

文章编号: 1007-2780(2026)01-0055-10

无机氧化物包覆提升绿光 CdSe/ZnS 量子点扩散板的稳定性

李 敏

(闽都创新实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 为了提升绿光 CdSe/ZnS 量子点在显示应用中的光学稳定性, 克服其在扩散板中易受环境影响, 如水、氧气等, 以及聚合物与量子点不相容使得量子点表面配体脱落而导致发光效率下降的问题, 本研究探索更加有效的保护策略, 增强其在蓝光激发下的光稳定性和湿热稳定性。本研究首先采用微乳液法、Stöber 法在绿光量子点表面制备了 QD@SiO₂ 包覆层, 采用溶胶-凝胶法在量子点表面制备了 QD@AlO_x 包覆层; 然后, 对制备的 QD@SiO₂ 和 QD@AlO_x 进行了形貌、结构及光致发光(PL)稳定性等方面的表征与测试; 最后, 将这两种量子点复合材料分别制成绿光量子点扩散板, 并在蓝光 (200 mW/cm²) 和湿热蓝光 (50 °C/90% RH, 5 000 cd/m² 蓝光) 条件下进行老化测试, 评估其在显示应用中的光稳定性和湿热稳定性表现。实验结果表明, 所制备的 QD@SiO₂ 和 QD@AlO_x 在蓝光激发下均表现出优异的光学稳定性。其中, AlO_x 保护层因其具有更小的比表面积和孔容使其在湿热老化测试中具有更好的稳定性, 能够有效抑制量子点发光效率的衰减。本研究通过两种表面包覆方法有效增强了绿光量子点的环境稳定性, 基本满足显示器件对高光稳定性和湿热耐受性的要求, 为高性能量子点器件的开发提供了理论基础和实践方案。

关键词: 绿光量子点; 光学稳定性; SiO₂/AlO_x 包覆层; 寿命

中图分类号: O482.31 文献标识码: A doi: 10.37188/CJLCD.2025-0154 CSTR: 32172.14.CJLCD.2025-0154

Stability enhancement of green CdSe/ZnS quantum dot diffuser plates via inorganic oxides coating

LI Min

(Mindu Innovation Laboratory, Fuzhou 350108, China)

Abstract: This study aims to enhance the optical stability of CdSe/ZnS green quantum dots (QDs) in display applications by addressing their susceptibility to environmental factors, including moisture, oxygen, and incompatibility with polymers, which may result in ligand desorption and a decrease in luminescence efficiency. The more effective protection strategies were explored to improve their photostability and humid-thermal stability under blue light excitation. The QD@SiO₂ coating layer was prepared on the surface of green QDs by microemulsion method and Stöber method, respectively. The QD@AlO_x coating layer was prepared by sol-gel method. Then, the morphology, structure, and photoluminescence (PL) stability of the prepared

收稿日期: 2025-08-06; 修订日期: 2025-10-12.

基金项目: 福建泉州国家自主创新示范区量子点新型显示技术协同创新平台项目 (No.2023-P-010)

Supported by Collaborative Innovation Platform Project for Quantum Dot New Display Technology in the
Fuzhou-Xiamen-Quanzhou National Independent Innovation Demonstration Zone (No.2023-P-010)

*通信联系人, E-mail: lim@fjoel.cn

QD@SiO₂ and QD@AlO_x were characterized. Finally, these two types of QD composite were respectively fabricated into green QD diffuser plates, which were subjected to aging tests under blue light (200 mW/cm²) and humid-thermal blue light conditions (50 °C/90% RH, 5 000 cd/m² blue light) to assess their photostability and humid-thermal stability in display applications. Experimental results demonstrated that both the prepared QD@SiO₂ and QD@AlO_x exhibited excellent optical stability under blue light excitation. Among them, the AlO_x protective layer has better stability in the humid-thermal aging tests due to its smaller specific surface area and pore volume, and can effectively suppress the attenuation of the photoluminescence efficiency of QDs. This study effectively enhanced the environmental stability of green QDs through two surface coating methods, meeting the essential requirements of display devices for high photostability and humid-thermal stability tolerance. It provides a theoretical basis and practical solution for the development of high-performance QD devices.

Key words: green-quantum dots; optical stability; SiO₂/AlO_x coating layers; lifetime

1 引言

量子点(Quantum Dots, QDs)因其高亮度、窄发光光谱和良好的色纯度等优异光学性能,在显示、照明、量子光源、光传感和生物成像等领域展现出广阔应用前景^[1-8]。然而,量子点在实际应用中易受到环境中水氧的侵蚀,使其表面配体脱落,表面缺陷增加,在强蓝光照射下还会出现光漂白或者光降解,从而导致其发光衰减,进而限制了其在高性能器件中的应用^[9]。为提高量子点的环境稳定性,无机氧化物包覆层被广泛用于包覆量子点,形成复合结构。二氧化硅(SiO₂)和氧化铝(AlO_x)是常用的无机保护层材料,根据已有的文献报道,前者具有良好的水氧阻隔性能,而后者则表现出更低的孔隙率和较高的热稳定性^[10-12]。通过合理构建 QD@SiO₂ 和 QD@AlO_x 复合结构,有望提升量子点在复杂环境下的稳定性,实现其在显示等应用中的长寿命时间工作^[13-16]。

目前,QD@SiO₂的制备方法主要包括 Stöber 法与微乳液法,两种方法制得的复合材料在量子点分散性与 SiO₂形貌上存在显著差异。这些差异直接影响其光学性能,并可能通过改变量子点与环境的隔绝程度,间接影响其稳定性^[17-18]。同时,调控包覆层厚度与量子点分布密度也对复合材料的性能产生关键作用。另一方面,异丙醇铝(AIP)通过溶胶-凝胶法可实现氧化铝层包覆量子点,构建层状 QD@AlO_x复合结构。已有研究显示,在湿热和强蓝光环境下,氧化铝包覆层可

显著增强量子点的抗老化能力^[19]。Kim 等人利用二氧化硅作为保护材料,通过正硅酸乙酯在水环境中水解缩合,在 CdSe/CdZnS 量子点表面形成一层介孔氧化硅保护层。利用所制备的量子点复合材料制备成白光发光二极管(WLED)在 450 nm 蓝光激发、85 °C/5% RH、85 °C/85% RH 老化条件下可以稳定发光 30 天^[18]。Fang 等人采用溶胶-凝胶法在 CdZnSeS 量子点上包覆了一层 SiO₂,并在 SiO₂外壳上用原子层沉积制备了一层 Al₂O₃,用于制备 WLED^[20]。制备的 WLED 在 450 nm、2 000 mW/cm² 的蓝光下点亮 1 032 h 后可保持 86% 以上的亮度。虽然这些方法对量子点具有良好的保护作用,但与高分子材料的相容性下降。当前对比不同包覆层结构与制备参数对光学稳定性的系统研究仍相对有限^[21-22]。

本研究旨在系统探究 QD@SiO₂与 QD@AlO_x结构的形成机理、光学性能及其在扩散板中的稳定性表现,以寻求提升量子点实际应用性能的有效策略。本研究通过微乳液法、Stöber 法在绿光 CdSe/ZnS 量子点表面制备了 QD@SiO₂包覆层;采用溶胶-凝胶法在量子点表面制备了 QD@AlO_x包覆层。对所制备的复合材料进行了形貌、结构及稳定性的表征与测试。将所制备的量子点复合材料制备成量子点扩散板并对其进行老化测试。实验结果表明,所制备的复合材料在强蓝光下表现出优异的光稳定性,氧化铝保护层因其具有更小的比表面积和孔容使其在湿热老化测试中具有更好的稳定性,能够有效抑制量子点发光效率的衰减。本研究所采用的两种包覆方法有

效增强了绿光量子点的环境稳定性,满足显示器件对光稳定性和湿热耐受性的要求,为高能量量子点器件的开发提供了理论基础和实验方案。

2 实 验

2.1 样品制备

实验药品与试剂:醋酸镉($\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, 99.99%,阿拉丁),三丁基膦($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{P}$, 90%,阿拉丁),油酸镉($\text{Cd}(\text{OA})_2$, 99%,阿拉丁),油酸锌($\text{Zn}(\text{OA})_2$, 99%,阿拉丁),1-辛硫醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$, 98%,阿拉丁),氧化锌(ZnO , 99%,阿拉丁),硒粉(Se , 99.9%,阿拉丁),硫粉(S , 99.9%,阿拉丁),油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 99%,阿拉丁),油胺($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$, 99%,阿拉丁),1-十八烯($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 99%,阿拉丁),乙醇(ET, 95%,国药试剂),异丙醇(IPA, 99.7%,阿拉丁)正硅酸四乙酯(TEOS, 99.99%,阿拉丁),甲苯(C_7H_8 , 99.5%,国药试剂),正己烷(C_6H_{14} , 99%,阿拉丁),正辛烷(C_8H_{18} , 99%,阿拉丁)(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS, 95%,阿拉丁),四甲基氢氧化铵(TMAH, 96%,德贝生物),去离子水(H_2O , 超纯,实验室自制),聚苯乙烯(PS, 金发科技),二氧化钛(TiO_2 , 99.0%,阿拉丁),异丙醇铝(AIP, 99.99%,阿拉丁)。所有试剂均可直接使用,无需进一步提纯。

CdSe/ZnS量子点的合成:CdSe核量子点的合成参考文献[23]的方法进行。将1 mmol醋酸镉($\text{Cd}(\text{Ac})_2$)、2.5 mmol油酸(OA)与20 mL十八烯(ODE)置于100 mL三颈烧瓶中,在氮气氛

围下加热至150℃脱气30 min,继续升温至230℃。在此温度下快速注入2.5 mL预先制备好的硒前驱体溶液,随后将反应温度维持在220℃持续生长,直至量子点的第一激子吸收峰达到所需的波长。通过添加乙醇和过量丙酮对合成的CdSe核量子点进行纯化,最终将纯化后的CdSe核量子点溶解于十八烯中备用。

将40 mmol二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、0.5 mmol醋酸镉($\text{Cd}(\text{Ac})_2$)、160 mmol油酸(OA)和80 mL十八烯(ODE)置于500 mL三颈烧瓶中,在氮气氛围下加热至150℃脱气30 min,继续升温至280℃。此时将纯化的CdSe核十八烯溶液注入反应体系,再升温至300℃。随后快速注入含有20 mmol硫粉溶解于10 mL三正辛基膦(TOP)的S-TOP溶液,在此温度下反应20 min。接着以0.5 mL/min的速率缓慢加入含有20 mmol硫粉溶解于10 mL三正丁基膦(TBP)的S-TBP溶液。通过乙醇/丙酮组合离心纯化所得的绿色量子点,最终将纯化后的量子点溶解于甲苯中备用。

Stöber法制备 $\text{QD}@\text{SiO}_2$:首先通过表面配体交换在量子点表面连接巯基硅烷类化合物,降低量子点在反应中的效率损失同时提供与Si原子的连接位点。之后在碱性条件下利用TEOS的水解在量子点上生成 SiO_2 层^[9, 24]。具体制备方法如图1所示。在室温条件下,将1 mL 75mg/mL的量子点甲苯溶液注入40 mL甲苯溶液中,并搅拌均匀。加入0.2 mL MPTMS,并在室温条件下反应2 h,使得MPTMS的巯基部分取代原量子点配体。然后,依次注入0.5 mL TEOS、

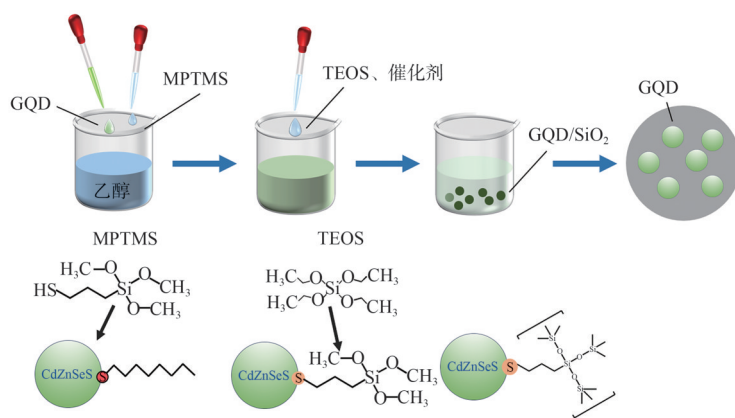


图1 Stöber法制备 $\text{QD}@\text{SiO}_2$ 的过程

Fig. 1 Preparation process of $\text{QD}@\text{SiO}_2$ via stöber method

0.1 mL TMAH、0.2 mL 去离子水, 密闭反应瓶后, 反应 24 h。最后, 将所获得的沉淀用乙醇离心纯化 3 次后, 在 60 °C 下真空干燥 1 h, 获得 QD@SiO₂ 粉末。

微乳液法制备 QD@SiO₂: 根据已有文献修改制备 QD@SiO₂^[25]。将 75 mg 的量子点分散在 100 mL 正己烷和 5 mL Igepal CO-520 的混合物中搅拌 15 min。然后, 缓慢滴加 150 μL 制备的 TMAH 溶液, 搅拌 1 h, 然后加入 1.5 mL TEOS。反应 48 h 后, 用乙醇沉淀量子点复合材料, 然后在乙醇中再分散。通过离心, 沉淀的量子点复合材料在乙醇中再分散, 然后在乙醇中洗涤纯化 3 次。最后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 获得 QD@SiO₂ 粉末。

QD@AlO_x 的制备方法: 采用溶胶-凝胶法制备 QD@AlO_x, 将 AIP 在溶液状态下和无水环境中, 在加热较低温度下, 通过异丙醇铝在甲苯中的高温热解产生多孔 γ 型的 AlO_x 和 Al₂O₃ 包覆在量子点表面, 保护量子点免受空气中水氧的侵蚀。具体制备过程如下: 将 50 mL 甲苯和溶解有 75 mg 量子点的 2 mL 甲苯溶液注入反应瓶中, 分散均匀并密封。将 0.5 mL MPTMS 注入反应瓶, 加热至 70 °C, 磁力搅拌反应 2 h。之后, 将溶解有 1 g AIP 粉末的 5 mL 甲苯和 2 mL 异丙醇混合溶液快速注入反应瓶, 加热至 120 °C 后搅拌下反应 6 h。然后, 将反应温度升至 130 °C, 并打开气体收集装置阀门, 收集蒸发的气体。待反应瓶中液体被完全收集后, 停止加热终止反应。室温环境下冷却后, 取出沉淀并在热鼓风干燥箱中干燥 24 h, 干燥温度为 130 °C。之后将获得的沉淀研磨。最后通过甲苯溶液洗涤, 纯化离心 3 次, 去除未反应物后, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 获得 QD@AlO_x 粉末。

量子点扩散板制备: 首先将 3 g QD/PS 复合材料 QD@SiO₂ 或者 QD@AlO_x 粉末、1.5 g 光扩散颗粒 (含 75 mg TiO₂) 和 45.5 g 聚苯乙烯颗粒混合均匀, 然后加入注塑机。注塑机温区参数设置为 180 °C、225 °C、240 °C, 模头区为 60 °C。当注塑机温度达到设定值时, 熔融混合物在高温高压下被挤入模具, 冷却后得到单层量子点扩散板。

2.2 测试与表征

使用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM,

TECNAI G2 F20) 获得样品的形貌和尺寸。采用日本岛津的 UV-3150 分光光度计测量样品的紫外-可见吸收光谱。使用带有积分球的英国爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪获取样品的荧光发射光谱。使用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet is50) 分析样品表面官能团的变化。通过激光显微拉曼光谱仪 (Raman, Invia Reflex) 测试样品的分子结构变化。

3 结果与讨论

3.1 QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 的微观形貌和物相分析

制备 QD@SiO₂ 最常用的方法包括 Stöber 法和微乳液法。如图 2(a, b) 所示, 可以清晰地看出两种方式制备的 QD@SiO₂ 具有不同的形貌特征。图 2(a) 为微乳液法制备的 QD@SiO₂, 可以看出, 量子点表面包覆一层二氧化硅, 相邻的量子点二氧化硅复合材料连接成一片。量子点二氧化硅复合材料连成一片主要是由于过量的 TEOS 在二氧化硅球之间水解使其相连, 从而形成聚集体。图 2(c) 的高分辨电镜图片显示了量子点的晶格条纹, 由于二氧化硅的包覆作用, 量子点的晶格条纹较不明显。图 2(b) 为 Stöber 法制备的 QD@SiO₂。相比于微乳液法, 这种方法制备的均匀性相对较低。量子点分散于块状二

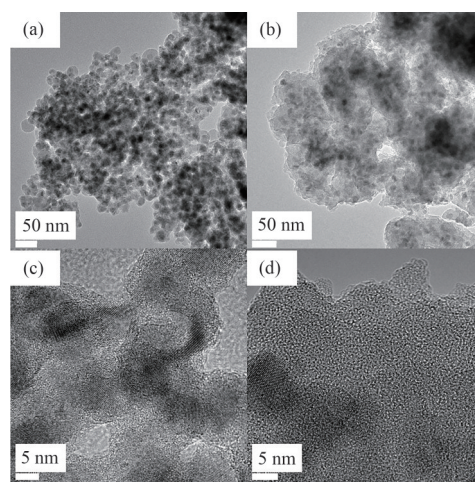


图2 不同方法制备的 QD@SiO₂ 的 TEM 图像及 HRTEM 图像。(a, c) 微乳液法; (b, d) Stöber 法。

Fig. 2 TEM images and HRTEM images of QD@SiO₂ prepared by different methods. (a, c) Microemulsion method; (b, d) Stöber method.

氧化硅中,因为在水性溶剂中反应,TEOS水解效率更高,量子点与二氧化硅结合不均匀。在高分辨图像中,量子点的晶格同样不明显。

为了探究氧化铝包覆层中量子点分散状态和密度受AIP浓度的影响,在75 mg绿光量子点中,分别将0.2 g、0.5 g、1 g和2 g AIP粉末溶于10 mL甲苯和2 mL异丙醇复合溶液用于制备QD@AlO_x。图3(a~d)为不同浓度AIP制备的QD@AlO_x微观形貌。通过Image J软件测量了不同AIP浓度制备的QD@AlO_x的边缘厚度及其中量子点的密度,如表1所示。测试以最外层量子点距氧化铝边缘距离的平均值作为边缘厚度。在图3中,绿光量子点均被包络覆在氧化铝包覆层中,无游离或单分散状态量子点,量子点较均匀分散于层状氧化铝中,中间量子点较多而边缘较少。随着AIP浓度的增大,QD@AlO_x中量子

点的分布密度逐渐降低,且较低量子点密度的氧化铝区域占比逐渐增大。表1中由TEM图片所获得量子点密度证明了这种变化趋势,随着AIP浓度的增大,量子点密度从0.001 83个/nm²降低至0.001 16个/nm²,氧化铝的边缘厚度逐渐从12.18 nm增加至33.16 nm。当AIP浓度大于0.2 g时,通过AIP热解,氧化铝在量子点表面形成有效的保护层。

为探究SiO₂包覆对量子点表面有机基团变化及其与SiO₂之间价键连接方式的影响,对量子点及QD@SiO₂样品进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试,结果如图4(a)所示。量子点在2 850~3 000 cm⁻¹范围内的吸收峰归属于表面配体中C—H键的对称伸缩振动。SiO₂的特征吸收峰位于562 cm⁻¹、1 104 cm⁻¹、946 cm⁻¹和800 cm⁻¹处。在QD@SiO₂复合材料的红外光谱中,既保留了来自量子点的C—H振动峰,也出现了SiO₂中Si—O键的伸缩振动峰,表明量子点与SiO₂之间通过硅键实现了有效连接。

量子点及QD@SiO₂的拉曼光谱如图4(b)所示,进一步揭示了量子点的化学组成以及QD-SiO₂界面连接方式。量子点拉曼光谱中,134 cm⁻¹、217 cm⁻¹和410 cm⁻¹处的峰分别对应于CdSe组分的TO、LO和2LO声子模式;312 cm⁻¹和621 cm⁻¹处的峰归属于CdS的LO和2LO声子振动;245 cm⁻¹和365 cm⁻¹处的峰则来自表面ZnS壳层的TO和LO模式。此外,配体相关的特征峰出现在845 cm⁻¹、1 062 cm⁻¹、1 117 cm⁻¹、1 296 cm⁻¹和1 438 cm⁻¹处,分别对应于羧基(—COO⁻)、C—N键(氨基配体)、—P=O、—CH₂及C—H键的振动。在QD@SiO₂谱图中,510 cm⁻¹处新出现的拉曼峰可归属为C—Si键的形成;653 cm⁻¹处的峰来源于多晶型SiO₂;而1 033 cm⁻¹和1 180 cm⁻¹处的峰则对应于Si—O键的伸缩振动。这些结果表明SiO₂成功包覆在量子点上并与量子点表面配体形成化学连接^[26]。

图4(c)展示了所制备的QD@AlO_x样品的FT-IR与拉曼光谱。氧化铝的FT-IR光谱中,859 cm⁻¹处的吸收峰归属于Al—O伸缩振动,1 177 cm⁻¹处的峰则源于氢氧化铝中的Al—OH振动,这两个峰在QD@AlO_x样品中均被观察到。说明量子点表面成功包覆了AlO_x包覆层,且AIP

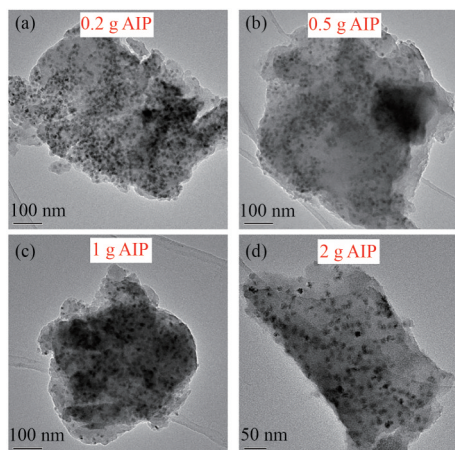


图3 不同浓度AIP制备QD@AlO_x的TEM图像。

(a) 0.2 g; (b) 0.5 g; (c) 1 g; (d) 2 g。

Fig. 3 TEM images of QD@AlO_x prepared with different concentrations of AIP. (a) 0.2 g; (b) 0.5 g; (c) 1 g; (d) 2 g.

表1 不同浓度AIP制备的QD@AlO_x的Image J测量结果

Tab. 1 Image J measurement results of QD@AlO_x prepared with different concentrations of AIP

AIP 浓度/g	测量 面积/nm ²	量子点 数	量子点密度/ (个·nm ⁻²)	边缘 厚度/nm
0.2	324 150	592	0.001 83	12.18
0.5	396 400	661	0.001 67	20.33
1	229 600	331	0.001 44	27.73
2	115 280	134	0.001 16	33.16

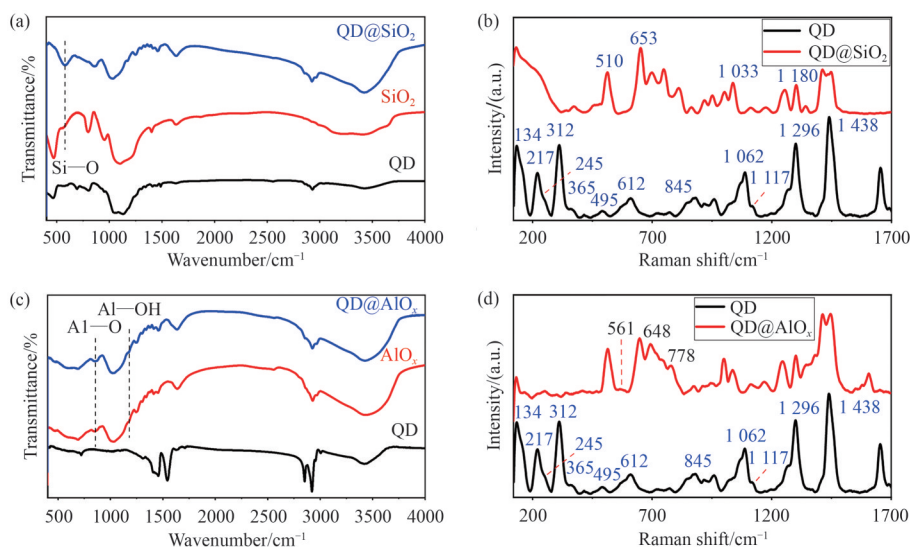


图4 (a) 量子点、QD@SiO₂和SiO₂的红外光谱;(b) 量子点、QD@SiO₂的拉曼光谱;(c) 量子点、QD@AlO_x和AlO_x的红外光谱;(d) 量子点、QD@AlO_x的拉曼光谱。

Fig. 4 (a) Infrared spectra of QD, QD@SiO₂, and SiO₂; (b) Raman spectra of QD, QD@SiO₂; (c) Infrared spectra of QD, QD@AlO_x, and AlO_x; (d) Raman spectra of QD, QD@AlO_x.

在复合过程中部分水解生成氢氧化铝,未在干燥过程中完全转化为氧化铝。由于氧化铝在红外区域信号较弱,我们进一步借助拉曼光谱分析其复合机理。如图4(d)所示,与原始量子点相比,QD@AlO_x在561 cm⁻¹和778 cm⁻¹处出现对称性氧化铝振动模式;650~750 cm⁻¹范围内的宽峰归因于无定型Al₂O₃中Al—O键的对称伸缩振动;1 000~1 100 cm⁻¹区间的峰则对应于Si—O—Al振动模式^[22]。结果表明,量子点表面经MPTMS疏基功能化改性后,不仅提高了稳定性,也为AIP热解生成的氧化铝提供了键合位点,最终通过Si—O—Al键实现氧化铝包覆层与量子点的结合。

3.2 QD@SiO₂与QD@AlO_x的稳定性分析

为了分析量子点及其所制备的QD@SiO₂与QD@AlO_x的稳定性,我们分别将它们制成量子点扩散板,并在湿热(50 °C/90% RH)和湿热蓝光(50 °C/90% RH, 5 000 cd/m²蓝光)下进行老化。图5展示了由量子点及其所制备的QD@SiO₂与QD@AlO_x复合材料制备成的量子点扩散板实物图和荧光显微镜照片。从图5可以看出,纯量子点制备的量子点扩散板有明显的大块团聚,这主要是由于量子点与聚苯乙烯不相容引起的。相比之下,QD@SiO₂与QD@AlO_x复合材料制备的量子点扩散板则没有明显的大块团聚现象,而是星星点点状,在量子点扩散板中分布也比较均

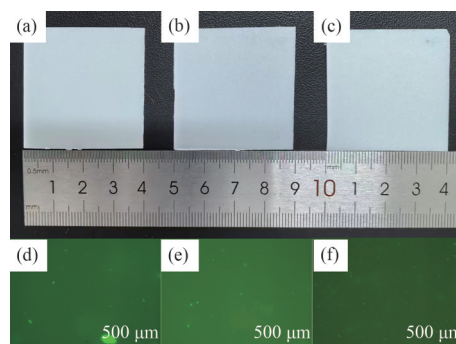


图5 由量子点(a, d)及QD@SiO₂(b, e)、QD@AlO_x(c, f)复合材料制备的量子点扩散板实物照片和荧光显微镜照片。

Fig. 5 Photographs and fluorescence microscope images of QD diffusion plates prepared from QDs (a, d), QD@SiO₂ (b, e), and QD@AlO_x (c, f) composite materials.

匀,说明QD@SiO₂与QD@AlO_x复合材料与聚苯乙烯相容性较好。

图6(a, b)是由量子点及QD@SiO₂与QD@AlO_x复合材料制备成的量子点扩散板在湿热(50 °C/90% RH)和湿热蓝光(50 °C/90% RH, 5 000 cd/m²蓝光)下老化测试的结果。从中可以看出,湿热老化条件下纯量子点制备的量子点扩散板亮度维持率在初始阶段先上升随后保持平稳,这主要是由于空气中的水汽遇到量子点在

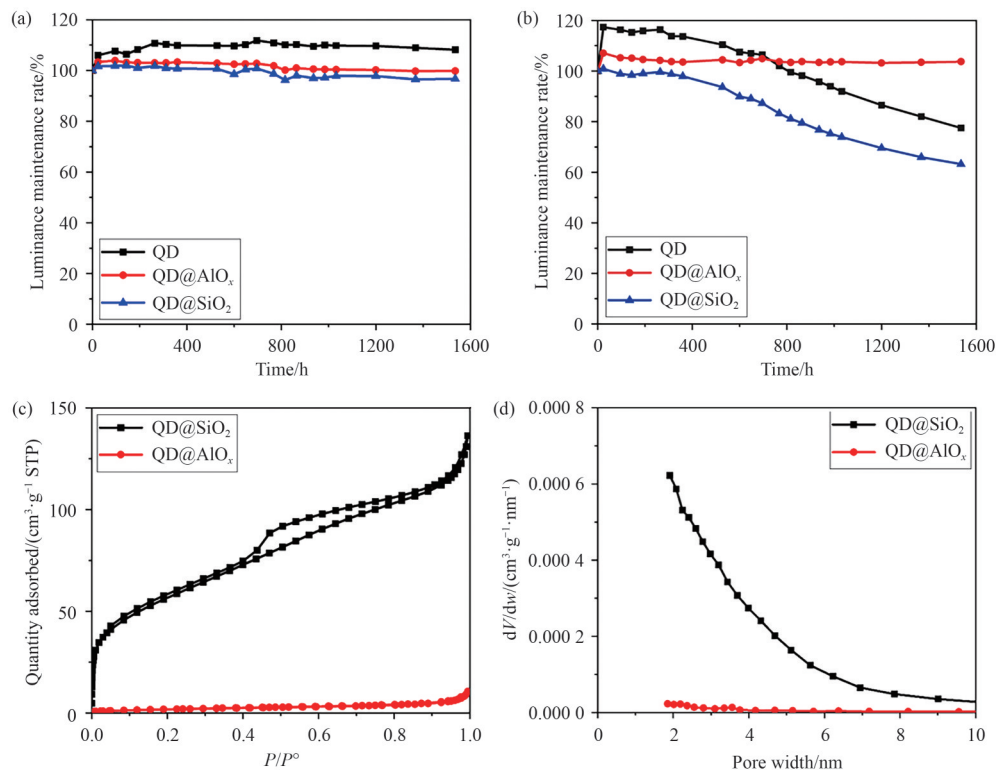


图 6 由量子点及 QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 复合材料制备的量子点扩散板在湿热 (50 °C/90% RH) (a) 和湿热蓝光 (50 °C/90% RH, 5 000 cd/m² 蓝光) (b) 下的老化测试结果; (c) QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 复合材料比表面积 (BET) 曲线和 (d) 孔体积分布曲线。

Fig. 6 Aging test results of QD diffusion plates prepared from QDs, QD@SiO₂, and QD@AlO_x composite materials under: (a) 50 °C/90% RH, (b) 50 °C/90% RH, 5 000 cd/m² blue light; (c) BET and (d) pore volume distribution curves of QD@SiO₂ and QD@AlO_x composite materials.

其表面形成钝化层,使得量子点表面缺陷减少,从而出现荧光增强的现象。而由 QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 复合材料制备的量子点扩散板则相对比较平稳。在湿热蓝光老化条件下,纯量子点制备的量子点扩散板荧光保留率呈现先增加后减少的趋势,这主要是由于初始阶段空气中的水汽在量子点表面形成钝化层,使得量子点表面缺陷减少,从而出现荧光增强的现象。随着老化的进行,在水汽与蓝光的协同作用下,量子点出现光漂白现象,因此其荧光保留率逐渐下降。对于 QD@SiO₂ 复合材料制备成的量子点扩散板,其在初始阶段保持平稳,随着老化的进行,其荧光保留率也出现下降,这主要是由于随着老化时间的加长,空气中的水汽由二氧化硅的孔隙进入内部,接触到量子点从而对量子点进行侵蚀,因此其荧光保留率也开始出现下降。相比之下,由 QD@AlO_x 复合材料制备成的量子点扩散板则相对比较平稳,这可能是由于氧化铝的气密性比较好,使得空气

中的水汽难以进入内部对量子点造成破坏。

为了验证我们的猜测,对 QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 复合材料进行了比表面积测试,测试结果如图 6(c,d) 及表 2 所示。从中可以看出, QD@AlO_x 的比表面积为 4.695 5 m²/g,远小于 QD@SiO₂ 复合材料的 16.498 9 m²/g。此外, QD@AlO_x 复合材料的孔隙体积为 0.005 cm³/g,孔隙宽度为 3.119 98 nm,均小于 QD@SiO₂ 复合材料的 0.023 cm³/g 和 5.413 51 nm。这些结果表

表 2 QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x 复合材料的比表面积、孔隙体积、孔隙大小

Tab. 2 SSA, pore volume and pore width of QD@SiO₂ 与 QD@AlO_x composites

Samples	SSA/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore width/ nm
QD@SiO ₂	16.498 9	0.023	5.413 51
QD@AlO _x	4.695 5	0.005	3.119 98

明 QD@AlO_x 复合材料的气密性优于 QD@SiO₂ 复合材料,进一步验证了我们前面的猜测。

将不同 AIP 浓度制备的 QD@AlO_x 用于扩散板中,比较了强蓝光(200 mW/cm², 449 nm 蓝光)、湿热蓝光(50 °C/90% RH, 5 000 cd/m² 蓝光)两种环境中荧光强度的稳定性,并获取更优的 AIP 浓度方案。绿光 QD@AlO_x 扩散板在强蓝光和湿热蓝光环境中的老化测试结果如图 7 所示。表 3 列出了不同 AIP 浓度下样品的初始光转换效率(LCE)。在扩散板中,75 mg 量子点中 AIP 用量分别为 0.2 g、0.5 g、1 g 和 2 g。强蓝光下, QD@AlO_x 扩散板的亮度和效率 LCE 快速下降,其中 0.2 g 和 0.5 g AIP 制备的扩散板的亮度衰减速率明显快于纯量子点制备的扩散板。LCE 维持率的变化曲线中,0.2 g AIP 的扩散板在 384 h 后荧光几乎消失。当 AIP 浓度大于 0.5 g 时,随着 AIP 浓度的增大,扩散板的亮度维持率无明显增强。色坐标偏移量的变化图中,在老化前期, QD@AlO_x 的扩散板优于纯量子点的扩散板,但 1 800 h 强蓝光

老化后,色坐标偏移量相近。强蓝光环境中,表现较好的两个 AIP 浓度中,均在 500 h 左右扩散板的 LCE 维持率低至 85%,色坐标偏移量大于 0.01,2 000 h 的最终色坐标 y 偏移量为 0.04。在湿热蓝光环境下,4 个 AIP 浓度 QD@AlO_x 制备的扩散板均表现出高稳定性。在老化 2 000 h 后,扩散板的亮度维持率和 LCE 维持率均几乎无变化,色坐标变化均小于 0.01。在扩散板中,氧化铝包覆层可有效保护量子点。

表 3 不同浓度 AIP 的 QD@AlO_x 制备的扩散板初始 LCE
Tab.3 Initial LCE of light-diffusing plates fabricated with QD@AlO_x prepared using different AIP concentrations

AIP/g	LCE/%
0	15.3
0.2	10.3
0.5	14.7
1	14.2
2	11.2

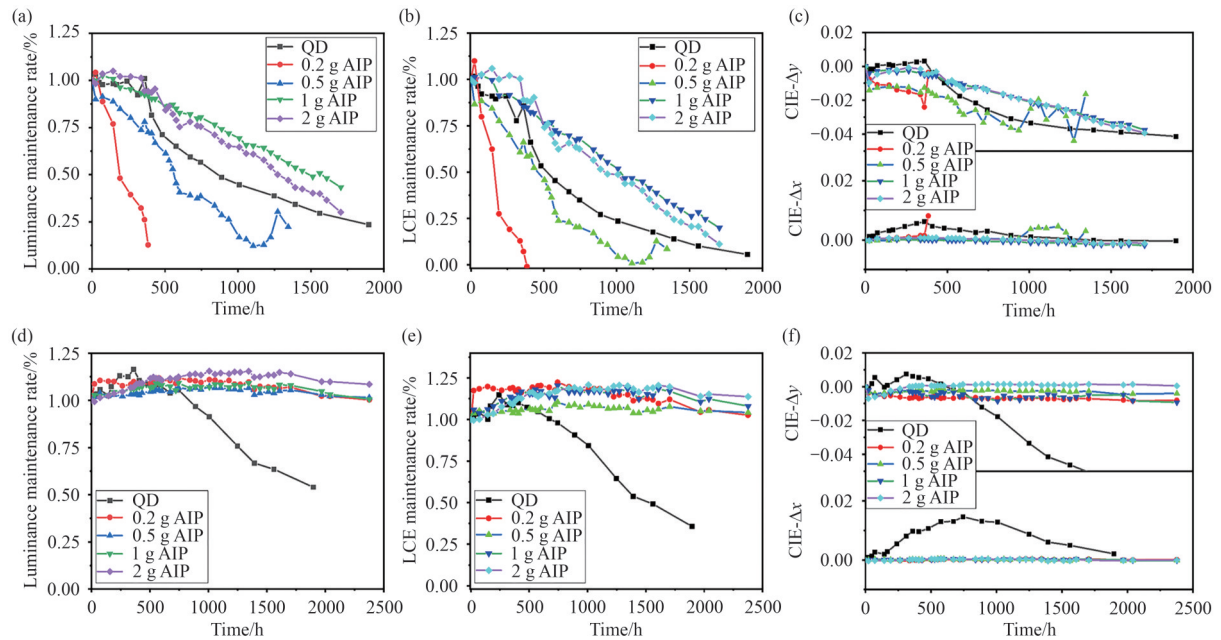


图 7 不同浓度 AIP 制备的 QD@AlO_x 扩散板在强蓝光环境下的 (a) 亮度维持率、(b) LCE 维持率和 (c) 色坐标变化; 湿热蓝光环境下的 (d) 亮度维持率、(e) LCE 维持率和 (f) 色坐标变化。

Fig.7 QD@AlO_x diffusion plates prepared with different concentrations of AIP under strong blue light environment: (a) luminance retention rate, (b) LCE retention rate, and (c) color coordinate variation; Under hot and humid blue light environment: (d) luminance retention rate, (e) LCE retention rate, and (f) color coordinate variation.

当 AIP 浓度低于 1 g 时,所制备的 QD@AlO_x 具有较高的量子点密度,较近距离的 Förster 能量

转移使得量子点在强蓝光的激发条件下载流子损失速度加快,且氧化铝阻隔活性氧的能力相对

不足,以及包覆层包覆过程中引入的部分缺陷,使得在较低AIP浓度下的氧化铝对量子点保护不足。因此,AIP浓度低于1 g的QD@AlO_x扩散板的荧光稳定性相对较低。扩散板应用中,每75 mg量子点添加AIP的浓度应大于1 g。总体来看,相对于二氧化硅包覆层,氧化铝包覆层具有更小的孔隙率,因此在较低浓度下仍能有效阻隔湿热蓝光环境中的水氧侵蚀。氧化铝包覆层在扩散板中是优于二氧化硅包覆层的一种无机氧化物保护层。

4 结 论

本研究采用微乳液法、Stöber法在绿光量子点表面制备了QD@SiO₂包覆层;采用溶胶-凝胶

法在绿光量子点表面制备了QD@AlO_x包覆层。研究了其光学特性、复合机理及其在扩散板中的荧光稳定性。结果表明:两种包覆层均通过化学键(QD@SiO₂为Si—O—Si键,QD@AlO_x为Si—O—Al键)在量子点表面形成包覆层,且随前驱体浓度增加,包覆层边缘厚度增大而量子点分布密度减小。在湿热老化环境中,二氧化硅和氧化铝包覆层展现出良好的水氧阻隔能力;而氧化铝包覆层因其更小的比表面积和孔容从而具有更好的气密性,表现出更优异的抗蓝光和水氧阻隔特性。AIP浓度大于1 g时,QD@AlO_x在扩散板中实现了超高发光稳定,扩散板的亮度维持率和LCE维持率均几乎无变化,色坐标变化均小于0.01。该研究为量子点在扩散板中的应用提供了理论基础和实践方案。

参 考 文 献:

- [1] ZENG T, MENG L, CHENG L, *et al.* Scalable hybrid films of polyimide-embedded quantum dots for high-temperature capacitive energy storage utilizing quantum confinement effect [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(16): 2419278.
- [2] CHEN Z, TIAN N F, CHEN X H, *et al.* Large scale synthesis of red-emitting quantum dots for efficient and stable light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(11): 2413978.
- [3] XIANG X L, ZHANG L Y, LUO C, *et al.* Ultrafast electron transfer from CdS quantum dots to atomically-dispersed Pt for enhanced H₂ evolution and value-added chemical synthesis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123196.
- [4] CHANDA S, DEBBARMA M, GHOSH D, *et al.* First-principles investigation of structural, elastic, electronic, and optical properties of Cd_{1-x-y}Zn_xHg_yS quaternary alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(8): 4705-4726.
- [5] DUAN L. Ultrahigh-efficiency quantum dot light-emitting diodes [J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 128.
- [6] ROTA M B, KRIEGER T M, BUCHINGER Q, *et al.* A source of entangled photons based on a cavity-enhanced and strain-tuned GaAs quantum dot [J]. *eLight*, 2024, 4(1): 13.
- [7] 林永红,黄文俊,张胡梦圆,等. 量子点在显示应用中的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2023, 38(7): 851-861.
LIN Y H, HUANG W J, ZHANG H M Y, *et al.* Research progress of quantum dots in display applications [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(7): 851-861. (in Chinese)
- [8] 廖静,刘承昊,朱云霄,等. 硫量子点的合成及其在光学传感中的应用[J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1431-1444.
LIAO J, LIU C H, ZHU Y X, *et al.* Synthesis of sulfur quantum dots and their application in optical sensing [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(9): 1431-1444. (in Chinese)
- [9] RAMYA M, NIDEEP T K, NAMPOORI V P N, *et al.* Studying the role of ZnO nanostructure photoanodes for improving the photovoltaic performance of CdSe QDs [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(13): 17837-17847.
- [10] YAN Z J, YE F S, XU L Y, *et al.* Optimum temperature of atomic layer deposition of alumina on CsPbBr₃ quantum-dot for optical performance and environmental stability [J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 261: 119905.
- [11] KTIFA S, LAATAR F, HASSEN M, *et al.* Annealing temperature dependence of structural, optical, and thermal properties of CdSe thin films grown on porous anodic alumina [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 85(2): 340-348.

- [12] LI N, GAO Y, LV Y B, *et al.* Fabrication of photostable siloxane-coated quantum dots for white-light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 11371-11380.
- [13] DAIBAGYA D S, AMBROZEVICH S A, ZAKHARCHUK I A, *et al.* Emission behaviour of CdTe/SiO₂ core/shell quantum dots in external electric field [J]. *Optical Materials*, 2024, 150: 115297.
- [14] XIE H X, LIN Q Z, CHEN X Y, *et al.* Ultrastable quantum dot composites with dense barrier layer for wide color gamut display [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 1351-1359.
- [15] YANG H C, LIU Y Z, HAO J J, *et al.* Alloyed green-emitting CdZnSeS/ZnS quantum dots with dense protective layers for stable lighting and display applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27): 32217-32225.
- [16] CHEN J Q, MENG H M, FANG Z J, *et al.* An “off-on” fluorescent nanosensor for the detection of cadmium ions based on APDC-etched CdTe/CdS/SiO₂ quantum dots [J]. *Heliyon*, 2024, 10(5): e26980.
- [17] AN R T, GAO H, SHI S S, *et al.* Study of optical and thermal properties of SiO₂ encapsulated CdSe/ZnS core-shell quantum dots [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022, 69(2): 575-581.
- [18] KIM Y H, LEE H, KANG S M, *et al.* Two-step-enhanced stability of quantum dots via silica and siloxane encapsulation for the long-term operation of light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22801-22808.
- [19] GREEN P B, LECINA O S, ALBERTINI P P, *et al.* Colloidal-ALD-grown metal oxide shells enable the synthesis of photoactive ligand/nanocrystal composite materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(14): 8189-8197.
- [20] FANG F, LIU M J, CHEN W, *et al.* Atomic layer deposition assisted encapsulation of quantum dot luminescent microspheres toward display applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 1902118.
- [21] LOIUDICE A, SARIS S, OVEISI E, *et al.* CsPbBr₃ QD/AlO_x inorganic nanocomposites with exceptional stability in water, light, and heat [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36): 10696-10701.
- [22] LI G Y, JIA R N, LIU Z, *et al.* Carbon Dot/Al₂O₃ nanocomposites with an enhanced lifetime, phosphorescence quantum efficiency, and stability for anticounterfeiting applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(5): 4753-4763.
- [23] ZHOU J H, ZHU M Y, MENG R Y, *et al.* Ideal CdSe/CdS core/shell nanocrystals enabled by entropic ligands and their core size-, shell thickness-, and ligand-dependent photoluminescence properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16556-16567.
- [24] LIU H X, LIANG Y, LI N N, *et al.* A novel “top-down” strategy for preparing organosilica micelle encapsulating multiple hydrophobic quantum dots as efficient fluorescent label [J]. *Crystal Research and Technology*, 2017, 52(2): 1600328.
- [25] GORYACHEVA O A, WEGNER K D, SOBOLEV A M, *et al.* Influence of particle architecture on the photoluminescence properties of silica-coated CdSe core/shell quantum dots [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(15): 4427-4439.
- [26] CHEREVKOV S A, BARANOV A V, USHAKOVA E V, *et al.* Raman analysis of chemical substitution of Cd atoms by Hg in CdSe quantum dots and rods [J]. *Optical Engineering*, 2016, 55(1): 017104.

作者简介:



李 敏,男,学士,工程师,1999年于福州大学获得学士学位,主要从事显示技术研究及科技项目管理。
E-mail: lim@fjoel.cn