



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814169 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480067456.8

(22)申请日 2014.12.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105814169 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据

61/916,962 2013.12.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/070319 2014.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/095032 EN 2015.06.25

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 D·E·沃格尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 张波

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/56(2006.01)

C09K 11/70(2006.01)

C09K 11/88(2006.01)

(56)对比文件

CN 102177095 A, 2011.09.07,

Francisco Fabregat-Santiago et al..Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids.《J. Phys. Chem. C》.2007,第111卷

(续)

审查员 刘维舟

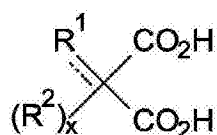
权利要求书3页 说明书17页 附图1页

## (54)发明名称

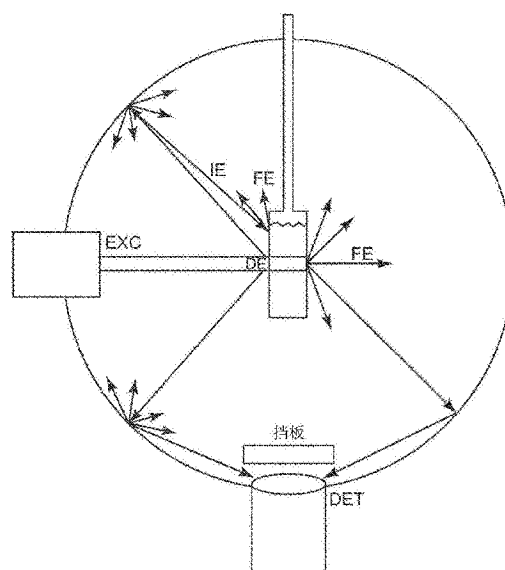
包含丙二酸衍生物的复合纳米粒子

## (57)摘要

本发明提供了一种复合粒子,所述复合粒子包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选地,纳米晶体);以及附着到所述芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物,其中所述丙二酸衍生物(在附着到所述纳米粒子之前)具有下式(I):

(I)其中:R<sup>1</sup>为具有8

个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团,或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团(其中应当理解,C-R<sup>1</sup>为单键或双键);R<sup>2</sup>为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团;并且x为0(得到C=R<sup>1</sup>)或1(得到C-R<sup>1</sup>);并且其中丙二酸衍生物在室温下为液体(在附着到纳米粒子之前)。



[转续页]

[接上页]

**(56)对比文件**

Ujjal K. Gautam et al..Preparation of PbS and PbSe nanocrystals by a new solvothermal route.《Materials Research Bulletin》.2004,第39卷

Peng Wang et al..Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals.《J. Phys. Chem. B》.2003,第

107卷

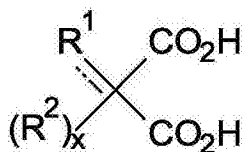
Albena Ivanisevic et al..Linker-Enhanced Binding of Metalloporphyrins to Cadmium Selenide and Implications for Oxygen Detection.《Langmuir》.2000,第16卷

JunYan Gong et al..Fabrication of zinc sulphide hierarchical hollow spheres with photocatalytic property by a mild organic acid-assisted route.《Micro & Nano Letters》.2010,第5卷

1. 一种复合粒子, 包含:

荧光半导体芯/壳纳米粒子; 以及

附着到所述芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物, 其中所述丙二酸衍生物具有下式 (I):



其中:

$\text{R}^1$  为具有 8 个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团, 或者为具有 8 个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团;

$\text{R}^2$  为 H 或具有 1 个或多个碳原子的直链或支链烷基基团; 并且

$x$  为 0 或 1; 并且

其中所述丙二酸衍生物在室温下为液体。

2. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述芯包含第一半导体材料, 并且所述壳包含不同于所述第一半导体材料的第二半导体材料。

3. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述芯包含金属磷化物或金属硒化物。

4. 根据权利要求 3 所述的复合粒子, 其中所述芯包含 InP 或 CdSe。

5. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述壳包含含锌化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述壳为多层壳。

7. 根据权利要求 6 所述的复合粒子, 其中所述多层壳包含包覆所述芯的内壳, 其中所述内壳包含硒化锌和硫化锌。

8. 根据权利要求 7 所述的复合粒子, 其中所述多层壳包含包覆所述内壳的外壳, 其中所述外壳包含硫化锌。

9. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中  $x$  为 0。

10. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中  $x$  为 1。

11. 根据权利要求 10 所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^2$  基团为 H。

12. 根据权利要求 10 所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^2$  为具有至多 20 个碳原子的直链或支链烷基基团。

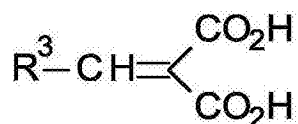
13. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^1$  为具有至多 20 个碳原子的直链或支链烷基基团。

14. 根据权利要求 10 所述的复合粒子, 其中每个  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地为支链烷基基团。

15. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述丙二酸衍生物能够在室温下以至少 1 重量% 的量溶于非极性有机溶剂中。

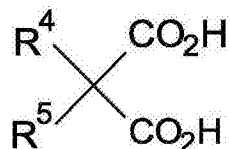
16. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中附着到所述芯/壳纳米粒子外表面的所述丙二酸衍生物是式 (I) 的化合物的混合物。

17. 根据权利要求 1 所述的复合粒子, 其中所述丙二酸衍生物具有下式 (II):



其中 $\text{R}^3$ 为具有8个或更多个碳原子的支链烷基基团。

18. 根据权利要求1所述的复合粒子,其中所述丙二酸衍生物具有下式(III):

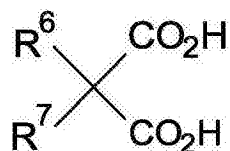


其中:

$\text{R}^4$ 为具有10个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且

$\text{R}^5$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。

19. 根据权利要求1所述的复合粒子,其中所述丙二酸衍生物具有下式(IV):

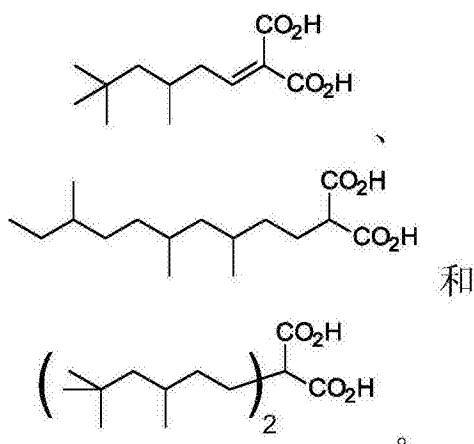


其中:

$\text{R}^6$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且

$\text{R}^7$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团。

20. 根据权利要求1所述的复合粒子,其中所述丙二酸衍生物选自:



21. 一种复合粒子,包含:

荧光半导体芯/壳纳米粒子,所述芯/壳纳米粒子包含:

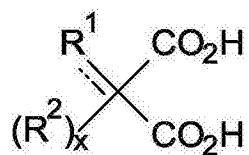
InP芯;

包覆所述芯的内壳,其中所述内壳包含硒化锌和硫化锌;以及

包覆所述内壳的外壳,其中所述外壳包含硫化锌;以及

附着到所述芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物,其中所述丙二酸衍生物具有下式

(I):



其中：

R<sup>1</sup>为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团，或者为具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团；

R<sup>2</sup>为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团；并且

x为0或1；并且

其中所述丙二酸衍生物在室温下为液体。

## 包含丙二酸衍生物的复合纳米粒子

### 背景技术

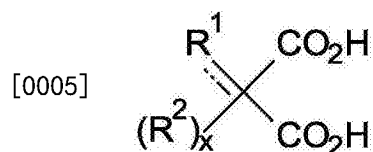
[0001] 量子点增强膜(QDEF)被用作LCD显示器的光源。红光和绿光量子点在QDEF中与蓝光LED一起用作光源以发出全光谱颜色。其优点在于,与典型LCD显示器相比提升了色域,并且与LED显示器相比保持了低能耗。

[0002] 一旦量子点被合成,就会用有机配体对它们进行处理,该有机配体结合到量子点的外部表面。用有机配体稳定的胶态量子点纳米粒子(优选地,纳米晶体)可由于表面陷阱钝化、对溶剂或聚合物基质中的分散稳定性的控制、针对聚合和降解的稳定化、以及对合成过程中纳米粒子(优选地,纳米晶体)生长动力学特性的影响,而具有改善的量子产率。因此,对于实现QDEF的最佳量子产率、可加工性及功能寿命而言,优化有机配体很重要。

### 发明内容

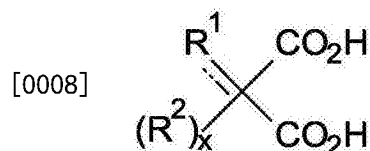
[0003] 本公开提供了复合粒子,该复合粒子能够产生荧光并且适合用于量子点增强膜中。

[0004] 在一个方面,本公开提供了一种复合粒子,该复合粒子包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选地,纳米晶体);以及附着到芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物。丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(I)。



[0006] 在式(I)中,R<sup>1</sup>为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团,或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团(其中,应当理解,C-R<sup>1</sup>(R<sup>1</sup>与相邻碳原子之间的键)为单键或双键)。基团R<sup>2</sup>为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。变量x为0(得到C=R<sup>1</sup>)或1(得到C-R<sup>1</sup>)。丙二酸衍生物在室温下为液体(在附着到纳米粒子之前)。

[0007] 在一个方面,本公开提供了一种复合粒子,该复合粒子包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选地,纳米晶体);以及附着到芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物。荧光半导体芯/壳纳米粒子包括:InP芯;包覆该芯的内壳,其中内壳包含硒化锌和硫化锌;以及包覆内壳的外壳,其中外壳包含硫化锌。丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(I)。



[0009] 在式(I)中,R<sup>1</sup>为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团,或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团(其中,应当理解,C-R<sup>1</sup>(R<sup>1</sup>与相邻碳原子之间的键)为单键或双键)。基团R<sup>2</sup>为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。变量x为0(得到C=R<sup>1</sup>)或1(得到C-R<sup>1</sup>)。丙二酸衍生物在室温下为液体(在附着到纳米粒子之前)。

[0010] 这些复合粒子可以用在用于光学显示器的涂层和膜中。荧光半导体纳米粒子在受

到第一波长的光激发时发出第二波长的光的荧光信号,所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

[0011] 如本文所用,术语“复合粒子”是指纳米粒子,该纳米粒子通常为芯/壳纳米粒子(优选地,纳米晶体)的形式,并且在纳米粒子的表面上具有不能通过普通溶解从表面去除的任何相联的有机涂层或其他材料。此类复合粒子可用作“量子点”,所述量子点由于使用半导体材料而在近紫外线(UV)到远红外线(IR)范围内具有可调发射。

[0012] 术语“纳米粒子”是指平均粒径在0.1至1000纳米范围内的粒子,例如0.1至100纳米范围内或1至100纳米范围内。术语“直径”不仅指大致球形的粒子的直径,而且还指沿结构的最短轴线的距离。用于测量平均粒径的合适技术包括例如扫描隧道显微镜、光散射和透射电子显微镜技术。

[0013] 纳米粒子的“芯”被理解为意指尚未施加壳的纳米粒子(优选地,纳米晶体)或者意指芯/壳纳米粒子的内部部分。纳米粒子的芯可具有均一的组成或者其组成可随其在芯内的深度而不同。已知有许多材料用于芯纳米粒子中,并且在本领域中已知有许多方法用于将一个或多个壳施加到芯纳米粒子。芯具有与所述一个或多个壳不同的组成。芯通常具有与芯/壳纳米粒子的壳不同的化学组成。

[0014] 如本文所用,术语“光化辐射”是指电磁波谱中任意波长范围的辐射。光化辐射通常在紫外线波长范围上、可见光波长范围上、红外线波长范围上、或它们的组合。可以使用本领域中已知的任何合适的能量源来提供光化辐射。

[0015] 术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求中出现这些术语的地方不具有限制的含义。此类术语将理解为暗示包括所陈述的步骤或要素或者步骤或要素组,但不排除任何其他步骤或要素或者步骤或要素组。所谓“由...组成”是指包括并且限于短语“由...组成”随后的内容。因此,短语“由...组成”指示列出的要素为需要的或强制的,并且不可存在在其他要素。所谓“基本上由...组成”是指包括在该短语之后所列出的任何要素,并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列要素规定的活性或作用的其他要素。因此,短语“基本上由...组成”指示所列要素是所需的或强制性的,但其他要素是任选的并且可存在或可不存在,取决于它们是否实质上影响所列要素的活性或作用。

[0016] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开的权利要求。然而,在相同的情况或其他情况下,其他权利要求也可能是优选的。此外,对一个或多个优选的权利要求的表述并不意味着其他权利要求是不可用的,并且并非旨在将其他权利要求排除在本公开的范围之外。

[0017] 在本申请中,术语诸如“一个”、“一种”、“该”和“所述”并非仅旨在指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”、“该”和“所述”与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“...中的至少一个(种)”和“包含...中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。

[0018] 如本文所用,术语“或”通常按其通常的意义使用,包括“和/或”,除非内容清楚地指出并非如此。

[0019] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任何两个或更多的组合。

[0020] 另外,本文所有数值假定通过术语“约”修饰,并且优选地通过术语“精确地”修饰。

如本文所用,关于测得的量,术语“约”指测得的量中如进行测量并一定程度地小心的技术人员将预期的与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。

[0021] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。在本文中,“至多”某个数字(例如,15)包括该数字(例如,15)在内。

[0022] 如本文所用,术语“室温”是指约20℃至约25℃,或约22℃至约25℃的温度。

[0023] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个所公开的实施方案或每种实施方式。以下具体实施方式更为具体地举例说明了例示性实施方案。在本专利申请的全文的若干处,通过示例列表提供了指导,这些示例可以各种组合使用。在每种情况下,引用的列表都只用作代表性的组,并且不应理解为排他性列表。

## 附图说明

[0024] 图1是用于使用Hamamatsu Quantaurus光谱仪在经改良的积分球中获得绝对量子产率(QY)测量结果的系统的示意图。

## 具体实施方式

[0025] 本公开提供了包含荧光半导体纳米粒子的复合粒子,所述荧光半导体纳米粒子受到光化辐射激发时能发出荧光。这些复合粒子可以用在用于光学显示器的涂层和膜中。

[0026] 荧光半导体纳米粒子在受到适当激发时发出荧光信号。当受到第一波长的光化辐射激发时,荧光半导体纳米粒子发出第二波长光化辐射的荧光,所述第一波长比第二波长短。在一些实施方案中,荧光半导体纳米粒子在暴露于电磁波谱紫外线区域中的波长的光时能发出电磁波谱可见光区域的荧光。在其他实施方案中,荧光半导体纳米粒子在电磁波谱的紫外线或可见光区域中受到激发时能发出红外线区域的荧光。在其他实施方案中,荧光半导体纳米粒子在受到紫外线区域中更短波长的光激发时能发出紫外线区域的荧光,在受到可见光区域中更短波长的光激发时能发出可见光区域的荧光,或者在受到红外线区域中更短波长的光激发时能发出红外线区域的荧光。荧光半导体纳米粒子通常能够发出一定波长范围内的荧光,所述波长范围诸如为至多1200纳米(nm)、或至多1000nm、至多900nm或至多800nm的波长。例如,荧光半导体纳米粒子通常能够发出400至800纳米范围内的荧光。

[0027] 纳米粒子的平均粒径为至少0.1纳米(nm)、或至少0.5nm、或至少1nm。纳米粒子的平均粒径为至多1000nm、或至多500nm、或至多200nm、或至多100nm、或至多50nm、或至多20nm、或至多10nm。半导体纳米粒子,具体地讲尺寸在1-10nm的范围内的半导体纳米粒子,已作为一类最具前景的先进材料用于前沿技术。

[0028] 半导体材料包含元素周期表的2族至16族、12族至16族、13族至15族、14族至16族以及14族半导体元素或复合物(使用1-18的现代族编号系统)。一些合适的量子点包含金属磷化物、金属硒化物、金属碲化物或金属硫化物。示例性半导体材料包括但不限于Si、Ge、Sn、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、CaS、CaSe、CaTe、SrS、

SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、以及两种或更多种此类半导体的适当组合。这些半导体材料可用于芯、所述一个或多个壳层、或者这两者。

[0029] 在某些实施方案中,示例性金属磷化物量子点包含磷化铟和磷化镓,示例性金属硒化物量子点包括硒化镉、硒化铅和硒化锌,示例性金属硫化物量子点包括硫化镉、硫化铅和硫化锌,示例性金属碲化物量子点包括碲化镉、碲化铅和碲化锌。其他合适的量子点包含砷化镓和磷化铟镓。示例性半导体材料可从美国纽约州特洛伊市的Evident科技公司(Evident Technologies, Troy, NY)商购获得。

[0030] 对于量子点的许多应用,在选择材料时通常考虑两个因素。第一个因素是吸收和发出可见光的能力。这一考虑使InP成为高度理想的基材。第二个因素是材料的光致发光效率(量子产率)。一般来讲,12族至16族量子点(诸如硒化镉)具有比13族至15族量子点(诸如InP)更高的量子产率。先前制备的InP芯的量子产率非常低(<1%),因此已尝试探寻用InP作为芯来制备芯/壳结构并且用更高的带隙(例如,ZnS)作为壳来制备另一种半导体复合物,以提高量子产率。

[0031] 因此,本公开的荧光半导体纳米粒子(例如,量子点)包括芯以及至少部分地围绕芯的壳。芯/壳纳米粒子可具有两个不同的层,即半导体或金属芯以及围绕芯的由绝缘或半导体材料制成的壳。芯往往包含第一半导体材料,而壳往往包含不同于第一半导体材料的第二半导体材料。例如,第一12族至16族(例如,CdSe)半导体材料可存在于芯中,而第二12族至16族(例如,ZnS)半导体材料可存在于壳中。

[0032] 在本公开的某些实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟(InP)、磷化镓(GaP)、磷化铝(AlP))、金属硒化物(例如,硒化镉(CdSe)、硒化锌(ZnSe)、硒化镁(MgSe))、或金属碲化物(例如,碲化镉(CdTe)、碲化锌(ZnTe))。在某些实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟)或金属硒化物(例如,硒化镉)。在本公开的某些优选实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟)。

[0033] 壳可以为单层或多层。在一些实施方案中,壳为多层壳。壳可包含本文所述的芯材料中的任一种。在某些实施方案中,壳材料可为带隙能高于半导体芯的半导体材料。在其他实施方案中,合适的壳材料可相对于半导体芯具有良好的导带和价带偏差,并且在一些实施方案中,其导带可比芯的导带高,其价带可比芯的价带低。例如,在某些实施方案中,发出可见光区域能量的半导体芯,诸如CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、InP或GaAs,或者发出近红外线区域能量的半导体芯,诸如InP、InAs、InSb、PbS或PbSe,可涂覆有具有紫外线区域带隙能的壳材料,诸如ZnS、GaN和镁的硫属化合物(诸如MgS、MgSe和MgTe)。在其他实施方案中,发出近红外线区域的光的半导体芯可涂覆有具有可见光区域带隙能的材料,诸如CdS或ZnSe。

[0034] 芯/壳纳米粒子的形成可通过多种方法来执行。可用于制备半导体芯的合适的芯前体和壳前体在本领域中是已知的,并且可包含2族元素、12族元素、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、以及它们的盐形式。例如,第一前体可包含金属盐( $M^{+}X^{-}$ ),包括金属原子( $M^{+}$ ),诸如Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Al、Pb、Ge、Si,或盐和抗衡离子( $X^{-}$ ),或有机金属物质,诸如二烷基金属络合物。带涂层的半导体纳米晶体芯和芯/壳纳米晶体的制备可见于例如Dabbousi et al. (1997) J. Phys. Chem. B101:9463 (Dabbousi等人,《物理化学杂志B》,1997年,第101卷第9463页); Hines et al. (1996) J. Phys. Chem. 100:468-471 (Hines等

人,《物理化学杂志》,1996年,第100卷第468-471页);Peng et al. (1997) J. Amer. Chem. Soc. 119:7019-7029 (Peng等人,《美国化学协会杂志》,1997年,第119卷第7019-7029页);以及美国专利No. 8,283,412 (Liu等人) 和国际公布No. WO 2010/039897 (Tulsky等人)。

[0035] 在本公开的某些优选实施方案中,壳包含金属硫化物(例如,硫化锌或硫化镉)。在某些实施方案中,壳包含含锌化合物(例如,硫化锌或硒化锌)。在某些实施方案中,多层壳包括包覆芯的内壳,其中内壳包含硒化锌和硫化锌。在某些实施方案中,多层壳包括包覆内壳的外壳,其中外壳包含硫化锌。

[0036] 在一些实施方案中,壳/芯纳米粒子的芯包含金属磷化物,诸如磷化铟、磷化镓或磷化铝。壳包含硫化锌、硒化锌或它们的组合。在一些更具体的实施方案中,芯包含磷化铟,并且壳为由内壳和外壳组成的多层,内壳包含硒化锌和硫化锌两者,外壳包含硫化锌。

[0037] 壳的厚度在各个实施方案中可以有所不同,并且能够影响荧光波长、量子产率、荧光稳定性、以及纳米晶体的其他光稳定性特征。技术人员可以选择适当的厚度以实现所需的特性,并且可修改制备芯/壳纳米粒子的方法以实现壳的适当厚度。

[0038] 本公开的荧光半导体纳米粒子(即,量子点)的直径可影响荧光波长。量子点的直径往往与荧光波长成正比。例如,平均粒径为约2至3纳米的硒化镉量子点往往发出可见光谱的蓝光或绿光区域的荧光,而平均粒径为约8至10纳米的硒化镉量子点往往发出可见光谱的红光区域的荧光。

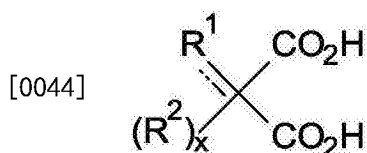
[0039] 用表面改性剂对荧光半导体纳米粒子进行表面改性,以提高它们在液体中的分散性。也就是说,表面改性剂往往增加荧光半导体纳米粒子与非水性溶剂、以及组合物的任何其他组分(例如,聚合材料、聚合材料的前体、或它们的组合)的相容性。

[0040] 表面改性涉及到使荧光半导体纳米粒子与表面改性剂或表面改性剂组合进行组合,所述表面改性剂或表面改性剂组合附着于荧光半导体纳米粒子的表面上,并且修饰荧光半导体纳米粒子的表面特性。在本语境中,“附着”或“被附着”是指表面改性剂与荧光半导体纳米粒子之间的关联,这种关联对于表面改性的粒子而言足够稳定从而适用于这些粒子的预期用途。这种关联可以是物理的(例如,通过吸收或吸附)、化学的(例如,通过共价键、离子键、氢键)、或者这两者的组合。

[0041] 表面改性剂包含用于附着到荧光半导体纳米粒子表面的一个或多个基团,以及用于实现各种功能的一个或多个基团,所述功能诸如用溶剂使粒子相容化、提高材料的量子产率。基团通过例如吸附、吸收、形成离子键、形成共价键、形成氢键、或它们的组合来附着到表面。

[0042] 量子效率(文献中还称为量子产率)是每个被吸收的光子出现的预定事件的数目(例如,针对每个被纳米粒子吸收的光子,由纳米粒子发射的光子数)。因此,本公开的一个一般实施方案提供了显示出45%或更高、或50%或更高、或55%或更高、或60%或更高的量子效率的一组纳米粒子。

[0043] 可用于本公开中的表面改性剂是丙二酸衍生物。此类化合物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(I):



[0045] 其中：

[0046]  $R^1$ 为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团，或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团（其中，应当理解， $C-R^1$ 为单键或双键）；

[0047]  $R^2$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团；并且

[0048]  $x$ 为0（得到 $C=R^1$ ）或1（得到 $C-R^1$ ）（中心碳原子与 $R^1$ 之间的虚线表示，这可以是单键或双键）；并且

[0049] 其中丙二酸衍生物在室温下为液体（在附着到纳米粒子之前）。

[0050] 在式(I)的化合物的某些实施方案中， $x$ 为0。

[0051] 在式(I)的化合物的某些实施方案中， $x$ 为1。

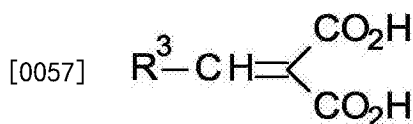
[0052] 在式(I)的化合物的某些实施方案中， $R^1$ 为具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、或至多16个碳原子的直链或支链烷基基团。基团 $R^1$ 具有至少8个碳原子、至少10个碳原子或至少12个碳原子。

[0053] 在式(I)的化合物的某些实施方案中， $R^2$ 为H。

[0054] 在式(I)的化合物的某些实施方案中， $R^2$ 为具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、或至多16个碳原子的直链或支链烷基基团。烷基基团可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、至少3个碳原子、至少4个碳原子或至少6个碳原子。

[0055] 在式(I)的化合物的某些实施方案中，每个 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地为支链烷基基团。

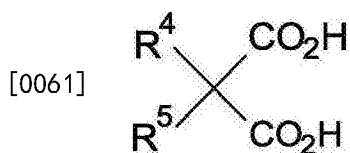
[0056] 在某些实施方案中，丙二酸衍生物（在附着到纳米粒子之前）具有下式(II)：



[0058] 其中 $R^3$ 为具有8个或更多个碳原子的支链烷基基团。式(II)是式(I)的子集，其中 $x$ 为0，并且 $C=R^1$ 相当于 $C=CH-R^3$ 。

[0059] 在式(II)的化合物的某些实施方案中， $R^3$ 为具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多16个碳原子、或至多12个碳原子的支链烷基基团。

[0060] 在某些实施方案中，丙二酸衍生物（在附着到纳米粒子之前）具有下式(III)：



[0062] 其中： $R^4$ 为具有10个或更多个碳原子的支链烷基基团；并且 $R^5$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。式(III)是式(I)的子集，其中 $x$ 为1， $R^5$ 为 $R^2$ 的子集， $R^4$ 为 $R^1$ 的子集。

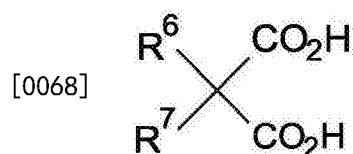
[0063] 在式(III)的化合物的某些实施方案中， $R^4$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0064] 在式(III)的化合物的某些实施方案中， $R^5$ 为H。

[0065] 在式(III)的化合物的某些实施方案中,  $R^5$  为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0066] 在式(III)的化合物的某些实施方案中,  $R^5$  为支链烷基基团。

[0067] 在某些实施方案中, 丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(IV):



[0069] 其中:  $R^6$  为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团; 并且  $R^7$  为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团。式(IV)是式(I)的子集, 其中  $x$  为1,  $R^7$  为  $R^2$  的子集,  $R^6$  为  $R^1$  的子集。

[0070] 在式(IV)的化合物的某些实施方案中,  $R^6$  为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

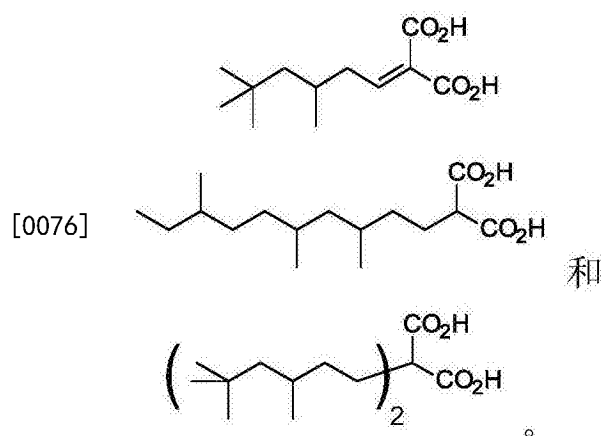
[0071] 在式(IV)的化合物的某些实施方案中,  $R^7$  为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0072] 在某些实施方案中, 丙二酸衍生物在室温下为液体。

[0073] 在某些实施方案中, 丙二酸衍生物能够在室温下以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂(例如, 烷烃、烯烃诸如十八烯、芳香烃诸如甲苯)中。

[0074] 在某些实施方案中, 丙二酸衍生物包含式(I)的化合物的混合物。

[0075] 在某些实施方案中, 式(I)的丙二酸衍生物分别选自以下化合物(V)、(VI)和(VII):



[0077] 应当指出的是, 第二结构(VI)是异构体混合物的代表性结构。

[0078] 可以采用各种方法对荧光半导体纳米粒子进行表面改性。在一些实施方案中, 可以采用类似于美国专利No. 7,160,613 (Bawendi等人) 和No. 8,283,412 (Liu等人) 中所述的工序来添加表面改性剂。例如, 可以将表面改性剂和荧光半导体纳米粒子在高温(例如, 至少50°C、至少60°C、至少80°C或至少90°C)下加热较长时间(例如, 至少1小时、至少5小时、至少10小时、至少15小时、或至少20小时)。

[0079] 如果需要, 可例如通过蒸馏、旋转蒸发、或通过纳米粒子的沉淀以及混合物的离心, 然后进行液体渗析并留下经表面改性的纳米粒子, 从而去除合成过程的任何副产物或表面改性过程中使用的任何溶剂。在一些实施方案中, 在表面改性之后将表面改性的荧光半导体纳米粒子干燥成粉末。在其他实施方案中, 用于表面改性的溶剂与包含纳米粒子的

组合物中使用的任何聚合材料和/或聚合材料的前体相容(即,可混溶)。在这些实施方案中,至少一部分用于表面改性反应的溶剂可以包含在经表面改性的荧光半导体纳米粒子被分散的溶液当中。

[0080] 表面改性剂至少部分地通过减少分散体组合物内聚集的荧光半导体纳米粒子的数目而起作用。形成聚集的荧光半导体纳米粒子可能改变分散体组合物的荧光特性。如本文所用,术语“聚集的”或“聚集”是指荧光半导体纳米粒子的彼此紧密相关的簇或块。聚集粒子的分离通常需要高剪切。相比之下,“凝聚”或“凝聚的”是指往往可归因于电荷中和形成的纳米粒子的组合或簇。应用适度的剪切或选择更相容的溶剂,凝聚通常是可逆的。

[0081] 表面改性剂的添加量足以使荧光半导体纳米粒子的聚集最小化,从而形成这样的分散体组合物,其在不进行分散体的基本搅拌的情况下在可用的时间段上保持分散的状态,或者可以用最少的能量输入很容易地使之再次分散。不受理论的束缚,但据信表面改性剂在空间上阻碍荧光半导体纳米粒子的聚集。优选的是,表面处理不干扰半导体纳米粒子的荧光。

[0082] 本公开的复合纳米粒子(即,经表面改性的荧光半导体纳米粒子)可用于常规电子器件、半导体器件、电气系统、光学系统、消费性电子产品、工业或军用电子器件、以及纳米晶体、纳米线(NW)、纳米棒、纳米管和纳米带技术中。

[0083] 经表面改性的荧光半导体纳米粒子可分散在溶液中,所述溶液包含(a)非水性溶剂和(b)聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。包含在分散体组合物中的任何聚合材料通常可溶于非水性溶剂并形成肉眼观察时无色透明的涂层。同样,包含在分散体组合物中的任何聚合材料的前体可溶于非水性溶剂并形成用人的肉眼观察时无色透明的聚合物涂层。聚合材料通常会提高由分散体组合物制备的涂层的耐久性。

[0084] 示例性聚合材料包括但不限于聚硅氧烷、含氟弹性体、聚酰胺、聚酰亚胺、己内酯、己内酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。聚合材料的合适前体(即,前体材料)包括用于制备上面所列聚合材料的任何前体材料。示例性前体材料包括可聚合成聚丙烯酸酯的丙烯酸酯、可聚合形成聚甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、可聚合形成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺、可聚合形成聚甲基丙烯酰胺的甲基丙烯酰胺、可聚合形成聚酯的环氧树脂和二羧酸、可聚合形成聚醚的二环氧化物、可聚合形成聚氨酯的异氰酸酯和多元醇、或可聚合形成聚酯的多元醇和二羧酸。

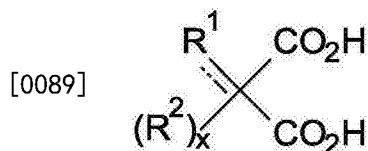
[0085] 分散组合物还可包含表面活性剂(即,均化剂)、聚合引发剂或本领域中已知的其他添加剂。

[0086] 分散体组合物还包括非水性溶剂。本文中所用的术语“非水性”表示没有向组合物中有意加入水。然而,少量的水可能会作为其他组分中的杂质而存在,或者可能作为表面改性处理或聚合过程的反应副产物而存在。选择的非水性溶剂通常与加入到荧光半导体纳米粒子表面上的表面改性剂相容(即,可混溶)。合适的非水性溶剂包括但不限于芳香烃(例如甲苯、苯或二甲苯)、脂族烃诸如烷烃(例如环己烷、庚烷、己烷或辛烷)、醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮)、醛、胺、酰胺、酯(例如乙酸戊酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或乙酸甲氧基丙酯)、二醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、二乙二醇、己二醇或乙二醇醚诸如可从美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公

司 (Dow Chemical, Midland, MI) 以商品名 DOWANOL 商购获得的那些)、醚 (例如, 乙醚)、二甲基亚砷、四甲基砷、卤碳化合物 (例如二氯甲烷、氯仿或氢氟醚)、或它们的组合。

[0087] 提供了各种复合粒子。

[0088] 实施方案1是一种复合粒子, 该复合粒子包括: 荧光半导体芯/壳纳米粒子; 以及附着到芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物, 其中丙二酸衍生物 (在附着到纳米粒子之前) 具有下式 (I):



[0090] 其中:  $\text{R}^1$  为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团, 或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团 (其中应当理解,  $\text{C}-\text{R}^1$  为单键或双键);  $\text{R}^2$  为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团; 并且  $x$  为0 (得到  $\text{C}=\text{R}^1$ ) 或1 (得到  $\text{C}-\text{R}^1$ ); 并且其中丙二酸衍生物在室温下为液体 (在附着到纳米粒子之前)。

[0091] 实施方案2为实施方案1所述的复合粒子, 其中芯包含第一半导体材料, 并且壳包含不同于第一半导体材料的第二半导体材料。

[0092] 实施方案3为实施方案1或2所述的复合粒子, 其中芯包含金属磷化物或金属硒化物。

[0093] 实施方案4为实施方案3所述的复合粒子, 其中芯包含 InP 或 CdSe。

[0094] 实施方案5为实施方案1至4中任一项所述的复合粒子, 其中壳包含含锌化合物。

[0095] 实施方案6为实施方案1至5中任一项所述的复合粒子, 其中壳为多层壳。

[0096] 实施方案7为实施方案6所述的复合粒子, 其中多层壳包括包覆芯的内壳, 其中内壳包含硒化锌和硫化锌。

[0097] 实施方案8为实施方案7所述的复合粒子, 其中多层壳包括包覆内壳的外壳, 其中外壳包含硫化锌。

[0098] 实施方案9为实施方案1至8中任一项所述的复合粒子, 其中丙二酸衍生物能够在室温下以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂中。

[0099] 实施方案10为实施方案1至9中任一项所述的复合粒子, 其中丙二酸衍生物包含式 (I) 的化合物的混合物。

[0100] 实施方案11为实施方案1至10中任一项所述的复合粒子, 其中  $x$  为0。

[0101] 实施方案12为实施方案1至10中任一项所述的复合粒子, 其中  $x$  为1。

[0102] 实施方案13为实施方案12所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^2$  基团为H。

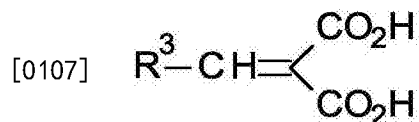
[0103] 实施方案14为实施方案12所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^2$  为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0104] 实施方案15为实施方案1至14中任一项所述的复合粒子, 其中  $\text{R}^1$  为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0105] 实施方案16为实施方案1至15中任一项所述的复合粒子, 其中每个  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地为支链烷基基团 (当  $x$  为1时)。

[0106] 实施方案17为实施方案1至10中任一项所述的复合粒子, 其中丙二酸衍生物 (在附

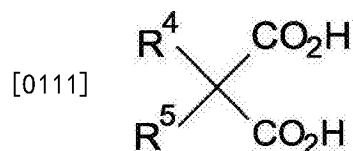
着到纳米粒子之前)具有下式(II):



[0108] 其中 $\text{R}^3$ 为具有8个或更多个碳原子的支链烷基基团。

[0109] 实施方案18为实施方案17所述的复合粒子,其中 $\text{R}^3$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0110] 实施方案19为实施方案1至10中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(III):



[0112] 其中: $\text{R}^4$ 为具有10个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且 $\text{R}^5$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。

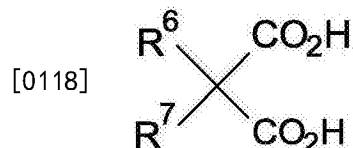
[0113] 实施方案20为实施方案19所述的复合粒子,其中 $\text{R}^4$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0114] 实施方案21为实施方案19或20所述的复合粒子,其中 $\text{R}^5$ 为H。

[0115] 实施方案22为实施方案19或20所述的复合粒子,其中 $\text{R}^5$ 为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0116] 实施方案23为实施方案22所述的复合粒子,其中 $\text{R}^5$ 为支链烷基基团。

[0117] 实施方案24为实施方案1至10中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(IV):

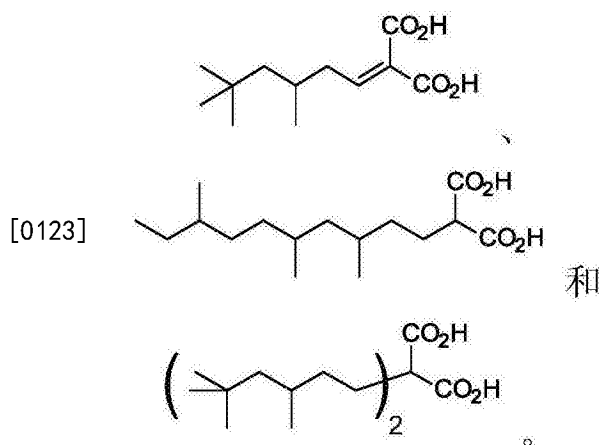


[0119] 其中: $\text{R}^6$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且 $\text{R}^7$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团。

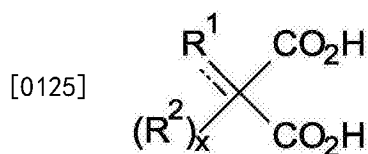
[0120] 实施方案25为实施方案24所述的复合粒子,其中 $\text{R}^6$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0121] 实施方案26为实施方案24或25所述的复合粒子,其中 $\text{R}^7$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0122] 实施方案27为根据实施方案1至10中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物选自:



[0124] 实施方案28是包括以下部分的复合粒子：荧光半导体芯/壳纳米粒子，其包括：InP芯；包覆芯的内壳，其中内壳包含硒化锌和硫化锌；以及包覆内壳的外壳，其中外壳包含硫化锌；以及附着到芯/壳纳米粒子外表面的丙二酸衍生物，其中丙二酸衍生物具有下式(I)：



[0126] 其中： $R^1$ 为具有8个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团，或者具有8个或更多个碳原子的直链或支链亚烷基基团（其中应当理解， $C-R^1$ 为单键或双键）； $R^2$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团；并且 $x$ 为0（得到 $C=R^1$ ）或1（得到 $C-R^1$ ）；并且其中丙二酸衍生物在室温下为液体（在附着到纳米粒子之前）。

[0127] 实施方案29为实施方案28所述的复合粒子，其中丙二酸衍生物能够在室温下以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂中。

[0128] 实施方案30为实施方案28或29所述的复合粒子，其中丙二酸衍生物包含式(I)的化合物的混合物。

[0129] 实施方案31为实施方案28至30中任一项所述的复合粒子，其中 $x$ 为0。

[0130] 实施方案32为实施方案28至30中任一项所述的复合粒子，其中 $x$ 为1。

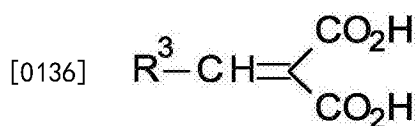
[0131] 实施方案33为实施方案32所述的复合粒子，其中 $R^2$ 基团为H。

[0132] 实施方案34为实施方案32所述的复合粒子，其中 $R^2$ 为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0133] 实施方案35为实施方案28至34中任一项所述的复合粒子，其中 $R^1$ 为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0134] 实施方案36为实施方案28至35中任一项所述的复合粒子，其中每个 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地为支链烷基基团（当 $x$ 为1时）。

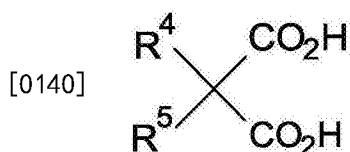
[0135] 实施方案37为实施方案28至30中任一项所述的复合粒子，其中丙二酸衍生物（在附着到纳米粒子之前）具有下式(II)：



[0137] 其中 $R^3$ 为具有8个或更多个碳原子的支链烷基基团。

[0138] 实施方案38为实施方案37所述的复合粒子,其中 $R^3$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0139] 实施方案39为实施方案28至30中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(III):



[0141] 其中: $R^4$ 为具有10个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且 $R^5$ 为H或具有1个或多个碳原子的直链或支链烷基基团。

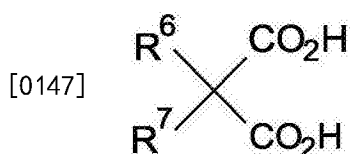
[0142] 实施方案40为实施方案39所述的复合粒子,其中 $R^4$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0143] 实施方案41为实施方案39或40所述的复合粒子,其中 $R^5$ 为H。

[0144] 实施方案42为实施方案39或40所述的复合粒子,其中 $R^5$ 为具有至多20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0145] 实施方案43为实施方案42所述的复合粒子,其中 $R^5$ 为支链烷基基团。

[0146] 实施方案44为实施方案28至30中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物(在附着到纳米粒子之前)具有下式(IV):

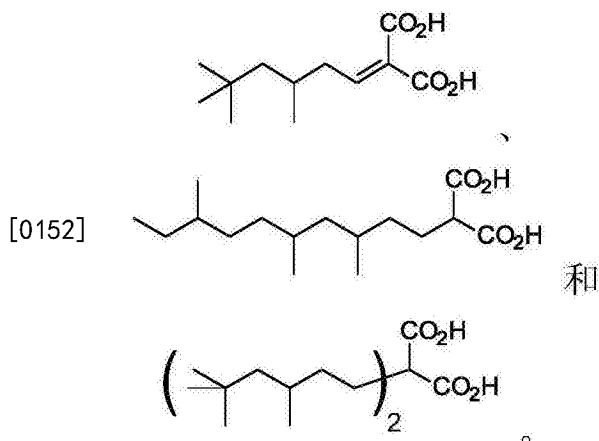


[0148] 其中: $R^6$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团;并且 $R^7$ 为具有9个或更多个碳原子的支链烷基基团。

[0149] 实施方案45为实施方案44所述的复合粒子,其中 $R^6$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0150] 实施方案46为实施方案44或45所述的复合粒子,其中 $R^7$ 为具有至多20个碳原子的支链烷基基团。

[0151] 实施方案47为根据实施方案28至30中任一项所述的复合粒子,其中丙二酸衍生物选自:



[0153] 提供以下实施例对本发明做进一步的说明,这些实施例并非旨在以任何方式限制

本发明。

[0154] 实施例

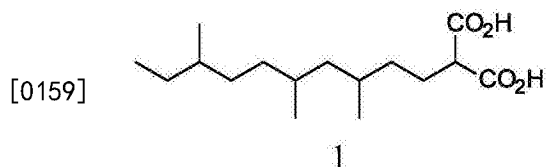
[0155] 除非另外指明,否则实施例中使用的所有重量和百分比均按重量计。下表中未具体列出的所有材料均可购自诸如美国威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USA) 等的化学品供应商。

[0156] 材料

[0157]

| 名称                   | 描述                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EXXAL 13             | 十三烷醇的商品名。该材料购自美国德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚化学公司 (Exxon-Mobil Chemical Company, Houston, TX, USA), 并在未进一步纯化的情况下直接使用。EXXAL 13 包含以下材料的混合物: 至多 0.50 重量%的 C8 或碳数更少的醇、至多 2.0 重量%的 C9 或 C10 醇、以及至多 10.0 重量%的 C14 或碳数更多的醇。羟基数在 275 至 295 毫克 KOH/克的范围内。所计算的醇的百分比为至少 98.5 重量%。 |
| 3,5,5-三甲基己醇          | 该醇购自日本东京的东京化学工业有限公司 (Tokyo Chemical Industry Co., LTD, Tokyo, Japan), 并在未进一步纯化的情况下直接使用。                                                                                                                                                                 |
| 十二烯基丁二酸(DDSA)        | 购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的纳米系统公司 (Nanosys, Palo Alto, CA), 并在未进一步纯化的情况下直接使用。                                                                                                                                                                                       |
| 绿色 InP 纳米晶体的甲苯溶液     | 批号 321-93-3, 购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的纳米系统公司 (Nanosys, Palo Alto, CA), 并在未进一步纯化的情况下直接使用。该溶液称为储备溶液 1。                                                                                                                                                              |
| 绿色 InP 纳米晶体的 1-十八烯溶液 | 批号 312-93-2, 购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的纳米系统公司 (Nanosys, Palo Alto, CA), 并在未进一步纯化的情况下直接使用。该溶液称为储备溶液 2。                                                                                                                                                              |

[0158] 实施例1: 十三烷基丙二酸



[0160] 向848克的48重量%氢溴酸 (5.03摩尔, 7当量) 溶液 (8.89M) 中加入144克EXXAL 13 醇 (719毫摩尔, 1当量)。在此过程中发生了非常轻微的放热。然后加入147克的96重量%硫酸 (1.44摩尔, 2当量)。此过程也发生了放热, 使温度达到30℃。将该混合物加热至100℃并保持20小时。过滤粗反应混合物以去除部分固体。向滤液中加入1L乙酸乙酯, 并用1L饱和氯化钠水溶液洗涤有机层, 再用1L饱和碳酸氢钠水溶液洗涤有机层。用硫酸镁干燥有机层, 然后进行浓缩。在90℃、0.5托下蒸馏残留物, 得到156克所需产物 (82%的产率), 该产物为1-溴代十三烷。

[0161] 向300mL四氢呋喃 (THF) 与用冰水浴冷却的9.57克60重量%的氢化钠 (239毫摩尔,

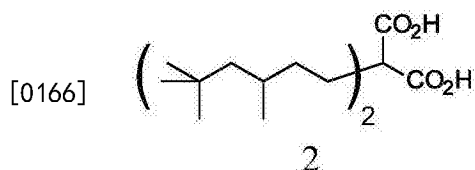
1.4当量)矿物油溶液的混合物中加入38.4克丙二酸二甲酯(291毫摩尔,1.7当量)的THF(50mL)溶液。添加速率使得反应温度不超过20℃。然后加入45.0克如上所述制备的1-溴代十三烷(171毫摩尔,1当量),将混合物加热至55℃并保持24小时,然后再冷却至室温。将反应混合物倒入200mL水中,然后加入300mL乙酸乙酯和50mL饱和氯化钠水溶液。除去水层,并用200mL水洗涤有机层。用硫酸镁干燥有机层,然后在真空下浓缩,得到58克粗产物,该粗产物为十三烷基丙二酸二甲酯。

[0162] 向464克甲醇与用360mL水稀释的37.9mL 50重量%的氢氧化钠(723毫摩尔,5当量)溶液(19.1M)的混合物中加入55克如上所述制备的粗十三烷基丙二酸酯(82重量%产物,66.6摩尔%)的THF(540mL)溶液。粗十三烷基丙二酸酯包含45.5克十三烷基丙二酸二甲酯(145毫摩尔,1当量)和9.56克二甲基丙二酸(72.3毫摩尔,0.5当量)。然后将反应混合物加热至40℃并保持14小时。待反应混合物冷却后,向其中加入300mL乙酸乙酯。用79.6mL 12M盐酸(955毫摩尔,6.6当量)溶液(浓HCl,37重量%的水溶液)将pH调节至小于1,添加足量的水以实现相分离。分离有机层,并用200mL水洗涤有机层,然后干燥并浓缩,得到43克产物。向该样品中连续通入氮气若干天,以去除残余溶剂。该产物称为十三烷基丙二酸,是由于脂肪链支化而产生的异构体复合混合物,如碳13NMR谱所示。C13NMR谱显示,脂肪碳在从7ppm到45ppm的范围内发生超过100次的单独吸收。

[0163] 十三烷基丙二酸在甲苯中的溶解度按溶液总重量计远大于1重量%。

[0164] 如下所述,将十三烷基丙二酸作为InP纳米晶体的配体进行评估。

[0165] 实施例2:双(4,6,6-三甲基己基)丙二酸



[0167] 向75.0克3,5,5-三甲基己醇(520毫摩尔,1当量)中加入656克48重量%8.89M氢溴酸(3.90摩尔,7.5当量)溶液。此过程发生了轻微的放热。向该混合物中加入92.9克96重量%(18M)硫酸(910毫摩尔,1.75当量)溶液。将该混合物加热至100℃并保持18小时。将所得粗反应混合物进行重力过滤以去除部分固体。向滤液中加入乙酸乙酯(100mL),用100mL水洗涤有机层两次,再用100mL饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。浓缩有机层,得到87克1-溴代-3,5,5-三甲基己烷(80.8%产率)。

[0168] 向250mL THF与用冰水浴冷却的1.73克60重量%的氢化钠(43.2毫摩尔,2.5当量)矿物油溶液的混合物中加入15.0克如上所述制备的1-溴代-3,5,5-三甲基己烷(57.0毫摩尔,2.15当量),然后加入2.28克丙二酸二甲酯(17.3毫摩尔,1当量)的THF(10mL)溶液。添加速率使得反应温度不超过30℃。将混合物加热至50℃并保持26小时。向该反应混合物中加入200mL水和100mL乙酸乙酯。移出有机层,并用100mL饱和氯化钠水溶液洗涤有机层。用硫酸镁干燥有机层,然后在真空下浓缩。产物为双(4,6,6-三甲基己基)丙二酸二甲酯。

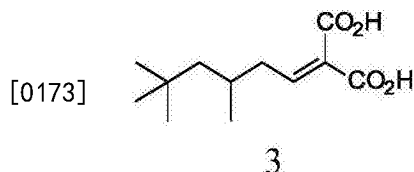
[0169] 向69.5克甲醇与用110mL水稀释的11.4mL 19.1M(50重量%)的氢氧化钠(217毫摩尔,10当量)溶液的混合物中加入8.35克如上所述制备的4,6,6-三甲基己基丙二酸二甲酯(21.7毫摩尔,1当量)的THF(130mL)溶液。将混合物加热至65℃并保持4小时。待反应混合物冷却后,向其中加入100mL水和200mL乙酸乙酯,然后加入21.4克37重量%盐酸(217毫摩尔,

10当量)溶液(浓溶液,12M)。再用100mL水洗涤有机相两次,然后用200mL饱和碳酸氢钠水溶液萃取有机相。用浓盐酸将碳酸氢钠溶液酸化至pH 1,并用100mL乙酸乙酯萃取所得混合物。在真空(0.5托)下干燥和浓缩有机相。向该材料中连续通入氮气24小时,得到所需产物,该产物为双(4,6,6-三甲基己基)丙二酸。

[0170] 双(4,6,6-三甲基己基)丙二酸在甲苯中的溶解度按溶液总重量计大于1重量%。

[0171] 如下所述,将双(4,6,6-三甲基己基)丙二酸作为InP纳米晶体的配体进行评估。

[0172] 实施例3:2-(3,5,5-三甲基亚己基)丙二酸



[0174] 向10.0克3,5,5-三甲基己醛(70.3毫摩尔,1当量)与7.32克丙二酸(70.3毫摩尔,1当量)的THF(70mL)溶液的混合物中加入0.050克吡咯烷(0.703毫摩尔,0.01当量)。将该混合物在室温下搅拌3天。用100mL乙酸乙酯萃取混合物,并用100mL水、100mL饱和氯化钠水溶液依次洗涤有机相。然后用硫酸镁干燥有机相,并进行浓缩。向该样品中连续通入氮气2天,得到粘性油状物。产物为2-(3,5,5-三甲基亚己基)丙二酸。

[0175] 2-(3,5,5-三甲基亚己基)丙二酸在甲苯中的溶解度按溶液总重量计远大于1重量%。

[0176] 如下所述,将2-(3,5,5-三甲基亚己基)丙二酸作为InP纳米晶体的配体进行评估。

[0177] 实施例1-3的评估

[0178] 使用两种不同方法制备样品,以用于量子产率测量。使用方法2评估实施例1,并且使用方法1评估实施例2和实施例3。

[0179] 方法1:实施例2和3

[0180] 使用15毫克样品配体和1.5mL甲苯来制备用于评估的样品配体的甲苯溶液。向该溶液中加入0.288mL储备溶液1(绿色InP纳米晶体的甲苯溶液)。在90℃的温度下,在热板上边搅拌一边加热混合物,持续1.5小时,然后让其冷却至室温。用4mL甲苯稀释大约0.4mL该溶液。将该溶液置于1厘米方形比色管中,在Quantaaurus光谱仪中测量量子效率,Quantaaurus光谱仪是一种绝对PC量子产率测量系统,可从日本滨松市的滨松光子公司(Hamamatsu Photonics, Hamamatsu City, Japan)商购获得。

[0181] 图1示意性地示出了用于测量量子产率的积分球。EXC是指激发源,DE是指来自激发源的直接激发。通过对位于中心的样品进行直接激发,得到具有较长光波长的荧光发射(FE)。IE是指间接激发,包括散射/反射的光以及散射并重新激发样品的FE。荧光发射的量使用检测器(DET)进行测量。检测器前方的挡板允许检测器仅测量漫辐射。

[0182] 实施例2和3的每种配体的溶液通过方法1制备。使用DDSA作为配体的参照溶液(参照样1)使用方法1制备。表1中报告的结果是实施例配体溶液(实施例2或3的配体溶液)的量子产率除以参照样1的量子产率所得到的比率。

[0183] 方法2:实施例1

[0184] 向2mL储备溶液2(绿色InP纳米晶体的1-十八烯溶液)中加入待评估的40毫克样品配体和80毫克月桂酸。将所得混合物在90℃下加热1.5小时,然后让其冷却至室温。用4mL己

烷稀释大约0.08mL该溶液。将该溶液置于1cm方形比色管中,以便在Quantaurs光谱仪中测量量子效率,Quantaurs光谱仪是一种绝对PC量子产率测量系统,可从日本滨松市的滨松光子公司(Hamamatsu Photonics, Hamamatsu City, Japan)商购获得。

[0185] 图1示意性地示出了用于测量量子产率的积分球。EXC是指激发源,DE是指来自激发源的直接激发。通过对位于中心的样品进行直接激发,得到具有较长光波长的荧光发射(FE)。IE是指间接激发,包括散射/反射的光以及散射并重新激发样品的FE。荧光发射的量使用检测器(DET)进行测量。检测器前方的挡板允许检测器仅测量漫辐射。

[0186] 实施例1的配体的溶液通过方法2制备。采用方法2制备溶液。使用DDSA作为配体的参照溶液(参照样2)使用方法2制备。表1中报告的结果是实施例1的配体溶液的量子产率除以参照样2的量子产率所得到的比率。

[0187] 绿色InP纳米晶体是具有尺寸可调的发射波长的荧光纳米晶体。纳米晶体的三个特征对于显示器性能至关重要:峰值发射波长、发射峰的宽度以及发色团的量子产率。前两个特征主要影响膜的色域;量子产率(在下文中称为“QY”)是对纳米晶体的荧光发射效率的定量量度。QY被定义为作为荧光发射的光子数与纳米晶体吸收的光子数的比率。

$$[0188] \quad QY = \frac{N_{\text{发射光子}}}{N_{\text{吸收光子}}} \quad (1)$$

[0189] 其中 $N_{\text{发射光子}}$ 和 $N_{\text{吸收光子}}$ 分别是发射和吸收的光子的总数。该比率即为所测比率。

[0190] 使用Hamamatsu Quantaurs光谱仪在经改良的积分球中进行绝对QY测量。系统的示意图示于图1中。将比色管中的样品悬于由高度反射(朗伯散射)材料(在这种情况下,为Spectralon)制成的球体的中心。然后用给定波长(440nm)的光源对样品执行泵浦。此光的一部分从样品散射,一部分被吸收,一部分作为荧光从样品发射。然后散射和重新发射的光围绕球体反射,从而确保了完全漫射的激发条件。然后光被收集在集光光学器件中并被发送到衍射光栅和CCD阵列以进行光谱分析。

[0191] 通过插入仅装有用于制备样品的溶剂的样品比色管,为球体“设置空白样”。这样可收集用于对样品执行泵浦以发出荧光的激发光的光谱。使用空白样计算激发光束中的光子总数。在此步骤期间需注意,因为是对给定波长 $d\lambda$ 处的光子数进行积分以计算量子产率,而不是对给定波长 $d\lambda$ 处的总功率进行积分。这一转化将在积分软件中自动处理,但在此给出光子数与功率(P)之间的转换因子以供参考:

$$[0192] \quad N_{\text{光子}}(\lambda) = P \left( \frac{\lambda}{hc} \right) \quad (2)$$

[0193] 其中P为光学功率(瓦特),h为普朗克常数(J-s),c为光速( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), $\lambda$ 为波长(cm)。

[0194] 设置空白样后,插入每个样品(参照样1、参照样2和实施例1-3),并重复测量。通过此测量得到的输出光谱既包含从样品吸收后的衰减激发峰,还观察到与来自样品的荧光发射相对应的新峰。再次对激发峰进行积分,空白样激发峰与样品激发峰之间的差值即为所吸收的光子总数。积分的发射峰同样也得出荧光光子总数。因此,量子产率表示如下:

[0195] 
$$QY = \frac{N_{\text{发射光子}}}{N_{\text{吸收光子}}} = \frac{\int_{\text{发射, 样品}} P\left(\frac{\lambda}{hc}\right) d\lambda}{\int_{\text{发射, 空白}} P\left(\frac{\lambda}{hc}\right) d\lambda - \int_{\text{激发, 样品}} P\left(\frac{\lambda}{hc}\right) d\lambda}, \quad (3)$$

[0196] 其中,积分范围是指样品峰和空白样峰。440nm下的激发峰之间的差值对应于公式(3)中的分母。靠近550nm的小峰对应于上述公式中的分子,并且是对来自纳米晶体样品的总荧光的量度。

[0197] 表1:量子产率

[0198]

| 实施例 | 方法 | 相对于DDSA参照样品的量子产率 (QY) |
|-----|----|-----------------------|
| 1   | 2  | 0.96                  |
| 2   | 1  | 0.88                  |
| 3   | 1  | 0.86                  |

[0199] 本文引用的专利、专利文献和出版物的全部公开内容均以引用方式全文并入本文,如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本公开的范围和实质的前提下,对本公开进行的各种变型和更改对本领域技术人员来说将变得显而易见。应当理解,本公开并非旨在受本文中示出的例示性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。

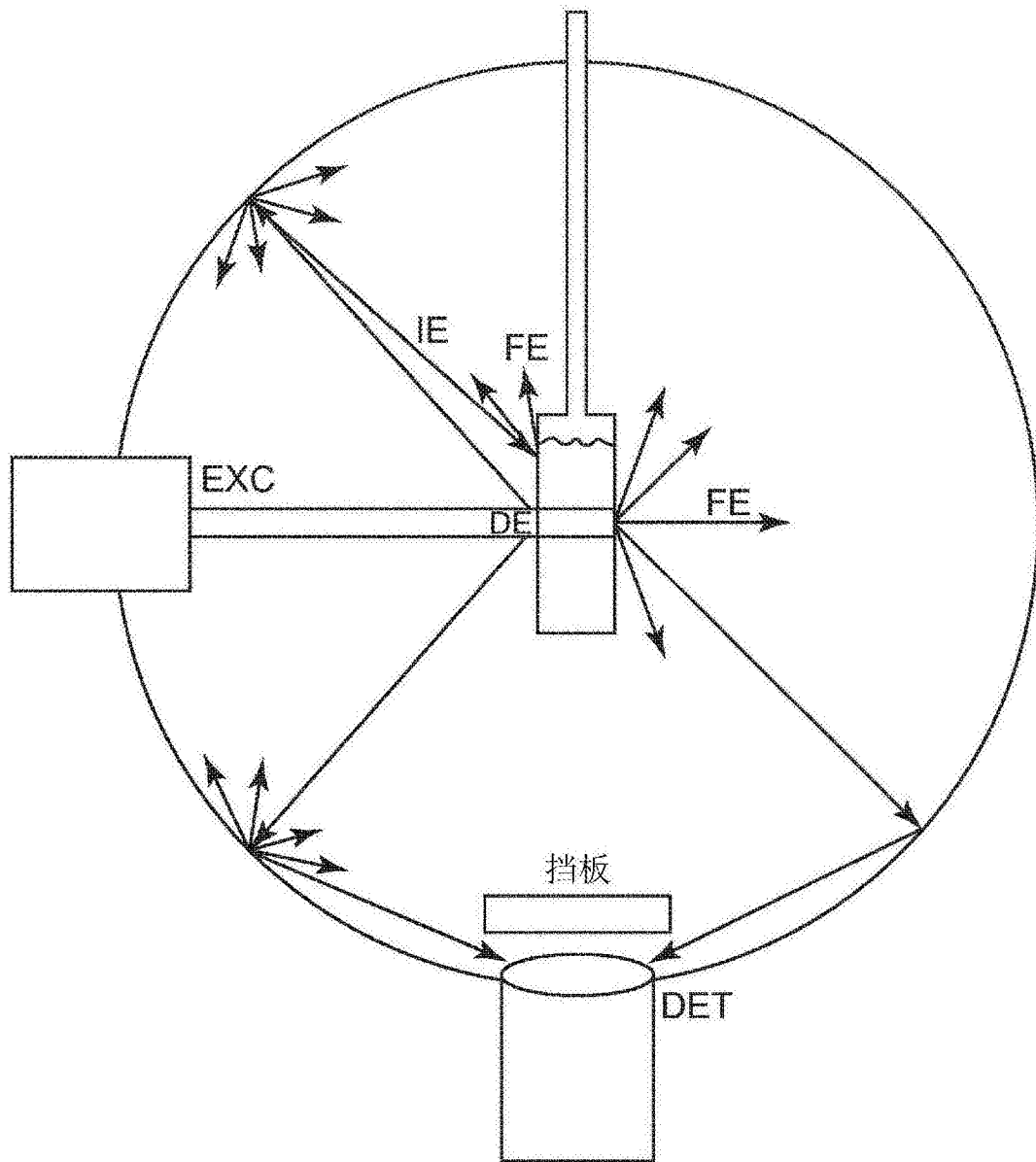


图1