



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101589181 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200780050243.4

C30B 29/46 (2006.01)

(22) 申请日 2007.11.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102006055218.0 2006.11.21 DE

JP 2004202406 A, 2004.07.22,

US 2005112849 A1, 2005.05.26,

US 2004247517 A1, 2004.12.09,

EP 1452225 A1, 2004.09.01,

US 2005016851 A1, 2005.01.27,

CN 1552547 A, 2004.12.08,

CN 1710154 A, 2005.12.21,

JP 2004202406 A, 2004.07.22,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.07.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/009677 2007.11.08

Hiroyuki Nakamura et al. 《Application of a microfluidic reaction system for CdSe nanocrystal preparation: their growth kinetics and photoluminescence analysis》. 《Lab Chip》. 2004, 第4卷(第3期), 237-240.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/061632 DE 2008.05.29

(73) 专利权人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

审查员 吴昊

(72) 发明人 F·劳舍尔 V·哈弗坎普

B·亨宁杰 L·姆莱齐科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 李连涛

(51) Int. Cl.

C30B 7/00 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

C30B 29/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

用于合成含纳米级金属的纳米颗粒和纳米颗粒分散体的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备特别是形态均一并且几乎单分散性分布的、含金属的纳米颗粒的方法,其特征在于,温度和体积流量的控制导致成核过程和生长过程在时间和空间上分离,其中优选在适合的微结构化的模块化反应器系统中引发并且实施所述反应和颗粒形成。微反应技术系统(微换热器、停留时间反应器、微混合器等)的模块化允许最优地调整具体的化学和工艺工程的工艺参数,从而制备几乎单分散性分布并且形态均一的纳米颗粒。

1. 用于在微反应器中制备具有纳米棒、纳米板、纳米四脚体或者多分支的纳米结构的含金属的纳米颗粒和 / 或纳米颗粒分散体的液相方法, 其特征在于以下步骤:

a) 将包含至少一种反应物以及至少一种表面活性剂的预混前体溶液注入或者输送通过微反应技术系统, 通过的体积流量为 0.05ml/min 到 500ml/min,

b) 任选地注入或者输送包含至少一种其它反应物以及至少一种表面活性剂的其它前体溶液, 并且通过适合的混合元件将 a) 和 b) 中的这两种前体溶液混合, 得到反应溶液,

c) 通过将所述由至少 2 种前体溶液组成的反应溶液快速加热至高于 200°C 的温度来引发成核,

d) 通过在停留时间反应器中将所述反应溶液调温 / 加热至高于 150°C 的温度来控制纳米颗粒的生长, 其中所述温度低于在步骤 c) 中成核的温度,

f) 计量加入新鲜的前体溶液, 和通过在停留时间反应器中将所述反应溶液调温 / 加热至高于 150°C 的温度来至少重复一次地控制纳米颗粒的生长, 其中所述温度低于在步骤 c) 中成核的温度。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 b) 中的混合元件是微混合器。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 e) 中, 通过冷却所述反应溶液来突然终止颗粒生长, 其中所述冷却温度低于所述成核温度和生长温度。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 所述方法连续进行。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在微换热器中借助至少为 $20000\text{m}^2/\text{m}^3$ 的传热面积 / 反应容积比, 即 A/V 比, 来实现步骤 c) 的升温。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 借助至少为 $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ 的 A/V 比来保持所述停留时间反应器中的步骤 d) 的温度, 并且由于静态混合内部构件的使用, 所述停留时间反应器中的停留时间分布明显窄于管中或者毛细管中。

7. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 e) 中, 通过使用至少 $20000\text{m}^2/\text{m}^3$ 的 A/V 比突然降低温度来终止颗粒生长。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所制备的纳米颗粒具有至多 40nm 的特征平均颗粒尺寸, 和 0D、1D、2D 或 3D 结构。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述纳米颗粒的粒度分布的标准差为 $\pm 10\text{nm}$, 或者所述纳米颗粒的性质分布的标准差不超过 $\pm 20\%$ 。

用于合成含纳米级金属的纳米颗粒和纳米颗粒分散体的方法

[0001] 本发明涉及在液相中制备纳米级半导体颗粒（也称为量子点或纳米晶体）的方法，该方法利用了特定尺寸的微结构的反应模块如换热器、反应器和混合器。

[0002] 除了功能性纳米级颗粒的常规应用领域如催化领域或者作为颜料，近来的焦点越来越集中在生物技术、药物、安全技术、计算机技术、电子工程和能源技术以及光学领域中的高科技应用上。此外，由于功能性纳米颗粒能帮助复合材料获得全新的性质，因此在材料科学中也存在诸多可能的应用和用途。对于特定的具体应用，控制产物的性质，尤其是颗粒形态、粒度、粒度分布、分散体的胶体稳定性和颗粒的加工性质是至关重要的。理化性质，特别是半导体纳米颗粒的理化性质，随着粒度、颗粒形态和粒度分布宽度非常强烈地变化。因此，允许有针对性调节颗粒性质的受控合成 (kontrolliert Synthese) 是特别重要的 (T. Trintade 等, Chem. Mater., 2001, 13, 3843-3858 ;C. Burda 等, Chem. Rev., 2005, 105, 1025-1102)。

[0003] 可通过气相合成来制备纳米级半导体颗粒，然而由于设备的费用和所用方法的复杂性，上述方法基本不适用于大量制备。

[0004] 另一种可能的制备方法是纳米级半导体颗粒的液相合成。这些液相方法要么利用水（水热式）或者利用有机溶剂（溶剂加热），并且既可间歇进行也可连续进行。

[0005] 研究得极为广泛的是间歇方法。这些方法从一种或者多种前体溶液起始，这些溶液随后被混合。区别主要在于所用溶剂、所用表面活性剂、所用前体的类型以及计量加入温度和反应温度。

[0006] C. B. Murray 等人第一次描述了制备近乎单分散性 (monodispers) 分布的半导体纳米颗粒的溶剂加热型间歇方法 (C. B. Murray 等, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706-8715)。在此，使用纯表面活性剂溶液作为合成的反应介质。最初，在惰性气氛下向恒温搅拌罐反应器中充入前体溶液，并加热至所需温度。随后，在强烈搅拌并同时降温的条件下尽可能快地向所述第一前体溶液中加入第二前体溶液（“热注射 (HotInjection)”法）。

[0007] C. de Mello 等人给出了用于合成半导体纳米颗粒的这种“热注射”法所用的惯用工艺条件和溶剂及所用表面活性剂的综述 (C. de Mello 等, Small, 2005, 1, 1152-1162)。

[0008] 以间歇方法（间歇法）制备半导体纳米颗粒（通常通过使用配位溶剂（如三辛基氧化膦，TOPO），以在受控的条件下进行颗粒形成过程。在将第二前体溶液计量加入调节至某一温度的第一前体溶液（“热注射”法）之后，使反应混合物冷却至特定温度，使得生长过程和成核过程 (Keimbildungsprozess) 不会并行发生（对于这种方法，参见例如 W02001007689 A2, US6872249）。

[0009] US6576291 描述了在室温下使用适合的表面活性剂（如三辛基膦，TOP）来混合两种前体溶液，随后将该混合物快速加入加热至 360℃ 温度的纯表面活性剂 / 溶剂混合物中。在此，在计量加入步骤之后也将温度降低至 275℃，以进行半导体纳米颗粒的受控制的和缓慢的生长。

[0010] 此外，W01997010175 描述了由对于借助归中反应（配体置换 (Liganden

Metathese)) 进行颗粒形成而言必需的组分形成有机前体的方法。在将该前体混入表面活性剂 / 溶剂混合物中之后, 将反应器的全部内容物尽可能快地加热至颗粒形成所需的温度 250℃, 并且在该温度保持 30 分钟。

[0011] 间歇方法同样适用于合成所谓“核-壳纳米颗粒”, 其中首先按照前述方法进行核纳米颗粒的合成。随后, 在第二步中在约 220℃ 的温度下加入用于合成所述壳的相应前体溶液 (对于这种方法, 参见例如 US6207229, US6815064)。

[0012] US6225198 描述了纳米颗粒形状也会受在间歇过程中前体浓度、反应温度和所用表面活性剂的特性以及前体溶液的特性的影响, 其结果是除了 0D 结构外也可以合成 1D、2D 和 3D 结构。

[0013] 半导体纳米颗粒的受控形成的决定性因素特别是反应器内尽可能均匀的温度场、稳定的反应温度、非常迅速的供热和散热的可能性, 以及有效的混合 (在计量加入第二前体溶液的情况下)。在间歇方法中, 温度控制和混合的质量随着总反应体积的增大而强烈劣化, 因此这些方法通常仅允许合成少量的这些半导体纳米颗粒 (1-50ml 反应混合物)。为了进行大量生产, 间歇合成必须平行或者依序进行, 付出相当可观。进而各独立合成过程中工艺参数的波动不可避免地导致质量损失。

[0014] 为了制备尽可能单分散性分布的纳米颗粒, 合乎目的地将所谓“成核过程”与后续的生长过程在时间上解耦 (entkoppeln) (J. de Mello 等, Lab Chip, 2004, 4, 11N-15N)。

[0015] 此外, 在空间上将成核过程与生长过程分离, 使得能够精确地调整理想的具体工艺参数, 从而最佳地控制颗粒的性质。然而, 在间歇方法中不可能实现空间上的分离。然而, 迄今尚未公开过能够同时在时间和空间上将成核过程与生长过程分离的连续合成, 尽管相比已经完备的间歇操作 (间歇合成) 它具有先天的优势。

[0016] 此外, 通常使用的表面活性剂和溶剂占合成成本的相当大部分这一事实是大量制备这些半导体纳米颗粒的另一限制因素。

[0017] W02005052996 描述了使用廉价的载热油 (如 Dowtherm A) 作为间歇合成的反应介质。除了迄今有时使用的非配位溶剂 (如十八碳烯) 外, 这同样可以大幅降低成本。

[0018] 采用连续操作的反应器用于半导体纳米颗粒合成的第一次尝试使用了薄毛细管, 将该毛细管浸入油浴中并加热至所需温度。在这种情况下, 使用配位溶剂对前体溶液进行预混合, 并在稍稍升高的温度下输送到调温至最高 330℃ 的毛细管 (H. Nakamura 等, Lab Chip, 2004, 4, 237-240)。然而, 通过使用均匀调温的毛细管, 不可能在时间和空间上将成核和生长充分地分离。

[0019] 在毛细管反应器中以连续方式还制备了各种其它功能性纳米颗粒。在所有情况下, 所述毛细管均用于调温所述反应溶液, 以引发所述反应和后续的颗粒形成。

[0020] EP1452225 A1 描述了金、硫化镉与硒化镉纳米颗粒的合成。

[0021] 专利 US6179912 描述了制备各种半导体纳米颗粒的连续方法, 其在使用配位溶剂 (TOPO) 情况下使用多个混合段, 以混合所述前体溶液, 该溶液随后引入在大幅升高的温度下连续操作的反应器中。其中还必须加热所述容器和混合段, 因为所用溶剂在室温下为蜡样固体。

[0022] 类似于所述间歇合成方法的进程, 也可能以连续操作将两种前体计量加入预先调节至所需温度的表面活性剂溶液 (TOPO) 中 (M. Kawa 等, J. Nanopart. Res., 2003, 5, 81-85)。

[0023] US5652192 描述了用于在水相中合成纳米级颗粒的连续方法,该方法利用了调温且(水热)加压的、连续操作的反应器。

[0024] W02005020659 描述了将混合器、加热段和停留时间段合并在用于合成纳米级颗粒的组件中。从而多个计量位置的使用还允许对纳米颗粒的涂覆(核-壳颗粒的制备)。

[0025] 为了弥补毛细管方法的明显缺点,例如成核阶段和生长阶段的分离不足,极低的体积流量、反应物流的混合不足、由层流特性导致的较宽的停留时间分布以及由其导致的宽的粒度分布,还采用所谓“间隔流(Segmented Flow)”原理来合成功能性纳米颗粒(B. K. H. Yen 等, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 5447-5451)。这包括使用分段(segmentierend)流体(气体或不可混的液体)来在连续流动的反应器中产生离散的反应体积,该离散的反应体积发生自然循环(Eigenzirkulation)。

[0026] W01998002237 泛泛地描述了在间隔流管式反应器中实施沉淀反应来合成固体颗粒。在此,两种反应物的混合可以预先进行,或者在分段(Segmentierung)的同时进行。

[0027] 相比在毛细管反应器中进行反应,采用间隔流反应器得到了具有明显窄粒度分布的纳米颗粒。然而,在此同样地,如果要提高通过的体积流量(ml/min)来产生更大量的纳米颗粒,那么纳米颗粒质量在尺寸分布方面显著下降。此外,由于分段流体必须非常精确并且均匀地计量加入,因此所述方法的复杂性程度提高。对于高体积流量这基本上是不可能的。

[0028] 因此,需要适用于成本高效地液相合成大量具有可有针对性调整的粒度和粒度分布的纳米级半导体颗粒的替代方法。这特别涉及可再现地并且以工业规模生产浓缩并且胶体稳定的(即具有较高的寿命,特别是几小时到几天)颗粒分散体的方法,所述颗粒分散体没有现有方法的上述缺陷。

[0029] 因此,本发明的目的是提供一种用于制备纳米级半导体颗粒或者其它含金属功能性纳米颗粒和/或它们的分散体的方法,特别是连续方法,该方法使得可能具有几小时,特别是几天的运行时间。此外,这种方法应当用于大量(特别是在 g/h 范围和更大量)提供具有所需质量的所述产物,即具有可有针对性调整的平均粒度,近乎单分散性的粒度分布和所需颗粒形态。

[0030] 该目的是通过本发明方法以连续流反应段实现的,该连续流反应段由多个适合的反应模块组成,其中通过使用具有独立温度控制的多个优选微结构化的反应模块来将所述成核过程和生长过程在时间和空间上分离。

[0031] 所述方法优选在反应器中进行,该反应器(例如通过引入静态混合器)允许良好的径向和低的轴向混合,从而使得能够设定窄的停留时间分布。本发明的液相方法优选在微反应技术系统(Mikroreaktionstechnikanlage)中进行,相比常规反应技术其允许非常精确地调整和控制温度和混合条件。

[0032] 对于本发明的目的,微反应技术系统指由多个微反应技术组件构成的模块构造系统。微反应技术系统通常由至少一个微结构化的反应器构成。本发明的液相方法优选连续进行。

[0033] 意外地,发现在使用适合的有机溶剂条件下通过上述方法能够在模块化微反应技术系统中连续制备具有所需粒度、粒度分布和颗粒形态的含金属的纳米颗粒,特别是半导体纳米颗粒。意外地,还发现在使用适合的溶剂情况下,可以在室温或稍微升高的温度(特

别是 $\leq 100^{\circ}\text{C}$)下进行相应的前体预混合,从而以单链(Strang)形式(充分混合至分子水平)通过加热至反应温度的微反应技术系统。对于本发明方法的目的,链、反应链或反应段指多个反应模块的顺序串联。

[0034] 用于预混合所述前体的温度优选选择为使得在所述接收容器和供应管线中不发生显著的化学反应和成核。这可以例如通过监测接收容器中的前体溶液的颜色或者浑浊来确定。此外,发现微反应技术组件中极高的传热速率与具有静态混合内部构件的可调温微结构化停留时间反应器结合,能够使成核过程和生长过程在时间和空间上分离,得到半导体纳米颗粒的特定的粒度或颗粒形态和窄的粒度分布。然后,控制在时间和空间上分离的成核过程和生长过程使得能够有针对性调整粒度、粒度分布和颗粒形态,从而使得能够选择性地合成0D、1D、2D和3D结构,其中0D结构为球形纳米颗粒,1D结构为例如棒状、2D结构为例如板状,而3D结构为例如四脚体(Tetrapod)或者分支的(verzweigt)纳米结构。

[0035] 特别地,发现通过所用的表面活性剂、所述反应物和表面活性剂的绝对浓度,通过各反应物彼此之间的摩尔比,以及精确控制成核阶段和生长阶段期间的温度(特别是借助适合的传热面积对反应容积比(A/V比)),能够控制所述生长过程,从而控制复杂结构(2D和3D)的合成。

[0036] 因此,本发明涉及用于制备特别是形态均一并且近乎单分散性分布的、含金属的纳米颗粒和/或纳米颗粒分散体的优选连续进行的方法,其特征在于,温度和体积流量的独立控制导致成核过程和生长过程在时间和空间上分离,其中优选在适合的微结构化的模块化反应器系统(微反应技术系统)中引发并且实施所述反应和颗粒形成。微反应技术系统(微换热器、微反应器、微混合器等)的模块化允许最优化地调整各化学和工艺工程的工艺参数,从而制备近乎单分散性分布并且形态均一的纳米颗粒。

[0037] 同时,本发明方法允许连续大量地制备这些纳米颗粒(在g/h-kg/h范围)。

[0038] 优选地,本发明方法能产生具有至多40nm的特征平均粒度的纳米级颗粒,在优选的实施方式中为0.5-20nm,在非常特别优选的实施方式中颗粒的特征尺寸为1-10nm,特征尺寸指决定性质的尺寸,例如棒状体的直径或者四脚体臂的直径。

[0039] 可以达到的粒度分布通常有 $\pm 10\text{nm}$ 的标准差,优选为 $\pm 5\text{nm}$,特别优选为 $\pm 2\text{nm}$ 。可确立并且评估粒度分布,例如通过透射电子显微镜图像的统计学分析。

[0040] 此外,本发明方法使得能够设定球形颗粒并且特别是诸如例如棒状、板状或者四脚体的非球形颗粒的颗粒性质。更特别地,本发明方法使得能够设定标准差为 $\pm 20\%$,优选 $\pm 10\%$ 特别是 $\pm 5\%$ 的性质分布。所关注的性质可以是例如UV-VIS吸光度最大,折射系数或者熔点。

[0041] 在液相中借助表面活性剂来合成纳米颗粒。在所述颗粒形成过程中以及该过程完成后,所述颗粒表面永久地覆盖有表面活性剂层。除了稳定作用之外,所述表面活性剂层还使得能够毫无困难地被去除,并且将该纳米颗粒再分散到大部分有机溶剂中(例如甲苯、环己烷、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷),从而允许进一步的加工或者处理,或者制备胶体稳定的颗粒分散体。

[0042] 并且由于连续操作模式,本发明方法能够很容易地从实验室规模转化为生产规模,同时保持在实验室中取得的产品质量。

[0043] 优选地,所述方法使得能够合成纳米颗粒,特别是功能性纳米颗粒,诸如例如金属

氧化物或胶体贵金属,并且特别优选合成半导体纳米颗粒(如 II-VI 或 III-V 化合物半导体)。

[0044] 特别优选地,所述方法使得能够在适合的有机反应介质中连续合成各种形式(球状颗粒、棒状、板状、四脚体、核-壳或者掺杂的纳米颗粒)和尺寸的半导体纳米颗粒(如 II-VI 或 III-V 化合物半导体)。

[0045] 本发明方法中使用的反应物通常为含金属(metallic)反应物,诸如例如 Cd、Zn、In、Pb、Ga、Cu、Sn、Mn、Fe、Ti、它们的金属氧化物或者盐(反应物 1),和含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 的化合物(反应物 2)。在本发明方法中,所述反应物以溶解的形式(前体溶液)使用。

[0046] 对于本发明方法的目的,前体溶液指由反应物、表面活性剂或者表面活性剂混合物以及有机反应介质组成的均一混合物。

[0047] 所述前体溶液的制备通常需要表面活性剂。

[0048] 长链脂肪酸如油酸、亚油酸、硬脂酸、棕榈酸、十四烷酸、十一烷酸等等,特别适合作为表面活性剂,并用于形成金属反应物(反应物 1)的相应前体溶液 1。

[0049] 适合作为表面活性剂,并用于形成另一反应物(反应物 2)的相应前体溶液 2 的试剂特别是如下试剂:

[0050] 适合作为表面活性剂,并用于形成另一反应物(反应物 2)的相应前体溶液 2 的试剂特别是如下试剂:

[0051] ○直链或支链的烷基膦类(Alkylphosphane),例如三丁基膦、三己基膦、三辛基膦、三叔丁基膦、三(三甲基硅烷基)膦,

[0052] ○三辛基氧化膦和膦酸及羧酸类,例如十四烷基膦酸、十八烷基膦酸,

[0053] ○季铵化合物和胺类,例如十六烷基三甲基溴化铵,

[0054] ○烷基醚羧酸酯类和脂肪胺的盐类,

[0055] ○用配位基团官能化的低聚噻吩类,以及

[0056] ○具有配位基团的不对称取代的花类。

[0057] 在本发明方法中,优先使用允许前体溶液在室温下混合,或者在不发生明显反应和成核的温度下混合的反应介质,该反应介质具有尽可能高的至少 270℃的沸点,并且在高达 350℃的温度下不显示分解的迹象。

[0058] 优先采用能完全溶解所述反应物(前体)和所述表面活性剂的反应介质。

[0059] 适合作为反应介质的特别是(但非排它性的)具有高沸点的有机溶剂,诸如,例如:

[0060] ○三辛基氧化膦(TOPPO),

[0061] ○十八碳烯(ODE),

[0062] ○硅油类,

[0063] ○烷基芳族化合物,

[0064] ○烷基苯基醚类,

[0065] ○部分氢化的二-、三-和聚苯类或其混合物,

[0066] ○以及其它载热油类(Wärmeträgeröle)(如 Diphyl THT、Diphyl DT 或 Therminol 66)。

[0067] 通过使用适合的溶剂,最初可在稍微升高但不超过 150℃、优选不超过 120℃、特别优选不超过的 100℃温度下将相应的前体溶液以均一混合物的形式引入,并且以单链形式通过所述反应设备。在此,化学反应和成核仅在加热至相应温度的反应设备阶段发生,而不是在经调温的接收容器中发生。

[0068] 可选择地,也可使用能实现有效、快速混合的具有微结构化的内部混合结构的混合器(如微混合器)来混合所述前体。

[0069] 通过有针对性改变所述化学和工艺工程参数(表面活性剂、浓度、摩尔浓度比、温度、体积流量等),所述方法使得能够精确设定粒度、粒度分布和颗粒形态。

[0070] 在此,化学参数特别涉及前体溶液的组成,即所用表面活性剂的选择,以及浓度的设定和反应物及表面活性剂相互之间的摩尔浓度比。

[0071] 在本发明方法的第一实施方式中,以两种前体溶液的充分匀化(涉及温度和浓度)的混合物起始进行合成,该混合物在低于 100℃的温度下不显示任何明显的反应,特别是任何成核过程。

[0072] 根据本发明,优先使用反应物 1 至少一种含金属的反应物、溶剂和至少一种表面活性剂 1(优选长链脂肪酸)的溶液作为前体溶液 1。优选使用含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 化合物、溶剂和至少一种表面活性剂 2(优选三烷基磷或者官能化的低聚噻吩类)的溶液作为前体溶液 2。

[0073] 合乎目的地,前体溶液中所用表面活性剂的浓度为 0.1M 到 2M,优选为 0.2M 到 1.25M,特别为 0.4M 到 1.0M。

[0074] 合乎目的地,前体溶液 1 中所用含金属反应物的浓度为 0.001M 到 2M,优选为 0.01M 到 1.0M,特别是 0.01M 到 0.5M。

[0075] 合乎目的地,前体溶液 2 中所用含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 化合物的浓度为 0.001M 到 2M,优选为 0.01M 到 1.0M,特别是 0.01M 到 0.5M。

[0076] 优选使用新鲜制备的前体溶液。

[0077] 合乎目的地,所述前体混合物中含金属反应物对相应的含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 化合物的摩尔用量比为 0.5 到 10.0,优选 0.7 到 5.0,特别是 0.9 到 2.0。

[0078] 合乎目的地,各前体混合物中反应物 1 或 2 与相应表面活性剂的用量比(该比例决定了前体溶液的反应性)为 0.01 到 1,优选 0.05 到 0.8,特别是 0.06 到 0.5。

[0079] 在所述方法另一实施方式中,沿着所述反应链或者反应段计量加入前体溶液。

[0080] 合乎目的地,沿着所述反应链计量加入前体溶液 1,其中前体溶液中含金属反应物的浓度为 0.001M 到 2M,优选 0.01M 到 1M,特别是 0.01M 到 0.5M。

[0081] 合乎目的地,沿着所述反应链计量加入前体溶液 2,其中前体溶液中含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 化合物的浓度为 0.001M 到 2M,优选 0.01M 到 1M,特别是 0.01M 到 0.5M。

[0082] 必须选择两种前体溶液的计量加入浓度,以防止反应器中的重新成核或者形成新的颗粒。

[0083] 优先使用新鲜制备的前体溶液。

[0084] 合乎目的地,前体混合物中含金属反应物与相应的含 Se-、Te-、As-、S-、P-、O- 化合物的计量加入摩尔用量比为 0.5 到 10.0,优选 0.7 到 5.0,特别是 0.9 到 2.0。

[0085] 合乎目的地,各前体混合物中反应物 1 或 2 与相应表面活性剂的用量比(该比例

决定了计量加入时前体溶液的反应性)为 0.01 到 1,优选 0.05 到 0.8,特别是 0.06 到 0.5。

[0086] 视需要,可向所述前体溶液中加入其它可溶性物质,诸如例如低分子量添加剂、盐类和表面活性剂。

[0087] 在本发明方法中,还可以通过调整和改变工艺工程参数以及通过混合条件,来控制纳米颗粒合成,从而控制颗粒性质,所述工艺工程参数例如为试验温度(加热速率、停留段的温度、冷却速率等)、体积流量以及停留时间。此外,沿着所述反应链或反应段的额外的计量加入位点使得能够优选地有针对性调整和控制微反应器和下游反应阶段中的前体浓度。

[0088] 由于与理想条件下的间歇式或毛细管反应器相比,使用适合的微反应技术组件能够在传质和传热过程中得到高得多的数值(W. Ehrfeld 等人, Microreactors, Wiley-VCH, 2000),本发明方法同时适用于混合引发和温度引发的颗粒合成。此外,通过使用沿着所述反应链或者反应段的微混合器,可以受控的方式计量加入其它前体溶液(可以与起始前体溶液相同),以有针对性调整所述纳米颗粒的形状和尺寸(例如分支的纳米结构的合成),或者用无机壳覆盖纳米颗粒(核-壳纳米颗粒),或者实施所需的掺杂反应。

[0089] 在通过所谓溶剂加热方法来进行半导体纳米颗粒的间歇合成和连续合成中,为了引发所述颗粒形成反应,必须供热。

[0090] 为了调温,可将所述毛细管或微反应器至于油浴中,以通过这种方式达到所需的温度提升。也可采用微波技术来快速加热所述反应溶液。然而,优选使用微换热器或者集成在微反应器中的换热器,这提供了显著改善和控制的热传递,从而更迅速、更有效地加热所述反应溶液。基于“数目增大(numbering up)”原理(而非“按比例放大”),具有这种调温或者混合单元的连续方法优于间歇或毛细管方法之处在于极大简化了从实验室规模到生产规模的生产放大。因此,相比实验室,可以在保持产品质量的情况下进行放大。此外,所用的微反应器技术模块使得能沿着所述反应链或者反应段设定不同的温度水平,从而在时间和空间上将成核和生长分离。

[0091] 在连续操作(如 Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH 的夹层(Sandwich)反应器)中特别优选使用微换热器或者具有集成的静态混合功能的微反应器,其中在设定的流动条件下进行颗粒形成反应,例如低轴向混合和良好的径向混合,从而由其得到窄的停留时间分布。

[0092] 本文使用的术语“微反应器”指微结构化的优选连续操作的反应器,其称作微反应器、迷你反应器、微换热器、迷你混合器或者微混合器。这种装置的例子是诸多公司(例如 Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC-CellulareProcess Chemistry Systems GmbH)的微反应器、微换热器、T-和 Y-混合器及微混合器。用于本发明目的的“微反应器”或“微结构化的”通常指特征/决定性(bestimmend)几何尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m}$ - $2000\text{ }\mu\text{m}$,特别优选为 $10\text{ }\mu\text{m}$ - $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的组件。

[0093] 本发明涉及在微反应技术系统中制备纳米颗粒和/或纳米颗粒分散体的液相方法,该方法的特征在于如下步骤:

[0094] a) 将包含至少一种反应物(1和/或2)以及至少一种表面活性剂(1和/或2)的预混前体溶液注入或者输送通过微反应技术系统,通过的体积流量优选为 0.05ml/min 到 500ml/min ,更优选 0.5ml/min 到 250ml/min ,特别是 1.0ml/min 到 100ml/min 。

[0095] b) 任选地注入或者输送包含至少一种其它反应物 (1 和 / 或 2) 以及至少一种表面活性剂 (1 和 / 或 2) 的其它前体溶液, 并且通过适合的混合元件 (如微混合器) 将这两种前体溶液 a) 和 b) 混合, 以得到反应溶液。

[0096] c) 通过将所述由至少 2 种前体溶液组成的反应溶液快速加热至以明显程度发生反应和成核的温度来引发化学反应和特别是成核, 优选加热至高于 200℃ 的温度, 更优选 250℃ 到 400℃ 的温度, 特别是 260℃ 到 350℃。

[0097] d) 通过在停留时间反应器中将所述反应溶液调温 / 加热至高于 150℃ 的温度来控制纳米颗粒的生长, 所述温度优选介于 180℃ 到 280℃, 特别是介于 220℃ 到 280℃, 其中所述温度必须低于成核所需的温度。

[0098] 所述方法的一种具体实施方式在另一步骤中包括:

[0099] e) 通过尽可能突然地冷却 (淬灭) 所述反应溶液来终止颗粒生长, 其中所述冷却温度大大低于成核温度以及生长温度, 并且不允许超过 150℃。

[0100] 用于制备纳米级功能性颗粒的本发明方法优选在完全由微反应技术组件组成的模块化系统中实施, 所述组件例如在图 1 中所示但不限于此。该系统优选由至少一个惰性气体冲洗的可调温接收容器 (1)、微换热器 (2)、具有静态混合内部构件的可调温的微结构化停留时间反应器 (3)、用于迅速冷却所述反应溶液的另一微换热器 (4), 以及视需要的在线分析测量点 (5) 构成。

[0101] 在此, 特别优选通过泵或者高压泵如 HPLC 泵, 以恒定的流率和非常低的脉动, 将由至少一种前体溶液构成的反应溶液泵送通过模块化构造的微反应技术设备或者通过由微结构化的组件构成的设备。特别优选地, 用于实施反应步骤 a) 到 e) 的第一反应链或反应段位于第二反应段的上游, 所述第二反应段使得能将来自另一用惰性气体冲洗的可调温容器 (6) 的新鲜前体溶液计量加入离开所述第一反应段的反应溶液中。优选在微结构化的混合器 (7) 中对两股体积流量混合, 使得快速有效的混合成为可能。随后使富含新鲜前体溶液的反应溶液输送通过另一微换热器 (8), 具有静态混合内部构件的可调温的微结构化反应器 (9) 以及用于快速冷却所述反应溶液的微换热器 (10)。所述第二反应链也可通过在线分析测量点进行监测。

[0102] 相比完全集成的反应器系统 (参见 W02005020659), 模块化的结构具有最优化解耦的优点, 因而具有精确控制各工艺阶段, 从而更有可能有针对性地控制和调整颗粒性质的优点。

[0103] 对于连续操作, 在本发明的方法期间可以有针对地改变和调整具体的工艺工程参数, 诸如例如所设定的微反应器的选择或者模块的次序, 其它参数例如沿着所述反应段的温度、体积流量以及浓度 (通过计量加入)。从而, 通过调整所述体积流量也可控制例如所述系统中的平均停留时间。

[0104] 合乎目的地, 所述反应溶液沿着反应链或者反应段的流率或者体积流量为 0.05ml/min 到 500ml/min, 优选为 0.5ml/min 到 250ml/min, 特别是 1.0ml/min 到 100ml/min。

[0105] 合乎目的地, 此处使用的微换热器的传热面积对反应容积的比例 (A/V 比例) 为至少 20 000m²/m³, 优选至少 25 000m²/m³, 特别是至少 30 000m²/m³。

[0106] 用于加热所述反应溶液的微换热器能获得超过 200℃ 的温度, 优选 250℃ 到 400℃

的温度,特别是 260℃到 350℃。

[0107] 在本方法的特别实施方式中,步骤 c) 在微换热器 (2) 中进行,且优选借助至少 20 000m²/m³ 的传热面积对反应容积比 (A/V 比) 来实现步骤 c) 中的温度提升。

[0108] 合乎目的地,所用微换热器 (2) 中的停留时间为 0.036s 到 360s,优选 0.072s 到 36s,特别是 0.18s 到 18s。这对应于 0.05ml/min 到 500ml/min 的反应溶液流率 / 体积流量,优选 0.5ml/min 到 250ml/min,特别是 1.0ml/min 到 100ml/min。

[0109] 更具体地,可通过所用的表面活性剂、所述反应物和表面活性剂的浓度以及各反应组分 (反应物和表面活性剂) 彼此之间的摩尔用量比来控制纳米颗粒的形态,也可通过控制成核以及生长过程期间的温度和体积流量来控制纳米颗粒的形态。

[0110] 在所述方法的特别实施方式中,通过突然冷却 (淬灭) 所述反应溶液来终止成核 (步骤 c)) 和颗粒生长 (步骤 d))。在这种情况下,优选将反应溶液的温度设定为低于 150℃,特别优选温度为 0-100℃,特别是 0-50℃。

[0111] 在所述方法的特别实施方式中,步骤 d) 在具有静态混合内部构件的可调温的微结构化反应器 (3) 中进行。合乎目的地,所用具有静态混合内部构件的可调温的微结构化反应器 (3) 是连续操作的反应器,其传热面积对反应容积的比例 (A/V 比) 为至少 800m²/m³,优选 1000m²/m³,特别是比例为至少 1200m²/m³。用于受控生长的温度设定通常高于 150℃,优选介于 180℃到 280℃,特别是介于 220℃到 280℃。优选地,在此反应器 (3) 中的温度等于或者低于步骤 c) (成核) 中的温度,并且优选借助至少 1000m²/m³ 的 A/V 比实现。

[0112] 由于较低的轴向混合以及良好的径向混合,所述静态混合内部构件提供了最佳的热传递和窄的停留时间分布。合乎目的地,所用反应器中的平均停留时间为 10s 到 300s,优选为 60s 到 600s,特别是 90s 到 1200s。这对应于 0.05ml/min 到 500ml/min 的反应溶液流率 / 体积流量,优选 0.5ml/min 到 250ml/min,特别是 1.0ml/min 到 100ml/min。

[0113] 基于所用微结构化的反应器 (3) 内的停留时间分布 (由于所述静态混合内部构件) 明显窄于管式或毛细管反应器,从而可能特别合成具有窄粒度分布的纳米颗粒。反应器 (3) 优选用于步骤 c) 中形成的纳米颗粒核均匀地并且按所限定地生长为所需尺寸的纳米颗粒。在此,可通过化学参数和 / 或优选地通过温度和体积流量来控制所述尺寸。

[0114] 在所述方法的特别实施方式中,在步骤 e) 中快速降低所述温度,优选借助 A/V 比为至少 20 000m²/m³ 的下游微换热器 (4)。

[0115] 优选在前述的第一反应段中产生最大特征尺寸 (例如对于圆纳米颗粒而言为直径) 为 10nm 的纳米颗粒。为了以受控制的方式制备单分散性分布的更大的纳米颗粒、分支的纳米颗粒、掺杂的纳米颗粒或者核-壳结构,通过如下步骤来进一步处理 / 改性在所述第一反应段中形成的纳米颗粒是有利的:

[0116] f) 通过适合的混合元件 (例如微混合器) 注入至少一种新鲜的前体溶液。

[0117] g) 重复步骤 d) 和 e)。

[0118] 优选地,采用第二反应段来制备核-壳纳米颗粒 (所谓的“核-壳微粒”)、掺杂的纳米颗粒、纳米棒、纳米板、纳米四脚体或者多分支的纳米结构,因为其使得能够独立地设定和控制理想的反应条件 (温度、停留时间、浓度等等)。采用第二反应段 (第一段的下游) 还允许制备更大的、但是单分散性分布的球形纳米颗粒。

[0119] 如果步骤 f) 中的前体溶液与步骤 a) 和 b) 的前体溶液相同,则可以合成较大的或

着分支的纳米结构（例如纳米棒或者纳米四脚体）。

[0120] 如果步骤 f) 中的前体溶液与步骤 a) 和 b) 的前体溶液不同，则可以形成核-壳结构或者掺杂的纳米颗粒。在这种情况下，还可能由各种材料制备多分支的纳米结构。

[0121] 优选地，所述第二反应段具有用于实施步骤 f) 的微混合器、微结构化的换热器和具有静态混合内部构件的可调温的微结构化反应器，以及下游换热器，这些组件的性质与第一反应段的微反应技术组件的性质相同。

[0122] 在所述方法的另一实施方式中，所述第二反应段位于后处理段（Aufarbeitungsstreck）的上游。用于纳米颗粒的短时可逆沉淀的适合溶剂（沉淀剂或者反溶剂）取自接收容器（11），并与离开所述两个反应段中任一段的反应溶液混合，优选在微结构化的混合器（12）混合，这使得迅速和有效的混合成为可能。随后在另一阶段（13）中可分离出所述纳米级颗粒。

[0123] 合乎目的地，第二反应段和后处理段中使用的微混合器具有小于 10s 的混合时间，优选小于 5s，并且特别是小于 0.5s。在此，所述混合时间指均化所述反应溶液所需的时间段。

[0124] 因此，本发明同样优选涉及连续操作方法，其特征在于，功能性含金属纳米颗粒或者半导体纳米颗粒的合成（第一反应段），以及它们用以获得核-壳纳米颗粒、掺杂纳米颗粒、纳米棒、纳米板、纳米四脚体和多分支的纳米结构的进一步改性（具有计量加入的第二反应段），以及所合成的纳米结构的后处理（后处理段）都集成在模块化构造的微反应技术系统中。

[0125] 通过采用惯用的方法如超滤、膜过滤、透析以及离心分离，可以去除溶解的伴随物质如过量的表面活性剂和未反应的前体，并且浓缩所述纳米颗粒分散体。此外，适合溶剂（沉淀剂或者反溶剂）的使用（用于有针对性诱导纳米颗粒的可逆聚集和沉降）允许从反应溶液中的去除。

[0126] 在所述方法的进一步优化的实施方式中，这些分离方法可以连续运行并且位于已经集成的后处理段之后。

[0127] 根据本发明方法，可以通过标准方法（例如超滤、膜过滤、透析、离心分离和蒸发）来浓缩并且视需要纯化所述纳米颗粒分散体。

[0128] 视需要，通过洗涤步骤或加入添加剂可以优化或者有针对性地改变所述纳米颗粒分散体的胶体化学稳定性和应用技术性质。

[0129] 最后，可在本发明方法的又一步骤中，通过将所述纳米颗粒再分散于适合的溶剂（如甲苯、氯仿、二氯甲烷、氯苯或乙酸丁酯）中来制备纳米颗粒分散体。

[0130] 通过借助透射电子显微镜（TEM, Philips CM 20）测定粒度、粒度分布和颗粒形态来对所述纳米颗粒进行表征。诸如动态光散射（流体力学（hydrodynamisch）粒度，Brookhaven BIC-90Plus）和 UV/VIS 光谱（Hewlett Packard Diode Array Spectrophotometer 8452A）的测量方法也适用于表征纳米级颗粒。

[0131] 所述方法可用于纳米级含金属颗粒和半导体颗粒以及它们的分散体或制剂的连续制备，这些纳米材料用于例如催化剂、涂层材料、薄功能层、电子材料、具有特定光学性质的材料、太阳能电池、生物标签、半导电或导电性纳米和微米结构的制备、用于防伪方法、用于给塑料材料染色和用于具有特殊性质的塑料复合物的材料。

附图说明

[0132] 图 1 :所述方法的示意图

[0133] 图 1 显示了用于进行功能性纳米颗粒（但不限于此）的连续合成的设备的示意图。

[0134] 附图标记：

[0135] 1. 反应段

[0136] 1- 用于前体溶液（溶剂、表面活性剂、前体）的调温接收容器

[0137] 2- 微换热器（突然升温）

[0138] 3- 具有静态混合内部构件的调温的微结构化反应器

[0139] 4- 微换热器（突然降温）

[0140] 5- 在线分析

[0141] 2. 反应段

[0142] 6- 用于前体溶液（溶剂、表面活性剂、前体）的调温容器

[0143] 7- 微混合器

[0144] 8- 微换热器（突然升温）

[0145] 9- 具有静态混合内部构件的调温、微结构化的停留时间反应器

[0146] 10- 微换热器（突然降温）

[0147] 3. 后处理段

[0148] 11- 接收容器（沉淀剂或反溶剂）

[0149] 12- 微混合器

[0150] 13- 分离器（去除聚集的纳米颗粒）

[0151] 14- 将纳米颗粒再分散于适合的溶剂中

[0152] 图 2 :根据实施例 1 制备的硒化镉 (CdSe) 纳米颗粒的 TEM 图像。

[0153] 图 3 :根据实施例 2 制备的分支的硒化镉 (CdSe) 纳米颗粒的 TEM 图像。

[0154] 图 4 :根据实施例 3 制备的磷化铟 (InP) 纳米颗粒的 TEM 图像。

[0155] 图 5 :根据实施例 4 制备的分支的碲化镉 (CdTe) 纳米颗粒的 TEM 图像。

[0156] 图 6 :根据实施例 5 制备的硒化锌 (ZnSe) 纳米颗粒的 TEM 图像。

[0157] 图 7 :根据实施例 1 以两种不同体积流量制备的 CdSe 纳米颗粒在甲苯中的 UV/VIS 光谱。虚线表示以 4.6ml/min 的体积流量和 6.5min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱，而实线表示以 9.9ml/min 的体积流量和 3min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱。在此，试验温度是微换热器中 260℃ 且停留时间反应器中 260℃。

[0158] 图 8 :根据实施例 3 以两种不同体积流量制备的 InP 纳米颗粒在甲苯中的 UV/VIS 光谱。虚线表示以 4.6ml/min 的体积流量和 6.5min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱，而实线表示以 9.9ml/min 的体积流量和 3min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱。在此，试验温度是微换热器中 300℃ 且停留时间反应器中 270℃。

[0159] 图 9 :根据实施例 4 以两种不同体积流量和温度制备的分支的 CdTe 纳米颗粒在甲苯中的 UV/VIS 光谱。短虚线表示以 9.9ml/min 的体积流量和 3min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱，而灰色长虚线表示以 4.6ml/min 的体积流量和 6.5min 的停留时间 τ 制

备的纳米颗粒的光谱。在此,试验温度是微换热器中 300℃且停留时间反应器中 230℃。

[0160] 黑实线表示以 9.9ml/min 的体积流量和 3min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱,而灰实线表示以 4.6ml/min 的体积流量和 6.5min 的停留时间 τ 制备的纳米颗粒的光谱。在此,试验温度是微换热器中 270℃且停留时间反应器中 200℃。

[0161] 通过以下实施例对本发明进行说明,但是并不限于此。

[0162] 实施例:

[0163] 实施例 1: CdSe 纳米颗粒的制备

[0164] 制备 0.5 摩尔浓度的硒溶液(溶剂三辛基膦)(每升 TOP 39.5g 硒)。对于第二前体溶液,在每升油酸/Diphenyl THT(重量比 1/5)混合物中溶解 0.03mol 的氧化镉(CdO)。为了完全溶解 CdO,第二前体溶液必须加热到至少 220℃。在冷却所述 CdO 前体溶液后,可以在接收容器中在室温或稍稍升高的温度下将两种前体溶液以 1/10 的重量比混合。随后,使用 HPLC 双活塞泵,以 10ml/min 的总体积流量,将由两种之前混合的前体溶液构成的反应溶液输送通过模块化构造的微反应技术系统(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)。

[0165] 第一微换热器(逆流微换热器, $V \approx 0.3\text{ml}$, $A \approx 0.0076\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)上的调温介质的温度为 330℃,而微结构化反应器(夹层反应器, $V \approx 30\text{ml}$, $A \approx 0.03\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTSGmbH)的调温介质的温度为 260℃。

[0166] 借助第二微换热器(逆流微换热器或者管状调温模块, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)将包含所形成的纳米颗粒(通过使反应溶液染色而可见)的反应溶液冷却至 50℃,并收集在产物容器中。通过加入能诱导所述纳米颗粒的可逆聚集的溶剂(沉淀剂/反溶剂,例如甲醇/丙醇混合物)来分离掉所述纳米颗粒。去除上清液之后,重新分散于甲苯、氯仿或其它适合的溶剂中。这之后可对所述纳米颗粒进行任何类型的表征(TEM 和 UV/VIS 分析,参见图 2 和 7)。

[0167] 实施例 2: 分支的 CdSe 纳米颗粒的制备

[0168] 制备 0.3 摩尔浓度的硒溶液(溶剂三辛基膦)(每升 TOP 25g 硒)。向该溶液中加入由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 Diphenyl THT 组成(每升 Diphenyl THT 13g CTAB)的第二表面活性剂溶液。两种溶液以 1/1 的重量比形成第一前体溶液。对于第二前体溶液,在每升油酸/Diphenyl THT(重量比 1/4)混合物中溶解 0.07mol 的氧化镉(CdO)。为了完全溶解 CdO,第二前体溶液必须加热到至少 220℃。在冷却所述 CdO 前体溶液后,可以在接收容器中在室温或稍稍升高的温度下将两种前体溶液以 1/3 的重量比混合。随后,使用 HPLC 双活塞泵,以 10ml/min 的总体积流量,将由两种之前混合的前体溶液构成的反应溶液输送通过模块化构造的微反应技术系统(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)。

[0169] 第一微换热器(逆流微换热器, $V \approx 0.3\text{ml}$, $A \approx 0.0076\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)上的调温介质的温度为 330℃,而微结构化反应器(夹层反应器, $V \approx 30\text{ml}$, $A \approx 0.03\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTSGmbH)的调温介质的温度为 280℃。

[0170] 借助第二微换热器(逆流微换热器或者管状调温模块, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)将包含所形成的纳米颗粒(通过使反应溶液染色而可见)的反应溶液冷却至 50℃,并收集在产物容器中。通过加入能诱导所述纳米颗粒的可逆聚集的溶剂(沉淀剂/反溶剂,例如甲醇/丙醇混合物)来分离出所述纳米颗粒。去除上清液之后,重新分散于甲苯、氯仿或其它适合的溶剂中。这之后可对所述纳米颗粒进行任何类型的表征(TEM 分析,参见

图 3)。

[0171] 实施例 3 :InP 纳米颗粒的制备

[0172] 制备 0.04 摩尔浓度的三(三甲基甲硅烷基)膦($\text{P}(\text{TMS})_3$)溶液(溶剂Diphyl THT)(每升Diphyl THT 10g $\text{P}(\text{TMS})_3$)。对于第二前体溶液,在每升油酸/Diphyl THT(重量比 1/30)混合物中溶解 0.03mol 的醋酸铟($\text{In}(\text{Ac})_3$)。为了完全溶解 $\text{In}(\text{Ac})_3$,第二前体溶液必须加热到至少 120℃。在冷却所述 $\text{In}(\text{Ac})_3$ 前体溶液后,可以在接收容器中在室温或稍稍升高的温度下将两种前体溶液以 1/2 的重量比混合。随后,使用 HPLC 双活塞泵,以 10ml/min 的总体积流量,将由两种之前混合的前体溶液构成的反应溶液输送通过模块化构造微反应技术系统(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)。

[0173] 第一微换热器(逆流微换热器, $V \approx 0.3\text{ml}$, $A \approx 0.0076\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)上的调温介质的温度为 300℃,而微结构化反应器(夹层反应器, $V \approx 30\text{ml}$, $A \approx 0.03\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTSGmbH)的调温介质的温度为 270℃。

[0174] 借助第二微换热器(逆流微换热器或者管状调温模块, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)将包含所形成的纳米颗粒(通过使反应溶液染色而可见)的反应溶液冷却至 50℃,并收集在产物容器中。通过加入能诱导所述纳米颗粒的可逆聚集的溶剂(沉淀剂/反溶剂,例如甲醇/丙醇混合物)来分离出所述纳米颗粒。去除上清液之后,重新分散于甲苯、氯仿或其它适合的溶剂中。这之后可对所述纳米颗粒进行任何类型的表征(TEM 和 UV/VIS 分析,参见图 4 和 8)。

[0175] 实施例 4 :分支的 CdTe 纳米颗粒的制备

[0176] 制备 0.025 摩尔浓度的碲(Te)溶液(溶剂Diphyl THT)(每升TBP/Diphyl THT混合物(1/28 重量比)中 3.2g 碲)。对于第二前体溶液,在每升油酸/Diphyl THT(重量比 1/30)混合物中溶解 0.025mol 的氧化镉(CdO)。为了完全溶解 CdO ,第二前体溶液必须加热到至少 220℃。在冷却所述 CdO 前体溶液后,可以在接收容器中在室温或稍稍升高的温度下将两种前体溶液混合。随后,使用 HPLC 双活塞泵,以 10ml/min 的总体积流量,将由两种之前混合的前体溶液构成的反应溶液输送通过模块化构造的微反应技术系统(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)。

[0177] 第一微换热器(逆流微换热器, $V \approx 0.3\text{ml}$, $A \approx 0.0076\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)上的调温介质的温度为 330℃,而微结构化反应器(夹层反应器, $V \approx 30\text{ml}$, $A \approx 0.03\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTSGmbH)的调温介质的温度为 260℃。

[0178] 借助第二微换热器(逆流微换热器或者管状调温模块, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)将包含所形成的纳米颗粒(通过使反应溶液染色而可见)的反应溶液冷却至 50℃,并收集在产物容器中。通过加入能诱导所述纳米颗粒的可逆聚集的溶剂(沉淀剂/反溶剂,例如甲醇/丙醇混合物)来分离出所述纳米颗粒。去除上清液之后,重新分散于甲苯、氯仿或其它适合的溶剂中。这之后可对所述纳米颗粒进行任何类型的表征(TEM 和 UV/VIS 分析,参见图 5 和 9)。

[0179] 实施例 5 :ZnSe 纳米颗粒的制备

[0180] 制备 1 摩尔浓度的硒溶液(溶剂三辛基膦)(每升TOP 96g 硒),并用Diphyl THT以 2/1 的重量比稀释。对于第二前体溶液,在每升DiphylTHT中溶解 0.025mol 的硬脂酸锌(ZnSt_2)。为了完全溶解 ZnSt_2 ,第二前体溶液必须被加热到至少 200℃。在冷却所述

ZnSt₂ 前体溶液后,可以在接收容器中在室温或稍稍升高的温度(约 100℃)下将两种前体溶液以 1/5 的重量比混合。随后,使用 HPLC 双活塞泵,以 10ml/min 的总体积流量,将由两种之前混合的前体溶液构成的反应溶液输送通过模块化构造的微反应技术系统(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)。

[0181] 第一微换热器(逆流微换热器, $V \approx 0.3\text{ml}$, $A \approx 0.0076\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)上的调温介质的温度为 330℃,而微结构化反应器(夹层反应器, $V \approx 30\text{ml}$, $A \approx 0.03\text{m}^2$, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)的调温介质的温度为 300℃。

[0182] 借助第二微换热器(逆流微换热器或者管状调温模块,Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)将包含所形成的纳米颗粒(通过使反应溶液染色而可见)的反应溶液冷却至 50℃,并收集在产物容器中。通过加入能诱导所述纳米颗粒的可逆聚集的溶剂(沉淀剂/反溶剂,例如甲醇/丙醇混合物)来分离所述纳米颗粒。去除上清液之后,重新分散于甲苯、氯仿或其它适合的溶剂中。这之后可对所述纳米颗粒进行任何类型的表征(TEM 分析,参见图 6)。

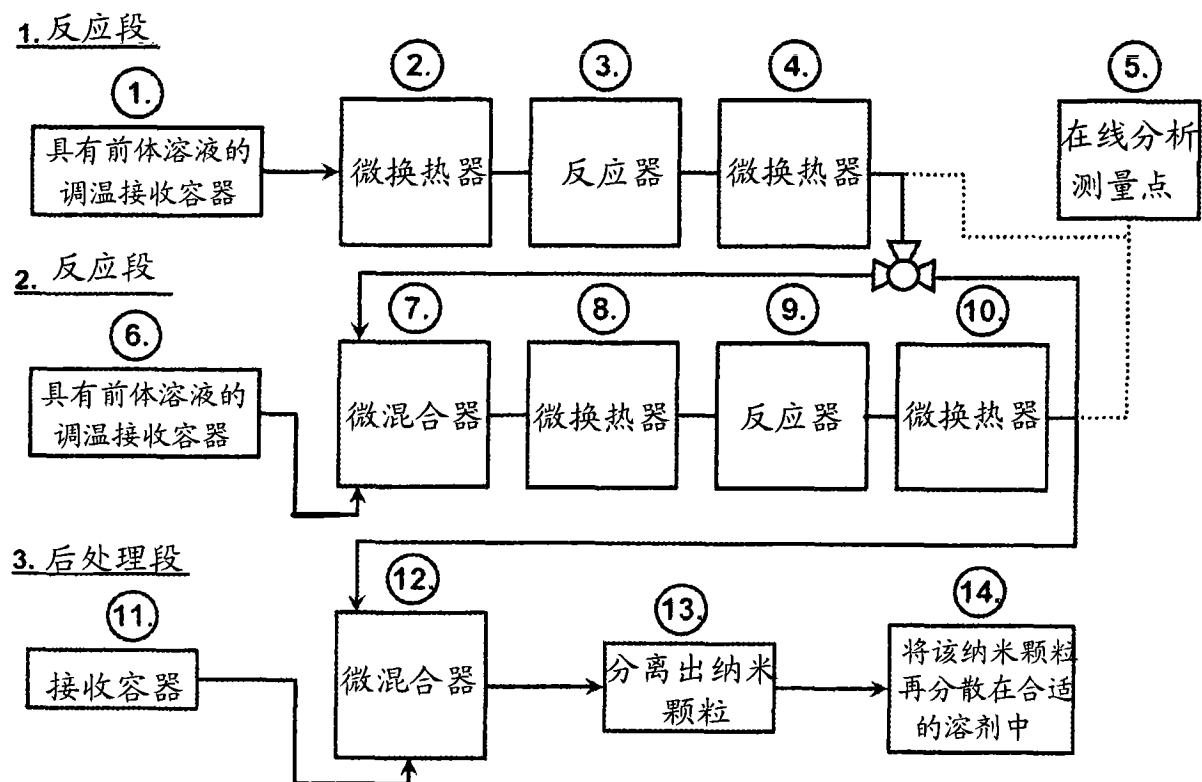


图 1

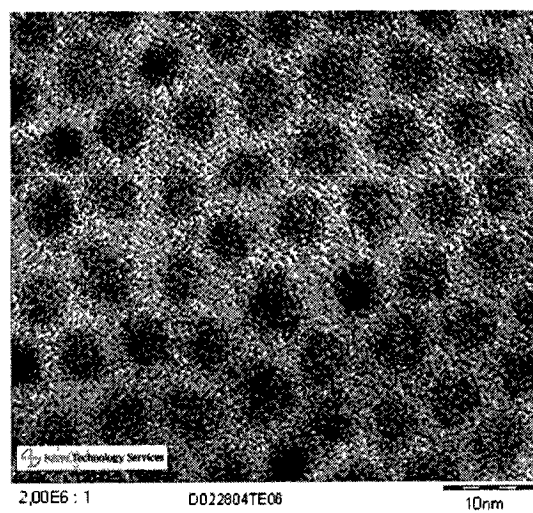
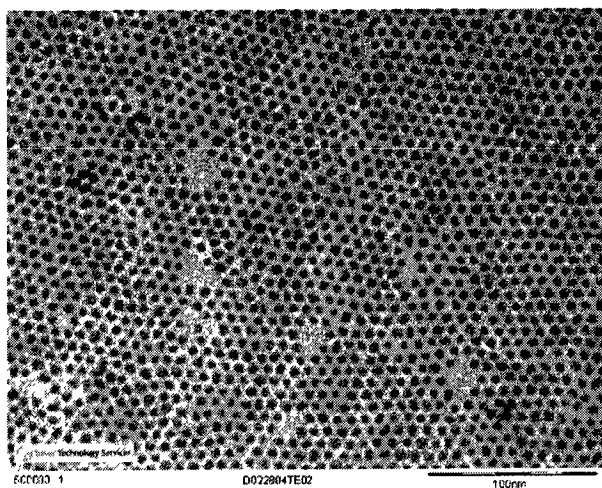


图 2

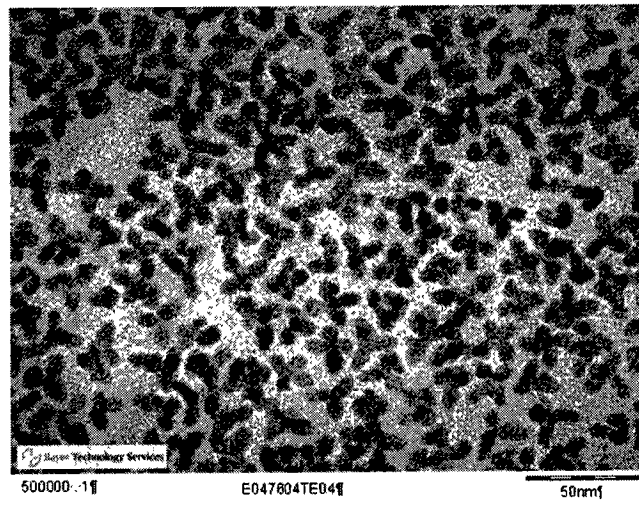


图 3

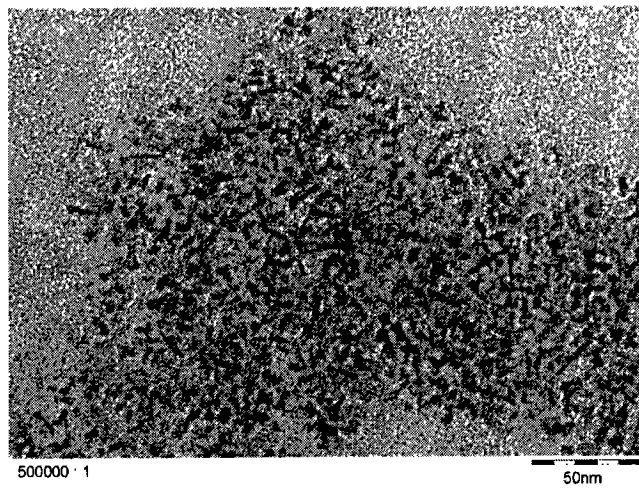


图 4

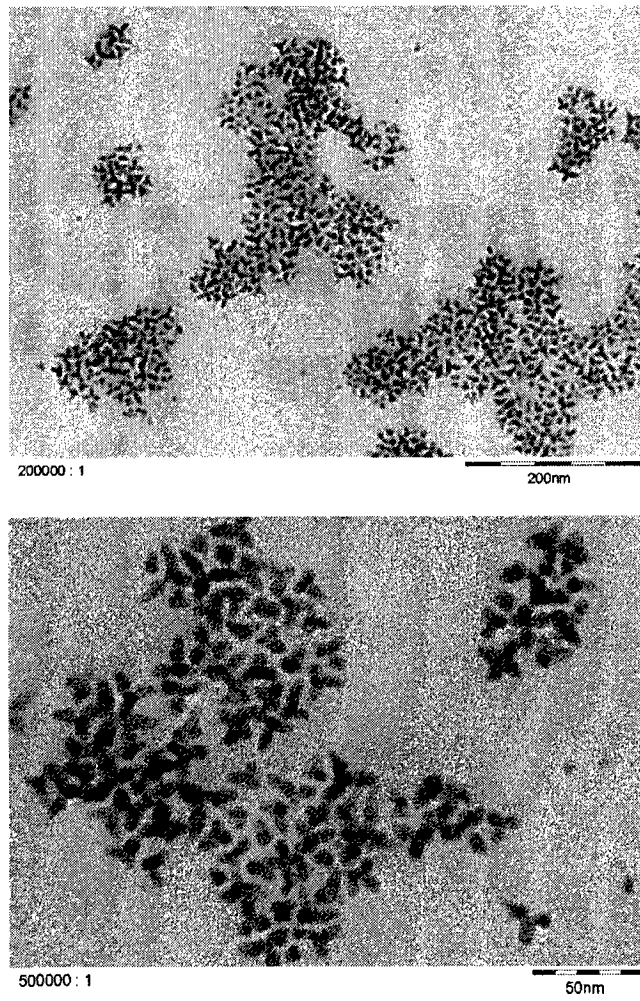


图 5

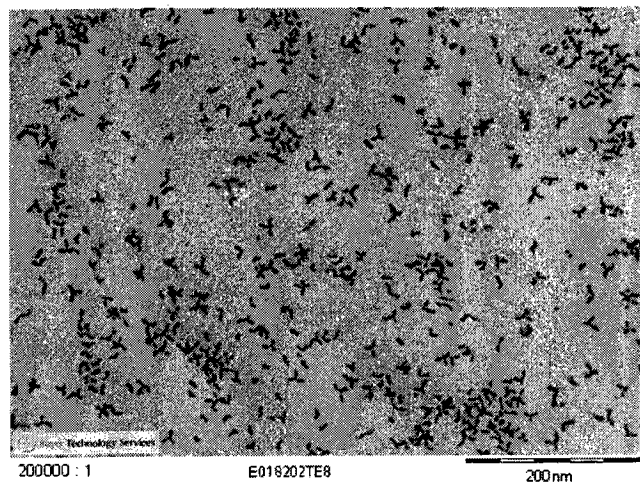


图 6

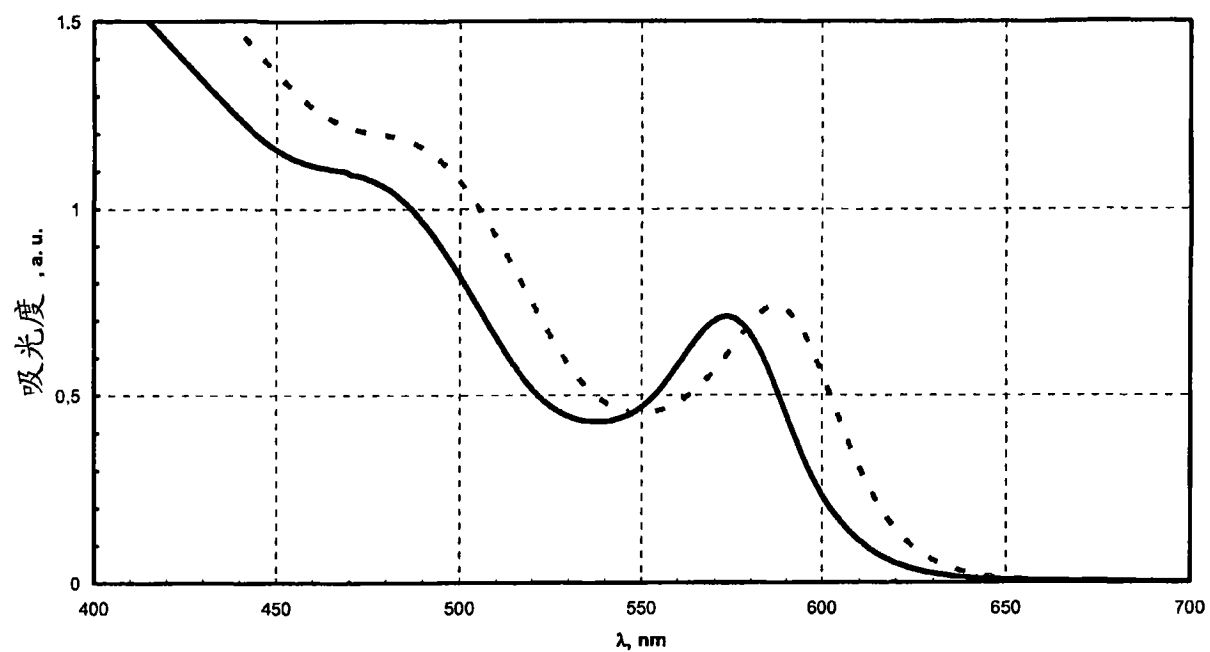


图 7

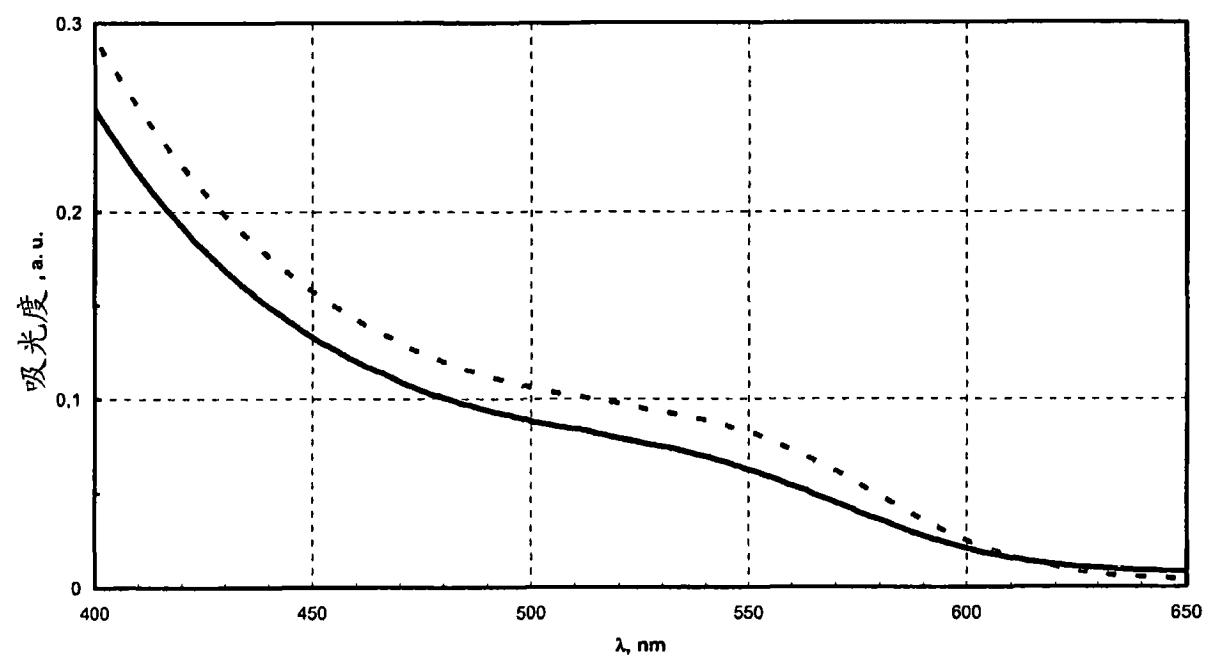


图 8

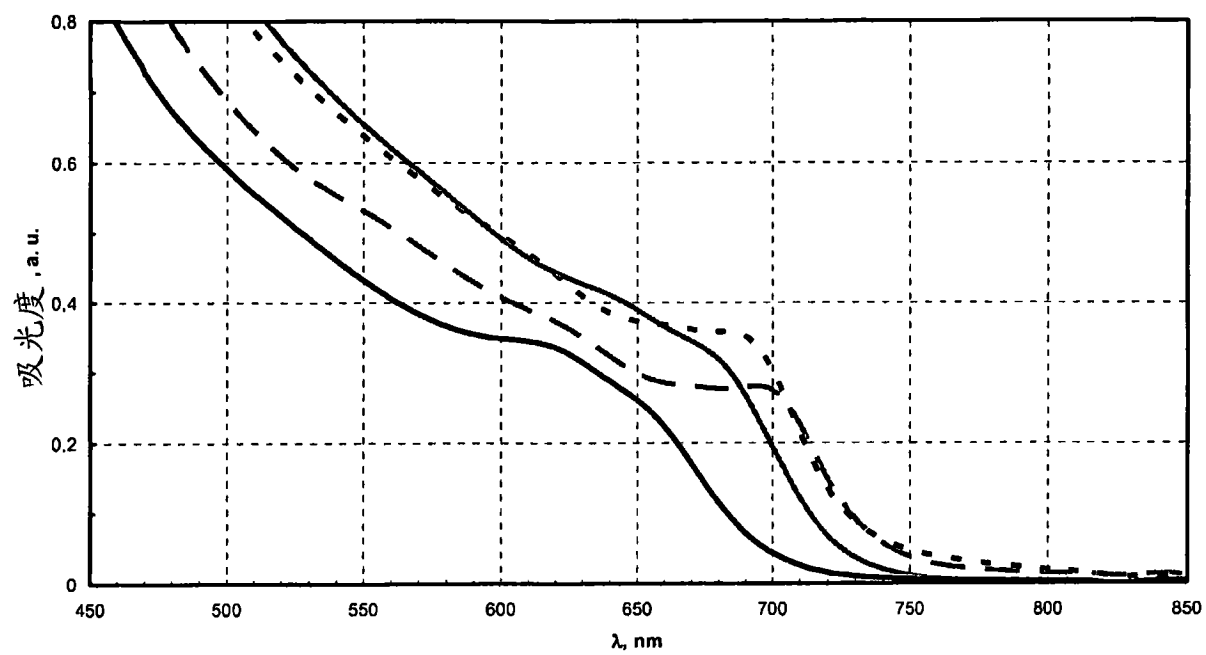


图 9