(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 7 月 2 日 (02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/134305 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 27/416 (2006.01) *G01N 1/28* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/109684

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 30 日 (30.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811626902.0 2018年12月28日 (28.12.2018) CN

(71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)** [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: **霍蕊(HUO, Rui)**; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。 **邓承雨(DENG, Chengyu)**; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。 **芦子哲(LU, Zizhe)**; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: **深圳市君胜知识产权代理事务所（普通合伙）(JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(SHENZHEN))**; 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区高新南七道20号深圳国家工程实验室大楼A503, Guangdong 518000 (CN)。

(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,

(54) **Title:** METHOD FOR QUANTITATIVELY MEASURING CONTENT OF THIOL LIGAND ON QUANTUM DOT SURFACE

(54) **发明名称:** 一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法

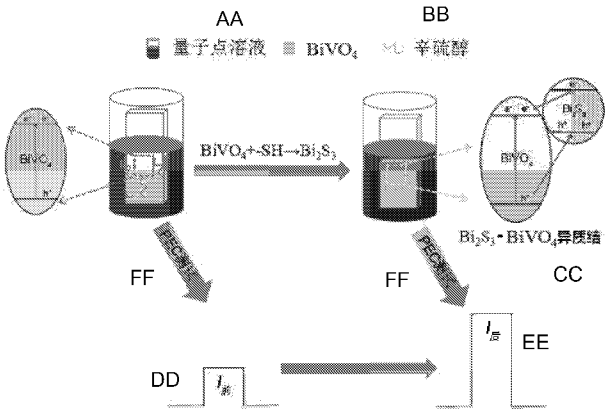


图 2

AA Quantum dot solution
BB Octyl mercaptan
CC Bi2S3-BiVO4 heterojunction
DD Before
EE After
FF PEC test

(57) **Abstract:** A method for quantitatively measuring a content of a thiol ligand on a quantum dot surface. Bismuth vanadate ($BiVO_4$) is a visible light responding semiconductor material, has a good photocatalytic activity, and also has a good photoelectric property. Photoelectrochemical (PEC) test is performed, during illumination, an electron hole in a ground state is separated, and it is detected that transited electrons can generate a current. Bismuth sulfide (Bi_2S_3), as a semiconductor material, can form a Bi_2S_3-$BiVO_4$ heterojunction with the bismuth

WO 2020/134305 A1

[见续页]

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。

(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))。

vanadate; such Bi_2S_3-$BiVO_4$ heterojunction can improve the separation efficiency of the hole and the electron, and has a larger current strength than $BiVO_4$ when performing PEC test. A proportion of the bismuth sulfide and the bismuth vanadate is within a certain range; the content of Bi_2S_3 is proportional to a size of a photocurrent; and by testing the size of the photocurrent, quantitative calculation of Bi_2S_3 can be implemented, i.e., the content of the thiol ligand on the quantum dot surface is obtained.

(57) 摘要：一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，钒酸铋($BiVO_4$)是一种可见光响应的半导体材料，具有良好的光催化活性，同时，具有良好的光电性质。进行光电测试(PEC)，光照时，位于基态的电子空穴发生分离，跃迁的电子可产生电流被检测到。硫化铋(Bi_2S_3)作为一种半导体材料，可与钒酸铋形成Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结，Bi_2S_3-$BiVO_4$这种异质结可以提高空穴和电子的分离效率，进行PEC测试时，比$BiVO_4$的电流强度大。在硫化铋与钒酸铋的比例一定范围内，Bi_2S_3的含量与光电流大小成正比，通过测试光电流大小，就可以实现Bi_2S_3的定量计算，也即得到量子点表面硫醇配体的含量。

一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法

技术领域

本公开涉及量子点发光器件领域，尤其涉及一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法。

背景技术

量子点合成过程中会加入配体，配体会对量子点成核及生长、形貌、荧光性质和稳定性产生影响。配体分布在量子点表面，通常有一种或几种，如硫醇类、胺类、羧酸类、膦类。硫醇类一般有辛硫醇、十二硫醇、十八硫醇、双取代二硫醇等；胺类一般有十二胺、油胺等；羧酸类有油酸等；膦类有二辛基膦、三辛基膦、己基膦酸、十四烷基膦酸、十八烷基膦酸等。配体的添加量是已知的，但是一部分配体在量子点清洗过程中被洗掉，剩下一部分配体结合在量子点表面，这部分结合的配体含量是未知的，而这部分配体含量对理论计算，进一步反应投料量计算，发光机理的研究都有很重要的指导作用。所以，寻找一种可以定量计算量子点表面配体含量的方法具有重要意义。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本公开的目的在于提供一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，旨在提供一种可以定量计算量子点表面硫醇配体含量的方法。

本公开的技术方案如下：

一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其中，包括步骤：

配制不同摩尔浓度的硫醇溶液，将预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应，得到第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，记录光电流大小，根据所述硫醇浓度与光电流大小确定硫醇浓度与光电流的对应关系；

将所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜；对所述第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，得到

光电流值，根据硫醇浓度与光电流的对应关系以及所述光电流值得到硫醇浓度值。

有益效果：本公开中，钒酸铋（$BiVO_4$）是一种可见光响应的半导体材料，具有良好的光催化活性，同时，具有良好的光电性质。进行光电测试（PEC），光照时，位于基态的电子空穴发生分离，跃迁的电子可产生电流被检测到。硫化铋（Bi_2S_3）作为一种半导体材料，可与钒酸铋形成 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结，Bi_2S_3-$BiVO_4$ 这种异质结可以提高空穴和电子的分离效率，进行 PEC 测试时，比 $BiVO_4$ 的电流强度大。在硫化铋与钒酸铋的比例一定范围内，Bi_2S_3 的含量与光电流大小成正比，通过测试光电流大小，就可以实现 Bi_2S_3 的定量计算，也即得到量子点表面硫醇配体的含量。

附图说明

图 1 为本公开实施例提供的一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法的流程示意图。

图 2 为本公开实施例提供的定量检测量子点表面硫醇配体含量方法的机理图。

具体实施方式

本公开提供一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，为使本公开的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本公开进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本公开，并不用于限定本公开。

在量子点合成过程中，配体的添加量是已知的，但是一部分配体在量子点清洗过程中被洗掉，剩下一部分配体结合在量子点表面，这部分结合的配体含量是未知的，而这部分配体含量对理论计算，进一步反应投料量计算，发光机理的研究都有很重要的指导作用。所以，本公开实施例提供一种可以定量计算量子点表面配体含量的方法。

请参阅图 1，图 1 为本公开实施例提供的一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法的流程示意图，如图所示，其包括步骤：

S10、配制不同摩尔浓度的硫醇溶液，将预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应，得到第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，记录

光电流大小，根据所述硫醇浓度与光电流大小确定硫醇浓度与光电流的对应关系；

S20、将所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜；对所述第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，得到光电流值，根据硫醇浓度与光电流的对应关系以及所述光电流值得到硫醇浓度值。

在一些实施方式中，所述根据所述硫醇浓度与光电流大小确定硫醇浓度与光电流的对应关系的步骤包括：根据所述硫醇浓度与光电流大小建立标准曲线，得到硫醇浓度与光电流的拟合曲线 $y=kx+b$ $R^2>0.9900$，其中 x 为硫醇浓度，y 为光电流，k 为斜率，b 为截距，R^2 为系数。

本公开实施例配制不同浓度的目标硫醇溶液，进行光电测试，对浓度和电流大小作标准曲线，求得拟合曲线，用于量子点样品中硫醇含量的计算。具体的，$BiVO_4$ 是一种可见光响应的半导体材料，具有良好的光电性质。如图 2 所示，进行光电测试（PEC test），光照时，位于基态的电子空穴发生分离，跃迁的电子可产生电流被检测到；量子点溶液中，硫醇上的巯基具有很高的活性，可与钒酸铋的钒酸根发生原位离子交换，生成硫化铋，从而在反应界面形成 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结；Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结可以提高空穴和电子的分离效率，进行 PEC 测试时，在一定范围内，Bi_2S_3 的含量与光电流大小成正比，通过测试光电流大小，就可以实现 Bi_2S_3 的定量计算。而其他种类的配体如-NH_2、-COOH、-PO_3^{4-}的存在并不会和 $BiVO_4$ 形成 Bi_2S_3-$BiVO_4$，因此不会影响光电流的大小。粉末状的钒酸铋虽能与巯基发生反应，但无法得知发生了多少反应，将粉末状钒酸铋做成固态膜，可以方便的进行测试以及具体的电流大小，从而进行准确计算。在一些具体的实施方式中，所述建立标准曲线的步骤包括：将 5 片预制的钒酸铋膜分别放入硫醇浓度范围为 10^{-5}-10^{-3} mol/L(如 $1*10^{-4}$ mol/L、$2*10^{-4}$ mol/L、$4*10^{-4}$ mol/L、$8*10^{-4}$ mol/L、10^{-3} mol/L；或者 $1*10^{-5}$ mol/L、$2*10^{-5}$ mol/L、$4*10^{-5}$ mol/L、$8*10^{-5}$mol/L、10^{-4} mol/L；)的正己烷/庚烷/正辛烷溶液中，充分反应 0.5-2 h，膜上钒酸铋与巯基发生反应生成第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜，取出第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜，用蒸馏水清洗干净，将第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜放入光电测试池中测试，记录光电流大小，对硫醇浓度 x 和光电流大小 y 作标

准曲线（硫化铋与钒酸铋的比例在一定范围内，Bi_2S_3 的含量与光电流大小成正比，由于不能安全保证硫醇与钒酸铋能充分反应，在实际测量时，以最初硫醇浓度与光电流建立关系，而不管反应中间过程，这样测试结果更准确。），求得该种硫醇浓度与光电流的拟合曲线 $y=kx+b$ $R^2>0.9900$。

在一些实施方式中，将过量的预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应，以确保硫醇反应完全，提高计算的准确性。

在一些实施方式中，所述硫醇溶液为量子点溶液中添加有硫醇配体的溶液，以使该溶液尽可能地与待测量子点溶液一致，从而提高计算的准确性。

在一些实施方式中，在量子点溶液制备过程中，硫醇配体逐量逐次加入至量子点溶液中，将所述钒酸铋膜放入每次加入硫醇配体后的量子点溶液中进行反应。本实施例中，所述钒酸铋膜放入每次加入硫醇配体后的量子点溶液中进行反应，每反应一次，就对形成的第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，计算得到硫醇浓度大小。这样边加入边测试可以使计算出的硫醇含量尽可能地全部为量子点表面结合的硫醇含量，从而最大化地减小计算误差。

在一些实施方式中，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试的步骤包括：提供电解液，在所述电解液中建立三电极体系，其中所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜作为工作电极，将所述三电极体系与电化学工作站连接，进行光电测试，获得光电流大小。

在一些具体的实施方式中，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试的步骤具体包括：光电性能测试使用 CHI600E 电化学工作站，光源为加有滤光片的 500 W 氙灯($\lambda>400$ nm)，光电测试池中电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液；建立标准三电极体系，以第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜为工作电极，以铂电极为对电极，以 Ag/AgCl (饱和的 KCl 溶液)电极为参比电极；所述三电极体系与电化学工作站连接；进行光电测试，获得光电流大小。

在一些具体的实施方式中，所述样品测定的步骤包括：将 3 片所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜；对所述第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，记录光电流大小 y，代入拟

合曲线计算得到硫醇浓度 x。三次结果取平均值即为量子点中硫醇浓度，根据溶液体积计算出相应硫醇含量。需说明的是，所述样品测定中的钒酸铋膜与所述建立标准曲线中的钒酸铋膜为相同的规格。在一些实施方式中，所述建立标准曲线中钒酸铋膜与硫醇的反应时间与所述样品测定中钒酸铋膜与硫醇的反应时间相同。更优选的，所述反应时间为 0.5-2h。

在一些实施方式中，所述硫醇为带有巯基的有机化合物，一般包括辛硫醇、十二硫醇、十八硫醇和双取代二硫醇等中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述量子点包括 II-VI 族量子点、III-V 族量子点和 IV-VI 族量子点等中的一种或多种。作为举例，所述 II-VI 族量子点选自 CdSe、CdS、ZnSe、ZnS、CdTe、ZnTe、CdZnS、ZnSeS、CdSeS、CdSeSTe 和 CdZnSeSTe 等中的一种或多种；所述 III-V 族量子点选自 InP、InAs 和 InAsP 等中的一种或多种；所述 IV-VI 族量子点选自 PbS、PbSe、PbSeS、PbSeTe 和 PbSTe 等中的一种或多种。

本实施例中，可以采用溶剂热法、化学沉淀法或溶胶凝胶法制备得到钒酸铋。优选的，采用化学沉淀法制备得到钒酸铋。详细的制备过程如下：

溶剂热法：将五水合硝酸铋和偏钒酸铵分别溶解在酸和碱溶液中，加入表面活性剂或金属螯合剂，用酸或碱调节 pH 至一定数值，放入反应釜，反应一定温度和时间，洗涤干燥备用。

实施例 1: 称取 4.8507 g $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 溶于 5 mL 浓 HNO_3 中并加水稀释至 20 mL(4.0 mol/L)，磁力搅拌 10 min 得到溶液 A；然后称取 1.1698 g NH_4VO_3 溶于 20 mL 4.0 mol/L NaOH 溶液中，加入 2.0000 g EDTA，搅拌均匀得到溶液 B；再将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中并继续搅拌，同时在搅拌溶解过程中滴加 2.0 mol/L NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 值为 5.0，继续磁力搅拌 30 min 后将混合物转移到有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中密封，控制混合溶液体积为 80 mL，并于 180 ºC 下反应 24 h，待反应釜自然冷却后，除去上层液体，真空抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性，在 65 ºC 下真空干燥 12 h，用玛瑙研钵研碎，即可得到 $BiVO_4$ 样品。

实施例 2: 称取 1.2127 g $Bi(NO_3)_3·5H_2O$ 和 0.2925 g NH_4VO_3 分别溶于 50 mL 2.0

mol/L HNO_3 和 50 mL 2.0 mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 中，磁力搅拌 10 min，分别命名为溶液 A 和溶液 B；将 0.5000 g SDS(十二烷基硫酸钠)溶于 30.0 mL 蒸馏水中，将其加入到溶液 A 中；再将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中并继续搅拌 30 min，用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节混合溶液的 pH 值为 7.0，继续磁力搅拌 2 h 后将混合物转移到 3 个 50 mL 水热釜中，控制混合溶液体积为 40 mL，并于 180 ºC 下反应 24 h，待反应釜自然冷却后，除去上层液体，真空抽滤并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性，在 65 ºC 下真空干燥 12 h，用玛瑙研钵研碎，即可得到 $BiVO_4$ 样品。

化学沉淀法：将五水合硝酸铋和偏钒酸铵分别溶解在酸和碱溶液中，缓慢滴加，煅烧一定温度和时间，研磨备用。

实施例: 将 8.985 g 五水合硝酸铋溶解在 1.34 mol/L 150 mL 的冰醋酸中，2.166 g 偏钒酸铵溶解在 0.5 mol/L 150 mL NaOH 水溶液中，超声条件下至完全溶解。在超声条件下，将 NH_4VO_3 溶液快速倒入 $Bi(NO_3)_3$ 溶液中，溶液逐渐变成明黄色絮状悬浮液。继续超声 15 min 后，抽滤，用纯水和无水酒精洗涤，于 70 °C 干燥得到钒酸铋前驱体。将前驱体研磨后放入坩埚，400 ºC 煅烧 2h，得到的粉末即为 $BiVO_4$。粒径小，是因为在煅烧之前反应条件比较温和，前驱体粒径小，煅烧后只影响晶型，不影响粒径大小，粒径小，成膜效果更好，光电性能更好，稳定性强，不易脱落。

溶胶凝胶法：将五水合硝酸铋和偏钒酸铵分别溶解在酸和碱溶液中，加入柠檬酸，缓慢滴加，放入烘箱中将溶剂蒸干后煅烧，研磨备用。

实施例: 将 8.985 g 五水合硝酸铋溶解在 10 mL 1 mol/L 稀硝酸中，加入 7.685 g 柠檬酸，溶解后加入 10 mL 蒸馏水，磁力搅拌，用氨水调节 pH 至 7，称为 A 溶液；2.166 g 偏钒酸铵和 7.685 g 柠檬酸溶解在 20 mL 沸水中，称为 B 溶液。将 A 溶液逐滴滴入 B 溶液中，磁力搅拌，并用氨水调节 pH 至 7。80°C 反应 3 h，放置在烘箱中 70 °C 蒸干溶剂得到溶胶，将溶胶研磨后放入坩埚，500 ºC 煅烧 4h，得到的粉末即为 $BiVO_4$。

本实施例中，可以采用溶液法或静电纺丝法制备得到所述钒酸铋膜。这两种方法的优点在于制成的钒酸铋膜薄厚均匀，单位面积上存在的钒酸铋量可控，每片膜的性能差异小，这样才能保证可重复性以及后续定量测试的准确性。

旋涂法：取 20 mg 钒酸铋粉末，溶解在 2 mL 乙醇中，超声分散 30 min，得到钒酸铋悬浊液；用丙酮、乙醇、水各超声 15min 清洗 FTO 玻璃，将干净的 FTO 玻璃放置在旋涂仪上，滴加 50μL 钒酸铋悬浊液，旋涂条件为 2000r/s 30s，重复 10 次。在加热板上烘烤 1 min 使溶剂挥发完全，得到钒酸铋膜。

静电纺丝法：取 200 mg 钒酸铋粉末超声分散在 10 mL 乙醇/二甲基甲酰胺中，缓慢加入 0.5-1.5 g PVDF/PVP/PAN，搅拌至全部溶解，即得到纺丝液。取 8 mL 纺丝液装入注射器中，注射器头接入聚四氟乙烯管，管的另一端接 21 号针头，将纺丝液小心挤出至针头处溢出纺丝液。用丙酮、乙醇、水各超声 15min 清洗 FTO 玻璃，将干净的 FTO 玻璃放置在静电纺丝仪滚轴上。针头与接收的 FTO 玻璃距离为 10-30 cm，电压为 20-25V，纺丝液流量为 0.3-1.5 mL/h。纺丝完成将纺好丝的玻璃放置在烘箱中 80-110 ºC 固化 12 h 得到钒酸铋膜。

综上所述，本公开提供一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法。本公开中，钒酸铋（$BiVO_4$）是一种可见光响应的半导体材料，具有良好的光催化活性，同时，具有良好的光电性质。进行光电测试（PEC），光照时，位于基态的电子空穴发生分离，跃迁的电子可产生电流被检测到。硫化铋（Bi_2S_3）作为一种半导体材料，可与钒酸铋形成 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结，Bi_2S_3-$BiVO_4$ 这种异质结可以提高空穴和电子的分离效率，进行 PEC 测试时，比 $BiVO_4$ 的电流强度大。在硫化铋与钒酸铋的比例一定范围内，Bi_2S_3 的含量与光电流大小成正比，通过测试光电流大小，就可以实现 Bi_2S_3 的定量计算，也即得到量子点表面硫醇配体的含量。

应当理解的是，本公开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公开所附权利要求的保护范围。

权利要求书

1、一种定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，包括步骤：

配制不同摩尔浓度的硫醇溶液，将预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应，得到第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，记录光电流大小，根据所述硫醇浓度与光电流大小确定硫醇浓度与光电流的对应关系；

将所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜；对所述第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，得到光电流值，根据硫醇浓度与光电流的对应关系以及所述光电流值得到硫醇浓度值。

2、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述硫醇浓度与光电流的对应关系:拟合曲线 $y=kx+b$ $R^2>0.9900$，其中 x 为硫醇浓度，y 为光电流，k 为斜率，b 为截距，R^2 为系数。

3、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，将过量的预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应。

4、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述硫醇溶液为量子点溶液中添加有硫醇配体的溶液。

5、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，在量子点溶液制备过程中，硫醇配体逐量逐次加入至量子点溶液中，将所述钒酸铋膜放入每次加入硫醇配体后的量子点溶液中进行反应。

6、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试的步骤包括：提供电解液，在所述电解液中建立三电极体系，其中所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜作为工作电极，将所述三电极体系与电化学工作站连接，进行光电测试，获得光电流大小。

7、根据权利要求 6 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，对所述第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试的步骤具体包括：光电性能测试使用电化学工作站，光源为加有滤光片的氙灯，光电测试池中电解液为 Na_2SO_4 溶液；建立标准三电极体系，以第一 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜为工作电极，以铂电极为对电极，以 Ag/AgCl 电极为参比电极；所述三电极体系与电化学工作站连接；进行光电测试，获得光电流大

小。

8、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，采用溶液法或静电纺丝法制备得到所述钒酸铋膜。

9、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，采用溶剂热法、化学沉淀法或溶胶凝胶法制备得到钒酸铋。

10、根据权利要求 9 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，采用化学沉淀法制备得到钒酸铋。

11、根据权利要求 10 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，将五水合硝酸铋和偏钒酸铵分别溶解在酸和碱溶液中，混合两种溶液，经煅烧得到所述钒酸铋。

12、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，步骤包括：将 3 片所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜；对所述第二 Bi_2S_3-$BiVO_4$ 异质结膜进行光电测试，得到光电流值，代入拟合曲线计算得到硫醇浓度，三次结果取平均值即为量子点中硫醇浓度。

13、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述建立标准曲线中钒酸铋膜与硫醇的反应时间与所述样品测定中钒酸铋膜与硫醇的反应时间相同。

14、根据权利要求 13 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述反应时间为 0.5-2h。

15、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述硫醇包括辛硫醇、十二硫醇、十八硫醇和双取代二硫醇中的一种或多种。

16、根据权利要求 1 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述量子点包括 II-VI 族量子点、III-V 族量子点和 IV-VI 族量子点中的一种或多种。

17、根据权利要求 16 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述 II-VI 族量子点选自 CdSe、CdS、ZnSe、ZnS、CdTe、ZnTe、CdZnS、ZnSeS、

CdSeS、CdSeSTe 和 CdZnSeSTe 中的一种或多种。

18、根据权利要求 16 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述 III-V 族量子点选自 InP、InAs 和 InAsP 中的一种或多种。

19、根据权利要求 16 所述的定量检测量子点表面硫醇配体含量的方法，其特征在于，所述 IV-VI 族量子点选自 PbS、PbSe、PbSeS、PbSeTe 和 PbSTe 中的一种或多种。

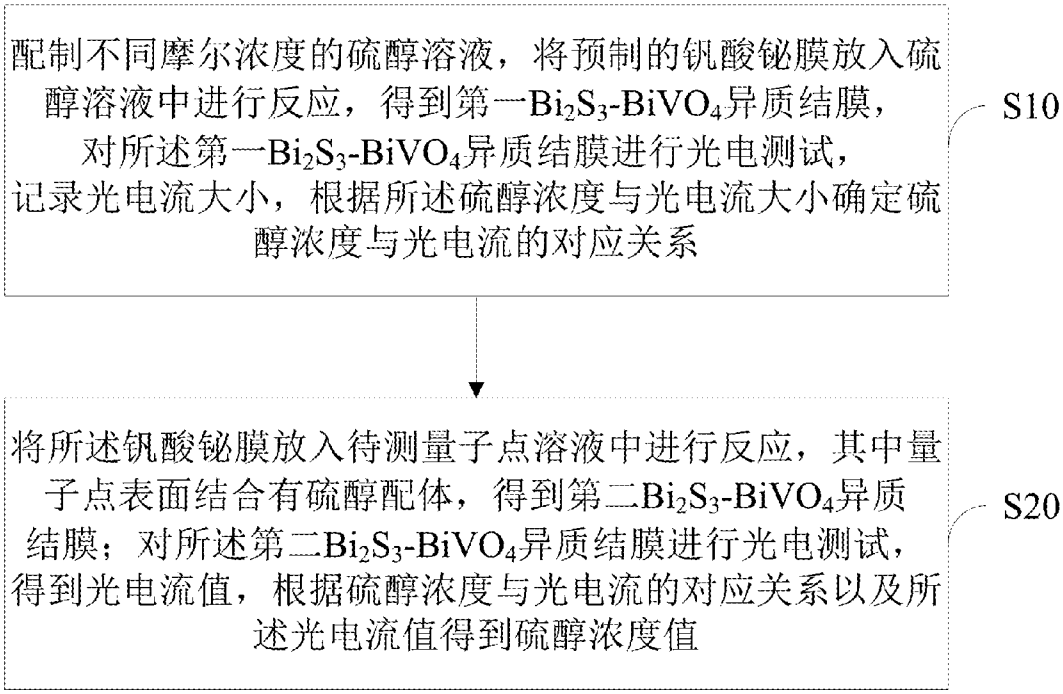

配制不同摩尔浓度的硫醇溶液，将预制的钒酸铋膜放入硫醇溶液中进行反应，得到第一Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结膜，对所述第一Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结膜进行光电测试，记录光电流大小，根据所述硫醇浓度与光电流大小确定硫醇浓度与光电流的对应关系
S10
将所述钒酸铋膜放入待测量子点溶液中进行反应，其中量子点表面结合有硫醇配体，得到第二Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结膜；对所述第二Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结膜进行光电测试，得到光电流值，根据硫醇浓度与光电流的对应关系以及所述光电流值得到硫醇浓度值
S20

图 1

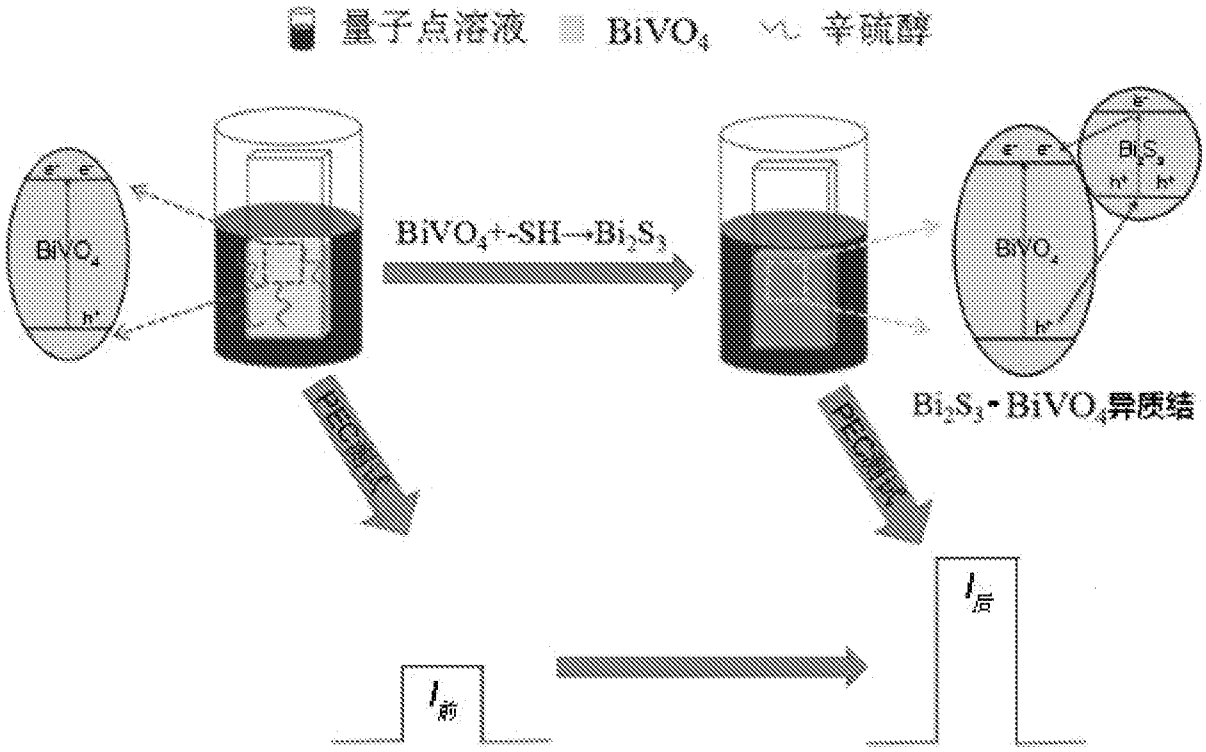

量子点溶液
$BiVO_4$
辛硫醇
$BiVO_4$+-SH→Bi_2S_3
Bi_2S_3-$BiVO_4$异质结
PEC测试
PEC测试
$I_{后}$
$I_{前}$

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/109684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/416(2006.01)i; G01N 1/28(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)

G01N; C09K

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, WPI, EPODOC, STN: 量子点, 配体, 巯基, 硫醇, 修饰, 改性, 基团, 含量, 浓度, 密度, 数量, 覆盖率, 检测, 测定, 确定, 钒酸铋, BiVO4, Bi2S3, quantum dot?, surface, content, concentration, ratio, density, number, amount, thiol, ligand, thio, SH, group, modifi+, detect+, measure+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTA, G.C. et al. "Capping of Mn-Doped ZnS Quantum Dots with DHLA for Their Stabilization in Aqueous Media: Determination of the Nanoparticle Number Concentration and Surface Ligand Density" *Langmuir,* Vol. 33, No. (25), 30 May 2017 (2017-05-30), ISSN: 2040-3364, pages 6333-6341	1-19
A	TANG, P.S. et al. "The Role of Ligand Density and Size in Mediating Quantum Dot Nuclear Transport" *Small,* Vol. 10, No. (20), 29 October 2014 (2014-10-29), ISSN: 1613-6810, pages 4182-4192	1-19
A	CN 106018390 A (UNIVERSITY OF JINAN) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-19
A	CN 108456520 A (TCL CORPORATION) 28 August 2018 (2018-08-28) entire document	1-19
A	CN 107064509 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-19

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 December 2019	**27 December 2019**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107727717 A (SHANXI UNIVERSITY) 23 February 2018 (2018-02-23) entire document	1-19
A	CN 108663418 A (FUZHOU UNIVERSITY) 16 October 2018 (2018-10-16) entire document	1-19
A	US 2011001092 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 06 January 2011 (2011-01-06) entire document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/109684

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 106018390 A	12 October 2016	CN 106018390 B	19 October 2018
CN 108456520 A	28 August 2018	None	
CN 107064509 A	18 August 2017	CN 107064509 B	12 October 2018
CN 107727717 A	23 February 2018	None	
CN 108663418 A	16 October 2018	CN 108663418 B	09 July 2019
US 2011001092 A1	06 January 2011	US 2008107590 A1	08 May 2008
		US 7335345 B2	26 February 2008
		US 2010008861 A1	14 January 2010
		US 2011260109 A1	27 October 2011
		US 2006078490 A1	13 April 2006
		US 7976819 B2	12 July 2011
		US 7824653 B2	02 November 2010
		US 8080229 B2	20 December 2011
		US 7597870 B2	06 October 2009

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/109684

A. 主题的分类

G01N 27/416(2006.01)i; G01N 1/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N; C09K

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））

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, STN: 量子点，配体，巯基，硫醇，修饰，改性，基团，含量，浓度，密度，数量，覆盖率，检测，测定，确定，钒酸铋，BiVO4, Bi2S3, quantum dot?, surface, content, concentration, ratio, density, number, amount, thiol, ligand, thio, SH, group, modifi+, detect+, measure+

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	MARTA, Garcia-Cortes 等. "Capping of Mn-Doped ZnS Quantum Dots with DHLA for Their Stabilization in Aqueous Media: Determination of the Nanoparticle Number Concentration and Surface Ligand Density" Langmuir, 第33卷，第25期，2017年 5月 30日 (2017-05-30), ISSN：2040-3364, 第6333-6341页	1-19
A	TANG, Peter S 等. "The Role of Ligand Density and Size in Mediating Quantum Dot Nuclear Transport" Small, 第10卷，第20期，2014年 10月 29日 (2014-10-29), ISSN：1613-6810, 第4182-4192页	1-19
A	CN 106018390 A (济南大学) 2016年 10月 12日 (2016-10-12) 全文	1-19
A	CN 108456520 A (TCL集团股份有限公司) 2018年 8月 28日 (2018-08-28) 全文	1-19
A	CN 107064509 A (济南大学) 2017年 8月 18日 (2017-08-18) 全文	1-19

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 12月 17日	2019年 12月 27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 刘倩 电话号码 86-(10)-53962596

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/109684

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 107727717 A (山西大学) 2018年 2月 23日 (2018-02-23) 全文	1-19
A	CN 108663418 A (福州大学) 2018年 10月 16日 (2018-10-16) 全文	1-19
A	US 2011001092 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 2011年 1月 6日 (2011-01-06) 全文	1-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/109684

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	106018390	A	2016年 10月 12日	CN	106018390	B	2018年 10月 19日
CN	108456520	A	2018年 8月 28日		无		
CN	107064509	A	2017年 8月 18日	CN	107064509	B	2018年 10月 12日
CN	107727717	A	2018年 2月 23日		无		
CN	108663418	A	2018年 10月 16日	CN	108663418	B	2019年 7月 9日
US	2011001092	A1	2011年 1月 6日	US	2008107590	A1	2008年 5月 8日
				US	7335345	B2	2008年 2月 26日
				US	2010008861	A1	2010年 1月 14日
				US	2011260109	A1	2011年 10月 27日
				US	2006078490	A1	2006年 4月 13日
				US	7976819	B2	2011年 7月 12日
				US	7824653	B2	2010年 11月 2日
				US	8080229	B2	2011年 12月 20日
				US	7597870	B2	2009年 10月 6日