



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110752304 A

(43)申请公布日 2020.02.04

(21)申请号 201810820799.7

(22)申请日 2018.07.24

(71)申请人 TCL集团股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术
开发区十九号小区

(72)发明人 叶炜浩

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

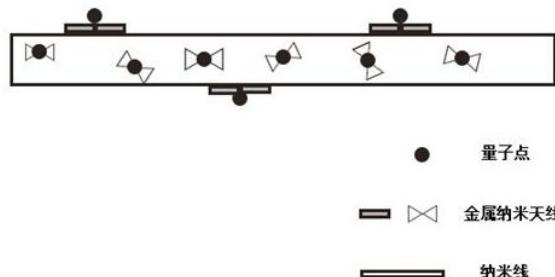
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种复合材料及其制备方法与量子点发光
二极管

(57)摘要

本发明公开一种复合材料及其制备方法与
量子点发光二极管，所述复合材料包括：纳米线；
领结状金属纳米天线，所述领结状金属纳米天线
结合在所述纳米线表面；双官能团偶联剂，所述
双官能团偶联剂的第一官能团与所述领结状金
属纳米天线结合，所述双官能团偶联剂的第二官
能团与量子点结合。纳米线具有良好的载流子运
输能力，领结状金属纳米天线通过表面等离子体
耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场，通
过领结状金属纳米天线能够将纳米线上的电子
传输到所述量子点上，并且在磁场作用下使量子
点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光
强度。



1. 一种复合材料，其特征在于，包括：

纳米线；

领结状金属纳米天线，所述领结状金属纳米天线结合在所述纳米线表面；

双官能团偶联剂，所述双官能团偶联剂的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合，所述双官能团偶联剂的第二官能团与量子点结合。

2. 根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述第一官能团选自羧基或硅烷氨基；和/或所述第二官能团选自胺基或巯基。

3. 根据权利要求2所述的复合材料，其特征在于，所述双官能团偶联剂选自硫羧酸、含巯基的硅烷偶联剂和氨基酸中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述领结状金属纳米天线选自领结状金纳米天线、领结状银纳米天线、领结状铂纳米天线和领结状铝纳米天线中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述纳米线选自硅纳米线、碲纳米线、硒纳米线、氧化锌纳米线、氧化钛纳米线、氧化锡纳米线、氧化锰纳米线、氧化铝纳米线、氧化镓纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3，4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚苯胺纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线、聚甲基丙烯酸甲酯纳米线和聚吡咯纳米线中的一种或多种。

6. 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括：

提供纳米线，所述纳米线表面结合有领结状金属纳米天线；

提供被保护的双官能团偶联剂，所述被保护的双官能团偶联剂含有第一官能团和第二官能团，所述第二官能团被保护基团保护；

将所述纳米线与所述被保护的双官能团偶联剂混合，使所述双官能团偶联剂中的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合，得到第一中间复合材料；

脱去第一中间复合材料中的保护基团，得到第二中间复合材料；

将所述第二中间复合材料与量子点混合，使所述第二中间复合材料中的第二官能团与所述量子点结合，得到所述复合材料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述第一官能团选自羧基或硅烷氨基；和/或所述第二官能团选自胺基或巯基。

8. 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述被保护的双官能团偶联剂选自被保护基团保护的硫羧酸、被保护基团保护的含巯基的硅烷偶联剂和被保护基团保护的氨基酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述领结状金属纳米天线选自领结状金纳米天线、领结状银纳米天线、领结状铂纳米天线和领结状铝纳米天线中的一种或多种；和/或，

所述纳米线选自硅纳米线、碲纳米线、硒纳米线、氧化锌纳米线、氧化钛纳米线、氧化锡纳米线、氧化锰纳米线、氧化铝纳米线、氧化镓纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3，4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚苯胺纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线、聚甲基丙烯酸甲酯纳米线和聚吡咯纳米线中的一种或多种。

10. 一种量子点发光二极管，所述量子点发光二极管包括量子点发光层，其特征在于，所述量子点发光层的材料包括权利要求1-5任一项所述复合材料。

一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及量子点技术领域，尤其涉及一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管。

背景技术

[0002] 现今主流的显示技术是LCD显示技术，需要用背光源，存在着功耗居高不下，结构工艺复杂，成本高等诸多缺限。当量子点取代传统的荧光粉，可极大地提升显示屏的色域。量子点在背光源模组中的应用表明，显示屏色域可从72% NTSC 提升至110% NTSC。然而，当量子点摆脱背光源技术，利用有源矩阵量子点发光二极管显示器件时，相较于传统的背光源LCD，自发光的QLED在黑色表现、高亮度条件等场景下的显示效果更加突出、功耗更小、可适应的温度范围更宽广，并可以制备色域高达130%NTSC的显示屏。

[0003] 量子点具有优异的光学性质，包括全光谱发光峰位连续可调、色纯度高、稳定性好，是一种优异的发光和光电材料。量子点显示是利用量子点的特殊性能来实现高性能、低成本的显示技术，其色域值可以高达130%NTSC色域左右，超过传统的显示技术色域的覆盖率，展现出极致画质，从而更加自然原色的展现画面。然而，量子点表面包覆着较长的油酸碳链形成势垒阻碍载流子的运动，导致器件中载流子的运输能力低，限制了其在光电子器件上的应用。

[0004] 一维结构的纳米线由于存在量子限域效应，具有独特的电子传输性能，在室温下具有很高的电子和空穴迁移率，使得其可以作为性能优良的导电沟道材料。

[0005] 领结状金属纳米天线是触发和控制表面反应动力学、选择性和空间定位的有力工具。由金属材料形成的领结纳米天线在诸如单分子荧光增强、单粒子捕获等应用中具有重要意义。同时，在领结状天线的中间交汇点(馈电点)，通过将外界激发能量集中可以形成电磁场，电磁场具有密集的磁感线，能够提供非常高的磁场增强。

[0006] 针对以上，本发明提出一种纳米线、量子点以及领结状金属纳米天线的复合材料提高量子点的发光效率。

发明内容

[0007] 鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管，旨在解决现有量子点表面包覆着较长的油酸碳链形成势垒阻碍载流子的运动，导致载流子的运输能力低，限制了其在光电器件上的应用的问题。

[0008] 本发明的技术方案如下：

一种复合材料，包括：

纳米线；

领结状金属纳米天线，所述领结状金属纳米天线结合在所述纳米线表面；

双官能团偶联剂，所述双官能团偶联剂的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合，所述双官能团偶联剂的第二官能团与量子点结合。

[0009] 一种复合材料的制备方法,包括:

提供纳米线,所述纳米线表面结合有领结状金属纳米天线;

提供被保护的双官能团偶联剂,所述偶联剂含有第一官能团和第二官能团,所述第二官能团被保护基团保护;

将所述纳米线与所述双官能团偶联剂混合,使所述双官能团偶联剂中的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合,得到第一中间复合材料;

脱去第一中间复合材料中的保护基团使第二官能团脱去保护,得到第二中间复合材料;

将所述第二中间复合材料与量子点混合,使所述第二中间复合材料中的第二官能团与所述量子点结合,得到所述复合材料。

[0010] 有益效果:

纳米线具有良好的载流子运输能力,领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场,通过领结状金属纳米天线能够将传输到纳米线上的电子传输到所述量子点上,并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。

附图说明

[0011] 图1为本发明提供的一种复合材料的结构示意图。

具体实施方式

[0012] 本发明提供一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0013] 本发明提供一种复合材料,如图1所示,包括:纳米线;

领结状金属纳米天线,所述领结状金属纳米天线结合在所述纳米线表面;

双官能团偶联剂,所述双官能团偶联剂的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合,所述双官能团偶联剂的第二官能团与量子点结合。

[0014] 纳米线具有良好的载流子运输能力,领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场,通过领结状金属纳米天线能够将传输到纳米线上的电子传输到所述量子点上,并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。

[0015] 在一种优选的实施方式中,所述领结状金属纳米天线选自领结状金纳米天线、领结状银纳米天线、领结状铂纳米天线和领结状铝纳米天线等中的一种或多种。采用所述金属材料的领结状金属纳米天线,具有更大的带宽,能够避免发光体和纳米线的光谱不匹配;并且能够更好的将金属的等离子波导集中,产生具有适当磁感线密度的电磁场。

[0016] 在一种优选的实施方式中,所述第一官能团选自羧基或硅烷氧基。在另一种优选的实施方式中,所述第二官能团选自胺基或巯基。在另一种优选的实施方式中,所述双官能团配体选自硫羧酸、含巯基的硅烷偶联剂和氨基酸中的一种或多种。作为优选的举例,所述硫羧酸选自3-巯基丙酸、4-巯基丁酸、6-巯基己酸、8-巯基辛酸、11-巯基十一酸、12-巯基十

二酸、14-巯基十四酸和16-巯基十六酸等中的一种或多种；所述含巯基的硅烷偶联剂选自 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -巯乙基三甲氧基硅烷、 β -巯乙基甲基二甲氧基硅烷和 β -巯乙基甲基二乙氧基硅烷等中的一种或多种；所述氨基酸选自甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、半胱氨酸、苯丙氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、赖氨酸、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、戊酰胺、己酰胺和天冬酰胺等中的一种或多种。第二官能团巯基和氨基均含有孤对电子基团，容易与量子点表面的金属离子（如 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ）结合，有效地钝化量子点表面缺陷，从而提高量子点发光效率。在一种具体的实施方式中，可以通过将第二官能团采用保护基团保护后，使第一官能团（如羧基或硅烷氧基）与领结状金属纳米天线结合，实现偶联剂与领结状金属纳米天线连接结合。优选的，第二官能团为巯基，这是因为相比于氨基，巯基与量子点作用更强，结合更稳定。

[0017] 在一种优选的实施方式中，所述量子点选自C、CdSe、ZnSe、PbSe、CdTe、ZnO、InP、GaN、GaP、AlP、InN、ZnTe、InAs、GaAs、CdZnS、CdZnSe、CdSeS、PbSeS、ZnCdTe、CdS/ZnS、CdZnS/ZnS、CdZnSe/ZnSe、CdSeS/CdSeS/CdS、CdSe/CdZnSe/CdZnSe/ZnSe、CdZnSe/CdZnSe/ZnSe、CdS/CdZnS/CdZnS/ZnS、NaYF₄、NaCdF₄、CdZnSeS、CdSe/ZnS、CdZnSe/ZnS、CdSe/CdS/ZnS、CdSe/ZnSe/ZnS、CdZnSe/CdZnS/ZnS和InP/ZnS等不限于此中的一种或多种。

[0018] 在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、碲纳米线、硒纳米线、氧化锌纳米线、氧化钛纳米线、氧化锡纳米线、氧化锰纳米线、氧化铝纳米线、氧化镓纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3,4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚苯胺纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线、聚甲基丙烯酸甲酯纳米线和聚吡咯纳米线等不限于此中的一种或多种。进一步在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、硒纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3,4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线和聚吡咯纳米线中的一种或多种，该纳米线具有较好的导电能力，电子传导能力较强。再进一步在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、硒纳米线、二氧化硅纳米线和氮化硅纳米线中的一种或多种，采用所述材料的纳米线不仅有较好的导电能力，由于纳米线具有出色的热学和机械性能，有利于制备优良光、机械性能的器件。同时，表面接枝的材料还能够有效地钝化量子点表面缺陷，从而提高量子点发光效率。

[0019] 在一种优选的实施方式中，所述纳米线的直径为40-100nm，该范围下的纳米线具有更大的表面积来复合领结状金属纳米天线，从而进一步提高复合材料的性能。

[0020] 本发明还提供一种复合材料的制备方法，其中，包括步骤：

步骤S100、提供纳米线，所述纳米线表面结合有领结状金属纳米天线；

步骤S200、提供双官能团偶联剂，所述双官能团偶联剂含有第一官能团和第二官能团，所述第二官能团被保护基团保护；

步骤S300、将所述纳米线与所述双官能团偶联剂混合，使所述双官能团偶联剂中的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合，得到第一中间复合材料；

步骤S400、脱去第一中间复合材料中的保护基团使第二官能团脱去保护，得到第二中间复合材料；

步骤S500、将所述第二中间复合材料与量子点混合，使所述第二中间复合材料中的第二官能团与所述量子点结合，得到所述复合材料。

[0021] 在一种优选的实施方式中，所述步骤S100中，通过光刻技术在所述纳米线表面制备领结状金属纳米天线，得到表面结合领结状金属纳米天线的纳米线。进一步在一种优选的实施方式中，所述通过光刻技术在所述纳米线表面制备领结状金属纳米天线的方法具体包括：

步骤S101、配制光刻胶稀释液，注射泵的流量为0.2-0.5mL/min，然后在10-50mm/s速度下在纳米线上进行压电雾化涂覆光刻胶稀释液；其中，所述光刻胶稀释液可以为体积比(4-8):1的二甲苯与光刻胶配制；

步骤S102、对覆盖光刻胶的纳米线进行曝光处理，在曝光过程中，室内压力为(5-8)×10⁻⁶ mbar，加速电压为10-20 kV，电子束聚焦于待沉积的区域，曝光时间为200-300 ns/nm²，对待沉积的区域的光刻胶进行刻蚀；

步骤S103、曝光结束后利用惰性气体离子束清除被刻蚀的光刻胶，在待沉积的区域形成沉积图案；

步骤S104、然后用金属离子束溅射于沉积图案，金属层的溅射速率为3-5 nm/min，在纳米线上沉积形成领结状金属纳米天线；

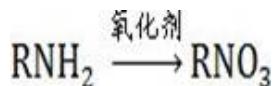
步骤S105、在离子蚀刻过程中残留的光刻胶通过臭氧紫外线去除，最终得到表面结合领结状金属纳米天线的纳米线。

[0022] 在一种优选的实施方式中，所述领结状金属纳米天线选自领结状金纳米天线、领结状银纳米天线、领结状铂纳米天线和领结状铝纳米天线等中的一种或多种。这是因为金、银、铂、铝可以比较稳定地制备成纳米级别的颗粒，而且采用离子溅射法可以使上述金属纳米天线沉积在指定区域。

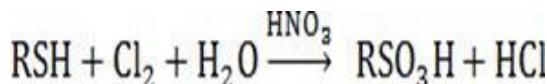
[0023] 在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、碲纳米线、硒纳米线、氧化锌纳米线、氧化钛纳米线、氧化锡纳米线、氧化锰纳米线、氧化铝纳米线、氧化镓纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3,4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚苯胺纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线、聚甲基丙烯酸甲酯纳米线和聚吡咯纳米线等不限于此中的一种或多种。进一步在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、硒纳米线、二氧化硅纳米线、氮化硅纳米线、聚3,4-乙烯二氧噻吩纳米线、聚乙炔纳米线、聚甲基丙烯酸羟乙酯纳米线和聚吡咯纳米线中的一种或多种，该纳米线具有较好的导电能力，电子传导能力较强。再进一步在一种优选的实施方式中，所述纳米线选自硅纳米线、硒纳米线、二氧化硅纳米线和氮化硅纳米线中的一种或多种，采用所述材料的纳米线在光刻过程中较稳定。

[0024] 在一种优选的实施方式中，所述步骤S200中，所述第二官能团选自氨基或巯基。也就是说，所述氨基或巯基被保护基团保护。下面以氨基或巯基为例，对氨基和巯基的保护过程结合化学式分别作介绍。

[0025] 氨基：在酸性条件下，采用氧化剂(如过氧化氢)氧化氨基为硝基，其反应式如下：



巯基：在酸性条件下，采用氯气将巯基氧化为磺酸基，其反应式如下：

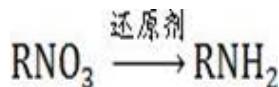


在一种优选的实施方式中，所述步骤S300包括：按摩尔比(0.03-0.05):(0.2-0.6)将所

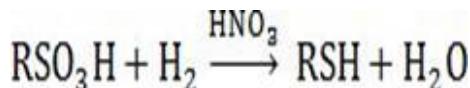
述纳米线与所述双官能团偶联剂混合于第一溶剂(如4-二氧六烷)中,分散20-40 min后,使所述双官能团偶联剂中的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合,结合的条件为70-90 °C下反应3-5 h,得到第一中间复合材料。

[0026] 在一种优选的实施方式中,所述步骤S400中,所述第二官能团选自氨基或巯基。也就是说,使被保护基团保护的所述氨基或巯基脱去保护。见步骤S200中所述,所述氨基被保护基团保护后被氧化为硝基,所述巯基被保护基团保护后被氧化为磺酸基。下面以被保护基团保护的氨基或巯基为例,对氨基和巯基的除去保护过程结合化学式分别作介绍。

[0027] 氨基:在酸性条件下,用还原剂(如氢气)将硝基还原为氨基,其反应式如下:



巯基:在酸性条件下,用还原剂(如氢气、硼氢化钠)还原磺酸基为巯基,其反应式如下:



在一种优选的实施方式中,所述步骤S500包括:按摩尔比(0.1-0.3):(1-2)将所述第二中间复合材料与量子点混合于第二溶剂(如四氢呋喃)中,使所述第二中间复合材料中的第二官能团与所述量子点结合,结合的条件为25-35°C下反应20-35h,得到所述复合材料。

[0028] 本发明利用具有较大比表面积的纳米线作为基体,通过光刻技术在纳米线上沉积领结状金属纳米天线,然后通过化学表面修饰的方法利用双官能团配体对纳米线上的领结状金属纳米天线进行表面修饰,最后将量子点接枝到所述领结状金属纳米天线上,得到所述复合材料。纳米线具有良好的载流子运输能力,领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场,通过领结状金属纳米天线能够将传输到纳米线上的电子传输到所述量子点上,并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。

[0029] 本发明还提供一种量子点发光二极管,所述量子点发光二极管包括量子点发光层,其中,所述量子点发光层的材料包括本发明所述复合材料。

[0030] 在量子点发光二极管中,电子从电子传输层导入量子点发光层,由于纳米线的量子限域效应,使其具有良好的载流子运输能力,因此,电子通过纳米线依次经过领结状金属纳米天线和双官能团偶联剂传递给量子点。在这过程中,由于纳米金属的等离子体波导不集中,偶极子的能量容易损失,发生辐射猝灭。纳米线具有良好的载流子运输能力,领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场,通过领结状金属纳米天线能够将传输到纳米线上的电子传输到所述量子点上,并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。

[0031] 下面通过实施例对本发明进行详细说明。

[0032] 实施例1

本实施例所述复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1、配制体积比为8:1的二甲苯与光刻胶的光刻胶稀释液,注射泵的流量为0.5mL/min,然后在30mm/s速度下在硅纳米线上进行压电雾化涂覆光刻胶稀释液;

2、对覆盖光刻胶的硅纳米线进行曝光处理,在曝光过程中,室内压力为 7×10^{-6} mbar,加速电压为15kV;电子束聚焦于待纳米金沉积的区域,曝光时间为250ns/nm²,对待纳

米金沉积的区域的光刻胶进行刻蚀；被刻蚀的光刻胶利用在0.6keV,10A下的Ar⁺离子束清除，在待沉积的区域形成沉积图案；然后用Au离子束溅射于沉积图案，溅射速率为4nm/min，在硅纳米线上沉积形成领结状纳米金天线；用臭氧紫外线除去离子蚀刻过程中残留的光刻胶，最终得到表面结合领结状纳米金天线的硅纳米线；

3、于20mL水中，用移液管移入4mL硝酸(酸性条件下反应)；通入氯气(氯气为氧化剂，用于将巯基氧化为磺酸基)，气流量为1mL/h，维持反应温度在35℃，反应1h；冷却后，析出大量晶体；抽滤，用少量冰水洗涤，得白色粉末，真空干燥，得到巯基保护的16-巯基十六酸；

4、将0.1mol巯基保护的16-巯基十六酸与1g表面结合领结状金天线的硅纳米线溶于20mL 4-二氧六烷中，超声分散30 min，然后加热至100℃反应2h，最后用乙醇清洗，烘干，得到16-巯基十六酸修饰的硅纳米线；

5、将上述16-巯基十六酸修饰的硅纳米线置于20mL水，用移液管移入4mL硝酸，通入氢气，气流量为2mL/h，温度为50℃，反应1.5h；用少量去离子水清洗，将所述16-巯基十六酸修饰的硅纳米线中保护的巯基释放出来；

6、将1g巯基释放的16-巯基十六酸修饰的硅纳米线、0.5g量子点和20mL四氢呋喃加入至50mL烧瓶中，常温下搅拌反应5h，然后用乙醇清洗，得到所述复合材料。

[0033] 实施例2

本实施例所述复合材料的制备方法，包括以下步骤：

1、配制体积比为5:1的二甲苯与光刻胶的光刻胶稀释液，注射泵的流量为0.45mL/min，然后在50mm/s速度下通过压电雾化喷涂方法在二氧化硅纳米线上涂覆光刻胶稀释液；

2、对覆盖光刻胶的二氧化硅纳米线进行曝光处理，在曝光过程中，室内压力为 6×10^{-6} mbar，加速电压设为10kV；电子束聚焦于待纳米银沉积的区域，曝光时间为230ns/nm²，对待纳米银沉积的区域的光刻胶进行刻蚀；被刻蚀的光刻胶利用在0.75keV,6A下的Ar⁺离子束清除，在待沉积的区域形成沉积图案；然后用Ag离子束溅射于沉积图案，溅射速率为5nm/min，在二氧化硅纳米线上沉积形成领结状纳米银天线；用臭氧紫外线除去离子蚀刻过程中残留的光刻胶，最终得到表面结合领结状金属纳米银天线的二氧化硅纳米线；

3、在0℃下，将1mL丙醇、0.2mol三苯基膦(用作催化剂)和0.5mol硫代苯甲酸加入到5mL的四氢呋喃中，抽真空充氮气15min。逐滴加入0.5mol偶氮二甲酸二乙酯(用作催化剂)与1mL甲苯的混合溶液；该反应混合物在冰浴下反应2h后，常温下反应6h；抽滤，用少量冰水洗涤，得白色粉末，真空干燥，得到巯基保护的硫代苯甲酸；

4、将0.15mol的巯基保护的硫代苯甲酸与1g表面结合领结状纳米银天线的二氧化硅纳米线溶于20mL 4-二氧六烷中，超声分散30min，然后加热至80℃反应1.5h，最后用乙醇清洗，烘干，得到硫代苯甲酸修饰的二氧化硅纳米线；

5、将上述硫代苯甲酸修饰的二氧化硅纳米线置于20mL水中，用移液管移入3mL氢氧化钠，加入3g硼氢化钠(用作还原剂)，温度为50℃，反应1.5h；用少量去离子水清洗，将所述硫代苯甲酸修饰的二氧化硅纳米线中保护的巯基释放出来；

6、将1.5g巯基释放的硫代苯甲酸修饰的二氧化硅纳米线、0.8g量子点和25mL四氢呋喃加入至50mL烧瓶中，80℃下搅拌反应10 h，然后用乙醇清洗，得到所述复合材料。

[0034] 实施例3

本实施例所述复合材料的制备方法，包括以下步骤：

1、配制体积比为6:1的二甲苯与光刻胶的光刻胶稀释液，注射泵的流量为0.45mL/min，然后在45mm/s速度下通过压电雾化喷涂方法在聚乙炔纳米线上涂覆光刻胶稀释液；

2、对覆盖光刻胶的聚乙炔纳米线进行曝光处理，在曝光过程中，室内压力为 7.5×10^{-6} mbar，加速电压设为13kV；电子束聚焦于待纳米银沉积的区域，曝光时间为280ns/nm²，对待纳米银沉积的区域的光刻胶进行刻蚀；被刻蚀的光刻胶利用在0.7keV, 7A下的Ar⁺离子束清除，在待沉积的区域形成沉积图案；然后用Pt离子束溅射于沉积图案，溅射速率为4.5nm/min，在聚乙炔纳米线上沉积形成领结状纳米铂天线；用臭氧紫外线除去离子蚀刻过程中残留的光刻胶，最终得到表面结合领结状纳米铂天线的聚乙炔纳米线；

3、将0.08mol丙氨酸，溶于50mL浓硫酸中，在冰浴冷却下滴入30%双氧水(60mL)和过硫酸铵(3mol)，温度不超过20℃，混合物在50℃左右搅拌反应5h；反应毕，将反应液倒入冰水中，将析出的沉淀抽滤，冷水洗涤，干燥，得到浅黄色晶体，即得到氨基保护的丙氨酸；

4、将0.18mol氨基保护的丙氨酸与1g上述表面结合领结状纳米铂天线的聚乙炔纳米线溶于20mL 4-二氧六烷中，然后加热至100℃反应5h，最后用乙醇清洗，烘干，得到丙氨酸修饰的聚乙炔纳米线；

5、把0.1g锌粉和上述丙氨酸修饰的聚乙炔纳米线置于30mL水中，用稀盐酸调节pH值为6，混合液置于反应烧瓶内，通氢驱赶空气，于油浴中恒温20℃，反应3h；用少量去离子水清洗，将所述丙氨酸修饰的聚乙炔纳米线中保护的氨基释放出来；

6、将1.8g氨基释放的丙氨酸修饰的聚乙炔纳米线、0.5g量子点和28mL四氢呋喃加入至50mL烧瓶中，100℃下搅拌反应15h，然后用乙醇清洗，得到所述复合材料。

[0035] 综上所述，本发明提供一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管，纳米线具有良好的载流子运输能力，领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场，通过领结状金属纳米天线能够将纳米线上的电子传输到所述量子点上，并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。

[0036] 应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

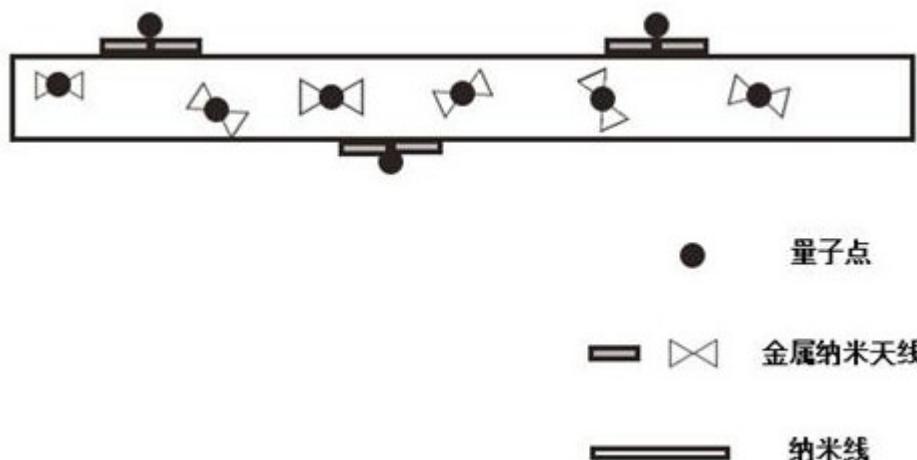
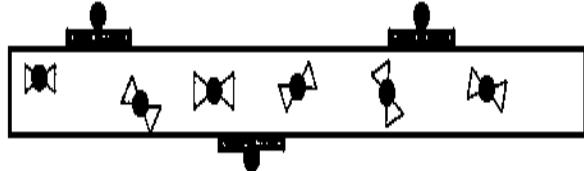


图1

专利名称(译)	一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管		
公开(公告)号	CN110752304A	公开(公告)日	2020-02-04
申请号	CN201810820799.7	申请日	2018-07-24
[标]申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
[标]发明人	叶炜浩		
发明人	叶炜浩		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 B82Y30/00		
CPC分类号	B82Y30/00 H01L51/502 H01L2251/301		
代理人(译)	王永文		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种复合材料及其制备方法与量子点发光二极管，所述复合材料包括：纳米线；领结状金属纳米天线，所述领结状金属纳米天线结合在所述纳米线表面；双官能团偶联剂，所述双官能团偶联剂的第一官能团与所述领结状金属纳米天线结合，所述双官能团偶联剂的第二官能团与量子点结合。纳米线具有良好的载流子运输能力，领结状金属纳米天线通过表面等离子体耦合共振作用能够形成具有方向性的电磁场，通过领结状金属纳米天线能够将纳米线上的电子传输到所述量子点上，并且在磁场作用下使量子点在电致发光过程中有更高的发光效率和发光强度。



量子点



纳米线