

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 3 月 28 日 (28.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/061102 A1

(51) 国际专利分类号:

C09K 11/02 (2006.01) **C09K 11/68** (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01) **C09K 11/69** (2006.01)
C09K 11/67 (2006.01) **H10K 50/115** (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/118855

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 14 日 (14.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202211152919.3 2022年9月21日 (21.09.2022) CN

(71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)** [CN/CN];
中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号
TCL科技大厦, Guangdong 516000 (CN)。

(72) 发明人: 林雄风 (**LIN, Xiongfeng**); 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号 TCL 科技大厦, Guangdong 516000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司 (**PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY (SHENZHEN) CO., LTD.**); 中国广东省深圳市南山区粤海街道大冲社区华润置地大厦 C 座2901, Guangdong 518052 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL, COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING DIODE

(54) 发明名称: 复合材料、组合物及发光二极管

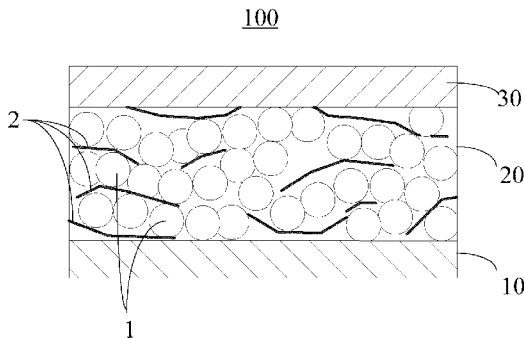


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application are a composite material, a composition and a light-emitting diode. The composite material disclosed in the present application comprises quantum dots and Mxene materials of a sheet-like structure. The surface of each Mxene material itself is negatively charged, and some of the quantum dots, which are embedded in gaps between adjacent Mxene materials, are in contact with the surfaces of the Mxene materials, so that the surfaces of these quantum dots are negatively charged, thereby making the composite material have the characteristic of repelling electrons.

(57) 摘要: 本申请公开了一种复合材料、组合物及发光二极管, 本申请公开的复合材料包括量子点和呈片状结构的 Mxene 材料, 由于 Mxene 材料自身表面带负电, 嵌设在相邻的所述 Mxene 材料之间的间隙中的部分量子点与 Mxene 材料的表面接触, 使得这一部分量子点的表面带负电, 从而使得所述复合材料具有斥电子的特性。

WO 2024/061102 A1

复合材料、组合物及发光二极管

本申请要求于 2022 年 09 月 21 日在中国专利局提交的、申请号为 202211152919.3、申请名称为“复合材料、组合物及其制备方法、发光二极管及显示装置”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及半导体材料领域，尤其涉及一种复合材料、组合物及发光二极管。

背景技术

发光二极管包括阴极、阳极和位于阳极和阴极之间的发光层，在外加电场的驱动下，电子和空穴分别从阴极和阳极注入，电子和空穴结合形成激子，激子辐射发光。电子注入和空穴注入的平衡性，对量子点发光二极管（QLED）的发光效率存在影响。而电子注入和空穴注入的平衡性与发光层的制成材料有关。

技术解决方案

因此，本申请提供一种复合材料、组合物及发光二极管。

本申请提供一种复合材料，包括量子点和 Mxene 材料，所述 Mxene 材料呈片状，所述量子点嵌设在相邻的所述 Mxene 材料之间的间隙中。

在一些实施例中，相邻的所述 Mxene 材料层叠且相互间隔形成间隙空间，至少部分所述量子点嵌设在所述间隙空间中。

在一些实施例中，所述复合材料由量子点和 Mxene 材料组成。

在一些实施例中，所述 Mxene 材料的化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ，M 选自过渡金属中的至少一种，X 选自 C 或 N，n 值为 1~3， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 中的至少一种。

在一些实施例中，所述 Mxene 材料包括 Ti_2CT_x 、 $TiNbCT_x$ 、 $Ti_3CN_xT_x$ 、 $Ta_4C_3T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Mo_2CT_x 、 $Ti_4N_3T_x$ 中的至少一种，其中，

T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 中的至少一种。

在一些实施例中, 所述复合材料中, 所述 Mxene 材料和所述量子点的重量比为(0.5~5):(10~60)。

在一些实施例中, 所述量子点选自单一结构量子点及核壳结构量子点中的至少一种, 所述单一结构量子点选自 II-VI 族化合物、IV-VI 族化合物、III-V 族化合物、I-III-VI 族化合物和钙钛矿型半导体材料中的至少一种, 所述 II-VI 族化合物选自 CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe 及 HgZnSTe 中的至少一种, 所述 IV-VI 族化合物选自 SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe 中的至少一种, 所述 III-V 族化合物选自 GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs 及 InAlPSb 中的至少一种, 所述 I-III-VI 族化合物选自 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 及 $AgInS_2$ 中的至少一种, 所述钙钛矿型半导体材料包括掺杂或非掺杂的无机钙钛矿型半导体、及掺杂或非掺杂的有机-无机杂化钙钛矿型半导体中的至少一种, 所述无机钙钛矿型半导体的结构通式为 AMX_3 , 所述有机-无机杂化钙钛矿型半导体的结构通式为 BMX_3 , 其中, A 为 Cs^+ , M 为二价金属阳离子, X 为卤素阴离子, B 为有机胺阳离子, 所述有机胺阳离子包括 $CH_3(CH_2)_{n-2}NH_3^+$ ($n \geq 2$) 或 $NH_3(CH_2)_nNH_3^{2+}$ ($n \geq 2$); 所述核壳结构的量子点的核选自所述单一结构量子点中的任意一种, 所述核壳结构的量子点的壳层材料选自 CdS、CdTe、CdSeTe、CdZnSe、CdZnS、CdSeS、ZnSe、ZnSeS 和 ZnS 中的至少一种。

本申请还提出一种组合物, 包括溶剂、量子点和 Mxene 材料, 相邻的所述 Mxene 材料之间的间隙中嵌设有所述量子点。

在一些实施例中，相邻的所述 Mxene 材料层叠且相互间隔形成间隙空间，至少部分所述量子点嵌设在所述间隙空间中。

在一些实施例中，所述组合物中，所述 Mxene 材料和所述量子点的重量比为(0.5~5):(10~60)。

5 在一些实施例中，所述组合物中，所述 Mxene 材料的浓度为 0.5~5mg/mL。

在一些实施例中，所述组合物中，所述量子点的浓度为 10~60mg/mL。

在一些实施例中，所述溶剂包括辛烷、甲苯、四氯化碳、正己烷、环己烷、庚烷及液体石蜡中的至少一种。

10 在一些实施例中，所述 Mxene 材料的化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ，M 选自过渡金属中的至少一种，X 选自 C 或 N，n 值为 1~3， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 中的至少一种。

在一些实施例中，所述 Mxene 材料包括 Ti_2CT_x 、 $TiNbCT_x$ 、 $Ti_3CN_xT_x$ 、 $Ta_4C_3T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Mo_2CT_x 、 $Ti_4N_3T_x$ 中的至少一种，其中， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 中的至少一种。

15 本申请还提出一种发光二极管，包括层叠的阳极、发光层和阴极，所述发光层的材料包括如上文所述的复合材料，或者，所述发光层由组合物制成，所述组合物包括如上文所述的组合物。

20 在一些实施例中，所述阳极和所述阴极分别独立地选自金属电极、碳硅材料电极、金属氧化物电极或复合电极，所述金属电极的材料选自 Ag、Al、Mg、Au、Cu、Mo、Pt、Ca 及 Ba 中的至少一种，所述碳硅材料电极的材料选自硅、石墨、碳纳米管、石墨烯以及碳纤维中的至少一种，所述金属氧化物电极的材料选自铟掺杂氧化锡、氟掺杂氧化锡、铈掺杂氧化锡、铝掺杂氧化锌、镓掺杂氧化锌、铟掺杂氧化锌、镁掺杂氧化锌及铝掺杂氧化镁中的至少一种，所述复合电极选自 AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、
25 ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、 $TiO_2/Ag/TiO_2$ 、 $TiO_2/Al/TiO_2$ 、ZnS/Ag/ZnS 或 ZnS/Al/ZnS。

在一些实施例中，所述发光二极管还包括设于所述阳极和所述发光层之间的空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、4,4'-环己基二[N,N-

二(4-甲基苯基)苯胺]、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺、4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(对丁基苯基))二苯胺)]、聚(9-乙烯基咔唑)、聚三苯胺、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9-螺二芴-2,7-二胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-9,9'-螺二[9H-芴]-2,7-二胺、MoO₃、WO₃、NiO、V₂O₅、CuO、P型氮化镓和CrO₃中的一种或多种。

在一些实施例中,所述发光二极管还包括设于所述阳极和所述发光层之间的空穴注入层,所述空穴注入层的材料包括聚(亚乙基二氧噻吩);聚苯乙烯磺酸盐、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)、多芳基胺、聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺、4-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯、4,4',4''-三[苯基(间-甲苯基)氨基]三苯基胺、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基环己烷、掺杂有四氟-四氰基-醌二甲烷的4,4',4''-三(二苯基氨基)三苯胺、p-掺杂酞菁、F4-TCNQ掺杂的N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4''-二胺、六氮杂苯并菲-己腈、氧化镍、氧化钼、氧化钨、氧化钒、硫化钼、硫化钨及氧化铜中的一种或多种。

在一些实施例中,所述发光二极管还包括设于所述阴极和所述发光层之间的电子传输层,所述电子传输层的材料包括金属氧化物、掺杂金属氧化物、II-VI族半导体材料、III-V族半导体材料及I-III-VI族半导体材料中的至少一种;所述金属氧化物包括ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃中的至少一种;所述掺杂金属氧化物中的金属氧化物包括ZnO、TiO₂、SnO₂中的至少一种,掺杂元素包括Al、Mg、Li、In、Ga中的至少一种;所述II-VI族半导体材料包括ZnS、ZnSe、CdS中的至少一种;所述III-V族半导体材料包括InP、GaP中的至少一种;所述I-III-VI族半导体材料包括CuInS、CuGaS中的至少一种。

25 附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还

可以根据这些附图获得其他的附图。

图1是本申请实施例的一种发光二极管的结构示意图；

图2是本申请另一实施例的一种发光二极管的结构示意图；

图3是本申请实施例的一种组合物的制备方法的流程示意图。

5

本申请的实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。此外，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。在本申请中，在未作相反说明的情况下，使用的方位词如“上”和“下”具体为附图中的图面方向。另外，在本申请说明书的描述中，术语“包括”是指“包括但不限于”。本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在；应当理解，

10 以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁，不应理解为对本申请范围的硬性限制；因此，应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如，应当认为从1到6的范围描述已经具体公开子范围，例如从1到3，从1到4，从1到5，从2到4，从2到6，从3到6等，以及所述范围内的单一数字，例如1、2、3、4、5及6，此不管范围为何皆适用。

15 另外，每当在本文中指出数值范围，是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

在本申请中，“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B的情况。其中A，B可以是单数或者复数。

25 在本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“至少一种”、“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a,b,或c中的至少一项(个)”，或，“a,b,和c中的至少一项(个)”，均可以表示：a, b, c, a-b(即a和b), a-c, b-c, 或a-b-c，其中a,b,c分别可以是单个，也可以是多个。

本申请的技术方案是这样实施的：

第一方面，本申请提出一种复合材料，所述复合材料包括量子点 1 和 Mxene 材料 2，所述 Mxene 材料 2 呈片状，所述量子点 1 嵌设在相邻的所述 Mxene 材料 2 之间的间隙中。

5 本申请技术方案提供一种复合材料，所述复合材料包括量子点 1 和 Mxene 材料 2，由于 Mxene 材料 2 呈现片状的形貌，如图 1 和 2 所示，在混合堆叠过程中，Mxene 材料 2 形成类似层状的结构，而至少一部分的量子点 1 将嵌入至相邻的所述 Mxene 材料 2 之间的间隙中。且，由于 Mxene 材料 2 自身表面带负电，嵌设在相邻的所述 Mxene 材料 2 之间的间隙中的量子点 1 与 Mxene 材料 2 的表面接触，从而使得量子点 1 表面带负电，从而使得所述复合材料具有斥电子的特性。在利用本复合材料制成发光二极管 100 的发光层 20 时，在库伦力的作用下，表面带负电的发光层 20 对带正电的空穴产生吸引力，降低空穴注入势垒，促进空穴的注入，同时，由于量子点 1 表面负电对电子的排斥，增加了电子注入的势垒，减少了电子的注入，从而实现了器件电荷平衡的调
10 控。

在一些实施例中，相邻的两个 Mxene 材料 2 层叠设置，两个 Mxene 材料 2 面对面且相互间隔，从而在二者之间限定出间隙空间，至少一部分的量子点 1 嵌入至间隙空间中，并与两个 Mxene 材料 2 的面抵接。

在一具体实施例中，所述复合材料由量子点 1 和 Mxene 材料 2 组成。

20 在一些实施例中，所述 Mxene 材料 2 的化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ，M 选自过渡金属中的至少一种，X 选自 C 或 N，n 值为 1~3， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、中的任何一种或几种。其中，过渡金属可以选自本领域已知的任意过渡金属元素中的一种或多种，例如，Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Sc 等； T_x 是指二维材料表面的基团。凡是符合上述化学通式的二维材料均可和量子点 1 组合形成
25 本申请所述的复合材料，且形成的所述复合材料在用于制作发光二极管 100 的发光层 20 时，对器件的电荷平衡的改善效果较好，能够极大地提升器件的发光效率和寿命。

在另一些实施例中，所述 Mxene 材料 2 可以选自但不限于 Ti_2CT_x 、 $TiNbCT_x$ 、 $Ti_3CN_xT_x$ 、 $Ta_4C_3T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Mo_2CT 、 $Ti_4N_3T_x$

中的至少一种, 其中, T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 中的至少一种。这些 Mxene 材料 2 在用于制作发光二极管 100 的发光层 20 时, 对器件的电荷平衡的改善效果较好, 能够极大地提升器件的发光效率和寿命。

所述量子点 1 可以选自但不限于单一结构量子点及核壳结构量子点中的至少一种。例如, 所述单一结构量子点选自 II-VI 族化合物、IV-VI 族化合物、III-V 族化合物、I-III-VI 族化合物和钙钛矿型半导体材料中的至少一种, 所述 II-VI 族化合物选自 CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe 及 HgZnSTe 中的至少一种, 所述 IV-VI 族化合物选自 SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe 中的至少一种, 所述 III-V 族化合物选自 GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs 及 InAlPSb 中的至少一种, 所述 I-III-VI 族化合物选自 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 及 $AgInS_2$ 中的至少一种, 所述钙钛矿型半导体材料包括掺杂或非掺杂的无机钙钛矿型半导体、及掺杂或非掺杂的有机-无机杂化钙钛矿型半导体中的至少一种, 所述无机钙钛矿型半导体的结构通式为 AMX_3 , 所述有机-无机杂化钙钛矿型半导体的结构通式为 BMX_3 , 其中, A 为 Cs^+ , M 为二价金属阳离子, 二价金属阳离子包括但不限于 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{2+} , X 为卤素阴离子, 包括但不限于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- , B 为有机胺阳离子, 所述有机胺阳离子包括 $CH_3(CH_2)_{n-2}NH_3^+$ ($n \geq 2$) 或 $NH_3(CH_2)_nNH_3^{2+}$ ($n \geq 2$); 所述核壳结构的量子点的核选自上述单一结构量子点中的任意一种, 所述核壳结构的量子点的壳层材料选自 CdS、CdTe、CdSeTe、CdZnSe、CdZnS、CdSeS、ZnSe、ZnSeS 和 ZnS 中的至少一种。

在本申请的一些实施例中，所述复合材料中，所述 Mxene 材料 2 和所述量子点 1 的重量比为(0.5~5):(10~60)，例如，Mxene 材料 2 和量子点 1 的重量比可以为(0.5~1):(10~20)、(0.5~1):(15~30)、(0.5~5):(20~35)、(0.5~5):(32~45)、(0.5~5):(40~60)、(1~3):(50~60)、(2~4):(20~40)、(3~5):(30~50)等等，在此范围内，不仅能够最大程度地提高 Mxene 材料 2 的浓度，提高空穴注入，减少电子注入，而且能够避免发生团聚，确保量子点 1 顺利嵌入到相邻两层 Mxene 材料 2 之间；同时，能够确保足够的量子点 1 含量，使得制成的发光二极管 100 具有较高的发光效率。

第二方面，本申请还提出一种组合物，所述组合物包括溶剂和如上文所述的复合材料。使用所述组合物可以制备出发光二极管 100 的发光层 20。

其中，所述溶剂可以是任意能够溶解所述量子点 1 和所述 Mxene 材料 2 的常见溶剂，例如，非极性烷基溶剂中的至少一种。在一具体实施例中，所述溶剂可以选自但不限于辛烷、甲苯、四氯化碳、正己烷、环己烷、庚烷及液体石蜡中的至少一种，使用上述溶剂能够很好地分散量子点 1 和 Mxene 材料 2，形成液体组合物，不仅材料分散性好，而且便于通过溶液法制成发光层 20。

在一些实施例中，所述 Mxene 材料 2 的浓度为 0.5~5mg/mL，例如，所述 Mxene 材料 2 的浓度可以为 0.5mg/mL、0.6mg/mL、0.8mg/mL、1mg/mL、2mg/mL、2.5mg/mL、3mg/mL、3.5mg/mL、4mg/mL、4.5mg/mL、5mg/mL 以及上述任意两个数值之间的范围内的数值等。在此范围内，不仅能够最大程度地提高 Mxene 材料 2 的浓度，提高空穴注入，减少电子注入，而且能够避免发生团聚，确保量子点 1 顺利嵌入到相邻两层 Mxene 材料 2 之间。

在本申请的一些实施例中，所述复合材料中，所述量子点 1 的浓度为 10~60mg/ml，例如，所述量子点 1 的浓度可以为 10mg/ml、15mg/ml、20mg/ml、25mg/ml、30mg/ml、35mg/ml、40mg/ml、45mg/ml、50mg/ml、55mg/ml、60mg/ml 以及上述任意两个数值之间范围内的数值等，在此范围内，将所述复合材料用于制备发光二极管 100，有助于提高发光二极管 100 的发光效率。

第三方面，本申请还提出一种组合物的制备方法。参阅图 3，所述制备方法包括以下步骤：

步骤 S10，提供量子点 1、Mxene 材料 2 和溶剂；

步骤S20, 将所述量子点1、所述Mxene材料2分散在所述溶剂中, 得到组合物。

步骤S20中, 具体实施时, 可以将所述量子点1、Mxene材料2一起加入到所述溶剂中, 然后搅拌混匀; 也可以先将溶剂分为两部分, 将所述量子点1、Mxene材料2分别分散在两份溶剂中, 制成两种混合溶液后, 再将两种混合溶液混合。

其中, 混匀的方式包括但不限于机械搅拌、磁力搅拌、超声等手段。

在一些实施例中, 将所述量子点1、Mxene材料2分散在所述溶剂中的步骤在超声条件下进行。具体实施时, 超声的功率为 $1\sim 3\text{W}/\text{cm}^2$, 例如, $1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.8\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.3\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 以及上述任意两个数值之间范围内的数值等, 如此, 有助于提高量子点1和Mxene材料2的分散效果; 超声的时间为 $5\sim 30\text{min}$, 例如, 5min 、 6min 、 8min 、 9min 、 10min 、 15min 、 18min 、 20min 、 23min 、 25min 、 26min 、 28min 、 30min 以及上述任意两个数值之间范围内的数值等, 如此, 能够使得量子点1和Mxene材料2充分分散在溶剂中, 便于量子点1插入到相邻二维材料片层之间的间隙中。

在一些实施例中, 将所述量子点1、Mxene材料2分散在所述溶剂中的步骤在搅拌条件下进行。具体实施时, 搅拌的转速为 $200\sim 1000\text{rpm}$, 例如, 200rpm 、 300rpm 、 400rpm 、 500rpm 、 600rpm 、 700rpm 、 800rpm 、 900rpm 、 1000rpm 以及上述任意两个数值之间范围内的数值等; 搅拌的时间为 $5\sim 8\text{h}$, 例如, 5h 、 5.5h 、 6h 、 6.5h 、 7h 、 7.5h 、 8h 以及上述任意两个数值之间范围内的数值等。如此, 能够使得Mxene材料2充分分散在溶剂中, 从而促进量子点1插入到相邻Mxene材料2片层之间的间隙中。

第四方面, 本申请还提出一种发光二极管100, 参阅图1, 所述发光二极管100包括层叠的阳极10、发光层20和阴极30。其中, 所述发光层20的材料包括如上文所述的复合材料, 或者, 所述发光层20由组合物制成, 所述组合物包括如上文所述的组合物, 或者所述组合物由如上文所述的制备方法制得。

所述阳极10和所述阴极30为本领域已知用于发光二极管100的阳极10及阴极30, 例如, 可以分别独立选自但不限于金属电极、碳硅材料电极、金属氧化

物电极或复合电极, 所述金属电极的材料选自Ag、Al、Mg、Au、Cu、Mo、Pt、Ca及Ba中的至少一种, 所述碳硅材料电极的材料选自硅、石墨、碳纳米管、石墨烯以及碳纤维中的至少一种, 所述金属氧化物电极的材料选自铟掺杂氧化锡、氟掺杂氧化锡、锑掺杂氧化锡、铝掺杂氧化锌、镓掺杂氧化锌、铟掺杂氧化锌、镁掺杂氧化锌及铝掺杂氧化镁中的至少一种, 所述复合电极选自AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂、ZnS/Ag/ZnS或ZnS/Al/ZnS。其中, “/”表示叠层结构, 例如, AZO/Ag/AZO表示由AZO层、Ag层和AZO层依次层叠形成的具有层叠结构的复合电极。

请进一步参阅图2, 可以理解, 所述发光二极管100还可以增设一些用于发光二极管100的有助于提升二极管性能的功能层, 例如空穴传输层50、空穴注入层40等。

所述空穴传输层50的材料可以为本领域已知用于空穴传输层50的材料, 例如, 可以选自但不限于聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、2,2',7,7'-四[N,N'-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(spiro-omeTAD)、4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)、4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯(CBP)、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(对丁基苯基))二苯胺)](TFB)、聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)、聚三苯胺(Poly-TPD)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9'-螺二芴-2,7-二胺(Spiro-TPD)、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-9,9'-螺二[9H-芴]-2,7-二胺(Spiro-NPB)、MoO₃、WO₃、NiO、V₂O₅、CuO、P型氮化镓和CrO₃中的至少一种。

所述空穴注入层40的材料可以为本领域已知用于空穴注入层40的材料, 如可以选自但不限于聚(亚乙基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)(TFB)、多芳基胺、聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、4,4',4''-三[苯基(间-甲苯基)氨基]三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺(TCTA)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨

基)苯基环己烷(TAPC)、掺杂有四氟-四氰基-醌二甲烷 (F4-TCNQ)的 4,4',4"-三(二苯基氨基)三苯胺(TDATA)、p-掺杂酞菁(例如, F4-TCNQ-掺杂的锌酞菁(ZnPc))、F4-TCNQ 掺杂的 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4"-二胺(α -NPD)、六氮杂苯并菲-己腈(HAT-CN)、氧化镍、氧化钼、氧化钨、氧化钒、硫化钼、硫化钨及氧化铜中的一种或几种。

所述电子传输层 60 的材料可以选自但不限于金属氧化物、掺杂金属氧化物、II-VI族半导体材料、III-V族半导体材料及I-III-VI族半导体材料中的至少一种。具体的,所述金属氧化物可以选自但不限于 ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃中的至少一种;所述掺杂金属氧化物中的金属氧化物可以选自但不限于 ZnO、TiO₂、SnO₂中的至少一种,掺杂元素可以选自但不限于 Al、Mg、Li、In、Ga中的至少一种;所述II-VI半导体族材料可以选自但不限于 ZnS、ZnSe、CdS中的至少一种;所述III-V半导体族材料可以选自但不限于 InP、GaP中的至少一种;所述I-III-VI族半导体材料可以选自但不限于 CuInS、CuGaS中的至少一种。作为列举,所述电子传输材料可以为 ZnO、ZnMgO、ZnAlO、ZnLiO、ZnAlLiO 及 TiO₂中的至少一种等。

可以理解,所述发光二极管100的各层的材料可以依据发光二极管100的发光需求进行调整。

可以理解,所述发光二极管 100 可以为正置型发光二极管或倒置型发光二极管。

进一步地,本申请还提出一种发光二极管 100 的制备方法。

在本申请的一些实施例中,所述发光二极管 100 为正置型发光二极管时,所述发光二极管 100 的制备方法包括以下步骤:

步骤 S10a, 提供阳极 10;

步骤 S20a, 提供组合物, 将所述组合物设置在所述阳极 10 的一表面, 得到发光层 20;

步骤 S30a, 在所述发光层 20 背离所述阳极 10 的一侧形成阴极 30。

在本申请的另一一些实施例中,所述发光二极管 100 为倒置型发光二极管时,所述发光二极管 100 的制备方法包括以下步骤:

所述制备方法包括以下步骤:

步骤 S10b, 提供阴极 30;

步骤 S20b, 提供组合物, 将所述组合物设置在所述阴极 30 的一表面, 得到发光层 20;

步骤 S30b, 在所述发光层 20 背离所述阴极 30 的一侧形成阳极 10;

5 步骤 S20a 和步骤 S20b 中, 所述组合物包括复合材料和溶剂, 所述复合材料包括量子点 1 和 Mxene 材料 2, 所述 Mxene 材料 2 呈片状, 所述量子点 1 嵌设在相邻的所述 Mxene 材料 2 之间的间隙中。

进一步地, 在一些实施例中, 所述发光二极管 100 还包括空穴传输层 50、空穴注入层 40 以及电子传输层 60。在一具体实施例中, 所述发光二极管 100
10 为正置型发光二极管, 所述发光二极管 100 的制备方法包括以下步骤:

步骤 S100, 提供阳极 10;

步骤 S200, 提供空穴注入材料, 将所述空穴注入材料设置在所述阳极 10 上, 得到空穴注入层 40;

步骤 S300, 提供空穴传输材料, 将所述空穴传输材料设置在所述空穴注入层 40 上, 得到空穴传输层 50;
15

步骤 S400, 提供组合物, 将所述组合物设置在所述空穴传输层 50 上, 得到发光层 20;

步骤 S500, 在所述发光层 20 上形成阴极 30。

上述发光二极管 100 的制备方法中, 所述阳极 10、空穴传输层 50、发光层
20 20、电子传输层 60、阴极 30 及空穴注入层 40 的制备方法可采用本领域常规技术实现, 例如化学法或物理法。其中, 化学法包括化学气相沉积法、连续离子层吸附与反应法、阳极氧化法、电解沉积法、共沉淀法。物理法包括物理镀膜法和溶液法, 其中, 物理镀膜法包括: 热蒸发镀膜法、电子束蒸发镀膜法、磁控溅射法、多弧离子镀膜法、物理气相沉积法、原子层沉积法、脉冲激光沉积法
25 等; 溶液法可以为旋涂法、印刷法、喷墨打印法、刮涂法、打印法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法及条状涂布法等。

第五方面, 本申请实施例还提供一种显示装置, 所述显示装置包括所述发光二极管 100。

下面通过具体实施例、对比例对本申请的技术方案及技术效果进行详细说

明，以下实施例仅仅是本申请的部分实施例，并非对本申请作出具体限定。

实施例1

组合物的制备方法如下：

1)量子点的制备：

- 5 将6 mmol 醋酸锌、7 mL油酸以及15mL的1-十八烯添加至50 ml的三口烧瓶中，得到第一混合溶液，在氩气鼓泡条件下，将第一混合溶液升温至170℃，恒温1h后，将第一混合溶液的温度升至300℃；

- 将0.8mmol的硒粉溶解在0.4mL的三正辛基膦中，制成硒溶液，备用；将0.1mmol的氧化镉溶解在0.6mL的油酸中，在250℃反应0.5h，制成第一镉溶液，
10 备用；将所述硒溶液和所述第一镉溶液混合，然后注入至300℃的第一混合溶液中，反应10min，得到第二混合溶液；

将0.8mmol的硒粉溶解在0.4mL的三正辛基膦中，然后，注入到第二混合溶液中，在300℃下反应30min，得到第三混合溶液；

- 将0.8mmol的硫粉溶解在0.4mL的三正辛基膦中，制成第一硫溶液，备用；
15 将0.4mmol的氧化镉溶解在2mL的油酸中，制成第二镉溶液，备用；将所述第一硫溶液和所述第二镉溶液注入到所述第三混合溶液中，在300℃下反应30min，得到第四混合溶液；

- 将0.8mmol的硫粉溶解在0.4mL的三正辛基膦中，然后，注入到第四混合溶液中，在300℃下反应30min，再将溶液冷却至室温，用己烷和乙醇分别作为
20 溶剂跟反溶剂进行多次清洗沉淀，得到量子点CdZnSe/ZnSe/CdZnS/ZnS。

2)取量子点，分散在辛烷中，然后，向其中加入Mxene材料2，超声处理10min，超声功率为2W/cm²，得到组合物，其中，Mxene材料2为Ti₃C₂T_x，且所述组合物中，所述二维材料的浓度为1.5mg/mL，所述量子点1的浓度为20mg/mL。

- 25 QLED器件的制备方法如下：

(1)提供具有ITO阳极的玻璃衬底，其中，阳极10的厚度为50nm。

(2)在空气中，在阳极10表面旋涂一层PEDOT:PSS，制成厚度为25nm的空穴注入层40。

(3)在氮气气氛中，在空穴注入层40的表面旋涂TFB材料，制成厚度为30nm

的空穴传输层50。

(4)待步骤(3)制得的半成品冷却后，在氮气气氛中，在空穴传输层50表面，旋涂上述方法制得的组合物，制成厚度为25nm的发光层20。

5 (5)在氮气气氛中，在发光层20表面旋涂ZnO，得到厚度为30nm的电子传输层60。

(6)将步骤(5)制得的半成品放入真空腔体中，在电子传输层60表面蒸镀一层厚度为100nm的银作为阴极30，封装，得到QLED器件。

实施例2

10 本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：复合材料中，所述Mxene材料的浓度为0.5mg/mL。

实施例3

本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：复合材料中，所述Mxene材料的浓度为5mg/mL。

实施例4

15 本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：复合材料中，所述Mxene材料的浓度为0.4mg/mL。

实施例5

本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：复合材料中，所述Mxene材料的浓度为5.5mg/mL。

20 实施例6

本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：Mxene材料为 Nb_2CT_x 。

实施例7

25 本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：Mxene材料为 V_2CT_x 。

实施例8

本实施例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：Mxene材料为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Nb_2CT_x 的混合物，且二者的重量比为1:1。

对比例1

本对比例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
组合物中去掉二维材料。

对比例2

本对比例中量子点的制备步骤和器件的制备步骤均与实施例1基本相同，

5 区别仅在于，本对比例中，组合物的制备方法的步骤(2)为：

取化学式为 $Ti_3C_2T_x$ 的Mxene材料，分散在二甲基甲酰胺中，制成5mg/mL的单层Mxene纳米片溶液，备用；取氧化石墨烯纳米片(GO)，分散在二甲基甲酰胺中，制成GO溶液，备用。

10 将单层Mxene纳米片溶液与GO溶液进行混合，混合液中，Mxene与GO的质量比为1：20，超声5min后，搅拌5h，使得单层的Mxene纳米片完全嵌入两相邻单层GO纳米片之间。

将混合液真空过滤，取沉淀在100℃下干燥10h，得到干品。将干品加入到氢碘酸溶液中，反应6h进行还原处理，得到Mxene功能化的rGO。

15 将Mxene功能化的rGO分散在含有1-氨基苊-二琥珀酸二酯(AD)的DMF溶液中，持续搅拌，交联反应1h，收集沉淀物，并用DMF和乙醇各清洗6次，得到MrGO-AD复合纳米片，将MrGO-AD复合纳米片分散在辛烷中，制成MrGO-AD复合纳米片溶液，其中，MrGO-AD复合纳米片的浓度为1mg/mL。

20 将量子点CdZnSe/CdS分散在辛烷中，然后，与MrGO-AD复合纳米片溶液均匀混合，得到复合材料，所述复合材料中，MrGO-AD复合纳米片的浓度为1mg/mL，量子点CdZnSe/CdS的浓度为20mg/mL。

对比例3

本对比例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
Mxene材料为 MoS_2 。

对比例4

25 本对比例方案与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
Mxene材料为氧化石墨烯。

对实施例1-8及对比例1-4的量子点发光二极管进行性能测试，测试结果参表一。测试方法如下：

(1)外量子效率EQE的检测方法为：注入到量子点中的电子-空穴对数转化

为出射的光子数的比值,单位是%,是衡量电致发光器件优劣的一个重要参数,采用EQE光学测试仪器测定即可得到。具体计算公式如下:

$$EQE = \eta_e \eta_r \chi \frac{K_R}{K_R + K_{NR}}$$

其中, η_e 为光输出耦合效率, η_r 为复合的载流子数与注入载流子数的比值, χ 为产生光子的激子数与总激子数的比值, K_R 为辐射过程速率, K_{NR} 为非辐射过程速率。

测试条件:在室温下进行,空气湿度为30~60%。

(2)寿命T95@1000nit的测试方法为:

器件在恒定电流或电压驱动下,亮度减少至最高亮度的一定比例时所需的时间,亮度下降至最高亮度的95%的时间定义为T95,该寿命为实测寿命。为缩短测试周期,器件寿命测试通常是在高亮度下通过加速器件老化进行,并通过延伸型指数衰减亮度衰减拟合公式拟合得到高亮度下的寿命,比如:1000 nit下的寿命计为T95@1000nit。具体计算公式如下:

$$T95_L = T95_H \cdot \left(\frac{L_H}{L_L} \right)^A$$

其中,T95_L为低亮度下的寿命,T95_H为高亮度下的实测寿命,L_H为器件加速至最高亮度,L_L为1000nit,A为加速因子,本实验通过测得若干组绿色QLED器件在额定亮度下的寿命得出A值为1.7。

(3)测试单载流子传输薄膜器件(HOD/EOD)的电流密度-电压曲线。取器件在2mA恒定电流下的电压进行比较。其中:

单电子器件(EOD)的制备方法与其对应的完整的QLED器件的制备方法基本相同,区别仅在于,减去空穴注入层和空穴传输层。

单空穴器件(HOD)的制备方法与其对应的完整的QLED器件的制备方法基本相同,区别仅在于,减去电子传输层。

上述测试中,外量子效率测试和器件寿命测试所使用的器件为上述实施例和对比例中完整结构的QLED器件;测试项目(3)所使用的器件为上述实施例和对比例中QLED器件对应的单载流子器件。

表一:

	EOD器件 2mA恒流下 电压(V)	HOD器件 2mA恒流下 电压(V)	外量子效率 (%)	寿命/h
实施例1	8.3	7.7	18.9	47.3
实施例2	7.8	8.7	16.1	41.2
实施例3	8.8	7.1	15.6	40.6
实施例4	7.6	9.5	14.6	35.2
实施例5	9	7.6	13.7	33.5
实施例6	7.9	8.1	17.3	44.6
实施例7	7.9	8.4	16.8	42
实施例8	8.1	7.9	18	46.1
对比例1	7.5	11.3	13.1	30.2
对比例2	6.4	9.8	15.3	36.1
对比例3	8.1	9.2	15.2	36.2
对比例4	7.9	9.6	14.8	33.8

由表一可知：

各实施例均表现出较高的外量子效率和较长的寿命，说明本申请方案制得的发光二极管具有优异的发光效率和寿命；

相较于对比例1，各实施例尤其是实施例1的EOD器件和HOD器件在2mA
5 恒流下电压相差较小，说明本申请方案制得的发光二极管的载流子平衡性更好；此外，各实施例器件的外量子效率和寿命均高于对比例1。综上，可见，添加表面带负电的二维材料后，发光二极管的电荷平衡性得到了改善，使得器件具有更高的发光效率，更长的寿命；

相较于对比例2，实施例1的EOD器件和HOD器件在2mA恒流下电压相差
10 较小，且外量子效率和寿命均更高，说明额外添加氧化石墨烯纳米片和1-氨基茈-二琥珀酸二酯，对发光二极管的电荷平衡性的改善效果较差，难以提升器件的发光效率和寿命；

相较于对比例3和4，实施例1、实施例6-8的EOD器件和HOD器件在2mA

恒流下电压相差较小，且外量子效率和寿命均更高，说明相较其它二维材料，添加Mxene材料对发光二极管的性能提升效果更佳。

5 以上对本申请实施例所提供的复合材料、组合物及发光二极管进行了详细介绍，本文中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想；同时，对于本领域的技术人员，依据本申请的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

权 利 要 求 书

- 1、一种复合材料，其中，包括量子点和 Mxene 材料，相邻的所述 Mxene
5 材料之间的间隙中嵌设有所述量子点。
- 2、根据权利要求 1 所述的复合材料，其中，所述复合材料由所述量子点
和所述 Mxene 材料组成。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其中，相邻的所述 Mxene 材料
层叠且相互间隔形成间隙空间，至少部分所述量子点嵌设在所述间隙空间中。
- 10 4、根据权利要求 1 至 3 任一项所述的复合材料，其中，所述复合材料中，
所述 Mxene 材料和所述量子点的重量比为(0.5~5):(10~60)。
- 5、根据权利要求 1 至 4 任一项所述的复合材料，其中，所述 Mxene 材料
的化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ，M 选自过渡金属中的至少一种，X 选自 C 或 N，n
值为 1~3， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、F 中的至少一种。
- 15 6、根据权利要求 1 至 4 任一项所述的复合材料，其中，所述 Mxene 材料
包括 Ti_2CT_x 、 $TiNbCT_x$ 、 $Ti_3CN_xT_x$ 、 $Ta_4C_3T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Mo_2CT_x 、
 $Ti_4N_3T_x$ 中的至少一种，其中， T_x 包括 O^{2-} 、 OH^- 、F 中的至少一种。
- 7、根据权利要求 1 至 6 任一项所述的复合材料，其中，所述量子点选自
单一结构量子点及核壳结构量子点中的至少一种，所述单一结构量子点选自
20 II-VI 族化合物、IV-VI 族化合物、III-V 族化合物、I-III-VI 族化合物和钙钛矿
型半导体材料中的至少一种，所述 II-VI 族化合物选自 CdS、CdSe、CdTe、ZnS、
ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、
ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、
CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、
25 CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe 及 HgZnSTe 中的至
少一种，所述 IV-VI 族化合物选自 SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、
SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、
SnPbSeTe、SnPbSTe 中的至少一种，所述 III-V 族化合物选自 GaN、GaP、GaAs、
GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaN_P、GaNA_s、GaNSb、

GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs及InAlPSb中的至少一种,所述I-III-VI族化合物选自CuInS₂、CuInSe₂及AgInS₂中的至少一种,所述钙钛矿型半导体材料包括掺杂或非掺杂的无机钙钛矿型半导体、及掺杂或非掺杂的有机-无机杂化钙钛矿型半导体中的至少一种,所述无机钙钛矿型半导体的结构通式为AMX₃,所述有机-无机杂化钙钛矿型半导体的结构通式为BMX₃,其中,A为Cs⁺,M为二价金属阳离子,X为卤素阴离子,B为有机胺阳离子,所述有机胺阳离子包括CH₃(CH₂)_{n-2}NH₃⁺ (n≥2)或NH₃(CH₂)_nNH₃²⁺ (n≥2);所述核壳结构的量子点的核选自所述单一结构量子点中的任意一种,所述核壳结构的量子点的壳层材料选自CdS、CdTe、CdSeTe、CdZnSe、CdZnS、CdSeS、ZnSe、ZnSeS和ZnS中的至少一种。

8、一种组合物,其中,包括溶剂、量子点和Mxene材料,相邻的所述Mxene材料之间的间隙中嵌设有所述量子点。

9、根据权利要求8所述的组合物,其中,相邻的所述Mxene材料层叠且相互间隔形成间隙空间,至少部分所述量子点嵌设在所述间隙空间中。

10、根据权利要求8或9所述的组合物,其中,所述组合物中,所述Mxene材料和所述量子点的重量比为(0.5~5):(10~60)。

11、根据权利要求8至10任一项所述的组合物,其中,所述组合物中,所述Mxene材料的浓度为0.5~5mg/mL。

12、根据权利要求8至11任一项所述的组合物,其中,所述组合物中,所述量子点的浓度为10~60mg/mL。

13、根据权利要求8至12任一项所述的组合物,其中,所述溶剂包括辛烷、甲苯、四氯化碳、正己烷、环己烷、庚烷及液体石蜡中的至少一种。

14、根据权利要求8至13任一项所述的组合物,其中,所述Mxene材料的化学通式为M_{n+1}X_nT_x,M选自过渡金属中的至少一种,X选自C或N,n值为1~3,T_x包括O²⁻、OH⁻、F⁻中的至少一种。

15、根据权利要求8至13任一项所述的组合物,其中,所述Mxene材料包括Ti₂CT_x、TiNbCT_x、Ti₃CN_xT_x、Ta₄C₃T_x、Nb₂CT_x、V₂CT_x、Nb₄C₃T_x、Mo₂CT_x、

Ti₄N₃T_x中的至少一种,其中,T_x包括O²⁻、OH⁻、F⁻中的至少一种。

16、一种发光二极管,包括层叠的阳极、发光层和阴极,其中,所述发光层的材料包括权利要求1至7任一项所述的复合材料,或者,所述发光层由组合物制成,所述组合物包括权利要求8至15任一项所述的组合物。

5 17、根据权利要求16所述的发光二极管,其中,所述阳极和所述阴极分别独立地选自金属电极、碳硅材料电极、金属氧化物电极或复合电极,所述金属电极的材料选自Ag、Al、Mg、Au、Cu、Mo、Pt、Ca及Ba中的至少一种,所述碳硅材料电极的材料选自硅、石墨、碳纳米管、石墨烯以及碳纤维中的至少一种,所述金属氧化物电极的材料选自铟掺杂氧化锡、氟掺杂氧化锡、铋掺杂氧化锡、铝掺杂氧化锌、镓掺杂氧化锌、铟掺杂氧化锌、镁掺杂氧化锌及铝掺杂氧化镁中的至少一种,所述复合电极选自AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂、ZnS/Ag/ZnS或ZnS/Al/ZnS。

10

18、根据权利要求16或17所述的发光二极管,其中,所述发光二极管还包括设于所述阳极和所述发光层之间的空穴传输层,所述空穴传输层的材料包括聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴、4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺、4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(对丁基苯基))二苯胺)]、聚(9-乙烯基咔唑)、聚三苯胺、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9-螺二芴-2,7-二胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-9,9'-螺二[9H-芴]-2,7-二胺、MoO₃、WO₃、NiO、V₂O₅、CuO、P型氮化镓和CrO₃中的一种或多种。

15

20

19、根据权利要求16至18任一项所述的发光二极管,其中,所述发光二极管还包括设于所述阳极和所述发光层之间的空穴注入层,所述空穴注入层的材料包括聚(亚乙基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)、多芳基胺、聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺、4-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯、4,4',4''-三[苯基(间-甲苯基)氨基]三苯基胺、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺、1,1-双[(二-4-甲苯

25

基氨基)苯基环己烷、掺杂有四氟-四氰基-醌二甲烷的 4,4',4''-三 (二苯基氨基)三苯胺、p-掺杂酞菁、F4-TCNQ 掺杂的 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4''-二胺、六氮杂苯并菲-己腈、氧化镍、氧化钼、氧化钨、氧化钒、硫化钼、硫化钨及氧化铜中的一种或多种。

- 5 20、根据权利要求 16 至 19 任一项所述的发光二极管，其中，所述发光二极管还包括设于所述阴极和所述发光层之间的电子传输层，所述电子传输层的材料包括金属氧化物、掺杂金属氧化物、II-VI 族半导体材料、III-V 族半导体材料及 I-III-VI 族半导体材料中的至少一种；所述金属氧化物包括 ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃ 中的至少一种；所述掺杂金属氧化物中的金属氧化物包括 ZnO、
- 10 TiO₂、SnO₂ 中的至少一种，掺杂元素包括 Al、Mg、Li、In、Ga 中的至少一种；所述 II-VI 族半导体材料包括 ZnS、ZnSe、CdS 中的至少一种；所述 III-V 族半导体材料包括 InP、GaP 中的至少一种；所述 I-III-VI 族半导体材料包括 CuInS、CuGaS 中的至少一种。

100

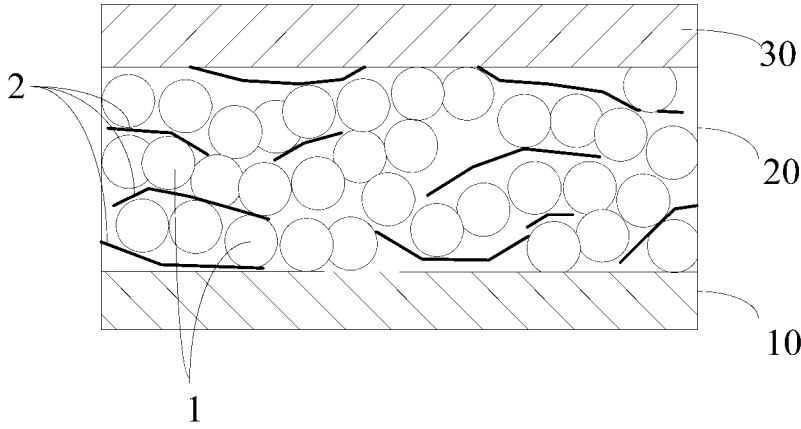


图 1

100

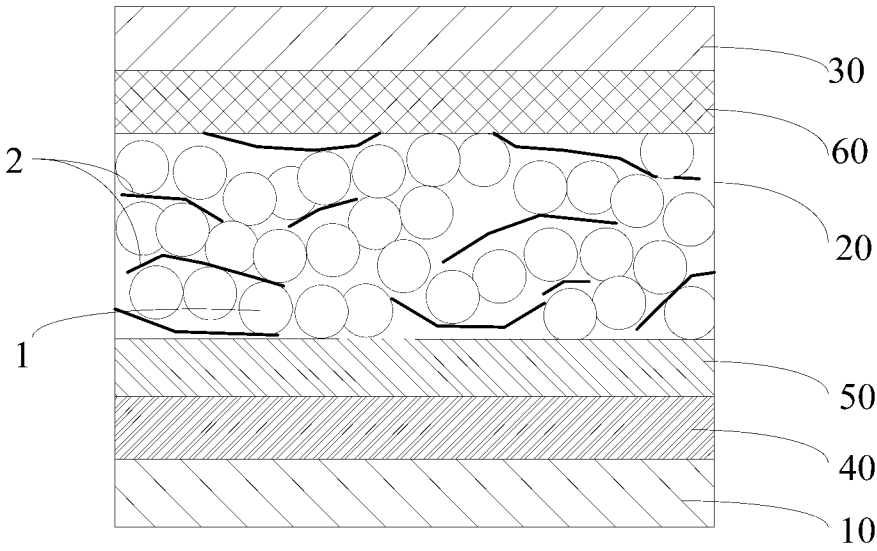


图 2

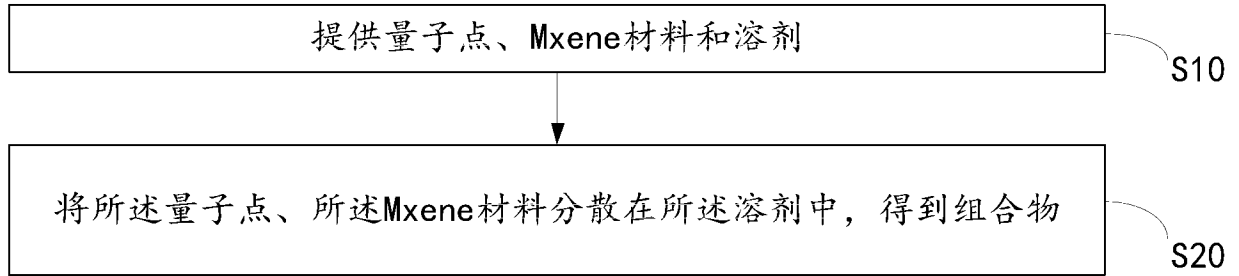


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/118855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/02(2006.01)i; C09K11/88(2006.01)i; C09K11/67(2006.01)i; C09K11/68(2006.01)i; C09K11/69(2006.01)i; H10K50/115(2023.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09K11 H10K50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, DWPL, ENTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, Web of Science, STN, CNKI: 量子点, 纳米半导体, 纳米晶, 纳米颗粒, 纳米粒子, MXene, quantum dot, Ti2CTx, TiNbCTx, Ti3CNxTx, Ta4C3Tx, Nb2CTx, V2CTx, Nb4C3Tx, Mo2CTx, Ti4N3Tx, Ti3C2Tx, Ti3C2, 发光器件, 发光二极管, LED, 器件, 二极管, 阴极, 阳极, 发光层, 层间, 层之间, 间隙, 发光, 荧光, 复合, 组合, hybrid, light emitting diode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WO 202227681 A1 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORP.) 03 November 2022 (2022-11-03) description, page 5, line 7-page 11, line 9	1-20
PX	CN 115188943 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 October 2022 (2022-10-14) description, paragraphs 7-14	1-15
X	CN 113690066 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 November 2021 (2021-11-23) description, paragraphs 2 and 5-14	1-15
X	LIU, Huan et al. "Electrostatic Self-assembly of 0D-2D SnO2 Quantum Dots/Ti3C2Tx MXene Hybrids as Anode for Lithium-Ion Batteries" <i>Nano-Micro Letters</i> , Vol. 11, 02 August 2019 (2019-08-02), no. 65, pages 1-12 ISSN: 2311-6706, abstract, sections 2.1-2.3 and 3, paragraphs 1-2, and figures 1-2 and 5	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2023

Date of mailing of the international search report

09 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/118855

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114267801 A (TCL TECHNOLOGY GROUP CORP.) 01 April 2022 (2022-04-01) entire document	1-20
A	WO 2022016785 A1 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORP.) 27 January 2022 (2022-01-27) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/118855

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022227681	A1	03 November 2022	CN	115247058	A	28 October 2022
CN	115188943	A	14 October 2022	None			
CN	113690066	A	23 November 2021	CN	113690066	B	25 November 2022
CN	114267801	A	01 April 2022	CN	114267801	B	01 September 2023
WO	2022016785	A1	27 January 2022	CN	113969171	A	25 January 2022

A. 主题的分类		
C09K11/02(2006.01)i; C09K11/88(2006.01)i; C09K11/67(2006.01)i; C09K11/68(2006.01)i; C09K11/69(2006.01)i; H10K50/115(2023.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C09K11 H10K50		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNTXT, DWPI, ENTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, Web of Science, STN, CNKI: 量子点, 纳米半导体, 纳米晶, 纳米颗粒, 纳米粒子, MXene, quantum dot, Ti2CTx, TiNbCTx, Ti3CNxTx, Ta4C3Tx, Nb2CTx, V2CTx, Nb4C3Tx, Mo2CTx, Ti4N3Tx, Ti3C2Tx, Ti3C2, 发光器件, 发光二极管, LED, 器件, 二极管, 阴极, 阳极, 发光层, 层间, 层之间, 间隙, 发光, 荧光, 复合, 组合, hybrid, light emitting diode		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	WO 202227681 A1 (TCL TECH GROUP CORP) 2022年11月3日 (2022 - 11 - 03) 说明书第5页第7行-第11页第9行	1-20
PX	CN 115188943 A (桂林理工大学) 2022年10月14日 (2022 - 10 - 14) 说明书第7-14段	1-15
X	CN 113690066 A (太原理工大学) 2021年11月23日 (2021 - 11 - 23) 说明书第2,5-14段	1-15
X	Huan Liu et al. "Electrostatic Self-assembly of 0D-2D SnO2 Quantum Dots/Ti3C2Tx MXene Hybrids as Anode for Lithium-Ion Batteries" Nano-Micro Letters, 第11卷, 2019年8月2日 (2019 - 08 - 02), 第65号1-12页 ISSN: 2311-6706, 摘要、第2.1-2.3节、第3节第1-2段、图1-2、图5	1-15
A	CN 114267801 A (TCL科技集团股份有限公司) 2022年4月1日 (2022 - 04 - 01) 全文	1-20
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2023年12月6日		2023年12月9日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		邹少瑜
		电话号码 (+86) 020-28950527

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2022016785 A1 (TCL TECH GROUP CORP) 2022年1月27日 (2022 - 01 - 27) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/118855

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2022227681	A1	2022年11月3日	CN	115247058	A	2022年10月28日
CN	115188943	A	2022年10月14日	无			
CN	113690066	A	2021年11月23日	CN	113690066	B	2022年11月25日
CN	114267801	A	2022年4月1日	CN	114267801	B	2023年9月1日
WO	2022016785	A1	2022年1月27日	CN	113969171	A	2022年1月25日