

DOI: 10.12086/oe.2024.230319

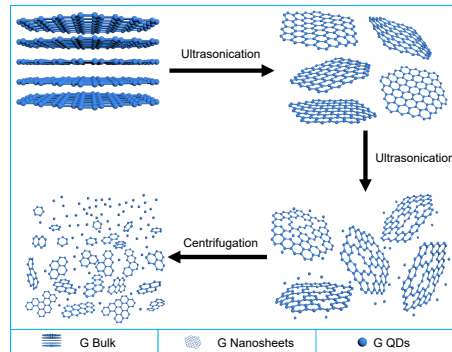
超声法制备非金属及其化合物量子点研究进展

张泰玮^{1,2,3}, 胡坤^{1,2,3}, 李国彬^{1,2,3}, 杨奥^{1,2,3},
夏溢坪^{1,2,3}, 李学铭^{1*}, 唐利斌^{2,3*}, 杨培志¹

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) 晶粒直径在 1~20 nm 之间, 是一种零维的纳米材料, 具有尺寸可调、激发光谱宽、高量子效率、宽波长范围、光化学稳定性高、不易光解等优异的光学特性。当量子点的尺寸接近或小于激子波尔半径时, 原有的连续能带结构量子化, 其性质也发生显著变化, 表现出优异的光电性能。本综述介绍了量子点的制备方法, 其中, 超声法作为一种常见的“自上而下”方法, 因操作简单、对环境友好等优点被广泛使用。首先, 概述了利用超声法制备非金属和非金属化合物量子点的机理和表征技术, 并分析了分散剂、超声功率和时间等因素对其尺寸及形貌的影响。随后, 对超声法制备的非金属和非金属化合物量子点在激光器、太阳能电池等领域的应用展开了讨论, 并针对目前研究存在的一些挑战和难题, 提出了自己的观点和见解。最后, 对超声法制备非金属单质及非金属化合物量子点进行了总结和展望。

关键词: 量子点; 纳米材料; 超声法; 非金属单质; 非金属化合物

中图分类号: O472+.3

文献标志码: A

张泰玮, 胡坤, 李国彬, 等. 超声法制备非金属及其化合物量子点研究进展 [J]. 光电工程, 2024, 51(4): 230319

Zhang T W, Hu K, Li G B, et al. Research progress in the quantum dots of nonmetals and their compounds prepared by ultrasonic method[J]. *Opto-Electron Eng*, 2024, 51(4): 230319

Research progress in the quantum dots of nonmetals and their compounds prepared by ultrasonic method

Zhang Taiwei^{1,2,3}, Hu Kun^{1,2,3}, Li Guobin^{1,2,3}, Yang Ao^{1,2,3}, Xia Yiping^{1,2,3}, Li Xueming^{1*},
Tang Libin^{2,3*}, Yang Peizhi¹

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

²Kunming Institute of Physics, Kunming, Yunnan 650223, China;

³Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming, Yunnan 650223, China

收稿日期: 2023-12-29; 修回日期: 2024-03-23; 录用日期: 2024-03-25

基金项目: 云南省科技厅科技人才与平台计划项目 (202205AC160026); “春城计划”高层次人才引进培养工程 (2022SCP005)

*通信作者: 李学铭, lxmscience@163.com; 唐利斌, scitang@163.com。

版权所有©2024 中国科学院光电技术研究所

Abstract: Quantum dots (QDs), with diameters ranging from 1 to 20 nm, are zero-dimensional nanomaterials. They possess excellent optical properties, including size tunability, broad excitation spectra, high quantum efficiency, wide wavelength range, high photostability, and low photolysis. When the size of QDs approaches or becomes smaller than the exciton Bohr radius, the original material's continuous band structure undergoes quantization, leading to significant changes in properties and exhibiting outstanding optoelectronics performance. This review introduces the preparation methods of QDs, among which the ultrasonic method, as a common "top-down" method, is widely used because of its advantages of simple operation and environmental friendliness. Firstly, the mechanism and characterization techniques of non-metal and non-metallic compound QDs prepared by the ultrasonic method were prepared, and the effects of dispersants agent, ultrasonic power, and time on their size and morphology were analyzed. Subsequently, the application of non-metal and non-metallic compounds QDs prepared by the ultrasonic method in laser, solar cell, and other fields is discussed. The challenges and issues in current research are addressed, and personal perspectives and insights are provided. Finally, the prospect is given.

Keywords: quantum dots; nanomaterials; ultrasonic method; non-metal; non-metallic compound

1 引言

量子点 (Quantum dots, QDs) 是一种尺寸比激子玻尔半径小的零维半导体材料, 具有不同于块状材料的电学和光学特性; 通常呈球形, 其直径在 1~20 nm 之间, 因自身受到势垒的约束, 内部的载流子不能自由移动, 导致连续的能带结构变成分立能级结构, 从而表现出不同于体材料的特性, 如小尺寸效应、量子限域效应、表面效应以及宏观量子隧道效应等。由于 QDs 可以通过改变尺寸的大小来控制其荧光发射光谱, 且具有良好的光稳定性、较宽的激发谱和发射谱、较大的斯托克斯位移、生物相容性好及荧光寿命长等特点, 其被广泛应用于生物成像、光波导、太阳能电池、太阳能聚光器、示波器、发光二极管等^[1-9]。

一般来说, QDs 的制备方法可以分为“自上而下”和“自下而上”。“自上而下”的方法通过对微观的材料结构进行化学或物理切割程序来形成 QDs, 包括电弧放电^[10]、激光烧蚀/钝化^[11-13]、电化学合成^[14,15]、化学氧化^[16]和物理超声剥离^[17]。这些技术常见代表是碳纳米管和石墨。“自上而下”合成 QDs 有更高的可控性和可扩展性, 使其在制备定制化、大规模应用的 QDs 材料方面具有优势。在自下而上的方法中, 碳点是在一定条件下从合适的分子前体转化而来, 例如水热法^[18]和微波/超声波照射^[19,20], 其中前体对材料的要求较低。除此外, 还有其他制备方法, 包括模板法、热解法以及湿化学法等^[21-23]。这些方法能够精确地控制 QDs 的尺寸, 同时能有效地降低 QDs 的缺陷, 但是由于合成工艺繁琐, 需要的前驱体要求也较高, 因此不适于工业化生产。而自上而下的超声剥离技术因

操作简单、对环境友好等优点被广泛使用, 其主要通过声空化在溶液中形成、生长、收缩气泡, 再经过多次周期性的震荡以及强超声波的作用, 使得气泡高速破裂, 释放出巨大的能量, 并伴随着强烈的冲击力, 制备出小尺寸的纳米级颗粒。

本文将着重阐述超声法制备不同非金属 QDs 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

超声法是液相剥离法中常用的辅佐方法, 在超声波作用下, 液相介质发生膨胀, 产生空泡, 产生高压、高温、强机械效应。该方法将原料粉末分散在含有表面活性剂的溶液中, 通过超声剥离、离心、过滤等步骤。液相剥离法是最早由 Nicolosi 等人^[24]提出的, 利用这种剥离技术可以获得高质量的二维纳米材料, 如石墨烯、二硫化钼、黑磷和氮化硼等。这种方法所制得的二维纳米材料物理性能优良, 可与微机械剥离、CVD 等工艺相比^[25-29]。除了超声的机械能对层状材料剥离效果有影响, 溶剂的表面能也是影响剥离效率的主要因素。2008 年, Nicolosi 等人^[24]首次在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中超声处理石墨粉, 获得石墨烯分散液, 通过各种表征证明该方法制备出了单层、双层以及多层无缺陷的石墨烯。Zhao 等人^[30]在挥发性溶剂异丙醇 (IPA) 水溶液中, 在水浴超声条件下, 通过剥离辉钼矿制备了二维 MoS₂ 纳米材料。Datta 等人^[31]使用液相剥离法在乙醇溶液中剥离出 α -MoO₃ 纳米片, 来探索其在碱性条件下的析氢反应

(HER) 性能。因此, 在不同表面能的溶剂中进行超声处理, 可以有效地剥离二维材料。图 1 是超声法制备石墨烯量子点 (G QDs) 的机理图。通常, 液相剥离法除了用来分离二维层状材料, 还可以用来制备 QDs, 但它通常存在尺寸分布宽和产量相对低的问题。为此, 研究人员先将大块颗粒进行充分的粉碎, 然后在合适的溶剂中用超声波对粉末进行分散, 以防止发生团聚, 从而提高 QDs 的产率。

3 超声法制备非金属单质及非金属化合物量子点

3.1 元素半导体

元素半导体 (Element semiconductor) 是由单一化学元素构成的半导体材料。它们处于 III 族 - VII 族的金属与非金属的交界处。元素半导体由单一元素组成, 故在纯度、结构完整性和均匀性方面都优于其他材料, 制造工艺和应用都较为成熟。其中应用最广的为石墨烯、黑磷、硅、锗和硒等。近年来, 研究人员通过超声法成功制备了许多非金属元素半导体量子点, 部分研究成果列举在表 1 中^[32-68]。研究表明, 分散剂、超声功率和反应时间等因素对非金属元素半导体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 QDs 具有不同的尺寸大小和光学性质。此外, 超声功率和时间以及离心速度和时间

等工艺参数的不同选择也会对 QDs 的尺寸分布产生影响。在应用研究中, 选择尺寸均匀且吸收强度高的 QDs 至关重要, 这可以突出其独特的光学性质和应用优势。因此, 深入研究 QDs 在不同条件下的性能表现, 并探究其结构与性质之间的关系, 将有助于进一步发挥其在应用和开发方面的潜力。总的来说, 表 1 中提供的数据为制备 QDs 的研究提供了有价值的参考。然而, 在实际应用中, 根据实验需求和条件进行合理的优化以获得最佳的制备方案和 QDs 性质是必要的。

近年来, 一种层状半导体材料黑磷 (BP) 以其独特的结构和强光电性能, 成为二维材料研究的新焦点。由于块状的 BP 是由微弱的范德华力相互作用堆积在一起的, 机械剥离法已被成功地用于制备单层和少层的 BP 纳米片。BP 的带隙与层数相关, 随着其厚度从多层减少到单层, 它的带隙可以在 0.3 ~ 2 eV 之间进行调整。目前, 电阻式随机存取存储器 (RRAMs) 通常基于绝缘氧化物, 如二氧化钛, 但它受到开关电压以及灯丝形成的不良外部控制的限制, BP 成为构建非挥发性存储器件的新兴候选材料。Han 等人^[62] 采用液相超声法在 NMP 中制备了 BP QDs, 并将其旋涂在衬底上制备 RRAMs 器件。图 2(a) 和 2(b) 分别是 TEM 图和 HRTEM 图, 可以发现, 制备的 BP QDs 均匀分布, 尺寸均一, 晶格条纹清晰, 并进行相应的傅里叶变换 (FFT) 模式, 如图 2(c) 所示, 晶格间距

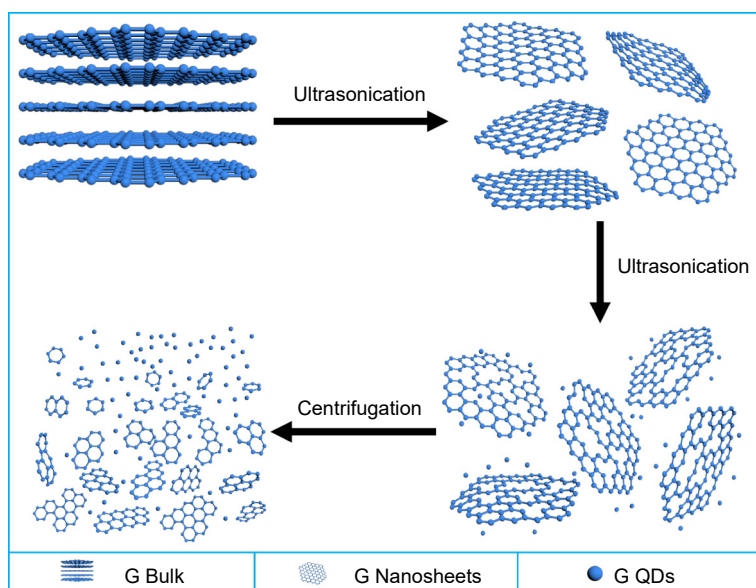


图 1 超声法制备 G QDs 的机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of G QDs prepared by the ultrasonic method

表 1 超声法制备元素半导体量子点

Table 1 Preparation of elemental semiconductor QDs by the ultrasonic method

Materials	Dispersants	Ultrasonic conditions	Size/nm	Absorption wavelength/nm	Application	Year	Ref.						
BP QDs	NMP	100 W/7 h	2	-	Electrocatalysts	2019	[53]						
		30 h	4.25	-	Heterojunctions	2021	[46]						
		10 h	3.4	350 ~ 1000	Nonlinear optics	2016	[42]						
		6 h	3.3	-	Lubrication	2022	[49]						
		200 W/3 h	4.9	300 ~ 800	Memory performance	2015	[65]						
		1200 W/3 h (Probe sonication)	2.6	400 ~ 1100	Targeted photothermal cancer therapy	2015	[37]						
		300 W/10 h (Bath sonication)	3.1	400 ~ 1000	Photothermal cancer therapy	2016	[32]						
		1200 W/4 h (Probe sonication)	2.6	-	Saturable absorber device	2017	[47]						
		300 W/12 h (Bath sonication)	2.6	-	Saturable absorber device	2017	[47]						
		200 W/3 h	3.8	250 ~ 850	Ultra-broadband saturable absorbers	2017	[36]						
	Ethanol	1200 W/3 h (Probe sonication)	5 h (Bath sonication)	600 W/6 h (Probe sonication)	300 W/10 h (Bath sonication)	6 h	1200 W/3 h (Probe sonication)	300 W/11 h (Bath sonication)	2.7	-	Resistive random access memories	2017	[62]
		200 W/15 h	2.7	200 ~ 1000	Biomedical research	2017	[67]						
		150 W/4 h	5.7	300 ~ 1500	Biological cells	2017	[66]						
		1200 W/3 h (Probe sonication)	300 W/10 h (Bath sonication)	2.8	400 ~ 900	Ultrafast photonics devices	2017	[60]					
		300 W/10 h (Bath sonication)	2.8	400 ~ 900	Efficient PA agents	2017	[39]						
		500 W/3 h	5.2	250 ~ 800	Biological cells	2017	[66]						
		40 kHz/2 h	2.82-10	-	Electron-extraction layers	2017	[64]						
		1 h	5.9	240 ~ 800	Cellular imaging	2020	[59]						
		20 W/5 h/ 5 °C	5	-	HeLa cell imaging	2017	[52]						
		100 W/30 min	10	-	FET devices	2016	[40]						
C QDs	NMP	45 W/1 h	3	200 ~ 500	Fluorescence nanoprobes	2016	[50]						
		53 kHz/10 h	3.25	190 ~ 490	UV detector	2017	[57]						
		50 W/9 h	5.8	260 ~ 700	-	2018	[45]						
		10 h	3-5	-	Sensors	2018	[33]						
	DMSO	400 W/3 h	10-30	-	-	2014	[56]						
	H ₂ SO ₄ +HNO ₃	300 W/12 h	3-5	250 ~ 450	Photocatalyst	2012	[34]						
	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	120 W/24 h	4.45	200 ~ 800	Fluorescent sensor	2020	[41]						
Se QDs	Acetonitrile	500 W/4 h	2-3	250 ~ 600	-	2019	[35]						
	NMP	500 W/4 h	2.95	200 ~ 750	-	2017	[43]						
B QDs	DI	540 W/12 h/5 °C	3	-	Anode materials	2021	[51]						
	DMF	-	7.1	200 ~ 1600	Laser	2021	[61]						
	EG	700 W/3 h/5 °C	7	200 ~ 1200	All-optical diode	2021	[44]						

0.254 nm 和 0.261 nm, 分别对应 (1 1 1) 晶面和 (0 4 0) 晶面。新型纳米材料和先进的纳米技术在癌症治疗中引起了人们的兴趣, 其中基于组织和近红外 (NIR) 辐射之间相互作用的光热疗法 (PTT) 作为传统癌症治

疗的一个有前途的替代或补充, 具有高效和创伤小的优点。在这方面, 二维材料 BP 作为一种不含金属的层状半导体, 在电子学和光电子学领域具有许多潜在的应用。通过液相剥离法来制备具有不同厚度和尺寸

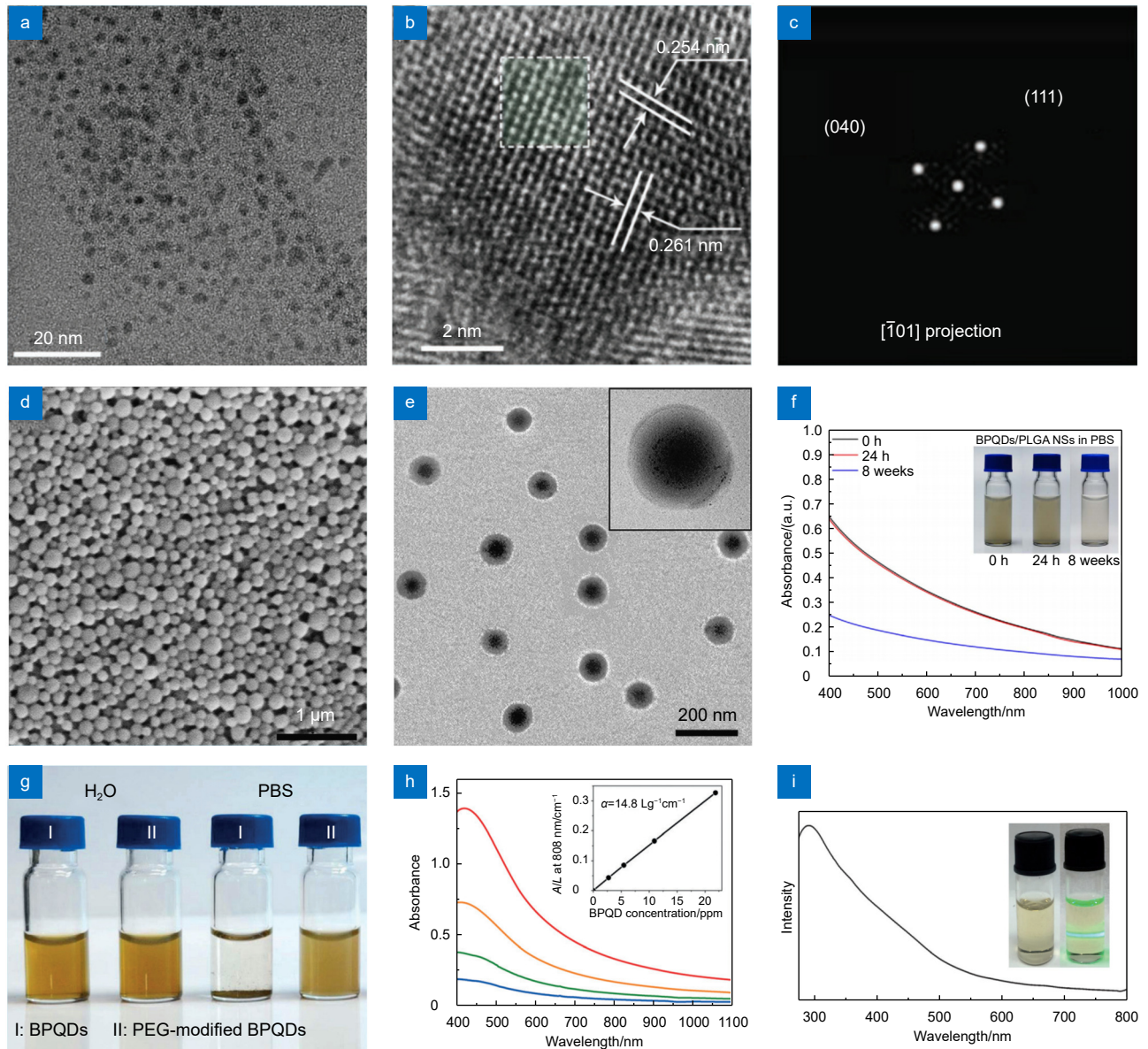


图 2 黑磷量子点的制备及表征。(a) 和 (b) 分别为 BP QD 的 TEM 图和 HRTEM 图^[62]; (c) 为 (b) 中白色高亮部分的 FFT 图^[62]; (d), (e) 和 (f) 分别为 BP QDs/PLGA NSs 的 SEM 图、TEM 图和其在 PBS 中分散 0 h、24 h 和 8 周的吸收光谱^[32];

(g) 和 (h) 分别为水或 PBS 溶液中的 BP QDs (I) 与 PEG 修饰 (II) 的照片和不同浓度的 PEG 修饰的 BP QDs 分散在水溶液中的吸收光谱^[37]; (i) BP QDs 的紫外-可见吸收光谱^[65]

Fig. 2 Preparation and characterisation of BP QDs. (a) and (b) TEM and HRTEM images of the BP QD, respectively^[62]; (c) FFT pattern of the white highlights in (b)^[62]; (d), (e) and (f) are the SEM and TEM images of BP QDs/PLGA NSs and the absorption spectra dispersed in PBS for 0 h, 24 h and 8 weeks, respectively^[32]; (g) and (h) are the pictures of BP QDs (I) and PEG modified (II) in water or PBS solution, respectively, and the absorption spectra of different concentrations of PEG modified BP QDs dispersed in water solution^[37];

(i) Ultraviolet visible absorption spectrum of BP QDs^[65]

的 BP 纳米片, 特别是尺寸超小的 BP QDs, 其具有近红外消光系数大, 光热转换效率高和细胞毒性小的特点, 可用于生物成像和光热疗法。Shao 等人^[32]用一种乳化方法处理负载有 BP QDs 的聚(乳酸-甘醇酸) (PLGA), 以生产可生物降解的 BP QDs/PLGA 纳米球, 图 2(d) 是 BP QDs/PLGA NSs 扫描电子显微镜

(SEM) 图, 可以看出 BP QDs/PLGA NSs 的高产合成, 具有光滑表面的均匀球形形状, 图 2(e) 是 TEM 图, 插图可以看到 BP QDs/PLGA NSs 的内部结构, 大量 BP QDs 被整合到每个纳米球中, 被保护起来。在 37 °C 的水平振荡器中研究了 BP QD 和 BP QD/PLGA NSs 在磷酸盐缓冲盐水 (PBS) 中的生物降解特性, 图 2(f)

是 BP QDs/PLGA NSs 在 PBS 中分散 0 h、24 h 和 8 周的吸收光谱, 插图是相应照片。可以看出 BP QDs/PLGA NSs 的吸收性能在 8 周后明显降低。说明 BP QD/PLGA NSs 具有良好的生物可降解性, 可用于纳米医学和药物传递等应用。基于 BP QDs 的光学特性, Sun 等人^[37] 采用探针超声和水浴超声相结合的液相超声剥离法在 NMP 中合成 BP QDs, 通过聚乙二醇 (PEG) 进行表面修饰, 使 BP QDs 在生理介质中的稳定性得到加强, 图 2(g) 是分散在水和 PBS 溶液中的 BP QDs (I) 和 PEG 修饰的 BP QDs (II) 的照片, 可以看到, 没有被 PEG 修饰的 BP QDs 出现了聚集和沉淀。图 2(h) 是不同浓度 PEG 修饰的 BP QDs 分散在水溶液中的吸收光谱图, 每一条曲线对应的悬浮液都被稀释了 2 倍, 插图是 $\lambda=808$ nm 时, 归一化的吸光度强度除以细胞的特征长度 (A/L) 得到的消光系数。图 2(i) 是 Zhang 等人^[65] 利用超声法在 NMP 中制备的 BP QDs 紫外-可见吸收光谱图, 插图是 BP QD 悬浮液和 BP QD 悬浮液的丁达尔 (Tyndall) 效应的照片, 说明超声法是一种有效制备 BP QDs 的方法, 并且得到的 BP QDs 具有紫外到近红外的吸收特性和一定的稳定性。自石墨烯^[69] 被发现以来, 由于其优异的物理和化学性能而成为最有前途的材料之一, 通过对其不断研究得出新的发现, 使得 G QDs 的合成技术得到迅速发展, 例如纳米光刻、溶剂热、微波辅助氧化切割、电化学或机械辅助化学剥离、纳米切割辅助剥离和有机合成等。然而, 这些合成方法工艺复杂、产率低、设备昂贵、条件极端 (H_2SO_4 、 HNO_3 等强酸、腐蚀剂和强氧化剂)、成本高等限制了其进一步应用。此外, 强化学物质可能会破坏石墨前体的原有结构, 并引入许多其他缺陷和基团。因此, 制定简便、绿色、经济、高效的 G QDs 大规模合成方法具有重要意义。图 3(a) 是 Lu 等人^[50] 采用超声波辅助石墨碳前驱体 (乙炔黑、纳米石墨) 在 NMP 中剥离的 G QDs 制备过程示意图。图 3(b) 是 Zdrzil 等人^[45] 通过微波膨胀和液相剥离制备低缺陷蓝色荧光 G QDs 的紫外-可见吸收光谱图, 可以看到, 吸收光谱在 Vis 区没有最大值, 但有宽的吸收范围, 这种效应可能是由 G QDs 的尺寸引起的。图 3(c) 是其在不同激发波长下的光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL) 以及激发光谱 (PLE) 图, 在激发波长为 370 nm 时, 峰值在 467 nm 处。在一些研究中, 将层状材料添加到适当的有机溶剂中, 并将其暴露于超声波中以生成纳米片, 一

般认为超声作用只作用于层状晶体而不作用于有机溶剂分子, 然而, Das 等人^[35] 证明了超声作用也会影响有机溶剂分子。他们通过超声乙腈, 制备碳量子点 (C QDs), 且得到的 C QDs 含有氮, 在紫外光下观察时显示出明亮的蓝色荧光, 并发现这些 C QDs 的浓度可以随着超声时间的增加而增加。图 3(d) 和 3(e) 分别是其 TEM 图和 HRTEM 图, 可以清晰地看到类似于石墨原子的六角形蜂窝状排列。图 3(f) 是 C QDs 以非超声乙腈为参照的紫外-可见吸收光谱, 插图是 C QDs 在日光下以及在 365 nm 紫外光激发下的荧光图像, 图 3(g) 是在不同的激发波长下激发的 C QDs 荧光的照片。

近年来, 一种基于硼量子点 (B QDs) 的低维纳米材料全光二极管引起了研究人员的注意, 具有良好非线性光学吸收性能的低维纳米材料是该领域的重要组成部分。由于 B QDs 尺寸上的优势和强大的光交互作用, 使其成为光学二极管的候选材料, Meng 等人^[44] 通过调整块状硼和各种溶剂之间的相互作用, 制备出了平均直径约为 7 nm 的 B QDs。图 3(h) 是 B QDs 的 HRTEM 图, 我们可以观察到表面有一些褶皱和凸起, 这种情况可能会影响 B QDs 的带隙和吸收。图 3(i) 是 B QDs 和 B NSs 的紫外-可见-近红外吸收光谱图, 与 B NSs 相比, B QDs 在 200 nm 到 1200 nm 之间表现出更强更广的吸收。

3.2 其他非金属化合物

二维层状材料, 如石墨烯和过渡金属二硫化物, 由于优越的特性, 吸引了广泛的关注。然而, 二维材料在暴露的环境条件容易遭受不可逆的氧化, 导致其电子和光学性能迅速退化。尽管有一些研究证明有效的钝化可以大大增强其稳定性, 但由于难以同时实现高器件性能和高稳定性, 基于二维材料的高性能器件应用很少。因此, 探索新型的材料来解决这些问题是至关重要的。

表 2 列举了近年来超声法制备非金属化合物量子点的部分研究成果^[70-77]。这些研究表明, 工艺参数对 QDs 的尺寸和分布都有影响, 包括反应时间、温度和分散剂等。在控制 QDs 尺寸方面, 超声参数和试剂选择是常用的方法。不同的参数会影响 QDs 的大小、形状、纯度和稳定性。选择合适的溶剂可以改变材料表面的化学性质, 如表面能和极性, 从而降低分子间的相互作用力, 使材料更容易剥离。因此, 超声波的机械能和溶剂的选择是影响剥离效率的关键因素。为

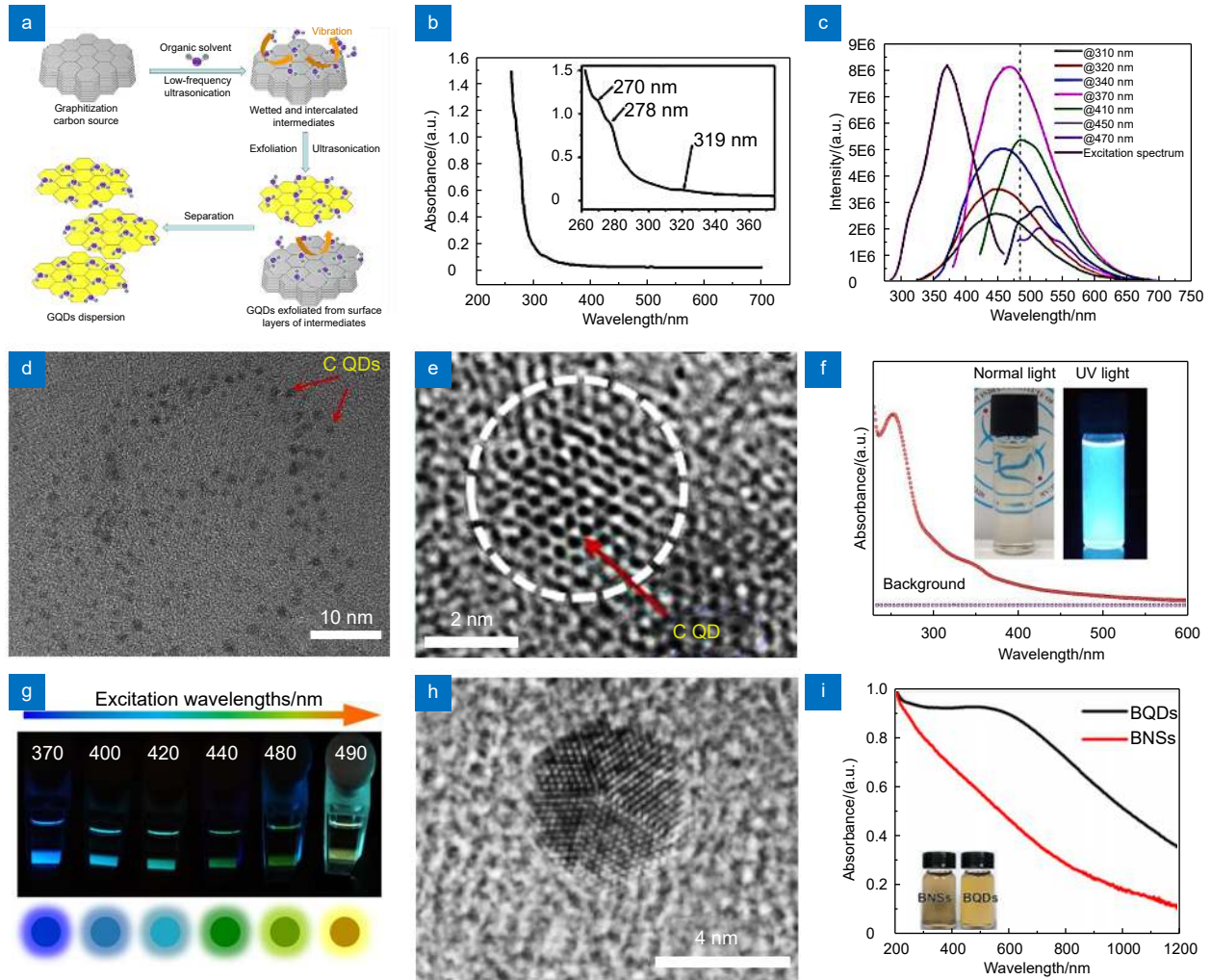


图3 元素半导体量子点制备及表征。(a) 超声剥离制备 G QDs 示意图^[50]; (b) G QDs 的紫外-可见吸收光谱图^[45]; (c) 在不同激发波长下的光致发光光谱以及激发光谱图^[45]; (d) 和 (e) 分别为 C QDs 的 TEM 图和 HRTEM 图^[35]; (f) 以非超声乙腈为溶剂背景的 C QDs 紫外-可见吸收光谱^[35]; (g) 在不同的激发波长下激发的 C QDs 荧光的照片^[35]; (h) 和 (i) 分别为 B QDs 的 HRTEM 图和紫外-可见吸收光谱图^[44]

Fig. 3 Preparation and characterization of elemental semiconductor QDs. (a) Schematic diagram of G QDs prepared by ultrasonic stripping^[50]; (b) Ultraviolet-visible absorption spectra of G QDs^[45]; (c) Photoluminescence spectra and excitation spectra at different excitation wavelengths^[45]; (d) and (e) are TEM and HRTEM images of C QDs, respectively^[35]; (f) The UV-visible absorption spectrum of C QDs dispersion along with non-sonicated acetonitrile as solvent background^[35]; (g) Photographs of C QDs fluorescence excited at different excitation wavelengths^[35]; (h) and (i) are HRTEM image and UV-vis absorption spectra of B QDs, respectively^[44]

为了实现材料的均匀分散和尺寸均一，可以选择具有不同表面能的溶剂进行液相超声剥离。此外，QDs 的尺寸调控对于其光学、电学和磁学等性质至关重要。在光催化、荧光探针、传感器等领域，QDs 展现出更强的催化、发光和敏感性能。因此，通过控制 QDs 的尺寸和分布，可以精确调控其性能和应用，进一步发挥其在科学研究和技术应用中的重要作用。

属于非金属材料的氮化硼 (BN) 作为类似于石墨烯的一类重要层状材料，由于其独特的物理特性，如独特的光学特性、良好的介电性能、高热导率和化学

稳定性，近年来吸引了越来越多的关注。无重金属量子点，如 C QDs、G QDs、BP QDs 和氮化硼量子点 (BN QDs) 等，具有独特的物理和化学特性，如良好的化学稳定性、对目标分析物的高灵敏度和选择性、低毒性、良好的生物相容性和优异的光致发光稳定性，使得它们在光催化剂、传感器、能量转换、生物成像、生物标记和药物输送等领域开辟了广泛的应用。尤其是 BN QD，其独特的结构和优异的物理和化学特性，吸引了研究人员的兴趣。图 4(a) 是超声剥离制备 BN QDs 的示意图^[73]。Li 等人^[71] 通过使用超声辅助液相

表 2 超声法制备其他非金属化合物量子点

Table 2 Preparation of other nonmetallic QDs by the ultrasonic method

Materials	Dispersants	Ultrasonic conditions	Size/nm	Emission peak/nm	Application	Year	Ref.
BN QDs	DMF	8 h	3.19	325-550	Bioimaging	2015	[71]
		8 h	3.3	300-600	Bioimaging	2013	[73]
	Ethanol/DMF/NMP	400 W/3 h	4.1/2.8/2	400-600	Fluorescent probes	2017	[70]
	H ₃ PO ₄	750 W	3-6	350-600	-	2016	[74]
BN Ds	H ₃ PO ₄	15 h	<10	300-500	UV fluorescence	2021	[72]
O-gCN QDs	DMF	200 W/30 min/2 h/1 h	6.7	400-525	Fluorescence probe	2022	[75]
BCNO QDs	H ₂ O ₂	40 kHz/3 h	10.1	350-600	Fluorescence biosensor	2018	[76]
g-C ₃ N ₄ QDs	DI	6 h	4	350-550	Bioimaging	2014	[77]

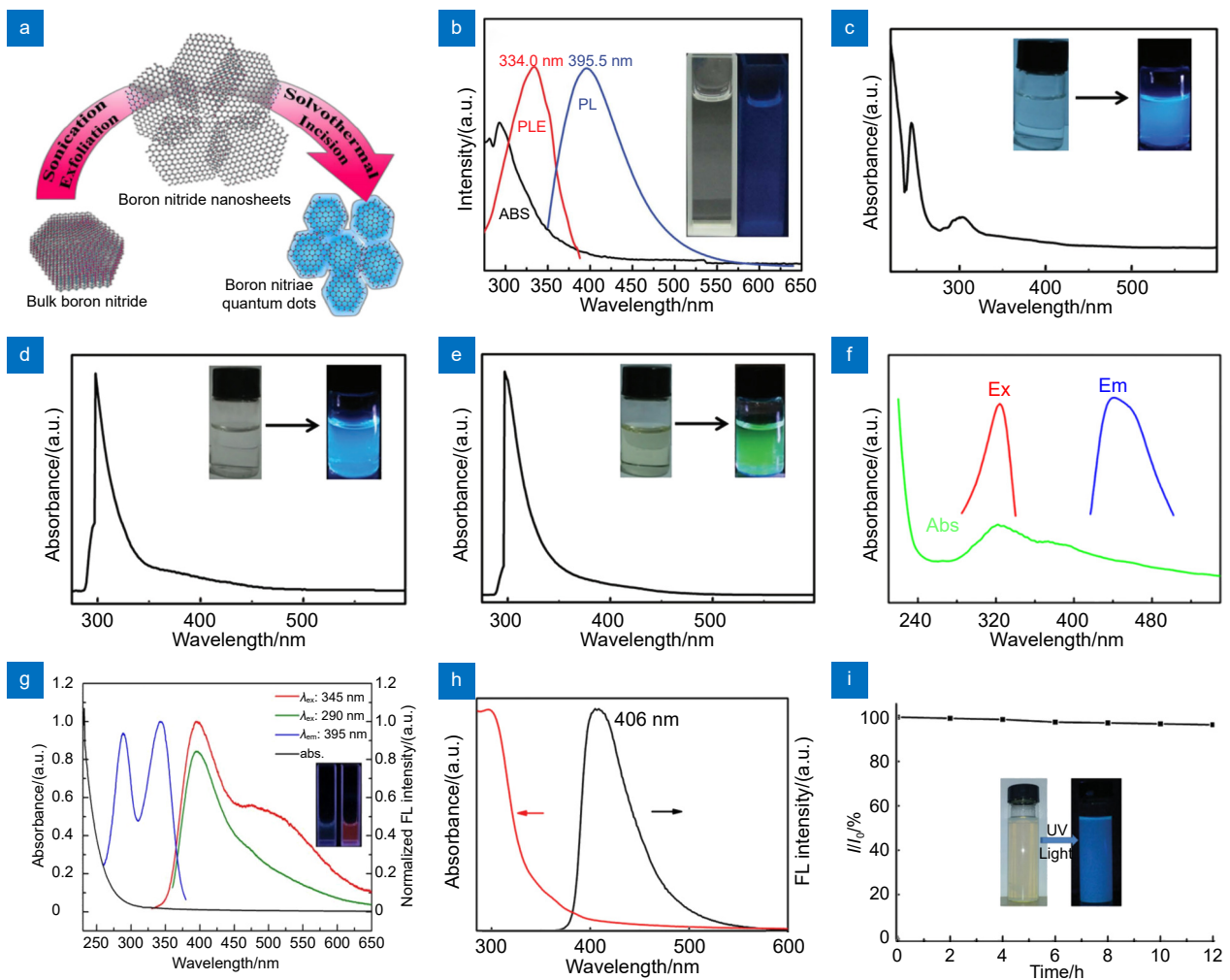


图 4 非金属化合物量子点的制备及表征。(a) BN QDs 的制备示意图^[73]; (b) BN QDs 的紫外-可见吸收 (黑色)、PLE (红色) 和 PL (蓝色) 光谱图^[71]; (c)、(d) 和 (e) 分别为分散在乙醇、DMF、NMP 溶剂中的紫外-可见吸收光谱图^[70]; (f) OCNQDs 的紫外-可见吸收和发射光谱图^[75]; (g) BCNO QDs 的紫外-可见吸收光谱图^[76]; (h) 和 (i) 分别为 g-C₃N₄ QDs 的紫外-可见光谱和 PL 强度与紫外光照射时间的关系^[77]

Fig. 4 Preparation and characterization of nonmetallic compounds QDs. (a) Schematic diagram of BN QDs preparation^[73]; (b) Ultraviolet-visible absorption (black), PLE (red) and PL (blue) spectra of BN QDs^[71]; (c), (d) and (e) are the ultraviolet-visible absorption spectra of organic solvents dispersed in ethanol, DMF, and NMP, respectively^[70]; (f) Ultraviolet-visible absorption and emission spectra of OCNQDs^[75]; (g) Ultraviolet-visible absorption spectra of BCNO QDs^[76]; (h) and (i) are the Ultraviolet-visible spectra of g-C₃N₄ QDs and the relationship between PL intensity and UV illumination time, respectively^[77]

剥离技术和溶剂热过程来制造具有可控尺寸的 BN QDs, 图 4(b) 是所制备 BN QDs 的紫外-可见吸收 (黑色)、PLE (红色) 和 PL (蓝色) 光谱图, 插图是分散在 DMF 中的 BN QDs 分别在可见光 (左) 和 365 nm 紫外光 (右) 下的照片。而 BN QDs 这一新兴领域的空白和机遇促使 Liu 团队^[70] 探索出其更高效的合成方法: 通过在乙醇、DMF、NMP 三种不同有机溶剂中对大块 BN 进行超声和溶剂热处理, 制备出了具有可调蓝/绿 PL 的 BN QDs。探究不同溶剂对制备的 QDs 尺寸和 PL 性能的影响。图 4(c-e) 分别是分散在乙醇、DMF、NMP 三种不同有机溶剂的紫外-可见吸收光谱图。可以看到, BN QDs 在 310 nm 处均表现出吸收, 而在 255 nm 处乙醇-BN QDs 具有更强的吸收。Zhang^[75] 等人通过超声辅助液相剥离方法制备氧掺杂 g-C₃N₄ 量子点 (OCNQD), 表现出高结晶和荧光特性, 并作为敏感和选择性的荧光探针来检测 Fe³⁺, 图 4(f) 是其紫外-可见吸收和发射光谱, 激发和发射波长分别为 440 nm 和 320 nm。炭疽杆菌是一种孢子形式的有害细菌, 在土壤和植物中普遍存在, 并且很容易转移到肉类和乳制品中。自从 2001 年在美国将其用作潜在的生物试剂以来, 对炭疽杆菌孢子的敏感检测已经变得不可或缺。为此, Rong 等人^[76] 开发了一种荧光生物传感器, 用于检测炭疽病生物标志, 他们通过 3% 过氧化氢辅助的超声法成功合成硼氮化碳量子点 (BCNO QDs)。图 4(g) 是 BCNO QDs 的紫外-可见吸收光谱, 可以看到, 所制备的 BCNO QDs 只在短波紫外区域有吸收, 其他区域没有明显的吸收。水溶性超薄石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 纳米片具有良好的生物相容性、高量子产率、稳定的荧光和无毒性, 被认为是一种有前途的细胞生物成像探针。g-C₃N₄ 作为一种具有独特光催化特性的非金属层结构半导体, 与石墨烯相似, 具有 π 型共轭电子结构和沿个别层的刚性 C-N 平面, 表现出双光子吸收 (TPA) 性能。为评估 g-C₃N₄ QDs 的生物成像能力, Zhang 等人^[77] 对其进行光学测试, 图 4(h) 显示 g-C₃N₄ QDs 的紫外-可见光谱, 在 350 nm 处有一个吸收带。在紫外光下, g-C₃N₄ QDs 通过单光子激发机制在大约 400 nm 处发出强烈的蓝色荧光。g-C₃N₄ QDs 的 PL 也非常稳定, 如图 4(i) 所示, 365 nm 紫外灯照射 12 h 后没有发现明显的强度变化。

4 量子点的应用

近年来, 非金属量子点材料 (如石墨烯、BN 和

BP 等) 引起了研究人员的极大兴趣, 特别是在激光器、生物成像及能源储存等方面的研究。因此, 超声法制备非金属量子点也备受关注, 该方法具有许多优势, 如快速、简便、成本低廉等。超声法通过引入超声波能量, 能够对反应物进行高效剥离, 并且可以调控量子点的尺寸、形貌和光学性质。与传统的热分解法和溶剂热法相比, 超声法能够更快速地实现量子点的制备, 同时制备过程简便, 不需要复杂的仪器设备, 这有效降低了制备成本。但超声波能量的引入可能会导致反应体系受热不均, 需要有效控制能量转化以避免对量子点产生不利影响。此外, 超声法制备的非金属量子点可能面临寿命较短、光稳定性较差等问题, 需要进一步研究和优化。

Liu 等人^[55] 通过超声剥离法制备石墨烯/黑磷 (GR-BP) 混合物, 图 5(a) 是基于 GR-BP 的脉冲激光或超短脉冲激光的配置, 一个激光二极管作为泵浦源, 泵浦通过一个熔融波分复用 (WDM) 耦合器被输送到掺铒光纤 (EDF)。在 Q 开关激光器中, GR-BP 溶液被用作光学饱和吸收 (SA)。当泵浦功率超过阈值时, 略微调整偏振控制器后可以获得一个稳定的 Q 开关脉冲, 并测量 Q 开关脉冲的特性, 图 5(b) 是输出功率 (蓝色球体和线条) 和相应的脉冲能量 (红色球体和线条) 分别作为泵浦功率的函数, 输出功率随着泵浦功率的增加而线性增加。图 5(c) 是重复率 (蓝色球体和线条) 和脉冲持续时间 (红色球体和线条) 分别与泵浦功率的关系, 通过对 10 个测量值进行平均来提高测量精度。当泵浦功率增加时, 激光器提供更多的增益, 从而更容易达到 GR-BP 的饱和光通量, 使得脉冲宽度减少, 重复率增加。如今, 超快光纤激光源是一项成熟的技术, 已成为促进广泛的科学和工业应用的重要工具。可饱和吸收器技术的持续发展, 以及低损耗的新增益光纤介质的推动, 使多功能脉冲光源成为可能。Du 等人^[47] 利用探针超声处理和水浴超声制备出磷烯量子点 (P QDs), 并将准备好的 P QD 与微纤维蒸发光场耦合, 图 5(d) 是基于微纤维的 P QD-SA 的超快掺铒光纤激光器的示意图, 该装置可用于引入光纤激光器腔体的自振幅调制, 并在这个光谱区域产生有规律的锁模脉冲。为了评估基于微纤维的 P QD-SA 装置的工作稳定性和光纤激光器的锁模性能, 在 2 h 内每 20 min 记录一次激光器的光学光谱, 如图 5(e) 所示, 未观察到中心波长和光谱带宽的明显变化, 这表明锁模操作具有相当好的操作性能。图 5(f) 是其孤

子光谱, 可以看到一组光谱边带显示为两个正交偏振分量之间的光谱峰或光谱倾角, 而孤子边带始终显示为光谱峰, 这种峰值-倾角关系表明在两个孤子分量之间存在连贯的能量变化。纳秒激光器因其低成本、高功率输出而被广泛地应用于各种不同的领域, 如: 激光制造和蚀刻、光谱学和非线性光学等。被动和主动 Q 开关技术是实现纳秒激光输出的一种有效方法。在被动调 Q 方法中, 由于其饱和吸收效果和超快的光响应, 一般采用饱和吸收材料 (例如, 半导体饱和吸收镜、碳纳米管、低维材料)。基于饱和吸收体的被动调 Q 方案, 这些材料可能会在强光照射下由于

氧化和损坏而导致光学性能不稳定, 因此输出脉冲激光器在实现精确可控的重复率方面遇到挑战。作为元素周期表中碳的邻居, 硼是化学用途最广泛的元素之一。Wang 等^[61]采用简单的液相超声剥离制备出 B QDs, 并制作出了基于 B QDs 的全光调制器。图 5(g) 是其全光主动 Q 开关激光器的实验图。图 5(h) 和 5(i) 分别是连续波与调 Q 脉冲激光器的状态图和输出光谱图。

在过去几年里, 有机光伏 (OPV) 的功率转换效率 (PCEs) 取得了快速进展, 由于有机半导体的载流子移动率相对较低, OPV 中的有机活性层通常厚度

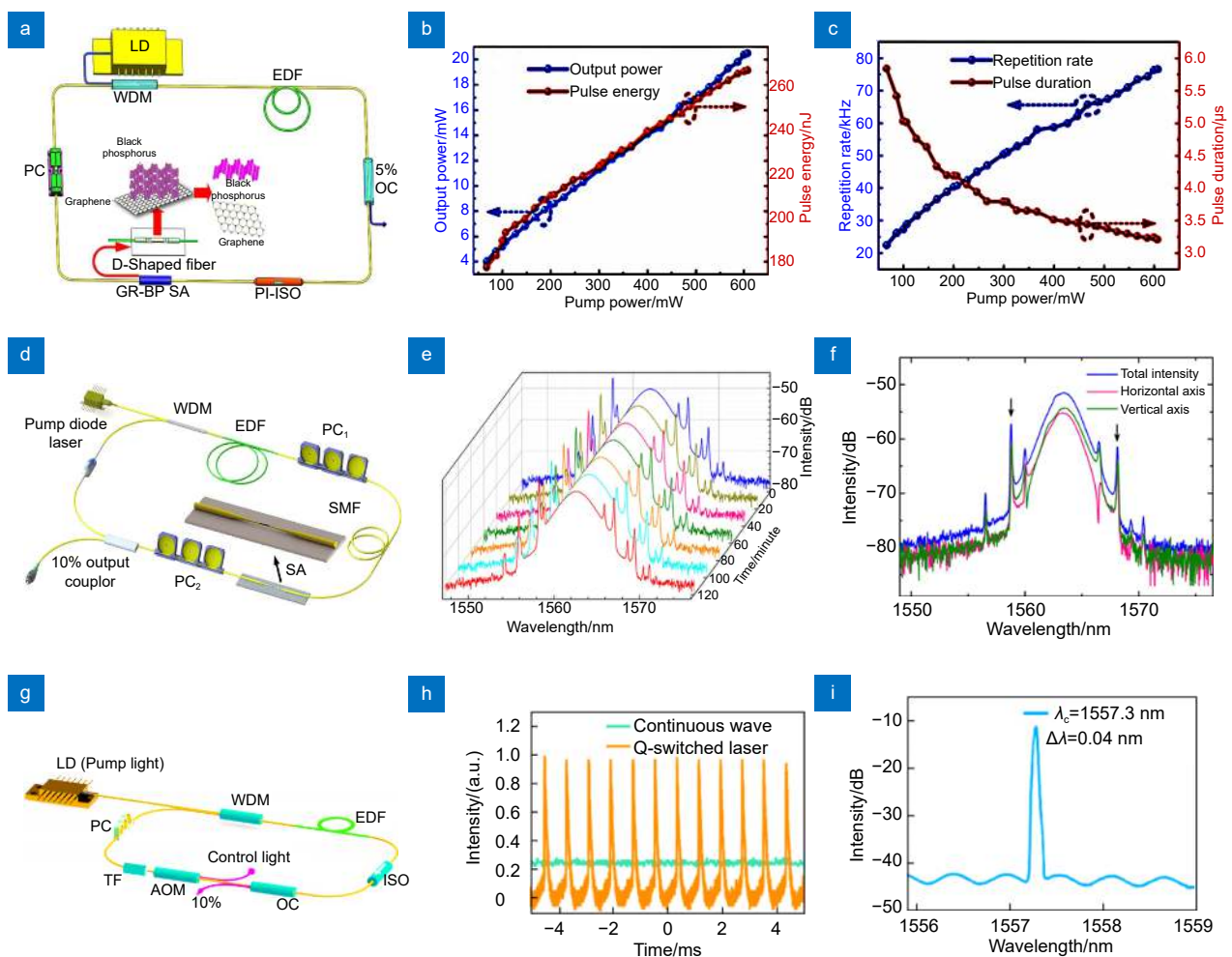


图 5 量子点激光器应用。(a) 基于 GR-BP 的脉冲激光或超短脉冲激光^[55]; (b) 和 (c) 分别为输出功率与脉冲能量作为泵功率函数和输出重复率与脉冲持续时间作为泵浦功率函数^[55]; (d) 基于微纤维的 P QD-SA 的超快掺铒光纤激光器的示意图^[47]; (e) 和 (f) 分别为光学光谱和孤子光谱^[47]; (g) 基于 B QDs 的全光主动 Q 开关激光器的实验图^[61]; (h) 和 (i) 分别为连续波与调 Q 脉冲激光器的状态图和输出光谱图^[61]

Fig. 5 Applications of QDs lasers. (a) Configuration of the pulsed laser or ultrashort pulsed laser based on GR-BP^[55]; (b) and (c) are output power and pulse energy as pump power functions, and output repetition rate and pulse duration as pump power functions, respectively^[55]; (d) Schematic diagram of ultrafast Erbium-doped fiber laser based on microfiber P QD-SA^[47]; (e) and (f) are optical spectra and soliton spectra, respectively^[47]; (g) Experimental diagram of all-optical active Q-switched lasers based on B QDs^[61]; (h) and (i) are the state and output spectra of CW and Q-switched pulse lasers, respectively^[61]

较薄, 以确保有效的载流子运输, 这导致 OPV 与无机对应物相比, 对太阳光的吸收相对较差, 为克服这一缺点, 在 OPV 中引入添加剂, 如量子纳米粒子、高迁移率纳米管和其他共轭聚合物, 来提高光吸收以及器件中的载流子运输。与有机半导体相比, 一些二维材料, 如黑磷和二硫化钼, 在相同厚度下显示出更高的光吸收系数。Liu 等人^[63]通过探针超声合成不同尺寸 BP QD, 引入到 OPV 中。图 6(a) 是以锡锡氧化物 (ITO) 玻璃为衬底的 OPV 器件结构。图 6(b) 和 6(c) 分别是在不同尺寸条件下的紫外-可见吸收光谱

和 PL 光谱, 可以看到, 随着尺寸的减小, 由于量子限制引起的 QDs 平均带隙增加, 光吸收曲线移向更短的波长区域, 且 PL 强度随着尺寸的增加而增加。图 6(d) 是不同浓度 BP QD 的 OPV 的电流密度-电压 ($J-V$) 特性曲线, 添加了 1.0 vol.% BP QD 溶液的 OPV 为最高平均 PCE, 与对照装置相比相对增加了 11.7%。PCE 的增加主要是由于 BP QD 改善了短路电流 (J_{sc}), 而设备的开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF) 几乎没有变。为更好地说明器件的性能增强, 对 OPV 的外部量子效率 (EQEs) 进行测量, 如图 6(e) 所示,

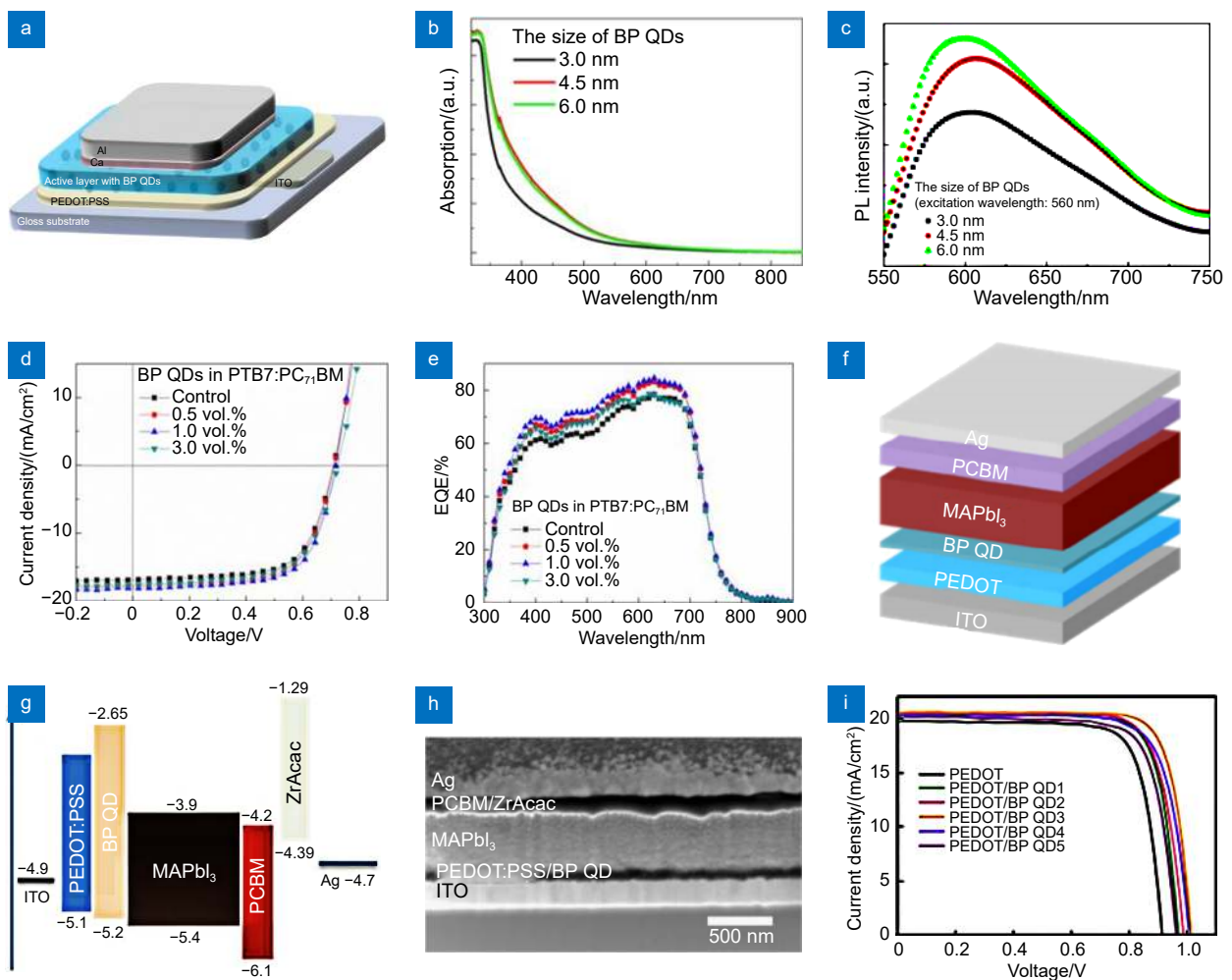


图 6 量子点光电器件应用。(a) 以 ITO 玻璃为衬底的 OPV 器件结构^[63]; (b) 和 (c) 分别为 BP QDs 在不同尺寸条件下的紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱^[63]; (d) 和 (e) 分别为不同浓度 BP QD 的 OPV 的 $J-V$ 特性曲线和 EQEs 测量^[63]; (f) 和 (g) 分别为 p-i-n 平面 HPSC 的器件结构示意图及其器件中各层的能级图^[64]; (h) HPSCs 结构的 SEM 图^[64]; (i) 有和无 BP QDs 夹层的 HPSCs 的 $J-V$ 特性曲线^[64]

Fig. 6 Optoelectronic device applications of QDs. (a) OPV device structure on the ITO glass substrate^[63]; (b) and (c) are the UV visible absorption spectra and PL spectra of BP QDs under different size conditions, respectively^[63]; (d) and (e) are respectively the $J-V$ characteristic curves and EQEs measurements of OPVs with different concentrations of BP QD^[63]; (f) and (g) are respectively the device structure diagram of p-i-n plane HPSC and the energy level diagram of each layer in the device^[64]; (h) SEM diagram of the HPSCs structure^[64]; (i) $J-V$ characteristic curve of HPSCs with and without BP QDs interlayer^[64]

当 BP QDs 的添加浓度为 1.0 vol.% 时, EQE 最大。对于 3.0 vol.%, EQE 的下降可能是由于 NMP 的负面影响和 BP QDs 的聚集, 导致活性层中的载流子重组。作为有机-无机杂化钙钛矿光伏材料的范例, MAPbI₃ 由于其独特的载流子扩散长度和寿命长、电子-空穴复合速率常数低、载流子迁移率逆温度等特性, 引发高转换效率太阳能电池的研究, 并突破单结太阳能电池的 Schocley-Queisser (S-Q) 限制。虽然碘化亚铜 (CuI)、硫氰酸亚铜 (CuSCN)、硫铜铜 (CuInS) 等无机材料用于混合钙钛矿太阳能电池 (HPSCs) 的结构中, 但高迁移率的无机空穴传输材料 (HTMs) 很少见, HPSCs 表现出低的空穴迁移率、与过氧化物吸收层不匹配的价带、在加工中不稳定、复杂的化学成分以及不可靠的相位控制。因此, 结构简单、易于加工、与过氧化物相匹配、化学稳定、具有高迁移率和稳定相的无机 HTMs 是目前的需求。为解决上述问题, Chen 等人^[64]将超声法制备的 BP QDs 旋涂到 PEDOT:PSS 层上, 以研究 BP QD 对平面 p-i-n HPSC 阳极界面空穴提取行为的影响, 图 6(f) 和 6(g) 分别是 p-i-n 平面 HPSC 的器件结构示意图及其器件中各层的能级图。图 6(h) 是 HPSCs 结构的 SEM 图, 可以看到过氧化物薄膜被改性的 PEDOT:PSS 和 PCBM 层所夹住, 而这两个有机层由于有机材料的电子衍射能力差而显示为深色。为研究 BP QDs 层的厚度对器件性能的影响, 通过重复涂抹预先准备好的 BP QDs 溶液, 在 PEDOT:PSS 层的表面上沉积 BP QD 薄膜, 从 0 到 5 次。图 6(i) 是有和没有 BP QDs 夹层的 HPSCs 的 *J-V* 特性曲线。可以看到, 随着 BP QDs 溶液的涂布次数从 0 增加到 3, 器件转换效率上升, 这与太阳能电池参数的增强有关, 可归因于过程中形成了连续的 BP QD 膜。连续 BP QDs 薄膜有助于更有效地收集在界面上从过氧化物吸收体扩散出来的空穴, 并将其快速传送到空穴传输层 (HTL)。当涂覆次数进一步增加时, 器件转换效率下降, 可能归因于部分氧化 BP QD 膜的厚度增加会导致器件中串联电阻的增加。

5 结论

随着非金属材料在纳米领域的应用日益广泛, 超声法作为一种制备非金属量子点的方法具有明显的优势和广阔的应用潜力。通过引入超声波能量, 可以实现快速、高效地制备, 有利于拓展非金属量子点在光

电、催化和生物等领域的应用。然而, 在超声法制备非金属量子点的研究中仍然存在一些挑战, 如规模化生产过程中, 如何有效实现量子点尺寸的均匀性及可控性; 如何提升所得量子点的稳定性和光学性能, 包括提高荧光寿命、光稳定性和发光性能等。此外, 超声波引入的能量可能导致局部升温 and 不可逆的热解, 因此需要有效控制能量转化。为了解决这些问题, 还需要不断探索、总结超声法的工艺技术, 选择恰当的反应条件, 同时可结合其他方法联合使用, 以提高超声法制备量子点的可靠性和稳定性。

超声法制备非金属量子点的研究已经有了较多的报道。未来可以结合表面修饰和掺杂策略, 进一步提高非金属量子点的稳定性和光电性能等。此外, 还可以探索将非金属量子点与其他功能材料相结合, 形成多功能复合材料。随着可持续发展理念的普及, 未来的研究还应关注超声法制备过程的可持续性和环境友好性, 通过优化反应工艺、减少有害物的产生、提高资源利用效率, 加大对可持续、绿色环保的超声制备方法推广和应用。

总的来说, 超声法制备非金属量子点具有巨大的潜力, 解决其中的挑战和问题, 结合其他方法和策略, 将有助于进一步提高非金属量子点的性能和稳定性, 推动其在各个领域的发展, 并与可持续发展理念相结合, 注重环境友好性和资源利用效率。相信随着相关研究的不断深入, 超声法制备的非金属量子点将展现出更广阔的应用前景, 为科学研究和工业应用带来重要的突破和创新。

参考文献

- [1] Chung S, Revia R A, Zhang M Q. Graphene quantum dots and their applications in bioimaging, biosensing, and therapy[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(22): 1904362.
- [2] Coles R J, Price D M, Dixon J E, et al. Chirality of nanophotonic waveguide with embedded quantum emitter for unidirectional spin transfer[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11183.
- [3] Ye T K, Li D P, Sun X W, et al. Research progress of quantum dot micro display technology[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(12): 220008.
叶泰康, 李德鹏, 孙小卫, 等. 量子点微显示技术研究进展[J]. *光电工程*, 2022, 49(12): 220008.
- [4] Lan X Z, Voznyy O, de Arquer F P G, et al. 10.6% Certified colloidal quantum dot solar cells via solvent-polarity-engineered halide passivation[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(7): 4630-4634.
- [5] Chen K Q, Jin W, Zhang Y P, et al. High efficiency mesoscopic solar cells using CsPbI₃ perovskite quantum dots enabled by chemical interface engineering[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(8): 3775-3783.

- [6] Wei M Y, de Arquer F P G, Walters G, et al. Ultrafast narrowband exciton routing within layered perovskite nanoplatelets enables low-loss luminescent solar concentrators[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(3): 197–205.
- [7] Heck M J R, Bente E A J M, Smalbrugge B, et al. Observation of Q-switching and mode-locking in two-section InAs/InP (100) quantum dot lasers around 1.55 μm [J]. *Opt Express*, 2007, 15(25): 16292–16301.
- [8] Xu L M, Li J H, Cai B, et al. A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3902.
- [9] Wang Y K, Yuan F L, Dong Y T, et al. All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized $\alpha\text{-CsPbI}_3$ perovskite[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(29): 16164–16170.
- [10] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12736–12737.
- [11] Yang S T, Wang X, Wang H F, et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(42): 18110–18114.
- [12] Hu S L, Niu K Y, Sun J, et al. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(4): 484–488.
- [13] Li X Y, Wang H Q, Shimizu Y, et al. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(3): 932–934.
- [14] Ming H, Ma Z, Liu Y, et al. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(31): 9526–9531.
- [15] Tan X Y, Li Y C, Li X H, et al. Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(13): 2544–2546.
- [16] Dong Y Q, Chen C Q, Zheng X T, et al. One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(18): 8764–8766.
- [17] Xu S J, Li D, Wu P Y. One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS_2/WS_2 quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(7): 1127–1136.
- [18] Liu J C, Wang N, Yu Y, et al. Carbon dots in zeolites: a new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes[J]. *Sci Adv*, 2017, 3(5): e1603171.
- [19] Jiang K, Wang Y H, Gao X L, et al. Facile, quick, and gram-scale synthesis of ultralong-lifetime room-temperature-phosphorescent carbon dots by microwave irradiation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(21): 6216–6220.
- [20] Li L L, Ji J, Fei R, et al. A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(14): 2971–2979.
- [21] Lv W Z, Li L, Xu M C, et al. Improving the stability of metal halide perovskite quantum dots by encapsulation[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(28): 1900682.
- [22] Lin L P, Rong M C, Lu S S, 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): 1872–1878.
- [23] Wang J, Fan S Y, Xia Y, et al. Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: visible-light-modulated dual selectivity to NO_2 and NH_3 [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120919.
- [24] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2013, 340(6139): e1226419.
- [25] Chang K, Chen W X. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS_2 /graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4720–4728.
- [26] Mohiuddin M, Wang Y C, Zavabeti A, et al. Liquid phase acoustic wave exfoliation of layered MoS_2 : critical impact of electric field in efficiency[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(16): 5593–5601.
- [27] Dong L, Lin S, Yang L, et al. Spontaneous exfoliation and tailoring of MoS_2 in mixed solvents[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(100): 15936–15939.
- [28] Guan G J, Wu M D, Cai Y Q, et al. Surface-mediated chemical dissolution of two-dimensional nanomaterials toward hole creation[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(15): 5108–5115.
- [29] Backes C, Berner N C, Chen X, et al. Functionalization of liquid-exfoliated two-dimensional 2H- MoS_2 [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(9): 2638–2642.
- [30] Zhao W Y, Jiang T, Shan Y J, et al. Direct exfoliation of natural SiO_2 -containing molybdenite in isopropanol: a cost efficient solution for large-scale production of MoS_2 nanosheets[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(10): 843.
- [31] Datta R S, Haque F, Mohiuddin M, et al. Highly active two dimensional $\alpha\text{-MoO}_{3-x}$ for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(46): 24223–24231.
- [32] Shao J D, Xie H H, Huang H, et al. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for *in vivo* photothermal cancer therapy[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12967.
- [33] Zhang Y M, Zhao J H, Sun H L, et al. B, N, S, Cl doped graphene quantum dots and their effects on gas-sensing properties of Ag-LaFeO₃[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 266: 364–374.
- [34] Zhuo S J, Shao M W, Lee S T. Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1059–1064.
- [35] Das S K, Gawas R, Chakrabarty S, et al. An unexpected transformation of organic solvents into 2D fluorescent quantum dots during ultrasonication-assisted liquid-phase exfoliation[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(41): 25412–25421.
- [36] Wang Y W, Liu S, Zeng B W, et al. Ultraviolet saturable absorption and ultrafast carrier dynamics in ultrasmall black phosphorus quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(14): 4683–4690.
- [37] Sun Z B, Xie H H, Tang S Y, et al. Ultrasmall black phosphorus quantum dots: synthesis and use as photothermal agents[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(39): 11526–11530.
- [38] Xing C Y, Huang W C, Xie Z J, et al. Ultrasmall bismuth quantum dots: facile liquid-phase exfoliation, characterization, and application in high-performance UV-vis photodetector[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2): 621–629.
- [39] Sun Z B, Zhao Y T, Li Z B, et al. TiL_4 -coordinated black phosphorus quantum dots as an efficient contrast agent for *in vivo* photoacoustic imaging of cancer[J]. *Small*, 2017, 13(11): 1602896.

- [40] Wang W, Niu X Y, Qian H L, et al. Surface charge transfer doping of monolayer molybdenum disulfide by black phosphorus quantum dots[J]. *Nanotechnology*, 2016, **27**(50): 505204.
- [41] Bai Q, Zhang C Y, Li L, et al. Subsequent monitoring of ferric ion and ascorbic acid using graphdiyne quantum dots-based optical sensors[J]. *Mikrochim Acta*, 2020, **187**(12): 657.
- [42] Gao L F, Xu J Y, Zhu Z Y, et al. Small molecule-assisted fabrication of black phosphorus quantum dots with a broadband nonlinear optical response[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(33): 15132–15136.
- [43] Qian F L, Li X M, Tang L B, et al. Selenium quantum dots: preparation, structure, and properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, **110**(5): 053104.
- [44] Meng S L, Chen Q Y, Lin H J, et al. Scalable production of boron quantum dots for broadband ultrafast nonlinear optical performance[J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(3): 687.
- [45] Zdrzil L, Zahradnicek R, Mohan R, et al. Preparation of graphene quantum dots through liquid phase exfoliation method[J]. *J Lumin*, 2018, **204**: 203–208.
- [46] Ma Q, Qiao H, Huang Z Y, et al. Photo-assisted electrocatalysis of black phosphorus quantum dots/molybdenum disulfide heterostructure for oxygen evolution reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **562**: 150213.
- [47] Du J, Zhang M, Guo Z, et al. Phosphorene quantum dot saturable absorbers for ultrafast fiber lasers[J]. *Sci Rep*, 2017, **7**: 42357.
- [48] Li Y, Liu Z M, Hou Y Q, et al. Multifunctional nanoplatform based on black phosphorus quantum dots for bioimaging and photodynamic/photothermal synergistic cancer therapy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(30): 25098–25106.
- [49] Gong P H, Qu Y S, Wang W, et al. Macroscale superlubricity of black phosphorus quantum dots[J]. *Lubricants*, 2022, **10**(7): 158.
- [50] Lu L Q, Zhu Y C, Shi C, et al. Large-scale synthesis of defect-selective graphene quantum dots by ultrasonic-assisted liquid-phase exfoliation[J]. *Carbon*, 2016, **109**: 373–383.
- [51] Wang H Q, An D, Tian P Z, et al. Incorporating quantum-sized boron dots into 3D cross-linked rGO skeleton to enable the activity of boron anode for favorable lithium storage[J]. *Chem Eng J*, 2021, **425**: 130659.
- [52] Lee M, Park Y H, Kang E B, et al. Highly efficient visible blue-emitting black phosphorus quantum dot: mussel-inspired surface functionalization for bioapplications[J]. *ACS Omega*, 2017, **2**(10): 7096–7105.
- [53] Xia X H, Liu L, Li X H, et al. Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution over edge-modified phosphorene quantum dot/prussian blue skeleton structure[J]. *J Catal*, 2019, **374**: 401–408.
- [54] Du K X, Yang W, Deng S K, et al. High-quality black phosphorus quantum dots fabricated via microwave-tailored technology[J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(1): 139.
- [55] Liu S X, Li Z J, Ge Y Q, et al. Graphene/phosphorene nano-heterojunction: facile synthesis, nonlinear optics, and ultrafast photonics applications with enhanced performance[J]. *Photon Res*, 2017, **5**(6): 662–668.
- [56] Shih Y W, Tseng G W, Hsieh C Y, et al. Graphene quantum dots derived from platelet graphite nanofibers by liquid-phase exfoliation[J]. *Acta Mater*, 2014, **78**: 314–319.
- [57] Zuo W B, Tang L B, Xiang J Z, et al. Functionalization of graphene quantum dots by fluorine: preparation, properties, application, and their mechanisms[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, **110**(22): 221901.
- [58] Sofer Z, Bouša D, Luxa J, et al. Few-layer black phosphorus nanoparticles[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(8): 1563–1566.
- [59] Zhao Y, Huang J, Zhang R, et al. Facile and efficient preparation of high-quality black phosphorus quantum dot films for sensing applications[J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(23): 13379–13385.
- [60] Chen R Z, Zheng X, Jiang T. Broadband ultrafast nonlinear absorption and ultra-long exciton relaxation time of black phosphorus quantum dots[J]. *Opt Express*, 2017, **25**(7): 7507–7519.
- [61] Wang C, Chen Q Y, Chen H L, et al. Boron quantum dots all-optical modulator based on efficient photothermal effect[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, **4**(7): 200032.
- [62] Han S T, Hu L, Wang X D, et al. Black phosphorus quantum dots with tunable memory properties and multilevel resistive switching characteristics[J]. *Adv Sci*, 2017, **4**(8): 1600435.
- [63] Liu S H, Lin S H, You P, et al. Black phosphorus quantum dots used for boosting light harvesting in organic photovoltaics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(44): 13717–13721.
- [64] Chen W, Li K W, Wang Y, et al. Black phosphorus quantum dots for hole extraction of typical planar hybrid perovskite solar cells[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, **8**(3): 591–598.
- [65] Zhang X, Xie H M, Liu Z D, et al. Black phosphorus quantum dots[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(12): 3653–3657.
- [66] Mu X Y, Wang J Y, Bai X T, et al. Black phosphorus quantum dot induced oxidative stress and toxicity in living cells and mice[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(24): 20399–20409.
- [67] Yin F, Hu K, Chen S, et al. Black phosphorus quantum dot based novel siRNA delivery systems in human pluripotent teratoma PA-1 cells[J]. *J Mater Chem B*, 2017, **5**(27): 5433–5440.
- [68] Lee H U, Park S Y, Lee S C, et al. Black phosphorus (BP) nanodots for potential biomedical applications[J]. *Small*, 2016, **12**(2): 214–219.
- [69] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [70] Liu M L, Xu Y H, Wang Y, et al. Boron nitride quantum dots with solvent-regulated blue/green photoluminescence and electrochemiluminescent behavior for versatile applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2017, **5**(3): 1600661.
- [71] Li H L, Tay R Y, Tsang S H, et al. Controllable synthesis of highly luminescent boron nitride quantum dots[J]. *Small*, 2015, **11**(48): 6491–6499.
- [72] Ren J K, Stagi L, Malfatti L, et al. Engineering UV-emitting defects in h-BN nanodots by a top-down route[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, **567**: 150727.
- [73] Lei Z Y, Xu S J, Wan J X, et al. Facile preparation and multifunctional applications of boron nitride quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(45): 18902–18907.
- [74] Kumar R, Singh R K, Yadav S K, et al. Mechanical pressure induced chemical cutting of boron nitride sheets into boron nitride quantum dots and optical properties[J]. *J Alloys Compd*, 2016, **683**: 38–45.
- [75] Zhang J H, Jing Y, Zhang P, et al. Fluorescent oxygen-doped g-C₃N₄ quantum dots for selective detection Fe³⁺ ions in cell imaging[J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(11): 1826.
- [76] Rong M C, Yang X H, Huang L Z, et al. Hydrogen peroxide-assisted ultrasonic synthesis of BCNO QDs for anthrax

biomarker detection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(2): 2336–2343.

C₃N₄ quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(26): 4438–4443.

[77] Zhang X D, Wang H X, Wang H, et al. Single-layered graphitic-

作者简介



张泰玮 (1998-), 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



【通信作者】唐利斌 (1978-), 男, 博士生导师, 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



【通信作者】李学铭 (1978-), 女, 博士生导师, 教授, 主要从事低维纳米材料方面的研究。

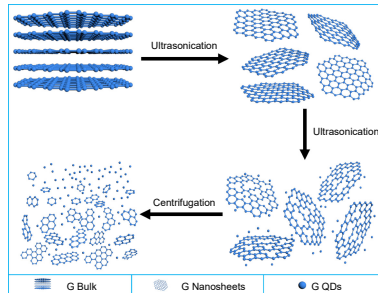
E-mail: lxmscience@163.com



扫描二维码, 获取PDF全文

Research progress in the quantum dots of nonmetals and their compounds prepared by ultrasonic method

Zhang Taiwei^{1,2,3}, Hu Kun^{1,2,3}, Li Guobin^{1,2,3}, Yang Ao^{1,2,3}, Xia Yiping^{1,2,3},
Li Xueming^{1*}, Tang Libin^{2,3*}, Yang Peizhi¹



Mechanism diagram of G QDs prepared by ultrasonic method

Overview: This review paper aims to provide a detailed introduction and summary of the research progress on the preparation of non-metal quantum dots (QDs) using the ultrasonic method, and explore their potential applications in various fields. QDs are nanomaterials with zero-dimensional structures, with grain diameters ranging from 1-20 nm. Compared to traditional materials, QDs exhibit a wide excitation spectrum, continuous distribution characteristics, symmetric and narrow emission spectra, tunable colors, high photostability, and resistance to photobleaching, making them highly attractive for applications in optoelectronic devices, solar cells, optical devices, sensors, and bioimaging. The paper first introduces the preparation methods of QDs, among which the ultrasonic method is a common "top-down" approach known for its simplicity and environmental friendliness. When the size of QDs approaches or is smaller than the exciton Bohr radius, the continuous band structure of the original material becomes quantized, resulting in significant changes in their properties. Subsequently, an overview of the research progress in the preparation of non-metal quantum dots using the ultrasonic method is presented, including the preparation methods and characterization techniques for different non-metal and non-metallic compound quantum dots. During the preparation process, the action of ultrasound, which involves the formation, growth, and collapse of bubbles, accompanied by intense shock waves, can produce small-sized nanoscale particles.

Through a review and analysis of related studies, the following conclusions are drawn: the ultrasonic method is an effective approach for the preparation of non-metal quantum dots, offering advantages such as simplicity, low cost, controllable size, environmental friendliness, and scalability. However, there are still challenges in current research, such as controlling the size and morphology of QDs and improving their luminescence efficiency and stability. Therefore, by optimizing the preparation process of the ultrasonic method, the stability and dispersibility of QDs can be further improved, facilitating their in-depth research and application in the field of nanomaterials.

In summary, the preparation of non-metal quantum dots using the ultrasonic method is a research area with potential and challenges. Through continuous research and exploration, along with the development of new materials, the application of new processes, and interdisciplinary collaborations, the ultrasonic method for QD preparation will have broader prospects, providing new opportunities and breakthroughs for the development of optoelectronics, energy, and biomedical fields.

Zhang T W, Hu K, Li G B, et al. Research progress in the quantum dots of nonmetals and their compounds prepared by ultrasonic method[J]. *Opto-Electron Eng*, 2024, 51(4): 230319; DOI: 10.12086/oe.2024.230319

Foundation item: Project supported by the Science and Technology Talents and Platform Project of Science and Technology Department of Yunnan Province (202205AC160026), and Spring City Plan: The High-level Talent Promotion and Training Project of Kunming (2022SCP005)

¹School of Energy and Environmental Sciences, Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China; ²Kunming Institute of Physics, Kunming, Yunnan 650223, China;

³Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming, Yunnan 650223, China

* E-mail: lxmscience@163.com; scitang@163.com