

氧化铽团簇的表面修饰及其荧光特性影响的研究

陈前火 章文贡* 黄秀秀
(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

摘要: 采用脉冲激光轰击浸于流动相中的氧化铽固体靶, 考察了流动相及其流速、脉冲激光输出功率、修饰剂、添加修饰剂顺序等对所获得的氧化铽有机溶胶荧光性能的影响。UV-Vis 和荧光光谱的测试表明: 以含有修饰剂的无水乙醇作为流动相, 可得到良好荧光性能的氧化铽乙醇溶胶, 而环己酮与醋酸乙酯均不适合作为该体系的流动相; 最佳流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$; 脉冲激光输出功率大有利于其荧光性能; 最佳修饰剂为乙酰丙酮(acac)和 2,2'-联吡啶(2,2'-bipy), 且应原位修饰。

关键词: 氧化铽团簇; 有机溶胶; 表面修饰; 荧光

中图分类号: O626.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)04-0615-08

Surface Modification and Fluorescence Properties of Terbium Oxide Clusters

CHEN Qian-Huo ZHANG Wen-Gong* HUANG Xiu-Xiu
(College of Chemistry & Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: A pulsed laser ablation at the interface of terbium oxide target and mobile phase was used to study the effect of factors as the mobile phase and its flow rate, the pulsed laser power output, the coordination agents, the sequence of the coordination agents addition, on the fluorescence properties of terbium oxide clusters. The UV-Vis and fluorescence spectroscopy results reveal that anhydrous ethanol with coordination agents is the best mobile phase, which is efficient for the fluorescence properties of terbium oxide organic colloids, and cyclohexanone and ethyl acetate are found to be not suitable for this system; the flow rate of $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ is efficient; the largest power output of pulsed laser is the best; acac and 2,2'-bipy are the best coordination agents which should be added into the mobile phase before preparation.

Key words: terbium oxide clusters; organic colloids; surficial modification; fluorescence

纳米粒子因粒径小、比表面积大, 其表面原子数、表面能和表面张力随粒径下降急剧增大, 表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 从而使纳米粒子出现了许多不同于常规体相材料的力、热、电、光、磁、生物等新奇特性质, 而团簇(通常指包括低纳米尺寸的纳米粒子及在 $1.0 \sim 0.1 \text{ nm}$ 的团簇, 又称为“量子点”)因尺寸更小而具有更明显的奇特性能, 如优异的光、电、磁特性等。近年来, 对其研究已成为一大热点。但是, 由于纳米粒子

越小, 越易发生团聚, 在制备、粒径调控和特性利用等方面遇到许多困难。

脉冲激光轰击真空或惰性气氛中的固体靶制备无机金属氧化物和有机聚合物薄膜材料得到了广泛的应用^[1]。脉冲激光沉积的一个优点是靶材的组成与制得薄膜的组成是一致的, 但制备成本高、无法大面积成膜等缺点限制了其进一步的应用。用脉冲激光轰击浸于液相(静态)中的固体靶日益受到了研究者的重视^[2-13]。但在静态的液相中进行制备, 所得到

收稿日期: 2006-10-30。收修改稿日期: 2006-02-26。

国家自然科学基金资助项目(No.50272014), 福建省自然科学基金重大项目资助项目(No.2001F005)和福建省纳米重大专项资助项目(No.2005HZ01-5)。

*通讯联系人。E-mail: wgzhang@fjnu.edu.cn

第一作者: 陈前火, 男, 38岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 无机纳米/聚合物杂化材料。

的纳米粒子受激光能量、照射时间等因素的影响,重现性差,难以解决纳米、团簇的团聚问题。章文贡等^[14-17]提出脉冲激光轰击浸于流动相中的固体靶的新方法,并连续制备得到多种金属、金属氧化物及无机物的有机纳米溶胶,如从 Eu_2O_3 获得稳定的氧化铕(Eu^{2+})乙醇溶胶、从微米铁、钴分别获得非晶纳米铁和非晶纳米钴乙醇溶胶以及获得非晶纳米铁镍合金乙醇溶胶,并详细研究了其分散稳定性和光谱性质。由于该方法采用的是流动相,在脉冲激光轰击下生成纳米或团簇产物的同时发生原位修饰,从而大大减小或避免了纳米粒子、团簇间的聚集,并以团簇、低纳米尺寸粒子形式均匀分散于流动相中,流出反应区。

众所周知,稀土离子基于 $f-f$ 电子的跃迁具有尖锐的发射峰,半高宽度窄(不超过 10 nm),色纯度高,且不同稀土离子能够发出不同颜色的荧光。由于受到宇称禁戒的束缚,稀土离子直接被激发而发光的量子效率很低^[18],但若稀土离子与适当的配体形成稀土配合物后,由于配体受激发后的单重激发态能够经过系间窜越到激发三重态,再由激发三重态将能量传递给稀土离子的发射能级,从而发射出中心稀土离子的特征荧光^[19],其理论发光效率可高达 100%。如 Tb^{3+} 在其配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bath}$ 中发出强烈的绿色特征荧光^[20]、 Eu^{3+} 在其配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 中可发出很强的红色特征荧光^[21]、 $\text{Er}(\text{acac})_3\text{phen}$ 配合物在 1.54 μm 处则有红外光发射^[22]。

无机发光材料具有发光强度大、耐老化、寿命长的优点,但量子效率低且难以做成大面积的材料;稀土有机发光材料量子效率高,加工成型好,可以制成大面积的材料,但耐老化性差、发光强度弱。因而如何将无机与有机发光材料取长补短,获得综合性能优异的无机-有机杂化发光材料是当今新型发光材料研究的热点。在稀土团簇有机溶胶的基础上进一步制得的稀土团簇聚合物杂化薄膜材料,同时具有发光强度大、量子效率高,还可以制成大面积发光材料等特点,因而应用前景广阔。但目前通常所采用的化学掺杂法存在生成团簇的稳定性、均匀分散性难以保证以及制备过程较为烦琐等问题。本文报告采用脉冲激光法轰击浸于含有修饰剂流动相中的氧化铽固体靶的方法一步连续制备并同时实现稀土团簇原位修饰、稀土团簇与聚合物原位杂化得到所需的稀土氧化物团簇/有机聚合物溶胶。采用透射扫描电镜(TEM)、可见-紫外吸收光谱(UV-Vis)、荧光光谱等

考察了流动相及其流速、激光输出能量、修饰剂及其浓度、添加修饰剂顺序、放置时间等对所获得的氧化铽有机溶胶的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

氧化铽:分子式为 Tb_4O_7 ,纯度>99.99%,上海跃龙有色金属有限公司生产,使用前在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h,用压片机将其压成直径约 13 mm,厚度约 2~3 mm 的圆形靶片;无水乙醇:A.R.级,使用前经重蒸馏处理;1,10-邻菲罗啉(phen):A.R.级,纯度 $\geq 99.0\%$;噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA):A.R.级,纯度 $\geq 98.5\%$;2,2'-联吡啶(2,2'-bipy):A.R.级,纯度 $\geq 99.5\%$;乙酰丙酮(acac):C.P.级,纯度>98.5%,醋酸乙酯:A.R.级,纯度 $\geq 99.5\%$,环己酮:A. R.级,纯度 $\geq 99.5\%$,使用前经重蒸馏处理。

1.2 仪器

美国 Spectra Physics Inc. 公司产的 DCR-3G 型脉冲(Nd:YAG)固体激光器,采用 KPT 非线性倍频晶体实现波长 532 nm 激光束输出,脉宽 8 ns,重复频率 10 Hz。激光反应合成器为自行研制组装的脉冲激光轰击连续制备团簇溶胶装置。

1.3 氧化铽团簇有机溶胶的制备

在脉冲激光轰击连续制备装置中,输出的脉冲激光经三棱镜折射后垂直穿过透镜和石英透窗进入反应器,聚焦于氧化铽固体靶片的液固界面处,控制激光束焦点光斑直径约 1.0 mm,在流动相中加入适当的修饰剂,文中如无特别说明, β -二酮类修饰剂 TTA 和 acac 的浓度为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,Phen 和 2'-bipy 的浓度为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并保持流动相液面始终淹过靶面约 1~2 mm。整个制备过程均在纯氮保护下进行。

1.4 表征方法

透射电镜:采用 Hitachi 公司生产的 H-600 型电子显微镜观察样品中纳米溶胶粒径与分散状况。将纳米氧化铽/乙醇溶胶样品经超声波重新分散后直接点于无喷碳镀膜铜网上。

可见-紫外光谱:采用美国 Varian 公司产的 Cary 50 型可见-紫外分光光度计测定,溶胶样品装于石英样品池中测试,并同时扫描作为参比的无水乙醇,以扣除溶剂背底的影响;

荧光光谱:采用 Edinburgh Analytical Instrument 公司产的 FL/FS 920 型荧光光谱仪,激发光源为 450

W 的氙灯,入射狭缝宽度为 0.3 mm,出射狭缝宽度为 0.8 mm。

所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 氧化铽团簇有机溶胶的制备

脉冲激光作用于固、液界面制备纳米材料的合成机理尚不十分清楚,但其合成过程大致可分为如下 3 个阶段:(1) 激光轰击固体靶并在其表面产生包括原子、分子和活性基团以及大量离子和电子的等离子体羽,在一个脉冲内等离子体羽吸收能量,成为高温高压高密度下快速膨胀的等离子体团;(2) 等离子体团使与其接触的附近液体汽化、分解成原子、分子、活性基团和离子;(3) 等离子体团快速膨胀使其各种活性粒子与界面处液体反应,生成纳米材料,随着脉冲的结束,等离子体团快速淬灭,这样就在液体中留下高温高压下合成得到的亚稳态结构纳米颗粒^[16]。

本研究中,在纯氮保护下当聚焦的脉冲激光轰击浸于流动相中的氧化铽固体靶时,因脉冲激光束聚焦光斑内功率密度高达 $10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,在其液面产生高温高压微区,使其中的氧化铽瞬间汽化、解离形成高温高压下的等离子体气团,然后在急剧降温降压过程中凝聚成表面有众多悬空键的纳米氧化铽颗粒,与此同时,流动相中的修饰剂对表面具有悬空键的纳米氧化铽颗粒进行原位修饰。因而与其它制备方法不同,采用脉冲激光轰击法制备的是一种新的纳米氧化铽溶胶。在其制备过程中,氧化铽的纳米化、化学反应和纳米颗粒的表面修饰同时连续进行。

2.2 纳米氧化铽溶胶透射电镜分析

图 1 以溶有 acac 和 2,2'-bipy 的乙醇溶液为流动相,流动相流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$,激光输出能量为 $200 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$ 的条件下制备得到并放置 1 min 和 3 d 后的氧化铽乙醇溶胶的 TEM 图像。从图 1 可以看出,刚形成的氧化铽纳米颗粒是由粒径在 20 nm 左右的粒子和少量粒径在 50 nm 左右的大粒子组成。因放置时间很短,我们认为大粒子并不是由小粒子团聚形成的,而是直接由激光轰击形成的。颜色较深的氧化铽颗粒被颜色较浅的修饰剂包围住。经过 3 d 以后,粒子团聚成较大的圆形颗粒,也有的粘附在一起形成絮状体。由此可以认为,初生的纳米粒子活性很大,修饰剂对其有一定的稳定作用,但并不能完全阻止纳米粒子之间的团聚。

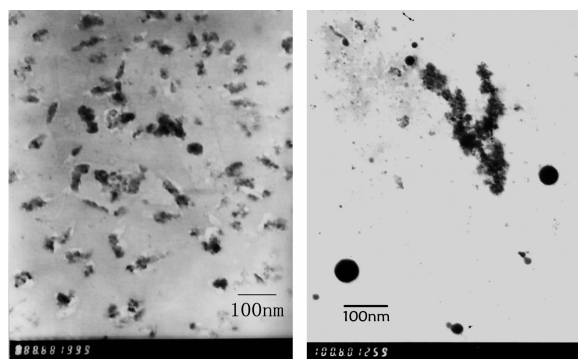


图 1 氧化铽团簇有机溶胶的 TEM 图像

Fig.1 TEM images of the terbium oxide cluster organic colloids with the aging time of (a) 1 min, (b) 3 d

2.3 可见-紫外光谱分析

2.3.1 不同流速的影响

当以溶有 acac 和 phen 的乙醇溶液为流动相,激光输出能量为 $200 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$ 的条件不变时,改变流动相的流速,制得氧化铽有机溶胶,其 UV-Vis 光谱如图 2 所示。从图 2 可见,不同流速下获得的氧化铽有机溶胶的紫外可见光谱在 199 nm 附近有一强吸收峰,在 228 nm 和 265 nm 附近各有 1 个中等强度的吸收峰。将实验中所得不同流速下有机溶胶中各吸收峰波长与修饰剂的吸收峰进行对比,其结果列于表 1 中。通过表 1 可以发现,氧化铽有机溶胶在波长为 199.44, 228.16, 264.60 nm 处出现强紫外吸收峰,其中在 199.44 nm 附近的强吸收峰为氧化铽纳米粒子产生的,在 228.16 nm 和 264.60 nm 处的吸收峰均归属于 phen 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起吸收峰。对于 acac 而言,在有机溶胶的 UV-Vis 光谱中却没有出现明显的吸收带,这是因为体系中 acac 与 Tb 配位后吸收峰弱,而被 phen 在 264.60 nm 处强的紫外吸收峰(由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起)所掩盖了。

表 1 氧化铽有机溶胶及修饰剂的紫外吸收光谱数据

Table 1 Data of UV-Vis spectra of the terbium oxide organic colloids and ligands

Sample	λ / nm		
Acac			273.10
Phen		229.20	264.60
Terbium oxide organic colloids	199.44	228.16	264.60

从图 2 中还可以看出,acac 和 phen 在不同流速下对氧化铽团簇颗粒修饰后,其峰位值基本一致,但 2 个主要吸收峰的强度却有不同,即当流速最快 ($0.25 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$) 和最慢 ($0.025 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$) 时均表现出很强

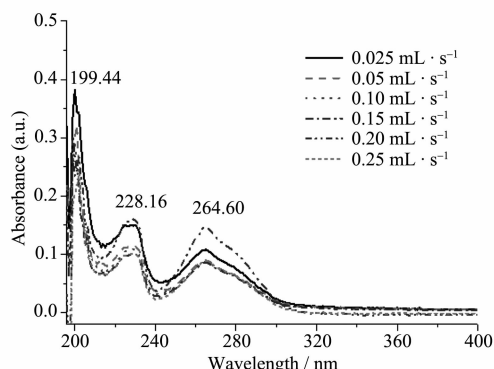


图 2 氧化铽有机溶胶在不同流速下的 UV-Vis 光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of terbium oxide organic colloids at different flow rates of the mobile phases

的紫外吸收值,而介于中间的 $0.15 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 时则出现较弱的吸收值。这是由于当流速太快时,溶胶中氧化铽团簇浓度小,游离的修饰剂浓度大,因而相应的修饰剂的紫外吸收增强;当流速太慢时,则由于溶胶中氧化铽团簇浓度大,易发生团聚,使团簇粒径变大,比表面积减小,所需修饰剂量减少,游离修饰剂浓度增大,从而也导致紫外吸收增强;而在流速适当即 $0.15 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,由于流动相中修饰剂刚好可对溶胶中的氧化铽团簇颗粒进行充分的修饰,流动相中游离的修饰剂浓度减少而导致其紫外吸收峰的减弱。

2.3.2 不同流动相的影响

当激光输出能量为 $200 \text{ mJ}\cdot(\text{Pulse})^{-1}$, 流动相的流速为 $0.1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件不变时,采用不同的流动相制得氧化铽有机溶胶,其 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示。从图 3 可知,在 $196.00\sim 400.00 \text{ nm}$ 区间内,凡是流动相含有环己酮的样品 (1#, 2#, 3#, 4#) 在 285.00 nm 左右均出现一强紫外吸收峰,为环己酮 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起;流动相含有醋酸乙酯的样品 (5#, 6#) 则在 215.00 nm 左右均有一强紫外吸收峰,是由酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起;而无水乙醇为流动相的样品 (7#),在 215 nm 和 285 nm 处没有出现强吸收峰。1#~4# 及 7# 在 202 nm 附近有一中等强度的吸收峰,是由氧化铽团簇纳米粒子产生的。当团簇颗粒粒径越小,即每一纳米颗粒的总价电子数越少,则其能隙越大,其对应的紫外吸收峰就越向短波方向移动^[16]。5# 和 6# 样品在 202 nm 附近也应该有一吸收峰,但是在 215 nm 附近醋酸乙酯的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰太强,将此峰掩盖住,所以未能观察到该吸收峰。另外,在 3# 和 6# 样品中并没有观察到 PMMA 的吸收峰,原因是环己酮与醋酸乙酯的紫外吸收强度很大,会掩盖 PMMA 在紫外光区的吸收。

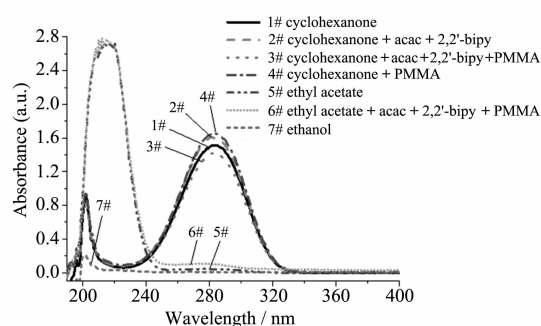


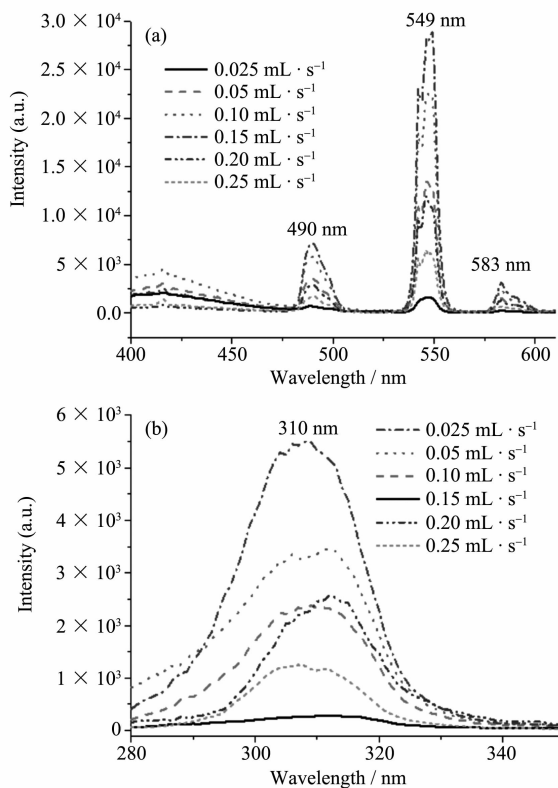
图 3 氧化铽有机溶胶在不同流动相中的 UV-Vis 光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of the terbium oxide organic colloids at different mobile phases

2.4 氧化铽团簇有机溶胶荧光特性

2.4.1 不同流速的影响

当以溶有 acac 和 phen 的乙醇溶液为流动相,激光输出能量为 $200 \text{ mJ}\cdot(\text{Pulse})^{-1}$ 的条件不变时,改变流动相的流速,制得氧化铽有机溶胶的荧光光谱如图 4 所示。从图 4(b) 荧光激发光谱中可以看出,在 $280.00\sim 360.00 \text{ nm}$ 区间内均出现强吸收峰,其峰值位于 310.00 nm 左右。以 310.00 nm 作为激发波长,



(a) emission spectra, (b) excitation spectra

图 4 不同流速下氧化铽有机溶胶的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of the terbium oxide organic colloids with the different flow rates of the mobile phase

得到图 3(a)所示的荧光发射光谱,从中发现不同流速下在 400.00~600.00 nm 区间均出现了 Tb^{3+} 的特征发射谱线,其峰值值没有发生变化,它们分别对应 Tb^{3+} 以下几个跃迁: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (约 490.00 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (约 549.00 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (约 583.00 nm)^[23]。其中,以 549.00 nm 附近发射的 Tb^{3+} 的绿色特征光最强,且发射谱线尖锐,表明氧化铽有机溶胶有很高的色纯度;而 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5 / ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5 / ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的强度比值较大,说明其荧光单色性好。不同流速下所制得的氧化铽有机溶胶在 549.00 nm 的荧光发射

峰强度列于表 2 中。从表 2 和图 4(a)可以看出,流动相流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,氧化铽有机溶胶在 549.00 nm 左右具有最强的荧光发射峰,而在流速大于或小于 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时荧光发射峰均减弱,原因是因为当流速较大时,在溶液中未参与修饰的修饰剂较大,而这部分修饰剂所吸收的能量并不能有效地传给中心的铽离子发光,从而导致荧光发射强度减弱,而当流速较小时,因溶液中氧化铽纳米粒子的浓度较大,修饰剂未能对其进行充分的修饰,导致纳米粒子团聚,因而荧光强度减弱。

表 2 不同流速下氧化铽有机溶胶在 549 nm 处的发射峰强度

Table 2 Emission intensity at 549 nm of the terbium oxide organic colloids at the different flow rates of the mobile phase

Flow rate / ($\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
Emission intensity (a.u.)	1 630	13 500	18 800	28 900	12 000	6 470

2.4.2 不同激光输出功率的影响

当以溶有 acac 和 phen 的乙醇溶液为流动相,流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件不变时,改变激光输出功率,得到氧化铽乙醇溶胶的荧光光谱(图 5)。从图 5(b)中可以看出,随着激光输出功率的增大,位于 309 nm 附近的激发吸收峰强度增大,用 310 nm 光进行激发,得到了图 5(a)所示的氧化铽乙醇溶胶的激发

光谱。从图 4(a)可以看出,各溶胶样品在 549.00 nm 附近均出现 Tb^{3+} 的特征荧光发射,且荧光发射峰的强度也随着激光输出功率的增强而增强。这可能是当激光输出功率较大时,相同时间内所产生的氧化铽团簇颗粒越多,粒径越小,因而与修饰剂发生作用的氧化铽团簇颗粒浓度增大,因而荧光发射强度也随之增强。

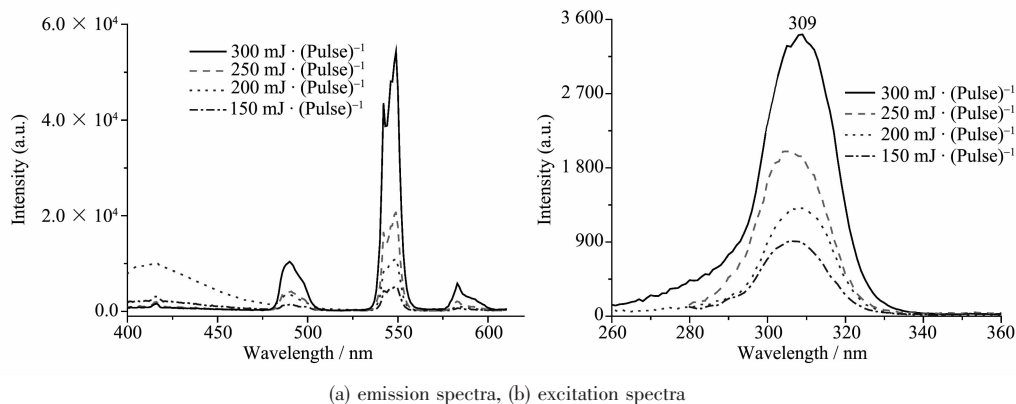


图 5 不同激光输出功率下氧化铽有机溶胶的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of the terbium oxide organic colloids with different laser output power

2.4.3 不同修饰剂的影响

当以乙醇溶液为溶剂,流动相流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$,激光输出功率为 $200 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$ 的条件不变时,改变溶于乙醇溶液中的修饰剂,得到不同修饰剂修饰的氧化铽乙醇溶胶的荧光光谱(图 6)。从图 6 可知,不同修饰剂对溶胶的荧光性能影响很大。如 TTA、phen 与 Eu^{3+} 形成的配合物具有良好的发光性能^[21],但与 Tb^{3+} 形成的配合物的荧光发射强度则很

弱;以 TTA 和 phen 或 TTA 与 2,2'-bipy 为修饰剂所得到氧化铽有机溶胶的发射谱和激发谱的荧光强度均较弱。以 acac 和 phen 或 acac 和 2,2'-bipy 为修饰剂所得到氧化铽乙醇溶胶的荧光强度较大。荧光发射强度最大的是以 acac 和 2,2'-bipy 为修饰剂。

已知稀土配合物的发光机理包括以下过程:配体吸收紫外光由单重态 S_0 跃迁到单重激发态(S_1),单重激发态寿命很短,很快便经系间窜越到亚稳的

三重态(T_1),再由最低激发三重态(T_1)将能量传递给稀土离子的各振动能级,此时,稀土离子的基态电子受激发跃迁到激发态,当电子从激发态回到基态时发射出各中心离子的特征荧光。因此,稀土配合物的荧光强度一般取决于 2 个因素,即激发能量向发光中心所传递的能量以及中心离子发生辐射跃迁的几率^[24]。胡继明等^[25]还提出配体的三重态能级和稀土离子的受激态能级之间必须要有合适的能量差值才能导致稀土配合物的有效发光。而本研究所制备的氧化铽有机溶胶,因其粒径为团簇尺寸,约 99% 的铽离子位于团簇表面,其表面经修饰后的荧光特性应与稀土配合物的情况有相似之处。因此,不同稀土离子需要寻找不同的与之相适合的修饰剂,才有可能得到良好荧光性能的被修饰的稀土氧化物乙醇溶胶。

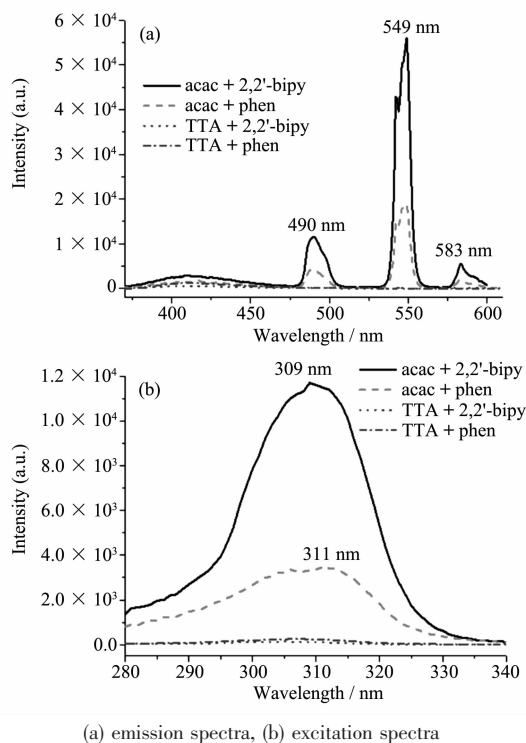


图 6 不同修饰剂下氧化铽有机溶胶的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of the terbium oxide organic colloids with different combinational modifiers

2.4.4 修饰剂添加顺序的影响

当以乙醇溶液为溶剂,修饰剂为 acac 与 2,2'-bipy,流动相流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$,激光输出功率为 $200 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$ 的条件不变时,改变修饰剂添加顺序,制得 2 种团簇溶胶的荧光光谱(图 7)。从图 7 可以看出,2 种溶胶的荧光发射光谱的吸收光谱的峰形相似,强度不同。原位修饰得到的团簇溶胶荧光发

射强度是制得氧化铽乙醇溶胶后再添加修饰剂的 3.2 倍。究其原因,是由于先将修饰剂添加到流动相乙醇中时,在脉冲激光轰击下所产生的氧化铽纳米团簇在生成之初被 acac 和 2,2'-bipy 原位修饰,而在制备氧化铽乙醇溶胶中再添加修饰剂,生成的纳米氧化铽团簇在被修饰之前发生团聚,其表面积大大减少,当然得到溶胶的荧光强度也大大减弱。因此,原位修饰对氧化铽团簇溶胶的荧光性能有利。

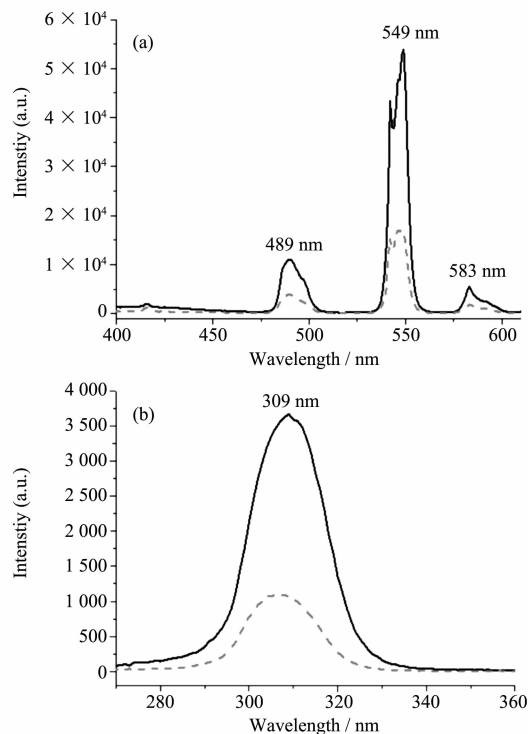


图 7 修饰剂添加顺序对氧化铽有机溶胶的荧光光谱的影响

Fig.7 Emission spectra (a) and excitation spectra (b) of the terbium oxide organic colloids with the addition of modifiers to mobile phase before preparation (—) and to mobile phase after preparation (···)

2.4.5 不同流动相的影响

当激光输出能量为 $200 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$,流动相的流速为 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件不变时,采用不同的流动相制得氧化铽有机溶胶的荧光光谱如图 8 所示。在图 8(a)的荧光激发光谱中,发现原先最大激发波长 310.00 nm 附近尖锐的激发峰被 $280.00 \sim 390.00 \text{ nm}$ 范围内一宽化峰所代替,而同时在图 8(b)荧光发射光谱中在 549.00 nm 附近均没有出现 Tb^{3+} 的特征绿光发射峰,而是在 $350.00 \sim 500.00 \text{ nm}$ 范围内出现宽化的荧光发射峰。当流动相为不含修饰剂的无水乙

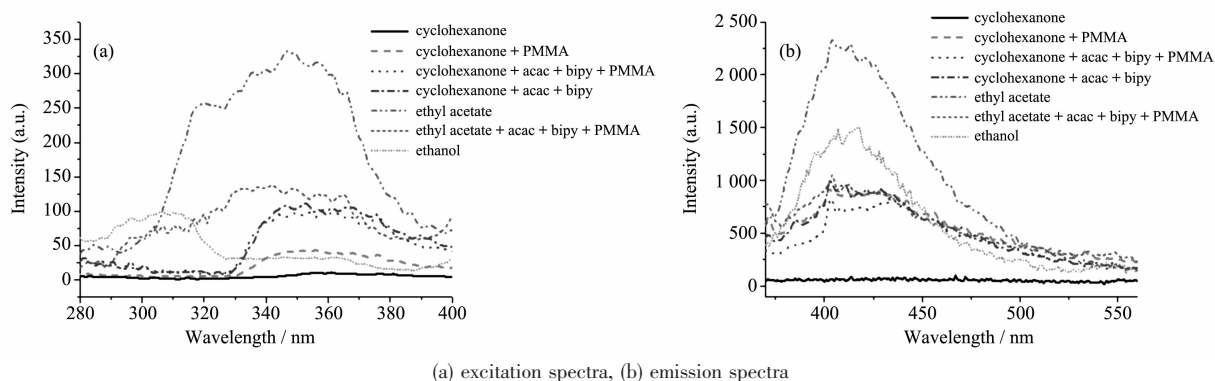


图8 不同流动相下氧化铽有机溶胶的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectra of the terbium oxide organic colloids at different flow rates of the mobile phase

醇时,其溶胶没有出现 Tb^{3+} 的特征绿光发射,由此进一步验证了 Tb^{3+} 是通过修饰剂吸收并传递给它能量而使其发光的机理。而流动相为环己酮和醋酸乙酯时,即使其中含有修饰剂,所生成的氧化铽有机溶胶也没有出现 Tb^{3+} 的特征绿光发射,这里推测可能存在以下几个方面原因:(1)在图3所示的UV-Vis吸收光谱中,发现环己酮与醋酸乙酯均有很强的紫外吸收,当以二者作为流动相时,与修饰剂竞争吸收能量,由于二者与 Tb^{3+} 间的能级差不能发生有效的能量传递,所以它们就将吸收的能量用于自身发光而不会传给氧化铽团簇颗粒发光;(2)溶剂间的相互作用增强,导致无辐射去活增加而发生“荧光淬灭”;(3)环己酮和醋酸乙酯中含有的基团所引起的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是禁阻跃迁,结果导致 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越过程被加强,从而导致本体的荧光减弱,磷光增强^[26,27]。

所以为了制得被修饰的纳米氧化铽/聚合物有机溶胶,溶剂的选择很重要,环己酮和醋酸乙酯在紫外区域有很强的吸收,其激发态能级与 Tb^{3+} 的能级不匹配,无法发生能量传递,都不能作为流动相的溶剂。因而选择能溶解聚合物的溶剂显得尤为重要。

3 结论

采用脉冲激光轰击浸于含修饰剂的流动相中的氧化铽固体靶,制备得到氧化铽有机溶胶,通过UV-Vis和荧光光谱考察了流动相及其流速、脉冲激光输出功率、修饰剂、添加修饰剂顺序等对所获得的氧化铽有机溶胶其荧光性能的影响,研究表明:以无水乙醇作为流动相,流动相的流速为 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$,在研究的脉冲激光输出功率范围内($150 \sim 300 \text{ mJ} \cdot (\text{Pulse})^{-1}$)激光输出功率越大,以浓度分别为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 acac 和 2,2'-bipy 为

修饰剂,可获得荧光性良好的氧化铽有机溶胶。

参考文献:

- [1] Ashfold M N R, Claeysens F, Fuge G M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2004**,**33**:23~31
- [2] Ogale S B, Patil P P, Phase D M, et al. *Phys. Rev. B*, **1987**, **36**:8237~8250
- [3] WANG Yu-Huang(王育煌), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1997**,**18** (1):124~126
- [4] Liang C H, Shimizu Y, Sasaki T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:9220~9225
- [5] Mafuné F, Kohno J Y, Takeda Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:9111~9117
- [6] Mafuné F, Kohno J Y, Takeda Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:5114~5120
- [7] Mafuné F, Kohno J Y, Takeda Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:8555~8561
- [8] Mafuné F, Kohno J Y, Takeda Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:1686~1687
- [9] Yeh M S, Yang Y S, Lee Y P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:6851~6857
- [10] Chen Y H, Yeh C S. *Chem. Commun.*, **2001**:371~372
- [11] Iwabuchi A, Choo C K, Tanaka K. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:10863~10871
- [12] Kawasaki K, Despres J F, S. Kamei, et al. *J. Mater. Chem.*, **1997**,**7**(10):2117~2120
- [13] Compagnini G, Scalisi A A, Puglisi O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**,**4**:2787~2791
- [14] Zhang W G, Zhang Y, Tang J Y, et al. *International Conference on Materials for Advanced Technologies*. Singapore. **2001**.232

- [15]Zhang W G, Zhang Y, Tang J Y, et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**417**:43~46
- [16]ZHANG Yi(章 仪), CHEN Wen-Zhe(陈文哲), ZHANG Wen-Gong(章文贡). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(1):141~145
- [17]ZHANG Yi(章 仪), CHEN Wen-Zhe(陈文哲), ZHANG Wen-Gong(章文贡). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2003**,**24**(2):337~339
- [18]LIU Yan(刘 妍), WANG Huai-Shan(王怀善), LI Juan(李娟), et al. *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2003**,**34**(2):210~211,214
- [19]BIAN Zu-Qiang(卞祖强), HUANG Chun-Hui(黄春辉). *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of Rare Earths)*, **2004**,**22**(2):7~15
- [20]Zheng Y, Lin J, Liang Y et al. *J. Optical Materials*, **2002**,**20**:273~278
- [21]Tanner P A, Yan B, Zhang H J. *J. Materials Science*, **2000**, **35**(17):4325~4328
- [22]Sun R G, Wang Y Z, Zheng Q B, et al. *J. of Applied Physics*, **2000**,**87**(10):7589~7591
- [23]Yan B, Xie Q. *J. Monatshefte für Chemie*, **2004**,**135**:757~764
- [24]ZHANG Guo-Bin(张国斌), CHEN Biao(陈 彪), JI Ze-Ming(戚泽明), et al. *Faguang Xuebiao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2003**,**24**(6):616~619
- [25]HU Ji-Ming(胡继明), CHEN Guang-Quan(陈观铨), ZENG Yun-E(曾云鄂). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1990**,**11**(8):817~821
- [26]HUANG Chun-Hui(黄春辉), LI Hu-You(李富友), HUANG Ruo-Yi(黄若谊), et al. *Photoelectronical Functional Super Thin Film(光电功能超薄膜)*. Beijing: Beijing University Press, **2001**.
- [27]ZHAO Zao-Fan(赵藻藩), ZHUO Xing-Yao(周性尧), ZHANG Wu-Ming(张悟铭), et al. *Instrumental Analysis(仪器分析)*. Beijing: Education Press, **1992**.