

(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
2022 年 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/016785 A1

(51) 国际专利分类号:

C09K 11/67 (2006.01) *C08K 7/00* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *C08K 3/14* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C01B 32/90* (2017.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C01B 32/914* (2017.01)
C08L 39/06 (2006.01) *C01B 21/082* (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

[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: 叶伟浩 (YE, Weihao); 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: 深圳市君胜知识产权代理事务所 (普
通合伙) (JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY (SHENZHEN)); 中国广东省深圳市
南山区粤海街道高新区社区高新南七
道 20 号深圳国家工程实验室大楼 A503,
Guangdong 518000 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/136136

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 14 日 (14.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010725381.5 2020年7月24日 (24.07.2020) CN

(71) 申请人: TCL 科技集团股份有限公
司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)

(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,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DOPED MXENE QUANTUM DOTS, AND OPTICAL FILM AND QLED

(54) 发明名称: 掺杂的MXene量子点的制备方法以及光学薄膜和QLED

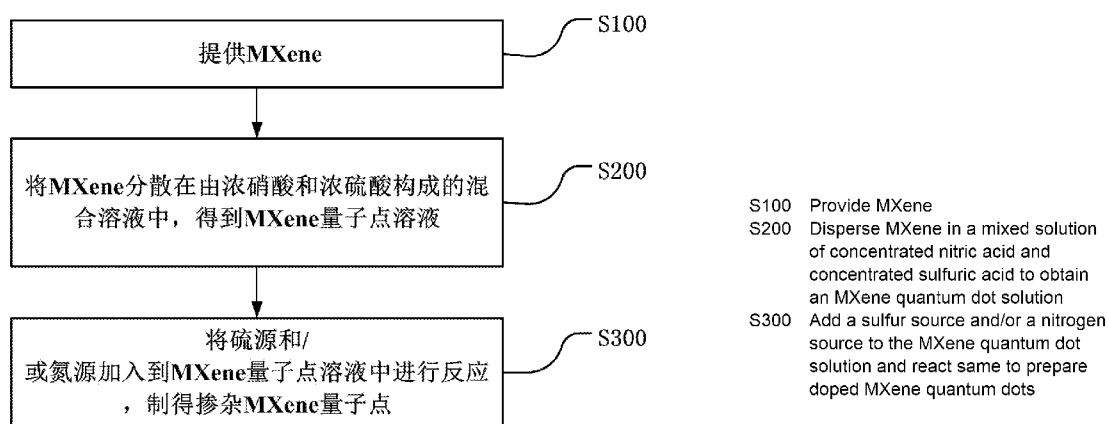


图 1

(57) Abstract: Provided are a method for preparing doped MXene quantum dots and an optical film and QLED. The method for preparing doped MXene quantum dots comprises the following steps: providing MXene; dispersing MXene in a mixed solution of concentrated nitric acid and concentrated sulfuric acid to obtain an MXene quantum dot solution; and adding a sulfur source and/or a nitrogen source to the MXene quantum dot solution and reacting same to prepare doped MXene quantum dots. The MXene quantum dots obtained by dispersing the MXene with a mixed solution of concentrated nitric acid and concentrated sulfuric acid are more pure and more conducive to doping, and doping MXene quantum dots with an inorganic sulfur source and/or an inorganic nitrogen source can change the surface defects of the quantum dots and result in hydrogen bonds which change the size of quantum dots, such that the quantum dots emit light of different wavelengths.

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, 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, 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))。

(57) 摘要: 提供一种掺杂的MXene量子点的制备方法以及光学薄膜和QLED。其中, 掺杂的MXene量子点的制备方法包括如下步骤: 提供MXene; 将MXene分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中, 得到MXene量子点溶液; 将硫源和/或氮源加入到MXene量子点溶液中进行反应, 制得掺杂的MXene量子点。通过采用浓硝酸和浓硫酸的混合溶液对MXene分散处理, 得到的MXene量子点更纯净且更有利于掺杂, 并且使用无机硫源和/或无机氮源对MXene量子点掺杂, 能够改变量子点表面的缺陷, 产生氢键以改变量子点的尺寸, 从而使量子点发出不同波长的光。

掺杂的 MXene 量子点的制备方法以及光学薄膜和 QLED

优先权

本公开要求于 2020 年 07 月 24 日提交的中国专利申请 No. 202010725381.5 的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本公开涉及量子点材料制备技术领域，尤其涉及掺杂的 MXene 量子点的制备方法以及光学薄膜和 QLED。

背景技术

MXene 是一类外形类似于片片相叠的片状结构的、具有二维层状结构的金属碳化物和金属氮化物材料，是过渡金属碳化物或碳氮化物的二维晶体，化学式为 $M_{n+1}X_n$ ， $n=1$ 、2 或 3，M 为前期过渡金属元素，X 为碳或/和氮元素。

因为具有独特的结构性质、电子特性和化学性质，所以 MXene 在诸多领域具有潜在的应用价值，包括用作储能材料、传感器和催化剂等，并且由二维无机 MXene 衍生而来的量子点已经开始受到相当大的关注。

发明内容

目前，MXene 量子点的制备方法主要包括化学溶液生长法、外延生长法和电场约束法等。

然而，在实际使用过程中，发明人发现，上述制备方法除了具有各自的诸如电导率低、成本高和产率低等的缺点以外，还具有一个共性的缺点，即上述方法制得的 MXene 量子点的发光波长均不可控。

基于此，根据本公开的第一方面，提供一种掺杂的 MXene 量子点的制备方法，包括如下步骤：

提供 MXene；

将 MXene 分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中，得到 MXene 量子点溶液；

将硫源和/或氮源加到 MXene 量子点溶液中进行反应,制得掺杂的 MXene 量子点。

根据本公开的第二方面,提供一种光学薄膜,包括亲水性聚合物和分散在亲水性聚合物中的掺杂的 MXene 量子点,掺杂的 MXene 量子点由如上所述的制备方法制得。

根据本公开的第三方面,提供一种 QLED,包括发光层,其中发光层由如上所述的光学薄膜制成。

根据本公开,提供能够获得发出不同波长光的掺杂的 MXene 量子点的制备方法。

附图说明

图 1 为本公开实施例提供的一种掺杂的 MXene 量子点的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本公开,并不用于限定本公开。

如图 1 所示,根据本公开的掺杂的 MXene 量子点的制备方法包括如下步骤:

S100、提供 MXene;

S200、将 MXene 分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中,得到 MXene 量子点溶液;

S300、将硫源和/或氮源加到 MXene 量子点溶液中进行反应,制得掺杂的 MXene 量子点。

对于步骤 S100,本公开不限制 MXene 的制备方法。例如,可以提供通过诸如化学液相刻蚀法等中的任意制备方法制得的 MXene。

例如,在一些实施方式中,步骤 S100 可以包括如下步骤:

S101、用球磨法将 MXene 单体球磨成 MXene 粉体;

S102、在诸如氮气或惰性气体等的非活性气氛下,将 MXene 粉体升温至 1000~1400℃进行煅烧,煅烧后经研磨,得到粉末;

S103、将粉末加到 HF 溶液中,固液分离,对固体部分进行清洗和干燥处理,得到 MXene。MXene 可以选自 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 、 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{C}_2$ 、 Nb_2C 、 Ti_3CN 和 Ta_4C_3 中的一种或多种。

除非另有说明,在本公开中,浓硝酸是指 HNO_3 的质量含量为 68%以上的硝酸溶液,浓硫酸是指 H_2SO_4 的质量含量为 70%以上的硫酸溶液。

在一些实施方式中,在步骤 S200 中,使用浓硝酸和浓硫酸的混合溶液来分散 MXene。这是因为,发明人发现,当在步骤 S100 中使用例如 HF 溶液进行刻蚀时,可能存在粉末未被完全断开的情况。同时,发明人还意外地发现,上述混合溶液能够氧化未被完全断开的部位,使得粉末基本上完全断开,以形成量子点颗粒。此外,与例如 HF 溶液的强刻蚀相比,上述混合溶液的刻蚀相对温和,容易得到预定尺寸的量子点颗粒。

为了确保混合溶液具有对于使粉末基本上完全断开而言适当的强氧化性,在一些实施方式中,在混合溶液中,浓硝酸的体积小于浓硫酸的体积,在一些实施方式中,浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1:(2~5),使得强氧化性更适当,在一些实施方式中,浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1:3,适当强氧化性最适当。

此外,发明人还意外地发现,与现有的采用化学液相刻蚀法制备官能团化的 MXene 因受化学刻蚀剂的浓度和反应时间的影响(例如,如果反应时间太短或刻蚀剂腐蚀性太弱,则可能制备不出 MXene,而如果刻蚀剂腐蚀性太强,则可能会把 MAX 相完全溶解),只能获得表面带有诸如 F、OH 等的官能团的具有二维体系的 MXene,不能获得纯净的 MXene 量子点的情况相比,通过采用浓硝酸和浓硫酸的混合溶液来分散 MXene(例如,在化学液相刻蚀法制备 MXene 时,用 HF 溶液腐蚀后,用上述混合溶液进行分散,能够避免 MXene 被 HF 溶液腐蚀溶解),得到的 MXene 量子点更纯净。同时,与具有二维体系的 MXene 相比,得到的具有零维体系的 MXene 量子点在水和非水介质中的分散性更好,从而更有利于功能化或掺杂。

在另一些实施方式中,在步骤 S200 中,MXene 与混合溶液的比例为 (1-5) g:10mL,例如 1g:10mL、2g:10mL、3g:10mL 和 5g:10mL 等。以这样的比例,能够充分地发挥出混合溶液的强氧化性,进而能够使 MXene 以预定尺寸分散成量子点颗粒。如果比例小于 1g:10mL,则可能导致刻蚀过度,使得 MXene 自身的结构被破坏,无法形成量子点。如果比例大于 5g:10mL,则可能导致刻蚀不足,使得 MXene 还处于体相材料,没有形成量子点。

在再一些实施方式中,在步骤 S200 中,将 MXene 分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液之后,还包括:加热、冷却至室温、将 pH 值调节至中性,得到 MXene 量子点溶液。其中,加热的温度为 90~110℃,例如 90℃、100℃、105℃、110℃等。在该温度下加热,能够促进混合溶液对 MXene 的刻蚀。加热的时间为 10~15h,例如 10h、12h、14h 和 15h 等。将 pH 值调节至中性,能够使得到的 MXene 量子点更纯净且更有利于功能化或掺杂。

在一些实施方式中,在步骤 S300 中,反应的温度为 150~170℃,例如 150℃、160℃、165℃和 170℃等,反应的时间为 12~15h,例如 12h、13h、14h 和 15h 等,以使反应更充分。在另一些实施方式中,反应为水热反应。

在另一些实施方式中,在步骤 S300 中,进行反应之后,还可以进行纯化处理。其中,纯化处理可以通过用透析膜清洗所得到的产物来进行。进一步地,透析膜的截留分子量可以为 1000-2000Da,例如 1000Da、1200Da、1500Da 和 2000Da 等,清洗的次数可以为 2~4 次,例如 2 次、3 次和 4 次。

在再一些实施方式中,在步骤 S300 中,硫源和氮源均是无机物。与有机物、特别是氮源为尿素的情况相比,无机物能够使掺杂更充分,即作为无机物的硫源和氮源更容易进入 MXene,特别是在反应为水热反应时。在一些实施方式中,硫源可以选自硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、硫粉、硫化钠 (Na_2S)、亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和连二硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) 中的一种或多种,在一些实施方式中,氮源可以选自氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、氯化铵 (NH_4Cl) 和碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 中的一种或多种。

在又一些实施方式中,在步骤 S300 中, MXene 量子点溶液与硫源的比例为 1mL: (0.05~0.1) g,例如 1mL:0.05g、1mL:0.06g、1mL:0.08g 和 1mL:0.1g 等,进一步地, MXene 量子点溶液与氮源的比例为 1mL: (0.7~1.4)mmol,例如 1:0.7mmol、1:1.05mmol、1:1.26mmol 和 1:1.4mmol 等。应当理解,当使用硫源和氮源两者时,比例也是这样。

通过采用上述比例,特别是在采用浓硝酸和浓硫酸的混合溶液对 MXene 进行分散之后(即步骤 S200 和步骤 S300 的组合),能够实现硫源和/或氮源对 MXene 量子点的有效掺杂,进而改变了 MXene 量子点的表面电子分布,产生不同缺陷,与结合水形成氢键,并且通过 C-O-C 键形成坚固且有序的氢键网络,产生的氢键网络改变了量子点的尺寸,从而使获得的掺杂量子点发出不同波长的光。

当使用本公开的硫源进行掺杂时,会在 MXene 量子点体系中形成 OS、 S_2 或者 C-S-C,使得电子缺陷的形成较少,相应的氢键也少,能够得到较小尺寸的 S 掺杂的 MXene 量子点,从而使得 S 掺杂的 MXene 量子点的发光波长与蓝光对应。当使用本公开的硫源进行掺杂时,N 会在 MXene 量子点体系中除了形成 C-N 键外,还会形成类似吡咯(结



构为 H) 的 C=N 键。由于 C=N 键的形成,该电子缺陷位点具有较强的负电型,会产生电子收缩缺陷,所以容易与水分子形成更多的氢键(C-N 或 C=N 键的形成势垒小于

C-S 键, 所以掺杂 N 更容易形成氢键), 从而使得 N 掺杂的 MXene 量子点的发光波长与绿光对应。当使用本公开的硫源和氮源两者时, N 的存在增加了类似吡咯的 C-N-C 键的形成, 除了 C=N 键外, C-S-C 键也增加了电子缺陷的形成, 最终形成更大的氢键网络, 由于氢键的形成, 颗粒的尺寸会变大, 所以相应的离域 π 电子能级下降, 导致波长红移, 从而使得 S/N 掺杂的 MXene 量子点的发光波长与红光对应。

因此, 根据本公开的实施方式制得的掺杂的 MXene 量子点能够发出不同波长的光, 能够适用于全彩色量子点照明和显示领域。

此外, 本公开还提供一种光学薄膜, 其包括亲水性聚合物和分散在亲水性聚合物中的掺杂的 MXene 量子点, 掺杂的 MXene 量子点由上述任一实施方式制得, 两者的质量比可以为 1:8, 例如 4:7、1:2、1:4 和 1:5 等。

通过与采用疏水性聚合物的情况相比, 发明人发现, 采用亲水性聚合物能够实现与掺杂的 MXene 量子点混合更均匀, 无需对 MXene 量子点的表面进行改性的效果。

在一些实施方式中, 亲水性聚合物可以选自聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚乙烯醇和聚环氧乙烷中的一种或多种。

此外, 本公开还提供一种 QLED, 包括发光层, 发光层由上述任一光学薄膜制成。

在本公开中, 不限制 QLED 的类型和制备方法, 可以采用已知的 QLED 类型和制备方法, 例如 CN106252522A 中描述那些, 在此通过引用将其全部内容并入本文。进一步地, QLED 还可以包括但不限于阴极、阳极以及任选的功能层, 例如空穴注入层和/或空穴传输层、电子注入层和/或电子传输层等。空穴注入层和/或空穴传输层可以设置在阳极与发光层之间, 电子注入层和/或电子传输层可以设置在阴极与发光层之间。

在本公开中, 不限制阴极、阳极和功能层的材料和诸如厚度等的参数, 只要能够实现本公开即可, 在此不再赘述。

下面通过具体实施例对本公开进行详细说明。

实施例 1

(1) MXene: Ti_3C_2 的制备

将摩尔比为 1:1 的 Ti_2AlC 和 TiC 用球磨法球磨成混合粉体, 球磨时间为 10h。然后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1200°C , 在氩气保护下 1200°C 煅烧 3h 后, 用研钵和杵压碎, 得到 MXene 粉末。接着, 将 5g 的 MXene 粉末加到 5mL 的 HF 溶液 (50mol%) 中, 在 25°C 下搅拌 3h, 得到悬浮液后用去离子水洗涤 2 次, 离心分离, 得到 Ti_3C_2 湿沉积物。最后,

将 Ti_3C_2 湿沉积物在 70°C 的真空烤箱中干燥 14h, 得到 MXene: Ti_3C_2 。

(2) Ti_3C_2 量子点溶液的制备

将 1g 的 Ti_3C_2 加到 10mL 的浓硝酸和浓硫酸(体积比为 1:2)的混合溶液中, 在 100°C 下回流加热 12h, 使 Ti_3C_2 分散。然后, 用 100mL 的去离子水稀释, 在冰浴中冷却到 25°C 。接着, 将得到的产物加入 NaOH, 直到 pH 值达到 7, 得到 Ti_3C_2 量子点溶液。

(3) N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点的制备

将 $100\mu\text{L}$ (0.7mmol) 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加到 1mL 的 Ti_3C_2 量子点溶液中, 然后转移至 50mL 反应釜, 加热至 150°C 保温 15h。接着, 在反应后用透析膜(截留分子量为 1000Da)清洗产物 2 次, 烘干, 最终得到 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点。

(4) 基于 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点的光学薄膜的制备

将 0.1g 的 N 掺杂 Ti_3C_2 量子点加入 1mL 的水中, 得到 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点溶液, 然后均匀混合 1mL 的量子点溶液和 0.5g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 得到 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点/PVP 复合材料。接着, 将 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点/PVP 复合材料倒入培养皿中, 在室温下养护老化 3 天, 得到 N 掺杂的 Ti_3C_2 量子点/PVP 薄膜。

实施例 2

(1) MXene: $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 的制备

将 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$ 用球磨法球磨成粉体, 球磨时间为 15h。然后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1300°C , 在氩气保护下 1300°C 煅烧 2.5h 后, 用研钵和杵压碎, 得到 MXene 粉末。接着, 将 6g 的 MXene 粉末加到 5mL 的 HF 溶液 ($50\text{mol}\%$) 中, 在 25°C 下搅拌 4h, 得到悬浮液后用去离子水洗涤 2 次, 离心分离, 得到 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 湿沉积物。最后, 将 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 湿沉积物在 70°C 的真空烤箱中干燥 14h, 得到 MXene: $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 。

(2) $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点溶液的制备

将 3g 的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2$ 加到 10mL 的浓硝酸和浓硫酸(体积比为 1:3)的混合溶液中, 在 110°C 下回流加热 10h 使 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2$ 分散, 用 100mL 的去离子水稀释, 在冰浴中冷却到 25°C 。接着, 将得到的产物加入 NaOH, 直到 pH 值达到 7, 得到 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点溶液。

(3) S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点的制备

将 0.05g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加到 1mL 的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点溶液中, 然后转移至 50mL 反

反应釜，加热至 160℃保温 14h。接着，在反应后用透析膜（截留分子量为 1500Da）清洗产物 3 次，烘干，最终得到 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点。

（4）基于 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点的光学薄膜的制备

将 0.4g 的 S 掺杂 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点加入 1mL 的水中，得到 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点溶液，然后均匀混合 1mL 的量子点溶液和 0.8g 的聚丙烯酸（PAA），得到 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点/PAA 复合材料。接着，将 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点/PAA 复合材料倒入培养皿中，在室温下养护老化 3 天，得到 S 掺杂的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 量子点/PAA 薄膜。

实施例 3

（1）MXene: Ta_4C_3 的制备

将 Ta_4AlC_3 用球磨法球磨成粉体，球磨时间为 12h。然后，以 5℃/min 升温至 1100℃，在氩气保护下 1100℃煅烧 4h 后，用研钵和杵压碎，得到 MXene 粉末。接着，将 8g 的 MXene 粉末加到 5mL 的 HF 溶液（50mol%）中，在 25℃下搅拌 3.5h，得到悬浮液后用去离子水洗涤 3 次，离心分离，得到 Ta_4C_3 湿沉积物。最后，将 Ta_4C_3 湿沉积物在 70℃的真空烤箱中干燥 14h；得到 MXene: Ta_4C_3 。

（2） Ta_4C_3 量子点溶液的制备

将 5g 的 Ta_4C_3 粉末加到 10mL 浓硝酸和浓硫酸（体积比为 1:5）的混合溶液中，在 90℃下回流加热 15h，使粉末分散。然后，用 100mL 去离子水稀释，在冰浴中冷却到 25℃。接着，将得到的产物加入 NaOH，直到 pH 值达到 7，得到 Ta_4C_3 量子点溶液。

（3）S/N 掺杂的 Ta_4C_3 量子点的制备

将 0.1g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 和 1.4mmol 的 NH_4Cl 加到 1mL 的 Ta_4C_3 量子点溶液中，然后转移至 50mL 反应釜，加热至 170℃保温 13h，在反应后用透析膜（截留分子量为 2000Da）清洗产物 4 次，烘干，最终得到 N/S 掺杂的 Ta_4C_3 量子点。

（4）基于 S/N 掺杂的 Ta_4C_3 量子点的光学薄膜的制备

将 0.4g 的 S/N 掺杂 Ta_4C_3 量子点加入 1mL 的水中，得到 N/S 掺杂的 Ta_4C_3 量子点溶液，然后均匀混合 1mL 的量子点溶液和 0.7g 的聚环氧乙烷（PEO），得到 N/S 掺杂的 Ta_4C_3 量子点/PEO 复合材料。接着，将 N/S 掺杂的 Ta_4C_3 量子点/PEO 复合材料倒入培养皿中，在室温下养护老化 3 天，得到 N/S 掺杂的 Ta_4C_3 量子点/PEO 薄膜。

虽然已经参照示例性实施方式描述了本公开，但是应当理解，本公开不限于所公开

的示例性实施方式。权利要求书的范围应当符合最宽泛的解释，以包含所有的这些变型、等同结构和功能。

权利要求书

1、一种掺杂的 MXene 量子点的制备方法，其中，包括如下步骤：

提供 MXene；

将 MXene 分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中，得到 MXene 量子点溶液；

将硫源和/或氮源加到 MXene 量子点溶液中进行反应，制得掺杂的 MXene 量子点。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，MXene 与混合溶液的比例为 (1~5) g:10mL，

在混合溶液中，浓硝酸的体积小于浓硫酸的体积。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1: (2~5)。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，浓硝酸和浓硫酸的体积比为 1:3。

5、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，硫源和氮源均是无机物。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，硫源选自硫代硫酸钠、硫粉、硫化钠、亚硫酸钠和连二硫酸钠中的一种或多种，

氮源选自氨水、氯化铵和碳酸氢铵中的一种或多种。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，MXene 量子点溶液与硫源的比例为 1mL: (0.05~0.1) g，

MXene 量子点溶液与氮源的比例为 1mL: (0.7~1.4) mmol。

8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，将 MXene 分散在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中之后，所述制备方法还包括：

加热、冷却至室温、将 pH 值调节至中性，得到 MXene 量子点溶液，

其中，加热的温度为 90~110℃，时间为 10~15h。

9、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，进行反应的温度为 150~170℃，时间为 12~15h。

10、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，MXene 选自 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{C}$ 、 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{C}_2$ 、 Nb_2C 、 Ti_3CN 和 Ta_4C_3 中的一种或多种。

11、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，进行反应之后，还进行纯化处理，

制得掺杂的 MXene 量子点，

纯化处理通过用透析膜清洗所得到的产物来进行。

12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，透析膜的截留分子量为 1000-2000Da。

13、一种光学薄膜，其中，包括亲水性聚合物和分散在亲水性聚合物中的掺杂的 MXene 量子点，

掺杂的 MXene 量子点由如权利要求 1~12 任意一项所述的制备方法制得。

14、根据权利要求 13 所述的光学薄膜，其中，亲水性聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚乙烯醇和聚环氧乙烷中的一种或多种。

15、根据权利要求 13 所述的光学薄膜，其中，光学薄膜由亲水性聚合物和分散在亲水性聚合物中的掺杂的 MXene 量子点组成。

16、根据权利要求 13 所述的光学薄膜，其中，亲水性聚合物与掺杂的 MXene 量子点的质量比为 1: (1-8)。

17、一种 QLED，包括发光层，其中，发光层由如权利要求 8 或 9 所述的光学薄膜制成。

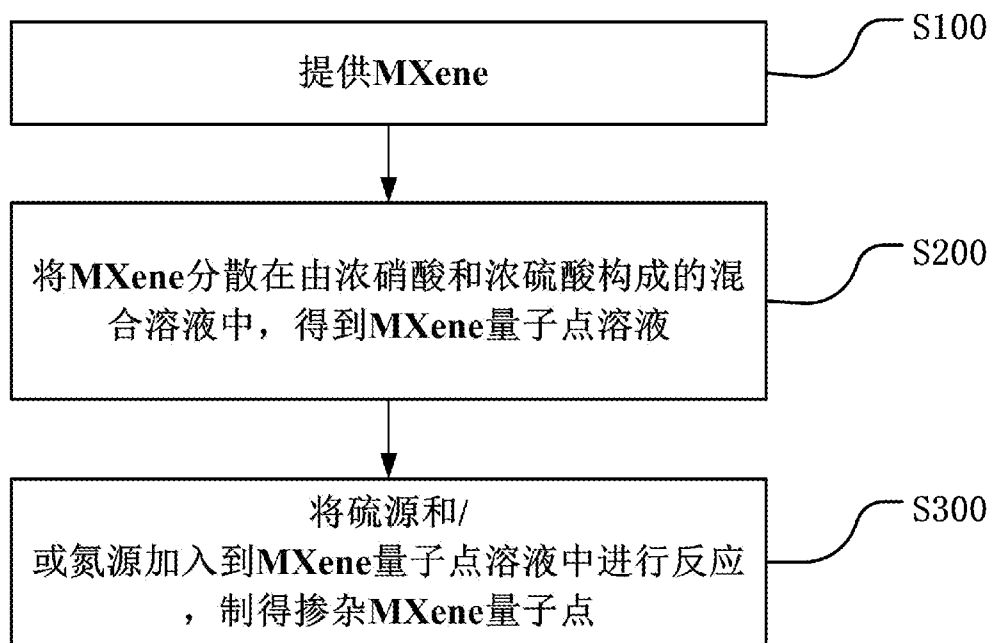


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/67(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 39/06(2006.01)i; C08L 33/02(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i; C08K 3/14(2006.01)i; C01B 32/90(2017.01)i; C01B 32/914(2017.01)i; C01B 21/082(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)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)

C09K; B82Y; C08J; C08L; C08K; C01B; H01L

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)

WPI, CNPAT, CNKI, CA, EPODOC, ISI, ELSEVIER: 光学, 酸, qled, 硝酸, 聚环氧乙烷, doping, 膜, ti, doped, 蓝, mxene, 碳化钛, V, 聚乙烯吡咯烷酮, ta, 浓硝酸, 硫, 掺杂, TA, dope, 绿, qd, Ti3C2, cr, quantum dot+, 光学薄膜, 红, 氮, nb, 聚丙烯酸, Ti2C, 浓硫酸, 聚乙烯醇, 硫酸, 量子点, 煅烧, NB, 球磨, 杂化, HETEROATOM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAN Xiang et al. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu2+ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, No. 31, 24 May 2020 (2020-05-24), pp. 3173-3177	1-12
Y	YAN Xiang et al. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu2+ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, No. 31, 24 May 2020 (2020-05-24), pp. 3173-3177	13-17
Y	CN 107650452 A (WUHAN BAOLI LIANGCAI TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 February 2018 (2018-02-02) description, paragraphs [0001], [0007]-[0028]	13-17
A	CN 104150473 A (JIANGSU UNIVERSITY) 19 November 2014 (2014-11-19) entire description	1-17



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
 "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

01 April 2021

Date of mailing of the international search report

22 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136136

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111040756 A (SHENZHEN PLANCK INNOVATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 April 2020 (2020-04-21) entire description	1-17
A	US 2017088429 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO. LTD. et al.) 30 March 2017 (2017-03-30) entire description	1-17
A	CN 111137895 A (UNIV. NANCHANG HANGKONG) 12 May 2020 (2020-05-12) entire description	1-17
A	CN 106252522 A (TCL GROUP CO., LTD.) 21 December 2016 (2016-12-21) entire description	13-17
A	KR 102028332 B1 (KOREA RES. INST. CHEMICAL TECH.) 04 October 2019 (2019-10-04) entire description	1-17
A	CN 111187619 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 22 May 2020 (2020-05-22) entire description	1-17
A	FENG Yefeng et al. "Solvothermal synthesis of in situ nitrogen-doped Ti ₃ C ₂ MXene fluorescent quantum dots for selective Cu ²⁺ detection" <i>Ceramics International</i> , No. 46, 09 December 2019 (2019-12-09), pp. 8320-8327	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/136136

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107650452	A	02 February 2018	WO	2018127129	A1	12 July 2018
				CN	107650452	B	22 October 2019
CN	104150473	A	19 November 2014	None			
CN	111040756	A	21 April 2020	None			
US	2017088429	A1	30 March 2017	KR	20170036507	A	03 April 2017
				US	10683208	B2	16 June 2020
CN	111137895	A	12 May 2020	None			
CN	106252522	A	21 December 2016	None			
KR	102028332	B1	04 October 2019	KR	20190125231	A	06 November 2019
CN	111187619	A	22 May 2020	None			

A. 主题的分类 C09K 11/67(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 39/06(2006.01)i; C08L 33/02(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i; C08K 3/14(2006.01)i; C01B 32/90(2017.01)i; C01B 32/914(2017.01)i; C01B 21/082(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)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) C09K; B82Y; C08J; C08L; C08K; C01B; H01L 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)) WPI, CNPAT, CNKI, CA, EPDOC, ISI, ELSEVIER: 光学, 酸, qled, 硝酸, 聚环氧乙烷, doping, 膜, ti, doped, 蓝, mxene, 碳化钛, V, 聚乙烯吡咯烷酮, ta, 浓硝酸, 硫, 掺杂, TA, dope, 绿, qd, Ti3C2, cr, quantum dot+, 光 学薄膜, 红, 氮, nb, 聚丙烯酸, Ti2C, 浓硫酸, 聚乙烯醇, 硫酸, 量子点, 煅烧, NB, 球磨, 杂化, HETEROATOM																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页</td> <td>13-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107650452 A (武汉保丽量彩科技有限公司) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 说明书第[0001], [0007]-[0028]段</td> <td>13-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104150473 A (江苏大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 说明书全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111040756 A (深圳扑浪创新科技有限公司) 2020年 4月 21日 (2020 - 04 - 21) 说明书全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu ²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页	1-12	Y	YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu ²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页	13-17	Y	CN 107650452 A (武汉保丽量彩科技有限公司) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 说明书第[0001], [0007]-[0028]段	13-17	A	CN 104150473 A (江苏大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 说明书全文	1-17	A	CN 111040756 A (深圳扑浪创新科技有限公司) 2020年 4月 21日 (2020 - 04 - 21) 说明书全文	1-17
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu ²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页	1-12																		
Y	YAN Xiang等. "Highly green fluorescent Nb2C MXene quantum dots for Cu ²⁺ ion sensing and cell imaging" 《Chinese Chemical Letters》, 第31期, 2020年 5月 24日 (2020 - 05 - 24), 第3173 - 3177页	13-17																		
Y	CN 107650452 A (武汉保丽量彩科技有限公司) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 说明书第[0001], [0007]-[0028]段	13-17																		
A	CN 104150473 A (江苏大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 说明书全文	1-17																		
A	CN 111040756 A (深圳扑浪创新科技有限公司) 2020年 4月 21日 (2020 - 04 - 21) 说明书全文	1-17																		
☒ 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 "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																		
2021年 4月 1日		2021年 4月 22日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																		
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		严艳 电话号码 86-(10)-53962257																		

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	US 2017088429 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO. LTD. 等) 2017年 3月 30日 (2017 - 03 - 30) 说明书全文	1-17
A	CN 111137895 A (UNIV. NANCHANG HANGKONG) 2020年 5月 12日 (2020 - 05 - 12) 说明书全文	1-17
A	CN 106252522 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 说明书全文	13-17
A	KR 102028332 B1 (KOREA RES. INST. CHEMICAL TECH.) 2019年 10月 4日 (2019 - 10 - 04) 说明书全文	1-17
A	CN 111187619 A (北京科技大学) 2020年 5月 22日 (2020 - 05 - 22) 说明书全文	1-17
A	FENG Yefeng等. "Solvothermal synthesis of in situ nitrogen-doped Ti3C2 MXene fluorescent quantum dots for selective Cu ²⁺ detection" 《Ceramics International》, 第46期, 2019年 12月 9日 (2019 - 12 - 09), 第8320 - 8327页	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/136136

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)
CN	107650452	A	2018年 2月 2日	WO	2018127129	A1	2018年 7月 12日
				CN	107650452	B	2019年 10月 22日
CN	104150473	A	2014年 11月 19日	无			
CN	111040756	A	2020年 4月 21日	无			
US	2017088429	A1	2017年 3月 30日	KR	20170036507	A	2017年 4月 3日
				US	10683208	B2	2020年 6月 16日
CN	111137895	A	2020年 5月 12日	无			
CN	106252522	A	2016年 12月 21日	无			
KR	102028332	B1	2019年 10月 4日	KR	20190125231	A	2019年 11月 6日
CN	111187619	A	2020年 5月 22日	无			