

基于磁响应光子晶体与量子点的多重变色防伪研究

王文涛^{*,a} 赵高崇^a 杨柳^{a,b} 周意诚^a 丁黎明^{*,c}

(^a 浙江理工大学 材料科学与工程学院 杭州 310018)

(^b 山东正晨科技股份有限公司 济南 250101)

(^c 国家纳米科学中心 北京 100190)

摘要 结合 Fe₃O₄@SiO₂ (M)超顺磁胶体粒子动态连续的磁致变色和碲化镉量子点(CdTe QDs)瞬时发射的光致发光特性,采用聚二甲硅氧烷(PDMS)弹性体封装含有 M 胶体粒子和 CdTe QDs 的乙二醇(EG)微液滴,制得了具有多重变色功能的 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜.利用光学显微镜、光纤光谱仪、荧光光谱仪、数码相机、拉力试验机对复合薄膜的内部结构、光学性质及力学性能进行表征.结果表明,在外界磁场的诱导下,复合薄膜瞬时呈现明亮的结构色,且随着磁场强度的降低,复合薄膜的衍射波长发生连续红移,移动范围可达 145 nm.此外,在紫外光的激发下,复合薄膜可呈现特定波长的荧光发射,具备良好的光致发光特性.同时,复合薄膜断裂伸长率可达 132%,表现出良好的弹性,这为其附着在不同材料表面实现防伪应用提供了基础.进一步地,通过图案化设计,可制得响应变色迅速、图案隐现可逆、颜色变化多样的防伪薄膜,这有利于其在信息加密和高级别防伪领域中的应用.

关键词 超顺磁胶体粒子;量子点;磁致变色;光致发光;防伪

Study on Multimodal Color-switching Anti-counterfeiting Based on Magnetically Responsive Photonic Crystals and Quantum Dots

Wang, Wentao^{*,a} Zhao, Gaochong^a Yang, Liu^{a,b} Zhou, Yicheng^a Ding, Liming^{*,c}

(^a School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(^b Shandong Zhengchen Science and Technology Co. Ltd, Jinan 250101, China)

(^c National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract Counterfeiting is a growing global problem, which could be effectively curbed by developing novel anti-counterfeiting materials. Responsive photonic crystals (RPCs) are one kind of promising materials for anti-counterfeiting because of their vivid rainbow effect and stimulus responsive discoloration performance. In addition to RPCs, photoluminescence materials with intrinsic emission color, can also be used for anti-counterfeiting. As one of the most common photoluminescence materials, quantum dots (QDs) exhibit narrow emission width, saturated color, and tunable emission due to the quantum confinement effect. Despite RPCs and QDs with tunable colors have shown great potential for anti-counterfeiting and information encryption, most of their color variations are actuated by a single mode, which hinders their advanced applications. In this paper, taking advantage of the dynamic continuous magnetochromic property of Fe₃O₄@SiO₂ (M) superparamagnetic colloids in organic solvents and the photoluminescence behavior of CdTe quantum dots (CdTe QDs) under the excitation of UV light, a M/QDs/EG/PDMS composite film with multimodal color-switching function for anti-counterfeiting was fabricated by encapsulating ethylene glycol (EG) droplets containing M colloids and CdTe QDs in elastomeric polydimethylsiloxane (PDMS). The internal structure, optical and mechanical properties were characterized by optical microscope, fiber optical spectrometer, fluorescence spectrometer, digital camera and tensile testing machine. The results showed that the composite film exhibited bright structural color instantaneously under application of a magnetic field. The diffraction wavelength of the composite film displayed a continuous red or blue shift with the decrease or increase of the magnetic field intensity, and the red or blue shifting range could reach 145 nm. Moreover, the composite film could emit bright fluorescence under the excitation of UV light and exhibited good photoluminescence function. In addition, the composite film showed good elasticity and the percentage of breaking elongation of the film could reach 132%, which provides a foundation for the application of anti-counterfeiting by attaching on the surface of different materials. Furthermore, through the patterned design, a patterned anti-counterfeiting film with rapid response to color change, reversible pattern hiding, and various color changes can be prepared, which is conducive to its application in the field of information encryption and advanced anti-counterfeiting.

Keywords superparamagnetic colloids; quantum dots; magnetochromic; photoluminescence; anti-counterfeiting

* E-mail: wtwang@zstu.edu.cn; ding@nanoctr.cn

Received September 24, 2022; published November 23, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21908201, 22178324), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (No. LY21B060011) and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M671793).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21908201, 22178324)、浙江省自然科学基金(No. LY21B060011)和中国博士后科学基金(No. 2020M671793)资助.

1 引言

假冒和伪造对社会经济和公共安全构成了严重威胁, 开发新型防伪技术是遏制假冒和伪造的重要手段. 在众多防伪技术中, 光学防伪技术以人眼对颜色的辨别为依据, 简便可靠, 在公众防伪中具有先天优势. 然而, 传统的光学防伪技术如水印、烫印、全息图等, 因其颜色固定、图像可见、易被破解和仿制, 无法满足高级防伪的需求. 因此, 开发颜色多变、图像隐蔽的新型光学防伪技术意义重大^[1-3].

响应型光子晶体因具有响应变色迅速、变色过程可逆等特性, 被广泛用于新型光学防伪材料中^[4-5]. 目前, 多数的响应型光子晶体是通过施加特定外部刺激(如湿度^[6]、pH^[7]、力^[8]、温度^[9]等)调控光子晶体的晶格常数及有效折射率, 使光子带隙发生改变, 从而实现光学颜色的改变, 通过其可视化的刺激响应变色进行防伪^[10-13]. 例如: 溶剂响应型光子晶体的变色一般通过控制聚合物的溶胀或收缩得以实现, 由于聚合物基质的溶胀能力不同, 表现出不均匀的体积变化, 使得不同区域的光子晶体晶格间距发生不均匀变化, 从而产生颜色差异, 实现防伪和加密功能^[14]. 特别地, 基于超顺磁胶体粒子的磁响应光子晶体可通过施加磁场瞬间实现从无色到有色巨大变化^[15-17], 通过操控磁场强度或磁场方向, 可以改变磁响应光子晶体的光子带隙, 实现衍射颜色的大范围连续变化. 除响应型光子晶体外, 在特定波长光的激发下具有瞬生色^[18]、高荧光亮度、荧光颜色可调^[19-22]等光学特性的量子点是另一种被广泛用于新型光学防伪的变色材料^[23-25]. 例如: Li 等^[26]基于高温注入法, 合成了可在紫外光下发射出红色、绿色、蓝色荧光的 CdSe 量子点(CdSe QDs), 并将其配制成用于喷墨打印的荧光防伪墨水; Wan 等^[27]以碳量子点为快干防伪墨水, 与喷墨打印技术结合, 获得了复杂防伪图案. 响应型光子晶体和量子点荧光材料可分别通过外部刺激改变光子晶体的光子带隙和激发光照射激发电子跃迁导致显著颜色变化来防伪, 具有隐蔽性强、颜色变化大、仿制难度高等优点, 受到了防伪研究者的极大关注. 然而, 这两种防伪材料各自的颜色变化模式单一, 存在防伪级别低的缺陷, 这阻碍了它们在高级别光学防伪中的应用. 鉴于此, 本工作设想利用超顺磁胶体粒子的磁响应变色特性与量子点的光致发光特性相结合, 获得多重响应变色材料, 显著提高防伪级别.

本工作以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (M)超顺磁胶体粒子为磁响应变色单元, CdTe QDs 为荧光单元, 将二者分散在乙二醇(EG)溶液中作为分散相, 以 PDMS 弹性体为连续相, 制备了一种兼具连续动态磁响应变色和瞬时紫外光响应变色的复合薄膜. 该复合薄膜体系中, M/QDs/EG 混合溶液以微液滴的形式被 PDMS 弹性体包覆, 在外磁场和紫外光作用下, 复合薄膜可瞬间分别呈现明亮结构色

和荧光颜色. 此外, 借助模板法进行图案化设计, 制得了响应变色迅速、图案隐现可逆、颜色变化多样的图案化薄膜, 并探索了其在防伪领域的应用.

2 结果与讨论

2.1 M 胶体粒子及 CdTe QDs 形貌表征

本工作采用混合溶剂热法^[28]合成了 Fe_3O_4 纳米团簇, 从其 X 射线粉末衍射(XRD)图可看出所得 Fe_3O_4 纳米团簇为尖晶石晶体结构(PDF 19-0629) (支持信息, 图 S1), 从其透射电镜(TEM)图可看出团簇具有球形结构(图 1(a)), 从其粒径分布图可知 Fe_3O_4 纳米团簇平均粒径为 115 nm (支持信息, 图 S2(a)). 由于 Fe_3O_4 纳米团簇化学稳定性差, 长时间放置容易发生氧化、表面配体脱离的现象^[29], 本工作采用溶胶-凝胶法在 Fe_3O_4 纳米团簇的表面包覆 SiO_2 壳层得到具有优异分散性和稳定性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (M)胶体粒子^[30]. 从 M 胶体粒子的 TEM 图(图 1(b))可以看出, 该粒子具有明显的核壳结构, 壳厚度约 16 nm, 从其粒径分布图可知 M 胶体粒子的平均粒径为 147 nm (支持信息, 图 S2(b)). 此外, 采用综合物性测量仪测量了 Fe_3O_4 纳米团簇和 M 胶体粒子的室温磁滞回线(支持信息, 图 S3), 结果表明, Fe_3O_4 纳米团簇和 M 胶体粒子的磁滞回线均经过原点, 无矫顽力和剩磁, 表现为超顺磁性, 这为其在外磁场下瞬时组装成有序结构提供了必要条件. 对于量子点荧光单元, 本工作采用水热法合成了 CdTe QDs^[31], 通过调节水热反应的时间得到了具有不同粒径大小的 CdTe QDs. 图 1(c, d, e)为水热时间 55 min, 70 min 和 85 min 合成的平均粒径为 2.01 nm, 2.70 nm 和 4.05 nm 的 CdTe QDs.

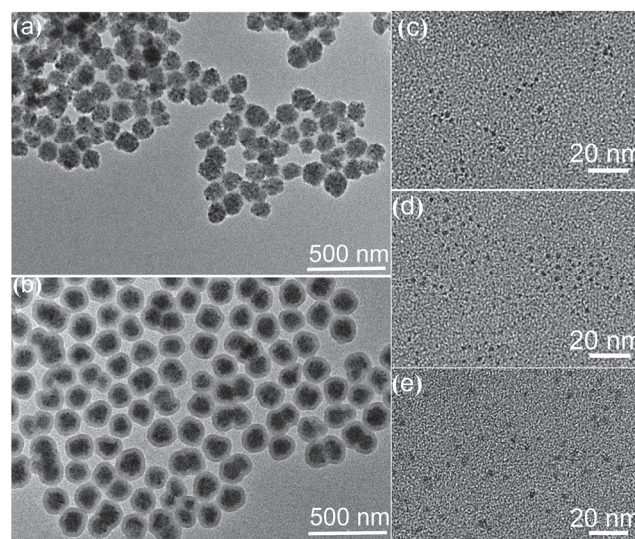


图 1 (a) Fe_3O_4 纳米团簇和(b) M 胶体粒子的 TEM 图; 经过不同水热时间合成的 CdTe QDs 的 TEM 图: (c) 55 min, (d) 70 min, (e) 85 min
Figure 1 The TEM images of Fe_3O_4 clusters (a) and M colloids (b); the TEM images of CdTe QDs synthesized with different hydrothermal time: (c) 55 min; (d) 70 min; (e) 85 min

2.2 M/QDs/EG 混合溶液的多重变色性能分析

本工作将 M 胶体粒子和 CdTe QDs 分散在 EG 中, 得到 M/QDs/EG 混合溶液. 由于 M 胶体粒子间存在溶剂化作用力, 且 CdTe QDs 表面富含羧基, 使得这两种粒子可在 EG 中均匀稳定分散. M 胶体粒子通过施加外磁场可诱导超顺磁胶体粒子 M 瞬间自组装形成一维链状光子晶体结构, 进而产生强烈的衍射颜色, 通过调控磁场强度, 可实现结构色的大范围变化^[32]. 从 M/QDs/EG 混合溶液在不同磁场强度下的数码照片图 2(a)可以看出, 当未施加外界磁场时, 混合溶液呈棕色, 施加外界磁场后, 可以瞬间观察到亮丽的结构色, 其衍射颜色随磁场强度的降低由绿色依次变为黄色、红色. 图中磁响应产生的颜色不均匀是因所使用 NdFeB 永磁体的磁场强度分布不均匀导致. 图 2(b)为在不同磁场强度诱导下 M/QDs/EG 混合溶液颜色对应的反射光谱, 当磁场强度从 848 Gs 降低到 70 Gs 时, 反射峰从 564 nm 红移至 725 nm, 波长移动范围达 161 nm. 从图 2(c, d)可以看出, 自然状态下, M/QDs/EG 混合溶液呈棕色, 在 UV 的激发下, 三种混合溶液分别呈现明亮的绿色、橙色和红色荧光发射, 其荧光发射波长的峰值分别为 526 nm、608 nm 和 645 nm. 结果表明, M/QDs/EG 混合溶液具有良好的光致发光特性, 且通过分散不同粒径的 CdTe QDs 可以得到具有不同荧光发射的混合溶液.

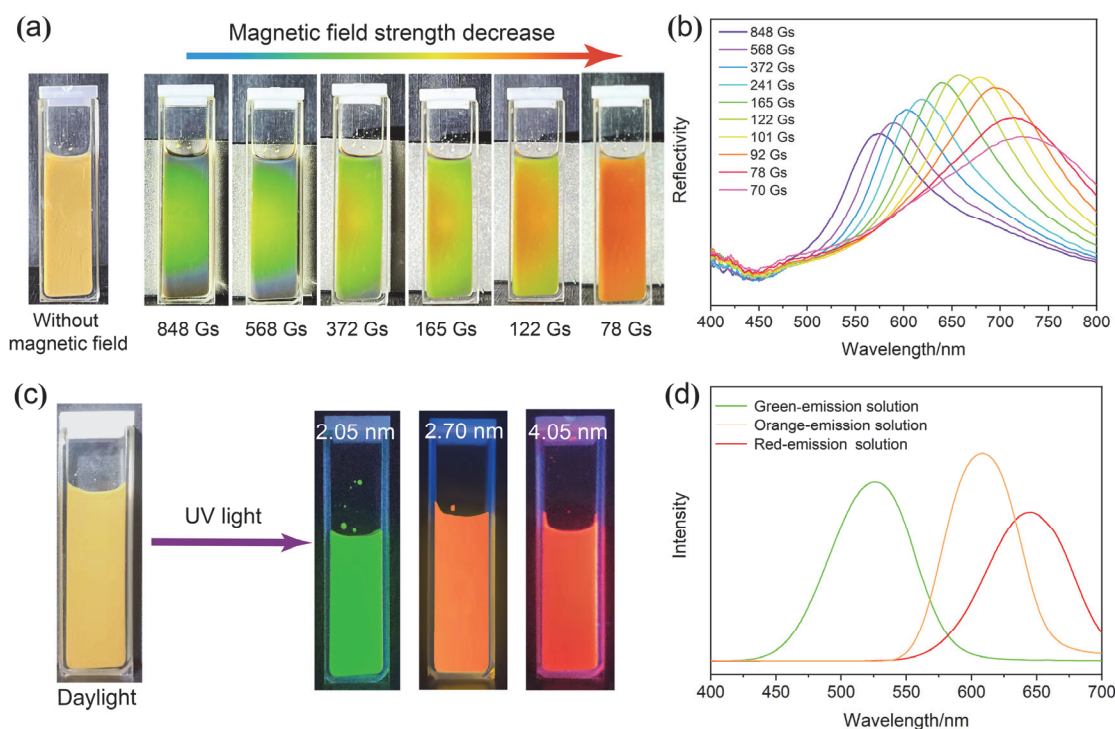


图 2 (a) M/QDs/EG 混合溶液(M 胶体粒子浓度约 10 mg/mL, CdTe 量子点浓度约 2 mg/mL)在撤销磁场和施加磁场条件下的溶液数码照片; (b) M/QDs/EG 混合溶液在不同磁场强度下的反射光谱; (c, d) 含有不同粒径的 CdTe QDs 的 M/QDs/EG 混合溶液在 UV 下的照片及荧光光谱图: 绿色荧光(平均粒径 2.05 nm); 橙色荧光(平均粒径 2.70 nm); 红色荧光(平均粒径 4.05 nm)

Figure 2 (a) Series digital photos of the mixed solution of M/QDs/EG (M *ca.* 10 mg/mL, CdTe QDs *ca.* 2 mg/mL) under the condition that the magnetic field is removed and applied; (b) reflectance spectra of the mixed solution of M/QDs/EG at various magnetic field strengths; (c, d) corresponding photographs and fluorescence spectra of the M/QDs/EG solution containing CdTe QDs with different average particle sizes under UV light: green-emission fluorescence (2.05 nm); orange-emission fluorescence (2.70 nm); red-emission fluorescence (4.05 nm)

2.3 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的多重变色性能分析

利用 M/QDs/EG 微液滴与 PDMS 透明弹性体复合制备了具有多重变色功能的复合薄膜. 首先将一定量的 M/QDs/EG 混合溶液加入到具有一定黏度的 PDMS 预固液(3900 mPa·s)中, 在高速搅拌下使混合溶液充分分散, 形成 M/QDs/EG/PDMS 前驱体, 然后在加热条件下使其固化, 得到 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜.

2.3.1 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的磁致变色性能分析

图 3(a)为 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜在不同磁场强度下的光学照片, 由图可知, 当未施加磁场时, 复合薄膜呈现棕色, 施加磁场后, 薄膜瞬间呈现亮丽的结构色, 且随磁场强度的降低, 结构色逐渐由绿变红, 其反射光谱如图 3(b)所示, 当磁场强度从 984 Gs 降低到 94 Gs 时, 反射峰从 550 nm 红移至 695 nm, 波长移动范围达 145 nm. 图 3(c)为复合薄膜在不同磁场强度下结构色变化的 CIE 色度图, 从图中可以看出色度坐标系中的颜色及颜色变化趋势与数码照片高度吻合, 表明光谱中反映的颜色变化与复合薄膜的光学照片颜色变化一致. 图 3d(i)为未施加磁场时的复合薄膜光学显微照片, 可以看出 M/QDs/EG 混合溶液以微液滴的形式均匀分散、封装在 PDMS 弹性体中. 这是由于 PDMS 与 EG 不相溶, 并且二者密度相近, 经机械搅拌后微液滴分散在 PDMS

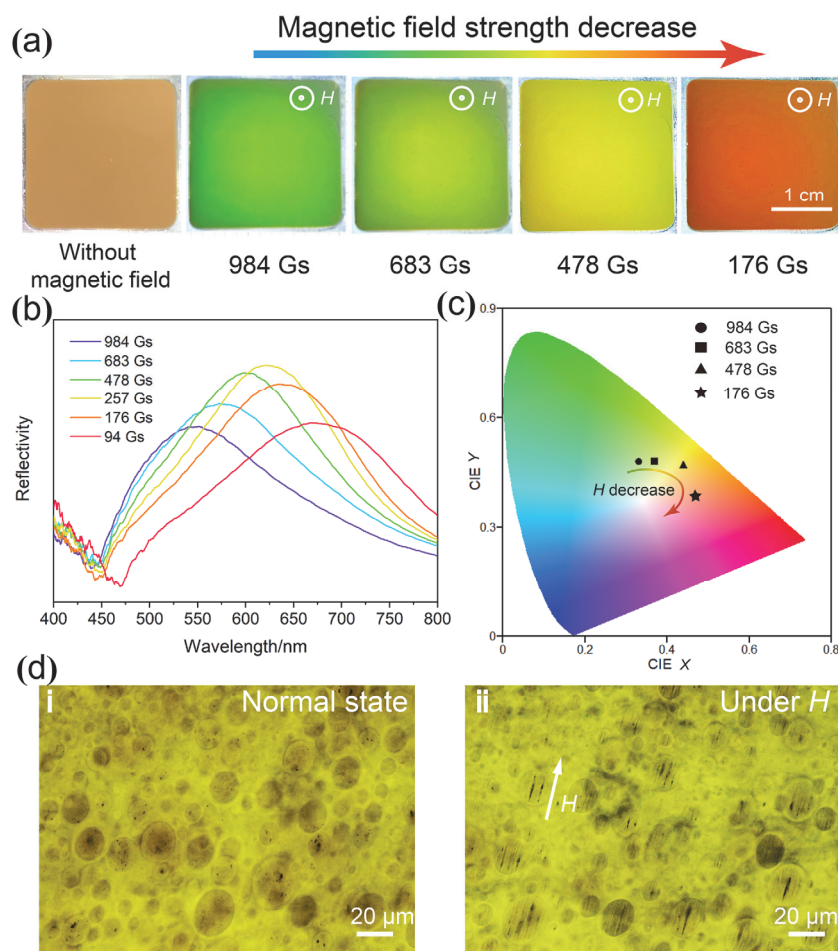


图3 (a) M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜在撤销磁场和施加磁场条件下的数码照片; (b) M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜在不同磁场强度下的反射光谱和 (c) CIE 色度图; (d) M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜在不同磁场条件下的光学显微照片: (i) 未施加磁场; (ii) 施加磁场

Figure 3 (a) Series digital photographs of the M/QDs/EG/PDMS composite film under the condition that the magnetic field is removed and applied; (b) reflectance spectra and (c) CIE chromaticity plot of the composite film at various magnetic field strengths; (d) optical microscopy images of the M/QDs/EG/PDMS composite film under different magnetic field conditions: (i) no magnetic field applied; (ii) magnetic field applied

预固液中, 同时, EG 具有较高的沸点(197.3 °C), 加热固化过程中, M/QDs/EG 混合溶液以微液滴的形式稳定存在而不团聚分层, 固化结束后, 微液滴被锁在 PDMS 弹性体中, 微液滴为超顺磁性胶体粒子实现磁致变色功能提供了液体微环境^[33-35]. 当复合薄膜未受磁场作用时, M 胶体粒子在复合薄膜内部的微液滴中无序分布. 当复合薄膜受磁场作用时, 微液滴中的 M 胶体粒子沿磁场方向呈有序链状排列(图 3d(ii)), 形成一维链状光子晶体结构, 产生光子带隙, 复合薄膜衍射亮丽结构色. 根据布拉格衍射公式:

$$\lambda = 2nd \sin \theta \quad (1)$$

其中, λ 为反射波长, n 为折射率, d 为晶面间距, θ 为入射光和衍射晶面的夹角^[36]. 当磁场强度降低时, 一维链状光子晶体的晶面间距增大, 反射波长发生红移, 且通过可逆调控磁场强度, 可实现结构色动态可逆调变. 由于施加与撤去磁场仅改变 M 胶体粒子的分布状态, M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的结构色可逆调变具有良好

的重复性.

2.3.2 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的光致发光性能分析

复合薄膜中的 CdTe QDs 稳定存在于微液滴中, 使薄膜具有良好的光致发光特性, 且通过引入不同粒径大小的 CdTe QDs, 可以得到不同荧光颜色的复合薄膜. 如图 4(a) 所示, 三种复合薄膜分别含有平均粒径为 2.05、2.70 和 4.05 nm 的 CdTe QDs, 在紫外光的激发下, 三种复合薄膜分别呈现绿色、橙色和红色荧光发射, 其荧光发射波长峰值分别为 526、608 和 645 nm(图 4(b)), 由 CIE 色度图可知, 色度坐标中的颜色与数码照片的荧光发射颜色相对应(图 4(c)).

2.4 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的力学性能分析

采用拉力试验机对 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的力学性能进行表征, 结果如图 5 所示, 纯 PDMS 薄膜的强度为 2.25 MPa, 断裂应变为 107%, 封装 M/QDs/EG 微液滴后, 所得复合薄膜的强度下降到 1.39 MPa, 而断

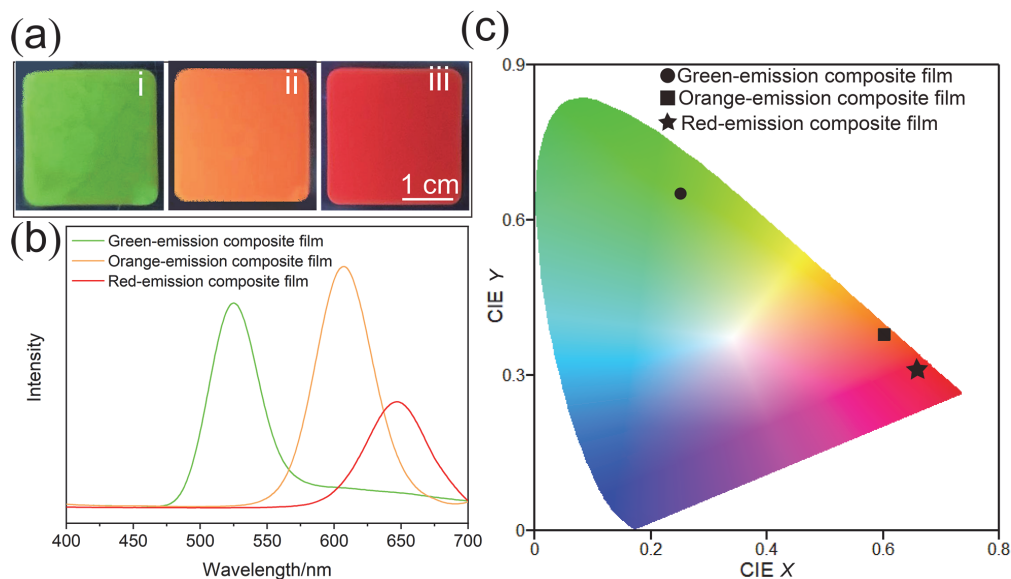


图4 UV光下含有不同粒径的CdTe QDs的M/QDs/EG/PDMS复合薄膜的数字照片(a), 荧光光谱图(b)和CIE色度图(c): (i) 2.05 nm, (ii) 2.70 nm, (iii) 4.05 nm

Figure 4 (a) Corresponding digital photographs, (b) fluorescence spectra and (c) CIE chromaticity plot of the M/QDs/EG/PDMS composite film containing CdTe QDs with different average particle sizes under UV light: (i) 2.05 nm, (ii) 2.70 nm, (iii) 4.05 nm

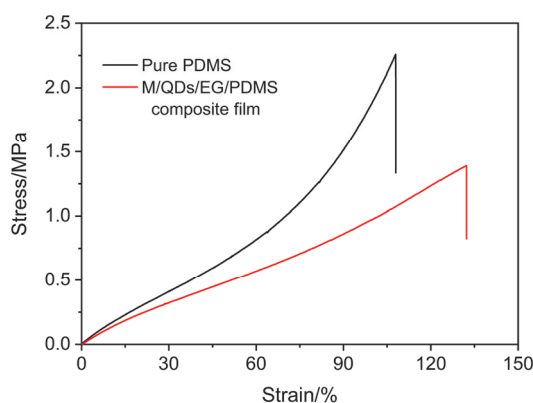


图5 PDMS薄膜和M/QDs/EG/PDMS复合薄膜的拉伸应力-应变曲线
Figure 5 Stress-strain curves of pure PDMS and the M/QDs/EG/PDMS composite film

裂应变增加到132%。这是由于M/QDs/EG混合溶液在复合薄膜中以微液滴的形式存在, 导致PDMS薄膜内部存在一定缺陷, 使复合薄膜的强度下降, 但赋予了复合薄膜更好的弹性^[37]。复合薄膜良好的弹性增强了其应用场景适用性, 可附着于不同的基材表面用于防伪。

2.5 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的图案化设计及防伪应用

由以上研究可知, M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜具有结构色与荧光颜色的瞬时可逆隐藏和显现功能, 这在防伪和信息安全领域具有广阔应用前景。本工作通过对复合薄膜的图案化设计, 进一步增强其防伪性能。如图6(a)所示, 图案化复合薄膜的图案区域为M/QDs/EG/PDMS 聚合物基体, 非图案区域为M/PDMS 聚合物基体。在自然状态下, 复合薄膜呈现均匀的棕色,

施加磁场后, 图案区域内的M胶体粒子在微液滴内瞬间组装成一维链状光子晶体结构, 进而衍射明亮的结构色, 而其他区域仍保持棕色。此外, 在UV光的激发下, 由于图案区域存在CdTe QDs, 复合薄膜表现出良好的光致发光性能, 显现出明亮的荧光颜色, 其他区域仍保持原来的棕色。在施加磁场或UV光作用下, 复合薄膜的图案区域与图案以外区域形成显著颜色差异, 图案显现; 撤去磁场或UV光, 图案区域与非图案区域无颜色差异, 图案隐藏。因此, 复合薄膜具有多模式变色防伪功能。

依据上述图案化方法, 本工作设计了三叶草图案的防伪复合薄膜(使用上述三种不同粒径的CdTe QDs 分别掺入三个叶片区域)。如图6b(i), 自然状态下, 复合薄膜为棕色, 三叶草图案被隐藏。在UV照射下, 复合薄膜立刻显现出明亮的绿、橙、红的多色三叶草图案, 撤去UV光, 图案隐藏。此外, 在自然光下, 通过施加外部磁场也可以使隐藏了三叶草图案显现(图6b(ii)), 且随着磁场强度的增加, 图案区域的结构色发生蓝移, 依次为红色、黄色和绿色, 撤去磁场, 该复合薄膜恢复到初始状态, 图案迅速被隐藏。

以上结果表明, 通过引入M胶体粒子和不同粒径的CdTe QDs, 经图案化设计, 可得到磁响应变色和紫外光响应变色的多重变色防伪薄膜, 该防伪薄膜具有响应变色迅速、图案隐现可逆、颜色多样化等特点, 可用于高级别防伪和信息安全领域。

3 结论

本工作创新性地将超顺磁胶体粒子动态连续的磁致变色特性和量子点瞬时发射的光致变色特性结合, 采

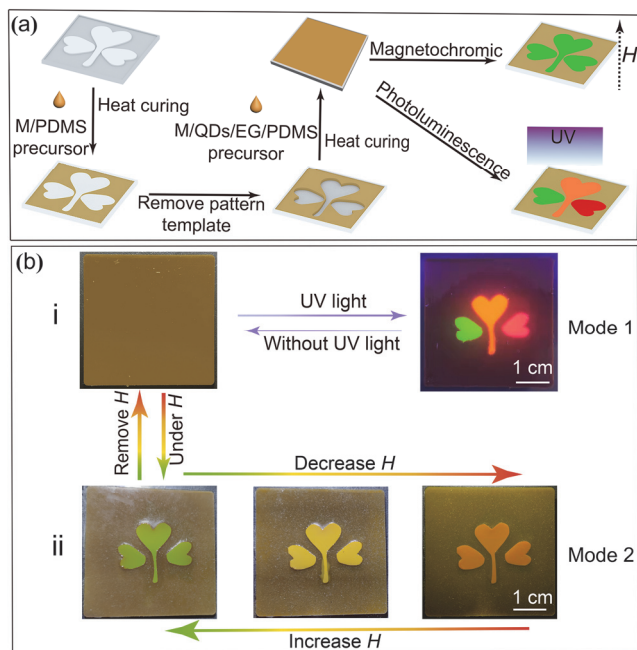


图6 (a) 图案化复合薄膜的制备流程示意图; (b) 具有三叶草图案的复合薄膜 UV 光响应(Mode 1)及磁响应(Mode 2)变色数码照片

Figure 6 (a) Schematic illustration of patterned composite film preparation process; (b) color-switching digital photographs of UV light response (Mode 1) and magnetic response (Mode 2) of the composite film with clover pattern

用 PDMS 弹性体封装含有 M 胶体粒子和 CdTe QDs 的乙二醇微液滴, 制备了具有多重变色功能的复合薄膜。通过施加磁场, 复合薄膜可瞬间衍射出亮丽结构色, 调控磁场强度可以使衍射波长发生连续变化, 实现结构色的大范围调变。此外, 由于 CdTe QDs 的存在, 复合薄膜在 UV 光激发下可发射亮丽荧光。同时, PDMS 基体赋予该复合薄膜良好的弹性, 可使其附着于不同材料基底实现防伪应用。进一步地, 通过引入不同粒径 CdTe QDs 和后续图案化设计, 可得到响应变色迅速、图案隐现可逆、颜色变化多样的防伪薄膜, 在防伪和信息安全领域具有实际应用价值。

4 实验部分

实验试剂和表征仪器见支持信息。

4.1 单分散超顺磁性 Fe_3O_4 纳米团簇的合成

采用混合溶剂热法合成单分散超顺磁性 Fe_3O_4 纳米团簇。将 1.625 g 无水 FeCl_3 和 1.0 g $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸钠二水合物) 加入到 60 mL 的二乙二醇(DEG)和 20 mL 的 EG 混合溶剂中, 搅拌并加热到 130 °C, 30 min 后, 向其中加入 4.1 g 的无水乙酸钠, 继续在 130 °C 搅拌 60 min。然后将溶液迅速移入 100 mL 的反应釜中, 放入烘箱, 200 °C 下, 反应 10 h 后, 取出反应釜, 自然冷却至室温。将产物收集、洗涤后分散在去离子水中。

4.2 M 胶体粒子的合成

采用溶胶-凝胶法制备 M 胶体粒子。取含有 0.10 g Fe_3O_4 纳米团簇的水溶液, 分散至 12 mL 去离子水中, 加入 80 mL 的无水乙醇, 超声 10 min, 再加入 4 mL 氨水, 超声 10 min。在室温下, 控制转速为 450 r/min, 搅拌 10 min, 然后滴加 350 μL 的硅酸四乙酯(TEOS)继续搅拌反应 70 min。将产物收集、洗涤后分散在 EG 中。

4.3 CdTe QDs 的制备

通过水热法制备 CdTe QDs。先在 24 mL 去离子水中快速加入 0.18 g NaBH_4 , 0.15 g Te 粉, 在 N_2 保护下冰浴搅拌 12 h, 使 Te 粉完全反应, 得到淡紫色澄清的 NaHTe 溶液, 记为 A 液。配制 240 mL 含 20 mmol/L CdCl_2 和 36 mmol/L 3-巯基丙酸(MPA)的水溶液, 用 5 mol/L NaOH 溶液将其 pH 值调至 9, 记为 B 液。将 A 液 4 mL 和 B 液 80 mL 搅拌均匀, 得到红棕色混合液, 180 °C 水热一定时间, 取出用冰水浴冷却至室温, 得到 CdTe QDs, 使用乙醇絮凝法进行分离纯化, 将产物分散在 EG 中。

4.4 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜的制备

将 M 胶体粒子与 CdTe QDs 在 EG 中超声混合, 获得 M 胶体粒子浓度为 10 mg/mL, CdTe QDs 浓度为 2 mg/mL 的混合溶液, 记为 M/QDs/EG。将 0.5 mL M/QDs/EG 混合溶液、2 g PDMS 主剂、0.2 g 固化剂混合, 强力搅拌 5 min 得到粘性混合物, 将粘性混合物添加到模板(25 mm×25 mm×1 mm)中, 在 60 °C 加热板上固化 2 h, 获得 M/QDs/EG/PDMS 复合薄膜。

References

- [1] Arppe, R.; Sørensen, T. J. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 31.
- [2] Chang, K.; Li, Q. Q.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3656 (in Chinese). (常凯, 李倩倩, 李振, 有机化学, **2020**, *40*, 3656.)
- [3] Liu, Y.; Zheng, Y. H.; Zheng, Y. B.; Ma, F. M.; Zheng, X. J.; Yang, K. Y.; Zheng, X.; Xu, Z. W.; Ju, S. M.; Zheng, Y. T.; Guo, T. L.; Qian, L.; Li, F. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 39649.
- [4] Fang, Y.; Ni, Y. L.; Leo, S.; Taylor, C.; Basile, V.; Jiang, P. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7416.
- [5] Hou, J.; Li, M. Z.; Song, Y. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2544.
- [6] Qi, Y.; Chu, L.; Niu, W. B.; Tang, B. T.; Wu, S. L.; Ma, W.; Zhang, S. F. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1903743.
- [7] Ge, P.; Zhang, J. L.; Liu, Y. S.; Wang, S. L.; Liu, W. D.; Yu, N. Z.; Wu, Y. X.; Zhang, J. H.; Yang, B. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802001.
- [8] Zhang, P.; Shi, X. Y.; Schenning, A. P. H. J.; Zhou, G. F.; Haan, L. T. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *7*, 1901878.
- [9] Zhang, P.; Zhou, G. F.; De Haan, L. T.; Schenning, A. P. H. J. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *31*, 2007887.
- [10] Zhang, Y. L.; Wang, Y.; Wang, H.; Yu, Y.; Zhong, Q. F.; Zhao, Y. J. *Small* **2019**, *15*, 1902198.
- [11] Ma, W.; Kou, Y. S.; Zhao, P.; Zhang, S. F. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *4*, 1605.
- [12] Ge, D. T.; Lee, E.; Yang, L. L.; Cho, Y.; Li, M.; Gianola, D. S.; Yang, S. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2489.
- [13] Qin, M. M.; Li, X.; Zheng, Y. P.; Zhang, Y.; Li, C. J. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1161 (in Chinese). (秦咪咪, 李昕, 郑一平, 张焱, 李从举, 化学学报, **2015**, *73*, 1161.)
- [14] Kim, J. H.; Moon, R. H.; Lee, R. Y.; Park, R. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 103701.

- [15] Hu, Y. X.; He, L.; Yin, Y. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3747.
- [16] Hu, H. B.; Chen, Q. W.; Tang, J.; Hu, X. Y.; Zhou, X. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11048.
- [17] Li, Z. W.; Wang, M. S.; Zhang, X. L.; Wang, D. W.; Xu, W. J.; Yin, Y. D. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 6673.
- [18] Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297.
- [19] Xi, Z. F.; Yuan, F. L.; Wang, Z. F.; Li, S. H.; Fan, L. Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 460 (in Chinese). (郗梓帆, 袁方龙, 王子飞, 李淑花, 范楼珍, 化学学报, **2018**, *76*, 460.)
- [20] Shi, L. F.; Meng, L. H.; Jiang, F.; Ge, Y.; Li, F.; Wu, X. G.; Zhong, H. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1093648.
- [21] Pan, J.; Feng, S. S. *Biomaterials* **2009**, *30*, 1176.
- [22] Chen, W.; Zhang, J. Z.; Joly, A. G. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4*, 919.
- [23] Zheng, X.; Zhu, Y. B.; Liu, Y.; Zhou, L. P.; Xu, Z. W.; Chen, F.; Zheng, C. Z.; Zheng, Y. T.; Bai, J. Y.; Yang, K. Y.; Zhu, D. Y.; Yao, J. M.; Hu, H. L.; Zheng, Y. H.; Guo, T. L.; Li, F. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15701.
- [24] Park, S. J.; Jin, Y. P.; Chung, J. W.; Yang, H. K.; Moon, B. K.; Yi, S. S. *Chem. Eng. J.* **2019**, *383*, 123200.
- [25] Yong, J. J.; Soo, Y. S. *Mater. Express* **2021**, *11*, 1554.
- [26] Liu, Y.; Han, F.; Li, F.; Zhao, Y.; Chen, M.; Xu, Z.; Zheng, X.; Hu, H.; Yao, J.; Guo, T.; Lin, W. Z.; Zheng, Y. H.; You, B. G.; Liu, P.; Li, Y.; Qian, L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2409.
- [27] Tan, A. Z.; Yang, G. H.; Wan, X. J. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2021**, *253*, 119583.
- [28] Wang, W. T.; Tang, B. T.; Ju, B. Z.; Zhang, S. F. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75292.
- [29] Wang, W. T. *Ph.D. Dissertation*, Dalian University of Technology, Dalian, **2018** (in Chinese). (王文涛, 博士论文, 大连理工大学, 大连, **2018**.)
- [30] Hu, Y. X.; He, L.; Han, X. G.; Wang, M. S.; Yin, Y. D. *Nano Res.* **2015**, *8*, 611.
- [31] Guo, J.; Yang, W. L.; Wang, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17467.
- [32] Luo, W.; Ma, H. R.; Mou, F. Z.; Zhu, M. X.; Yan, J. D.; Guan, J. G. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1058.
- [33] Ge, J. P.; Yin, Y. D. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3485.
- [34] Fang, Y. Q.; Fei, W. W.; Shen, X. Q.; Guo, J.; Wang, C. C. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 2079.
- [35] Shang, S. L.; Zhang, Q. H.; Wang, H. Z.; Li, Y. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *483*, 11.
- [36] Wang, W. T.; Fan, X. Q.; Li, F. H.; Qiu, J. J.; Umair, M. M.; Ren, W. C.; Ju, B. Z.; Zhang, S. F.; Tang, B. T. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *1701093*.
- [37] Ye, S. Y.; Fu, Q. Q.; Ge, J. P. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6430.

(Cheng, B.)