

[综合评述]

荧光纳米晶制备及其与聚合物的复合组装

张 皓, 杨 柏

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 纳米尺寸无机晶体(纳米晶)具有特殊的光、电和磁等性能,但这类材料通常以胶体溶液或固体粉末的状态存在,稳定性和分散性较差.实现这类材料的应用,需要将其与一些惰性介质复合,从而提高稳定性和加工性.聚合物材料作为一种有机惰性介质,具有良好的材料兼容性和可加工性,是稳定纳米晶材料的首选介质.此外,很多聚合物材料本身也具备特殊的性能,可以对纳米晶性能进行有益的补充和调节.因此,功能纳米晶材料与聚合物复合,将成为开启材料性能宝库的钥匙.我们研究组结合自己的相关研究,系统总结了荧光纳米晶材料与聚合物的复合组装方法,着重阐述不同方法的优势及意义,希望对从事这一前沿领域研究的人们有所启发.

关键词 荧光纳米晶;表面修饰;聚合物;复合组装

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0217-13

纳米晶是指尺寸为纳米级的金属、金属氧化物或半导体材料的细小晶体,其尺寸至少一维在 100 nm 以内^[1~4].纳米晶是介于体相材料与分子间的物质,具有许多特殊的光、电、磁及催化等性能.纳米晶材料最具魅力的特点在于其物理和化学性质对其尺寸的强烈依赖性^[5,6].人们期待通过精确合成各种尺度及形状的纳米晶,再以其为构筑单元实现进一步的复合与组装,以强化材料的各类性能,并实现材料间性能的集成.到目前为止,纳米晶材料已突破微电子工业发展的瓶颈,并在化工、环境、医药和分子工程等传统及新兴产业中发挥出越来越大的作用.因此,纳米晶材料的研究已成为物理、化学和材料等学科中一个最为活跃的研究领域^[7~10].纳米晶材料由于尺寸小,表面效应非常显著,实际应用中极易聚集,进而影响其性能.因此,需要用适当的惰性介质稳定纳米晶材料,防止其聚集和粘连,保持其优良的性能^[11~13].由于聚合物材料具有光学透明、物理化学性质稳定、机械性能可调和易加工成型等优点,是优化纳米晶功能的优良介质^[14~17].因此,人们在构筑纳米晶与聚合物复合材料方面投入了越来越多的精力,期望能通过复合实现纳米晶性能的稳定及优化.

近年来,纳米晶材料的制备技术得到了飞速发展,人们已经能够有选择地合成各种金属、金属氧化物及半导体纳米晶,并通过多种方法控制其尺寸和几何形状^[18,19].根据需要,纳米晶可以在有机溶液中或水溶液中制备^[20,21],并且关于纳米晶性能方面的研究也有明显进展,例如建立了对单个半导体纳米晶荧光光谱的分析和对金属纳米晶的拉曼信号检测等.此外,表面修饰技术也有了飞跃性发展.可以在纳米晶表面灵活地修饰不同功能的基团,与生物分子进行偶联^[22];可以改变纳米晶的极性,提高与其它材料的亲和能力等.这些都为纳米晶与聚合物的复合提供了保证.另一方面,聚合物制备技术也得到了发展.聚合方法不断成熟,聚合过程更加可控,聚合物结构更加丰富^[23].相应地,聚合物的加工及组装技术也日趋先进,可以控制得到很多纳微米尺寸的相分离结构及囊泡结构等^[24,25].这些新方法很快被引入到制备纳米晶与聚合物的复合材料中,得到形式多样的复合结构材料.

目前,纳米晶与聚合物复合的主要目的是稳定纳米晶性能,并对性能进行适当的集成^[11,12].随着人们对纳米晶材料性能的深入挖掘和要求的不断提高,这种简单的复合已经不能满足需要.人们期待

收稿日期: 2007-09-24.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2007CB936402)、高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 200734)和国家自然科学基金(批准号: 20704014)资助.

联系人简介: 杨 柏,男,博士,教授,博士生导师,主要从事功能性及高性能聚合物光学材料研究.

E-mail: byangchem@jlu.edu.cn

复合材料具有智能响应的特性,能用聚合物介质去调节纳米晶性能,甚至获得新的性能^[26~28]。另外,生命科学的发展也需要一批具有生物兼容性的纳米晶/聚合物复合材料来支撑^[29,30]。在这一背景下,我们将以往荧光纳米晶与聚合物复合方法进行总结归纳,希望有助于设计制备具有智能响应的复合材料。本文概括介绍了纳米晶的制备方法,根据纳米晶与聚合物的相互作用,详细地分析了各种复合方法的特点;归纳了纳米晶与聚合物复合的优点及意义;指出该研究领域中需要重点研究的课题,并展望基于纳米晶与聚合物复合物的智能材料的开发。

1 纳米晶的制备方法

不同方法制备的纳米晶其表面性质迥然不同,这将决定纳米晶与聚合物的复合方法。通常,纳米晶可以通过物理或化学方法制备,但以化学合成方法为主。胶体化学法是最简便、最传统的化学合成方法^[31~41]。用于制备纳米晶的原料可以分为前驱体类和配体类(也称稳定剂)。前驱体类原料用于生成纳米晶的核心部分,而配体类原料用于防止纳米晶聚集。人们通过胶体化学方法合成出很多种前驱体类和配体类原料间的组合,形成不同尺寸和形状的纳米级团簇,这些纳米团簇就是合成纳米晶的起点。目前在胶体化学法框架内,已经能够合成很多高质量的金属、金属氧化物及半导体纳米晶^[42~44]。

1.1 有机金属法

有机金属法是 Bawendi 等^[20]于 1993 年提出的。该方法将有机金属前驱体注入到高温配体溶液中,前驱体在高温条件下迅速热解并成核,晶核缓慢生长为纳米晶。该方法的前驱体为烷基金属和烷基非金属化合物,主配体为三辛基氧化膦,溶剂兼次配体为三辛基膦。该方法反应条件过于苛刻,需要在严格的无氧无水条件下进行,且原料价格昂贵,毒性太大,易燃易爆。尽管如此,通过该方法制备出来的纳米晶具有较高的量子效率和较窄的荧光半峰宽度,是目前合成高质量纳米晶最成功的方法之一。通过该方法已经制备出 II-VI 族的 CdSe, CdTe 和 ZnSe 等纳米晶,还可以制备 CdSe/CdS, CdSe/ZnS 和 ZnSe/ZnS 等核壳结构的半导体纳米晶^[45,46]。有机金属法还适用于制备 InP, InAs 及 InAs/ZnS 等 III-V 族的半导体纳米晶^[37]。III-V 族纳米晶具有近红外荧光,可以应用于生物荧光标记等领域,弥补了 II-VI 族纳米晶不能产生近红外荧光的不足。该方法还可以用来制备磁性纳米晶,如 CoPt₃, Fe₃O₄ 和 MnFe₂O₄ 等具有均匀和可控的尺寸,可用于制作高密度磁存储器^[42]。通过改变前驱体浓度、配体的比例及注射体积等条件,还可以控制纳米晶形状^[31,47]。可以定向合成棒状、泪珠状、箭头状、四脚状和树枝状等纳米晶,拓宽了纳米晶的种类,为该材料的组装应用提供丰富的结构单元。

Peng 等^[48]对有机金属法进行了重要改进,首次提出用“绿色化学”方法制备纳米晶的概念。与有机金属法类似,该方法仍然利用高温使纳米晶快速成核并缓慢生长。选取非配体有机溶剂及替换烷基金属前驱体是该方法的特点。该方法选用毒性小的金属氧化物或盐,并沿用烷基非金属化合物为前驱体;选用长烷基链的酸、胺、磷酸及氧化磷为配体;以高沸点有机溶剂为介质。这些改进降低了成本及对设备的要求,最主要的是减少了对环境的污染。该方法普遍适用于制备 II-VI 族半导体、III-V 族半导体、金属、金属氧化物及合金纳米晶。如用该方法制备出来的 Au 纳米晶具有非常均匀的尺寸分布;Zn_xCd_{1-x}S 合金纳米晶具有极窄的光致荧光半峰宽度(仅有 14~18 nm)等^[49]。

用有机金属法制备出的纳米晶有一个共性,即纳米晶表面被具有长烷基链的有机配体覆盖,因此纳米晶表现出较强的疏水-亲油特性,长烷基链间主要的相互作用是范德华力。这一特性决定了当它们与聚合物复合时,将主要利用范德华相互作用进行复合。

1.2 巯基水相法

巯基水相法是在有机金属法发展的同时,提出的一类与之对应的水相制备方法。自从 1993 年 Rajh 等^[21]首次报道了在水溶液中直接合成巯基甘油包覆的 CdTe 纳米晶以来,人们在设计合成巯基小分子包覆的水溶性纳米晶方面取得了显著进步,产物具有极佳的空气稳定性。该方法选用离子型前驱体,阳离子为 Zn²⁺, Cd²⁺ 或 Hg²⁺, 阴离子为 Se²⁻ 或 Te²⁻;配体选用多官能团巯基小分子,如巯基乙醇、巯基乙酸和巯基乙胺等;介质为水^[50~58]。通过回流前驱体混合溶液使纳米晶逐渐成核并生长,由于水的沸点为 100 °C,纳米晶没有明确的成核及生长界限,导致纳米晶光致荧光半峰宽度较宽,量子

效率也较低。

提高水相纳米晶质量的一种方法是表面修饰^[33,51,52]。在新制备的纳米晶水溶液中加入硫基金属复合物,并调节溶液的 pH 值,使纳米晶的表面形成一层硫基金属复合物的壳,经这样处理过的纳米晶溶液的量子效率可以达到 18%。尺寸选择性分离是另外一种有效的方法,例如将制备好的 CdTe 纳米晶进行离心分级后,不同组分样品的量子效率差别很大,某些纳米晶的量子效率可以达到 30%^[59]。如果选择量子效率最高的样品,经过表面修饰,量子效率将提高到 40%。选择性光刻蚀是提高纳米晶质量的另一种后处理方法,将 CdTe 纳米晶在有氧条件下用特定波长的紫外光刻蚀后,可以有效地消除纳米晶表面的缺陷态,并提高巯基镉复合物壳层的覆盖度,量子效率可以达到 30%^[50]。

以往水相方法的最大缺点是制备大尺寸纳米晶的周期太长,如制备红色荧光纳米晶需要几天到十几天的时间(巯基羧酸类配体 2~3 d, 硫醇类配体 14 d 左右)^[50]。因此,很多研究小组不断探索新的制备技术,完善水相合成方法。如可以在反应釜内的高温和高压环境下实现纳米晶的快速生长(图 1)^[22]。高温和高压加快了纳米晶的生长速率,并使荧光半峰宽窄化。不需要任何后处理,黄绿光的室温量子效率就可以超过 30%。利用微波和超声等方法也可以实现纳米晶快速生长^[54,60,61]。此外,最近的实验结果表明,水相纳米晶的生长过程受环境的影响很大。通过改变配体种类、溶液的 pH、原料配比、浓度和氮气-氧气等实验条件,就能控制纳米晶的生长速度^[62,63]。关于这方面的研究正在进行中,其中涉及的复杂物理化学机理还在探讨中。



Fig. 1 Fluorescence images of differently sized CdTe nanocrystals prepared by hydrothermal technique

利用巯基水相方法,人们还合成了发蓝光的 ZnSe 纳米晶和在近红外区发光的 HgTe 纳米晶,弥补了 CdTe 和 CdSe 纳米晶只能覆盖从绿光到红光光谱范围的局限性,获得了水相中的全色发光纳米晶^[64,65]。另外,人们还设计合成了 CdTe/CdS 和 ZnSe/ZnS 等核壳结构及 CdTe/HgTe/CdTe 多层核壳结构的纳米晶,这些纳米晶具有很高的量子效率(高于 50%)。另外,基于水相合成方法,也能得到一维纳米晶,如 CdTe 和 $Cd_xHg_{1-x}Te$ 的纳米线等^[66~73]。但用水相方法制备出的一维纳米晶通常直径太大,失去了荧光性能。用巯基作稳定剂还可以制备 Au, Ag 和 AgI 等纳米晶,这些纳米晶都具有良好的水溶性和分散性,可以用于生物检测、光谱信号增强及可逆光致反应等方面^[74~76]。

巯基水相方法有很多优点,以水为合成介质,更接近“绿色化学”的标准;以普通的盐为原料,制备成本仅为有机法的 1/10;合成方法简单,无须无氧无水设备,一般的合成实验室均能制备;可大批量生产,产量是普通有机法的几十倍;无需进一步的表面亲水修饰即可用于生物检测方面的研究。

1.3 羧基水相法

用一些多羧基和胺类有机小分子或大分子作稳定剂也可以在水溶液中制备纳米晶。最具代表性的是用柠檬酸盐作稳定剂制备 Au 纳米晶^[18]。柠檬酸既起还原剂作用,又起稳定剂作用。一方面,柠檬酸将 Au^{3+} 还原成 Au^0 ,自身分解成甲酸;另一方面,剩余的柠檬酸盐覆盖在产物 Au 纳米晶表面,形成双电荷层,起稳定作用。单纯 Au 纳米晶水溶液是很稳定的,可以在室温条件下放置数月不变化。但在环境改变时,双电荷层很容易被破坏,导致 Au 纳米晶聚集,选择性地形成很多结构各异的组装体^[18]。这一特性已经被广泛应用在生物分子检测及拉曼信号增强等方面。

通过改变配体种类和实验条件,还可以获得各种金属纳米晶的球形、棒状、三角锥形和立方体等结构^[18]。另外,用柠檬酸钠盐作稳定剂还可以制备半导体纳米晶,例如选用高氯酸镉为阳离子前驱体,硒脲为阴离子来源,用柠檬酸钠作稳定剂,能够制备 CdSe 纳米晶^[77]。该方法还可以用来制备 CdSe/CdS 核壳纳米晶,量子效率可以达到 0.5%~2%。在此基础上,通过光刻蚀的方法可以将 CdSe/CdS 核壳纳米晶的量子效率进一步提高到 25%~45%^[78]。

用水相方法制备的纳米晶有一个显著特点,即在制备过程中可以直接实现表面功能化。例如,用巯基小分子作配体可以引入多种官能团(如羧基、氨基等)。这些官能团均匀或不均匀地分布在纳米晶

表面,为进一步的复合组装提供了良好基础.另外,水相纳米晶主要通过相互间的静电排斥力分散在水中,这决定了水相纳米晶与聚合物复合的驱动力主要也是静电相互作用,通常是静电引力^[79].

1.4 原位制备方法

在特定的有机、无机或生物体系中,通过原位反应得到纳米晶也是制备纳米晶材料的常用方法.但用这种方法制备的纳米晶,通常尺寸分布较宽,很难像液相制备方法那样连续控制纳米晶尺寸.但该方法对于有特殊要求的体系仍是非常好的手段.例如,可以用含 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 的聚合物单体实现可控聚合,获得聚合物薄膜,然后通过 H_2S 原位生成 PbS 或 CdS 纳米晶^[80~82].这种在聚合物材料中直接反应获得纳米晶的方法,对于获得高折射率聚合物光学材料及近红外区光电器件是非常重要的.

2 纳米晶与聚合物的复合

纳米晶与聚合物的复合方法很多.根据所得复合物几何维数的不同,可以分为体相复合材料、薄膜复合材料、复合微球及单纳米晶修饰等;按组装驱动力的不同,可以分为基于范德华相互作用的复合和基于静电相互作用的复合等;按是否改变纳米晶表面原有配体,可以分为直接作用型复合和表面配体交换型复合等.我们主要针对有机金属法和水相方法制备的纳米晶,按组装驱动力进行分类.

2.1 基于范德华相互作用

通过有机金属等方法制备的纳米晶,表面覆盖了一层长疏水烷基链,每个纳米晶与外界的相互作用主要通过范德华力实现.对于疏水聚合物,聚合物链之间的相互作用主要也是范德华相互作用.因此,范德华相互作用(或疏水-疏水相互作用)为纳米晶与聚合物之间的复合提供了驱动力^[83].

2.1.1 直接混合 关于纳米晶与有机聚合物复合的早期文献都是制备膜材料的,其主要目的是制备有机/无机电致发光二极管(LED).Banin 等^[84]用旋涂的方法制备了 CdSe 纳米晶与聚苯撑乙烯(PPV)复合电致发光膜,通过改变纳米晶尺寸和聚合物共轭链长短,可以调整纳米晶及聚合物的能级,进而制备对不同光信号敏感的探测器件.用己二硫醇中双巯基与 CdSe 纳米晶表面镉原子的双向配位作用,也可以制备出层状 CdSe 纳米晶超薄膜,并与导电聚合物复合构筑二极管^[85].纳米晶与聚合物间的疏水-疏水相互作用,使薄膜中纳米晶层与聚合物层稳定地交替结合,较大的接触面积使光电子在层与层之间的传输成为可能.这一思想已经成为目前制备这类光电器件的主流模式.人们正在尝试用不同种类的纳米晶与光电功能聚合物复合,实现优化发光二极管、传感器件和太阳能电池性能的目的.

通过纳米晶与聚合物溶液混合,或与聚合物单体混合共聚的方法可以得到体相复合材料.Bawendi 等^[11]通过加入少量溶剂的方法,制备出 CdSe 纳米晶与聚甲基丙烯酸月桂醇酯的复合物,该材料作为荧光器件可以应用在全色显示方面.Gaponik 等^[86]通过部分配体交换的方法,将水溶性 CdTe 纳米晶表面修饰上疏水烷基长链,并转移到甲基丙烯酸月桂醇酯单体中,在少量溶剂存在下制备出体相复合材料.该方法的关键问题是如何在保持荧光的前提下均匀分散纳米晶.在通常情况下,纳米晶容易与聚合物产生严重的相分离,导致纳米晶聚集,破坏原有性能.我们认为,纳米晶在聚合物中的相分离规律可以借鉴聚合物共混体系或嵌段聚合物的相分离行为.用聚苯乙烯作聚合物介质,其聚合物链的刚性太强,与纳米晶表面的柔性烷基链不匹配,因此相分离很严重;而甲基丙烯酸月桂醇酯的聚合物链与纳米晶表面的烷基链刚柔性匹配,所以复合物不易发生相分离.基于这一理解,我们正在设计一些纳米晶与聚合物的复合相分离结构,期待获得新的结构和性能.

2.1.2 表面接枝 纳米晶与聚合物介质间形成共价键是避免产生相分离的有效的方法.对于有机金属法制备的纳米晶,通常是通过配体交换,在纳米晶表面部分引入可聚合功能基团,通过这些基团与聚合物单体共聚,形成稳定的结构.聚合方式主要是自由基聚合、转移聚合和活性聚合等.例如,Bawendi 等^[87]用含磷齐聚物交换 CdSe 纳米晶表面配体,该齐聚物上的活性基团可以与油溶性单体共聚,从而制备出无溶剂的纳米晶/聚合物体相复合材料,该材料可以长时间不发生相分离.Skaff 等^[88,89]利用疏水性纳米晶在水油界面上可产生自组装现象,首先形成纳米晶单层薄膜.薄膜经可聚合基团修饰后,进一步聚合得到尺寸为几十纳米厚的交联纳米晶薄膜.他们还以修饰了活性基团的纳米晶为组装基元,在水油界面上构筑自组装单层膜,通过表面引发链转移聚合制备出更薄的交联纳米晶

膜, 该薄膜具有非常好的稳定性. 用表面接枝方法还可实现聚合物对单个纳米晶的包覆. Guo 等^[90]用可聚合树枝状分子包覆纳米晶, 引发聚合后制备出直径为几个纳米的复合微球. 由于形成了交联聚合物保护层, 使纳米晶与外界环境几乎完全隔绝. 这样, 复合纳米晶具有超强的抗酸碱、抗氧化和光氧化能力. 如果在纳米晶表面接枝上生物大分子或具有生物亲和能力的聚合物, 就可直接参与生物体内的代谢, 扩展纳米晶材料在生命科学中的应用. 因此, 许多化学或生物研究人员正在从事这一方面的探索.

表面接枝必须经过配体交换这一步骤. 该步骤不但复杂, 而且会大幅度地破坏半导体纳米晶的荧光性能. 实验结果表明, 非核/壳结构半导体纳米晶经配体交换后, 荧光全部猝灭; 核/壳结构纳米晶经配体交换后, 荧光强度降低一半. 尽管如此, 该方法对聚合物修饰金属氧化物纳米晶还是非常成功的. Fe_3O_4 纳米晶经配体交换, 在表面接枝聚合物后, 可以在不损害磁性能的前提下, 获得非常好的抗氧化性和生物兼容性.

2.1.3 微球体复合 纳米晶/聚合物复合微球在仪器分析、有机合成、生命检测等方面具有潜在的应用价值, 因此人们在这方面投入了很大的研究热情. Han 等^[29]将含 CdSe 纳米晶的二元混合溶剂溶胀进聚苯乙烯胶体微球, 制备了复合荧光微球(图 2). 这种方法可以预先调节混合溶液中不同荧光颜色的纳米晶的比例, 得到单色及复色荧光微球. 原则上, 用 5 种不同荧光颜色的纳米晶, 就可以得到百万种以上荧光颜色的组合, 为标记物提供种类丰富的荧光条形编码. 在这一方法中, 纳米晶溶胀进入聚合物微球中主要是通过疏水-疏水相互作用. 纳米晶表面长烷基链是疏水的, 二元混合溶液与纳米晶的相互作用要弱于聚合物微球中聚合物链与纳米晶的相互作用, 所以疏水-疏水相互作用推动纳米晶进入聚合物微球. 同时, 这一相互作用也使纳米晶能稳定存在于聚合物微球中.

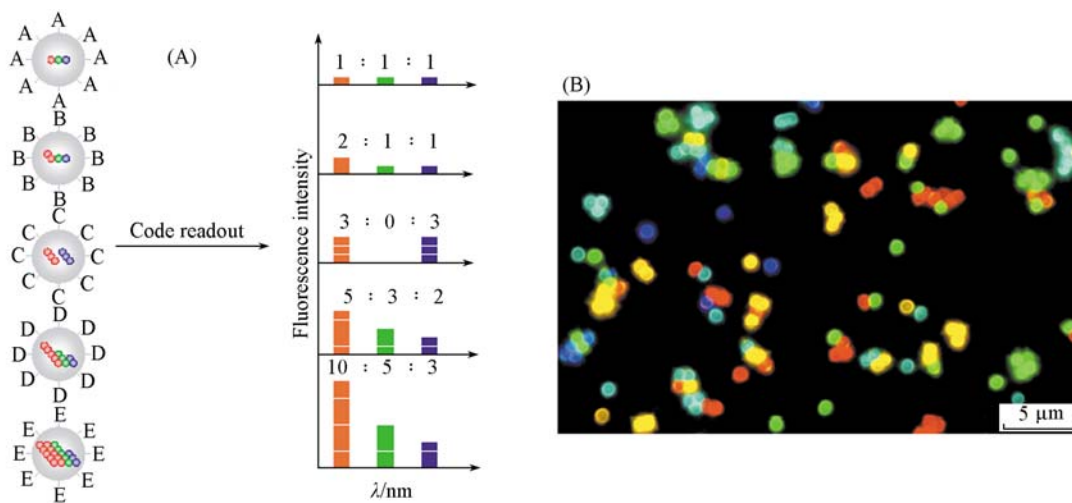


Fig. 2 Schematic illustration of optical coding based on wavelength and intensity multiplexing (A) and fluorescence micrograph of a mixture of CdSe/ZnS QD-tagged beads (B)

也可以通过悬浮聚合方法得到纳米晶/聚合物复合微球^[91]. 这是通过疏水-疏水相互作用实现纳米晶与聚合物兼容的. 纳米晶与聚合物单体共同在悬浮有机液滴中聚合, 最终形成复合微球. 与溶胀法相比, 悬浮共聚获得微球的尺寸通常较大, 这是由悬浮聚合方法本身决定的. 而溶胀法获得的微球尺寸是由微球起始尺寸决定的. 原则上任意大小的微球都能得到, 但在实际溶胀过程中, 纳米晶通常沿微球由外向内呈梯度分布, 外部溶胀进的纳米晶较多. 因此, 溶胀法更适合制备较小的复合微球.

2.1.4 复合囊泡 利用疏水-疏水相互作用实现纳米晶与聚合物复合的另外一个经典例子是构筑含有纳米晶的囊泡. 有机金属方法制备的纳米晶表面覆盖了一层疏水烷基链, 而二嵌段共聚物既具有亲水段又具有疏水段. 从原理上看, 如果用嵌段共聚物的疏水段和纳米晶作用, 使嵌段共聚物的亲水段朝向水介质, 就能得到囊泡. 从结构上看, 纳米晶的无机核处在囊泡中心, 向外依次是长烷基链配体、共聚物疏水段和共聚物亲水段. 通过形成这一结构, 疏水配体包覆的金属、金属氧化物及半导体纳米晶等都可以形成囊泡结构, 实现表面极性转变. 通用的方法是将含有疏水纳米晶的有机溶液与含双亲

共聚物水溶液混合,待有机溶剂完全挥发后,纳米晶和双亲共聚物就会在疏水-疏水相互作用驱动下,自发组装成囊泡结构(图3)^[25,92~96].这种方法最主要的优势是在不破坏纳米晶原有表面配体的前提下,将纳米晶从有机相转移到水相,实现生物方面的用途.因此,选用的双亲共聚物通常具有生物兼容性,如含聚乙二醇嵌段、多糖嵌段及磷脂嵌段的共聚物等.在形成囊泡结构时,还可以控制得到一个囊泡中含一个或多个纳米晶的结构,从而对性能进行调节^[97].

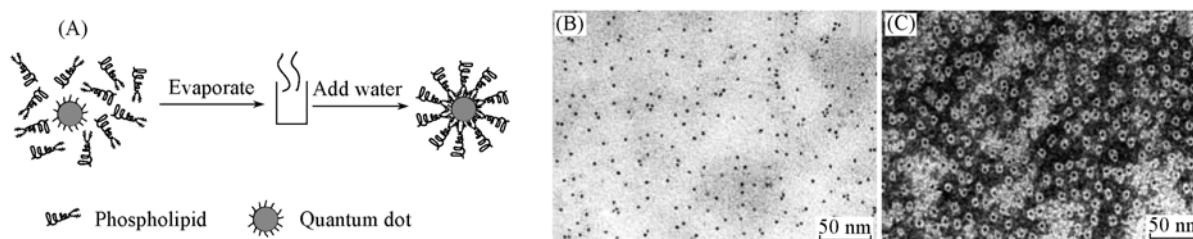


Fig. 3 Schematic illustration of nanocrystal-micelle formation through capping nanocrystals via phospholipid block-copolymer (A), TEM images of micelle (B) and the phospholipid layer obtained by negative staining with 1% phosphotungstic acid at pH 7 (C)

利用兼有亲水头和疏水尾的有机小分子表面活性剂也能通过疏水-疏水相互作用包覆纳米晶,得到类似囊泡的结构.可选的表面活性剂种类非常多,可以是长链的羧酸盐、磺酸盐、季铵盐、胺类分子、磷脂类分子及糖类分子等^[98~101].形成囊泡结构后,这些表面活性剂分子还可以进一步交联聚合,形成稳定的聚合物保护层^[102,103].囊泡结构还可以通过某些分子对之间的特异性相互作用得到.例如,对于金刚烷修饰的纳米晶能够与环糊精类分子作用,形成复合囊泡^[104].这一相互作用是非常强的,很难被破坏,得到的囊泡结构特别稳定.类似的例子还有冠醚与烷基链的相互作用等^[105].

2.2 基于静电相互作用

通过水相制备方法得到的纳米晶,表面上可以非常灵活地接枝种类丰富的功能基团,如羧基、氨基和羟基等^[22],为纳米晶与其它材料复合提供了作用基础.与纳米晶相对应,很多聚合物也带有功能基团,能够与纳米晶相互作用.例如,这两类材料可以通过静电力相互作用,实现种类繁多的复合.另外,很多生物大分子也具有特殊基团,可以与纳米晶进行特异性组装.

2.2.1 平面层状组装

层状组装技术(Layer-by-layer)是构筑纳米尺寸超薄膜的有效方法,其基本原理是利用超分子之间的相互作用.在基底上进行一层一层的交替循环组装^[106].每个组装循环中双层厚度仅有几个纳米,可以实现不同构筑单元间的充分接触及光电转换.这种技术是从平面基底上的组装发展起来的,普遍适用于表面带有电荷的纳米晶和聚电解质间的复合.利用基于静电力的层状组装,可以构造出荧光 CdTe 纳米晶与聚合物复合的单色复合膜、多色复合膜及梯度薄膜等^[107].其中, CdTe 纳米晶表面带有负电荷,选用的聚阳离子带正电荷,通过正负电荷的相互吸引,交替沉积制备出复合膜.由于量子尺寸效应的存在, CdTe 纳米晶的荧光颜色可以通过选择不同尺寸的纳米晶获得.这样,灵活地构筑了多种荧光颜色的复合薄膜.反之,用表面带正电荷的纳米晶和表面带有负电荷的聚阴离子也可以进行静电层状组装.另外,一些表面带电荷的金属和金属氧化物纳米晶也可以用这种方法与聚电解质复合,得到复合薄膜.例如,水相制备的 Au 和 Ag 等纳米晶可以基于静电力进行层状组装,获得具有表面增强拉曼信号的基底,对拉曼信号的增强可以达到 $10^4 \sim 10^6$ 数量级^[74~76].用水相法制备的 Fe_3O_4 等纳米晶也可以用类似方法与聚合物材料实现层状组装^[108].因此,静电层状组装法具有普适性,所有存在表面静电力的纳米晶都可以作为备选材料.这样,用水相方法制备的各种半导体、金属及金属氧化物纳米晶等都能够与具有相反电荷的聚合物材料复合.同时,因为静电组装的优势,用有机金属法制备的纳米晶,也可通过配体交换法修饰上功能基团,并转移到水相,与聚合物进行组装.显然,油相纳米晶经配体交换转移到水相的方法不如直接用水相法制备的纳米晶进行组装便利.

层状组装技术的另一个优势是过程可控.首先,通过控制组装循环的次数,可以控制膜的厚度,达到对器件信号强弱的调控^[109].另外,组装过程中还可以引入很多其它控制因素,如电场调节等.将电沉积方法用于构造层状组装薄膜,能够实现沉积量的人为控制^[110].其基本原理是利用正负外加电

场, 增强或减弱纳米晶与聚电解质间的静电相互作用, 从而控制沉积量. 电沉积方法还有助于实现组装结构的图案化. 如果在基底上划分出小的区域, 有选择地利用电沉积去控制沉积量, 就能够控制获得某些微区的沉积和其它微区的非沉积. 水溶性纳米晶和一些非水溶性聚合物也可以进行基于静电力, 其基本策略是引入第三种聚电解质(图 4)^[109]. 例如, 由于缺少匹配的相互作用, 大多数水溶性纳米晶不能与含吡啶基团的聚合物进行层状组装, 但可以巧妙地利用羧基和吡啶基团在组装过程中的作用, 以多聚羧酸为中介物去增强水溶性纳米晶与含吡啶共聚物在固/液界面上的作用力, 实现层状组装. 通过这一策略, 可以构筑一些原来不兼容的发色团间功能的复合, 如 CdTe 纳米晶和吡啶基团, 所用的第三种聚电解质是聚丙烯酸. 聚丙烯酸可以调节吡啶/吡啶在共聚物中的比例以及聚丙烯酸在 CdTe 溶液中的浓度, 实现发光 CdTe 纳米晶和含吡啶共聚物在超薄膜中的可控沉积, 从而控制 CdTe 和吡啶这两种发色团在薄膜中的比例, 达到调控发光颜色的目的.

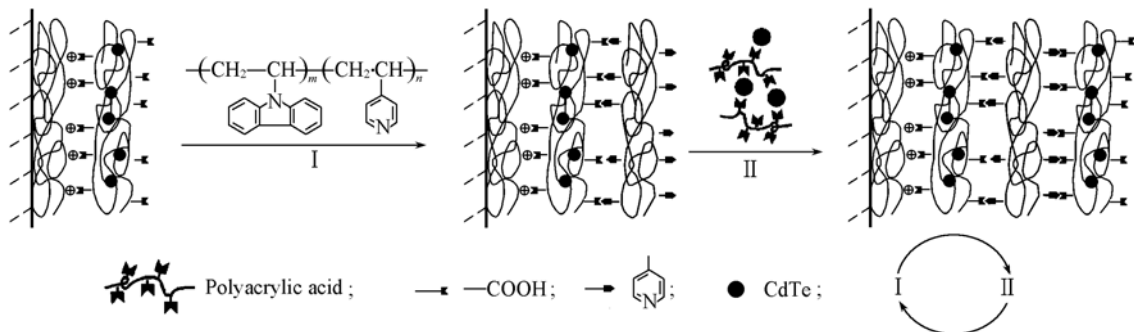


Fig. 4 Schematic diagram for the build-up of alternating film of CdTe/Co-VCz-4VP

平面层状组装技术, 还适用一些基于弱相互作用的组装, 如氢键组装等. 如在乙醇中制备的 CdSe 纳米晶表面可以修饰氢键受体, 选用一些含氢键给体类的聚合物就能实现基于氢键的组装^[111].

通过层状组装方法制备的纳米晶/聚合物复合膜很薄, 只有十几纳米到数百纳米的厚度, 强度较差. 提高组装薄膜结构稳定性的主要手段是使层与层交联, 形成空间网状结构. 实现交联的方法主要包括热交联反应和光交联反应. 例如, 可以将表面带羧酸基团的 CdTe 纳米晶与含氨基的聚合物层状组装. 然后通过加热酯化反应得到交联的膜^[112]. 另外, 通过异氰酸根与氨基的酯化反应也可以得到交联的复合膜^[113]. 还可以用带负电荷的 CdTe 纳米晶与带正电荷的重氮树脂通过静电相互作用形成自组装沉积膜, 在紫外光照射下, 将连接方式由离子键转化成共价键, 从而有效提高超薄膜的稳定性^[114].

2.2.2 曲面层状组装 层状组装技术还可以推广到曲面基底上的组装. 例如在管道内壁或纤维外壁上实现荧光 CdTe 纳米晶与聚电解质的组装等^[115,116]. 这类组装有助于利用层状组装技术去获得种类丰富的光学器件. 进一步完善组装层结构, 可以抑制纳米晶的光漂白, 并优化电流信号传输技术.

在微球表面进行层状组装, 是该技术的一大突破^[117], 已经成为层状组装方法的重要分支. 根据需要, 组装基底的尺寸和材料可以灵活选择, 基底可以是微米尺寸的球, 也可以是纳米尺寸的球; 可以是聚合物微球, 也可以是无机氧化硅的微球等. 这一方法有如下优势: (1) 实现组装材料的小尺寸化. 与平面基底相比, 微球的尺寸更小, 对于微米尺寸的球, 其尺寸与光波长相近, 组装了发光纳米晶的复合微球可以应用于光调节方面. 例如, 制成光子晶体材料, 选择性地透过或反射特定波长的光^[77]. 对于纳米尺寸的球, 其尺寸处于亚生物尺寸范围, 修饰了功能纳米晶的微球可以用于生物成像、诊断、药物传输或直接参与疾病治疗等^[118]. (2) 实现多种纳米晶性能的集成. 如将荧光 CdTe 纳米晶和磁性 Fe₃O₄ 纳米晶组装到同一纳米球上, 用于定向生物检测^[17]. (3) 获得更多衍生结构. 例如先将纳米晶组装到微球表面, 然后除去作为组装基底的微球, 就可以得到含纳米晶的聚合物复合微胶囊. 相应地, 纳米晶性能也被集成到复合微胶囊中(图 5)^[119].

2.2.3 微球体复合 基于纳米晶与水溶性聚合物的静电相互作用, 也可以实现纳米晶与水溶性聚合物的复合. 如将纳米晶通过静电吸引, 复合进水凝胶的微球中^[16,26]. 这种方法具有普适性. 组成水凝胶球的聚合物可以是天然生物大分子, 如琼脂糖、白明胶、壳聚糖、聚乳酸和磷脂嵌段共聚物等, 也可以是具有特殊功能的人工高分子材料, 如聚异丙基丙烯酸酰胺、聚丙烯酸和聚乙烯基吡啶等. 前者具有

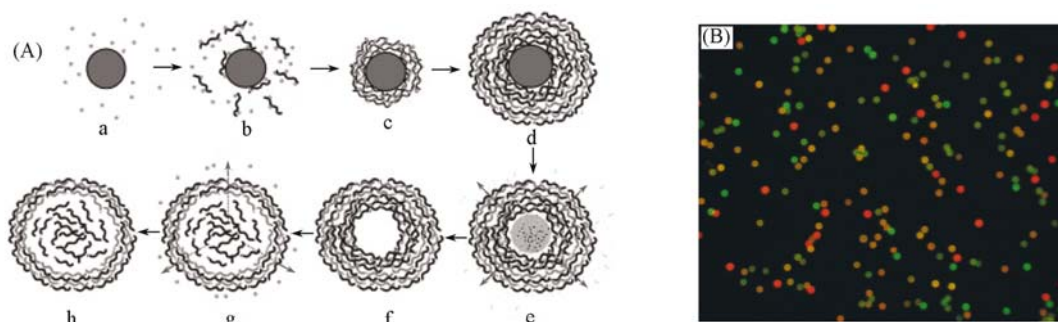


Fig. 5 Schematic illustration of the preparation of polyelectrolyte-loaded microcapsules (A) and fluorescence image of a mixture of polymer microspheres loaded with CdTe nanocrystals with different sizes (B)

高生物亲和性, 复合有功能纳米晶的微球可直接用于生物相关领域. 后者可以利用聚合物的性质去调节纳米晶的性能, 如可以将具有光功能的 CdTe 纳米晶或电功能的 Au 纳米晶与聚异丙基丙烯酸酯水凝胶微球复合, 由于聚异丙基丙烯酸酯具有 pH 和温度敏感的收缩特性, 复合微球在 pH 或温度改变后, 纳米晶的光电行为也会随之产生响应, 达到调控纳米晶光谱的目的^[26]. 水溶性聚合物的一大优点是易于加工. 水溶性纳米晶与水溶性聚合物复合后, 可以实现各种形式的加工. 例如, 荧光 CdTe 纳米晶与聚乙烯醇复合溶液可以作为墨水, 通过喷墨打印的方式加工成各种微观图案^[120]. 聚合物介质可以有效屏蔽纳米晶之间的相互作用, 避免聚集的出现. CdTe 纳米晶与聚乙烯醇复合溶液还可以通过电纺丝技术加工成具有荧光功能的纳米纤维. 这种通过静电斥力进行微加工的方法可以最大限度地保持纳米晶原有的性能; 荧光不猝灭, 光谱不发生任何移动^[121]. 因此, 这类加工方法, 有望推广到制备其它种类的水溶性纳米晶/聚合物复合材料, 并利用水溶性聚合物的物理特性获得新结构及新性能.

2.2.4 静电力包覆纳米晶 基于水相纳米晶表面带电荷的特点, 可以设计一些两亲性有机小分子表面活性剂包覆纳米晶. 如用十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵包覆水溶性荧光 CdTe 纳米晶, 可将纳米晶转移到苯乙烯单体中. 在自由基引发下^[12,13], 制得透明 CdTe 纳米晶/聚苯乙烯复合材料(图 6). 该方法提供了一种从水溶性纳米晶出发, 制备荧光纳米晶/聚合物复合材料的简便方法. 该方法不但适用于苯乙烯, 也适用于包括甲基丙烯酸甲酯在内的其它自由基引发单体. 可聚合的表面活性剂对于提高纳米晶和聚合物的相容性至关重要. 该作用是通过纳米晶表面的可聚合基团与苯乙烯介质间形成共价键实现的. 虽然用非可聚合表面活性剂也能将纳米晶转移到有机相, 并保持原有荧光, 但在聚合过程中, 会发生严重的相分离, 样品变得浑浊, 荧光显著猝灭. 在透射电镜下会发现纳米晶的团聚.



Fig. 6 Fluorescence image of four different CdTe-PS composite samples excited by an ultra-violet lamp

The average diameters of the CdTe nanocrystals in the corresponding composites are estimated to be 2.8 nm (green), 3.3 nm (yellow), 3.6 nm (orange), and 4.0 nm (red), respectively.

用上述方法得到的复合物以较大的块状材料形式存在, 不易加工, 而且聚合过程中产生的自由基也会猝灭荧光. 因此, 有必要完善这一制备技术. 已知表面带负电荷的 CdTe 纳米晶与带正电荷的季铵盐类大分子存在静电相互作用, 因此可以设计合成季铵盐两亲性大分子, 直接用于包覆纳米晶得到复合物. 基于这一思路, 我们设计合成了一系列季铵盐类两亲性大分子, 例如十八烷基-对乙烯基苄基-二甲基氯化铵与苯乙烯的共聚物, 并对水相制备的 CdTe 纳米晶进行修饰, 实现纳米晶从水相到油相的转移, 从而直接制备纳米晶与聚合物的复合物(图 7)^[14,15]. 该方法的主要优点如下: (1) 纳米晶无需加热聚合, 可以避免共聚合过程中自由基对纳米晶荧光的猝灭, 从而最大限度地保持荧光, 对巯基羧酸稳定的纳米晶普遍适用; (2) 得到的复合物以溶液状态存在, 易于加工, 如加工成微米尺寸图案化结构、荧光微球及各种宏观形状的荧光固体等; (3) 纳米晶在复合物中充当物理交联点, 通过静电力将聚合物交联, 提高材料的稳定性. (4) 通过共聚合的方式灵活地在季铵盐两亲性大分子中引入光电

功能基团, 实现对复合物性能的调控. 例如, 设计合成了含咪唑的共聚物与 CdTe 纳米晶复合, 获得具有能量转移结构的复合材料等^[122, 123].

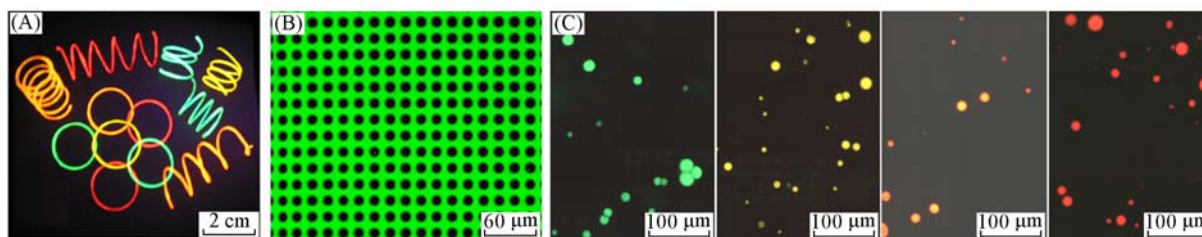


Fig. 7 Fluorescence images of CdTe-AFCP composites

(A) In different macroscopic shapes; (B) patterned composites with green emission;
(C) microspheres with green, yellow, orange and red emission, respectively.

2.3 基于生物相互作用

直接用生物分子作稳定剂或通过表面修饰方法, 在纳米晶表面连接特殊的生物分子, 它们与某些其它生物大分子存在特异性相互作用, 从而实现纳米晶与生物大分子的组装. 如修饰了亲核素的纳米晶可以与修饰了生物素的细胞膜作用, 连接到细胞上, 进行生物成像(图 8)^[22]. 这种生物分子的特异性识别是最自然的组装驱动力, 也是目前研究的热点. 基于这类相互作用, 人们期待获得各种纳米晶自身组装结构及纳米晶与聚合物的组装结构.

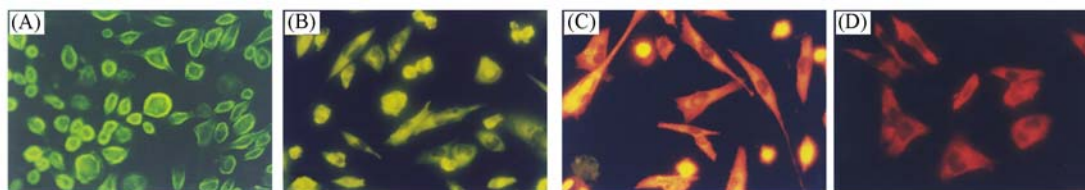


Fig. 8 Labeled Mouse L929 cells with differently sized CdTe nanocrystals

(A) 2.8 nm; (B) 3.3 nm; (C) 3.6 nm; (D) 4.0 nm.

纳米晶/聚合物复合物材料具有广阔的应用前景. 除前面提到的发光二极管、胶体晶体及生物标记外, 此类材料还可广泛地用于制备太阳能电池、激光器、防伪标识、传感器、纳米荧光温度计及液晶材料等. 实现这些目标还需要一些其它手段, 如图案化技术和组装技术等.

3 纳米晶与聚合物复合的意义

综上所述可以看出, 纳米晶与聚合物复合后, 将表现出很多优势. 这些优势既由聚合物本身特点决定, 也与纳米晶功能有关, 最主要的是有效地把两者的优点结合起来. 因此实现纳米晶与聚合物的复合, 具有重要的科学研究及实际应用意义.

3.1 稳定纳米晶性能

纳米晶的特点之一是比表面积大, 而且尺寸越小, 比表面积越大. 如直径为几个纳米的晶体, 表面原子的比例占原子总数的 10% 以上, 这就导致纳米晶的表面能很大, 倾向于形成更大的晶体或聚集体. 一旦形成聚集, 纳米晶原有的优良性能就会被破坏, 失去作为纳米材料的价值. 聚合物材料具有良好的兼容性、可加工性和高强度等优良性质; 另外, 很多聚合物都带有特定的官能团, 可以引入与纳米晶间的超分子相互作用, 获得稳定结构. 因此, 聚合物材料已成为稳定纳米晶性能的首选介质. 由此产生了纳米晶与聚合物复合的概念, 也是通过复合实现的最初目标——稳定纳米晶性能. 在这一目标的指引下, 人们强调的主要是如何用聚合物材料稳定亚稳态的纳米晶, 最大限度地保持纳米晶原有性能; 并利用聚合物材料的易加工性, 实现纳米晶的应用. 前面介绍的绝大多数实例都是出于这一考虑. 最具代表性的工作是一些原位制备复合物的方法, 以及用非功能性聚合物稳定功能纳米晶.

3.2 性能集成

随着对材料性能研究的深入展开, 人们发现虽然改变纳米晶尺寸和形状可以在较大范围内调节其

性能, 但用同种纳米晶仍然只能得到特定的光性能或电性能等, 不能同时获得良好的多功能. 因此, 人们希望得到基于纳米晶的多功能复合材料, 期待将不同功能的纳米晶进行装配, 将其性能集成到同一体系中. 为了实现这一目标, 聚合物材料又成为纳米晶集成的最优良载体, 将多种功能的纳米晶集中到微小的几何区域中. 纳米晶的一个重要用途是在生命科学研究领域中的应用, 包括用半导体纳米晶作荧光标记物, 用金属纳米晶作定位热疗, 用磁性氧化物纳米晶作药物定向输送等. 如果将这些具有不同功能的纳米晶组合到一起, 就能获得性能的集成, 使研究变得更便利. 如将具有不同荧光颜色的半导体纳米晶复合到同一聚合物材料中, 实现多重荧光的组合等^[15]. 聚合物材料可以根据需要, 选择水溶性聚合物、油溶性聚合物、两亲性聚合物等; 得到的复合材料也可以加工成体相材料、薄膜材料、微球等. 可以将半导体纳米晶与磁性纳米晶复合到一起, 得到磁性荧光材料等^[17].

很多聚合物材料本身具有优良的光电性能. 例如基于纳米晶/聚合物的发光二极管、光电压池和激光模型等, 都是结合纳米晶与聚合物各自特点设计构筑的.

3.3 性能调制

随着纳米机械学和纳米工程学的起步, 人们已认识到通过纳米材料间的复合组装, 简单获得各种功能的叠加是远远不够的. 纳米晶间的光电耦合相互作用使它们之间的功能传递成为可能, 纳米晶与聚合物的复合正在进入新的阶段——性能调制阶段. 这是今后设计制造全新光电器件的理论基础, 同时也是纳米电子学、纳米医学、芯片技术、微排列技术和微分析系统等微观领域发展的瓶颈. 在这一研究阶段, 聚合物材料的光、电、环境响应等特性又将成为调控纳米晶性能的主要手段之一. 如利用 pH 和温度敏感聚合物水凝胶调节纳米晶光谱^[16,26]. 基于这一原理, 人们还能设计和制备更精密的敏感结构. 例如, 可以在直径为十几纳米的 Au 纳米晶表面修饰一层聚乙二醇, 再在聚乙二醇层外连接荧光 CdTe 纳米晶, 获得纳米晶/聚合物/纳米晶的多元核壳结构^[124]. 在环境温度改变的情况下, 聚乙二醇会可逆收缩或扩展, 改变 Au 核与 CdTe 壳间的距离. 只有当 Au 与 CdTe 间的距离很近时, 它们才能发生能量转移, 进而用 Au 去猝灭 CdTe 的荧光. 这是典型的温度调制纳米晶性能的例子.

利用纳米晶与光电聚合物及有机小分子间的能量转移, 实现光电开关的目的. 例如, 将具有螺吡喃(Spiropyran)基团的聚合物修饰在 Au 纳米晶周围, 通过光照-加热, 能够可逆地使 Spiropyran 开环或闭环. 不同结构的 Spiropyran 与 Au 纳米晶的能量转移方式不同, 从而改变 Au 的紫外吸收^[125]. 这是典型的光调制纳米晶性能的例子. 此外, 还有许多通过纳米晶与聚合物复合, 利用聚合物对电场或磁场响应, 调制纳米晶性能的例子.

4 结论和展望

纳米晶与聚合物复合必将推动纳米晶材料的应用, 带动材料科学的进步及其它相关学科的发展. 虽然纳米晶与聚合物的复合方法还不完善, 还需要解决从实验室研究向产品转化过程中的一系列问题, 但毫无疑问, 这种方法所解决的纳米材料功能稳定及调节问题是其它方法无法替代的. 另外, 我们还要看到, 这类复合材料的应用在很大程度上将依赖能否进一步控制获得及调节复合物的微结构^[126]. 更有意义的工作将是调控纳米晶在复合物中的几何形貌, 实现异种纳米晶在同一聚合物中的复合, 尤其是实现纳米晶在复合物中亚结构的可控, 把纳米晶与聚合物间的复合变成一门“工程学”, 使制备真正意义上的纳米光电器件成为可能.

迄今, 材料科学面临的一个重要挑战是如何获得具有智能响应特点的新一代材料^[127]. 这类智能材料通常是由两种或两种以上功能材料通过复合得到的. 基于聚合物材料对纳米晶性能进行调制的作用, 可以设想, 纳米晶和聚合物的组合, 将是获得智能材料的重要手段. 外界信号通过聚合物传递给纳米晶, 使纳米晶的功能产生变化; 聚合物作为一种软介质, 在外界信号消除后能复原, 从而使纳米晶的功能恢复, 完成智能响应循环. 在以往制备纳米复合材料工作的基础上, 我们研究组正在开展这方面的研究. 另外, 在设计基于纳米晶/聚合物复合物的智能材料方面, 有必要多选择一些生物大分子作为聚合物的来源. 因为自然界的生物结构是最完美的智能材料, 动物体神经和肌肉等组织对外界刺激的感应, 绝大多数是通过生物大分子构成的水凝胶进行传递的. 这些生物大分子主要是糖类分子及

蛋白质等, 我们期待用功能纳米晶与它们复合, 得到一些具有新颖功能的复合智能材料.

参 考 文 献

- [1] Weller H. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1993, **32**(1): 41—53
- [2] Alivisatos A. P. . Science[J], 1996, **271**: 933—937
- [3] Fendler J. H. . Chem. Mater. [J], 2001, **13**(10): 3196—3210
- [4] Klimov V. I. , Mikhailovsky A. A. , Xu S. , *et al.* . Science[J], 2000, **290**: 314—317
- [5] Nirmal M. , Brus L. . Acc. Chem. Res. [J], 1999, **32**(5): 407—414
- [6] Kagan C. R. , Murray C. B. , Bawendi M. G. . Phys. Rev. B[J], 1996, **54**: 8633—8643
- [7] Milliron D. J. , Hughes S. M. , Cui Y. , *et al.* . Nature[J], 2004, **430**: 190—195
- [8] YANG Bai(杨柏), HUANG Jin-Man(黄金满), HAO En-Cai(郝恩才), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1997, **18**(7): 1219—1226
- [9] Wang X. , Zhuang J. , Peng Q. , *et al.* . Nature[J], 2005, **437**: 121—124
- [10] Kan S. , Mokari T. , Rothenberg E. , *et al.* . Nat. Mater. [J], 2003, **2**(3): 155—158
- [11] Lee J. , Sundar V. C. , Heine J. R. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2000, **12**(15): 1102—1105
- [12] Zhang H. , Cui Z. C. , Wang Y. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2003, **15**(10): 777—780
- [13] ZHANG Hao(张皓), LU Guang(陆广), JI Xiu-Lei(纪秀磊), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(1): 178—180
- [14] Zhang H. , Wang C. , Li M. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2005, **17**(19): 4783—4788
- [15] Zhang H. , Wang C. L. , Li M. J. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2005, **17**(7): 853—857
- [16] Gong Y. J. , Gao M. Y. , Wang D. Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2005, **17**(10): 2648—2653
- [17] Hong X. , Li J. , Wang M. J. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2004, **16**(21): 4022—4027
- [18] Dahl J. A. , Maddux B. L. S. , Hutchison J. E. . Chem. Rev. [J], 2007, **107**(6): 2228—2269
- [19] Kumar S. , Nann T. . Small[J], 2006, **2**(3): 316—329
- [20] Murray C. B. , Norris D. J. , Bawendi M. G. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1993, **115**(19): 8706—8715
- [21] Rajh T. , Mičić O. I. , Nozik A. J. . J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**(46): 11999—12003
- [22] Zhang H. , Wang L. P. , Xiong H. M. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2003, **15**(20): 1712—1715
- [23] Vestal C. R. , Zhang Z. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(48): 14312—14313
- [24] Abouraddy A. F. , Bayindir M. , Benoit G. , *et al.* . Nat. Mater. [J], 2007, **6**(5): 336—347
- [25] Dubertret B. D. , Skourides P. , Norris D. J. , *et al.* . Science[J], 2002, **298**: 1759—1762
- [26] Kuang M. , Wang D. Y. , Bao H. B. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2005, **17**(3): 267—270
- [27] Li J. , Hong X. , Liu Y. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2005, **17**(2): 163—166
- [28] Guo J. , Yang W. L. , Wang C. C. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2006, **18**(23): 5554—5562
- [29] Han M. Y. , Gao X. H. , Su J. Z. , *et al.* . Nat. Biotechnol. [J], 2001, **19**(7): 631—635
- [30] Ma Q. , Wang X. Y. , Li Y. B. , *et al.* . Talanta[J], 2007, **72**: 1446—1452
- [31] Peng X. , Manna L. , Yang W. , *et al.* . Nature[J], 2000, **404**: 59—61
- [32] Puntès V. F. , Krishnan K. M. , Alivisatos A. P. . Science[J], 2001, **291**: 2115—2117
- [33] Gao M. Y. , Kirstein S. , Möhwald H. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**(43): 8360—8363
- [34] Peng Z. A. , Peng X. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**(1): 183—184
- [35] Qu L. , Peng Z. A. , Peng X. . Nano Lett. [J], 2001, **1**(6): 333—337
- [36] Gautam U. K. , Rajamathi M. , Meldrum F. . Chem. Commun. [J], 2001: 629—630
- [37] Cao Y. W. , Banin U. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**(40): 9692—9702
- [38] Hao E. , Sun H. , Zhou Z. . Chem. Mater. [J], 1999, **11**(11): 3096—3102
- [39] Dabbousi B. O. , Rodriguez-Viejo J. , Mikulec F. V. . J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**(46): 9463—9475
- [40] Hines M. A. , Guyot-Sionnest P. . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**(19): 3655—3657
- [41] Ludolph B. , Malik M. A. , O'Brien P. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 1998: 1849—1850
- [42] Rogach A. L. , Talapin D. V. , Shevchenko E. V. , *et al.* . Adv. Funct. Mater. [J], 2002, **12**(10): 653—664
- [43] Gaponik N. , Shavel. , Eychmüller A. . Z. Phys. Chem. [J], 2007, **221**: 307—317
- [44] Shun S. H. , Zeng H. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(28): 8204—8205
- [45] Yu W. W. , Wang A. Y. , Peng X. G. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(22): 4300—4308
- [46] Pan D. C. , Wang Q. , Pang J. B. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2006, **18**(18): 4253—4258
- [47] Manna L. , Scher E. C. , Alivisatos A. P. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**(51): 12700—12706

- [48] Yu W. W., Peng X. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2002, **41**(13): 2368—2371
- [49] Zhong X. H., Feng Y. Y., Knoll W., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(44): 13559—13563
- [50] Gaponik N., Talapin D. V., Rogach A. L., *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2002, **106**(29): 7177—7185
- [51] Zhang H., Zhou Z., Yang B., *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2003, **107**(1): 8—13
- [52] Bao H., Gong Y., Li Z. *Chem. Mater.* [J], 2004, **16**(20): 3853—3859
- [53] Guo J., Yang W. L., Wang C. *J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**(37): 17467—17473
- [54] Li L., Qian H., Ren J. *Chem. Commun.* [J], 2005: 528—530
- [55] Bao H. F., Wang E. K., Dong S. J. *Small*[J], 2006, **2**(4): 476—480
- [56] Li C., Murase N. *Chem. Lett.* [J], 2005, **34**: 92—93
- [57] He H., Qian H. F., Dong C. Q., *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**(45): 7588—7591
- [58] Yang R., Yan Y. X., Mu Y., *et al.* *J. Nanosci. Nanotech.* [J] 2006, **6**: 215—220
- [59] Talapin D. V., Rogach A. L., Shevchenko E. V., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(20): 5782—5790
- [60] He Y., Sai L. M., Lu H. T., *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**(3): 359—365
- [61] Wang C. L., Zhang H., Zhang J. H., *et al.* *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(6): 2465—2469
- [62] Zhang H., Wang D. Y., Möhwald H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**(31): 10171—10180
- [63] Zhao K., Li J., Wang H. Z., *et al.* *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(15): 5618—5621
- [64] Zheng Y. Z., Yang Z. Y., Ying J. Y. *Adv. Mater.* [J], 2007, **19**(11): 1475—1479
- [65] Kovalenko M. V., Kaufmann E., Pachinger D., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2006, **128**(11): 3516—3517
- [66] Tang Z., Kotov N. A., Giersig M. *Science*[J], 2002, **297**: 237—240
- [67] Li J., Hong X., Li D., *et al.* *Chem. Commun.* [J], 2004: 1740—1741
- [68] Niu H., Gao M. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**(39): 6462—6466
- [69] Zhang H., Wang D. Y., Möhwald H. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**(5): 748—751
- [70] Deng D. W., Qin Y. B., Yang X., *et al.* *J. Crystal Growth*[J], 2006, **296**: 141—149
- [71] Sgobba V., Schulz-Drost C., Guldi D. M. *Chem. Commun.* [J], 2007: 565—567
- [72] Zhang H., Wang D. Y., Hartmann J., *et al.* *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(27): 9678—9683
- [73] Tang B., Yang F., Lin Y., *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**(6): 1212—1214
- [74] Zhang J. H., Bai L. T., Zhang K., *et al.* *J. Mater. Chem.* [J], 2003, **13**: 514—517
- [75] Li X. L., Zhang J. H., Wu W. Q., *et al.* *Langmuir*[J], 2003, **19**(11): 4285—4290
- [76] Li X. L., Wu W. Q., Zhang J. H., *et al.* *Langmuir*[J], 2004, **20**(4): 1298—1304
- [77] Rogach A. L., Nagesha D., Ostrander J. W., *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**(9): 2676—2685
- [78] Wang Y., Tang Z. Y., Correa-Duarte M. A., *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2004, **108**(40): 15461—15469
- [79] Yaroslavov A. A., Sinano V. A., Efimova A. A., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**(20): 7322—7323
- [80] Gao M. Y., Yang Y., Yang B., *et al.* *Chem. Commun.* [J], 1994: 2779—2780
- [81] Gao M. Y., Yang Y., Yang B., *et al.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* [J], 1995, **91**(22): 4121—4125
- [82] Wang J. Y., Chen W., Liu A. H., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(45): 13358—13359
- [83] Collier C. P., Vossmeier T., Heath J. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* [J], 1998, **49**: 371—404
- [84] Tessler N., Medvedev V., Kazes M., *et al.* *Science*[J], 2002, **295**: 1506—1508
- [85] Cassagneau T., Mallouk T. E., Fendler J. H., *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**(31): 7848—7859
- [86] Gaponik N., Talapin D. V., Rogach A. L., *et al.* *Nano Lett.* [J], 2002, **2**(8): 803—806
- [87] Kim S., Bawendi M. G. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(48): 14652—14653
- [88] Lin Y., Skaff H., Böker A., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(42): 12690—12691
- [89] Skaff H., Ilker M. F., Coughlin E. B., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(20): 5729—5733
- [90] Guo W., Li J. J., Wang Y. A., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(13): 3901—3909
- [91] Yin W., Liu H., Yates M. Z., *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2007, **19**(12): 2930—2936
- [92] Nikolic M. S., Krack M., Aleksandrovic V., *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**(39): 6577—6580
- [93] Euliss L. E., Grancharov S. G., Obrien S., *et al.* *Nano Lett.* [J], 2003, **3**(11): 1489—1493
- [94] Latham A. H., Williams M. E. *Langmuir*[J], 2006, **22**(9): 4319—4326
- [95] Liu J. A., Li, H. B., Wang W., *et al.* *Small*[J], 2006, **2**(8/9): 999—1002
- [96] Beaune G., Dubertret B., Clément O., *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2007, **46**(33): 5421—5424
- [97] Kim B. S., Qiu J. M., Wang J. P., *et al.* *Nano Lett.* [J], 2005, **5**(10): 1987—1991
- [98] Fan H. Y., Yang K., Boye D. M., *et al.* *Science*[J], 2004, **304**: 567—571
- [99] Song H. T., Choi J. S., Huh Y. M., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2005, **127**(28): 9992—9993

- [100] Osaki F., Kanamori T., Sando S., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(21): 6520—6521
- [101] Kim J., Lee J. E., Lee J., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(3): 688—689
- [102] Kang Y. J., Taton T. A.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**(3): 409—412
- [103] Pellegrino T., Manna L., Kudera S., *et al.*. Nano Lett. [J], 2004, **4**(4): 703—707
- [104] Wang J., Wang D. Y., Sobal N. S., *et al.*. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2006, **45**(47): 7963—7966
- [105] Jin T., Fujii F., Sakata H., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2005: 4300—4302
- [106] Decher G.. Science [J], 1997, **277**: 1232—1237
- [107] Mamedov A. A., Belov A., Giersig M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**(31): 7738—7739
- [108] Zhang H., Wang R. B., Zhang G., *et al.*. Thin Solid Films [J], 2003, **429**: 167—173
- [109] Zhang H., Zhou Z., Liu K., *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 1356—1361
- [110] Gao M. Y., Sun J. Q., Dulkeith E., *et al.*. Langmuir [J], 2002, **18**(10): 4098—4102
- [111] Hao E., Lian T. Q.. Langmuir [J], 2000, **16**(21): 7879—7881
- [112] Hoppe K., Geidel E., Weller H., *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2002, **4**: 1704—1706
- [113] Cao X. D., Li C. M., Bao H. F., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2007, **19**(15): 3773—3779
- [114] Zhang H., Yang B., Wang R. B., *et al.*. J. Colloid Interface Sci. [J], 2002, **247**: 361—365
- [115] Crisp M. T., Kotov N. A.. Nano Lett. [J], 2003, **3**(2): 173—177
- [116] Westenhoff S., Kotov N. A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(11): 2448—2449
- [117] Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., Gaponik N., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2001, **13**(22): 1684—1687
- [118] Wang D. Y., Rogach A. L., Caruso F.. Nano Lett. [J], 2002, **2**(8): 857—861
- [119] Gaponik N., Radtchenko I. L., Sukhorukov G. B., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2002, **14**(12): 879—882
- [120] Tekin E., Smith P. J., Hoepfner S., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2007, **17**(1): 23—28
- [121] Li M. J., Zhang J. H., Zhang H., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2007, **17**(17): 3650—3656
- [122] Sun H. Z., Zhang J. H., Zhang H., *et al.*. Macromol. Mater. Eng. [J], 2006, **291**: 929—936
- [123] Sun H. Z., Zhang J. H., Zhang H., *et al.*. Chem. Phys. Chem. [J], 2006, **7**(12): 2492—2496
- [124] Lee J., Govorov A. O., Kotov N. A.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**(45): 7439—7442
- [125] Thomas K. G., Kamat P. V.. Acc. Chem. Res. [J], 2003, **36**(12): 888—898
- [126] Zhang H., Edwards E. W., Wang D. Y., *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2006, **8**: 3288—3299
- [127] Wang S. T., Liu H. J., Liu D. S., *et al.*. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**(21): 3915—3917

Preparation and Incorporation of Luminescent Nanocrystals into Polymer Composites

ZHANG Hao, YANG Bai *

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Due to quantum confinement effect, inorganic nanocrystals (NCs) show unique size-dependent optical, electronic, and magnetic properties. However, NCs are usually in the form of colloidal solution or solid powder. For practical applications, moreover, it is required to incorporate these unstable NCs into inert matrix, such as polymer. In this context, polymer has a good compatibility with many materials, and can be easily molded to various shapes. Besides, some polymers inherently have stimulus-responsive properties, which are potentially used to tailor NC properties. Consequently, incorporation of NCs into polymers will bring many advantages, including the improvement of NC stability, combination of multiple functionalities in one system, and even modulation of NC properties in polymer matrix. In this review article, the methods of fabricating NC-polymer composites are systematically summarized with the aim to achieve new generation of composite materials.

Keywords Fluorescent nanocrystal; Surface modification; Polymer; Composite incorporation

(Ed.: W, Z)