

走进量子点的奇妙世界

何苗苗¹, 葛志青², 周强³, 何家庆², 弓弘⁴, 李玲玲³, 朱平平³, 邵伟^{3,*}

¹中共淮北市委办公室, 安徽 淮北 235000

²中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026

³化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

⁴中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026

摘要: 量子点材料, 由于其受激发光、发射半峰宽窄、发光颜色连续可调等优良的性能, 近些年来受到人们越来越多的关注, 并拓展了很多相关方面的研究。本文从材料元素组成的角度简单介绍了量子点的类型及其在LED、太阳能电池、生物医用以及重金属离子检测等领域的应用。

关键词: 量子点; 分类; 应用

中图分类号: G64; O6

Exploring the Fascinating Realm of Quantum Dots

Miaomiao He¹, Zhiqing Ge², Qiang Zhou³, Jiaqing He², Hong Gong⁴, Lingling Li³,
Pingping Zhu³, Wei Shao^{3,*}

¹ General Office of the CPC Huaibei Municipal Committee, Huaibei 235000, Anhui Province, China.

² CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

⁴ Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

Abstract: Quantum dot materials have garnered increasing attention in recent years due to their excellent properties, such as stimulated emission, narrow emission half-peak width, and continuously adjustable luminous colors. This article provides a brief overview of quantum dots, categorizing them based on the composition of material elements, and explores their applications in LED technology, solar cells, biomedical uses, and heavy metal ion detection.

Key Words: Quantum dots; Classification; Application

2023年10月4日, 2023年诺贝尔化学奖授予Moungi G. Bawendi、Louis E. Brus和Alexei I. Ekimov, 以表彰他们在量子点的发现和合成方面做出的贡献。那么什么是量子点呢? 量子点材料又有哪些强大的应用呢? 现在, 就让我们一起来揭开其神秘面纱。

量子点具有特定的三维结构, 通常是球形或椭球形, 尺寸通常在1–100 nm以内, 科学家也习惯将其称为零维材料。量子点究竟有多小? 一根细头发丝的直径通常为几十微米, 而量子点的尺寸只

有头发丝的几千分之一。当物体小到一定的程度，它们可能会拥有一些有趣的效应，比如对于量子点这样小尺寸的材料来说，由于内部的电子在各方向上的运动受到局限，导致电子的能量就会出现量子化，也就是说，能量不再是连续的，而是一份一份的，能量的量子化现象随着其空间运动尺寸不断减小而更加明显，由连续的能带变为分立的能级，这个我们称为量子限域效应，如图1a。

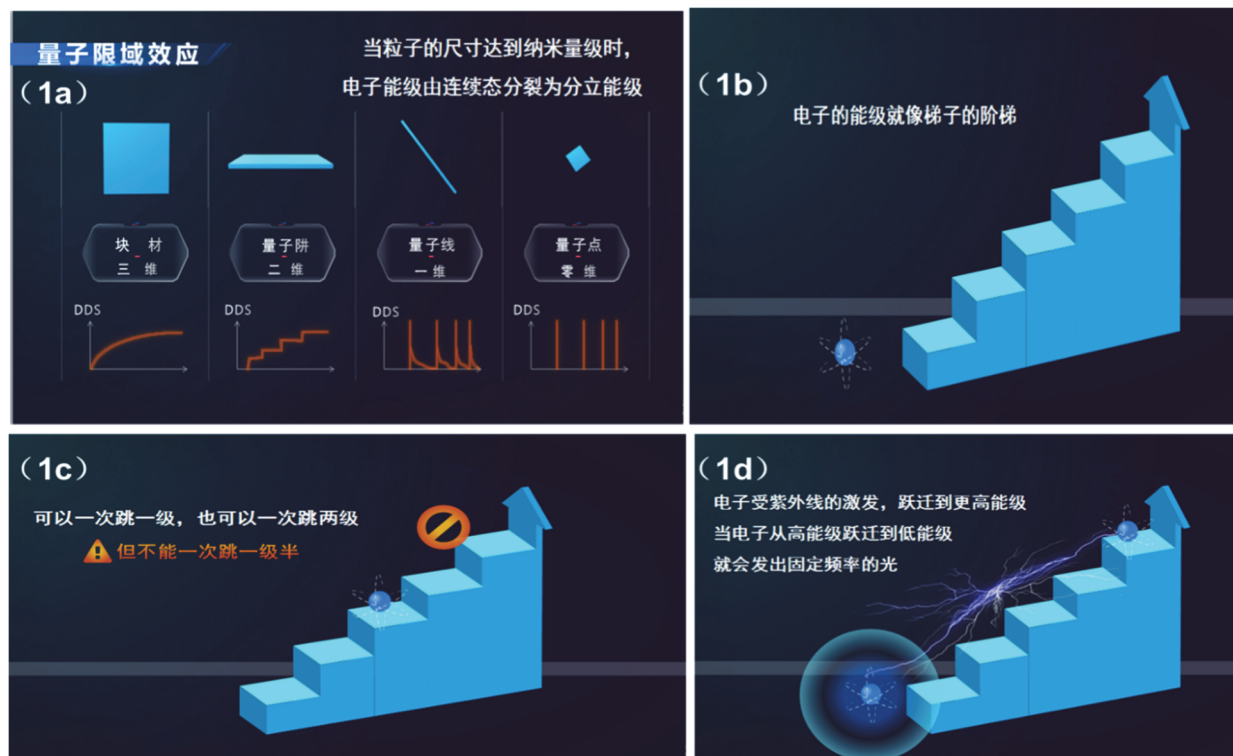


图1 (a) 量子限域效应导致电子能级分裂；(b) 电子的能级相当于梯子的阶梯；
 (c) 电子吸收能量跃迁到高能级；(d) 电子返回低能级，多余的能量以电磁波的形式释放出来

当紫外光作用在量子点上时，物质中的电子吸收紫外光的能量，从而从基态跃迁到激发态，如图1b、1c。但电子处在激发态时不稳定，就会从激发态跃迁到较低能级上，在这过程中以电磁波的形式释放出能量。当电磁波的波长在可见光范围内时，就会出现我们看到的荧光色彩，如图1d。

因此，量子点最突出一个特点就是它在接受紫外光照射时会发出明亮的荧光。科学家们还可以通过调节量子点材料的尺寸大小来调节量子点的荧光颜色，如图2。

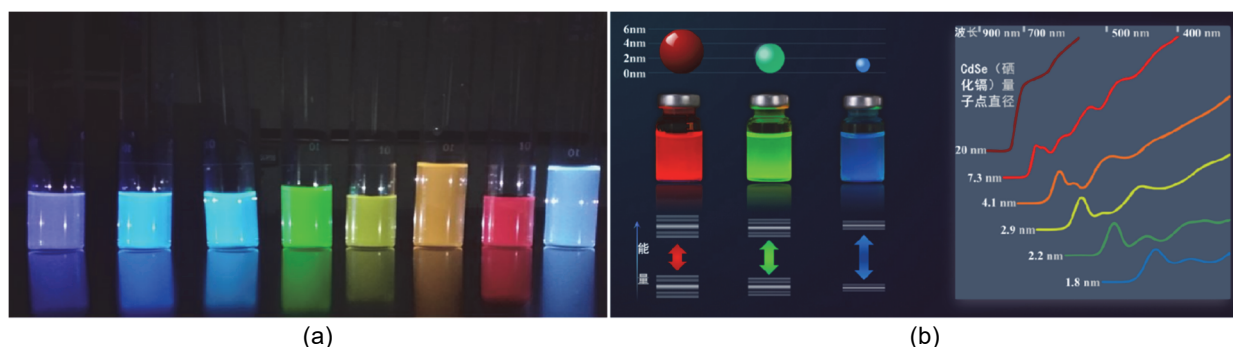


图2 (a) CdSe量子点在紫外光激发下的光学照片；(b) CdSe量子点随着尺寸变化，光的颜色也不同^[1]

1 量子点的分类

量子点材料按照元素的分类可以分为无机半导体量子点和碳量子点两种。无机半导体量子点的元素来源主要是II–VI族元素，碳量子点主要包含C、H、N等元素。

1.1 无机半导体量子点

无机半导体量子点材料主要有CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、PbSe、PbS、AsIn、InP等量子点。其制备方法通常分为两种，一种是水相合成法，另一种是有机相合成法。1981年瑞士科学家Kalyanasundaram等^[2]通过水相合成法制备出CdS量子点。Mao等^[3]通过水热法在180 °C下合成出CdTeS量子点，并将其应用于细胞成像。水相合成法过程相对简单，但其荧光量子产率不高，并且合成出的纳米粒子粒径不够均一。有机相合成法最早由麻省理工学院Bawendi等^[4]提出来，他们将有机金属试剂置于高温下进行裂解，从而制备得到CdSe、CdS、CdTe量子点，其高分辨透射电镜图(HR-TEM)如图3所示。

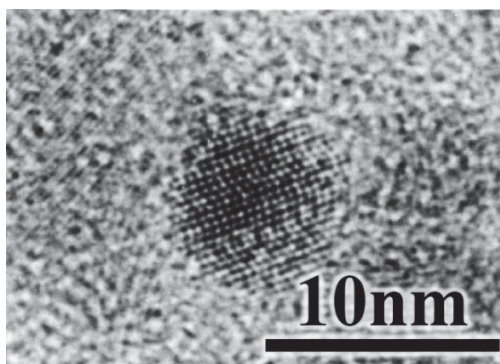


图3 CdSe量子点的HR-TEM图^[4]

1.2 碳量子点

碳量子点完全是一次实验过程中的偶然发现，最早是Scrivens等^[5]利用弧光放电法制备单壁碳纳米管的过程中，经电泳法提纯后，发现底部存在一种能在紫外光照射下发出明亮荧光的产物，如图4所示，随即引起了研究者的敏锐注意。文章发表后，受到了全世界科学家广泛关注，并将这一类由碳为主要元素构成的量子点命名为碳量子点，自此，碳量子点的研究取得了长足的发展。相较于无机半导体量子点，碳量子点除了具有来源广泛、环境友好和生物安全性高等优点外，其制备方法也十分简单，常用的制备方法有水热法、微波法和电化学剥离法等。例如吉林大学的杨柏等^[6]以乙二胺和柠檬酸钠为原料通过水热法制备了蓝色的碳量子点；杨秀荣院士等^[7]以聚乙二醇和葡萄糖为原料通过微波法制备了具有电化学发光性质的碳量子点；范楼珍等^[8]以石墨烯为原料通过电化学剥离法制备了具有红色荧光发射性质的碳量子点，并应用于细胞成像。

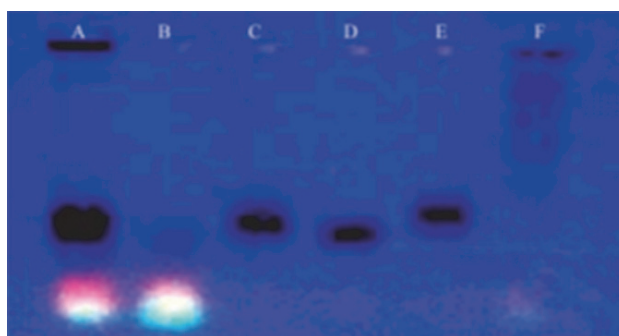


图4 弧光放电法制备的碳量子点光学照片^[5]

2 量子点的应用

量子点具有广泛可调和独特的光学、电学、化学和物理特性。它们涵盖能量收集、照明、显示器、相机、传感器、通信和信息技术、生物学和医学等^[9]，如图5所示。

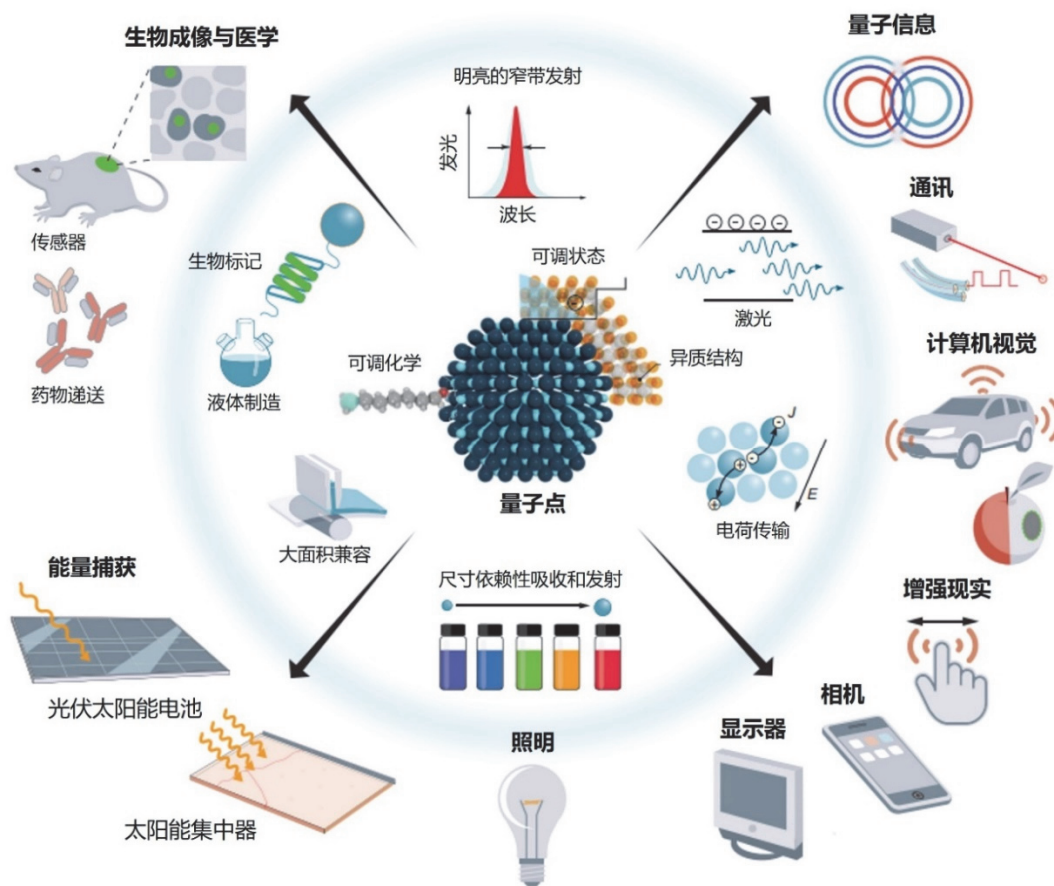


图5 量子点的应用范围^[9]

2.1 量子点在LED上的应用

根据上文的介绍，我们知道量子点的荧光发射颜色连续可调，根据RGB原理(如图6所示)，只要控制单色光的复合比例，就能实现可见光范围内的全谱发射，因此，如何实现量子点的电致发光成



图6 RGB原理示意图

为了当时科学家们迫切解决的难题。最终, Colvin等^[10]最早制备出电致发光量子点, 其原理是在电场的作用下, 聚对苯撑乙烯中的空穴与CdSe量子点中的电子复合, 从而实现发光。自此, 科学家们展开了一系列相关研究工作。例如彭笑刚等^[11]制备了一种可溶液处理的量子点LED器件, 该LED器件具有发光效率高和能耗低的特点。此外, 由于红外光在太阳光中占据了很大一部分, 因此如何有效地利用红外光的能量, 至今仍是科学的前沿, 基于此, Sargent等^[12]制备了一种近红外光激发的量子点LED器件。

2.2 量子点在太阳能电池上的应用

能源问题一直是制约社会发展的重要因素, 太阳能作为一种清洁能源, 近些年来受到越来越多科学家的广泛关注, 如何更加有效地利用太阳能也是科学家孜孜不倦追求的目标, 因此, 太阳能电池应运而生。在量子点太阳能电池方面, 最早由Alivisatos等^[13]制备出来, 他们将CdSe量子点和P3HT(聚3-己基噻吩)进行复合, 制备了量子点太阳能电池, 可以有效利用太阳光中可见光波段的能量。Sargent等^[14]通过混合两种不同的量子点, 制备了一种转化率达10.4%的量子点太阳能电池(图7)。

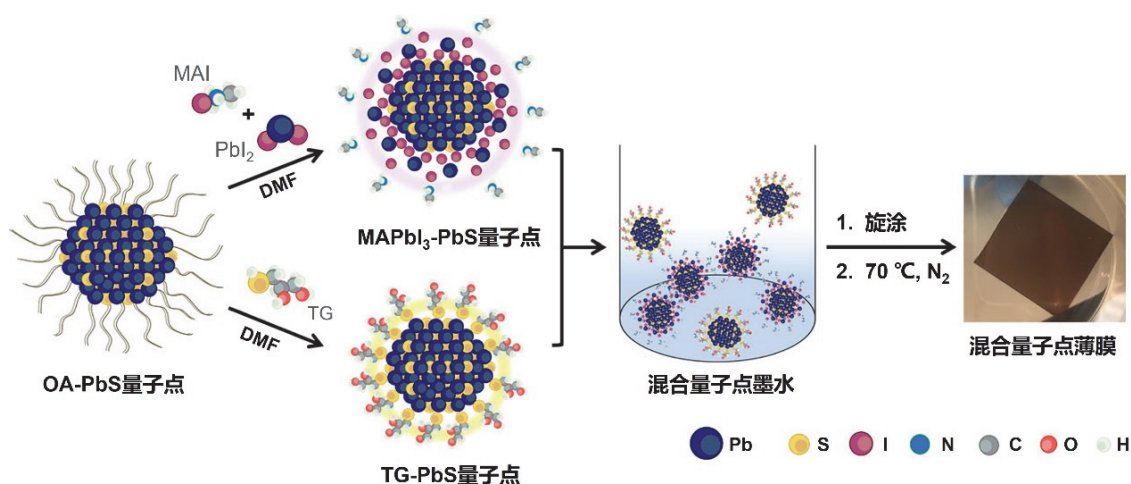


图7 混合量子点太阳能电池制备示意图^[14]

2.3 量子点在生物学上的应用

全球肆虐的新型冠状病毒紧扣着每一个人的心弦, 对于防疫, 不仅需要科学的指导, 更需要生物学坚实的支撑。生物检测和细胞荧光成像是生物学上的重大创举, 由于量子点优良的荧光效应, 因此科学家也试图将量子点应用于生物学领域。例如, Shiddiky等^[15]利用量子点作为电信号增强器实现了对肿瘤细胞的检测; Jovanović等^[16]制备了一种通过 γ 射线增强荧光效应的石墨烯碳量子点, 并实现了其在光动力治疗上的应用。由于量子点, 尤其是无机半导体量子点存在生物毒性大、生物相容性差等问题, 因此将无机半导体量子点用于生物学领域之前, 通常需要对其表面进行修饰。基于此, Ma等^[17]设计了一种多巴胺功能化的CdSe/ZnS量子点, 如图8所示, 其与生物标记蛋白酶相互作用后发生荧光的猝灭, 从而实现了对疾病的检测。此外, Lee等^[18]制备了一种多巴胺修饰的石墨烯碳量子点, 实现了对细胞的荧光成像。

2.4 重金属离子检测

水是人们赖以生存的物质, 但是随着社会工业化程度的发展, 水资源污染问题越来越受到人们的关注。量子点材料具有很好的荧光效应, 因此, 近些年来量子点材料用于重金属离子检测的工作也受到越来越多科学家的青睐。目前, 量子点用于重金属离子的检测主要是以荧光猝灭的方式, 例如, Zhao等^[19]制备了一种CdTe量子点, 当其与汞离子相互作用时会发生荧光猝灭; Qu等^[20]以乙二醇四乙酸二钠盐为碳源制备了一种碳量子点, 其与汞离子相互作用时会发生荧光的减弱; Ren等^[21]以

柠檬酸和聚乙烯亚胺为碳源，通过水热法制备了一种碳量子点，其与铜离子相互作用时发生荧光猝灭。尽管大量的文献报道了量子点用于重金属离子的检测，但其方式仍然比较单一，并且如何进一步降低检测下限仍然是该课题亟待解决的问题。

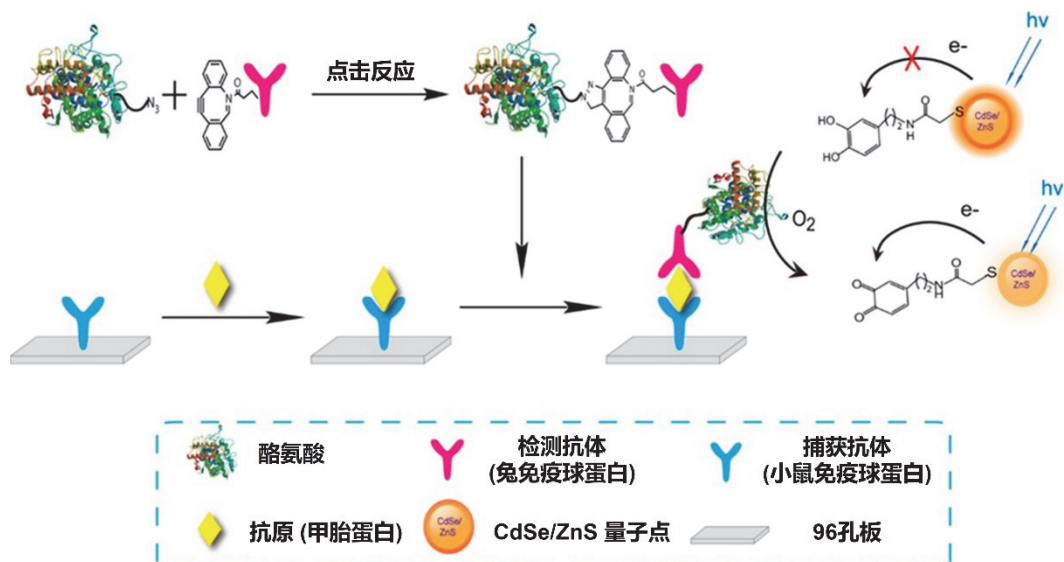


图8 多巴胺功能化CdSe/ZnS量子点疾病检测原理示意图^[17]

3 结语

科学的创新很多时候是源于实践中的偶然发现，但是，如果缺乏敏锐的洞察力和深厚的科学素养，我们往往会在不经意间将其忽略。通过量子点，我们得以一窥微观世界的神奇与奥妙，而量子点材料自出现以来，以其优异的性能，照亮了我们生活的各个领域。科技改变生活，我们有理由相信，随着量子点技术的进一步发展，未来的生活将更加多彩和充满惊喜。

那么真实的量子点到底有多酷炫？我们制作的科普作品《走进量子点的奇妙世界》《碳量子点回忆录》分别获得2019年全国科学实验展演汇演大赛、全国科普微视频大赛二等奖。欢迎扫描图9中的二维码，与我们共同走进量子点的奇妙世界。



走进量子点的奇妙世界 碳量子点回忆录

图9 量子点科普作品

参 考 文 献

- [1] Chou, K. F.; Dennis, A. M. *Sensors* 2015, 15 (6), 13288.
- [2] Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Duonghong, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1981, 20 (11), 987.
- [3] Mao, W.; Guo, J.; Yang, W.; Wang, C.; He, J.; Chen, J. *Nanotechnology* 2007, 18 (48), 485611.

- [4] Murray, C. B.; David, J. N.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706.
- [5] Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L. A.; Raker, K.; Scrivens, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736.
- [6] Zhu, S.; Meng, Q.; Wang, L.; Zhang, J.; Song, Y.; Jin, H.; Yang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (14), 3953.
- [7] Zhu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, Z.; Yang, F.; Yang, X. *Chem. Commun.* **2009**, *1* (34), 5118.
- [8] Tan, X.; Li, Y.; Li, X.; Zhou, S.; Fan, L.; Yang, S. *Chem. Commun.* **2005**, *51* (13), 2544.
- [9] Pelayo García de Arquer, F. *Science* **2021**, *373* (6555), 1.
- [10] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370* (6488), 354.
- [11] Dai, X.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X.; Peng, X. *Nature* **2014**, *515* (7525), 96.
- [12] Gong, X.; Yang, Z.; Walters, G.; Comin, R.; Ning, Z.; Beauregard, E. M.; Sargent, E. H. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (4), 253.
- [13] Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295* (5564), 2425.
- [14] Yang, Z.; Fan, J. Z.; Proppe, A. H.; De Arquer, F. P.; Rossouw, D.; Voznyy, O.; Sargent, E. H. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1325.
- [15] Boriachek, K.; Islam, M. N.; Gopalan, V.; Lam, A. K.; Nguyen, N.; Shiddiky, M. J. *Analyst* **2017**, *142* (12), 2211.
- [16] Jovanovic, S.; Syrgiannis, Z.; Markovic, Z.; Bonasera, A.; Kepic, D. P.; Budimir, M. D.; Markovic, B. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (46), 25865.
- [17] Zhang, W.; Ma, W.; Long, Y. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (10), 5131.
- [18] Nurunnabi, M.; Khatun, Z.; Nafiujjaman, M.; Lee, D.; Lee, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (16), 8246.
- [19] Zhu, J.; Zhao, Z.; Li, J.; Zhao, J. *Spectrochim. Acta A* **2017**, *177*, 140.
- [20] Zhou, L.; Lin, Y.; Huang, Z.; Ren, J.; Qu, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (8), 1147.
- [21] Zheng, X.; Liu, W.; Gai, Q.; Tian, Z.; Ren, S. *Chem. Select* **2019**, *4*, 2392.