

(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 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/108080 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 11/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/109078

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 29 日 (29.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811432328.5 2018 年 11 月 28 日 (28.11.2018) 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: **程陆玲 (CHENG, Luling)**; 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)。**杨一行 (YANG,**

Yixing); 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, 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,

(54) **Title:** LIGAND EXCHANGE METHOD FOR QUANTUM DOT, AND QUANTUM DOT COMPLEX

(54) 发明名称: 一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物

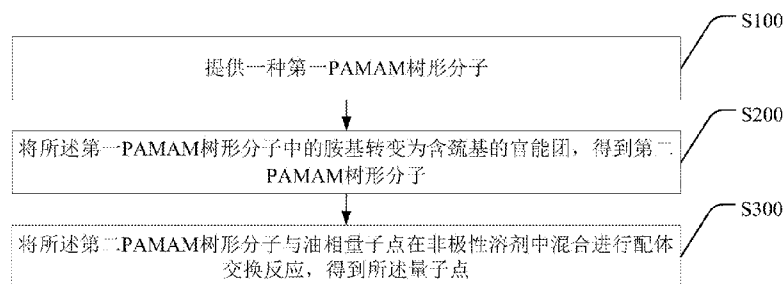


图 1

S100 Provide a first PAMAM dendrimer
S200 Convert an amino group in the first PAMAM dendrimer into a functional group containing a sulfhydryl group to obtain a second PAMAM dendrimer
S300 Mix the second PAMAM dendrimer with an oil-phase quantum dot in a non-polar solvent for a ligand exchange reaction to obtain a quantum dot

(57) **Abstract:** Disclosed are a ligand exchange method for a quantum dot, and a quantum dot complex. The ligand exchange method for a quantum dot comprises the steps: providing a first PAMAM dendrimer; converting an amino group in the first PAMAM dendrimer into a functional group containing a sulfhydryl group to obtain a second PAMAM dendrimer; and mixing the second PAMAM dendrimer with an oil-phase quantum dot in a non-polar solvent for ligand exchange to obtain a quantum dot. According to the present application, the second PAMAM dendrimer is bound to the surface of a quantum dot by means of a ligand exchange reaction; thus, both the stability and the solubility of the quantum dot can be improved.

(57) **摘要:** 公开一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物, 其中, 所述量子点的配体交换方法包括步骤: 提供一种第一 PAMAM 树形分子; 将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基的官能团, 得到第二 PAMAM 树形分子; 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合进行配体交换, 得到所述量子点。本公开通过配体交换反应使第二 PAMAM 树形分子结合在量子点表面, 可同时实现改善量子点的稳定性和溶解性。

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))。

一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物

技术领域

本公开涉及量子点领域，尤其涉及一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物。

背景技术

量子点因其作为一种最具有应用前景的纳米材料而备受关注，量子点的应用对其稳定性和溶解性具有较高的要求。

改善量子点的稳定性和溶解性的方式有很多，其中改变量子点稳定性的方式主要有：制备核壳结构的量子点，或在量子点外层生长一层二氧化硅壳层等；改变量子点溶解性的方式主要有：在量子点表面结合一些溶解性较佳的配体来改善量子点的溶解性。然而，现有技术中并没有一种能够同时改善量子点稳定性和溶解性的技术手段，因此现有技术还有待于改进。

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量子点的配体交换方法及一种量子点复合物，旨在解决现有技术不能同时改善量子点稳定性和溶解性的问题。

本公开的技术方案如下：

一种量子点的配体交换方法，其中，包括步骤：

提供一种第一 PAMAM 树形分子；

将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基官能团，得到第二 PAMAM 树形分子；

将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合进行配体交换，得到所述量子点。

一种量子点复合物，其中，包括量子点和结合在所述量子点表面的配体，所述配体为末梢官能团全部或部分为巯基的 PAMAM 树形分子。

有益效果：本公开提供一种量子点的配体交换方法，通过配体交换反应使第二 PAMAM 树形分子结合在量子点表面，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团具有一定的电荷效应，且相互官能团之间具有一定的分子间作用力和静电力，这能够使得整个第二 PAMAM 树形分子舒展开并保持树形结构状态，而且外围密集的巯基官能团分子也会阻碍空气中的氧进入到第二 PAMAM 树形分子腔体内，因此利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，能够有效地改善量子点的稳定性；另外，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子的外围含有大量的巯基官能团，其中只有一小部分参与油相量子点的配体交换，而大部分的巯基官能团都未参与配体交换，因此，利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，还能够有效地改善量子点的溶解性。

附图说明

图 1 为本公开一种量子点的配体交换方法较佳实施例的流程图。

具体实施方式

本公开提供一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物，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。

请参阅图 1，本公开提供一种量子点的配体交换方法较佳实施例的流程图，其中，如图所示，包括步骤：

S100、提供一种第一 PAMAM 树形分子；

S200、将第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基官能团，得到第二 PAMAM 树形分子；

S300、将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合进行配体交换，得到所述量子点。

本实施例提供的方法能够同时实现改善油相量子点的稳定性和溶解性。实现上述效

果的机理具体如下：

由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团具有一定的电荷效应，且相互官能团之间具有一定的分子间作用力和静电力，这能够使得整个第二 PAMAM 树形分子舒展开并保持树形结构状态，而且外围密集的巯基官能团分子也会阻碍空气中的氧进入到第二 PAMAM 树形分子腔体内，因此利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，能够有效地改善量子点的稳定性；另外，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子的外围含有大量的巯基官能团，其中只有一小部分参与油相量子点的配体交换，而大部分的巯基官能团都未参与配体交换，因此，利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，还能够有效地改善量子点的溶解性。

在一些实施方式中，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代第一 PAMAM 树形分子(G1)、第二代第一 PAMAM 树形分子(G2)、第三代第一 PAMAM 树形分子(G3)、第四代第一 PAMAM 树形分子(G4)、第五代第一 PAMAM 树形分子(G5)、第六代第一 PAMAM 树形分子(G6)、第七代第一 PAMAM 树形分子(G7)、第八代第一 PAMAM 树形分子(G8)、第九代第一 PAMAM 树形分子(G9)和第十代第一 PAMAM 树形分子(G10)等中的一种或多种，但不限于此。

具体来讲，所述 PAMAM（聚酰胺-胺）树形分子是由不同的分子单元 A（乙二胺）和分子单元 B（丙烯酸甲酯）反应得到，所述第一 PAMAM 树形分子可由发散法合成，第一步由乙二胺和丙烯酸甲酯反应生成羧酸酯，第二步将得到的羧酸酯与过量的乙二胺反应，经过上述两步反应后即可制得第一代第一 PAMAM 树形分子，重复上述两步反应即可得到更高代数的第一 PAMAM 树形分子。不同代数的第一 PAMAM 树形分子所含有的分子单元 A 和分子单元 B 的通式为： $A(2^n + 2^{n-1} + \dots + 2^{n-3}) + B(2^{n+1} + 2^n + \dots + 2^{n-1})$ ，其中 n 的取值为 3-10；另外，第一代第一 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 $A+4B$ ，第二代第一 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 $5A+8B$ 。

在一些实施方式中，将所述第一 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂后加入端基修饰

剂,使所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应,得到末梢官能团为巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子。

在一些实施方式中,所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第四代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

本实施例中,所述第一 PAMAM 树形分子分散在极性溶剂中后具有较高的空间位阻效应,当所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应后,可得到末梢官能团为巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子,所述第二 PAMAM 树形分子分散在非极性溶剂中也具有较高的空间位阻效应,可有效隔绝空气中的氧气。

在一些实施方式中,所述极性分子选自甲醇、水或乙醇中的一种,但不限于此。

在一些实施方式中,所述端基修饰剂选自对巯基苯磺酰氯类有机分子或巯基羧酸酯类有机分子中的一种,其中,所述对巯基苯磺酰氯类有机分子选自对巯基苯磺酰氯、邻巯基苯磺酰氯和间巯基苯磺酰氯中的一种或多种,但不限于此。所述巯基羧酸酯类有机分子选自巯基辛酸甲酯、巯基十二酸甲酯、巯基十四酸甲酯、巯基十八酸甲酯、巯基辛酸乙酯、巯基十二酸乙酯、巯基十四酸乙酯和巯基十八酸乙酯中的一种或多种,但不限于此。作为举例,当向所述第一 PAMAM 树形分子溶液中加入的端基修饰剂为对巯基苯磺酰氯时,其反应式为: $\text{Dendrimer-NH}_2 + \text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SOOCl} \rightarrow \text{Dendrimer-NHOS-C}_6\text{H}_4\text{-HS} + \text{HCl}$; 当向所述第一 PAMAM 树形分子溶液中加入的端基修饰剂为巯基辛酸甲酯时,其反应式为: $\text{Dendrimer-NH}_2 + \text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SOOCl} \rightarrow \text{Dendrimer-NHOS-C}_6\text{H}_4\text{-HS} + \text{HCl}$, 其中,所述 Dendrimer-NH₂ 为第一代至第十代第一 PAMAM 树形分子中的一种。可以理解的是,在一些实施例中,采用端基修饰剂将所述第一 PAMAM 树形分子中的全部或者部分胺基转变为含巯基的官能团。具体不同的实验条件导致转变的数量不同,但不应理解成对本公开保护范围的限制。

通过上述实施例可知,所述经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子不会因为端基修饰剂的不同而改变第一 PAMAM 树形分子的形貌结构,并且经过改性处理后的第二 PAMAM 树形分子外围具有较多的巯基官能团,从而使所述第二 PAMAM 树形分子具有较强的非极性和阻碍水氧的效果。

在一些实施方式中，按照预定比例将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合，使所述第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团与所述油相量子点发生配体交换反应，得到所述量子点。

在本实施例中，由于所述第一 PAMAM 树形分子随着代数的增加，其在经过改性处理后得到的第二 PAMAM 树形分子外围所含有的巯基的数量也增加，因此所述第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点进行配体交换反应的用量关系与所述第一 PAMAM 树形分子的代数有关。当所述第一 PAMAM 树形分子为第一代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第一代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 5-10mmol: 100mg 时，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第二代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第二代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第三代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第三代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第四代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第四代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 3.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第五代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第五代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 3-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第六代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第六代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 2.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第七代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第七代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 2-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一代 PAMAM 树形分子为第八代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第八代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油

相量子点的质量比为 1.5-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点
在非极性溶剂中混合。当所述第一 PAMAM 树形分子为第九代第一 PAMAM 树形分子
时, 按所述第九代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 1-10mmol:
100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。当所述第一
PAMAM 树形分子为第十代第一 PAMAM 树形分子时, 按所述第十代第一 PAMAM 树
形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 0.5-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树
形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

在一些实施方式中, 在惰性气氛下, 在 25-200℃的条件下, 将所述第二 PAMAM 树
形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合, 使所述第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官
能团与所述油相量子点发生配体交换反应 30-60min, 得到所述量子点。

在本实施例中, 所述油相量子点表面的配体可以为含磷配体、羧酸盐配体和脂肪胺
配体中的一种或多种。由于巯基的结合力强于羧基、胺基和磷基, 因此, 在 25-200℃的
条件下将含巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点在非极性溶剂混合
时, 因为巯基与量子点表面的结合能力强于其它基团, 所述第二 PAMAM 树形分子末梢
的巯基官能团能够与油相量子点表面的原有配体(例如: 含磷配体、含磷配体和脂肪胺
配体)发生配体交换反应, 使得所述第二 PAMAM 树形分子结合在油相量子点的表面。

也就是说, 当所述第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点发生配体交换反应后,
量子点表面相当于包裹了一层第二 PAMAM 树形分子, 由于所述第二 PAMAM 树形分
子外围具有较多的巯基官能团, 从而使所述第二 PAMAM 树形分子具有较强的非极性和
阻碍水氧的效果, 因此通过在所述量子点外围包裹一层油溶性 PAMMA 树形分子可同时
有效改善量子点的稳定性和溶解性。

在一些实施方式中, 所述含磷配体选自三辛基磷、三辛基氧化磷、双二苯基磷甲烷、
双二苯基磷乙烷、双二苯基磷丙烷、双二苯基磷丁烷、双二苯基磷乙烷之氧化物和二
苯基磷吡啶中的一种或多种, 但不限于此。所述羧酸盐配体为碳原子数大于等于 8 的羧
酸盐配体, 例如为辛酸盐、癸酸盐、十四酸盐、硬脂酸盐和油酸盐中的一种或多种, 但
不限于此。所述脂肪胺配体选自正己胺、辛胺、十二胺和二丙胺中的一种或多种, 但不

限于此。

在一些实施方式中，所述油相量子点选自二元相量子点、三元相量子点和四元相量子点中的一种或多种，但不限于此。作为举例，所述二元相量子点选自 CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe 和 HgS 中的一种或多种，但不限于此。所述三元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 、 $Zn_xSe_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te$ 和 $PbSe_xS_{1-x}$ 中的一种或多种，但不限于此。所述四元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S/ZnSe$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S/ZnS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnS$ 、 $CuInSeS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te/ZnS$ 和 $PbSe_xS_{1-x}/ZnS$ 中的一种或多种，但不限于此。

在一些实施方式中，所述非极性溶剂选自甲苯、氯苯正己烷、正辛烷和氯仿中的一种或多种，但不限于此。

本公开实施例还提供一种量子点复合物，其中，所述量子点和结合在所述量子点表面的配体，所述配体为末梢官能团全部或部分为巯基的 PAMAM 树形分子。

综上所述，本公开提供一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物，通过配体交换反应使第二 PAMAM 树形分子结合在量子点表面，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团具有一定的电荷效应，且相互官能团之间具有一定的分子间作用力和静电力，这能够使得整个第二 PAMAM 树形分子舒展开并保持树形结构状态，而且外围密集的巯基官能团分子也会阻碍空气中的氧进入到第二 PAMAM 树形分子腔体内，因此利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，能够有效地改善量子点的稳定性；另外，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子的外围含有大量的巯基官能团，其中只有一小部分参与油相量子点的配体交换，而大部分的巯基官能团都未参与配体交换，因此，利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，还能够有效地改善量子点的溶解性。

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、一种量子点的配体交换方法，其特征在于，包括步骤：

提供一种第一 PAMAM 树形分子；

将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基的官能团，得到第二 PAMAM 树形分子；

将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合进行配体交换反应，得到所述量子点。

2、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第十代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

3、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第四代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

4、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基的官能团，得到第二 PAMAM 树形分子的步骤包括：

将所述第一 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂后加入端基修饰剂，使所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应，得到末梢官能团为巯基的第二 PAMAM 树形分子。

5、根据权利要求 4 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述端基修饰剂选自对巯基苯磺酰氯类有机分子或巯基羧酸酯类有机分子中的一种。

6、根据权利要求 5 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述对巯基苯磺酰氯类有机分子选自对巯基苯磺酰氯、邻巯基苯磺酰氯和间巯基苯磺酰氯中的一种或多种。

7、根据权利要求 5 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述巯基羧酸酯类有机分子选自巯基辛酸甲酯、巯基十二酸甲酯、巯基十四酸甲酯、巯基十八酸甲酯、巯基辛酸乙酯、巯基十二酸乙酯、巯基十四酸乙酯和巯基十八酸乙酯中的一种或多种。

8、根据权利要求 4 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述极性溶剂选自甲醇、水或乙醇中的一种。

9、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述油相量子点选

自二元相量子点、三元相量子点和四元相量子点中的一种或多种。

10、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述二元相量子点选自 CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe 和 HgS 中的一种或多种。

11、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述三元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 、 $Zn_xSe_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te$ 和 $PbSe_xS_{1-x}$ 中的一种或多种。

12、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述四元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S/ZnSe$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S/ZnS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnS$ 、 $CuInSeS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te/ZnS$ 和 $PbSe_xS_{1-x}/ZnS$ 中的一种或多种。

13、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述油相量子点表面的配体选自油酸、油胺、辛胺、三辛基磷、三辛基氧磷、十八烷基磷酸和十四烷基磷酸中的一种或多种。

14、根据权利要求 3 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，当所述第一 PAMAM 树形分子为第一代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第一代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 5-10mmol: 100mg 时，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

15、根据权利要求 3 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，当所述第一 PAMAM 树形分子为第二代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第二代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

16、根据权利要求 3 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，当所述第一 PAMAM 树形分子为第三代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第三代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

17、根据权利要求 3 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，当所述第一 PAMAM 树形分子为第四代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第四代第一 PAMAM 树形分子的

摩尔量与油相量子点的质量比为 3.5-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

18、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法, 其特征在于, 在 25-200℃的条件下, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合反应 30-60min。

19、根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法, 其特征在于, 所述非极性溶剂选自甲苯、氯苯正己烷、正辛烷和氯仿中的一种或多种。

20、一种量子点复合物, 其特征在于, 包括量子点和结合在所述量子点表面的配体, 所述配体为末梢官能团全部或部分为巯基的 PAMAM 树形分子。

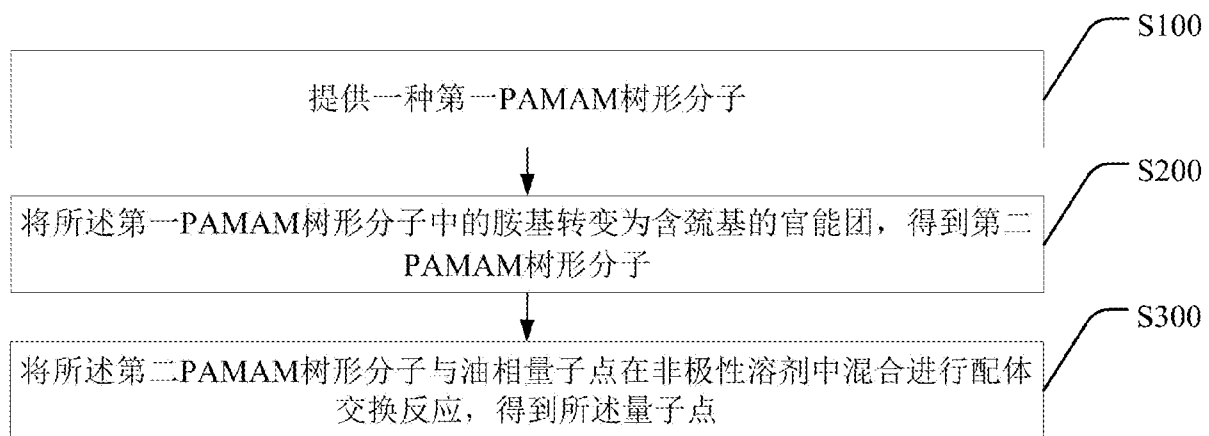


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/109078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/08(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)

C09K11

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)

VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI: 量子点, 配体交换, 树型, 树形, PAMAM, 聚酰胺胺, 巯基, 硫醇, 硫酚, QD, quantum dot, sulfhydryl, thiol, mercapto, ligand exchange

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ADAM. C. W. et al. "Thiolated PAMAM dendrimer-coated CdSe/ZnSe nanoparticles as protein transfection agents" <i>Chemical Communications</i> , No. 15, 16 March 2006 (2006-03-16), pp. 1637-1639	1-20
X	HUANG, Baohua et al. "Dendronization of gold and CdSe/cdS (core-shell) quantum dots with tomalia type, thiol core, functionalized poly(amidoamine) (PAMAM) dendrons" <i>Journal of Luminescence</i> , Vol. 111, No. 4, 08 December 2004 (2004-12-08), pp. 215-223	1-20
A	MANUEL, A. et al. "Inclusion of thiol DAB dendrimer/CdSe quantum dots based in a membrane structure: Surface and bulk membrane modification" <i>Electrochimica Acta</i> , Vol. 89, 06 November 2012 (2012-11-06), pp. 652-659	1-20
A	CN 101294955 A (JILIN UNIVERSITY) 29 October 2008 (2008-10-29) entire document	1-20
A	CN 101695476 A (JILIN UNIVERSITY) 21 April 2010 (2010-04-21) entire document	1-20

☒ 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

05 December 2019

Date of mailing of the international search report

11 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/109078

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1600149 A1 (OREAL) 30 November 2005 (2005-11-30) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/109078

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101294955	A	29 October 2008	None			
CN	101695476	A	21 April 2010	CN	101695476	B	19 October 2011
EP	1600149	A1	30 November 2005	FR	2870731	B1	28 July 2006
				JP	2005350460	A	22 December 2005
				FR	2870731	A1	02 December 2005
				US	2005268405	A1	08 December 2005

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/109078

A. 主题的分类 C09K 11/08 (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) C09K11 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)) VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI: 量子点, 配体交换, 树型, 树形, PAMAM, 聚酰胺胺, 巯基, 硫醇, 硫酚, QD, quantum dot, sulfhydryl, thiol, mercapto, ligand exchange		
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
X	Adam C. Wisher等. "Thiolated PAMAM dendrimer-coated CdSe/ZnSe nanoparticles as protein transfection agents" 《Chem. Commun.》, 第15期, 2006年 3月 16日 (2006 - 03 - 16), 第1637-1639页	1-20
X	Baohua Huang等. "Dendronization of gold and CdSe/cdS (core-shell) quantum dots with tomalia type, thiol core, functionalized poly(amidoamine) (PAMAM) dendrons" 《Journal of Luminescence》, 第111卷, 第4期, 2004年 12月 8日 (2004 - 12 - 08), 第215-223页	1-20
A	Manuel Algarra等. "Inclusion of thiol DAB dendrimer/CdSe quantum dots based in a membrane structure: Surface and bulk membrane modification" 《Electrochimica Acta》, 第89卷, 2012年 11月 6日 (2012 - 11 - 06), 第652-659页	1-20
A	CN 101294955 A (吉林大学) 2008年 10月 29日 (2008 - 10 - 29) 全文	1-20
☒ 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 "D" 申请人在国际申请中引证的文件 "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 2019年 12月 5日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 11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		授权官员 曹雪娇 电话号码 (86-10) 62089657

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 101695476 A (吉林大学) 2010年 4月 21日 (2010 - 04 - 21) 全文	1-20
A	EP 1600149 A1 (OREAL) 2005年 11月 30日 (2005 - 11 - 30) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/109078

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	101294955	A	2008年 10月 29日	无	
CN	101695476	A	2010年 4月 21日	CN	101695476 B 2011年 10月 19日
EP	1600149	A1	2005年 11月 30日	FR	2870731 B1 2006年 7月 28日
				JP	2005350460 A 2005年 12月 22日
				FR	2870731 A1 2005年 12月 2日
				US	2005268405 A1 2005年 12月 8日