(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
2020 年 4 月 2 日 (02.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/063253 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 11/02 (2006.01) *B82Y 20/00* (2011.01)
H01L 51/50 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/103583

(22) 国际申请日: 2019 年 8 月 30 日 (30.08.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811155827.4 2018年9月30日 (30.09.2018) CN

(71) 申请人: **TCL 集 团 股 份 有 限 公 司 (TCL CORPORATION)** [CN/CN]; 中 国 广 东 省 惠 州 市 仲 恺 高 新 技 术 开 发 区 十 九 号 小 区, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: **聂志文 (NIE, Zhiwen)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **杨一行 (YANG, Yixing)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: **深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.)**; 中国广东省深圳市福田区园岭街道深南中路1014号报春大厦9楼（5号信箱）, Guangdong 518028 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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。

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) **发明名称:** 复合材料及其制备方法和应用

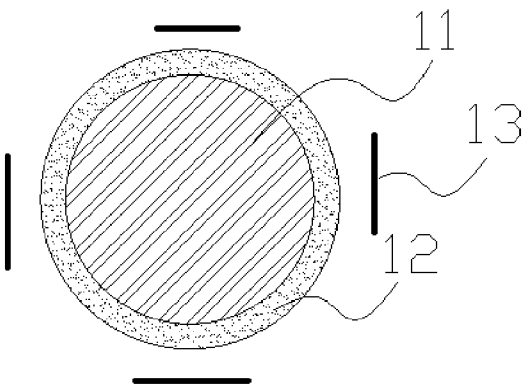


图 1

(57) **Abstract:** Provided are a composite material, and a preparation method therefor and an application thereof. The composite material comprises silica-coated quantum dots, and graphene nanosheets bound to the surface of the silica-coated quantum dots, wherein the silica-coated quantum dots comprises quantum dots and a silicon dioxide layer coated on the surface of the quantum dots, and the graphene nanosheets and the silicon dioxide layer are bound by means of $(O\text{-})_3Si\text{-}R_1\text{-}NHCO\text{-}R_3\text{-}CONH\text{-}R_2\text{-}Si(O\text{-})_3$ or $(O\text{-})_3Si\text{-}R_4\text{-}SCH_2CH_2\text{-}R_5\text{-}Si(O\text{-})_3$; R_1, R_2, R_4, and R_5 are independently selected from hydrocarbyl or a hydrocarbyl derivative, respectively; R_3 is selected from hydrocarbyl, a hydrocarbyl derivative, aryl, or an aryl derivative. The composite material can further improve the stability of the quantum dots without affecting inherent optical properties of the quantum dots, thereby improving the light-emitting efficiency.

WO 2020/063253 A1

[见续页]

(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：涉及一种复合材料及其制备方法和应用。所述复合材料包括二氧化硅包覆量子点，以及结合在所述二氧化硅包覆量子点表面的石墨烯纳米片；其中，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，且所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过(O-)$_3$Si-R$_1$-NHCO-R$_3$-CONH-R$_2$-Si(O-)$_3$或(O-)$_3$Si-R$_4$-SCH$_2$CH$_2$-R$_5$-Si(O-)$_3$结合，R$_1$、R$_2$、R$_4$、R$_5$分别独立选自烃基或烃基衍生物，R$_3$选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物。该复合材料能够在不影响量子点的固有光学性能的前提下进一步提高量子点的稳定性，从而提高发光效率。

复合材料及其制备方法和应用

本申请要求于2018年09月30日在中国专利局提交的、申请号为2018111558274、发明名称为“复合材料及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及纳米材料技术领域，具体涉及一种复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

量子点是一种颗粒半径小于或接近于激子波尔半径，通常由II-VI或III-V族元素组成的半导体纳米粒子。量子点受外界光或电致激发后，处于激发态的电子向较低能级跃迁，以光能的形式辐射能量，发出荧光。量子点具有制备简单、半峰宽窄、颗粒小无散射损失、发光效率高和光谱覆盖范围广等优点，在新型显示、照明和生物标记领域具有广泛的应用前景。

量子点在真正实现大规模商业化前，亟需解决的问题是其稳定性问题。一方面，量子点自身具有较小的尺寸分布，大多在10 nm以下，比表面积非常大，在制备和使用的过程中非常容易受环境因素的影响。比如：量子点长期暴露在空气中，空气中水、氧的接触会造成量子点表面存在大量的缺陷，从而大大降低其发光效率和使用寿命。另一方面，量子点表面具有大量的长链有机配体，这些有机配体在较高温度下不稳定，非常容易脱落，从而显著影响其QLED器件性能。因此，量子点自身稳定性差的问题极大的限制了量子点的广泛使用。现阶段，最常用的提高量子点稳定性的方法是采用聚合物或二氧化硅进行包覆，但是这些方法普遍存在一些不足，比如会增大量子点尺寸、损害量子点的表面，造成其发光效率降低。

因此，相关技术有待改进和发展。

技术问题

本申请实施例的目的之一在于：提供一种复合材料及其制备方法和应用，旨在解决现有量子点的稳定性差、发光效率低的技术问题。

技术解决方案

为解决上述技术问题，本申请实施例采用的技术方案是：

第一方面，提供了一种复合材料，所述复合材料包括二氧化硅包覆量子点，以及结合在所述二氧化硅包覆量子点表面的石墨烯纳米片；其中，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，且所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过$(O\text{-})_3Si\text{-}R_1\text{-}NHCO\text{-}R_3\text{-}CONH\text{-}R_2\text{-}Si(O\text{-})_3$或$(O\text{-})_3Si\text{-}R_4\text{-}SCH_2CH_2\text{-}R_5\text{-}Si(O\text{-})_3$结合，$R_1$、$R_2$、$R_4$、$R_5$分别独立选自烃基或烃基衍生物，$R_3$选自烃基、

烃基衍生物、芳基或芳基衍生物。

第二方面，提供了一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第一修饰剂，所述第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$ 或者$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$，其中，$R_1$选自烃基或烃基衍生物，$R_3$选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物；

提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第二修饰剂，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$或$(O-)_3Si-R_2-NH_2$，其中，$R_2$选自烃基或烃基衍生物，

将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；

其中，当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$；当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NH_2$。

以及，另一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第三修饰剂，所述第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 或$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$，其中，R_4、R_5分别独立选自烃基或烃基衍生物；

提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第四修饰剂，所述第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$或$(O-)_3Si-R_4-SH$；

将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；

其中，当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$；当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$。

第三方面，提供一种复合材料的应用，将本申请的上述复合材料或本申请的上述制备方法得到的复合材料用作量子点发光二极管的发光层材料。

有益效果

本申请实施例提供的复合材料的有益效果在于：一方面，石墨烯纳米片不仅具有优越的阻水/氧能力，可有效阻挡水/氧对量子点对侵蚀，从而避免外界环境对复合材料中的量子点的不可逆影响，而且石墨烯纳米片还具有优异的热传导性能，这样可以提高复合材料的热稳定性；另一方面，如果石墨烯纳米片直接与量子点接触时会造成量子点荧光猝灭的缺陷，而二氧化硅层包覆在量子点表面可以有效地避免石墨

烯纳米片直接与量子点接触，同时二氧化硅层可以进一步提高量子点的稳定性。因此，该特有结构的复合材料充分发挥各组分的优异性能，通过二氧化硅层和石墨烯纳米片的协同作用，能够在不影响量子点的固有光学性能的前提下进一步提高量子点的稳定性，从而提高发光效率。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图 1 是本申请一实施例提供的复合材料的示意图；

图 2 是本申请一实施例提供的石墨烯纳米片与二氧化硅层通过 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 结合的复合材料的结构通式示意图；

图 3 是本申请一实施例提供的石墨烯纳米片与二氧化硅层通过或 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$ 结合的复合材料的结构通式示意图；

图 4 是本申请一实施例提供的复合材料的制备方法流程示意图；

图 5 是本申请一实施例提供的复合材料的制备方法流程示意图。

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

需要理解的是，术语“第一”、“第二”、等仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

本申请一些实施例提供了一种复合材料，所述复合材料包括二氧化硅包覆量子点，以及结合在所述二氧化硅包覆量子点表面的石墨烯纳米片；其中，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，且所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 或 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$ 结合，R_1、R_2、R_4、R_5 分别独立选自烃基或烃基衍生物，R_3 选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物。

本申请实施例提供的复合材料由位于内部的量子点、包覆在该量子点表面的二氧化硅层以及结合在二氧化硅层外表面的石墨烯纳米片三部分组成，量子点表面可以直接形成二氧化硅层（即二氧化硅包覆量子点），但二氧化硅层不能和石墨烯纳米片直接连接，因此通过 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 或 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$ 将二氧化硅层与石墨烯纳米片有效连接起来，从而形成本申请实施例的复合材料；一方面，石墨烯纳米片不仅具有优越的阻水/氧能力，可有效阻挡水/氧对量子点对侵蚀，从而避免外界环境对复合材料中的量子点的不可逆影响，而且石墨烯纳米片还具有优异的热传导性能，这

样可以提高复合材料的热稳定性；另一方面，如果石墨烯纳米片直接与量子点接触时会造成量子点荧光猝灭的缺陷，而二氧化硅层包覆在量子点表面可以有效地避免石墨烯纳米片直接与量子点接触，同时二氧化硅层可以进一步提高量子点的稳定性。因此，该特有结构的复合材料充分发挥各组分的优异性能，通过二氧化硅层和石墨烯纳米片的协同作用，能够在不影响量子点的固有光学性能的前提下进一步提高量子点的稳定性，从而提高发光效率。

如图 1-3 所示，其中 11 为量子点，12 为二氧化硅层，13 为石墨烯纳米片；形成的两种复合材料的结构通式示意图分别如图 2、图 3 所示。

对于以$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合方式的结构形式，复合材料可以是“石墨烯纳米片$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$二氧化硅包覆量子点”，也可以是“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$石墨烯纳米片”；因该连接部位的结构对称，所以二氧化硅包覆量子点和石墨烯纳米片的两种连接方式都可以用图 2 所示的一种通式表示。

对于以$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合方式的结构形式，复合材料可以是“石墨烯纳米片$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$二氧化硅包覆量子点”，也可以是“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$石墨烯纳米片”；因该连接部位的结构不对称，所以二氧化硅包覆量子点和石墨烯纳米片的两种连接方式分别用图 3a 和图 3b 的通式表示。

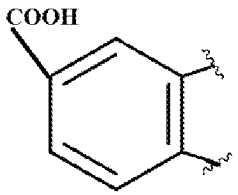
在一实施例中，本申请实施例提供的复合材料中，量子点包括但不限于 II-VI 族量子点、III-V 族量子点、IV-VI 族化合物、IV 族化合物、I−III−VI 族量子点的至少一种。具体地，包括 II-VI 族的 CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、CdTe、ZnTe；CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnTeS、CdSeS、CdSeTe、CdTeS；CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe；或 III-V 族的 InP、InAs、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP；InAsP；InNP、InNSb、GaAlNP、InAlNP、或 I−III−VI_2族的 $CuInS_2$、$CuInSe_2$、$AgInS_2$中以上任意一种或多种的组合等。量子点可以是单核量子点，也可以是核壳量子点。

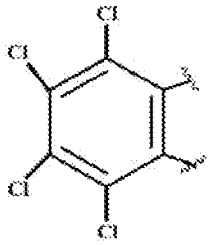
在一实施例中，本申请实施例提供的复合材料中，所述二氧化硅层的厚度为 2-20nm；如二氧化硅层的厚度太小，则量子点的稳定性不够，如二氧化硅层的厚度太厚，则影响量子点的发光性能；因此，在该厚度范围内，量子点的稳定性和发光性的综合效果最佳。

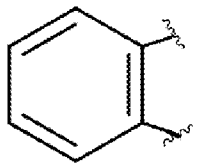
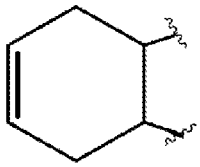
在一实施例中，本申请实施例提供的复合材料中，所述石墨烯纳米片的尺寸 2-20nm。具体地，不同尺寸的石墨烯纳米片和二氧化硅包覆量子点的复合可以有不同的存在方式，它们的相对尺寸不一样其包覆效果不同；当石墨烯的尺寸较大时，如 10-20nm，一个石墨烯纳米片中可以连接有多个（如两个以上）二氧化硅包覆量子点；当石墨烯的尺寸较适中时，如 5-10nm，一个二氧化硅包覆量子点表面会有 2~3 片的石墨烯纳米片；当石墨烯的尺寸较小时，如 2-5nm，一个二氧化硅包覆量子点表面会有较多（如 4 片以上）的石墨烯纳米片。

在一实施例中，本申请实施例提供的复合材料中，所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过

$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 结合，R_1 和 R_2 分别独立选自碳原子数为 2-20 的烃基或碳原子数为 2-20 的烃基衍生物，R_3 选自碳原子数为 2-20 的烃基、碳原子数为 2-20 的烃基衍生物、碳原子数为 6-20 的芳基或碳原子数为 6-20 的芳基衍生物。

在一实施例中，R_1 和 R_2 分别独立选自 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$和$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$中的任意一种；$R_3$ 选自 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、 

、 

、 
和 
中的任意一种。

在一实施例中，本申请实施例提供的复合材料中，所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$ 结合，R_4 和 R_5 分别独立选自碳原子数为 2-20 烃基或碳原子数为 2-20 烃基衍生物。在一实施例中，R_4 和 R_5 分别独立选自$-CH_2CH_2-$或$-CH_2CH_2CH_2-$。

另一方面，本申请实施例提供一种复合材料的制备方法，如图 4 所示，该制备方法包括以下步骤：

S01：提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第一修饰剂，所述第一修饰剂为 $(O-)_3Si-R_1-NH_2$ 或者 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$，其中，$R_1$ 选自烃基或烃基衍生物，R_3 选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物；

S02：提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第二修饰剂，所述第二修饰剂为 $(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$ 或 $(O-)_3Si-R_2-NH_2$，其中，R_2 选自烃基或烃基衍生物；

S03：将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 结合，得到复合材料；

其中，当第一修饰剂为 $(O-)_3Si-R_1-NH_2$ 时，所述第二修饰剂为 $(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$；当第一修饰剂为 $(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$ 时，所述第二修饰剂为 $(O-)_3Si-R_2-NH_2$。

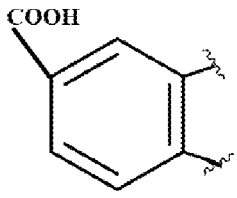
本申请实施例的复合材料的制备方法工艺简单、安全、易操作，先在二氧化硅包覆量子点表面和石墨烯纳米片表面各自进行修饰，使各自表面连上可以相互反应的修饰剂，这样通过表面连接的修饰剂

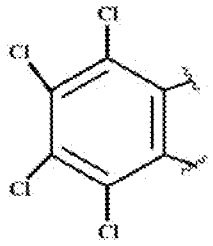
反应形成$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$，将二氧化硅包覆量子点和石墨烯纳米片连在一起，从而得到本申请实施例特有结构的复合材料。

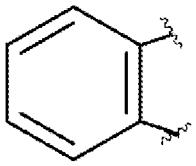
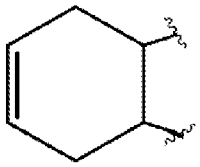
上述制备方法中，当所述第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$时，所述第一修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂，所述第二修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂与酸酐进行缩合反应得到的修饰剂。即，第一修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂（即氨基硅烷偶联剂），此时，将二氧化硅包覆量子点进行修饰处理的过程可以包括：直接用带氨基的硅烷偶联剂对二氧化硅包覆量子点进行氨基化改性，得到“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_1-NH_2$”。而第二修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂与酸酐进行缩合反应得到的修饰剂，此时，石墨烯纳米片进行修饰处理的过程可以包括：先用带氨基的硅烷偶联剂对石墨烯纳米片进行氨基化改性，然后与酸酐反应，得到“石墨烯纳米片$-(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$”。最后，通过“石墨烯纳米片$-(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$”与“$H_2N-R_1-Si(O-)_3$-二氧化硅包覆量子点”反应，生成复合材料（图2）。

或者，当所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NH_2$时，所述第二修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂，所述第一修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂与酸酐进行缩合反应得到的修饰剂。即，第一修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂（即氨基硅烷偶联剂）与酸酐缩合反应得到的修饰剂，此时，二氧化硅包覆量子点进行修饰处理的过程可以包括：先用带氨基的硅烷偶联剂对氧化硅包覆量子点进行氨基化改性，然后与酸酐反应，得到“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$”。而第二修饰剂选自带氨基的硅烷偶联剂，此时，石墨烯纳米片进行修饰处理的过程可以包括：直接用带氨基的硅烷偶联剂对石墨烯纳米片进行氨基化改性，生成“$H_2N-R_2-Si(O-)_3$-石墨烯纳米片”。最后，“石墨烯纳米片$-(O-)_3Si-R_2-NH_2$”与“$HOOC-R_3-CONH-R_1-Si(O-)_3$-二氧化硅包覆量子点”反应，生成复合材料。

上述带氨基的硅烷偶联剂具体选自单氨基硅烷偶联剂、双氨基硅烷偶联剂和三氨基硅烷偶联剂中的至少一种。在一实施例中，氨基硅烷偶联剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷。所述酸酐选自苯偏三酸酐、丁二酸酐、四氯苯二甲酸酐、环戊四酸二酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐和二苯醚四酸二酐中的至少一种。而R_1、R_2即为带氨基的硅烷偶联剂中的烃基或烃基衍生物，R_3即为酸酐中的烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物。在本申请一实施例中，R_1和R_2分别独立选自碳原子数为2-20的烃基或碳原子数为2-20的烃基衍生物，R_3选自碳原子数为2-20的烃基、碳原子数为2-20的烃基衍生物、碳原子数为6-20的芳基或碳原子数为6-20的芳基衍生物。在一实施例中，R_1和R_2分别独立选自$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$和$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$中的

任意一种；R_3 选自 $-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、 

、 

、 
和 
中的任意一种。

在一实施例中，上述步骤 S01 和 S02 中：石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点的氨基化修饰具体过程为：（1）将石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点分散在极性溶剂中，形成石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液；（2）室温下，向上述石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点复合溶液中加入带氨基的硅烷偶联剂和催化剂，并在 40~150℃下反应 20min~24 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，即可得到表面氨基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点。

在一实施例中，上述极性溶剂包括水、乙醇、甲醇、甘油、丙二醇、乙腈、丙醇、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮、正丁醇等中的至少一种；催化剂包括氨气、氨水、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺、吡啶、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四叔丁基氢氧化铵等中的至少一种；催化剂在混合溶液中的体积浓度为 0.1~100 ml/L；带氨基的硅烷偶联剂在混合溶液中的体积浓度为 0.1~50 ml/ml。

在一实施例中，上述步骤 S01 和 S02 中：石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点的羧基化修饰的具体过程包括：（1）将上述表面氨基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点分散在极性溶剂中，形成表面氨基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液；（2）室温下，向上述表面氨基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点容易中加入酸酐，并在室温下反应 20 min~24 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，即可得到表面羧基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点。

在一实施例中，上述极性溶剂包括水、乙醇、甲醇、甘油、丙二醇、乙腈、丙醇、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮、正丁醇等。酸酐与表面氨基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点的质量比为 0.01~10:1。

在一实施例中，所述二氧化硅包覆量子点的制备方法包括如下：将全氢聚硅氮烷溶液和量子点溶液进行混合处理，使量子点表面形成二氧化硅层。

传统二氧化硅包覆量子点的制备过程需使用水或氨或其他催化剂试剂，由于量子点具有很大的比表面积，这些添加的水、氨或催化剂会在一定程度上降低量子点的荧光产率。而本申请实施例的二氧化硅包覆量子点的制备，利于全氢聚硅氮烷在低温下快速水解、氧化，从而在量子点表面形成致密地二氧

化硅层，该方法可以有效的避免常规包覆过程中须使用氨或催化剂等会对量子点造成不可逆的影响。

具体地，本实施例的二氧化硅包覆量子点的制备包括：（1）将量子点分散在非极性溶剂中，形成量子点溶液；（2）将全氢聚硅氮烷分散在极性溶剂中，形成倍全氢聚硅氮烷溶液；（2）室温下，向上述步骤（1）所述的量子点溶液中，加入全氢聚硅氮烷溶液，并于室温下进行反应 20~24 h，即可得到二氧化硅包裹的量子点；

在一实施例中，全氢聚硅氮烷与量子点的质量比为 0.01~10:1，量子点在非极性溶剂中的浓度为 0.01~300 mg/ml。溶剂与非极性溶剂的体积比为 0.1~100:1。上述极性溶剂包括己烷、环己烷、甲苯、氯苯、乙醚、丁醚、四氢呋喃、1，4-二氧六环、丙酮、环己酮、甲基异丁基酮、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇乙醚；

在一实施例中，在步骤 S03 中：将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$ 结合的步骤包括：：在酸性条件和第一引发剂作用的条件下，将所述表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片和表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，进行缩合反应，得到所述复合材料。

所述第一引发剂选自碳二亚胺（EDC）和 N-羟基琥珀酰亚胺（NHS）中的至少一种；在酰胺缩合反应中，EDC 或 NHS 用作羧基的活化试剂，通过 EDC 或 NHS 可以提高带氨基与羧基的偶联效率，当 EDC 和 NHS 的摩尔量比为 1:1 使用使，酰胺缩合反应效率最高。更进一步地，所述酸性条件的 pH 为 4~7。

具体地，室温下，将表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点溶液的 pH 调整至 4~7，然后加入表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片溶液。在 EDC/NHS 的偶联作用下，进行酰胺键的复合。或，将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片溶液的 pH 调整至 4~7，然后加入表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点溶液。在 EDC/NHS 的偶联作用下，进行酰胺键的复合，即可制备完成复合材料的制备。

本申请实施例还提供一种复合材料的制备方法，如图 5 所示，该制备方法包括以下步骤：

T01：提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第三修饰剂，所述第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 或$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$，其中，R_4、R_5 分别独立选自烃基或烃基衍生物；

T02：提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第四修饰剂，所述第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$ 或$(O-)_3Si-R_4-SH$；

T03：将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂

反应形成的$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；

其中，当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$；当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$。

本申请实施例的复合材料的制备方法工艺简单、安全、易操作，先在二氧化硅包覆量子点表面和石墨烯纳米片表面各自进行修饰，使各自表面连上可以相互反应的修饰剂，这样通过表面连接的修饰剂反应形成 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$，将二氧化硅包覆量子点和石墨烯纳米片连在一起，从而得到本申请实施例特有结构的复合材料。

上述制备方法中，当所述第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$时，所述第三修饰剂选自带巯基的硅烷偶联剂，所述第四修饰剂选自带乙烯基的硅烷偶联剂。即，第三修饰剂选自带巯基的硅烷偶联剂（即巯基硅烷偶联剂），此时，将二氧化硅包覆量子点进行修饰处理的过程可以包括：直接用带巯基的硅烷偶联剂对二氧化硅包覆量子点进行巯基化改性，得到“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_4-SH$”。而第四修饰剂选自带乙烯基的硅烷偶联剂，此时，石墨烯纳米片进行修饰处理的过程可以包括：直接用带乙烯基的硅烷偶联剂对石墨烯纳米片进行乙烯基化改性，得到“石墨烯纳米片-$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH$”。最后，通过“石墨烯纳米片-$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH$”与“二氧化硅包覆量子点$(O-)_3Si-R_4-SH$”反应，生成复合材料（图 3b）。

或者，当所述第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$，所述第四修饰剂选自带巯基的硅烷偶联剂，所述第三修饰剂选自带乙烯基的硅烷偶联剂。即，第三修饰剂选自带乙烯基的硅烷偶联剂（即乙烯基硅烷偶联剂），此时，二氧化硅包覆量子点进行修饰处理的过程可以包括：直接用带乙烯基的硅烷偶联剂对氧化硅包覆量子点进行乙烯基化改性，得到“二氧化硅包覆量子点-$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH$”。而第四修饰剂选自带巯基的硅烷偶联剂，此时，石墨烯纳米片进行修饰处理的过程可以包括：直接用带巯基的硅烷偶联剂对石墨烯纳米片进行巯基化改性，生成“石墨烯纳米$(O-)_3Si-R_4-SH$”。最后，“石墨烯纳米$(O-)_3Si-R_4-SH$”与“二氧化硅包覆量子点-$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH$”反应，生成复合材料（图 3a）。

上述带巯基的硅烷偶联剂选自 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ-巯基丙基三乙氧基硅烷中的至少一种；带乙烯基的硅烷偶联剂选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷中的至少一种。而 R_4 即为带巯基的硅烷偶联剂中的烃基或烃基衍生物，具体可以是碳原子数为 2-20 的烃基或烃基衍生物；R_5 即为带乙烯基的硅烷偶联剂中的烃基或烃基衍生物，具体可以是碳原子数为 2-20 的烃基或烃基衍生物。本申请一实施例中，R_4 和 R_5 分别独立选自-CH_2CH_2-或-$CH_2CH_2CH_2$-。

在一实施例中，在上述步骤 T01 和 T02 中：石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点的巯基化修饰具体过程为：（1）将石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点分散在极性溶剂中，形成石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液；（2）室温下，向上述石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液中加入带巯基的硅烷偶联剂，并在 40~150℃下反应 20 min~24 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，即可得到表面巯

基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点。

上述极性溶剂包括水、乙醇、甲醇、甘油、丙二醇、乙腈、丙醇、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮、正丁醇等中的至少一种；带巯基的硅烷偶联剂在混合溶液中的体积浓度为 0.1~50 ml/ml。

在一实施例中，在上述步骤 T01 和 T02 中：石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点的乙烯基化修饰具体过程为：（1）将石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点分散在极性溶剂中，形成石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液；（2）室温下，向上述石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点溶液中加入带乙烯基的硅烷偶联剂，并在 40~150℃下反应 20 min~24 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，可得到表面巯基化改性的石墨烯纳米片或二氧化硅包覆量子点。

上述极性溶剂包括水、乙醇、甲醇、甘油、丙二醇、乙腈、丙醇、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮、正丁醇等。

在一实施例中，上述步骤 T03 中：将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂反应形成的$(O\text{-})_3Si\text{-}R_4\text{-}SCH_2CH_2\text{-}R_5\text{-}Si(O\text{-})_3$结合的步骤为：在紫外光照或第二引发剂作用的条件下,将所述表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片和表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合,使乙烯基与巯基发生自由基反应，反应得到所述复合材料。

巯基与乙烯基通过 Click 化学作用结合，在第二引发剂作用或紫外光照条件下，修饰剂中的巯基产生自由基与另一种修饰剂中的乙烯基发生自由基反应，这样通过反应形成$(O\text{-})_3Si\text{-}R_4\text{-}SCH_2CH_2\text{-}R_5\text{-}Si(O\text{-})_3$，将二氧化硅包覆量子点和石墨烯纳米片连在一起，从而得到本申请实施例特有结构的复合材料。

在一实施例中，第二引发剂选自二甲基苯基磷和三乙基胺中的至少一种。

最后，本申请实施例提供一种复合材料的应用，将本申请实施例的上述复合材料或本申请实施例的上述制备方法得到的复合材料用作量子点发光二极管的发光层材料。

本申请实施例提供的复合材料具有很好的稳定性和发光效率，因此复合材料可以应用于 QLED 器件的发光层时，该复合材料不仅提高量子点的发光效率，同时，提高了 QLED 器件的内、外量子效率，增加了 QLED 器件的发光效率。

本申请先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对申请进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

实施例 1

一种复合材料的制备方法，包括如下步骤：

1. 二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 CdSe/CdS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，

向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒。

2. 表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

（1）室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 2 ml 氨水，再置于 50℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒；

（2） 将 300 mg 干燥后的表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒分散水中，向上述反应体系中加入 5 mg 的苯偏三酸酐，再置于室温下搅拌 8 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒。

3. 表面进行氨基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. CdSe/CdS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入氨水溶液，直至溶液的 pH 值为 7，然后向溶液中加入磷酸缓存液来稳定溶液的 pH。接着继续向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有氨基化的石墨烯颗粒和 0.0001 mg 的 EDC 的水溶液，在室温下继续反应 60 mins，得到 CdSe/CdS 量子点复合颗粒。

实施例 2

1. 二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 InP/ZnS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒。

2. 表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

（1）室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 2 ml 氨水，再置于 50℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒；

（2）将 300 mg 干燥后的表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒分散水中，向上述反应体系中加入 5 mg 的苯偏三酸酐，再置于室温下搅拌 8 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒。

3. 表面进行氨基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. InP/ZnS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有羧基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入氨水溶液，直至溶液的 pH 值为 7，然后向溶液中加入磷酸缓存液来稳定溶液的 pH。接着继续向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒和 0.0001 mg 的 EDC 的水溶液，在室温下继续反应 60 mins，得到 InP/ZnS 量子点复合颗粒。

实施例 3

1. 二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 CdSe/CdS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒。

2. 表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 200 ul 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒；

3. 表面进行羧基化的石墨烯的制备

（1）取 20 ml，20 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，然后向上述溶液中加入 0.5 ml γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 2 ml 氨水，再置于 50℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒；

（2）将 300 mg 干燥后的表面具有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒分散水中，向上述反应体系中加入 5 mg 的苯偏三酸酐，再置于室温下搅拌 8 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有羧基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. CdSe/CdS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有羧基官能团的石墨烯纳米颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入氨水溶液，直至溶液的 pH 值为 7，然后向溶液中加入磷酸缓存液来稳定溶液的 pH。接着继续向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有氨基官能团的二氧化硅包覆的 CdSe/CdS 量子点颗粒和 0.0001 mg 的 EDC 的水溶液，在室温下继续反应 60 mins，得到 CdSe/CdS 量子点复合颗粒。

实施例 4

1. 二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 InP/ZnS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒。

2. 表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 200 ul 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒；

3. 表面进行羧基化的石墨烯的制备

（1） 取 20 ml，20 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，然后向上述溶液中加入 0.5 ml γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 2 ml 氨水，再置于 50℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒；

（2） 将 300 mg 干燥后的表面具有氨基官能团的石墨烯纳米颗粒分散水中，向上述反应体系中加入 5 mg 的苯偏三酸酐，再置于室温下搅拌 8 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有羧基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. InP/ZnS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有羧基官能团的石墨烯纳米颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入氨水溶液，直至溶液的 pH 值为 7，然后向溶液中加入磷酸缓存液来稳定溶液的 pH。接着继续向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有氨基官能团的二氧化硅包覆的 InP/ZnS 量子点颗粒和 0.0001 mg 的 EDC 的水溶液，在室温下继续反应 60 mins，得到 InP/ZnS 量子点复合颗粒。

实施例 5

1. 二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 CdSe/CdS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒。

2. 表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml 巯基丙基三甲氧基硅烷，再置于 80℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒；

3. 表面进行乙烯基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的乙烯基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有乙烯基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. CdSe/CdS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有乙烯基官能团的二氧化硅包覆的 CdSe/CdS 量子点颗粒，在紫外光照和室温下继续反应 60 mins，得到 CdSe/CdS 量子点复合颗粒。

实施例 6

1. 二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 InP/ZnS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒。

2. 表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml 巯基丙基三甲氧基硅烷，再置于 80℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒；

3. 表面进行乙烯基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的乙烯基三乙氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有乙烯基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. InP/ZnS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有巯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有乙烯基官能团的二氧化硅包覆的 InP/ZnS 量子点颗粒，在紫外光照和室温下继续反应 60 mins，得到 InP/ZnS 量子点复合颗粒。

实施例 7

1. 二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 CdSe/CdS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒。

2. 表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml 乙烯基三乙氧基硅烷，再置于 80℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒；

3. 表面进行巯基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的巯基丙基三甲氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有巯基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. CdSe/CdS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 CdSe/CdS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有巯基官能团的二氧化硅包覆的 CdSe/CdS 量子点颗粒，在紫外光照和室温下继续反应 60 mins，得到 CdSe/CdS 量子点复合颗粒。

实施例 8

1. 二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，取 30 ml，10 mg/ml 的 InP/ZnS 的正己烷溶液，将其放入到一个 250 ml 的圆底烧瓶中，向其中加入 50 mg 全氢聚硅氮烷的甲基异丁基酮溶液 3 ml，室温下充分搅拌 2 h，得到二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒。

2. 表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒

室温下，将上述制备的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒分散在水溶液中，然后向上述溶液中加入 0.5 ml 乙烯基三乙氧基硅烷，再置于 80℃下反应 2 h，待反应结束后，产物通过水进行清洗、干燥后，得到表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnSS 量子点颗粒；

3. 表面进行巯基化的石墨烯的制备

取 20 ml，10 mg/ml 的石墨烯纳米颗粒水溶液，将其放入到一个 50 ml 的圆底烧瓶，剧烈搅拌，向其中加入 200 ul 的巯基丙基三甲氧基硅烷，室温下反应 12 h，待反应结束后，通过水清洗、干燥后，得到表面带有巯基官能团的石墨烯纳米颗粒。

4. InP/ZnS 量子点复合颗粒的制备

取上述 10 ml，10 mg/ml 的表面具有乙烯基官能团的二氧化硅包覆 InP/ZnS 量子点颗粒的水溶液放入到一个 50 ml 圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，向溶液中加入 1 ml，10 mg/ml 表面带有巯基官能团的二氧化硅包覆的 InP/ZnS 量子点颗粒，在紫外光照和室温下继续反应 60 mins，得到 InP/ZnS 量子点复合颗粒。

以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包

含在本申请的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

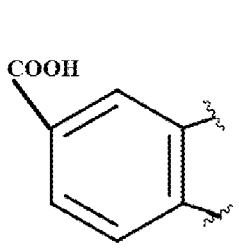
1. 一种复合材料，其特征在于，所述复合材料包括二氧化硅包覆量子点，以及结合在所述二氧化硅包覆量子点表面的石墨烯纳米片；其中，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，且所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$或$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合，$R_1$、$R_2$、$R_4$、$R_5$分别独立选自烃基或烃基衍生物，$R_3$选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物。

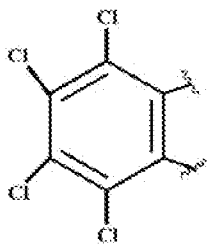
2. 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述二氧化硅层的厚度为2-20nm。

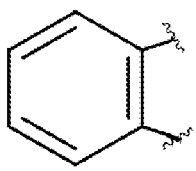
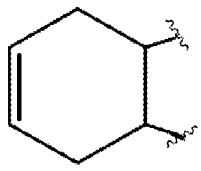
3. 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述石墨烯纳米片的尺寸为2-20nm。

4. 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合，$R_1$和$R_2$分别独立选自碳原子数为2-20的烃基或碳原子数为2-20的烃基衍生物，R_3选自碳原子数为2-20的烃基、碳原子数为2-20的烃基衍生物、碳原子数为6-20的芳基或碳原子数为6-20的芳基衍生物。

5. 如权利要求4所述的复合材料，其特征在于，R_1和R_2分别独立选自$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$和$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$中的任意一种。

6. 如权利要求4所述的复合材料，其特征在于，R_3选自$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、 

、 

、 
和 
中的任意一种。

7. 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述石墨烯纳米片与所述二氧化硅层通过$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合，$R_4$和$R_5$分别独立选自碳原子数为2-20烃基或碳原子数为2-20烃基衍生物。

8. 如权利要求7所述的复合材料，其特征在于，R_4和R_5分别独立选自$-CH_2CH_2-$或$-CH_2CH_2CH_2-$。

9. 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第一修饰剂，所述第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$或者$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$，其中，$R_1$选自烃基或烃基衍生物，$R_3$选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基

衍生物；

提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第二修饰剂，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$或$(O-)_3Si-R_2-NH_2$，其中，$R_2$选自烃基或烃基衍生物；

将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；

其中，当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$；当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NH_2$。

10. 如权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合的步骤包括：

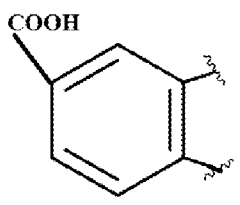
在酸性条件和第一引发剂作用的条件下，将所述表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片和表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，进行缩合反应，得到所述复合材料。

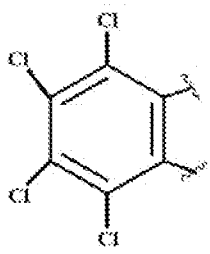
11. 如权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述第一引发剂选自碳二亚胺和 N-羟基琥珀酰亚胺中的至少一种。

12. 如权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述酸性条件的 pH 为 4~7。

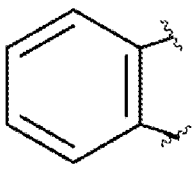
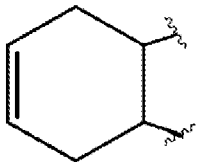
13. 如权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，R_1和R_2分别独立选自碳原子数为 2-20 的烃基或碳原子数为 2-20 的烃基衍生物，R_3选自碳原子数为 2-20 的烃基、碳原子数为 2-20 的烃基衍生物、碳原子数为 6-20 的芳基或碳原子数为 6-20 的芳基衍生物。

14. 如权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，R_1和R_2分别独立选自$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$和$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$中的任意一种；和/或，

R_3选自$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、 

、 

、


和

中的任意一种。

15. 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第三修饰剂，所述第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 或$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$，其中，R_4、R_5分别独立选自烃基或烃基衍生物；

提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第四修饰剂，所述第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$或$(O-)_3Si-R_4-SH$；

将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；

其中，当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$ 时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$；当第三修饰剂为$(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$时，第四修饰剂为$(O-)_3Si-R_4-SH$。

16. 如权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$结合的步骤为：

在紫外光照或第二引发剂作用的条件下,将所述表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片和表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合,使乙烯基与巯基发生自由基反应，反应得到所述复合材料。

17. 如权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述第二引发剂选自二甲基苯基磷和三乙基胺中的至少一种。

18. 如权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，R_4和R_5分别独立选自碳原子数为 2-20 烃基或碳原子数为 2-20 烃基衍生物。

19. 如权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，R_4和R_5分别独立选自$-CH_2CH_2-$或$-CH_2CH_2CH_2-$。

20. 一种复合材料的应用，其特征在于，将权利要求 1 所述的复合材料用作量子点发光二极管的发光层材料。

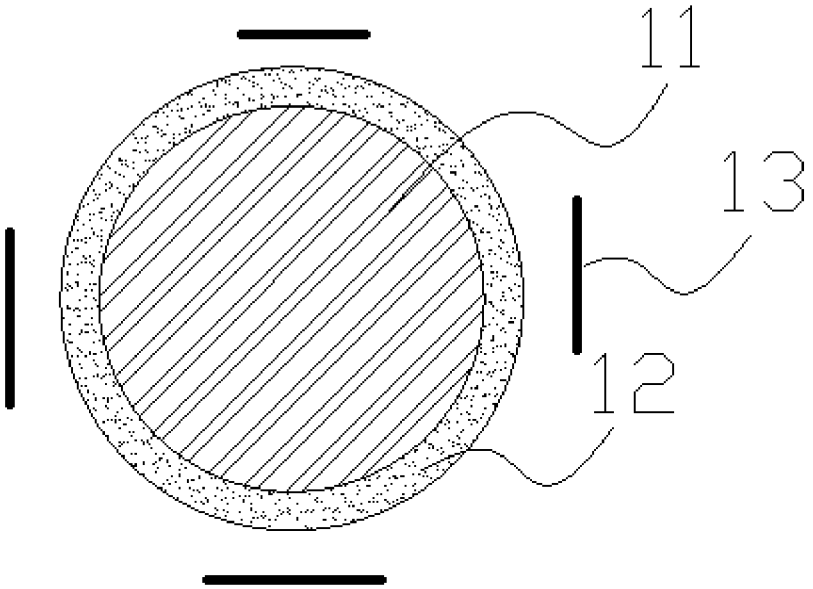

11
13
12

图 1

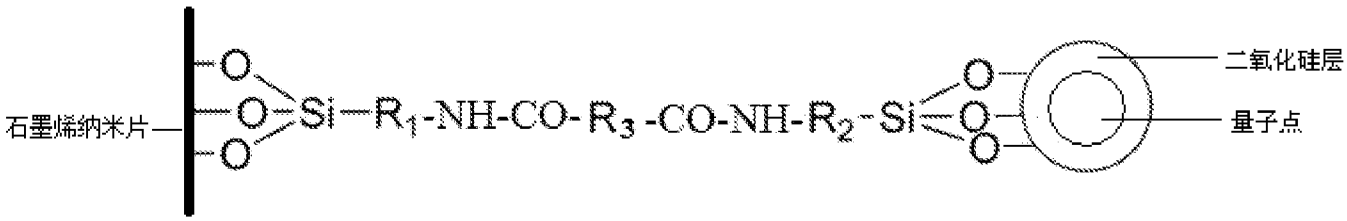
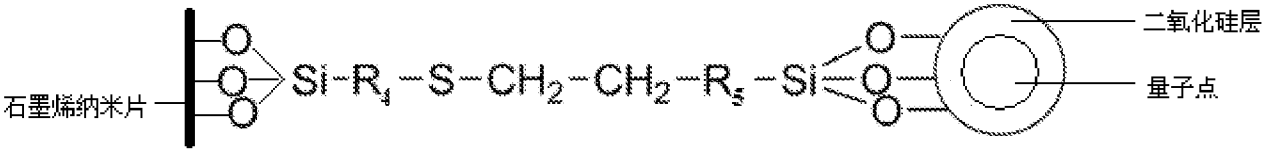
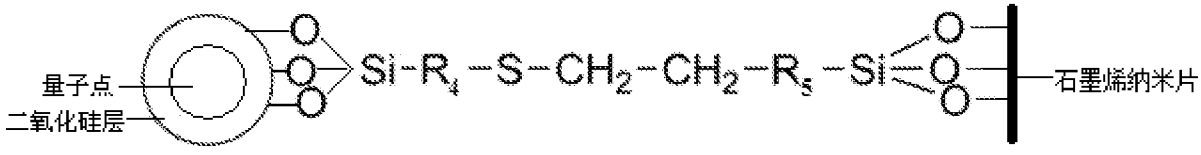

石墨烯纳米片
Si—R1-NH-CO-R3-CO-NH-R2-Si
二氧化硅层
量子点

图 2


石墨烯纳米片
Si-R4-S-CH2-CH2-R5-Si
二氧化硅层
量子点

（a）


量子点
二氧化硅层
Si-R4-S-CH2-CH2-R5-Si
石墨烯纳米片

（b）

图 3

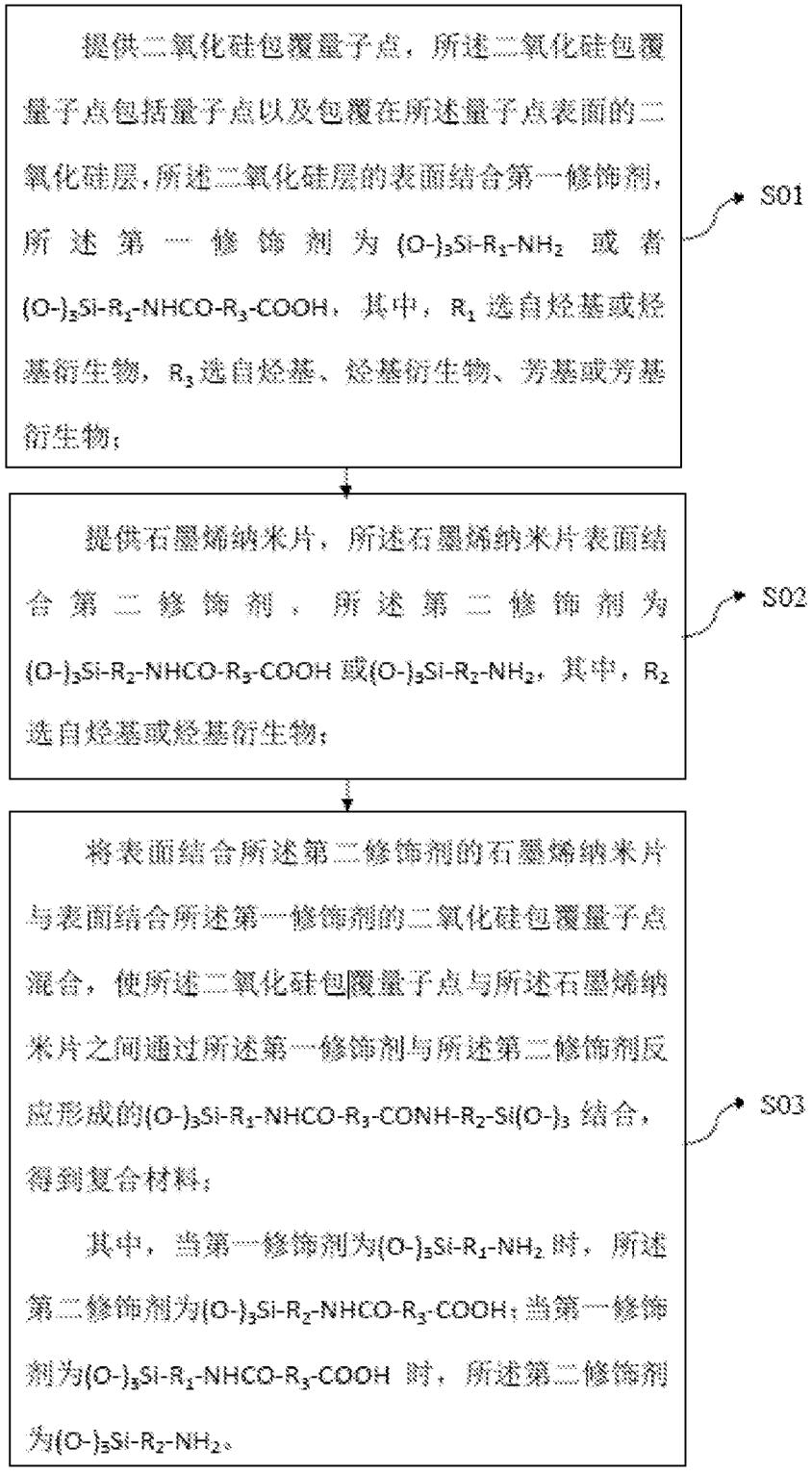

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第一修饰剂，所述第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$或者$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$，其中，$R_1$选自烃基或烃基衍生物，$R_3$选自烃基、烃基衍生物、芳基或芳基衍生物；
S01
提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第二修饰剂，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$或$(O-)_3Si-R_2-NH_2$，其中，$R_2$选自烃基或烃基衍生物；
S02
将表面结合所述第二修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第一修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第一修饰剂与所述第二修饰剂反应形成的$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-CONH-R_2-Si(O-)_3$结合，得到复合材料；
其中，当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NH_2$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NHCO-R_3-COOH$；当第一修饰剂为$(O-)_3Si-R_1-NHCO-R_3-COOH$时，所述第二修饰剂为$(O-)_3Si-R_2-NH_2$。
S03

图 4

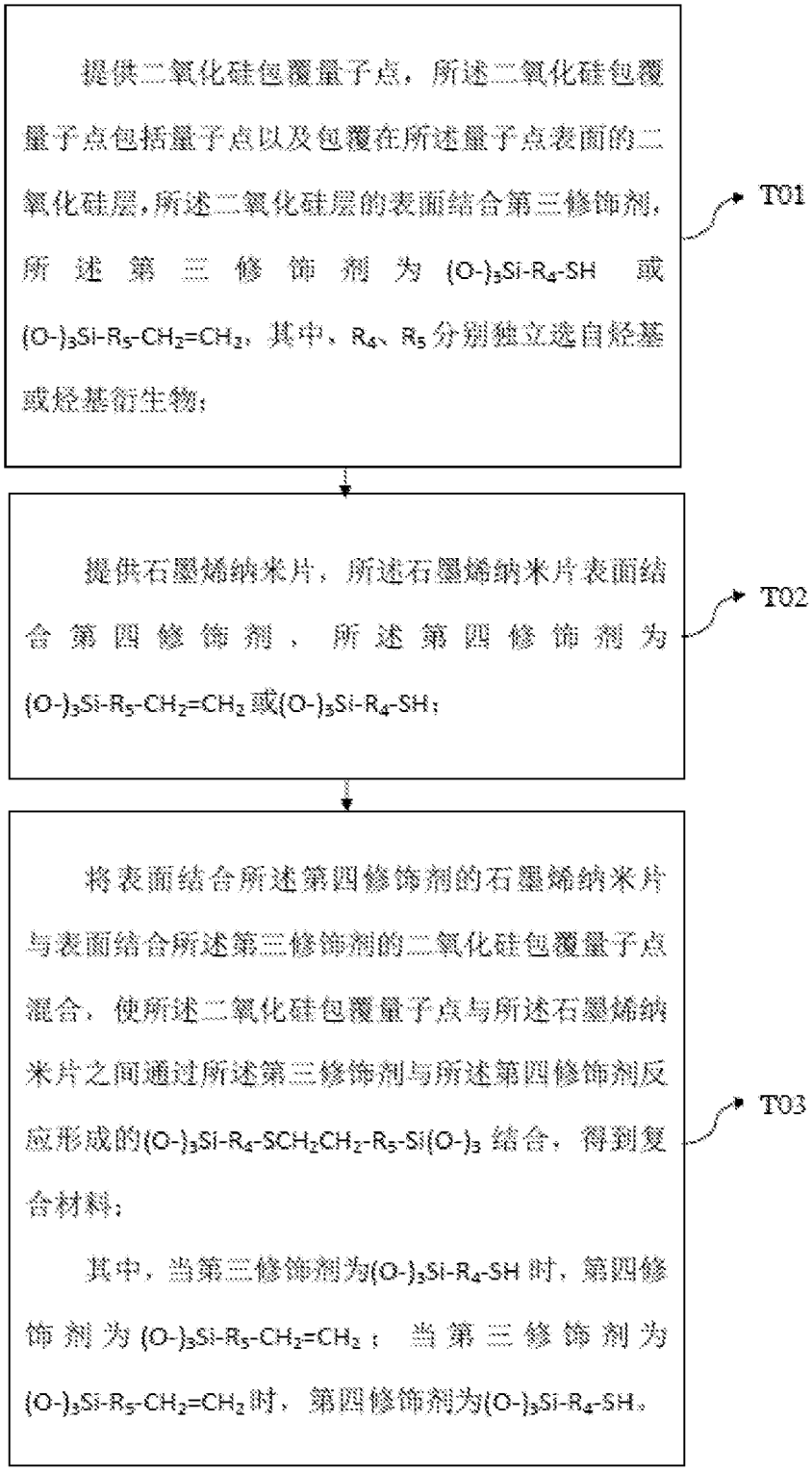

提供二氧化硅包覆量子点，所述二氧化硅包覆量子点包括量子点以及包覆在所述量子点表面的二氧化硅层，所述二氧化硅层的表面结合第三修饰剂，所述第三修饰剂为 $(O-)_3Si-R_4-SH$ 或 $(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$，其中、R_4、R_5 分别独立选自烃基或烃基衍生物；
T01
提供石墨烯纳米片，所述石墨烯纳米片表面结合第四修饰剂，所述第四修饰剂为 $(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$ 或 $(O-)_3Si-R_4-SH$；
T02
将表面结合所述第四修饰剂的石墨烯纳米片与表面结合所述第三修饰剂的二氧化硅包覆量子点混合，使所述二氧化硅包覆量子点与所述石墨烯纳米片之间通过所述第三修饰剂与所述第四修饰剂反应形成的 $(O-)_3Si-R_4-SCH_2CH_2-R_5-Si(O-)_3$ 结合，得到复合材料；
其中，当第三修饰剂为 $(O-)_3Si-R_4-SH$ 时，第四修饰剂为 $(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$；当第三修饰剂为 $(O-)_3Si-R_5-CH_2=CH_2$ 时，第四修饰剂为 $(O-)_3Si-R_4-SH$。
T03

图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/103583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/02(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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)

C09K11/-; H01L51/-; B82Y20/-; B82Y30/-

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)

DPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, Caplus(STN), Registry(STN), TCL集团, 石墨烯, 量子点, 二氧化硅, 包覆, graphene, quantum dot, silicon dioxide, coat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106575674 A (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEEUNIVERSITY) 19 April 2017 (2017-04-19) claims 1-5	1-20
A	CN 104263358 A (CHONGQING UNIVERSITY OF ARTS AND SCIENCES) 07 January 2015 (2015-01-07) embodiments 1-3	1-20
A	CN 107474821 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 15 December 2017 (2017-12-15) claims 1-10	1-20
A	CN 106727274 A (CHANGZHOU UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) embodiment 1	1-20
A	US 2007/0155030 A1 (ATOMIC ENERGY COUNCIL - INSTITUTE OF NUCLEAR ENERGY RESEARCH) 05 July 2007 (2007-07-05) claims 1-20	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 November 2019	**04 December 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/103583

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106575674	A	19 April 2017	WO	2016027925	A1	25 February 2016
				US	2017229589	A1	10 August 2017
				KR	101596157	B1	22 February 2016
				CN	106575674	B	23 August 2019
				US	9935207	B2	03 April 2018
CN	104263358	A	07 January 2015	CN	105969330	B	26 December 2017
				CN	105969330	A	28 September 2016
				CN	104263358	B	13 April 2016
				CN	105860957	A	17 August 2016
				CN	105860957	B	17 October 2017
				CN	105969331	B	26 December 2017
				CN	105969331	A	28 September 2016
CN	107474821	A	15 December 2017	None			
CN	106727274	A	31 May 2017	None			
US	2007155030	A1	05 July 2007	US	7635603	B2	22 December 2009

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/103583

A. 主题的分类

C09K 11/02(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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)

C09K11/-; H01L51/-; B82Y20/-; B82Y30/-

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））

DPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, Caplus(STN),Registry(STN), TCL集团，石墨烯，量子点，二氧化硅，包覆，graphene, quantum dot, silicon dioxide,coat+

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 106575674 A (庆熙大学校产学协力团) 2017年 4月 19日 (2017-04-19) 权利要求1-5	1-20
A	CN 104263358 A (重庆文理学院) 2015年 1月 7日 (2015-01-07) 实施例1-3	1-20
A	CN 107474821 A (上海交通大学) 2017年 12月 15日 (2017-12-15) 权利要求1-10	1-20
A	CN 106727274 A (常州大学) 2017年 5月 31日 (2017-05-31) 实施例1	1-20
A	US 2007/0155030 A1 (ATOMIC ENERGY COUNCIL-INSTITUDE OF NUCLEAR ENERGY RESEARCH) 2007年 7月 5日 (2007-07-05) 权利要求1-20	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 11月 15日	2019年 12月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

受权官员

张建宏

电话号码 86-(10)-53962309

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/103583

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	106575674	A	2017年 4月 19日	WO	2016027925	A1	2016年 2月 25日
				US	2017229589	A1	2017年 8月 10日
				KR	101596157	B1	2016年 2月 22日
				CN	106575674	B	2019年 8月 23日
				US	9935207	B2	2018年 4月 3日
CN	104263358	A	2015年 1月 7日	CN	105969330	B	2017年 12月 26日
				CN	105969330	A	2016年 9月 28日
				CN	104263358	B	2016年 4月 13日
				CN	105860957	A	2016年 8月 17日
				CN	105860957	B	2017年 10月 17日
				CN	105969331	B	2017年 12月 26日
				CN	105969331	A	2016年 9月 28日
CN	107474821	A	2017年 12月 15日		无		
CN	106727274	A	2017年 5月 31日		无		
US	2007155030	A1	2007年 7月 5日	US	7635603	B2	2009年 12月 22日