

(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
2017 年 2 月 2 日 (02.02.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/016438 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 19/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/090940
- (22) 国际申请日: 2016 年 7 月 22 日 (22.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510444706.1 2015 年 7 月 25 日 (25.07.2015) CN
- (71) 申请人: 四川大学 (SICHUAN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。
- (72) 发明人: 刘明洋 (LIU, Mingyang); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。余睨 (YU, Kui); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。余启钰 (YU, Qiyu); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。张静 (ZHANG, Jing); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。朱婷婷 (ZHU, Tingting); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号,

Sichuan 610065 (CN)。付敏 (FU, Min); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。张莉 (ZHANG, Li); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。

- (74) 代理人: 成都高远知识产权代理事务所 (普通合伙) (GAOYUNG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国四川省成都市高新区衣冠庙邮局 A-42 号信箱, Sichuan 610041 (CN)。

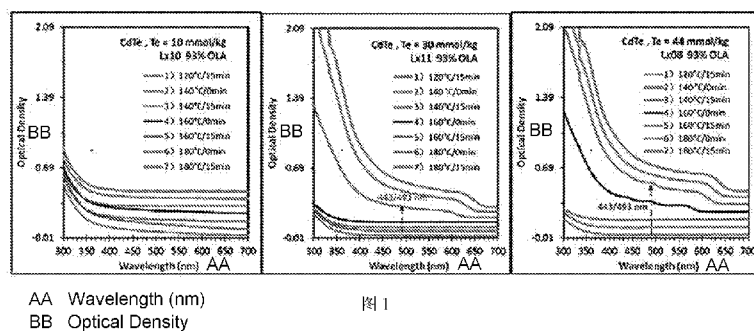
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MAGIC-SIZED NANO-CRYSTALLINE SUBSTANCE

(54) 发明名称: 魔尺寸纳米晶类物质的制备方法





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))。

说明书

魔尺寸纳米晶类物质的制备方法

技术领域

本发明涉及纳米材料领域中对魔尺寸纳米晶类物质的制备方法。

背景技术

5 量子点是一种半导体纳米晶，已日益引起了材料科学领域的广泛关注。本文中所称的纳米晶与量子点的含义是相同的。现有研究显示，纳米晶的原子个数在十几个到几千个之间，近球形微粒，尺寸为 1-20nm，小于或接近自身材料的激子波尔半径，因此激子运动直接受限于球体尺寸，限域效应明显。纳米晶的光、电、磁、催化等性能绝大部分直接取决于尺寸一个参数，这种唯一相关性给调节纳米晶的性质带来巨大的方便。此外，纳米晶具有大的比表面积，其表面的原子数目相近于或甚至大于内部
10 的原子数目，因此表面结构与材料自身的性能密切相关，通过对半导体纳米晶的表面进行修饰，也可以改善纳米晶的相关性能，因而具备特殊的光电性质及易于调节性等特点，可作为一类容易调节性质的新型材料，在包括如太阳能电池、生物成像，发光二极管等在内的医疗、能源、物理器件许多领域中都有广泛的应用前景。如 1994 年，Bawendi 及 Paul Alivisatos 等首次将硒化镉纳米晶用于 LED 领域；1998 年 Alivisatos 与聂书明分别报道实现了纳米晶的生物标记和生物传感器的应用；2002 年 J. Nozik
15 报道实现了纳米晶在太阳能电池上的应用。

 纳米晶（NCs，或常规纳米晶 RNCs）的合成，在 20 世纪 80 年代就已经开始发展，如水溶液体系合成，有机介质体系合成，以及利用软模版（如反相胶束和微乳剂等）在水/非极性溶剂混合体系合成等。目前对纳米晶合成方法日趋成熟，现在所采用的合成工艺远比纳米晶早期发展阶段时优异不少，已发展到使用的高沸点有机溶剂合成。其所用原料，分别为含有 Cd、Pb、Zn、In、Ga 等元素周期表
20 中 IIB 族、IIIA 族和 IVA 族的金属元素成分，以及 S、Se、Te、P、As 等 VIA 族和 VA 族的非金属元素。其中已有较多研究和报道的典型纳米晶物质有 CdSe、PbSe、ZnTe、CdS、CdTe 等。目前主要由胶体化学法合成制备，可分为两大类。其一最成功的油相合成纳米晶方法，是 1993 年由 Bawendi 小组提出的高效制备高质量纳米晶合成的热注射法（Hot-injection），以有机镉为镉源，以三辛基膦（TOP）有机膦配体活化 Se 源，用注射器将硒化三丁基膦快速注入到 300-330 °C 高温的含二甲基镉的三辛基
25 氧化膦（TOPO）溶液（作为表面活性剂、配体和溶剂），然后降温至 250-300 °C 左右，反应不同的时间等待 CdSe 纳米晶成核并形成纳米晶，制备了高均一度的硒化镉纳米晶，有效提升了合成中对粒子尺寸分布的控制，已成功合成了如 CdS、CdSe 和 CdTe 等纳米晶产物。2001 年 Peng 等人引入 CdO 和其他空气中稳定的镉化合物来替代二甲基镉作为镉前驱体（Cadmium precursor），避免了使用二甲基镉这种既有毒性、使用危险以及价格高昂的试剂，还使得反应条件变得简化（无需在严格的无水无氧条
30 件下进行，并且有效降低了反应温度）。2002 年 Peng 小组分别使用油酸（Oleic acid, OA）和十八烯（ODE）来作为配体和非配位溶剂，从而有效地扩展了纳米晶的原料和溶剂范围（W. William Yu, X. Peng, et al. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in non-coordinating

solvents: tunable reactivity of monomers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2368-2371)。

另一种合成方法是 2004 年由 Cao 课题组报道的“非热注射一锅法”(non-hot-injection one-pot)。这种方法是以硫粉为硫源, 十四酸镉为镉源, 加入没有配位能力的十八烯, 纳米晶在 240 °C 的反应瓶中生长。但该方法的合成温度高、反应速度快使得 CdS 纳米晶的成核和生长过程连在一起, 无法细致

5 的研究纳米晶生长情况。由于热注射法是在高温下反应, “非热注射一锅法”中纳米晶的成核和生长过程连在一起, 因此这些方法合成得到的大多都是大尺寸的 NCs 产物, 很少能观察到魔尺寸纳米晶类物质。

魔尺寸 (Magic-sized) 纳米晶类物质 (也称魔尺寸纳米簇, MSNCs), 是一类特殊的纳米晶体, 是在 CdSe、CdTe 和 ZnSe 等制备体系中发现的一系列物质。其粒径极小, 在 1-3 nm 之间, 仅有几十个原子构成, 与常规纳米晶类物质 (RNCs) 相比, 有更尖锐紫外吸收, 在紫外吸收图谱和荧光发射图谱上都表现出半峰宽较窄的峰型, 半峰宽 < 30 nm (通常为 10~15 nm), 且在生长过程中吸收图谱中的峰位不会发生移动, 只会因存在数量的变化引起峰高的改变。因 MSNCs 不易钝化, 易于聚集, 故很难表征

10 (Emily A. Weiss, et al, The Use of Size-Selective Excitation To Study Photocurrent through Junctions Containing Single-Size and Multi-Size Arrays of Colloidal CdSe Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 83-92)。

MSNCs 最早是由 1984 年 A. Henglein 在水相中合成出了魔尺寸的 CdS 纳米晶。2007 年, Manna 等人用十二胺和壬酸溶解 CdO 后加入 SeTOP, 在 80 °C 下成功合成了 F330 (紫外吸收峰位在 330 nm 处), F360, F384, F406, F431, F447 的 CdSe MSCs。

2008 年, Pan 等人报道了由两相合成法合成了紫外吸收峰位在 311 nm (F311) 处的 MSCs, 并认为这种尺寸单一的物质是常规纳米晶 (RNCs) 的核, 但并没有获得只有 F311 存在的样品。2009 年, Yu 在其文章中报道了吸收峰在 323 nm 处 (F323) 的 MSCs, 并描述了加入乙醇后, F323 会逐渐减少, 在 309 nm 和 347 nm (F309 和 F347) 被认为是 RNCs 处有吸收增强的趋势, 但并未给出其间的关系, 且合成的 F323 量相对较少 [Yu, Q.; Liu, C. Study of Magic-Size-Cluster Mediated Formation of CdS Nanocrystals: Properties of the Magic-Size Clusters and Mechanism Implication. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12766-12771]。2010 年, Parak 等人在保持 80 °C 的恒温条件下合成得到了由具有若干不同吸收峰的 CdS MSCs 混合物, 并观测到了其可以离散形式从 303 nm 一直生长到 387 nm。之后 Weiss、Robinson、Yang、Yu 等人也先后对 F303 和 F387、F311 和 F322, 以及 F324 等相关发现和研究有过报道。关于对 CdTe 的 MSNCs 有关研究, 也分别仅有 2007 年 Quanqin Daisy 在 Nanotechnology 报道的 F433、2009 年 Kui Yu 等人在 Chem. Commun. 中报道的 F427、F500、F550、F600, 以及 2010 年 Sandra J. 等人在 Chem. Mater 中报

25 道的 F445 和 F483。总之, 关于纯的魔尺寸纳米晶类物质的有效合成方法的报道非常有限。

发明内容

针对上述情况, 为充分研究、开发和利用魔尺寸纳米晶类物质 (MSNCs), 本发明的目的是提供一种对 MSNCs 的制备方法。

由于魔尺寸纳米晶类物质 (MSNCs) 是在研究和制备常规纳米晶类物质 (RNCs) 的过程中被发

35 现的, 因此, 本发明的 MSNCs 制备方法, 可采用在与制备 RNCs 同样的反应体系中进行, 即, 以含

有元素周期表 II B 族、IIIA 族和 IVA 族中至少一种金属元素的成分，以及 VIA 族和 VA 族中至少一种非金属元素的成分为原料，在制备 RNCs 同样的反应体系和惰性气体氛围中进行加热反应，其基本过程如下：

1': 加热进行反应；至设定反应温度后的反应时间优选为 5-30 分钟；

5 2': 反应后的反应物冷却至低于其反应实际加热温度 50% 的温度后静置，即可得到所述的相应魔尺寸纳米晶(MSNCs)类物质目标产物。所述 MSNCs 目标产物的紫外吸收光谱峰的半峰宽通常为 10-20 nm。

其中，优选的反应加热温度为相应常规纳米晶物质制备反应温度的 40%~80%。所述金属元素与非金属元素原料的优选摩尔比是(4~8):1。

10 根据现有研究的报道，不同组成形式的 RNCs 制备时所需加热的反应温度不同，例如，目前制备 CdS RNCs 和 CdSe RNCs 时的反应加热温度通常可分别为 300℃-330℃和 240℃-300℃，因此本申请上述制备方法中所述为相应 RNCs 物质时反应加热温度的 40%~80%，对于制备 CdTe MSNCs 或 CdSe MSNCs 的反应加热温度一般可<140℃（例如 80℃-120℃）；对于本发明 CdS MSNCs 时的反应加热温度则一般可<190℃（如 90℃-180℃）。

15 在上述制备方法中，在所述的反应温度加热反应后，所述冷却至低于其反应实际加热温度 50% 的温度后静置。一般情况下，所述的冷却和静置温度宜低于 30℃或室温，优选的冷却和静置方式，是先冷却至-18~液氮温度后（本发明中简称的“液氮”，均指的是液氮的温度条件），再升温至≤30℃。试验结果表明，这些优选冷却静置方式条件/方式，都更有利于得到相应的 MSNCs 产物，和/或更为单一的 MSNCs 产物。

20 上述制备方法中，所述的含有元素周期表 II B 族、IIIA 族和 IVA 族中至少一种金属元素的成分，以及 VIA 族和 VA 族中至少一种非金属元素的成分为原料的选择和使用方式，至少可以同样按照目前已有研究和/或报道的 RNCs 的方式，采用含有一种所述的 II B 族金属元素的成分和含有一种 VIA 族非金属元素的成分的组合（如 CdSe、PbSe、ZnTe、CdS 等）；或者是由所述的含有一种 IIIA 族金属元素的成分和含有一种所述的 VA 族非金属元素成分的组合（如 InP、GaAs 等）；或者是由所述的含有一种 IVA 族金属元素成分和含有一种所述的 VIA 族非金属元素成分；或者是被称为合金纳米晶的为三种或四种成分的组合，其中含有所述的 IIB 族和/或 IIIA 族金属元素成分中的一种或两种，以及含有所述的 VIA 族和/或 VA 族非金属元素中的一种或两种（如 CdTeSe、CdZnSe、CdZnSSe 等）。这里有一些我们自己没有做过的，我用蓝色标记出来。

30 据此，就上述所涉及的原料而言，所述的金属元素成分，可优先选择和采用包括如 Cd、Pb、Zn、In、Ga 在内的金属有机酸盐或无机酸盐；所述的非金属元素成分，可优先选择和采用的包括如 S、Se、Te、P、As 在内的单质成分或化合物。

就反应体系的溶剂而言，在采用目前为制备 RNCs 所允许的各种溶剂基础上，在不排除可采用目前同样已成功制备出 RNCs 的多种溶剂体系的前提下，本发明优先推荐采用的是高温油相反应所使用的高沸点有机溶剂，包括如十八烯、油酸或油胺、三辛基膦等在内的有机溶剂，其中更为推荐的反应体系溶剂是分别含有体积比例≤30% 十八烯的油酸-十八烯混合溶剂或油胺-十八烯混合溶剂。

进一步的研究显示,在本发明上述制备方法中,包括原料中相应的金属/非金属成分投料比、反应温度、反应体系的溶剂组成、添加剂的使用、以及反应后冷却静置的条件/环境等的调整或改变,可以得到不同稳定程度、形成速度和/或收率的目标 MSNCs,以及不同 MSNCs 间的转化等。

例如,与目前已有较多研究和报道的 RNCs 相对应,以本发明上述方法制备相应组成的 MSNCs 目标产物的主要优选条件包括:

制备目标产物 CdTe MSNCs 时,原料成分中的 Cd:Te 的摩尔比 $\geq 4:1$,反应的加热温度为 120℃~160℃,反应后的冷却静置温度为室温~液氮温度;

制备目标产物 CdS MSNCs 时,原料成分的 Cd:S 摩尔比 $\geq 4:1$,油酸:镉=2.2:1,反应的加热温度为 120℃-240℃,反应的优选加热温度为 190℃,反应后的冷却静置温度为-20℃~80℃;

制备目标产物 CdSe MSNCs 时,原料成分中的 Cd:Se 的摩尔比 $\geq 4:1$,反应的加热温度为 120℃~160℃,反应后的冷却静置温度为液氮温度(-196℃)。

上述制备方法中,所述的加热温度反应后,可以将反应物直接冷却至所述温度后静置,根据需要还可在反应物中加入适当的添加剂。此外,也可以将反应后的反应物以体积比 1:(100~150)稀释于包括甲苯或环己烷在内的有机溶剂中后冷却和静置。所述的添加剂为丙酮、乙酸乙酯(EA)、醋酸、甲醇、乙醇、氯仿、四氢呋喃(THF)、水、乙胺中的一种;实验显示,优选的添加剂可以为甲醇、乙醇、THF 和 EA。所述添加剂的加入量一般不超过反应物体积量的 1/2,可视具体情况而定。

在采用将反应物稀释于包括甲苯或环己烷在内的有机溶剂中进行冷却和静置时,还可以根据需要使用于稀释反应物的溶剂中含有适当的添加剂成分。所述的添加剂为包括丁胺、辛胺、十二胺、油胺在内的胺类成分,和/或含有包括甲醇、乙醇、异丙醇、己醇、癸醇在内的醇类成分,或四氢呋喃,和/或羧酸类。使用添加剂时,添加剂与稀释溶剂的优选体积比例为添加剂:稀释溶剂=1:(60~150)。

在所述反应后与反应体系中已形成的 RNCs 产物分离或不分离后的反应物稀释于甲苯或环己烷中冷却时,除使用单一的甲苯或环己烷外,还可以根据不同情况和需要,进一步使用甲苯或环己烷与适当添加剂成分的混合溶液。所述的添加剂可以为包括丁胺、辛胺、十二胺、油胺在内的胺类成分,和/或含有包括甲醇、乙醇、异丙醇、己醇、癸醇在内的醇类成分,或四氢呋喃。

采用本发明上述的制备方法可以直接制备得到相应较为纯净的 MSNCs 产物,不仅方便了对 MSNCs 的深入研究,而且 MSNCs 与 RNCs 相比,有更尖锐的紫外吸收,虽目前其光致发光效率(PLQY)、稳定性等距离能直接应用尚有距离,但既然发生了强烈的吸收,通过调节缺陷、配体等表面因素,就有可能实现好的 PLQY 和稳定性。同时,已表明的 MSNCs 在一定条件下可以向在室温下更稳定的 RNCs 转化,从而开辟了制备 RNCs 的新途径,而低温合成能具有高效的控制性,且操作简单,因而更有利于工业应用,以及对反应机理的进一步深入研究。

以下结合附图所述的实施例,以与目前已有较多研究和报道的典型 RNCs 相对应的 MSNCs 目标产物为例,对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述技术思想情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包括在本发明的范围内。

附图说明

图 1~图 6 是实施例 1 对产物检测的图谱。

图 7~图 9 是实施例 2 对产物检测的图谱。

图 10~图 13 是实施例 3 对产物检测的图谱。

图 14 是实施例 4 的检测图谱。

5 图 15 是实施例 5 的检测图谱。

图 16 是实施例 6 对魔尺寸 CdTeSe 合金纳米晶类物质产物的检测图谱。

图 17 是对实施例 7 方法制备的魔尺寸 CdTeSe 合金纳米晶类物质的检测图谱。

图 18 是实施例 8 对魔尺寸 CdSeS 合金纳米晶类物质制备的检测图谱。

图 19 是对实施例 9 魔尺寸 ZnSe 纳米晶类物质制备中溶剂影响的检测图谱。

10 具体实施方式

实施例 1 魔尺寸 CdTe 纳米晶类物质 (CdTe MSNCs) 的制备

实验药品: 醋酸镉二水化合物 ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$)、碲粉 (Te)、三辛基磷 (TOP)、油胺 (OLA) 均来自 Aldrich; 甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇均来自成都科龙化工试剂厂; 己醇、癸醇、十八烯 (ODE)、丁胺、辛胺、十二胺来自 Aldrich。

15 检测仪器:

TECHCOMP UV 2310 II 紫外分光光度计为上海天美科技仪器。

Fluoromax-380 荧光光谱仪

一、制备:

按照制备常规 CdTe 量子点 (CdTe RNCs) 的方式和要求称取 0.2345 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 以及 3 g 的 OLA (油
20 胺) 加入到三颈圆底烧瓶中, 加热到 80℃ 的过程中真空-氮气转换三次以上, 然后升温至 120℃, 并保持在 120℃ 抽真空 2 h。再称取 0.0281 g Te 以及 0.3264 g TOP (三辛基磷) 加入到另外一个圆底烧瓶中, 在室温时抽真空、氮气保护转换三次, 抽去体系内的水以及氧气。然后在氮气的保护下升温到 300℃, 至瓶内溶液变成黄绿色透明液体。待液体降温到室温后向其中加入 1.4114 g OLA。混合均匀后, 将 TeTOP 加入到 120℃ 的 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 溶液中。在 120℃ 的温度下开始升温反应, 并在不同的温度时间取出
25 样品进行检测。

二、反应温度的影响

1. 分别在反应体系中 Te 的浓度为 10 mmol/kg、30 mmol/kg、44 mmol/kg 条件下进行反应, 并分别在 120℃ 保持 15 min 取出 1 号样品, 然后升温反应, 并依次在 140℃ 的 0 min、15 min; 160℃ 的 0 min、15 min; 180℃ 的 0 min、15 min 分别取出 2-7 号样品。对各样品测得的吸收光谱结果如图 1 所示 (图
30 中由下至上的各曲线分别对应为 1-7 号样品的紫外吸收光谱)。

由图 1 可以看出, Te 的浓度为 10 mmol/kg 时, 各样品均没有任何现象出现;

Te 浓度为 30 mmol/kg 时, 1-4 号都没有任何现象出现。5 号样品出现了 443 nm (F443) 与 493 nm (F493) 吸收峰的 MSNCs RNCs。而加热至 180℃ 的 6、7 号样品中则仅出现了 RNCs;

Te 浓度为 44 mmol/kg 时, 4 号样品有 F443、F493 以及 RNCs 出现, 5 号也有 F443 与 F493 以及
35 RNCs, 数量也较 30 mmol/kg 多。6、7 号样品则只有 RNCs 出现。

2. 在上述的反应过程中, 分别于不同温度下取样后分散保存于甲苯中, 检测其紫外吸收光谱情况是:

140 °C 时 15 min 的样品在甲苯中保存的现象, 在甲苯中静置 0 h 和 3 h 时都没有 RNCs 出现; 6 h 时有 F421 出现; 在 9 h 和 21 h 的现象中, MSNCs 有连续红移生长的过程, 最后峰位稳定于 F451 nm。

5 在 150 °C 时 0 min 的样品, 开始在甲苯中无 RNCs 出现; 3 h 后出现较多的 F421, 随后体系中的 MSNCs 有一个连续生长红移的过程, 在 21 h 后停留在 F455。

在 160 °C 时 15 min 的样品, 开始出现 MSNCs 以及 RNCs。

在 180 °C 的 0 min 时只有 RNCs 出现。

3. 将 TOP e 分别于 i) 140 °C 下加入到 Cd-OLA 反应物中并在 140 °C 下反应 3 min; ii) 在 140 °C 下
10 反应 10 min 和 iii) 在室温下加入。然后都储存在 30 °C 恒温环境下。

结果: 在室温中加入将 TOPTe 并在室温下静置, 直到 7 h 都没有 RNCs 出现。在 140 °C 下加入 TOPTe, 混合后即取样并静置保存在 30 °C 条件下, 直到 7 h 后依然没有 RNCs 出现。在 140 °C 下加入 Te TOP 后反应 10 min 再取样, 取出后未出现 RNCs; 在 30 °C 的条件下储存 3 h 后出现了 F365; 在 30 °C 下储存 7 h 后 F365 红移至 F370。

15 上述实验显示, MSNCs 更倾向于在低温下生成, 温度升高 (例如 $\geq 180^{\circ}\text{C}$) 后则更有利于 RNCs 的存在。

三、静置保存环境对于室温样品的影响

1. 储存方式的影响

上述实验显示, Te 浓度为 44 mmol/kg 时 MSNCs 出现较早, 故以 Te 浓度为 44 mmol/kg 进行实验:

20 分别取 120 °C 反应的 15 min; 140 °C 反应的 0 min、5 min、15 min; 150 °C 反应的 0 min; 160 °C 反应的 0 min、10 min、20 min 为 1-8 号样品, 分别于室温下静置和于甲苯中稀释后静置不同时间, 考察静置的环境对 MSNCs 的影响。结果如图 2 所示。图中的 a 是样品直接静置 2 h 后再置于甲苯中保存 2 h 的紫外吸收图谱; b 是在直接静置 8 h 后的紫外吸收图谱, c 是样品取出后稀释于甲苯中 8 h 的紫外吸收图谱。图中 2 中的各曲线, 由下向上依次分别为对应 1-8 号样品的紫外吸收图谱。

25 图 2 显示, 在室温储存中有利于生长体积较小的 MSNCs。

2. 在甲苯中储存

由于在反应过程中升温至 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 后基本只有 RNCs 存在, 故在加热反应过程中, 分别取 120 °C 的 15 min, 以及 140 °C 的 0 min、5 min、15 min、30 min、60 min 为 1-6 号的样品, 取样后的样品分别于甲苯中稀释, 检测其紫外吸收。结果如图 3 所示。图中的各曲线, 由下向上依次分别为 1-6 号样品的
30 紫外吸收图谱。图中的 a 是各样品在甲苯中的吸收图谱 (1-4 号样品的曲线重叠), b 是各样品在甲苯中储存 17 h 后的吸收图谱 (1-3 号样品的曲线重叠)。

由图 3 可见, a 图中 1-4 号样品都没有 RNCs 出现, 5、6 号样品出现了 F437、F487 以及 RNCs, 6 号样品中 NCs 的量都要多于 5 号; b 图中, 经过在甲苯中保存 17 h, 1-3 号样品仍然没有 RNCs 的出现, 4 号样品则出现了 RNCs, 5、6 号样品的 F437 以及 F483 的量较 a 图有减少, RNCs 没有明显变化。

35 3. OTA 添加剂量的影响

另将 130℃ 温度下反应 5-30 min 后取样的反应物样品检测紫外吸收, 如图 4 所示, 未表现出任何特征吸收。将样品置于液氮中保存。

取出液氮冷冻下的 30 μ L 中间体, 加入 1.5 mL octylamine/1.5 mL toluene 混合溶剂, 结果如图 5 所示: 10 分钟后得到上图所示的纯的 F370 (吸收峰位在 370nm) MSNCs 产物, 为半峰宽非常窄的尖锐峰形。如果加入 0.5 mL octylamine/2.5 mL toluene 混合溶剂, 2h 后得到中图所示的纯 F417 MSNCs 产物; 如果加入 0.1 mL octylamine/2.9 mL toluene, 10 分钟后得到下图所示的纯的 F448 MSNCs 产物。各 MSNCs 吸收主峰左边都有明显的二级吸收峰。

若直接取出液氮下静置的样品, 直接将其置于室温中 4 小时后测试, 得到一种特别的 F369 MSNCs 产物。如图 6 所示。

上述结果表明, 通过将冷却后的反应物直接结晶或稀释于有机溶剂中结晶, 以及改变稀释溶剂体系的成分和/或组成比例, 特别是先于液氮下冷却后, 再升温 (至 $\leq 30^{\circ}\text{C}$), 可以由冷却静置后的反应物中分别得到不同结构的单一魔尺寸纳米晶产物。

4. 添加剂的影响

(1) 胺种类的影响

分别将丁胺、辛胺、十二胺、油胺, 以 0.5 ml 胺与 2.5 ml 甲苯的混合溶液用于对样品的静置保存。样品选取的是上述反应过程中于 140℃ 时 5 min 的样品。

在丁胺-甲苯混合液中, 样品刚加入分散剂中就有大量的 F372 出现, 达到最大值, 并且半峰宽很窄, 说明 MSNCs 的大小均一; 5 min 时 F372 的量有一些降低但是不明显; 20 min 后 F372 的量几乎不变, 并有 F415 出现。

在辛胺-甲苯混合液中, 样品加入后同样立刻有 F372 出现, 但数量比丁胺溶液的少; 20 min 后 F372 的数量已经接近丁胺中的数量, 同时有 F416 出现; 1 h 后 F372 的量达到最高值并超过了丁胺中数量, 同时 F416 也明显的生长出来, 此时仍旧是 F372 占据优势; 3 h 后 F372 有降低, F416 在增长; 6 h 后 F416 的数量超过 F372。

在十二胺-甲苯混合溶液中, 加入样品后也立刻有 F372 出现, 数量比辛胺溶液中 0 min 时 F372 的数量要多; 5 min 后有 F416 出现, 但 F372 的数量达到最大值; 之后 F372 的数量缓慢减少, F416 则在增长; 3h 后 F372 与 F416 的量已相差不大。

在油胺-甲苯混合溶液中, 样品加入 0 min 时也立刻出现 F372, 但数量较少; 5 min 时 F372 数量达到最大值, 并有 F416 出现; 在随后的过程中, 体系中的 F372 在不断减少, F416 在增加, 3 h 后 F416 的数量超过了 F372。

上述结果表明, 胺类成分的加入可以加速 MSNCs 的产生。丁胺和辛胺对于 F372 的出现起到很重要的作用, 而丁胺对 F372 有很好的稳定作用。在有胺存在的环境中, MSNCs 中的 F416 是一个稳定的产物, 且碳链越长的胺可使 F416 越早出现。因此, 通过选择不同的胺成分作为添加剂, 可选择得到不同形式的 MSNCs 产物。

(2) 醇种类的影响

将上述反应过程中 140℃ 时 10min 的样品, 分别静置保存于同样以体积比为 1:149 的甲醇、乙醇、

异丙醇、己醇、癸醇与甲苯混合的醇-甲苯溶液中。结果显示,与含胺混合溶液对比,使用胺类成分的添加剂可更倾向于生成尺寸较小的 MSNCs,在含醇类添加剂的溶液中则更倾向于生成尺寸较大的 MSNCs。

进一步的实验显示,在醇类存在、特别是甲醇、乙醇存在的环境中,无论醇的加入量多少,结果都会是 F447 首先出现,之后则会缓慢生成稳定的尺寸较大的 RQDs

实施例 2 魔尺寸 CdSe 纳米晶类物质 (CdSe MSNCs) 的制备

实验药品:

- 1) 二水合乙酸镉 ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 来自 Alfa Aesar, 纯度为 99.999%;
- 2) 硒粉 (Se): 来自 Alfa Aesar, 纯度为 99.5%;
- 3) 三辛基膦 (TOP): 来自 Aldrich Chemistry, 纯度为 90%;
- 4) 油胺 (Oleylamine): 来自 Aldrich Chemistry, 纯度为 70%。

实验仪器:

- 1) U-4100 分光光度计;
- 2) F-7000FL 荧光光谱仪。

一、制备:

按照制备常规 CdSe 量子点 (CdSe RNCs) 的方式和要求,将 0.1599 g (0.6 mmol) 的二水合醋酸镉和 3.000 g 的油胺加入到 25 mL 的配有直形冷凝管的圆底烧瓶中,在室温下启动搅拌,并用真空泵进行脱气操作,待气泡消失后通入氮气,然后重复脱气操作。如此进行氮气/真空操转换操作三次,最后保持在真空状态。升温到 80 °C,并在此温度下抽真空一小时。升温过程中二水合醋酸镉逐渐完全溶解得到澄清溶液。此操作完成后再升温到 120 °C,并在此温度下抽真空一小时。此时溶液呈淡粉红色透明状态。然后通入氮气保持氛围,得到相应的镉前驱体 (Cd precursor)。

按照总反应体系为 5 g 和所需的镉/硒/三辛基膦 (90%) 的比例,将称量后的硒粉、90%三辛基膦和油胺加入到 25 mL 的配有直形冷凝管的圆底烧瓶中,在室温下启动搅拌,并用真空泵进行类似镉源制备中的氮气/真空操转换操作三次。此时溶液呈无色透明状态,然后通入氮气保持氛围,得到相应的硒前驱体。

将硒前驱体快速地一次性转移至镉前驱体中,并记录下加入时间,作为反应起点。反应体系通入氮气保持氛围。分别按照固定于某个反应温度,在一定时间进行取样操作,并进行相应光谱检测的恒温实验;以及在 120 °C~240 °C 温度区间内,分别于 120 °C 反应一定时间后取样,再进行程序升温至 140 °C 后取样,并依次升温至 240 °C 反应后取样的升温实验。

将取出的各样品用甲苯溶液稀释后,用紫外分光光度计进行相应检测表征。

二、反应物中不同 Cd/Se 摩尔投料比例在不同反应温度条件下对结果的影响

1. 上述反应中,在保持硒前驱体浓度一定,改变 Cd/Se 投料摩尔比例后发现,低 Cd/Se 比的条件可以在更短时间内生成更多种类的 CdSe MSNCs。结果如图 7 所示。图中的 a 和 b 分别是 Cd/Se 摩尔比为 1/1 和 4/1 投料的各样品的紫外吸收图谱。图中的各曲线,由下向上依次分别为在温度 120 °C 的 15 min、140 °C 的 15 min 和 0 min、160 °C 的 15 min 和 0 min、180 °C 的 15 min 和 0 min、200 °C 的

15 min 不同取样的 1-8 号样品的紫外吸收图谱（图 a 中 1、2 号样品的曲线重叠，3、4 号曲线部分重叠；图 b 中的 1-4 号样品的曲线重叠）。

由图 7 可以看出，当反应温度逐渐升高到一定程度（ $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），产物中不再出现 CdSe MSNCs，而以 CdSe RNCs 为主要产物。而 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较低反应温度则可使 MSCs 的生成更早，量也更多。

- 5 2. 将上述 15 min/160 $^{\circ}\text{C}$ 的 5 号样品和 0 min/180 $^{\circ}\text{C}$ 的 6 号样品，经室温下 15 小时置后，再分散到甲苯溶液中进行检测，结果显示，在其中 RNCs 的含量基本保持不变的时候，F415 MSNCs 则有了较明显的生长，说明 MSNCs 的生长和形成与 CdSe RNCs 的生长无关，二者在晶体生长阶段是相互独立的。

三、静置保存环境的影响

- 10 1. 添加剂的影响

将上述反应中 160 $^{\circ}\text{C}$ 的 0 min 的样品，在 15 $^{\circ}\text{C}$ 分别静置于由 1 ml OTA+2 ml Tol，以及 1.5 ml OTA+2.5 ml Tol 两种不同比例的辛酸-甲苯混合溶液中，紫外吸收光谱的检测结果显示如图 8 所示。图中的 a、b 分别为 1 ml OTA+2 ml Tol 和 1.5 ml OTA+1.5 ml Tol 两种不同比例的辛酸-甲苯混合溶液。图中由下向上的各曲线分为静置保存 0 min、6 h 和 20 h 的紫外吸收图谱。可以看出，提高辛酸-甲苯混合溶液中辛胺的浓度，可有利于提高 MSNCs 的生成量。

六、冷却静置温度的影响

将取样于 200 $^{\circ}\text{C}$ -15 min 的反应物样品分别在液氮、-20 $^{\circ}\text{C}$ 、4 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 中直接静置保存 7 天，检测的紫外吸收图谱如图 9 所示。图 a 中由下向上的各曲线分别为保存于液氮、-20 $^{\circ}\text{C}$ 和 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的样品，图 b 中由下向上的各曲线分别为合成温度及保存于 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的样品。

- 20 图 9 结果显示，取样于 200 $^{\circ}\text{C}$ 的 15 min 样品冷却静置后，可以得到 MSNCs 和 RNCs，但在较低温度下（ $<4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下静置保存，可更利于 F311, F348 MSNCs 的生长，而温度较高时（ $>30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），则更利于具有更大尺寸的 RNCs 生长。

实施例 3 魔尺寸 CdS 纳米晶类物质（CdS MSNCs）的制备

实验药品：

- 25 氧化镉（ $\geq 99.99\%$ ），油酸（ $\geq 90\%$ ），十八烯（ $\geq 90\%$ ），来自 Aldrich；硫粉（ $\geq 99.5\%$ ），环己烷（ $\geq 99.5\%$ ），甲苯，异丙醇（ $\geq 99.7\%$ ），甲醇（ $\geq 99.5\%$ ），来自成都科龙化工试剂厂。

实验仪器：

- 30 TECHCOMP UV 2310 II 紫外分光光度计（上海天美科技仪器）；Fluoromax-380 荧光光谱仪；X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪（XRD）；Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜（TEM）；Zetasizer Nano 仪器。

一、制备：

按照制备常规 CdS 量子点（CdS RNCs）的方式和要求，以摩尔配比为 Cd:OA:S = 4:8.8:1 的方式准备原料。

首先制备 Cd:OA=4:8.8 的油酸镉储备液。将 13.2 mmol 油酸（OA）和 6 mmol 氧化镉（CdO）加入到

5 g十八烯（ODE）中，在40 °C脱气脱氧，等到气泡消失后升温至120 °C，保持真空加热1 h，换N₂气氛升温至230 °C，在230 °C保持10分钟，再升温至250 °C，保持10分钟（溶液澄清透明），降温至120 °C，保持真空30分钟，再降温至80 °C，换N₂降至室温保存待用。

纳米晶的制备：将6 mmol的上述油酸镉和1.5 mmol硫粉加入到适量的十八烯中（使体系总量为5 g），在40 °C保持真空30分钟，升温至120 °C，保持真空30分钟，换N₂气氛计时取样，加热升温的温度范围为120 °C~240 °C，保持一定的时间，将样品在室温静置一段时间，即得到F311和F322的CdS MSNCs。

样品的纯化：在样品与过量的异丙醇（例如v/v比例约为100:1）的条件下，向异丙醇中逐滴加入待纯化的F311或F322样品。加入时用玻璃棒充分搅拌，可以观测到有固体沉出（固体太大时可超声粉碎约半分钟），离心，弃去上清液，得到固体（如需要可以同样方式再洗涤一遍），迅速抽真空除去残余溶剂（异丙醇）。将纯化后的样品再分散到甲苯或环己烷中，可以得到紫外吸收峰位不变的CdS MSNCs，如图10所示。图中：a为样品分散于甲苯中CdS MSNCs F322的吸收峰；b为样品分散于环己烷中CdS MSNCs F311的吸收峰的紫外吸收图谱。图中由下向上曲线分别为纯化后和纯化前的样品吸收峰。表明经纯化处理，290 nm附近的物质及330 nm附近更大的RNCs都已基本除去。

图11显示了纯化后得到的单一纳米簇F11和F322产物的高分辨电镜（TEM）和XRD的测试结果。图中：a1和a2分别为F322产物的TEM图（分辨率分别为100 nm和2 nm），a3为XRD图；b1和b2分别为F311产物的TEM图（分辨率分别为50 nm和20 nm），b3为XRD图。a1和b1图中的小图分别为对应产物的紫外吸收图谱。

二、反应温度的影响

1. 取 0.9393 g（约 6 mmol）油酸镉和 0.0048 g（约 1.5 mmol）硫粉加入到约 4 g 十八烯中（保持体系总量为 5 g，浓度[S]=30 mmol/kg），将混好反应物的三口瓶放在油浴锅中加热、搅拌，连接双排管，先在 40 °C抽真空，真空下升温至 120 °C，再保持真空 30 分钟，换 N₂后，依 120 °C的 15 min、140 °C的 5 min、160 °C的 15 min、180 °C的 15 min、200 °C的 15 min、220 °C的 15 min 和 240 °C的 15 min 梯度升温并计时取样（1~7 号样品），各样品分别与取样后和室温静置 1 天后检测其紫外吸收图谱，结果如图 12 所示。图中：a 为取样后立即检测的结果，b 为室温静置 1 天后检测的结果；图中各曲线由下至上分别为 1~7 号样品的紫外吸收图谱。

由图12可以看出，在高温反应过程中，体系在200 °C以后，即开始长出吸收350~450 nm之间的RNCs产物（250~300 nm之间的吸收代表未反应的前驱物），并没有出现CdS纳米簇。在室温静置一天后发现180 °C反应15 min取样的样品中有大量MSNCs生成，而且无论体系中是否有RNCs的存在，原本没有明显紫外吸收峰的样品在低温下静置一定时间后，体系中都会有较小的单一尺寸的MSNCs出现，而此时的RNCs的位置与数量则保持不变。表明了MSNCs与RNCs的生成是平行独立进行的。而MSNCs出现在更低的温度，并且可以在室温下生长，表明MSNCs的活化能比RNCs的低。

2. 以镉与硫成分摩尔比例为12:1的原料和STOP（三辛基膦硫）用作硫前驱物，以及镉与硫摩尔比为1:1的原料和SODE（十八烯硫）用作硫前驱物，以上述同样方法进行制备。样品用甲苯分散，检测

紫外吸收光谱。取样温度范围为120-240 ℃。将每个取出的样品立刻测试，然后于15 ℃分别静置1天、7天、10天。结果清楚显示，反应温度达到180 ℃以后的样品，低温静置后会由一个完全没有吸收的样品生长出MSNCs F322。而且，在STOP和SODE作硫前驱物的高温反应后再低温静置不同时间下生长，由于STOP的活性比SODE高，更易生成RNCs，而MSNCs则以在相对低的温度为好。故后续实验以活性更低的SODE作为硫的前驱体，并选择范围为180 ℃~200 ℃的恒温下反应。

三、冷却静置温度的影响

以摩尔比为Cd:S=4:1投料比加热反应，取一个高温反应后无吸收峰的样品，分别观察其在表1所示的5种温度下检测的紫外吸收图谱，结果如图13所示。图中：a的取样温度分别为200 ℃、220 ℃和240 ℃，b-c的取样温度均为190 ℃；a-c的样品均为被稀释在环己烷中，d-e的样品均为被稀释在甲苯中。

表1 不同温度下静置后的产物

静置温度(℃)	-20	4	30	80	240
静置后产物	2-3天后出现F311	一天后出现F311	3-5h后出现F322	出现F322，但静置一天后消失	有RNCs，无MSNCs

结果显示，在较低的温度下（≤4 ℃），反应物中将生成 MSNCs F311；在较高的温度下（30 ℃、80 ℃）可生成 MSNCs F323，但在 80 ℃下，F323 并不能稳定存在，最终会分解消失；在高温（≥180 ℃）下长时间反应，将主要生成 RNCs 产物。从而表明，样品的保存温度越低，越倾向于生成 F311 的产物；当储存温度升高到 30 ℃或以上时，则样品中更易生成 F322 产物，因此可以通过调节和控制冷却静置的温度，分别得到不同形式的 MSNCs 产物。

四、添加剂的影响

1. 以丙酮、乙酸乙酯（EA）、醋酸、甲醇、乙醇、氯仿、四氢呋喃（THF）、水、乙胺等作为添加剂，将从反应中直接取出（尚含有未反应的油酸镉、ODE 溶剂等）的 200 μl 样品+100 μl 添加剂的比例，分别在 4 ℃、60 ℃下放在样品瓶中储存后检测紫外吸收光谱。经初试后，选择有明显作用的添加剂甲醇、THF 和 EA，分别将样品在含有添加剂的混合物中于 4 ℃和 60 ℃下保存 1 h~3 天。结果显示，在 4 ℃下储存的样品中，无添加剂的对照组均生成了稳定的 F323，而甲醇、THF 添加剂则只得到纯的 F311 产物。

2. 以甲醇、THF 为添加剂，将高温条件下制备的无紫外吸收峰的样品分别分散到 3 ml 甲苯+20 μl 甲醇、3 ml 甲苯+50 μl THF 的混合溶剂中，连续检测紫外吸收光谱。结果显示，无添加剂溶液的对照组与含添加剂溶液组的最终结果一致，均生成 F311 的 MSNCs 产物（F311、F306、F308），但生长速率却有显著区别：无添加剂的对照组在 519-1130 min 才开始长出部分 MSNCs，而含添加剂的组在 0 min（刚添加时）就有生长现象，速率提高了 1000 倍左右。表明了甲醇、THF 添加剂虽未改变均生成 F311 产物的生长路径，但极大地提高了生长速率。

将甲醇添加剂的含量由 5 μl 提高至 100μl 后，实验显示可以进一步增加反应速率（生长图的斜率越来越大），而对于 MSNCs 的生成量则含 50 μl 的甲醇是最宜添加量。THF 添加后，开始时可有明显的促生长作用，但随时间进行又会使 MSNCs 分解消失，例如将 50μl THF 添加组产物的光谱分为 0-8 min

和 8-1872 min 两个部分, 可以清晰看出, MSNCs 产物在 8 min 内可迅速生长, 但在 8-1872 min 内则会逐渐消失至无, 显示出其可具有双向作用。由此表明, 根据情况和需要, 通过选择适当的添加剂, 可以有效快速获得 MSNCs, 和/或选择得到不同的 MSNCs 产物。

3. 添加剂对不同 MSNCs 间, 以及 MSNCs 向 RNCs 转化的影响

- 5 在上述实验的基础上, 进一步将 190 °C 的 0 min 和 190 °C 的 5 min 取样的样品分别置于甲苯与甲醇、异丙醇添加剂的混合溶液中, 分别实现了 F323-F311 间, F323-F308 间, F323-F343 间和 F311-F308 间的转换。

- 10 此外, 由于室温下 RNCs 产物比 MSNCs 更加稳定, 因此 RNCs 间 MSNCs 的转换应是必然的。虽然将 CdS MSNCs 直接在室温静置较长时间后(如 2 个月后)才出现有 RNCs, 但一些含添加剂的混合溶液可以帮助 MSNCs 加速向 RNCs 转换。例如, 实验已显示, 在 0.2 ml OLA-2.775 ml Tol 混合溶液中, F309 MSNCs 经 5 天即显示出向 RNCs 转化; F307 MSNCs 在 1 ml HAc+1.975 ml Tol 混合溶液中, 4 天即显示出向 RNCs 的转化; F310 MSNCs 在 1 ml 二氧六环+1.975 ml Tol 混合溶液中, 2 天即显示出向 RNCs 转化; F308/F311 MSNCs 在 0.05 ml 甲醇+3 ml Tol 混合溶液中, 2 天即显示出向 RNCs 转化。

实施例 4 以 CdTe F369 MSNCs 为原料制备 CdTe RNCs

- 15 采用实施例 1 的方式, 将得到的 F369 CdTe MSNCs 的纯样品 200 μ L 分散到 1 mL hexane 中, 离心, 留下下层固体, 再用 3 mL toluene 分散, 静置。从 0 到 60 分钟的静置过程中, 溶液的颜色开始慢慢变黄, F369 开始慢慢减少, 同时 RNCs 也逐渐生长出来。其过程的紫外吸收检测图谱如图 14 所示。

实施例 5 以 CdS MSNCs 为原料制备 CdS RNCs

- 20 采用实施例 3 的方式, 在 CdS 体系中加热至 190 °C-5 分钟取样品的反应物保存于-20 °C 环境中 1 天后, 将得到的纯净 F323 CdS MSNCs 样品~0.02 g 分散于 3mL 甲苯溶液中添加约 50 μ L 甲醇于溶液, 置室温的环境中保存。随时间推移, CdS MSNCs 逐渐减少, CdS RNCs 逐渐生长出来。其过程的紫外吸收检测图谱如图 15 所示。

实施例 6 魔尺寸 CdTeSe 纳米晶类物质 (CdTeSe MSNCs) 的制备

实验药品:

- 25 醋酸镉二水化合物 ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$)、碲粉 (Te)、硒粉 (Se) 三辛基磷 (TOP)、油胺 (OLA)、辛胺 (OTA), 均来自 Aldrich;

甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇均来自成都科龙化工试剂厂。

检测仪器:

日立 U-2910 紫外分光光度计

- 30 一、制备:

1. 中间体的制备:

称取 0.160 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 以及 4.58 g 的 OLA (油胺) 加入到三颈圆底烧瓶中, 加热到 80 °C 的过程中

真空-氮气转换三次以上,然后升温至 120 °C,并保持在 120 °C 抽真空 2 h。同样的条件下制备出两份 Cd 前驱体分别升温至 130 °C 和 140 °C。

称取 0.019 g Te 粉以及 0.247 g TOP (三辛基膦) 加入到另外的圆底烧瓶中,在室温时抽真空、氮气保护转换三次,抽去体系内的水以及氧气。然后在氮气的保护下升温到 300 °C,至瓶内溶液变成黄绿色透明液体 TOPTe。待液体降温后,将 TeTOP 加入到其中一组 130 °C 的 Cd(Ac)₂ 溶液中。并保持 30 分钟。制备出 Te 前驱体。

称取 0.012 g Se 粉以及 0.247 g TOP (三辛基膦) 加入到另外的圆底烧瓶中,在室温时抽真空、氮气保护转换三次,抽去体系内的水以及氧气。吹风机微热,使 Se 粉溶解。将 SeTOP 加入到其中一组 140 °C 的 Cd(Ac)₂ 溶液中。并保持 30 分钟。制备出 Se 前驱体。

2. CdTeSe MSNCs 的制备:

将 Te 和 Se 前驱体降温后,直接混合并保持在 25 °C 下 24 h。取 30 μL 样品分散在 3 mL 甲苯中,用紫外分光光度计进行测量即可观察到 CdTeSe MSNCs 紫外吸收峰在 398 nm 处的 F398,如图 16 所示。

实施例 7

以实施例 6 的同样方式制备得到 Te 和 Se 前驱体。将 Te 和 Se 前驱体降温后,直接混合并保持在 25 °C 下 24 h。再取 30 μL 样品分散在 2.3 mL 甲苯中保持 20 h。未出现紫外吸收峰,表明没有晶体生成的中间体,如图 17a 所示。再将 0.7 mL 辛胺(OTA)加入此溶液中,并立即进行原位紫外吸收的监测。可以观察到立即有 CdTe MSNCs F370 的生成,随后 CdTe MSNCs F370 慢慢消失,CdTeSe MSNCs F398 慢慢生成,80 分钟后得到纯净的 CdTeSe MSNCs F398。如图 17b 所示。

实施例 8 魔尺寸 CdSeS 纳米晶类物质 (CdSeS MSNCs) 的制备

实验药品:

氧化镉 (CdO)、硫粉 (S)、硒粉 (Se) 三辛基磷 (TOP)、十八烯 (ODE)、油酸 (OA) 辛胺 (OTA),均来自 Aldrich;

甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇均来自成都科龙化工试剂厂。

检测仪器:

日立 U-2910 紫外分光光度计

一、制备:

1. CdSe 前驱物的制备: 0.154 g (1.20 mmol) CdO, 0.746 g (2.64 mmol) OA 和 3.832 g ODE 置于 50 mL 三口反应瓶中,在室温下抽换气 30 min 直到没有气泡产生。真空下升温到 120 °C 转 N₂ 继续升温至 230 °C,在 230 °C 下保持 1 h 直至溶液澄清。将澄清溶液降温至 120 °C 抽气 30 min,降温至 60 °C。0.024 g (0.30 mmol) Se 粉和 0.245 g (1.32 mmol) TOP 在室温下混合搅拌至溶液澄清,在 60 °C 注入 Cd(OA)₂ 溶液保持 30 min,取样。

CdS 前驱物的制备: 0.077 g (0.60 mmol) CdO, 0.373 g (1.32 mmol) OA 和 4.423 g ODE 置于 50 mL 三口

反应瓶中,在室温下抽换气 30 min 直到没有气泡产生。真空下升温到 120 °C 转 N₂ 继续升温至 230 °C,在 230 °C 下保持 1 h 直至溶液澄清。将澄清溶液降温至 120 °C 抽气 30 min,降温至 90 °C。0.005 g (0.15 mmol) S 粉和 0.122 g (0.33 mmol) TOP 在室温下混合搅拌至溶液澄清,在 90 °C 注入 Cd(OA)₂ 溶液升温至 160 °C 保持 15 min,取样。

2. CdSeS MSCs 的制备: 将制备好的 CdSe 前驱物和 CdS 前驱物按体积比 600 μL :200 μL 、200 μL :200 μL 、200 μL :600 μL 进行室温混合。随静置时间取样, 将 25 μL 样品分散到 3 mL OTA/甲苯的混合溶剂中, 并利用原位紫外吸收光谱来检测其生长。

将样品分散到 1 mL OTA/2 mL TOL 的混合溶剂中，立即进行原位紫外吸收的测试，测试时间分别是（1）0 min，（2）15 min，（3）45 min，（4）2 h，（5）5 h，（6）10 h，（7）23 h，（8）50 h 和（9）72 h。混合样品中当 CdSe 过量时（体积比 600 μ L : 200 μ L），在 388 nm 出现了一个吸收峰，随分散时间该吸收峰逐渐变尖锐且峰位固定（如图 19a 所示）；等量混合时（200 μ L : 200 μ L），吸收峰蓝移到 379 nm（如图 19b 所示）；CdS 过量时（200 μ L : 600 μ L），吸收峰继续蓝移到在 369 nm（如图 19c 所示）。由此表明，少量 OTA 的加入能够诱导三元 CdSeS MSCs 的生成，同时通过增加 CdSe 的混合量能够实现其吸收峰位的红移，证实了其合金型的物质。

实施例 9 魔尺寸 ZnSe 纳米晶类物质 (ZnSe MSNCs) 的制备

实验药品:

氧化锌 (ZnO)、硒粉 (Se)、三辛基磷 (TOP)、二苯基磷 (DPP) 油酸 (OLA)、辛胺 (OTA)、十八烯 (ODE) 均来自 Aldrich;

甲苯、环己烷、甲醇、乙醇、异丙醇均来自成都科龙化工试剂厂。

20 检测仪器:

日立 U-2910 紫外分光光度计

一、制备:

1. 前驱体的制备:

将 0.492 g ZnO, 3.739 g OA, 5 g ODE 置于三口瓶中, 在室温进行真空-氮气转换三次以上, 升温至 100 °C 抽气至没有气泡产生, 转换氮气气氛, 升温至 300 °C 至氧化锌固体完全溶解。生成浅黄色透明溶液, 降温至 110 °C 抽气 1 h 后冷却至室温。转入手套箱中保存。

将 0.428 g Se 粉, 2.079 g TOP, 0.827 g ODE 置于三口瓶中, 在室温进行真空-氮气转换三次以上。室温抽气下搅拌 1 h, 硒粉充分溶解 (仍有少量残留)。

2. ZnSe 纳米晶类物质的制备:

30 取 Zn 前驱体 2.2 mL 溶于 3.726 mL ODE 中,在室温进行真空-氮气转换三次以上,升温至 100 °C 抽气 1 h,降温到 80 °C。在 0.215 mL TOPSe 中加入 0.052 mL DPP,然后加入到 Zn 前驱体中,采取 80 °C/15 min, 100 °C/15 min, 120 °C/15 min, 140 °C/15 min, 160 °C/15 min, 180 °C /15 min 的升温程序。最后取 180 °C/15 min 的样品作为最佳实验样品。

取出 15 μL 中间体样品于 3 mL 环己烷中进行紫外吸收测试,表现出无晶体特征吸收峰,如图 19a

所示。但是将 15 μL 中间体分散到 2 mL OTA 和 1 mL 环己烷的混合溶剂中，则立即有 ZnSe MSNCs F299 生成，如图 19b 所示。表明了 OTA 和环己烷的混合溶剂可诱导中间体反应生成 ZnSe MSNCs F299。

权 利 要 求 书

1. 魔尺寸纳米晶类物质的制备方法，以含有元素周期表 II B 族、IIIA 族和 IVA 族中至少一种金属元素的成分，以及 VIA 族和 VA 族中至少一种非金属元素的成分为原料，在制备常规纳米晶类物质的反应体系和惰性气体氛围中加热反应，其特征是按下述方式进行：

1'：加热进行反应；优选的反应加热温度为相应常规纳米晶物质制备反应温度的 40%~80%；

5 优选的反应时间为 5-30 分钟；所述金属元素与非金属元素的优选摩尔比为(4~8):1；

2'：反应后的反应物冷却至低于其反应实际加热温度 50%的温度后静置，得到所述的魔尺寸纳米晶类物质目标产物。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是所述的原料为含有一种所述的 II B 族金属元素成分和含有一种 VIA 族非金属元素成分；或者是由所述的含有一种 IIIA 族金属元素成分和含有一种所述的 VA 族非金属元素成分；或者是由所述的含有一种 IVA 族金属元素成分和含有一种所述的 VIA 族非金属元素成分；或者是为三种或四种成分，其中含有所述的 II B 族和/或 IIIA 族金属元素成分中的一种或两种，以及含有所述的 VIA 族和 VA 族非金属元素中的一种和/或两种。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是所述原料中的金属元素成分为包括 Cd、Pb、Zn、In、Ga 在内的金属元素的有机酸盐或无机酸盐；所述原料中的非金属元素成分为包括 S、Se、Te、P、As 15 在内的单质成分或化合物成分。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是反应体系的溶剂为包括十八烯、三辛基膦、油酸或油胺在内的有机溶剂，优选的反应体系溶剂为含有十八烯的体积比例≤30%的油酸-十八烯混合溶剂，或者含有十八烯的体积比例≤30%的油胺-十八烯混合溶剂。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是所得到的魔尺寸纳米晶类物质目标产物的紫外吸收 20 光谱峰的半峰宽为 10-20 nm，且该吸收峰的波长几乎不随反应进行而发生改变。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是制备目标产物 CdTe 时，原料成分中的 Cd:Te 的摩尔比≥4:1，反应的加热温度为 120℃~160℃，反应后的冷却静置温度为室温~液氮温度；

制备目标产物 CdS 时，原料成分的镉:硫摩尔比≥4:1，油酸:镉=2.2:1，反应的加热温度为 120℃-240℃，反应的优选加热温度为 190℃，反应后的冷却静置温度为-20℃~80℃；

25 制备目标产物 CdSe 时，原料成分中的 Cd: Se 的摩尔比≥4:1，反应的加热温度为 120℃~160℃，反应后的冷却静置温度为液氮温度~60℃。

7. 如权利要求 1 至 6 之一所述的制备方法，其特征是加热至所述的反应温度反应后，将反应物冷却至 30℃至液氮温度后静置；优选的冷却和静置方式是先冷却至-18℃~液氮温度，然后再升温至 ≤30℃的温度下静置。

30 8. 如权利要求 1 至 7 之一所述的制备方法，其特征是在所述的加热温度反应后，将反应物直接冷却静置，需要时可在反应物中加入添加剂；或者是将反应物以体积比 1:(100~150)稀释于包括甲苯或环己烷在内的有机溶剂中后冷却和静置；所述的添加剂为丙酮、乙酸乙酯、醋酸、甲醇、乙醇、氯仿、四氢呋喃、水、乙胺中的一种，优选的添加剂为甲醇、乙醇、THF 和 EA；所述添加剂的加入量不超

过反应物体积量的 1/2。

9. 如权利要求 1 至 7 之一所述的制备方法，其特征是加热至所述的反应温度反应后，将反应物稀释于包括甲苯或环己烷在内的有机溶剂中进行冷却和静置，且稀释溶剂中还含有添加剂成分，所述的添加剂为包括丁胺、辛胺、十二胺、油胺在内的胺类成分，和/或含有包括甲醇、乙醇、异丙醇、己醇、癸醇在内的醇类成分，或四氢呋喃，和/或羧酸类；添加剂与稀释溶剂的优选体积比例为添加剂: 稀释溶剂=1:(60~150) 。
- 5

说明书附图

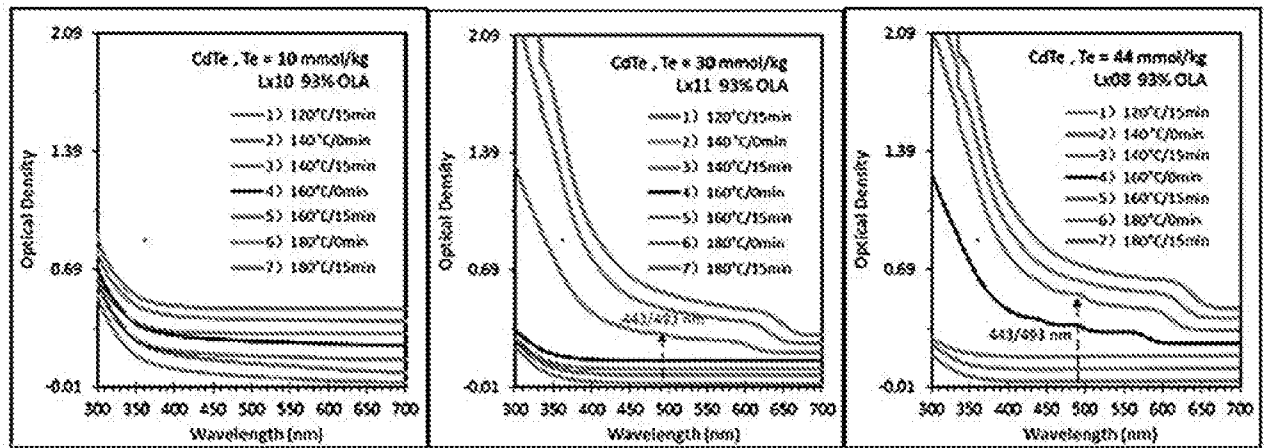


图 1

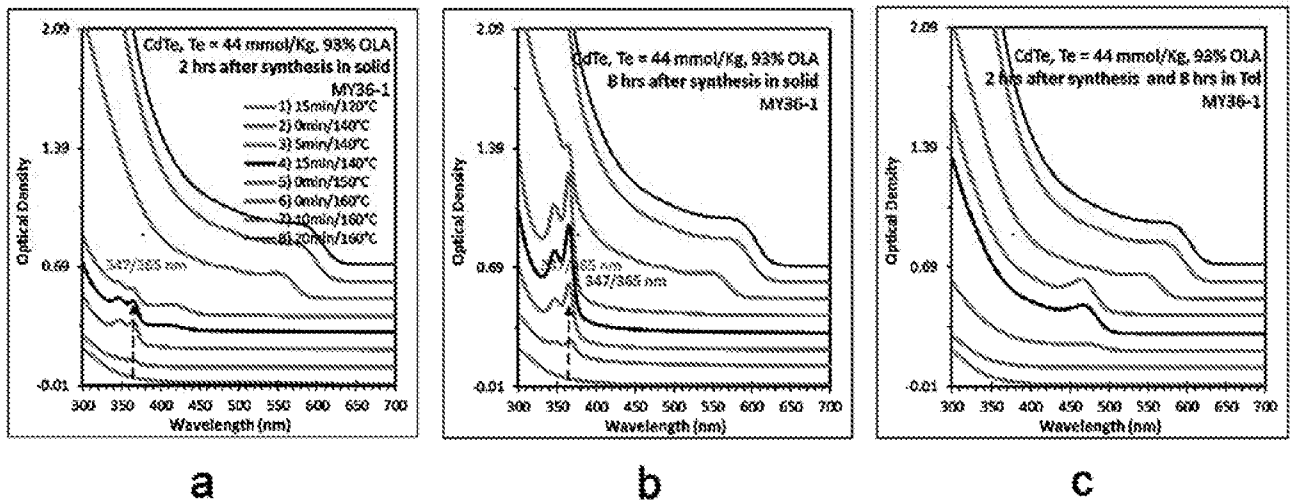


图 2

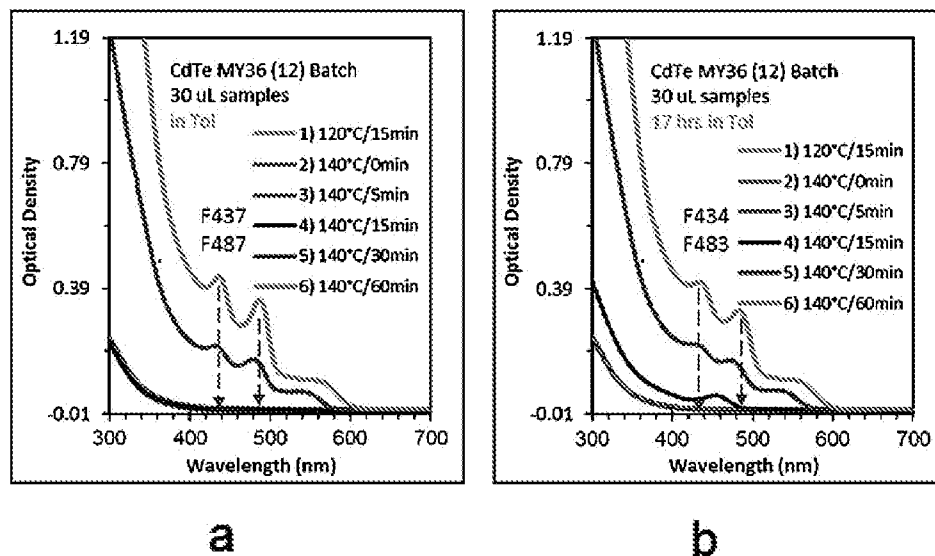


图 3

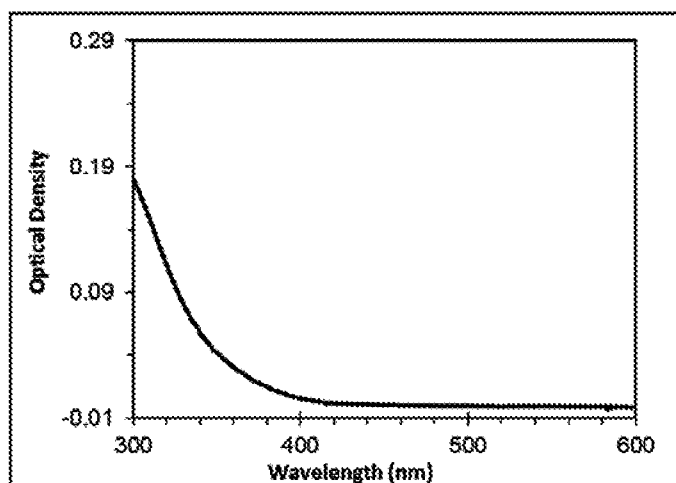


图 4

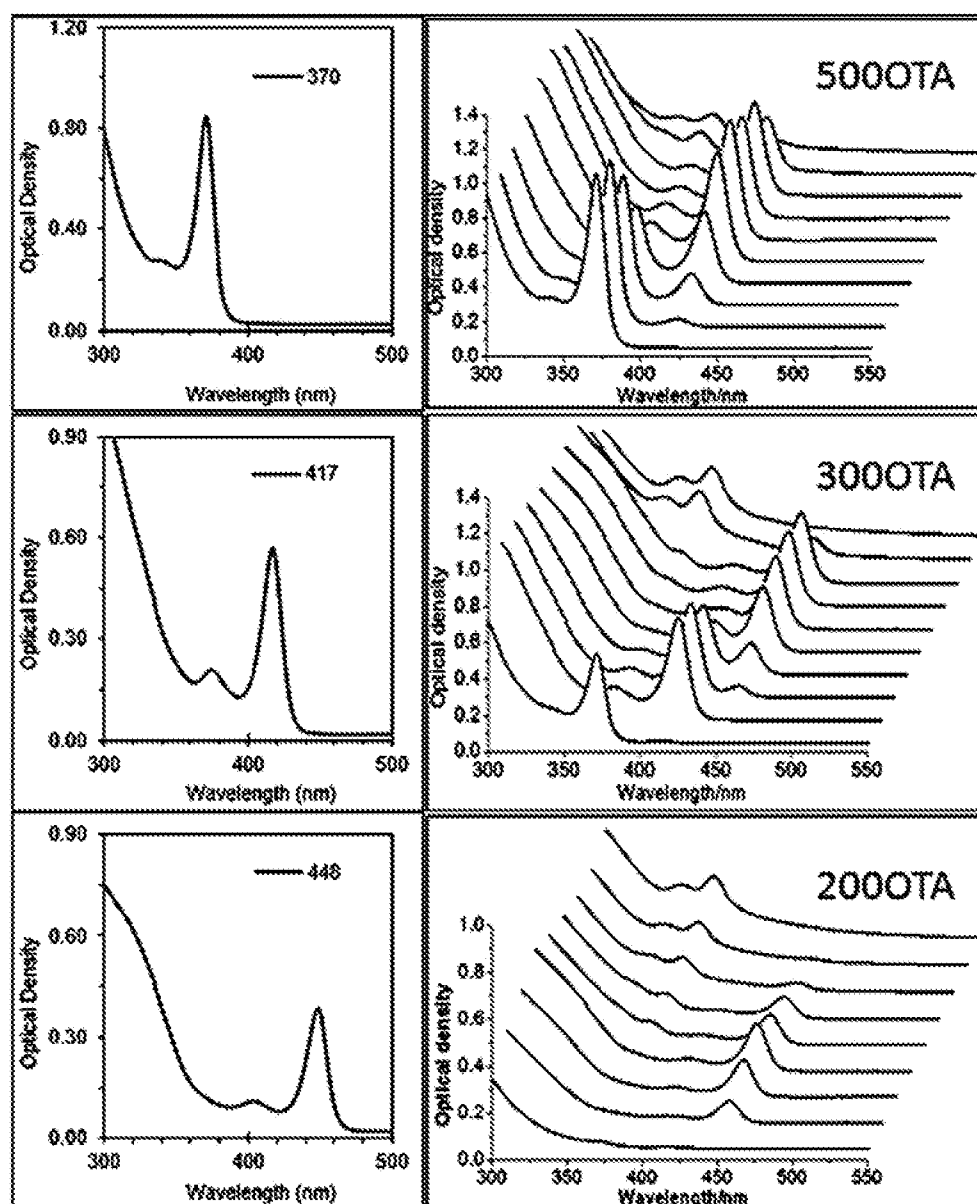


图 5

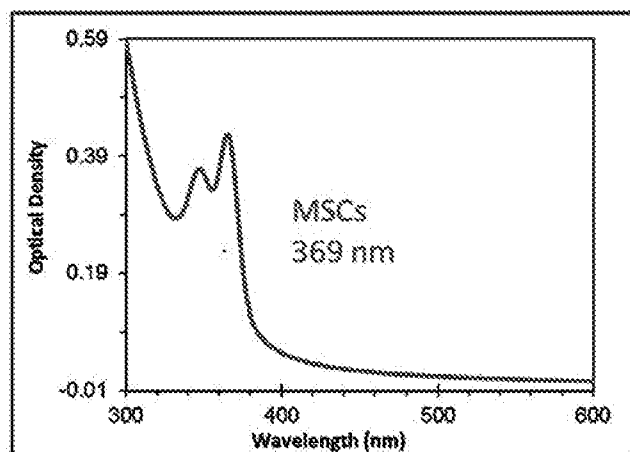


图 6

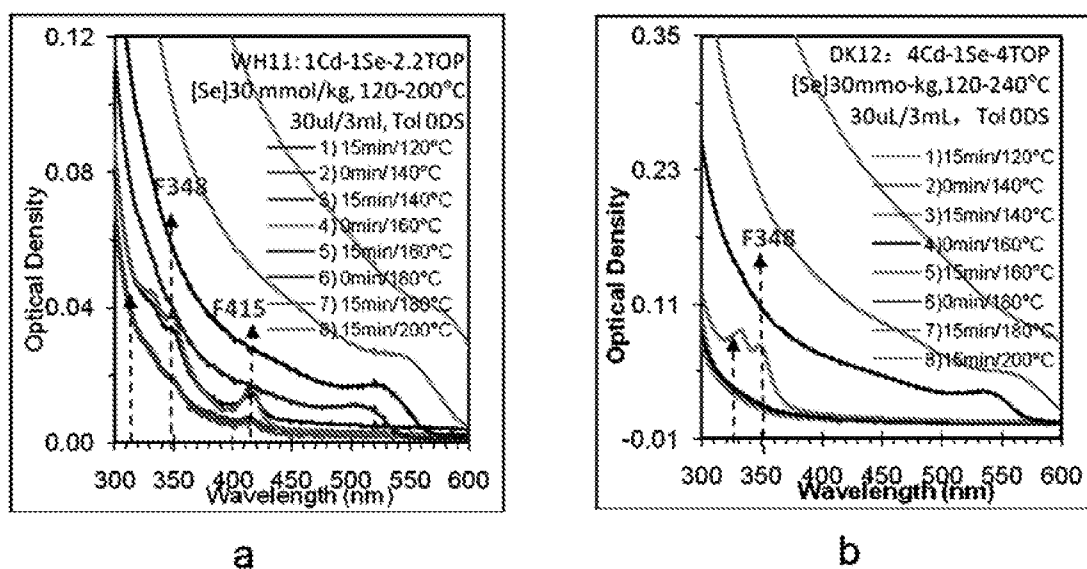


图 7

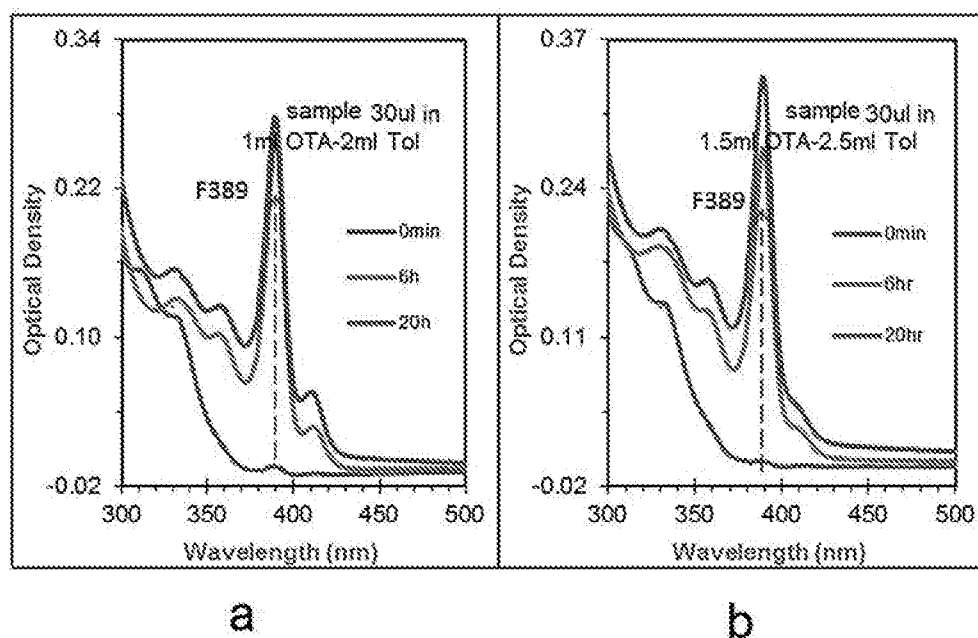


图 8

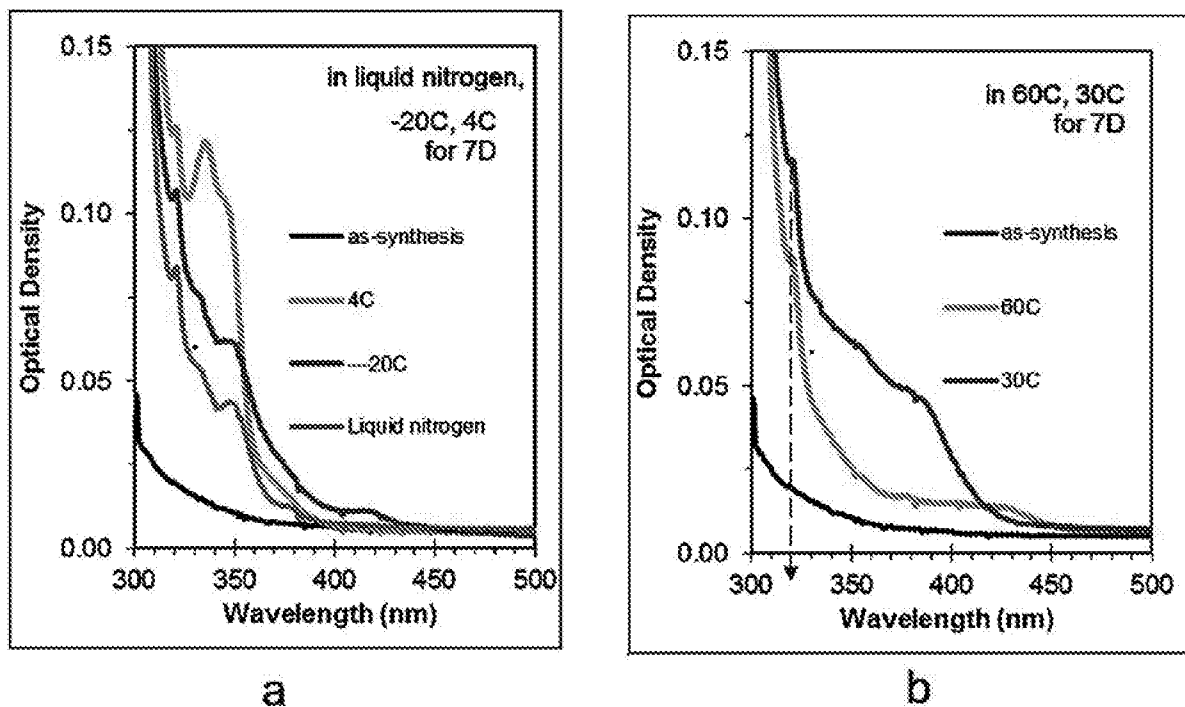


图 9

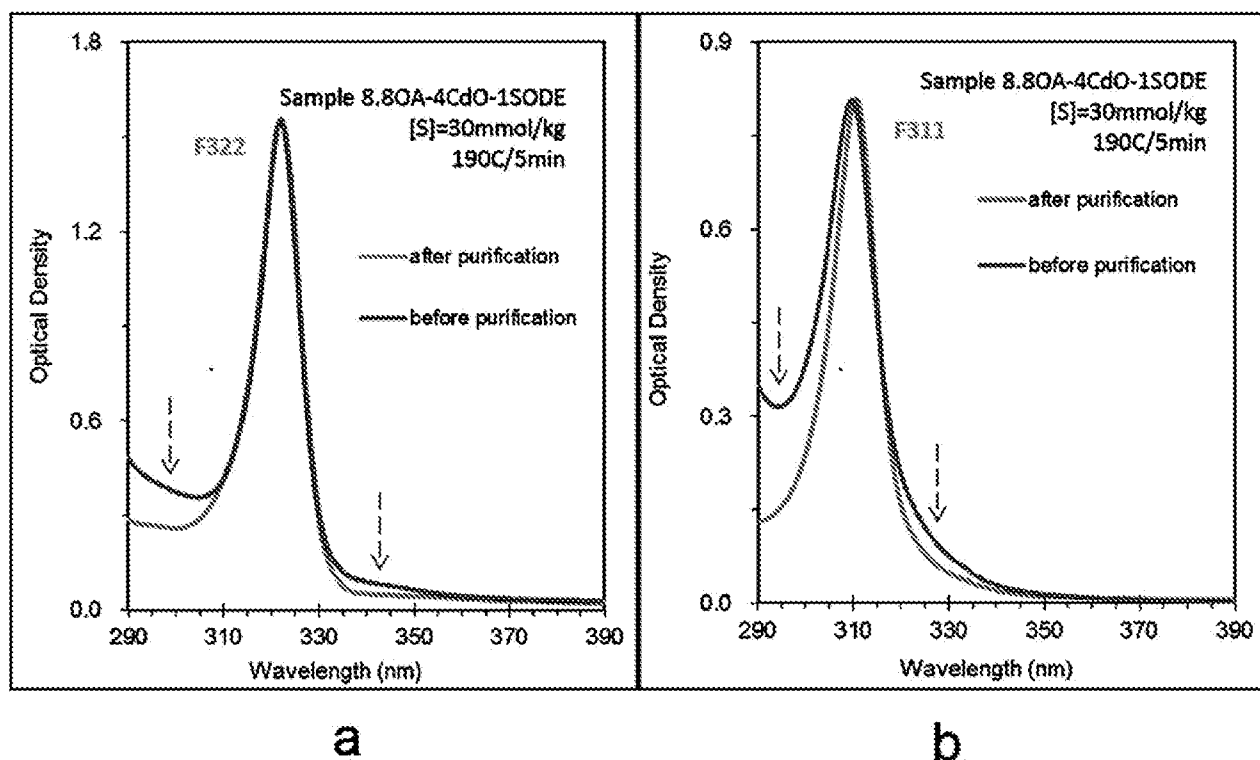


图10

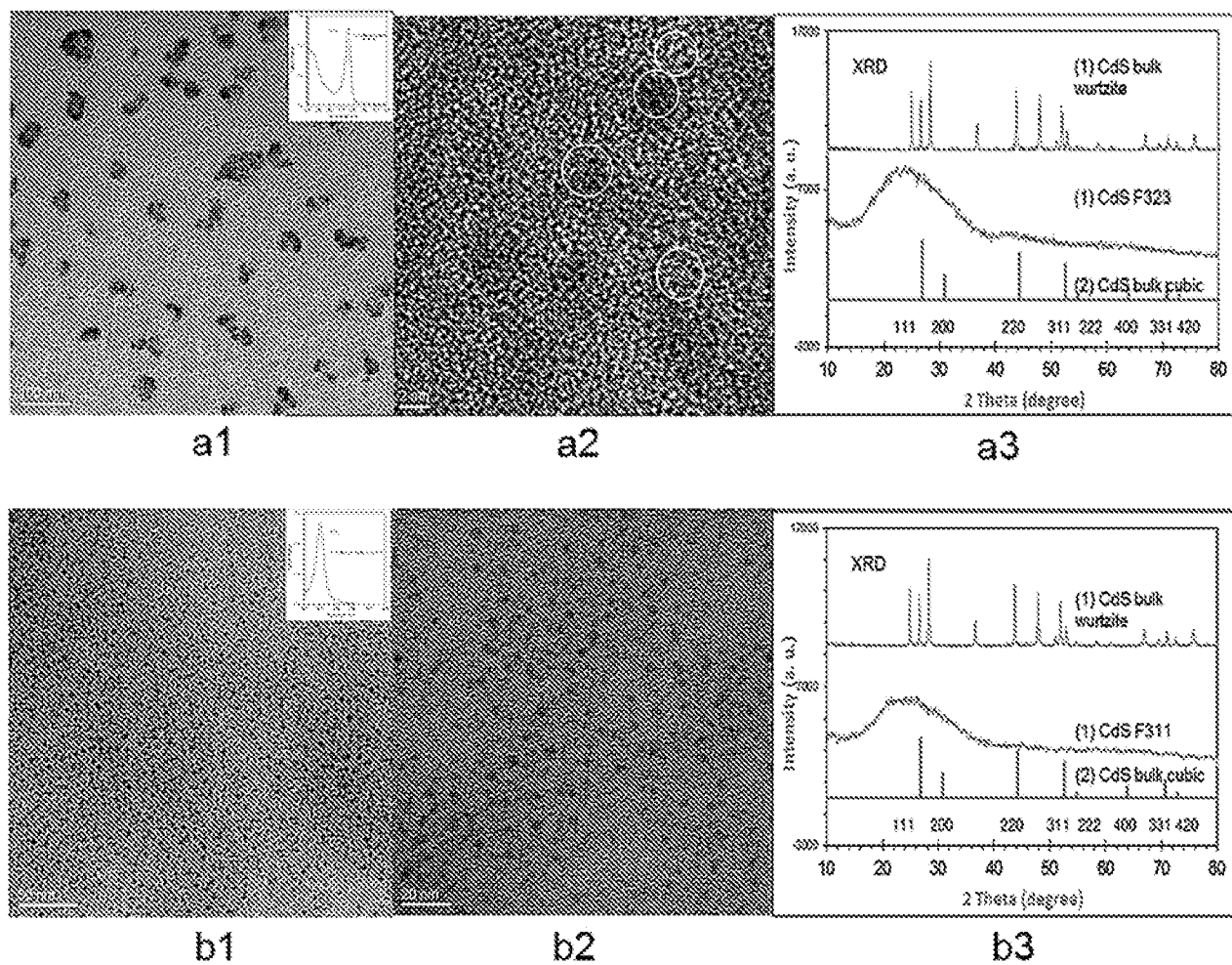


图11

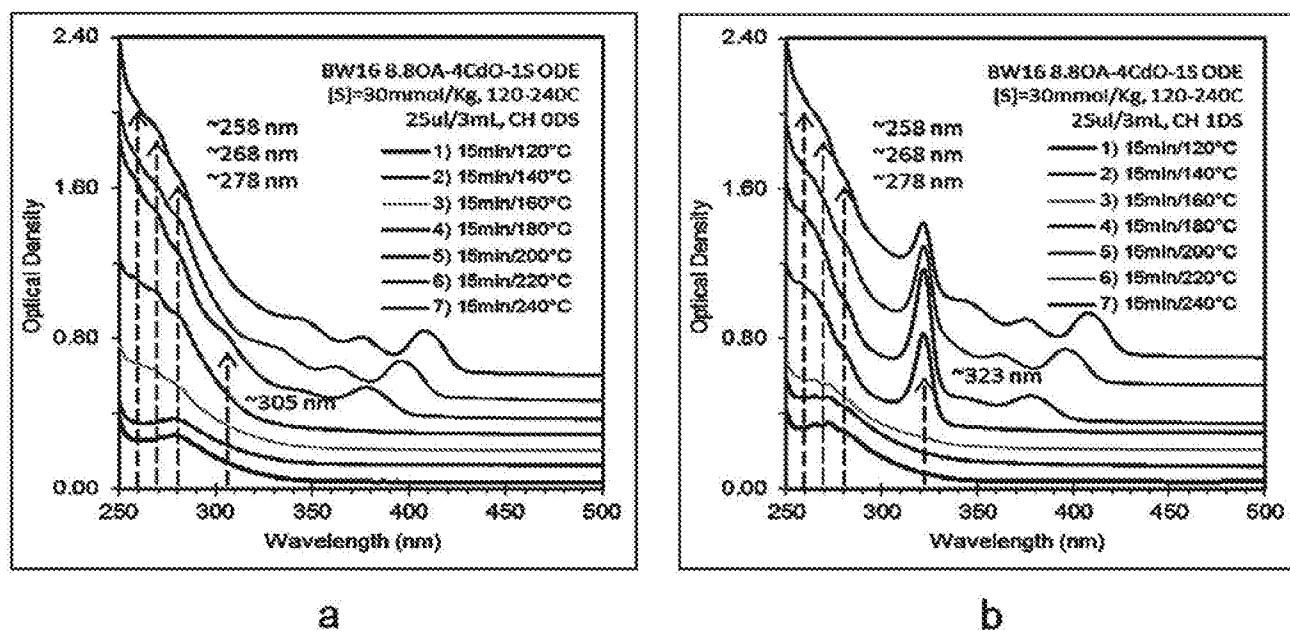


图 12

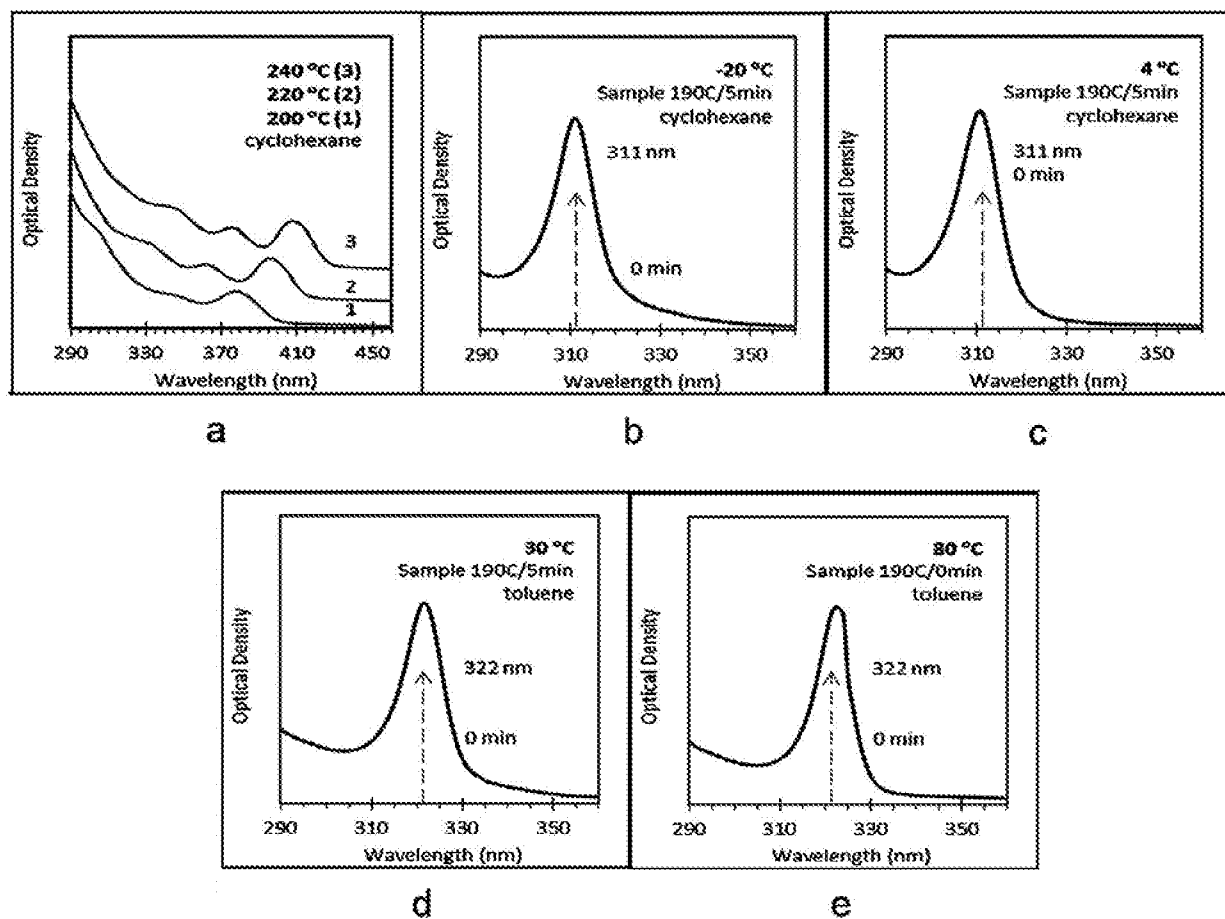


图13

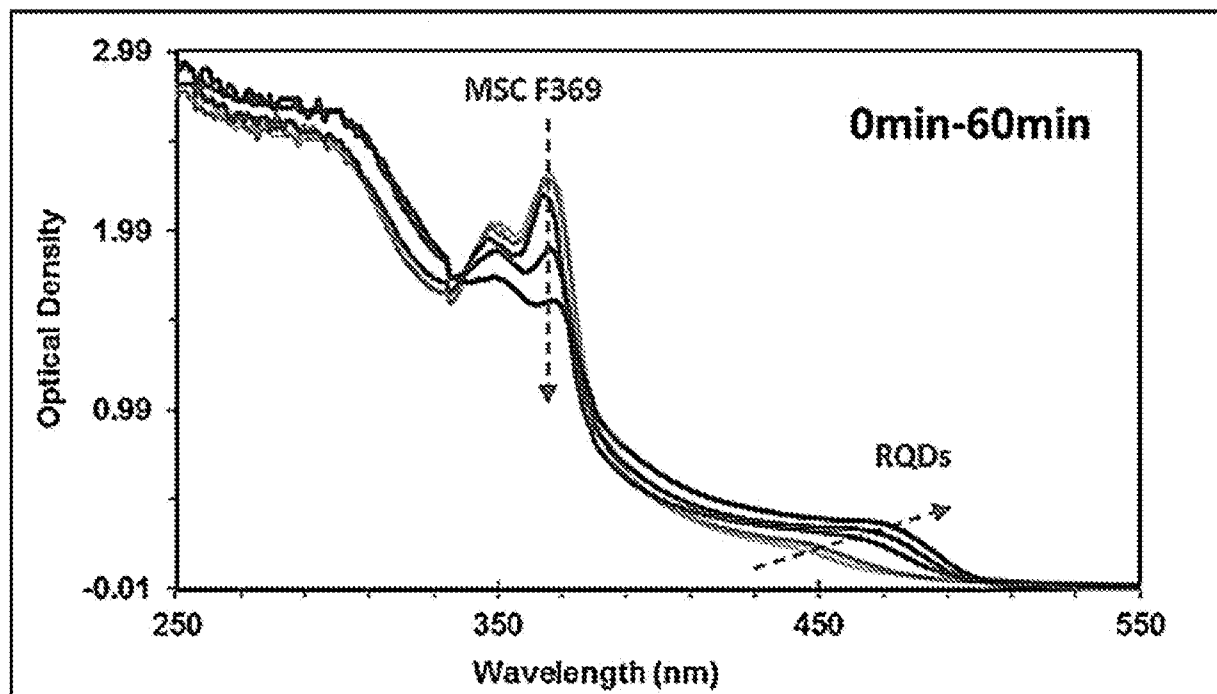


图 14

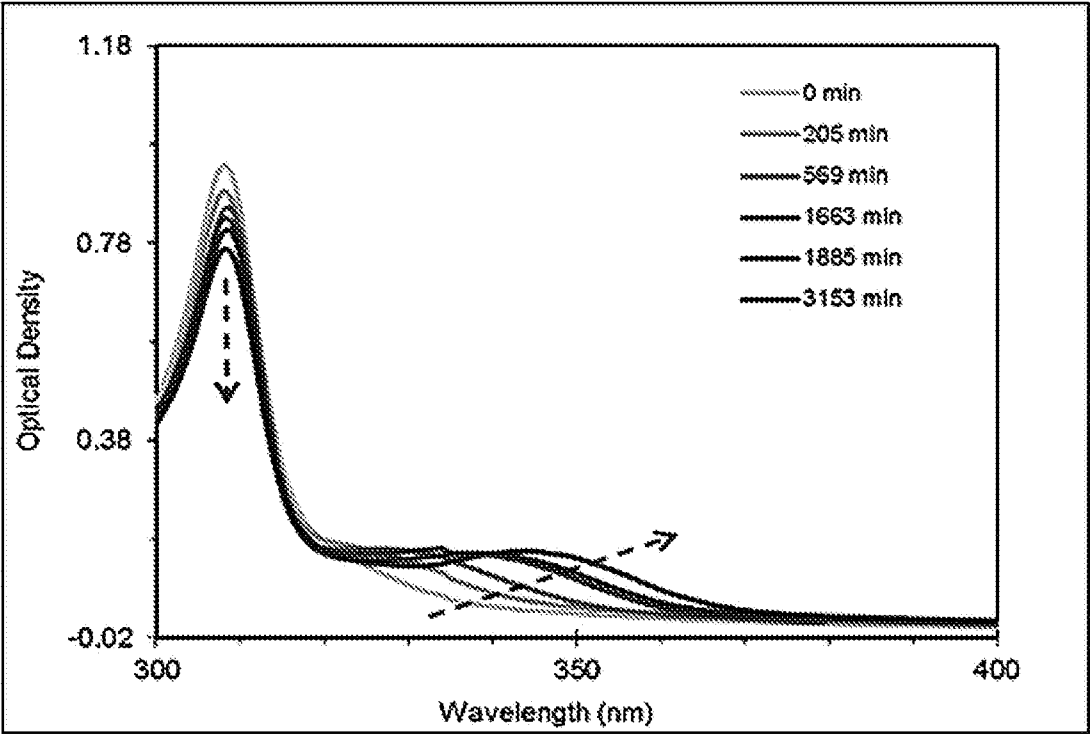


图 15

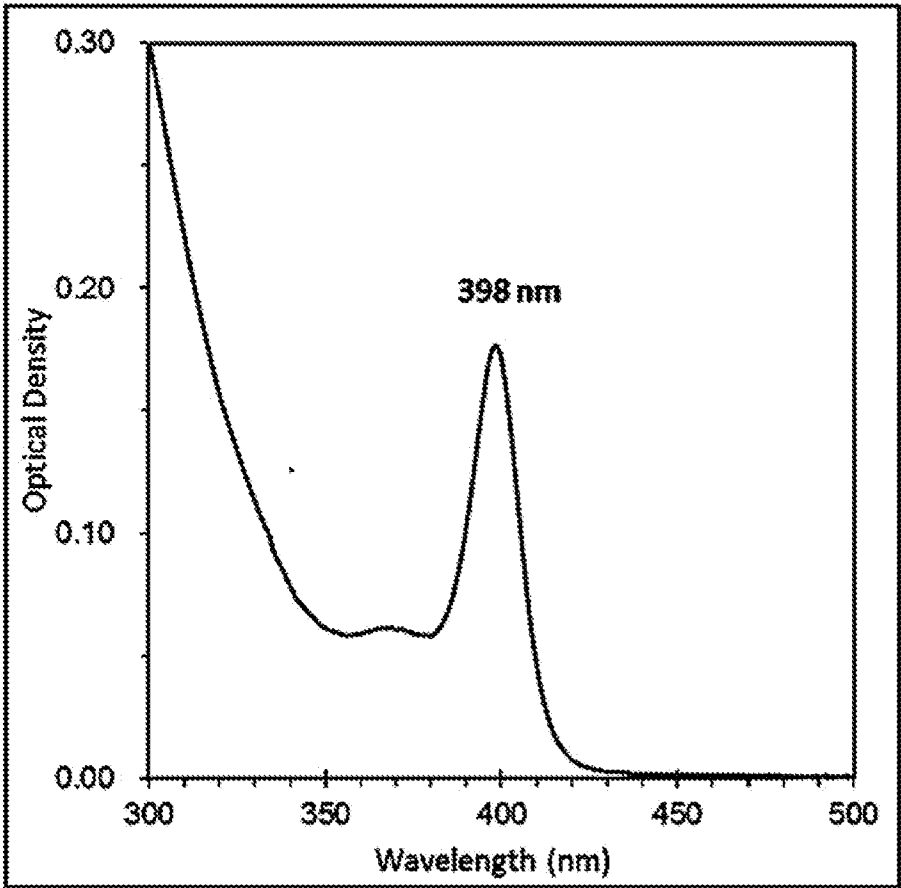


图 16

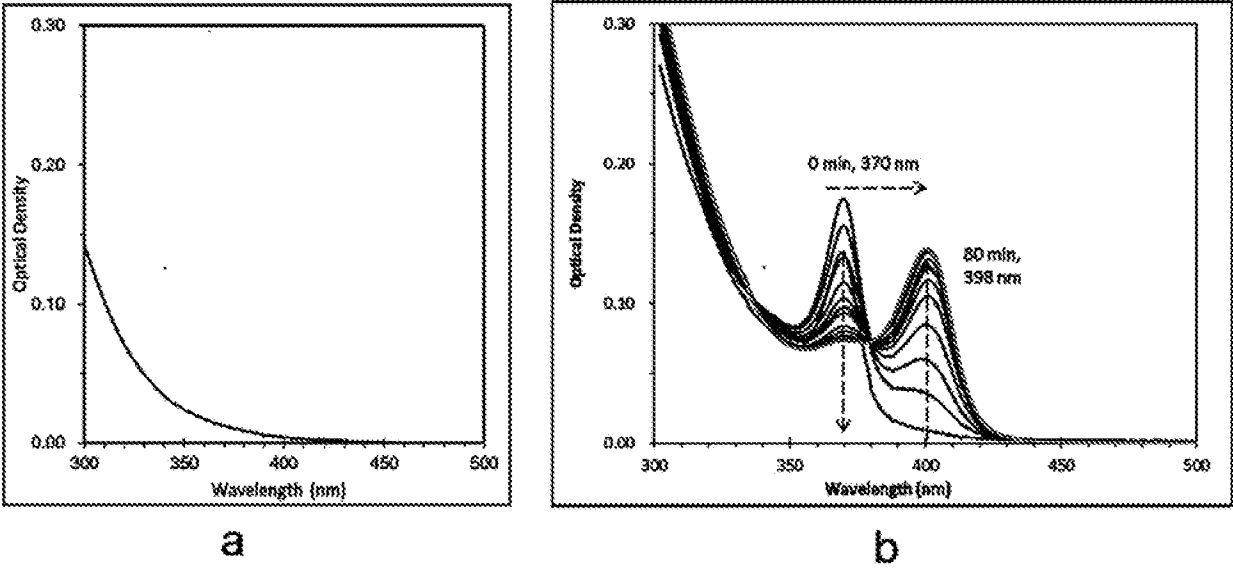


图 17

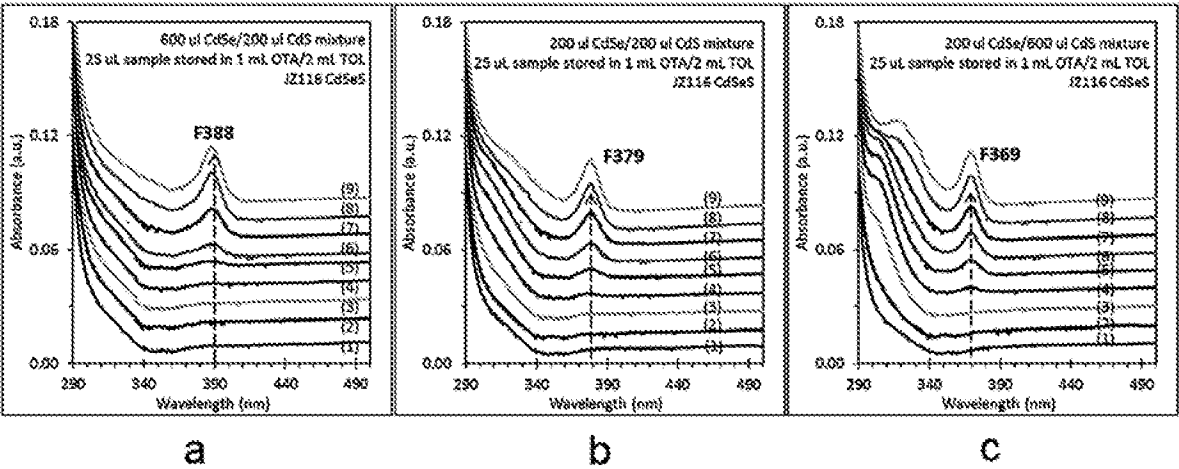


图 18

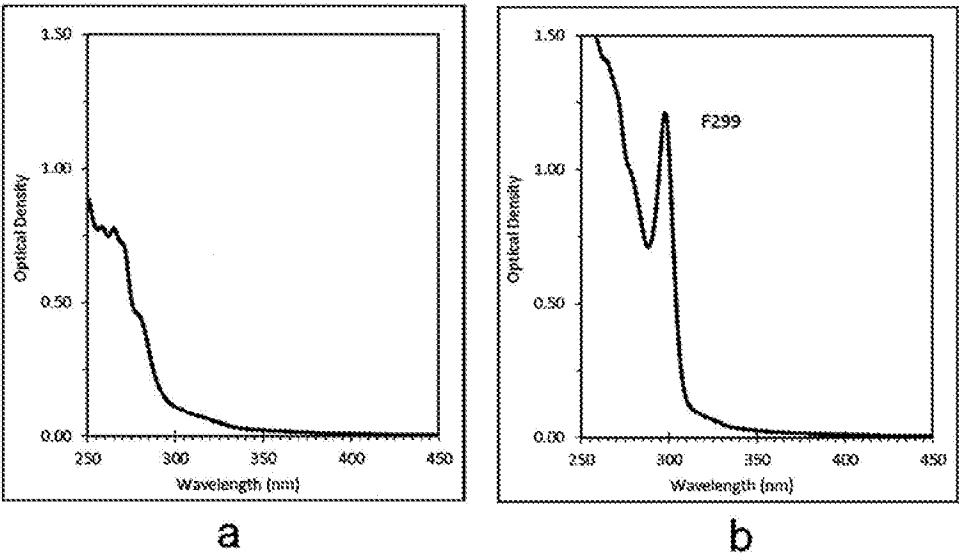


图 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/090940**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 19/00 (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)

C01B 19/-

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)

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC: magic size + magic number size + single size, magic sized, single sized, nanocrystals, quantum dots, cluster

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2679538 A1 (UNIV. KING SAW), 01 January 2014 (01.01.2014), embodiment 1, and claims 1-11	1-9
A	WO 2009120688 A1 (UNIV. ROCHESTER), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1-20	1-9
A	US 7235190 B1 (SANDIA CORP.), 26 June 2007 (26.06.2007), claims 1-32	1-9
A	US 2015203752 A1 (NAT. RES. COUNCIL CANADA), 23 July 2015 (23.07.2015), embodiments 1-5	1-9
A	US 2014170692 A1 (UNIV. ROCHESTER), 19 June 2014 (19.06.2014), the whole text of the description	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 20 September 2016 (20.09.2016)	Date of mailing of the international search report 13 October 2016 (13.10.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WEI, Lixian Telephone No.: (86-10) 010-62414246

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/090940

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP 2679538 A1	01 January 2014	None	
WO 2009120688 A1	01 October 2009	US 2011052918 A1	03 March 2011
		US 8617707 B2	31 December 2013
US 7235190 B1	26 June 2007	None	
US 2015203752 A1	23 July 2015	CA 2733643 A1	18 February 2010
		WO 2010017634 A1	18 February 2010
		US 8932489 B2	13 January 2015
		US 2011140046 A1	16 June 2011
US 2014170692 A1	19 June 2014	US 8920766 B2	30 December 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/090940

A. 主题的分类

C01B 19/00(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)

C01B 19/-

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))

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC 量子点, 魔尺寸+幻尺寸+幻数尺寸+单一尺寸, 纳米晶, magic sized, single sized, nanocrystals, quantum dots, cluster

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	EP 2679538 A1 (UNIV. KING SAUD) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 实施例1, 权利要求1-11	1-9
A	WO 2009120688 A1 (UNIV. ROCHESTER) 2009年 10月 1日 (2009 - 10 - 01) 权利要求1-20	1-9
A	US 7235190 B1 (SANDIA CORP.) 2007年 6月 26日 (2007 - 06 - 26) 权利要求1-32	1-9
A	US 2015203752 A1 (NAT. RES. COUNCIL CANADA) 2015年 7月 23日 (2015 - 07 - 23) 实施例1-5	1-9
A	US 2014170692 A1 (UNIV. ROCHESTER) 2014年 6月 19日 (2014 - 06 - 19) 说明书全文	1-9

☐ 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

“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

2016年 9月 20日

国际检索报告邮寄日期

2016年 10月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

卫立现

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)010-62414246

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/090940

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)
EP	2679538	A1	2014年 1月 1日	无			
WO	2009120688	A1	2009年 10月 1日	US	2011052918	A1	2011年 3月 3日
				US	8617707	B2	2013年 12月 31日
US	7235190	B1	2007年 6月 26日	无			
US	2015203752	A1	2015年 7月 23日	CA	2733643	A1	2010年 2月 18日
				WO	2010017634	A1	2010年 2月 18日
				US	8932489	B2	2015年 1月 13日
				US	2011140046	A1	2011年 6月 16日
US	2014170692	A1	2014年 6月 19日	US	8920766	B2	2014年 12月 30日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)