(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106852132 A
(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201580044702.2

(22)申请日 2015.06.19

(30)优先权数据
62/015303 2014.06.20 US
62/161602 2015.05.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/036583 2015.06.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/196017 EN 2015.12.23

(71)申请人 罗地亚经营管理公司
地址 法国巴黎
申请人 宾夕法尼亚大学
法国国家科学研究中心

(72)发明人 L.马拉西 R.J.墨菲 R.德雷福斯 L.A.霍夫 C.默里 B.唐尼奥

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 林毅斌 周李军

(51)Int.Cl.
B22F 9/24(2006.01)

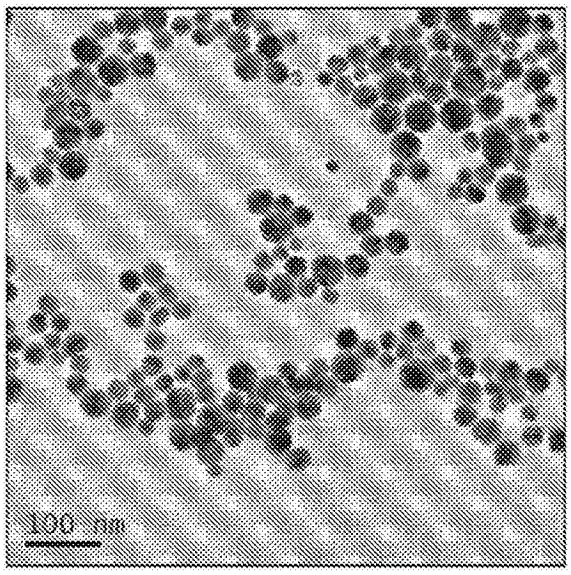
权利要求书3页 说明书23页 附图27页

(54)发明名称

不含稳定剂的金属纳米颗粒合成及由其合成的金属纳米颗粒的用途

(57)摘要

在此描述了合成金属纳米颗粒的方法以及由其合成的金属纳米颗粒。本披露中还描述了改性金属纳米颗粒表面的方法以及由此改性的金属纳米颗粒。在此还描述了此类金属纳米颗粒的用途。



CN 106852132 A

1.一种用于合成金属纳米颗粒的方法，该方法包括：

(a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物，

(b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物，

(c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

(d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应，

由此合成这些金属纳米颗粒。

2.根据权利要求1所述的方法，其中该金属前体化合物包含金属盐或金属酸，其中该金属是阴离子的一部分。

3.根据权利要求1或2所述的方法，其中该金属前体化合物包含硝酸银、四氯金酸、六氯铂酸、氯钯酸、四氯高铁酸(HFeCl4)、或其水合物。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的方法，其中该金属前体化合物包含硝酸银、四氯金酸、或其水合物。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中该水性液体介质包含水和，任选地，一种或多种水混溶性有机液体。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的方法，其中该水性液体介质主要由水组成。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的方法，其中该水性液体介质由水组成。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的方法，其中将碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中的该碱包含氢氧根离子。

10.根据权利要求1-9中任一项所述的方法，其中添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中的该碱包含氢氧化钠。

11.根据权利要求8-10中任一项所述的方法，其中碱与金属前体化合物的摩尔比小于约4.4:1。

12.根据权利要求8-10中任一项所述的方法，其中碱与金属前体化合物的该摩尔比大于约4.5:1。

13.根据权利要求8-10中任一项所述的方法，其中碱与金属前体化合物的该摩尔比为从约0.1:1至约6.0:1。

14.根据权利要求13所述的方法，其中碱与金属前体化合物的该摩尔比为从约0.1:1至约4.4:1。

15.根据权利要求13所述的方法，碱与金属前体化合物的该摩尔比为从约4.5:1至约6.0:1。

16.根据权利要求1-15中任一项所述的方法，其中该还原剂包含羧酸或其衍生物。

17.根据权利要求1-16中任一项所述的方法，其中该还原剂包含抗坏血酸、柠檬酸、异抗坏血酸、或其盐。

18.根据权利要求1-17中任一项所述的方法，其中该还原剂包含抗坏血酸或其盐。

19.根据权利要求1-18中任一项所述的方法，其中在整个反应过程期间反应混合物中的金属前体化合物的总量，基于一升的该反应混合物，是从约0.1×10^{-3}摩尔至约2.0×10^{-3}摩尔的该金属前体化合物。

20.根据权利要求1-19中任一项所述的方法，其中在反应中使用的还原剂的量，基于一升反应混合物，是从约0.1×10^{-3}摩尔至约32.0×10^{-3}摩尔的该还原剂。

21.根据权利要求1-20中任一项所述的方法，其中还原剂与金属前体化合物的摩尔比为从约0.5:1至约16:1。

22.根据权利要求1-21中任一项所述的方法，其中反应温度为从约3℃至约35℃。

23.根据权利要求22所述的方法，其中反应时间为从约2分钟至约24小时。

24.金属纳米颗粒，这些金属纳米颗粒通过根据权利要求1-23中任一项所述的方法合成。

25.根据权利要求24所述的金属纳米颗粒，其中平均直径为小于或等于250nm。

26.根据权利要求24或25所述的金属纳米颗粒，其中该平均直径为从约25nm至约250nm。

27.根据权利要求24-26中任一项所述的金属纳米颗粒，其中多分散性为从约1％至约70％。

28.根据权利要求24-27中任一项所述的金属纳米颗粒，其中该多分散性为从约5％至约60％。

29.一种用于改性金属纳米颗粒表面的方法，该方法包括：

使根据权利要求24-28中任一项所述的金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触，

由此改性该金属纳米颗粒表面。

30.根据权利要求29所述的方法，其中该稳定剂是表面活性剂或聚合物。

31.根据权利要求29或30所述的方法，其中该稳定剂是表面活性剂。

32.根据权利要求31所述的方法，其中该表面活性剂是阳离子型的、阴离子型的或非离子型的。

33.根据权利要求29-32中任一项所述的方法，其中使这些金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触的步骤包括：

(1)将该至少一种稳定剂或包含该至少一种稳定剂和第一液体介质的稳定剂混合物添加到纳米颗粒混合物中，该纳米颗粒混合物包含这些金属纳米颗粒和第二液体介质，

(2)离心在步骤(1)中形成的组合，以及

(3)除去上清液。

34.根据权利要求29-33中任一项所述的方法，其中该方法包括：

使这些金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触，其中这些金属纳米颗粒是通过以下的方法合成的，该方法包括：

(a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物，

(b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物，

(c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

(d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并,以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应;

由此改性该金属纳米颗粒表面。

35.根据权利要求29-34中任一项所述的方法,其中该方法包括:

(1)将该至少一种稳定剂或包含该至少一种稳定剂和第一液体介质的稳定剂混合物添加到纳米颗粒混合物中,该纳米颗粒混合物包含这些金属纳米颗粒和第二液体介质;其中

这些金属纳米颗粒是通过以下的方法合成的,该方法包括:

(a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物,

(b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物,

(c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中,

其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒,

(d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并,以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应;

(2)离心在步骤(1)中形成的组合,以及

(3)除去上清液,

由此改性该金属纳米颗粒表面。

36.金属纳米颗粒,这些金属纳米颗粒通过根据权利要求29-35中任一项所述的方法进行改性。

37.一种电子设备,该电子设备包含根据权利要求24-28和36中任一项所述的金属纳米颗粒。

38.根据权利要求37所述的电子设备,其中该电子设备包含:

(a)阳极或合并的阳极和缓冲层101,

(b)阴极层106,

(c)布置在阳极层101与阴极层106之间的电活性层104,

(d)任选地,缓冲层102,该缓冲层典型地布置在阳极层101与电活性层104之间,

(e)任选地,空穴传输层105,该空穴传输层典型地布置在阳极层101与电活性层104之间,或者如果缓冲层102存在,该空穴传输层布置在缓冲层102与电活性层104之间,以及

(f)任选地,电子注入层105,该电子注入层典型地布置在电活性层104与阴极层106之间,

其中该设备的这些层中的至少一个包含这些金属纳米颗粒。

39.一种催化剂,该催化剂包含根据权利要求24-28和36中任一项所述的金属纳米颗粒以及,任选地,支撑体。

40.根据权利要求1-23中任一项所述的方法,其中碱与还原剂的摩尔比为从约0:1至约3:1,典型地从约0.1:1至约3:1。

不含稳定剂的金属纳米颗粒合成及由其合成的金属纳米颗粒的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年6月20日提交的美国临时申请号62/015,303和于2015年5月14日提交的美国临时申请号62/161,602的优先权。将这些申请的全部内容通过此援引方式明确并入本申请。

发明领域

[0003] 本发明涉及合成金属纳米颗粒的方法以及由其合成的金属纳米颗粒。本发明还涉及改性金属纳米颗粒表面的方法以及由此改性的金属纳米颗粒。本发明还涉及此类金属纳米颗粒的用途。

背景技术

[0004] 对于在医学、材料科学、光子学以及表面等离子体光子学(plasmonics)领域中的下一代技术,将金属纳米颗粒结合到各种材料或溶剂环境中是关键的技术挑战。已知许多金属纳米颗粒的合成方案。然而,将这些金属纳米颗粒结合进不同的材料、溶剂或生物环境中的问题在于在此类合成过程中使用的表面活性剂的化学性质。该表面活性剂在合成过程中存在,并且已知的是在该合成完成后,该表面活性剂分配到金属纳米颗粒的表面上并且通过空间位阻或静电排斥稳定它们抵抗聚集。如果此表面活性剂的化学相容性不与希望将该纳米颗粒结合进其中的体系相匹配,则必须改变该表面活性剂。此稳定剂交换过程往往可能是耗时的、低产率和低效率的,并且因而限制了金属纳米颗粒复合材料用于机械填充剂、光学增强、药物递送剂等的工业或医疗影响。

[0005] 从颗粒合成后改性的观点出发,存在可以用不同的体系代替在合成过程中使用的稳定剂的稳定剂交换反应的各种实例,例如Woehrle,G.H.等人,物理化学期刊B(J.Phys.Chem.B.),106,9979(2002)和Neouze,M-A.,Schubert,U.,化学月报(Monatsh.Chem.),139,183(2008)报告的那些。这些交换反应的缺点是往往它们可能是低效率的,意味着纳米颗粒表面将含有一定分数的试图除去的原始稳定剂。此类交换反应的另一个缺点是当交换完成时,往往需要进行最终的清洁步骤以便去掉残留的稳定剂溶液。在工业设置中,此类额外的处理步骤可以证明是相当昂贵的,因此增加了这些金属纳米颗粒体系进入各种市场的壁垒。

[0006] 在开发用于供不同的技术领域使用的金属纳米颗粒的合成和/或表面改性的容易的、高效的且高产率的方法和过程方面,存在未解决的兴趣。

[0007] 发明概述

[0008] 在第一方面中,本发明涉及一种用于合成金属纳米颗粒的方法以及由其合成的金属纳米颗粒,该方法包括:

[0009] (a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物,

[0010] (b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物,

[0011] (c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

[0012] 其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

[0013] (d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应。

[0014] 在第二方面中，本发明涉及一种用于改性金属纳米颗粒表面的方法以及由此改性的金属纳米颗粒，该方法包括：

[0015] 使通过在此描述的方法合成的金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触。

[0016] 在第三方面中，本发明涉及一种电子设备，该电子设备包含通过在此描述的方法合成和/或改性的金属纳米颗粒。

[0017] 在第四方面中，本发明涉及一种催化剂，该催化剂包含通过在此描述的方法合成和/或改性的金属纳米颗粒以及，任选地，支撑体。

[0018] 附图简要说明

[0019] 图1示出了根据本发明的实施例的电子设备。

[0020] 图2示出了根据实例1合成的金属纳米颗粒。

[0021] 图3示出了根据比较实例1制成的金属纳米颗粒。

[0022] 图4示出了根据实例1合成的金属纳米颗粒与根据比较实例1制成的纳米颗粒的消光曲线的比较。

[0023] 图5示出了根据实例2合成的金属纳米颗粒。

[0024] 图6示出了根据实例1合成的金属纳米颗粒与根据实例2制成的纳米颗粒的消光曲线的比较。

[0025] 图7示出了根据实例3合成的金属纳米颗粒的TEM图像。

[0026] 图8示出了根据实例3合成的金属纳米颗粒的消光曲线。

[0027] 图9示出了根据实例4合成的金属纳米颗粒的TEM图像。

[0028] 图10示出了根据实例4合成的金属纳米颗粒的消光曲线。

[0029] 图11示出了具有接着金属纳米颗粒的合成完成添加了不同量的NaOH的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0030] 图12示出了来自D.V.Goia，胶体和表面A：物理化学工程方面(Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects)，146，1999，139的1.64M的$HAuCl_4$溶液的滴定曲线与根据本发明的0.5mM的$HAuCl_4$溶液的滴定曲线的叠加。

[0031] 图13和14示出了以不同的NaOH/$HAuCl_4$比率制成的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0032] 图15示出了作为NaOH/$HAuCl_4$比率的函数的等离子体激元峰位置的演变。

[0033] 图16示出了作为NaOH/$HAuCl_4$比率的函数的等离子体激元峰宽(以在最大值的3/4处的全宽表示)的演变。

[0034] 图17示出了作为NaOH/$HAuCl_4$比率的函数的还原的金属纳米颗粒浓度。

[0035] 图18示出了以不同的NaOH/$HAuCl_4$比率制成的金属纳米颗粒的TEM图像。

[0036] 图19示出了作为NaOH/$HAuCl_4$比率的函数的金属纳米颗粒直径的演变。

[0037] 图20示出了作为NaOH/$HAuCl_4$比率的函数的％多分散性的演变。

[0038] 图21示出了根据实例7合成的银纳米颗粒的TEM图像。

[0039] 图22示出了根据实例7合成的银纳米颗粒的消光光谱。

[0040] 图23-32示出了根据在实例8中描述的实施例使用各种表面活性剂改性的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0041] 图33示出了根据实例8在改性的不同阶段的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0042] 图34示出了通过使用各种阳离子型和阴离子型表面活性剂改性的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0043] 图35示出了通过使用各种非离子型表面活性剂和聚合物改性的金属纳米颗粒的消光光谱。

[0044] 图36示出了通过各种表面活性剂(包括乙氧基化的油胺(RHODAMEEN®PN-430))改性的纳米颗粒的消光曲线。

[0045] 图37示出了根据在此的实例10以不同R比率形成的纳米颗粒的TEM图像:a)R=0,b)R=1.6,c)R=2.9,以及d)R=6.4。

[0046] 图38示出了当R_2比率从0至2变化时抗坏血酸溶液的pH的变化。

[0047] 图39示出了在不同的R_2比率下合成的颗粒的消光光谱。

[0048] 图40示出了根据在此的实例11形成的本发明的纳米颗粒的等离子体激元峰位置($\lambda_{最大}$,点)和直径(三角形)。

[0049] 图41示出了根据在此的实例11形成的本发明的纳米颗粒的HWHM(在最大值的一半处的半宽,点)和多分散性(三角形)。

[0050] 图42示出了根据在此的实例11以不同R_2比率形成的纳米颗粒的TEM图像:a)R_2=0,b)R_2=0.6,c)R_2=1,d)R_2=1.2,e)R_2=1.6,以及f)R_2=2。

[0051] 图43示出了在根据在此的实例12的本发明的银纳米颗粒的制备中作为R_3比率的函数的pH的曲线图。

[0052] 图44示出了根据在此的实例12的在不同的R_3比率下合成的本发明的纳米颗粒的消光光谱。

[0053] 图45示出了根据在此的实例12形成的本发明的银纳米颗粒的等离子体激元峰位置($\lambda_{最大}$,点)和直径(三角形)。

[0054] 图46示出了根据在此的实例12制成的本发明的银纳米颗粒的HWHM(在最大值一半处的半宽,点)和多分散性(三角形)。

[0055] 图47示出了根据在此的实例12以不同R_3比率形成的本发明的纳米颗粒的TEM图像:a)R_3=1.44,b)R_3=1.56,c)R_3=1.67,d)R_3=1.78,e)R_3=2,f)R_3=2.22,g)R_3=2.44,以及h)R_3=2.67。

[0056] 发明的详细说明

[0057] 如在此使用的,术语“一个/一种(a/an)”、或“该(the)”是指“一个(种)或多个(种)”或“至少一个(种)”,除非另外说明。

[0058] 如在此使用的,术语“包含”包括“主要由.....组成”和“由.....组成”,除非另有说明。

[0059] 如在此使用的,关于有机基团的术语“(C_x-C_y)”,其中x和y各自为整数,是指该基团可以含有每个基团从x个碳原子至y个碳原子。

[0060] 本发明涉及一种用于合成金属纳米颗粒的方法,该方法包括:

[0061] (a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物，

[0062] (b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物，

[0063] (c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

[0064] 其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

[0065] (d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应；

[0066] 由此合成这些金属纳米颗粒。

[0067] 该金属前体混合物的制备可以使用本领域技术人员已知的任何方法来完成。例如，可以将特定量的金属前体化合物溶解在水性液体介质中以产生储备溶液，可以稀释该储备溶液以产生具有适合于随后的还原反应的金属前体化合物浓度的最终混合物。可替代地，例如，可以将特定量的金属前体化合物溶解在水性液体介质中以产生具有适合于随后的还原反应的金属前体化合物浓度的最终混合物。

[0068] 该还原剂混合物的制备可以使用本领域技术人员已知的任何方法来完成。例如，可以将特定量的还原剂溶解在水性液体介质中以产生储备溶液，可以稀释该储备溶液以产生具有适合于随后的还原反应的还原剂浓度的最终混合物。可替代地，例如，可以将特定量的还原剂溶解在水性液体介质中以产生具有适合于随后的还原反应的金属前体化合物浓度的最终混合物。

[0069] 该第一和第二水性液体介质可以是相同的或不同的。在实施例中，第一和第二水性液体介质是相同的。

[0070] 如在此使用的，由短语“不含”修饰的任何术语是指不存在由该被修饰的术语指示的材料的外部添加，以及不存在可检测量的由该被修饰的术语指示的材料。因此，例如，术语“不含稳定剂”是指不存在稳定剂的外部添加，以及不存在可通过熟练技术人员已知的分析技术(例如像气相或液相色谱法、分光光度计法、以及光学显微术)观测到的可检测量的稳定剂。在此描述了稳定剂的实例。在实施例中，包含金属前体化合物和水性液体介质的混合物不含稳定剂。类似地，如在此使用的，短语“不含种子颗粒”是指不存在种子颗粒的外部添加，以及不存在可检测量的种子颗粒。如在此使用的，种子颗粒指的是具有0氧化态的金属纳米颗粒，这些金属纳米颗粒被用作用于播种的纳米颗粒生长的成核中心。在实施例中，包含金属前体化合物和水性液体介质的混合物不含种子颗粒。在一些实施例中，还原剂可以起稳定剂的作用。在此类实施例中，“不含稳定剂”是指不含不能还原该金属前体化合物的稳定剂。

[0071] 可以在在此描述的方法中使用的金属前体化合物包括能被还原成对应的金属(氧化态＝0)的含金属化合物。通常，在该金属前体化合物中的金属在被还原之前具有正的非零的氧化态。

[0072] 此类金属的实例包括但不限于：主族金属，例如像铅、锡、锑和铟，以及过渡金属，例如，选自下组的过渡金属，该组由以下各项组成：金、银、铜、镍、钴、钯、铂、铱、锇、铑、钌、铼、钒、铬、锰、铌、钼、钨、钽、铁和镉。

[0073] 在实施例中，该金属包含过渡金属。

[0074] 在实施例中，该金属包含金、银、铂、钯、或铁。

[0075] 在实施例中，该金属包含金或银。

[0076] 合适的金属前体化合物包括但不限于：金属氧化物，金属氢氧化物，无机和有机酸的金属盐例如像硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、卤化物(例如氟化物、氯化物、溴化物和碘化物)、碳酸盐、磷酸盐、叠氮化物、硼酸盐(包括氟硼酸盐和吡唑基硼酸盐)、磺酸盐、羧酸盐(例如像甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、草酸盐和柠檬酸盐)、取代羧酸盐(包括卤代羧酸盐，例如像三氟乙酸盐，羟基羧酸盐和氨基羧酸盐)，以及金属盐和金属酸，其中该金属是阴离子的一部分(例如像六氯铂酸盐、四氯铂酸盐、四氯金酸盐、六氯钯酸盐、四氯高铁酸盐、钨酸盐以及对应的酸)。

[0077] 供本发明使用的合适的金属前体化合物的另外的实例包括：醇盐，金属的络合化合物(例如，络盐)，例如像β-二酮酸盐(例如，乙酰丙酮酸盐)，与胺的络合物，N-杂环化合物(例如吡咯、氮丙啶、吲哚、哌啶、吗啉、吡啶、咪唑、哌嗪、三唑、及其取代的衍生物)，氨基醇(例如，乙醇胺等)，氨基酸(例如，甘氨酸等)，酰胺(例如，甲酰胺、乙酰胺等)、以及腈(例如，乙腈等)。

[0078] 供本发明使用的特定金属前体化合物的实例包括：硝酸银、亚硝酸银、氧化银、氟化银、氟氢化银、碳酸银、草酸银、叠氮化银、四氟硼酸银、乙酸银、丙酸银、丁酸银、乙基丁酸银、新戊酸银、环已烷丁酸银、乙基已酸银、新癸酸银、癸酸盐、三氟乙酸银、五氟丙酸银、七氟丁酸银、三氯乙酸银、6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛烷二酮化银、乳酸银、柠檬酸银、乙醇酸银、葡糖酸银、苯甲酸银、水杨酸银、苯乙酸银、硝基苯乙酸银、二硝基苯乙酸银、二氟苯乙酸银、2-氟-5-硝基苯甲酸银、乙酰丙酮酸银、六氟乙酰丙酮酸银、三氟乙酰丙酮酸银、甲苯磺酸银、三氟甲磺酸银、三吡唑基硼酸银、三(二甲基吡唑基)硼酸银、银氨络合物、羧酸银的三烷基膦和三芳基膦衍生物、β-二酮酸银、β-二酮酸银烯烃络合物以及环戊二烯化银(silver cyclopentadienide)；甲酸铂、乙酸铂、丙酸铂、碳酸铂、硝酸铂、高氯酸铂、苯甲酸铂、新癸酸铂、草酸铂、六氟铂酸铵、四氯铂酸铵、六氟铂酸钠、六氟铂酸钾、四氯铂酸钠、四氯铂酸二氢盐、六溴铂酸钾、六氯铂酸、六溴铂酸、六羟基铂酸二氢盐、二氨合氯化铂、四氨合氯化铂、四氨合氢氧化铂、四氨合四氯铂酸铂、2,4-戊烷二酮化铂(II)、三二亚苄基丙酮酸二铂、硫酸铂以及二乙烯基四甲基二硅氧烷铂；乙酸金(III)、氯化金(III)、四氯金酸、叠氮化金、异氰化金、乙酰乙酸金、乙基已酸咪唑金以及乙酸异丁酸氢氧化金；乙酸钯、丙酸钯、乙基已酸钯、新癸酸钯、三氟乙酸钯、草酸钯、硝酸钯、氯化钯、四氨合氢氧化钯、四氨合硝酸钯、氯钯酸(二氢六氯钯酸盐)以及四氨合四氯钯酸钯；乙酸铁(II)、四氯高铁酸(HFeCl4)、溴化铁(II)、溴化铁(III)、氯化铁(II)、氯化铁(III)、碘化铁(II)、草酸铁(II)、草酸铁(III)、硫酸铁(II)、硫酸铁(III)、以及六氰合铁(II)酸钾。

[0079] 以上化合物可以原样使用或任选地以它们的水合物形式使用。以上化合物也可以以其混合物形式使用。

[0080] 在实施例中，该金属前体化合物包含金属盐或金属酸，其中该金属是阴离子的一部分。

[0081] 在实施例中，该金属前体化合物包含硝酸银、四氯金酸、六氯铂酸、氯钯酸、四氯高铁酸($HFeCl_4$)、或其水合物。

[0082] 在实施例中，该金属前体化合物包含硝酸银、四氯金酸、或其水合物。

[0083] 该水性液体介质包含水和，任选地，一种或多种水混溶性有机液体。合适的水混溶

性有机液体包括极性非质子有机溶剂，例如像二甲亚砜和2-甲基戊二酸二甲基酯(以Rhodiasolv®IRIS销售)，极性质子有机溶剂，例如像甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇和丙二醇，以及其混合物。

[0084] 典型地，该水性液体介质包含，基于100wt％的该液体介质，从约10wt％至100wt％、更典型地从约50wt％至100wt％、并且甚至更典型地从约90wt％至100wt％的水和从0wt％至约90wt％、更典型地从0pbw至约50wt％、并且甚至更典型地从0wt％至约10wt％的一种或多种水混溶性有机液体。

[0085] 在一个实施例中，该水性液体介质主要由水组成。

[0086] 在一个实施例中，该水性液体介质由水组成。

[0087] 根据在此描述的方法，可以任选地将酸或碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中。如熟练技术人员将认识到，该金属前体混合物、该还原剂混合物、和/或合并的反应混合物的pH可以通过任选地添加酸或碱来改变。

[0088] 适用于在此描述的方法的酸的实例包括但不限于：盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、氢氟酸、氢溴酸、乙酸、和氯酸。

[0089] 在实施例中，将碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中。

[0090] 适用于在此描述的方法的碱的实例包括但不限于：碳酸盐、氢氧化物等。熟练技术人员将认识到这些碳酸盐和氢氧化物碱还必须含有抗衡离子。示例性的抗衡离子包括但不限于：铵、钠、钾、钙等。

[0091] 在实施例中，添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中的碱包含氢氧根离子。

[0092] 在实施例中，添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中的碱包含氢氧化钠。

[0093] 在实施例中，在与该还原剂混合物合并之前将碱添加到在步骤(a)中制备的该金属前体混合物中。

[0094] 在另一个实施例中，在与该金属前体混合物合并之前将碱添加到在步骤(b)中制备的该还原剂混合物中。

[0095] 在一些实施例中，当将碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中时，碱与金属前体化合物的摩尔比是典型地小于约4.4:1、更典型地小于约3.0:1、甚至更典型地小于约2.0:1。在一些实施例中，该碱与金属前体化合物的摩尔比是典型地大于约4.5:1、更典型地大于约4.6:1、甚至更典型地大于约4.8:1。

[0096] 在一些实施例中，当将碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中时，碱与金属前体化合物的摩尔比是典型地从约0.1:1至约6.0:1、更典型地从约0.1:1至约5.4:1。

[0097] 在一些实施例中，该碱与金属前体化合物的摩尔比是典型地从约0.1:1至约4.4:1、更典型地从约0.1:1至约3.0:1、甚至更典型地从0.1:1至约2.0:1。在一些实施例中，该碱与金属前体化合物的摩尔比是典型地从约4.5:1至约6.0:1、更典型地从约4.6:1至约6.0:1、甚至更典型地从4.8:1至约6.0:1。

[0098] 在一些实施例中，当将碱添加到该金属前体混合物或该还原剂混合物中时，碱与还原剂的摩尔比是从约0:1至约3:1、典型地从约0.1:1至约3:1。在实施例中，该碱与还原剂的摩尔比是从约0.1:1至约1:1。在另一个实施例中，该碱与还原剂的摩尔比是从约1:1至约2:1。在又另一个实施例中，碱与还原剂的摩尔比是从约1:1至约3:1、典型地约1.3:1至3:1。

[0099] 如在此描述的，将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应。

[0100] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并。例如，可以在搅拌该还原剂混合物的同时将该金属前体混合物引入该还原剂混合物中。可替代地，可以在搅拌该金属前体混合物的同时将该还原剂混合物引入该金属前体混合物中。

[0101] 在此描述的方法中使用的还原剂包括：例如，多元醇，如(亚烷基)二醇(例如，乙二醇、丙二醇和丁二醇)；肼以及其衍生物；羟胺以及其衍生物，一元醇，例如像甲醇和乙醇，醛，例如像甲醛，甲酸铵，甲酸，乙醛，和丙醛，或其盐(例如，甲酸铵)；次磷酸盐；亚硫酸盐；四氢硼酸盐(例如像Li、Na、K的四氢硼酸盐)；氢化铝锂($LiAlH_4$)；硼氢化钠($NaBH_4$)；多羟基苯，例如像氢醌、烷基取代的氢醌、儿茶酚和连苯三酚；苯二胺及其衍生物；氨基酚及其衍生物；羧酸以及其衍生物，例如像抗坏血酸、抗坏血酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐、异抗坏血酸、异抗坏血酸盐以及抗坏血酸缩酮；3-吡唑烷酮及其衍生物；羟基特窗酸、羟基特窗酰胺及其衍生物；双萘酚及其衍生物；磺酰氨基酚及其衍生物；以及Li、Na和K。

[0102] 在实施例中，该还原剂包含羧酸或其衍生物。

[0103] 在实施例中，该还原剂包含抗坏血酸、柠檬酸、异抗坏血酸、或其盐。

[0104] 在实施例中，该还原剂包含抗坏血酸或其盐。

[0105] 然而，熟练技术人员将认识到，存在可以在本发明中使用的其他还原剂，只要它们能够将该金属前体化合物还原成金属。

[0106] 在整个反应过程期间反应混合物中的金属前体化合物的总量，基于一升的该反应混合物，是典型地从约0.1×10^{-3}摩尔至约2.0×10^{-3}摩尔的该金属前体化合物、更典型地从大于或等于0.2×10^{-3}摩尔至约1.5×10^{-3}摩尔的该金属前体化合物、甚至更典型地从大于或等于0.4×10^{-3}摩尔至约1.0×10^{-3}摩尔的该金属前体化合物。

[0107] 在该反应中使用的还原剂的量是对于还原该金属前体化合物的全部或相当大一部分有效的量。在该反应中使用的还原剂的量，基于一升反应混合物，是典型地从约0.1×10^{-3}摩尔至约32.0×10^{-3}摩尔、更典型地从大于或等于0.6×10^{-3}摩尔至约7.0×10^{-3}摩尔、甚至更典型地从大于或等于0.8×10^{-3}摩尔至约2.0×10^{-3}摩尔的该还原剂。

[0108] 还原剂与金属前体化合物的摩尔比为典型地从约0.5:1至约16:1。更典型地，还原剂与金属前体化合物的摩尔比为从约1:1至约2:1。

[0109] 进行该反应的温度影响所形成的金属纳米颗粒的形态。因此，应该小心控制从开始到结束的反应过程的温度。反应温度典型地为从约3℃至约35℃、更典型地从约25℃至约30℃。

[0110] 在此描述的方法中，金属纳米颗粒的形成典型地在大约几分钟发生。典型地，该金属前体化合物的相当大百分比在从约3℃至约35℃的反应温度下在从约2分钟至约24小时例如从约30分钟至约90分钟或者从约45分钟至约60分钟内被转换成对应的金属纳米颗粒。

[0111] 在此描述的方法可以在暴露于空气气氛下进行。然而，为了最小化副反应，可能有利的是进行在惰性气氛(例如，在氩气和氮气下)下产生金属纳米颗粒的反应。在实施例中，在此描述的方法在空气气氛下进行。

[0112] 在此关于所合成的金属纳米颗粒提及的尺寸是通过使用电子显微镜术，例如像透

射电子显微镜术(TEM)和扫描电子显微镜术(SEM)；表面等离子体激元共振光谱法、紫外可见光谱法，或动态光散射使用本领域普通技术人员已知的方法获得的平均尺寸。尺寸，例如直径，可以表示为加权平均值或算术平均值。例如，算术平均直径可以通过将这些直径求和并且除以所检查的纳米颗粒的数目来计算。对于加权平均直径，确定每一个纳米颗粒的直径(例如，通过TEM)并且除以所测量的全部纳米颗粒的直径的总和以便得到数量W_1，这个数量是该单个纳米颗粒对全部纳米颗粒的直径总和的百分比贡献，然后，对于所测量的纳米颗粒的每一个，通过将该纳米颗粒的直径与其相应的W_1值相乘得到加权直径，并且最后取所测量的纳米颗粒的加权直径的算术平均值以便得到纳米颗粒群体的加权平均直径。除非另外指明，纳米颗粒尺寸(包括但不限于直径)以所测量纳米颗粒群体的算术平均值给出。例如，纳米颗粒的群体(例如，约200个纳米颗粒)的直径可以使用透射电子显微镜术来确定。通过在此描述的方法合成的纳米颗粒的直径分布可以使用图像分析软件“ImageJ”来确定。

[0113] 如在此使用的，平均尺寸(例如平均直径)之后可以接有表述“±σ”，其中σ表示标准偏差，其是本领域技术人员已知用于描述与平均值偏差或分散的量。

[0114] 如在此使用的，术语“多分散性”指的是基于某一尺寸检查的纳米颗粒群体的不均匀性程度。如在此使用的，术语“%多分散性”通过以下关系给出：(σ/平均值)×100%，其中σ指的是标准偏差，并且该“平均值”指的是被检查的尺寸的算术平均值。除非另外指明，如在此使用的“%多分散性”是指基于纳米颗粒平均直径的%多分散性。

[0115] 本发明的金属纳米颗粒的平均直径是典型地小于或等于2000nm、更典型地小于或等于500nm、甚至更典型地小于或等于250nm、或小于或等于100nm、或小于或等于50nm、或小于或等于25nm。在实施例中，该平均直径是小于或等于250nm。典型地，在此描述的金属纳米颗粒的平均直径为从约25nm至约250nm、更典型地从约25nm至约240nm、甚至更典型地从约25nm至约80nm。

[0116] 本发明的金属纳米颗粒的多分散性是典型地从约1%至约70%、更典型地从约5%至约60%、甚至更典型地从约10%至约55%。

[0117] 如在此描述的合成的金属纳米颗粒可以在水性液体介质中保持分散持续大于或等于24小时。在实施例中，所合成的金属纳米颗粒可以在水性液体介质中保持分散持续大于或等于7天。

[0118] 在反应完成后该反应混合物的pH也可以通过添加酸或碱(例如像在此描述的那些)来改变。典型地，在反应结束时该反应混合物的pH为约2.7。在维持金属纳米颗粒的稳定性的同时，可以通过添加碱使pH升高到至少7.5。

[0119] 本发明还涉及一种用于改性金属纳米颗粒表面的方法，该方法包括：

[0120] 使根据本发明合成的金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触，

[0121] 由此改性金属纳米颗粒的表面。

[0122] 稳定剂包括：例如，膦；氧化膦；烷基膦酸；聚合物，如聚烷基聚氧烷基聚丙烯酸酯、聚乙烯吡咯烷酮(例如，PVP-10K)、聚乙酸乙烯酯、聚(乙烯醇)、聚苯乙烯、以及聚甲基丙烯酸酯；聚合物酸，如聚丙烯酸；烷基硫醇，如(C_4-C_{12})硫醇；烷基胺，如(C_4-C_{12})胺；羧酸，如乙酸、柠檬酸、以及抗坏血酸；脂肪酸，如(C_6-C_{24})脂肪酸；表面活性剂；树枝状聚合物，以及其盐和组合。

[0123] (C_4-C_{12})硫醇包括但不限于:乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、以及十二烷硫醇。

[0124] (C_4-C_{12})胺包括但不限于:丁胺、仲丁胺、异丁胺、叔丁胺、3-甲氧基丙胺、(2-甲基丁基)胺、1,2-二甲基丙胺、1-乙基丙胺、2-氨基戊烷、戊胺(amylamine)、异戊胺、戊胺(pentylamine)、叔戊胺、3-乙氧基丙胺、3,3-二甲基丁胺、己胺、3-异丙氧基丙胺、庚胺、2-庚胺、1,4-二甲基戊胺、1,5-二甲基己胺、1-甲基庚胺、2-乙基-1-己胺、辛胺、1,1,3,3-四甲基丁胺、壬胺、癸胺、十二胺、十三胺、十四胺、十六胺、油胺、以及十八胺。

[0125] (C_6-C_{24})脂肪酸包括但不限于:己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、油酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸、二十四酸、双羟萘酸、二十六烷酸、8-甲基壬酸、11-甲基月桂酸、12-甲基十三烷酸、12-甲基十四烷酸、13-甲基肉豆蔻酸、异棕榈酸、14-甲基十六酸、15-甲基棕榈酸、16-甲基十七酸、17-甲基硬脂酸、18-甲基十九烷酸、植烷酸、19-甲基花生酸、以及异硬脂酸。

[0126] 表面活性剂包括:例如,阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性或两性离子型表面活性剂。

[0127] 阴离子型表面活性剂包括:例如,烷基硫酸盐(例如,十二烷基硫酸盐)、烷基酰胺硫酸盐、脂肪醇硫酸盐、仲烷基硫酸盐、石蜡磺酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基聚二醇醚硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基酚醚硫酸盐、烷基磷酸盐;磷酸的烷基或烷芳基单酯、二酯、以及三酯;烷基醚磷酸酯、磷酸的烷氧基化的脂肪醇酯、烷基聚二醇醚磷酸酯(例如,由罗地亚公司(Rhodia)以LUBRHOPHOS®LB-400销售的聚氧乙烯十八碳烯基醚磷酸酯)、膦酸酯、磺基琥珀酸二酯、磺基琥珀酸单酯、烷氧基化的磺基琥珀酸单酯、磺基琥珀酰亚胺、α-烯烃磺酸酯、烷基羧酸酯、烷基醚羧酸酯、烷基聚二醇羧酸酯、脂肪酸羟乙基磺酸酯、脂肪酸甲基牛磺化物(fatty acid methyltauride)、脂肪酸肌氨化物(fatty acid sarcoside)、烷基磺酸酯(例如,由苏威公司(Solvay)以GEROPON®T77销售的2-(甲基油酰氨基)乙烷-1-磺酸酯)、烷基酯磺酸酯、芳基磺酸酯(例如,由罗地亚公司以RHODACAL®DSB销售的二苯醚磺酸酯),萘磺酸酯、烷基甘油醚磺酸酯、聚丙烯酸酯、α-磺基-脂肪酸酯、及其盐和混合物。

[0128] 阳离子型表面活性剂包括:例如,脂肪族的、脂环族的或芳香族的伯、仲和叔铵盐或烷醇铵盐;季铵盐,如四辛基卤化铵和十六烷基三甲基卤化铵(例如,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB));吡啶鎓盐、噁唑鎓盐、噻唑鎓盐、胺氧化物的盐、锍盐、喹啉鎓盐、异喹啉鎓盐、卓鎓盐。

[0129] 适合于根据本披露使用的其他阳离子型表面活性剂包括阳离子型乙氧基化的脂肪胺。阳离子型乙氧基化的脂肪胺的实例包括但不限于:乙氧基化的油胺(由苏威公司以RHODAMEEN® PN-430销售)、氢化的牛脂胺乙氧基化物、以及牛脂胺乙氧基化物。

[0130] 非离子型表面活性剂包括:例如,醇烷氧基化物(例如,由罗地亚公司以ANTAROX®BL-225销售的乙氧基化的丙氧基化的C_8-C_{10}醇以及以ANTAROX®RA-40销售的乙氧基化的丙氧基化的C_{10}-C_{16}醇)、脂肪醇聚二醇醚、脂肪酸烷氧基化物、脂肪酸聚二醇酯、甘油酯单烷氧基化物、烷醇酰胺、脂肪酸烷醇酰胺、烷氧基化的烷醇-酰胺、脂肪酸烷醇酰胺基烷氧基化物、咪唑啉、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物(例如,由罗地亚公司以ANTAROX®L-64销售的EO/PO嵌段共聚物)、烷基酚烷氧基化物(例如,由罗地亚公司以

IGEPAL®CO-630销售的乙氧基化的壬基酚以及以IGEPAL®DM-530销售的乙氧基化的二壬基酚/壬基酚)、烷基葡糖苷、烷氧基化的山梨聚糖酯(例如,由罗地亚公司以ALKAMULS®PSMO销售的乙氧基化的山梨聚糖单油酸酯)、烷基硫代烷氧基化物(例如,由罗地亚公司以ALCODET®销售的烷基硫代乙氧基化物)、胺烷氧基化物、以及其混合物。

[0131] 典型地,非离子型表面活性剂包括:将环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯、和/或环氧丁烷加成至具有酸性氢原子的化合物(例如像脂肪醇、烷基酚或醇)而得到的产物。实例是将环氧乙烷和/或环氧丙烷加成至具有从1至35个碳原子的直链或支链的脂肪醇、加成至具有从6至30个碳原子的脂肪酸以及加成至烷基上具有从4至35个碳原子的烷基酚而得到的产物;将环氧乙烷和/或环氧丙烷加成至甘油而得到的产物的(C_6-C_{30})-脂肪酸单酯和二酯;具有从6至22个碳原子的饱和和不饱和的脂肪酸的甘油单酯和二酯以及山梨聚糖单酯、二酯和三酯以及它们的环氧乙烷和/或环氧丙烷加成产物、以及对应的基于聚甘油的化合物;以及烷基上具有从8至22个碳原子的烷基单糖苷和寡糖苷以及它们的乙氧基化或丙氧基化的类似物。

[0132] 两性或两性离子型表面活性剂包括但不限于:脂肪族季铵、鏻、和锍化合物,其中脂肪族基团可以是直链或支链的,并且其中脂肪族取代基含有约6至约30个碳原子并且至少一个脂肪族取代基含有阴离子型官能团,如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根、膦酸根、以及其盐和混合物。两性离子型表面活性剂的实例包括但不限于:烷基甜菜碱、烷基酰胺丙基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐;烷基两性丙酸盐,如椰油酰两性丙酸盐和癸酰基两性二丙酸盐(由罗地亚公司以MIRANOL®JBS销售);烷基酰胺基丙基羟基磺基甜菜碱、酰基牛磺酸盐、以及酰基谷氨酸盐,其中烷基和酰基具有从6至18个碳原子,以及其盐和混合物。

[0133] 在实施例中,该稳定剂是表面活性剂或聚合物。

[0134] 在实施例中,该表面活性剂是阳离子型的、阴离子型的或非离子型的。

[0135] 使金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触可以通过本领域技术人员已知的任何方法来完成。在实施例中,使金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触包括(1)将该至少一种稳定剂或包含该至少一种稳定剂和第一液体介质的稳定剂混合物添加到纳米颗粒混合物中,该纳米颗粒混合物包含这些金属纳米颗粒和第二液体介质,(2)离心在步骤(1)中形成的组合,以及(3)除去上清液。

[0136] 在实施例中,该第一液体介质是如在此描述的水性液体介质。在实施例中,该第二液体介质是如在此描述的水性液体介质。该第一液体介质和该第二液体介质可以是相同的或不同的。

[0137] 在实施例中,可任选地重复步骤(1)-(3),其中更多的该至少一种稳定剂或稳定剂混合物被添加到所得到的沉降的金属纳米颗粒,由此使它们再悬浮。然后离心所得的组合,之后再次除去上清液。熟练技术人员可以取决于具体应用按所需要频繁地重复步骤(1)-(3)。

[0138] 在实施例中,该方法还包括使沉降的金属纳米颗粒分散在水中。

[0139] 在实施例中,用于改性金属纳米颗粒表面的方法包括:

[0140] 使这些金属纳米颗粒与至少一种稳定剂接触,其中这些金属纳米颗粒是通过以下

的方法合成的，该方法包括：

[0141] (a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物，

[0142] (b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物，

[0143] (c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

[0144] 其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

[0145] (d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应；

[0146] 由此改性该金属纳米颗粒表面。

[0147] 在实施例中，用于改性金属纳米颗粒表面的方法包括：

[0148] (1)将该至少一种稳定剂或包含该至少一种稳定剂和第一液体介质的稳定剂混合物添加到纳米颗粒混合物中，该纳米颗粒混合物包含这些金属纳米颗粒和第二液体介质；其中

[0149] 这些金属纳米颗粒是通过以下的方法合成的，该方法包括：

[0150] (a)制备包含金属前体化合物和第一水性液体介质的金属前体混合物，

[0151] (b)制备包含还原剂和第二水性液体介质的还原剂混合物，

[0152] (c)任选地将酸或碱添加到在步骤(a)中制备的该混合物或在步骤(b)中制备的该混合物中，

[0153] 其中该金属前体混合物和该还原剂混合物都不含稳定剂并且不含种子颗粒，

[0154] (d)将该金属前体混合物与该还原剂混合物合并，以便使该金属前体化合物与该还原剂进行反应；

[0155] (2)离心在步骤(1)中形成的组合，以及

[0156] (3)除去上清液，

[0157] 由此改性该金属纳米颗粒表面。

[0158] 本发明涉及通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒以及它们的用途。

[0159] 本发明涉及一种电子设备，该电子设备包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0160] 本发明的电子设备可以是包含一层或多层半导体材料并且利用电子穿过这一层或多层的受控运动的任何设备，例如像：

[0161] 将电能转化成辐射的设备，例如像发光二极管、发光二极管显示器、二极管激光器、液晶显示器、或照明面板，

[0162] 通过电子方法检测信号的设备，例如像光电检测器、光导电池、光敏电阻、光控开关、光电晶体管、光电管、红外(“IR”)检测器、生物传感器、或触摸屏显示器设备，

[0163] 将辐射转化成电能的设备，例如像光伏设备或太阳能电池，以及

[0164] 包括一个或多个具有一个或多个半导体层的电子部件的设备，例如像晶体管或二极管。

[0165] 如在此使用的，以下术语具有以下赋予的含义：

[0166] “阳极”是指与给定的阴极相比对于注入空穴更有效的电极，

[0167] “缓冲层”一般指的是在电子设备中具有一种或多种功能的导电或半导电材料或结构，这些功能包括但不限于：在该设备中相邻的结构(如下层)的平面化、电荷传输和/或电荷注入特性、杂质(如氧或金属离子)的清除、以及有助于或改善该电子设备的性能的其他方面，

[0168] “阴极”是指对于注入电子或负电荷载体特别有效的电极，

[0169] “约束层”是指阻止或防止层界面处的淬灭反应的层，

[0170] “导电”包括导电和半导电，

[0171] “导电聚合物”是指在不添加导电填料如炭黑或导电金属颗粒的情况下固有地或本质上能够导电的任何聚合物或聚合物共混物，更典型地为展现出大于或等于10^{-7}西门子/厘米(“S/cm”)的松装比电导(bulk specific conductance)的任何聚合物或低聚物，除非另外指明，否则在此对“导电聚合物”的提及包括任何任选的聚合物酸掺杂剂，

[0172] 如在此关于导电聚合物所使用的“掺杂的”是指导电聚合物已与用于该导电聚合物的聚合物抗衡离子结合，该聚合物抗衡离子在此被称为“掺杂剂”，并且典型地为聚合物酸(在此被称为“聚合物酸掺杂剂”)，

[0173] “掺杂的导电聚合物”是指包含导电聚合物和用于该导电聚合物的聚合物抗衡离子的聚合物共混物，

[0174] 当在此关于材料或结构使用时，“电活性”是指该材料或结构展现出电子或电辐射特性，如发射辐射或当接收辐射时展现出电子-空穴对的浓度变化，

[0175] “电子设备”是指包含一个或多个包含一种或多种半导体材料的层并且利用电子穿过该一个或多个层的受控运动的设备，

[0176] 如在此关于材料或结构使用的，“电子注入/传输”是指此类材料或结构促进或有助于负电荷穿过此类材料或结构进入另一种材料或结构的迁移，

[0177] 当涉及材料或结构时在此使用时，“空穴传输”是指此类材料或结构以相对的效率和少量的电荷损失有助于正电荷穿过此类材料或结构的厚度的迁移，

[0178] 如在此关于电子设备所使用的“层”是指覆盖该设备的所希望的区域的涂层，其中该区域不受尺寸限制，也就是说，由该层所覆盖的区域可以例如与整个设备一样大，与该设备的特定功能区域如实际视觉显示器一样大，或与单个子像素一样小。

[0179] “聚合物”包括均聚物和共聚物，

[0180] “聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的共混物。

[0181] 在一个实施例中，电子设备的电极层包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0182] 在一个实施例中，电子设备的缓冲层包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0183] 在一个实施例中，根据本发明的电子设备是如图1中所示的电子设备100，该电子设备具有阳极层101、电活性层104和阴极层106并且任选地进一步具有缓冲层102、空穴传输层103、和/或电子注入/传输层或约束层105，其中该设备中的这些层中的至少一个包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。该设备100可以进一步包括支撑体或基底(未示出)，该支撑体或基底可以是与该阳极层101或该阴极层106相邻的。该支撑体可以是柔性或刚性的，有机或无机的。合适的支撑体材料包括：例如，玻璃、陶瓷、金属、塑

料膜、以及其组合。

[0184] 在一个实施例中，阳极层101本身具有多层结构并且包括包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒的层(典型地作为该多层阳极的顶层)以及一个或多个额外的层(每个包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物)。合适的材料包括：第2族元素(即，Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4、5和6族的元素和第8-10族过渡元素的混合氧化物。如果该阳极层101是要透光的，则可以使用第12、13和14族元素的混合氧化物(如铟锡氧化物)。如在此使用的，短语“混合氧化物”指的是具有两种或更多种不同阳离子的氧化物，这些阳离子选自第2族元素或第12、13或14族元素。用于阳极层101的材料的一些非限制性的具体实例包括但不限于：铟锡氧化物、铟锌氧化物、铝锡氧化物、金、银、铜和镍。该混合氧化物层可以通过化学或物理气相沉积法或旋转流延法(spin-cast process)形成。化学气相沉积可以以等离子体增强的化学气相沉积(“PECVD”)或金属有机化学气相沉积(“MOCVD”)来进行。物理气相沉积可以包括所有形式的溅射，包括离子束溅射，以及电子束蒸发和电阻蒸发。物理气相沉积的具体形式包括射频磁控溅射和电感耦合等离子体物理气相沉积(“IMP-PVD”)。这些沉积技术在半导体制造领域中是熟知的。

[0185] 在一个实施例中，将该混合氧化物层图案化。该图案可以按需要变化。可以通过例如在施加第一电接触层材料之前在第一柔性复合阻挡结构上安置图案化的掩模或抗蚀剂来以图案形式形成这些层。可替代地，可以将这些层作为整体层施加(也称为均厚沉积(blanket deposit))并且随后使用例如图案化的抗蚀剂层和湿化学或干蚀刻技术进行图案化。也可以使用在本领域中熟知的用于图案化的其他方法。

[0186] 在一个实施例中，设备100包含缓冲层102并且该缓冲层102包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0187] 在一个实施例中，不存在单独的缓冲层102，并且阳极层101起合并的阳极和缓冲层的作用。在一个实施例中，该合并的阳极/缓冲层101包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0188] 该电子设备的包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒的层可以通过本领域技术人员已知的任何方法来形成。

[0189] 在实施例中，例如通过流延、喷涂、旋涂、凹版涂覆、帘式涂覆、浸涂、狭缝-模头涂覆(slot-die coating)、喷墨印刷、凹版印刷或丝网印刷使包含液体载体、通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒、以及任选地一种或多种添加剂的组合物沉积在基底或形成的层上。然后从该层中除去该液体载体。典型地，通过使该层的该液体载体组分蒸发来将该液体载体从该层中去除。在基底支撑的层的情况下，该层可以经受升高的温度，以促进该液体载体的蒸发。该组合物的液体载体组分可以是通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒可分散于其中的任何液体。在实施例中，该液体载体是如在此描述的水性液体介质。

[0190] 合适的添加剂包括但不限于：导电材料，例如像导电聚合物，石墨颗粒，包括石墨纤维，或碳颗粒(包括碳富勒烯和碳纳米管)，以及任何此类添加剂的组合。

[0191] 合适的导电聚合物的实例包括但不限于：导电聚噻吩聚合物(例如，聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)，更典型地称为“PEDOT”，和聚(3-己基噻吩))、导电聚(硒吩)聚合物、导电聚(碲吩)聚合物、导电聚吡咯聚合物、导电聚苯胺聚合物(例如，未取代的聚苯胺，更典型地称

为“PANI”)、导电稠合多环杂芳香族聚合物、以及任何此类聚合物的共混物。用于制作此类聚合物的方法通常是已知的。

[0192] 这些导电聚合物可以包括均聚物、两种或更多种相应单体的一种或多种共聚物、或一种或多种均聚物和一种或多种共聚物的混合物。这些导电聚合物可以各自包含单一聚合物或者可以包含两种或更多种在某方面(例如关于组成、结构或分子量)彼此不同的聚合物的共混物。

[0193] 这些导电聚合物可以进一步包含一种或多种聚合物酸掺杂剂。聚合物酸掺杂剂的一些非限制性实例包括:聚合物磺酸(例如,聚(苯乙烯磺酸)和聚(丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷-磺酸));以及聚羧酸(例如,聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸等)。

[0194] 合适的富勒烯包括:例如,C60、C70、和C84富勒烯,其中的每一个可以例如用(3-甲氧基羰基)-丙基-苯基(“PCBM”)基团进行衍生化,如C60-PCBM、C-70-PCBM和C-84PCBM衍生化的富勒烯。合适的碳纳米管包括:具有扶手椅、Z字形或手性结构的单壁碳纳米管,以及多壁碳纳米管,包括双壁碳纳米管,以及其混合物。

[0195] 在一些实施例中,任选的空穴传输层103存在于或者阳极层101与电活性层104之间,或者,在包括缓冲层102的那些实施例中,存在于缓冲层102与电活性层104之间。空穴传输层103可以包含一种或多种空穴传输分子和/或聚合物。常用的空穴传输分子包括但不限于:4,4',4”-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺、4,4',4”-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺、1,1-双((二-4-甲苯基氨基)苯基)环已烷、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-(1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基)-4,4'-二胺、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺、α-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙、三苯胺、双(4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基)(4-甲基苯基)甲烷、1-苯基-3-(对-(二乙基氨基)苯乙烯基)-5-(对-(二乙基氨基)苯基)吡唑啉、1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯基)联苯胺、以及卟啉化合物,如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物包括但不限于:聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺、以及聚吡咯。还可能的是通过将空穴传输分子(如上面提到的那些)掺杂进聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中获得空穴传输聚合物。

[0196] 电活性层104的组成取决于设备100的期望功能,例如,电活性层104可以是由施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中),或者响应辐射能并且在具有或不具有施加的偏电压的情况下产生信号的材料层(如在光电检测器或太阳能电池中)。在一个实施例中,电活性层104包含有机电致发光(“EL”)材料,例如像电致发光的小分子有机化合物、电致发光的金属络合物、和电致发光的共轭聚合物、以及其混合物。合适的EL小分子有机化合物包括:例如,芘、芘、红荧烯、以及香豆素、以及其衍生物和其混合物。合适的EL金属络合物包括:例如,金属螯合的喔星(oxinoid)化合物,如三(8-羟基喹啉合)铝,环金属化的铱和铂电致发光化合物,如铱与苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配体的络合物(如在Petrov等人,美国专利号6,670,645中披露的),和有机金属络合物(如在例如公开的PCT申请WO 03/008424中描述的那些),以及此类EL金属络合物的任何混合物。EL共轭聚合物的实例包括但不限于:聚(亚苯基亚乙烯基)、聚芴、聚(螺双芴)、聚噻吩、和聚(对亚苯基)、以及其共聚物和其混合物。

[0197] 任选的层105可以起电子注入/传输层和/或约束层的作用。更具体地，层105可以促进电子迁移率并且减小淬灭反应(如果层104和106否则的话将直接接触)的可能性。适用于任选的层105的材料的实例包括：例如，金属螯合的喔星化合物，如双(2-甲基-8-喹啉合)(对-苯基-苯酚合)铝(III)(bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenyl-phenolato)aluminum(III))和三(8-羟基喹啉合)铝(tris(8-hydroxyquinolato)aluminum)，四(8-羟基喹啉合)锆(tetrakis(8-hydroxyquinolinato)zirconium)，唑化合物如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑和1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯，喹喔啉衍生物，如2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉，菲咯啉衍生物，如9,10-二苯基菲咯啉和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、以及其混合物。可替代地，任选的层105可以包含无机材料，例如像BaO、LiF、Li_2O。

[0198] 阴极层106可以是具有比阳极层101的功函低的功函的任何金属或非金属。适合用作阴极层106的材料是本领域中已知的并且包括：例如，第1族的碱金属，如Li、Na、K、Rb、和Cs，第2族金属，如Mg、Ca、Ba，第12族金属，镧系元素如Ce、Sm、和Eu，和锕系元素，以及铝、铟、钇，以及任何此类材料的组合。适用于阴极层106的材料的具体非限制性实例包括但不限于：钡、锂、铈、铯、铕、钪、钇、镁、钐、和其合金以及组合。阴极层106典型地通过化学或物理气相沉积法形成。在一些实施例中，该阴极层将被图案化，如以上关于阳极层101所讨论的。

[0199] 在一个实施例中，使封装层(未示出)沉积在阴极层106上，以防止不希望的组分(如水和氧)进入设备100。此类组分可能对电活性层104具有有害的影响。在一个实施例中，该封装层是阻挡层或膜。在一个实施例中，该封装层是玻璃盖。

[0200] 虽然未在图中1中示出，应理解设备100可以包含额外的层。可以使用本领域中已知的或未知的其他层。此外，上述层中的任何一个可以包含两个或更多个子层，或者可以形成层状结构。可替代地，可以处理、尤其是表面处理阳极层101、缓冲层102、空穴传输层103、电子传输层105、阴极层106、以及任何额外的层中的一些或全部，以增加设备的电荷载体传输效率或其他物理特性。用于这些组成层的每一个的材料的选择优选地通过平衡提供设备高设备效率的目标与设备运行寿命考虑、制造时间和复杂性因素以及本领域的技术人员领会的其他考虑来确定。将领会的是，确定最佳部件、部件构造和组成特性将对本领域的普通技术人员而言是常规的。

[0201] 该电子设备的不同的层可以通过任何常规的沉积技术来形成，包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于：旋涂、凹版涂覆、帘式涂覆、浸涂、狭缝-模头涂覆、喷涂、以及连续喷嘴涂覆。不连续沉积技术包括但不限于：喷墨印刷、凹版印刷和丝网印刷。在考虑该设备中的其他层所起的作用的情况下，此类层可以由已知在此类层中有用的任何材料制成。

[0202] 本领域技术人员将认识到，该电子设备的不同层将取决于所希望的应用。例如，如本领域中已知的，在该设备中的电子-空穴复合区的位置以及因此该设备的发射光谱可受到每个层的相对厚度的影响。层厚度的适当比率将取决于该设备和所用材料的确切性质。

[0203] 在实施例中，根据本发明的电子设备包括：

[0204] (a)阳极或合并的阳极和缓冲层101，

[0205] (b)阴极层106，

[0206] (c)布置在阳极层101与阴极层106之间的电活性层104，

[0207] (d)任选地，缓冲层102，该缓冲层典型地布置在阳极层101与电活性层104之间，

[0208] (e)任选地，空穴传输层105，该空穴传输层典型地布置在阳极层101与电活性层104之间，或者如果缓冲层102存在，该空穴传输层布置在缓冲层102与电活性层104之间，以及

[0209] (f)任选地，电子注入层105，该电子注入层典型地布置在电活性层104与阴极层106之间，

[0210] 其中该设备的这些层中的至少一个、典型地该阳极或合并的阳极和缓冲层101以及(如果存在的话)缓冲层102中的至少一个包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0211] 在一个实施例中，本发明的电子设备是用于将辐射转换成电能的设备，并且包含阳极101、阴极层106、电活性层104(包含能够将辐射转换成电能的材料，布置在该阳极层101层与该阴极层106之间)，并且任选地进一步包含缓冲层102、空穴传输层103、和/或电子注入层105，其中这些层中的至少一个包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒。

[0212] 在设备100的实施例(例如用于将辐射转换成电能的设备)的操作中，使设备100暴露于辐射，该辐射撞击到电活性层104上并且转换成横穿该设备的这些层的电流流。

[0213] 本发明还涉及一种催化剂，该催化剂包含通过在此描述的方法合成或改性或两者的金属纳米颗粒以及，任选地，支撑体。

[0214] 该任选的支撑体选择为使得该支撑体呈适当成型的形式、在催化剂合成条件下和催化剂使用的反应条件下是化学和热稳定的、是机械稳定的、不会劣化该催化剂的性能、不会干扰催化反应、并且使得能够锚定这些金属纳米颗粒。可使用满足这些要求的任何支撑体。

[0215] 合适的支撑体包括但不限于：活性炭、金属氢氧化物、金属氧化物、混合的金属氧化物、铝的氧化物、硅的氧化物、以及其组合。金属氢氧化物、金属氧化物以及混合的金属氧化物的示例是包含一种或多种来自第2族元素(即，Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)的金属和第4-12族的过渡金属的氢氧化物和氧化物。典型地，这些是以结晶的形式存在的。

[0216] 合适的支撑体的一些非限制性的具体实例包括但不限于：$Be(OH)_2$、$Mg(OH)_2$、TiO_2、TiO_2(金红石)、TiO_2(锐钛矿)、Ti-SiO_2、ZrO_2、CeO_2、V_2O_5、Cr_2O_3、MnO_2、Mn_2O_3、Fe_2O_3、RuO_2、Co_3O_4、NiO、$NiFe_2O_4$、PdO、PtO_2、CuO、Ag_2O、ZnO、Al_2O_3、SiO_2、以及其组合。

[0217] 用于将这些活性金属纳米颗粒涂覆到该支撑体上的程序可以通过熟练技术人员已知的并且描述于文献中的方法来进行。

[0218] 本发明通过以下非限制性的实例来进一步说明。

[0219] 实例1.根据本发明的金纳米颗粒的合成。

[0220] 在室温下，将50mL的0.5mM的$HAuCl_4$的水溶液(由约0.2M $HAuCl_4$储备溶液制成)置于100mL的厄伦美厄(Erlenmeyer，锥形瓶)或圆底烧瓶中。在剧烈搅拌下，引入0.5mL的0.1M的抗坏血酸(AA)水溶液。这些$HAuCl_4$溶液和抗坏血酸溶液均不含稳定剂并且不含种子颗粒。抗坏血酸的最终浓度是1mM。$HAuCl_4$:AA比率(表示为“[Au]:[AA]”)为1:2。将合并的反应混合物剧烈搅拌30秒，之后将该反应混合物轻轻搅拌1小时。

[0221] 所形成的金属纳米颗粒(指定为“Au@AA”)具有31±7nm的直径和23％的多分散性。

透射电子显微照片(TEM)示于图2中。

[0222] 比较实例1.在稳定剂的存在下的金纳米颗粒的合成。

[0223] 为了比较,根据已公开的程序(Rodríguez-Fernández等人,朗格缪尔(Langmuir)22,7007,2006)在稳定剂的存在下合成金属纳米颗粒。除抗坏血酸外,根据已公开的程序的合成需要添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为稳定剂并且在35℃下加热。所形成的金属纳米颗粒被指定为"Au@CTAB"纳米颗粒。这些"Au@CTAB"纳米颗粒具有33±2nm的直径和5%的多分散性。这些"Au@CTAB"纳米颗粒的TEM图像示于图3中。

[0224] 将本发明的"Au@AA"纳米颗粒与通过已公开的程序形成的"Au@CTAB"纳米颗粒进行比较。本发明的"Au@AA"纳米颗粒和"Au@CTAB"纳米颗粒的消光曲线示于图4中。该消光曲线呈现出约528nm的最大值,该最大值与通过TEM获得的尺寸是一致的。本发明的Au@AA纳米颗粒的等离子体激元响应类似于Au@CTAB纳米颗粒(其尺寸多分散性已知是小的)的响应。

[0225] 实例2.

[0226] 根据实例1中描述的程序合成金纳米颗粒。然而,$HAuCl_4$溶液和抗坏血酸溶液的体积增加了10倍。

[0227] 所合成的金属纳米颗粒与根据实例1制成的纳米颗粒相同。根据实例2制成的纳米颗粒的TEM图像示于图5中,并且根据实例1和2制成的纳米颗粒的消光曲线的比较示于图6中。

[0228] 实例3.

[0229] 根据实例1中描述的程序合成金属纳米颗粒。将比率[Au]:[AA]维持在1:2,但在维持比率[Au]:[AA]=1:2的同时,该$HAuCl_4$溶液和AA溶液的每个的浓度是变化的。$HAuCl_4$浓度从0.4mM至1mM变化。

[0230] 在不同的$HAuCl_4$和AA浓度下制成的金属纳米颗粒的TEM图像示于图7中。0.7mM $HAuCl_4$导致具有35±10nm的直径和28%多分散性的纳米颗粒,0.8mM $HAuCl_4$导致具有35±11nm的直径和30%多分散性的纳米颗粒,并且0.9mM $HAuCl_4$导致具有36±10nm的直径和28%多分散性的纳米颗粒。

[0231] 通过改变$HAuCl_4$和AA的浓度制成的金属纳米颗粒的消光曲线示于图8中。在图例的左列中的浓度指的是$HAuCl_4$浓度,并且在图例的右列中的浓度指的是纳米颗粒浓度。

[0232] 通常,通过增加该金属前体化合物和该抗坏血酸的浓度,所获得的纳米颗粒具有与根据实例1制成的那些相同的特性。

[0233] 实例4.

[0234] 根据实例1中描述的程序合成金属纳米颗粒。然而,仅$HAuCl_4$溶液的浓度变化。$HAuCl_4$浓度从0.5mM至1mM变化。将抗坏血酸溶液中的AA浓度维持为(0.1M)使得0.5mL的AA溶液的引入导致在反应混合物中的1mM的最终浓度。结果汇总于表1中。

[0235] 表1.

[0236]

[HAuCl4] (mM)	[AA] (mM)	直径 (nm)	%多分散性
0.5	1	25±8	32
0.6	1	32±8	25
0.7	1	35±7	22

[0237]

0.8	1	42±12	28
0.9	1	45±13	29
1	1	76±23	30

[0238] 在不同的$HAuCl_4$浓度下制成的金属纳米颗粒的TEM图像示于图9中。

[0239] 通过改变$HAuCl_4$的浓度制成的金属纳米颗粒的消光曲线示于图10中。在图例的左列中的浓度指的是$HAuCl_4$浓度，并且在图例的右列中的浓度指的是纳米颗粒浓度。

[0240] 1mM的AA浓度不足以还原高于0.6mM的浓度的所有金盐。据信这种缺乏导致这些纳米颗粒的尺寸的增大。确实，如实例3中所看到的，当AA的量足以还原所有金盐时，所获得的纳米颗粒是相同的，无论初始金盐浓度。尺寸多分散性在尺寸增加时仍然大多保持不变。

[0241] 实例5.

[0242] 反应完成后的反应混合物的pH通过添加碱来改变。在这种情况下，将氢氧化钠(0.1M水溶液)添加到该反应混合物中，并且在每次添加后获得这些金属纳米颗粒的消光曲线。典型地，在反应结束时该反应混合物的pH为约2.7。在维持这些金属纳米颗粒的稳定性的同时，可以通过添加碱将pH增加到至少7.5，如通过图11中所示的结果所证明的。

[0243] 实例6.

[0244] 对该$HAuCl_4$溶液的pH对所形成的纳米颗粒的形态的影响进行了研究。

[0245] 已知的是取决于pH，络合的$HAuCl_4$物种由于由方程式1表示的平衡而发生变化：

[0246] $$HAuCl_{4-x}(OH)_x + HO^- \rightleftarrows HAuCl_{4-(x+1)}(OH)_{x+1} + Cl^- \quad (方程式\ 1)$$

[0247] 图12示出了1.64M的$HAuCl_4$溶液的滴定曲线(D.V.Goia，胶体和表面A:物理化学工程方面(Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects)，146，1999，139)与根据本发明的0.5mM的$HAuCl_4$溶液的滴定曲线的叠加，这些曲线由菱形点和方形点表示。图12中的每个菱形点或方形点表示50mL的具有不同量的NaOH的$HAuCl_4$溶液。图形下方的数字表示$NaOH/HAuCl_4$的摩尔比率。

[0248] 在V_{NaOH}＝0mL处的差可以通过水合氢离子(H+)浓度的差来解释。确实，对于[H+]＝1.64M，pH＝-0.2，并且对于[H+]＝0.5mM，pH＝3。在高于$NaOH/HAuCl_4$＝1时，pH的差可以通过不同物种的浓度的差来解释(如在稀溶液中)，反应速率非常低并且平衡方程式1可以移动。

[0249] 由于图12中的每个点表示50mL的具有不同量的NaOH的$HAuCl_4$溶液，金纳米颗粒是由这些溶液通过将如实例1的0.5mL的0.1M的抗坏血酸添加到每个50mL的$HAuCl_4$溶液中制成的。

[0250] 图13和图14各示出以不同$NaOH/HAuCl_4$比率制成的金属纳米颗粒的消光光谱。这些图例的左列表示$NaOH/HAuCl_4$的摩尔比率，并且这些图例的右列表示对应的pH。

[0251] 认为作为$NaOH/HAuCl_4$比率的函数存在的$HAuCl_4$络合物形式呈现在这些结果中。此后，比率$NaOH/HAuCl_4$将被称为“R”。

[0252] 图15示出了当增加NaOH的量时等离子体激元峰的位置的演变。当R小于2时，这些等离子体激元峰在类似的波长处出现，所以预期这些纳米颗粒具有类似的直径。对于$2<R<4.5$，等离子体激元共振红移(即，朝更长波长移动)，反映了更大的纳米颗粒的形成。高于R＝4.6时，可以观察到共振波长显著降低，必然与更小的颗粒的形成有关。这种变化之后是

等离子体激元峰位置的第二次增加。

[0253] 图16示出了随着NaOH的量增加在等离子体激元峰的最大值的3/4处的全宽(FW3/4M)的演变。由于带间跃迁的存在，难以显示最大值的一半处的全宽(FWHM)，所以使用了在最大值的3/4处的值。对于给定的尺寸，峰越宽，颗粒的多分散性越大。当颗粒的尺寸增加时，等离子体激元峰趋于更宽。在R<3时，峰宽缓慢增加。从3至4.6，峰宽变得非常宽，并且可以清楚地在紫外-可见光谱中看到。这种过度宽化是由于聚集或高的多分散性。对于R>4.6，峰宽减小到约45nm。位置比0<R<3更红移时，预期多分散性更小。

[0254] 图17示出了作为R的函数的金属纳米颗粒浓度。对于R>3.5，可以观察到$HAuCl_4$(初始浓度:0.5mM)的不完全还原。被还原的金纳米颗粒浓度通过在400nm处的吸光度的值来确定。

[0255] 图18示出了以R大于3形成的金属纳米颗粒的TEM图像。纳米颗粒直径和分散性汇总于表2中。

[0256] 表2.

[0257]

R	直径(nm)	%多分散性
3.6	47±19	41
3.8	52±24	45
4	70±37	53
4.2	65±34	53
4.4	220±36	17
4.6	235±44	19
4.8	69±15	22
5	55±7	12
5.2	62±8	12
5.4	68±10	15

[0258] 这些TEM图像与紫外-可见光谱一致。高于R＝3时，存在颗粒尺寸和其多分散性的增加。存在两个极值(R＝4.6和4.8)，这些极值显示非常大的纳米颗粒和树枝状的团聚体的混合物。对于R>5，纳米颗粒比根据实例1制成的那些更大并且更单分散。图19和图20分别作为R的函数示出了直径和%多分散性。

[0259] 实例7.根据本发明的银纳米颗粒的合成。

[0260] 将9mL的抗坏血酸溶液(在水中4mM的抗坏血酸)放置在室温下的20mL的烧杯中。然后将1mL的NaOH溶液(在水中0.1M NaOH)引入该抗坏血酸溶液中。所得混合物的pH为约9。在pH稳定后，在剧烈搅拌下添加0.1mL的$AgNO_3$水溶液(在水中0.1M $AgNO_3$)(最终$AgNO_3$浓度：1mM)。在剧烈搅拌30秒后，将该反应混合物轻轻搅拌1小时。

[0261] 这些$AgNO_3$溶液和抗坏血酸溶液在添加NaOH的前后均不含稳定剂并且不含种子颗粒。

[0262] 所形成的银纳米颗粒(指定为“Ag@AA”)具有15±6nm的直径和39％多分散性。这些银纳米颗粒的TEM图像示于图21中并且消光曲线示于图22中。

[0263] 实例8.根据本发明的金纳米颗粒的表面改性。

[0264] 通过以下的通用过程改性根据实例1制成的金属纳米颗粒。

[0265] 将表面活性剂溶液添加到金属纳米颗粒的悬浮液、典型地含有这些金属纳米颗粒的反应混合物或其一部分中。将合并的混合物离心，并除去得到的上清液。通过添加更多的同样的表面活性剂溶液、离心该混合物并且然后除去上清液来任选地重复该过程。可以将这个步骤重复与所期望的一样多的次数，以确保完全除去任何可能残留的抗坏血酸。

[0266] 所使用的表面活性剂和对应的表面改性的金属纳米颗粒的消光曲线在下表3中表示。在图23-32中，“第1次转移”指的是在第一次离心之前将该表面活性剂溶液添加到金属纳米颗粒的悬浮液中，并且“第2次转移”指的是在离心和除去上清液后将该表面活性剂溶液添加到该金属纳米颗粒的悬浮液中。在图23-32中，根据实例1制成的金属纳米颗粒(在其中指定为“Au@AA”)用作参照物。

[0267] 表3.

[0268]

表面活性剂	消光曲线
烷基硫代乙氧基化物（ALCODET®）	图 23
聚山梨醇酯单油酸酯（ALKAMULS® PSMO）	图 24
EO/PO 嵌段共聚物（ANTAROX® L-64）	图 25
ANTAROX® BL-750	图 26
乙氧基化的丙氧基化的 C_{10}-C_{16}醇（ANTAROX® RA-40）	图 27
2-(甲基油酰基氨基)乙烷-1-磺酸盐（GEROPON® T77）	图 28
乙氧基化的壬基酚（IGEPAL® CO-630）	图 29
乙氧基化的二壬基酚/壬基酚（IGEPAL® DM-530）	图 30
二苯醚磺酸酯（RHODACAL® DSB）	图 31
癸酰基两性二丙酸盐（MIRANOL® JBS）	图 32

[0269] 图23-32呈现了所使用的不同表面活性剂的消光光谱。对其中的一些，曲线几乎没有变化，这示出所添加的表面活性剂确实保护Au纳米颗粒免于聚集，并且因此在它们的表面上。

[0270] 在这些消光曲线中的一些中，观察到两个峰。据信，例如，一个可能对应于单一颗粒并且第二个可能与多聚体的形成有关。

[0271] 当用抗坏血酸代替表面活性剂进行表面改性过程时，观察到离心下的纳米颗粒的聚集。据信抗坏血酸不能充分地保护这些纳米颗粒。此结果示于图33。

[0272] 实例9.

[0273] 比较不同表面活性剂。根据在实例8中所描述的程序改性根据实例1制成的金属纳米颗粒。表4中比较了不同阳离子型和阴离子型表面活性剂，并且表5中比较不同非离子型表面活性剂和聚合物。在图34和图35中，根据实例1制成的金属纳米颗粒(在其中指定为“Au@WS”)用作参照物。

[0274] 表4.阳离子型和阴离子型表面活性剂

[0275]

表面活性剂	消光曲线
十二烷基硫酸钠（SDS）	图 34
十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）	
2-(甲基油酰基氨基)乙烷-1-磺酸盐（GEROPON® T77）	
二苯醚磺酸酯（RHODACAL® DSB）	

[0276] 表5.非离子型表面活性剂和聚合物

[0277]

表面活性剂	消光曲线
EO/PO 嵌段共聚物（ANTAROX® L-64）	图 35
乙氧基化的壬基酚（IGEPAL® CO-630）	
聚氧乙烯十八碳烯基醚磷酸酯（LUBRHOPHOS® LB-400）	
聚(乙烯吡咯烷酮)（在乙醇中 PVP-10K）	

[0278] 在图34和35中，这些消光曲线几乎没有变化，这示出所用的表面活性剂保护了Au纳米颗粒免于聚集。

[0279] 图36示出通过在表4和5中列出的一些表面活性剂改性的纳米颗粒的消光曲线连同通过阳离子型乙氧基化的脂肪胺、乙氧基化的油胺(RHODAMEEN®PN-430)改性的纳米颗粒的消光曲线。

[0280] 实例10.

[0281] 根据实例6中所使用的方法制作金纳米颗粒。小于3.6的R和大于5.4的R对所获得的纳米颗粒的直径和多分散性的影响汇总于下表6中。图37示出了以a)R＝0，b)R＝1.6，c)R＝2.9，以及d)R＝6.4形成的纳米颗粒的TEM图像。

[0282] 表6

[0283]

R＝[NaOH]/[$HAuCl_4$]	0	1.6	2.9	6.4
直径(nm)	29	30	48	82
多分散性(%)	28	30	41	24
附图	37a	37b	37c	37d

[0284] 实例11.

[0285] 研究了在将抗坏血酸(AA)溶液引入$HAuCl_4$溶液中以形成本发明的纳米颗粒之前，向该抗坏血酸(AA)溶液中添加碱的影响。

[0286] 将550mL的0.10M的抗坏血酸溶液分离成十一个50mL的等分试样。每个等分试样的pH通过添加不同量的1.0M NaOH溶液来调节。为了获得pH平衡，使这些抗坏血酸混合物静置3小时。平衡后，将0.50mL的每个经pH调节的抗坏血酸溶液添加到相应的50mL的0.50mM的新鲜金盐($HAuCl_4$)溶液中，同时在室温下以12000rpm进行搅拌。维持剧烈搅拌30秒。在此短时间期间，这些溶液以取决于[NaOH]/[AA]比率的转变速率变成红色，该比率将在下文中称为R_2。在颜色变化后，将这些溶液在3000rpm下搅拌30分钟。最终产品(11种不同的合成)在室温下储存。这些最终产品保持稳定持续约一个月。

[0287] 使用从0至2变化的R_2＝[NaOH]/[AA]比率(导致抗坏血酸溶液的pH变化)合成金纳

米颗粒，这示于图38中。该曲线可以用抗坏血酸的两个pK_a值来解释：在该曲线的一开始处$pK_{a1}=4.1$和在$R_2\approx1$处出现的$pK_{a2}=11.6$，这与化学计量一致。该pH曲线上的每个点对应于不同的纳米颗粒合成。

[0288] 在不同R_2比率下合成的颗粒的消光光谱呈现在图39中。这些纳米颗粒的形态和它们的光学特性(取决于R_2)在图40和图41中进行了比较。图40重叠了等离子体激元峰位置($\lambda_{最大}$，点)与这些颗粒的直径(三角形)。HWHM(在最大值一半处的半宽，点)和多分散性(三角形)绘制并且示于图41中。

[0289] 根据本实例合成的纳米颗粒的直径和多分散性汇总于下表7中。图42示出了以a)$R_2=0$，b)$R_2=0.6$，c)$R_2=1$，d)$R_2=1.2$，e)$R_2=1.6$，以及f)$R_2=2$形成的纳米颗粒的TEM图像。

[0290] 表7.

[0291]

R_2	0	0.6	1	1.2	1.6	2
直径(nm)	28	27	38	11	8.5	7.8
多分散性(%)	27	34	47	28	24	23
附图	42a	42b	43c	43d	44e	44f

[0292] 这些数据揭示了两种状态：在等当量点前，其中所合成的颗粒保持相同，具有30nm的直径和σ=30%，并且在等当量点后，其中这些颗粒的尺寸从11nm下降到7.8并且σ=28%下降到σ=23%。

[0293] 由于金与抗坏血酸之间非常快的反应速率，$HAuCl_4$没有足够的时间来转换成另一种络合物$HAuCl_{4-x}(OH)_x$。因此，据信其反应性保持不变，无论该溶液的pH如何。已经报道(见D.V.Goia，胶体和表面A：物理化学工程方面，146，1999，139)，抗坏血酸的氧化还原电位是pH的函数，也就是说，当pH增大时，该氧化还原电位下降，这进而导致$AuCl_4$与抗坏血酸之间的氧化还原电位差增大，使得反应更快。不希望受理论的束缚，据信通过增加该金盐和该还原剂之间的反应性，产生更多核，这解释了所观察到的当pH增大时颗粒更小。对于$pH<11.6$，曲线$E^0=f(pH)$的斜率比在更高pH时显著地更加不重要。因此，由于这个原因，据信相比于$R_2>1$，对于$R_2<1$，pH具有更大的影响。

[0294] 实例12.

[0295] 根据与在实例7中所描述的方法类似的方法合成银纳米颗粒，除了进行了15种不同的合成并且对其进行分析以研究改变添加到抗坏血酸(AA)溶液中的碱的量对本发明的银纳米颗粒的形成的影响。

[0296] 将750mL的1.0mM的抗坏血酸(AA)溶液分离成十五个50mL的等分试样。每个等分试样的pH通过添加不同量的0.10M NaOH溶液来调节。为了平衡pH，使这些抗坏血酸混合物各自静置3小时。在平衡后，将0.50mL的50.0mM新鲜银盐($AgNO_3$)溶液添加到这十五个经pH调节的抗坏血酸溶液的每一个中，同时在室温下以12000rpm进行搅拌。维持剧烈搅拌30秒。在此短时间期间，这些溶液以取决于[NaOH]/[AA]比率(在下文中称为R_3比率)的转变速率变成灰色或黄色。在颜色变化后，将这些溶液在3000rpm下搅拌30分钟。在此时间期间，颜色变得越来越强烈，表明该反应未进行完全。将这些混合物保持不受干扰持续12小时。最终产品(15种不同的合成)在室温下在黑暗中储存，并且保持稳定持续约一个月。

[0297] 使用从1.3至3的R_3=[NaOH]/[AA]比率制备本发明的银纳米颗粒。作为R_3的函数的

pH的曲线示于图43中。观察到的是，对于R_3<1.3，合成不产生稳定的纳米颗粒，并且有必要达到大于8的pH，以便将银还原成稳定的颗粒。

[0298] 在不同R_3比率下合成的颗粒的消光光谱呈现在图44中。这些纳米颗粒的形态和它们的光学特性(取决于R_3)在图45和图46中进行了比较。图45合并了等离子体激元峰位置($\lambda_{最大}$，点)与这些颗粒的直径(三角形)。本发明的银纳米颗粒的HWHM(在最大值一半处的半宽，点)和多分散性(三角形)绘制并且示于图46中。

[0299] 根据本实例合成的纳米颗粒的直径和多分散性汇总于下表8中。图47示出了以a)R_3=1.44，b)R_3=1.56，c)R_3=1.67，d)R_3=1.78，e)R_3=2，f)R_3=2.22，g)R_3=2.44，以及h)R_3=2.67形成的纳米颗粒的TEM图像。

[0300] 表8.

[0301]

R_3	1.44	1.56	1.67	1.78	2	2.22	2.44	2.67
直径(nm)	175	135	64	46	36	31	23	20
多分散性(%)	20	17	23	26	29	31	34	35
附图	47a	47b	47c	47d	47e	47f	47g	47h

[0302] 据信该抗坏血酸pH的增大导致更小的银颗粒的形成。对于R_3<1.6，光谱是宽的并且呈现几个最大值。这种行为被认为是由于颗粒的大尺寸。不希望受理论的束缚，据信当尺寸变得足够大时，决定等离子体激元响应的振荡具有多极的共振模式并且导致出现几个峰(参见V.Myroshnychenko，E.Carbó-Argibay，I.Pastoriza-Santos，J.Pérez-Juste，L.M.Liz-Marzán和F.J.García de Abajo，先进材料(Adv.Mater.)，2008，20，4288-4293)。

[0303] 由于银盐与抗坏血酸之间的快的反应速率，据信该金属的氧化还原电位保持不变，无论pH如何。随着该抗坏血酸溶液的pH增大，该抗坏血酸的氧化还原电位降低。这导致银与该还原剂之间的氧化还原电位差增大，使得反应更快。不希望受理论的束缚，可以说通过增加该银盐和该还原剂之间的反应性，产生更多核，这解释了所观察到的在较高的pH下颗粒更小。

[0304] 如前所述，对于pH<11.6，曲线E^0=f(pH)的斜率比在更高pH下的斜率显著地更加不重要。该银盐和该抗坏血酸溶液之间的反应性在R_3>1时是显著的。确实，$HAuCl_4$和$AgNO_3$的氧化还原电位的比较示出银盐比金盐的反应性低(参见D.V.Goia，胶体和表面A:物理化学工程方面(Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects)，146，1999，139和D.V.Goia，材料化学杂志(J.Mater.Chem.)，2004，14，451-458)。

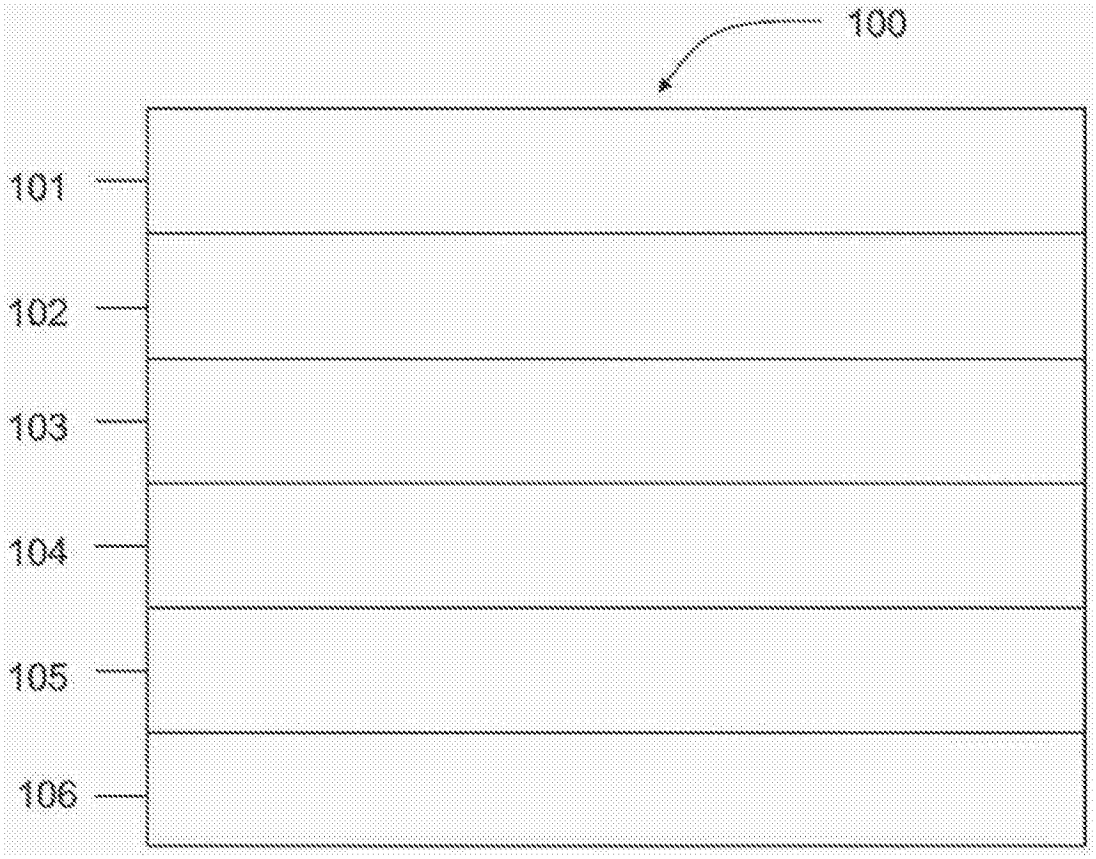


图1

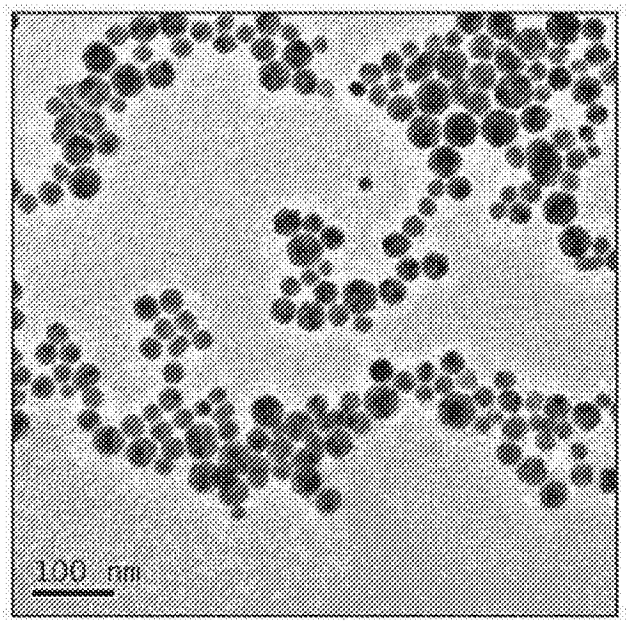


图2

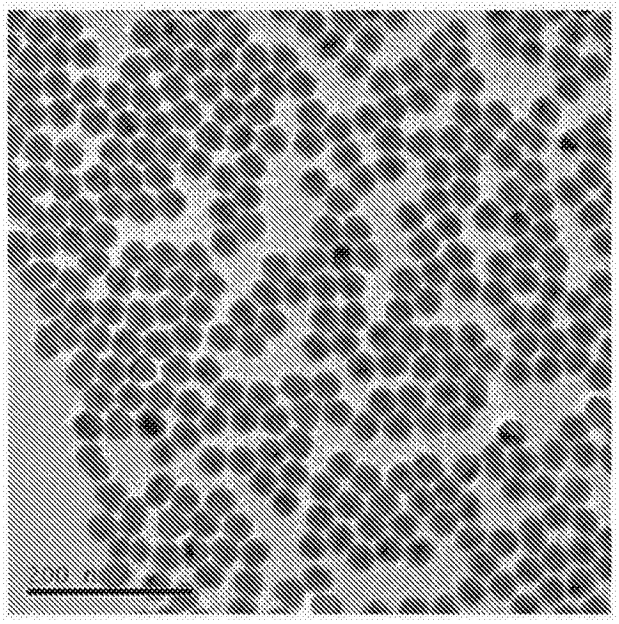


图3

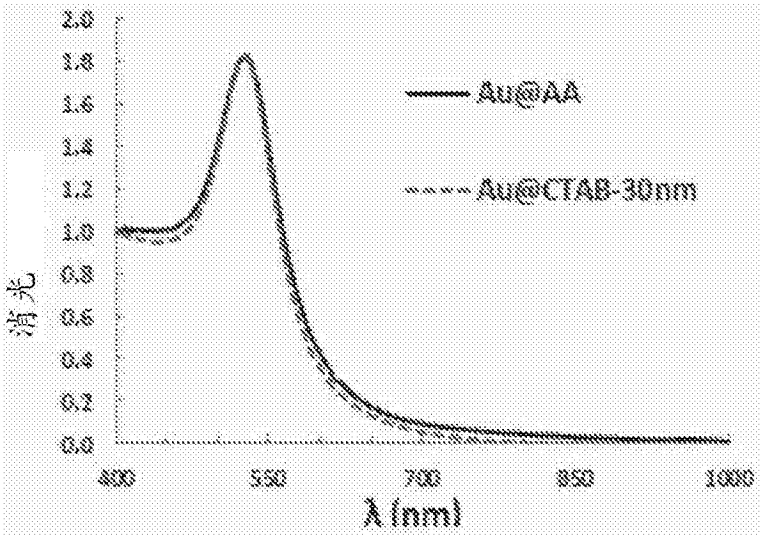

2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
消光
400
550
700
850
1000
λ (nm)
Au@AA
Au@CTAB-30nm

图4

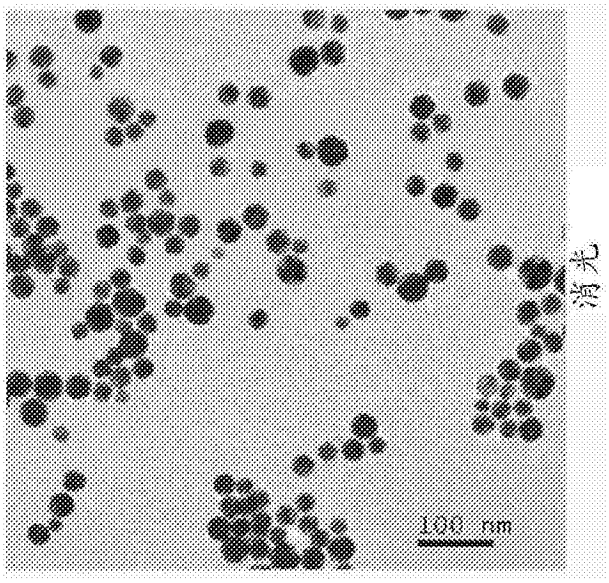

100 nm
溶光

图5

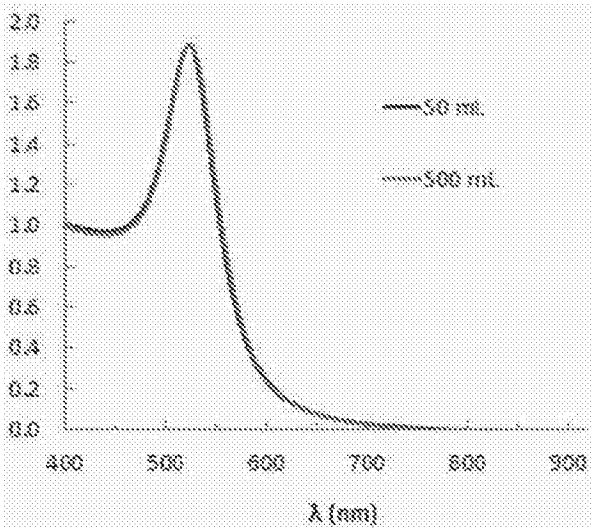

2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
800
900
λ (nm)
50 mL
500 mL

图6

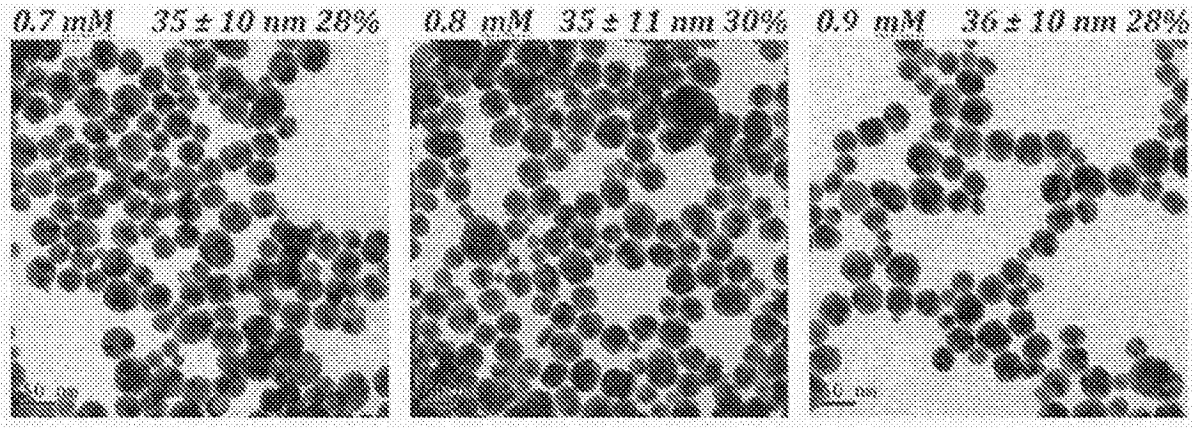

0.7 mM 35 ± 10 nm 28%
0.8 mM 35 ± 11 nm 30%
0.9 mM 36 ± 10 nm 28%

图7

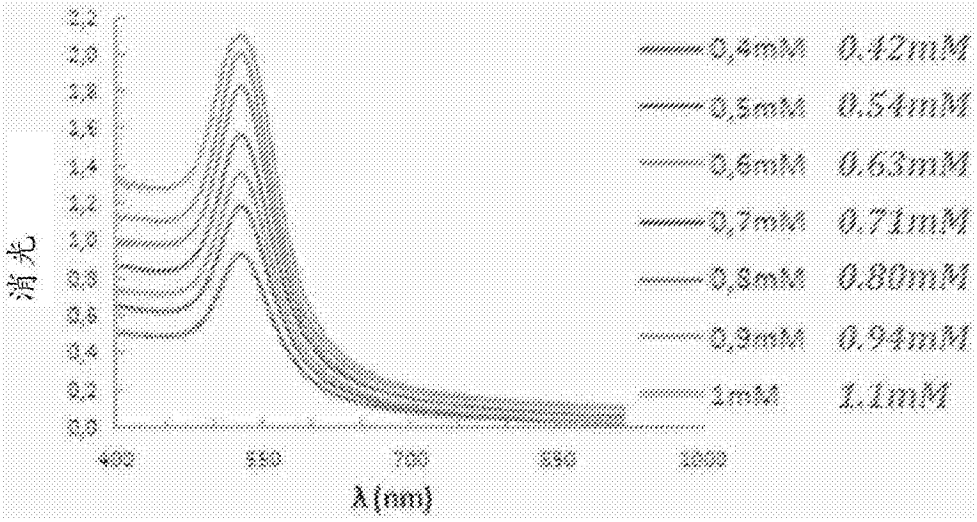

消光
λ(nm)
0,4mM 0.42mM
0,5mM 0.54mM
0,6mM 0.63mM
0,7mM 0.71mM
0,8mM 0.80mM
0,9mM 0.94mM
1mM 1.1mM

图8

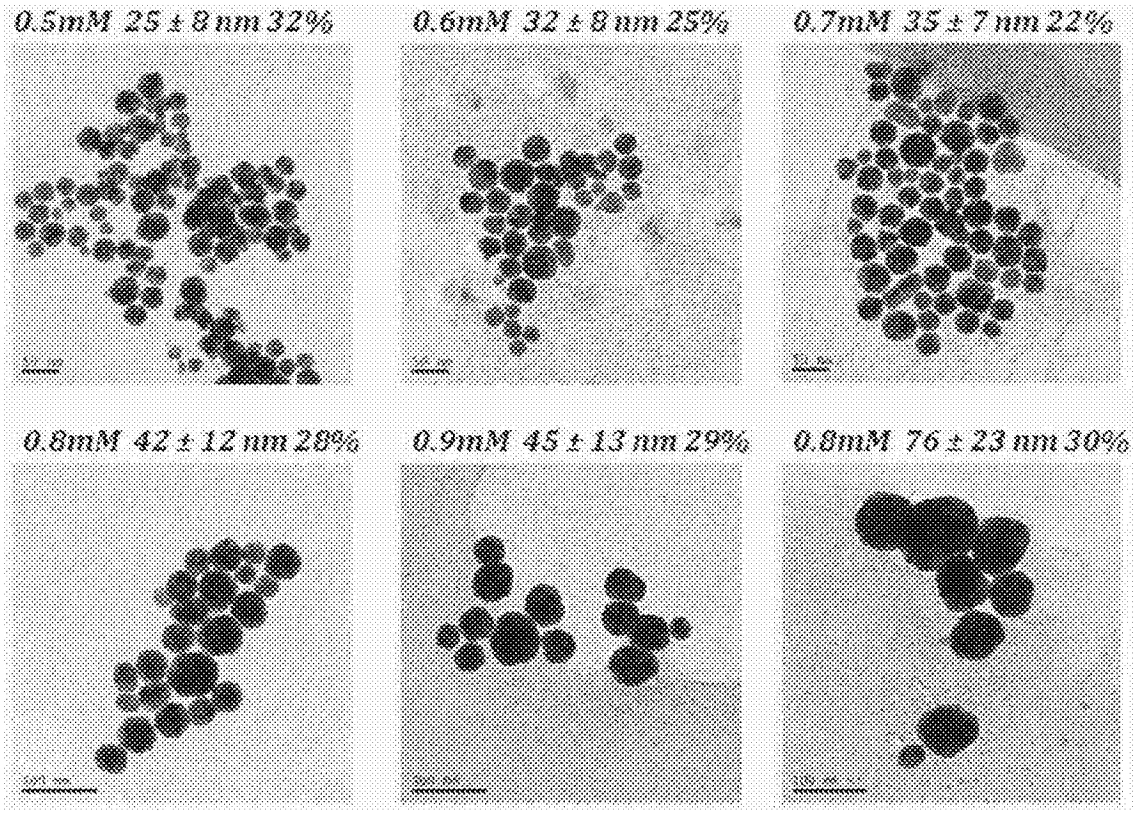

0.5mM 25 ± 8 nm 32%
0.6mM 32 ± 8 nm 25%
0.7mM 35 ± 7 nm 22%
0.8mM 42 ± 12 nm 28%
0.9mM 45 ± 13 nm 29%
0.8mM 76 ± 23 nm 30%

图9

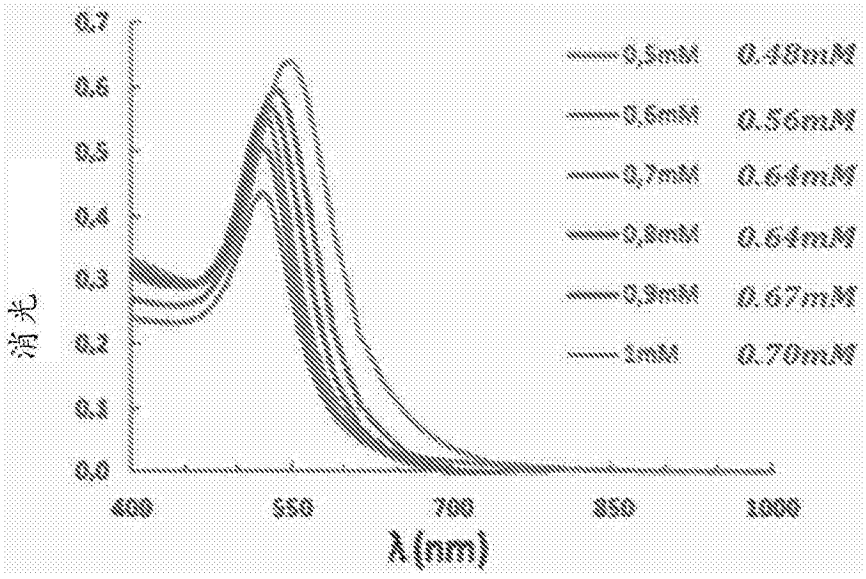

消光
λ(nm)
0.5mM
0.6mM
0.7mM
0.8mM
0.9mM
1mM
0.48mM
0.56mM
0.64mM
0.64mM
0.67mM
0.70mM

图10

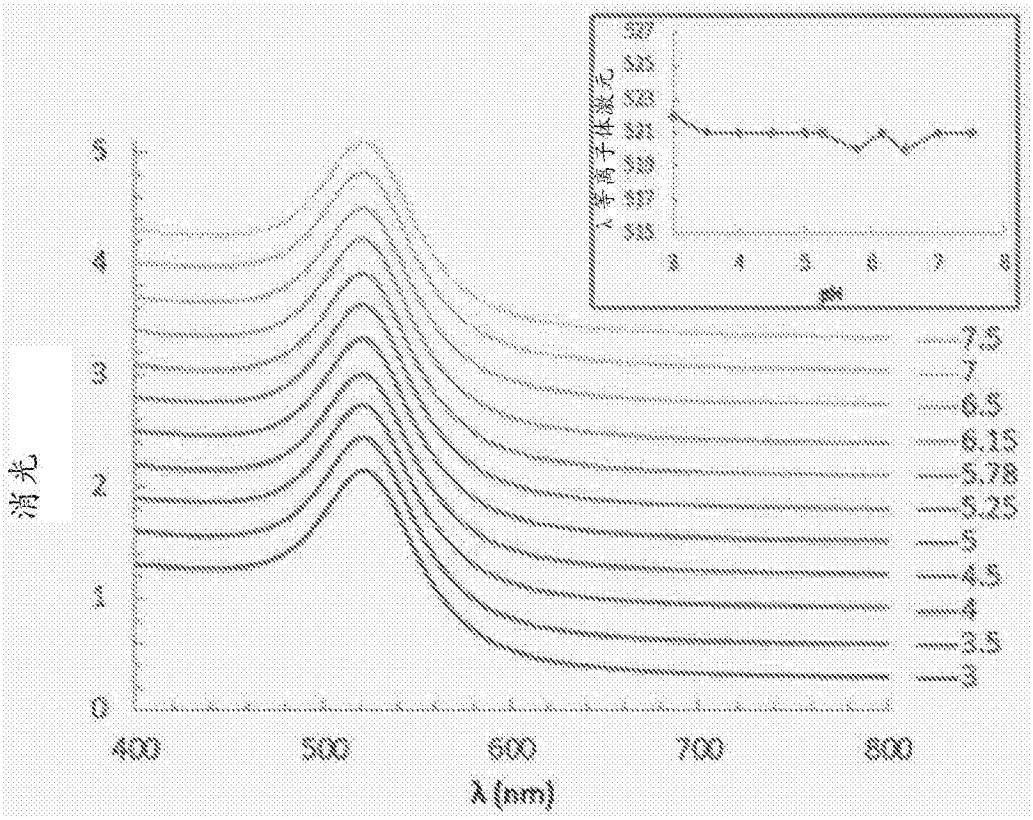

消光
λ(nm)
400
500
600
700
800
0
1
2
3
4
5
7.5
7
6.5
6.15
5.78
5.25
5
4.5
4
3.5
3
λ等离子体激元
nm

图11

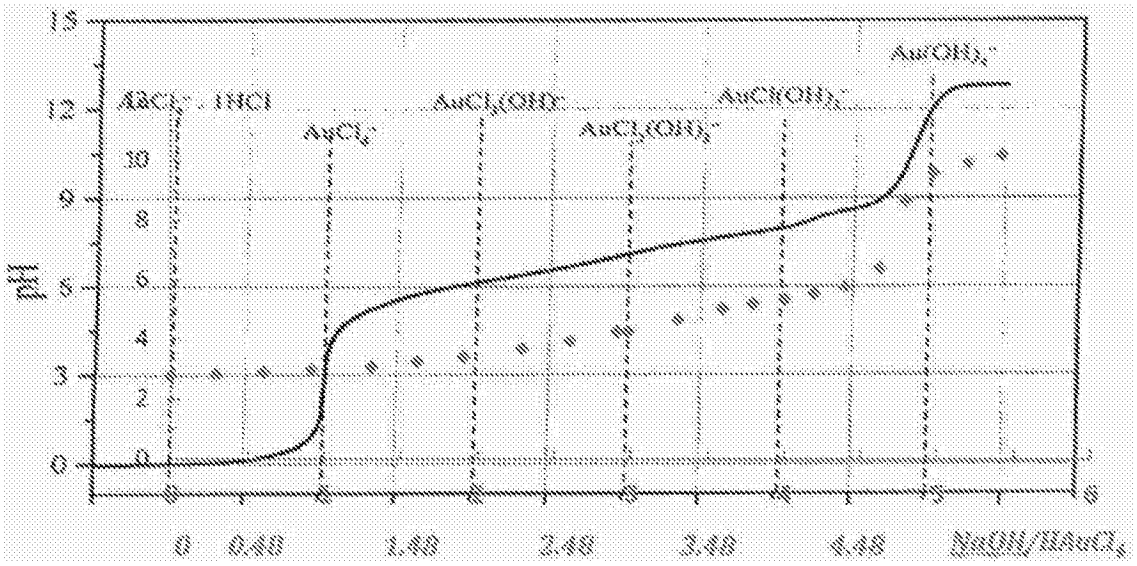

pH
0
2
4
6
8
10
12
14
$AuCl_4^-$ / HCl
$AuCl_4^-$
$AuCl_3(OH)^-$
$AuCl_2(OH)_2^-$
$AuCl(OH)_3^-$
$Au(OH)_4^-$
0
0.40
1.40
2.40
3.40
4.40
NaOH/$HAuCl_4$

图12

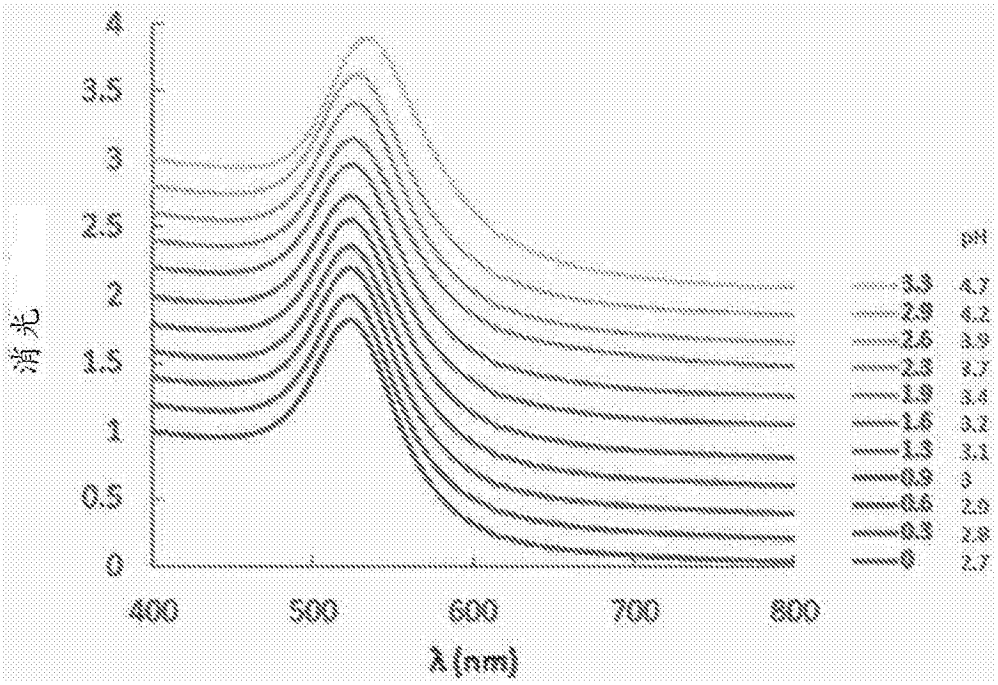

消光
λ(nm)
pH
3.3 4.7
2.9 4.2
2.6 3.9
2.3 3.7
1.9 3.4
1.6 3.2
1.3 3.1
0.9 3
0.6 2.9
0.3 2.8
0 2.7

图13

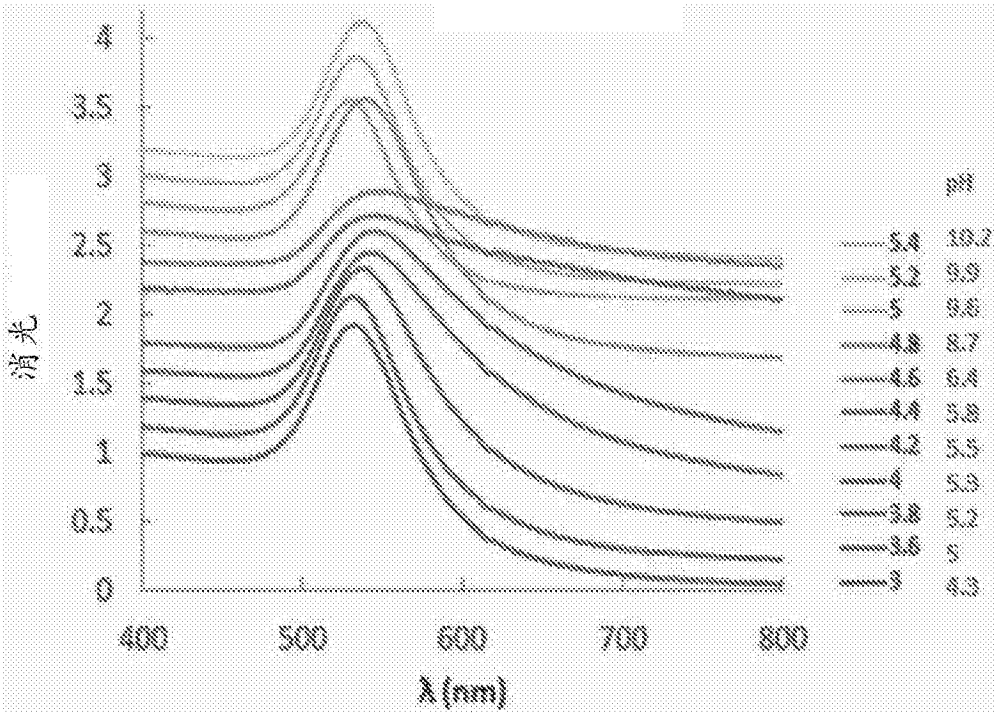

消光
λ(nm)
pH
5.4 10.2
5.2 9.9
5 9.8
4.8 8.7
4.6 6.4
4.4 5.8
4.2 5.5
4 5.3
3.8 5.2
3.6 5
3 6.3

图14

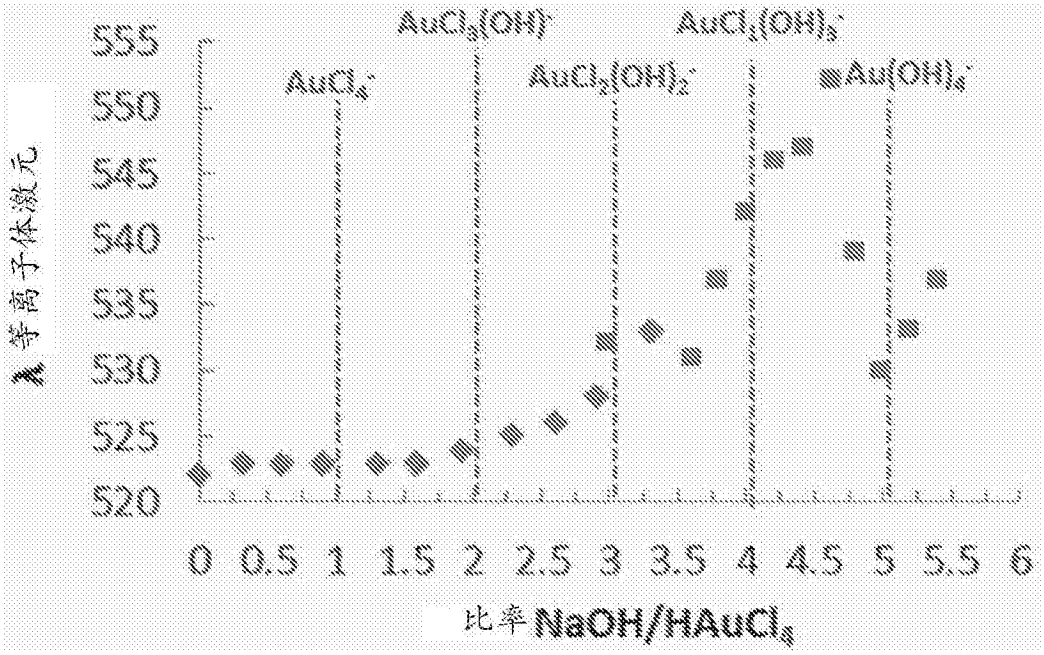

AuCl4-
AuCl3(OH)-
AuCl2(OH)2-
AuCl(OH)3-
Au(OH)4-
λ等离子体激元
555
550
545
540
535
530
525
520
0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6
比率NaOH/HAuCl4

图15

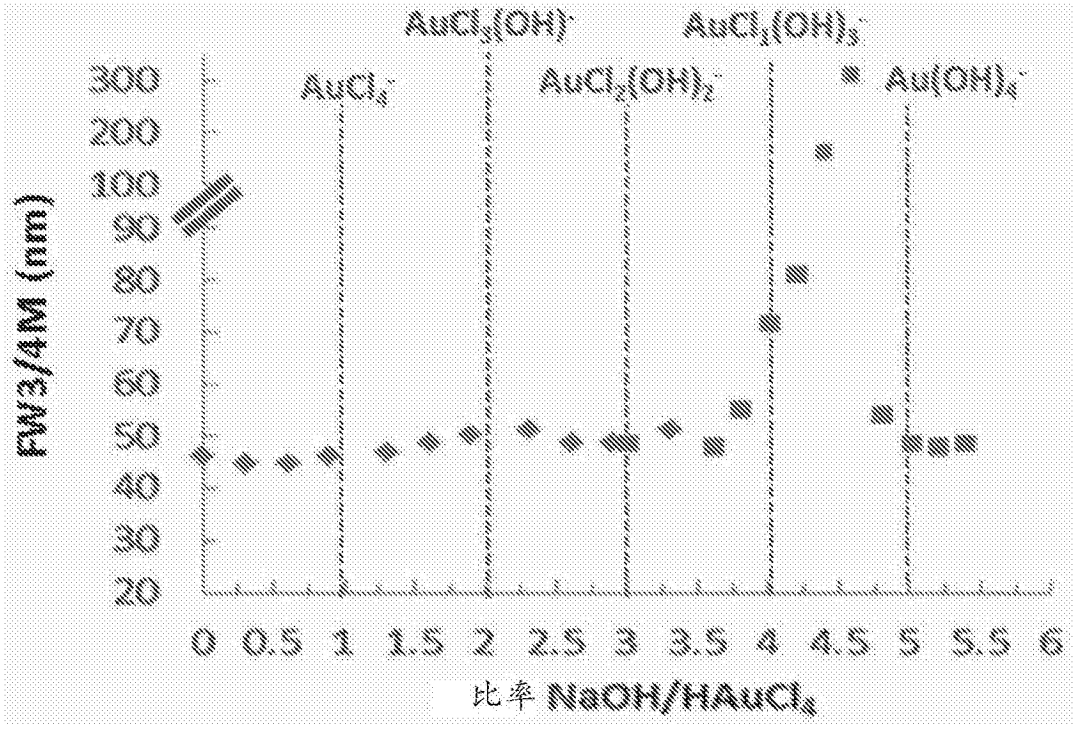

AuCl4-
AuCl3(OH)-
AuCl2(OH)2-
AuCl(OH)3-
Au(OH)4-
FW3/4M (nm)
300
200
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6
比率NaOH/HAuCl4

图16

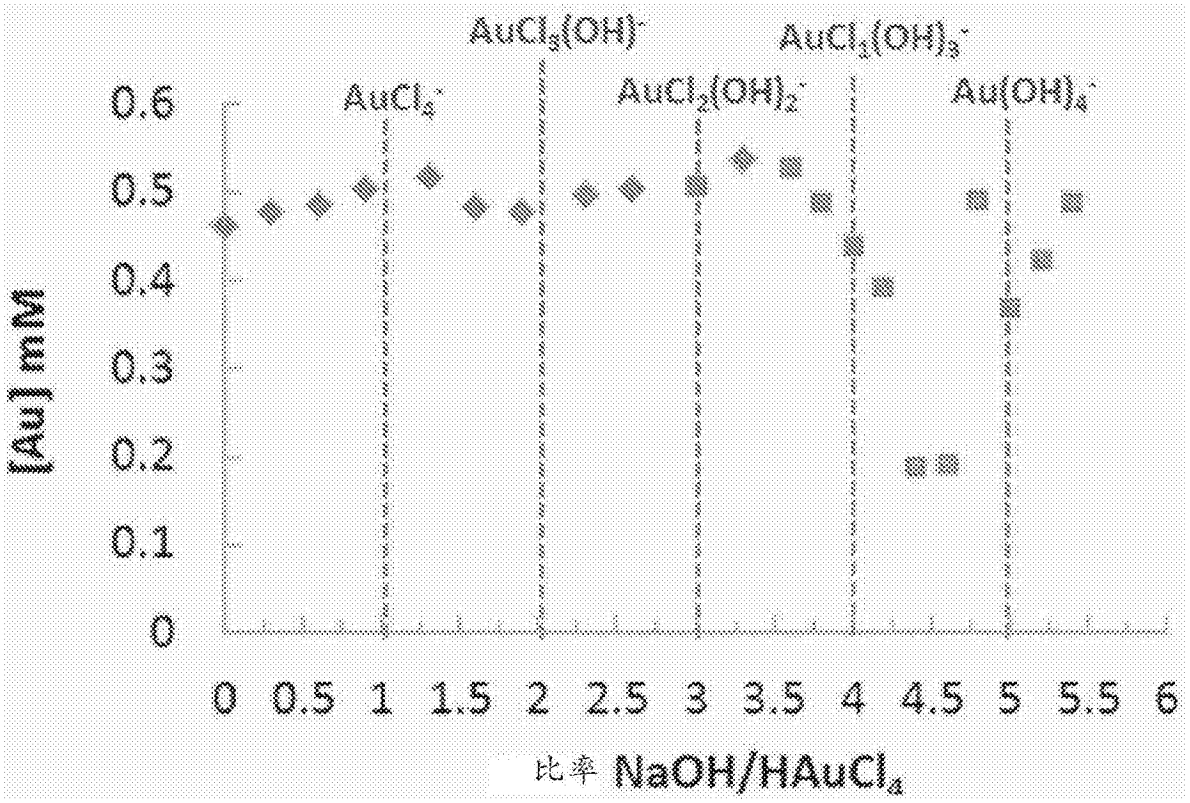

AuCl3(OH)-
AuCl2(OH)3-
AuCl4-
AuCl2(OH)2-
Au(OH)4-
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
[Au] mM
0 0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6
比率 NaOH/HAuCl4

图17

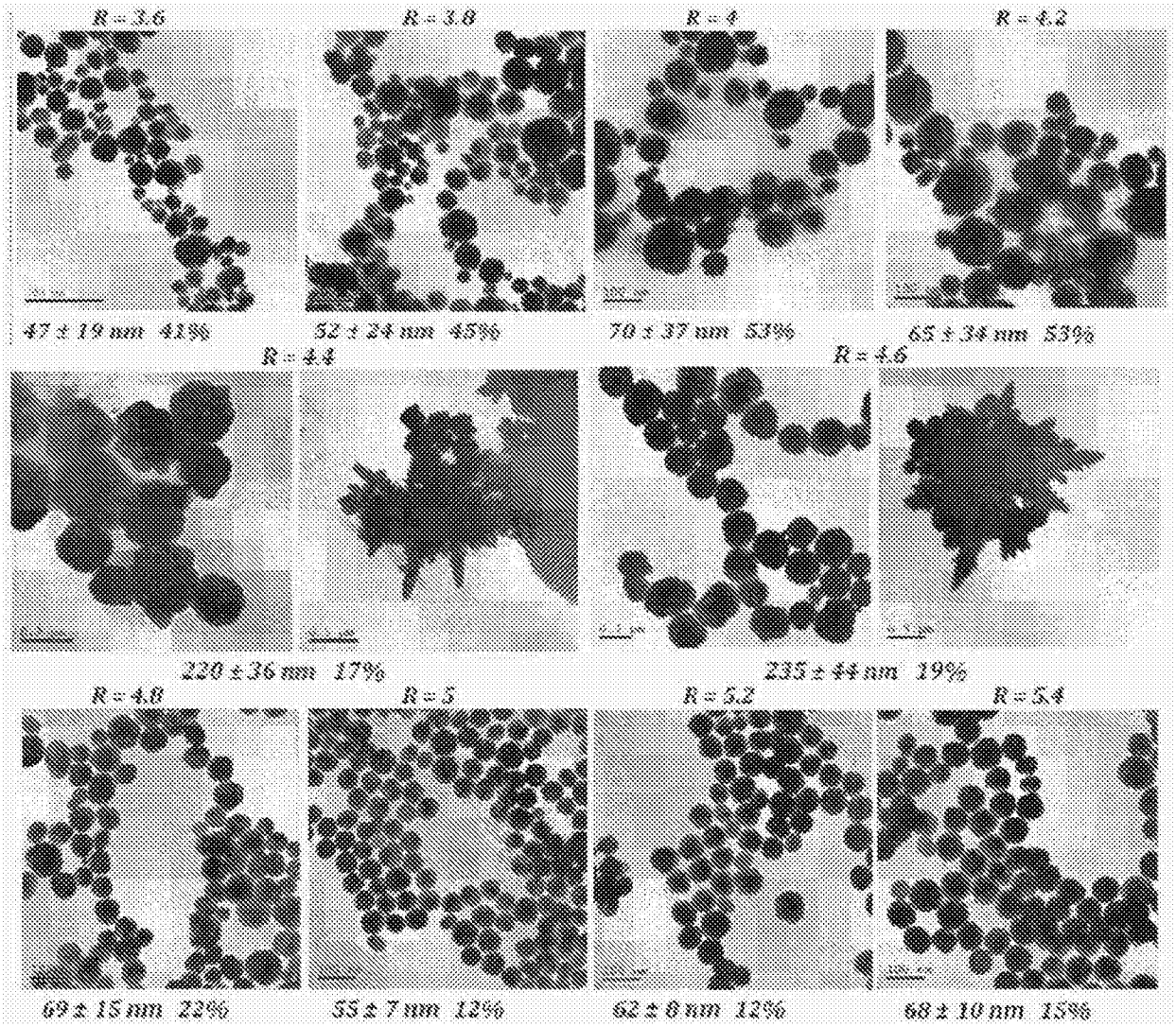

R = 3.6
47 ± 19 nm 41%
R = 3.8
52 ± 24 nm 45%
R = 4
70 ± 37 nm 53%
R = 4.2
65 ± 34 nm 53%
R = 4.4
220 ± 36 nm 17%
R = 4.6
235 ± 44 nm 19%
R = 4.8
69 ± 15 nm 22%
R = 5
55 ± 7 nm 12%
R = 5.2
62 ± 8 nm 12%
R = 5.4
68 ± 10 nm 15%

图18

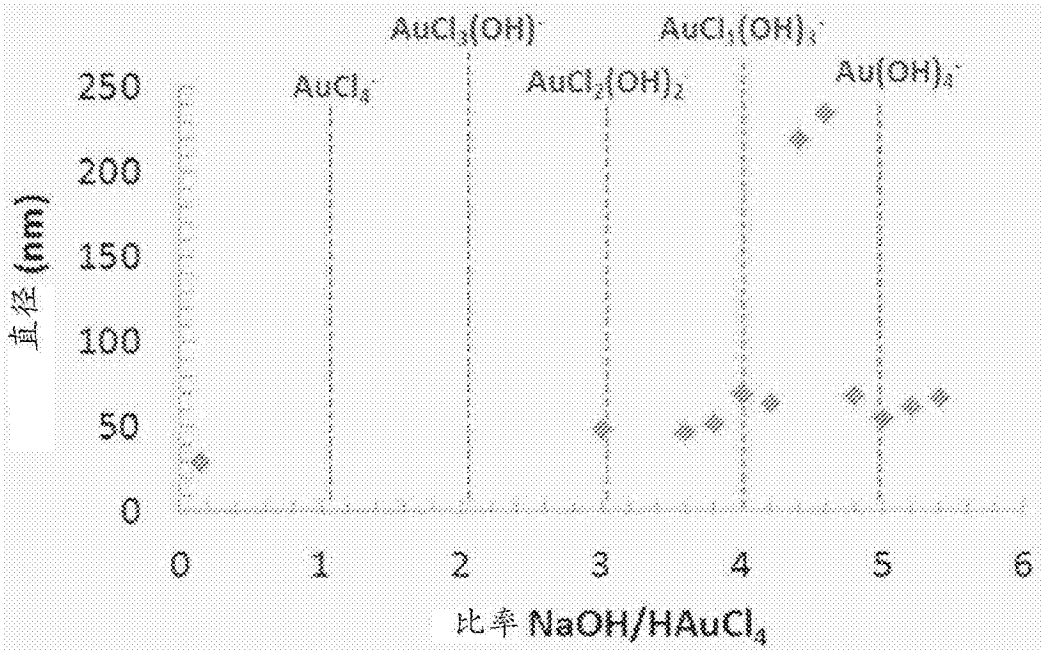

AuCl4-
AuCl3(OH)-
AuCl2(OH)2-
AuCl(OH)3-
Au(OH)4-
直径 (nm)
250
200
150
100
50
0
0
1
2
3
4
5
6
比率 NaOH/HAuCl4

图19

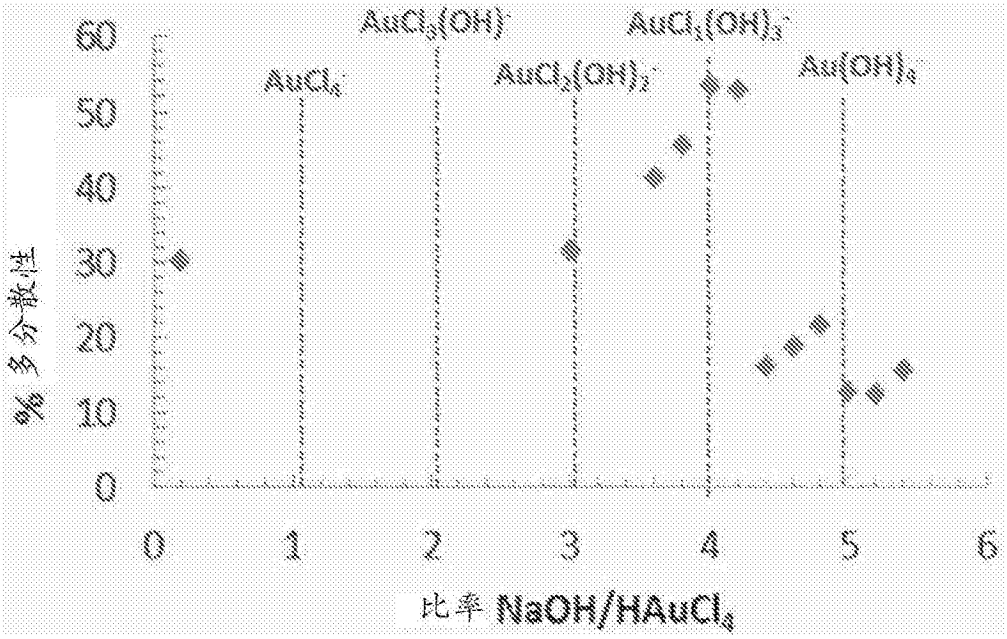

AuCl4-
AuCl3(OH)-
AuCl2(OH)2-
AuCl(OH)3-
Au(OH)4-
% 多分散性
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
比率 NaOH/HAuCl4

图20

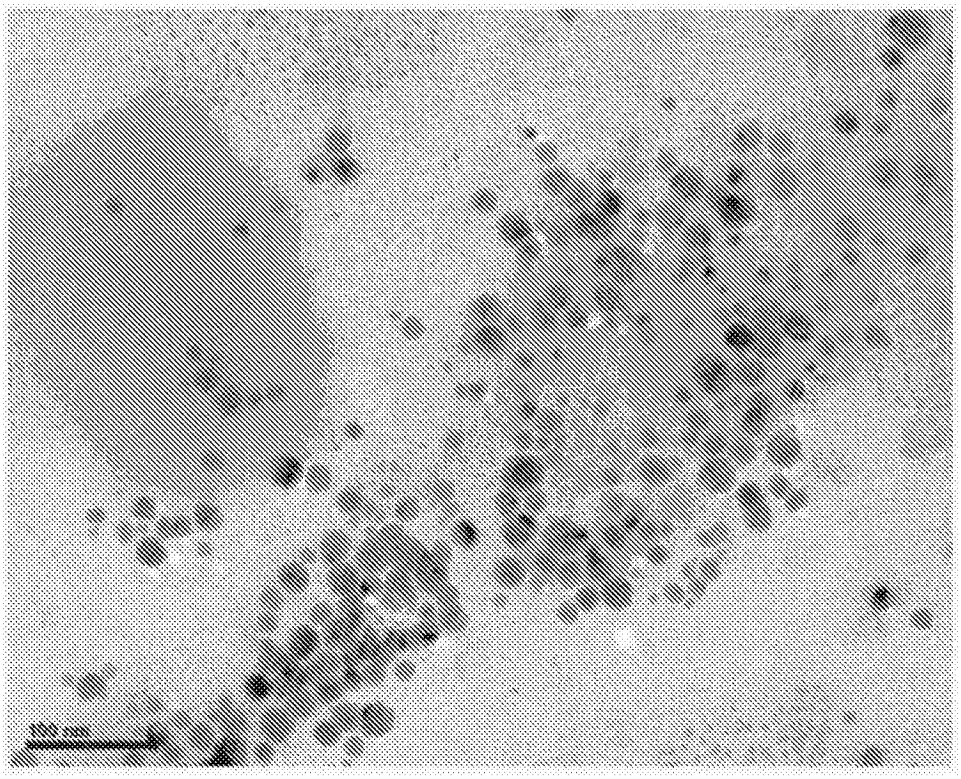


图21

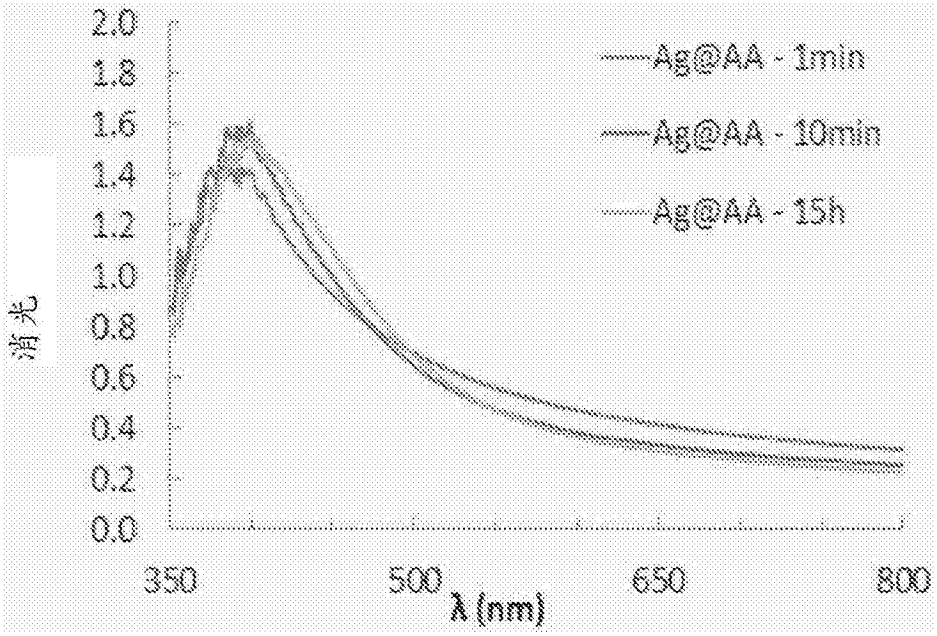

2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
消光
350
500
650
800
λ (nm)
Ag@AA - 1min
Ag@AA - 10min
Ag@AA - 15h

图22

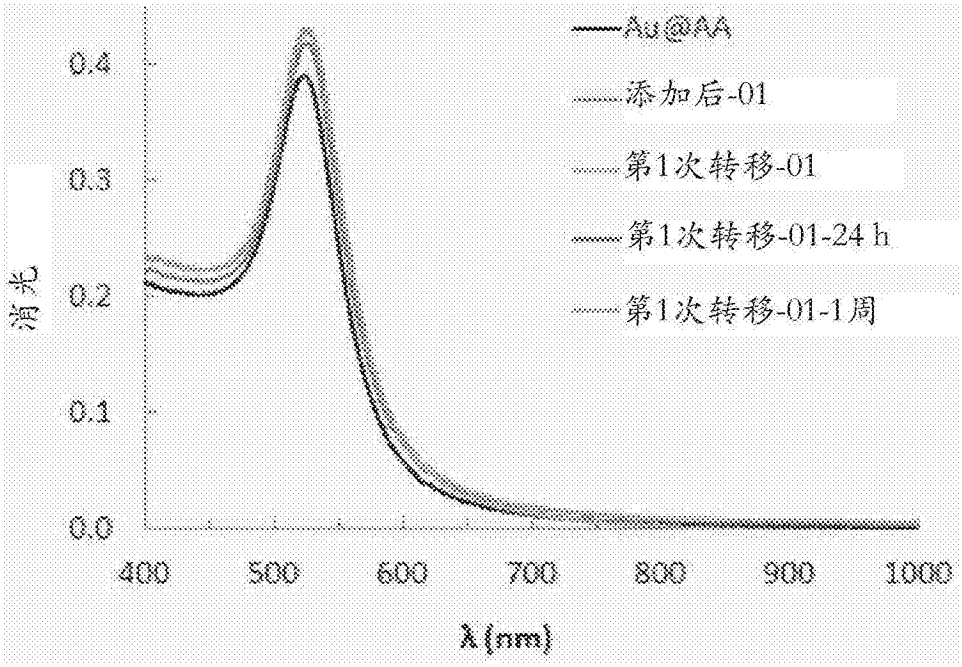

Au@AA
添加后-01
第1次转移-01
第1次转移-01-24 h
第1次转移-01-1周
消光
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)

图23

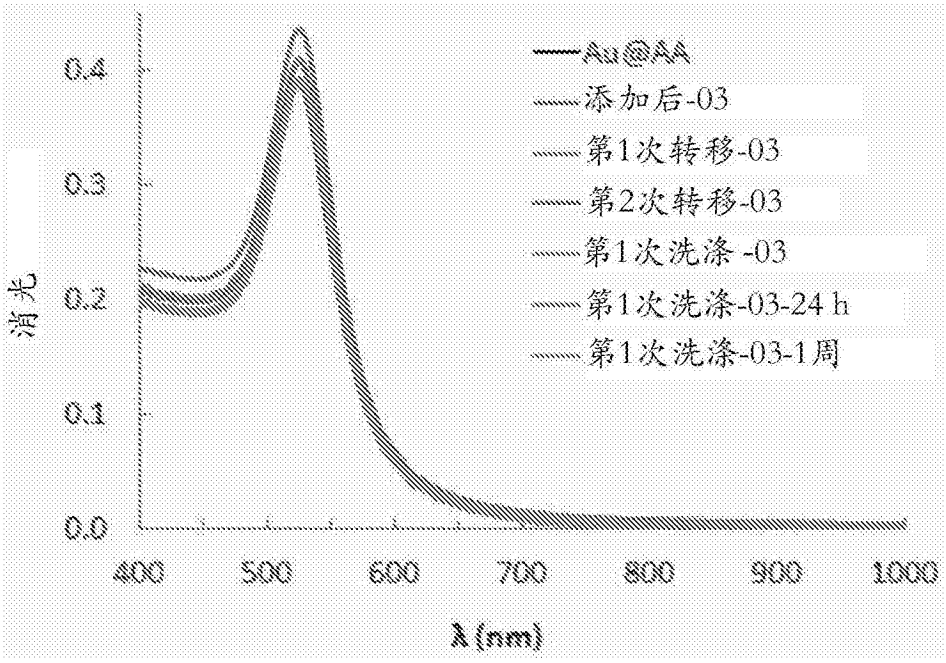

Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-24 h
第1次洗涤-03-1周
消光
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)

图24

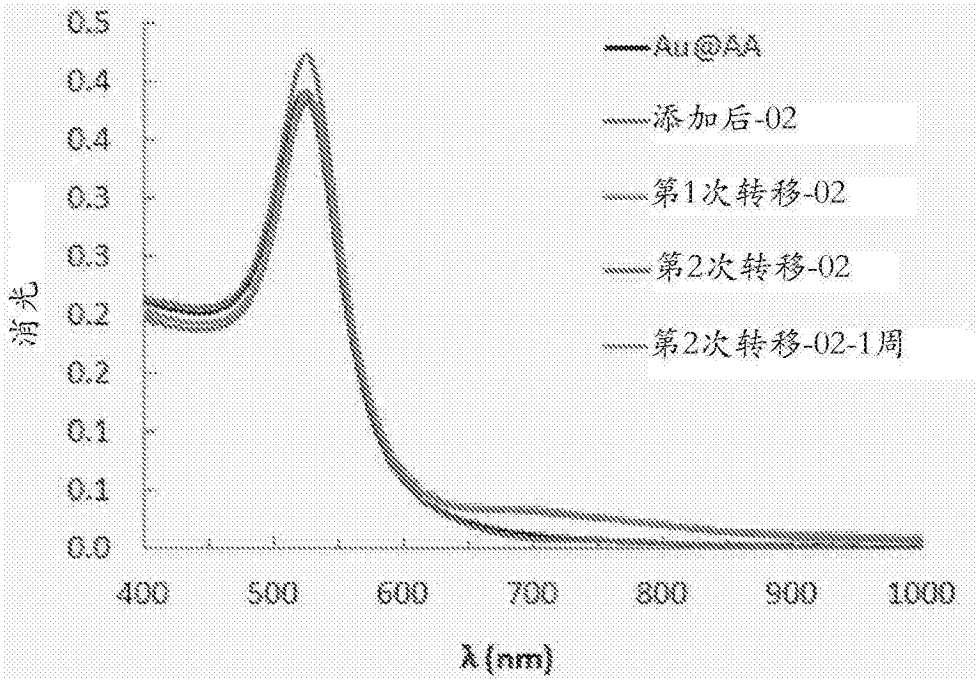

0.5
0.4
0.4
0.3
0.3
0.2
0.2
0.1
0.1
0.0
消光
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)
Au@AA
添加后-02
第1次转移-02
第2次转移-02
第2次转移-02-1周

图25

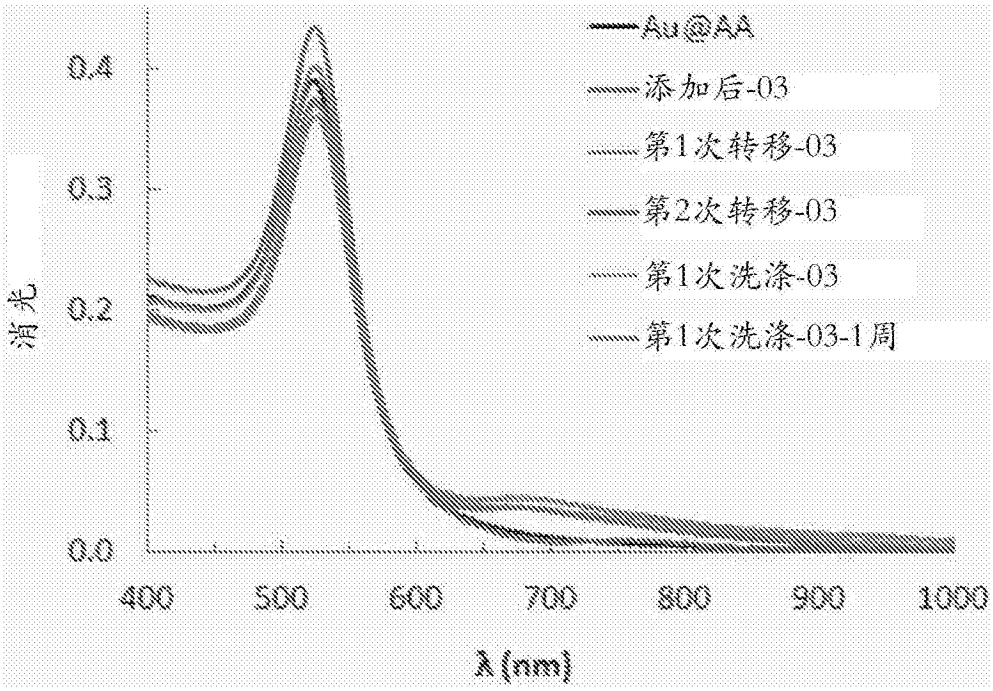

0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
消光
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)
Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-1周

图26

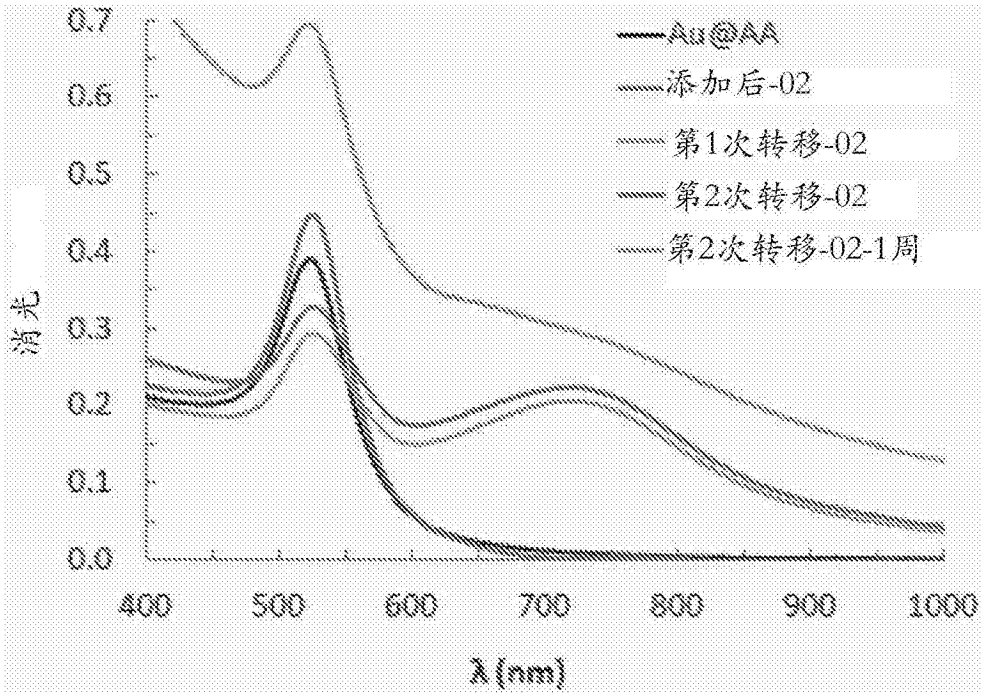

0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
消光
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)
Au@AA
添加后-02
第1次转移-02
第2次转移-02
第2次转移-02-1周

图27

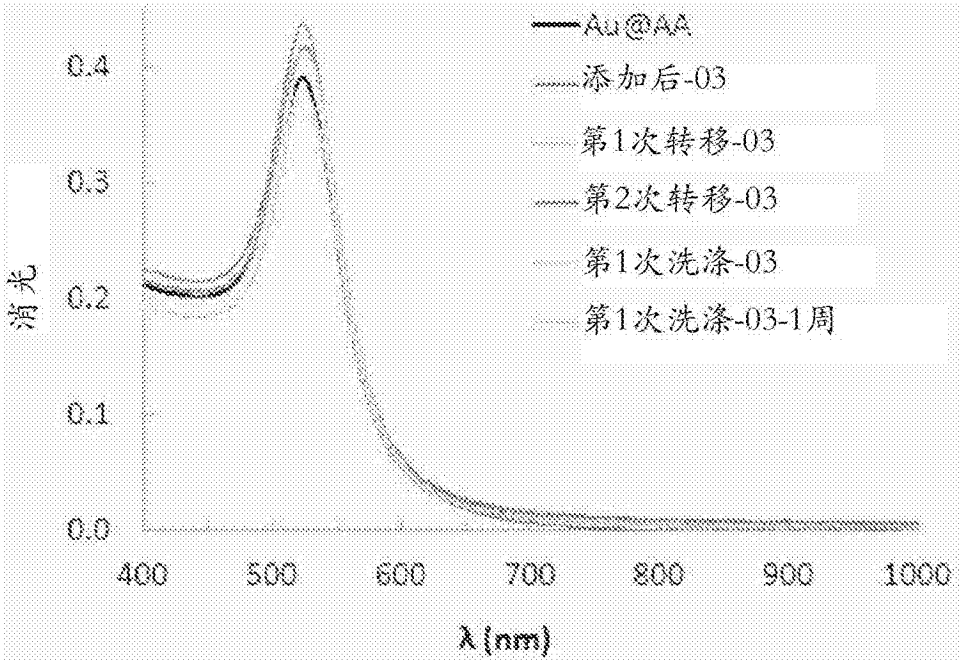

0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
消光
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)
Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-1周

图28

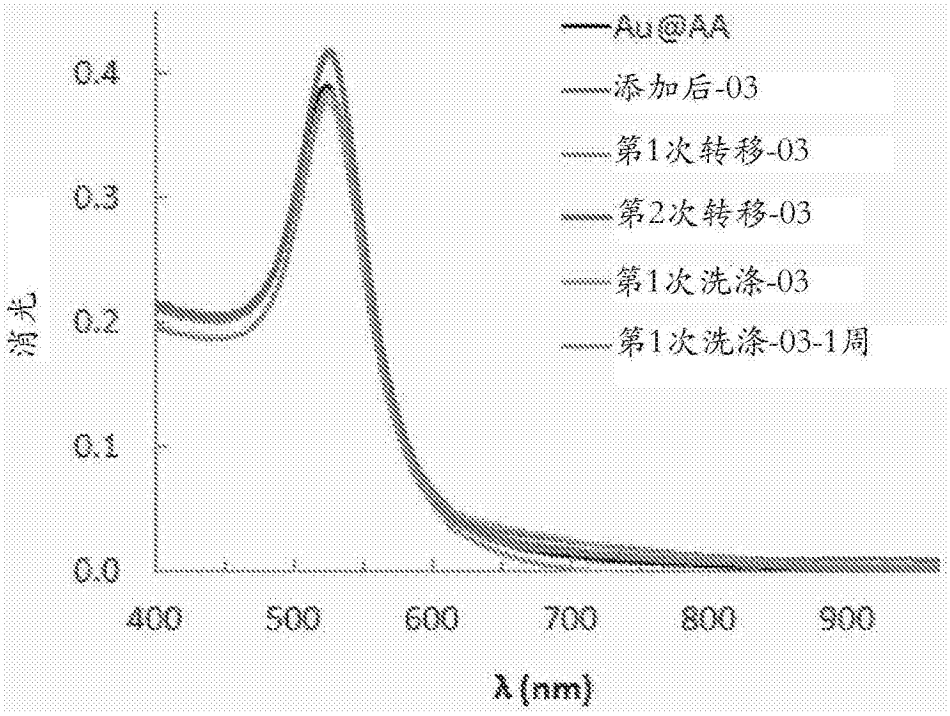

Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-1周
消光
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
400
500
600
700
800
900
λ(nm)

图29

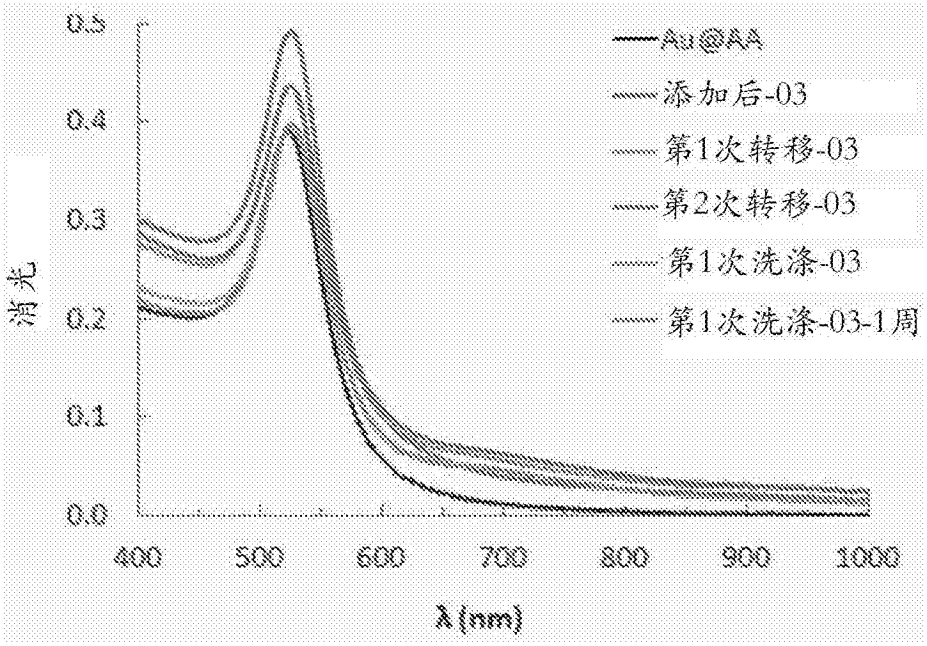

Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-1周
消光
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)

图30

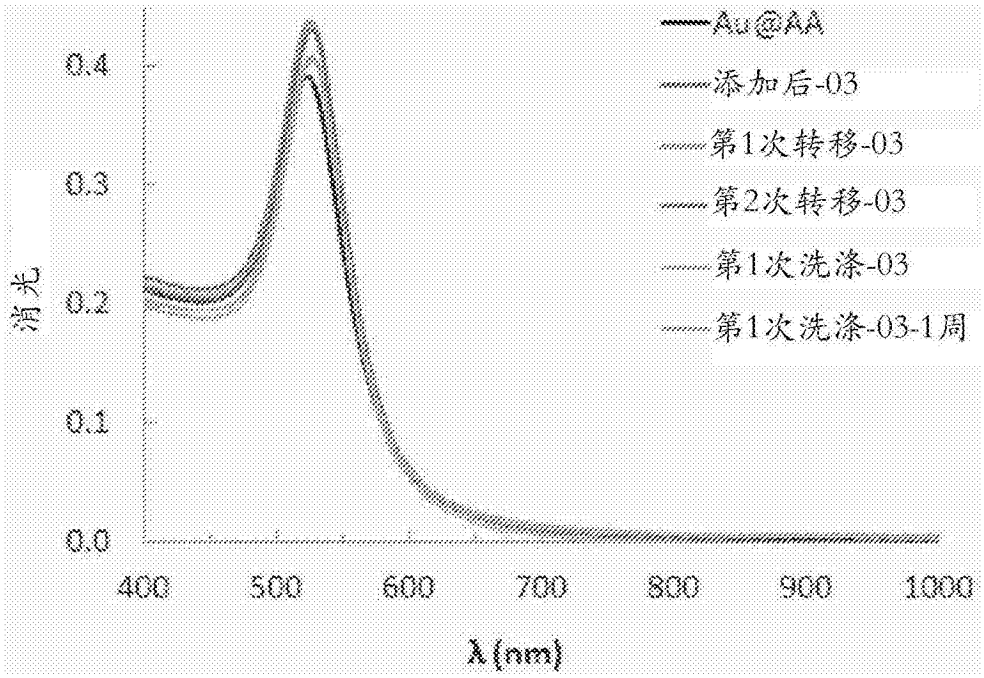

Au@AA
添加后-03
第1次转移-03
第2次转移-03
第1次洗涤-03
第1次洗涤-03-1周
消光
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)

图31

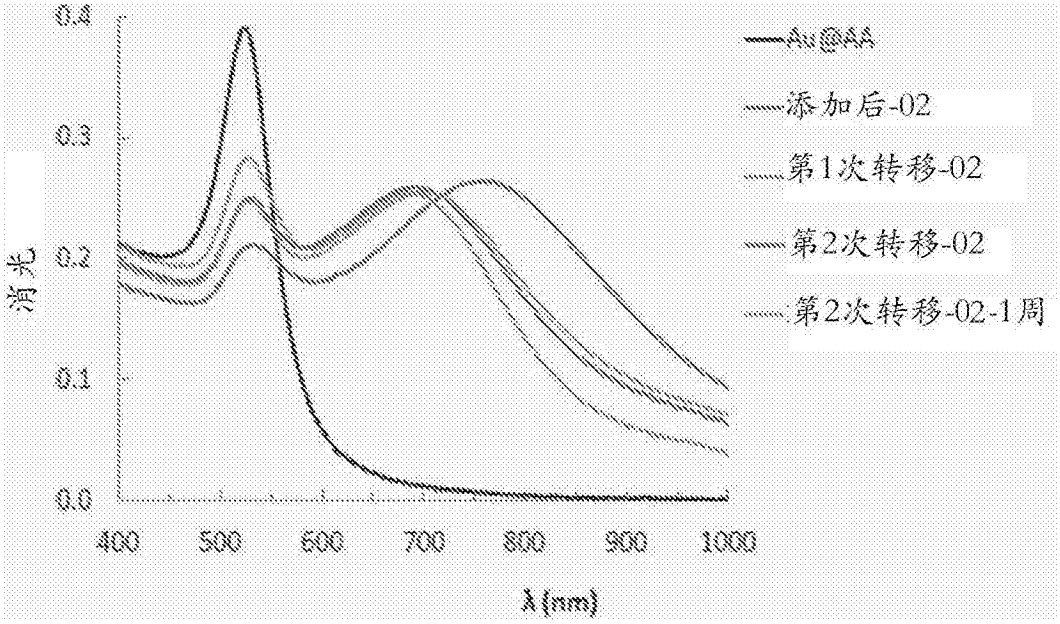

Au@AA
添加后-02
第1次转移-02
第2次转移-02
第2次转移-02-1周
消光
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ(nm)

图32

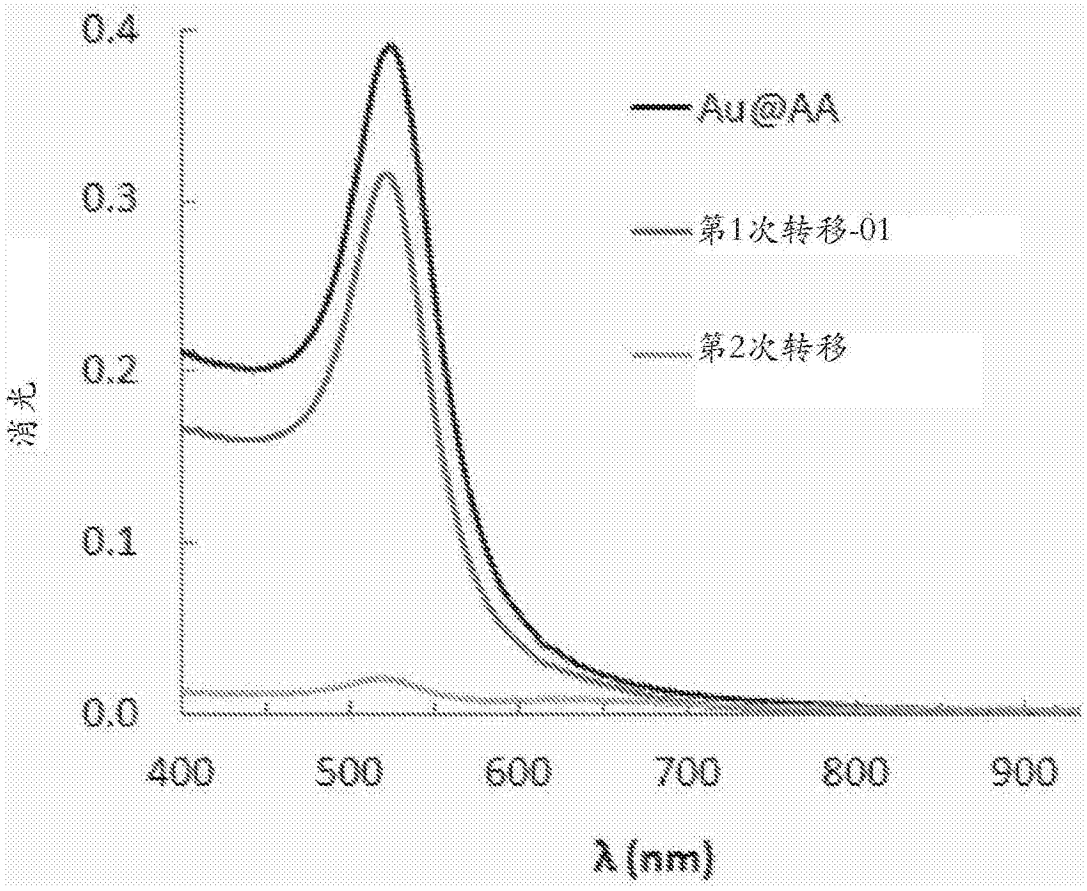


图33

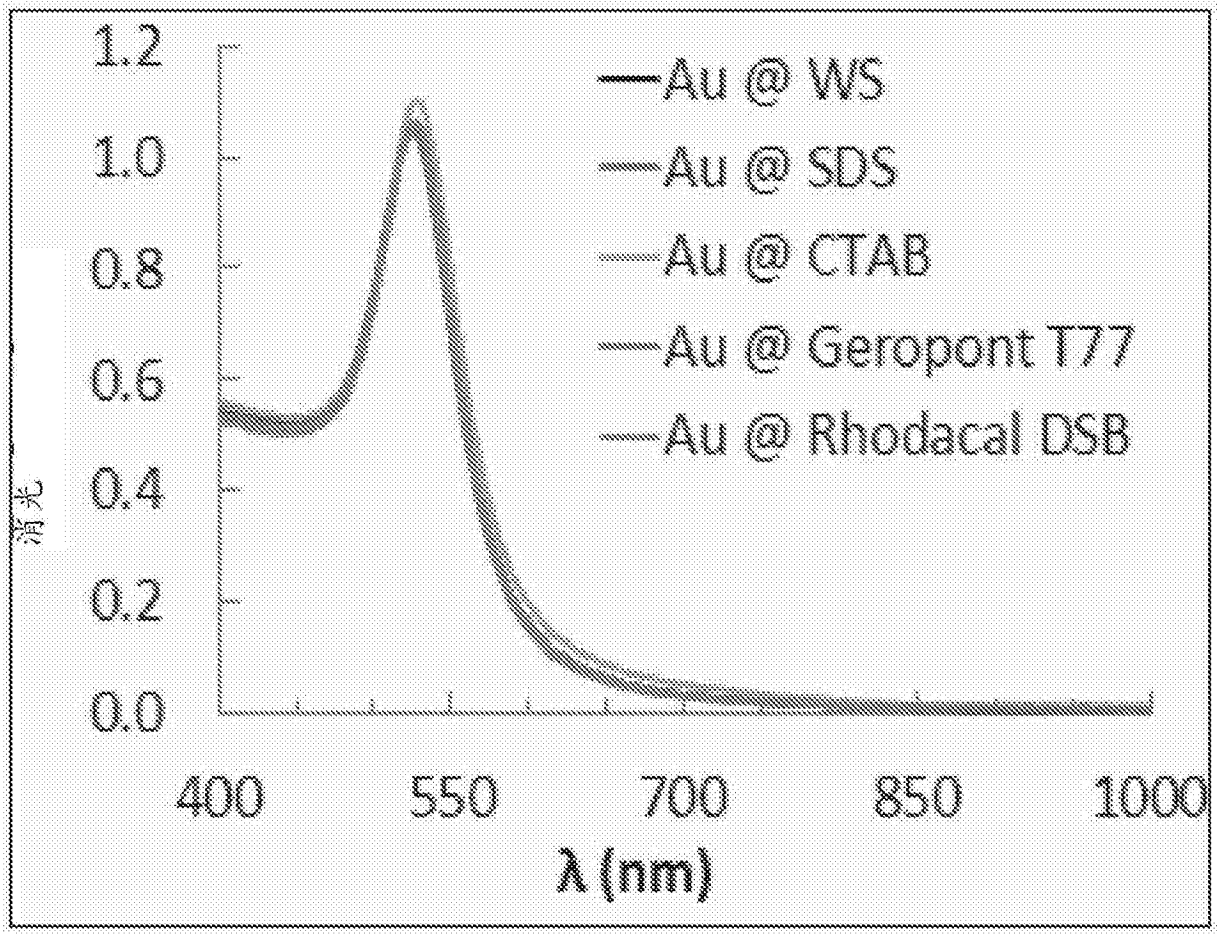

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
消光
400
550
700
850
1000
λ (nm)
—Au @ WS
—Au @ SDS
—Au @ CTAB
—Au @ Geropont T77
—Au @ Rhodacal DSB

图34

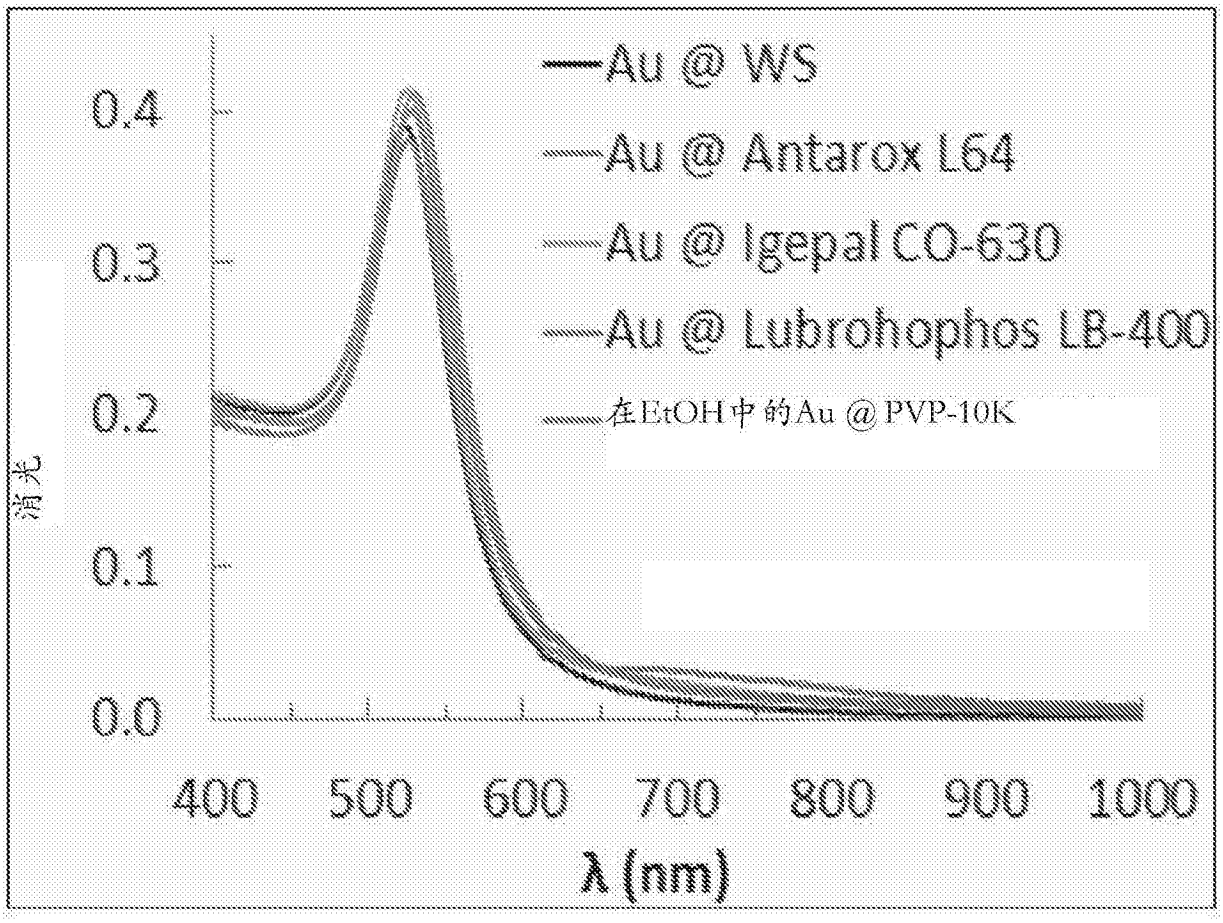

—Au @ WS
—Au @ Antarox L64
—Au @ Igepal CO-630
—Au @ Lubrohophos LB-400
在EtOH中的Au @ PVP-10K
消光
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
400
500
600
700
800
900
1000
λ (nm)

图35

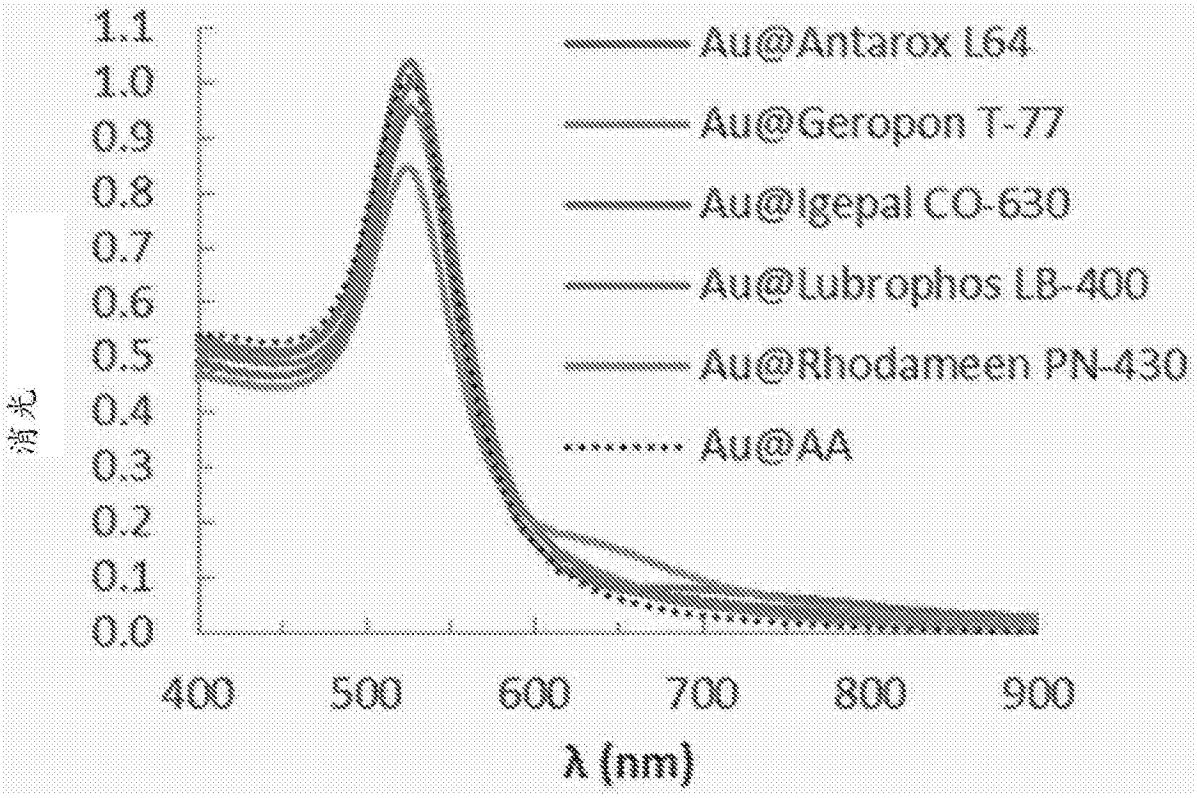

1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
消光
400
500
600
700
800
900
λ (nm)
Au@Antarox L64
Au@Geropon T-77
Au@Igepal CO-630
Au@Lubrophos LB-400
Au@Rhodameen PN-430
Au@AA

图36

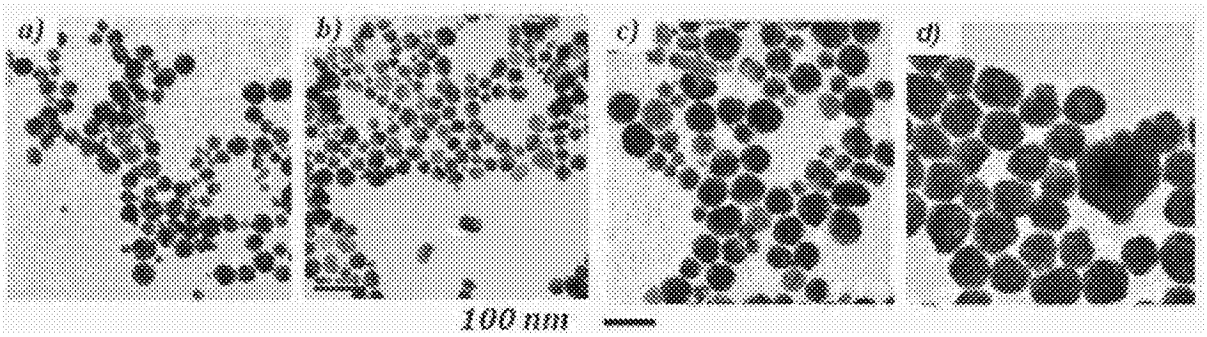

a)
b)
c)
d)
100 nm

图37

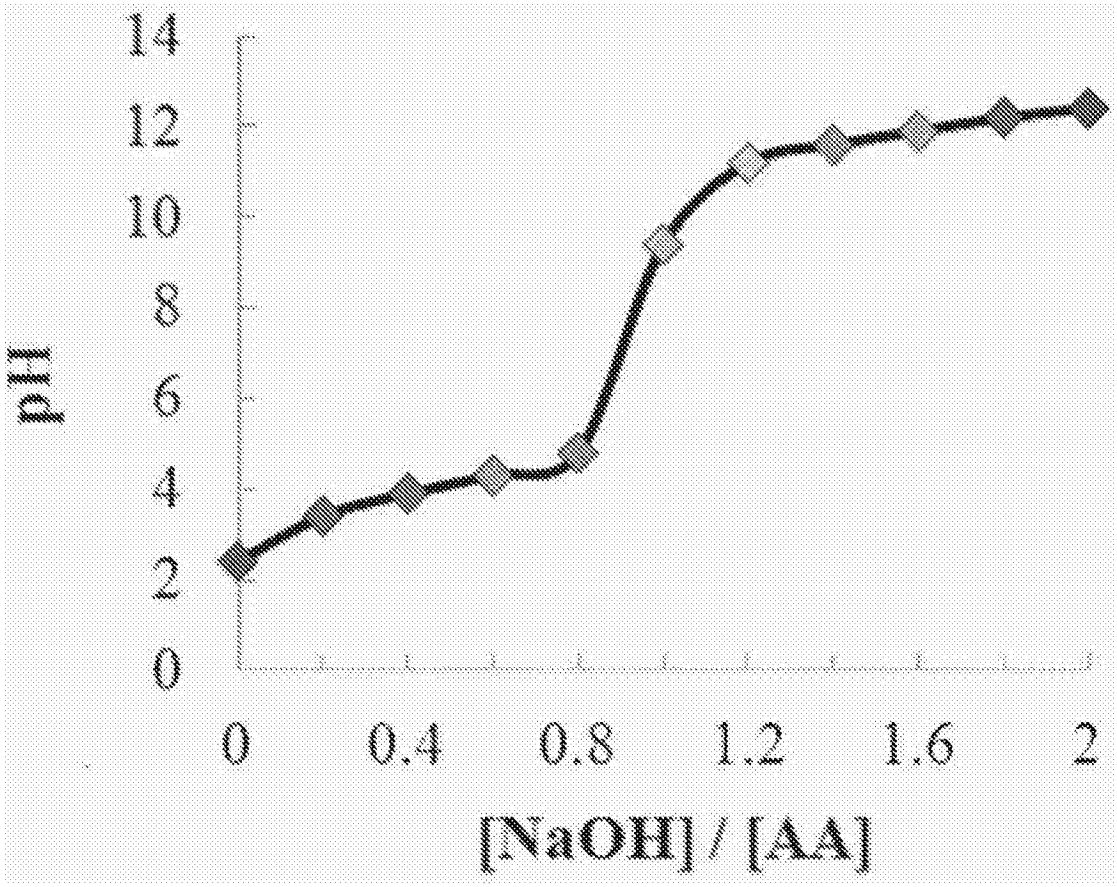


图38

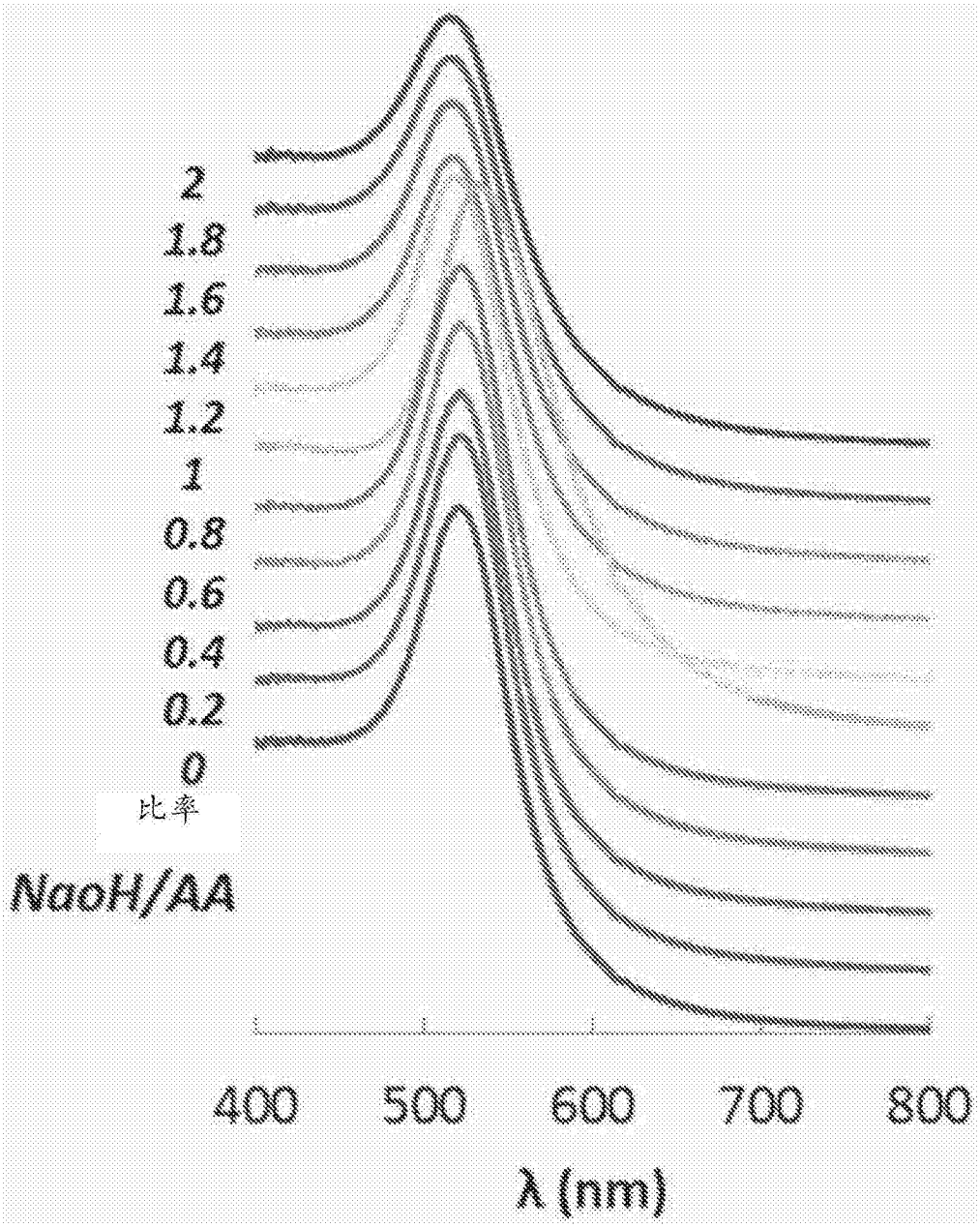


图39

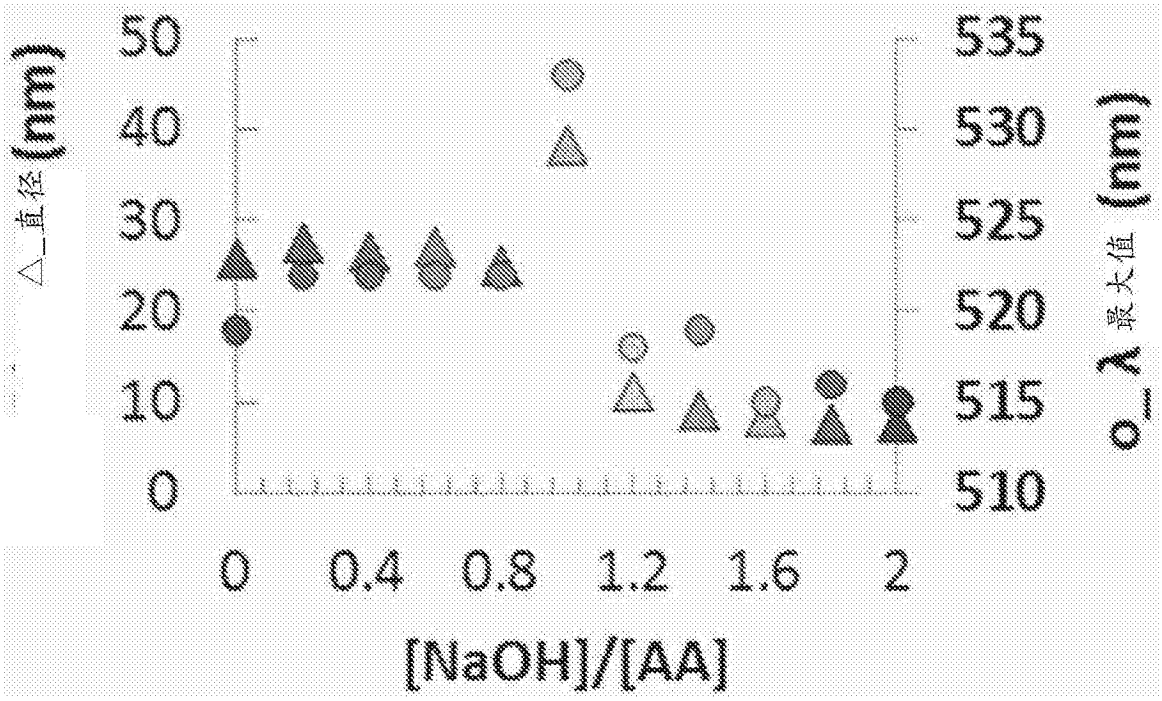

△_直径(nm)
50
40
30
20
10
0
535
530
525
520
515
510
λ_o 最大值 (nm)
0
0.4
0.8
1.2
1.6
2
[NaOH]/[AA]

图40

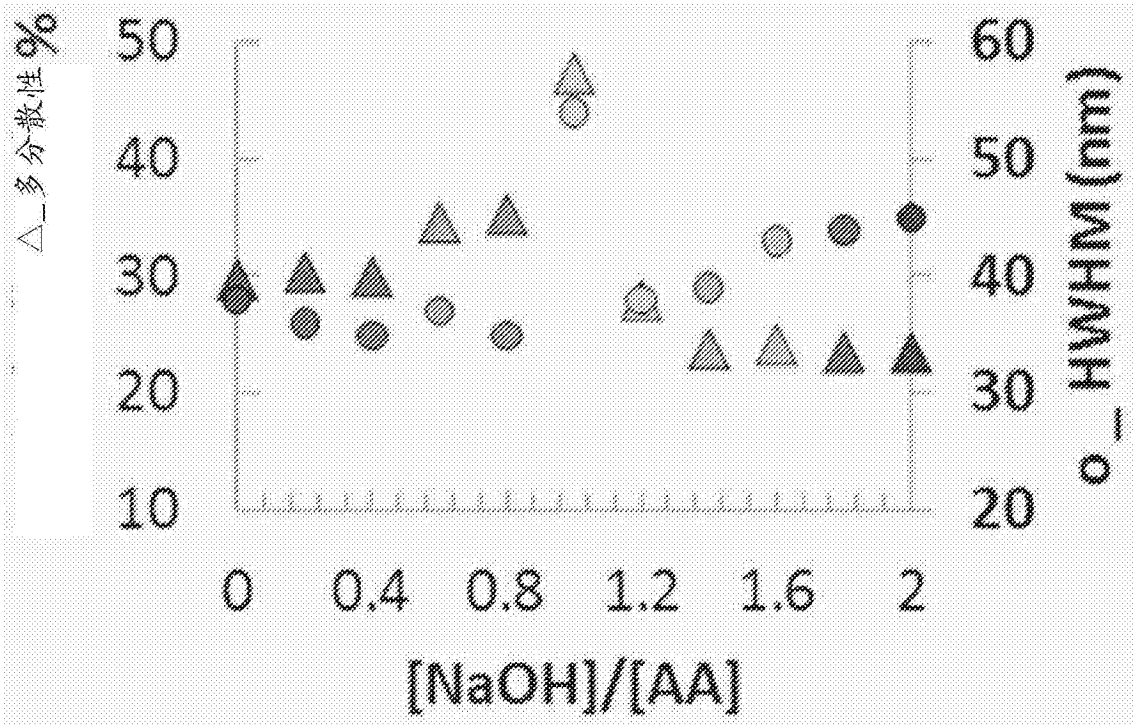

△_多分散性 %
50
40
30
20
10
60
50
40
30
20
o_ HWHM(nm)
0
0.4
0.8
1.2
1.6
2
[NaOH]/[AA]

图41

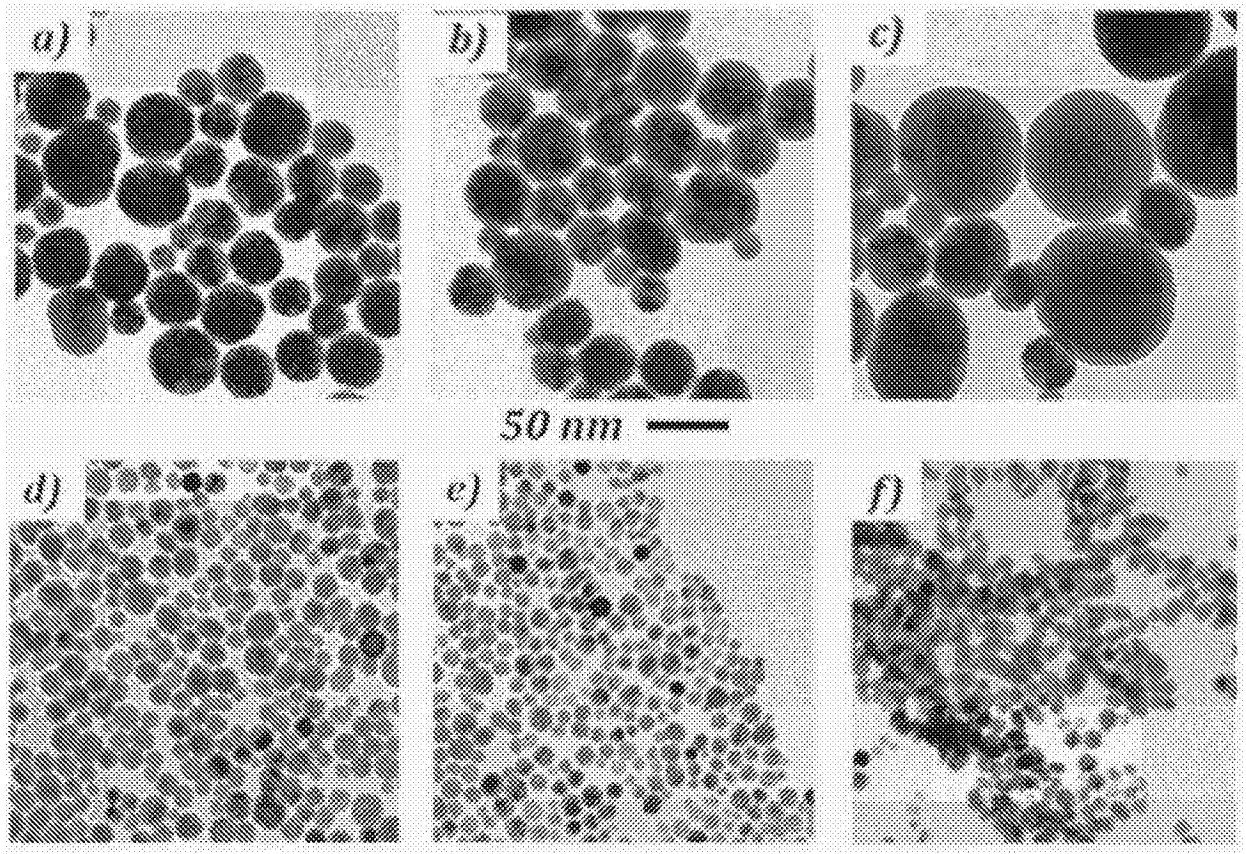


图42

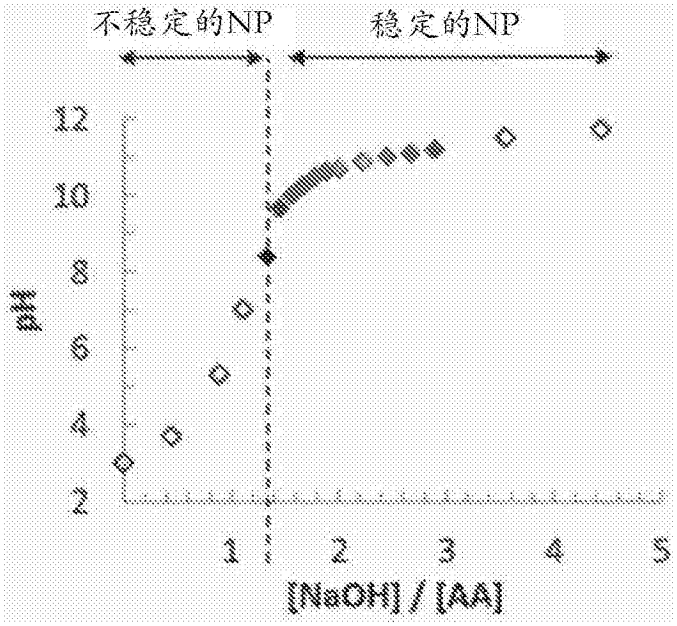


图43

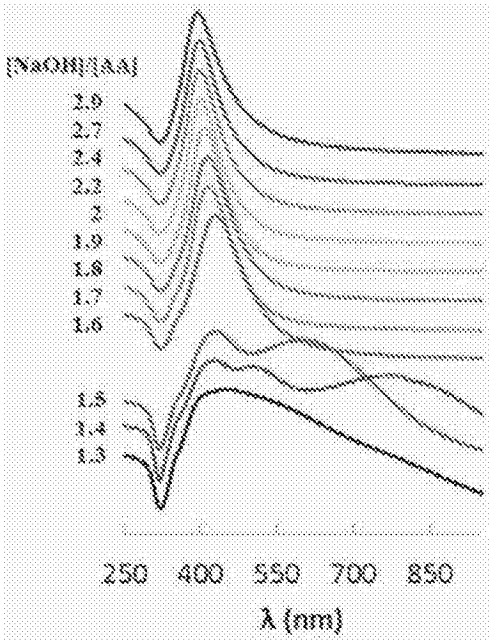

[NaOH]/[AA]
2.9
2.7
2.4
2.2
2
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
250 400 550 700 850
λ (nm)

图44

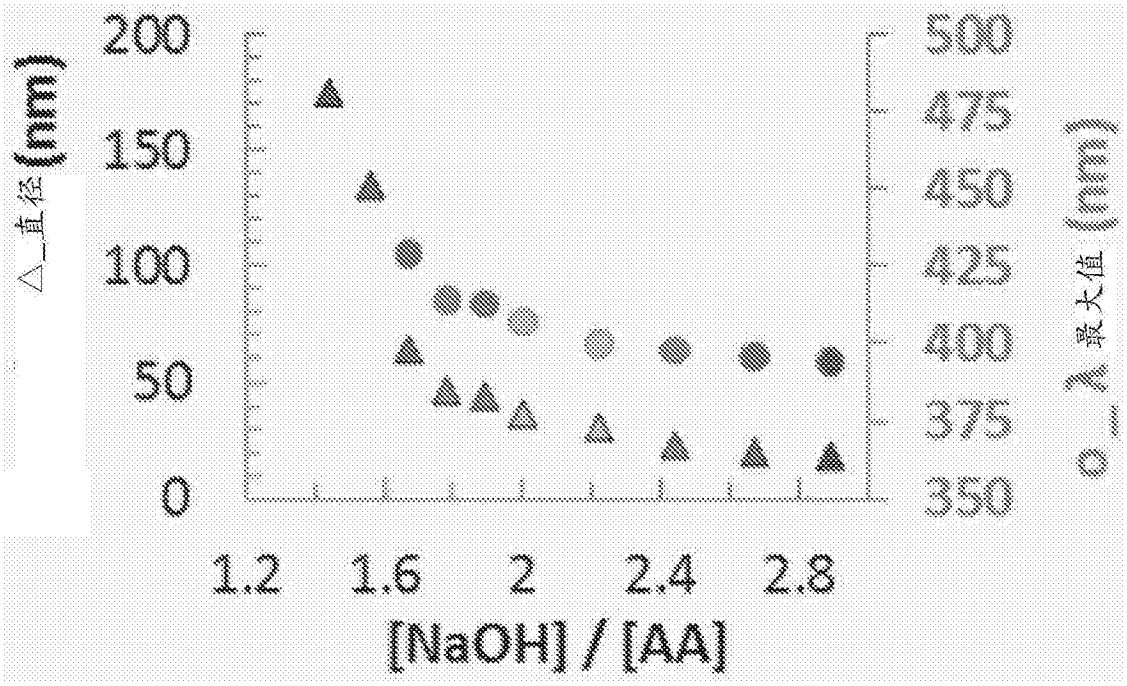

△_直径 (nm)
200
150
100
50
0
500
475
450
425
400
375
350
λ 最大值 (nm)
1.2 1.6 2 2.4 2.8
[NaOH] / [AA]

图45

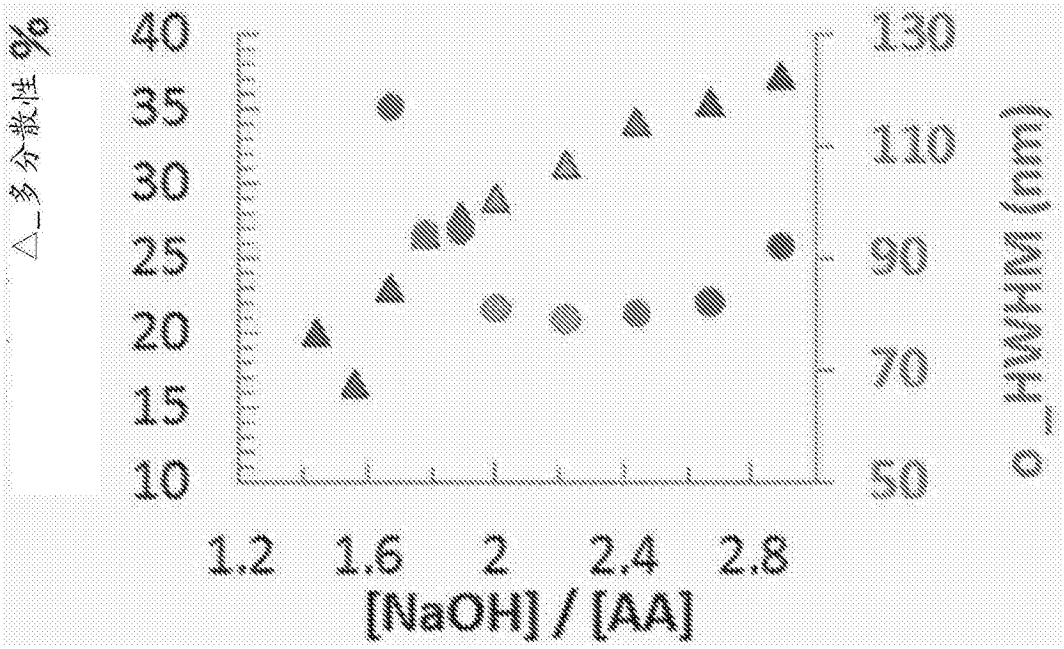

△_多分散性 %
40
35
30
25
20
15
10
130
110
90
70
50
_HMHM (nm)
1.2
1.6
2
2.4
2.8
[NaOH] / [AA]

图46

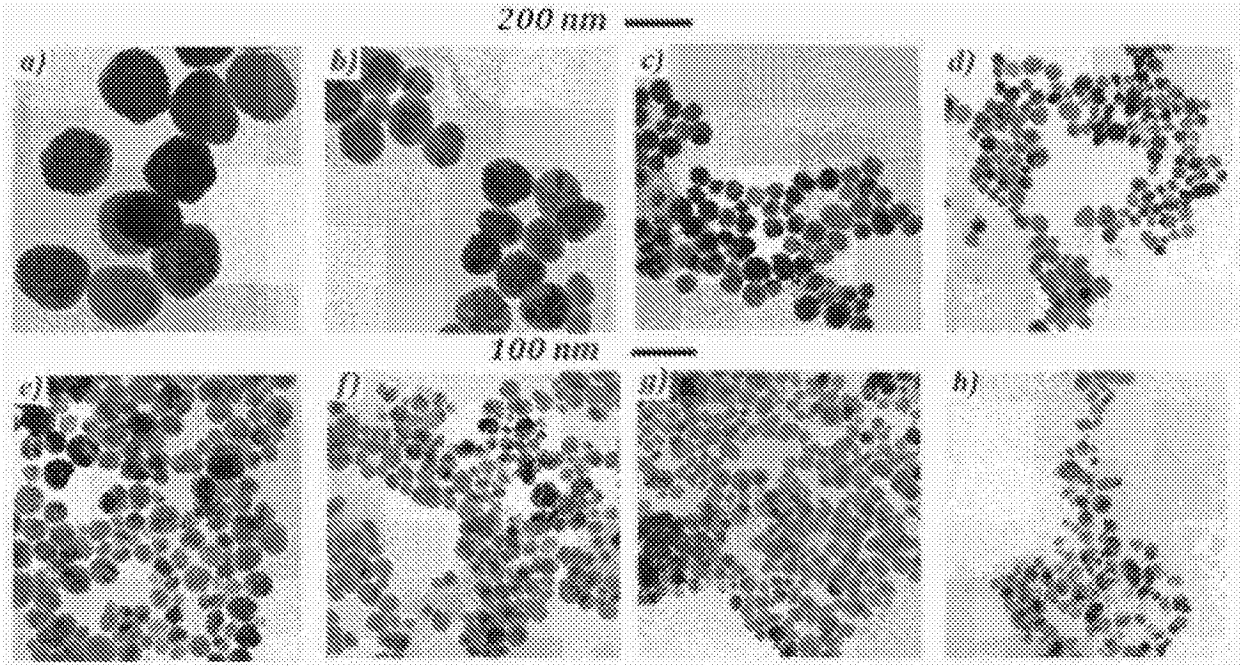

200 nm
a)
b)
c)
d)
100 nm
e)
f)
g)
h)

图47