

## 液相超声法制备金属硫化物量子点的研究进展

张泰玮<sup>1,2,3</sup>, 胡坤<sup>1,2,3</sup>, 李国彬<sup>1,2,3</sup>, 夏溢坪<sup>1,2,3</sup>, 杨奥<sup>1,2,3</sup>, 李学铭<sup>1</sup>, 唐利斌<sup>2,3</sup>, 杨培志<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南昆明 650500;

2. 昆明物理研究所, 云南昆明 650223; 3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南昆明 650223)

**摘要:**量子点(Quantum Dots, QDs)是一种零维纳米材料,其尺寸小于或接近激子玻尔半径。随着纳米技术的发展,金属硫化物量子点因其独特的光学、电学和磁学性质而受到广泛关注,可将其分为过渡金属硫化物量子点(TMD QDs)、II-VI族量子点及IV-VI族量子点等。超声法制备量子点具有高效、环保、易于控制和可扩展性等优点,逐渐成为制备金属硫化物量子点的重要技术之一。金属硫化物量子点有着别于传统体相材料的优异光电特性,在近些年里,其优越而又独特的性能使得在更多的领域中得到了深入的研究和应用,如光电器件、生物成像、光催化等。本文综述了超声法制备不同金属硫化物量子点的研究进展,并对其性质和应用进行了归纳和总结。最后,对超声法制备金属硫化物量子点进行了展望。

**关键词:**量子点;金属硫化物;超声法;光电特性

中图分类号:O431.2;TN29 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2024.06.001

## Advances in the preparation of metal sulfide quantum dots by liquid phase ultrasonic method

ZHANG Tai-wei<sup>1,2,3</sup>, HU Kun<sup>1,2,3</sup>, LI Guo-bin<sup>1,2,3</sup>, XIA Yi-ping<sup>1,2,3</sup>, YANG Ao<sup>1,2,3</sup>,  
LI Xue-ming<sup>1</sup>, TANG Li-bin<sup>2,3</sup>, YANG Pei-zhi<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environmental Sciences, Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China; 3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Quantum Dots (QDs) are zero-dimensional nanomaterials with dimensions less than or close to the exciton Bohr radius. With the development of nanotechnology, metal sulfide QDs has attracted wide attention due to their unique optical, electrical and magnetic properties, which can be classified into transition metal-disulfide QDs (TMD QDs), II-VI QDs and IV-VI QDs. The ultrasonic method for the preparation of QDs has the advantages of high efficiency, environmental protection, easy control and scalability, and has gradually become one of the important techniques for the preparation of metal sulfide QDs. Metal sulfide QDs have excellent optoelectronic properties that are different from those of traditional bulk materials, and their superior and unique properties have led to in-depth research and applications in more fields in recent years, such as optoelectronic devices, bio-imaging, and photocatalysis. In this paper, an overview of the preparation of different metal sulfide QDs by ultrasonication is reviewed, and their properties and applications are summarized and concluded. Finally, an outlook on the preparation of metal sulfide quantum dots by ultrasonication is given.

**Keywords:** quantum dots; metal sulfide; ultrasonics; photoelectric properties

**基金项目:**云南省科技厅人才与平台计划项目(No. 2022205AC160026);“春城计划”高层次人才引进培养工程项目(No. 2022SCP005)资助。

**作者简介:**张泰玮,男,硕士研究生,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail:ynnuztw@163.com

**通讯作者:**唐利斌,男,博士,正高级工程师,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail:scitang@163.com

**收稿日期:**2023-11-06; **修订日期:**2024-01-03

## 1 引言

量子点(Quantum Dots, QDs)是一种尺寸小于或接近激子玻尔半径的零维纳米材料,一般为球形,直径在 1~100 nm 之间。QDs 由于具有独特的量子尺寸效应、量子限域效应、表面效应以及宏观量子隧道效应,会表现出不同于块体材料的物理及化学性质,如发光波长可调、光电转换效率高、光稳定性好等。随着研究和应用的不断拓展,量子点已成为当前材料领域研究的热点之一,在太阳电池、光电探测器、发光二极管及激光器等<sup>[1-7]</sup>领域具有广泛的应用前景。

量子点的制备通常分为“自上而下”和“自下而上”两类。前者包括超声、激光烧蚀、电化学刻蚀、电子束光刻等<sup>[8-11]</sup>方法,它们主要是通过对大尺寸本体材料进行剥离,来获得满足特定尺寸和性能要求的纳米材料。后者包括水热/溶剂热法、微波合成法、模板法、热解法、湿化学法等<sup>[12-16]</sup>,这些方法是利用原子或分子间的相互作用合成相对复杂的结构体系,通过反应条件来控制晶体的尺寸大小和形貌结构。其中,属于“自上而下”的超声法因工艺简便,成本低廉,高效可量产,已发展为一种重要的量子点制备手段。该方法利用超声波对液相反应体系进行高频振荡,使液相介质发生膨胀,产生空泡,并在高压、高温、强机械效应等作用下释放出能量,从而破坏反应前驱物内部的化学键和分子结构,促进前驱物剥离。通常,为了提高量子点的制备效率,研究人员会采用机械方法对块体前驱物进行粉碎预处理,然后再采用超声法进行剥离,以便获得尺寸分布范围较窄的量子点材料。

硫化物具有宽能隙、高电子迁移率、良好的光学特性和热稳定性等优点,在能源、材料、测量和催化等多个领域发挥着重要作用。金属硫化物量子点具有尺寸可调性、可调光学性质、高量子效率和高化学稳定性等特点,使得其在光学器件、光电探测、生物医学等领域<sup>[17-19]</sup>具有非常广阔的应用前景。通过选择制备方案,可以制备出具有高性能和应用广的金属硫化物量子点材料,为材料科学领域应用提供了前景。因此,成功制备出性能优异的金属硫化物量子点,是未来材料领域的一项重要研究方向。

本文将着重阐述超声法制备不同金属硫化物量子点的研究状况,并对其在各个方面的应用进行相应的分析和概述。

## 2 超声法制备金属硫化物量子点

采用超声剥离制备量子点是一种基于溶液的简便方法,其原理如图 1 所示(以  $\text{MoS}_2$  为例):具有层状结构的  $\text{MoS}_2$  体材料在超声波作用下,弱的层间作用力相较于强的层内作用力优先被打破,导致层状结构从块体上剥离,从而得到二维片状  $\text{MoS}_2$ ,随着超声作用不断进行, $\text{MoS}_2$  的层内作用力也逐渐被打破,于是从大片形成小片,小片再形成颗粒,最后通过离心分离,就能得到高纯度的  $\text{MoS}_2$  QDs。目前,液相超声法在纳米材料领域已经得到了广泛应用,并取得了良好效果。此外,通过对反应前驱物进行适当的切割、破碎等预处理,可以进一步提升超声剥离的效果。如:Hao 等人<sup>[20]</sup>先采用超微切片法切割块状二维前驱体( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{TaS}_2$  及  $\text{TiS}_2$  等),然后进行液相超声剥离,形成量子点。整个制备过程中没有引入其他杂质元素,因而可以制备得到高质量的量子点。Zhou 等人<sup>[21]</sup>采用先研磨  $\text{TaS}_2$  粉末后超声的方法制备了单分散晶粒尺寸约为 3 nm 的  $\text{TaS}_2$  QDs,并通过调节离心速率和时间,得到了尺寸可控的  $\text{TaS}_2$  QDs,该研究证明了液相超声是制备  $\text{TaS}_2$  QDs 的一种简便高效的手段。

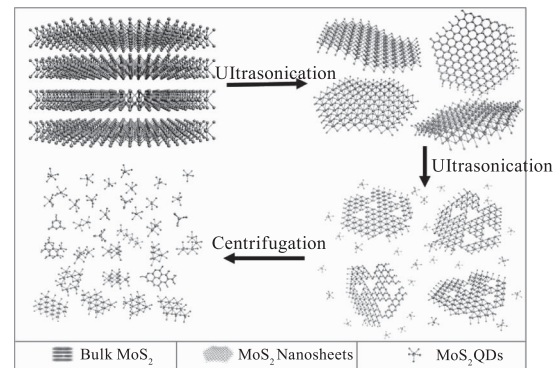


图 1 以  $\text{MoS}_2$  为例用超声法制备 QDs 的机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of QDs prepared by ultrasonic method with  $\text{MoS}_2$  as an example

2004 年,单层石墨烯被成功剥离掀起了二维材料的研究热潮,以  $\text{MoS}_2$  为代表的二维过渡金属硫化物由于具有特殊的能带结构、半导体或超导性质以及优异的光学、光电等特性,在纳米电子器件和光电子学等诸多领域具有广阔的应用前景,引起了广大研究者的兴趣,成为了近年来低维功能材料领域研究的热点。随着少量层或单层的二维过渡金属硫化物纳米片横向尺寸进一步减小形成量子点,表现出更强的量子限域效应和边缘效应,而由此带来的理化性质增

强为其在发光、显示、催化、生物医学等领域的应用引入了更多的优异特性。Zhang 等人<sup>[22]</sup>采用研磨和超声处理不同块状过渡金属硫化物粉末,在室温下制备出量子点,图 2(a)、(b)和(c)分别是其中  $\text{ReS}_2$  QDs、 $\text{WS}_2$  QDs  $\text{TaS}_2$  QDs 的 TEM 图,可以看到三种量子点分散性均良好,尺寸大小依次约为 1.8 nm、3.9 nm、2.9 nm。Zhang 等人<sup>[23]</sup>在液氮中对层状材料( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、石墨烯)进行低温预处理,然后在 IPA 和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合溶剂中进行超声剥离,图 2(d)是  $\text{MoS}_2$  QDs 的 TEM 图,右上角是粒径直方分布图,可看到  $\text{MoS}_2$  QDs 的平均尺寸为 1.8 nm,图 2(e)是  $\text{MoS}_2$  QDs 修饰的  $\text{MoS}_2$  纳米片(CL- $\text{MoS}_2$ )的 HRTEM 图像,可以看到  $\text{MoS}_2$  QDs 穿插在单层  $\text{MoS}_2$  的边缘和内表面。为了可以在短时间内从大块层状材料粉末中直接在分散剂中制备量子点,Wang 等人<sup>[24]</sup>引入了一种低温介导的预处理的方法,将块状层状材料粉末在液氮中浸泡。然后,将粉末分散在 IPA/ $\text{H}_2\text{O}$  混合溶剂中,再进行超声处理制备出相应的量子点,最后通过离心和真空过滤,将 QDs 从相对较大的纳米片中分离出来。为提高 QDs 的产率和浓度,该团队循环进行低温预处理和超声处理步骤。图 2(f)是经过一系列循环处理得到的  $\text{WS}_2$  QDs 的 TEM 图。可观察到  $\text{WS}_2$  QDs 呈现出圆形形状,直径分布相对较窄,范围为 2.18 ~ 5.99 nm,最可几直径为 3.73 nm。这种低温剥离技术制备量子点的方法不仅适用于  $\text{WS}_2$ ,对其他层状金属硫化物也适用。该团队还成功制备了  $\text{MoS}_2$ 、二硫化钛( $\text{TiS}_2$ )和二硫化铌( $\text{NbS}_2$ )等二维材料量子点,图 2(g)和(h)分别为  $\text{TiS}_2$  QDs 和  $\text{NbS}_2$  QDs 的 AFM 图。Fu 等人<sup>[25]</sup>利用水热法合成层状  $\text{SnS}_2$ ,然后通过超声剥离层状  $\text{SnS}_2$  获得  $\text{SnS}_2$  QDs,图 2(i)是在 11000 rpm 转速下得到的  $\text{SnS}_2$  QDs 的 TEM 图,尺寸主要分布在 2 ~ 4 nm,随着转速的增加,悬浮液逐渐变成无色。

液相超声法制备金属硫化物量子点是一种简单、高效、环保的方法,可以制备出具有优异光学性能的量子点材料。该方法利用超声波作用,破坏层间作用力,得到具有较高量子产率和优异光学性能的量子点。此外,该方法还具有可控性强、反应时间短、操作简便等优点,为量子点材料的制备提供了新的思路和技术支持。表 1 列举了近年来超声法制备金属硫化物量子点的部分研究成果<sup>[20-44]</sup>,可以发

现,分散剂、超声功率和反应时间等因素对金属硫化物量子点的尺寸具有显著影响。其中,分散剂的种类和性质直接影响前驱物的剥离程度,因此同种前驱物在不同分散剂中剥离得到的量子点具有不同的尺寸大小和光学性质。不同的超声功率和时间以及离心速度和时间也会影响量子点尺寸分布。在应用研究中,需要选择尺寸均匀、吸收强度高的量子点,以突出其独特的光学性质和应用优势。所以,深入研究量子点在不同条件下的表现,探究其结构与性质之间的关系,将有助于进一步发挥其应用和开发潜力。总的来说,表格中提供的数据为制备量子点的研究提供了有价值的参考,在实际应用中,需要根据实验需求和条件进行合理的优化,以获得最佳的制法和量子点性质。

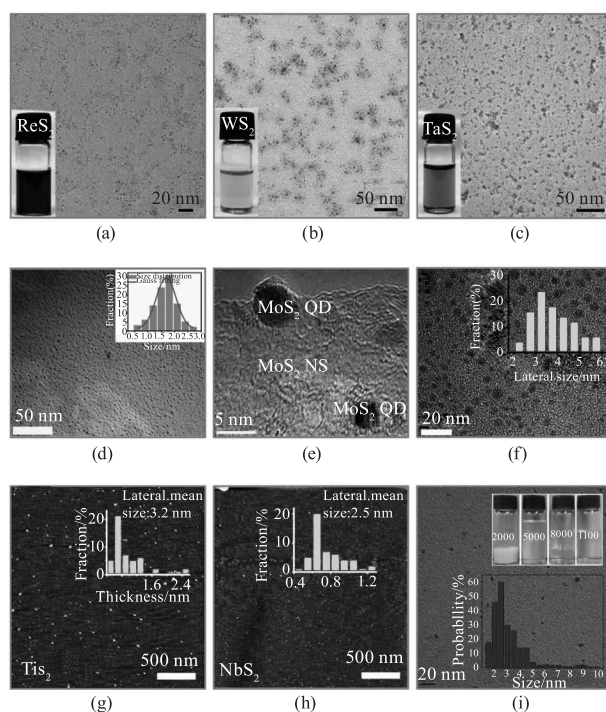


图 2 金属硫化物量子点制备及表征

Fig. 2 Preparation and characterization of metal sulfide QDs

### 3 超声法制备的量子点的应用

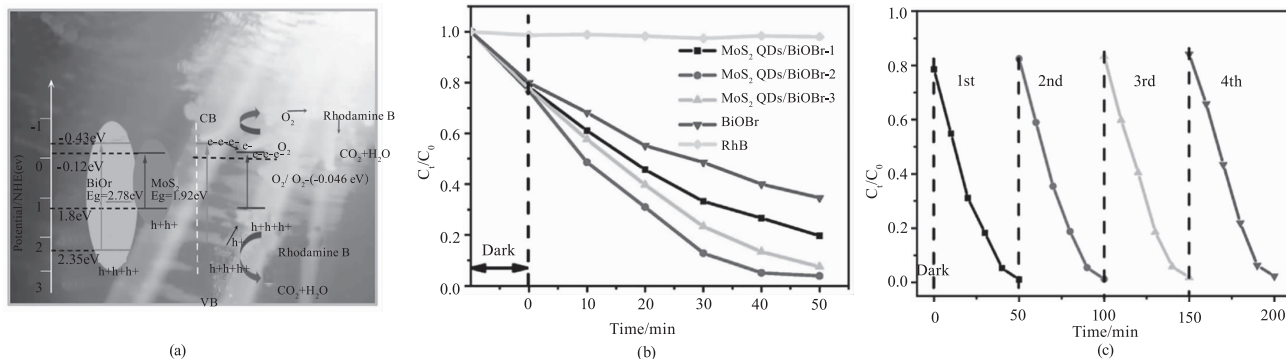
在量子点的应用中,量子点的尺寸直接影响其性能,因为量子点的尺寸决定了能隙大小、能带结构等关键特性,进而影响其在生物成像、荧光探针、发光二极管等方面的应用表现。因此,在液相超声剥离的过程中,需要通过反应条件的选择和实验优化,获得具有理想尺寸分布和粒径的量子点,以满足不同应用领域对量子点的不同需求。例如,较小的超声功率可以获得较大的量子点(3 ~ 6 nm)并应用于生物

成像,较大的离心转速可以获得较小的量子点(1.4 ~ 3.5 nm)并应用于光催化剂和激光增益介质。量子点的吸收波长也是决定其应用的一个重要因素,不同材料在各个波长阶段的吸收强度是有差异的,因此将所需的应用与正确的材料相匹配是很重要的。一般来说,一种材料的吸收波长范围越宽,光子利用率越高,所能应用的领域就越多。随着量子点技术的不断发展,液相超声法制备的金属硫化物量子点的应用方面也将不断拓展,为人类社会的发展做出更大的贡献。

### 3.1 催化应用

随着环境污染和能源危机的日益严重,寻求一种高效、清洁、可持续的能源和环境治理技术成为了当今社会亟待解决的问题。在这一背景下,催化技术作为一种绿色、高效的技术手段,逐渐受到广泛关注。其中,光催化和电催化作为两种重要的催化技术,由于具有能源高效、无毒副产、易于操作等优点,成为了当前研究的热点和前沿。光催化和电催化技术的应用范围涉及空气净化、水处理、新能源开发等多个领域,具有广阔的应用前景。罗丹明 B (RhB) 是一种常见的合成染料,由于其难以控制排放和生物降解,对水生态造成了严重污染。因此,将 RhB 作为污染物,来评估催化剂的光催化能力具有重要的研究意义。Zhang 等人<sup>[35]</sup>通过超声法从 MoS<sub>2</sub> 纳米片剥离出 MoS<sub>2</sub> QDs,并通过改变 MoS<sub>2</sub> QDs 的体积(0.1 ml, 0.5 ml, 1 ml)利用水解法制备出不同浓度的 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 异质结,研究其对 RhB 光催化应用,在可见光照射下 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 的光催化机理如图 3(a) 所示。图 3(b) 是 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 异质结对 RhB 的光催化降解,可以看出,在没有光催化剂的情况下, RhB 的自降解可以忽略不计,所有 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 异质结构与纯 BiOBr 相比,均表现出优异的光催化性能,这是由于 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr

异质结构的协同效应所致。在可见光照射下, MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr-2 对 RhB 的最佳降解率可达 99%, 时间为 50 min。随着 MoS<sub>2</sub> QDs 溶液的体积增加, MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 异质结构的光催化活性会降低,这可能源于过量 MoS<sub>2</sub> QDs 的“阻塞效应”。图 3(c) 是 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 光催化降解 RhB 时的循环测试,可以看到,经过四次循环测试, RhB 的降解效率没有明显下降,仍然保持在 90% 以上,说明 MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr 异质结构光催化剂具有良好的可重复使用性和高稳定性。Khabiri 等人<sup>[31]</sup>通过超声技术将合成的 MoS<sub>2</sub> 前驱物制备出 MoS<sub>2</sub> QDs, 并与 SnS<sub>2</sub> 纳米片构建了异质结构(SnS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> QDs), 图 3(d) 是其异质结的光催化活性示意图。为评估其光催化性能,对所制备的材料进行亚甲基蓝(MB)的光催化应用测试。图 3(e) 是异质结的吸收光谱,可以看到吸收峰的强度随着辐照时间的增加而降低,表明 MB 随着时间的推移而被降解, 120 min 后, 几乎 95.0% 的 MB 被降解。图 3(f) 是光降解效率图, 大约 10 min 后, 约 87.0% 的 MB 染料被降解, 120 min 后, MB 分子几乎被完全分解, 表明 SnS<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> QDs 优异的光催化性能。Zhang 等人<sup>[23]</sup>通过低温介导液相超声制备纳米片和量子点(MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、石墨烯), 并将其自组装, 形成 QDs 修饰的纳米片 0D/2D 同质结构, 进行电催化水解反应(HER) 方面的研究。图 3(g) 和(h) 分别为 QDs 修饰的纳米片 0D/2D 同质结构得到极化曲线和 Tafel 图, 可以看出量子点修饰的 0D/2D 同质结构表现出极大的 HER 活性, 相应的 Tafel 斜率为 75 dec<sup>-1</sup>、73 dec<sup>-1</sup> 和 63 mV dec<sup>-1</sup>。操作稳定性也是 HER 电催化剂的重要指标, 图 3(i) 显示了三种 QDs 修饰的纳米片 0D/2D 同质结构在初始状态和经过 2000 个循环后的极化曲线。极化曲线的变化几乎可以忽略不计, 说明其具有良好的催化稳定性。



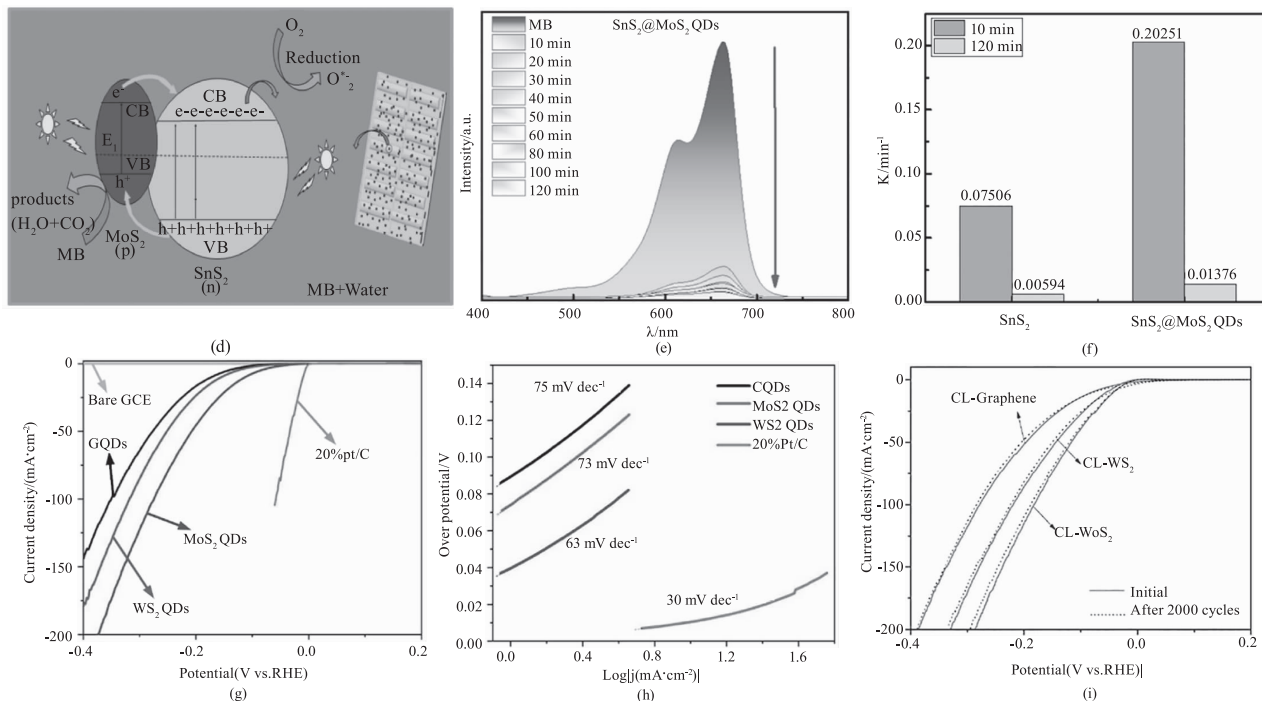


图3 金属硫化物量子点的催化应用

Fig. 3 The catalytic applications of metal sulfide QDs

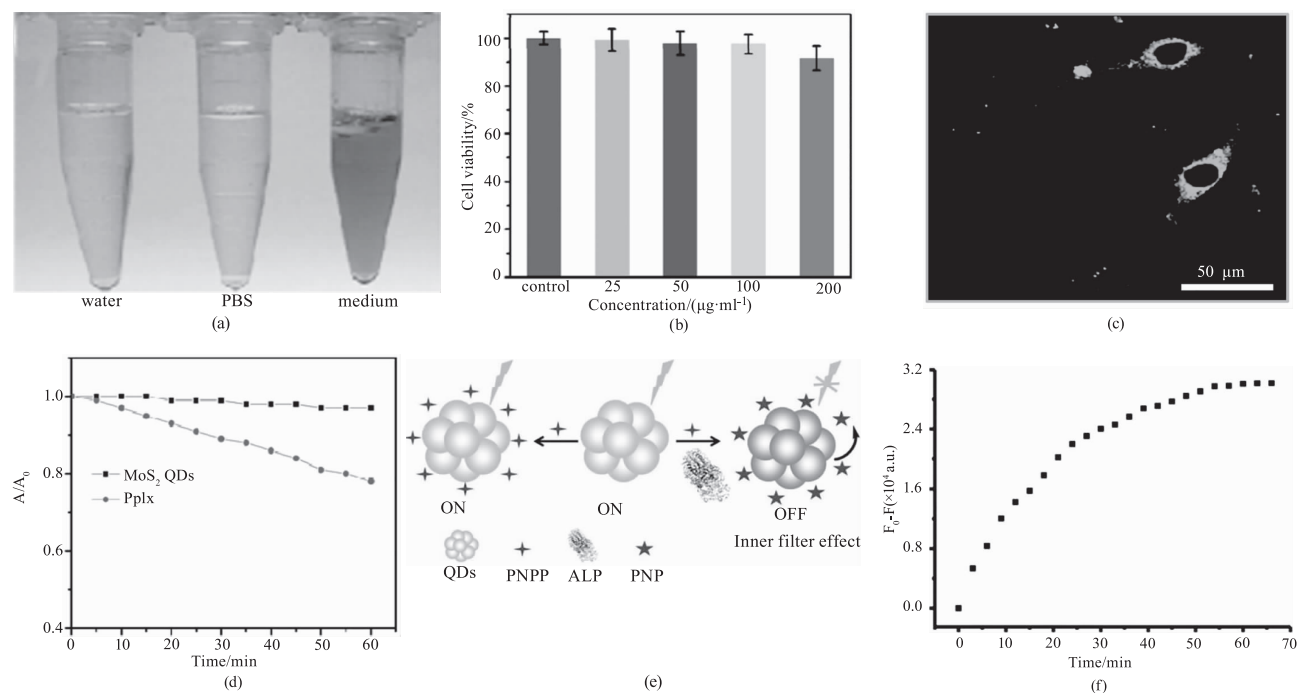
表1 超声法制备金属硫化物量子点

Tab. 1 Preparation of metal sulfide QDs by ultrasonic method

Materials	Dispersants	Ultrasonic Conditions	Centrifugal Speed	Size/nm	Absorption Wavelength/nm	Year	Ref.	
TaS <sub>2</sub> QDs	NMP	210 W/4 h	7000 r/25 min	1.4	195 ~ 520	2020	[21]	
	NMP	/	12000 r/20 min	3 ~ 6	300 ~ 800	2020	[20]	
MoS <sub>2</sub> QDs	NMP	250 W/3h	2000 r/5 min	3.9	250 ~ 800	2015	[26]	
	NMP	3.5 h/277K 以下	5500 r/90 min	2.5	300 ~ 800	2014	[27]	
	NMP	8 h	/	3.5	350 ~ 700	2015	[28]	
	NMP	4 h + 1 h (Probe sonication)	8000 r/30 min	3.69	290 ~ 400	2015	[29]	
	NMP	10 h	10000 r/5 min	4.75	300 ~ 800	2017	[30]	
	DI	/	2 h	16000 r/90 min	4.68	300 ~ 800	2020	[31]
			5 min/8 h/32 h/48 h	8000 r/15 min	2 ~ 15	200 ~ 800	2018	[32]
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	/	24 h	4500 r/1 h	3.4	/	2019	[33]
			200 W	/	3.5	200 ~ 700	2015	[34]
	DFM	/	500 W/4.0 h	12000 r/30 min	5	200 ~ 600	2022	[35]
	NaOH + Ethanol	/	580 W/10 h	/	2.89	200 ~ 800	2018	[36]
	IPA : DI (1 : 1)	/	2 h	4000 r/10 min	1.8	/	2020	[23]
			/	6000 r/30min	1.8	/	2017	[24]
	IPA : DI (7 : 3)	/	24 h/25 °C	10000r/30 min	4	/	2019	[37]
	TBA + Ethanol/Water	/	/	11000 r/10 min	14.7	200 ~ 500	2016	[38]
EG	/	/	/	5 ~ 10	300 ~ 800	2016	[39]	
WS <sub>2</sub> QDs	NMP	150 W/6 h	7000 r/20 min + 12000 r/40 min	3	300 ~ 800	2017	[40]	
	NMP	/	10000 r	2.4	250 ~ 750	2016	[41]	
	Water : Ethanol (7 : 3)	300 W/3 h/5 °C	12000 r/30 min	5	250 ~ 750	2017	[42]	
SnS <sub>2</sub> QDs	Ethanol	48 h/90 min	11000 r/40 min	3.2	300 ~ 800	2017	[25]	
SnS QDs	NMP	3 ~ 4 h	/	/	/	2022	[43]	
CdS QDs	Ethylenediamine	40 min/65 °C	/	2 ~ 5.6	250 ~ 800	2018	[44]	

### 3.2 生物应用

近年来,纳米技术已成为医学领域的一大热点,为医学领域的研究提供了新的思路。金属硫化物量子点具有很多独特的物理和化学性质,使其在生物成像、细胞标记、药物递送等<sup>[45-46]</sup>方面具有广泛的应用前景。Dong 等人<sup>[38]</sup>研究了具有优异荧光特性的 MoS<sub>2</sub> QDs 在生物成像中的应用。首先探索 MoS<sub>2</sub> QDs 的稳定性,如图 4(a)所示,MoS<sub>2</sub> QDs 在水、高盐浓度的 PBS 和细胞培养基中保存两周后的照片,图中没有观察到明显的沉淀物,表明 MoS<sub>2</sub> QDs 具有良好的稳定性。图 4(b)和(c)分别是以 HeLa 细胞为模型来评估所制备 MoS<sub>2</sub> QDs 的体外细胞毒性和 800 nm 激发下的细胞成像。结果表明,当 MoS<sub>2</sub> QDs 的浓度为 15 ~ 100 μg/ml 时,没有观察到对 MoS<sub>2</sub> QDs 转染的 HeLa 细胞有明显的细胞毒性。在 200 μg/mL 时,出现了细胞活力的轻微下降,表明其良好的生物相容性。在 800 nm 的激发下,HeLa 细胞内的绿色区域显示 MoS<sub>2</sub> QDs 成功地穿过细胞膜,表明其在上转换生物成像方面的巨大潜力。此外,还研究了 MoS<sub>2</sub> QDs 在光动力疗法中的潜在应用,图 4(d)是 MoS<sub>2</sub> QDs 和原卟啉 IX(PpIX,一种经典的光敏剂)的光稳定性比较,在 500 W 的氙灯下照射 60 min 后,没有观察到 MoS<sub>2</sub> QDs 的明显下降,而 PpIX 的吸收率下降了 22%,这表明了 MoS<sub>2</sub> QDs 的高光稳定性。Zhong 等人<sup>[36]</sup>报道了一种基于内滤效应(IFE)的 MoS<sub>2</sub> QDs 检测碱性磷酸酶(ALP)活性的方法,图 4(e)是其工作原理图。为了证明上述基于 IFE 的传感检测,研究了 ALP 对 MoS<sub>2</sub> QD 在 500 nm 处荧光强度的影响,图 4(f)是不同反应时间下 ALP 对 MoS<sub>2</sub> QDs 的荧光强度变化,图 4(g)是 F<sub>0</sub>-F 与 ALP 浓度之间的线性关系(F<sub>0</sub>和 F 分别是没有 ALP 和有 ALP 时 MoS<sub>2</sub> QDs 的荧光强度)。实验结果表明,随着时间的推移,MoS<sub>2</sub> QDs 的荧光强度逐渐增加,而当 ALP 浓度增加时,MoS<sub>2</sub> QDs 的荧光响应则逐渐减弱。在 ALP 活性范围为 0 ~ 5 U/L 内,具有良好的线性关系,其校准函数为  $F_0 - F = 5.370 \times 10^4 C + 378.8$  (其中 C 为 U/L),相关系数为 0.9919。为了证明 MoS<sub>2</sub> QDs 在生物成像应用中的潜力,该团队在活细胞中评估了这种基于 IFE 的 ALP 荧光传感测定的性能。图 4(h)是 MCF-7 细胞与不同浓度的 MoS<sub>2</sub> QDs 培养 12 h 和 24 h 后的存活率。可以看到,MoS<sub>2</sub> QDs 在活细胞中展示了良好的生物相容性和低细胞毒性,在生物成像应用中有巨大的潜力。Hao 等人<sup>[20]</sup>通过超薄切割技术和超声技术制备出多种二维金属化合物的量子点,并利用共聚焦荧光显微镜对其进行了生物成像实验(以 MoS<sub>2</sub> QDs 为例),如图 4(i)所示,在孵育 10 h 后,观察到细胞中的绿色荧光,表明其在没有任何其他偶联的情况下被 HeLa 细胞成功内化。这个结果表明所制备的金属化合物量子点可以作为有前途、低毒、生物相容性好、细胞渗透性良好的荧光标记剂,并用于体外成像。



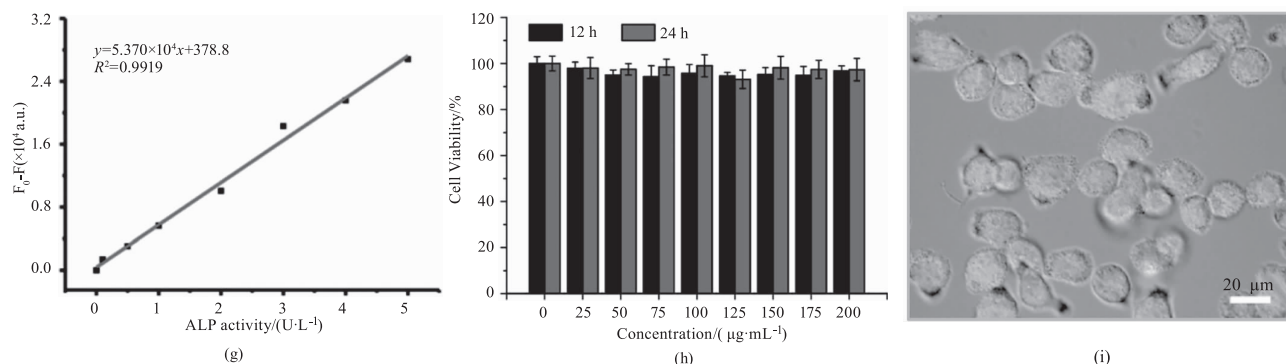


图4 金属硫化物量子点的催化应用

Fig. 4 The biological applications of metal sulfide QDs

#### 4 结论与展望

在纳米技术领域,因在电子、催化和生物传感等广泛应用中的优异性能,金属单质和金属化合物材料在过去几年中得到了深入研究。其中,量子点被认为是最有吸引力的材料,它以其独特的性质和优异的性能引起了人们的广泛兴趣,在生物成像、智能手机、超轻电缆(飞机和卫星)、透明触摸屏、电池、超薄柔性显示器、超级电容器、晶体管和超级电容器等方面都具有巨大潜力。超声法是一种制备量子点的有效方法,具有操作简单、成本低廉、尺寸可控、环境友好、易于批量生产等优点。虽然,也存在一些问题和挑战,如分散剂不容易选择,容易出现团聚问题;超声剥离过程中会输入大量能量,容易造成高温和高压的环境,对量子点的质量和稳定性产生影响。因此,可以优化超声剥离的工艺参数,如超声功率、超声时间、温度等,以获得尺寸相近、分散均匀的量子点;可以使用表面活性剂、聚合物等稳定剂来调节量子点的表面性质,并提高其分散性和稳定性。也可以探索新的合成方法和技术,将两种或多种不同方法组合,如回流预处理介导的超声法;溶剂热处理与超声剥离结合制备量子点;利用液氮低温预处理技术,以及多次的超声剥离,都可以提高量子点的产率、粒度和分散性。总之,关于超声法制备金属单质及金属化合物量子点和应用研究已有较多的报道,未来随着量子点在光电学、生物医学、信息存储等领域的广泛应用,超声剥离制备量子点的研究将进一步深入。借助新材料的开发、新工艺的应用和多学科的交叉,超声剥离制备量子点将迎来更加广阔的发展前景。

#### 参考文献:

[1] Hu Long, Zhao Qian, Huang Shujuan, et al. Flexible and

efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):466-466.

- [2] Francesco Meinardi, Annalisa Colombo, Kirill A Velizhanin, et al. Large-area luminescent solar concentrators based on 'Stokes-shift-engineered' nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(5):392-399.
- [3] Xin Tang, Matthew M. Ackerman, Menglu Chen, et al. Dual-band infrared imaging using stacked colloidal quantum dot photodiodes [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4):277-282.
- [4] Xu Leimeng, Li Jianhai, Cai Bo, et al. A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature communications*, 2020, 11(1):3902.
- [5] Gao Fei, Yang Weiqiang, Liu Xiuling, et al. Highly stable and luminescent silica-coated perovskite quantum dots at nanoscale-particle level via nonpolar solvent synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407:128001.
- [6] Xue Qi, Zhang Huijie, Zhu Minshen, et al. Photoluminescent  $Ti_3C_2$  MXene quantum dots for multicolor cellular imaging [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(15):1604847.
- [7] Park Y S, Roh J, Diroll B T, et al. Colloidal quantum dot lasers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(5):382-401.
- [8] Chen Xingfan. Study on preparation and optical properties of selenide quantum dots and their polymer nanocomposite films [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2022. (in Chinese)
- 陈星帆. 硒化物量子点及其聚合物纳米复合薄膜的制备与光学性质研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2022.
- [9] Calabro R L, Yang Dongsheng, Kim D Y. Controlled nitrogen doping of graphene quantum dots through laser abla-

- tion in aqueous solutions for Photoluminescence and electrocatalytic applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(11): 6948 – 59.
- [10] Kalita H, Palaparthi V S, Baghini M S, et al. Electrochemical synthesis of graphene quantum dots from graphene oxide at room temperature and its soil moisture sensing properties [J]. *Carbon*, 2020, 165: 9 – 17.
- [11] Palankar R, Medvedev N, Rong A, et al. Fabrication of quantum dot microarrays using electron beam lithography for applications in analyte sensing and cellular dynamics [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(5): 4617 – 28.
- [12] Li Mengying, Ge Yingxin, Chen Qifan, et al. Hydrothermal synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by adjusting precursors' concentration and their conjunction with BSA as biological fluorescent probes [J]. *Talanta*, 2007, 72(1): 89 – 94.
- [13] Zheng Jingxia, Liu Xinghua, Yang Yongzhen, et al. Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white light-emitting diodes [J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(3): 276 – 88. (in Chinese)  
郑静霞, 刘兴华, 杨永珍, 等. 淀粉基荧光碳点的快速绿色制备及其在白光 LED 中的应用 [J]. *新型炭材料*, 2018, 33(3): 276 – 88.
- [14] Kwon W, Lee G, Do S, et al. Size-controlled soft-template synthesis of carbon nanodots toward versatile photoactive materials [J]. *Small*, 2014, 10(3): 506 – 13.
- [15] Lin Liping, Rong Mingcong, Lu Sisi, et al. A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 1872 – 8.
- [16] Wang Jing, Fan Saiying, Xia Yi, et al. Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120919.
- [17] Kufer Dominik, Nikitskiy Ivan, Lasanta Tania, et al. Hybrid 2D-0D MoS<sub>2</sub>-PbS quantum dot photodetectors [J]. *Advanced materials*, 2015, 27(1): 176 – 80.
- [18] Wenjia Zhou, Yuequn Shang, F Pelayo García de Arquer, et al. Solution-processed upconversion photodetectors based on quantum dots [J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(5): 251 – 258.
- [19] Matea Cristian T, Mocan Teodora, Tabaran Flaviu, et al. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2017, 12: 5421 – 5431.
- [20] Hao Yang, Su Wen, Hou Lingxiang, et al. Monolayer single crystal two-dimensional quantum dots via ultrathin cutting and exfoliating [J]. *Science China Materials*, 2020, 63(6): 1046 – 1053. (in Chinese)  
郝阳, 宿雯, 侯凌翔. 超薄切片与剥离制备单层单晶二维量子点 [J]. *中国科学. 材料科学*, 2020, 63(6): 1046 – 1053.
- [21] Zhou Liangliang, Sun Chuli, Li Xueming, et al. Tantalum disulfide quantum dots: preparation, structure, and properties [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2020, 15(1): 20.
- [22] Zhang Xiao, Lai Zhuangchai, Liu Zhengdong, et al. A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(18): 5425 – 5428.
- [23] Zhang Jianfang, Zhu Tianyu, Wang Yan, et al. Self-assembly of 0D/2D homostructure for enhanced hydrogen evolution [J]. *Materials Today*, 2020, 36: 83 – 90.
- [24] Wang Yan, Liu Yang, Zhang Jianfang, et al. Cryo-mediated exfoliation and fracturing of layered materials into 2D quantum dots [J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): e1701500-e1701500.
- [25] Fu X, Ilanchezhian P, Mohan Kumar G, et al. Tunable UV-visible absorption of SnS<sub>2</sub> layered quantum dots produced by liquid phase exfoliation [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(5): 1820 – 1826.
- [26] Xu Shengjie, Li Dian, Wu Peiyi. One-Pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(7): 1127 – 36.
- [27] Gopalakrishnan D, Damien D, Shaijumon M M. MoS<sub>2</sub> Quantum Dot-interspersed exfoliated MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(5): 5297 – 5303.
- [28] Wu Jingyuan, Zhang Xiaoyang, Ma Xiaodan, et al. High quantum-yield luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots with variable light emission created via direct ultrasonic exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(115): 95178 – 95182.
- [29] Ali J, Siddiqui G U, Choi K H, et al. Fabrication of blue luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots by wet grinding assisted co-solvent sonication [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169: 342 – 347.
- [30] Wan Jun, Du Xiao, Liu Enzhou, et al. Z-scheme visible-light-driven Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticle @ MoS<sub>2</sub> quantum dot/few-layered MoS<sub>2</sub> nanosheet heterostructures with high ef-



- iciency and stability for photocatalytic selective oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345: 281 – 294.
- [31] Khabiri G, Aboraia A M, Omar S, et al. The enhanced photocatalytic performance of SnS<sub>2</sub>@ MoS<sub>2</sub> QDs with highly-efficient charge transfer and visible light utilization for selective reduction of methylene-blue [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(47): 475602.
- [32] Sunitha A P, Praveen P, Jayaraj M K, et al. Upconversion and downconversion photoluminescence and optical limiting in colloidal MoS<sub>2</sub> nanostructures prepared by ultrasonication [J]. *Optical Materials*, 2018, 85: 61 – 70.
- [33] Ke Sunkui, Lai Youlin, Li Lihuang, et al. Molybdenum disulfide quantum dots attenuates endothelial-to-mesenchymal transition by activating TFEB-mediated lysosomal biogenesis [J]. *ACS Biomater Sci. Eng.*, 2019, 5(2): 1057 – 1070.
- [34] Dai Wenhao, Dong Haifeng, Fugetsu B, et al. Tunable fabrication of molybdenum disulfide quantum dots for intracellular MicroRNA detection and multiphoton bioimaging [J]. *Small*, 2015, 11(33): 4158 – 4164.
- [35] Zhang Mingliang, Duo Fangfang, Lan Jihong, et al. Decoration engineering induced MoS<sub>2</sub> QDs/BiOBr heterostructures for significantly enhancing visible light photocatalytic capability for the organic dyes and antibiotics removal [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583.
- [36] Zhong Yaping, Xue Fengfeng, Wei Peng, et al. Water-soluble MoS<sub>2</sub> quantum dots for facile and sensitive fluorescence sensing of alkaline phosphatase activity in serum and live cells based on the inner filter effect [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21298 – 21306.
- [37] Liu Yang, Liang Chenglu, Wu Jingjie, et al. Reflux pretreatment-mediated sonication: a new universal route to obtain 2D quantum dots [J]. *Materials Today*, 2019, 22: 17 – 24.
- [38] Dong Haifeng, Tang Songsong, Hao Yansong, et al. Fluorescent MoS<sub>2</sub> quantum dots: ultrasonic preparation, Up-conversion and down-conversion bioimaging, and photodynamic therapy [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(5): 3107 – 3114.
- [39] Nguyen T P, Sohn W, Oh J H, et al. Size-dependent properties of two-dimensional MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(18): 10078 – 10085.
- [40] Zhou Liyan, Yan Shancheng, Wu Han, et al. Facile sonication synthesis of WS<sub>2</sub> quantum dots for photoelectrochemical performance [J]. *Catalysts*, 2017, 7(1): 18.
- [41] Long Hui, Tao Lili, Chiu Chunpang, et al. The WS<sub>2</sub> quantum dot: preparation, characterization and its optical limiting effect in polymethylmethacrylate [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(41): 414005.
- [42] Bayat A, Saievar-Iranizad E. Synthesis of blue photoluminescent WS<sub>2</sub> quantum dots via ultrasonic cavitation [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 185: 236 – 240.
- [43] Modi K H, Pataniya P M, Patel V, et al. Self-powered photodetector functionalized by SnS quantum dots [J]. *Optical Materials*, 2022, 129.
- [44] Kadeer K, Tursun Y, Dilinuer T, et al. Sonochemical preparation and photocatalytic properties of CdS QDs/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 3D heterojunction [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13797 – 13805.
- [45] Hu Lianzhe, Zhang Qian, Gan Xiaoyan, et al. Switchable fluorescence of MoS<sub>2</sub> quantum dots: a multifunctional probe for sensing of chromium (VI), ascorbic acid, and alkaline phosphatase activity [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(28): 7551 – 7557.
- [46] Zhang Jie, Wang Jie, Yan Tong, et al. InP/ZnSe/ZnS quantum dots with strong dual emissions: visible excitonic emission and near-infrared surface defect emission and their application in in vitro and in vivo bioimaging [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(41): 8152 – 8160.