

表面活性剂对 CdSe 量子点荧光性能的影响

胡振龙 杜 锴 黄正喜*

(中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074)

摘要: 通过添加不同类型的表面活性剂在水相中制备了 CdSe 量子点。用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)对其进行了表征,并用紫外-可见(UV-Vis)和荧光(PL)分光光度法研究了不同类型的表面活性剂对 CdSe 量子点吸收光谱和荧光光谱的影响。结果表明,加入长链的非离子型和阴离子型表面活性剂制备的 CdSe 量子点颗粒只有几个纳米,分散性好,量子点的荧光强度也有明显的增强,而加入阳离子表面活性剂制备的量子点颗粒团聚明显,其荧光出现淬灭。

关键词: 表面活性剂; CdSe 量子点; 荧光

中图分类号: TQ050.4⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0509-06

Effect of Surfactant on Fluorescence Properties of CdSe Quantum Dots

HU Zhen-Long DU Kai HUANG Zheng-Xi*

(College of Chemistry and Material Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: CdSe quantum dots were prepared in aqueous phase by addition of different surfactants and were characterized by TEM, XRD, XPS. The effect of the surfactant on the spectra of CdSe quantum dots was studied with the UV-Visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results show that several nanometer-sized, well-dispersed, fluorescence-enhanced CdSe quantum dots could be obtained by addition of long-chain anionic and non-ionic surfactants. However, the fluorescence of CdSe quantum dots is quenched and the particle aggregation occurs easily by addition of cationic surfactants in the preparation.

Key words: surfactants; CdSe quantum dots; fluorescence

半导体纳米材料由于尺寸效应、表面效应及量子限域效应等而具有很多独特的光学性质,与传统染料相比,具有宽的光谱响应范围、窄且对称的发射峰。CdSe 纳米材料的光学性质尤为突出,在光电器件^[1]、新型发光材料^[2]、离子检测^[3]及生物荧光标记^[4]等方面都有重要的应用前景。

关于量子点的制备方法研究较多,有机金属制备法经过 Peng, Yu, Deng, Sapra, Shen 等^[5-9]不断探索,制备体系已相当成熟。然而,有机相制备过程复杂,条件要求较高,危险性较大,而且有机相制备的量子点的毒性以及油溶性限制了其在生物领域的应用,如果用作荧光探针还需对其进行表面修饰^[10]。在

水相中制备量子点可以克服这系列的问题,成功在水相中制备 CdSe 量子点的报道已很多^[11-12],但是水相制备的量子点表面缺陷较多,量子产率不高,稳定性也较差。为了得到荧光性能好、稳定性高、分散均匀的量子点,人们发现可以使用核壳包覆^[13],与聚合物作用^[14],超声^[15]等方法来制备 CdSe 量子点。表面活性剂由于具有独特的亲水基和疏水基,可以用来修饰水相制备的 CdSe 量子点存在的表面缺陷,使量子点具有很好的分散性。本文探讨了加入不同表面活性剂对水相制备的 CdSe 量子点的荧光性能的影响,进一步优化水相中制备 CdSe 量子点的条件。

收稿日期:2011-08-31。收修改稿日期:2011-11-03。

国家民委科研项目(No.09ZN02)资助。

*通讯联系人。E-mail:zxhuang2005@gmail.com

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉,无水亚硫酸钠,氢氧化钠,柠檬酸三钠,十二烷基苯磺酸钠,乙二醇,异丙醇,盐酸均为分析纯。聚乙二醇 200,聚乙二醇 10000,十六烷基三甲基溴化铵,苄基三甲基氯化铵,四正丁基溴化铵均为化学纯。巯基乙酸(98%),硒粉(99.99%)。

1.2 表征

用 FEI Tecnai G20 型透射电子显微镜(transmittance electron microscope, TEM)观察样品的形貌,工作电压为 200 kV,样品水溶液超声后在附有碳膜的铜网上测试;用 Bruker D8 型 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定样品的晶型,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为线源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $1.2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,计数器为 NaI 晶体闪烁计数器,探测器为 VANTEC-1 探测器;用 PE Labmda Bio35 型紫外-可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)分光光度计测定样品的吸收光谱;用 VG Multilab2000 型 X-射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测量样品表面元素的组成,以 Al 靶为线源,采用 C1s 峰结合能值(284.6 eV)为参考值;用 PE LS-55 型荧光分光光度计测定样品的光致发光(photoluminescence, PL)光谱。

1.3 CdSe 量子点的制备

Na_2SeSO_3 前驱体制备:称取 1.7 g 无水 Na_2SO_3 溶解于 40 mL 水中,转入 100 mL 三颈瓶中,通 N_2 10 min,在磁力搅拌下升温至 $90\ ^\circ\text{C}$ 后,加入 0.6 g Se 粉,全程 N_2 保护回流 5 h。过滤即得淡黄色澄清透明 Na_2SeSO_3 前驱体,避光保存。

水相制备 CdSe 量子点:称取 0.087 g $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 水中,加入 52 μL 巯基乙酸。加 NaOH 溶液调节 pH 为 5 左右^[16],移入三颈瓶中通 N_2 10 min,磁力搅拌下升温至 $50\ ^\circ\text{C}$ 后,加入 2 mL Na_2SeSO_3 前驱体,全程 N_2 保护。在反应时间为 10、30、60、120 min 时取 3 mL 溶液存放(此为原样),备用。反应结束后,取少量溶液加入乙醇后离心,重复洗涤、离心 2~3 次, $80\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥。

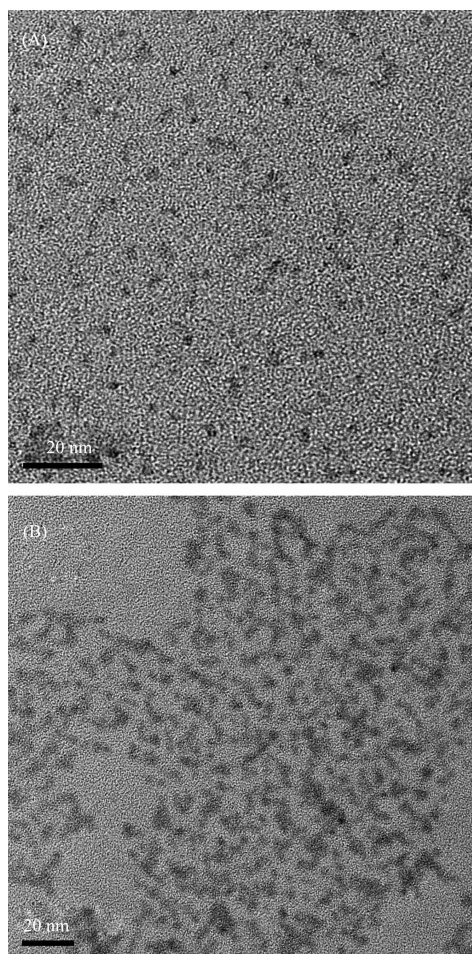
以下实验是在加入巯基乙酸后分别加入下列表面活性剂,重复上面的步骤。所加表面活性剂分别为:聚乙二醇 200(polyethylene glycol 200, PEG200)、聚乙二醇 10000(polyethylene glycol 10000, PEG10000)、乙

二醇(ethylene glycol, EG)、异丙醇(isopropyl alcohol, IPA);柠檬酸三钠(sodium citrate, SC)、十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS);十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethylammonium bromide, CTAB)、四正丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide, TBAB)、苄基三甲基氯化铵(benzyl trimethyl ammonium chloride, BTMAC)。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对 CdSe 颗粒尺寸的影响

图 1 所示为加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的 TEM 图。从图 1 可以看出,加入聚乙二醇 200(图 1(A))和柠檬酸三钠(图 1(B))后, CdSe 量子点近似呈球形,分散性很好,尺寸约为 3~4 nm。但是加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点团聚比较明显。



(A) PEG 200; (B) SC

图 1 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的 TEM 图
Fig.1 TEM images of CdSe QDs prepared by addition of surfactants

2.2 CdSe QDs 晶型与结构分析

图 2 是在水相中制备的 CdSe 量子点的 XRD 图。图 2 中标出的衍射峰 $2\theta=25.3^\circ, 42.0^\circ$ 和 49.7° , 分别为(111)、(220)、(311)晶面的特征峰, 符合 CdSe 标准衍射卡 (PDF No.19-0191) 峰位, 说明所制备的 CdSe 量子点为立方晶型。据图 2 中的 XRD 数据, 用 Scherrer 公式^[17]估算晶粒尺寸, CdSe 量子点的平均粒径为 2.8 nm。

图 3(A)中除了 C、O、S、Se、Cd 等元素的特征能谱^[18]峰, 没有其它元素的能谱峰, 说明形成了巯基乙酸修饰的 CdSe 量子点。

图中的峰值 285.10 eV 对应 C1s 的结合能, 峰值 531.86 eV 对应 O1s 的结合能, 峰值 163.92 eV 对应 S2P 的结合能, 图 3(B)和图 3(C)中 404.63, 411.50

和 54.09 eV 分别为 Cd3d_{5/2}, Cd3d_{3/2} 和 Se3d 结合能, 更清晰的说明生成了 CdSe。

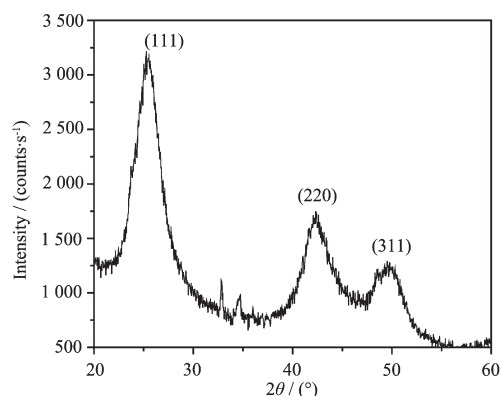
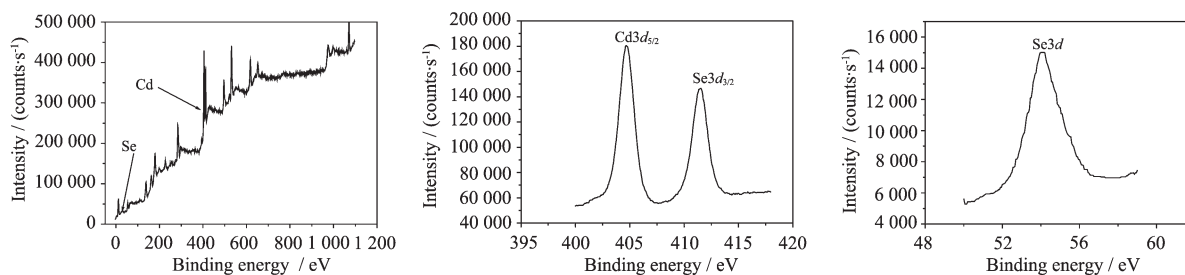


图 2 CdSe 量子点的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CdSe QDs



(A) full spectra; (B) Cd3d; (C) Se3d

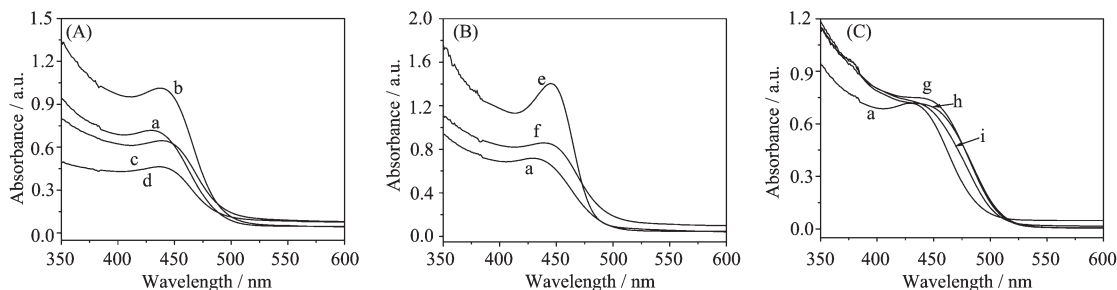
图 3 CdSe 量子点的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of the CdSe QDs

2.3 紫外-可见光谱分析

图 4 是加入各种不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点的紫外-可见吸收图谱。从图 4(A)中我们可以看到, 加入聚乙二醇 200 制备的 CdSe 量子点具有最强的吸收峰, 峰位约 450 nm, 与体相的吸收峰 680 nm^[19]相比, 出现了明显的蓝移, 表现为量子尺寸效应。再依次是原样, 加入异丙醇, 乙二醇制备的

CdSe 量子点。加入阴离子表面活性剂制备的量子点吸收图谱如图 4(B)所示, 峰强依次是加入柠檬酸三钠制备的 CdSe 量子点、原样、加入十二烷基苯磺酸钠制备的 CdSe 量子点, 对比图 4(A)和图 4(B), 加入非离子和阴离子表面活性剂制备的量子点的最大吸收峰都出现了红移, 这是因为加入的表面活性剂通过配位吸附在量子点表面, 增大了量子点的尺寸。图



(A) non-ionic surfactants; (B) anionic surfactants; (C) cationic surfactants

a: original sample; b~d: PEG 200, IPA, EG e, f: SC, SDBS; g~i: CTAB, TBAB, BTMAC

图 4 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点紫外-可见吸收图谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants

4(C)显示了加入阳离子表面活性剂后 CdSe 量子点也有很强的吸收,最大吸收峰与原样相比出现了较大的红移,这是因为阳离子表面活性剂所带的正电荷与溶液中带负电荷的量子点发生静电作用,引起团聚。

2.4 CdSe 荧光性能的影响因素

(1) 时间的影响

反应时间对加入不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点荧光的影响如图 5。从图 5(A)和 5(D)中我们发现,随着反应时间的增加,原样和加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光强度不断下降。原因可能是在加入 Se 的前驱体后,迅速形成了 CdSe 纳米粒子,随着反应时间的增加,纳米粒子的

稳定性开始下降,出现团聚;而加入阳离子表面活性剂后,带正电的表面活性剂与带负电的量子点静电吸引使得量子点更容易团聚。从图 5(B)和(C)中可以看出加入非离子和阴离子的表面活性剂后,CdSe 量子点的荧光强度随着反应时间的增加,都是先增加后减小,在反应时间为 60 min 时,荧光强度达到最大。这可能是因为非离子表面活性剂在水溶液中产生氢键,这种氢键使得表面活性剂较容易地吸附于纳米粒子表面形成一层保护膜,故与带负电的巯基乙酸修饰的纳米粒子产生静电排斥作用,起到很好的分散作用;阴离子表面活性剂的双键氧与纳米粒子 Cd^{2+} 配位^[20]及整体的静电排斥作用起到好的分散效果。取 60 min 样做浓度影响实验。

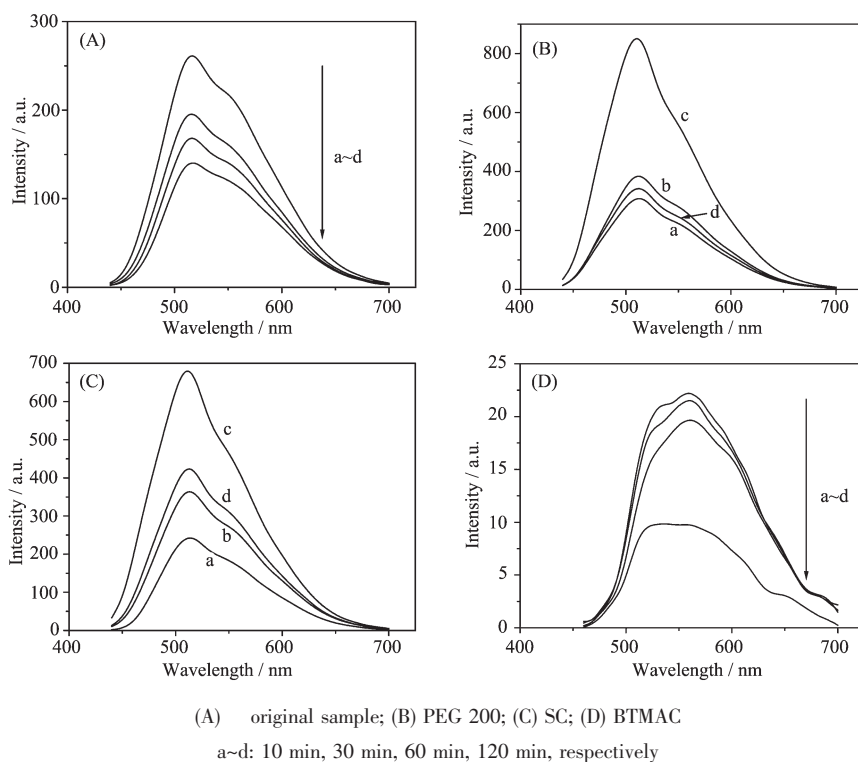


图 5 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点随反应时间变化的荧光光谱图

Fig.5 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants with different reflux times

(2) 浓度的影响

浓度对加入不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点荧光的影响如图 6。图 6(A)和 6(D)显示了原样和加入阳离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点随着浓度的减小,荧光强度先增加后减小。这是因为它们的分散性本身就不太好,随着浓度的减小,会变得更分散,减少了荧光淬灭,所以荧光强度会有所增加,但是随着浓度变得更小,由朗伯-比尔定律,浓度变得更稀后,荧光强度会变弱。由图 6(B)和(C)我们看到,

加入非离子和阴离子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光强度随着浓度的减小而减小,这是因为制备的量子点分散性很好,随着浓度变小,荧光强度会变弱。

(3) 表面活性剂的影响

图 7 是加入各种不同表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光光谱图。与原样相比,加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光峰都出现了红移,加入阳离子制备的量子点的荧光峰红移更大,这是由于

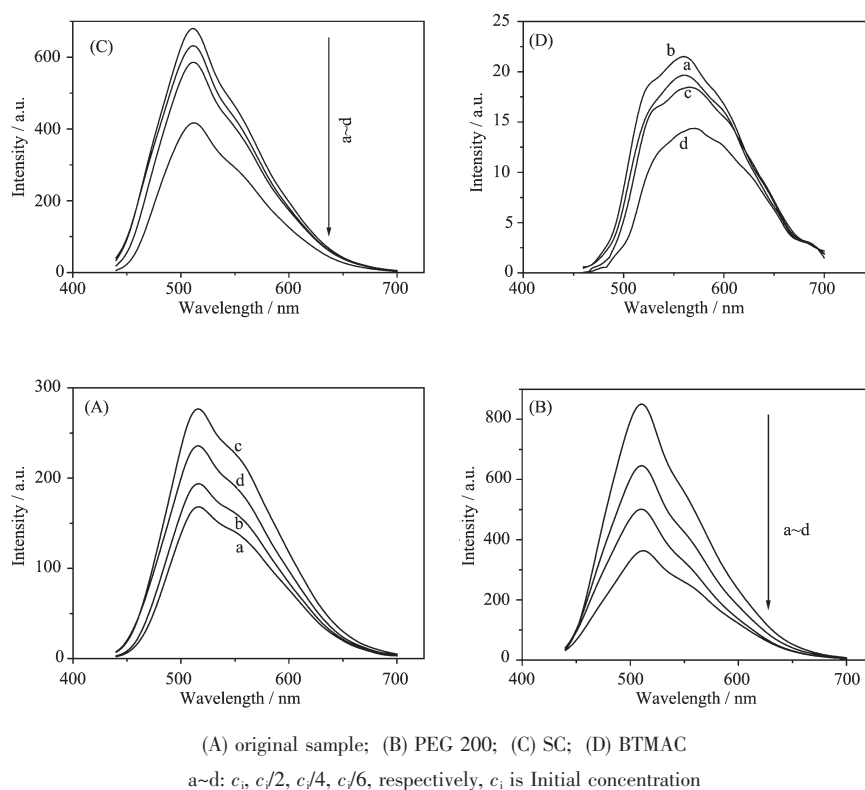


图 6 加入表面活性剂制备的 CdSe 量子点随着浓度的变化的荧光光谱图

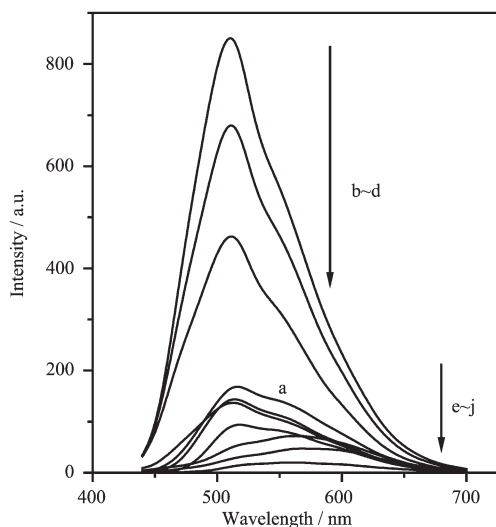
Fig.6 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of surfactants with different concentration

加入表面活性剂后, 配位以及静电作用使得量子点的粒径有所增大, 由于量子尺寸效应使得发射光谱

出现红移。从荧光强度来看聚乙二醇 1000、异丙醇、乙二醇对 CdSe 量子点的荧光影响不明显, 这是因为聚乙二醇 1000 水溶性不好, 不能起到很好的分散效果, 异丙醇、乙二醇属于小分子醇类, 吸附在量子点表面后不能形成有效的空间位阻; 十六烷基三甲基溴化铵, 四正丁基溴化铵, 苄基三甲基氯化铵对 CdSe 量子点荧光有明显的淬灭作用; 聚乙二醇 200, 柠檬酸三钠, 十二烷基苯磺酸钠对 CdSe 量子点荧光有明显的增强作用, 因为它们都具有较长的碳链, 能形成有效的空间位阻。其中聚乙二醇 200 使 CdSe 量子点的荧光有最大的增强, 这是因为聚乙二醇 200 不仅具有醇类的羟基, 在水中能够形成氢键, 而且由于高分子结构, 静电斥力加上高分子的空间位阻效应, 起到最好的分散作用。

3 结 论

通过控制温度在 50 °C, pH=5, 加入不同的表面活性剂后, 在水相中制备出了水溶性好的 CdSe 半导体量子点。结果表明长链的非离子和阴离子的表面活性剂对 CdSe 量子点的荧光有很大的增强, 对其分散性及稳定性也有一定的促进作用。加入阳离



a: original sample; b~d: PEG 200, SC, SDBS, respectively; e~j: PEG 10000, IPA, EG, CTAB, TBAB, BTMAC, respectively

图 7 加入不同表面活性剂制备 CdSe 量子点的荧光光谱图

Fig.7 PL spectra of CdSe QDs prepared by addition of different surfactants

子表面活性剂制备的 CdSe 量子点的荧光出现淬灭,分散性和稳定性反而下降。

参考文献:

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, **1994**, **370**(6488):354-357
- [2] ZHANG Qing-Bin (张庆彬), ZENG Qing-Hui (曾庆辉), ZHENG Jin-Ju (郑金桔), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2009**, **30**(6):843-846
- [3] Chan Y H, Chen J, Liu Q, et al. *Anal. Chem.*, **2010**, **82**(9): 3671-3678
- [4] MENG Lei (孟磊), SONG Zeng-Xuan (宋增璇). *Prog. Biochem. Biophys. (Shengwu Huaxue Yu Shengwu Wuli Jinzhan)*, **2004**, **31**(2):185-187
- [5] Peng Z A, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(1):183-184
- [6] Yu W W, Peng X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(13): 2368-2370
- [7] Deng Z, Cao L, Tang F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(35):16671-16675
- [8] Sapra S, Rogach A L, Feldmann J. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**(33):3391-3395
- [9] Shen H, Wang H, Tang Z, et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, **11**(8):1733-1738
- [10] Dubertret B, Skourides P, Norris D J, et al. *Science*, **2002**, **298**(5599):1759-1762
- [11] Chen X, Hutchison J L, Dobson P J, et al. *J. Mater. Sci.*, **2009**, **44**(1):285-292
- [12] Xia Y S, Zhu C Q. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(14):2103-2105
- [13] Zhang W, Chen G, Wang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(20):9723-9731
- [14] Wu Z, Zhao Y, Qiu F et al. *Colloids. Surf. A*, **2009**, **350**(1/2/3):121-129
- [15] Wang T L, Wang Y C, Chang Y H, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, **11**(1):167-173
- [16] XU Wan-Bang (徐万帮), WANG Yong-Xian (汪勇先), LIANG Sheng (梁胜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1220-1226
- [17] Xu D, Shi X, Guo G, et al. *J. Phys. Chem B*, **2000**, **104**(21): 5061-5063
- [18] Christ B V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*. XPS International, Inc., **1999**.
- [19] Yan Y L, Li Y, Qian X F, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **103**(2):202-206
- [20] DENG Da-Wei (邓大伟), YU Jun-Sheng (于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):701-707

掺铒联吡啶钌为探针分子压敏漆的制备及氧猝灭特性

包秀珍 孙 晶* 金光勇 闫玲玲 翟晓杰
(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要: 以 2,2'-联吡啶, 三氯化钌(RuCl_3), 氯化铒(ErCl_3)为原料合成了铒掺杂的探针分子。将探针分子加入到铕掺杂的硅溶胶基质中获得了铕、铒共掺杂的压敏漆样品。采用 IR, SEM, EDS 及荧光发射光谱对探针分子和压敏漆进行了表征。红外光谱结果表明, 探针分子中联吡啶的结构没有被破坏。扫描电镜观察发现探针分子呈片状, EDS 测试发现探针分子表面含有 Er, Ru 等元素。紫外吸收光谱表明压敏漆的最佳吸收波段位于 200~500 nm 处, 选择 410 nm 作为激发光源, 压敏漆在 590 nm 处有很强的荧光发射, 并且随着空气压力的增大(即氧分子浓度的增加), 压敏漆的荧光发射强度降低, 说明压敏漆具有较好的氧猝灭特性。

关键词: 压敏漆; 掺铕硅胶; 掺铒联吡啶钌; 氧猝灭

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)03-0515-04

Pressure-Sensitive Paint with Erbium-Doped Bipyridyl Ruthenium Probe: Preparation and Oxygen Quenching Properties

BAO Xiu-Zhen SUN Jing* JIN Guang-Yong YAN Ling-Ling ZHAI Xiao-Jie

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Erbium doped probe molecule was synthesized using bipyridyl, RuCl_3 , ErCl_3 as the raw materials. Eu, Er co-doped pressure-sensitive paint samples were fabricated by adding the Er doped probe molecule into the Eu doped silica matrix. The pressure-sensitive paint and the probe molecule were characterized by IR, SEM, EDS and fluorescence emission spectroscopy. IR results show that the bipyridyl structure of the probe molecule is retained. SEM results indicate a petal-shape for the probe molecule. EDS results confirm that Er, Ru and other elements are found in the surface of pressure-sensitive paint. UV absorption spectra show that the absorption band of the pressure-sensitive paint is 200~500 nm, the strongest fluorescence emission peak is at 590 nm when the pressure-sensitive paint is excited by 410 nm, and the fluorescence intensity of the pressure-sensitive paint is decreased with the increase in oxygen concentration, indicating a good oxygen quenching characteristics of the pressure-sensitive paint.

Key words: pressure-sensitive paint; Eu doped silica gel; Er doped bipyridyl ;oxygen quenching

0 引 言

从 20 世纪 80 年代压敏漆测压技术开始发展并广泛应用^[1-5]。压敏漆的测压原理是利用氧分子对荧光的猝灭效应, 用适当波长的激发光照射压敏漆中

的荧光探针分子时, 荧光探针分子吸收能量, 从基态跃迁到激发态, 处于激发态的荧光探针分子与处于基态的氧分子相遇时, 氧分子会夺取处于激发态的荧光探针分子的能量并使其返回基态而不发出光子^[6-7]。压敏漆是以光敏探针分子为主体, 选用易于氧

收稿日期: 2011-08-23。收修改稿日期: 2011-10-29。

兵器预研基金(No.BQ032)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sj-cust@126.com

分子渗入的硅溶胶为基质,具有光致发光和氧猝灭特性的,可牢固地附着于实验物体表面的混合物。具有 $4f$ 电子结构的稀土元素,在荧光材料中可作发光的中心,也可作能量传递的媒介^[8]。本文研究了以铈离子^[9]掺杂硅胶为载体,掺稀土铈离子联吡啶钌^[10-11]为探针分子的压敏漆对氧的敏感性,发现掺稀土后荧光强度显著增强,氧猝灭性能有所改善。

1 实验部分

1.1 掺铈联吡啶钌探针分子的制备

取 0.200 5 g 的三氯化铈和 0.6005 g 的 2,2'-联吡啶及用 10 mL N,N -二甲基甲酰胺溶解的氯化铈均放入三口烧瓶中,控制温度在 105~140 $^{\circ}\text{C}$ 之间,回流反应 24 h,反应物呈亮红色时停止加热。待温度降到 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,将反应物转移到小烧杯中加热蒸发至 2 mL 左右时加入四丁基氯化铵丙酮溶液,立即产生橙色沉淀,过滤并用丙酮洗涤数次,将沉淀放入干燥箱中干燥,即获得掺铈联吡啶钌探针分子。

1.2 铈离子掺杂硅胶为载体压敏漆的制备

用 11.6 mL 乙醇溶解的氯化铈加入到反应瓶中,再加入 22.5 mL 正硅酸乙酯均匀摇晃使反应液充分混合,再加 0.6 mL 浓度为 37% 的盐酸溶液,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 10 min,然后逐滴加入 0.4 mL 的蒸馏水,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 2 h,得到掺杂铈硅溶胶基质。取 10 mL 掺铈探针分子的乙醇溶液加入到 10 mL 掺铈硅溶胶基质中,充分搅拌后放置一段时间,即得到铈、铈共掺杂压敏漆样品。

1.3 表征

采用 SPECTRUM2000FT-IR 型红外光谱仪, KBr 压片法测定探针分子(仪器的分辨率 0.5 cm^{-1})的结构,测量范围选定在 400 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} 。采用 UVmini1240 型紫外-可见分光光度计测定了探针分子的紫外吸收光谱。采用 970CRT 型荧光分光光度计测定压敏漆样品的荧光光谱。采用 EM3800 型扫描电子显微镜测定探针分子形貌和压敏漆样品的断面。

2 结果与讨论

2.1 探针分子红外光谱分析

图 1 是掺铈探针分子的红外光谱图。过渡金属铈的红外光谱峰位置在 1 611 cm^{-1} 左右^[12],而与联吡啶形成螯合物时,峰位发生红移,光谱峰位置出现在 1 577~1 611 cm^{-1} 之间^[13]。图 1 的 1 596 cm^{-1} 是过

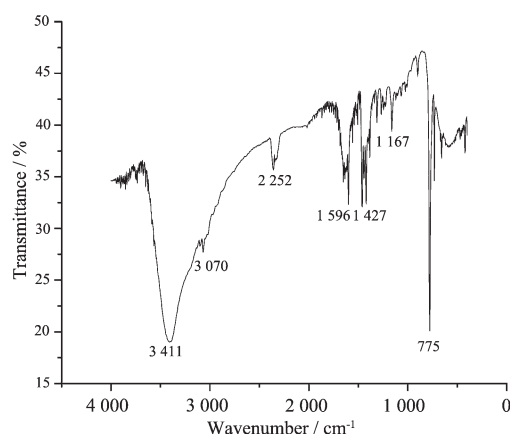


图 1 探针分子红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of the probe molecule

渡金属铈和稀土铈离子与联吡啶形成配合物时配位键吸收峰,775 cm^{-1} 处的强的吸收峰是 2,2'-联吡啶的特征吸收峰,说明联吡啶结构没有被破坏。在 3 411 cm^{-1} 处的宽峰是结晶水分子的吸收谱带,此峰出现的可能原因是干燥过程不彻底或测试时吸收的水分。1 596 cm^{-1} 左右的强峰是吡啶环中的 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动吸收谱带,1 311 cm^{-1} 左右的弱中强峰是吡啶环中的 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰,2 352 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_2 的吸附峰。

2.2 扫描电镜和能谱分析

图 2 是掺铈探针分子的扫描电镜照片。从图 2 可以看出探针分子呈现片状结构并分散均匀,无团聚现象。

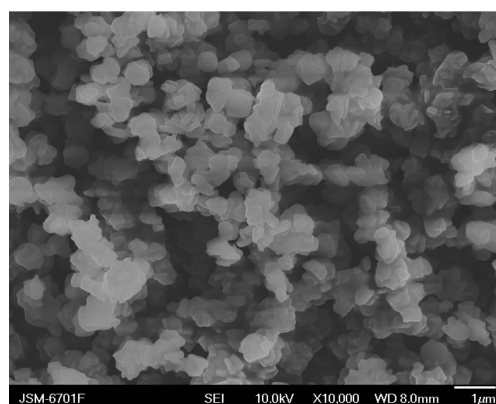


图 2 探针分子扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of the probe molecule

图 3 是掺铈探针分子的能谱图。从能谱图分析,探针分子中含有 Er、Ru 等元素,说明稀土元素铈确实掺入联吡啶钌中。结合红外光谱分析,Er 离子可能部分取代 Ru 离子,而探针分子的结构未被破坏,分子结构式如图 4 所示,即以铈(铈)离子为中心,3

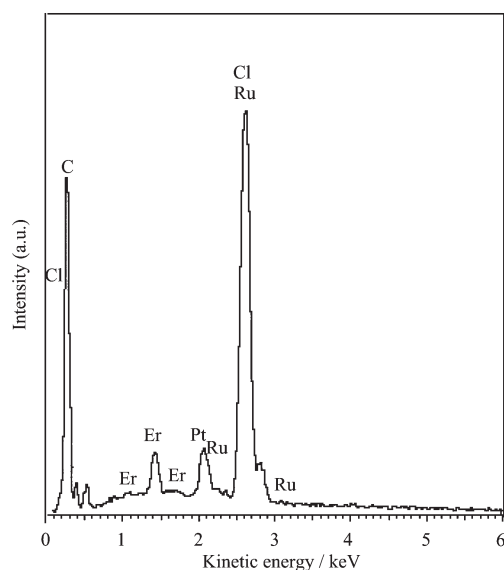


图3 探针分子的能谱图

Fig.3 EDS of the probe molecule

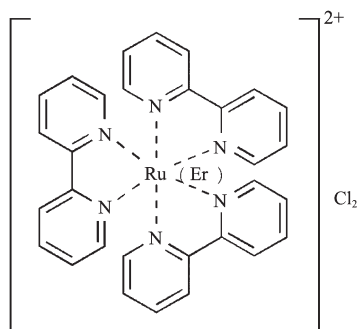


图4 探针分子结构式

Fig.4 Structural formula for the probe molecule

个联吡啶分子螯合在周围。

2.3 压敏漆紫外吸收及荧光光谱分析

图5是压敏漆紫外-可见吸收光谱图。从图5中可以看出,压敏漆对200~500 nm波长的光有很强的吸收,所以选择410 nm作为激发光源,激发压敏漆样品,荧光光谱如图6所示,从图6可以看出压敏漆样品的荧光发射波长为590 nm。

2.4 压敏漆氧猝灭特性

为了测试压敏漆的氧猝灭特性,在测试压敏漆样品的荧光光谱时向样品吹风,即使氧浓度增加。从

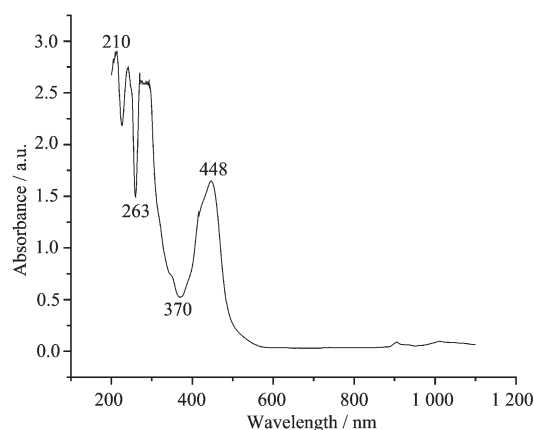


图5 压敏漆紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis absorb spectrum of PSP

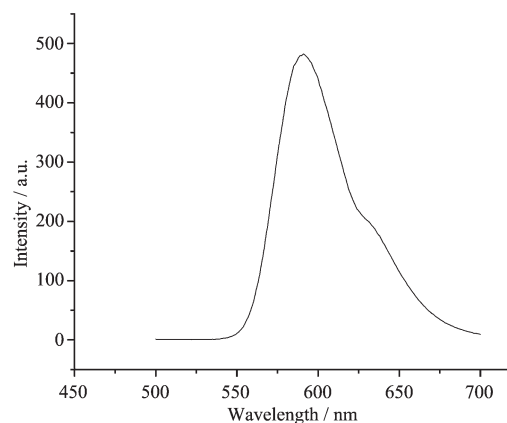
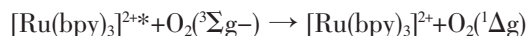
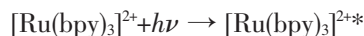


图6 压敏漆荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of PSP

表1及图7可以看出,掺稀土压敏漆的荧光发射波长为590 nm,未吹风荧光强度为475.98,吹风时荧光强度为243.16,荧光强度变化率为48.91%,即压敏漆样品有明显的氧猝灭特性,荧光探针分子的氧猝灭特性,可用以下式子来表示^[14],即荧光探针分子(联吡啶钌)能量提供体所发射的荧光为猝灭剂氧分子能量受体所吸收,从而导致氧猝灭剂被激发。



从表1及图8可以看出,未掺稀土样品的荧光发射峰位于604 nm,未吹风时荧光强度为53.8明

表1 压敏漆荧光强度变化率

Table 1 Fluorescence intensity change rate for the pressure sensitive paint

	Fluorescence wavelength / nm	Fluorescence intensity with wind off	Fluorescence intensity with wind on	Change rate of fluorescence intensity
undoped rare earth PSP	604	53.86	46.54	13.59%
Doped Eu, Er PSP	590	475.98	243.16	48.91%

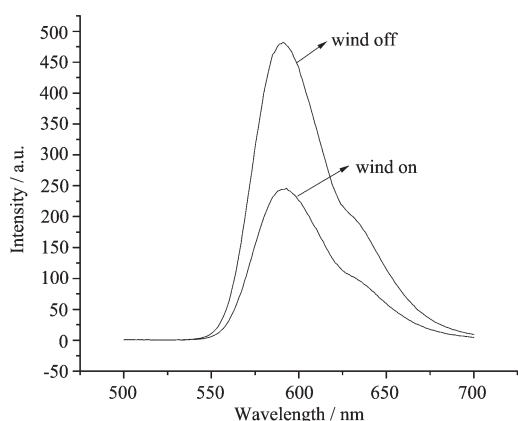


图7 掺稀土铒、铕压敏漆氧浓度不同时的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of Er, Eu co-doped PSP at different oxygen concentrations

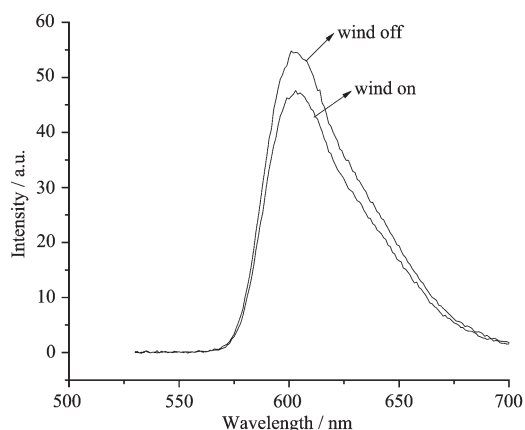


图8 未掺稀土压敏漆氧浓度不同时的荧光光谱

Fig.8 Fluorescence spectra of undoped rare earth PSP at different oxygen concentrations

显弱于掺稀土的样品,吹风时的荧光强度为46.54,荧光变化率为13.59%,明显低于掺稀土样品的荧光强度变化率,说明压敏漆样品中掺入稀土后氧猝灭性能明显加强。这主要是由于稀土铕掺杂到硅胶基质后,在碱性介质中,水解成 $\text{Eu}(\text{OH})_3$,并在硅胶表面产生如下反应^[15]:



当受到入射光的激发时,掺杂硅胶基质的稀土元素铕的4f能级的电子吸收光子能量跃迁到激发态,而电子弛豫回到基态4f电子能级时,释放的能量传递给了吸附在掺杂稀土铕的硅胶上的掺杂铕的联吡啶钉,增加了掺杂铕联吡啶钉的光电发射和荧光特性^[8,16-17]。荧光强度变化率计算公式如下:

$$\text{荧光强度的变化率 } \Delta I/I = (I_{\text{II}} - I_{\text{I}})/I_{\text{II}} \times 100\%$$

3 结论

以掺铕的探针分子分散于掺铕的 SiO_2 基质中,获得了性能良好的铕、铕共掺杂压敏漆样品。红外光谱图分析结果表明联吡啶钉的基本结构没有被破坏,铕离子部分取代了金属钉离子。扫描电镜观察发现探针分子图呈现片状结构,分散均匀,无团聚现象,能谱进一步说明了稀土元素确实被掺入到压敏漆中,掺杂稀土压敏漆的氧猝灭特性比无稀土掺杂的压敏漆有显著增强。

参考文献:

- [1] LIU Bo(刘波), ZHOU Qiang(周强), JIN Jun(靳军), et al. *J. Aerospace Power (Hangkong Dongli Xuebao)*, **2006**, **21** (2): 227-228
- [2] Peterson J I, Fitzgerald V F. *Rev. Science Instrum.*, **1980**, **51** (5):670-671
- [3] McLachlan B G, Bell J H. *Exp. Thermal Fluid Sci.*, **1995**, **10**: 470-485
- [4] Channa R A, Viswanath P R. *AIAA J.*, **2005**, **42**(4):908-915
- [5] Choi M M F, Xiao D. *Analytica Chimica Acta*, **1999**, **387**: 197-205
- [6] CAO Chuan-Jun(曹传军), HUANG Guo-Ping(黄国平), LIANG De-Wang(梁德旺). *J. Experiments Fluid Mechanics (Shiyuan Liutixue)*, **2010**, **24**(1):68-69
- [7] Schulman S G, Shanna A. *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. New York: Elsevier, **2000**:30-59
- [8] XIONG Xiao-Li(熊小莉), XIAO Dan(肖丹). *J. Sichuan Univ. (Sichuan Daxue Xuebao)*, **2006**, **38**(1):72-75
- [9] GUO Cui-Lian(郭翠莲), WU Yue(吴悦), ZHOU Yi-Ming(周益明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(10):1773-1775
- [10] LI Xiang-Hong(李襄宏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(8):1391-1392
- [11] YANG Yu-Ling(杨玉玲), LI Xue-Ming(黎学明), FENG Wen-Lin(冯文林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(2):278-279
- [12] HONG Shan-Hai(洪山海). *Spectral Analysis Method in Organic Chemistry*. Beijing: Science Press, **1980**:40-60
- [13] Kong E, Linder E. *Spectrochimica Acta*, **1972**, **28A**:1393
- [14] Kneas K A, Demas J N, Nguyen B. *Anal. Chem.*, **2002**, **74** (5):1111-1118
- [15] Muniz-Miranda M. *Colloids Surf. A*, **2003**, **217**(2):185-189
- [16] XU Bei-Xue(许北雪), WU Jin-Lei(吴锦雷). *J. Chinese Rare Earth Society (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2002**, **20**(6):541-542
- [17] ZHOU Xiu-Ying(周秀英), ZHOU Min(周敏), FU Zhou-Zhou(付周周), et al. *J. Northwest Normal University(Xibei Shifan Daxue Xuebao)*, **2007**, **43**(1):54-59