



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105916961 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201480072461.8

(22)申请日 2014.12.19

(30)优先权数据

61/924,060 2014.01.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/053775 2014.12.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/101777 EN 2015.07.09

(71)申请人 纳米技术有限公司

地址 英国曼彻斯特

(72)发明人 武贡笋 庞浩 伊马德·纳萨尼

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 王旭

(51)Int.Cl.

*G09K 11/02*(2006.01)

*G09K 11/08*(2006.01)

*G08L 63/00*(2006.01)

*G08K 9/04*(2006.01)

*G08K 3/00*(2006.01)

*G08J 5/18*(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

表面改性的纳米粒子

(57)摘要

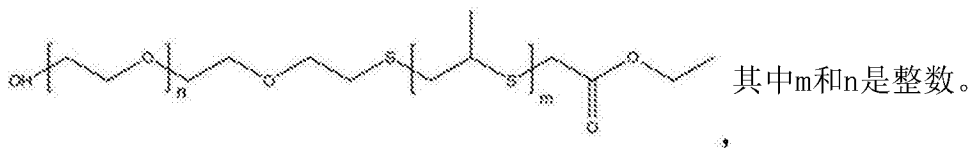
用两亲性大分子例如两亲性的共聚物对纳米粒子(QD)的表面改性。表面改性使得QD与氧排除基体(如环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂或任何亲水的无机/有机混合树脂如(甲基)丙烯酸酯官能化的、多面体的、低聚的硅倍半氧烷(POSS))更加相容。

1. 一种表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子包含:  
具有核和外表面的纳米粒子;  
在所述外表面上的多个两亲性大分子。
2. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述两亲性大分子吸附在所述纳米粒子的所述外表面上。
3. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述两亲性大分子具有第一极性部分和第二非极性部分。
4. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是金属氧化物。
5. 权利要求4所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子选自由以下各项组成的组:铁氧化物、钛氧化物、氧化锌、氧化锆和氧化铝。
6. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是磁性纳米粒子。
7. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是金纳米粒子。
8. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是银纳米粒子。
9. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子包含发光半导体材料。
10. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子选自由以下各项组成的组: CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge以及它们的组合。
11. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是无镉纳米粒子。
12. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述纳米粒子是核-壳纳米粒子,其中所述核基本上由第一材料构成且所述壳基本上由与所述第一材料不同的第二材料构成。
13. 权利要求12所述的表面改性的纳米粒子,其中所述核-壳纳米粒子包含多个壳,相邻的壳基本上由不同的材料构成。
14. 权利要求12所述的表面改性的纳米粒子,其中所述核-壳纳米粒子包含选自由以下各项组成的组的壳材料: ZnS、ZnO、MgS、MgSe、MgTe和GaN。
15. 权利要求12所述的表面改性的纳米粒子,其中所述核-壳纳米粒子包含基本上由InP构成的核、基本上由ZnS构成的第一壳、和基本上由ZnO构成的第二壳。
16. 权利要求1所述的表面改性的纳米粒子,其中所述两亲性大分子包含嵌段共聚物。
17. 权利要求16所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含对所述纳米粒子的所述外表面具有亲和性的第一嵌段。
18. 权利要求17所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含比所述第一嵌段更加极性的第二嵌段。
19. 权利要求17所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含对环氧化物树脂具有亲和性的第二嵌段。
20. 权利要求16所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含合并至少两种单体的第一嵌段,所述单体的每一种包含至少一个对所述纳米粒子表面具有亲和性的原子。
21. 权利要求18所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含含有聚环氧烷烃的第二嵌段。
22. 权利要求18所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含含有聚环氧乙

烷的第二嵌段。

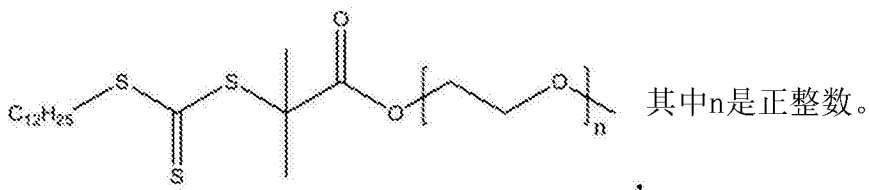
23. 权利要求16所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含聚亚烷基二醇-聚(亚烷基硫)嵌段共聚物。

24. 权利要求23所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物具有通式



25. 权利要求16所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物包含第一嵌段和第二嵌段,所述第一嵌段是可逆加成断裂链转移剂(RAFT-CTA),所述第二嵌段是聚亚烷基二醇。

26. 权利要求25所述的表面改性的纳米粒子,其中所述嵌段共聚物具有通式



27. 一种用于对纳米粒子的表面改性的方法,所述方法包括:

制备纳米粒子在溶剂中的溶液;

将所述纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子在溶剂中的溶液。

28. 权利要求27所述的用于对纳米粒子的表面改性的方法,其中所述溶剂是甲苯。

29. 权利要求27所述的用于对纳米粒子的表面改性的方法,其中将所述纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子的溶液是在惰性气氛下进行的。

30. 权利要求27所述的用于对纳米粒子的表面改性的方法,其中用过量的两亲性大分子完成将所述纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子的溶液。

31. 权利要求27所述的用于对纳米粒子的表面改性的方法,所述方法还包括:

向纳米粒子和两亲性大分子的混合物中加入环氧树脂组分。

32. 权利要求32所述的方法,所述方法还包括:

在基材上沉积所述含有纳米粒子的树脂的膜。

## 表面改性的纳米粒子

[0001] 相关申请的交叉引用:

[0002] 本申请要求2014年1月6日提交的美国临时申请号61/924,060的权益。

[0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明:不适用

[0004] 发明背景

### 发明领域

[0005] 本发明总体上涉及纳米粒子。更具体地,其涉及用于对半导体纳米粒子的外表面改性的方法。

[0006] 2. 包括基于37CFR 1.97和1.98公开的信息的相关技术的描述。

[0007] 纳米粒子

[0008] 对于由通常称为量子点(QD)和/或纳米粒子的具有2-100nm的量级的尺寸的粒子组成的化合物半导体的制备和表征存在相当大的兴趣。在此领域中的研究主要聚焦在了纳米粒子的可尺寸调整的电子、光学和化学性质上。半导体纳米粒子归因于它们在各种商业应用如生物学标记、太阳能电池、催化、生物学成像和发光二极管中的潜力,正在获得关注。

[0009] 两个基本因素(都与单独的半导体纳米粒子的尺寸相关)是它们独特性质的主要原因。第一个是大的表面与体积的比率:随着粒子变得更小,表面原子与内部的那些的数目的比例增加。这导致表面性质在材料的整体性质上发挥重要的作用。第二个因素是,对于很多材料(包含半导体纳米粒子),材料的电子性质随粒子尺寸改变。此外,因为量子限制效应,带隙典型地随着纳米粒子尺寸的降低逐渐地变大。该效果是“箱中电子”的限制的结果,所述限制给出与在原子和分子中观察到的那些相似的离散能级,而非在相应的大块半导体材料中观察到的连续能带。半导体纳米粒子倾向于展现依赖于纳米粒子材料的粒子尺寸和组成的窄带宽发射。第一激子跃迁(带隙)在能量上随着减小的粒径而增加。

[0010] 单一半导体材料的半导体纳米粒子,在本文称作“核纳米粒子”,与外部有机钝化层一起,倾向于因为在位于可以导致非辐射电子-空穴复合的纳米粒子表面上的缺陷和悬挂键处发生的电子-空穴复合而具有相对低的量子效率。

[0011] 消除纳米粒子的无机表面上的缺陷和悬挂键的一个方法是在核粒子的表面上生长第二无机材料(典型地具有更宽的带隙和小的与核材料晶格的晶格错配),以制备“核-壳”粒子。核-壳粒子将限制在核中的载流子与将另外充当非辐射复合中心的表面态分离。一个实例是生长在CdSe核的表面上的ZnS。另一个方案是制备核-多壳结构,其中“电子-空穴”对被完全限制到由特定材料的数个单层构成的单个壳层,如量子点-量子阱结构。这里,核典型地是宽带隙材料,之后是较窄带隙材料的薄壳,并且被另一个宽带隙层封端。实例是使用以下方法所生长的CdS/HgS/CdS:Hg Hg取代在核纳米晶体的表面上的Cd以沉积仅数个单层的HgS,其随后长满CdS的单层。所得到的结构展现了清楚的光激发载流子在HgS层中的限制。

[0012] 迄今为止,最多被研究和制备的半导体纳米粒子是所谓的“II-VI材料”,例如,ZnS、ZnSe、CdS、CdSe和CdTe,以及结合这些材料的核-壳和核-多壳结构。但是,在常规QD中

使用的镉和其他受限的重金属是高毒性的元素,并且在商业应用中有主要的忧虑。含镉QD的固有特性妨碍了它们在涉及动物或人类的应用中的使用。例如,近来的研究建议,由镉硫化物半导体材料制造的QD在生物环境中可以是细胞毒性的,除非受到保护。具体地,经过多种途径的氧化或化学侵蚀可能会导致在QD表面上形成可能被释放到周围环境中的镉离子。尽管表面涂层如ZnS可以明显地降低毒性,但不可能将其完全消除,因为QD可能长期留在细胞中或积累在体内,在此期间,它们的涂层可能经历一些形式的使富镉核暴露的降解。

[0013] 毒性不仅影响生物应用的发展,而且也影响其他应用的发展,包括光电子和通讯,因为基于重金属的材料广泛分布于包括家用电器在内的许多商业产品如IT和电信设备、照明设备、电气和电子工具、玩具、休闲和体育设备。限制或禁止在商业产品中的某些重金属的立法已经在全世界的许多管辖区域内通过。例如,欧盟指令2002/95/EC,名为“电子设备中有害物质使用的限制(Restrictions on the use of Hazardous Substances in electronic equipment)”(或RoHS)禁止了销售含有大于一定水平的与聚溴化联苯(PBB)和聚溴化二苯基醚(PBDE)阻燃剂一起的铅、镉、汞、六价铬的新的电气和电子设备。该法律要求制造者寻找替代材料并开发新的用于形成常见电子设备的加工过程。此外,在2007年6月1日,关于化学品及其安全使用的欧共体法规生效(EC 1907/2006)。该法规涉及化学物质的注册、评价、授权和限制,并称为“REACH”。REACH法规对工业施加了更大的责任以管理来自化学品的风险和提供对物质的安全信息。预期的是,类似的法律和法规将在世界范围内扩展,包括中国、韩国、日本和美国。因此,存在明显的经济动机以开发II-VI族QD材料的替代品。

[0014] 其他引发了相当大的兴趣的半导体纳米粒子,包括结合III-V族和IV-VI族材料的纳米粒子,如GaN、GaP、GaAs、InP和InAs。由于它们增加的共价性质,III-V和IV-VI高晶态半导体纳米粒子更难制备,并且通常需要长得多的退火时间。然而,现在存在以类似于用于II-VI材料的方式制备III-VI和IV-VI材料的报道。用于合成核和核-壳纳米粒子的方法公开在,例如,美国专利号6,379,635、7,803,423、7,588,828、7,867,556和7,867,557中。其每一个的内容通过引用以它们的全部内容结合在此。

#### [0015] 表面改性

[0016] 纳米粒子的很多应用需要半导体纳米粒子与特定介质相容。例如,一些生物应用如荧光标记、体内成像和治疗需要纳米粒子与水性环境相容。对于其他应用,适宜的是纳米粒子可分散在有机介质如芳族化合物、醇、酯或酮中。例如,已经提出了,将分散在有机分散剂中的含有半导体纳米粒子的墨制剂用于制造用于光伏(PV)器件的半导体材料的薄膜。

[0017] 半导体纳米粒子的应用特别有吸引力的潜在领域是下一代发光二极管(LED)的开发。LED变得越来越重要,例如,在汽车照明、交通信号、一般区域照明和液晶显示器(LCD)背光和显示屏中。已经通过将半导体纳米粒子包埋在之后放置在固态LED的顶部的光学清澈的(或足够透明的)LED包封介质,典型地是硅氧烷或丙烯酸酯中,制成了基于纳米粒子的发光器件。半导体纳米粒子的使用潜在地具有超过更常规的磷光体的使用的显著的优势。例如,半导体纳米粒子提供改变基于LED的照明装置的发射光谱的能力。当将纳米粒子良好分散在介质中时,半导体纳米粒子还具有强吸收性质和低散射。纳米粒子可以结合至LED包封材料中。重要的是,将纳米粒子良好分散在包封材料中以防止量子效率损失。迄今开发的方法是有问题的,因为当配制到常规的LED密封剂材料中时,纳米粒子倾向于聚集,从而降低

纳米粒子的光学性能。此外,即使在将纳米粒子结合到LED密封剂中之后,氧仍可以迁移穿过密封剂到纳米粒子的表面,这可以导致光氧化,并且作为结果导致量子产率(QY)上的降低。

[0018] 纳米粒子与介质的相容性以及纳米粒子易于聚集(agglomeration)、光氧化和/或猝灭的性质主要由纳米粒子的表面组成介导。在任意核、核-壳或核-多壳纳米粒子中最终的无机表面原子周围的配位是不完全的,在表面上具有高度反应性的“悬挂键”,这可以导致粒子聚集。该问题可以通过用在本文称为封端配体或封端剂的保护性有机基团钝化(封端)“裸露的”表面原子来克服。粒子的封端或钝化不仅防止发生粒子聚集,在核材料的情况下,封端配体还保护粒子不受其周围化学环境影响并对粒子提供电子稳定化(钝化)。封端配体通常是连接至粒子的最外无机层的表面金属原子的路易斯碱。封端配体的性质很大程度上决定纳米粒子与特定介质的相容性。这些封端配体通常是疏水的(例如,烷基硫醇、脂肪酸、烷基膦、烷基氧化膦等)。因此,在纳米粒子的合成和分离之后,典型地将纳米粒子分散在疏水溶剂,如甲苯中。这种被封端的纳米粒子典型地在更加极性的介质中是不可分散的。

[0019] 对于QD的许多商业应用来说,想要将QD合并到包封材料中,如LED密封剂或聚合物。在这样的情况下,重要的是QD保持尽可能完全单分散,并且不明显损失量子效率。但是,当配制到密封剂基体中时,QD可能聚集,降低量子点的光学性能。此外,在将量子点合并到密封剂中后,氧可能迁移通过密封剂到达量子点的表面,这可以导致光氧化,并且作为结果,导致量子产率(QY)的下降。

[0020] 一种处理氧向QD的迁移的问题的方法已经要将QD合并到具有低氧渗透性的介质中,以形成这样的材料的“珠”,含有分散在珠内的QD。随后可以将含有QD的珠分散在LED密封剂内。这样的珠材料的实例包括具有低氧渗透性的聚合物。这样的珠描述在U.S.Pub.No.2011/0068322和U.S.Pub.No.2010/0123155中,它们的全部内容通过引用结合在此。然而,对氧来说高度不可穿透的聚合物常常与QD不是最相容。已经发现,与亲水树脂如环氧物相比,QD通常与疏水树脂如丙烯酸酯更加相容。因此,由分散在丙烯酸酯中的QD指出的聚合物膜倾向于具有比使用亲水树脂如环氧树脂的QD膜更高的初始量子收率(QY)。更高的初始QY可能是由于QD与疏水聚合物的相容性导致的。但是,疏水树脂如丙烯酸酯的膜倾向于对氧来说是可渗透的,而环氧树脂聚合物和类似的亲水聚合物在排除氧方面倾斜于更好。因此,疏水聚合物中的QD的QY可能由于氧化随时间经过急剧下降。

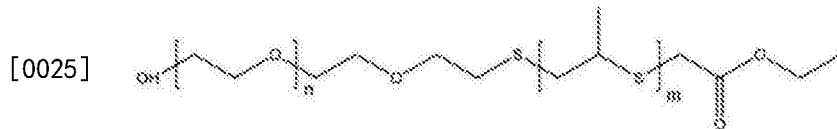
[0021] 因此,在本领域中,对于与有效排除氧的聚合物如环氧化物相容的纳米粒子,同时保持纳米粒子的完整性和光物理性质,存在着需要。本发明涉及克服或至少减少上文讨论的问题中的一个以上的效果。

[0022] 发明简述

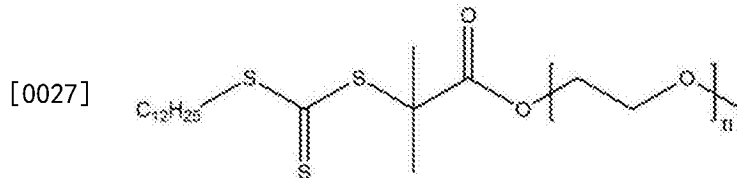
[0023] 本文公开的是表面改性的纳米粒子。可以用两亲性大分子例如两亲性的共聚物对纳米粒子的表面改性。表面改性使得QD与氧排除基体(oxygen-excluding matrix)(如环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂或任何亲水的无机/有机混合树脂如(甲基)丙烯酸酯官能化的、多面体的、低聚的硅倍半氧烷(POSS))更加相容。

[0024] 本发明的一个方面提供了一种表面改性的纳米粒子,所述表面改性的纳米粒子包含:具有核和外表面的纳米粒子;在所述外表面上的多个两亲性大分子。所述两亲性大分子可以吸附在所述纳米粒子的所述外表面上。所述两亲性大分子可以具有第一极性部分和第

二非极性部分。所述纳米粒子可以是金属氧化物。所述纳米粒子可以选自由以下各项组成的组：铁氧化物、钛氧化物、氧化锌、氧化锆和氧化铝。所述纳米粒子可以是磁性纳米粒子。所述纳米粒子可以是金纳米粒子。所述纳米粒子可以是银纳米粒子。所述纳米粒子可以包含发光半导体材料。所述纳米粒子可以选自由以下各项组成的组：CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge以及它们的组合。所述纳米粒子可以是无镉纳米粒子。所述纳米粒子可以是核-壳纳米粒子，其中所述核基本上由第一材料构成且所述壳基本上由与所述第一材料不同的第二材料构成。所述核-壳纳米粒子可以包含多个壳，相邻的壳基本上由不同的材料构成。所述核-壳纳米粒子可以包含选自由以下各项组成的组的壳材料：ZnS、ZnO、MgS、MgSe、MgTe和GaN。所述核-壳纳米粒子可以包含基本上由InP构成的核、基本上由ZnS构成的第一壳、和基本上由ZnO构成的第二壳。所述两亲性大分子可以包含嵌段共聚物。所述嵌段共聚物可以包含对所述纳米粒子的所述外表面具有亲和性的第一嵌段。所述嵌段共聚物可以包含比所述第一嵌段更加极性的第二嵌段。所述嵌段共聚物可以包含对环氧化物树脂具有亲和性的第二嵌段。所述嵌段共聚物可以包含合并至少两种单体的第一嵌段，所述单体的每一种包括至少一个对纳米粒子表面具有亲和性的原子。所述嵌段共聚物可以包含含有聚环氧烷烃的第二嵌段。所述嵌段共聚物可以包含含有聚环氧乙烷的第二嵌段。所述嵌段共聚物可以包含聚亚烷基二醇-聚(亚烷基硫)嵌段共聚物。所述嵌段共聚物可以具有通式



[0026] 其中m和n是整数。所述嵌段共聚物可以包含第一嵌段和第二嵌段，所述第一嵌段是可逆加成断裂链转移剂(RAFT-CTA)，所述第二嵌段是聚亚烷基二醇。所述嵌段共聚物可以具有通式



[0028] 其中n是正整数。

[0029] 本发明的又一方面提供了一种用于对纳米粒子的表面改性的方法，所述方法包括：制备纳米粒子在溶剂中的溶液；将纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子在溶剂中的溶液。所述溶剂可以是甲苯。将纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子的溶液可以在惰性气氛下进行。可以用过量的两亲性大分子完成将纳米粒子溶液暴露于两亲性大分子的溶液。所述方法可以还包括：向纳米粒子和两亲性大分子的混合物中加入环氧树脂组分。所述方法可以还包括：在基材上沉积含有纳米粒子的树脂的膜。

[0030] 以上概述不意图总结本公开的每个潜在的实施方案或每个方面。

[0031] 附图的若干视图的简述

[0032] 图1示出了未改性的QD(A)和PEG<sub>2000</sub>-PPS<sub>10</sub>-处理的QD(B)的发射光谱。

[0033] 发明详述

[0034] 本发明的一个方面是使得其与氧排除基体如环氧树脂相容的纳米粒子。应当注

意,术语量子点、QD、纳米粒子和纳米晶体在本文中可互换使用,以表示如在上文背景部分所述的那些的纳米粒子。本公开不限于任意特别类型的纳米粒子。金属氧化物(例如,氧化铁、磁性纳米粒子、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化铝)的纳米粒子、金纳米粒子和银纳米粒子都可以使用本文所述的方法处理和表面改性。在优选的实施方案中,纳米粒子可以包括半导体材料,优选发光半导体材料。半导体材料可以结合来自周期表的第2至16族的任意一族或多族的离子,并且可以包括二元、三元和四元材料,换言之,分别结合两种、三种或四种不同离子的材料。通过实例的方式,纳米粒子可以结合有半导体材料,如,但是不限于,CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge以及它们的组合。根据多个实施方案,纳米粒子可以具有小于约100nm,小于约50nm,小于约20nm,小于约15nm和/或可以在约2至10nm的范围内的直径。

[0035] 因为在纳米粒子的表面处的缺陷和悬挂键处出现的非辐射电子-空穴复合,包含单一的半导体材料,例如,CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、InP、GaN等的纳米粒子可能具有相对低的量子效率。为了在一定程度上解决这些问题,纳米粒子核可以至少部分地涂布有一个或多个与核的材料不同的材料的,例如与“核”的半导体材料不同的半导体材料的层(在本文也称为“壳”)。这个(或每个)壳中包含的材料可以结合来自周期表的第2至16族的任意一族或多族的离子。当纳米粒子具有两个以上壳时,每个壳可以由不同的材料形成。在示例性核/壳材料中,核由上面列出的材料中的一种形成,并且壳包含更大带隙能和与核材料相似的晶格尺寸的半导体材料。示例性壳材料包括,但是不限于,ZnS、ZnO、MgS、MgSe、MgTe和GaN。示例性多壳纳米粒子是InP/ZnS/ZnO。在核内并且远离表面态的电荷载流子的限制提供更大稳定性和更高量子产率的纳米粒子。

[0036] 虽然所公开的方法不限于任意特定纳米粒子材料,所公开的方法的益处是这些方法可以用于将无镉纳米粒子的表面,即包含不含有镉的材料的纳米粒子的表面改性。所发现的是,将无镉纳米粒子的表面改性是特别困难的。当使用现有技术方法,如现有技术配体置换法,将这种无镉纳米粒子的表面改性时,无镉纳米粒子容易地降解。例如,已经观察到对无镉纳米粒子的表面改性的尝试导致这种纳米粒子的发光量子产率(QY)上的显著降低。无镉纳米粒子的实例包括包含半导体材料例如ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge的纳米粒子,并且特别地,包括包含这些材料中的一个的核和一个或多个这些材料中的另一个的壳的纳米粒子。

[0037] 典型地,作为用于制造核、核/壳或核/多壳纳米粒子的核和/或壳制造程序的结果,纳米粒子至少部分地涂布有表面连接配体,如肉豆蔻酸、十六烷基胺和/或三辛基膦氧化物。这种配体典型地得自在其中进行核和/或壳制造程序的溶剂。虽然如之前所提到的,这种类型的配体可以增加纳米粒子在非极性介质中的稳定性,提供电子稳定化和/或消除不希望的纳米粒子聚集,但是这种配体典型地妨碍纳米粒子稳定地分散或溶解在更加极性的介质,如环氧树脂中。

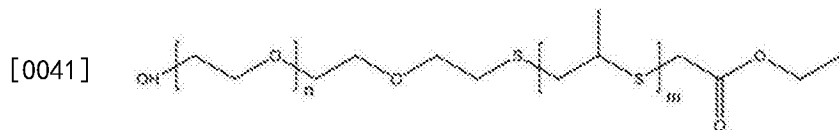
[0038] 本公开描述通过以下方式使QD与环氧树脂更加相容的方法:通过将两亲性大分子(即,具有极性部分和非极性部分的大分子)吸附在表面上从而将QD对表面改性。特别合适的两亲性大分子是具有第一嵌段和第二嵌段的嵌段共聚物,第一嵌段对QD表面具有亲和性,第二嵌段比第一嵌段更加极性和/或对环氧树脂具有亲和性。根据一个实施方案,第一嵌段是非极性的。第一嵌段可以合并一个以上对QD表面具有亲和性的原子。根据一个



实施方案,第一嵌段合并至少三个对QD表面具有亲和性的原子。根据一个实施方案,第一嵌段合并两种以上单体,每种单体包括至少一个对QD表面具有亲和性的原子。

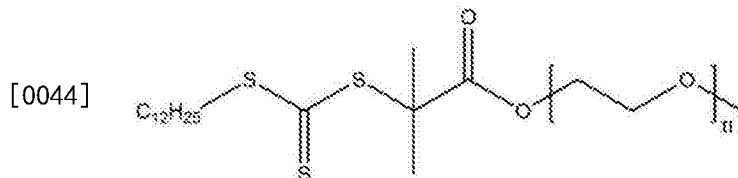
[0039] 根据一个实施方案,第二嵌段包含聚环氧烷烃。根据一个实施方案,第二嵌段包括聚环氧乙烷(PEG)。

[0040] 合适的嵌段共聚物的一个实例是聚亚烷基二醇-聚(亚烷基硫)嵌段共聚物如聚乙二醇-b-聚(硫化丙烯)(PEG-PPS):



[0042] 其中n和m是整数。n和m的值可以选择为将共聚物与QD表面和与基体的相互作用最佳化。根据某些实施方案,n和m独立自为约5至约500,约5至100,或约5至约50。根据一个具体的实例,n为45且m为10。根据一个实施方案,具有短PPS嵌段的PEG-PPS共聚物(m=10)提供了与环氧基体的相容性和用QD表面上的分子的位阻之间的最佳平衡。PEG-PPS嵌段共聚物可以使用在Wang等,Polymer,2009,50,2863中所述的程序合成,其全部内容通过引用结合在此。简言之,将硫醇盐封端的硫化丙烯低聚物与带有硫醇反应性2-溴乙酸根端基的PEG链反应。

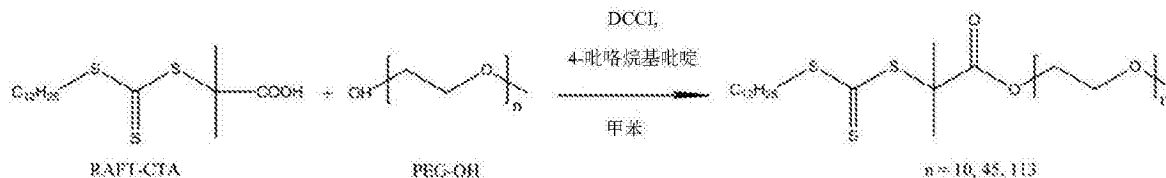
[0043] 如本文的适合用于对QD的表面改性的大分子的另一个实例是具有第一嵌段和第二嵌段的大分子,第一嵌段是可逆加成断裂链转移剂(RAFT-CTA),第二嵌段是聚亚烷基二醇。这样的大分子的一个具体实例是聚乙二醇大RAFT CTA(PEG-CTA):



[0045] 和上述PEG-PPS共聚物一样,PEG-CTA大分子的n的值可以选择为提供与环氧基体的相容性和用QD表面上的分子的位阻之间的最佳平衡。具体实例包括n=10,45,和113。

[0046] 可以如在C.D.Vo等,J.Polym.Sci.Part A Polym.Chem.,2010,48,2032中所述,合成如上所述的PEG-CTA大分子,其全部内容通过引用结合在此。简言之,使寡-乙二醇甲醚与RAFT CTA在偶联剂如N,N'-二环己基碳二亚胺(DCCI)的存在下反应,如此处所示:

[0047]



[0048] RAFT-CTA的合成描述在Lai,J.T.等,Macromolecules,2002,35,6754中,其全部内容通过引用结合在此。

[0049] 可以通过将QD暴露于大分子的溶液,用两亲性大分子对QD表面改性。例如,可以将QD的甲苯溶液添加至共聚物的甲苯溶液,并可以将组合的溶液搅拌足以允许表面改性发生的时间。根据一些实施方案,在惰性气氛中,如氮下,进行表面改性。例如,可以在氮下在约20°C搅拌QD和过量的两亲性大分子的混合物若干小时,允许表面改性发生。

[0050] 在已经用两亲性的共聚物将QD表面改性之后,可以向QD和共聚物的混合物加入基体组分,如环氧树脂组分。随后可以在基板上制备含有QD的树脂的膜。可以使用任何膜制备方法。制备膜的示例性方法包括滴涂、旋涂和刮刀涂布。可以通过本领域已知的常规方法将膜固化。

[0051] 可以参考以下典型实施例,进一步理解本文所公开的实施方案。实施例说明,作为用于QD的表面改性剂的两亲性大分子改进了在环氧树脂中的QD的分散和量子产率。可以将该策略扩展至其他大分子和嵌段共聚物,例如,聚(乙二醇)-b-聚(丙烯酸缩水甘油酯)-CTA(PEG-PGA-CTA),它的PEG和PGA是与环氧物高度相容的。PEG-CTA和PEG-PPS的合成在温和条件下时简单的。可以在大规模下从可商购的化学品合成这些聚合物(见CDVo等J.Polym.Sci.Part A Polym.Chem.,2010,48,2032和Wang等,Polymer,2009,50,2863)。可以使用PEG-CTA经由简单地将两种组分混合,而不需要使用可能导致较低量子产率的在杂乱(hash)反应条件下的多步反应,来对QD的表面改性。因此,该方法易于扩大规模。PEG-CTA含有RAFT链转移剂(见CDVo等Macromolecules 2007,40,7119和CDVo等J.Polym.Sci.Part A Polym.Chem.2010,48,2032),其可以保护QD不受自由基影响,同时含有聚硫化丙烯的PEG-PPS由于它的氧化响应性可以保护QD不受氧化影响。

## 实施例

### [0052] 实施例1:PEG-CTA的合成

[0053] 如下合成PEG-CTA( $n=10$ )。首先将低聚物乙二醇甲醚( $M_n=550\text{g/mol}$ 或 $n=10$ ;2克,3.63mmol)溶解在10mL甲苯中,并且随后将甲苯在减压下蒸发。在氮下加入THF(5mL),以将低聚物溶解,随后加入RAFT CTA(1.32g,3.63mmol)在5mL THF中的溶液,接着加入DCCI(0.75g,3.63mmol)和4-吡咯烷基吡啶(4-pyrrolidopyridine)(53.8mg,0.363mmol)在5mL THF中的混合物。将混合物在氮下在20℃搅拌6天,并且随后回流4小时,之后使用二氧化硅柱进一步纯化。

### [0054] 实施例2:PEG-PPS的合成

[0055] 如在上文引用且通过引用结合在此的Wang等,Polymer,2009,50,2863中所述,合成PEG-PPS。

### [0056] 实施例3:用PEG-CTA和PEG-PPS对QD表面改性

[0057] 用PEG<sub>2000</sub>-CTA和用PEG<sub>2000</sub>-PPS<sub>10</sub>对红色QD(红色CFQD<sup>®</sup>无重金属量子点,可得自Nanoco Technologies,Ltd.Manchester,U.K.)改性。将在甲苯中的上述两亲性大分子和量子点以约1.25/1的重量比的混合物在20℃在氮下搅拌过夜,允许表面改性发生。

[0058] 将改性的QD和未改性的QD中的每一种的样品合并,制备环氧树脂膜。典型地,通过首先将除去甲苯的改性的QD或未改性的QD与环氧树脂135A和环氧树脂135B(1:1,w/w)的混合物混合,随后将80毫升的所得的树脂沉积到小玻璃板(19mmx14mmx0.5mm)上,并最后在80℃加热板上在N<sub>2</sub>下固化过夜,来制备膜。合并了未改性的QD的膜显示了宏观的QD团聚(aggregation),而PEG<sub>2000</sub>-CTA改性的和PEG<sub>2000</sub>-PPS<sub>10</sub>改性的膜显示QD保持在环氧树脂膜中良好分散。

[0059] 使用纯的QD、PEG550-CTA处理的QD、PEG<sub>2000</sub>-CTA处理的QD、和PEG<sub>2000</sub>-PPS<sub>10</sub>处理的QD在50X和200X放大倍数下的在环氧树脂膜中的红色QD的光学显微图像显示,在较高的放

大倍数下,与未改性的QD相比,用两亲性大分子改性的QD在环氧树脂中较少团聚。

[0060] 图1示出了使用Labsphere™积分球记录的在环氧树脂膜中的A)未改性的和B) PEG<sub>2000</sub>-PPS<sub>10</sub>改性的QD的发射光谱。PEG-PPS处理的膜的发射/激发峰面积的比率高于未改性的膜的该比率。对于未改性的和PEG-PPS改性的QD环氧树脂膜分别测定了25%/29%和24%/71%的EQEs/LED吸光度。显然,改性的膜的LED吸光度高于未改性的膜的该吸光度,表明在改性的膜中的QD的较好分散,如在光学显微图像中所示的。

[0061] 表1显示如使用Hamamatsu装置测得的未改性的和改性的QD(在环氧树脂中)的量子产率。

[0062] 表1

[0063]

QD	QY 未固化的膜	QY 固化的膜	外观
未改性的。 (InP/ZnS/ZnO; PL <sub>甲苯</sub> = 608 nm, FWHM = 61nm; QY = 74%)	35	25	QD 团聚。
PEG <sub>2000</sub> 改性的, 使用聚氰胺树脂处理, 如在 U.S. Pub. No. 2013/0190493 中所述制备, 其全部内容通过引用结合在此	-	20	透明的。
PEG <sub>2000</sub> 改性的。	-	29	不透明的/均匀分布。
未改性的。 (InP/ZnS/ZnO: PL <sub>甲苯</sub> = 611nm, FWHM = 57 nm; QY = 78%)	41	23	QD 团聚。
PEG <sub>550</sub> -CTA 改性的。	41	26	不透明的/均匀分布。
PEG <sub>2000</sub> -CTA 改性的。	42	27	不透明的/均匀分布。
PEG <sub>2000</sub> -PPS <sub>10</sub> 改性的。	44	29	不透明的/均匀分布。

[0064] 表1中总结的数据说明了在如本文所述的QD表面的改性之后QD的光学性质的改善。

[0065] 优选的和其他实施方案的以上说明不意图限制或约束由申请人预期的发明概念的范围或适用性。受益于本公开将明白的是,可以单独地采用根据所公开的主题的任意实施方案或范围中的上面描述的特征,或者与所公开的主题的任何其他实施方案或方面中的任意其他所述特征组合地采用上述特征。本领域技术人员将理解,可以在不脱离如由以下权利要求在文字上和等价地覆盖的本发明的范围的情况下进行各种改变和变更。

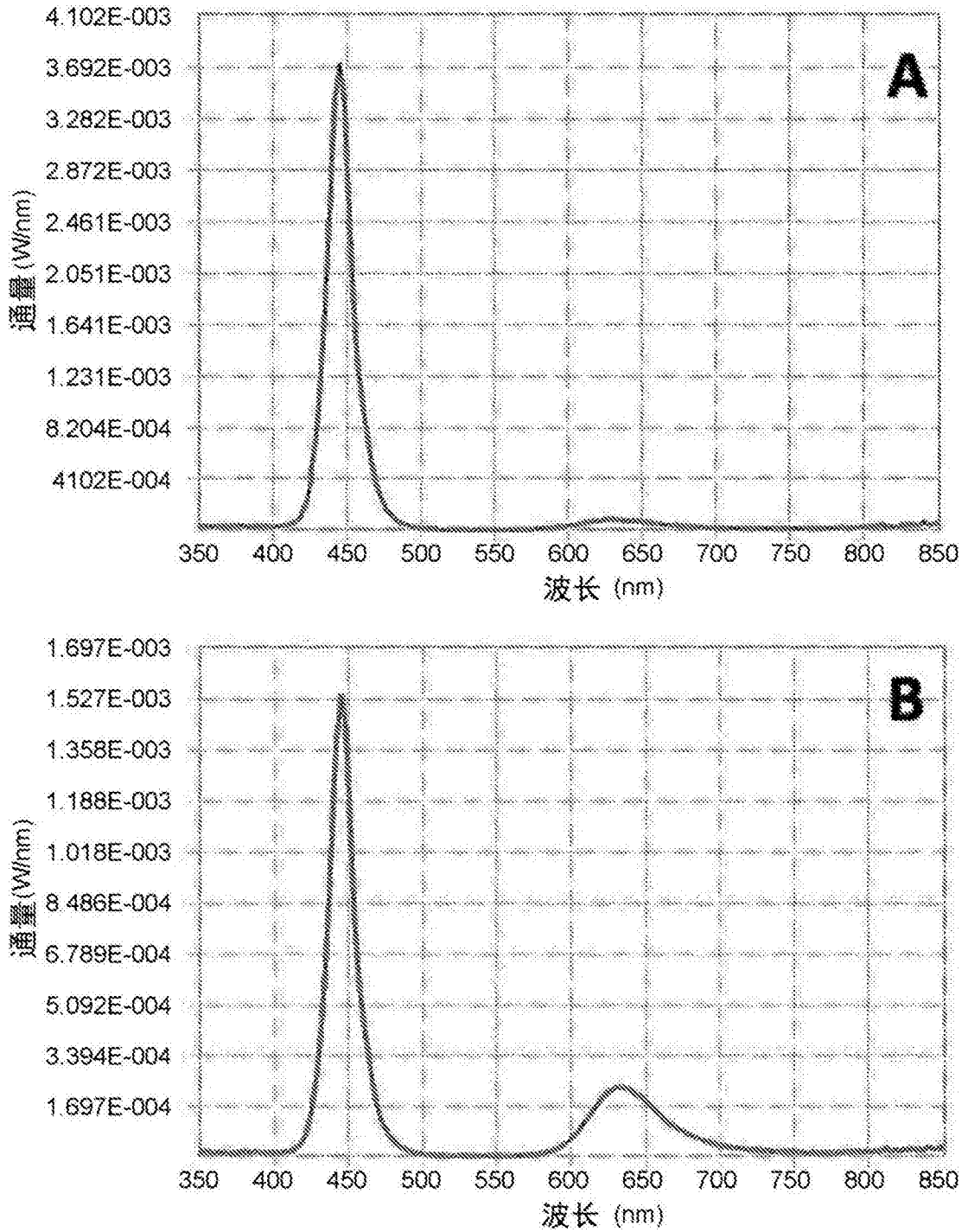


图1