



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107794044 A

(43)申请公布日 2018.03.13

(21)申请号 201710999116.4

(22)申请日 2017.10.24

(71)申请人 苏州帝格欣新材料科技有限公司

地址 215400 江苏省苏州市太仓市城厢镇
人民南路162号

(72)发明人 邓正涛

(74)专利代理机构 南通市永通专利事务所(普
通合伙) 32100

代理人 葛雷

(51)Int.Cl.

C09K 11/88(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

B82Y 30/00(2011.01)

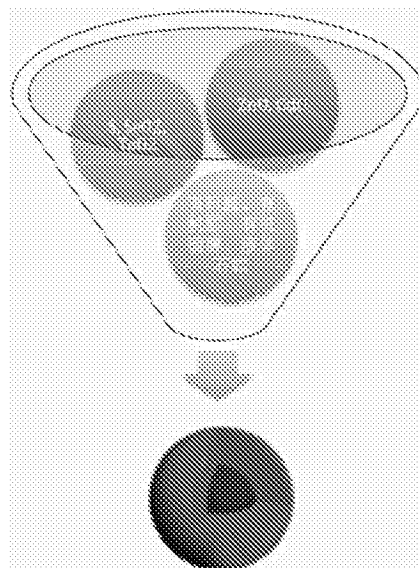
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳
结构量子点材料及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法,以液体石蜡作为溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,在惰性气体氛围下加热反应制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核;以液态有机胺作为溶剂,烷基硫醇作为硫源,脂肪酸锌作为锌源,在惰性气体氛围下加热反应生长硫化锌壳层。本发明通过低成本的反应原料和反应溶剂来可控制备发光峰位可调,形貌尺寸均一,荧光量子产率高的ZnCdSSeTe/ZnS五元合金核壳结构量子点。



1. 一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料,其特征是:由下列方法制得:

(1) 以液体石蜡作为溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,在150-360 °C的惰性气体氛围下微波加热反应10-100分钟制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核;

(2) 以液态有机胺作为溶剂,烷基硫醇作为硫源,脂肪酸锌作为锌源,在220-360°C的惰性气体氛围下微波加热反应0.5-10小时生长硫化锌壳层;将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:5混合;

(3) 3000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;

(4) 将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:5混合,以8000-15000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;

(5) 所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到正己烷、甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

2. 一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是:包括下列步骤:

(1) 以液体石蜡作为溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,在150-360 °C的惰性气体氛围下微波加热反应10-100分钟制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核;

(2) 以液态有机胺作为溶剂,烷基硫醇作为硫源,脂肪酸锌作为锌源,在220-360°C的惰性气体氛围下微波加热反应0.5-10小时生长硫化锌壳层;将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:5混合;

(3) 3000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;

(4) 将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:5混合,以8000-15000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;

(5) 所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到正己烷、甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

3. 根据权利要求2所述的高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是:包括下列步骤:

步骤一:制备ZnCdSSeTe量子点内核

(1) 将S、SeO₂、TeO₂与十二硫醇、液体石蜡混合制备的前驱体混合并搅拌均匀,升温至200-250°C,制得阴离子前驱体待用;

(2) 将ZnO、CdO和油胺、油酸、异辛酸、液体石蜡常温下混合并搅拌均匀;体系在真空条件下,搅拌并加热至200-250°C,维持该温度至少2 h,制得阳离子前驱体待用;

(3) 将阳离子前驱体反应体系内注入惰性气体,并将体系温度升至150-300°C,注入阴离子前驱体,并保持阳离子与阴离子的摩尔比的范围为5至0.2,维持该温度至少15 min;

步骤二:制备ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

(1) 制备好ZnCdSSeTe量子点内核后,紧接着注入正十二硫醇和硬脂酸锌的十八烯溶液,并保持阳离子、正十二硫醇和硬脂酸锌的摩尔比例为1:13:6.5;

(2) 将体系温度升高至200-300°C,维持该反应温度至少30 min;

步骤三:分离ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

- (1)将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:4混合;
- (2)6000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;
- (3)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:3混合,以8000-10000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;
- (4)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法。

背景技术

[0002] 量子点材料由于其优异的发光性质,在生物标记、发光和显示器件等基础研究和工业生产中有重要的地位。到目前为止,发光量子点材料的常见化学合成方法通常采用价格较为昂贵、且不易存放的甲基镉,正三辛基膦(TOP)和正三丁基膦(TBP)作为纳米晶的表面配体,在200-300 °C的条件下制备量子点。(参见C.M. Donega, S.G. Hickey, S.F. Wuister, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 489.)该方法不仅原料成本高、原料不稳定、且要求苛刻的反应条件。尽管近几年来发展出用新的原料来制备量子点,可以较大程度的降低合成的成本以及反应的条件;然而反应过程中大量气体的生成不利于反应的安全控制、和反应的可控调控(参见Z. Deng, H. Yan, Y. Liu, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17744.)。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种经济、高性能的高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法。

[0004] 本发明的技术解决方案是:

一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料,其特征是:由下列方法制得:

(1)以液体石蜡作为溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,在150-360 °C的惰性气体氛围下微波加热反应10-100分钟制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核;

(2)以液态有机胺作为溶剂,烷基硫醇作为硫源,脂肪酸锌作为锌源,在220-360°C的惰性气体氛围下微波加热反应0.5-10小时生长硫化锌壳层;将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:5混合;

(3)3000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;

(4)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:5混合,以8000-15000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;

(5)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到正己烷、甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

[0005] 一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是:包括下列步骤:

(1)以液体石蜡作为溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧

化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,在150-360 °C的惰性气体氛围下微波加热反应10-100分钟制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核;

(2)以液态有机胺作为溶剂,烷基硫醇作为硫源,脂肪酸锌作为锌源,在220-360°C的惰性气体氛围下微波加热反应0.5-10小时生长硫化锌壳层;将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:5混合;

(3)3000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;

(4)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:5混合,以8000-15000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;

(5)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到正己烷、甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

[0006] 所述的高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料的制备方法,其特征是:包括下列步骤:

步骤一:制备ZnCdSSeTe量子点内核

(1)将S、SeO₂、TeO₂与十二硫醇、液体石蜡混合制备的前驱体混合并搅拌均匀,升温至200-250°C,制得阴离子前驱体待用;

(2)将ZnO、CdO和油胺、油酸、异辛酸、液体石蜡常温下混合并搅拌均匀;体系在真空条件下,搅拌并加热至200-250°C,维持该温度至少2 h,制得阳离子前驱体待用;

(3)将阳离子前驱体反应体系内注入惰性气体,并将体系温度升至150-300°C,注入阴离子前驱体,并保持阳离子与阴离子的摩尔比的范围为5至0.2,维持该温度至少15 min;

步骤二:制备ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

(1)制备好ZnCdSSeTe量子点内核后,紧接着注入正十二硫醇和硬脂酸锌的十八烯溶液,并保持阳离子、正十二硫醇和硬脂酸锌的摩尔比例为1:13:6.5;

(2)将体系温度升高至200-300°C,维持该反应温度至少30 min;

步骤三:分离ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

(1)将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:4混合;

(2)6000-10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体;

(3)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:3混合,以8000-10000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点;

(4)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到甲苯或者环己烷等有机溶剂中;或者冷冻干燥得到其固体粉末。

[0007] 通过调控内核ZnCdSSeTe反应中元素的种类,可控的调整ZnCdSSeTe量子点内核的尺寸,使得其发光颜色覆盖可见光范围,发光光谱从380-780 nm连续可调。通过控制外壳ZnS生长的厚度,使得其荧光量子产率高达70-90%。所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点在高分辨扫描透射电子显微镜下显示出良好的尺寸均匀性。

[0008] 本发明具有以下创新点:

(1)硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料,可以覆盖380-780纳米整个可见光范围,发光效率可以达到60-90%。

[0009] (2)利用高沸点的液体石蜡为溶剂价格便宜,化学结构稳定,反应温和安全且不产生气体。

[0010] (3)反应的前驱体都是常见的化学试剂且毒性较低,储存和使用都很安全。

[0011] (4)ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点的发光颜色可以同时通过反应温度,Zn/Cd以及S/Se/Te的比例,有机配体的种类以及反应时间来精确调控,且都能保证高荧光量子产率。

[0012] 本发明采用高沸点的液体石蜡作为反应溶剂,硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源,氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源,以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂,可较大程度的减少反应过程中气体的产生,并更加有效的调控量子点的内核尺寸,并通过硫化锌外壳的连续生长,制备380–780nm红绿蓝全可见光谱范围内高荧光量子产率的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点。

附图说明

[0013] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0014] 图1:是根据本发明的实施方式制备硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料的流程图。

[0015] 图2为本发明实施例1–3的图1 一系列不同尺寸的硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点的吸收光谱和发射光谱。

[0016] 图3为本发明实施例1–3的合成温度对硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点发射峰位的影响。

[0017] 图4为本发明实施例1–3的硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点荧光发射峰位置和量子点晶粒尺寸的对应关系。

具体实施方式

[0018] 实施例1:制备蓝色ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

(1)将1 mmol S, 1 mmol SeO₂, 1 mmol TeO₂与60 mmol十二烷基硫醇和60mmol液体石蜡常温混合。将体系抽成真空,在该条件下搅拌并加热至150℃,并维持该反应温度30 min,制得阴离子前驱体。

[0019] (2)配制1 mmol ZnO和1 mmol CdO的60 mmol油酸、60 mmol油胺、60 mmol异辛酸和60 mmol液体石蜡溶液,该溶液在真空条件下,搅拌并加热至200℃,并维持该温度2 h,制得阳离子前驱体。

[0020] (3)向装有阳离子前驱体溶液的反应瓶内注入惰性气体,并将体系温度保持在200℃,快速注入阴离子前驱体,并保持阳离子(Zn、Cd)与阴离子(S、Se和Te)的摩尔比的范围为1,维持该温度20 min。

[0021] (4)制备好ZnCdSSeTe量子点内核后,紧接着注入正十二硫醇和硬脂酸锌的十八烯溶液,并保持阳离子、正十二硫醇和硬脂酸锌的摩尔比例为1:13:6.5。

[0022] (5)将体系温度升高至300℃,维持该反应温度1 h。

[0023] (6)将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:4混合。

[0024] (7)10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体。

[0025] (8)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:3混合,以10000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点。

[0026] (9)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到甲苯。

[0027] 参照实例1实验方法,所制备的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点为发蓝光的量子点,其荧光发射中心在450 nm,荧光绝对量子产率在75%左右,粒径大约2 nm,且呈现良好的粒径分散性,形貌呈现为球体。

[0028] 实施例2:制备绿色ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

(1)将1 mmol S, 1 mmol SeO₂, 1 mmol TeO₂与60 mmol十二烷基硫醇和60mmol液体石蜡常温混合。将体系抽成真空,在该条件下搅拌并加热至150℃,并维持该反应温度30 min,制得阴离子前驱体。

[0029] (2)配制1 mmol ZnO和2 mmol CdO的60 mmol油酸、60 mmol油胺、60 mmol异辛酸和60 mmol液体石蜡溶液,该溶液在真空条件下,搅拌并加热至200℃,并维持该温度2 h,制得阳离子前驱体。

[0030] (3)向装有阳离子前驱体溶液的反应瓶内注入惰性气体,并将体系温度升高至250℃,快速注入阴离子前驱体,并保持阳离子(Zn、Cd)与阴离子(S、Se和Te)的摩尔比的范围为2,维持该温度20 min。

[0031] (4)制备好ZnCdSSeTe量子点内核后,紧接着注入正十二硫醇和硬脂酸锌的十八烯溶液,并保持阳离子、正十二硫醇和硬脂酸锌的摩尔比例为1:13:6.5。

[0032] (5)将体系温度升高至300℃,维持该反应温度1 h。

[0033] (6)将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:4混合。

[0034] (7)10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体。

[0035] (8)将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:3混合,以10000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点。

[0036] (9)所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到甲苯。

[0037] 参照实例2实验方法,所制备的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点为发绿光的量子点,其荧光发射中心在530 nm,荧光绝对量子产率在80%左右,粒径大约3 nm,且呈现良好的粒径分散性,形貌呈现为球体。

[0038] 实施例3:制备红色ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点

将1 mmol S, 2 mmol SeO₂, 2 mmol TeO₂与60 mmol十二烷基硫醇和60mmol液体石蜡常温混合。将体系抽成真空,在该条件下搅拌并加热至150℃,并维持该反应温度30 min,制得阴离子前驱体。

[0039] 配制1 mmol ZnO和3 mmol CdO的60 mmol油酸、60 mmol油胺、60 mmol异辛酸和60 mmol液体石蜡溶液,该溶液在真空条件下,搅拌并加热至150 -250 ℃,并维持该温度2 h,制得阳离子前驱体。

[0040] 向装有阳离子前驱体溶液的反应瓶内注入惰性气体,并将体系温度升高至300℃,快速注入阴离子前驱体,并保持阳离子(Zn、Cd)与阴离子(S、Se和Te)的摩尔比的范围为3,维持该温度20 min。

[0041] 制备好ZnCdSSeTe量子点内核后,紧接着注入正十二硫醇和硬脂酸锌的十八烯溶液,并保持阳离子、正十二硫醇和硬脂酸锌的摩尔比例为1:13:6.5。

[0042] 将体系温度升高至300℃,维持该反应温度1 h。

[0043] 将制备好的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点与甲苯按照体积比为1:4混合。

[0044] 10000 rpm的离心转速下去除未反应的前驱体。

[0045] 将去除完前驱体的上清液与乙醇按照体积比为1:3混合,以10000 rpm的离心转速下分离出沉淀物质ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点。

[0046] 所得到的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点可重新分散到甲苯。

[0047] 参照实例3实验方法,所制备的ZnCdSSeTe/ZnS核壳结构量子点为发红光的量子点,其荧光发射中心在630nm,荧光绝对量子产率在90%左右,粒径大约7 nm,且呈现良好的粒径分散性,形貌呈现为球体。

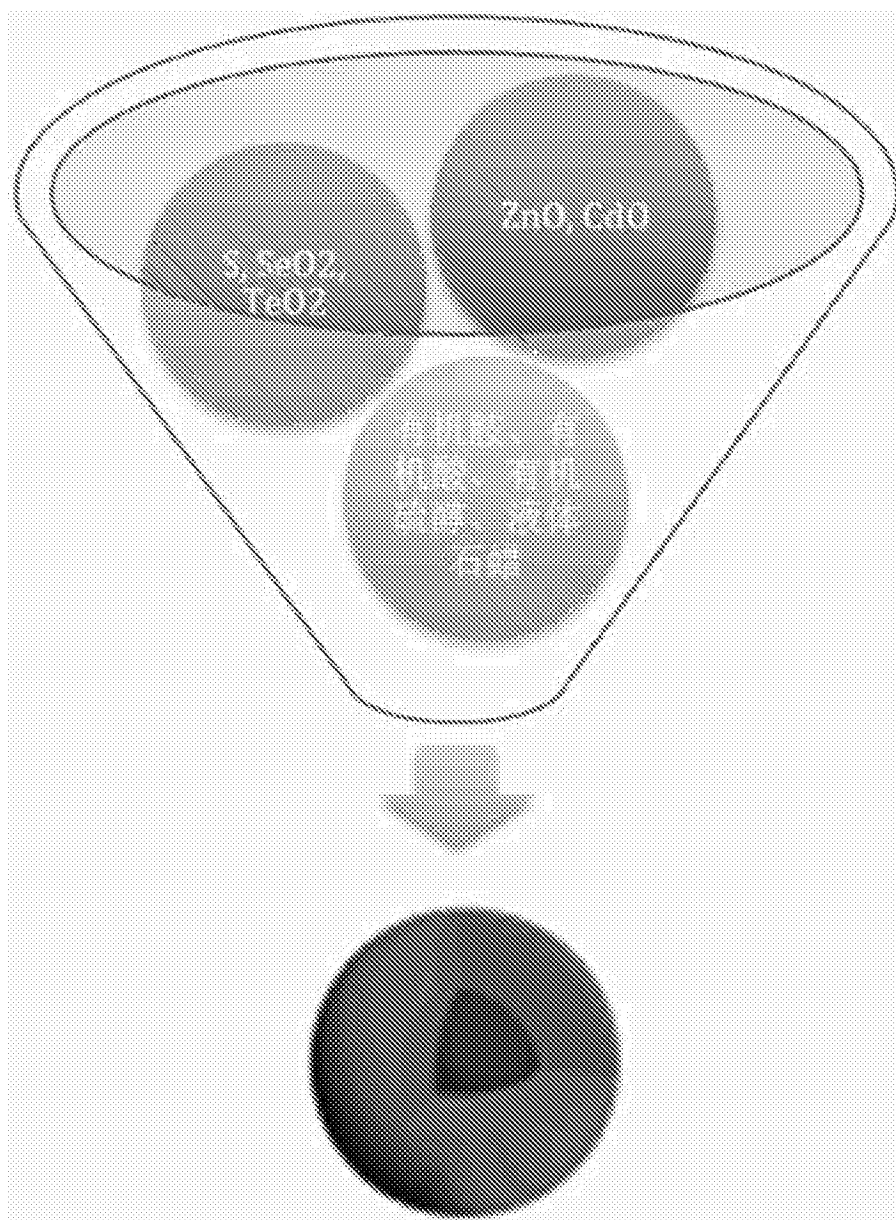


图1

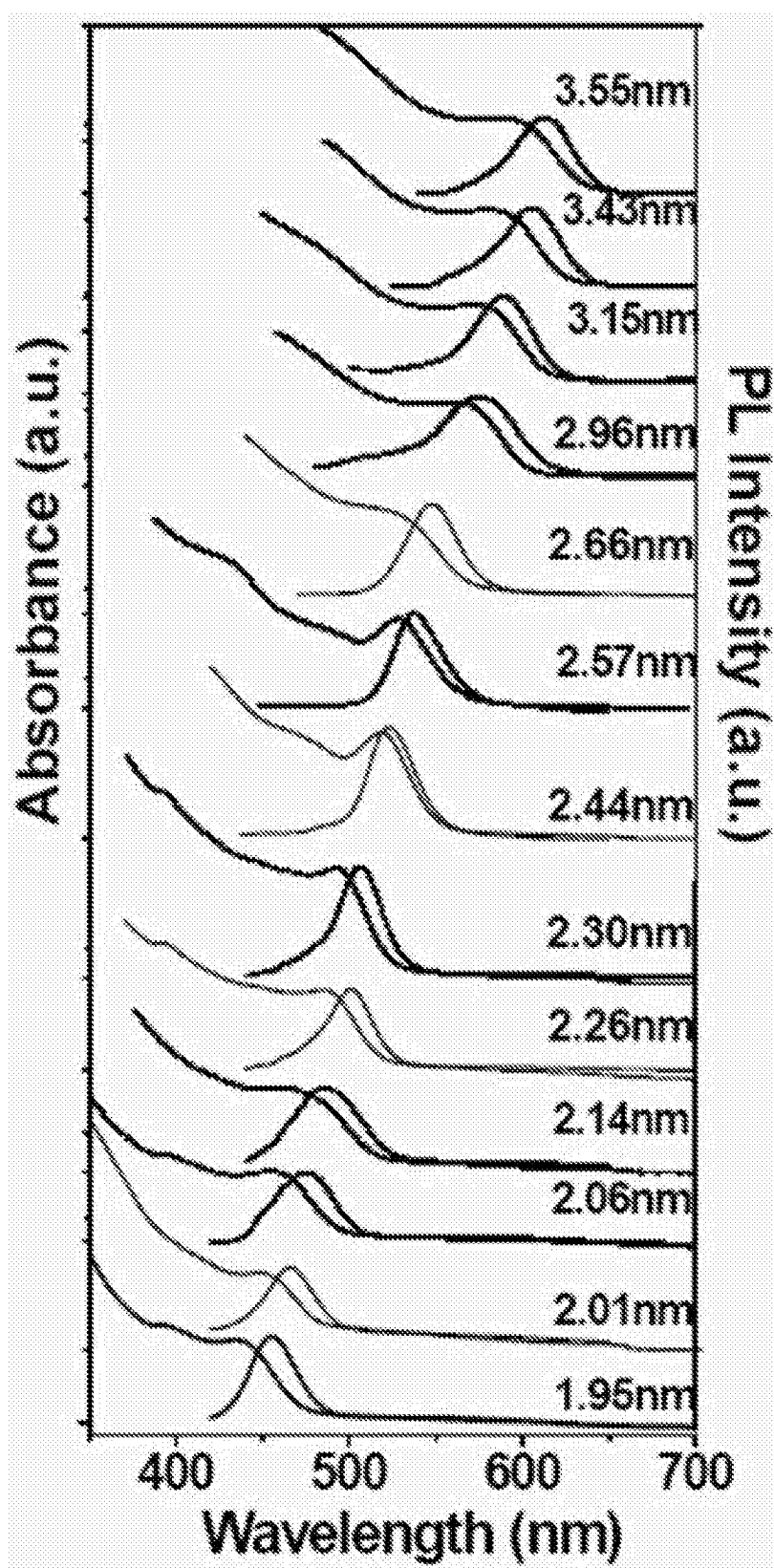


图2

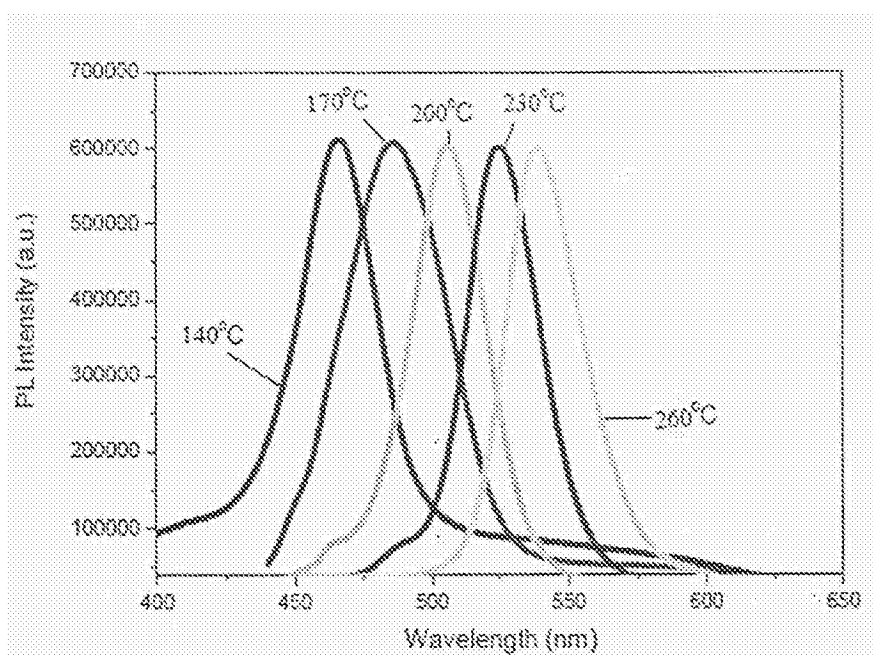


图3

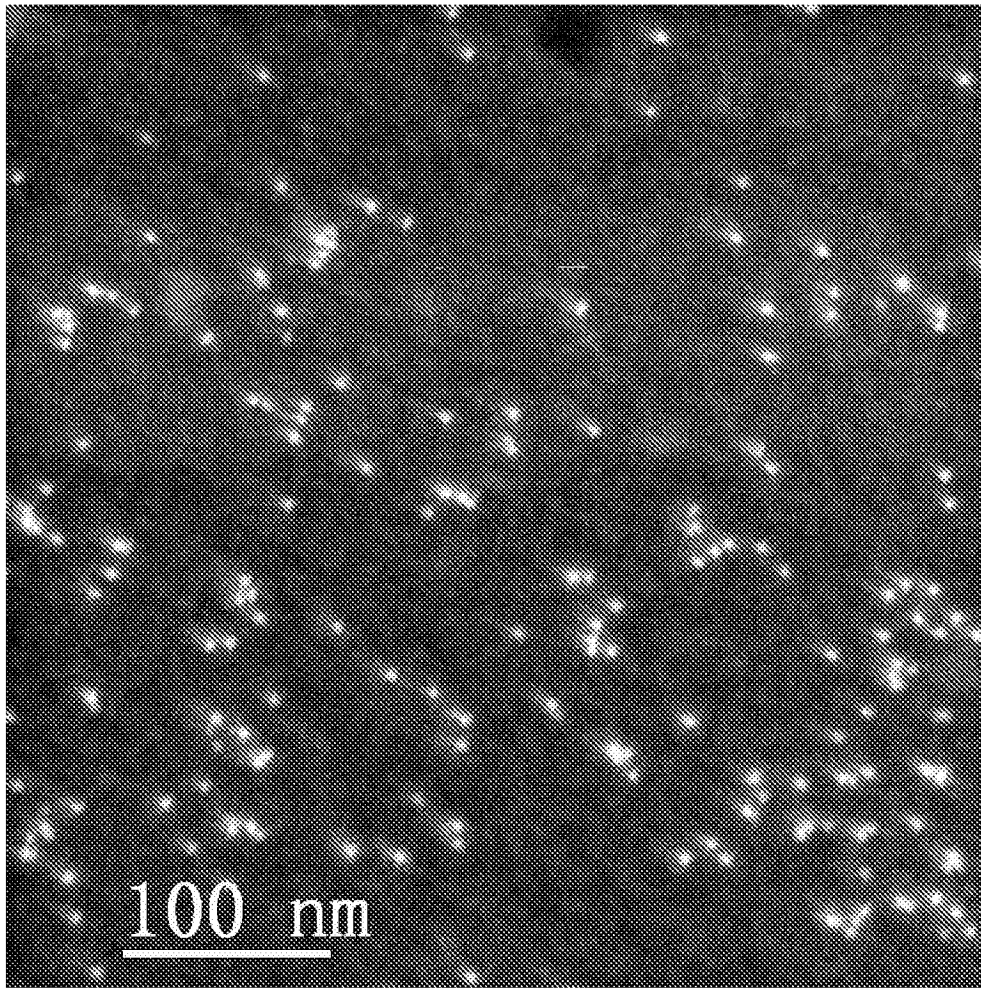


图4

专利名称(译)	高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法		
公开(公告)号	CN107794044A	公开(公告)日	2018-03-13
申请号	CN2017110999116.4	申请日	2017-10-24
[标]发明人	邓正涛		
发明人	邓正涛		
IPC分类号	C09K11/88 B82Y20/00 B82Y30/00		
CPC分类号	B82Y20/00 B82Y30/00 C09K11/883		
代理人(译)	葛雷		
其他公开文献	CN107794044B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种高效发光硫硒碲锌镉/硫化锌五元合金核壳结构量子点材料及制备方法，以液体石蜡作为溶剂，硫粉、氧化硒粉和氧化碲粉分别作为硫源、硒源和碲粉源，氧化锌和氧化镉作为锌源和镉源，以液态有机胺、液态有机酸和液态硫醇作为稳定剂，在惰性气体氛围下加热反应制备硫硒碲化锌镉五元合金核内核；以液态有机胺作为溶剂，烷基硫醇作为硫源，脂肪酸锌作为锌源，在惰性气体氛围下加热反应生长硫化锌壳层。本发明通过低成本的反应原料和反应溶剂来可控制备发光峰位可调，形貌尺寸均一，荧光量子产率高的ZnCdSSeTe/ZnS五元合金核壳结构量子点。

