

# (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  
2016年11月17日 (17.11.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/180364 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C09K 11/75 (2006.01) B82Y 20/00 (2011.01)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/082009
- (22) 国际申请日: 2016年5月13日 (13.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510245596.6 2015年5月14日 (14.05.2015) CN
- (71) 申请人: 北京理工大学 (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南大街5号, Beijing 100081 (CN)。
- (72) 发明人: 钟海政 (ZHONG, Haizheng); 中国北京市海淀区中关村南大街5号, Beijing 100081 (CN)。 周青超 (ZHOU, Qingchao); 中国北京市海淀区中关村南大街5号, Beijing 100081 (CN)。 张峰 (ZHANG, Feng); 中国北京市海淀区中关村南大街5号, Beijing 100081 (CN)。 黄海龙 (HUANG, Hailong); 中国北京市海淀区中关村南大街5号, Beijing 100081 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROP-

ERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))。

(54) Title: PEROVSKITE/POLYMER COMPOSITE LUMINESCENT MATERIAL, PREPARATION METHOD AND APPLICATION

(54) 发明名称: 钙钛矿/聚合物复合发光材料、制备方法及用途

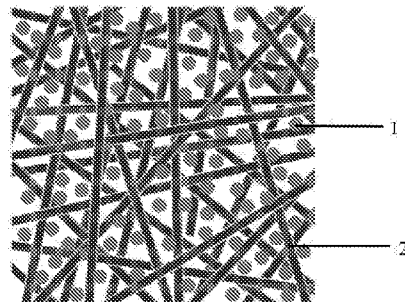
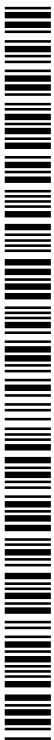


图1

(57) Abstract: Provided is a composite luminescent material. The composite luminescent material comprises: a matrix; and perovskite nanoparticles. The perovskite nanoparticles are dispersed in the matrix, wherein the mass ratio of the perovskite nanoparticle matrix to the perovskite nanoparticles is 1:(1-50).

(57) 摘要: 提出了复合发光材料, 该复合发光材料包括: 基质; 以及钙钛矿纳米颗粒, 所述钙钛矿纳米颗粒分散在所示基质中, 其中, 所述钙钛矿纳米颗粒与所述基质的质量比为: 钙钛矿纳米颗粒基质 1:(1~50)钙钛矿纳米颗粒钙钛矿纳米颗粒。



WO 2016/180364 A1

## 钙钛矿/聚合物复合发光材料、制备方法及应用

### 优先权信息

本申请请求 2015 年 5 月 14 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为 201510245596.6 的专利申请的优先权和权益，并且通过参照将其全文并入此处。

5

### 技术领域

本发明涉及材料领域，具体地，本发明涉及基于钙钛矿纳米材料的复合材料及其制备方法，更具体地，本发明涉及钙钛矿/聚合物复合发光材料、制备方法及应用。

### 10 背景技术

钙钛矿最初是指一类陶瓷氧化物，1839 年德国矿物学家古斯塔夫·罗斯在俄罗斯中部境内的乌拉尔山脉上发现该类岩石样本，其主要成分是存在于钙钛矿石中的钛酸钙( $\text{CaTiO}_3$ )化合物，因此而得名。晶体学中以其分子公式中各化合物的比例(1:1:3)来简称之，因此又名“113 结构”。理想钙钛矿的结构通式为  $\text{ABX}_3$ ，其中，A 可为  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等 20 多种元素，B 可为  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 等 50 多种元素，X 可由 O、Cl、Br、I、S 等阴离子组成。中心金属阳离子 B 与阴离子 X 形成配位八面体结构，A 存在于八面体间隙，起到平衡  $\text{BX}_3$  阴离子电荷的作用。后来随着对该类材料研究的深入，人们发现，A 除了可以是传统的无机阳离子外，还可以是带正电荷的分子。有机-无机杂化钙钛矿材料就是用有机胺取代无机钙钛矿中的 A 位原子形成的。对于杂化钙钛矿结构，有机胺填充在无机八面体间隙中需要满足容忍因子  $t$  的限制，容忍因子在  $0.8 \leq t \leq 0.9$  范围内时会形成三维钙钛矿结构，因此，A、B、X 的原子半径决定了有机胺链能否进入到间隙中。对于卤化铅、卤化锡为无机层的杂化钙钛矿结构，能够形成三维结构的多为短链胺，常见的有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ( $\text{M}=\text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ )、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{SnI}_3$ ；当 A 为长链胺阳离子时，相邻八面体之间的间隙不足以容纳，无机层被撑开，各个八面体通过共顶点连接伸展成无限延伸的网络结构，有机胺通过胺上的氢与卤素离子形成氢键而伸入无机层空间，有机链之间通过范德华力相互作用，从而形成了有机无机层交替排布的杂化结构。

有机-无机杂化钙钛矿材料从分子尺度上结合了有机材料和无机材料的优点，不仅具有无机组分良好的热稳定性、机械性能以及电磁特性，有机组分的易加工成膜等优点，其独特的无机层和有机层交替堆积形成的量子阱结构使其在量子约束效应和介电约束效应的双重作用下，具有很多独特的光电性能。在众多的钙钛矿家族成员中，人们发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  具有高吸收系数及大的载流子迁移率，在光伏领域有很大的应用潜力。2009 年，桐荫横滨大学的宫坂力 (Tsutomu Miyasaka) 率先通过将薄薄的一层钙钛矿 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 当做吸光层应用于染料敏化太阳能电池，获得了光电转换率为 3.8% 的钙钛矿太阳能电池。后来研究者对电池进行了改进，转换效率翻了一倍。2012 年 8 月，由格拉兹尔 (Grätzel) 领导的韩国成均馆大学与洛桑理工学

35

院实验室将一种固态的空穴传输材料（hole transport materials, HTM）引入太阳能电池，使电池效率一下提高到了 10%，而且也解决了电池不稳定的问题，新型的钙钛矿太阳能电池比以前用液体电解液时更容易封装。这之后，钙钛矿太阳能电池成为了新的研究热点。就在同年，牛津大学的亨利·司奈斯（Henry Snaith）将电池中的 TiO<sub>2</sub> 用铝材（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）进行了代替，这样钙钛矿在电池片中就不仅是光的吸收层，也

5 同样可作为传输电荷的半导体材料。由此，钙钛矿电池的转换效率一下攀升到 15%。2013 年 8 月，加州大学洛杉矶分校的华裔科学家杨阳领导的研究团队，在 Science 期刊上发表最新研究论文，通过改进钙钛矿结构层，选择更适合传输电荷的材料，让钙钛矿太阳能电池的转换效率最高达到了 19.3%，是目前报道的最高效率。

10 钙钛矿材料不仅在光伏领域具有很大应用前景，因其激子发光的特性，具有半峰宽窄，发光色纯度高，适合电子注入的特点，并且可以通过对有机组分和无机组分进行调控从而实现发光特性的控制，在照明、显示、激光、光探测器等领域具有独特的应用价值。但是由于杂化钙钛矿材料内部存在的本征缺陷，强激子只能在低温下获得，室温下的发光效率不及低温的 1%，这严重限制了该类材料在发光领域的应用。如果能降低该材料的维度，减小晶粒尺寸，单个晶粒内部的缺陷数目会随之

15 减少，并且随着体积收缩，其自组装的排布方式会使缺陷数目进一步减少，从而使室温下的高效发光成为可能。2012 年 Akihiro Kojima 等人在 Chemistry Letters 上报道利用多孔氧化铝模板合成了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 纳米颗粒，发光波长在 523nm，与 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 本体材料相比，纳米尺度的颗粒发光明显增强。但因氧化铝模板的限制，该材料并不适用于发光领域。2014 年 Luciana C.Schmidt 在 Journal of American Chemistry Society 报道了用热注入法合成了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 纳米颗粒。该方法利用 ODE（1-十八烯）做溶剂，在 80℃ 的反应环境下，加入甲胺溴盐、长链有机胺溴盐、溴化铅等原料，将原料均匀分散在在溶液中，最后加入丙酮，利用共沉淀法得到了

20 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 颗粒，该颗粒发光波长在 526nm，荧光量子产率达到了 20%。2015 年，北京理工大学钟海政教授课题组在 ACS Nano 上报道了利用配体辅助再沉淀技术获得了波长可调控的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>（X=Cl、Br、I）胶体量子点，最高荧光量子产率达到 70%，并且获得了色域面积为 NTSC 面积 1.3 倍的超宽色域 LED 器件，揭示了该材料在宽色域显示中极大的应用潜力（专利申请号:201410612348.6），然而该合成方法制备的钙钛矿量子点应用于器件中时，需要预先除去合成过程中引入的大量有机

25 溶剂，并寻求合适的封装材料。在 LED 背光源显示中，需要高质量的荧光粉，在远程 LED 器件中需要大面积且均匀性好的薄膜。因此，如何获得高质量的钙钛矿荧光粉或者大面积均匀性良好的薄膜，是其在 LED 应用领域的关键问题。

然而，目前的钙钛矿/聚合物复合发光材料及其制备方法仍有待改进。

## 35 发明内容

本发明是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识做出的：

目前基于钙钛矿纳米材料的聚合物复合发光材料，例如，含有钙钛矿纳米材料的聚合物薄膜，普遍存在荧光量子产率不高、稳定性难以保证等问题。发明人经过深入研究以及大量实验发现，这是由于目前的钙钛矿纳米材料的合成方法，普遍需要繁琐的提纯步骤以获得钙钛矿纳米材料，例如除去反应过程中加入的大量有机溶剂以及长链表面配体，而在这个过程中会对钙钛矿纳米材料的发光性质造成不利的影响，而且经过分离提纯得到的钙钛矿纳米材料也会影响到钙钛矿纳米材料在聚合物基质中的分散以及在最终器件中的应用效果。尽管将钙钛矿纳米材料分散到基体材料中形成复合材料可以表现出钙钛矿纳米材料的性质，但是这种简单的复合工艺难以充分维持钙钛矿纳米材料的优异性能。综上所述，尽管目前单独的钙钛矿纳米材料已经能够达到很高的荧光量子产率，但是含有钙钛矿纳米材料的聚合物基复合材料还存在荧光量子产率不高、透明性差等问题，而且最终得到的复合材料在器件中的稳定性也难以保证。

本发明旨在至少在一定程度上解决上述技术问题的至少之一。本发明的目的是提出一种钙钛矿/聚合物复合发光材料及其制备方法，对已有的钙钛矿量子点合成方法进行改进，实现钙钛矿量子点在聚合物基质中的原位制备，所得复合材料为柔性薄膜，荧光量子产率高，解决以往钙钛矿量子点的溶液难于在背光显示等光电子器件中应用的问题。

本发明提出的制备方法非常简便，可大批量制备，适用于工业生产，制备的钙钛矿/聚合物复合发光材料不仅具有钙钛矿组分的高荧光量子产率，发光色纯度高，波长可调节等优点，还具有聚合物组分的易加工、力学强度高、柔韧性好等特点，同时由于聚合物基质包裹住了钙钛矿颗粒，隔绝了外界环境如氧气、空气湿度等的影响，使得该复合材料荧光稳定性显著增强，在宽色域 LED 背光源显示、柔性显示中有广阔的市场应用前景。

在本发明的一个方面，本发明提出了一种复合发光材料。根据本发明的实施例，该复合发光材料包括：基质；以及钙钛矿纳米颗粒，所述钙钛矿纳米颗粒分散在所述基质中，其中，所述钙钛矿纳米颗粒与所述基质的质量比为：1: (1~50)。由此，可以实现该复合材料具有荧光量子产率高、光致发光效率高、透明性高以及生产成本低等优点的至少之一。

根据本发明的实施例，所述钙钛矿纳米颗粒与所述基质的质量比为：1: (2~50)。由此，可以进一步提高该复合发光材料的光致发光性能。

根据本发明的实施例，所述钙钛矿纳米颗粒与所述基质的质量比为：1: (5~50)。由此，可以进一步提高该复合发光材料的光致发光性能。

根据本发明的实施例，所述钙钛矿纳米颗粒在至少一个维度上的尺寸不大于 10nm。由此，可以进一步提高该复合发光材料的性能。

根据本发明的实施例，所述钙钛矿纳米颗粒具有内核，所述内核的结构式为： $CsAB_3$  或  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A 和 B 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或

$R_2NH_3$  填充在所述八面体结构的间隙中，其中， $R_1$  为甲基， $R_2$  为有机分子基团，A 为 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn，B 为选自 Cl、Br、I 中的至少一种。由此，可以获得具有较好发光性能的钙钛矿纳米颗粒。

根据本发明的实施例，所述基质由聚合物构成，所述聚合物含有聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物 (P(VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 的至少之一。由此，可以利用聚合物链上的电负性基团与所述钙钛矿组分中的  $R_1$  或  $R_2$  中正电性离子之间的相互作用实现钙钛矿纳米材料在聚合物中的均匀分散，进一步的，其对钙钛矿纳米材料有限制作用，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动，从而可以控制钙钛矿纳米颗粒的尺寸，上述聚合物还可以作为透明基质，提高最终制备的复合材料的性能。

根据本发明的实施例，该复合发光材料进一步包括：添加剂，所述添加剂分散在所述基质中；所述添加剂含有二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯以及碳纳米管的至少之一。由此，可以利用上述添加剂进一步限定钙钛矿纳米颗粒的尺寸，为该复合材料提供合理的结构，且上述纳米材料构成的添加剂能够进一步提高该复合发光材料的电学、力学等物化性能。

根据本发明的实施例， $R_2$  为长链有机分子基团、乙基或芳香基。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的光致发光性能。

根据本发明的实施例， $R_2$  为碳原子数大于 4 的饱和烷基或不饱和烷基。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的光致发光性能。

根据本发明的实施例，所述钙钛矿纳米颗粒进一步包括：表面配体，所述表面配体形成在所述内核的表面，所述表面配体为有机酸或长链有机胺。由此，可以为该复合材料中的钙钛矿纳米颗粒提供有机杂化基团，进而改善钙钛矿纳米颗粒的结构，从而提高该复合材料的性能。

根据本发明的实施例，所述有机酸包括碳原子数至少为 3 的饱和烷基酸或不饱和烷基酸；所述长链有机胺为 4~24 个碳原子的烷基胺或芳香胺。通过范德华力使有机酸或有机胺吸附在所述钙钛矿纳米颗粒内核表面，可以达到进一步限制钙钛矿纳米颗粒的目的，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的稳定性，进而提高该复合材料的性能。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种钙钛矿/聚合物复合发光材料，其由钙钛矿和聚合物两部分组成，钙钛矿颗粒镶嵌在聚合物的分子间隙中，如图 1 所示，图中 1 为钙钛矿颗粒，2 为聚合物链，钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为：钙钛矿颗粒：聚合物=1: (1~50)。所述钙钛矿的结构式为  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A 和 B 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中，

$R_1$  为甲基,  $R_2$  为长链有机分子基团, A 为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种, B 为 Cl、Br、I 中的任何一种; 所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

5 在本发明的另一方面, 本发明提出了一种制备复合发光材料的方法。根据本发明的实施例, 该方法包括: (1) 将基质溶解在第一有机溶剂中, 以便获得第一溶液; (2) 将无机金属卤化物和有机铵卤盐溶解在第二有机溶剂中, 以便获得第二溶液; (3) 将所述第一溶液与第二溶液混合, 以便形成前驱体溶液; (4) 将所述前驱体溶液转移到模板上; (5) 干燥具有所述前驱体溶液的所述模板, 以便获得所述复合发  
10 光材料。由此, 可以简便地获得钙钛矿纳米颗粒/聚合物复合发光材料, 其生产成本低廉, 操作简便, 利于大规模推广, 且获得的复合发光材料具有较为优良的性能。

根据本发明的实施例, 所述第一有机溶剂以及所述第二有机溶剂分别独立地选自 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的至少之一, 其中,  
15 所述第一有机溶剂以及所述第二有机溶剂混溶。基质、无机金属卤化物和有机铵卤盐在上述有机溶剂中均具有较好的溶解性。

根据本发明的实施例, 所述基质是由聚合物构成的, 其中, 所述聚合物包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物 (P(VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的至少一种。  
20 由此, 可以利用聚合物链上的电负性基团与所述钙钛矿组分中的正电性离子之间的相互作用实现钙钛矿纳米材料在聚合物中的均匀分散, 进一步的, 其对钙钛矿纳米材料有限制作用, 该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动, 从而可以控制钙钛矿纳米颗粒的尺寸, 上述聚合物还可以作为透明基质, 提高最终制备的复合材料的性能。  
25

根据本发明的实施例, 所述无机金属卤化物为 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Mn 的卤化物盐中的至少一种; 所述有机铵卤盐的通式为  $RNH_3B$ , R 为饱和烷基、不饱和烷基或芳香基, B 为选自 Cl、Br 或者 I 的至少之一。由此, 可以形成具有较好光致发光性能的钙钛矿纳米颗粒。

30 根据本发明的实施例, 所述饱和烷基为甲基、乙基或碳原子数大于 4 的长链饱和烷基。由此, 可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的光致发光性能。

根据本发明的实施例, 所述第一溶液中, 所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)。由此, 可以获得具有适当基质含量的第一溶液, 从而可以进一步提高基质对钙钛矿纳米颗粒尺寸的限定效果。

35 根据本发明的实施例, 所述第一溶液中, 所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (2~50)。由此, 可以获得具有适当基质含量的第一溶液, 从而可以进一步

提高基质对钙钛矿纳米颗粒尺寸的限定效果。

根据本发明的实施例，所述第一溶液中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (5~50)。由此，可以获得具有适当基质含量的第一溶液，从而可以进一步提高基质对钙钛矿纳米颗粒尺寸的限定效果。

5 根据本发明的实施例，所述第二溶液中，所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐或卤化铯的摩尔比为 1: (0.1~3)，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物的质量比为 1: (0.01~0.1)。由此，可以将无机金属卤化物与所述有机铵卤盐或卤化铯的比例控制在较为适当的范围内，从而可以提高形成的钙钛矿纳米颗粒的性能。

10 根据本发明的实施例，所述第二溶液中，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物以及所述有机铵卤盐之和的质量比为 1: (0.01~0.1)。由此，可以进一步提高形成的钙钛矿纳米颗粒的性能。

根据本发明的实施例，所述前驱体溶液中，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)。由此，可以进一步提高利用该方法获得的复合发光材料的性能。

15 根据本发明的实施例，所述第一溶液中进一步包括添加剂，所述添加剂包括二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯以及碳纳米管中的至少之一，所述基质与所述添加剂的质量比为 1: (0.01~0.5)。由此，可以利用上述添加剂进一步限定钙钛矿纳米颗粒的尺寸，为该复合材料提供合理的结构，且上述纳米材料构成的添加剂能够进一步提高该复合发光材料的电学等物化性能。

20 根据本发明的实施例，步骤 (3) 之后，步骤 (4) 之前，进一步包括：在所述前驱体溶液中加入表面配体，所述表面配体为有机酸或长链有机胺，所述第二溶液与所述表面配体的质量比为 1: (0.001~0.3)。由此，可以为该复合材料中的钙钛矿纳米颗粒提供有机杂化基团，进而改善钙钛矿纳米颗粒的结构，从而提高该复合材料的性能。

25 根据本发明的实施例，所述有机酸包括碳原子数至少为 3 的饱和烷基酸或不饱和烷基酸；所述长链有机胺为 4~24 个碳原子的烷基胺或芳香胺。通过范德华力使上述有机酸或有机胺吸附在所述钙钛矿纳米颗粒内核表面，可以达到进一步限制钙钛矿纳米颗粒的目的，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的稳定性，进而提高该复合材料的性能。

30 根据本发明的实施例，步骤 (4) 中，通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法、刮膜法或浇铸法将所述前驱体溶液转移到模板上。由此，可以简便地获得具有薄膜等形状的复合发光材料。

35 根据本发明的实施例，在步骤 (5) 中，所述干燥为真空干燥，所述真空干燥的气压为 0.01-0.1MPa，温度为 20~110℃，干燥时间 0.5~48h。由此，可以控制该有机溶剂体系的挥发条件来控制所述基质的结晶、添加剂的排布、钙钛矿纳米颗粒的形核与生长，从而提高复合材料的性能。

根据本发明的实施例，所述真空干燥的温度为 30~70℃。由此，可以进一步提高复合材料的性能。

根据本发明的实施例，经过所述真空干燥获得的所述复合发光材料的厚度为 0.001~5mm。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

5 根据本发明的实施例，所述第一溶液是通过下列步骤制备的：将所述基质溶解于所述第一有机溶剂中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，机械搅拌混合 12h，以便所述基质完全溶解，得到透明混合溶液，以便获得第一溶液。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

10 根据本发明的实施例，所述第一溶液是通过下列步骤制备的：将所述基质溶解于所述第一有机溶剂中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，机械搅拌混合 12h，以便所述基质完全溶解，得到透明混合溶液，在所述透明混合溶液中加入所述添加剂，所述基质与所述添加剂的质量比为 1: (0.01~0.5)，机械搅拌混合 1-3h，混合均匀，以便获得第一溶液。由此，可以利用添加剂，进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

15 根据本发明的实施例，所述第二溶液是通过下列步骤制备的：将所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐或卤化铯混合，所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐或卤化铯的摩尔比为 1: (0.1~3)，将获得的混合物加入所述第二有机溶剂并进行超声处理 15 分钟，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物的质量比为 1: (0.01~0.1)，对经过所述超声处理的混合液进行过滤处理，取滤液作为所述第二溶液。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

20 根据本发明的实施例，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物和有机铵卤盐之和的质量比为 1: (0.01~0.1)。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

25 根据本发明的实施例，将所述第一溶液和所述第二溶液混合，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)，机械搅拌 2 h，以便获得所述前驱体溶液。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

30 根据本发明的实施例，所述前驱体溶液是通过下列步骤制备的：将所述第一溶液和所述第二溶液混合，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)，再加入所述表面配体，所述第二溶液与所述表面配体的质量比为 1: (0.001~0.3)，机械搅拌 2 h，以便获得所述前驱体溶液。由此，可以通过引入表面配体，进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种如前所述的钙钛矿/聚合物复合发光材料的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

35 (1) 将聚合物溶解于有机溶剂中，控制质量百分比浓度为：聚合物:有机溶剂=1: (1~50)，超声混合 12h，待聚合物完全溶解后，得到均匀粘稠的聚合物溶液，在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂，控制质量百分比浓度为：聚合物溶液:添加剂=1:



(0~0.5), 超声混合 1-3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液; 所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种; 所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙二醇 (PEG) 中的任何一种; 所述有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种。

(2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐: 有机铵卤盐=1: (0.1~3), 再加入有机溶剂, 控制质量百分比浓度为: 有机溶剂: 无机卤化物盐=1: (0.01~0.1), 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Mn 的卤化物盐中的任何一种; 其中所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三甲基磷酸酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc) 中的任何一种; 所述的有机铵卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基胺卤盐 ( $n \geq 1$ , B 为 Cl、Br、I 中的任何一种)、通式为  $C_nH_{2n-1}NB_3$  的不饱和烷基胺卤盐或芳香胺卤盐 ( $n \geq 2$ , B 为 Cl、Br、I 中的任何一种)。

(3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液: 第二溶液=1: (0.02~1), 超声 2 h, 得到混合均匀的前驱体溶液。

(4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001~5mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.01-0.1MPa 之间, 温度在 30~70℃ 之间, 干燥 0.5~48h, 除去有机溶剂, 得到钙钛矿/聚合物复合发光材料。

本发明提出的钙钛矿/聚合物复合发光材料的制备方法, 其优点是:

1、本发明所述的制备方法, 操作简便, 成本低廉, 无批量制备限制, 适用于工业生产, 可以获得大面积的钙钛矿/聚合物复合发光薄膜。

2、本发明方法制备的基于钙钛矿纳米颗粒的复合材料, 利用聚合物分子间的孔隙限制钙钛矿的维度生长, 节省原料, 且聚合物分子间的空隙大小容易调节。

3、本发明方法可以制备出不同粒径和组分的钙钛矿/聚合物复合发光材料, 发光强度高, 荧光量子产率可达 80-90%, 发光波长可覆盖整个可见光区。

4、本发明方法制备的钙钛矿/聚合物复合发光材料, 由于聚合物基质包裹着钙钛矿颗粒, 隔绝了氧气、空气湿度等的影响, 发光对外界环境不敏感, 稳定性显著增强, 并且耐化学腐蚀。

5、本发明方法制备的钙钛矿/聚合物复合发光材料, 具有力学强度高、柔韧性好的特点, 在柔性显示器件中有潜在应用价值。

6、通过本发明方法制备出的钙钛矿/聚合物复合发光材料半峰宽窄，发光色纯度高，可以满足实际应用的需要，在宽色域 LED 显示、激光、非线性光学等领域有广阔应用前景。

在本发明的又一方面，本发明提出了一种半导体器件。根据本发明的实施例，该半导体器件含有前面所述的复合发光材料。由此，可以利用上述含有聚合物的复合发光材料直接作为半导体器件中的相关结构使用，从而可以简化该半导体器件的制备过程，降低生产成本并且能够保证该半导体器件的性能。

根据本发明的实施例，所述半导体器件为电致发光器件、光致发光器件、太阳能电池、显示器件、传感器件、压电器件、或者非线性光学器件。由此，可以进一步提高上述半导体器件的性能。

根据本发明的实施例，所述半导体器件为柔性器件。由此，可以进一步提高上述半导体器件的性能。

根据本发明的实施例，所述柔性器件的基底是由所述复合发光材料形成的。由此，可以利用上述复合发光材料聚合物基质的柔性特点，直接作为柔性器件的基底使用，从而使基底同时兼具钙钛矿纳米颗粒的发光性能。

根据本发明的实施例，所述半导体器件为 LCD 显示器件，所述复合发光材料设置在所述 LCD 显示器件的背光模组中。由此，可以利用上述复合发光材料，提高背光模组的发光效率以及效果。

## 附图说明

图 1 是本发明方法制备的复合发光材料的结构示意图；

图 2 是根据本发明实施例的柔性电致发光器件结构示意图；

图 3 是根据本发明实施例的 LCD 显示器件背光模组的结构示意图；

图 4 是根据本发明实施例的压电器件结构示意图；

图 5 为本发明实施例 1 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PVAc}$  复合材料的荧光发射光谱；

图 6 为本发明所述实施例 5 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF}$  复合薄膜的荧光发射光谱；

图 7 为本发明所述实施例 5 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF}$  复合材料的在可见光区的透过率光谱；

图 8 为本发明所述实施例 11 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}/\text{PVDF}$  复合材料的荧光发射光谱；

图 9 为本发明所述实施例 15 中  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4/\text{PVDF-CNA}$  复合材料的荧光发射光谱；

图 10 为本发明所述实施例 27 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PVDF-CA}$  复合材料的荧光发射光谱；

图 11 为本发明所述实施例 27 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/ $\text{PVDF-CA}$  柔性复合薄膜在日光和紫外灯下的实物效果；

图 12 为本发明所述实施例 31 中所构建的光致发光器件结构示意图以及制备的高色域白光 LED 的色坐标图；

图 13 为本发明所述实施例 6 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 复合薄膜的透光率光谱。

5 附图标记说明：

1 为钙钛矿纳米颗粒；2 为基质。

## 具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

为方便理解，下面首先对本发明方法制备的基于钙钛矿纳米颗粒的复合材料的形成原理进行简要说明：

无机金属卤化物、有机胺卤盐、表面配体、聚合物基质、添加剂等原料组分均可溶解于同一有机溶剂体系中，它们在该有机溶剂体系中可以实现均匀分散，在宏观和微观结构上均没有出现相分离。当有机溶剂体系在外界作用下逐渐挥发时，一方面，基质会随着溶剂的挥发开始聚集，形成能够束缚或限制反应中间体的微观结构；同时，有机溶剂的挥发导致有机胺卤盐与无机金属卤化物分子形成的反应中间体慢慢趋近饱和溶解度，随着有机溶剂的进一步挥发，反应中间体达到纳米材料的形核临界浓度，迅速开始形核，其中，无机金属阳离子与卤素阴离子形成配位八面体，有机胺阳离子进入相邻八面体间的空隙中，形成钙钛矿结构。由于有机胺卤盐与无机金属卤化物分子间存在氢键作用，它们会很快发生自组装，无机金属阳离子与卤素阴离子形成配位八面体，有机胺阳离子进入相邻八面体间的空隙中，形成杂化钙钛矿结构，但由于基质形成的微观结构对晶核的生长起到限制作用，反应中间体在基质中的扩散受限，限制了颗粒沿三维方向的生长，将钙钛矿颗粒的尺寸限制在纳米级别，换句话说，由于有机溶剂的挥发，聚合物链的运动开始受到限制，会包覆在所形成的钙钛矿颗粒表面，限制了颗粒沿三维方向的生长。

在本发明的一个方面，本发明提出了一种钙钛矿/聚合物复合发光材料。根据本发明的实施例，参考图 1，该复合发光材料由钙钛矿纳米颗粒组成，其中，钙钛矿纳米颗粒 1 均匀分散在基质 2 中。需要说明的是，在本发明中，钙钛矿纳米颗粒应做广义理解。即本发明中，钙钛矿纳米颗粒既可以为量子点，也可为纳米片，也可以为纳米线。只要该钙钛矿颗粒在至少一个维度上的尺寸能够不大于 10nm 即可。也即是说，在本发明中，钙钛矿纳米颗粒可以为粒径不超过 10nm 的量子点，直径不超过 10nm 的纳米线，也可以为厚度不超过 10nm 的纳米片。其中，钙钛矿纳米颗粒与基质的质量比为 1: (1~50)。该复合材料具有荧光量子产率较高、光致发光效率高、透明性高以及生产成本低等优点的至少之一。

根据本发明的实施例，为了进一步提高该复合发光材料的性能，可以通过调节复合发光材料中钙钛矿纳米颗粒与基质的质量比来调控该复合发光材料的性能。具体的，根据本发明的实施例，钙钛矿纳米颗粒与基质的质量比还可以为 1: (2~50)；根据本发明的另一些实施例，钙钛矿纳米颗粒与基质的质量比还可以为：1: (5~50)。

5 由此，可以进一步提高该复合发光材料的光致发光性能。

根据本发明的实施例，基质为聚合物。例如，聚合物可以为选自聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物 (P (VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的至少一种，选用这些聚合物作为基质的原因包括：上述聚合物具有与钙钛矿纳米颗粒反应原料相同的有机溶剂体系，聚合物基质自身具有透明性，聚合物基质自身具有优异的耐水耐氧性能、压电性能、介电性能、力学性能。具体的，由于 PVDF 和 P (VDF-TrFE) 单位碳原子上的电负性最强，而且自身具备优异的压电性能、力学性能，一般当做主要的基质与其它聚合物基质协同起来作为基质，从而获得具有更加优异性能的复合发光材料。

10

15

根据本发明的实施例，钙钛矿纳米颗粒包括结构式为  $CsAB_3$  或  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$  的内核。其中，A 和 B 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中。根据本发明的实施例，A 为选自 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 的至少之一，B 为选自 Cl、Br 和 I 的至少之一。根据本发明的实施例， $R_1$  为甲基， $R_2$  可以为有机分子基团。具体地，根据本发明的实施例， $R_2$  可以为乙基、含有碳原子数不低于 4 个的饱和烷基或不饱和烷基，或为芳香基。例如，根据本发明的具体实施例， $R_2$  可以为含有 4~24 个碳原子数的饱和烷基或不饱和烷基。由此，可以根据实际形成该钙钛矿纳米颗粒的金属元素以及卤素以及构成内核的正八面体中的间隙大小，选择适当的含有  $R_1$  或者  $R_2$  基团的有机胺进行填充，进而可以增强根据本发明实施例的钙钛矿纳米颗粒组分的发光效率和稳定性，并且可以通过对形成钙钛矿纳米颗粒的组分和形貌进行选择，实现发光波长的调节。

20

25

根据本发明的实施例，在部分钙钛矿纳米颗粒的表面，可以分布有表面配体。也就是说，该钙钛矿纳米颗粒还可以进一步包括表面配体，表面配体形成在内核的表面。根据本发明的实施例，表面配体可以为有机酸或长链有机胺，并且表面配体呈发散状包裹在钙钛矿纳米颗粒的表面。通过范德华力使有机酸或有机胺吸附在所述钙钛矿纳米颗粒内核表面，可以达到进一步限制钙钛矿纳米颗粒的目的，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的稳定性，进而提高该复合材料的性能。同时，有机酸或有机胺的加入可以控制钙钛矿纳米颗粒的形貌，形成颗粒状或片状或线形的钙钛矿纳米颗粒。

30

35

具体地，形成表面配体的有机酸可以为碳原子数至少为 3 的饱和羧酸或不饱和

烷酸，根据本发明的一些实施例，该有机酸可以是通式为  $C_nH_{2n+1}COOH$  ( $n \geq 2$ ) 的饱和烷酸，或通式为  $C_nH_{2n-1}COOH$  ( $n \geq 2$ ) 的不饱和烷酸，例如，可以为符合上述通式的碳原子数为 3~24 的有机酸；形成表面配体的长链有机胺分子式可以为  $RNH_2$ ，其中，R 为饱和直链烷基基团或饱和支链烷基基团，或为不饱和直链烷基基团或不饱和支链烷基基团，更具体地，R 可以为含有 4~24 个碳原子的烷基或芳香基。

据本发明的实施例，该复合发光材料还可以进一步包括添加剂。具体的，添加剂可以为二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。由此，可以为该复合材料提供合理的结构，进而可以使该复合材料具有更加优异的性能。具体的，二氧化硅或氮化硼纳米片的加入可以在基质中形成网络结构，从而可以抑制聚合物分子链的运动状态，特别是对于常温下分子链能够运动的聚合物基质，上述添加剂的加入可以进一步稳定钙钛矿纳米颗粒在聚合物基质中的稳定性。石墨烯或碳纳米管等导热、导电碳纳米材料的加入可以提高聚合物基质的热传导性质，从而可以进一步提高基于钙钛矿纳米颗粒的复合材料的热稳定性。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种钙钛矿/聚合物复合发光材料，

本发明提出的钙钛矿/聚合物复合发光材料，由钙钛矿和聚合物两部分组成，钙钛矿颗粒镶嵌在聚合物的分子间隙中，如图 1 所示，图中 1 为钙钛矿颗粒，2 为聚合物链，钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为：钙钛矿颗粒:聚合物=1: (1~50)。所述钙钛矿的结构式为  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A 和 B 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中， $R_1$  为甲基， $R_2$  为长链有机分子基团，A 为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 中的任何一种，B 为 Cl、Br、I 中的任何一种；所述聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种制备复合发光材料的方法。根据本发明的实施例，该方法包括：

#### (1) 获得第一溶液

根据本发明的实施例，在该步骤中，将基质溶解在第一有机溶剂中，以便获得第一溶液。具体的，第一有机溶剂包括选自 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的至少之一。上述聚合物构成的第一有机溶剂不仅与基质具有较好的相容性，且可以使基质、添加剂、无机金属卤化物、有机胺卤盐以及表面配体等成分均匀溶解在一个溶剂体系中。根据本发明的实施例，基质是由聚合物构成的，聚合物可以为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和四氟乙烯共聚物 (P(VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的至少一种。由此，可以利用聚合物链上的电负性基团与所述钙钛矿组分中的  $R_1$

或  $R_2$  中正电性离子之间的相互作用实现钙钛矿纳米颗粒在聚合物中的均匀分散，进一步的聚合物基质对钙钛矿纳米颗粒有限制作用，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动，进一步的聚合物还作为钙钛矿纳米颗粒的透明基质，提高最终制备的复合材料的性能。基质与第一有机溶剂的质量比可以为 1: (1~50)。由此，可以获得具有适当基质含量的第一溶液，从而可以进一步提高基质对钙钛矿纳米颗粒尺寸的限定效果。根据本发明的另一些实施例，第一溶液中，基质与第一有机溶剂的质量比还可以为 1: (2~50)；或者，基质与第一有机溶剂的质量比为 1: (5~50)。由此，可以获得具有适当基质含量的第一溶液，从而可以进一步提高基质对钙钛矿纳米颗粒尺寸的限定效果。

5 根据本发明的实施例，在该步骤中，第一溶液中还可以进一步包括添加剂。根据本发明的实施例，添加剂包括二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯以及碳纳米管中的至少之一，基质与添加剂的质量比可以为 1: (0.01~0.5)。由此，可以利用上述添加剂进一步限定钙钛矿纳米颗粒的尺寸，为该复合材料提供合理的结构，且上述纳米材料构成的添加剂能够进一步提高该复合发光材料的电学、力学等物化性能。添加剂在利用该方法形成的复合发光材料中的作用与前面描述的复合发光材料中的添加剂的作用具有相同的特征以及优点，在此不再赘述。

10 根据本发明的实施例，第一溶液的制备过程可以采用高速分散器进行分散。由此，可以进一步提高第一溶液的均匀性和分散性，进而可以提高复合材料的性能。具体的，第一溶液可以通过下列步骤制备的：将基质溶解于第一有机溶剂中，基质与第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，机械搅拌混合 12h，以便基质完全溶解，得到透明混合溶液，在透明混合溶液中加入添加剂，控制基质与添加剂的质量比为 1: (0.01~0.5)，机械搅拌混合 1-3h，混合均匀，以便获得第一溶液。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

## (2) 获得第二溶液

25 根据本发明的实施例，在该步骤中，将无机金属卤化物和有机铵卤盐溶解在第二有机溶剂中，以便获得第二溶液。根据本发明的实施例，第二有机溶剂包括选自 DMF、DMSO、TMP、TEP、NMP、DMAc 中的至少之一，且第二有机溶剂与第一有机溶剂混溶。需要说明的是，在本发明中，术语“混溶”特指当将第一有机溶剂与第二有机溶剂混合时，混合溶液不出现分层现象。由此，可以将使第一溶液以及第二溶液混合形成统一的有机溶剂体系，也即是说，第一溶液以及第二溶液中溶解的无机金属卤化物、有机铵卤盐、表面配体、聚合物基质、添加剂等原料组分在第一有机溶剂以及第二有机溶剂中的溶解度无显著差异，在宏观和微观结构上均没有出现相分离。其中，无机金属卤化物与有机铵卤盐的摩尔比可以为 1: (0.1~3)，第二有机溶剂与无机金属卤化物的质量比可以为 1: (0.01~0.1)。根据本发明的另一些实施例，也可以控制第二有机溶剂的质量与无机金属卤化物和有机铵卤盐或者卤化铯的质量之和的比例为 1: (0.01~0.1)。由此，可以将无机金属卤化物与上述有机铵卤盐的比

例控制在较为适当的范围内，从而可以提高形成的钙钛矿纳米颗粒的性能。根据本发明的实施例，无机金属卤化物可以为 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Mn 的卤化物盐中的至少一种；有机胺卤盐的通式可以为  $RNH_3B$ ，卤化铯的通式可以为  $CsB$ ，其中，R 为饱和烷基、不饱和烷基或芳香基，其中，饱和烷基可以为甲基、乙基或碳原子数大于 4 的长链饱和烷基；B 为选自 Cl、Br 或者 I 的至少之一。由此，可以形成具有较好光致发光性能的钙钛矿纳米颗粒。本领域技术人员能够理解的是，无机金属卤化物和有机胺卤盐或卤化铯将在后续步骤中形成钙钛矿纳米颗粒的内核，因此，上述无机金属卤化物和有机胺卤盐具体种类的选择，可以根据实际需要的钙钛矿纳米颗粒的种类进行选择。关于其形成的钙钛矿纳米颗粒内核的各个部分以及选择原则，前面已经进行了详细的描述，在此不再赘述。

具体的，第二溶液可以是通过下列步骤制备的：将无机金属卤化物与有机胺卤盐或卤化铯粉末混合，控制无机金属卤化物与有机胺卤盐或卤化铯的摩尔比为 1: (0.1~3)，再加入第二有机溶剂，控制第二有机溶剂与无机金属卤化物的质量比为 1: (0.01~0.1)，或者第二有机溶剂的质量与无机金属卤化物和有机胺卤盐或者卤化铯的质量之和的比例为 1: (0.01~0.1)，混合后进行超声处理，超声处理 15 分钟后，得到透明混合液，对经过超声处理的透明混合液进行过滤，取过滤得到的滤液作为第二溶液。

### (3) 形成前驱体溶液

根据本发明的实施例，在该步骤中，将第一溶液与第二溶液混合，以便获得前驱体溶液。具体的，第一溶液与第二溶液的质量比可以为 1: (0.02~1)。由此，可以进一步提高利用该方法获得的复合发光材料的性能。

根据本发明的实施例，为了进一步提高利用该方法获得的复合发光材料的性能，根据本发明的实施例，该方法还可以进一步包括：

在前驱体溶液中加入表面配体（在本发明中又称为有机配体）。根据本发明的实施例，具体的，表面配体为有机酸或长链有机胺，前驱体溶液中，第二溶液与有机配体的质量比为 1: (0.001~0.3)。由此，可以为该复合材料中的钙钛矿纳米颗粒提供有机杂化基团，进而改善钙钛矿纳米颗粒的结构，从而提高该复合材料的性能。根据本发明的实施例，在该复合材料的钙钛矿纳米颗粒组分中，表面配体可以为有机酸或长链有机胺。通过范德华力使有机酸或有机胺吸附在所述钙钛矿纳米颗粒内核表面，可以达到进一步限制钙钛矿纳米颗粒的目的，该限制作用包括限制钙钛矿纳米颗粒的原位生长以及限制生成的钙钛矿纳米颗粒在基质中的运动。由此，可以进一步提高该钙钛矿纳米颗粒的稳定性，进而提高该复合材料的性能。具体的，有机酸可以包括碳原子数为至少为 3 的饱和烷基酸或不饱和烷基酸；长链有机胺可以为 4~24 个碳原子的烷基胺或芳香胺。需要说明的是，上述有机酸或长链有机胺可以具有与前面描述的复合发光材料中的表面配体相同的特征以及优点，在此不再赘述。

根据本发明的实施例，前驱体溶液还可以通过下列步骤获得：将第一溶液和第

二溶液混合，第一溶液与第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)，再加入所述表面配体，第二溶液与表面配体的质量比为 1: (0.001~0.3)，机械搅拌 2 h，以便获得混合有表面配体的前驱体溶液。由此，可以进一步提高该方法制备的复合发光材料的性能。

#### (4) 转移

5 根据本发明的实施例，在该步骤中，将混合均匀的前驱体溶液通过合适的方法转移到模板上，以便形成不同形状的复合材料。其中，模板可以为具有特定形状的模具或者基底。关于模板的具体情况，本领域技术人员可以根据实际应用中复合发光材料形状的具体要求进行设计。具体的，前驱体溶液转移到基底或模具上的方法可以包括旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法、刮膜法或浇铸法。由此，可以简便地获得具有薄膜等形状的复合发光材料。

#### (5) 干燥

10 根据本发明的实施例，在该步骤中，干燥具有前驱体溶液的所述模板，以便获得所述复合发光材料。具体的，可以将附着有前驱体溶液的模板放置在真空干燥箱中，在一定条件下脱去前驱体溶液中的有机溶剂，由此，可以控制该有机溶剂体系的挥发条件来控制所述基质的结晶、添加剂的排布、钙钛矿纳米颗粒的形核与生长，从而提高复合材料的性能。例如，根据本发明的具体实施例，真空干燥箱中的气压可以在 0.01-0.1MPa 之间，温度可以在 20~110℃ 之间，干燥处理 0.5~48h，得到基于钙钛矿纳米颗粒的复合材料的厚度可以为 0.001~5mm。

20 在本发明的又一方面，本发明提出了一种制备前面描述的钙钛矿/聚合物复合发光材料的方法。具体的，本发明的钙钛矿/聚合物复合发光材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将聚合物溶解于有机溶剂中，控制聚合物与有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，超声混合 12 小时，待聚合物完全溶解后，得到均匀粘稠的聚合物溶液，在聚合物溶液中加入添加剂，控制质量比为：聚合物:添加剂=1: (0~0.5)，超声混合 1-3 小时，混合均匀，得到第一溶液；所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种，所述的添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙二醇 (PEG) 中的任何一种；

30 (2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合，控制摩尔比为：无机卤化物盐:有机铵卤盐=1: (0.1~3)，再加入有机溶剂，控制质量比为：有机溶剂:无机卤化物盐=1: (0.01~0.1)，混合后进行超声处理，超声处理 15 分钟后，得到透明混合液，对经过超声处理的透明混合液进行过滤，取过滤得到的滤液作为第二溶液；所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 的卤化物盐中的任何一种，所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任  
35 何一种；所述的有机铵卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基胺卤盐，其中  $n \geq 1$ ，B



为 Cl、Br 或 I 中的任何一种，或通式为  $C_nH_{2n-1}NB_3$  的不饱和烷基胺卤盐或芳香胺卤盐，其中  $n \geq 2$ ，B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种；

(3) 将步骤 (1) 的第一溶液和步骤 (2) 的第二溶液混合，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1: (0.02~1)，超声混合 2 小时，得到混合均匀的前驱体溶液；

5 (4) 将上述步骤 (3) 的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中，使前驱体溶液均匀分散，控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001~5mm，然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中，真空干燥箱中的气压在 0.01~0.1MPa 之间，温度在 30~70℃ 之间，干燥 0.5~48h，除去有机溶剂，得到钙钛矿/聚合物复合发光材料。

10 本发明所述的制备方法中，通过调节钙钛矿原料的种类、比例，可以制备出不同发光波长的钙钛矿/聚合物复合发光材料；通过调节聚合物、溶剂和添加剂的种类，可以制备出不同粒径大小的钙钛矿/聚合物复合发光材料。

15 在本发明的又一方面，本发明提出了一种半导体器件。根据本发明的实施例，该半导体器件含有前面所述的复合发光材料。由此，可以利用上述含有聚合物的复合发光材料直接作为半导体器件中的相关结构使用，从而可以简化该半导体器件的制备过程，降低生产成本并且能够保证该半导体器件的性能。

20 根据本发明的实施例，半导体器件为电致发光器件、光致发光器件、太阳能电池、显示器件、传感器件、压电器件、或者非线性光学器件。由此，可以进一步提高上述半导体器件的性能。根据本发明的另一些实施例，半导体器件还可以为柔性器件。由此，可以进一步提高上述半导体器件的性能。

25 根据本发明的实施例，该半导体器件可以为柔性器件，如图 2 所示，上述复合发光材料可以为薄膜，并直接用于形成电致发光器件中的柔性透明基底；根据本发明的另一些实施例，该柔性器件中还可以进一步具有电致发光材料构成的发光层，将钙钛矿纳米颗粒的光致发光性质和电致发光的发光结合在一起，从而可以进一步提高该柔性器件的发光性能。本领域技术人员能够理解的是，上述柔性器件中还可以进一步包括用以实现其器件性能的结构，如图 2 中所示出的金属阴极、金属阳极、电子传输层、空穴传输层等，在此不再赘述。

30 根据本发明的实施例，上述复合发光材料还可以应用于 LCD 显示器件。具体的，参考图 3，可以将如前所述的复合发光材料制备成薄膜，插入到 LCD 背光模组的多层膜结构之间，也可以直接将上述复合发光材料涂膜到 LCD 背光模组中的导光板、扩散膜或棱镜膜的上表面或下表面上，从而可以实现蓝光 LED 作为光源的高色域 LCD 背光模组。

35 根据本发明的实施例，当上述半导体器件为压电器件时，参考图 4，可以采用具有压电特效的钙钛矿颗粒/聚合物复合发光材料，通过合理的电学结构设计，如金属电极、屏蔽层、导电柔性基底以及电路（图中未示出）等结构，将外力作用下产生

的电势差导出，从而可以实现具有压电、传感等多功能的半导体器件。

下面通过具体实施例对本发明进行说明，需要说明的是，下面的具体实施例仅仅是用于说明的目的，而不以任何方式限制本发明的范围，另外，如无特殊说明，未具体记载条件或者步骤的方法均为常规方法，所采用的试剂和材料均可从商业途径获得。

### 实施例 1

(1) 将聚合物溶解于有机溶剂中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:5，超声混合 12h，待聚合物完全溶解后，得到均匀粘稠的聚合物溶液，超声混合 1h，混合均匀，得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为聚醋酸乙烯酯 (PVAc)；所述有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。

(2) 将无机金属卤化物与有机铵卤盐粉末混合，控制摩尔比为：无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1，再加入有机溶剂，控制质量比为：有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.01，混合后进行超声处理，超声处理 15 分钟后，得到透明混合液，对经过超声处理的透明混合液进行过滤，取过滤得到的滤液作为第二溶液。该步骤中所述的无机金属卤化物为金属  $PbI_2$ ；其中所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)；所述的有机铵卤盐是  $CH_3NH_3I$ 。

(3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合，控制质量比为：第一溶液:第二溶液=1:0.02，超声 2 h，得到混合均匀的前驱体溶液。

(4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过旋涂法转移到透明玻璃片上，实现均匀分散，控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为 0.01mm，然后把涂覆有前驱体溶液的透明玻璃片置于真空干燥箱中，真空干燥箱中的气压在 0.01MPa，温度在 30℃，干燥 48h，除去有机溶剂，得到  $CH_3NH_3PbI_3$  量子点/PVAc 复合薄膜呈棕褐色，可以从玻璃片上脱离，在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出枚红色光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光在近红外区，发光峰位置为 726nm。图 5 为所得  $CH_3NH_3PbI_3$  量子点/PVAc 复合薄膜的荧光发射光谱图。

### 实施例 2

其余步骤同实施例 1。所不同的是，在第一溶液中，控制聚合物与有机溶剂的质量比为 1:50，在第二溶液中，控制有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)质量比=1:0.02。超声混合溶液改为机械搅拌混合溶液，真空干燥箱温度设定为 80℃，获得  $CH_3NH_3PbI_3$  量子点/PVAc 复合薄膜。

### 实施例 3

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，聚合物为醋酸纤维素 (CA)，有机溶剂为二甲基亚砷 (DMSO)，聚合物:有机溶剂质量比为 1:10，加入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 添加剂，控制质量百分浓度比为：聚合物溶液:添加剂=1:0.1，超声混合 2h。在第二有机溶剂中，有机溶剂为二甲基亚砷 (DMSO)；有机铵卤盐是  $CH_3NH_3Cl$ ，无机金属卤化物为氯化铅，控制无机金属卤化物:有机铵卤盐的摩尔比为 1:1.5，控制

有机溶剂:无机金属卤化物的质量比为 1:0.02。在前驱体溶液中,控制一溶液:第二溶液体积比为=1:0.3。将前驱体溶液通过浸渍提拉法转移到透明玻璃片上,控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为 0.5mm,真空干燥箱中的气压在 0.02MPa,温度在 40℃,干燥 40h,得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  量子点/CA 复合薄膜呈浅蓝色,可以从玻璃片上脱离,在 365nm 紫外灯下薄膜发出浅蓝光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 490nm。

#### 实施例 4

其余步骤同实施例 3,所不同的是,在第二溶液中,控制有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)质量比=1:(0.02)。步骤(3)中的超声变为机械搅拌 2h,再用高速分散器分散 5 分钟。获得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  量子点/CA 复合薄膜。

#### 实施例 5

其余步骤同实施例 1,所不同的是,在第一溶液中,聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF);有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP),控制聚合物:有机溶剂质量比为 1:20。在第二溶液中,无机卤化物盐为溴化铅,有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP),有机铵卤盐是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ,控制无机卤化物盐:有机铵卤盐的摩尔比为 1:0.5,控制有机溶剂:无机卤化物盐质量比为 1:0.03。在前驱体溶液中,控制第一溶液:第二溶液体积比为 1:0.04。将前驱体溶液通过溶液下沉法转移到玻璃培养皿中,控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 1mm,真空干燥箱中的气压在 0.03MPa,温度在 50℃,干燥 5h,得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 复合薄膜呈墨绿色,可以从玻璃培养皿上脱离,在 365nm 紫外灯下薄膜发出绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。图 6 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 复合薄膜的荧光发射光谱,图 7 为复合薄膜的透过率光谱。

#### 实施例 6

其余步骤同实施例 1,所不同的是,在第一溶液中,聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF);添加剂为二氧化硅,有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP)。控制聚合物:有机溶剂质量比为 1:20,机械搅拌混合 12h,待聚合物完全溶解后,加入添加剂,控制聚合物溶液:添加剂质量百分比浓度为 1:0.2,机械搅拌混合 3h,混合均匀。在第二溶液中,无机金属卤化物为溴化铅,有机溶剂为三甲基磷酸酯(TMP),有机铵卤盐是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 。控制无机金属卤化物:有机铵卤盐的摩尔比为 1:0.5,控制有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)质量比为 1:0.03。在前驱体溶液中,控制第一溶液:第二溶液体积比为 1:0.04,机械搅拌 2 h。将前驱体溶液通过溶液下沉法转移到玻璃培养皿中,控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 1mm,真空干燥箱中的气压在 0.03MPa,温度在 50℃,干燥 5h,得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 复合薄膜呈墨绿色,可以从玻璃培养皿上脱离,在 365nm 紫外灯下薄膜发出绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。图 13 为复合薄膜的透过率光谱。

本实施例中使用的二氧化硅材料,是网络状的二氧化硅,根据专利号为

201410177799.1, 发明名称为“一种纳米晶掺杂光学玻璃的制备方法”的发明专利公开的方法合成得到, 也可以由北京理工大学提供。

### 实施例 7

其余步骤同实施例 7, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:30, 磁力搅拌混合 12h, 加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1: 0.2, 磁力搅拌混合 3h, 聚合物为聚砜(PSF); 添加剂为聚乙二醇(PEG); 有机溶剂为磷酸三乙酯(TEP)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机胺卤盐=1:2, 控制质量比为: 有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.04, 无机金属卤化物为碘化锗; 有机溶剂为磷酸三乙酯(TEP) 有机胺卤盐是碘化乙胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.1, 磁力搅拌 2 h。将前驱体溶液通过静电纺丝法转移到透明 PMMA 片上, 控制前驱体溶液在透明 PMMA 片上的厚度为 0.15mm, 真空干燥箱中的气压在 0.04MPa, 温度在 60°C, 干燥 10h, 除去有机溶剂, 得到依附在透明 PMMA 片上的(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeI<sub>4</sub> 量子点/PSF 复合材料呈墨黑色, 发光在红外区。

### 实施例 8

其余步骤同实施例 7, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1: 0.3, 第二溶液中, 控制有机溶剂: (无机金属卤化物+有机胺卤盐) 质量比=1:0.04, 转移前驱体溶液时, 控制前驱体溶液在透明 PMMA 片上的厚度为 0.001mm。获得依附在透明 PMMA 片上的(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeI<sub>4</sub> 量子点/PSF 复合材料。

### 实施例 9

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF); 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)。控制聚合物:有机溶剂质量比为 1: 40。第二溶液中, 无机卤化物盐为溴化铅, 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 有机胺卤盐是氯化甲胺。控制无机卤化物盐:有机胺卤盐摩尔比为 1:2.5, 控制有机溶剂:无机卤化物盐质量比为 1:0.05。在前驱体溶液中, 控制第一溶液:第二溶液体积比为 1:0.06。将前驱体溶液通过喷涂法转移到透明聚碳酸酯(PC)片上中, 控制前驱体溶液在透明聚碳酸酯(PC)片上的厚度为 2mm, 真空干燥箱中的气压在 0.05MPa, 温度在 70°C, 干燥 20h, 得到依附在透明聚碳酸酯(PC)片上的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> (0≤x≤3) 量子点/PVDF 复合材料呈蓝绿色, 在紫外灯照射下呈蓝绿色。

### 实施例 10

(1) 将聚合物溶解于有机溶剂中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1: 40, 机械搅拌混合 12h, 待聚合物完全溶解后, 得到均匀粘稠的聚合物溶液, 在上述制备的聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.4, 机械搅拌混合 3h, 混合均匀, 得到的溶液作为第一溶液。所述聚合物为质量比 1:1 的聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯腈(PAN)混合物; 所述添加剂为能溶于 DMF 的碳纳米管; 所述有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)。

(2) 将无机金属卤化物与有机胺卤盐粉末混合, 控制摩尔比为: 无机金属卤化

物:有机铵卤盐=1:2.5, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)=1:0.05, 混合后进行超声处理, 超声处理 15 分钟后, 得到透明混合液, 对经过超声处理的透明混合液进行过滤, 取过滤得到的滤液作为第二溶液; 该步骤中所述的无机金属卤化物为溴化铅; 其中所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 所述的有机铵卤盐是氯化甲脒。

(3) 将步骤 (1) 中所述的第一溶液和步骤 (2) 中所述的第二溶液混合, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.12, 再加入 N,N'-二苯基-1,4-苯二胺作为有机配体, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.01 机械搅拌 2 h, 再用高速分散器搅拌 2min, 得到混合均匀的前驱体溶液。

(4) 将上述步骤 (3) 中所述的前驱体溶液通过喷涂法转移到透明聚碳酸酯 (PC) 片上中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在透明聚碳酸酯 (PC) 片上的厚度为 0.005mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的透明聚碳酸酯 (PC) 片置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.05MPa, 温度在 70°C, 干燥 20h, 除去有机溶剂, 得到依附在透明聚碳酸酯 (PC) 片上的  $\text{CH}=\text{NHNH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 量子点/PVDF 复合材料呈蓝绿色, 在紫外灯照射下呈蓝绿色。

### 实施例 11

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:50, 机械搅拌混合 12h, 超声混合 3h, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.06, 无机金属卤化物为溴化铅; 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 有机铵卤盐是碘化甲脒。前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.07, 再加入 2-乙基己胺作为有机配体, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.01, 机械搅拌 2 h。将前驱体溶液通过浇铸法转移到透明硅胶片上, 控制前驱体溶液在透明硅胶片上的厚度为 2.5mm, 真空干燥箱中的气压在 0.06MPa, 温度在 70°C, 干燥 25h, 除去有机溶剂, 得到依附在透明硅胶片上的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 量子点/PVDF 复合材料呈深红色。图 8 为复合材料的荧光发射光谱。

### 实施例 12

其余步骤同实施例 11, 所不同的是, 在第一溶液中加入能溶于 DMF 的石墨烯, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.5, 机械搅拌混合 3h; 在第二溶液中, 有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐) 质量比=1:0.06。真空干燥箱温度设定为 90°C。得到依附在透明硅胶片上的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 量子点/PVDF 复合材料。

### 实施例 13

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:25, 在上聚合物溶液中加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液:添加剂=1:

0.5, 超声混合 3h, 混合均匀, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); 有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:3, 控制质量比为: 有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.07, 无机卤化物盐为碘化锡; 有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP); 有机胺卤盐是碘化甲胺。

5 在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.08。将前驱体溶液通过浇铸法转移到抛光的聚四氟乙烯器皿中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在抛光的聚四氟乙烯器皿中的厚度为 3mm, 真空干燥箱中的气压在 0.07MPa, 温度在 50℃, 干燥 30h, 除去有机溶剂, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  量子点/PVDF 复合材料呈黑色。

#### 实施例 14

10 其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:25, 加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.5, 超声混合 3h, 混合均匀。聚合物为聚丙烯腈 (PAN); 添加剂为碳纳米管; 有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:3, 再加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)

15 =1:0.07, 无机金属卤化物为碘化锡; 有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP); 有机胺卤盐是碘化甲胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.08, 再加入十八胺作为有机配体, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.02。将前驱体溶液通过浇铸法转移到抛光的聚四氟乙烯器皿中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在抛光的聚四氟乙烯器皿中的厚度为 5mm, 真空干燥箱中的气压在 0.07MPa, 温度在 100℃, 干燥

20 30h, 除去有机溶剂, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  量子点/PAN 复合材料呈黑色。

#### 实施例 15

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:15, 聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF); 有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为:

25 有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.08, 无机金属卤化物为溴化铅, 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 有机胺卤盐是溴化苯乙胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.09。将前驱体溶液通过旋涂法转移到透明玻璃片上, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在透明玻璃片上的厚度为 3.5mm, 真空干燥箱中的气压在 0.08MPa 之间, 温度在 60℃ 之间, 干燥 35h, 除去有机溶剂, 得到的  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$

30 量子点/PVDF 复合薄膜呈浅黄色, 可以从玻璃片上脱离, 该复合薄膜的发光峰位置为 535nm, 图 9 为复合材料的荧光发射光谱。

#### 实施例 16

其余步骤同实施例 15, 所不同的是, 在第一溶液中, 采用质量比 1:1 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 和氰基纤维素 (CNA) 混合物为聚合物; 第二溶液中, 控制质量比为: 有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐) =1:0.08; 在前驱体溶液中, 加入正辛胺作为有机配体, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.03; 将前驱体溶液转移到玻璃片上

时, 控制前驱体溶液在玻璃片上的厚度为 0.03mm。最终, 获得 $(C_6H_5NH_3)_2PbBr_4$  量子点/PVDF 复合薄膜。

### 实施例 17

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:10, 超声混合 12h, 加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.3, 超声混合 3h, 聚合物为芳香聚酰胺 (PA), 添加剂聚乙二醇 (PEG); 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为: 有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.09, 无机卤化物盐为溴化铜; 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 有机铵卤盐是溴化甲胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:1。将前驱体溶液通过浇铸法转移到玻璃培养皿中, 实现均匀分散, 控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 4mm, 真空干燥箱中的气压在 0.09MPa 之间, 温度在 70℃, 干燥 40h, 除去有机溶剂, 得到的  $CH_3NH_3CuBr_3$  量子点/PA 复合薄膜呈深紫色。

### 实施例 18

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:10, 超声混合 12h, 加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.3, 超声混合 3h, 混合均匀, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 所述添加剂 DMF 可溶的石墨烯; 所述有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为: 有机溶剂:(无机金属卤化物+有机铵卤盐)=1:0.09, 无机金属卤化物为氯化铜; 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 有机铵卤盐是溴化甲胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:1, 再加入油胺和正己胺作为有机配体, 控制油胺和正己胺体积比为 1:1, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到透明玻璃片上, 控制前驱体溶液在玻璃片上的厚度为 0.05mm, 然后把涂覆有前驱体溶液的玻璃片置于真空干燥箱中, 真空干燥箱中的气压在 0.09MPa 之间, 温度在 70℃, 干燥 40h, 除去有机溶剂, 得到的  $CH_3NH_3CuCl_xBr_{3-x}$ /PVDF 复合薄膜呈深紫色。

### 实施例 19

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:10, 超声混合 12h, 加入添加剂, 控制质量比为: 聚合物溶液:添加剂=1:0.4, 超声混合 3h, 聚合物为聚酰亚胺 (PI); 添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为: 有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.1, 无机卤化物盐为氯化铋; 有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 有机铵卤盐是碘化苯乙胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.5 将前驱体溶液通过浇铸法转移到玻璃培养皿中, 控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 4.5mm, 真空干燥箱中的气压在 0.1MPa, 温度在 70℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂, 得到的 $(C_6H_5NH_3)_2BiCl_4$

量子点/PI 复合材料呈白色。

### 实施例 20

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:10，聚合物为聚碳酸酯 (PC)；有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)。  
5 在第二溶液中，控制摩尔比为：无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05，有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)；有机铵卤盐是碘化甲胺。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.5。将前驱体溶液通过浇铸法转移到透明 PMMA 模具中，控制前驱体溶液在透明 PMMA 模具中的厚度为 5mm，真空干燥箱中的气压在 0.01MPa，温度在 30℃，干燥 48h，  
10 除去有机溶剂得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MnI}_3$  量子点/PC 复合材料呈紫黑色。

### 实施例 21

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:10，超声混合 12h，加入添加剂，控制质量百分比浓度为：聚合物溶液:添加剂=1:0.4，超声混合 3h，聚合物为聚酰亚胺 (PI)；添加剂为氮化硼纳米片；有机  
15 溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:（无机金属卤化物+有机铵卤盐）=1:0.1，无机金属卤化物为氯化铋；有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)；有机铵卤盐是碘化苯乙胺。在前驱体溶液中，控制质量比为：第一溶液:第二溶液=1:0.5，再加入油酸和正辛胺作为有机配体，控制油酸和正辛胺体积比为 1:1，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.05。将前驱体溶液通过浇铸法转移到玻璃培养皿中，控制前驱体溶液在玻璃培养皿中的厚度为 4 mm，真空干燥箱中的气压在 0.1MPa，温度在 70℃，干燥 48h，除去有机溶剂，得到的  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{BiCl}_4$  量子点/PI 复合材料呈白色。

### 实施例 22

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机  
25 溶剂=1:10，聚合物为聚碳酸酯 (PC)；有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:（无机金属卤化物+有机铵卤盐）=1:0.05，无机金属卤化物为碘化锰；有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)；有机铵卤盐是碘化甲胺。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.5，再加入己酸和十二胺作为有机配体，控  
30 制己酸和十二胺体积比为 1:1，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.02。将前驱体溶液通过旋涂法转移到透明 PMMA 模具上，控制前驱体溶液在透明 PMMA 模具上的厚度为 0.07mm，真空干燥箱中的气压在 0.01MPa，温度在 30℃，干燥 48h，除去有机溶剂得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MnI}_3$  量子点/PC 复合材料呈紫黑色。

### 实施例 23

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机  
35 溶剂=1:10，聚合物为聚苯乙烯 (PS)；有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)。



在第二溶液中，控制摩尔比为：无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05，无机卤化物盐为氯化铟；有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)；有机铵卤盐是氯化甲胺。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.5。将前驱体溶液通过旋涂法转移到透明石英玻璃片上，控制前驱体溶液在透明石英玻璃片上的厚度为 0.5mm，真空干燥箱中的气压在 0.01MPa，温度在 70℃，干燥 8h，除去有机溶剂，得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SbCl}_3$  量子点/PS 复合材料呈白色。

#### 实施例 24

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:15，聚合物为聚苯乙烯 (PS)；有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:（无机金属卤化物+有机铵卤盐）=1:0.05，无机金属卤化物为氯化铟；有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)；有机铵卤盐是氯化甲胺。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.7，再加入油酸作为有机配体，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到透明石英玻璃片上，控制前驱体溶液在透明石英玻璃片上的厚度为 0.25mm，真空干燥箱中的气压在 0.01MPa，温度在 70℃，干燥 8h，除去有机溶剂，得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SbCl}_3$  量子点/PS 复合材料呈白色。

#### 实施例 25

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:10，聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)；有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05，无机卤化物盐为碘化锡；有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)；有机铵卤盐是 4-氨基-1-丁烯碘盐。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.5。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 ITO 玻璃上，控制前驱体溶液在 ITO 玻璃上的厚度为 0.2mm，真空干燥箱中的气压在 0.02MPa，温度在 30℃，干燥 48h，除去有机溶剂，得到的  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$  量子点/PVDF 复合材料呈红色。

#### 实施例 26

其余步骤同实施例 1，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:5，聚合物为芳香聚酰胺 (PA)；有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5，控制质量比为：有机溶剂:（无机金属卤化物+有机铵卤盐）=1:0.02，无机金属卤化物为碘化锡；有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)；有机铵卤盐是 4-氨基-1-丁烯碘盐。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.8，再加入戊酸和 3-乙烯基己胺作为有机配体，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 ITO 玻璃上，控制前驱体溶液在 ITO 玻璃上的厚度为 0.1mm，真空干燥箱中的气压在

0.02MPa, 温度在 30℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂, 得到的 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 量子点/PA 复合材料呈红色。

### 实施例 27

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:10, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF) 与醋酸纤维素 (CA) 的混合物; 有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机卤化物盐:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为: 有机溶剂:无机卤化物盐=1:0.05, 无机卤化物盐为溴化铅, 有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc); 有机铵卤盐是溴化甲胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.5。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 FTO 玻璃上, 控制前驱体溶液在 FTO 玻璃上的厚度为 0.3mm, 真空干燥箱中的气压在 0.02MPa, 温度在 30℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF-CA 复合薄膜呈绿色, 可以从玻璃片上脱离, 复合薄膜具有很好的柔性, 在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出很强的绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。图 10 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF-CA 柔性复合薄膜的荧光发射光谱, 图 11 为所得  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF-CA 柔性复合薄膜在日光和紫外灯下的实物效果。

### 实施例 28

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:35, 超声混合 12h, 加入添加剂, 控制质量百分比浓度为: 聚合物溶液:添加剂=1:0, 超声混合 3h, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF) 与醋酸纤维素 (CA) 的混合物; 有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)。在第二溶液中, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:有机铵卤盐=1:1.5, 控制质量比为: 有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.01, 无机金属卤化物为溴化铅; 有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc); 有机铵卤盐是溴化甲胺。在前驱体溶液中, 控制体积比为: 第一溶液:第二溶液=1:0.4, 再加入 1, 2-二苯基乙胺作为有机配体, 第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 FTO 玻璃上, 控制前驱体溶液在 FTO 玻璃上的厚度为 0.75mm, 真空干燥箱中的气压在 0.02MPa, 温度在 30℃, 干燥 48h, 除去有机溶剂, 得到的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF-CA 复合薄膜呈绿色, 可以从玻璃片上脱离, 复合薄膜具有很好的柔性, 在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出很强的绿光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 515nm。

### 实施例 29

其余步骤同实施例 1, 所不同的是, 在第一溶液中, 控制质量比为: 聚合物:有机溶剂=1:35, 聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF); 有机溶剂为二甲基乙酰胺 (DMAc)。在第二溶液中, 在无机金属卤化物中加入有机溶剂, 控制质量比为: 有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.01, 在卤化铯中加入微量去离子水, 控制质量比为: 去离子水:卤化铯=1:1, 控制摩尔比为: 无机金属卤化物:卤化铯=1:1.5, 将卤化铯的水溶液缓慢滴加

到无机金属卤化物的有机溶剂中，混合后进行超声处理，超声处理 15 分钟后，得到透明混合液，对经过超声处理的透明混合液进行过滤，取过滤得到的滤液作为第二溶液；无机金属卤化物为溴化铅；有机溶剂为二甲基乙酰胺（DMAc）；卤化铯是氯化铯。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.4，再加入 2-丁基十四胺作为有机配体，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 ITO 玻璃上，控制前驱体溶液在 ITO 玻璃上的厚度为 0.075mm，真空干燥箱中的气压在 0.02MPa，温度在 30℃，干燥 48h，得到的 CsPbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 量子点/PVDF 复合薄膜呈淡绿色，可以从玻璃片上脱离，复合薄膜具有很好的柔性，在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出蓝光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 450nm。

### 10 实施例 30

其余步骤同实施例 29，所不同的是，在第一溶液中，控制质量比为：聚合物:有机溶剂=1:35，超声混合 12h，加入添加剂，控制质量百分比浓度为：聚合物溶液:添加剂=1:0，超声混合 3h，聚合物为聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物（P（VDF-TrFE））；有机溶剂为二甲基乙酰胺（DMF）。在第二溶液中，控制摩尔比为：无机金属卤化物:卤化铯=1:1，控制质量比为：有机溶剂:无机金属卤化物=1:0.01，无机金属卤化物为碘化铅；有机溶剂为二甲基乙酰胺（DMF）；卤化铯是溴化铯。在前驱体溶液中，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1:0.4，再加入 1-苯基乙胺作为有机配体，第二溶液与有机配体的质量比为 1:0.04。将前驱体溶液通过旋涂法转移到 ITO 玻璃上，控制前驱体溶液在 ITO 玻璃上的厚度为 0.06mm，真空干燥箱中的气压在 0.02MPa，温度在 30℃，干燥 48h，除去有机溶剂，得到的 CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> 量子点/P（VDF-TrFE）复合薄膜呈深红色，可以从玻璃片上脱离，复合薄膜具有很好的柔性，在 365nm 紫外灯下复合薄膜发出红光。用荧光光谱仪测试该复合薄膜的发光峰位置为 630nm。

### 实施例 31

本实施例 5 所制备的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 量子点/PVDF 复合材料为基础，制备高色域的白光 LED 发光器件，具体步骤为：

#### （1）硅胶树脂/红色荧光粉混合溶液的制备

按照质量比 1:1 称取硅胶 6550A 和 6550B 共 5g 置于 25mL 小烧杯中，用玻璃棒搅拌 10 分钟，然后称取 1g 的红色荧光粉（KSF）置于小烧杯中继续搅拌 10 分钟，混合均匀后采用抽真空的方式除去搅拌时产生的气泡，混合溶液备用；

#### （2）硅胶树脂/红色荧光粉复合薄层的制备

将步骤（1）中配制好的混合溶液均匀地涂覆在表面光滑的玻璃片上，然后置于 150℃ 烤箱内固化 1h，得到发红光的硅胶/KSF 复合薄膜备用；

#### （3）高色域白光 LED 器件的制备

将制备好 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 量子点/PVDF 复合薄膜与步骤（2）中制备的硅胶/KSF 复合薄膜进行组合，应用到白光 LED 器件结构中，得到了高色域的白光 LED 器件，图 12 为所述白光 LED 器件的结构示意图以及制备的高色域白光 LED 的色坐标图。

本实施例中使用的 KSF 红色荧光粉，根据公开号为 CN103429701 A，发明名称为“颜色稳定的锰掺杂的磷光体”的发明专利公开的方法合成得到，也可以由北京理工大学提供。

### 实施例 32

5 以实施例 5 以及 11 所制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 复合材料和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$  量子点/PVDF 复合材料为基础，制备高色域的白光 LED 发光器件，具体步骤为：

#### (1) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$ 量子点/PVDF 发光层的制备

按照实施例 5 的实验方案配置前驱体溶液，用滴管吸取所述的前驱体溶液转移到贴片型蓝光 LED 的反射杯中，控制前驱体溶液的厚度为 0.2mm，然后将含有前驱体溶液的贴片型蓝光 LED 置于真空干燥箱中，在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h，取出待用；

#### (2) 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜隔层的制备

称取 0.5g 的 PMMA 粉末置于 10mL 玻璃瓶中，再量取 5mL 的三氯甲烷溶剂置于玻璃瓶中，超声混合 4h，得到透明的 PMMA 溶液，用滴管吸取所述的 PMMA 溶液涂覆到步骤 (1) 制备的贴片型蓝光 LED 中  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$  量子点/PVDF 发光层上方，控制 PMMA 溶液的厚度小于 0.1mm，置于真空干燥箱中，在 0.05MPa、50℃ 下干燥 5h，取出待用；

#### (3) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点/PVDF 发光层的制备

20 按照实施例 3 的实验方案配置前驱体溶液，用滴管吸取所述的前驱体溶液转移到步骤 (2) 制备的贴片型蓝光 LED 中 PMMA 薄膜上方，控制前驱体溶液的厚度为 0.1mm，置于真空干燥箱中，在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h，取出得到高色域的白光 LED 发光器件。

### 实施例 33

25 本实施例 5 以所制备的钙钛矿/聚合物复合发光材料为基础，制备液晶显示器 (LCD) 用高色域的背景光源，以 42 英寸大小的 LCD 为例，具体步骤为：

#### (1) 42 英寸 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$ 量子点/PVDF 发光层的制备

按照实施例 11 的实验方案配置所需质量的前驱体溶液，用刮膜机将所述的前驱体溶液均匀转移到对应尺寸的玻璃基板上，控制前驱体溶液的厚度为 0.2mm，然后将含有前驱体溶液的玻璃基板置于真空干燥箱中，在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h，取出待用；然后利用膜转移技术将制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{I}_{3-x}$  量子点/PVDF 发光膜转移到 LCD 背光模组中的导光板、扩散膜或者棱镜膜上，为了缩减工艺，也可以直接将上述前驱体溶液通过刮膜机转移到 LCD 背光模组的导光板、扩散膜或者棱镜膜上，再通过相同的条件进行干燥，形成一体的发光层。

#### (2) 42 英寸 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点/PVDF 发光层的制备

按照实施例 5 的实验方案配置前驱体溶液，用刮膜机将所述的前驱体溶液均匀转

移到基底上，此处使用的基底包括玻璃板或 LCD 背光模组的导光板、扩散膜、棱镜膜上，控制前驱体溶液的厚度为 0.1mm，置于真空干燥箱中，在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h，取出得到高发光效率的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  量子点/PVDF 发光膜。

### (3) LCD 背光模组的组装

- 5 将步骤 (1) 和 (2) 中得到的发光膜插入到 LCD 背光模组中，可以将 LCD 背光模组的光源替换为蓝光光源。蓝光光源经过导光板后再通过红色的发光层和绿色的发光层，最后形成红绿蓝三基色复合的白光。

### 实施例 34

本实施例以钙钛矿/聚合物复合发光材料为基础，制备压电器件，具体步骤为：

- 10 (1) 按照实施例 18 的实验方案配置前驱体溶液，然后将所述的前驱体溶液均匀涂覆到基底上，此处使用的基底包括 ITO 导电玻璃或者表面镀金/银的 PET、PC 柔性聚合物基底，控制前驱体溶液的厚度为 0.1mm，置于真空干燥箱中，在 0.01MPa、70℃ 下干燥 2h，取出得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}$  /PVDF 复合薄膜。

- 15 (2) 在制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}$  /PVDF 复合薄膜表面镀上金电极或银电极，然后在电极上方涂膜一层保护层，得到简单的压电器件原型，通过导线将基于复合薄膜的压电器件的两极接到示波器上。

(3) 在制备的基于复合薄膜的压电器件上施加周期性的作用力，可以在示波器上看到周期性的脉冲电压信号。

## 权利要求书

- 1、一种复合发光材料，其特征在于，包括：  
基质；以及
- 5 钙钛矿纳米颗粒，所述钙钛矿纳米颗粒分散在所述基质中，  
其中，所述钙钛矿纳米颗粒与所述基质的质量比为： 1: (1~50)。
- 2、根据权利要求 1 所述的复合发光材料，其特征在于，所述钙钛矿纳米颗粒与  
所述基质的质量比为： 1: (2~50)。
- 3、根据权利要求 2 所述的复合发光材料，其特征在于，所述钙钛矿纳米颗粒与  
10 所述基质的质量比为： 1: (5~50)。
- 4、根据权利要求 1 所述的复合发光材料，其特征在于，所述钙钛矿纳米颗粒在  
至少一个维度上的尺寸不大于 10nm。
- 5、根据权利要求 1 所述的复合发光材料，其特征在于，所述钙钛矿纳米颗粒具  
有内核，所述内核的结构式为： $CsAB_3$  或  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A 和 B  
15 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在所述八面体结构的间隙中，  
其中， $R_1$  为甲基， $R_2$  为有机分子基团，A 为 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn，  
B 为选自 Cl、Br、I 中的至少一种。
- 6、根据权利要求 1 所述的复合发光材料，其特征在于，所述基质由聚合物构成，  
所述聚合物含有聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物 (P  
20 (VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰  
基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、  
聚苯乙烯 (PS) 的至少之一。
- 7、根据权利要求 1 所述的复合发光材料，其特征在于，进一步包括：添加剂，  
所述添加剂分散在所述基质中；  
25 所述添加剂含有二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯以及碳纳米管的至少之一。
- 8、根据权利要求 5 所述的复合发光材料钙钛矿纳米颗粒，其特征在于， $R_2$  为长  
链有机分子基团、乙基或芳香基。
- 9、根据权利要求 8 所述的复合发光材料，其特征在于， $R_2$  为碳原子数大于 4 的  
饱和烷基或不饱和烷基。
- 30 10、根据权利要求 5 所述的复合发光材料，其特征在于，所述钙钛矿纳米颗粒  
进一步包括：表面配体，所述表面配体形成在所述内核的表面，所述表面配体为有  
机酸或长链有机胺。
- 11、根据权利要求 10 所述的复合发光材料，其特征在于，所述有机酸包括碳原  
子数至少为 3 的饱和烷基酸或不饱和烷基酸；所述长链有机胺为 4~24 个碳原子的烷  
35 基胺或芳香胺。
- 12、一种钙钛矿/聚合物复合发光材料，由钙钛矿和聚合物两部分组成，钙钛矿

颗粒镶嵌在聚合物的分子间隙中，钙钛矿颗粒与聚合物的质量比为：钙钛矿颗粒:聚合物=1: (1~50)。

13、如权利要求 12 所述的发光材料，其特征在于其中钙钛矿的结构式为  $R_1NH_3AB_3$  或  $(R_2NH_3)_2AB_4$ ，其中，A 和 B 构成配位八面体结构， $R_1NH_3$  或  $R_2NH_3$  填充在 A 和 B 构成的配位八面体间隙中， $R_1$  为甲基， $R_2$  为长链有机分子基团，A 为金属 Ge、Sn、Pb、Cu、Mn、Sb 或 Bi 中的任何一种，B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种。

14、如权利要求 12 所述的发光材料，其特征在于所述的聚合物为聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC) 或聚苯乙烯 (PS) 中的任何一种。

15、一种制备复合发光材料的方法，其特征在于，包括：

(1) 将基质溶解在第一有机溶剂中，以便获得第一溶液；

(2) 将无机金属卤化物和有机铵卤盐溶解在第二有机溶剂中，以便获得第二溶液；

(3) 将所述第一溶液与第二溶液混合，以便形成前驱体溶液；

(4) 将所述前驱体溶液转移到模板上；

(5) 干燥具有所述前驱体溶液的所述模板，以便获得所述复合发光材料。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第一有机溶剂以及所述第二有机溶剂分别独立地选自 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的至少之一，其中，所述第一有机溶剂以及所述第二有机溶剂混溶。

17、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述基质是由聚合物形成的，其中，所述聚合物包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏氟乙烯和三氟乙烯共聚物 (P(VDF-TrFE))、聚丙烯腈 (PAN)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)、醋酸纤维素 (CA)、氰基纤维素 (CNA)、聚砜 (PSF)、芳香聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯乙烯 (PS) 中的至少一种。

18、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述无机金属卤化物为 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Mn 的卤化物盐中的至少一种；

所述有机铵卤盐的通式为  $RNH_3B$ ，R 为饱和烷基、不饱和烷基或芳香基，B 为选自 Cl、Br 或者 I 的至少之一。

19、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述饱和烷基为甲基、乙基或碳原子数大于 4 的长链饱和烷基。

20、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)。

21、根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (2~50)。

22、根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液中，所述基质与

所述第一有机溶剂的质量比为 1: (5~50)。

23、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第二溶液中，所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐的摩尔比为 1: (0.1~3)，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物的质量比为 1: (0.01~0.1)。

5 24、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第二溶液中，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物以及所述有机铵卤盐之和的质量比为 1: (0.01~0.1)。

25、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述前驱体溶液中，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)。

10 26、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液中进一步包括添加剂，所述添加剂包括二氧化硅、氮化硼纳米片、石墨烯以及碳纳米管中的至少之一，所述基质与所述添加剂的质量比为 1: (0.01~0.5)。

27、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (3) 之后，步骤 (4) 之前，进一步包括：

15 在所述前驱体溶液中加入表面配体，所述表面配体为有机酸或长链有机胺，所述第二溶液与所述表面配体的质量比为 1: (0.001~0.3)。

28、根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于，所述有机酸包括碳原子数至少为 3 的饱和烷基酸或不饱和烷基酸；所述长链有机胺为 4~24 个碳原子的烷基胺或芳香胺。

20 29、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (4) 中，通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法、刮膜法或浇铸法将所述前驱体溶液转移到所述模板上。

30、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，在步骤 (5) 中，所述干燥为真空干燥，所述真空干燥的气压为 0.01-0.1MPa，温度为 20~110℃，干燥时间 0.5~48h。

25 31、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述真空干燥的温度为 30~70℃。

32、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，经过所述真空干燥获得的所述复合发光材料的厚度为 0.001~5mm。

33、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液是通过下列步骤制备的：

30 将所述基质溶解于所述第一有机溶剂中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，机械搅拌混合 12h，以便所述基质完全溶解，得到透明混合溶液，以便获得第一溶液。

34、根据权利要求 26 所述的方法，其特征在于，所述第一溶液是通过下列步骤制备的：

35 将所述基质溶解于所述第一有机溶剂中，所述基质与所述第一有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，机械搅拌混合 12h，以便所述基质完全溶解，得到透明混合溶液，



在所述透明混合溶液中加入所述添加剂，所述透明混合溶液与所述添加剂的质量比为 1: (0.01~0.5)，机械搅拌混合 1-3h，混合均匀，以便获得第一溶液。

35、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述第二溶液是通过下列步骤制备的：

- 5 将所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐混合，所述无机金属卤化物与所述有机铵卤盐的摩尔比为 1: (0.1~3)，将获得的混合物加入所述第二有机溶剂并进行超声处理 15 分钟，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物的质量比为 1:(0.01~0.1)，对经过所述超声处理的混合液进行过滤处理，取滤液作为所述第二溶液。

36、根据权利要求 35 所述的方法，其特征在于，所述第二有机溶剂与所述无机金属卤化物和有机铵卤盐之和的质量比为 1: (0.01~0.1)。

37、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述前驱体溶液是通过下列步骤制备的：

将所述第一溶液和所述第二溶液混合，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)，机械搅拌 2 h，以便获得所述前驱体溶液。

- 15 38、根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于，所述前驱体溶液是通过下列步骤制备的：

将所述第一溶液和所述第二溶液混合，所述第一溶液与所述第二溶液的质量比为 1: (0.02~1)，再加入所述表面配体，所述第二溶液与所述表面配体的质量比为 1: (0.001~0.3)，机械搅拌 2 h，以便获得所述前驱体溶液。

- 20 39、一种如权利要求 12~14 任一项所述的钙钛矿/聚合物复合发光材料的制备方法，其特征在于该制备方法包括以下步骤：

(1) 将聚合物溶解于有机溶剂中，控制聚合物与有机溶剂的质量比为 1: (1~50)，超声混合 12 小时，待聚合物完全溶解后，得到均匀粘稠的聚合物溶液，在聚合物溶液中加入添加剂，控制质量比为：聚合物:添加剂=1: (0~0.5)，超声混合 1-3 小时，混合均匀，得到第一溶液；所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种，所述的添加剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 或聚乙二醇 (PEG) 中的任何一种；

(2) 将无机卤化物盐与有机铵卤盐粉末混合，控制摩尔比为：无机卤化物盐:有机铵卤盐=1: (0.1~3)，再加入有机溶剂，控制质量比为：有机溶剂:无机卤化物盐=1: (0.01~0.1)，混合后进行超声处理，超声处理 15 分钟后，得到透明混合液，对经过超声处理的透明混合液进行过滤，取过滤得到的滤液作为第二溶液；所述的无机卤化物盐为金属 Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu 或 Mn 的卤化物盐中的任何一种，所述的有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、三甲基磷酸酯 (TMP)、磷酸三乙酯 (TEP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺 (DMAc) 中的任何一种；所述的有机铵卤盐是通式为  $C_nH_{2n+1}NB_3$  的饱和烷基胺卤盐，其中  $n \geq 1$ ，B

为 Cl、Br 或 I 中的任何一种，或通式为  $C_nH_{2n-1}NB_3$  的不饱和烷基胺卤盐或芳香胺卤盐，其中  $n \geq 2$ ，B 为 Cl、Br 或 I 中的任何一种；

(3) 将步骤 (1) 的第一溶液和步骤 (2) 的第二溶液混合，控制体积比为：第一溶液:第二溶液=1: (0.02~1)，超声混合 2 小时，得到混合均匀的前驱体溶液；

5 (4) 将上述步骤 (3) 的前驱体溶液通过旋涂法、浸渍提拉法、静电纺丝法、溶液下沉法、喷涂法或浇铸法转移到透明基底或模具中，使前驱体溶液均匀分散，控制前驱体溶液在透明基底或模具中的厚度为 0.001~5mm，然后把涂覆有前驱体溶液的基底或模具置于真空干燥箱中，真空干燥箱中的气压在 0.01~0.1MPa 之间，温度在 30~70℃ 之间，干燥 0.5~48h，除去有机溶剂，得到钙钛矿/聚合物复合发光材料。

10 40、一种半导体器件，其特征在于，含有权利要求 1~14 中任一项所述的复合发光材料。

41、根据权利要求 40 所述的半导体器件，其特征在于，所述半导体器件为电致发光器件、光致发光器件、太阳能电池、显示器件、传感器件、压电器件、或者非线性光学器件。

42、根据权利要求 40 所述的半导体器件，其特征在于，所述半导体器件为柔性器件。

43、根据权利要求 42 所述的半导体器件，其特征在于，所述柔性器件的基底是由所述复合发光材料形成的。

20 44、根据权利要求 41 所述的半导体器件，其特征在于，所述半导体器件为 LCD 显示器件，所述复合发光材料设置在所述 LCD 显示器件的背光模组中。

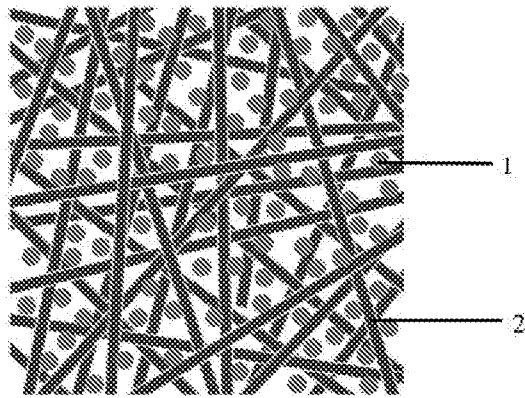


图 1

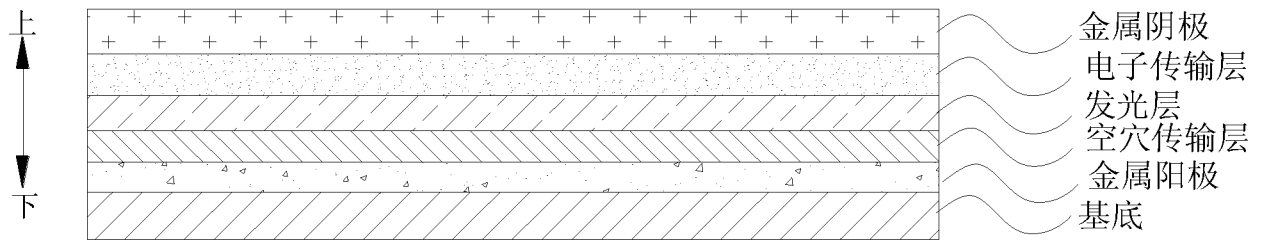


图 2

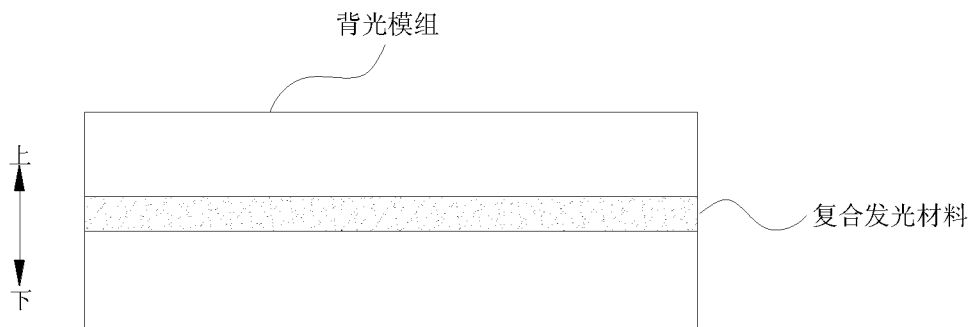


图 3

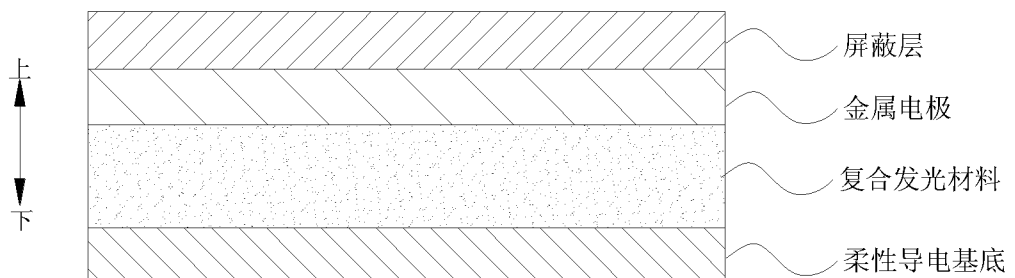


图 4

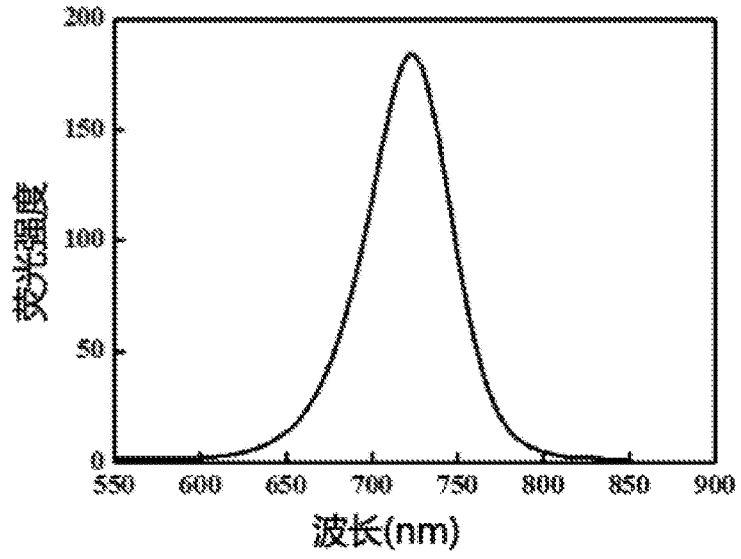


图 5

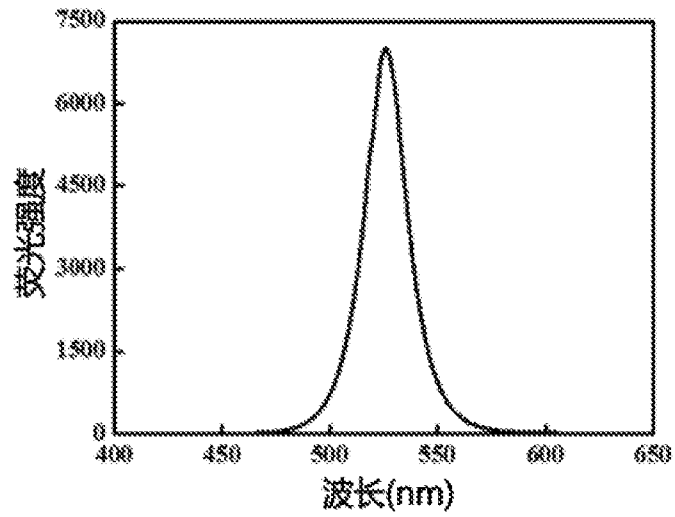


图 6

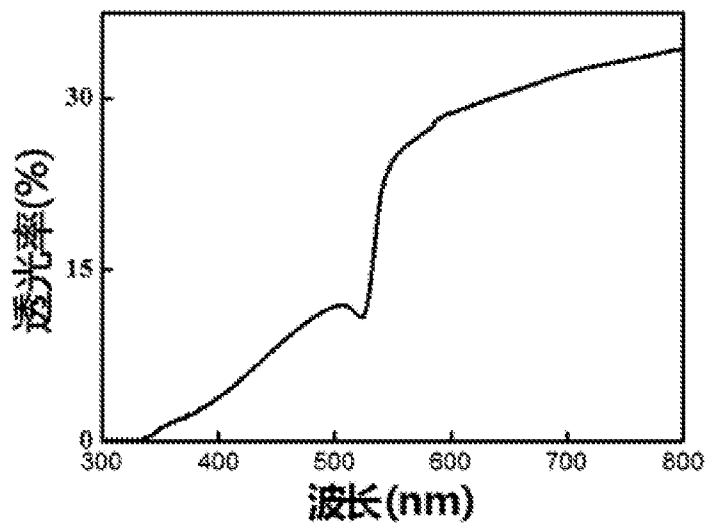


图 7

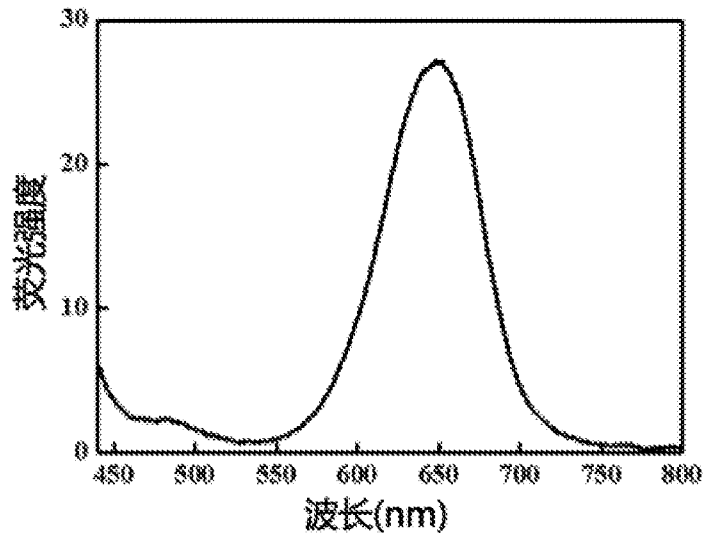


图 8

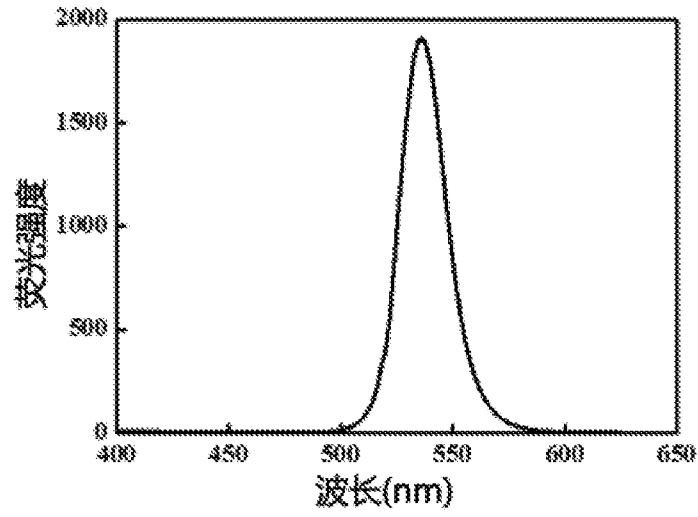


图 9

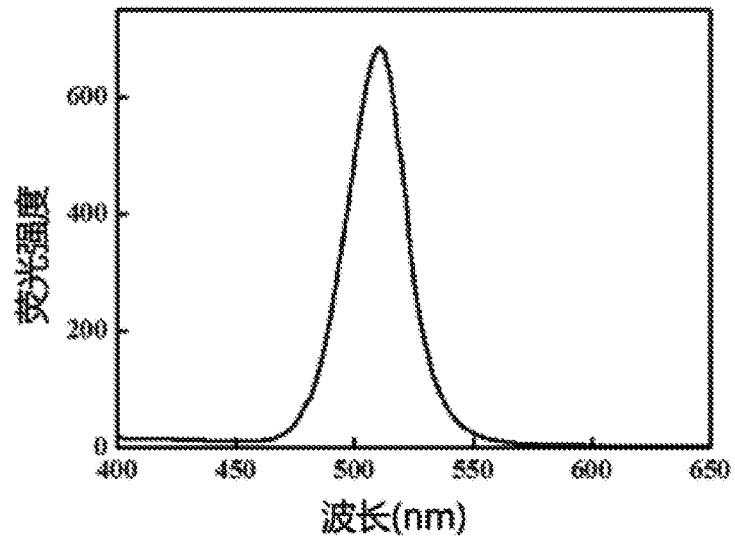


图 10

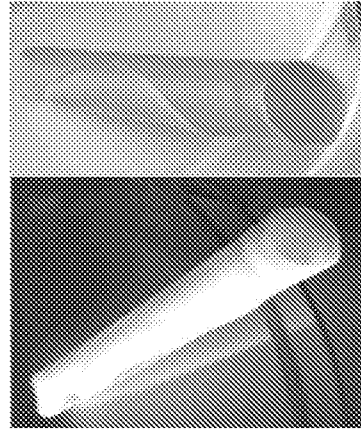


图 11

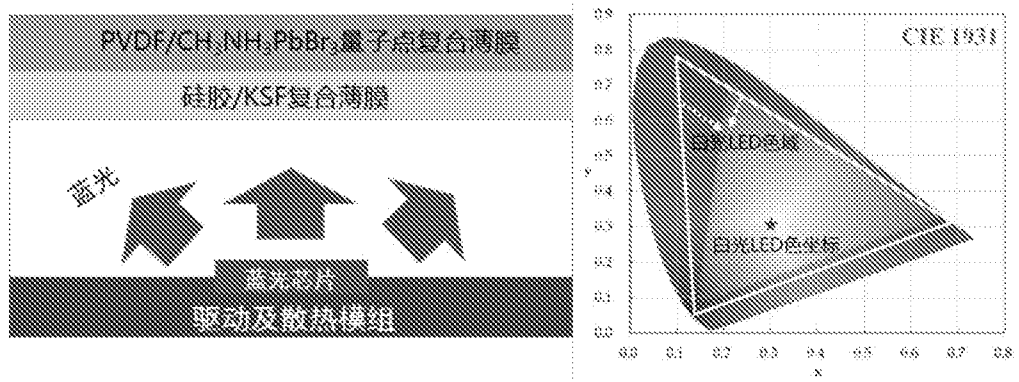


图 12

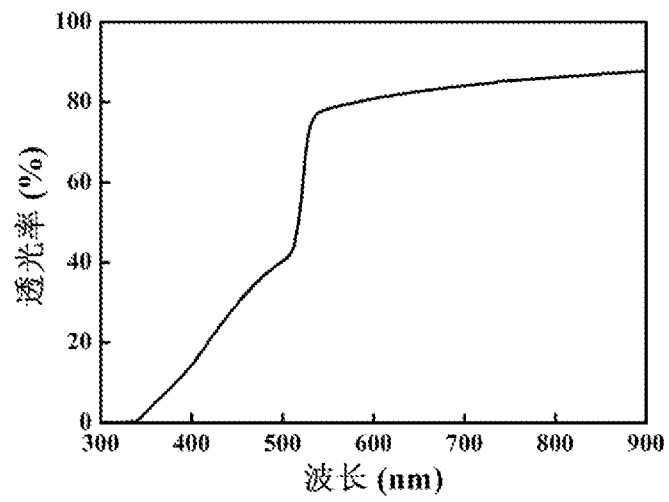


图 13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/082009**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/75 (2006.01) i; C09K 11/06 (2006.01) i; B82Y 20/00 (2011.01) i; H01L 51/42 (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, 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)

CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, ACS: matrix, calcium titanate, composite?, nano+, polymer, perovskite, lighting, resin

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104861958 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 26 August 2015 (26.08.2015), description, paragraphs 18-19 and 31-35, and embodiments 3-4, 8 and 15-16	1-9, 12-26, 29-37, 39-44
PY	CN 104861958 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 26 August 2015 (26.08.2015), description, paragraphs 18-19 and 31-35, and embodiments 3-4, 8 and 15-16	10-11, 27-28, 38
Y	CN 104388089 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 04 March 2015 (04.03.2015), description, paragraphs 7-17, and embodiments 1-13	10-11, 27-28, 38
PX	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.), 12 May 2016 (12.05.2016), description, paragraphs 74-167	1-9, 12-26, 29-37, 39-44
PY	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.), 12 May 2016 (12.05.2016), description, paragraphs 74-167	10-11, 27-28, 38
X	CN 104300083 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 21 January 2015 (21.01.2015), description, paragraphs 6-14	1-9, 12-26, 29-37, 39-44

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
22 July 2016 (22.07.2016)

Date of mailing of the international search report  
**19 August 2016 (19.08.2016)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer  
**YAN, Yan**  
Telephone No.: (86-10) **82246845**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/082009**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103681886 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE, ACADEMY OF SCIENCES), 26 March 2014 (26.03.2014), description, paragraphs 5-36	1-44
A	CN 102544530 A (YANSHAN UNIVERSITY), 04 July 2012 (04.07.2012), description, paragraphs 5-9	1-44
X	LI, Guangru et al. "Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix", NANO LETT., vol. 15, 24 February 2015 (24.02.2015), pages 2640 and 2644	1-9, 12-26, 29-37, 39-44
Y	LI, Guangru A et al. "Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix", NANO LETT., vol. 15, 24 February 2015 (24.02.2015), pages 2640 and 2644	10-11, 27-28, 38



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2016/082009**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104861958 A	26 August 2015	None	
CN 104388089 A	04 March 2015	WO 2016070713 A1	12 May 2016
WO 2016072806 A2	12 May 2016	WO 2016072806 A3	23 June 2016
		KR 20160055092 A	17 May 2016
CN 104300083 A	21 January 2015	None	
CN 103681886 A	26 March 2014	None	
CN 102544530 A	04 July 2012	CN 102544530 B	06 August 2014

<p>A. 主题的分类</p> <p>C09K 11/75(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; H01L 51/42(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09K, B82Y, H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, ACS:纳米, 复合材料, 基质, 发光, 聚合物, 树脂, 钛酸钙, 钙钛矿, composite?, nano+, polymer, perovskite, lighting, resin</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16</td> <td>1-9、12-26、29-37、39-44</td> </tr> <tr> <td>PY</td> <td>CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16</td> <td>10-11、27-28、38</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104388089 A (北京理工大学) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 说明书第7-17段, 实施例1-13</td> <td>10-11、27-28、38</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段</td> <td>1-9、12-26、29-37、39-44</td> </tr> <tr> <td>PY</td> <td>WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段</td> <td>10-11、27-28、38</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104300083 A (中国科学院广州能源研究所) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第6-14段</td> <td>1-9、12-26、29-37、39-44</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	PX	CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16	1-9、12-26、29-37、39-44	PY	CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16	10-11、27-28、38	Y	CN 104388089 A (北京理工大学) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 说明书第7-17段, 实施例1-13	10-11、27-28、38	PX	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段	1-9、12-26、29-37、39-44	PY	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段	10-11、27-28、38	X	CN 104300083 A (中国科学院广州能源研究所) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第6-14段	1-9、12-26、29-37、39-44
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16	1-9、12-26、29-37、39-44																					
PY	CN 104861958 A (北京理工大学) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第18-19, 31-35段, 实施例3-4, 8, 15-16	10-11、27-28、38																					
Y	CN 104388089 A (北京理工大学) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 说明书第7-17段, 实施例1-13	10-11、27-28、38																					
PX	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段	1-9、12-26、29-37、39-44																					
PY	WO 2016072806 A2 (POSTECH ACAD. IND. FOUND.) 2016年 5月 12日 (2016 - 05 - 12) 说明书第74-167段	10-11、27-28、38																					
X	CN 104300083 A (中国科学院广州能源研究所) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第6-14段	1-9、12-26、29-37、39-44																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p>																							
<p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&amp;” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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	“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)	“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	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“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												
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																						
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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																						
“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)	“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																						
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																						
“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																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 7月 22日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 8月 19日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>严艳</p> <p>电话号码 (86-10)82246845</p>																						

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	CN 103681886 A (中国科学院物理研究所) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第5-36段	1-44
A	CN 102544530 A (燕山大学) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第5-9段	1-44
X	LI Guangru 等. "Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix" Nano Lett., 第15卷, 2015年 2月 24日 (2015 - 02 - 24), 第2640 2644页	1-9、12-26、 29-37、39-44
Y	LI Guangru 等. "Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix" Nano Lett., 第15卷, 2015年 2月 24日 (2015 - 02 - 24), 第2640 2644页	10-11、27-28、38

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/082009

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	104861958	A	2015年 8月 26日	无			
CN	104388089	A	2015年 3月 4日	WO	2016070713	A1	2016年 5月 12日
WO	2016072806	A2	2016年 5月 12日	WO	2016072806	A3	2016年 6月 23日
				KR	20160055092	A	2016年 5月 17日
CN	104300083	A	2015年 1月 21日	无			
CN	103681886	A	2014年 3月 26日	无			
CN	102544530	A	2012年 7月 4日	CN	102544530	B	2014年 8月 6日