

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102239107 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 200980148625.X

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2009.10.02

代理人 吕彩霞 艾尼瓦尔

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102239107 A

(51)Int.Cl.

B82B 3/00(2006.01)

(43)申请公布日 2011.11.09

H01L 21/00(2006.01)

(30)优先权数据

61/102589 2008.10.03 US

(56)对比文件

CN 1610062 A, 2005.04.27,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 6225198 B1, 2001.05.01,

2011.06.03

US 6306736 B1, 2001.10.23,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2003097976 A1, 2003.05.29,

PCT/US2009/059441 2009.10.02

US 2005214536 A1, 2005.09.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101082138 A, 2007.12.05,

W02010/040100 EN 2010.04.08

CN 101082138 A, 2007.12.05,

CN 1610062 A, 2005.04.27,

(73)专利权人 生命科技公司

审查员 王珏

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 E.塔尔斯基 J.巴特尔 J.特里维

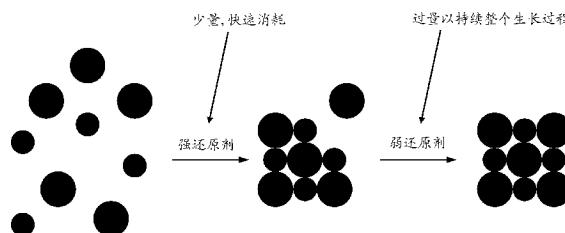
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

使用电子转移剂制备纳米晶的方法

(57)摘要

提供用于制备核纳米晶的组合物和方法，该方法使用失配的前体和两种或多种电子转移剂以独立地控制粒子形成的成核与生长阶段。



1. 制造纳米晶群体的方法,包括:

提供混合物,所述混合物包含:

第一前体;

第二前体,其中所述第一前体和所述第二前体具有失配的氧化态;

强电子转移剂,其量足以产生所需成核量;和

不同于所述强电子转移剂的弱电子转移剂;以及

将所述混合物加热至足以引发纳米晶群体形成的温度一段时间。

2. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中纳米晶形成反应在间歇反应器系统中发生。

3. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中纳米晶形成反应在连续流动反应器系统中发生。

4. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中通过所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂将所述第一前体或所述第二前体的所述氧化态改变为中性态。

5. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中通过所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂匹配所述第一前体和所述第二前体的所述氧化态。

6. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂是还原剂。

7. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂是氧化剂。

8. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中在混合前加热一种或多种所述前体与电子转移剂。

9. 根据权利要求6所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述还原剂选自:叔膦、仲膦、伯膦、胺、肼、羟苯基化合物、氢、氢化物、金属、硼烷、醛、醇、硫醇、还原性卤化物、多官能还原剂及其混合物。

10. 根据权利要求7所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述氧化剂选自硝酸钾;次氯酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐;次氯酸叔丁酯;卤素;高锰酸盐;硝酸铈铵;六价铬化合物;过氧化物化合物;土伦试剂;硫氧化物;过硫酸;氧;臭氧;四氧化锇;硝酸;一氧化二氮;银(I)化合物;铜(II)化合物;钼(IV)化合物;铁(III)化合物;锰(IV)化合物;N-甲基吗啉-N-氧化物;三甲基胺N-氧化物;3-氯过苯甲酸、过氧酸;及其混合物。

11. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述强电子转移剂是阴极。

12. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述弱电子转移剂是阴极。

13. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,在所述混合物中进一步包括溶剂。

14. 根据权利要求13所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述溶剂选自烃类、胺、烷基膦、烷基膦氧化物、羧酸、醚、呋喃、膦酸、吡啶及其混合物。

15. 根据权利要求13所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述溶剂是配位溶剂。

16. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,进一步包括冷却所述混合物。

17. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述第一前体选自由Cd、Zn、Ga、In、Al、Pb、Ge、Si、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba及其混合物组成的盐。

18. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法,其中所述第二前体是R₃P=X,其中X是

S、Se或Te，且每个R独立地为H或C₁–C₂₄烃基。

19. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述第二前体是溶解在烷基膦、链烯或胺中的S、Se或Te。

20. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述第二前体溶解在三丁基膦或三辛基膦中。

21. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法，进一步包括：

任选分离所述纳米晶群体；和

向各所述纳米晶群体施加壳。

22. 根据权利要求21所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述壳材料选自ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe及其混合物。

23. 根据权利要求21所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述壳材料选自GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb、AlS、AlP、AlSb、PbS、PbSe、Ge、Si及其混合物。

24. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述第一前体或所述第二前体可充当所述弱电子转移剂。

25. 根据权利要求1所述的制造纳米晶群体的方法，其中以足以用于所需纳米晶生长的量提供所述弱电子转移剂。

26. 根据权利要求10所述的制造纳米晶群体的方法，其中所述过氧酸是过乙酸。

27. 制造纳米晶的方法，包括：

提供包含第一前体和第二前体的混合物，其中所述第一前体和所述第二前体具有失配的氧化态；

以足以产生所需成核量的量向所述混合物中添加低于化学计量量的强电子转移剂；

任选将混合物一起加热以产生所需成核量；

以足以产生所需纳米晶生长量的量向所述混合物中加入弱电子转移剂；和

任选将所述混合物加热足以产生所需纳米晶生长量的一段时间。

28. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中所述纳米晶形成反应在间歇反应器系统中发生。

29. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中所述纳米晶形成反应在连续流动反应器系统中发生。

30. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中通过所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂将所述第一前体或所述第二前体的所述氧化态改变为中性态。

31. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中通过所述强和弱电子转移剂匹配所述第一前体和所述第二前体的所述氧化态。

32. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂是还原剂。

33. 根据权利要求27所述的制造纳米晶的方法，其中所述强电子转移剂和所述弱电子转移剂是氧化剂。

使用电子转移剂制备纳米晶的方法

- [0001] 相关申请的交叉参考
- [0002] 本申请要求2008年10月3日提交的美国临时申请序号61/102,589的优先权，其内容通过引用全文并入。
- [0003] 对联邦政府赞助研究下产生的发明权的声明
- [0004] 本文中公开的实施例的一部分是在与国家标准与技术研究院和美国商务部的合作协议No. 70NANB4H3053的政府支持下进行的。政府在该公开的实施例中具有一定权利。

技术领域

[0005] 本公开提供使用两种电子转移剂合成纳米粒子的方法。更特别地，本公开提供制造可用于多个领域，包括生物学、分析与组合化学、医疗诊断、遗传分析、太阳能转换和显示器的纳米粒子的方法。

背景技术

[0006] 半导体纳米晶具有介于单个分子与成块物质之间的独特的光学性质，并且对于在生物学、化学、医学和遗传学中的多种实验方法中检测、跟踪和观察单个分子与微观生物学与生物化学结构而言越来越重要。它们提供易于观察且足够明亮以致能用单个纳米晶实现切实观察的荧光信号。

[0007] 由金属-阴离子二元盐形成核纳米晶的多种方法在本领域是已知的。这些方法通常可以根据所用反应物的类型和基于如何比较反应物的氧化态而产生的推测的机理来分类。

[0008] 在第一种途径中，彼此反应的金属与非金属组分均以其中性原子形式提供。例如，Murray等人，J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 8706描述了二甲基镉(Me₂Cd)与三辛基硒化膦(TOPSe)的反应，这两种反应物在溶液中分别释放中性镉(Cd⁰)与硒(Se⁰)原子，以致不需要电子转移以便令它们的氧化态匹配。由于该反应物处于适合相互反应的形式，这种情况被视为氧化态的“匹配”：既不需要氧化或还原才能发生反应，也不会造成净电子的失衡。此类反应通常非常快地进行，因为镉与硒原子在碰撞时立即反应形成硒化镉(CdSe)。

[0009] 在第二类中，该金属与非金属组分均以它们的离子形式提供。例如，Peng等人，J Am. Chem. Soc., 2001, 123:183描述了在TOP0与膦酸配体，如己基膦酸(HPA)、十四烷基膦酸(TDPA)或辛基膦酸(OPA)的存在下使用氧化镉(CdO)作为镉离子源制备CdSe和碲化镉(CdTe)。镉盐在溶液中释放Cd²⁺离子。同时双(三甲基甲硅烷基)硫化物(TOPSe)在溶液中释放Se²⁻。这些反应也非常快地进行，由于该镉与硒离子同样立即反应形成硒化镉(CdSe)。该反应类型被认为是“匹配”的，因为也不需要氧化或还原各物类，且它们可以以适当的化学计量反应以制造中性产物。

[0010] 在各自这些种类中，中间体对彼此的极高反应性使得难以控制粒度、粒子产率和粒度分散性。反应物类一旦在溶液中释放，就会以扩散受控的速率或非常接近那么快的速率反应。在一些情况下，使用配体或溶剂可以略为减缓该反应，但是这些途径不能提供控制

粒子生成的一般途径。

[0011] 特别地,例如,通常不可能防止此类反应形成新的纳米晶(称为成核,其使得难以控制旨在在现有纳米晶上添加壳的反应)。通常需要在纳米晶上形成壳以用于某些用途,因为该壳极大地改善了该纳米晶核的化学和光稳定性。该壳通常由与下方的核纳米晶不同且互补的半导体材料制成;因此,如果壳形成反应造成成核,则会形成与想要的那些混合在一起的具有与想要的不同的组成的新纳米晶。且一旦它们以混合物形式形成,极难分离这些纳米晶。

[0012] 在第三种途径中,可以选择失配的前体,使得一种前体在反应条件下在溶液中提供中性原子,同时另一种前体提供离子。例如,烷基膦酸镉(其为Cd²⁺离子的源)和硒化三辛基膦(TOPSe)(其为Se⁰的源)的混合物可以用作失配的前体。此类前体不能反应形成中性物类,除非存在电子转移剂以调节反应性物类之一的氧化态,由此提供能够发生反应的“匹配的”物类。例如,还原剂可用于向Cd²⁺添加电子以提供两种非离子物类(即Cd⁰和Se⁰),或能够向Se⁰添加电子以提供两种离子物类(即Cd²⁺和Se²⁻)。任一途径,一旦原子物类是“匹配的”,它们的反应可以进行,但是该反应在没有此类电子转移剂的情况下不能进行。或者,具有相同电荷的两种离子物类(即两种阳离子或两种阴离子)也将是“失配的”。例如,可以使用提供两种阳离子物类的失配的前体,其中一种物类被还原以提供能够经受“匹配的”反应的阴离子物类。例如,Se²⁺或Se⁴⁺可以被还原以提供硒阴离子Se²⁻,其可以发生与金属阳离子物类,如Cd²⁺的反应。在另一个实例中,两种阳离子物类均可以被还原为中性物类。图1描述了成核与生长的循序渐进的过程以说明还原剂如何参与。

[0013] 在另一个实例中,在中性物类与阴离子物类之间的反应中,氧化剂可以用作该电子转移剂。例如,Cd⁰和Se⁻²可以用作失配的前体,其中使用氧化剂以便将Se⁻²氧化成Se⁰,获得两种能够发生“匹配的”反应的中性物类。对这种电子转移过程和试剂的需要已经被极大地忽略:由于包括的反应的小规模和复杂性,电子转移剂的效果通常由存在于原料中或在原位偶然生成的杂质来实现。

[0014] 已经报道了具有加入的电子转移剂的一些反应:例如,Zehnder和Treadway,美国专利US 7,147,712描述了使用促进剂(其可以是氧或还原剂)以促进和控制成核并促进晶体生长。加入单一还原剂以引发成核,或纳米晶的最初形成,并且一旦成核发生则促进纳米晶的生长。这种方法提供了对粒子产率和对最终粒度的控制。但是,由于相同的还原剂用于该成核与生长阶段,仅能通过间接手段实现两个阶段的分离。

[0015] 仍然需要以高产物收率和对粒度与粒子分散性的高控制水平制造纳米晶产物的方法,并且还需要分别控制纳米晶的成核与生长阶段。

发明内容

[0016] 本文中提供的是在避免或尽量减少成核的条件下使用两种电子转移剂暂时分离成核与生长阶段以控制和促进纳米晶生长的方法。这些方法提供了表现出产物再现性和受控性能以及此类纳米晶的新型组合物的纳米晶制备方法。本发明的方法可以独立控制纳米晶制备的成核与生长阶段。

[0017] 本文中提供的实施例通过使用独立地控制纳米晶形成与生长的电子转移剂有利地提供了具有可再现的产物特征的纳米晶。该方法适应性强,因为它们甚至在向纳米晶制

备反应中加入试剂的速率存在某些变化时也可以可再现地提供纳米晶。在某些实施例中，使用两种还原剂以控制纳米晶形成的过程。

[0018] 在一个方面，制造纳米晶群体的方法，包括：提供混合物，该混合物包含：第一前体；第二前体，其中该第一前体和该第二前体具有失配的氧化态；其量足以产生所需成核量的强电子转移剂；和不同于该强电子转移剂的弱电子转移剂；并将该混合物加热至足以引发纳米晶群体形成的温度一段时间。

[0019] 在另一个方面，制造纳米晶的方法，包括：提供包含第一前体和第二前体的混合物，其中该第一前体和该第二前体具有失配的氧化态；以足以产生所需成核量的量向该混合物中添加低于化学计量量的强电子转移剂；任选将混合物一起加热以产生所需成核量；以足以产生所需纳米晶生长量的量向该混合物中加入弱电子转移剂；并任选将该混合物加热足以产生所需纳米晶生长量的一段时间。

[0020] 在再一个方面，制造纳米晶的方法，包括：提供包含第一前体、第二前体和第三前体的混合物，其中该第一和第二前体具有失配的氧化态，并且其中该第三前体具有匹配于该第一前体或该第二前体的氧化态；并任选将该混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0021] 参照其特定实施例，并进一步考虑包括在本文中的实例，本方法与组合物的其它方面与优点将由下面更为详细的描述而显而易见。要理解的是，本文中使用的术语仅用于描述具体实施例，而不是为了限制。

附图说明

[0022] 图1显示了两种单独的还原剂可用于在ZnTe纳米晶的形成中促进成核及随后的生长。

[0023] 图2显示了弱还原剂用于纳米晶的生长阶段，在该实施例中这种弱还原剂来自于该前体化合物本身。十一烯酸锌是还提供弱还原剂作为不饱和羧酸酯基团的前体化合物的例子。如在图2中右侧更高的吸光度水平所示那样，对于十一烯酸锌，粒子产率高于硬脂酸锌。十一烯酸锌通过提供弱还原剂基团促进了晶体生长。

具体实施方式

[0024] 参考本文所包括的下述详细描述与实施例可以更容易地理解本文所述的实施例。要理解的是，本文采用的术语仅用于描述具体实施例，而不旨在进行限制。

[0025] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语与本文公开的实施例所属领域普通技术人员所通常理解的具有相同的含义。

[0026] 本文使用的“一”或“一种”是指“至少一种”或“一种或多种”。

[0027] 本文使用的“约”是指该数值是近似的，并且小变动不会显著影响所公开的实施例的实施。当使用数值限制时，除非上下文另行说明，“约”是指该数值可以变化±10%并保持在公开的实施例的范围内。

[0028] 本文所用的“纳米粒子”是指至少一个主要尺寸在纳米级范围内的任何粒子。纳米粒子通常具有至少一个在约1至1000纳米范围内的主要尺寸。

[0029] 纳米粒子的例子包括纳米晶，如核/壳纳米晶，加上任何牢固缔合的有机涂层或可

以在该纳米晶表面上的其它材料。纳米粒子还可以包括裸露的核/壳纳米晶，以及具有例如TDPA、OPA、TOP、TOP0或不能通过常规溶剂化从该表面上除去的其它材料的层的核纳米晶或核/壳纳米晶。纳米粒子可以在其表面上具有可被进一步交联的配体层；并且纳米粒子可以具有能改变该粒子性质(例如提高或降低在水或其它溶剂中的溶解性)的其它或另外的表面涂层。在表面上的这种层包括在术语“纳米粒子”中。

[0030] 本文所用的“纳米晶”是指由通常具有有序结晶结构的无机物质制成的纳米粒子。其可以是指具有结晶核(核纳米晶)的纳米晶，或指核/壳纳米晶。纳米晶通常具有最大尺寸为1-100纳米，优选最大尺寸为约1至50纳米的核直径。

[0031] 核纳米晶是没有对其施加壳的纳米晶；其通常是半导体纳米晶，通常其由单一半导体材料制成。其可以具有均质组成，或其组成可以随该纳米晶内部的深度而改变。许多类型的纳米晶是已知的，制备纳米晶核和对其施加壳的方法在本领域是已知的。本文公开的纳米晶常常是明亮的荧光纳米晶，且由它们制备的纳米粒子通常也是明亮的，例如具有至少约10%、有时至少约20%、有时至少约30%、有时至少约40%且有时至少约50%或更大的量子产率。对纳米晶来说有利的是具有保护它们在使用中或在储存过程中免遭劣化的表面配体层。

[0032] 本文所用的“量子点”是指由在本体时为半导体或绝缘材料的材料制成的纳米结晶粒子，其在近紫外(UV)至远红外(IR)范围内具有可调的光物理性质。

[0033] “水溶性”在本文用于指该物质(item)可溶于或可悬浮于含水基溶液，如水或水基溶液或缓冲溶液(包括本领域技术人员已知的用于生物或分子检测系统中的那些)中。尽管水溶性纳米粒子在该术语用于描述独立溶剂化的小分子的意义上而言并非真的“溶解”，它们溶剂化并悬浮在与它们的外表层可相容的溶剂中，由此，易于分散在水中的纳米粒子被认为是水溶性的或水分散性的。水溶性纳米粒子还可以被认为是亲水性的，因为其表面可以与水相容并具有水溶性。

[0034] 本文所用的“疏水性纳米粒子”是指可以容易地分散在或溶解在与水不混溶的溶剂，如己烷、甲苯等中的纳米粒子。这种纳米粒子通常不容易分散在水中。

[0035] 本文所用的“亲水性”是指固体的表面性质，或液体的整体性质，其中该固体或液体在高介电介质中表现出比在低介电介质中更高的溶混性或溶解性。举例而言，在甲醇中比在烃类溶剂例如癸烷中溶解性更高的材料被认为是亲水性的。

[0036] 纳米粒子可以以不同复杂度的形状进行合成，如球形、棒形、盘状、三角形、纳米环、纳米壳、四角形、纳米线等。这些几何形状各自具有不同的性质：表面电荷的空间分布、入射光波的极化的取向依赖性、以及电场的空间范围。在一些实施例中，本文公开的纳米晶是近球形。

[0037] 在一些实施例中，本文提供的纳米粒子可以是具有被半导体壳覆盖的纳米晶核的核/壳纳米晶。可以使壳的厚度适合于提供所需粒子性质。壳的厚度可以影响荧光波长、量子产率、荧光稳定性和其它光稳定性特性。

[0038] 该纳米晶核与壳可以由任何合适的已知用于形成半导体纳米晶的金属与非金属原子制成。适于该核和/或壳的半导体材料包括但不限于包括第2-16族、第12-16族、第13-15族和第14族元素基半导体的材料，如ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、

InP、InAs、InSb、AlS、AlP、AlSb、PbS、PbSe、Ge和Si以及其三元和四元混合物。通常，该核/壳纳米晶的核与壳由不同的半导体材料组成，这意味着核/壳的核的二元半导体材料的至少一种原子类型不同于该核/壳纳米晶的壳中的原子类型。该纳米晶核与壳可以由任何合适的已知形成半导体纳米晶的金属与非金属原子制成。可以使用本领域已知的技术制造半导体纳米晶。参见例如美国专利Nos. 6,048,616、5,990,479、5,690,807、5,505,928和5,262,357以及1999年5月27日公开的国际专利公开号WO 99/26299。这些方法通常制造在其表面上具有保护它们免遭快速劣化的疏水性配体涂层的纳米晶。

[0039] 纳米晶可以通过其发射光的百分比量子产率来表征。例如，本文中公开的纳米晶的量子产率可以为大于约10%、大于约20%、大于约30%、大于约40%、大于约50%、大于约60%、大于约70%、大于约80%、大于约90%以及这些值的任意两个之间的范围。该量子产率通常大于约30%，优选大于50%、大于70%且有时大于80%。

[0040] 在一些实施例中，纳米晶核上的壳层的金属原子选自Cd、Hg、Zn、Be、Al、Ga、Mn、Cu和Mg。这些半导体壳层中的第二元素可以选自S、Se、Te、O、P、As、N和Sb。

[0041] 该纳米粒子可以具有任何合适的尺寸；通常，其尺寸可以提供在电磁波谱的UV-可见部分的荧光，因为该范围对于在相关介质中监控生物和生化活动而言是方便的。尺寸与荧光波长之间的关系是公知的，由此令纳米粒子更小可能需要选择在小尺寸下给出合适波长的特定材料，如InP作为设计得尤其小的核/壳纳米晶的核。

[0042] 在常见实施例中，本文描述的纳米晶的直径可以为约1纳米至约100纳米，有时直径为约1至约50纳米，有时直径为约1至约25纳米。纳米晶的尺寸的更具体范围可以包括但不限于：约0.5纳米至约5纳米、约1纳米至约50纳米、约2纳米至约50纳米、约1纳米至约20纳米、约2纳米至约20纳米、或约2至约10纳米。纳米晶的更具体的尺寸实例可以包括但不限于：约0.1纳米、约0.5纳米、约1纳米、约2纳米、约3纳米、约4纳米、约5纳米、约6纳米、约7纳米、约8纳米、约9纳米、约10纳米、约11纳米、约12纳米、约13纳米、约14纳米、约15纳米、约16纳米、约17纳米、约18纳米、约19纳米、约20纳米、约25纳米、约30纳米、约35纳米、约40纳米、约45纳米、约50纳米，以及这些值的任意两个之间的范围。对于基本并非球形的纳米晶，例如棒形，其最小尺寸可以为约1至约100纳米，或为约1纳米至约50纳米，或为约1纳米至约25纳米，为约1纳米至约10纳米或有时为约1纳米至5纳米。

[0043] 在一些实施例中，本文中提供的是直径小于约10纳米、或直径小于约7纳米、或直径小于约5纳米的纳米晶核。这些纳米晶的小尺寸在许多应用中是有利的，特别是由于本文中公开的纳米晶在它们的尺寸下出乎意料地明亮。

[0044] 典型的纳米粒子的单色制品具有尺寸和形状优选基本上相同的晶体。纳米晶通常被认为是球形或近球形的，但是实际上可以是任何形状。或者，该纳米晶的形状可以是非球形的。例如，对于更红的颜色，纳米晶的形状可变为扁圆球形。优选的是至少约60%、至少约70%、至少约80%、至少约90%、至少约95%和理想地约100%的该粒子具有相同的尺寸。可以以直径的均方根(“rms”)测量尺寸偏差，其小于约30%rms，优选小于约20%rms，更优选小于约10%rms。尺寸偏差可以小于约10%rms、小于约9%rms、小于约8%rms、小于约7%rms、小于约6%rms、小于约5%rms或在这些值的任意两个之间的范围。这种粒子的群体有时称为是“单分散的”。本领域普通技术人员会认识到，纳米晶，如半导体纳米晶的特定尺寸通常以粒度分布形式获得。

[0045] 公知的是,该半导体纳米晶的颜色(发射光)可以通过改变该纳米晶的尺寸与组成来“调谐”。纳米晶可以吸收宽频谱的波长,并发射窄波长的光。该激发和发射波长通常不同,并且不重叠。单分散群体的纳米粒子可以表征为它们产生具有相对窄波带的荧光发射。发光宽度(FWHM)的例子包括小于约200纳米、小于约175纳米、小于约150纳米、小于约125纳米、小于约100纳米、小于约75纳米、小于约60纳米、小于约50纳米、小于约40纳米、小于约30纳米、小于约20纳米和小于约10纳米。发射宽度在发射带的半高全宽(FWHM)处优选小于约50纳米,且更优选小于约35纳米。该发射光优选具有对称的发射波长。该发光最大值通常在约200纳米至约2,000纳米的任何波长处。发光最大值的例子包括但不限于:约200纳米、约400纳米、约600纳米、约800纳米、约1,000纳米、约1,200纳米、约1,400纳米、约1,600纳米、约1,800纳米、约2,000纳米,和在这些值的任意两个之间的范围。在某些实施例中,绿色是合意的,因此选择在绿色区域内的波长。

[0046] 该纳米粒子可以具有增加各种官能性的表面涂层。例如,该纳米晶可以涂有脂质、磷脂、脂肪酸、多核酸、聚乙二醇、第一抗体、第二抗体、抗体片段、蛋白质或核酸基适配体、生物素、抗生素蛋白链菌素、蛋白质、肽、有机小分子、有机或无机染料、贵金属或贵金属簇。

[0047] 纳米粒子的光谱特性通常可以使用任何合适的光测量或光聚集装置进行监测。这种装置的例子是CCD(电荷耦合器件)照相机、视频设备、CTT成像、装在荧光显微镜上的数码相机、光电倍增管、荧光计和光度计、各种构造的显微镜,以及甚至人眼。发光可连续进行监测或在一个或多个不连续的时间点进行监测。纳米粒子的光稳定性和灵敏性允许长时间记录电势的变化。

[0048] 在一些实施例中,本文中提供的纳米粒子可以是类似组成的纳米粒子单分散群体的一员。该单分散粒子群体在某些实施例中的特征在于其在该核的直径或最小尺寸方面表现出小于约30%rms、优选小于约20%rms、更优选小于约10%rms的偏差。在一些实施例中,该单分散粒子群体在该核的直径或最小尺寸方面表现出小于约5%或小于约3%rms的偏差。本领域普通技术人员会认识到,纳米晶,如半导体纳米晶的特定尺寸实际上以粒度分布形式获得。

[0049] 单分散群体的纳米粒子的特征在于它们产生具有相对窄波长带的荧光发光。在一些实施例中,该单分散粒子群体的特征在于当被辐射时,该群体发射带宽小于约60纳米半高全宽(FWHM),或小于约50纳米FWHM且有时小于约40纳米FWHM的光。

[0050] 在一些实施例中,在本文中所述的配体改性之前,通过向该半导体纳米晶核添加外覆层或壳,由此将核半导体纳米晶改性以提高其荧光发光的效率和稳定性。具有壳可以是优选的,因为该半导体纳米晶核表面处的表面缺陷会产生电子或空穴的阱(其损害该半导体纳米晶核的电学和光学性质)或其他非辐射能量损失机制(其消散了吸收的光子能量或至少略微影响荧光发光的波长),从而导致发射带的加宽。在该半导体纳米晶核表面处的绝缘层可以在界面处提供化学势的原子能突跃,这消除了可充当电子和空穴的阱的能量。这在发光过程中获得了更高的效率。

[0051] 合适的壳材料包括具有比该半导体纳米晶核更高的带隙能量的半导体材料。除了具有比该半导体纳米晶核更高的带隙能量外,合适的壳材料应具有相对于核半导体纳米晶良好的导带和价带偏移。因此,该导带可以合意地高于该核半导体纳米晶且价带可以合意地低于该核半导体纳米晶。对于发射可见(例如CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、GaP、GaAs、

GaN)或近红外(例如InP、InAs、InSb、PbS、PbSe)的能量的半导体纳米晶核,可以使用带隙能量在紫外区域内的壳材料。示例性的壳材料包括但不限于:CdS、CdSe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、ZnTe、GaP、GaN和硫属化镁,例如MgS、MgSe和MgTe。对在近IR发光的半导体纳米晶核而言,也可以使用带隙能量在可见区域光内的壳材料,如CdS或CdSe。涂覆的半导体纳米晶的制备可见于例如Dabbousi等人(1997)J. Phys. Chem. B 101:9463,Hines等人(1996)J. Phys. Chem. 100: 468-471,Peng等人(1997)J. Am. Chem. Soc. 119:7019-7029和Kuno等人(1997)J. Phys. Chem. 106:9869。在本领域中还要理解的是,特定纳米晶核的实际荧光波长取决于该核的尺寸及其组成,因此上述分类是近似的,并且描述为在可见或近红外区内发光的纳米晶核实际上可根据该核的尺寸以更长或更短的波长发光。

[0052] 当使用核/壳荧光半导体纳米晶时,有时有利的是令该纳米粒子尽可能小;由此在一些实施例中,该纳米晶的直径可以小于约20纳米,且通常小于约8纳米,有时直径小于约6纳米,并且在一些实施例中,该纳米晶的直径或尺寸小于约5纳米,或直径或尺寸小于4纳米。

[0053] 纳米晶前体有时可称为第一前体和第二前体。该第一前体可以是含金属的盐,如金属的卤化物、羧酸盐、膦酸盐、碳酸盐、氢氧化物或二酮盐(diketonate)或其混合盐(例如卤代羧酸盐,如(卤代)(油酸)Cd),其中该金属可以是例如Cd、Zn、Mg、Be、Mn、Cu、Co、Pb、Hg、Al、Ga、In或Tl。该第二前体可以是例如O、S、Se、Te、N、P、As或Sb。该第二前体混合物可以包括胺,如伯胺(例如C₈-C₂₀烷基胺)。该第二前体可以包括例如膦硫属化物、双(甲硅烷基)硫属化物、双氧物类、铵盐或三(甲硅烷基)膦等等。

[0054] 在一种实施例中,该第一前体与该第二前体可以通过令金属或含金属盐和还原剂接触以形成含金属的前体而结合。该还原剂可以包括烷基膦、1,2-二醇或醛,如C₆-C₂₀烷基二醇或C₆-C₂₀醛。

[0055] 合适的含金属盐的实例可以包括但不限于乙酰丙酮镉、碘化镉、溴化镉、氯化镉、氢氧化镉、碳酸镉、乙酸镉、氧化镉、乙酰丙酮锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氢氧化锌、碳酸锌、乙酸锌、氧化锌、乙酰丙酮镁、碘化镁、溴化镁、氯化镁、氢氧化镁、碳酸镁、乙酸镁、氧化镁、乙酰丙酮汞、碘化汞、溴化汞、氯化汞、氢氧化汞、碳酸汞、乙酸汞、乙酰丙酮铝、碘化铝、溴化铝、氯化铝、氢氧化铝、碳酸铝、乙酸铝、乙酰丙酮镓、碘化镓、溴化镓、氯化镓、氢氧化镓、碳酸镓、乙酸镓、乙酰丙酮铟、碘化铟、溴化铟、氯化铟、氢氧化铟、碳酸铟、乙酸铟、乙酰丙酮铊、碘化铊、溴化铊、氯化铊、氢氧化铊、碳酸铊或乙酸铊。合适的含金属盐还包括例如羧酸盐,如油酸盐、硬脂酸盐、肉豆蔻酸盐和棕榈酸盐、混合卤化羧酸盐,如M(卤化)(油酸)盐,以及膦酸盐。

[0056] 烷基可以是1至100个碳原子、优选1至30个碳原子的支链或非支链饱和烃基团,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等等,以及环烷基,如环戊基、环己基等等。任选地,烷基可以含有1至6个选自-O-、-S-、-M-和-NR-的连接基,其中R是氢,或C₁-C₈烷基或低级链烯基。

[0057] 在将该含金属盐与该第二前体混合之前,该含金属盐可以与配位溶剂接触以形成含金属的前体。典型的配位溶剂包括烷基膦、烷基膦氧化物、烷基膦酸、烷基次膦酸、或含羧酸溶剂;但是,其它配位溶剂,如吡啶、呋喃和胺类也适用于该纳米晶生产。合适的配位溶剂的实例包括吡啶、三正辛基膦(TOP)和三正辛基氧化膦(TOPO)。还包括含酸的溶剂,如油酸、

硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、TDPA、OPA等等。该配位溶剂可以包括1,2-二醇或醛。该1,2-二醇或醛可以促进含金属盐与第二前体之间的反应,改善生长过程和该过程中获得的纳米晶的品质。

[0058] 该第二前体通常是硫属化物给体或第V族元素,如膦硫属化物、双(甲硅烷基)硫属化物、双氧、铵盐或三(甲硅烷基)膦。合适的第二前体包括双氧、元素硫、双(三甲基甲硅烷基)硒化物((TMS)₂Se)、三烷基硒化膦,如硒化(三正辛基膦)(TOPSe)或硒化(三正丁基膦)(TBPS),三烷基碲化膦,如碲化(三正辛基膦)(TOPTe)或六丙基磷三酰胺碲化物(HPPTe)、双(三甲基甲硅烷基)碲化物((TMS)₂Te)、硫磺、双(三甲基甲硅烷基)硫化物((TMS)₂S),三烷基硫化膦,如硫化(三正辛基膦)(TOPS)、三(二甲基氨基)胂,铵盐,如卤化铵(例如NH₄Cl),磷化三(三甲基甲硅烷基)((TMS)₃P)、三(三甲基甲硅烷基)砷化物((TMS)₃As)或三(三甲基甲硅烷基)锑化物((TMS)₃Sb)。在某些实施例中,该第一前体和该第二前体可以是在同一分子中的部分。

[0059] 本文所用的“配位溶剂”是指可以有效配位至纳米晶表面的溶剂,如TOP、TOPO、TDPA、OPA、羧酸和胺。“配位溶剂”还包括通常用于纳米晶的生长介质、并在该纳米晶表面形成涂层或层的膦、氧化膦、膦酸、次膦酸、胺和羧酸。它们排除了不具有提供键合的电子对以便与该纳米晶表面配位的杂原子的烃类溶剂,如己烷、甲苯、十六烷、十八烯等。不含有配位至纳米晶表面的杂原子,如O、S、N或P的烃类溶剂在本文称为非配位溶剂。要注意的是,术语“溶剂”以其常规方式用于这些术语中:其是指负载、溶解或分散材料和它们之间的反应的介质,但是其通常不参与该反应材料的反应或不被该反应材料的反应所改性。

[0060] 前体

[0061] 纳米粒子的形成通常包括两个不同的阶段:第一阶段,成核,需要大量前体聚结成核(即成核),而第二阶段,生长,包括前体添加到现有的核上。当前体原子在类型上匹配(即均为非离子的(中性),或一个是阳离子的,另一个是阴离子的),它们通常非常快速地反应。此类快速反应通常产生大量成核,甚至当成核是不合意的时候也如此,并会因为生长与成核同时发生而导致形成缺乏均匀粒度的粒子群体。

[0062] 对这两个形成阶段的独立控制是有价值的,因为成核阶段决定了纳米粒子产率,而生长阶段决定了纳米粒子的最终尺寸。

[0063] 重要的是在纳米晶的形成中将成核阶段与生长阶段分离,使得所有该纳米晶大致同时形成,随后均一起生长相同的时间量以获得纳米粒子尺寸的均匀分布,提供核纳米晶的单分散群体。如果在其它粒子已经形成并生长一段时间后形成新的微小的核,将难以获得均匀的尺寸。

[0064] 本文中提供了对各独立阶段的控制增强的分离该成核与生长阶段的方法。

[0065] 本方法控制粒子形成的两个阶段通过使用“失配的”前体来实现。“失配的”前体在没有加入或损失电子的情况下不能反应,使得溶液中的前体均以互补的离子态或中性态存在;否则,它们不能结合形成中性产物。通过控制与失配的前体一起存在于该反应混合物中的电子转移剂的数量与性质,可以利用在不存在电子转移剂,如还原剂或氧化剂的情况下“失配的”前体的反应性欠缺,以暂时控制粒子形成的成核与生长阶段。

[0066] 如果一种前体在溶液中提供用于纳米晶形成的中性物类,而其它前体在所用的反应条件下在溶液中提供离子物类,或者如果该前体各自提供具有相同电荷的离子物类(即,

两种阳离子或两种阴离子),本文中提供的前体将被认为是“失配的”。失配的前体的实例包括与提供一种非离子(即中性)物类或另一种阳离子的前体配对的提供一种阳离子物类的前体,或者与提供一种非离子(即中性)物类或另一种阴离子物类的前体配对的提供一种阴离子物类的前体。相关物类是存在于该壳形成反应条件下的反应物类。

[0067] 在一些实施例中,可以使用二元氧化剂体系。在另一些实施例中,可以使用二元还原剂体系。在另一些实施例中,可以使用混合电子转移剂体系(即一种氧化剂和一种还原剂)。在一些这样的实施例中,可以使用一组前体,其中一种提供中性物类,另一种提供阳离子物类。在该体系中,可以加入还原剂以便将该中性物类还原为阴离子,或将阳离子物类还原为中性氧化态。

[0068] 在一些实施例中,该第一前体可以包含金属原子M,该第二前体可以包含非金属原子X,其中选择该前体以使得它们的氧化态是失配的。

[0069] 该纳米晶核和壳可以由任何合适的已知形成半导体纳米晶的金属与非金属原子制成。适于该核和/或壳的半导体材料包括但不限于包括第2-16族、第12-16族、第13-15族和第14族元素基半导体的材料,如ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlAs、AlP、AlSb、PbS、PbSe、Ge和Si以及其二元、三元和四元混合物。

[0070] 该半导体纳米粒子的组成的选择影响该粒子的特征光谱发光波长。由此,可以基于监测的光谱区选择本文中提供的纳米粒子的特定组成。例如,发射可见光范围内的能量的半导体纳米晶包括但不限于CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP和GaAs。发射近红外范围内能量的半导体纳米晶包括但不限于InP、InAs、InSb、PbS和PbSe。最后,发射蓝光至近紫外的能量的半导体纳米晶的实例包括但不限于ZnS和GaN。在每种情况下,可以通过在该纳米晶核上增加的壳实现附加调谐该荧光波长至一定程度。

[0071] 可以在本文公开的方法中用作该“第一”前体的前体包括含有选自元素周期表的第2族和第12族的元素(例如Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba等等)的化合物、含有选自元素周期表的第13族的元素(Al、Ga、In等等)的化合物,以及含有选自元素周期表的第14族的元素(Si、Ge、Pb等等)的化合物。许多形式的该前体可用于本文中公开的方法。

[0072] 可用作第一前体的化合物的实例可以是有机金属化合物,如烷基金属物类,或盐,如金属卤化物、金属乙酸盐、金属羧酸盐、金属膦酸盐、金属次膦酸盐、金属氧化物或其它盐。在一些实施例中,该第一前体在溶液中提供中性物类。例如,烷基金属物类,如二乙基锌(Et_2Zn)或二甲基镉通常被认为是溶液中中性锌原子(Zn^0)的源。在另一些实施例中,该第一前体在溶液中提供离子物类(即金属阳离子)。例如,氯化锌(ZnCl_2)和其它卤化锌、乙酸锌(Zn(OAc)_2)和羧酸锌通常被认为是溶液中 Zn^{2+} 阳离子的源。

[0073] 仅作为实例,合适的提供中性金属物类的第一前体包括二烷基金属源,如二甲基镉(Me_2Cd)、二乙基锌(Et_2Zn)等等。合适的在溶液中提供金属阳离子的第一前体包括例如镉盐,如乙酸镉(Cd(OAc)_2)、硝酸镉($\text{Cd(NO}_3)_2$)、氧化镉(CdO)和其它镉盐;和锌盐,如氯化锌(ZnCl_2)、乙酸锌(Zn(OAc)_2)、油酸锌(Zn(油酸)_2)、氯代(油酸)锌、十一烯酸锌、水杨酸锌和其它锌盐。在一些实施例中,该第一前体是Cd或Zn的盐。在一些实施例中,其是Cd或Zn的卤化物、乙酸盐、羧酸盐或氧化物盐。在另一些实施例中,该第一前体是M(O_2CR)X形式的盐,其中M是Cd或Zn;X是卤素或 O_2CR ;且R是任选为不饱和的C₄-C₂₄烷基。可用作第一前体的第2、

12、13和14族元素的其它合适形式在本领域是已知的。

[0074] 可用作本文公开的方法中的“第二”前体的前体包括含有选自元素周期表的第16族的元素(例如S、Se、Te等等)的化合物、含有选自元素周期表的第15族的元素(N、P、As、Sb等等)的化合物、含有选自元素周期表的第14族的元素(Ge、Si等等)的化合物和含有选自元素周期表的第17族的元素(卤化物)的化合物。许多形式的该前体可用于本文公开的方法。要理解的是,在一些实施例中,该第二前体将在溶液中提供中性物类,而在另一些实施例中,该第二前体将在溶液中提供离子物类。

[0075] 应认识到,在某些实施例中,纳米粒子核和/或壳可以包含超过两种前体。例如,可以采用本文中描述的相同方法使用三种前体以形成三元纳米粒子,使用四种前体以形成四元纳米粒子,等等。

[0076] 当该第一前体包含金属阳离子时,该第二前体将优选在溶液中提供不带电荷的(即中性的)非金属原子。在常见实施例中,当该第一前体包含金属阳离子,该第二前体贡献中性硫属原子,最常见为S⁰、Se⁰或Te⁰。

[0077] 适于提供中性硫属原子的第二前体包括例如元素硫(通常为在胺,例如癸胺、油胺或二辛胺,或烯烃,如十八烯中的溶液形式),和S、Se与Te的三烷基膦加合物。此类三烷基膦加合物在本文中有时描述为R₃P=X,其中X是S、Se或Te,且每个R独立地为H或可以为直链、支链、环状或其组合且可以为不饱和的C1-C24烃基。示例性的此类第二前体包括三(正丁基膦)硒化物(TBP=Se)、三(正辛基膦)硒化物(TOP=Se)和相应的硫与碲试剂,TBP=S、TOP=S、TBP=Te和TOP=Te。这些试剂常常通过将所需元素,如Se、S或Te与合适的配位溶剂,例如TOP或TBP混合来形成。在该反应条件下提供阴离子物类的前体通常与提供中性金属原子的第一前体(如烷基金属化合物和上述或本领域已知的其它化合物)一起使用。

[0078] 在一些实施例中,该第二前体在溶液中提供带负电荷的非金属离子(例如S⁻²、Se⁻²或Te⁻²)。合适的提供离子物类的第二前体的例子包括甲硅烷基化合物,如双(三甲基甲硅烷基)硒化物((TMS)₂Se)、双(三甲基甲硅烷基)硫化物((TMS)₂S)和双(三甲基甲硅烷基)碲化物((TMS)₂Te)。同样包括在内的是氢化的化合物,如H₂Se、H₂S、H₂Te;以及金属盐,如NaHSe、NaSH或NaHTe。在这种情况下,可以使用氧化剂将中性金属物类氧化为可以在“匹配的”反应中与阴离子前体反应的阳离子物类,或可以使用氧化剂提高该阴离子前体的氧化态,以提供可以与中性金属物类一起经受“匹配的”反应的中性物类。

[0079] 其它示例性有机前体描述在授予Bawendi等人的美国专利号6,207,299和6,322,901中,使用弱酸作为前体材料的合成方法被Qu等人, (2001), Nano Lett., 1(6):333-337公开,其各自公开内容通过引用全文并入本文。

[0080] 该第一和该第二前体可以与适当的溶剂混合以形成用于本文公开的方法的溶液。用于形成第一前体溶液的溶剂或溶剂混合物可以与用于形成第二前体溶液的溶剂或溶剂混合物相同或不同。该前体可以单独溶解,或它们可以一起混合到单一溶液中。

[0081] 可以在将前体混合到一起之前或之后,和在将该溶剂和/或前体与该弱还原剂混合之前或之后,进行混合物的加热。在一些实施例中,第一前体、第二前体和弱还原剂均任选在合适的溶剂或溶剂混合物中混合以形成反应混合物,且随后在添加强还原剂之前将该反应混合物加热至合适的温度。

[0082] 添加前体的次序和速率通常对本文公开的方法并非至关重要。

[0083] 在一些实施例中,由此以仅仅受到与保持所需反应温度相关的实践因素限制的速率添加该前体,且可以在温度控制允许的情况下尽可能快地添加该前体。类似地,该前体可以都存在于该反应混合物中,当其被加热至所需反应温度时,并且可以在达到操作温度之后加入一种或两种该电子转移剂。在一些实施例中,在达到所需反应温度前至少不将该强电子转移剂加入到反应混合物中。

[0084] 配位溶剂

[0085] 合适的配位溶剂包括(作为例示而非限制)烃类、胺、烷基膦、烷基膦氧化物、羧酸、醚、呋喃、膦酸(phospho-acids)、吡啶及其混合物。该溶剂实际上可以包含溶剂的混合物,通常在本领域中称为“溶剂体系”。在优选的实施例中,该溶剂包含至少一种配位溶剂。在一些实施例中,该溶剂体系包含仲胺和三烷基膦(例如TBP或TOP)、膦酸(例如TDPA、OPA)或三烷基膦氧化物(例如TOPO)。

[0086] 配位溶剂可以是基本上非配位的溶剂(如链烷)与下文定义的配体的混合物。

[0087] 合适的烃类包括10至约30个碳原子的链烷、链烯和芳族烃;实例包括十八烯和角鲨烷。该烃类可以包含链烷、链烯与芳族部分,如烷基苯(例如均三甲苯)的混合物。

[0088] 合适的胺包括但不限于单烷基胺、二烷基胺和三烷基胺,例如三辛胺、二辛胺、辛胺、油胺、癸胺、十二烷胺、十六烷胺等等。这些胺的烷基通常每个烷基含有约6-24个碳原子,可以包括不饱和的碳-碳键,每个胺通常在其所有烷基中具有总计约10-30碳原子的碳原子总数。

[0089] 示例性烷基膦包括但不限于三烷基膦,三正丁基膦(TBP)、三正辛基膦(TOP)等等。这些膦的烷基每个烷基含有约6-24个碳原子,可以含有不饱和的碳-碳键,且每个膦在其所有烷基中具有总计约10-30碳原子的碳原子总数。

[0090] 合适的烷基膦氧化物包括但不限于三烷基膦氧化物,三正辛基氧化膦(TOPO)等等。这些膦氧化物的烷基每个烷基含有约6-24个碳原子,可以含有不饱和的碳-碳键,且每个膦氧化物在其所有烷基中具有总计约10-30碳原子的碳原子总数。

[0091] 示例性脂肪酸包括但不限于硬脂酸、油酸、棕榈酸、肉豆蔻酸和月桂酸,以及式R-COOH的其它羧酸,其中R是C₆-C₂₄烃基且可以含有不饱和的碳-碳键。

[0092] 示例性的醚和呋喃包括但不限于四氢呋喃及其甲基化形式、甘醇二甲醚等等。

[0093] 合适的膦酸和次膦酸包括但不限于己基膦酸(HPA)、十四烷基膦酸(TDPA)和辛基膦酸(OPA),并常常与烷基膦氧化物,如TOPO结合使用。合适的膦酸与次膦酸具有式RPO₃H₂或R₂PO₂H,其中每个R独立地为C₆-C₂₄烃基,且可以含有不饱和的碳-碳键。

[0094] 示例性吡啶类包括但不限于吡啶、烷基化吡啶、烟酸等等。

[0095] 合适的链烯包括例如十八烯、角鲨烯和其它不饱和的C₄-C₃₀烃类。

[0096] 溶剂可以单独或结合使用。TOP-TOPO溶剂体系常用于本领域,其它相关(例如丁基)体系也如此。例如, TOP与TOPO可以结合使用以形成镉溶液,而TOP可单独用于形成硒溶液(例如TOP + 乙酸镉或TOP + 硝酸镉)。

[0097] 可以使用工业级溶剂,并可以得益于此类溶剂(例如TOP和/或TOPO)中有益杂质的存在。在某些实施例中,该溶剂包含至少一种配位溶剂。在一种优选的实施例中,该溶剂是纯的。通常,这意味着该溶剂含有少于10体积%且更优选少于5体积%的可用作电子转移剂的杂质。因此,如纯度为90%或97%的TOPO和纯度为90%的TOP的溶剂特别适用于本文中公开的

方法，并且纯度高于99%的溶剂是优选的。

[0098] 存在少量杂质可以提供意料外的电子转移剂的源，如果它们促进失配的壳前体的成核，这会导致无法实现本文中公开的实施例的目标。此外，特定试剂可以在一种体系中为弱还原/氧化剂，或在不同的体系中为强还原/氧化剂，或无效的还原/氧化剂：弱和强必然取决于用于该纳米晶核形成反应的具体壳前体以及采用的溶剂与温度。

[0099] 例如，在一些体系中，由溶剂或前体之一提供的不饱和键可以如本文所述那样是弱还原/氧化剂；在另一些体系中，其无法有效地用作弱还原/氧化剂，并且要加入弱还原/氧化剂以促进纳米晶的生长，即使存在不饱和键，如在含有不饱和基团的金属盐（如油酸盐）中。

[0100] 为了精确控制纳米晶形成的两个阶段，因此，有时合意的是鉴别和计量用于这些方法的溶剂与试剂中存在的任何强或弱还原/氧化剂。因此，在一些实施例中，对要用于本文中描述的方法的试剂评价其在特定体系中的效果。用于本方法的试剂、溶剂、还原剂或前体的适用性可以通过对其进行测试以观察该物质在所述体系中是否用作强还原/氧化剂或含有用作强还原/氧化剂的杂质来确定。当试剂用作强还原/氧化剂或含有用作强还原/氧化剂的杂质时，对本文中公开的方法而言应去除、替代或进一步提纯该试剂。

[0101] 配体

[0102] 在一种优选的实施例中，配体包括在该反应中。配体是与前体和/或纳米粒子结合的化合物。合适的配体包括（作为例示而非限制）膦酸，如己基膦酸和十四烷基膦酸（TDPA）、辛基膦酸（OPA）、羧酸，如十八烷酸的异构体，胺，酰胺，醇和醚。在某些情况下，该配体与该溶剂可相同。

[0103] 电子转移剂：还原剂

[0104] 在本文中公开的实施例中，控制粒子形成的成核与生长阶段可以通过使用在未经电子转移剂添加或损失电子的情况下不能反应的失配的前体来实现。使用两种单独的电子转移剂，特别是一种或多种还原剂，使得能够独立地促进成核或生长至所需程度，并改善这两个形成阶段的暂时分离。这种方法使得能够独立控制粒子产率与粒度，还可能产生具有更狭窄尺寸分布的粒子。

[0105] 本文中使用的“强”或“更强”的还原剂（还原试剂）是指在使用该还原剂的反应的具体条件下能够促进成核或促进引发粒子形成的还原剂。“弱”或“更弱”的还原剂是指在所用具体条件下不能促进实际成核或促进引发粒子形成，但是在这些条件下能够促进粒子生长的还原试剂。

[0106] 本领域技术人员要理解的是，特定还原剂是强还原剂还是弱还原剂视情况而定，并取决于使用该还原剂的特定反应条件。如成核所要求的那样，电子转移在生长中的粒子表面处（即在生长阶段过程中）比在溶液中的游离离子上更容易进行。对给定的体系（纳米晶形成反应）而言，可以通过确定该受试还原剂在这些条件下表现为强还原剂还是弱还原剂来将该受试还原剂分为强或弱。通过在适当的反应条件下在不存在任何初级纳米晶（在起始反应混合物中加入的纳米晶）的情况下使所述特定前体与该受试还原剂接触确定以致如果发生成核即可被观察到，可以确定特定受试还原剂是否是强还原剂：通常，如果成核以显著速率，例如以比不存在该受试还原剂时的成核速率高至少约50%的速率发生，该受试还原剂促进成核，并在该体系中被视为强还原剂。如果该受试还原剂的存在没有显著提高成

核速率，则其不是该体系中的强还原剂。

[0107] 通过在壳形成反应条件下，在与通过该前体所形成的相同类型的初级(加入的)纳米晶的存在下使所述特定前体与该受试还原剂接触，可以确定特定受试还原剂是否为弱还原剂：通常，如果纳米晶生长以提高的速率发生，例如以比不存在该受试还原剂时的生长速率高至少两倍的速率，该受试还原剂可以被认为是适于促进纳米晶生长的还原剂。其由此可以是合适的弱还原剂，只要其在所述体系中不用作强还原剂。

[0108] 如果受试还原剂通过上述测试适于促进纳米晶生长，但又并非所述特定体系中的强还原剂，该受试还原剂可以被认为是弱还原剂。由于还原剂的相对强度取决于这些因素，还原剂的这种功能分类是可用于将弱或强还原剂归类的方法，其可通过常规试验应用于任何特定受试还原剂。

[0109] 由于电子转移在生长中的粒子表面处(即在生长阶段过程中)比在溶液中在游离离子上更容易地进行，如成核所要求的那样，成核需要比生长更强的还原剂。反应性方面的差异使得能够通过提供少量强电子转移剂(其在成核过程中快速消耗)和更大量的更弱的电子转移剂(其使得能够连续生长)令两个阶段分离。该核纳米晶尺寸可以通过监控生长阶段过程中的荧光波长来容易地确定。

[0110] 在本文中提供的实施例中，可以通过控制反应中使用的强还原剂的量来调节成核的程度。在一些实施例中，可以足以促进所需量成核量加入强还原剂。在另一些实施例中，可以相对于待还原前体的低于化学计量的量加入强还原剂。在一些这样的实施例中，强还原剂的添加量可以为纳米晶前体的化学计量反应所需量的小于约十分之一、约十分之一、小于约十分之二、小于约十分之三或小于约十分之四。在一些具体实施例中，加入的强还原剂的量可以为化学计量反应所需量的约十分之一。

[0111] 一旦强还原剂已经耗尽(这可以在适当的反应温度下快速发生)，基本停止额外形成小的核。由此，限制强还原剂的量使得能够将成核阶段与生长阶段分离。这种方法使得能够独立控制粒子产率与粒度，并还可以潜在地制造具有更窄的尺寸分布的粒子。由于该前体保持失配，纳米晶核的持续生长需要添加第二电子转移剂。添加弱还原剂使得粒子生长，但是不会促进进一步成核，由此提供均匀尺寸的粒子。

[0112] 由于可以通过电子转移剂的使用控制反应，小心地控制向反应中加入前体的速率(如在某些纳米晶制备方法中那样)并无必要。该纳米晶前体可以在不导致过度冷却反应混合物的情况下按需快速一次性添加；在这些方法的诸多实施例中不必缓慢加入前体以防止不需要的新核形成。实际上，该前体与任选的弱还原剂可以在合适的溶剂中混合并加热至所需反应条件，而不会发生纳米晶形成(这可以通过加入强还原剂来引发)。

[0113] 在优选的实施例中，该强还原剂可以在足以发生成核的运行温度下添加。在此温度下，据信在添加强还原剂时发生快速爆发式成核，由此快速消耗该还原剂。在这些条件下，所有核纳米晶大致同时形成，随后均共同生长相同的时间量以导致粒度的均匀分布，提供单分散的粒子群体。

[0114] 本领域技术人员应理解的是，特定还原剂是强还原剂还是弱还原剂取决于其中使用该还原剂的特定反应条件。

[0115] 合适的还原剂可以包括(作为例示而非限制)化学化合物，如叔膦、仲膦、伯膦(例如二苯基膦、二环己基膦和二辛基膦)；胺(例如癸胺和十六烷胺)；肼；羟苯基化合物(例如

对苯二酚和苯酚);氢;氢化物(例如硼氢化钠、三乙基硼氢化锂、氢化钠和氢化铝锂等等);金属(例如汞和钾);硼烷(例如THF: BH_3 和 B_2H_6);醛(例如苯甲醛和丁醛);醇和硫醇(例如乙醇和硫代乙醇);还原性卤化物(例如 I^- 和 I_3^-);链烯(例如油酸);链炔;和多官能还原剂,即含有超过一个还原剂部分的单一化学物类,每个还原剂部分具有相同或不同的还原能力,如三-(羟丙基)膦和乙醇胺);等等。

[0116] 通常,氢化物(类似氢化铝的金属氢化物,或金属硼氢化物)和硼烷用作强还原剂。其它还原剂可以用作强还原剂或弱还原剂,取决于具体的反应条件。例如,烷基膦可以在CdSe的合成中用作强还原剂,但是在ZnTe的合成中将是弱还原剂。其它还原剂,如链烯、链炔、胺等等通常为弱还原剂。

[0117] 在一些实施例中,可以由前体之一的组分提供该弱还原剂。例如,不饱和羧酸酯基团,如油酸酯,可用作本文中公开的实施例的弱还原剂。图2描述了一种反应,其中 Zn^{2+} 物类与失配的碲前体,TOPTe反应。在左边的第一幅图中, Zn^{2+} 盐是饱和盐,因此不存在弱还原剂。在右侧的第二幅图中,该盐包括不饱和的羧酸基团,其提供还原剂。两种反应的粒子产率都低,表明需要强还原剂以促进有效成核;但是,采用该不饱和羧酸盐作为弱还原剂的反应明显导致了更快的纳米晶形成。

[0118] 在某些实施例中,提供弱还原剂以促进纳米晶生长,有时可以以 $\text{M}(\text{O}_2\text{C}-\text{R}')_n$ 形式的金属羧酸盐形式提供该含金属前体,其中M是该金属,n是由该金属原子氧化态确定的1-3的整数,且R'是C₄-C₁₀₀不饱和烃基。在另一些实施例中,该盐可以包含一个此类不饱和羧酸盐抗衡离子和一个或多个其它抗衡离子,例如卤素离子。这些提供了在不向反应混合物中加入额外材料的情况下提供弱还原剂的方便途径,并确保了反应化学计量可以提供每前体原子至少一个弱还原剂分子。但是,在一些体系中,必须确定这些是充当弱还原剂而不是充当强还原剂。

[0119] 在另一些实施例中,溶剂,如链烯、链炔或胺溶剂可充当弱还原剂。当希望使用大过量的弱还原剂时,这种方法特别有用。但是,在一些体系中必须确定该溶剂是充当弱还原剂而不是充当强还原剂。

[0120] 预计存在与使用电化学系统(阴极-阳极系统)作为该还原剂相关的特定优点,即阴极充当电子源。通过利用电极作为还原等效物的源,容易计算库伦当量,并直接控制它们的输送速率。电极的使用还能够控制还原活动的物理定位,以及在电极表面处直接形成粒子阵列的电势。由于该阴极将放置在反应室内,材料选择优选为不与该前体、配体或配位溶剂反应的材料。阳极通常放置在反应容器外部,因此材料选择不受限制,并可以使用任何公知的阳极材料。示例性阴极材料包括铂、银或碳。向阴极输送还原性等效物的示例性方法包括在双电极(工作电极与对电极)或三电极(工作电极、对电极和参比电极)构造中使用恒定电流或恒电位仪。

[0121] 适用于特定前体组合的还原剂的选择在本领域技术人员能力范围内。

[0122] 电子转移剂: 氧化剂

[0123] 在本文中公开的实施例中,控制粒子形成的成核与生长阶段可以通过使用在未经电子转移剂添加或损失电子的情况下不能反应的失配的前体来实现。使用两种单独的电子转移剂,特别是一种或多种氧化剂,使得能够独立地促进成核或生长至所需程度,并改善这两个形成阶段的暂时分离。这种方法使得能够独立控制粒子产率与粒度,还可能产生具有

更狭窄尺寸分布的粒子。

[0124] 本文中使用的“强”或“更强”氧化剂(氧化试剂)是指在使用该氧化剂的反应的具体条件下能够促进成核或促进引发粒子形成的氧化剂。“弱”或“更弱”氧化剂是指在使用的具体条件下不能促进成核或促进引发粒子形成,但是在这些条件下能够促进粒子生长的氧化剂。

[0125] 本领域技术人员要理解的是,特定氧化剂是强氧化剂还是弱氧化剂视情况而定,并取决于使用该氧化剂的特定反应条件。如成核所要求的那样,电子转移在生长中的粒子表面处(即在生长阶段过程中)比在溶液中的游离离子上可以更容易地进行。对给定的体系(纳米晶形成反应)而言,可以通过确定该受试氧化剂在这些条件下表现为强氧化剂还是弱氧化剂,从而将该受试氧化剂分类为强或弱。通过在适当的反应条件下在不存在任何初级纳米晶(在起始反应混合物中加入的纳米晶)的情况下使所述特定前体与该受试氧化剂接触确定以致如果发生生成核即可被观察到,可以确定特定受试氧化剂是否是强氧化剂:通常,如果成核以显著速率,例如以比不存在该受试氧化剂时的成核速率高至少约50%的速率发生,该受试氧化剂促进成核,并在该体系中被视为强氧化剂。如果该受试氧化剂的存在未能显著提高该成核速率,则其不是该体系中的强氧化剂。

[0126] 通过在壳形成反应条件下,在与通过该前体所形成的相同类型的初级(加入的)纳米晶的存在下使所述特定前体与该受试氧化剂接触,可以确定特定受试氧化剂是否为弱氧化剂:通常,如果纳米晶生长以提高的速率发生,例如以比不存在该受试氧化剂时的生长速率高至少两倍的速率,该受试氧化剂可以是适于促进纳米晶生长的氧化剂。其由此可以是合适的弱氧化剂,只要其在所述体系中不用作强氧化剂。

[0127] 如果受试氧化剂通过上述测试适于促进纳米晶生长,但又并非所述特定体系中的强氧化剂,该受试氧化剂可以是弱氧化剂。由于氧化剂的相对强度取决于这些因素,氧化剂的这种功能分类是可用于将弱或强氧化剂归类的方法,其可通过常规试验应用于任何特定受试氧化剂。

[0128] 由于电子转移通常在生长中的粒子表面处(即在生长阶段过程中)比在溶液中在游离离子上可以更容易地进行,如成核所要求的那样,成核需要比生长更强的氧化剂。反应性方面的差异使得能够通过提供少量强电子转移剂(其在成核过程中快速消耗)和更大量的更弱的电子转移剂(其使得能够连续生长)令两个阶段分离。该核纳米晶尺寸可以通过监控生长阶段过程中的荧光波长来容易地确定。

[0129] 在本文中提供的方法中,可以通过控制反应中使用的强氧化剂的量来调节成核的程度。在一些实施例中,可以以足以促进所需成核量的量加入强氧化剂。在优选的实施例中,可以以相对于待还原的前体的低于化学计量的量加入强氧化剂。在一些这样的实施例中,加入的强氧化剂的量可以为该纳米晶前体的化学计量反应所需量的小于约十分之一,约十分之一,小于约十分之二,小于约十分之三或小于约十分之四。在具体实施例中,加入的强氧化剂的量可以为化学计量反应所需量的约十分之一。

[0130] 一旦强氧化剂已经耗尽(这可以在适当的反应温度下快速发生),基本停止额外形成小的核。由此,限制强氧化剂的量使得能够将成核阶段与生长阶段分离。这种方法使得能够独立控制粒子产率与粒度,并还可以潜在地制造具有更窄的尺寸分布的粒子。由于该前体保持失配,纳米晶核的继续生长需要添加第二电子转移剂。添加弱氧化剂使得粒子生长,

但是不会促进进一步成核,由此提供均匀尺寸的粒子。

[0131] 由于可以通过电子转移剂(通常为氧化剂)的使用实现对反应的控制,小心地控制向反应中加入前体的速率(如在某些纳米晶制备方法中那样)并无必要。该纳米晶前体可以在不导致过度冷却反应混合物的情况下按需快速一次性添加;在这些方法的诸多实施例中不必缓慢加入前体以防止不需要的新核形成。实际上,该前体与任选的弱氧化剂可以在合适的溶剂中混合并加热至所需反应条件,而不会发生纳米晶形成(这可以通过加入强氧化剂来引发)。

[0132] 在优选的实施例中,该强氧化剂可以在足以发生成核的运行温度下添加。在此温度下,据信在添加强氧化剂时发生快速爆发式成核,由此快速消耗该氧化剂。在这些条件下,所有核纳米晶大致同时形成,随后均共同生长相同的时间量以导致粒度的均匀分布,提供单分散的粒子群体。

[0133] 本领域技术人员应理解的是,特定氧化剂是强氧化剂还是弱氧化剂取决于其中使用该氧化剂的特定反应条件。合适的氧化剂可以包括(作为例示而非限制)化学化合物,如:硝酸钾;次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸的盐与其它类似卤素化合物;次氯酸叔丁酯;卤素,如氟、氯、溴和碘;高锰酸盐和化合物;硝酸铈铵;六价铬化合物,如铬酸与重铬酸,以及三氧化铬、氯铬酸吡啶 (PCC) 和铬酸盐/重铬酸盐化合物;过氧化物化合物;土伦试剂;硫氧化物;过硫酸;氧;臭氧;四氧化锇;硝酸;一氧化二氮;银(I)化合物;铜(II)化合物;钼(IV)化合物;铁(III)化合物;锰(IV)化合物;N-甲基吗啉-N-氧化物及其它N-氧化物;三甲基胺N-氧化物;3-氯过苯甲酸及其它过氧酸;或过乙酸。

[0134] 在一些实施例中,可以由前体之一的组分提供该弱氧化剂。

[0135] 预计存在与使用电化学系统(阴极-阳极系统)作为该氧化剂相关的特定优点,即阴极充当电子源。通过利用电极作为氧化等效物的源,容易计算库伦当量,并直接控制它们的输送速率。电极的使用还能够控制氧化活动的物理定位,以及在电极表面处直接形成粒子阵列的电势。由于该阴极将放置在反应室内,材料选择优选为不与该前体、配体或配位溶剂反应的材料。阳极通常放置在反应容器外部,因此材料选择不受限制,并可以使用任何公知的阳极材料。示例性阴极材料包括铂、银或碳。向阴极输送氧化性等效物的示例性方法包括在双电极(工作电极与对电极)或三电极(工作电极、对电极和参比电极)构造中使用恒定电流或恒电位仪。

[0136] 使用强和/或弱电子转移剂制造纳米晶的方法

[0137] 本文中提供的是在添加的电子转移剂的存在下使用失配的前体制造纳米晶的方法。在一些实施例中,使用两种不同的电子转移剂以单独控制粒子形成的成核与生长阶段。

[0138] 在一个方面,本文中提供的是制造纳米晶或其群体的方法,该方法包括:(a)提供包含第一前体、第二前体、第一(即强)电子转移剂(例如,以足以形成所需水平的成核的量)、第二(即弱)电子转移剂(例如,以足以形成所需水平的纳米晶生长的量)和任选的溶剂(如配位溶剂)的混合物;和(b)将该混合物加热到足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0139] 在一些实施例中,该纳米晶形成反应在连续流动反应器系统中发生。在另一些实施例中,该纳米晶形成反应在间歇反应器系统中发生。

[0140] 在某些实施例中,该第一和第二电子转移剂是氧化剂。在另一些实施例中,该第一和第二电子转移剂是还原剂。在一些实施例中,该第一电子转移剂是氧化剂,且该第二电子

转移剂是还原剂,或相反。

[0141] 在一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂将该第一前体或该第二前体的氧化态改变为中性态。在另一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂匹配该第一前体和该第二前体的氧化态。

[0142] 在某些实施例中,该方法进一步包括步骤(c),冷却该混合物以阻止纳米晶的进一步生长或稀释该混合物以阻止纳米晶的进一步生长。在一些实施例中,该方法进一步包括分离由此方法制得的纳米晶的步骤。在另一些实施例中,该方法进一步包括在分离或不分离的情况下向该纳米晶添加壳的步骤。

[0143] 该反应混合物的组分(即第一前体、第二前体、第一还原剂和第二还原剂)可以任选在溶剂或溶剂混合物中以任何次序添加,并且可以在添加该混合物的一种或多种组分之前或在添加该混合物的一种或多种组分的过程中加热该反应。该前体常常与适当的溶剂或溶剂混合物混合以形成用于本文公开的方法的溶液。用于该第一前体与第二前体的溶剂可以相同或不同。

[0144] 在一些实施例中,形成包含第一前体、第二前体、第一电子转移剂、第二电子转移剂和任选的溶剂的混合物,随后将该混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0145] 在常见的实施例中,如本文中进一步描述的那样,在所采用的反应条件下,该第一电子转移剂是强电子转移剂,该第二电子转移剂是弱电子转移剂。

[0146] 在另一些实施例中,加热包含第一前体、第二前体、弱电子转移剂和任选的溶剂的混合物;强电子转移剂以足以促进成核至所需程度的量加入,并以足以引发纳米晶形成的温度和时间加热该反应混合物。

[0147] 在进一步的实施例中,加热包含第一前体、弱电子转移剂和任选的第一溶剂的混合物;将任选在第二溶剂(其可以与第一溶剂相同或不同)中的第二前体加入到加热的混合物中;随后以足以促进成核的量加入强电子转移剂,并在足以引发纳米晶形成的温度下持续加热一段时间。

[0148] 在另一些实施例中,在足以促进成核晶体形成的温度下加热包含第一前体、第二前体、强电子转移剂和任选的溶剂的混合物;随后向该混合物中加入弱电子转移剂以促进粒子生长,并在足以引发纳米晶形成的温度下进一步加热该反应混合物一段时间。

[0149] 在再其它的实施例中,将包含第一前体、第二前体和任选的溶剂的混合物加热至足以在强电子转移剂存在下发生生成核的温度,随后向加热的混合物中同时加入强电子转移剂与弱电子转移剂,接着在足以引发纳米晶形成的温度下继续加热一段时间。

[0150] 在优选的实施例中,该第一电子转移剂和第二电子转移剂是不同的。在特别优选的实施例中,如本文中进一步描述的那样,该第一电子转移剂是强氧化剂/还原剂,且该第二电子转移剂是弱氧化剂/还原剂。该第一电子转移剂和该第二电子转移剂可以独立地为化学氧化剂/还原剂或阴极。

[0151] 在另一个方面,提供制造纳米晶或其群体的方法;该方法包括:提供包含第一前体和第二前体的混合物,其中该第一前体和该第二前体具有失配的氧化态;以足以产生所需成核量的量向该混合物中加入低于化学计量量的强电子转移剂;任选将混合物一起加热以产生所需的成核量;以足以产生所需的纳米晶生长量的量向该混合物中加入弱电子转移剂;并任选加热该混合物足以产生所需的纳米晶生长量的一段时间。

[0152] 在某些实施例中,该强和弱电子转移剂是氧化剂。在另一些实施例中,该强和弱电子转移剂是还原剂。在一些实施例中,该强电子转移剂是氧化剂且该强电子转移剂是还原剂,或相反。

[0153] 在某些实施例中,以足以形成所需成核水平的量提供该强电子转移剂。在某些实施例中,以足以形成所需纳米晶生长水平的量提供该弱电子转移剂。

[0154] 在一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂将该第一前体或该第二前体的氧化态改变为中性态。在另一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂匹配该第一前体与该第二前体的氧化态。

[0155] 在另一个方面,提供制造核纳米晶或其群体的方法;该方法包括:

[0156] (a)提供包含第一前体、第二前体和任选的溶剂的第一混合物;(b)在强电子转移剂存在下将该第一混合物加热至足够高以促进成核的温度;(c)加入强电子转移剂以提供第二混合物,其中以足以促进成核的量加入该强电子转移剂;和(d)将该第二混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0157] 在一些实施例中,该方法进一步包括步骤(e),冷却该第二混合物以阻止该纳米晶的进一步生长,或稀释该反应混合物以阻止进一步生长。该方法任选进一步包括从反应混合物中分离该纳米晶的步骤。该方法还任选包括向来自该反应混合物的核纳米晶上或向分离的核纳米晶上添加壳的步骤。

[0158] 在优选的实施例中,在添加该强电子转移剂的过程中将该第一混合物保持在足够高以促进成核的温度下。

[0159] 在优选的实施例中,该方法进一步包括加入弱电子转移剂,其中在加入强电子转移剂之前、同时或之后加入该弱电子转移剂。

[0160] 在一些实施例中,该第一混合物进一步包含弱电子转移剂。在一些这样的实施例中,通过溶剂或通过存在于前体之一上的不饱和基团来提供该弱电子转移剂。

[0161] 在另一些实施例中,步骤(c)进一步包括在加入强电子转移剂之前或同时加入弱电子转移剂。在一些这样的实施例中,同时并与该强电子转移剂分离地加入该弱电子转移剂。

[0162] 在进一步的实施例中,步骤(c)进一步包括在加入该强电子转移剂之后加入弱电子转移剂。在一些这样的实施例中,在足以令成核晶体形成的一段时间后加入该弱电子转移剂。在另一些实施例中,在强电子转移剂之后但在成核阶段完成之前加入该弱电子转移剂。

[0163] 在某些实施例中,该强和弱电子转移剂是氧化剂。在另一些实施例中,该强和弱电子转移剂是还原剂。在一些实施例中,该强电子转移剂是氧化剂,该强电子转移剂是还原剂,或相反。

[0164] 在一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂将该第一前体或该第二前体的氧化态改变为中性态。在另一些实施例中,通过该强和弱电子转移剂匹配该第一前体与该第二前体的氧化态。

[0165] 在再一方面,本文中提供的是制造纳米晶或其群体的方法,包括:(a)提供混合物,其包含:(i)第一前体;(ii)第二前体,其中该第一前体与该第二前体具有失配的氧化态;(iii)强电子转移剂;(iv)不同于该强电子转移剂的弱电子转移剂;和(v)任选的一种或多

种溶剂;和(b)将该混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0166] 在进一步的方面,可以与适于在成核已经发生后维持生长的大量的失配对一起使用少量“匹配的”前体。该“匹配的”前体能够立即反应,由此在不存在强电子转移剂的情况下引发成核。一旦“匹配的”前体耗尽,反应混合物中弱电子转移剂的存在可用于维持生长,而不具有额外的成核。例如,少量反应性更高的锌前体,如二乙基锌可以与R₃P=Se一起,与更大量的Zn²⁺前体结合使用。该Zn⁰前体,例如二乙基锌,可以以充分量使用以引发所需量的成核。一旦其已经耗尽(这在适当反应温度下会快速发生),该Zn²⁺前体以对所需生长程度而言足够的量存在,以便在弱电子转移剂的存在下产生所需纳米晶尺寸。可以通过监控荧光波长在该生长阶段过程中容易地确定该纳米晶尺寸。

[0167] 在一个方面,本文中提供的是制造纳米晶或其群体的方法,该方法包括:(a)提供包含第一前体、第二前体、第三前体和任选的溶剂的混合物,其中该第一和第二前体具有失配的氧化态,且其中该第三前体具有匹配于该第一前体或第二前体的氧化态;和(b)将该混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0168] 在一些实施例中,该混合物进一步包含弱电子转移剂。在一些这样的实施例中,在加入第三前体之前、同时或之后加入该弱还原剂。

[0169] 在某些实施例中,该弱电子转移剂是氧化剂。在另一些实施例中,该弱电子转移剂是还原剂。

[0170] 在一些实施例中,该纳米晶形成反应在连续流动反应器系统中发生。在另一些实施例中,该纳米晶形成反应在间歇反应器系统中发生。

[0171] 在另一个方面,本文中提供的是制造核纳米晶或其群体的方法,该方法包括:(a)提供包含第一前体、第二前体和任选的溶剂的第一混合物,其中该第一和第二前体具有失配的氧化态;(b)在第三前体的存在下将该第一混合物加热至足够高以促进成核的温度,其中该第三前体具有与该第一前体或该第二前体匹配的氧化态;(c)以足以促进成核的量加入第三前体;和(d)将该第二混合物加热至足以引发纳米晶形成的温度一段时间。

[0172] 在本文所述方法的一些实施例中,该强电子转移剂是化学还原剂,选自叔膦;仲膦;伯膦;胺;肼;羟苯基化合物;氢;氢化物;金属;硼烷;醛;醇;硫醇;还原性卤化物;和多官能还原剂。

[0173] 在本文所述方法的一些实施例中,该强电子转移剂是化学氧化剂,如:硝酸钾;次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸的盐与其它类似卤素化合物;次氯酸叔丁酯;卤素,如氟、氯、溴和碘;高锰酸盐和化合物;硝酸铈铵;六价铬化合物,如铬酸与重铬酸,以及三氧化铬、氯铬酸吡啶(PCC)和铬酸盐/重铬酸盐化合物;过氧化物化合物;土伦试剂;硫氧化物;过硫酸;氧;臭氧;四氧化锇;硝酸;一氧化二氮;银(I)化合物;铜(II)化合物;钼(IV)化合物;铁(III)化合物;锰(IV)化合物;N-甲基吗啉-N-氧化物及其它N-氧化物;三甲基胺N-氧化物;3-氯过苯甲酸及其它过氧酸;或过乙酸。

[0174] 在本文所述方法的其它实施例中,该强氧化剂/还原剂是阴极。在一些这样的实施例中,该阴极由选自铂、银和碳的材料制成。

[0175] 在本方法的常见实施例中,以低于化学计量量加入该强氧化剂/还原剂。在一些这样的实施例中,加入的强氧化剂/还原剂的量为化学计量反应所需量的小于约十分之一,约十分之一,小于约十分之二,小于约十分之三或小于约十分之四。在优选的实施例中,加入

的强氧化剂/还原剂的量小于化学计量反应所需量的约十分之一。在优选的实施例中，在足以发生成核的运行温度下加入该强氧化剂/还原剂。

[0176] 在本方法的某些实施例中，将该反应混合物加热至足以促进成核的温度，并保持在恒定温度下，同时加入该强氧化/还原剂。

[0177] 在本文所述方法的一些实施例中，该弱电子转移剂是化学还原剂，其选自：叔膦；仲膦；伯膦；胺；肼；羟苯基化合物；氢；氢化物；金属；硼烷；醛；醇；硫醇；还原性卤化物；和多官能还原剂。

[0178] 在本文所述方法的一些实施例中，该弱电子转移剂是化学氧化剂，如：硝酸钾；次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸的盐与其它类似卤素化合物；次氯酸叔丁酯；卤素，如氟、氯、溴和碘；高锰酸盐和化合物；硝酸铈铵；六价铬化合物，如铬酸与重铬酸，以及三氧化铬、氯铬酸吡啶（PCC）和铬酸盐/重铬酸盐化合物；过氧化物化合物；土伦试剂；硫氧化物；过硫酸；氧；臭氧；四氧化锇；硝酸；一氧化二氮；银(I)化合物；铜(II)化合物；钼(IV)化合物；铁(III)化合物；锰(IV)化合物；N-甲基吗啉-N-氧化物及其它N-氧化物；三甲基胺N-氧化物；3-氯过苯甲酸及其它过氧酸；或过乙酸。

[0179] 在本文所述方法的其它实施例中，该弱氧化剂/还原剂是阴极。在一些这样的实施例中，该阴极由选自铂、银和碳的材料制成。

[0180] 在本文提供的方法的一些实施例中，该溶剂选自烃类、胺、烷基膦、烷基膦氧化物、羧酸、醚、呋喃、膦酸、吡啶及其混合物。在一些这样的实施例中，该溶剂包含溶剂混合物。在常见的实施例中，该反应混合物包含至少一种溶剂，优选至少一种配位溶剂。

[0181] 在具体的实施例中，使用包含烷基膦和烷基膦氧化物，如TOP/TOPO的溶剂混合物。在另一些实施例中，使用包含胺，特别是仲胺以及烷基膦或烷基膦氧化物的溶剂混合物。例如，二辛基胺可以与TBP、TOP或TOPO结合使用。具体溶剂的例子包括例如TOP、TOP、三丁基膦、癸胺、二辛基胺、油胺、十八烷、角鲨烷、油酸、硬脂酸、十四烷基膦酸及其混合物。

[0182] 在一些实施例中，该第一前体包含金属原子，该第二前体不含金属原子。在具体的实施例中，当在加热的反应混合物中时，该第一前体可以向核形成贡献金属阳离子。在一些这样的实施例中，该第一前体可以是Cd或Zn的盐。在具体的实施例中，该第一前体可以是Cd、Zn、In或Ga的卤化物、乙酸盐、羧酸盐、膦酸盐或氧化物盐。

[0183] 在一些实施例中，当其在加热的反应混合物中时，该第二前体可以贡献用于核形成的不带电荷的非金属原子。在具体的实施例中，该第二前体可以是R₃P=X形式的组，其中X是S、Se或Te，且每个R独立地为H或C₁-C₁₀₀烃基。在具体的实施例中，该第二前体是三-(正丁基膦)硒化物(TBP=Se)、三-(正辛基膦)硒化物(TOP=Se)、(丁基膦)硫化物(TBP=S)、三-(正辛基膦)硫化物(TOP=S)、(丁基膦)碲化物(TBP=Te)或三-(正辛基膦)碲化物(TOP=Te)。

[0184] 在常见的实施例中，除了该第一前体与第二前体外不存在其它前体。

[0185] 在某些实施例中，除了该第一前体与第二前体外存在第三前体。在一些这样的实施例中，该第三前体提供具有与该第一前体或第二前体匹配的氧化态的反应性物类。在一些这样的实施例中，该第三前体提供中性金属物类。例如，该第三前体可以是提供中性金属物类，例如Zn⁰或Cd⁰的二烷基金属前体(例如Et₂Zn或Me₂Cd)。在另一些实施例中，该第三前体可以向核形成贡献带电荷的非金属原子。例如，该第三前体可以提供S²⁻或Se²⁻。

[0186] 如本文中所述，该纳米晶核可以由任何合适的已知形成半导体纳米晶的金属与非

金属原子制成。在特定的实施例中，该核可以包含CdSe、CdS、CdTe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、ZnTe、GaP或其混合物。

[0187] 在进一步的方面，本文中提供的是通过本文中所述方法之一制造的核纳米晶。

[0188] 在本文中所述方法中，加热步骤通常在足以引发暂时的离散均匀成核的温度下进行，这导致形成单个纳米晶的单分散群体。通常，该加热步骤在约150–350°C范围内，更优选约220–350°C范围内的温度下进行。此外，混合和加热步骤可以在排空并用如氮气的惰性气体填充和/或吹扫的容器中进行。该填充可以是定期的，或可以在填充后连续吹扫指定时间。在一些实施例中，该混合步骤可以在暴露于该第一或第二还原剂之前包括冷却步骤，例如，冷却至约50至150°C范围内的温度。

[0189] 要理解的是，上述范围仅为示例性的，并且不是要以任何方式限制，由于实际温度范围可以随还原剂、前体、配体和溶剂的相对稳定性而改变。更高或更低的温度对特定反应而言可以是合适的。适于提供纳米粒子的时间与温度条件的确定在采用常规实验的本领域技术人员的能力范围内。

[0190] 有利的是在排除氧和水分的情况下进行本文中所述的纳米晶形成反应。在一些实施例中，该反应在惰性气氛中，如在手套箱中进行。溶剂和试剂也通常严格提纯以去除水分与氧和其它杂质，并通常用设计为尽量减少暴露于水分和/或氧气的方法与装置处理和转移。此外，该混合和加热步骤可以在排空并用如氮气的惰性气体填充和/或吹扫的容器中进行。该填充可以是定期的，或可以在填充后连续吹扫指定时间。如果溶剂与试剂实现所需壳形成反应并不向反应中引入强还原剂，它们的纯度是足够的。

[0191] 用于这些反应的溶剂经常包括胺，典型例子如十六烷基胺，二辛基胺是另一个合适的例子。胺溶剂难以充分提纯以用于尤其灵敏的体系，如用于ZnTe纳米晶核反应（因为该反应组分与产物表现出对水分与空气的尤其高的灵敏性）。当通常在惰性气氛下用提纯的溶剂与试剂进行纳米晶制备时，进行进一步的专门的预防措施与步骤以提纯用于制备ZnTe纳米晶的胺溶剂。用作这些反应的溶剂的胺放置在反复排空并随即用无水惰性气氛填充的烧瓶中。随后向该胺溶剂中加入已经在真空中在超过100°C下干燥过的无水NaOH或KOH，悬浮液搅拌至少8小时。该胺在惰性气氛下过滤以除去固体，随后在惰性气氛下蒸馏，并在惰性气氛下储存。

[0192] 合成ZnTe对实现本文公开的方法而言是特别好的实例，因为Zn²⁺与Te⁰均极难在溶液中游离还原，致使在不加入强还原剂的情况下极难成核。在不存在强电子转移剂的情况下，在ZnCl₂与Bu₃P=Te的混合物中没有观察到成核（即没有形成粒子）。这是由于所用的碲与锌前体的氧化态之间的失配：氯化锌在该反应条件下为+2氧化态，但碲前体Bu₃P=Te在该反应条件下提供Te⁰。据信不带电荷的碲物类不能容易地与Zn²⁺反应，要发生的反应要求将Te⁰还原为Te²⁻，或将Zn⁺²还原为Zn⁰。添加强电子转移剂（即还原剂）很可能通过将Te⁰还原为Te²⁻使得能够发生反应。实例1中提供的方法采用三乙基硼氢化锂（LiEt₃BH）作为强促进成核还原剂。油酸在该方法中用作弱还原剂，致使在LiEt₃BH耗尽后能继续生长，甚至当以显著低于化学计量水平加入LiEt₃BH时也如此。

[0193] 除了改善的对粒度与产率的控制外，本发明方法进一步的益处来自于本文公开的实施例所固有的规模与可制造性的改善。最流行的硫属化锌粒子合成实例采用二乙基锌（产生大量气体的Zn⁰源），增加了易变性并限制了可制造性。当使用锌盐时，它们的耐还原

性通常要求使用产生气体的强还原剂。本方法能够以低于化学计量使用此类还原剂。在下面的实例中，强还原剂的添加量为化学计量反应所需量的十分之一。此外，如上所述，该方法使得纳米晶的合成更为可靠，因为其不那么取决于类似纳米晶前体添加速率的情况（因为该还原剂提供受控的反应速率）。

[0194] 使用本文中提供的纳米晶的方法

[0195] 通过本文中提供的方法制造的核纳米晶可用于利用本领域技术人员已知的条件形成核/壳纳米晶。

[0196] 此外，通过这些方法制造的纳米晶可以如本领域已知那样通过纳米晶表面上存在的配体的改性来进一步改性。例如，纳米晶表面上的配体可以交换为其它配体以便向该纳米晶引入新的性质，如水溶性。制造具有水溶性配体涂层的纳米晶的方法在本领域是已知的。例如，Adams等人提供了通过向疏水性纳米晶表面施加两亲性聚合材料涂层来制造水溶性纳米晶的方法，美国专利No. 6,649,138。该方法从疏水性纳米晶，如具有疏水性配体（如三烷基膦、三烷基膦氧化物、烷基胺或烷基磷酸）涂层的本文所述纳米晶开始。向其添加由多个包含至少两个疏水性区域和至少两个亲水性区域的两亲性分散剂分子组成的外层。在一些实施例中，该两亲性聚合物包含丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物，该聚合物具有一些用疏水性胺基，如每个烷基具有至少4-12个碳的单烷基胺或二烷基胺转化为酰胺的丙烯酸基团；并具有一些游离的羧酸基团以提高水溶性。适用于此用途的这些和其它合适的两亲性分散剂描述在Adams的专利的第14-18栏，其内容经此引用并入本文。

[0197] 由此在一个方面，公开的实施例提供了具有如Adams等人所述两亲性分散剂涂层的本文所述的纳米晶。该纳米晶由此具有水溶性，使它们适用于多种已知使用如量子点的纳米晶的方法。溶解的纳米晶与制造它们的方法公开在本文中。

[0198] 涂饰纳米晶的其它方法由Naasani等人描述在美国专利6,955,855与美国专利No. 7,198,847中。这些方法包括用小的水溶性配体，如含咪唑化合物（例如二肽）涂布该纳米晶。在'855 Naasani专利的第7栏描述了合适的含咪唑化合物。

[0199] 术语“含咪唑化合物”对本说明书和权利要求书而言是指具有至少一个可用于键合金属，如锌或其它金属阳离子，或含有此类阳离子的基底的咪唑基团（例如咪唑环）的分子。在关注的那部分，优选至少一个咪唑部分在相对于该分子结构的末端部分。通常，咪唑环氮常常用作配位配体以便切实地键合金属离子，如锌或镉。在一种实施例中，该含咪唑化合物包含氨基酸，或连接在一起的两个或多个氨基酸（例如本领域称为“肽基”或“寡肽”），其可以包括但不限于组氨酸、肌肤、鹅肌肤、鲸须（baleine）、高肌肤、1-甲基组氨酸、3-甲基组氨酸、咪唑赖氨酸、含咪唑的鸟氨酸（例如5-甲基咪唑酮）、含咪唑的丙氨酸（例如 β -（2-咪唑基）-L(α)丙氨酸）、 β -丙氨酰组胺（carcinine）、组胺等等。含咪唑的氨基酸可以用本领域已知的方法合成（参见例如Stankova等人，1999，J. Peptide Sci. 5:392-398，其公开内容经此引用并入本文）。

[0200] 术语“氨基酸”如本领域已知那样且对本说明书和权利要求书而言是指含有至少一个氨基和至少一个羧基的化合物。如本领域已知的那样，氨基可以位于与羧基相邻的位置上。如本领域已知那样，氨基可以位于与羧基相邻的位置上，或可以存在于沿氨基分子的任何位置处。除了至少一个咪唑部分外，该氨基酸可以进一步包含一个或多个附加的反应性官能团（例如氨基、硫醇、羧基、羧酰胺等等）。该氨基酸可以是D(右旋)构型或L(左旋)构

型的天然存在的氨基酸、合成氨基酸、改性氨基酸、氨基酸衍生物、氨基酸前体。如本领域已知那样，衍生物的例子可以包括但不限于N-甲基化衍生物、酰胺或酯，并且其中具有氨基酸功能的成分作为本文所述的涂层(例如赋予水溶性、在约pH 6至约pH 10的pH范围内的充分缓冲、作为提高荧光强度的涂层的官能，和具有一个或多个可用于切实地键合分子探针的反应性官能)。前述氨基酸类的氨基酸可以在优选实施例中使用，并且优选的氨基酸可以单独用于公开的实施例的组合物中，而排除优选氨基酸之外的氨基酸。组氨酸是特别优选的用于涂布该官能化、荧光纳米晶的含咪唑化合物。

[0201] 本文中公开的纳米晶上的配体还可以交联以提高该纳米晶组合物的稳定性并改善其特性。本文中公开的纳米晶上的表面配体涂层可以用Naasani描述的方法，用各种交联剂交联。用于公开的实施例中的优选交联剂包括Naasani等人描述的那些，包括三(羟甲基)膦(THP)和三(羟甲基)膦基-丙酸酯(THPP)。具有交联的水溶性配体涂层的纳米晶由此是本文公开的另一种实施例。

[0202] 通过这些方法制造的纳米晶可用于本领域已知的追踪分子的方法。例如，它们可以通过已知方法连接到多种目标分子上。通常，它们连接到亲和分子上或用于进一步转变。此类进一步转变可用于向纳米晶表面上引入所选择的感兴趣的目标(或货物)分子，如抗体或其它具体亲和分子。将此类亲和分子连接到荧光载体上的方法在本领域是已知的，并可以容易地调整以用于本方法：参见例如美国专利No. 6,423,551，其还描述了可用于将纳米晶表面连接到目标分子和连接到纳米晶表面的一些双官能试剂。这些方法还可用于在纳米晶表面上引入大量或一层官能化分子，其中该官能化分子可以向该纳米粒子提供新的表面性质，如水分散性。在一些实施例中，提供了可用于检测所需目标化合物、细胞或细胞器的改性以连接亲和分子的纳米晶。

[0203] 该改性的纳米晶可以连接到用于追踪、识别或定位感兴趣的分子的方法的亲和分子上，所述亲和分子可键合到该感兴趣的分子上，证明感兴趣的分子存在且其分布或定位在何处。该纳米晶还可用于结合试验以显示该亲和分子认同的分子的分布。一旦确定目标化合物，合适的亲和分子的选择在本领域技术人员的普通能力范围内；例如，常规方法可用于制造或识别适于特异地键合到感兴趣的目标分子上的抗体。该抗体由此可以连接到本文中公开的纳米晶上，使用该纳米晶作为荧光标记，其随后可用于识别目标化合物的存在、位置或移动。在一些实施例中，提供通过将能够选择性键合到目标分子上的合适的亲和分子连接到纳米晶上，并使连接到亲和分子的纳米晶与目标分子接触以识别或追踪目标分子的方法。追踪或检测可以通过采用追踪荧光标记部分的常规方法来实现，如使用荧光成像系统、显微镜或照相机。

[0204] 在一些实施例中，提供本文中所述的官能化纳米晶。该纳米晶可以连接到亲和分子上，该亲和分子是选择以特异地键合到感兴趣的目标分子上的。连接到该亲和分子上的纳米晶任选键合到感兴趣的目标分子上以形成荧光标记的复合物。感兴趣的目标分子包括蛋白质、酶、受体、核酸、激素和具体细胞类型的细胞表面抗原特征。

[0205] 本文中所述或引用的许多技术和方法是本领域技术人员充分理解且一般用常规方法应用的。在适当的情况下，除非另行说明，通常根据制造商规定的规程和/或参数执行包括使用市售试剂盒与试剂的程序。

[0206] 本文中给出的一般方法的论述仅用于说明目的。其它备选方法和实施例对阅览本

发明的本领域技术人员而言是显而易见的。

[0207] 除非另行明确说明,用连接词“或”连接的一组项目不应理解为要求在这一组中相互排斥,而是应理解为“和/或”。尽管可以以单数形式描述或主张本文中公开的实施例的项目、要素或组分,除非明确规定限制为单数,复数也考虑在其范围内。

[0208] 本文中引用的所有专利、专利申请、专利公开、期刊文章和其它参考文献均经此引用全文并入本文。

[0209] 如在权利要求书和说明书中使用的那样,词语“包含”(以及任何形式的包含,如“comprise”和“comprises”和“comprised”)、“具有”(以及任何形式的具有,如“have”和“has”)、“包括”(以及任何形式的包括,如“includes”和“include”)或“含有”(以及任何形式的含有,如“contains”和“contain”)是包括端点或开放端点的,并且不排除附加的、未列举的要素或方法步骤。

[0210] 提供下列实施例作为关于制造和使用本文中公开的方法的进一步指引,并且其不应理解为对这些方法的各种实施例的限制。

[0211] 实例1

[0212] 形成ZnTe核纳米晶

[0213] 除非另行说明,所用的所有试剂是无水的,并且所有操作在惰性气氛下进行。将氯化锌(685毫克,5毫摩尔)称量到具有两个14/20接头和磨砂玻璃活栓的250毫升圆底烧瓶中。加入二辛基胺(35毫升)和油酸(1.6毫升,5毫摩尔),并在烧瓶上安装磁力搅拌棒。将玻璃活栓涂脂并关闭,一个玻璃接头用橡胶隔片塞紧,在一个接头上安装转接器和不锈钢热电偶,其连接到一个调节180瓦加热套的温度控制器上。将该烧瓶放置在加热套中,并将活栓连接到流动氮气源上并将其打开。设置温度控制器,以便将烧瓶加热至115°C并在此温度下在温和搅拌下保持该温度直到锌盐溶解。随后将该烧瓶抽空并再填充氮气三次。

[0214] 该温度随后升高至230°C,此时经隔片通过注射器加入15毫升的三丁基膦中的1M碲溶液,略微冷却烧瓶内容物。当温度返回到220°C时,经注射器快速加入1毫升的四氢呋喃中的1M三乙基硼氢化锂溶液。该温度提高至240°C并保持15秒至30分钟,直到达到所需粒度,随后快速冷却。

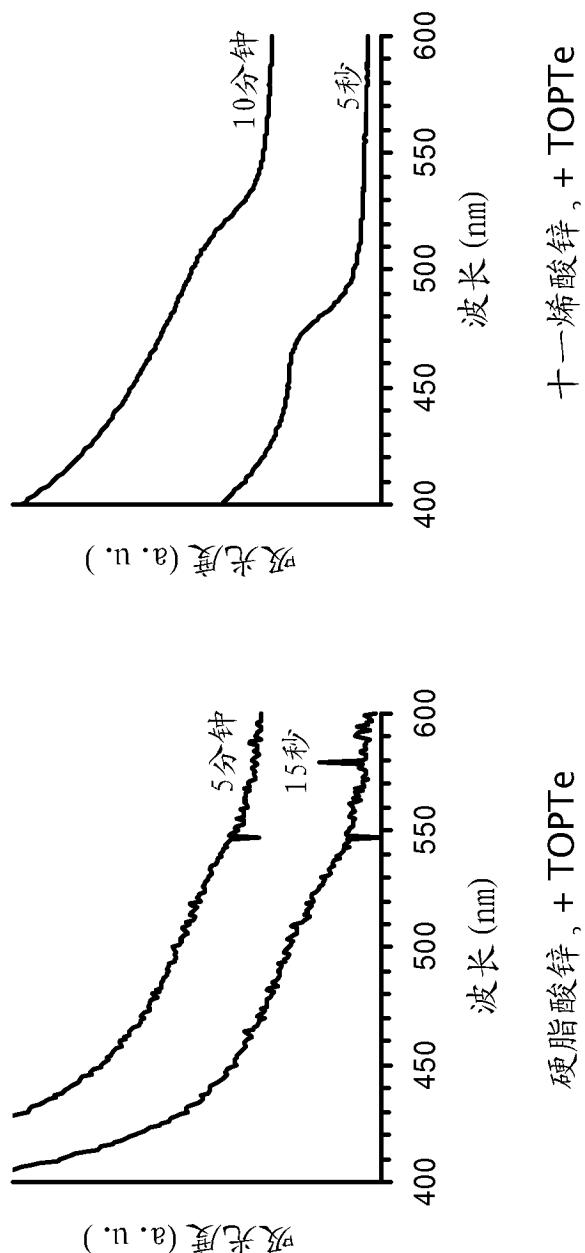
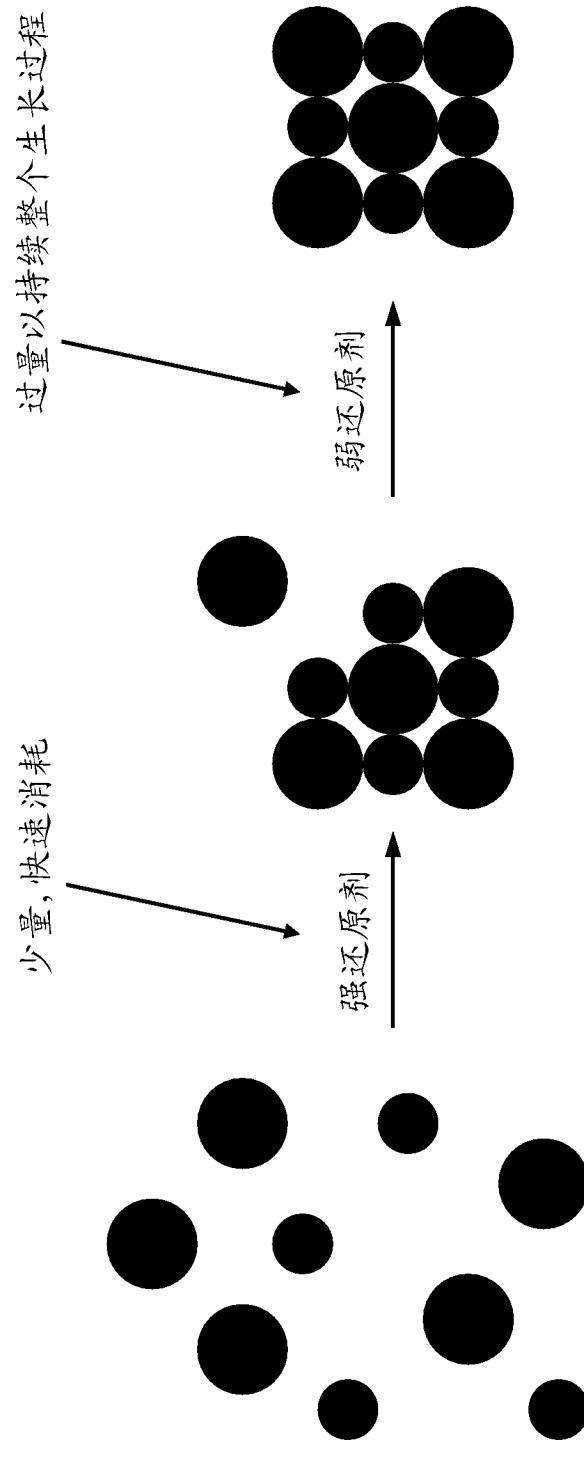


图 1