 具有荧光量子产率高、斯托克斯位移大、成本低以及易量产等特点;

[0006] 本发明的目的之二在于提供一种零维无铅钙钛矿荧光材料的制备方法,采用球磨固相反应法制备,操作简单,反应时间短,适合批量化生产;

[0007] 本发明的目的之三在于提供一种零维无铅钙钛矿荧光材料的应用,该材料可以作为紫外发光材料应用于电致发光器件中。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0009] 一种零维无铅钙钛矿荧光材料,所述荧光材料的化学式记为 $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$, $0 < x \leq 10, 0 < y \leq 1$, 激发波长在200nm~400nm范围内,发射波长在300nm~500nm范围内。

[0010] 所述零维无铅钙钛矿荧光材料的制备方法,具体步骤如下:按化学计量比称取KCl粉体、CuCl粉体和NaCl粉体并加入球磨罐中,再加入球磨珠,球料比为3~12:1,然后在1000r/min~1500r/min转速下球磨0.1h~10h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料。

[0011] 进一步地,球磨过程中还可以加入与原料粉体不发生反应的有机溶剂,如无水乙醇、无水甲醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯或石油醚等。球磨后除去有机溶剂,并在60℃~80℃下干燥,得到零维无铅钙钛矿荧光材料。

[0012] 所述零维无铅钙钛矿荧光材料的应用, $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$ ($0 < x \leq 10, 0 < y \leq 1$) 作为紫外发光材料应用于光致发光器件中。

[0013] 进一步地,光致发光器件为蓝紫光LED器件(包括贴片型LED器件、直插型LED器件和大功率型LED器件)。

[0014] 有益效果:

[0015] (1) 本发明所述零维无铅钙钛矿荧光材料具有荧光量子产率高、斯托克斯位移大、较宽的发光光谱、成本低和易量产等特点,在光致发光器件中具有良好的应用前景;

[0016] (2) 本发明采用球磨法制备所述零维无铅钙钛矿荧光材料,主要是利用分子之间碰撞发生反应,具有操作简单、反应时间短、易于批量化生产等特点。

附图说明

[0017] 图1为实施例3、5以及6中制备的零维无铅钙钛矿荧光材料的X射线衍射(XRD)对比图。

[0018] 图2为实施例1~6制备的零维无铅钙钛矿荧光材料的荧光激发光谱和发射光谱的对比图。

[0019] 图3为实施例5制备的 $K_{3.3}Cu_1Cl_{4.3}$ 荧光材料的量子产率光谱图。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步阐述,其中,所述方法如无特别说明均为常规方法,所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0021] 实施例1

[0022] 称取0.2982g KCl粉体、0.0990g CuCl粉体和0.0584g NaCl粉体加入球磨罐中,再加入3mL无水乙醇和2g球磨珠,设置球磨转速为1200r/min,在室温下球磨7h后,采用离心法进行固液分离,收集的固体置于80℃下干燥5h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_2Cu_{0.5}Na_{0.5}Cl_3$,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。

[0023] 实施例2

[0024] 称取0.2982g KCl粉体、0.1584g CuCl粉体和0.0234g NaCl粉体加入球磨罐中,再加入3mL无水乙醇和3g球磨珠,设置球磨转速为1500r/min,在室温下球磨3h后,采用离心法进行固液分离,收集的固体置于70℃下干燥4h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。

[0025] 实施例3

[0026] 称取0.2982g KCl粉体和0.1980g CuCl粉体加入球磨罐中,再加入3mL乙酸乙酯和4g球磨珠,设置球磨转速为1000r/min,在室温下球磨10min后,采用离心法进行固液分离,收集的固体置于60℃下干燥3h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 K_2CuCl_3 ,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。从图1中的XRD谱图可以看出,球磨后的固体物中存在 K_2CuCl_3 晶体。

[0027] 实施例4

[0028] 称取0.2982g KCl粉体和0.0396g CuCl粉体加入球磨罐中,再加入3mL无水乙醇和4g球磨珠,设置球磨转速为1000r/min,在室温下球磨10min后,采用离心法进行固液分离,收集的固体置于60℃下干燥3h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_{10}Cu_1Cl_{11}$,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。

[0029] 实施例5

[0030] 称取0.2982g KCl粉体和0.1188g CuCl粉体加入球磨罐中,再加入3mL无水乙醇和4g球磨珠,设置球磨转速为1000r/min,在室温下球磨10min后,采用离心法进行固液分离,收集的固体置于60℃下干燥3h,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_{3.3}Cu_1Cl_{4.3}$,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。从图1中的XRD谱图可以看出,球磨后的固体物中存在 $K_{3.3}Cu_1Cl_{4.3}$ 晶体。从图3中可以看出, $K_{3.3}Cu_1Cl_{4.3}$ 的量子产率达到57.3%。

[0031] 实施例6

[0032] 称取0.2982g KCl粉体和0.1980g CuCl粉体加入球磨罐中,再加入3g球磨珠,设置球磨转速为1200r/min,在室温下球磨7h后,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 K_2CuCl_3 ,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移,如图2所示。从图1中的XRD谱图可以看出,球磨后的固体物中存在 K_2CuCl_3 晶体。

[0033] 实施例7

[0034] 称取0.2982g KCl粉体、0.1584g CuCl粉体和0.0234g NaCl粉体加入球磨罐中,再加入2g球磨珠,设置球磨转速为1500r/min,在室温下球磨2h后,得到零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$,其激发峰位为280nm,发射峰位为386nm,具有较大斯托克斯位移。

[0035] 实施例8

[0036] 将0.5g OE6550A和0.5g OE6550B搅拌混合均匀,得到OE6550A/B硅胶;再将0.01g零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$ 加入OE6550A/B硅胶中搅拌均匀,得到荧光粉/硅胶混合物;取适量此荧光粉/硅胶混合物滴于紫外LED(280nm)上,再置于150℃下固化1h,得到 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$ 紫外LED。

[0037] 将所制备的封装有零维无铅钙钛矿荧光材料 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$ 的LED芯片置于积分球光谱仪上进行光谱测试,设置工作电流为20mA,积分时间为10s,在后期去除暗电流背底噪声后测得其发光峰位为386nm,半峰宽为55nm,与 $K_2Cu_{0.8}Na_{0.2}Cl_3$ 粉末样品的发射峰位相同和半峰宽基本相同。

[0038] 综上所述,以上仅为本发明的较佳实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

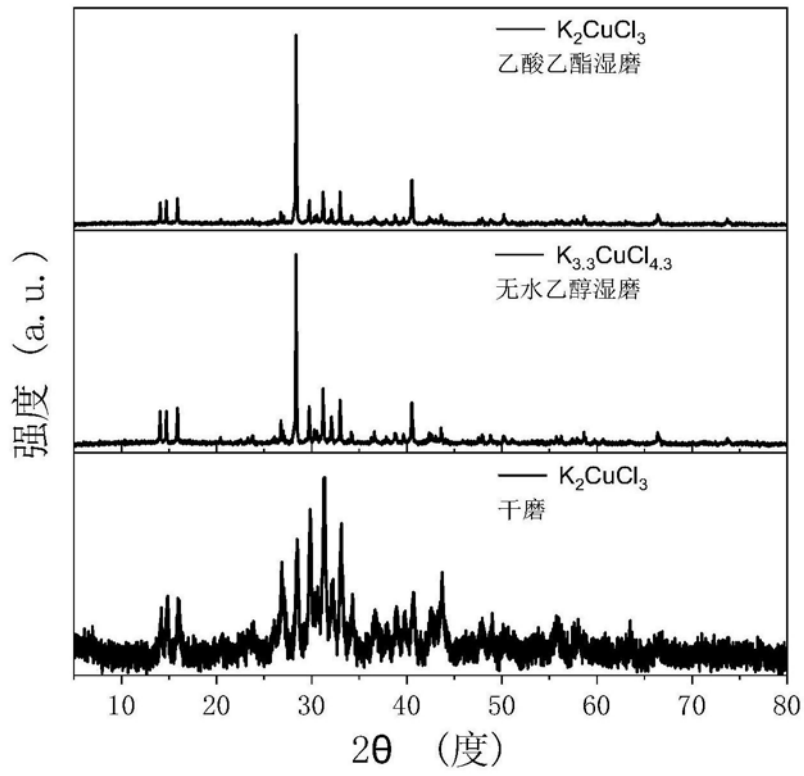


图1

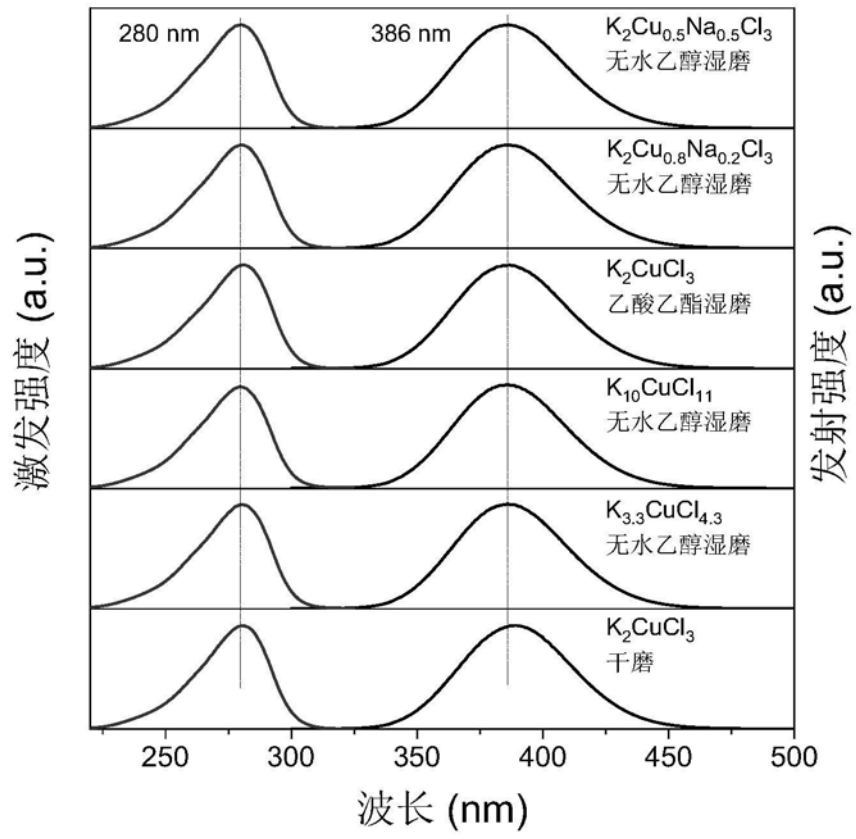


图2

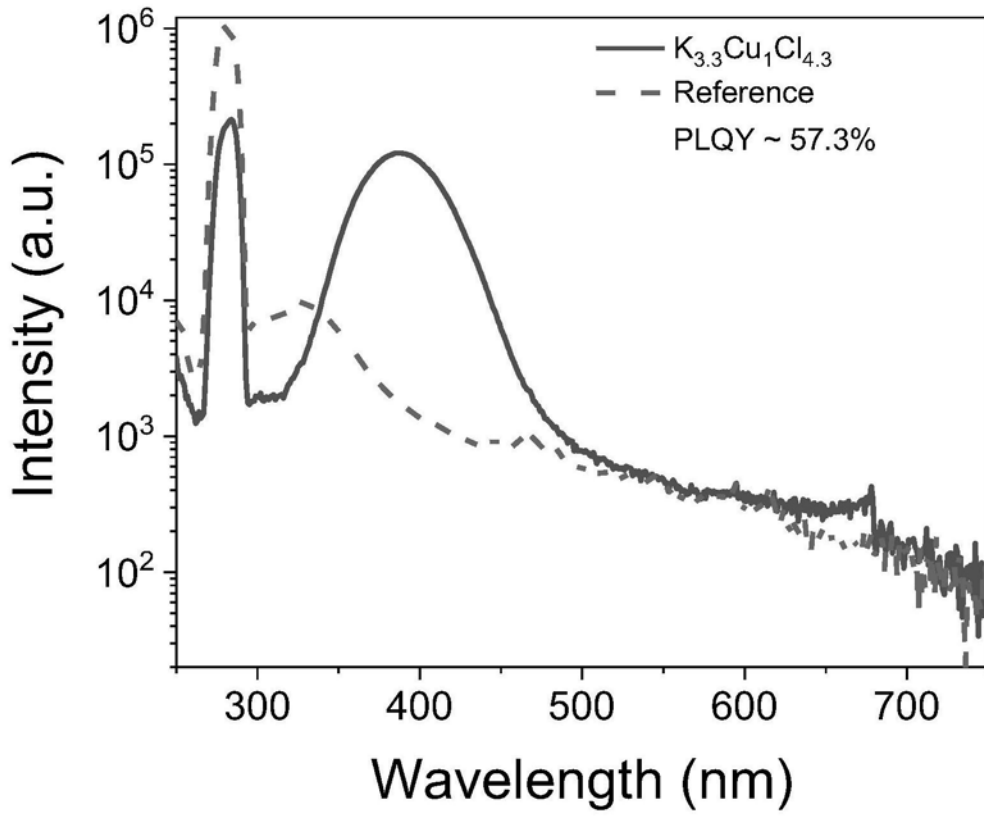


图3

专利名称(译)	一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用		
公开(公告)号	CN111073637A	公开(公告)日	2020-04-28
申请号	CN201911223178.1	申请日	2019-12-03
[标]申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京理工大学		
[标]发明人	陈冰昆 王涌天 刘越 张法 赵子恒		
发明人	陈冰昆 王涌天 刘越 张法 赵子恒		
IPC分类号	C09K11/61 H01L33/50		
CPC分类号	C09K11/616 H01L33/502		
代理人(译)	周蜜		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种零维无铅钙钛矿荧光材料、其制备及应用，属于无铅钙钛矿荧光材料与发光应用技术领域。本发明所述的荧光材料 $K_xCu_yNa_{1-y}Cl_{1+x}$ ， $0 < x \leq 10$ ， $0 < y \leq 1$ ，具有荧光量子产率高、斯托克斯位移大、成本低等特点，可以作为紫外发光材料应用于电致发光器件中；而且采用球磨固相反应法制备，操作简单，反应时间短，适合批量化生产。

