



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107266937 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710284844.7

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2009.08.05

代理人 李新红

(30)优先权数据

0814458.6 2008.08.07 GB  
61/088,100 2008.08.12 US

(51)Int. Cl.

G09C 1/00(2006.01)  
G09C 3/06(2006.01)  
G09C 3/08(2006.01)  
G09C 3/10(2006.01)  
G09K 11/02(2006.01)  
G09K 11/70(2006.01)  
B82Y 30/00(2011.01)  
B82Y 40/00(2011.01)

(62)分案原申请数据

200980139861.5 2009.08.05

(71)申请人 纳米技术有限公司

地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 奈杰尔·皮克特

马克·克里斯托夫·麦克莱恩  
史蒂文·马修·丹尼尔斯  
伊姆兰纳·穆什塔克  
保罗·格拉韦

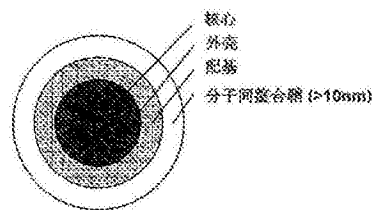
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

表面功能化的纳米颗粒

(57)摘要

本发明涉及表面功能化的纳米颗粒的生产方法,例如整合表面结合官能团的半导体量子点纳米颗粒,所述官能团使这些点易于在各种应用中使用,例如整合到溶剂、墨水、聚合物、玻璃、金属、电子材料和装置、生物分子和细胞中。该方法包括使第一和第二纳米颗粒前体在纳米颗粒表面结合配基X-Y-Z存在下反应,其中X是纳米颗粒表面结合基团,Y是连接基团,Z是官能团,其中Y包括聚乙烯二醇基团和/或Z包含整合有末端不饱和基团的脂肪族基团,所述反应在允许所述表面结合配基与生长纳米颗粒结合的条件下进行,产生所述的表面功能化的纳米颗粒。



1. 一种制备表面功能化纳米颗粒的方法,所述方法包括:

在表面功能化配基的存在下将纳米颗粒前体物种反应以形成纳米颗粒,由此所述表面功能化配基原位结合到所述纳米颗粒的表面;

其中所述表面功能化配基具有式X-Y-Z,其中X是纳米颗粒表面结合基团,Y是连接基团,且Z是官能团,其中Y包括聚合物且Z包括整合有不饱和基团的脂肪族基团。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒是核心纳米颗粒。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒是核心/外壳纳米颗粒。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应和结合在非水性溶剂中进行。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物包括聚乙二醇。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中Y包含芳族基团。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中X包含羧酸基或硫醇基。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不饱和基团是末端不饱和基团。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不饱和基团是乙烯基。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述表面功能化配基包含可交联的部分。

11. 根据权利要求10所述的方法,所述方法还包括将所述表面功能化配基交联。

12. 一种通过以下方式制备的表面功能化纳米颗粒:

在表面功能化配基的存在下将纳米颗粒前体物种反应以形成纳米颗粒,由此所述表面功能化配基原位结合到所述纳米颗粒的表面;

其中所述表面功能化配基具有式X-Y-Z,其中X是纳米颗粒表面结合基团,Y是连接基团,且Z是官能团,其中Y包括聚合物且Z包括整合有不饱和基团的脂肪族基团。

## 表面功能化的纳米颗粒

[0001] 本申请是申请日为2009年8月5日、中国申请号为200980139861.5、PCT申请号为PCT/GB2009/001928且发明名称为《表面功能化的纳米颗粒》的申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及表面功能化的纳米颗粒的生产方法,尤其是但不限于整合表面结合官能团的半导体量子点纳米颗粒,所述官能团使这些点易于在各种应用中使用,例如整合到溶剂、墨水、聚合物、玻璃、金属、电子材料和装置、生物分子和细胞中。

[0003] 半导体纳米颗粒的尺寸决定了材料的电子学性质,根据量子局限效应,带隙与半导体纳米颗粒的尺寸成反比例。此外,纳米颗粒的大表面/体积比对于其物理和化学性质有着深刻的影响。

[0004] 涉及单独半导体纳米颗粒尺寸的两个基本因素是造成它们独特性质的原因。第一个因素是大的表面与体积比;由于颗粒变得更小,表面原子数与内部原子数之比增加。这导致表面性质在材料的全部性质中起重要作用。第二个因素是,对于许多包含半导体纳米颗粒的材料来说,其电子学性质随着尺寸而改变,而且,由于量子局限效应,带隙随着所述颗粒尺寸下降而逐渐变大。该效应是“盒中电子”限制的结果,引起类似于在原子和分子中观察到的那些离散能级,而非在相应的大块半导体材料中观察到的连续带。因此,对于半导体纳米颗粒,因为物理参数,通过电磁辐射的吸收产生的“电子和空穴”、具有比第一激子跃迁更大能量的光子比在相应的粗晶材料中更靠近在一起,以致不能忽略库仑相互作用。这导致狭窄的带宽发射,其取决于颗粒尺寸和纳米颗粒材料的组成。因此,量子点具有比相应粗晶材料更高的动能,并且随着粒径的减少,第一激子跃迁(带隙)的能量增加。

[0005] 由于在位于所述纳米颗粒表面的缺陷和拖曳键发生的电子-空穴复合,由单半导体材料和外部有机钝化层组成的单核心半导体纳米颗粒趋向于具有相对低的量子效率,这导致非辐射电子-空穴复合。

[0006] 一种消除量子点无机表面上缺陷和拖曳键的方法是使具有更宽带隙和与核心材料晶格错配小的第二无机材料在所述核心颗粒的表面上向外生长,产生“核心-外壳”颗粒。核心外壳颗粒将限制在所述核心中的任何载体与另外充当非辐射复合中心的表面状态分离。一个实例是生长在CdSe核心表面上的ZnS。

[0007] 另一种途径是制备“电子-空穴”对被完全限制到由若干特定材料单层组成的单外壳的核心-多外壳结构,例如量子点-量子阱结构。这里,所述核心是宽带隙材料,接着是较窄带隙材料的薄外壳,并用更宽的带隙层封闭,例如用Hg代替Cd在所述核心纳米晶体表面上生长的CdS/HgS/CdS,沉积若干单层的HgS,随后通过单层CdS过度生长。所得结构显示出HgS层中光激发载体的清晰限制。

[0008] 为进一步增加量子点的稳定性,帮助限制电子-空穴对,一种最常用的方法是通过在核心上外延生长组合级合金层。这能帮助减少能导致缺陷的紧张。此外,对于CdSe核心,为改善结构稳定性和量子产率,使用分级的 $Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y$ 合金层而非直接在核心上生长ZnS壳。这已经显著的增强了量子点的光致发光发射。

[0009] 在量子点中掺入原子杂质也是调节纳米颗粒发射和吸收性质的有效手段。已开发了掺入宽带隙材料例如硒化锌和硫化锌以及锰和铜( $ZnSe:Mn$ 或 $ZnS:Cu$ )的方法。在半导体

纳米晶体中掺入不同的发光活化剂能在低于大块材料带隙的能级调节光致发光和电发光，其中量子尺寸效应能根据纳米晶体的尺寸调节激发能，而不引起活化剂相关的发射能的显著变化。

[0010] 任何核心、核心-外壳或核心-多外壳掺入或分级的纳米颗粒中的最终无机表面原子配位是不完全的，在所述颗粒的表面上具有高度反应性的、非完全配位原子的“拖曳键”，其可导致颗粒团聚。该问题通过用保护性有机基团钝化(也称“封闭”)所述“裸露”的表面原子得以克服。

[0011] 有机材料或鞘材料(指封闭剂)的最外层帮助抑制颗粒团聚，保护纳米颗粒不受周围电子和化学环境的影响。图1给出了所述纳米颗粒的流程示意图。在很多情况下，封闭剂是纳米颗粒制剂溶解的溶剂，包括路易斯碱化合物或用惰性溶剂稀释的路易斯碱化合物，例如烃。路易斯碱封闭剂上的孤电子对电子可以对纳米颗粒的表面进行供体类型配位。适当的路易斯碱化合物包括单或多齿状配体，例如膦(三辛基膦、三苯酚膦、叔丁基膦)、膦氧化物(氧化三辛基膦)、烷基磷酸、烷基胺(六癸基胺、辛胺)、芳基胺、吡啶、长链脂肪酸和噻吩，但不限于这些物质。

[0012] 量子点纳米颗粒的进一步开发受限于其物理/化学不稳定性和与多种应用间的不相容性。因此，一系列表面修饰方法被用于使量子点更稳定，并与需要的应用更相容。这主要通过使封闭剂双或多功能化，或用额外的有机层涂覆封闭层完成，所述有机层上具有可用于进一步化学连接的官能团。

[0013] 已知最普遍使用的量子点表面修饰方法是“配基交换”。在核合成和成壳的过程中非刻意与量子点表面配位的配基分子随后与引入需要性质或官能团的配基化合物交换。该配基交换策略大大降低了量子点的量子产率。该方法在图2中进行图解说明。

[0014] 另一种表面修饰的策略使个别分子或聚合物与已经在成壳过程中和量子点表面配位的配基分子进行分子间整合。这些合成后分子间整合策略通常保持了量子产率，但导致量子点的尺寸变大。该方法在图3中图解说明。

[0015] 现有的配基交换和分子间整合方法使得量子点纳米颗粒与其需要的应用更为相容，但由于对量子点无机表面的损伤和/或增加了最终纳米颗粒的尺寸，通常导致较低的量子产率。

[0016] 本发明的一个目的是消除或缓解上述的一个或多个问题。

[0017] 本发明通常涉及一种制备表面功能化纳米颗粒的方法，包括使第一和第二纳米颗粒前体在整合有纳米颗粒结合基团和官能团的纳米颗粒表面结合配基的存在下反应，所述反应在允许所述表面结合配基与生长纳米颗粒结合的条件下进行，产生所述的表面功能化的纳米颗粒。

[0018] 本发明的第一方面提供了制备表面功能化纳米颗粒的方法，包括使第一和第二纳米颗粒前体在式3的纳米颗粒表面结合配基存在下反应，

[0019] X-Y-Z 式3

[0020] 其中X是纳米颗粒表面结合基团，Y是连接基团，Z是官能团，其中Y包括聚乙二醇基团和/或Z包含整合有末端不饱和基团的脂肪族基团，所述反应在允许所述表面结合配基与生长纳米颗粒结合的条件下进行，产生所述的表面功能化的纳米颗粒。

[0021] 本发明通常涉及一种产生表面功能化的纳米颗粒的方法，包括使第一和第二纳米

颗粒前体在整合有纳米颗粒结合基团和官能团的纳米颗粒表面结合配基的存在下反应,所述反应在允许所述表面结合配基与生长纳米颗粒结合的条件下进行,产生所述的表面功能化的纳米颗粒。

[0022] 本发明提供了将纳米颗粒前体转化为最终纳米颗粒材料的方法,其在最终纳米颗粒的外表明提供了功能化层。本发明的方法示于图4。之前要进行该过程至少需要2个单独连续步骤,第一步包括纳米颗粒的制备,第二步包括配基交换或分子间整合,在纳米颗粒的表面提供功能化配基(参见图2和3)。然而,令人惊讶的发现,纳米颗粒前体可在功能化纳米颗粒表面结合配基的存在下结合,而不影响纳米颗粒前体结合和反应的能力或表面结合配基结合到最终纳米颗粒上的能力。

[0023] 更令人惊讶的是,本发明第一方面的方法可用于从要整合到生长纳米颗粒中的两个或多个来源的离子制备表面功能化核心纳米颗粒(任选在分子簇化合物存在下进行,如申请人的共同未决欧洲专利申请(公开号EP1743054A)和UK专利申请(申请号0714865.3)中所述)和表面功能化的核心-外壳纳米颗粒的制备,其中外壳层的沉积可在表面结合配基存在下进行。

[0024] 本发明因此提供了在核生长和/或成壳期间在原位将选定的预化学功能化配基人工配位到量子点纳米颗粒表面的策略。该策略围绕纳米颗粒合成后表面修饰步骤的需要,以更少的操作步骤产生物理/化学稳定的量子点纳米颗粒,具有高的量子产率,小的直径,并与其预期的应用相容,所述应用包括但不限于,将所述纳米颗粒加入到溶剂、装置、墨水、聚合物、玻璃中,或通过化学反应形成与细胞、生物分子、金属分子或聚合物的直接键使量子点纳米颗粒附着。

[0025] 本发明利于在具有纳米颗粒结合基团的封闭剂中纳米颗粒的合成,所述基团可钝化纳米颗粒表面,该封闭剂还含有额外的能进一步化学连接、例如交联纳米颗粒或整合到聚合物材料中的配基。

[0026] 第一和第二前体和表面结合配基可以任何需要的顺序结合,只要所述第一和第二前体在配基存在下反应。优选地,所述第一纳米颗粒前体通过与所述纳米颗粒表面结合配基接触,进而使所述表面结合配基与所述第一前体在所述第一前体和所述第二纳米颗粒前体反应前结合。

[0027] 应用该方法形成纳米颗粒核心

[0028] 在构成本发明第一方面的方法的一个优选的实施方案中,第一纳米颗粒前体含有要整合到生长纳米颗粒中的第一离子,第二纳米颗粒前体含有要整合到生长纳米颗粒中的第二离子。

[0029] 本发明的第二方面提供了制备表面功能化核心半导体纳米颗粒的方法,该方法包括使含有要整合到生长纳米颗粒中的第一离子的第一核心纳米颗粒前体与含有要整合到生长纳米颗粒中的第二离子的第二核心纳米颗粒反应,所述反应在整合有纳米颗粒结合基团和官能团的纳米颗粒表面结合配基的存在下,在允许所述表面结合配基与生长纳米颗粒结合的条件下进行,产生所述的表面功能化的纳米颗粒。

[0030] 用于本发明第二方面的纳米颗粒表面结合配基可与本发明第一方面使用的配基相同。例如,在本发明第二方面的一个优选的实施方案中,纳米颗粒表面结合配基是上述关于本发明第一方面中式3的配基。

[0031] 第一和第二离子可选自周期表中任意需要的基团,例如但不限于周期表基团11、12、13、14、15或16。第一和/或第二离子可以是过度金属离子或d区金属离子。优选地,第一离子选自周期表基团11、12、13或14,第二离子选自周期表基团14、15或16。

[0032] 特别优选地,所述第一和第二(核心)纳米颗粒前体在分子簇化合物存在下反应,如下表1所示。可采用申请人的共同未决欧洲专利申请(公开号EP1743054A)中所述的方法。分子簇化合物可含有第三和第四离子。所述第三和第四离子中至少有一个优选不同于所述第一和第二(核心)纳米颗粒前体中包含的第一和第二离子。所述第三和第四离子可选自周期表中任何需要的基团,例如但不限于周期表基团11、12、13、14、15或16。第三和/或第四离子可以是过度金属离子或d区金属离子。优选地,第三离子选自周期表基团11、12、13或14,第四离子选自周期表基团14、15或16。例如,分子簇化合物可包含分别为周期表基团12和16的第三和第四离子,第一和第二(核心)纳米颗粒前体的第一和第二离子分别为周期表基团13和15。因此,本发明第一和第二方面的方法可采用申请人未公开的共同未决UK专利申请中的方法(申请号0714865.3)。

[0033] 第一和第二(核心)纳米颗粒前体、分子簇化合物和表面结合配基可以任意需要的顺序结合。第一和第二(核心)前体之一可在与另一前体反应之前或反应期间与分子簇化合物接触。特别优选地,第一(核心)纳米颗粒前体最初与表面结合配基接触,形成第一混合物,其随后与分子簇化合物接触形成第二混合物,所述第二混合物随后与第二(核心)纳米颗粒前体接触。

[0034] 应当理解,在第一和第二(核心)纳米颗粒前体反应过程中,所述第一(核心)纳米颗粒前体可一次或多次加入,所述第二(核心)纳米颗粒前体可一次或多次加入。第一(核心)纳米颗粒前体优选以两次或更多次加入。此时,优选在每次加入所述第一(核心)纳米颗粒间升高含有所述第一和第二(核心)纳米颗粒前体和纳米颗粒表面结合配基的反应混合物的温度。此外,所述第二(核心)纳米颗粒前体也可一次或多次加入,其中在每次加入所述第二(核心)纳米颗粒间升高含有所述第一和第二(核心)纳米颗粒前体和纳米颗粒表面结合配基的反应混合物的温度。

[0035] 应用该方法形成纳米颗粒外壳

[0036] 在本发明第一方面的第二个优选的实施方案中,所述第一纳米颗粒前体是核心纳米颗粒,第二纳米颗粒前体含有第一离子以形成部分置于所述核心纳米颗粒表面的外壳。

[0037] 在本发明第一方面的第三个优选的实施方案中,所述第二纳米颗粒前体是核心纳米颗粒,第一纳米颗粒前体含有第一离子以形成部分置于所述核心纳米颗粒表面的外壳。

[0038] 上述第二和第三个优选的实施方案描述的方法在下述实施例2和3中举例说明,其中可采用本发明第一方面所述的一般性方法形成核心纳米颗粒外部材料的外壳或层,其中外壳以化学功能化的外表面提供。

[0039] 涉及本发明第一方面的第二和第三个优选实施方案的本发明的第三方面提供了制备表面功能化核心-外壳半导体纳米颗粒的方法,该方法包括使核心半导体纳米颗粒与含有第一离子的第一纳米颗粒前体反应以形成部分置于所述核心半导体纳米颗粒表面的外壳,所述反应在整合有纳米颗粒结合基团和官能团的纳米颗粒表面结合配基的存在下反应,所述反应在允许所述表面结合配基与生长核心-外壳半导体纳米颗粒结合的条件下进行,产生所述的表面功能化的核心-外壳半导体纳米颗粒。

[0040] 用于本发明第三方面的纳米颗粒表面结合配基可以是根据本发明的一方面采用的配基。例如,在本发明第三方面的一个优选的实施方案中,所述纳米颗粒表面结合配基是如本发明第一方面所述的式3的配基。

[0041] 在本发明的第三方面,所述表面结合配基可在接触另一种之前接触一种核心纳米颗粒和第一前体,或同时接触。这样,根据下述实施例2中所述的方法,核心纳米颗粒可通过结合配基接触以使得所述配基与所述核心纳米颗粒在核心纳米颗粒于所述第一前体反应前结合。或者,根据下述实施例3,所述第一前体可通过配基接触,使表面结合配基于第一纳米颗粒前体在所述第一前体与核心纳米颗粒反应前结合。优选地,根据本发明第三方面的方法还包括使所述核心纳米颗粒与所述第一前体与含有第二离子的第二纳米颗粒前体反应,形成部分置于所述核心半导体纳米颗粒表面的外壳。

[0042] 在本发明第一方面和第三方面的第二和第三个实施方案中,所述核心纳米颗粒优选含有第一和第二核心离子,其根据需要选自周期表中的任意基团,例如但不限于周期表基团11、12、13、14、15或16。核心纳米颗粒可含有过渡金属和/或d区金属离子。优选地,所述核心纳米颗粒含有选自周期表基团11、12、13或14和选自14、15或16的基团。

[0043] 纳米颗粒前体中含有的用于形成部分纳米颗粒壳的第一离子可选自周期表中任何需要的基团,包括但不限于周期表基团11、12、13、14、15和/或16。此外,第一离子可以是过渡金属离子或d区金属离子。

[0044] 纳米颗粒前体和/或核心纳米颗粒可一次或多次酌情加入。优选地,在反应过程中至少一种前体和核心纳米颗粒分两次或更多次加入。在每次加入所述前体和核心纳米颗粒之间升高含有所述前体、核心纳米颗粒和/或纳米颗粒表面结合配基的反应混合物的温度。

[0045] 尤其优选地,根据本发明第一方面和第三方面的第二和第三个优选实施方案中的方法还包括使所述核心纳米颗粒与所述前体和含有第二离子的第三纳米颗粒前体反应,形成部分沉积于所述核心纳米颗粒表面的外壳。所述第二离子也可选自周期表中任何需要的基团,包括但不限于周期表基团11、12、13、14、15和/或16。此外,第二离子可以是过渡金属离子或d区金属离子。

[0046] 尤其优选地,所述纳米颗粒前体中含有的第一和/或第二离子不同于所述第一和第二核心离子。例如,核心-外壳纳米颗粒可包含主要由III-V半导体材料(例如InP)制备的核心和主要由II-VI半导体材料(例如ZnS)制备的外壳。此时,第一和第二核心离子是镉和磷离子,来自纳米颗粒前体的第一和第二离子是锌和硫离子。适当的纳米颗粒前体可以是Zn(Ac)等和(TMS)<sub>3</sub>P。

[0047] 当向包含表面结合配基的反应混合物中加入第三纳米颗粒前体时,该第三纳米颗粒前体可以一次或多次加入。该第三纳米颗粒前体优选以两次或多次加入。此时,优选在每次加入第三前体之间升高含有所述前体、核心纳米颗粒和纳米颗粒表面结合配基的反应混合物的温度。

[0048] 本发明方法中使用的适当溶剂

[0049] 纳米颗粒前体(需要时包括核心纳米颗粒)间的反应可以在任何适当的溶剂中进行。该反应优选在不同于所述纳米颗粒表面结合配基的溶剂中进行,尽管这不是重要的,在其他实施方案中表面结合配基可以代表进行反应的溶剂或一种溶剂。所述溶剂可以是配位溶剂(即配位生长纳米颗粒的溶剂)或非配位溶剂(即不配位生长纳米颗粒的溶剂)。优选

地,所述溶剂是路易斯碱化合物,其可以选自HAD、TOP、TOPO、DBS、辛醇等。

[0050] 纳米颗粒表面结合配基

[0051] 表面结合配基的纳米颗粒结合基团优选不同于表面结合配基的官能团。官能团可包含或不包含在纳米颗粒生长期间和/或之后选择性除去的保护基团。

[0052] 可选择表面结合配基的官能团的性质以赋予最终表面功能化的纳米颗粒任何需要的化学或物理性质。例如,可选择含有官能团的配基,使得表面功能化的纳米颗粒对特定的试剂具有预定的反应性。或者,可选择含有赋予表面功能化的纳米颗粒水相容性(即稳定分散或溶解于水性介质中的能力)的官能团的配基。此外,官能团能够交联纳米颗粒表面周围的表面结合配基,与邻近纳米颗粒结合的配基和/或含有相容的可交联基团的其他周围的物质(例如聚合物)。所述官能团可含有单乙烯基,或更优选2、3或更多个乙烯基以利于所述与纳米颗粒结合的乙烯基之间,和/或与纳米颗粒结合的乙烯基和周围物质中含有的乙烯基之间的交联。

[0053] 表面结合配基的官能团可含有一个或多个选自硫、氮、氧和磷的原子。所述官能团可选自氢氧化物、醇物质、羧酸、羧酸酯、胺、硝基、聚乙二醇、硫酸、硫酸酯、磷酸和磷酸酯。此外,所述官能团可以是带电或极性基团,例如但不限于氢氧化物盐、醇盐、羧酸盐、铵盐、硫酸盐或磷酸盐。

[0054] 表面结合配基可含有任何适当的纳米颗粒结合基团以结合生长的纳米颗粒,即根据第一优选的实施方案的生长的核心纳米颗粒或根据第二/第三优选的实施方案在所述核心纳米颗粒上生长的外壳。优选地,所述纳米颗粒结合基团含有选自硫、氮、氧和磷的原子。所述纳米颗粒结合基团可含有硫代基、氨基、氧代基和二氧磷基。纳米颗粒结合基团可选自氢氧化物、醇物质、羧酸、羧酸酯、胺、硝基、聚乙二醇、硫酸、硫酸酯、磷酸和磷酸酯。此外,纳米颗粒结合基团可以是带电或极性基团,例如但不限于氢氧化物盐、醇盐、羧酸盐、铵盐、硫酸盐或磷酸盐。

[0055] 所述表面结合配基的结合基团和官能团优选通过接头连接,其可以是任何需要的形式。特别优选地,所述接头选自共价键;碳、氮、氧或硫原子;被取代或未被取代的、饱和或不饱和的脂肪族链或环基团;以及饱和或不饱和的芳族基团。

[0056] 纳米颗粒表面结合配基可以是聚合化合物,例如聚醚,任选包含醇盐和羧酸酯基团。优选的,所述配基是聚合物,其具有末端醇盐,羧酸酯连接于相反末端。特别优选的配基包括聚乙二醇及其衍生物,其中至少一个,更优选两个聚乙二醇的末端羟基被衍生化以提供可选择的官能团,例如醇盐和/或羧酸酯基团。

[0057] 本发明提供了产生表面功能化的纳米颗粒的方法,所述颗粒是物理/化学稳定性的,具有高量子产率,粒径较小,与其意图的应用相容。根据本发明产生的纳米颗粒可用下式1表示。

[0058] QD-X-Y-Z

[0059] 式1

[0060] 其中:QD表示核心或核心-(多)外壳纳米颗粒;并且X-Y-Z代表纳米颗粒表面结合配基,其中X是纳米颗粒表面结合配基;Y是连接X和Z的接头基团,Z是官能团。

[0061] X和/或Z可以是被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的芳基、被取代或未被取代的杂环、被取代或未被取代的聚乙二醇(取代基的例子包括但不限于卤素、醚、胺、酰



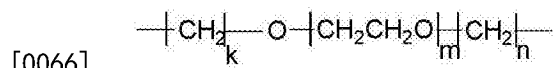
胺、酯、腈、异腈、醛、碳酸盐、酮、醇、羧酸、叠氮化合物、亚胺、烯胺、酐、酰氯、炔、巯基、硫化物、砷、硫氧化物、磷、磷氧化物),或可交联的/可聚合的基团(实例包括羧酸、胺、乙烯基、烷氧基硅烷、环氧化物)。

[0062] X和/或Z可以是带电或极性基团,例如氢氧化物盐、醇盐、羧酸盐、铵盐、硫酸盐或磷酸盐。

[0063] X和/或Z可选自下列基团:  $-\text{SR}^1$  ( $\text{R}^1=\text{H}$ 、烷基、芳基);  $-\text{OR}^2$  ( $\text{R}^2=\text{H}$ 、烷基、芳基);  $-\text{NR}^3\text{R}^4$  ( $\text{R}^3$ 和/或 $\text{R}^4=\text{H}$ 、烷基、芳基);  $-\text{CO}_2\text{R}^5$  ( $\text{R}^5=\text{H}$ 、烷基、芳基);  $-\text{P}(=\text{O})\text{OR}^6\text{OR}^7$  ( $\text{R}^6$ 和/或 $\text{R}^7=\text{H}$ 、烷基、芳基);  $-\text{OR}^8$ , 其中 $\text{R}^8$ 是氢或烷基,其可以是被取代或未被取代的,和/或饱和或不饱和的;  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^9$ , 其中 $\text{R}^9$ 是氢,被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团;  $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$  其中 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 各自独立为氢、被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团,或 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 可连接,这样 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 形成任意需要大小的含氮杂环,例如5、6或7元环;  $-\text{N}^+\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$  其中 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 和 $\text{R}^{14}$ 各自独立为氢、被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团;  $-\text{NO}_2$ ;  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}^{15}$  其中 $\text{R}^{15}$ 为氢、被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团;  $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{16}$  其中 $\text{R}^{16}$ 为氢、被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团; 以及  $-\text{P}(\text{OR}^{17})(\text{OR}^{18})\text{O}$  其中 $\text{R}^{17}$ 和 $\text{R}^{18}$ 各自独立为氢、被取代或未被取代的,饱和或不饱和的脂肪链或脂肪环基团,或被取代或未被取代的芳族基团。

[0064] Z可以含有任何适当的保护基团。例如,Z可以含有酸敏感的保护基团,例如叔丁基、苄基、三苯甲基、甲硅烷基、苯甲酰基、氟烯基、乙缩醛、酯或醚,例如甲氧基甲醚、2-甲氧基(乙氧基)甲基醚。或者,Z可以含有亲核性碱敏感的保护基团,包括羧酸酯、硫盐、酰胺、酰亚胺、氨基甲酸盐、N-亚磺酰氨基、三氯乙氧基甲基醚、三氯乙基酯、三氯乙氧基羰基、烯丙基醚/胺基/乙缩醛/碳酸酯/酯/氨基甲酸酯,以保护羧酸、醇、硫醇等。此外,Z可以含有苄基胺保护的基团,其可以被去保护以提供胺基,或当其最终需要去保护Z以提供二元醇时,Z可以含有环碳酸酯。

[0065] Y可以是单键、烷基、芳基、杂环、聚乙二醇、被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的芳基、被取代或未被取代的杂环基、被取代或未被取代的聚乙二醇(取代基的实例包括卤素、醚、胺、酰胺、酯、腈、异腈、醛、碳酸盐、酮、醇、羧酸、叠氮化合物、亚胺、烯胺、酐、酰氯、炔、巯基、硫化物、砷、硫氧化物、磷、磷氧化物),或可交联的/可聚合的基团(实例包括羧酸、胺、乙烯基、烷氧基硅烷、环氧化物),或由下式2表示的基团。

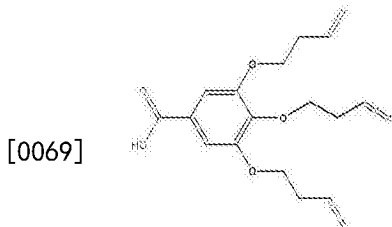


式 2

[0067] 其中:k,m和n各自独立为0到约10000的任何数。

[0068] 在本发明的另一个优选的实施方案中,X可以是酸或酯基团,例如羧酸或其衍生物或盐,例如羧酸酯或羧酸盐。在备选的实施方案中,X可以是磺酸基、磺酸酯或盐;磷酸基,磷酸酯或盐;或氨基。Z优选包含一个或多个烷基,各自含有至少一个不饱和基团。各碳碳双键或叁键可以是末端不饱和基团(即,包括碳链末端的原子)或在碳链中间。当Z包含一个或多个烷基时,各烷基链可携带任何需要的取代基。接头基团Y连接X和Z,可以是任何方便的形

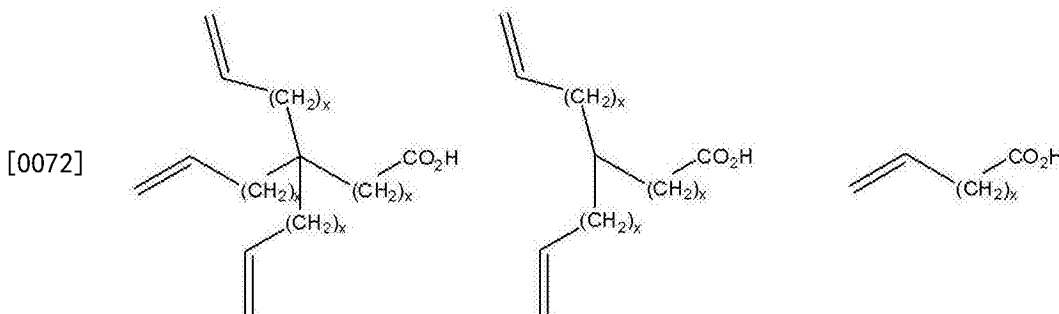
式。例如，Y可以含有一个或多个脂肪族基团和/或芳族基团。脂肪族基团可含有直链碳链、支链碳链，或可以是脂环族的。Y还可包含一个或多个醚基团。在特别优选的实施方式中，Y包含与至少一个、更优选2或3个不饱和烷基任选通过醚连接结合的苯基。一个特别优选的纳米颗粒表面结合配基(配基1)具有下列结构，其可以与其他配基和/或周围物质(例如相容的聚合物或可聚合单体)通过三个乙烯基交联。



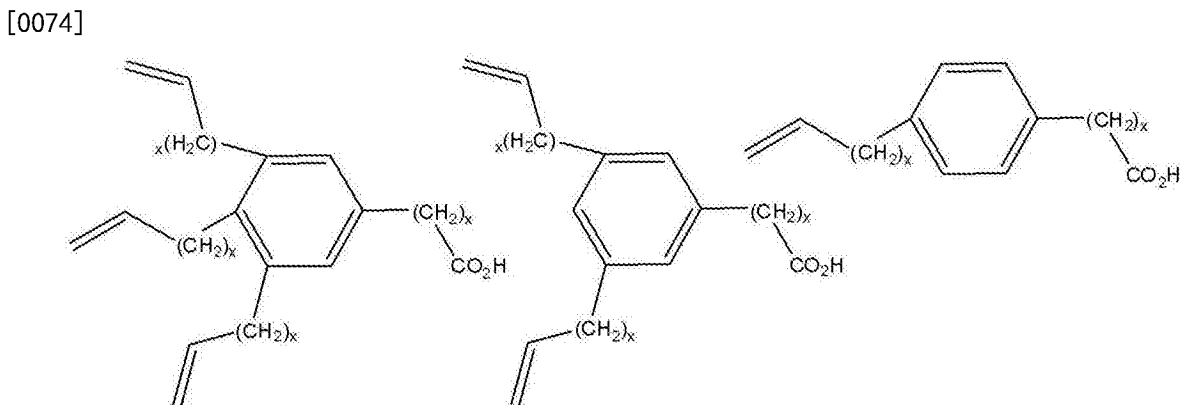
配基 1

[0070] 其他优选可交联的式1的配基如下文所示，其可用于本发明的方法中，含有官能团Z，其含有一个或多个与脂肪族或芳族接头Y连接的乙烯基，Y与具有任何需要的结构的纳米颗粒结合配基X结合，如上文所述。优选的配基含有一个乙烯基，更优选2个乙烯基，最优选3个或更多个乙烯基。其中Z含有2个或更多个乙烯基，随后乙烯基可通过各自的烷基与同一碳原子或不同碳原子(例如同一个碳环或杂环上的不同碳原子，环本身是饱和的、部分不饱和的或芳族的)结合。纳米颗粒结合基团X可以是单配位或多配位的，如上文所述。例如，X可含有一个羧酸基团，例如在配基1中，或X可含有2个、3个或更多个羧酸基团，当含有2个或更多个羧酸基团时，各基团可通过烷基与同一或不同的碳原子结合。

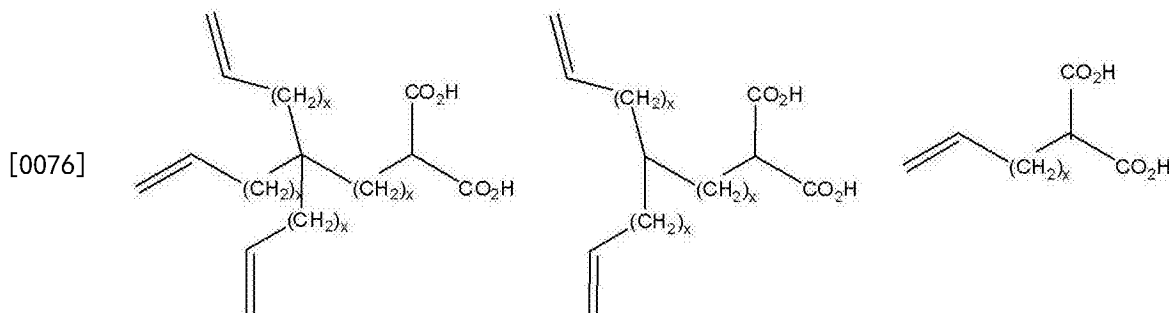
[0071] 示范性的单配位脂肪族配基包括下列基团，其中X是羧酸基，Z包含1个、2个或3个乙烯基，Y是直链或支链的脂肪族基团，各x是任意整数(即0、1、2、3等)。



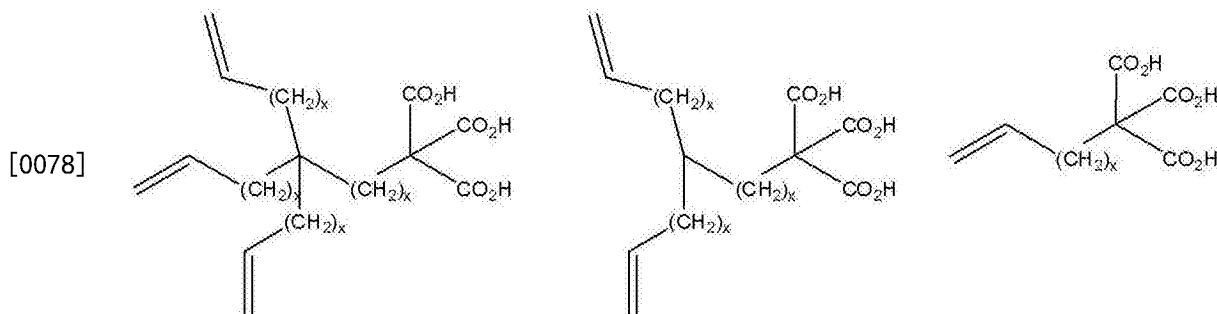
[0073] 示范性的单配位芳族配基包括下列基团，其中X是羧酸基，Z包含1个、2个或3个乙烯基，Y含有芳族基团，并且各x是任意整数(即0、1、2、3等)。



[0075] 示范性的二配位脂肪族配基包括下列基团,其中X含有2个羧酸基,Z包含1个、2个或3个乙烯基,Y是直链或支链的脂肪族基团,各x是任意整数(即0、1、2、3等)。



[0077] 示范性的三配位脂肪族配基包括下列基团,其中X含有3个羧酸基,Z包含1个、2个或3个乙烯基,Y是直链或支链的脂肪族基团,各x是任意整数(即0、1、2、3等)。



[0079] 应当理解,任意上述示范性的结构中的一个或多个羧酸基可以被可选的纳米颗粒结合基团所取代,例如但不限于,羧酸盐或酯,硫酸,酯或盐,磷酸,酯或盐,或氨基。此外,接头基团Y可以含有除上述特定的不饱和脂肪族或芳族基团的基团。例如,Y可以含有一个或多个醚基团,碳碳双键和/或多环芳族或非芳族基团。

[0080] 在一个优选的实施方案中,提供了根据本发明第一方面的方法,其中所述末端不饱和基团是乙烯基。即,所述纳米颗粒表面结合配基在离纳米颗粒表面最远的配基末端含有碳碳双键。

[0081] 在式3中,优选X包含至少一个羧酸基团或至少一个巯基。优选地,Y包含直链或支链的脂肪族基团,或芳族基团。

[0082] 关于本发明的第一方面,所述纳米颗粒表面结合配基可以是聚(氧乙二醇)<sub>n</sub>单甲基醚乙酸,其中n=约1到约5000。优选地,n为约50-3000,更优选为约250-2000,并且最优选为约350-1000。或者,所述纳米颗粒表面结合配基可选自10-十一碳烯酸和11-巯基-十一碳烯。在另一个优选的备选方案中,所述纳米颗粒表面结合配基是前述的配基1。

[0083] 示范性的用于实施例的式1的表面结合配基包括聚(氧乙二醇)<sub>350</sub>单甲基醚乙酸,聚(氧乙二醇)<sub>750</sub>单甲基醚乙酸,聚(氧乙二醇)<sub>2000</sub>单甲基醚乙酸,10-十一烯酸,上述配基1,以及11-巯基-十一碳烯。

[0084] 表面功能化的纳米颗粒

[0085] 本发明的第四方面提供了使用根据本发明第一、第二或第三方面的方法制备的表面功能化的纳米颗粒,所述表面功能化的纳米颗粒包括与纳米颗粒表面结合配基结合的纳米颗粒,所述配基含有纳米颗粒结合基团和官能团。

[0086] 根据任意本发明的前述方面制备的纳米颗粒优选为半导体纳米颗粒,例如核心纳

米颗粒,核心-外壳纳米颗粒,分级纳米颗粒或核心-多外壳纳米颗粒。所述纳米颗粒优选包含一个或多个选自周期表中任何适当的基团的离子,例如但不限于周期表基团11、12、13、14、15或16,过度金属离子和/或d区金属离子。所述纳米颗粒核心和/或外壳(适用时)可含有一种或多种下列半导体材料: CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge、MgS、MgSe、MgTe及其组合。

[0087] 本发明涉及在制备具有额外功能的第一有机层的同一反应中生长量子点最终无机层,所述生长立即进行或者当使用保护基团时,通过进一步的化学处理有机层后进行,其具有与其他化学物交联的能力。

[0088] 本发明描述了在核生长和/或成壳期间在原位将选定的预化学功能化配基人工配位到量子点纳米颗粒表面的策略。该策略围绕纳米颗粒合成后表面修饰步骤的需要,以更少的操作步骤产生物理/化学稳定的量子点纳米颗粒,具有高的量子产率,小的直径,并与其预期的应用相容,所述应用包括但不限于,将所述纳米颗粒加入到溶剂、装置、墨水、聚合物、玻璃中,或通过化学反应形成与细胞、生物分子、金属分子或聚合物的直接键使量子点纳米颗粒附着。

[0089] 本发明参照下列非限制性的实施例和附图进行说明,其中,

[0090] 图1是现有技术中含有分子间整合表面配基的核心-外壳量子点纳米颗粒示意图;

[0091] 图2是现有技术中配基交换过程示意图;

[0092] 图3是现有技术中配基分子间整合过程示意图;

[0093] 图4是本发明提供表面功能化纳米颗粒的方法示意图;

[0094] 图5是实施例7中制备的InP核心纳米晶体的IR光谱;

[0095] 图6是实施例7中制备的十一烯酸封闭的InP核心纳米晶体的色谱图;

[0096] 图7是根据本发明实施例7中制备的InP/ZnS核心-外壳纳米晶体的IR光谱;以及

[0097] 图8是根据本发明实施例7中制备的InP/ZnS核心-外壳纳米晶体的色谱图。

## 实施例

[0098] 以下实施例描述了用于制备核心半导体纳米颗粒的方法,以及使用根据本发明的方法将半导体材料外壳沉积于所述核心上。

[0099] 实施例1和4描述了使用分子簇化合物接种根据申请人的共同未决欧洲专利申请EP1743054A中所述的纳米颗粒生长制备InP核心纳米颗粒量子点。根据申请人的共同未决UK专利申请0714865.3,实施例1和4中使用的分子簇包括周期表基团12和16的离子(分别为Zn和S离子)。

[0100] 实施例2和3描述了在实施例1中制备的InP核心纳米颗粒上沉积ZnS外壳的方法,使用根据本发明的一个方面的方法。实施例5和6描述了分别在实施例4中制备的InP核心纳米颗粒上沉积ZnS和ZnS/ZnO外壳的方法,使用根据本发明的一个方面的方法。实施例7描述了制备InP/ZnS核心/外壳纳米颗粒的方法,其中将ZnS外壳沉积到InP核心纳米颗粒上的步骤采用了根据本发明的一个方面的方法。

[0101] 实施例1

[0102] 用聚(氧乙二醇)<sub>750</sub>单甲基醚乙酸功能化的InP量子点

[0103] 在圆底3-颈烧瓶(250ml)中加入癸二酸二丁酯(100ml),在高真空和温度90°C下放

置1小时30分钟。在另一个圆底3-颈烧瓶(100ml)中,将癸二酸二丁酯(45ml)和醋酸铟(5.036g,17.25mmol)在高真空下在110℃放置。

[0104] 在反应烧瓶中,在高真空下(~90℃)加热聚(氧乙二醇)750单甲基醚乙酸(51.76mmol)1小时,1小时后,冷却反应烧瓶后将癸二酸二丁酯和醋酸铟混合物在氮气保护下加入反应烧瓶。随后将反应烧瓶在高真空下在110℃放置16小时,确保除去任何过量的水。16小时后形成透明淡黄色的溶液。

[0105] 将癸二酸二丁酯(100ml)置于3颈圆底烧瓶(250ml)中,在80℃脱气1小时30分钟。温度随后升至90℃,加入 $(Et_3NH)_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ 簇(0.47g),搅拌30分钟。30分钟后,升温至100℃,进行后续的步骤。在100℃下滴加聚(氧乙二醇)750单甲基醚乙酸铟(0.25M,6ml)。加入6ml后,搅拌反应混合物5分钟,随后滴加 $(TMS)_3P$ (0.25M,6ml)。反应温度升至150℃,第二次滴加In(PEG-OMe-750)(0.25M,8ml),搅拌5分钟,随后第二次滴加 $(TMS)_3P$ (0.25M,8ml)。反应混合物升温至180℃。滴加聚(氧乙二醇)750单甲基醚乙酸铟(0.25M,10ml),5分钟后,加入 $(TMS)_3P$ (0.25M,7ml)。反应温度升至200℃,随后在200℃退火45分钟,随后温度降至160℃使反应混合物退火,剧烈搅拌3天。

[0106] 3天后,温度降至室温,通过添加乙腈直到颗粒出现分离反应混合物。一旦形成沉淀,通过连接滤器的导管除去溶剂,剩余固体溶于无水氯仿(~94ml),在氮气下注射到Schlenk管内。

#### [0107] 实施例2

[0108] 使用聚(氧乙二醇)<sub>350</sub>单甲基醚乙酸作为封闭剂在InP核心纳米颗粒上形成ZnS外壳

[0109] 在一个三颈烧瓶中加入癸二酸二丁酯(11ml)和聚(氧乙二醇)<sub>350</sub>单甲基醚乙酸(3.53g,7.618mmol),在50℃脱气15分钟,随后冷却至室温。随后加入根据实施例1制备的磷化铟量子点(3.3ml,~100mg),再脱气15分钟。加入无水醋酸锌固体(0.71g,3.87mmol),烧瓶用氮气灌洗几次。随后将溶液加热到180℃5小时,形成富含锌的量子点表面。在180℃滴加 $(TMS)_2S$ (1M,1ml,1mmol),溶液放置30分钟,完成ZnS层。分离具有InP核心、ZnS外壳的纳米颗粒量子点,使用乙醚和己烷(50:50)清洗。

#### [0110] 实施例3

[0111] 使用聚(氧乙二醇)<sub>2000</sub>单甲基醚乙酸作为封闭剂在InP核心上形成ZnS外壳

[0112] 将根据实施例1制备的磷化铟量子点颗粒(3.3ml,~100mg)转移到圆底烧瓶中,旋转蒸发除去氯仿。除去氯仿后真空干燥所述量子点。在3颈圆底烧瓶中,将癸二酸二丁酯(10ml)、聚(氧乙二醇)<sub>2000</sub>单甲基醚乙酸配基(17.07g,7.74mmol)和醋酸锌(0.71g,3.87mmol)在真空下于110℃放置。将所述点和癸二酸二丁酯(5ml)放置在Schlenk管中,脱气15分钟。在聚(氧乙二醇)<sub>2000</sub>单甲基醚乙酸配基和醋酸锌溶解形成透明溶液后,将温度从110℃降至30℃。癸二酸二丁酯中的点加入到聚(氧乙二醇)<sub>2000</sub>单甲基醚乙酸和醋酸锌反应混合物中,温度升至180℃。滴加硫辛烷(0.175mo,1mmol),将所述溶液加热至220℃90分钟,使巯基分解成硫离子,完成ZnS外壳。分离含有InP核心、ZnS外壳的纳米颗粒量子点,使用乙醚和己烷(50:50)清洗。

#### [0113] 实施例4

[0114] 用10-十一烯酸功能化的InP量子点

[0115] 在圆底3颈烧瓶(250mL)中加入癸二酸二丁酯(100mL)和10-十一烯酸(4.146g),在100℃置于高真空下1小时40分钟。温度下降至80℃,加入 $(Et_3NH)_4[Zn_{10}S_4(SPh)_{16}]$ 簇(0.47g),将溶液放置在高真空下30分钟。随后将温度升至100℃,加入以下物质:在100℃滴加三乙锡(0.5M在癸二酸二丁酯中的溶液,3mL)。加入3mL溶液后,反应混合物搅拌5分钟,随后滴加 $(TMS)_3P$ (0.5M在癸二酸二丁酯中的溶液,3mL)。将反应温度升至160℃,再次滴加三乙锡(0.5M,0mL),搅拌5分钟,随后再次滴加 $(TMS)_3P$ (0.5M,4mL)。反应混合物升温至200℃,退火1小时,随后温度降至150℃使反应混合物退火,剧烈搅拌3天。

[0116] 3天后温度降至室温,通过添加乙腈(150mL)分离反应混合物。一旦形成沉淀,离心除去溶剂,剩余固体溶于无水氯仿,转移到锥形瓶中。加入10-十一烯酸(2g)。

[0117] 操作后处理

[0118] HF-InP量子点的酸蚀刻

[0119] 混合8mL氢氟酸水溶液(58-62wt%溶液和THF(32mL)制备氢氟酸溶液。

[0120] 向分散于氯仿中的InP颗粒分批加入HF储存液。反应混合物用500W卤素灯通过560nm滤光片连续照射。随后蒸发除去溶剂,将残余物分散在氯仿中,用乙腈二次沉淀,离心分离。将固体分散于癸二酸二丁酯中。

[0121] 实施例5

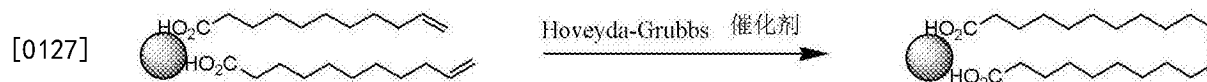
[0122] 使用10-十一烯酸作为封闭剂使InP形成ZnS/ZnO外壳

[0123] 在装有含侧臂冷凝管、温度计、suba塞子和搅拌器的烧干的三颈瓶(250mL)中加入癸二酸二丁酯(15mL)和10-十一烯酸(2.6g),在80℃脱气1小时30分钟。烧瓶用氮气回充,加入根据实施例4制备的磷化铟核心颗粒(1.3g在15mL癸二酸二丁酯中的溶液),混合物在80℃脱气40分钟,随后用氮气回充。

[0124] 加入醋酸锌(1.4g),混合物在80℃脱气30分钟,用氮气回充3次。反应温度升至120℃,随后滴加1-辛硫醇(0.41mL)。温度升至220℃,维持90分钟。温度下降至190℃,加入另一批1-辛硫醇(1.09mL),再次将温度升至220℃,维持90分钟,形成ZnS外壳。随后将反应溶液冷却至190℃,通过快速加入1-辛醇(1.0mL),维持该温度30分钟,分解剩余的锌盐形成ZnO层。加入另一批1-辛醇(1.74mL),使ZnO层完全形成,保持在同一温度下30分钟。将反应混合物冷却至室温。

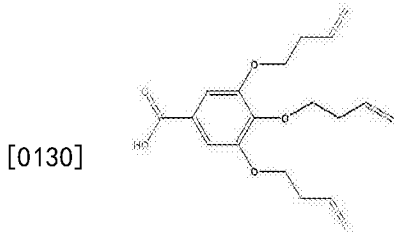
[0125] 在氮气下,用无水乙腈分离InP/ZnS/ZnO核心-多外壳纳米颗粒,离心收集。所述颗粒分散于甲苯中,用无水乙腈二次沉淀后离心。将所述颗粒再分散于甲苯中后离心。将上清液转移至Schlenk管中。

[0126] 所得包被有10-十一烯酸作为封闭剂的核心-多外壳纳米颗粒随后用Hoveyda-Grubbs催化剂在标准条件下处理,使配基产生非环状二烯聚合作用和/或环封闭易位,使相邻的10-十一烯酸基团交联,如下述示范性的反应流程所示。



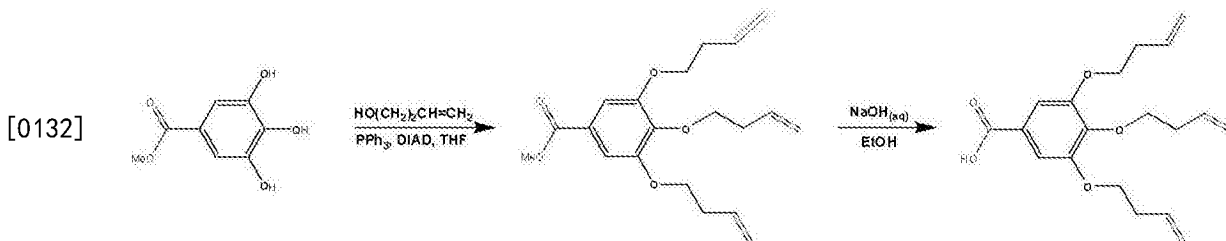
[0128] 实施例6

[0129] 使用配基1作为封闭剂在InP核心上形成ZnS外壳



配基 1

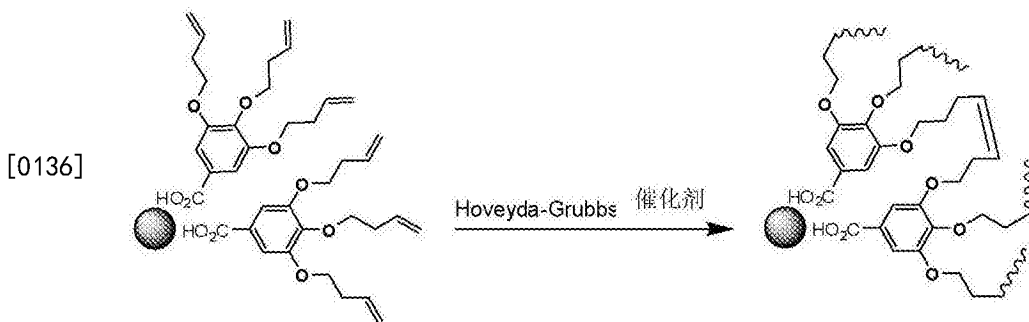
[0131] 按照下述反应流程制备配基1



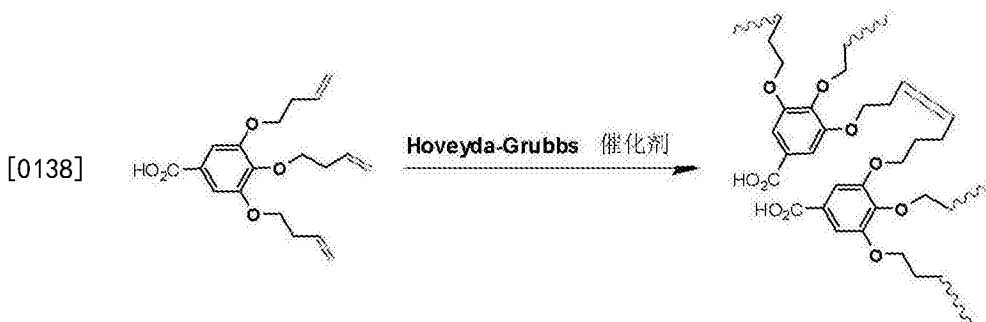
[0133] 在装有含侧臂冷凝管、温度计、suba塞子和搅拌器的烧干的三颈瓶(250mL)中加入磷化铟核心纳米颗粒(0.155g在4.4mL癸二酸二丁酯中的溶液),在100℃脱气1小时。烧瓶冷却至室温,用氮气回充,加入醋酸锌(0.7483g)和配基1(0.5243g),混合物在55℃脱气1小时,用氮气回充。反应温度升至190℃,滴加叔壬基硫醇(0.29mL),反应温度升至190℃,维持1小时30分钟。温度降至180℃加入1-辛醇(0.39mL),该温度维持30分钟。反应混合物冷却至室温。

[0134] 在氮气下通过离心从乙酸乙酯中分离InP/ZnS核心-外壳纳米颗粒。所述颗粒用乙腈沉淀,随后离心。将颗粒分散于氯仿中,用乙腈二次沉淀后离心。重复四次该氯仿-乙腈的分散-沉淀过程。最后将InP/ZnS核心-外壳颗粒分散于氯仿中。

[0135] 所得包被有配基1作为封闭剂的核心-多外壳纳米颗粒随后用Hoveyda-Grubbs催化剂在标准条件下处理,使相邻的末端乙烯基交联,如下述示范性的反应流程所示。



[0137] 或者,配基1的末端乙烯基可在配位到纳米颗粒上之前进行交联,如下所示:



[0139] 实施例7

[0140] InP核心的合成

[0141] 在装有加热套膜上搅拌器和热电偶(以及温度调节器)的三颈圆底烧瓶中将十四酸(5.125g)、癸二酸二丁酯(100mL)和十一烯酸锌(4.32g)混合,在80℃下真空脱气1小时。反应器随后用氮气回充,通过一侧进口加入固体簇 $[\text{Et}_3\text{NH}]_4[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ (0.47g)。反应在80℃下真空脱气30分钟,这段时间内烧瓶用氮气回充3次。将反应物加热至100℃,用玻璃注射器滴注3mL  $\text{In}(\text{MA})_3$ 溶液(1M在癸二酸二丁酯中的溶液),随后滴注3mL  $\text{P}(\text{TMS})_3$ 溶液(1M在癸二酸二丁酯中的溶液)。在160℃、190℃、220℃和250℃二次添加 $\text{In}(\text{MA})_3$ 和 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 溶液,直到颗粒的发射最大值达到680nm。反应物冷却至160℃,维持加热72小时。反应物冷却至30℃,加入乙腈,使纳米晶体絮洁为红色粉末。所述粉末再分散于氯仿(650mL),加入十一烯酸(10g)。所得溶液置于装有搅拌器的200mL透明容器中,通过在连续搅拌和450W氙灯光照条件下缓慢加入HF(5%)水溶液在空气中蚀刻。蚀刻过程约在15小时内完成,随后通过加入甲醇分离InP核心,再分散于氯仿中(参见图5和6)。图5是InP核心纳米晶体的IR光谱,其中可以观察到,宽的O-H伸缩振动区(3500-2500 $\text{cm}^{-1}$ );C-H伸缩振动区(2931-2885 $\text{cm}^{-1}$ );羧基C=O伸缩振动区(1641 $\text{cm}^{-1}$ );和羧基C-O伸缩振动区(1082 $\text{cm}^{-1}$ )。

[0142]  $\text{PL}_{\text{max}}=611\text{nm}$ ,  $\text{UV}_{\text{max}}=522\text{nm}$ ,  $\text{FWHM}=65\text{nm}$ ,  $\text{PLQY}=22\%$ , 无机物含量 $\text{TGA}=74\%$ 。

[0143] InP/ZnS核心/外壳的合成

[0144] 在装有加热套膜上搅拌器和热电偶(以及温度调节器)的三颈圆底烧瓶中混合氯仿(100mg)中的InP核心和热离子(10mL),在50℃下真空脱气30分钟。在强氮气流下通过一侧进口加入醋酸锌(380mg),所得混合物在30分钟内加热到230℃,在该温度下保持2小时。此后混合乙烯基巯基化合物11-巯基-十一碳烯(0.5mL;作为锌外壳的硫源和量子点表面结合配基)和十八烯(0.5mL),将所得溶液用注射器注入。反应溶液继续在230℃保留1小时30分钟,这段时间发光大幅增加。将溶液冷却至50℃,通过添加甲苯/丙酮/甲醇的混合物分离纳米晶体,再分散于甲苯中,通过加入乙腈二次沉淀。将纳米晶体再溶解于无水甲苯中,在氮气下储存(参见图7和8)。图7是InP/ZnS核心-外壳纳米晶体的IR光谱,其中可观察到C-H伸缩振动区(2918 $\text{cm}^{-1}$ );C=O伸缩振动区(1558 $\text{cm}^{-1}$ );C-O伸缩振动区和C=C弯曲振动区(1200-1118 $\text{cm}^{-1}$ )。

[0145]  $\text{PL}_{\text{max}}=597\text{nm}$ ,  $\text{FWHM}=72\text{nm}$ ,  $\text{PLQY}=54\%$ ,  $\text{UV}_{\text{max}}=536\text{nm}$ , 无机物含量 $\text{TGA}=55\%$ 。



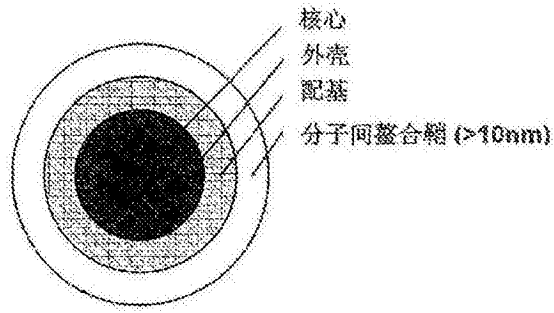


图1

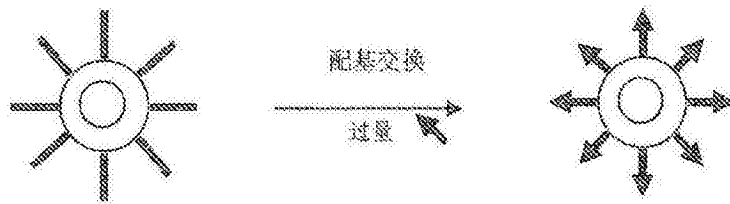


图2



图3

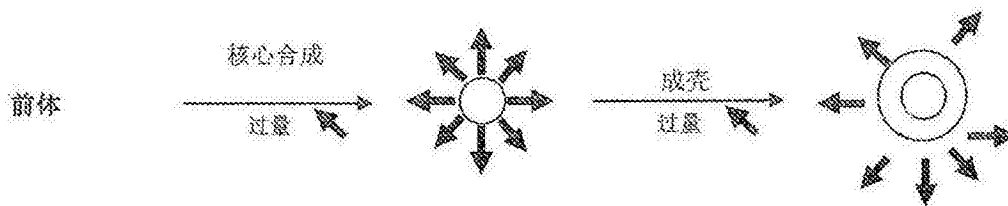


图4

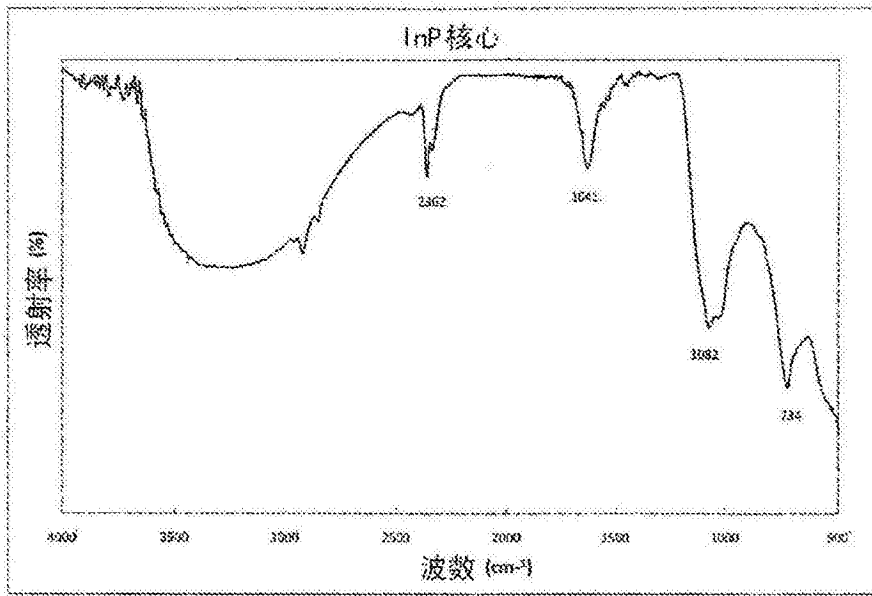


图5

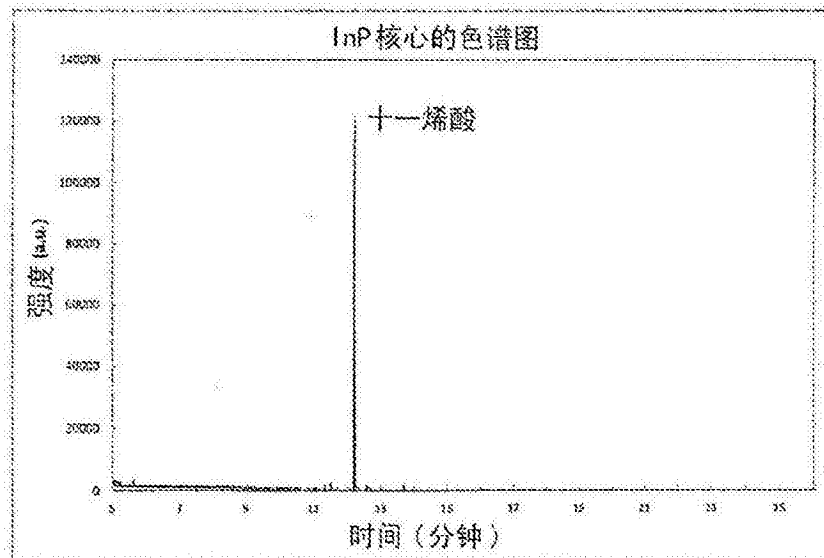


图6

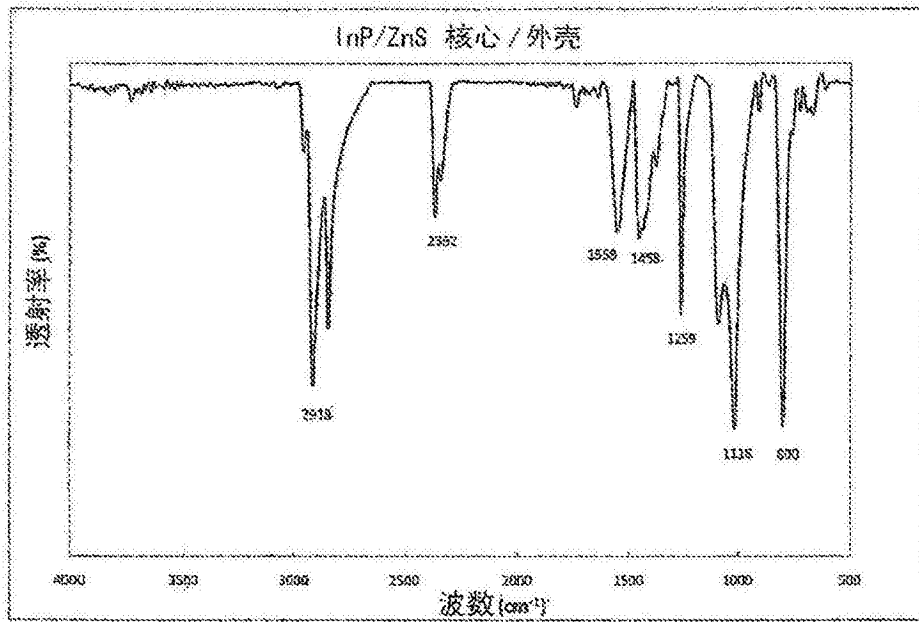


图7

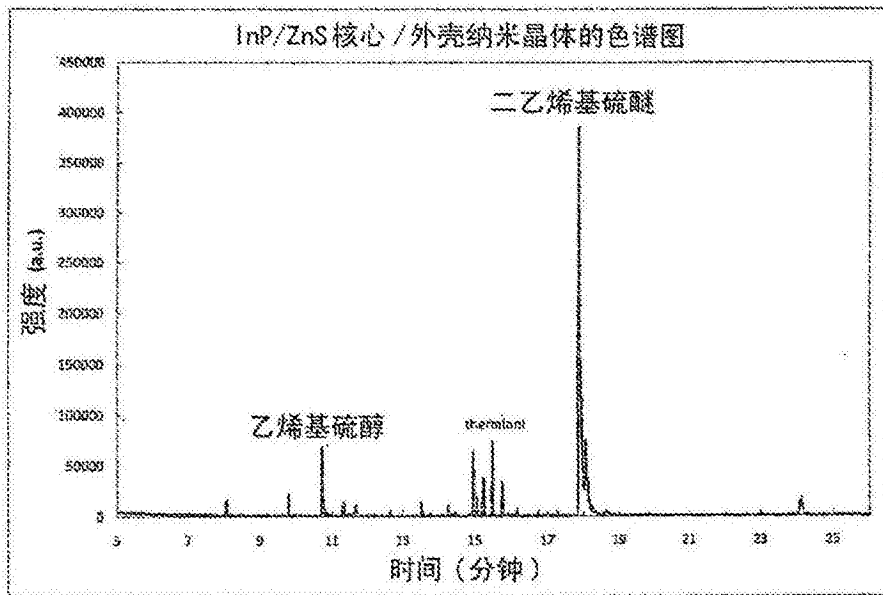


图8