

Mn²⁺ 掺杂对 SrF₂:Yb,Er 纳米晶结构及发光性能的影响

钟 诚¹ 罗 然² 袁红艳¹ 张 婷¹ 郭善军¹ 蒋 芸¹ 高道江^{2*}

(1.达州职业技术学院基础部,达州 635001;2.四川师范大学化学与材料科学学院,成都 610066)

摘 要 通过温和水热法制备了氟化铈(SrF₂):Yb,Er,Mn 纳米晶。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、荧光分析对制备的纳米晶微结构、形貌、发光性能进行表征。结果表明,纳米晶微结构为面心立方晶相,形貌为类球形,随着 Mn²⁺ 离子的掺入,样品发生晶格畸变,粒径减小,发光强度减弱,Er³⁺ 离子的红/绿发光强度比增大,发光颜色从绿光区向红光区移动。分析了 Mn²⁺ 的掺入对样品微结构、形貌、发光性能的影响。通过样品发光强度与激发功率的关系,分析了 SrF₂:Yb,Er,Mn 纳米晶的上转换发光机制。

关键词 氟化铈,Mn²⁺,红光增强,微结构变化,上转换机制

Influence of Mn²⁺ on the structure and luminescence of SrF₂:Yb,Er nanocrystal

Zhong Cheng¹ Luo Ran² Yuan Hongyan¹ Zhang Ting¹ Guo Shanjun¹
Jiang Yun¹ Gao Daojiang²

(1.Basic Department,Dazhou Vocational and Technical College,Dazhou 635001;
2.College of Chemistry and Materials Science,Sichuan Normal University,Chengdu 610066)

Abstract SrF₂:Yb,Er,Mn nanocrystals were prepared by a mild hydrothermal method. The microstructure, morphology and luminescence properties of as-prepared sample were characterized by XRD, SEM and FA. The results showed that the microstructure of sample was face-centered cubic crystal phase, and had morphology of spherical-like. With the addition of Mn²⁺ ions, the lattice of sample was distorted, the particle size decreased, the luminescence intensity weakened and the red/green luminescence ratio increased. The luminescence shifted from the green region to the red region. The effects of Mn²⁺ on the microstructure, morphology and luminescence properties of the samples were analyzed. The upconversion luminescence mechanism of sample was analyzed by the relationship between the luminescence intensity and the excitation power.

Key words SrF₂, Mn²⁺, red light enhancement, microstructure change, upconversion mechanism

稀土氟化物上转换材料由于在生物成像^[1]、疾病诊疗^[2]、生物传感检测^[3-4]等领域的应用潜力而成为近年来的研究热点。生物组织对 600nm 以下短波光的强吸收,使得作为荧光探针的上转换材料的应用仍旧受限^[5]。近红外光谱范围(700~1100nm)及红色区域(600~700nm)被称为生物组织的“光学窗口”,在此光谱范围,生物组织的光散射、吸收和自发荧光是最小的^[6],因此,调节激发光与发射光进入“光学窗口”成为生物组织荧光成像的关键问题。通过适当掺杂 Yb,Tm,Er,Ho 离子,易获得上转换的

纯蓝光和绿光,但很难获得纯红光。四氟铒钠(NaYF₄)是公认最好的上转换材料基质,而 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶是最受关注的上转换荧光探针,NaYF₄:Yb,Er 荧光探针通常发射明亮的绿光(~550nm)和微弱的红光(~660nm),由于绿光的浅穿透度及红光的低强度,导致信号无法检测^[7]。因此,通过调控绿光和红光的发射,达到降低或消除绿光而增强红光的效果,成为实际应用中须解决的问题。Tian 等^[8]通过水热法制备了 Mn²⁺ 掺杂的 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶,研究了不同掺杂量对 NaYF₄:Yb,

基金项目:四川省科技厅项目(2015JY0274);四川省教育厅重点项目(15ZA0363)

作者简介:钟诚(1971-),男,硕士,教授,主要从事稀土发光材料研究。

联系人:高道江(1969-),男,博士,教授,主要从事无机功能材料的制备与性能研究。

Er 纳米晶微结构、形貌、尺寸、发光性能的影响,发现 Mn^{2+} 掺杂量达到 30% (摩尔分数,下同) 时,可获得纯净的红光, Mn^{2+} 与 Er^{3+} 的能量传递增强了红光减弱了绿光。Hu 等^[9] 研究了掺入过渡金属离子 (Mn^{2+} 和 Fe^{3+}) 对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶发光性能的影响。结果表明: Mn^{2+} 掺杂量为 10%,可使纳米晶红光增强 14 倍; Fe^{3+} 掺杂量为 30%,其红光增强 24 倍;纳米粒子结晶度的提高及 Er^{3+} 周围电子云的重分布是影响纳米晶发光性能的根源。

钙钛矿型碱土金属氟化物氟化锶 (SrF_2) 声子能量低 ($\sim 350\text{cm}^{-1}$)^[10]、光化学性质稳定、透射范围广,适合作为稀土掺杂的发光材料基质。在碱土金属氟化物 $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er}$ 上转换材料中掺入 Mn^{2+} 并研究其影响机制,尚未见文献报道。本研究采用温和水热法一步合成了 $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er},\text{Mn}$ 纳米晶,讨论了 Mn^{2+} 掺杂量对样品微结构、形貌、发光性能、上转换发光机制的影响,为基于碱土金属氟化物的红光上转换材料的研究及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化镱 (Yb_2O_3)、氧化铒 (Er_2O_3),纯度均为 99.9%,均由上海同纳环保科技有限公司生产;氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯;氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),分析纯;氟化铵 (NH_4F),分析纯;浓硝酸 (HNO_3),分析纯;盐酸 (HCl),分析纯;氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,均为成都市科龙化工试剂厂生产。

1.2 样品制备与表征

将稀土氧化物用浓 HNO_3 溶解制备稀土离子溶液,准确称取 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入反应釜内衬,加去离子水,磁力搅拌,量取稀土离子溶液加入反应釜内衬;称取 NH_4F (F^- 过量 1 倍) 溶于去离子水,逐滴加入搅拌中的反应釜内衬,滴加完毕再搅拌 15min,用 HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 $\text{pH}=4$;将反应釜内衬装入不锈钢外套,旋紧,放入烘箱,180℃ 恒温 24h,自然冷却;用去离子水和无水乙醇轮流清洗并离心 2 次,将清洗后的沉淀放入 70℃ 烘箱干燥 12h,将样品研成粉末待测。

样品的物相采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku SmartLab 型,日本理学株式会社) 测定,辐射源为 Cu 靶 K_α 射线 (波长为 0.15406nm),管电压 40kV,管电流 30mA,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $20\sim 80^\circ$;采用扫描电子显微镜 [SEM, MIRA 3 GMU/GMH 型,泰思肯 (中国) 有限公司] 对样品进行微观

形貌分析,加速电压为 20kV;以多模光纤耦合激光器 (波长 980nm,上海熙隆光电科技有限公司) 为外接光源,采用荧光分析仪 (Hitachi F-7000 型,日立高新技术公司) 研究样品的发光性能,所有测试均在常温下进行。

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} 掺杂量对 $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶微结构、形貌、发光强度的影响

图 1 为掺入不同量 Mn^{2+} 的 $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶 XRD 谱图。从图看出,显现的 8 个特征峰与 PDF # 06-0262 卡片衍射峰一致,无氟化亚锰 (MnF_2) 等杂相,表明获得的是纯立方相的 SrF_2 多晶结构。从衍射峰位来看,5 个样品都向高角度偏移,掺入 Mn^{2+} 越多,偏移越大;同一样品各峰偏移量也不同,越往高角度,峰的偏移越大,这表明 Mn^{2+} 和 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 已成功掺入基质,取代了 Sr^{2+} 晶格位。

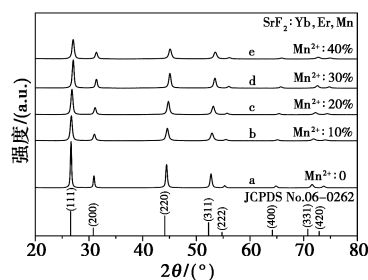


图 1 掺入不同量 Mn^{2+} 的 $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶 XRD 谱图

由于 Mn^{2+} (0.081nm)、 Yb^{3+} (0.086nm)、 Er^{3+} (0.088nm) 半径远小于 Sr^{2+} 半径 (0.112nm),根据布拉格方程 [见式 (1)], Sr^{2+} 被取代后,晶面间距 d 变小, θ 增大,导致衍射峰向高角度偏移。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, d 为晶面间距, nm; θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角, ($^\circ$); n 为反射级数; λ 为 X 射线波长, nm。

由谢乐公式^[11] [见式 (2)] 计算 SrF_2 纳米晶的平均粒径,得到 Mn^{2+} 掺杂量 0~40% 的样品平均粒径分别为 62.2, 24.3, 24.1, 24.7, 26.8nm。

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

式中, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, nm; k 为谢乐常数, 取 0.89; λ 为 X 射线波长, nm, 取 0.154056; β 为校准衍射峰半高宽, rad; θ 为衍射角度, ($^\circ$)。

未掺 Mn^{2+} 的样品结晶性最好, 粒径明显大于

掺杂 Mn^{2+} 的 SrF_2 晶粒, 这表明部分 Mn^{2+} 进入 SrF_2 基质晶格取代 Sr^{2+} , 引起晶格畸变, 导致 c 轴择优取向性增强, 抑制了 SrF_2 的晶粒生长, 晶粒变小, 但并未改变 SrF_2 的晶相结构。

图 2 为掺入不同量 Mn^{2+} 的 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er}$ 纳米晶 SEM 图。从图可以看出, 样品的形貌呈类球形。从晶粒大小来看, 未掺入 Mn^{2+} 的样品[见图 2(a)] 粒径远大于掺入 Mn^{2+} 的样品, 掺入 Mn^{2+} 的 SrF_2 纳米晶粒径在 10~40nm, 平均粒径与 XRD 计算值接近, 这进一步证实了 Mn^{2+} 的掺入抑制了 SrF_2 晶粒的晶化生长。

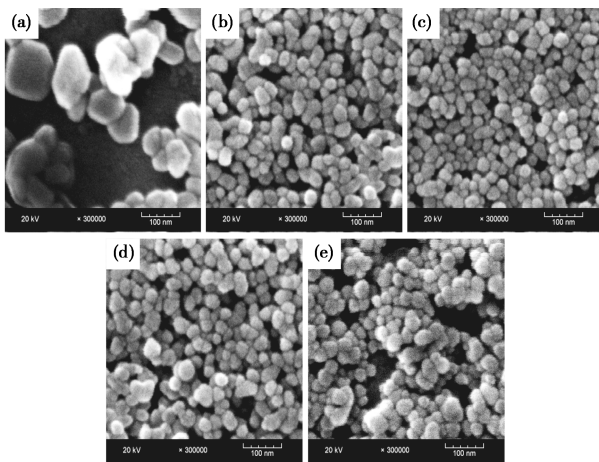


图 2 掺入不同量 Mn^{2+} 的 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er}$ 纳米晶 SEM 图
[(a) Mn^{2+} 掺杂量 0%; (b) Mn^{2+} 掺杂量 10%; (c) Mn^{2+} 掺杂量 20%; (d) Mn^{2+} 掺杂量 30%; (e) Mn^{2+} 掺杂量 40%]

图 3 为 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er,Mn}$ 纳米晶在 980nm 红外光激发下的发射光谱图。可以看出, 随着 Mn^{2+} 掺入量从 10% 增大到 40%, 发光强度明显减弱。内插图对比图, 未掺入 Mn^{2+} 和掺入 10% Mn^{2+} 的样品发光曲线对比图, 未掺入 Mn^{2+} 样品的发光强度是掺入 10% Mn^{2+} 的 120 倍。发光强度的锐减, 一方面是由于 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er,Mn}$ 结晶性变差, 粒径大幅缩小, 上转换发光性能随着纳米晶粒径的减小而降低^[12-13], 激活剂 Er^{3+} 离子大量游离于晶粒表面,

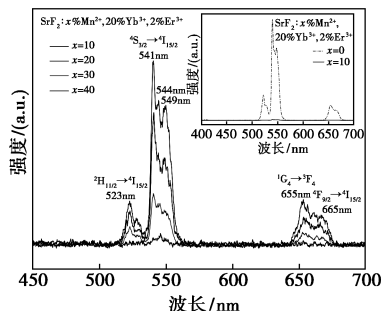


图 3 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er,Mn}$ 纳米晶发射光谱图

Yb-Er 间能量传递受到晶粒表面各种猝灭中心的影响; 其次是 Mn^{2+} 的掺入, 形成 Yb-Mn-Er 能量传输屏障, 阻碍了 Yb-Er 之间直接的能量传递, 随着 Mn^{2+} 掺入量的增大, 这种浓度猝灭效应越明显。

2.2 Mn^{2+} 对 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er}$ 发光颜色的影响及上转换机制分析

根据测得的发光曲线计算 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er,Mn}$ 的 CIE 色坐标, 其色坐标值分别为 a(0.2726, 0.7112)、b(0.3306, 0.6523)、c(0.3433, 0.6380)、d(0.3333, 0.6466)、e(0.4441, 0.5324), 对应 Mn^{2+} 的掺杂量为 0、10%、20%、30%、40%。图 4 标出了 a~e 的 CIE 色坐标位置。可以看出, 未掺杂 Mn^{2+} 的样品以绿光发射为主, 发光颜色位于绿光区, 随着 Mn^{2+} 掺入量的增大, 发光色坐标往红光区移动, 说明样品的红/绿发光强度比($I_{\text{红}}/I_{\text{绿}}$)在增大, $I_{\text{红}}/I_{\text{绿}}$ 的变化如图 5 所示。这说明 Mn^{2+} 的掺入可以改变 Er^{3+} 的发射光谱, 增强红光发射强度, 从而增大 $I_{\text{红}}/I_{\text{绿}}$ 。通过 Mn^{2+} 的适当掺杂及一定的工艺, 可以制备出以红光发射为主的单红光上转换材料。

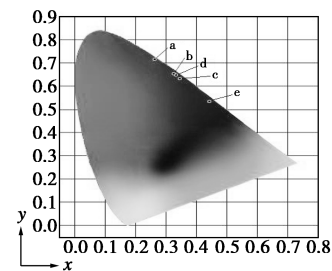


图 4 Mn^{2+} 掺杂量不同的样品 CIE 色坐标图

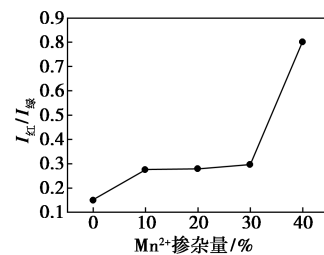


图 5 Mn^{2+} 掺杂量不同的样品 $I_{\text{红}}/I_{\text{绿}}$ 变化图

Er^{3+} 红光增强源于引入过渡金属离子后其周围环境(电子分布密度及晶场对称性)的改变以及 Mn^{2+} 和 Er^{3+} 之间的能量交叉弛豫。 Mn^{2+} 半径(0.081nm)远小于 Sr^{2+} 半径(0.112nm), 晶格中 Sr^{2+} 被 Mn^{2+} 取代, 晶格常数减小, 引起晶格的收缩, 从而降低了晶场的对称性, 这将影响位于立方相晶格位上掺杂的稀土离子间的相互作用, 减小 Er^{3+} 的猝灭, 增大 Er^{3+} 离子 4f 电子的跃迁几率, 增强红光发射^[14]。

图 6 为在不同功率激光泵浦作用下样品的发射光谱图。发光强度随激发功率的增大而增大,发光强度与激发功率间的关系可近似地表示为 $I_{UP} \propto (I_{IR})^n$, 其中 I_{IR} 为红外激光强度, I_{UP} 为上转换发光强度。根据测定值对发光强度和激发功率取对数,在坐标系描点,再拟合曲线,所得斜率即为 n 值, n 为发射一个光子所需的红外光子数,从而确定发光机制为 n 光子过程^[15]。图 6 内插图 523, 541, 655 nm 发光的双对数曲线及拟合值, 由 n 值 2.21, 1.88, 2.12 可知绿光和红光发射均为双光子(≈ 2)过程。

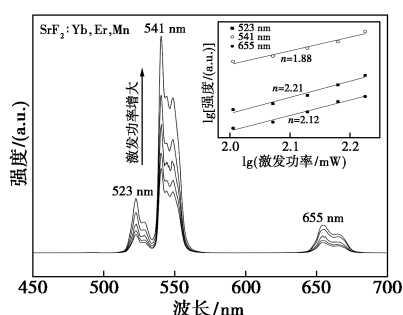


图 6 在不同功率激光泵浦作用下样品的发射光谱图

(内插图 523, 541, 655 nm 发光的双对数曲线及拟合值)

图 7 为 Yb-Er-Mn 离子能级及跃迁示意图,它展示了可能的上转换机制: Yb^{3+} 吸收红外光子,从基态 $^2F_{7/2}$ 跃迁到 $^2F_{5/2}$ 激发态能级,再无辐射弛豫到 $^2F_{7/2}$ 基态能级,将能量传递给 Er^{3+} 。 Er^{3+} 吸收 Yb^{3+} 传递的能量(ET1+ET3),从基态 $^4I_{15/2}$ 激发到 $^4F_{7/2}$ 能级,然后在声子辅助下无辐射弛豫到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级,再分别跃迁回 $^4I_{15/2}$ 基态能级,发出 523 nm 和 541 nm 的绿光。布居到 $^4I_{11/2}$ 能级的 Er^{3+} 无辐射弛豫到 $^4I_{13/2}$ 能级,再吸收 Yb^{3+} 传递的能量(ET2),激发到 $^4F_{9/2}$ 能级,以及 Er^{3+} 从 $^4S_{3/2}$ 弛豫到 $^4F_{9/2}$ 能级, $^4F_{9/2}$ 能级的这两种布居,都不是主要过程,因为声子辅助的作用不强,因此,通常情况下,从 $^4F_{9/2}$ 跃迁回 $^4I_{15/2}$ 能级所发出的 655 nm 红光都较弱,这是有充分证据的^[15-16]。 Er^{3+} 红光发射的增强,主要归因于 Mn^{2+} 吸收带与 Er^{3+} 几个亚稳态能级 ($^4F_{7/2}$ 、 $^2H_{11/2}$ 、 $^4S_{3/2}$) 间的共振能量传递^[17]。由于 Mn^{2+} 的 4T_1 能级略低于 Er^{3+} 的 $^4S_{3/2}$ 能级, Er^{3+} 的几个亚稳态能级无辐射弛豫 ($^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 、 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ 、 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$), 将能量共振传递(ET4)给 Mn^{2+} ,使其从 6A_1 基态能级激发到最低激发态 4T_1 能级(寿命为 30 ms 的亚稳态能级)^[18], Mn^{2+} 从亚稳态能级 4T_1 返回 6A_1 基态能级,将能量(ET5)回传给

Er^{3+} , 将 Er^{3+} 从 $^4I_{15/2}$ 基态激发到 $^4F_{9/2}$ 能级,增强了 $^4F_{9/2}$ 能级的布居,从而增强了红光的发射^[19]。

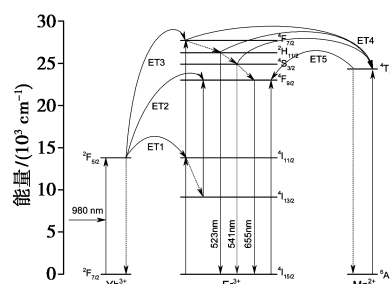


图 7 $SrF_2:Yb,Er,Mn$ 上转换机制图

3 结论

采用温和水热法制备了 $SrF_2:Yb,Er,Mn$ 类球形纳米晶,研究了 Mn^{2+} 对纳米晶微结构、形貌、粒径、发光性能、发光机制的影响。结果表明, Mn^{2+} 的掺杂会导致 SrF_2 晶格畸变,改变激活剂 Er^{3+} 离子周围环境及晶场对称性,会抑制晶粒生长,减小纳米晶粒径,降低发光强度,但不会改变其晶相结构。由于 Er^{3+} 周围晶场对称性降低,以及 Mn^{2+} 与 Er^{3+} 之间的交叉弛豫,增强了 Er^{3+} 离子 $^4F_{9/2}$ 能级的布居,致使其红光发射增强, $I_{红}/I_{绿}$ 增大,发光往红光区移动。由样品的发光强度与激发功率的关系,确定了 Er^{3+} 的绿光和红光发射均为双光子过程,依据 Yb^{3+} , Er^{3+} , Mn^{2+} 掺杂离子的能级布居和能量传递过程分析了纳米晶的上转换发光机制。

参考文献

- [1] Zhou J, Zhu X J, Chen M, et al. Water-stable $NaLuF_4$ -based upconversion nanophosphors with long-term validity for multimodal lymphatic imaging[J]. *Biomaterials*, 2012, 33: 6201-6210.
- [2] Liu K, Liu X M, Zeng Q H, et al. Covalently assembled NIR nanoplatform for simultaneous fluorescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 4054-4062.
- [3] Doughan S, Han Y, Uddayasankar U, et al. Solid-phase covalent immobilization of upconverting nanoparticles for biosensing by luminescence resonance energy transfer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 14061-14068.
- [4] Tu D T, Zheng W, Liu Y S, et al. Luminescent biodetection based on lanthanide-doped inorganic nanoprobe[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 273-274: 13-29.
- [5] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, et al. Synthesis of colloidal upconverting $NaYF_4$ nanocrystals doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors[J]. *Journal of the American Chemical*

- Society, 2006, 128(23): 7444-7445.
- [6] Yu X F, Chen L D, Li M, et al. Highly efficient fluorescence of $\text{NdF}_3/\text{SiO}_2$ Core/Shell nanoparticles and the applications for in vivo NIR detection[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4118-4123.
- [7] Chatterjee D K, Rufaihah A J, Zhang Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7): 937-943.
- [8] Tian G, Gu Z J, Zhou L J, et al. Mn^{2+} dopant-controlled synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1226-1231.
- [9] Hu Y H, Liang X H, Wang Y B, et al. Enhancement of the red upconversion luminescence in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles by the transition metal ions doping[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14545-14553.
- [10] Rakov N, Guimarães R B, Franceschini D F, et al. $\text{Er}:\text{SrF}_2$ luminescent powders prepared by combustion synthesis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2/3): 317-321.
- [11] Ramasamy P, Chandra P, Rhee S W, et al. Enhanced upconversion luminescence in $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanocrystals by Fe^{3+} doping and their application in bioimaging [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8711-8717.
- [12] Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, et al. Highly efficient multi-color up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ core and core/shell-structured nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(37): 13721-13729.
- [13] Amami J, Hreniak D, Guyot Y, et al. Size-effect on concentration quenching in Yb^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano-crystals[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(4): 603-610.
- [14] Huang Q, Yu J, Ma E. Synthesis and characterization of highly efficient near-infrared upconversion $\text{Sc}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped NaYF_4 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(10): 4719-4724.
- [15] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(5): 3337-3346.
- [16] Zeng J H, Su J, Li Z H, et al. Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}^{3+}$ phosphors of controlled size and morphology [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(17): 2119-2123.
- [17] Wang J, Wang F, Wang C, et al. Single-band upconversion emission in lanthanide-doped KMnF_3 Nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(44): 10369-10372.
- [18] Zeng J H, Xie T, Li Z H, et al. Monodispersed nanocrystalline fluoroperovskite up-conversion phosphors[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(12): 2774-2777.
- [19] Huang Z Y, Yi M J, Gao H P, et al. Enhancing single red band upconversion luminescence of $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by Mg^{2+} doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 241-245.

收稿日期: 2018-02-28

修稿日期: 2018-06-13

(上接第 82 页)

- [6] Xie Hongquan, Ma Yongmei, Guo Junshi. Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization[J]. *Polymer*, 1999, 40(1): 261-265.
- [7] Siddhanta S K, Rupali G. Conducting polymer gel: formation of a novel semi-IPN from polyaniline and crosslinked poly (2-acrylamido-2-methyl propanesulphonic acid) [J]. *Polymer*, 2005, 46(9): 2993-3000.
- [8] Rupali G, Amitabha D. Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly (vinyl alcohol)[J]. *Synth Met*, 2002, 132: 21-28.
- [9] Soares B G, Celestino M L, Magioli M, et al. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline. DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures[J]. *Synth Met*, 2010, 160: 1981-1986.
- [10] 金养智. 光固化材料性能及应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 506-507.
- [11] 林善旭, 林志勇, 钱浩. 有机磺酸掺杂聚苯胺电导热稳定性的研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 38(11): 89-92.
- [12] 许杨群. 珠光颜料的制造加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 56-58.

收稿日期: 2017-05-10

修稿日期: 2017-07-06

(上接第 86 页)

- [7] Zhu Z F, Zhuo R X. Controlled release of carboxylic-containing herbicides by starch-g-poly(butyl acrylate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(6): 1535-1543.
- [8] Zhu Z F, Chen P H. Carbamoyl ethylation of starch for enhancing the adhesion capacity to fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2763-2768.
- [9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. FZ/T15001—2008 纺织常用变性淀粉浆料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [10] Li W, Xu W Z, Wei A F, et al. Quaternization/maleation of cornstarch to improve its adhesion and film properties for warp sizing[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(10): 1589-1597.
- [11] Zhu Z F, Wang M, Li W. Starch maleation and sulfosuccinylal-
- tion to alleviate the intrinsic drawback of brittleness of cornstarch film for warp sizing[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(9): 1890-1897.
- [12] 王苗, 祝志峰. 马来酸酐酯化变性对淀粉浆料的影响[J]. *纺织学报*, 2013, 34(5): 53-57.
- [13] 朱谱新, 郑庆康, 陈松, 等. 经纱上浆材料[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005, 320-351.
- [14] 王苗, 祝志峰. 磺基丁二酸酯淀粉/PVA 共混膜力学性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(12): 120-122.
- [15] Zhu Z F, Cheng Z Q. Effect of inorganic phosphates on the adhesion of mono-phosphorylated cornstarch to fibers [J]. *Starch-Stärke*, 2008, 60(6): 315-320.

收稿日期: 2017-06-03

修稿日期: 2018-07-25