

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/CN2019/109078
International filing date:	29 September 2019 (29.09.2019)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: CN
	Number: 201811432328.5
	Filing date: 28 November 2018 (28.11.2018)
Date of receipt at the International Bureau:	29 October 2019 (29.10.2019)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申 请 号： 201811432328.5

申 请 类 型： 发明专利

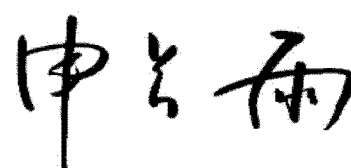
发 明 创 造 名 称： 一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物

申 请 日： 2018.11.28

申 请 人： TCL集团股份有限公司

发明人或设计人： 程陆玲、杨一行

局长
申长雨



2019年10月16日

权利要求书

1. 一种量子点的配体交换方法，其特征在于，包括步骤：
提供一种第一 PAMAM 树形分子；
将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基的官能团，得到第二 PAMAM 树形分子；
将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合进行配体交换反应，得到所述量子点。
2. 根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第十代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。
3. 根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第四代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述将所述第一 PAMAM 树形分子中的胺基转变为含巯基的官能团，得到第二 PAMAM 树形分子的步骤包括：
将所述第一 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂后加入端基修饰剂，使所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应，得到末梢官能团为巯基的第二 PAMAM 树形分子。
5. 根据权利要求 4 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述端基修饰剂选自对巯基苯磺酰氯类有机分子或巯基羧酸酯类有机分子中的一种。
6. 根据权利要求 5 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述对巯基苯磺酰氯类有机分子选自对巯基苯磺酰氯、邻巯基苯磺酰氯和间巯基苯磺酰氯中的一种或多种；和/或所述巯基羧酸酯类有机分子选自巯基辛酸甲酯、巯基十二酸甲酯、巯基十四酸甲酯、巯基十八酸甲酯、巯基辛酸乙酯、巯基十二酸乙酯、巯基十四酸乙酯和巯基十八酸乙酯中的一种或多种。
7. 根据权利要求 1 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，所述油相量子点选自二元相量子点、三元相量子点和四元相量子点中的一种或多种；和/或，
所述油相量子点表面的配体选自油酸、油胺、辛胺、三辛基磷、三辛基氧磷、十八烷基磷酸和十四烷基磷酸中的一种或多种。
8. 根据权利要求 3 所述量子点的配体交换方法，其特征在于，当所述第一 PAMAM 树形分子为第一代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第一代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 5-10mmol: 100mg 时，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合；





权利要求书

和/或，当所述第一 PAMAM 树形分子为第二代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第二代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合；

和/或，当所述第一 PAMAM 树形分子为第三代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第三代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合；

和/或，当所述第一 PAMAM 树形分子为第四代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第四代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 3.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

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

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



说明书

一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物

技术领域

[0001] 本发明涉及量子点领域，尤其涉及一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物。

背景技术

[0002] 量子点因其作为一种最具有应用前景的纳米材料而备受关注，量子点的应用对其稳定性和溶解性具有较高的要求。

[0003] 改善量子点的稳定性和溶解性的方式有很多，其中改变量子点稳定性的方式主要有：制备核壳结构的量子点，或在量子点外层生长一层二氧化硅壳层等；改变量子点溶解性的方式主要有：在量子点表面结合一些溶解性较佳的配体来改善量子点的溶解性。然而，现有技术中并没有一种能够同时改善量子点稳定性和溶解性的技术手段，因此现有技术还有待于改进。

发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物，旨在解决现有技术不能同时改善量子点稳定性和溶解性的问题。

[0005] 本发明的技术方案如下：

一种量子点的配体交换方法，其中，包括步骤：

提供一种第一 PAMAM 树形分子；

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

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

[0006] 一种量子点复合物，其中，包括量子点和结合在所述量子点表面的配体，所述配体为末梢官能团全部或部分为巯基的 PAMAM 树形分子。

[0007] 有益效果：本发明提供一种量子点的配体交换方法，通过配体交换反应使第二 PAMAM 树形分子结合在量子点表面，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团具有一定的电荷效应，且相互官能团之间具有一定的分子间作用力和静电力，这能够使得整个第二 PAMAM 树形分子舒展开并保持树形结构状态，而且外围密集的巯基官能团分子也会阻碍空气中的氧进入到第二 PAMAM 树形分子腔体内，因此利用所述第二



说明书

PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，能够有效地改善量子点的稳定性；另外，由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子的外围含有大量的巯基官能团，其中只有一小部分参与油相量子点的配体交换，而大部分的巯基官能团都未参与配体交换，因此，利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后，还能够有效地改善量子点的溶解性。

附图说明

[0008] 图 1 为本发明一种量子点的配体交换方法较佳实施例的流程图。

具体实施方式

[0009] 本发明提供一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0010] 请参阅图 1，本发明提供一种量子点的配体交换方法较佳实施例的流程图，其中，如图 1 所示，包括步骤：

S100、提供一种第一 PAMAM 树形分子；

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

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

[0011] 本实施例提供的方法能够同时实现改善油相量子点的稳定性和溶解性。实现上述效果的机理具体如下：

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

[0012] 在一种优选的实施方式中，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代第一 PAMAM 树形分子(G1)、第二代第一 PAMAM 树形分子(G2)、第三代第一 PAMAM 树形分子(G3)、第四



说明书

代第一 PAMAM 树形分子(G4)、第五代第一 PAMAM 树形分子(G5)、第六代第一 PAMAM 树形分子(G6)、第七代第一 PAMAM 树形分子(G7)、第八代第一 PAMAM 树形分子(G8)、第九代第一 PAMAM 树形分子(G9)和第十代第一 PAMAM 树形分子(G10)等中的一种或多种，但不限于此。

[0013] 具体来讲，所述 PAMAM（聚酰胺-胺）树形分子是由不同的分子单元 A（乙二胺）和分子单元 B（丙烯酸甲酯）反应得到，所述第一 PAMAM 树形分子可由发散法合成，第一步由乙二胺和丙烯酸甲酯反应生成羧酸酯，第二步将得到的羧酸酯与过量的乙二胺反应，经过上述两步反应后即可制得第一代第一 PAMAM 树形分子，重复上述两步反应即可得到更高代数的第一 PAMAM 树形分子。不同代数的第一 PAMAM 树形分子所含有的分子单元 A 和分子单元 B 的通式为： $A(2^n+2^{n-1}+\dots+2^{n-3})+B(2^{n+1}+2^n+\dots+2^{n-1})$ ，其中 n 的取值为 3-10；另外，第一代第一 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 $A+4B$ ，第二代第一 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 $5A+8B$ 。

[0014] 在一种优选的实施方式中，将所述第一 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂后加入端基修饰剂，使所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应，得到末梢官能团为巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子。

[0015] 在一种更优选的实施方式中，所述第一 PAMAM 树形分子选自第一代至第四代第一 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

[0016] 本实施例中，所述第一 PAMAM 树形分子分散在极性溶剂中后具有较高的空间位阻效应，当所述第一 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应后，可得到末梢官能团为巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子，所述第二 PAMAM 树形分子分散在非极性溶剂中也具有较高的空间位阻效应，可有效隔绝空气中的氧气。

[0017] 优选的，所述极性分子选自甲醇、水或乙醇中的一种，但不限于此。

[0018] 优选的，所述端基修饰剂选自对巯基苯磺酰氯类有机分子或巯基羧酸酯类有机分子中的一种，其中，所述对巯基苯磺酰氯类有机分子选自对巯基苯磺酰氯、邻巯基苯磺酰氯和间巯基苯磺酰氯中的一种或多种，但不限于此。所述巯基羧酸酯类有机分子选自巯基辛酸甲酯、巯基十二酸甲酯、巯基十四酸甲酯、巯基十八酸甲酯、巯基辛酸乙酯、巯基十二酸乙酯、巯基十四酸乙酯和巯基十八酸乙酯中的一种或多种，但不限于此。作为举例，当向所述第一 PAMAM 树形分子溶液中加入的端基修饰剂为对巯基苯磺酰氯时，其反应式为：

$\text{Dendrimer-NH}_2 + \text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SOOCl} \rightarrow \text{Dendrimer-NHOS-C}_6\text{H}_4\text{-HS} + \text{HCl}$ ；当向所述第一 PAMAM 树形分子溶液中加入的端基修饰剂为巯基辛酸甲酯时，其反应式为： Dendrimer-





说明书

$\text{NH}_2 + \text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SOOCl} \rightarrow \text{Dendrimer-NHOS-C}_6\text{H}_4\text{-HS} + \text{HCl}$ ，其中，所述 Dendrimer-NH₂ 为第一代至第十代第一 PAMAM 树形分子中的一种。可以理解的是，在一些实施例中，采用端基修饰剂将所述第一 PAMAM 树形分子中的全部或者部分胺基转变为含巯基的官能团。具体不同的实验条件导致转变的数量不同，但不应理解成对本发明保护范围的限制。

[0019] 通过上述实施例可知，所述经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子不会因为端基修饰剂的不同而改变第一 PAMAM 树形分子的形貌结构，并且经过改性处理后的第二 PAMAM 树形分子外围具有较多的巯基官能团，从而使所述第二 PAMAM 树形分子具有较强的非极性和阻碍水氧的效果。

[0020] 在一种优选的实施方式中，按照预定比例将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合，使所述第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团与所述油相量子点发生配体交换反应，得到所述量子点。

[0021] 在本实施例中，由于所述第一 PAMAM 树形分子随着代数的增加，其在经过改性处理后得到的第二 PAMAM 树形分子外围所含有的巯基的数量也增加，因此所述第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点进行配体交换反应的用量关系与所述第一 PAMAM 树形分子的代数有关。优选的，当所述第一 PAMAM 树形分子为第一代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第一代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 5-10mmol: 100mg 时，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述第一代 PAMAM 树形分子为第二代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第二代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述第一代 PAMAM 树形分子为第三代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第三代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 4-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述第一代 PAMAM 树形分子为第四代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第四代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 3.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述第一代 PAMAM 树形分子为第五代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第五代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 3-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述第一代 PAMAM 树形分子为第六代第一 PAMAM 树形分子时，按所述第六代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 2.5-10mmol: 100mg，将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的，当所述



说明书

第一 PAMAM 树形分子为第七代第一 PAMAM 树形分子时, 按所述第七代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 2-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的, 当所述第一 PAMAM 树形分子为第八代第一 PAMAM 树形分子时, 按所述第八代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 1.5-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的, 当所述第一 PAMAM 树形分子为第九代第一 PAMAM 树形分子时, 按所述第九代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 1-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。优选的, 当所述第一 PAMAM 树形分子为第十代第一 PAMAM 树形分子时, 按所述第十代第一 PAMAM 树形分子的摩尔量与油相量子点的质量比为 0.5-10mmol: 100mg, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合。

[0022] 在一种优选的实施方式中, 在惰性气氛下, 在 25-200℃的条件下, 将所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点在非极性溶剂中混合, 使所述第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团与所述油相量子点发生配体交换反应 30-60min, 得到所述量子点。

[0023] 优选的, 在本实施例中, 所述油相量子点表面的配体可以为含膦配体、羧酸盐配体和脂肪胺配体中的一种或多种。由于巯基的结合力强于羧基、胺基和膦基, 因此, 在 25-200℃的条件下将含巯基官能团的第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点在非极性溶剂混合时, 因为巯基与量子点表面的结合能力强于其它基团, 所述第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团能够与油相量子点表面的原有配体(例如: 含膦配体、含膦配体和脂肪胺配体)发生配体交换反应, 使得所述第二 PAMAM 树形分子结合在油相量子点的表面。

[0024] 也就是说, 当所述第二 PAMAM 树形分子与所述油相量子点发生配体交换反应后, 量子点表面相当于包裹了一层第二 PAMAM 树形分子, 由于所述第二 PAMAM 树形分子外围具有较多的巯基官能团, 从而使所述第二 PAMAM 树形分子具有较强的非极性和阻碍水氧的效果, 因此通过在所述量子点外围包裹一层油溶性 PAMMA 树形分子可同时有效改善量子点的稳定性和溶解性。

[0025] 优选的, 所述含膦配体选自三辛基膦、三辛基氧化膦、双二苯基膦甲烷、双二苯基膦乙烷、双二苯基膦丙烷、双二苯基膦丁烷、双二苯基膦乙烷之氧化物和二苯基膦吡啶中的一种或多种, 但不限于此。所述羧酸盐配体为碳原子数大于等于 8 的羧酸盐配体, 优选为辛酸盐、癸酸盐、十四酸盐、硬脂酸盐和油酸盐中的一种或多种, 但不限于此。所述脂肪胺配体选自正己胺、辛胺、十二胺和二丙胺中的一种或多种, 但不限于此。



说明书

[0026] 优选的,所述油相量子点选自二元相量子点、三元相量子点和四元相量子点中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述二元相量子点选自 CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe 和 HgS 中的一种或多种,但不限于此。所述三元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ 、 $Zn_xSe_{1-x}S$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te$ 和 $PbSe_xS_{1-x}$ 中的一种或多种,但不限于此。所述四元相量子点选自 $Zn_xCd_{1-x}S/ZnSe$ 、 $Cu_xIn_{1-x}S/ZnS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnS$ 、 $CuInSeS$ 、 $Zn_xCd_{1-x}Te/ZnS$ 和 $PbSe_xS_{1-x}/ZnS$ 中的一种或多种,但不限于此。

[0027] 优选的,所述非极性溶剂选自甲苯、氯苯正己烷、正辛烷和氯仿中的一种或多种,但不限于此。

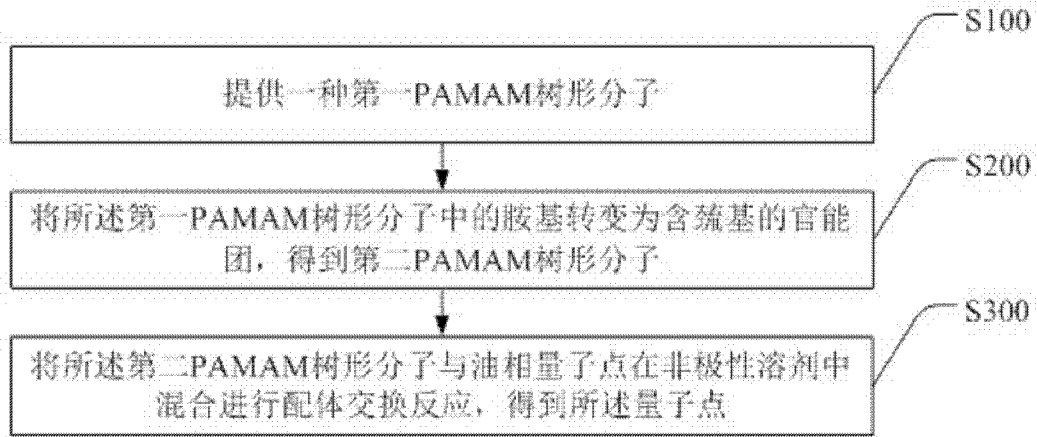
[0028] 本发明实施例还提供一种量子点复合物,其中,所述量子点和结合在所述量子点表面的配体,所述配体为末梢官能团全部或部分为巯基的 PAMAM 树形分子。

[0029] 综上所述,本发明提供一种量子点的配体交换方法及一种量子点复合物,通过配体交换反应使第二 PAMAM 树形分子结合在量子点表面,由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子末梢的巯基官能团具有一定的电荷效应,且相互官能团之间具有一定的分子间作用力和静电力,这能够使得整个第二 PAMAM 树形分子舒展开并保持树形结构状态,而且外围密集的巯基官能团分子也会阻碍空气中的氧进入到第二 PAMAM 树形分子腔体内,因此利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后,能够有效地改善量子点的稳定性;另外,由于经过改性处理的第二 PAMAM 树形分子的外围含有大量的巯基官能团,其中只有一小部分参与油相量子点的配体交换,而大部分的巯基官能团都未参与配体交换,因此,利用所述第二 PAMAM 树形分子与油相量子点进行配体交换后,还能够有效地改善量子点的溶解性。

[0030] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。



说明书附图



【图号】 图1

