



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108276986 A

(43)申请公布日 2018.07.13

(21)申请号 201711379511.9

(22)申请日 2017.12.19

(71)申请人 上海科技大学

地址 200120 上海市浦东新区华夏中路393
号

(72)发明人 宁志军 姜显园 尚跃群

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹 王婧

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

具有无机配体的量子点材料及其制备和应
用

(57)摘要

本发明提供了具有无机配体的量子点材料及其制备和应用。所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，其制备方法包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。本发明实现了量子点用无机配体交换后在胺类溶剂中溶解，能够实现旋涂成膜，操作方便，并在室温空气环境中制备发光层和传输层，具有大规模生产的可能性。而且本发明制备的量子点电致发光器件具有较低的开启电压，量子点配体交换后制备的薄膜具有荧光热稳定性。

1. 一种具有无机配体的量子点材料，其特征在于，其制备方法包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。

2. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的无机配体溶液采用极性为6.2-8的强极性溶剂。

3. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的无机配体为不含碳链的阴离子。

4. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的胺类溶剂为带胺基的碳链溶剂。

5. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的硫化物助溶剂为含硫负离子的化合物的溶液。

6. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的长链有机配体为油酸、油胺、三辛基膦和三辛基氧膦中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，所述的量子点为二元相量子点、三元相量子点或四元相量子点，其中，所述二元相量子点包括CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe和HgS中的至少一种；所述的三元相量子点包括Zn_xCd_{1-x}S、Cu_xIn_{1-x}S、Zn_xCd_{1-x}Se、Zn_xSe_{1-x}S、Zn_xCd_{1-x}Te和PbSe_xS_{1-x}中的至少一种；所述四元相量子点包括Zn_xCd_{1-x}S/ZnSe、Cu_xIn_{1-x}S/ZnS、Zn_xCd_{1-x}Se/ZnS、CuInSeS、Zn_xCd_{1-x}Te/ZnS和PbSe_xS_{1-x}/ZnS中的至少一种，其中0<x<1。

8. 一种量子点配体交换的方法，其特征在于，包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。

9. 一种光致发光器件，其特征在于，包括具有空穴传输层材料的导电玻璃，导电玻璃的空穴传输层材料之上设有上述的具有无机配体的量子点材料，具有无机配体的量子点材料上依次沉积有电子传输层材料及金属电极。

10. 权利要求9所述的光致发光器件的制备方法，其特征在于，包括：

步骤a：在洁净的导电ITO玻璃衬底上制备氧化镍膜作为空穴传输层；

步骤b：将氧化镍膜用紫外臭氧清洗机加邻二氯苯预处理；

步骤c：在氧化镍膜上涂覆上述的具有无机配体的量子点材料，退火，冷却，在具有无机配体的量子点材料上涂覆ZnO层作为电子传输层材料，退火，送入镀膜机内蒸镀Al电极。

具有无机配体的量子点材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及具有无机配体的量子点及其制备和应用。

背景技术

[0002] 量子点光转换材料可覆盖整个可见光波段，其带隙可调，发光效率高，制备简单，在发光二极管领域备受关注，并有可能替代传统光源。三种或三种以上的方式排布，集合之后可以成为一个发白光的模块。在同等画质下，量子点发光二极管(QLED)比有机发光二极管(OLED)更加节能。

[0003] QLED的稳定性是其商业化之前需要解决的主要问题，其主要原因是量子点表面使用了大量的长链有机配体，这些有机物的存在影响了QLED的电学性能，并容易在较高温度下不稳定。量子点表面的配体对量子点的稳定性有重要作用，相对传统的有机配体，近年来，无机配体的使用得到了越来越多的关注，无机配体在量子点表面可以和量子点表面的无机离子进行结合，对量子点表面进行钝化，可以有效降低量子点表面的氧化。这一技术在量子点太阳能电池中已经得到了广泛应用，并大幅提高了器件的稳定性。如果能保持量子点的发光量子效率同时保证材料的稳定性，将可以同时提高器件的效率和稳定性，推动量子点电致发光器件的发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种量子点配体交换的方法，旨在解决用无机配体交换量子点有机配体后的分散性和发光量子效率问题，并将其应用于电致发光器件中，获得了较好的电学性能和荧光热稳定性。

[0005] 为了达到上述目的，本发明提供了一种具有无机配体的量子点材料，其特征在于，其制备方法包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。

[0006] 本发明还提供了一种量子点配体交换的方法，其特征在于，包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。

[0007] 优选地，所述的无机配体溶液采用极性为6.2-8的强极性溶剂，更优选为甲酰胺、甲基甲酰胺或N,N-二甲基甲酰胺。

[0008] 优选地，所述的无机配体为不含碳链的阴离子，更优选为氢氧根负离子、氯负离子和硫负离子。

[0009] 优选地，所述的胺类溶剂为带胺基的碳链溶剂。

[0010] 优选地，所述的硫化物助溶剂为含硫负离子的化合物的溶液，浓度为10%-30%。

- [0011] 优选地，所述的长链有机配体为油酸、油胺、三辛基膦、三辛基氧膦中的至少一种。
- [0012] 优选地，所述的量子点为二元相量子点、三元相量子点或四元相量子点，其中，所述二元相量子点包括CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe和HgS中的至少一种；所述的三元相量子点包括ZnxCd_{1-x}S、Cu_xIn_{1-x}S、Zn_xCd_{1-x}Se、ZnxSe_{1-x}S、ZnxCd_{1-x}Te和PbSexS_{1-x}中的至少一种；所述四元相量子点包括ZnxCd_{1-x}S/ZnSe、Cu_xIn_{1-x}S/ZnS、ZnxCd_{1-x}Se/ZnS、CuInSeS、ZnxCd_{1-x}Te/ZnS和PbSexS_{1-x}/ZnS中的至少一种，其中0<x<1。
- [0013] 优选地，所述的胺类溶剂和硫化物助溶剂的体积比为1:0.01-0.05。
- [0014] 本发明还提供了一种光致发光器件，其特征在于，包括具有空穴传输层材料的导电玻璃，导电玻璃的空穴传输层材料之上设有上述的具有无机配体的量子点材料，具有无机配体的量子点材料上依次沉积有电子传输层材料及金属电极。
- [0015] 优选地，所述的空穴传输层材料为NiO材料，电子传输层材料为ZnO材料，金属电极为Al。
- [0016] 本发明还提供了上述的光致发光器件的制备方法，其特征在于，包括：
- [0017] 步骤a：在洁净的导电ITO玻璃衬底上制备氧化镍膜(NiO膜)作为空穴传输层；
- [0018] 步骤b：将氧化镍膜用紫外臭氧清洗机(UVO)加邻二氯苯预处理；
- [0019] 步骤c：在氧化镍膜上涂覆上述的具有无机配体的量子点材料，退火，冷却，在具有无机配体的量子点材料上涂覆ZnO层作为电子传输层材料，退火，送入镀膜机内蒸镀Al电极。
- [0020] 优选地，所述的步骤c中每次退火时间为50-70℃，时间为5-15min。
- [0021] 优选地，所述的氧化镍膜的制备步骤包括：将NiO前驱液旋涂于洁净的导电ITO玻璃衬底之上，并在马弗炉中300℃烧结60min，得到NiO膜；
- [0022] 优选地，所述的步骤b中，UVO预处理时间为9分钟。
- [0023] 优选地，所述的ZnO层的涂覆方法包括：将ZnO溶于氯仿，浓度为10mg/mL，旋涂于具有无机配体的量子点材料上，旋涂参数为7000rpm,30s。
- [0024] 优选地，所述的步骤d中蒸发速率为0.2-1埃/秒。
- [0025] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：
- [0026] 1、用无机配体交换量子点原来的长链有机配体，并利用添加助溶剂硫化铵实现了量子点配体交换后在胺类溶剂中溶解。
- [0027] 2、本发明解决了用无机配体交换量子点有机配体后的分散性和发光量子效率问题，制备的量子点发光二极管具有较低的开启电压，量子点配体交换后制备的薄膜具有荧光热稳定性。
- [0028] 3、本发明制备的量子点发光二极管的工艺简单，操作方便，并在室温空气环境中制备发光层和传输层，具有大规模生产的可能性。

附图说明

- [0029] 图1为本发明实例提供的量子点配体交换的方法流程图；
- [0030] 图2为量子点及ZnO纳米颗粒的表征图谱；其中，a为合成的量子点荧光光谱和吸收光谱图；b为量子点配体交换前后红外光谱图；c为量子点配体交换前后热重分析图；d为合成的ZnO纳米颗粒透射电镜图。

[0031] 图3为X射线光电子能谱图,其中,3a、3b、3c为油酸配体量子点测得的Zn、S和O元素的X射线光电子能谱图,图3d、3e、3f为具有无机配体量子点测得的Zn和S元素的X射线光电子能谱图;

[0032] 图4为荧光光谱峰值随温度变化图以及光致发光器件效率图;其中,4a为量子点配体交换前制备薄膜的荧光光谱峰值随温度变化图;4b为量子点配体交换后制备薄膜的荧光光谱峰值随温度变化图;4c为量子点配体交换前制备光致发光器件效率图;4d为量子点配体交换后制备光致发光器件效率图;

[0033] 图5为电致发光器件结构图。

具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不同于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0035] 以下实施例中的硫化铵购自麦克林,货号A800008;乙二醇购自Sigma-Aldrich,货号03750;硫粉购自麦克林,货号S817643;硒粉购自阿拉丁,货号S105194;三辛基膦购自Sigma-Aldrich,货号718165;油酸购自阿拉丁,货号00108484;十八烯购自阿拉丁,货号00109487;除特别说明外,其余试剂均购自国药化学试剂有限公司。

[0036] 以下实施例中的油酸配体的绿光CdSe/ZnS量子点合成工艺如下:0.2mmol的氧化镉和8mmol的无水醋酸锌加到100mL的烧瓶中,再加入10mL的油酸和40mL的十八烯,加热到100℃抽真空1小时,然后充氮气,升温至300℃形成前驱液1。0.4mmol的硒粉和7mmol的硫粉加到4mL三辛基膦中,加热至100℃形成前驱液2。将前驱液2快速注入到前驱液1中,反应10分钟后用氮气枪吹至室温。最后加入20mL正己烷和20mL无水乙醇重复离心清洗3次,第三次离心后的沉淀为油酸配体的绿光CdSe/ZnS量子点,作为实施例1的原料。量子点测得紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分别如图2a(1)、(2)所示,荧光峰中心为537nm,证明其发光为绿色。图2b(1)为其红外光谱图,键横坐标1200位置C-O键特征峰明显;横坐标1700位置C=O键特征峰明显;横坐标3000位置C-H键特征峰明显;图2c(1)为油酸配体量子点热重分析图,在400℃左右样品质量明显下降,符合长链有机物热分解温度,综上证明其配体为油酸。

[0037] 以下实施例中的ZnO纳米颗粒合成工艺如下:250mL甲醇加入到5.90g二水乙酸锌中,在60℃搅拌溶解,得到溶液1。130mL甲醇加入到2.96g氢氧化钾中搅拌溶解,得到溶液2。将溶液2缓慢滴加到60℃搅拌的溶液1中,此过程10分钟完成,然后继续搅拌2小时15分钟,最后关掉加热和搅拌,静置过夜。通过离心将ZnO纳米颗粒沉淀下来,然后在沉淀中加入50mL甲醇洗涤,继续离心获得沉淀,洗涤过程重复两次,最终得到产物ZnO纳米颗粒,其透射电镜图如图2d所示。

[0038] 实施例1

[0039] 一种具有无机配体的量子点材料,其制备方法为:

[0040] 取56mg氢氧化钾,加入10mL甲基甲酰胺溶剂,搅拌溶解形成无机配体溶液。将20mg油酸配体的绿光CdSe/ZnS量子点和10mL正己烷与所述无机配体溶液混合,在室温空气环境中搅拌10分钟进行配体交换;移除配体交换的上层正己烷,再加入10mL正己烷,搅拌10分

钟,此移除-加入过程重复3次。

[0041] 然后加入20mL乙腈使配体交换后量子点沉淀,离心,去除上清液,在沉淀中加入1mL丁胺,同时加入20uL浓度为20%的硫化铵溶液作为助溶剂,完成溶解,得到具有无机配体的量子点。其红外光谱如图2b (2) 所示,有机官能团谱峰强度均减弱;其热重分析图如图2c (2) 所示,其热分解温度为180℃左右,在400℃质量保持平稳,证明量子点有机配体基本除去。图3a、b、c为油酸配体量子点测得的Zn、S和O元素的X射线光电子能谱图,Zn与S原子比为49.78:50.22,接近1:1;Zn与O原子比为61.53:38.47。图3d、e、f为具有无机配体量子点测得的Zn和S元素的X射线光电子能谱图,Zn与S原子比为24.32:75.68,接近1:3,并且从图3d中获得两个S 2s峰,说明存在不同化学环境的S,结合实验分析,S²⁻作为配体存在量子点表面;Zn和O的原子比为4.91:95.09,O原子比例明显增加,结合实验分析,OH⁻作为配体存在量子点表面。综上分析,配体交换后有机配体基本除去,量子点表面具有OH⁻和S²⁻两种无机配体。

[0042] 配体交换后量子点薄膜荧光-温度变化曲线测试:

[0043] 取100uL上述具有无机配体的量子点材料在洁净ITO玻璃衬底上旋涂制备薄膜,旋涂参数为3000rpm,保持30s。荧光测试仪器为Horiba FL-3,激发波长375nm,薄膜在每一个温度点的加热时间为5min。如图4b所示,量子点配体交换后制备薄膜的荧光光谱峰值随温度先升高后缓慢下降。

[0044] 实施例2

[0045] 如图5所示,一种光致发光器件,包括具有空穴传输层材料的导电玻璃,导电玻璃的空穴传输层材料之上设有实施例1所述的具有无机配体的量子点材料,具有无机配体的量子点材料上依次沉积有电子传输层材料及金属电极。

[0046] 上述的光致发光器件的制备方法为:

[0047] 步骤a:在洁净的导电ITO玻璃衬底上制备氧化镍膜(NiO膜)作为空穴传输层,制备方法为:将乙二胺和乙二醇加入到六水合硝酸镍中并在70℃搅拌3小时形成NiO前驱液,三个化合物的摩尔比为1:1:1。将NiO前驱液旋涂于洁净的导电ITO玻璃衬底之上,并在马弗炉中300℃烧结60min,得到NiO膜,厚度为30m;

[0048] 步骤b:将氧化镍膜用紫外臭氧清洗机(UVO)预处理9分钟,处理条件为玻璃表面皿上放置氧化镍膜,并在表面皿上加入20uL邻二氯苯,开UVO照射9分钟,处理后保存于氮气氛围手套箱中;

[0049] 步骤c:在氧化镍膜上涂覆实施例1所述的具有无机配体的量子点材料,60℃退火10min,冷却至室温,得到厚度为60nm的具有无机配体的量子点材料层,在具有无机配体的量子点材料层上涂覆厚度为30nm的ZnO层作为电子传输层材料,所述的ZnO层的涂覆方法包括:将ZnO纳米颗粒溶于氯仿,浓度为10mg/mL,取100uL该溶液旋涂于具有无机配体的量子点材料上,旋涂参数为7000rpm,保持30s,60℃退火10min,送入镀膜机内蒸镀Al作为金属电极,蒸发速率为0.2埃/秒,厚度为100nm。如图4d和图5分别为所得电致发光器件所测得的效率曲线及器件结构图,器件的开启电压为2V。

[0050] 对比例1

[0051] 配体交换前量子点薄膜荧光-温度变化曲线测试:

[0052] 提供油酸配体绿光CdSe/ZnS量子点溶于正己烷,浓度为20mg/ml,取100uL在导电

衬底上旋涂制备薄膜，旋涂参数为3000rpm，保持30s。荧光测试仪器为Horiba FL-3，激发波长375nm，薄膜在每一个温度点的加热时间为5min。如图4a所示，量子点配体交换前制备薄膜的荧光光谱峰值随温度先升高后迅速下降。

[0053] 配体交换前量子点制备光致发光器件方法为：

[0054] 在洁净的ITO玻璃上制备氧化镍薄膜作为空穴传输层，制备方法同实施例2，将氧化镍薄膜用UVO预处理9min后保存于氮气氛围手套箱中，处理条件同实施例2。在氧化镍基底上旋涂上述的油酸配体绿光CdSe/ZnS量子点溶液，旋涂参数为3000rpm，保持30s，60℃退火10min后，冷却至室温。制备ZnO纳米颗粒10mg/mL溶于氯仿，取100uL该溶液滴加在冷却后的量子点薄膜上，旋涂参数为7000rpm保持30s，旋涂结束后60℃退火10min。送入镀膜机内蒸镀100nmAl做为金属电极，蒸发速率为0.2A/s，厚度为100m。如图4c和图5分别为所得电致发光器件所测得的效率曲线及器件结构图，器件的开启电压为3.5V。

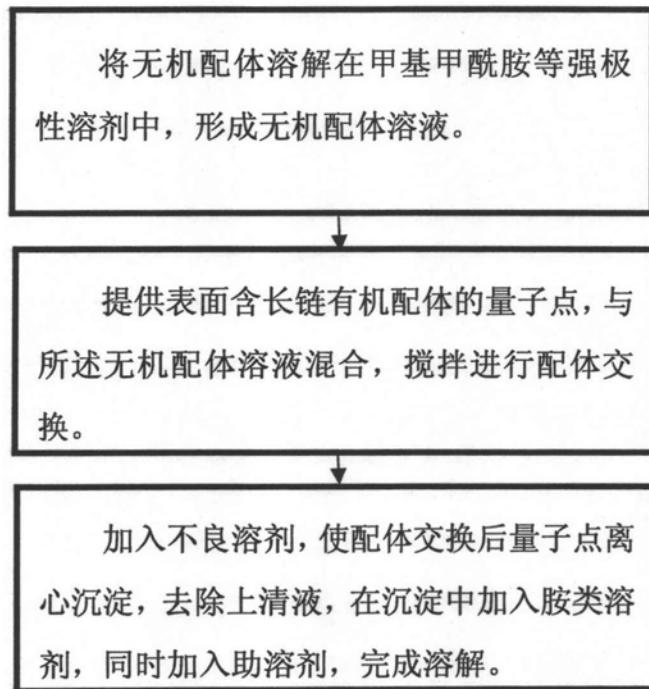


图1

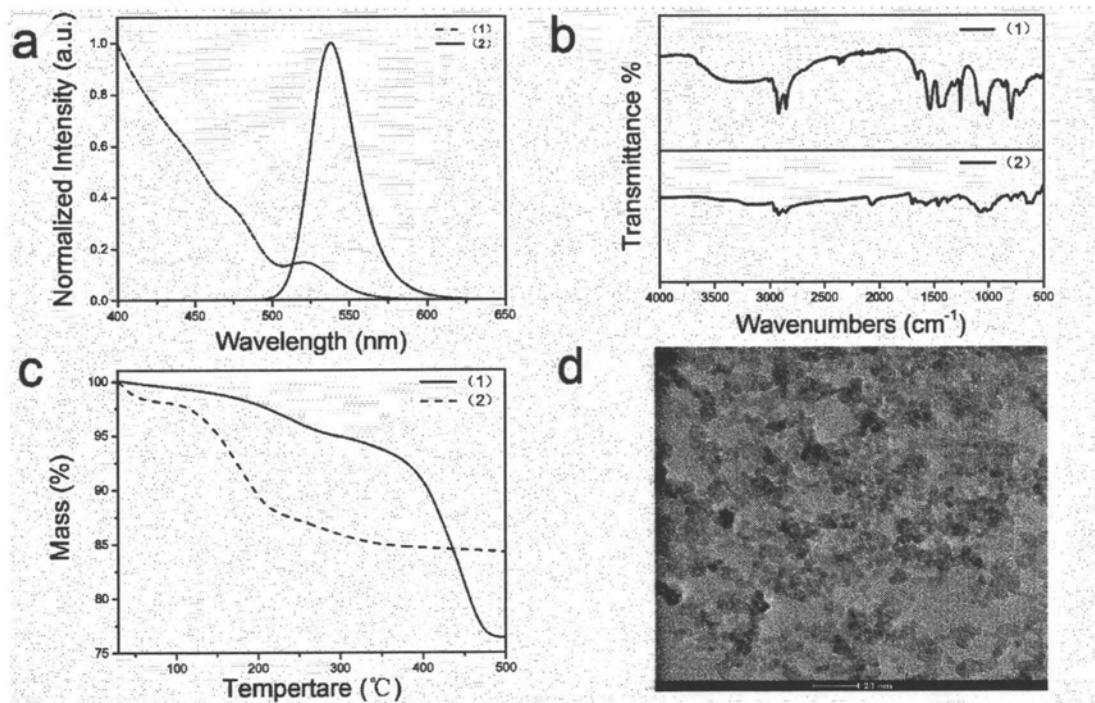


图2

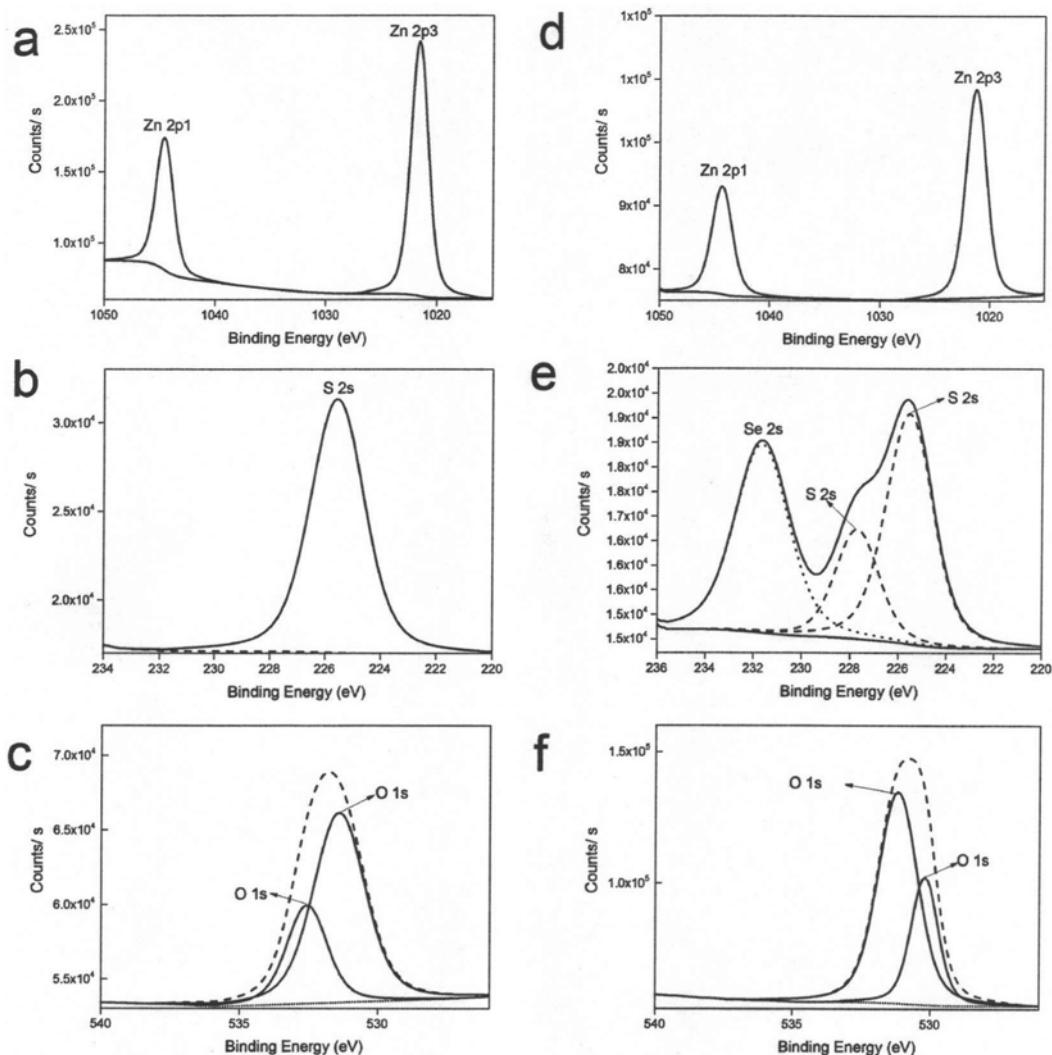


图3

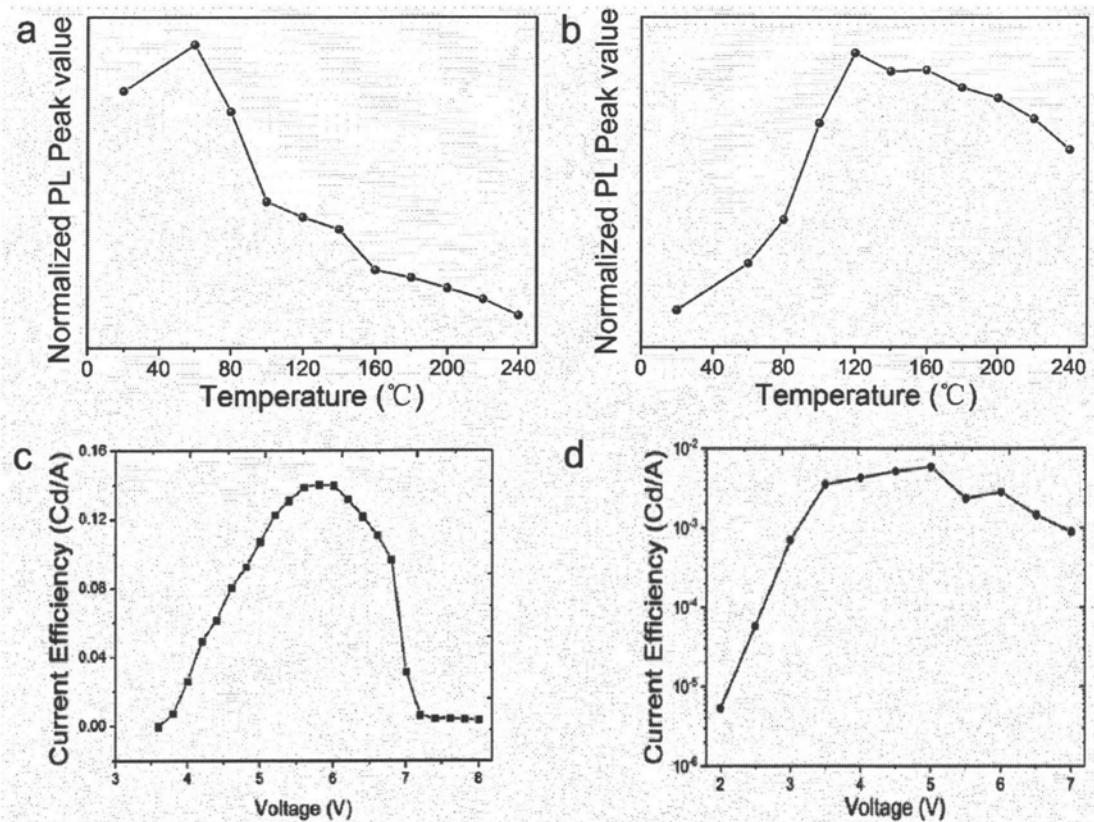


图4

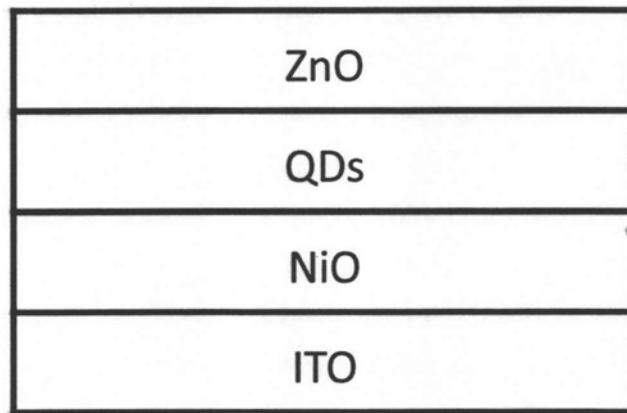


图5

专利名称(译)	具有无机配体的量子点材料及其制备和应用		
公开(公告)号	CN108276986A	公开(公告)日	2018-07-13
申请号	CN201711379511.9	申请日	2017-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	上海科技大学		
申请(专利权)人(译)	上海科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	上海科技大学		
[标]发明人	宁志军 姜显园 尚跃群		
发明人	宁志军 姜显园 尚跃群		
IPC分类号	C09K11/02 H01L51/50 H01L51/56 B82Y20/00 B82Y30/00		
CPC分类号	B82Y20/00 B82Y30/00 C09K11/025 H01L51/502 H01L51/56		
代理人(译)	王婧		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了具有无机配体的量子点材料及其制备和应用。所述的具有无机配体的量子点材料，其特征在于，其制备方法包括：配制无机配体溶液；将表面含长链有机配体的量子点与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换；加入不良溶剂使配体交换后量子点沉淀，离心，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入硫化物助溶剂，完成溶解，得到具有无机配体的量子点材料。本发明实现了量子点用无机配体交换后在胺类溶剂中溶解，能够实现旋涂成膜，操作方便，并在室温空气环境中制备发光层和传输层，具有大规模生产的可能性。而且本发明制备的量子点电致发光器件具有较低的开启电压，量子点配体交换后制备的薄膜具有荧光热稳定性。

将无机配体溶解在甲基甲酰胺等强极性溶剂中，形成无机配体溶液。

提供表面含长链有机配体的量子点，与所述无机配体溶液混合，搅拌进行配体交换。

加入不良溶剂，使配体交换后量子点离心沉淀，去除上清液，在沉淀中加入胺类溶剂，同时加入助溶剂，完成溶解。