

荧光硫量子点的制备及应用研究进展

雷 伟¹, 姜维佳^{2,3*}, 王玉高^{1*}, 卫艳丽³

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 2. 山西中医药大学 基础医学院, 山西 晋中 030619; 3. 山西大学 环境科学研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 硫量子点 (SQDs) 具有发光强度高、毒性低、无重金属污染、生物相容性好、光化学性能稳定等优势, 已广泛应用于荧光探针检测、细胞成像、光电转换、化学催化等领域。综述了 SQDs 的合成方法, 性质和应用。SQDs 的合成方法可分为自下而上法和自上而下法, 其中自上而下法合成的 SQDs 具有更高的荧光量子产率。重点介绍了 SQDs 的光学性质, 发光机理、细胞低毒性和抗菌性。总结了 SQDs 在荧光探针、生物成像以及发光器件制造等领域的重要应用。最后, 提出了目前 SQDs 在前沿应用中亟待解决的问题, 展望了 SQDs 未来的发展方向。

关键词: 硫量子点; 合成方法; 光学性质; 荧光探针; 生物成像

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1895-15

Research progress on preparation and applications of fluorescent sulfur quantum dots

LEI Wei¹, JIANG Weijia^{2,3*}, WANG Yugao^{1*}, WEI Yanli³

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. College of Basic Medical Sciences, Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, Shanxi, China; 3. Institute of Environmental Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China)

Abstract: Sulfur quantum dots (SQDs) have been widely used in fluorescent probe detection, cell imaging, photoelectric conversion, chemical catalysis, and other fields due to their advantages of high luminescence intensity, low toxicity, no heavy metal pollution, good biocompatibility, and stable photochemical properties. Herein, the synthesis methods, properties, and applications of SQDs were reviewed. The synthesis methods could be divided into bottom-up and top-down methods, with SQDs synthesized top-down showing higher fluorescence quantum yield. The optical properties, luminescence mechanism, low cytotoxicity, and antibacterial properties of SQDs were then emphatically introduced, followed by summarization on the important applications of SQDs in the fields of fluorescence probe, biological imaging and light-emitting device manufacturing. Finally, the existing problems that needed to be solved in the frontier applications and the future development direction was discussed.

Key words: sulfur quantum dots; synthesis methods; optical properties; fluorescent probes; bioimaging

量子点是一类纳米晶体材料^[1-3]。由于自身物理尺寸小于激子玻尔半径, 所以量子点比其他传统有机荧光染料具有荧光量子产率高、信号亮度高、光稳定性强等显著特点^[4], 广泛应用于细胞成像、光

电子学、抗生素等领域^[4-9]。常见的量子点多由 IV、II~VI、IV~VI 或 III~V 族金属元素组成^[10-13]。但传统金属量子点由于含有重金属而使其应用受到了极大限制, 特别是在生物医疗方面^[14-15], 所以包括硫量

收稿日期: 2022-12-15; 定用日期: 2023-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221148

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21706172); 山西省基础研究计划 (20210302123167); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题资助项目 (2021-K79)

作者简介: 雷 伟 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 2799108581@qq.com。联系人: 姜维佳 (1989—) 女, 讲师, E-mail: jiangweijia551@126.com; 王玉高 (1988—), 男, 副教授, E-mail: wangyugao@tyut.edu.cn。

量子点 (SQDs) 在内的无毒、高性能量子点日益受到关注^[16-18]。

人类对硫资源的应用具有数百年历史, 在过去一个世纪, 工业方面通过化学冶炼的手段从火山岩等物质中提取硫磺^[19-21]。在现代, 硫磺主要以硫铁矿开发、油气和有色金属提炼回收为主^[22]。2015 年, 中国硫磺产量约为 5.7×10^6 t, 而 2020 年, 已经增长到 7.90×10^6 t, 其中约 90% 用于硫酸生产, 对于硫资源的利用水平并不高。为更高效地利用硫资源, 一些新型材料得到开发, 如硫纳米粒子 (粒径 > 10 nm) 已应用在硫锂电池^[19]、聚硫脲^[23]、抗菌剂^[24]和功能性复合材料^[25]等领域, 但硫纳米粒子由于毒性强、水溶性差和粒径大等不利因素使其实际应用受到限制^[26]。科研人员发现, 通过减小硫纳米粒子尺寸, 并对其进行表面修饰可得到 SQDs^[27], SQDs 既具有硫纳米粒子良好的可塑性和抗菌性, 又具有其不具备的诸如毒性低、水溶性优异和粒径小等优势, 将 SQDs 应用于新型产业可以实现硫资源的高值化利用。SQDs 是一类粒径 < 10 nm 的纳米级硫材料^[27-29]。2014 年, LI 等^[28]首次以相界面反应法合成了 SQDs。SQDs 不仅具有高分散性、高发光性、高光学稳定性等优异性能, 还具有低毒性、无重金属污染、生物相容性好等独特性质^[27-29]。与碳、硅等量子点相比, SQDs 由于原料硫元素的杀菌性质, 所以其在治疗抗菌性病原体领域有着巨大的潜力^[30]。

本文综述了 SQDs 制备方法、性质及应用的研究现状, 分析了不同合成方法对 SQDs 性质的影响, 介绍了 SQDs 在不同领域的应用, 并展望了 SQDs 未来的发展趋势, 旨在为深入学习和研究 SQDs 提供参考。

1 SQDs 的制备方法

合成 SQDs 的方法较多, 根据反应过程的不同可分为自下而上法和自上而下法。自上而下法是通过刻蚀反应前体获得 SQDs, 该法合成的 SQDs 具有较

高的结晶度; 自下而上法则是利用小分子合成 SQDs, 化学反应使得 SQDs 具有丰富的反应位点和官能团。

1.1 自下而上法

自下而上法是将较小的结构单元通过反应组装成较大的结构体系。LI 等^[28]通过相界面反应得到 SQDs, 该方法是将 CdS 量子点分散在环己烷中^[31], 加入浓硝酸搅拌后发生相分离, 萃取有机相后将中间产物真空干燥得到 SQDs, 荧光量子产率为 0.549%。该工作基于相转移原理首次合成了 SQDs, 对量子点的发展具有重要意义。但该方法反应流程复杂, 浓硝酸的使用存在安全隐患并会产生废水, 且所得 SQDs 荧光量子产率低, 这些都极大地限制了 SQDs 的实用性。

基于草酸的还原性, ARSHAD 等^[32]以硫代硫酸钠和草酸为原料, 使用聚乙二醇 400 (PEG-400) 修饰并合成了 SQDs, 荧光量子产率为 2.5%。如图 1 所示, 为更清晰地认识 SQDs 的结构, 采用 FTIR 和 XPS 分析其表面结构特征及元素组成, 通过 XPS 谱图发现, SQDs 含有不同形态的硫, 氧化态硫和单质硫 (S_0) 都对光致发光有着重要的作用。对比 SQDs 与 PEG-400 的 FTIR 谱图发现, PEG-400 未参与化学反应, 但起到钝化作用, 使 SQDs 分散, 这为稳定剂的选择提供了理论基础, TEM 图表明, SQDs 具有良好的分散性。该工作通过还原硫代硫酸钠中的 S^{6+} 合成了 SQDs, 拓宽了 SQDs 反应前体的选择范围, 荧光量子产率也得到提升, 但 2.5% 的荧光量子产率显然无法满足高亮荧光材料的要求。

缩短反应时间可以提高 SQDs 的生产效率。草酸具有强还原性, 可以将 $Na_2S_2O_3$ 中的 S^{6+} 还原为 S_0 , 研磨作用下 S_0 与 NaOH 水溶液反应生成 Na_2S , 再与 S_0 发生短链反应生成 SQDs^[33]。机械研磨加速反应, 整个反应过程 < 1 h, 荧光量子产率为 4.8%, 反应效率大幅提升。但该方法中间步骤过多, 导致收率较低, 且作为生物成像材料, 荧光量子产率和发射波长仍不能满足需求。

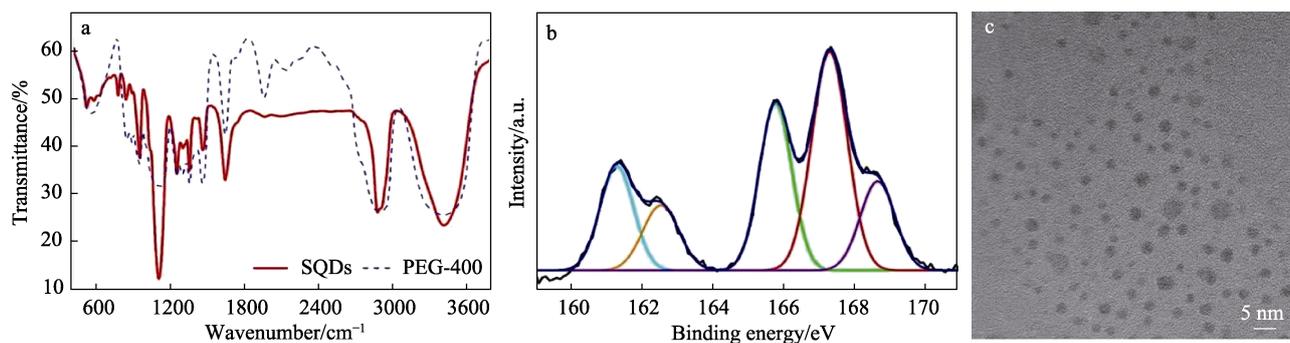


图 1 SQDs 的 FTIR (a)、XPS 谱图 (b) 及 TEM 图 (c)^[32]
Fig. 1 FTIR (a) and XPS (b) spectra and TEM image (c) of SQDs^[32]

1.2 自上而下法

1.2.1 一步反应法

自上而下法是氧化刻蚀硫粉形成小的纳米粒子。SQDs 是通过“组装-裂解”的作用方式形成, SHEN 等^[34]对反应时间在 30~120 h 内的反应产物进行了详细研究, 发现 30 h 时 SQDs 开始形成, 125 h 时荧光量子产率达到最大, 为 3.8%。硫粉不会直接形成 SQDs, 而是通过“组装-裂解”的方式形成 SQDs。如图 2 所示, 在 125 h 时 SQDs 由于组装力较大而发生团聚。对比 SQDs 与 PEG-400 的 FTIR 谱图, 发现 SQDs 新出现的吸收峰是由 C—O—H 或 C—O—

C 键的伸缩振动引起的, 说明 PEG-400 在不发生化学反应的前提下吸附在硫粉表面, 起到分散作用, PEG-400 表面的一OH 与 SQDs 产生吸附力, 这种吸附力和其分散力是组装作用力和裂解作用力的主要来源。对比 SQDs 与硫粉的拉曼光谱, 发现两者相似度极高, 证明 SQDs 是一种硫纳米材料。硫的高分辨 XPS 光谱有 5 个信号峰, 说明 SQDs 含有丰富的 S_0 和磺酸基团, 这使 SQDs 产生可调谐的发光光谱^[34]。该方法首次提出“组装-裂解”两种力平衡与竞争的反应机理, “组装-裂解”机理形象地描述了 SQDs 的形成过程, 后续工作发光机理也可以借此机理解释。

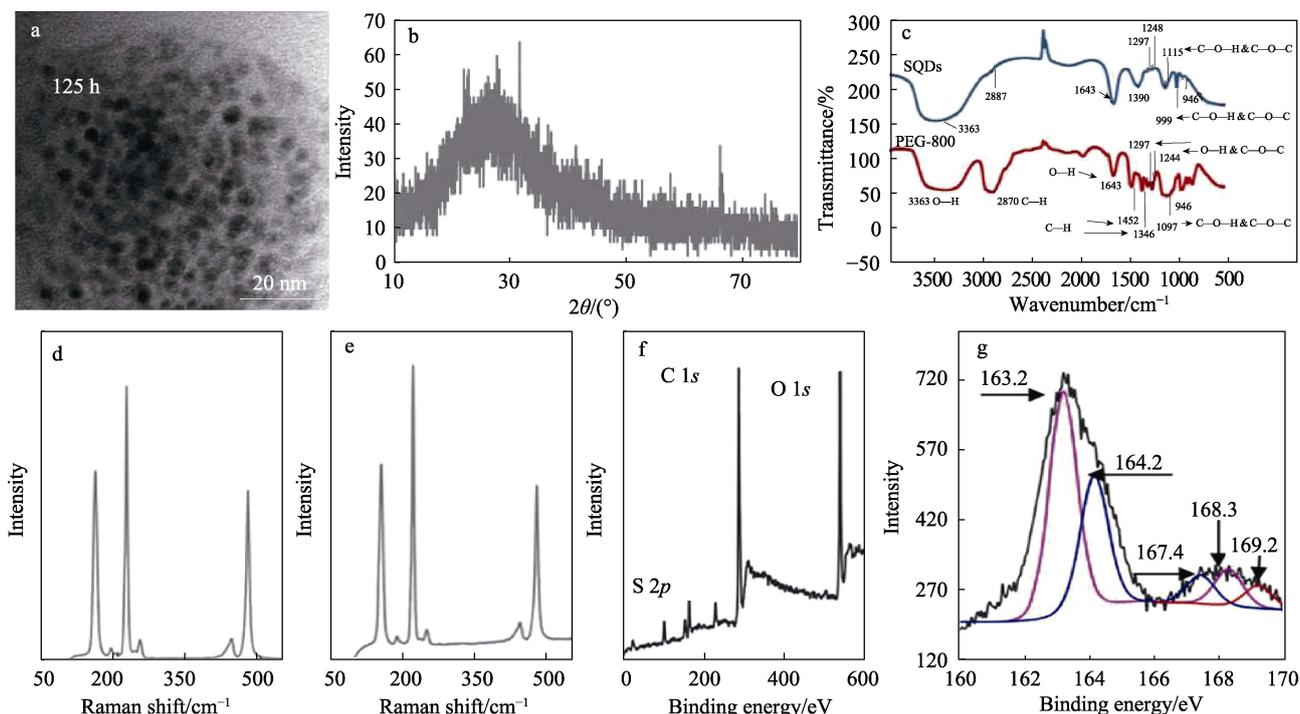


图 2 SQDs 的 TEM 图 (a)、XRD 谱图 (b)、FTIR 谱图 (c), 升华硫粉 (d) 和 SQDs (e) 的拉曼光谱及 SQDs 的 XPS (f、g) 谱图^[34]

Fig. 2 TEM image (a), XRD pattern (b), FTIR spectra (c) of SQDs, Raman spectra of sublimated sulfur powder (d) and SQDs (e), as well as XPS spectra (f, g) of SQDs^[34]

微波处理反应物可以加速破坏反应前体大骨架结构, 从而减少反应时间^[35]。该反应也可借助“组装-裂解”机理解释, 硫粉与 Na_2S 反应生成短链多硫化物, 在 PEG-400 的稳定作用下形成 SQDs。与上述机理类似, 水热法合成 SQDs 的过程中也有此现象。在水热反应釜中将硫粉分散在 NaOH 水溶液中, 硫粉转变为多硫化钠粒子, 随着反应的继续进行, 多硫化钠逐渐转变成 SQDs, 这时裂解力占主导作用, 而反应时间过长会导致 SQDs 团聚, 此时组装力占据主导作用, 荧光量子产率开始降低^[36]。这两种合成方法虽然缩短了反应时间, 但荧光量子产率还是相对较低。

为了提高荧光量子产率, QIAO 等^[37]以聚乙二

醇 1000 (PEG-1000) 为表面稳定剂, 将硫粉、纯净水和 NaOH 在 70 °C 下搅拌 125 h, 用去离子水透析 3 d, 透析期间每间隔 6 h 换 1 次水, 透析后冷冻干燥 48 h, 得到用作检测体内金属离子的 SQDs, 测得荧光量子产率为 4.5%, 虽然该方法在一定程度上提高了荧光量子产率, 但该方法耗时较长, 生产效率相对较低。大的相对分子质量的表面修饰剂也值得探索, 羧甲基纤维素 (CMC) 溶于水形成稳定胶体溶液, 可以作为表面稳定剂来修饰 SQDs。将硫粉、NaOH 和 CMC 混合后在 95 °C 的条件下反应得到 SQDs, 荧光量子产率为 7.1%^[38]。大的相对分子质量的 CMC 起到良好的分散作用, 提升荧光量子产率, 但反应时间仍长达 24 h。基于纯氧的氧化能力,

引入纯氧辅助反应可以有效提高 SQDs 的荧光量子产率, 纯氧可以加速不同价态的硫离子氧化成 S_0 , 如图 3 所示, 纯氧辅助反应可以合成荧光量子产率为 21.5% 的 SQDs^[39], 在荧光量子产率方面, 该方法较前者得到大幅提升, 但合成的 SQDs 光稳定性较差, 并且无法调控发光颜色。



图 3 氧加速合成 SQDs 示意图^[39]

Fig. 3 Schematic diagram of oxygen-accelerated synthesis of SQDs^[39]

受量子限制效应启示, WANG 等^[40]认为, 发光颜色与 SQDs 自身尺寸有关, 强氧化性的 H_2O_2 可以有效刻蚀硫粉, 调控 H_2O_2 加入量能调控刻蚀程度, 从而控制 SQDs 的尺寸, 最终得到荧光量子产率为 23% 的 SQDs, 该方法通过控制 SQDs 的尺寸实现了发光颜色的调控, 但无法精确控制产物尺寸和发射波长。同样, 利用次氯酸钠水溶液刻蚀硫粉可以有效氧化多硫化钠生成 S_0 , 通过控制反应时间可以调

控 SQDs 的组装与刻蚀程度, 从而精确地将尺寸控制在 2~20 nm 范围内, 实现绿色到蓝色的发光颜色变化^[41], 具体合成方法见图 4, 结果表明, S_0 是 SQDs 发射波长红移的主要原因。

对 SQDs 进行表面改性可以提高荧光量子产率, LI 等^[42]将 Cu^{2+} 作为辅助剂来刻蚀沉淀反应前体可以合成 SQDs, 荧光量子产率达到 32.8%, 该方法合成的 SQDs 具有更规则的光谱及更高的发光强度, 但引入重金属离子不利于 SQDs 的绿色合成。消除表面陷阱态能合成更高荧光量子产率的 SQDs, 微波辅助加速硫粒子分散能消除陷阱态, HU 等^[43]发现, 微波辐射加热可以加速合成 SQDs, 硫核附着 PEG-400 消除表面陷阱态, PEG-400 与 SQDs 表面的亚硫酸盐基团发生静电排斥和空间位阻效应, 荧光量子产率高达 49.25%。但 PEG-400 的空间位阻效应较弱, 硫核生长的活化能垒较高, 在微波辅助下仍需很长时间来合成 SQDs。为缩短反应时间且不影响荧光量子产率, SHENG 等^[44]利用“超声-微波”辅助合成尺寸聚焦的 SQDs, 荧光量子产率达到 58.6%。这种方法反应时间仅需要 2 h, 超声微波辅助刻蚀作用使得 SQDs 尺寸聚焦, 其光学性能有了大幅提升, 尺寸聚焦使 SQDs 的发射能量仅来自于激发单重态, 激发单重态能量转移更迅速, 对提升荧光量子产率意义重大, “超声-微波”体系由于升温迅速、分散能力好而加速了硫核生长, 从而缩短了反应时间。



图 4 发射波长可控 SQDs 的合成示意图^[41]

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of SQDs with controllable emission wavelengths^[41]

上述研究所用溶剂多为 NaOH 水溶液等强碱性溶液来分散硫粉, 存在一定的安全隐患。安全环保的乙醇作为溶剂也可以合成具有良好分散性和高光学稳定性的 SQDs^[45]。乙醇作为溶剂比强碱性溶剂更加安全, 比纯水分散硫粉能力更强, 该方法为合成 SQDs 所用溶剂的选择提供了新思路。但反应温度高达 220 °C, 能耗高且反应时间长达 36 h, 不利于规模化合成。

通过改进合成方法, SQDs 的荧光量子产率大幅提高, 但收率普遍较低, 反应前体未能得到充分利用。硫单质由 8 个硫原子构成 1 个环状结构, 因此

性质较稳定, 若要充分反应则需打开硫八环, 暴露反应位点。乙二胺 (EDA) 通过开环反应使环状硫转变为链状硫, 有利于反应的彻底进行。EDA 作为分散剂合成的 SQDs 荧光量子产率高达 87.8%, 为目前最高值, 质量收率也高达 15.9%^[46]。如图 5 所示, 通过 TEM 观察到, SQDs 分散均匀, 这与 EDA 对硫粉的分散性有关。通过 XRD 观察到, SQDs 出现了很强的衍射峰, SQDs 具有优异的结晶性能。拉曼光谱证明, SQDs 是硫纳米材料。XPS 全谱表明, SQDs 组分出现 N 元素, 并含有 C—N 和 N—H 键, N 元素由 EDA 引入, EDA 除了起到开环作用之外

还参与反应, 起到掺杂效果。

一步反应法条件较为简单, 但会存在反应不彻底的问题, 需要优化反应条件来获得性能更加优异

的 SQDs。另外, 尽管通过一步反应法可以得到荧光量子产率较高的 SQDs, 但发光颜色仍局限于蓝色或绿色。

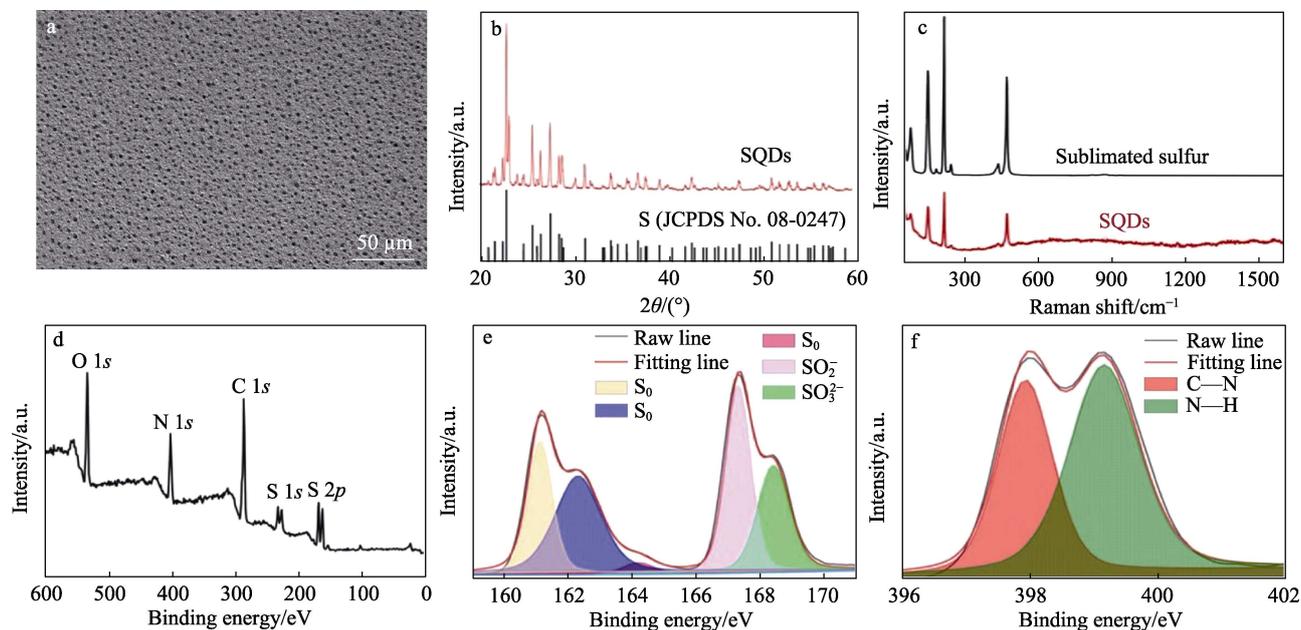


图 5 SQDs 的 TEM 图 (a)、XRD 谱图 (b)、拉曼光谱 (c)、XPS 全谱 (d) 及 S 和 N 元素的高分辨率 XPS 谱图 (e、f)^[46]
Fig. 5 TEM image (a), XRD pattern (b), Raman spectrum (c), XPS full spectrum (d) of SQDs, as well as high-resolution XPS spectra of S and N elements (e, f)^[46]

1.2.2 两步反应法

一步反应法合成的 SQDs 发射波长较短且发光颜色单一, 通过进一步反应可以改善发光颜色单一的问题。不发光或者弱光的物质在聚集或结晶条件下可能会产生强的发光效应, 在一步反应法基础上, 进行二次氧化可以生成单质硫, 并将其聚集在 Na_2SO_3 骨架中, 从而达到聚集诱导发光效应, 合成红色发光硫^[47]。如图 6 所示, 通过 SEM 观察到, 红色发光硫是平均粒径为 $1.73 \mu\text{m}$ 的不规则粒子, 并且硫纳米粒子被包覆在一种刚性框架中; XRD 谱图显示, 产物的特征峰与 Na_2SO_3 的衍射峰一致; 通过硫元素的高分辨率 XPS 谱图发现, 硫元素存在多种价态; 对比红色发光硫与 Na_2SO_3 的 FTIR 谱图, 发现两者特征峰位置相似度极高; 红色发光硫的主要成分为 Na_2SO_3 ; 497 、 180 和 142 cm^{-1} 处的吸收峰归属于硫单质, 说明红色发光可能与单质硫有关。但该方法合成的产物粒径较大, 并且只能在固体形式下发出红光。

硫元素的抗菌性能使 SQDs 在生物医学方面得到应用, WANG 等^[30]通过两步法合成了具有抗菌功能的带负电荷的 PSS-SQDs [其中, PSS 为聚(4-苯乙烯磺酸钠)], 如图 7 所示。第一步将硫粉、PSS 和 NaOH 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水中反应 12 h, 生成 PSS-SNPs (SNPs 为硫纳米粒子); 第二步将 H_2O_2 注入 PSS-SNPs 中

进行刻蚀, 得到荧光量子产率为 5.13% 的抗菌性 PSS-SQDs, 尽管其荧光量子产率不高, 但体现了硫元素的抗菌性能, 在临床感染治疗有着重要的应用。

两步反应法即先处理反应前体, 使其暴露活性位点或生成中间产物, 保护此位点并再继续氧化刻蚀, 达到更深层次地反应^[48-49]。两步反应法使 SQDs 发射波长达到近红外发射区, 也开发出硫元素自身的抗菌性属性, 对 SQDs 的生物医学应用影响深远。

如表 1 所示, 不同合成方法与 SQDs 的荧光量子产率有着密切联系, 若要提高荧光量子产率则需从反应条件、反应前体和溶剂等多方面综合考虑, 配体更是重要的因素, 聚合物配体能很好地修饰 SQDs, 该步骤操作简单, 即将聚合物与反应前体混合后加入反应装置即可, 目前配合物多使用 PEG-400, 其具有良好的分散性, 可以满足 SQDs 的分散要求。随着探索的深入, 更多的配体进入 SQDs 的研究领域, 如 CMC, PSS 和 β -环糊精等, 不同的配体除了分散作用外, 还可以给 SQDs 带来不同的性质, 如 β -环糊精修饰的 SQDs 可以作为药物载体等。并且还应考虑经济环保等重要因素, 如 EDA 虽然通过开环反应大幅提高反应效率, 需要精细地纯化才可以应用于生物医学。SQDs 的制备方式逐渐成熟, 但绿色、高效的合成方法仍是研究难点。

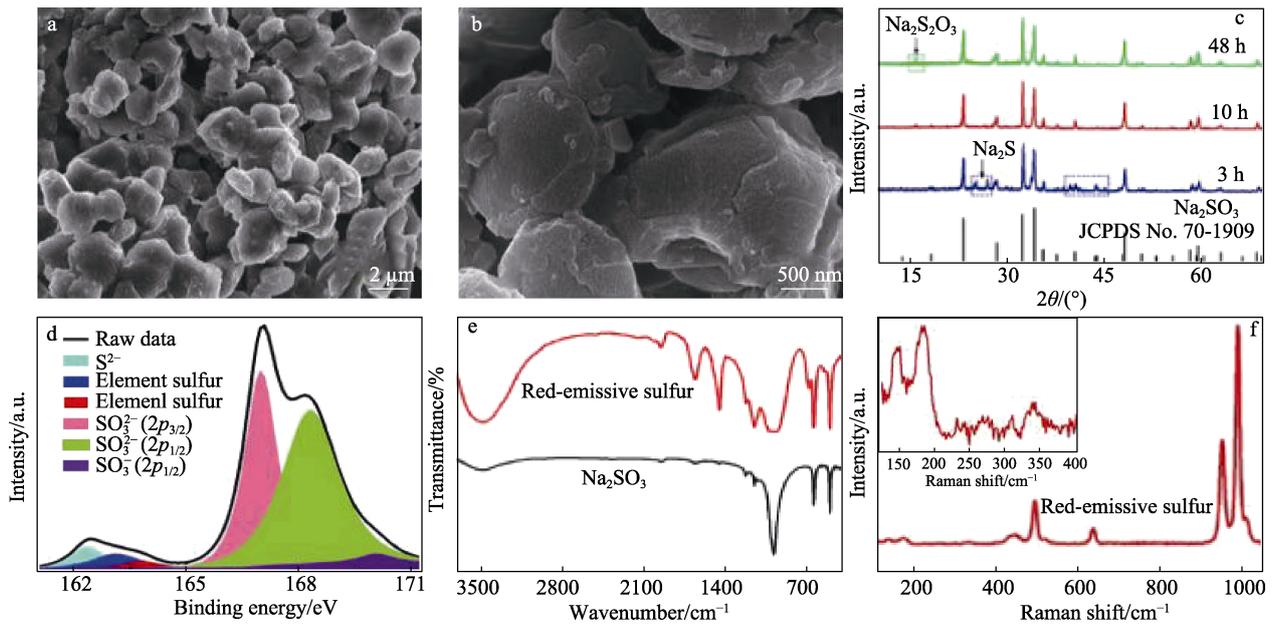


图 6 红色发光硫粉的 SEM 图 (a, b) 及 XRD 谱图 (c)、S 元素高分辨 XPS 谱图 (d)、FTIR 谱图 (e) 及拉曼光谱 (f)^[47]
 Fig. 6 SEM images (a, b) and XRD patterns (c) of red-emissive sulfur, and XPS (d), FTIR (e) and Raman (f) spectra of S element^[47]

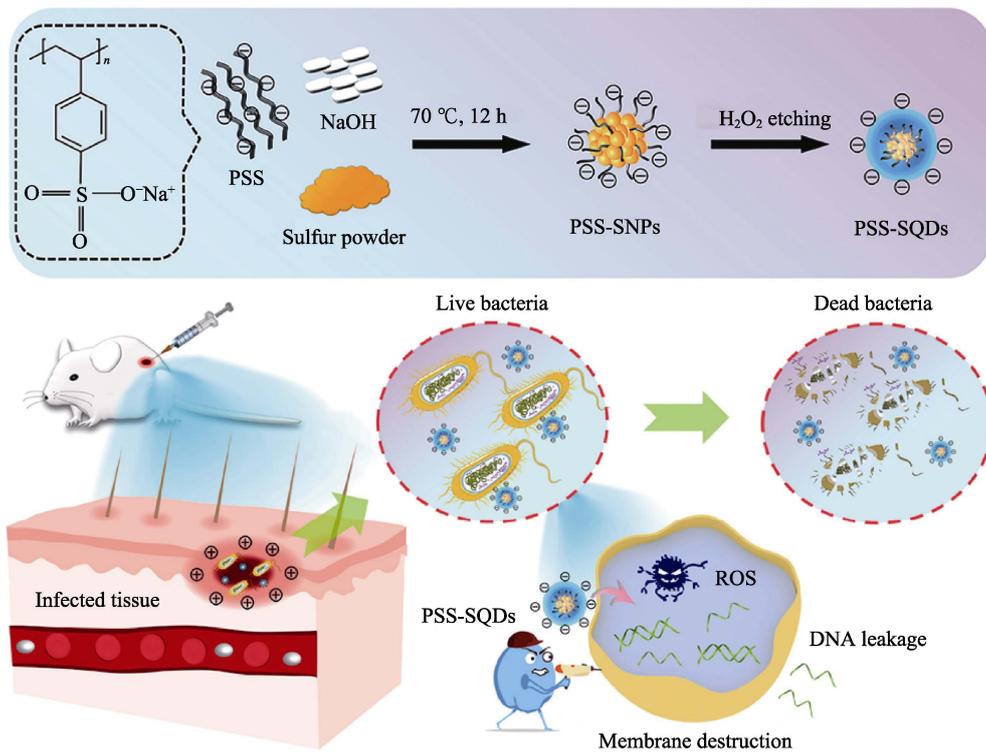


图 7 抗菌性 PSS-SQDs 合成及作用示意图^[30]
 Fig. 7 Schematic diagram of synthesis and action of antimicrobial PSS-SQDs^[30]

为使 SQDs 在实际生产中得到广泛应用, 科研人员从反应前体、反应条件及反应过程等方面进行了探索和改进, 缩短了反应时间, 提高了荧光量子产率。目前来看, SQDs 的合成方法还是以自上而下法为主, 因为自下而上法需要苛刻的反应条件, 并且纯化 SQDs 步骤复杂, 严重限制了规模化生产,

但自下而上法灵活多变, 可以通过化学反应控制形貌及性能, 具有更多的操作空间。通过改变反应条件, 还可以调节发光颜色, 拓展 SQDs 的应用范围, 但目前合成的 SQDs 发光颜色多为蓝色或绿色, 发射波长较短, 如何合成更长发射波长的红光 SQDs 亟待解决。

表 1 SQDs 的合成方法总结
Table 1 Summary of synthesis methods of SQDs

反应前体	产物尺寸/nm	发射波长/nm	量子产率/%	添加剂	配体	参考文献
CdS 量子点	1.6±0.4	428	0.549	HNO ₃	— ^①	[28]
升华硫粉	6.94±0.43	400	10.3	NaOH、H ₂ O ₂	PEG-400	[29]
升华硫粉	2.80±0.52	440	3.8	NaOH	PEG-400	[34]
升华硫粉	3.5	440	23	NaOH、H ₂ O ₂	PEG-400	[40]
升华硫粉	5.5±1.7	460	2.1	Na ₂ S	PEG-400	[35]
升华硫粉	1.5~4.0	490	21.5	NaOH、O ₂	PEG-400	[39]
升华硫粉	6.2	524	4.02	NaOH	PEG-400	[36]
硫代硫酸钠	9.88±2.10	461	4.8	NaOH、草酸	PEG-400	[33]
硫代硫酸钠	4.76±0.42	462	2.5	H ₂ C ₂ O ₄	PEG-400	[32]
升华硫粉	—	450	32.8	NaOH、Cu(NO ₃) ₂	PEG-400	[42]
升华硫粉	—	650	7.2	Na ₂ S	—	[47]
升华硫粉	2.8±0.6	434	7.1	NaOH、O ₂	CMC	[38]
升华硫粉	4.3±0.4	432	—	NaOH	PEG-400	[50]
升华硫粉	3~5	450	4.5	NaOH	PEG-1000	[37]
升华硫粉	—	420	5.13	NaOH、H ₂ O ₂	PSS	[30]
升华硫粉	2~20	420~515	21.5	NaClO	PEG-400	[41]
升华硫粉	2~5	430	14.22	H ₂ O ₂	EDA	[51]
升华硫粉	1.7	427	6.8	NaOH	超支化缩聚水甘油	[52]
升华硫粉	3.78	445	49.25	H ₂ O ₂	PEG-400	[43]
升华硫粉	2.22±0.60	440	58.6	H ₂ O ₂	PEG-400	[44]
升华硫粉	11.75±3.74	420	7.04	乙醇、H ₂ O ₂	PEG-400	[45]
升华硫粉	3.5	423	87.8	EDA	EDA	[46]

① “—”文中未给出, 下同。

2 SQDs 的性质

2.1 光学性质

2.1.1 紫外吸收特性

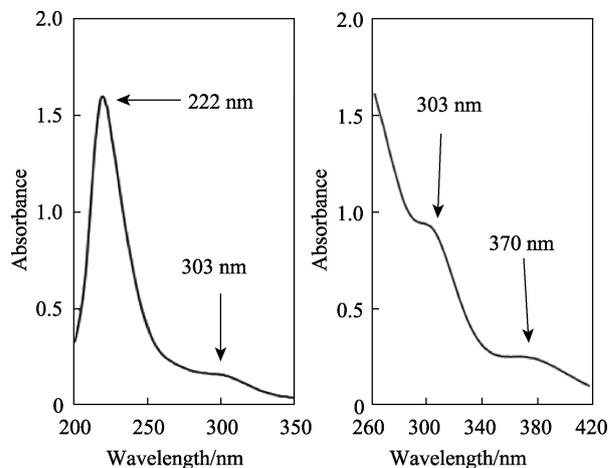
SQDs 由于合成方法及合成条件不同, 导致性质差异较大, 但普遍来看具有相似性。如图 8 所示, 通过分析 SQDs 的紫外吸收光谱, 可以发现, 在 222、303 和 370 nm 处分别出现吸收峰, 归因于 SQDs 内部非键电子产生 $n-\sigma^*$ 的跃迁以及表面吸附了 S_2^{2-} 和 S_8^{2-} 的结果, 随着反应时间的延长, 紫外吸收光谱出现一个相对较弱的新波段~337 nm, 这是因为, 生成量子级别的 SQDs, 当反应时间达到 72 h, 303 nm 处的紫外吸收峰消失, 370 nm 处的紫外吸收峰发生蓝移, 这是由于 SQDs 被刻蚀导致尺寸变小, 表明合成的 SQDs 受量子限制效应影响^[34]。

HU 等^[43]发现, SQDs 的紫外吸收光谱在 216、298 和 370 nm 处出现明显的吸收峰, 是 SQDs 内部非键电子产生 $n-\sigma^*$ 的跃迁及表面吸附 S_2^{2-} 和 S_8^{2-} 所致, 与 SHEN 等^[34]结论一致。SONG 等^[39]在纯氧气氛下加速合成 SQDs, 紫外吸收光谱显示, 随着反应时间的增加, 吸收峰也随之发生蓝移, 也证实了量子限制效应。

2.1.2 光致发光特性

光致发光能力是量子点的一个共有特性, 无机金属量子点的研究较为成熟, 其光致发光特性主要有尺寸效应、激子局域和能量转移等^[53-55], SQDs

也具备该特性, 但其光致发光主要受表面态、分散性和尺寸效应等因素影响。LIN 等^[54]研究发现, CdSe 量子点上转换光致发光光谱轻微红移及变窄现象是由于尺寸分布不均匀引起, SQDs 也有此现象。SQDs 激发依赖性是其 SQDs 的一个普遍荧光特性, 如图 9 所示, 当反应时间达到 30 h, 随着激发波长从 420 nm 增至 500 nm, 发射波长从 529 nm 红移至 561 nm, 表现出激发依赖的发光特性, 这是由于 SQDs 尺寸分布不均匀所导致^[34]。



a—用水稀释 1.6×10^5 倍; b—用水稀释 400 倍

图 8 反应了 30 h 样品的紫外吸收光谱^[34]

Fig. 8 UV absorption spectra of sample with reaction time of 30 h^[34]

SQDs 自身分散性也对其光谱有影响。GAO 等^[46]分析超亮 SQDs 的荧光光谱,发现当激发波长从 300 nm 增至 370 nm 时,相应的最佳发射波长位置固定在 423 nm,对激发波长没有依赖性,并且观察到半峰全宽只有 68 nm,通过 TEM 图观察到,SDQs 尺寸分布均匀且分散性良好。因此,不依赖激发的发光特性是 SQDs 良好的单分散性所引起。硫元素在 SQDs 中的存在形态也会影响自身发光,而 SQDs 的发光与 S_0 有关^[35-41],LU 等^[41]认为含有更多 S_0 的 SQDs 具有更长的发射波长。除 S_0 之外, SQDs 中的硫元素还存在 SO_3^- , SO_4^{2-} 和 S_x^{2-} 等形态,在红光发射硫粉中, SO_3^{2-} 大量存在,起到基质作用,与嵌入的 S_0 协同聚集诱导发光^[47]。

从上述研究发现, SQDs 的光致发光特性与自身尺寸有着密切联系,也受 SQDs 自身表面态、尺寸分布和分散性等因素的影响。目前,对光致发光的机理并未完全明确, SQDs 多为蓝色或绿色发光,合成近红外发射峰的 SQDs 仍是巨大的挑战。

2.1.3 化学发光和电化学发光

静态进样系统可以研究 SQDs 在不同氧化剂作用下的化学发光现象。SHEN 等^[34]研究发现, $K_3Fe(CN)_6$ 可以氧化 SQDs, 产生较强的化学发光现象,这种发光现象非常迅速,约在 1.2 s 时化学发光强度达到最大值,还有一些氧化剂如 KIO_4 和 H_2O_2 也可用作 SQDs 的氧化,但观察到发光强度相对较弱。

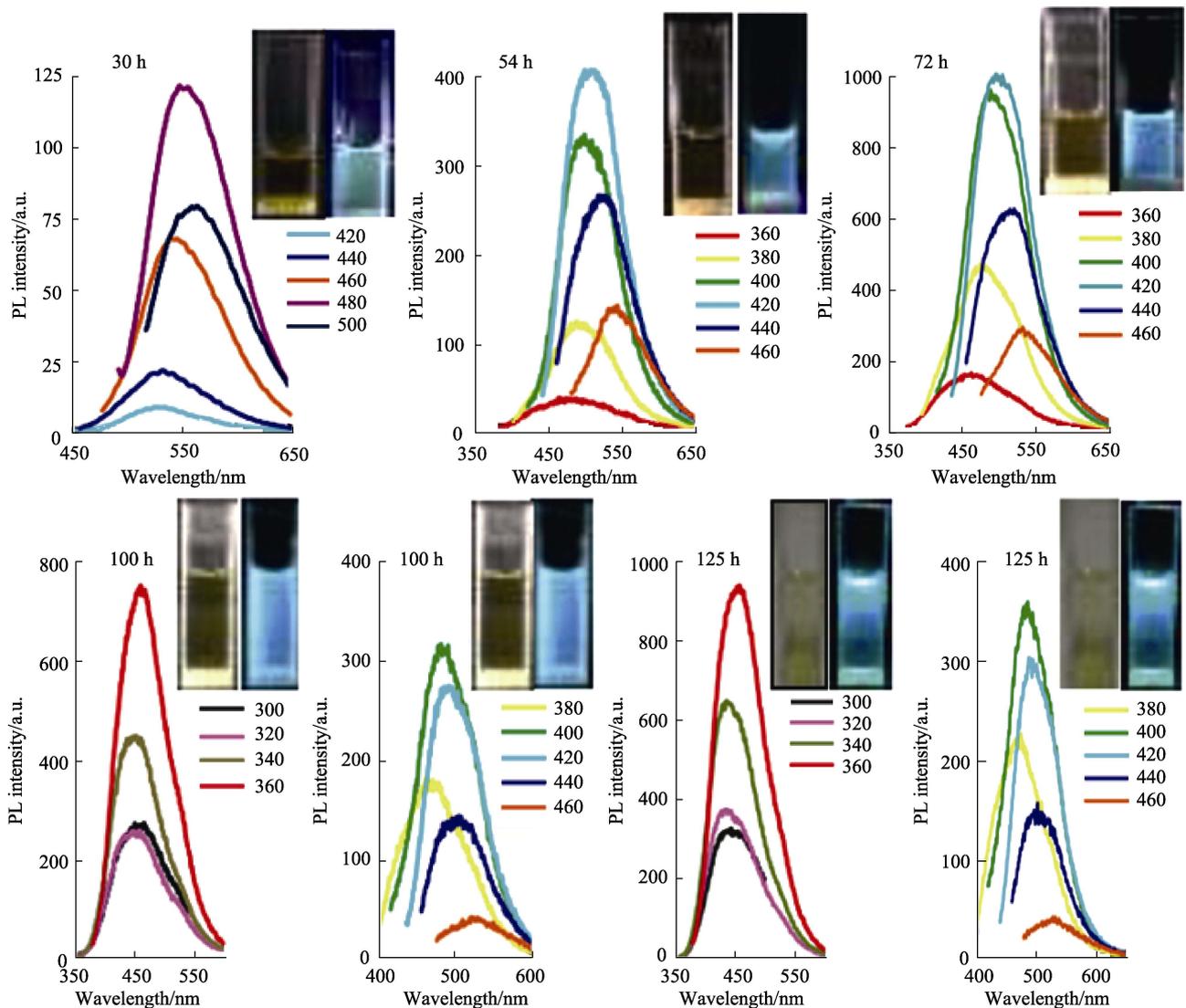


图 9 不同反应时间的样品发射波长示意图^[34]

Fig. 9 Schematic diagrams of samples emission wavelengths with different reaction time^[34]

电化学发光在发光器件领域有着重要研究意义,量子点电化学发光涉及高能电子转移和自由基的形成。这些自由基物种的后续发光通过两种途径产

生,即湮灭途径和共反应途径^[56]。与碳量子点(CQDs)及大部分无机金属量子点相同, SQDs 也是通过共反应途径电致发光,该过程经历氧化还原反应,形成

中间氧化/还原体, 随后激发发光体发光^[57-59]。WANG 等^[60]考察了 SQDs 的电致发光机理, SQDs 可以直接从电极上获得电子形成 $\cdot S^-$, 同时 $S_2O_8^{2-}$ 被还原为 $\cdot SO_4^-$ 和 SO_4^{2-} 。但 $\cdot SO_4^-$ 的氧化电位很强, $\cdot SO_4^-$ 可将 $\cdot S^-$ 转变为激发态 S^* , 当激发态 S^* 跃迁返回基态时, SQDs 发出电化学 (ECL) 信号。该工作为电致发光生物传感器提供了理论基础。

2.1.4 光学稳定性

有报道认为量子点的光学稳定性与合成方法有密切关系, 利用 O_2 和硫粉规模化生产 SQDs, 其光学稳定性较差, 紫外灯照射干燥 SQDs, 10 min 后发现荧光强度降低了 48%^[39]。PEG-400 具有抗聚集性, 能防止 SQDs 的凝聚, 制备的 SQDs 的荧光活性可保持 5 d 以上^[34]。紫外灯照射也是检验 SQDs 光学稳定性的手段。如图 10 所示, LI 等^[28]利用紫外灯 (365 nm) 连续照射 3 h, 观察到 SQDs 荧光强度几乎保持恒定; 同时还研究了 pH 对荧光强度的影响, 当 $pH < 7$ 时, 荧光强度几乎不受 pH 变化的影响, 并在 $pH = 7$ 时达到最大, 当 pH 从 7 增至 9 的过程中, 荧光强度开始降低。对比发现, PEG-400 类的配体可以较好地分散 SQDs, 防止凝聚引起荧光猝灭, 从而保持光学活性。在干燥条件下, 纳米粒子更容易聚集, 从而光学活性大幅降低。若分散在聚合物基质中, 则可保持荧光活性。这对于 SQDs 后续纯化处理也具有借鉴意义。

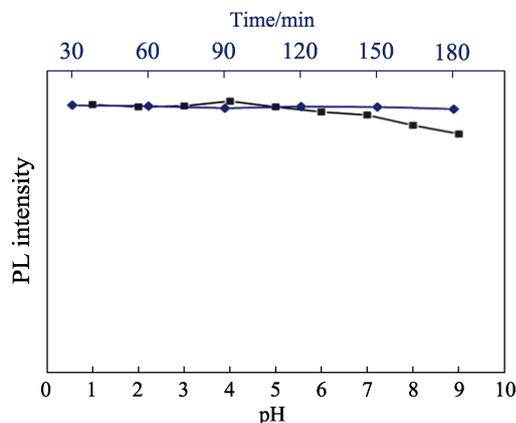


图 10 紫外光照射下 pH 对光致发光强度的影响^[28]

Fig. 10 Effect of pH on photoluminescence intensity under ultraviolet light^[28]

综上, 光学特性是 SQDs 的一个重要属性, SQDs 的光源来自于硫核, 表面包覆的改性配体改善了光学性质。SQDs 中的电子和空穴都被纳米晶体的晶格所固定, 从而显示出独特的光学性质。目前, 对发光机理的解释有量子限制效应、表面态等, 但这些解释只能针对特定现象, 却无法普适解释 SQDs 的发光机制。良好的光学特性表明, SQDs 适合生物医学和光电子学等领域的应用。

2.2 发光机理

为了更好地提升 SQDs 的光学性质, 有必要对其发光机理进行探索, 相比于金属量子点及 CQDs, SQDs 仍处于发展阶段, 其发光机理尚未完全明确, 目前报道的有量子限制效应、表面态发射和聚集诱导发光等。

2.2.1 量子限制效应

量子限制效应是指纳米级粒子随着其限制尺寸不断减小而使自身能量量子化更加明显。CQDs 的光致发光源于量子限制效应, SQDs 与 CQDs 具有相似的尺寸分布^[2]。与此类似, SQDs 的发光机理也与量子限制效应有密切联系^[34-35, 40]。SQDs 中 e^- 和空穴 (h^+) 带间辐射复合, 能量以光子的形式释放, 从而获得激发能量, 即反应系统中的 S_0 生成 SQDs 后, 系统中观察到蓝色发光, 证明了量子限制效应对光致发光效应的影响^[28, 34]。

为了明确此机理, SHEN 等^[34]研究了不同时间 SQDs 的最佳发射波长, 发现反应达到 30 h 时, SQDs 的最佳发射波长为 550 nm, 随着反应的继续进行, 最佳发射波长持续蓝移, 125 h 时的最佳发射波长为 467 nm, 同时从 TEM 图可观察到, SQDs 的粒径随反应时间延长而减小^[34]。从而可推断, 量子限制效应是 SQDs 发光的重要原因, 当粒子尺寸减小时, 粒子间带隙增大, 发射波长持续蓝移, 特别当尺寸 < 10 nm 后, SQDs 的粒径小于自身激子玻尔半径, 量子限制效应更加明显。

2.2.2 表面态效应

SQDs 的发光机制不单限于量子限制效应, 科研人员尝试通过加入助剂来改变 SQDs 的表面态, 如 CMC^[38]、 H_2O_2 ^[40] 和 Cu^{2+} ^[42] 等, 如图 11 所示, 在乙二胺和 H_2O_2 的作用下, SQDs 的表面态也发生了变化^[51]。随之观察到 SQDs 的光学性能也发生了变化, 说明 SQDs 的光致发光还与表面态有关。目前, 最常见的配体是 PEG-400, SHEN 等^[34]通过实验表明, 不加入 PEG-400 时 SQDs 会发生聚集而导致荧光猝灭。通过改变表面态也可提升荧光量子产率, WANG 等^[40]发现, H_2O_2 刻蚀 SQDs 后其荧光量子产率可以提升 6 倍。LI 等^[42]发现引入金属离子可以钝化表面陷阱, 通过抑制非辐射衰减路线来提升荧光强度。

2.2.3 聚集诱导发光效应

一般情况下, 多数量子点会在高浓度时发生荧光猝灭现象。聚集诱导发光效应是分散态下弱光或无光的分子聚集后发光增强的现象, 红光发射硫粉由于刚性基质负载单质硫而达到近红外发射, 红光发射硫粉水溶液加入乙醇时荧光强度降低, 这是典型的聚集诱导发光, WANG 等^[47]发现, 当温度降低时发光强度反而增强, 由于辐射衰变的激活和非辐

射路径出现几率降低，荧光强度增强，这是典型的磷光发光特性。

SQDs 光致发光是由硫核和表面态共同作用，由

于存在量子限制效应，通过控制 SQDs 尺寸可以实现不同颜色的发光效果，聚集诱导发光效应可以实现 SQDs 近红外发光，也有望进一步提升荧光量子产率。

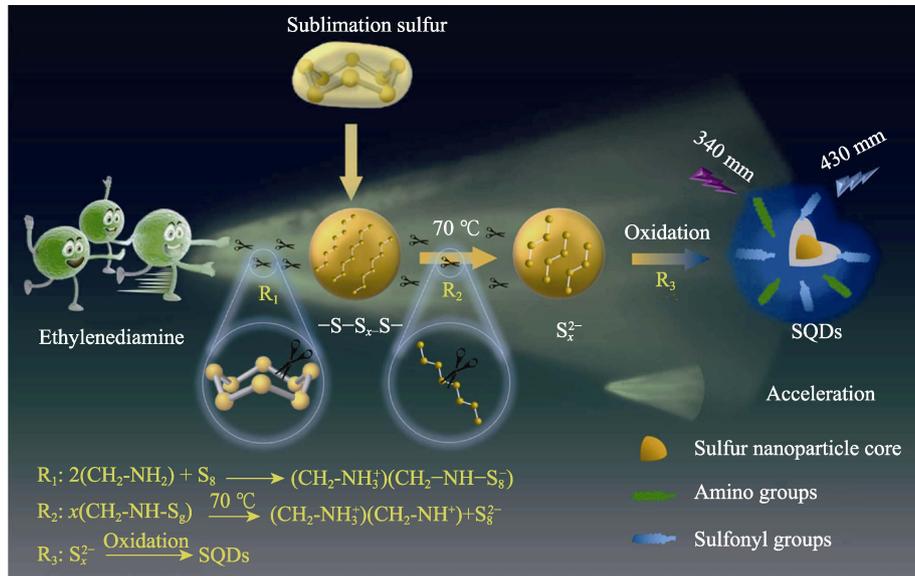


图 11 EDA 与 H₂O₂ 作用下 SQDs 表面态变化机理^[51]

Fig. 11 Mechanism of surface state change of SQDs under the action of EDA and H₂O₂^[51]

2.3 细胞低毒性与抗菌性

低细胞毒性是细胞成像及生物传感应用的基础条件。LI 等^[28]首次采用标准细胞存活率测定法对 SQDs 的细胞毒性进行测定，将浓度不同的 SQDs 分别加入人宫颈癌 (HeLa) 细胞和肝细胞，作用 24 h 后观察到 SQDs 对细胞形态无明显影响；四甲基偶氮唑盐比色法显示，即使当 SQDs 在最高质量浓度 (100 mg/L) 下，SQDs 还是没有明显的细胞毒性。细胞增殖实验 (CCK-8) 可以展示 SQDs 的生物相容性，即选取人支气管上皮细胞 (BEAS-2B) 细胞测试 SQDs 的生物相容性，当 SQDs 质量浓度高达

375 mg/L 时，细胞存活率为 85%，符合生物学要求^[35]。实际应用需考虑温度对细胞活性的影响，QIAO 等^[37]研究了 SQDs 的体外活性，选择 HeLa 细胞和白血病 (K562) 细胞与 SQDs 作用，通过微调温度来模拟体温变化，结果表明，微小的温度变化对实验结果无显著影响。

基于硫元素自身的抗菌性，WANG 等^[30]合成抗菌性 SQDs，在不损害自身细胞的前提下对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 感染的皮下移植感染模型治疗效果显著，如图 12 所示。SQDs 良好的细胞相容性、低毒性和抗菌性突显其在病菌感染治疗的光明前景。

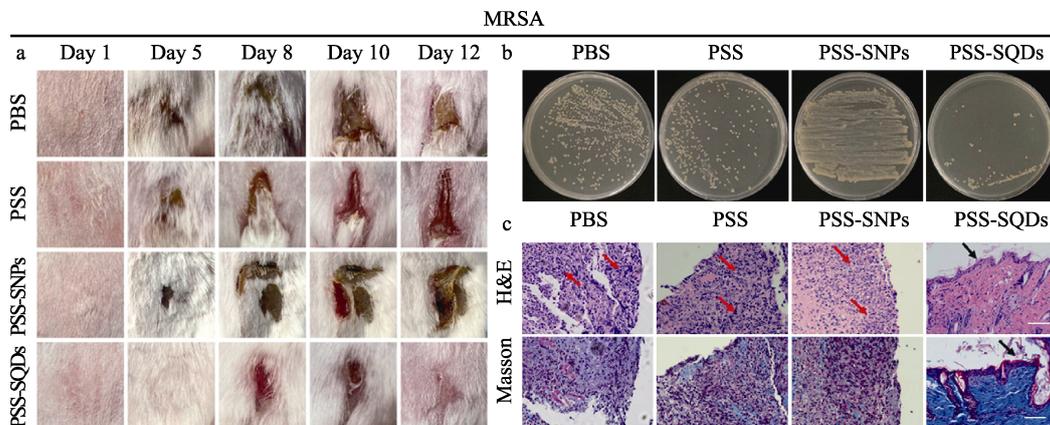


图 12 分别加入磷酸盐缓冲液 (PBS)、PSS、PSS-SNPs 和 PSS-SQDs 对感染 MRSA 小鼠的治疗作用 (a)、感染创面分泌物生长的 MRSA (b)、不同治疗方法下的 MRSA 感染皮肤组织 (苏木精-伊红和马松染色) 的组织学分析 (c)^[30]

Fig. 12 Therapeutic effect of mice infected by MRSA in the presence of phosphate buffer (PBS), PSS, PSS-SNPs, and PSS-SQDs (a), MRSA of secretions grew from infected wound secretions (b), and histological analysis of skin tissues (hematoxylin-eosin staining and Masson staining) infected by MRSA with different treatments (c)^[30]

综上, SQDs 多由 S、C 和 O 元素组成, 是一种低毒性的新型荧光量子点, 这是 SQDs 相比传统金属量子点的显著优势, 并且抗菌性能良好, 在生物医学方面有着巨大潜力

3 SQDs 的应用

SQDs 由于毒性低、化学性质稳定和生物相容性

良好等特性而受到广泛关注, 在荧光探针、生物成像和发光器件等领域得到广泛应用。

3.1 荧光探针检测金属离子

量子点检测离子具有稳定、活性强和灵敏度高的特点, 因此可以作为荧光探针来检测金属离子和有机小分子, 被检测物质可以改变 SQDs 的表面基团或结构, 从而导致荧光强度的猝灭或增强, 见表 2。

表 2 SQDs 对常见金属离子的检测
Table 2 Detection of common metal ions by SQDs

离子种类	检测依据	线性范围/($\mu\text{mol/L}$)	检出限/($\mu\text{mol/L}$)	R^2	参考文献
Fe^{3+}	荧光猝灭	0~187.26	—	0.9870	[28]
Ag^+	荧光增强	0~280.8	0.81	0.9939	[62]
Ag^+	电信号增强	0.1~3	7.1×10^{-5}	—	[65]
CO^{2+}	荧光猝灭	—	1.57	0.9969	[32]
Cr^{6+}	荧光猝灭	—	0.56	0.9937	[32]
Pb^{2+}	荧光猝灭	—	1.72	0.9863	[32]
Cr^{6+}	荧光猝灭	0.5~225	2.4×10^{-2}	0.9964	[37]
Hg^{2+}	荧光猝灭	0~0.1 (荧光法) 0~10 (比色法)	6.5×10^{-2} (荧光法) 1.86 (比色法)	0.9800 0.9970	[37]
Co^{2+}	荧光猝灭	0~40 (荧光法) 0~200 (比色法)	0.16 (荧光法) 1.8 (比色法)	0.9970 0.9990	[50]
Co^{2+}	荧光猝灭	0~90	2.0×10^{-2}	0.9485	[61]
Zn^{2+}	荧光增强	0.024~0.2	1.5×10^{-2}	0.9920	[56]

3.1.1 荧光猝灭法

基于电子和能量转换理论, LI 等^[28]将 SQDs 作为荧光探针定量检测 Fe^{3+} , Fe^{3+} 质量浓度在 $0 \sim 3 \times 10^{-2}$ g/L 之间, SQDs 和 Fe^{3+} 质量浓度之间具有较强的线性关系, 抗干扰实验显示, SQDs 对 Fe^{3+} 有良好的选择性。 Fe^{3+} 与 SQDs 表面的氧原子有较高的亲和力, 从而发生络合反应, 使得荧光强度猝灭, 实现了 Fe^{3+} 的高灵敏性检测。

目前, 已经实现了对 Co^{2+} ^[50,61]、 Hg^{2+} ^[37] 和 Cr^{6+} ^[38] 等常见离子的定量检测。 LI 等^[50]利用 L-cysteine 修饰 SQDs, 并将其制成方便携带的纸质检测器检测痕量 Co^{2+} , Co^{2+} 与 SQDs 作用形成的 Co_xS 不断聚集使荧光猝灭, 该 SQDs 对 Co^{2+} 具有很高的选择性。 同样地, 基于此原理也可以实现 Hg^{2+} 的检测, 通过检测实际样品中的 Hg^{2+} , 计算 Hg^{2+} 的回收率在 98%~102% 之间, 并获得良好的相对标准偏差^[37]。

3.1.2 荧光增强法

有些金属离子不仅不会猝灭 SQDs 的荧光强度, 反而还有增强效果。 SQDs 与 CQDs 一样, 在溶剂中大量激发态能量通过非辐射途径消耗, 加入 Ag^+ 后出现聚集效应, 聚集体中心的 SQDs 与溶剂分子相互作用, SQDs 的激发态能量不再被非辐射途径大量消耗, 荧光强度增加, 从而定量检测 Ag^+ ^[62]。 实验结果显示, 具有宽的检测范围 (0~280 $\mu\text{mol/L}$) 以

及较低的检出限 (0.81 $\mu\text{mol/L}$), 抗干扰检测显示, SQDs 对 Ag^+ 具有良好的选择性^[62]。 CHEN 等^[62]通过实验发现, Ag^+ 的加入提高了 SQDs 的荧光强度, 但没有改变最佳发射峰位置, 说明荧光强度增加的原因主要是降低了非辐射衰减, 这是聚集发射诱导效应引起的。 ZHAO 等^[63]发现, 在 SQDs 中加入醋酸锌二水合物可以使荧光强度增强, SQDs 的磺酸基团与 Zn^{2+} 发生络合, 发光能力增强, 从而实现了对 Zn^{2+} 的检测。

3.1.3 比率荧光探针

上述工作可以完成痕量离子的检测, 但无法实现自我校准功能, 并且受到外界干扰时波动较大, 对离子检测工作造成负面影响。 ZHANG 等^[64]研究发现, Cu^{2+} 可以氧化 SQDs 表面的邻苯二胺 (OPD), 从而形成氧化态 OPD, 进而增强荧光强度, 通过分析荧光寿命发现, Cu^{2+} 的加入可以强化量子点之间的内滤效应, 进一步猝灭 SQDs 的荧光强度。 Cu^{2+} 存在时, SQDs 荧光猝灭, 但 CQDs 荧光强度反而增强, 体系颜色由无色变为深黄色, 其线性范围为 0.1~5.0 $\mu\text{mol/L}$, 并同时对比比率荧光法和比色法, 最低检出限分别为 31 和 47 nmol/L, 结果表明, 比率荧光探针精确度更高。

SQDs 是一种优异的荧光探针材料, 通过荧光猝灭法或者荧光增强法能够检测痕量金属离子, 并且

具有良好的选择性^[65]。对比发现, 荧光传感平台的构建可以获得更宽的线性范围和更低的检出限, 这是由于荧光传感平台可以排除外界干扰, 提高检测的灵敏度。

3.2 荧光探针检测小分子

一些金属离子可以使 SQDs 荧光猝灭, 再加入小分子与金属离子作用使得荧光恢复, 形成荧光“开-关-开”的机理。

WANG 等^[61]发现, Co^{2+} 的加入使 SQDs 聚集而导致荧光猝灭, 再加入不同浓度的诺氟沙星, Co^{2+} 与诺氟沙星支链的羰基氧及羟基氧形成配位络合物, 使荧光得到不同程度地恢复。该方法在检测抗坏血酸方面也得到广泛应用, TAN 等^[66]通过 Cr^{6+} 与抗坏血酸竞争的反应成功检测抗坏血酸, 检出限为 $1.2 \mu\text{mol/L}$ 。推测 Cr^{6+} 引入后发生了内滤效应, Cr^{6+} 的吸收光谱与 SQDs 的发射光谱有重叠, 导致荧光强度猝灭, 加入抗坏血酸后, Cr^{6+} 与抗坏血酸发生氧化还原反应使荧光强度恢复, 从而构建检测 Cr^{6+} 与抗坏血酸的方法。利用该方法可对实样进行检测, 加标回收率为 $96.2\% \sim 101.5\%$, 相对标准偏差为 $1.2\% \sim 3.2\%$, 效果良好, 但该方法的检出限有待降低。最初的研究多利用离子与 SQDs 作用来改变 SQDs 的光学和结构性质来检测对应的离子或者小分子, 随着检测技术成熟, 引入传感平台对降低检出限具有着重要作用^[28]。基于 MnO_2 与 SQDs 的内滤效应, YAN 等^[51]构建了 MnO_2 和抗坏血酸检测平台, SQDs 的发射能量被 MnO_2 吸收, 导致荧光猝灭, 强还原性的抗坏血酸与 MnO_2 纳米片平台反应使荧光强度恢复, 从而精确地检测抗坏血酸, 检出限为 11.3 nmol/L , 检测效果良好。

此外, 一些金属离子可以增强 SQDs 的发光效果, 可以极大地降低某些化合物的检出限。ZHAO 等^[63]发现, Zn^{2+} 可以使 SQDs 荧光增强, 基于氯碘羟喹与 Zn^{2+} 独特的亲和力设计了一种检测氯碘羟喹的方法, 检出限低至 $0.015 \mu\text{mol/L}$ 。

对比发现, 与离子检测类似, 搭建荧光传感平台可以降低检出限, 并且获得更好的相关系数, 实样检测也是重要的考核标准, 通过加标回收率和标准偏差可以判断方法的优劣性。基于“开-关-开”机理, 可用 SQDs 方便地检测小分子化合物, 达到“离子-小分子”双重检测目的。

3.3 生物成像

量子点在生物成像方面已经得到广泛应用, 然而传统量子点大多含有重金属元素, 对身体和环境造成危害和污染, 限制本产业发展。SQDs 具备传统量子点的特性, 并且毒性低、生物相容性良好, 在生物成像方面具有巨大潜力。

ZHANG 等^[35]发现, SQDs 可与 BEAS-2B 细胞作用, 通过激光扫描共聚焦显微镜观察到, 细胞质出现绿色荧光, 表明 SQDs 可以作为生物成像材料。但绿色荧光波长较短, 穿透力差, 限制了深层细胞成像的应用^[67]。临床医学中通常需要进行癌细胞检测, SQDs 对前列腺上皮细胞 (PNT2) 和前列腺癌细胞 (Du145) 具有良好的生物相容性。ARSHAD 等^[33]观察到, SQDs 作用后其细胞活性分别高达 92% 和 72% , 如图 13 所示, 可以观察到细胞核发出强烈荧光, 说明 SQDs 可作为生物成像材料。但文献^[33]和文献^[35]没有设计空白对照实验, 为了更有力地说明 SQDs 可用于生物成像, DUAN 等^[38]将 SQDs 与 HeLa 细胞作用 2 h, 洗掉游离态 SQDs, 在 3 种不同激发波长下观测到 3 种不同颜色, 而对照组未观察到发光现象, 进一步证明, SQDs 可以作为细胞成像材料。脂筏介导和网格蛋白有助于细胞的内吞作用, 是 SQDs 进入细胞的主要渠道, HeLa 细胞和 K562 细胞的细胞成像机理也是如此。将细胞浸入 SQDs 中 24 h, 用磷酸盐缓冲液冲洗细胞, 观察到细胞质出现强烈蓝光, 见图 14; 随后在细胞中加入 Hg^{2+} , 发现荧光强度明显降低, 证实 SQDs 可用于体内 Hg^{2+} 的检测^[37]。

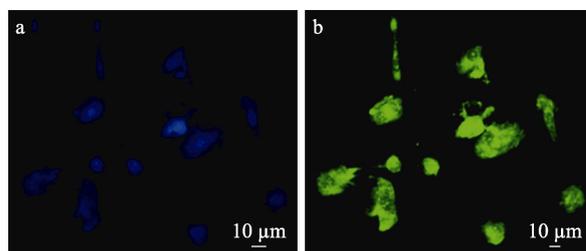
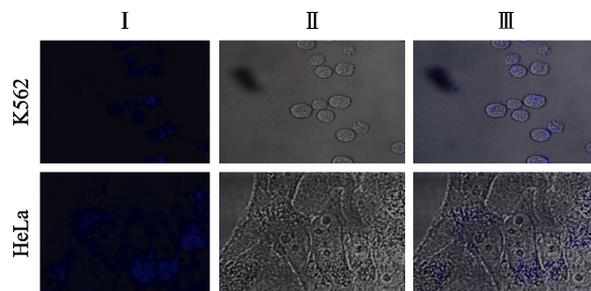


图 13 普通细胞 (a) 及 SQDs 处理后细胞 (b) 的激光扫描共聚焦显微图像^[33]

Fig. 13 Confocal laser scanning microscopic images of ordinary cells (a) and cells (b) treated with SQDs^[33]



I: 4',6'-二脒基-2-苯基咪唑通道; II: 亮场; III: 重叠

图 14 SQDs 培养后 HeLa 细胞和 K562 细胞的共聚焦显微图像^[37]

Fig. 14 Confocal microscopy images of HeLa cells and K562 cells cultured with SQDs^[37]

与单光子荧光相比, 双光子荧光具有穿透深度大、抗光漂白等优势, GAO 等^[46]利用 HeLa 细胞与

SQDs 相互作用, 发现细胞可以在 800 nm 处发出双光子荧光, 因此推断, SQDs 可作为双光子荧光成像材料, 该方法使用 EDA 进行开环反应, 必须进行纯化处理, 降低毒性才能进行生物成像实验。

SQDs 具有良好的细胞相容性, 对正常细胞和癌细胞都可以成像, 是一种优异的细胞成像材料。目前, 合成的 SQDs 发光颜色多为绿色或蓝色, 因此仅应用于浅层的细胞成像, 无法深入穿透, 近红外发光 SQDs 作为生物成像材料性能明显优于短波 SQDs, 而近红外发光量子点可以达到 1 cm 的深度穿透, 因此合成近红外发光的 SQDs 成为焦点。

3.4 发光材料

目前商用发光二极管 (LED) 灯具主要由重金属和稀土基荧光材料制造, 这些荧光粉具有光学稳定性差、价格昂贵等缺点, 因此亟需开发新型发光材料制造 LED^[68-69]。2019 年, WANG 等^[40]将 SQDs 溶液干燥制成发光粉末, 然后将蓝色发光的 SQDs 粉末与橙色发光的铜纳米管相结合, 得到国际照明委员会 (CIE) 色度坐标为 (0.33, 0.32) 的白色发光 LED。该方法利用铜纳米管的近红外区发射波长弥

补 SQDs 的缺陷, 混合粉末波长覆盖 400~700 nm 区域, 首次将 SQDs 作为发光材料合成 LED。但该方法需要其他荧光材料配合才可制备 LED。目前, 大多 SQDs 发光局限于绿光和蓝光, 为解决这一问题, WANG 等^[47]通过聚集诱导发光效应首次合成了近红外发光 SQDs, 该方法解决了发光颜色局限的问题。

张源哲等^[69]使用 H_2O_2 刻蚀硫粉合成 SQDs, 并将 SQDs 与聚氨酯合成了双网络发光薄膜, 在紫外波长从 254 nm 增至 365 nm 的过程中, 发光薄膜可以从稀土配合物发光过渡到 SQDs 发光, 颜色从红-黄-绿转换为蓝光, 双网络结构使得两个发光中心均匀分布, 见图 15 (其中, dpa 为二苯基丙酮酸根离子, PU 为聚氨酯), 该发光薄膜具有良好的机械性能和自愈能力, 在光学防伪材料与柔性机器人制造方面具有光明前景。

SQDs 在 LED 产业有着重要的应用, 目前仍需考察其电致发光机理, 并且合成红光 SQDs, 以更广泛地应用于 LED 产业。可调节发射波长和发光颜色的荧光油墨也是新兴产业, 在防伪及荧光发光材料领域具有巨大的潜力^[70]。

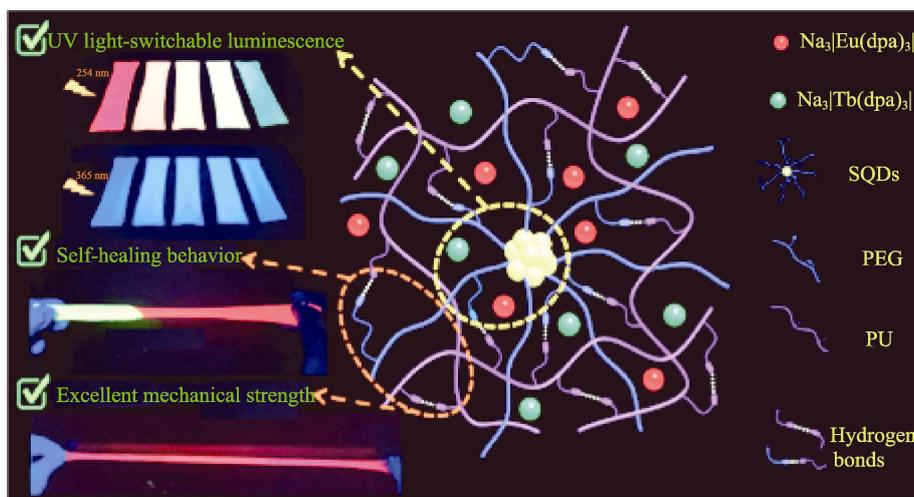


图 15 双网络发光薄膜发光机理示意图^[69]

Fig. 15 Schematic diagram of photoluminescence mechanism of dual-network luminescence film^[69]

4 结束语与展望

综述了 SQDs 的不同合成方法、物化性质、光学性质以及在荧光探针、生物成像和发光材料方面的应用。对比发现, 自下而上法通过化学反应合成 SQDs, 由于合成困难, 达不到尺寸要求而使发展受到限制, 但该方法可以大幅提高反应前体的利用效率且操作灵活, 仍然值得探索; 自上而下法是合成 SQDs 常用的方法, 可制备高荧光量子产率的 SQDs, 高发光强度和电化学发光使 SQDs 在发光材料方面得到关注; 从制备前体分析, SQDs 不含重金属元素,

具备低毒性、抗菌性等优势, 在生物成像和临床医学方面前景光明; 从合成方法来看, SQDs 在合成过程中表面会产生很多基团和官能团, 基于离子或小分子与基团的反应, SQDs 可作为荧光探针检测离子或小分子。科研人员在 SQDs 的合成方法、发光机理以及实际应用方面进行了研究, 已经可以通过较多方法合成 SQDs, 可以在特定情况下阐述发光机理, 并将 SQDs 应用于实际生产。但与其他半导体量子点或硫纳米材料相比, SQDs 的研究进展处于初期阶段, 需从以下 5 个方面开展进一步研究工作:

(1) 拓展原料, 使用焦化厂产生的廉价硫膏作为原

材料来合成 SQDs, 有望实现 SQDs 的低成本和规模化制备; (2) 反应会得到一些副产物, 通过设计纯化方案来提纯和分离产物, 提高反应收率; (3) SQDs 的发光机制仍需进一步完善, 目前对 S_0 发光的研究较多, 然而其他形态的硫对发光的影响仍未完全明确; (4) 目前所合成的 SQDs 发射波长较短, 应深入研究合成近红外红光的 SQDs, 以更加广泛地应用于生物成像领域; (5) 应探索 SQDs 的电致发光特性, 如电导率、可见光吸收特性、电荷分离能力等, 以加强 SQDs 在光电催化方面的应用。

拓展反应前体、设计纯化路线和优化光学性质等方面成为目前 SQDs 的重要研究方向, 可以预见, 解决上述问题将极大地推动 SQDs 在生物医学、光电催化等新兴领域的应用发展。

参考文献:

- [1] HARRIS R D, BETTIS H S, KODAIMATI M, *et al.* Electronic processes within quantum dot-molecule complexes[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(21): 12865-12919.
- [2] LIU Y H (刘艳红), ZHANG D X (张东旭), MAO B D (毛宝东), *et al.* Progress in carbon dots from the perspective of quantum dots[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2020, 78(12): 1349-1365.
- [3] PIETRYGA J M, PARK Y S, LIM J, *et al.* Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 10513-10622.
- [4] LIU J Q, ZHENG M B, SHI X Q, *et al.* Amorphous FeOOH quantum dots assembled mesoporous film anchored on graphene nanosheets with superior electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(6): 919-930.
- [5] DU T, CAI K M, HAN H Y, *et al.* Probing the interactions of CdTe quantum dots with pseudorabies virus[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16403.
- [6] WANG X S (王旭生), YANG X (杨霄), CHEN C H (陈春辉), *et al.* Graphene quantum dots supported on Fe-based metal-organic frameworks for efficient photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2022, 80(1): 22-28.
- [7] GE L, YU H L, REN H T, *et al.* Photoluminescence of carbon dots and their applications in Hela cell imaging and Fe^{3+} ion detection[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(17): 9979-9989.
- [8] GAO Y J, LI X B, WU H L, *et al.* Exceptional catalytic nature of quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution without external cocatalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(33): 97-102.
- [9] ZHOU Y R, TONG T, JIANG X H, *et al.* GSH-ZnS nanoparticles exhibit high-efficiency and broad-spectrum antiviral activities via multistep inhibition mechanisms[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(8): 4809-4819.
- [10] GAO D G (高党鸽), ZHANG Y (张莹), LYU B (吕斌), *et al.* Research progress of perovskite quantum dots with total inorganic cesium lead halogen[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1297-1304.
- [11] GEYS J, NEMMAR A, VERBEKEN E, *et al.* Acute toxicity and prothrombotic effects of quantum dots: Impact of surface charge[J]. *Environ Health Perspect*, 2008, 116(12): 1607-1613.
- [12] WANG J J, LI Z J, LI X B, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol and water over nickel-hybrid cadmium sulfide quantum dots under visible-light irradiation[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1468-1475.
- [13] RAMASAMY P, KIM N, KANG Y S, *et al.* Tunable, bright, and narrow-band luminescence from colloidal indium phosphide quantum dots[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(16): 6893-6899.
- [14] TSOI Q D, BENJAMIN A A, WARREN C W C. Are quantum dots toxic? Exploring the discrepancy between cell culture and animal studies[J]. *Chemical Research*, 2013, 46: 662-671.
- [15] WINNIK F M, MAYSINGER D. Quantum dot cytotoxicity and ways to reduce it[J]. *Chemical Research*, 2013, 46(3): 672-680.
- [16] HUANG J L (黄加玲), LIU F J (刘凤娇), WANG T T (王婷婷), *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots for accurate detection of pH in gastric juice[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2020, 41(7): 1513-1520.
- [17] GUI R J, JIN H, LI J H, *et al.* Black phosphorus quantum dots: Synthesis, properties, functionalized modification and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(17): 6795-6823.
- [18] PAL A, SK M P, CHATTOPADHYAY A. Recent advances in crystalline carbon dots for superior application potential[J]. *Materials Advances*, 2020, 1(4): 525-553.
- [19] KIM H, LEE J, AHN H, *et al.* Synthesis of three-dimensionally interconnected sulfur-rich polymers for cathode materials of high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 7278.
- [20] LI G R, LING M, YE Y F, *et al.* Acacia senegal-inspired bifunctional binder for longevity of lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(21): 1500878.
- [21] BOYD D A. Sulfur and its role in modern materials science[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(50): 15486-15502.
- [22] WORTHINGTON M J H, KUCERA R L, CHALER J M. Green chemistry and polymers made from sulfur[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(12): 2748-2761.
- [23] TIAN T, HU R R, TANG B Z. Room temperature one-step conversion from elemental sulfur to functional polythiouraes through catalyst-free multicomponent polymerizations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(19): 6156-6163.
- [24] ROY C S, GOSWAMI A. Supramolecular reactive sulphur nanoparticles: A novel and efficient antimicrobial agent[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2013, 114(1): 1-10.
- [25] LIM J, PYUN J, CHAR K. Recent approaches for the direct use of elemental sulfur in the synthesis and processing of advanced materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11): 3249-3258.
- [26] CHOUDHURY S R, ROY S, BASU S, *et al.* Supramolecular reactive sulphur nanoparticles: A novel and efficient antimicrobial agent[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 114(1): 1-10.
- [27] SHI Y, ZHANG P, YANG D Q, *et al.* Synthesis, photoluminescence properties and sensing applications of luminescent sulfur nanodots [J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2020, 56(75): 10982-10988.
- [28] LI S X, CHEN D J, ZHENG F Y, *et al.* Water-soluble and lowly toxic sulphur quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(45): 7133-7138.
- [29] WANG C X, WEI Z T, PAN C W, *et al.* Dual functional hydrogen peroxide boosted one step solvothermal synthesis of highly uniform sulfur quantum dots at elevated temperature and their fluorescent sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344: 130326.
- [30] WANG Y, ZHAO Y N, WU J L, *et al.* Negatively charged sulfur quantum dots for treatment of drug-resistant pathogenic bacterial infections[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(22): 9433-9441.
- [31] JIN J H B N, TAEKYUNG Y, JUNG H Y, *et al.* Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 11100-11105.
- [32] ARSHAD F, SK M P. Luminescent sulfur quantum dots for colorimetric discrimination of multiple metal ions[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 3044-3049.
- [33] ARSHAD F, SK M P, MAURYA S K, *et al.* Mechanochemical synthesis of sulfur quantum dots for cellular imaging[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(4): 3339-3344.
- [34] SHEN L H, WANG H N, LIU S N, *et al.* Assembling of sulfur quantum dots in fission of sublimed sulfur[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(25): 7878-7884.
- [35] ZHANG C C, ZHANG P, JI X J, *et al.* Ultrasonication-promoted synthesis of luminescent sulfur nano-dots for cellular imaging

- applications[J]. *Chemicals Communications (Camb)*, 2019, 55(86): 13004-13007.
- [36] XIAO L, DU Q C, HUANG Y, *et al.* Rapid synthesis of sulfur nanodots by one-step hydrothermal reaction for luminescence-based applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(10): 6622-6628.
- [37] QIAO G X, LIU L, HAO X X, *et al.* Signal transduction from small particles: Sulfur nanodots featuring mercury sensing, cell entry mechanism and *in vitro* tracking performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122907.
- [38] DUAN Y X, TAN J S, HUANG Z M, *et al.* Facile synthesis of carboxymethyl cellulose sulfur quantum dots for live cell imaging and sensitive detection of Cr(VI) and ascorbic acid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 249: 116882.
- [39] SONG Y H, TAN J S, WANG G, *et al.* Oxygen accelerated scalable synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots[J]. *Chemical Science*, 2019, 11(3): 772-777.
- [40] WANG Z G, WANG H G, XIONG Y, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7040-7044.
- [41] LU W Y, WEI Z T, GAO G X, *et al.* Investigation on dynamic changes in the morphology and fluorescence properties of sulfur quantum dots[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(33): 7618-7623.
- [42] LI Q L, SHI L X, DU K, *et al.* Copper-ion-assisted precipitation etching method for the luminescent enhanced assembling of sulfur quantum dots[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5407-5411.
- [43] HU Z, DAI H Q, WEI X, *et al.* 49.25% efficient cyan emissive sulfur dots *via* a microwave-assisted route[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(29): 17266-17269.
- [44] SHENG Y L, HUANG Z N, ZHONG Q, *et al.* Size-focusing results in highly photoluminescent sulfur quantum dots with a stable emission wavelength[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2519-2526.
- [45] WEI Z T, LU W Y, PAN C W, *et al.* Manipulating time-dependent size distribution of sulfur quantum dots and their fluorescence sensing for ascorbic acid[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(26): 10290-10297.
- [46] GAO P X, HUANG Z Y, TAN J S, *et al.* Efficient conversion of elemental sulfur to robust ultrabright fluorescent sulfur quantum dots using sulfur-ethylenediamine precursor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(14): 4634-4641.
- [47] WANG Z G, ZHANG C C, WANG H G, *et al.* Two-step oxidation synthesis of sulfur with a red aggregation-induced emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 9997-10002.
- [48] HUANG Z Y (黄铮钰), HUANG Z M (黄泽明), ZHOU L (周立). Facile synthesis of highly fluorescent sulfur quantum dots for detection of 4-nitrophenol[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2022, 43(6): 952-960.
- [49] BAI Z W, SHEN L H, WEI J H, *et al.* Layered sulfur nanosheets prepared by assembly of sulfur quantum dots: implications for wide optical absorption and multiwavelength photoluminescence[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(11): 10749-10756.
- [50] LI L, YANG C, LI Y, *et al.* Sulfur quantum dot-based portable paper sensors for fluorometric and colorimetric dual-channel detection of cobalt[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(7): 4782-4796.
- [51] YAN F Y, XU M, XU J P, *et al.* Facile synthesis of high-performance sulfur quantum dots *via* an effective ethylenediamine-assisted acceleration strategy for fluorescent sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 370: 132393.
- [52] TAN J S, SONG Y H, DAI X J, *et al.* One-pot synthesis of robust dendritic sulfur quantum dots for two-photon fluorescence imaging and "off-on" detection of hydroxyl radicals and ascorbic acid[J]. *Nanoscale Advances*, 2022, 4(13): 4035-4040.
- [53] KHAN S A, LI C, JALIL A, *et al.* Development of structure and tuning ability of the luminescence of lead-free halide perovskite nanocrystals (NCs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127603.
- [54] LIN J D, YANG C B, HUANG P. Photoluminescence tuning from glass-stabilized CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals triggered by upconverting Tm: KYb₂F₇ nanoparticles for high-level anti-counterfeiting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125214.
- [55] SAVENIJE T J, PONSECA C S, KUNNEMAN L, *et al.* Thermally activated exciton dissociation and recombination control the organometal halide perovskite carrier dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(13): 2189-2194.
- [56] YANG E L, ZANG Y J, SHEN Y F, *et al.* Quantum dots for electrochemiluminescence bioanalysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1209: 339140.
- [57] CAO Z Y, SHU Y F, QIN H Y, *et al.* Quantum dots with highly efficient, stable, and multicolor electrochemiluminescence[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(7): 1129-1137.
- [58] LI X Y, XU Y, CHEN Y X, *et al.* Dual enhanced electrochemiluminescence of aminated Au@SiO₂/CdS quantum dot superstructures: Electromagnetic field enhancement and chemical enhancement[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4488-4499.
- [59] LIU Z Y, QI W J, XU G B, *et al.* Recent advances in electrochemiluminescence[J]. *Chemical Society. Review*, 2015, 10: 3117-3142.
- [60] WANG X B, ZHAO Y Q, HUA Q, *et al.* An ultrasensitive electrochemiluminescence biosensor for the detection of total bacterial count in environmental and biological samples based on a novel sulfur quantum dot luminophore[J]. *Analyst*, 2022, 147(8): 1716-1721.
- [61] WANG S, BAO X, GAO B, *et al.* A novel sulfur quantum dot for the detection of cobalt ions and norfloxacin as a fluorescent "switch"[J]. *Dalton Transaction*, 2019, 48(23): 8288-8296.
- [62] CHEN D J, LI S X, ZHENG F Y. Water soluble sulphur quantum dots for selective Ag⁺ sensing based on the ion aggregation-induced photoluminescence enhancement[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(3): 632-636.
- [63] ZHAO J, FAN Z F. Using zinc ion-enhanced fluorescence of sulfur quantum dots to improve the detection of the zinc(II)-binding antifungal drug clioquinol[J]. *Mikrochim Acta*, 2019, 187(1): 3.
- [64] ZHANG H Q, LI Y F, LU H X, *et al.* A ratiometric fluorescence and colorimetric dual-mode sensing platform based on sulfur quantum dots and carbon quantum dots for selective detection of Cu²⁺[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(7): 2471-2480.
- [65] FU L, WANG A W, XIE K F, *et al.* Electrochemical detection of silver ions by using sulfur quantum dots modified gold electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127390.
- [66] TAN Q, AN X X, PAN S, *et al.* Hydrogen peroxide assisted synthesis of sulfur quantum dots for the detection of chromium(VI) and ascorbic acid[J]. *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 247: 119122.
- [67] MAO Y N (毛亚宁), WANG J (王军), GAO H Y (高环宇), *et al.* Progress in synthesis and sensing imaging of biomass-based carbon quantum dots[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2021, 49(7): 1076-1088.
- [68] PEI G S, XIANG J Y, LV X W, *et al.* High-temperature heat capacity and phase transformation kinetics of NaVO₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 794: 465-472.
- [69] ZHANG Y Z (张源哲), LIU Y H (刘宇豪), LU Y J (陆雨洁), *et al.* Study on the spectral prediction of phosphor-coated white LED based on partial least squares regression[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2022, 42(8): 2347-2352.
- [70] ZHANG W Y, LIANG H D, QIN X Y, *et al.* Double-network luminescent films constructed using sulfur quantum dots and lanthanide complexes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2022, 14(35): 40136-40144.
- [71] WANG Y (王阳), HU P (胡珀), ZHOU S (周帅), *et al.* Anticounterfeiting and security applications of rare-earth upconversion nanophosphors [J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(7): 1221-1237.