高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

一种阳离子型铱(III)配合物与硅胶复合纳米发光材料的制备及在潜指纹检测中的应用

李宜霏#，线尚兰#，蒋洲洋，唐怀军，夏溶蔓，
王威贤，吴一冰，方秀英，李　香，姜艾晶
（云南民族大学化学与环境学院，云南省高校绿色化学材料重点实验室，昆明 650500）

摘要　以2-苯基吡啶(ppy)为主配体，2-氯-*N*-(1,10-菲啰啉-5-基)乙酰胺(phen-CAA)为辅助配体，合成了阳离子型铱(III)配合物[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$. 该配合物具有明显的聚集诱导发光增强(AIEE)效应，在CH_3CN-H_2O混合溶剂中(1.0×10^{-5} mol/L)，发光强度随水含量(体积分数，f_w)的增加而增大，在f_w=60%时，光致发光量子产率(PLQY)达到最大值30.7%，之后逐渐递减. $[(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$在稀溶液中(PLQY=8.6%)和固态聚集态下(PLQY=0.7%)发光均较弱，难以应用. 在水中，以十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为模板剂，正硅酸乙酯(TEOS)为硅胶前驱体，水解制得掺杂该配合物的硅胶基复合物. 在最佳条件下，该复合物为粒径主要分布在70~90 nm的球形颗粒，PLQY高达25.9%，并使$[(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$的发光由橙红光($\lambda_{em,\,max}$=625 nm)转变为黄光($\lambda_{em,\,max}$=562 nm). 将所得复合粉末用于发光显现无孔和有孔载体上的潜指纹，均取得了较好的检测效果，指纹的一、二、三级特征细节均能在图像放大后予以辨识.

关键词　阳离子型铱(III)配合物；潜指纹检测；硅胶；复合发光材料；聚集诱导发光增强
中图分类号　O614.82　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260137

Preparation of a Luminescent Nanomaterial of Cationic Iridium(III) Complex Composited with Silica and Its Application in Latent Fingerprint Detection

LI Yifei#, XIAN Shanglan#, JIANG Zhouyang, TANG Huaijun*, XIA Rongman,
WANG Weixian, WU Yibing, FANG Xiuying, LI Xiang, JIANG Aijing
(*Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming* 650500, *China*)

Abstract　A cationic iridium(III) complex, $[(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$, was synthesized using 2-phenylpyridine (ppy) as the main ligand and 2-chloro-*N*-(1,10-phenanthrolin-5-yl)acetamide (phen-CAA) as the ancillary ligand. This complex exhibits an obvious aggregation-induced enhanced emission (AIEE) effect. In a CH_3CN-H_2O mixed solvent (1.0×10^{-5} mol/L), its luminescence intensity increased with the increasing volume fraction of water (f_w), reaching a maximum photoluminescence quantum yield (PLQY) of 30.7% at f_w=60%, and then gradually decreased. $[(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$ exhibited weak luminescence both in dilute solution (PLQY=8.6%) and in the aggregated solid state (PLQY=0.7%), making it difficult for practical applications. In water, using cetyltrimethylammonium

收稿日期：2026-04-01. 网络首发日期：2026-05-25.
联系人简介：唐怀军，男，博士，教授，主要从事发光材料合成和应用方面的研究. E-mail：tanghj74@ymu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22361054, 21762049)和云南省院士(专家)工作站项目(批准号：202605AF350008)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22361054, 21762049) and the Yunnan Province Academician(Expert) Workstation Project, China(No.202605AF350008).
共同第一作者.

chloride (CTAC) as the template agent and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica precursor, a silica-based composite containing the complex was prepared *via* hydrolysis. Under the optimal conditions, the composite exhibited a high PLQY of 25.9%, and the emission of $[(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)]PF_6$ shifted from orange-red light ($\lambda_{em,\ max}$=625 nm) to yellow light ($\lambda_{em,\ max}$=562 nm). The composite was composed of spherical particles with a main size distribution of 70—90 nm. The obtained composite powder was used as a luminescent developer for latent fingerprints on both non-porous and porous substrates, and satisfactory detection performance was achieved. The first-, second-, and third-level fingerprint details could be identified after image magnification.

Keywords Cationic iridium (III) complex; Latent fingerprint detection; Silica; Luminescent composite material; Aggregation-induced enhanced emission

人类指纹特征由个体独特的基因决定，且高度稳定，终身不变，被广泛用作身份鉴定和个体识别，并具有高度的准确性[1,2]. 指腹在接触物体表面时会留下指纹的印痕，但在大多数情况下，留存现场的指纹印痕是肉眼不可见的，即为潜指纹(Latent fingerprints, LFPs)[1,2]. 在刑事侦查和司法鉴定中，必须将这些潜指纹显现出来，并与当事人的指纹进行比对. 潜指纹显现和检测作为一门历史悠久的侦查技术，相关领域的技术研究一直没有停滞，主要是因为指纹存留的载体丰富多样，环境千差万别，目前任何一种潜指纹显现和检测技术都无法适用于所有现实场景.

目前，主要开发了三大类潜指纹显现和检测方法，包括化学显现法[如硝酸银法[3]和1,8-二氮芴-9-酮(DFO)法[4]等]、物理显现法(如吸附粉末法[5]和金属沉积法[6]等)和光学显现法(如激光检测法[7]和多波段光源显现法[8]等). 不过，传统的潜指纹显现方法受材料和方法本身的限制，常常达不到理想效果，经常存在对比度低、清晰度差、精细结构显现欠清晰、操作复杂等问题，并且有些方法应用范围狭窄，有些显影剂具有一定的毒性. 近十余年来，发光材料正在被广泛用于潜指纹显现和检测，且呈现出清晰度好、灵敏度高、对比度强、易操作和毒性低等诸多显著优势[9~11].

阳离子型铱(III)配合物是一类发光性能优越的磷光材料，具有理论量子效率高达100%、发光颜色丰富且易于通过配体变换进行调节、稳定性高、易合成等优点，被广泛应用于发光电化学电池、有机发光二极管、发光检测、生物成像、光动力学治疗及潜指纹检测等多个领域[12~16]. 然而，阳离子型铱(III)配合物作为磷光类材料，当其以固态形式聚集时，容易发生聚集猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)，使发光大为衰减甚至完全猝灭. ACQ型阳离子型铱(III)配合物通常不适用于潜指纹显现和检测，因为潜指纹显现需要发光材料以固态形式附着在指纹上，是聚集状态. 将阳离子型铱(III)配合物设计为聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)型可以解决发光衰减问题，提高其在潜指纹显现方面的适用性[15,16]，但通常会增加合成难度，有时还会出现因结块导致分散性不佳的问题. 将普通阳离子型铱(III)配合物均匀地分散到某种透明的固体基质中，并使之形成细微的颗粒，理论上也是很好的解决办法. 基于该理念，本文合成了一个在稀溶液和固态聚集时发光效果均欠佳的阳离子型铱(III)配合物，通过模板法，在水中将其分散到表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)形成的胶束中，再用对紫外和可见光均不产生吸收的硅胶进行包覆，最终制得纳米级球形颗粒. 分散在纳米颗粒中的阳离子型铱(III)配合物的发光性能被显著提高. 纳米颗粒具有良好的分散性，通过最为简便的扫粉法(Powder dusting method)成功用于潜指纹显现和检测.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

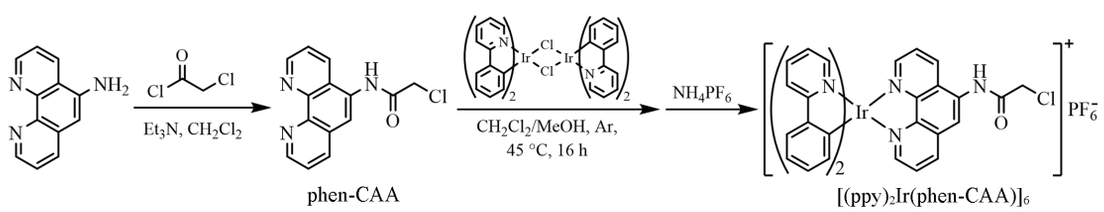
5-氨基-1,10-菲啰啉、三乙胺、氯乙酰氯、Na_2SO_4、NH_4PF_6、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、正硅酸乙酯(TEOS)及三乙醇胺(TEA)均为分析纯，上海泰坦科技有限公司.

AVANCE III 400型核磁共振波谱仪(NMR)，瑞士Bruker公司；Bruker amaZon SL型液相色谱-质谱仪(LC-MS)(以乙腈为溶剂)，瑞士Bruker公司；F-7000 PL型分光光度计，日本Hitachi公司；Agilent 8453型紫外-可见光谱仪，美国Agilent公司；FEI Nova NanoSEM 450型扫描电子显微镜(SEM)，美国

Thermo Fisher Scientific 公司；F200 型场发射透射电子显微镜(FETEM)，日本电子株式会社；Nicolet iS10 型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(KBr压片)，美国Thermo Fisher Scientific公司.

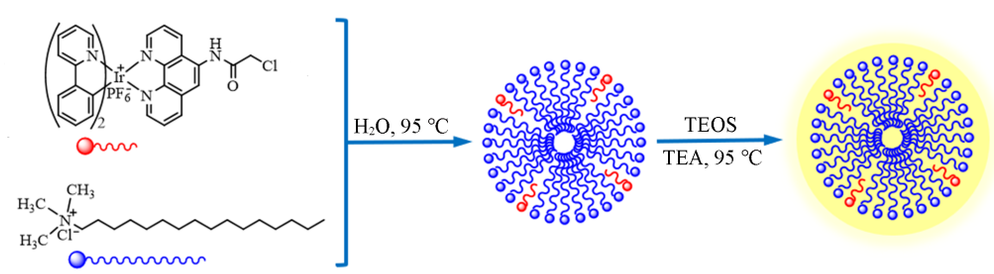
1.2 实验过程

1.2.1 阳离子型铱(III)配合物[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$的合成 合成路线如Scheme 1所示. 辅助配体2-氯-*N*-(1,10-菲啰啉-5-基)乙酰胺(phen-CAA)[17]和二聚体$(ppy)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2$(ppy：2-苯基吡啶)[18]按文献报道的方法合成. 称取0.54 g(0.5 mmol)$(ppy)_2Ir(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2$和0.29 g(1.1 mmol)phen-CAA加入到10 mL二氯甲烷和5 mL甲醇的混合溶剂中，在氩气保护下，加热至45 ℃反应16 h. 冷却，在搅拌下滴加NH_4PF_6溶液(1.0 mol/L，10.0 mL). 旋转蒸发去除溶剂，得到粗产物. 将粗产物过硅胶柱纯化，淋洗剂为CH_2Cl_2/CH_3CN(体积比10∶1)，得到0.689 g橙黄色固体，产率75.0%. ^{1}H NMR(400 MHz，$CDCl_3$)，δ：9.22(s，1H，—NH—)，8.83(d，^3J=8.4 Hz，1H，ArH)，8.52(s，1H，ArH)，8.50~8.46(m，1H，ArH)，8.27~8.20(m，2H，ArH)，7.96~7.83(m，3H，ArH)，7.75~7.70(m，4H，ArH)，7.33(t，^3J=5.6 Hz，2H，ArH)，7.12~7.06(m，2H，ArH)，7.01~6.93(m，3H，ArH)，6.88(t，^3J=6.6 Hz，2H，ArH)，6.39(t，^3J=7.0 Hz，2H，ArH)，4.44(s，2H，—CH_2—). MS(ESI$^+$)，*m*/*z*：按照$C_{36}H_{26}ClIrN_5O^+$(即[M−PF_6]$^+$)计算值为772.1455，实测值为772.1426.



Scheme 1 Synthetic route to [$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$

1.2.2 [$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$@Silica复合物的合成 合成路线如Scheme 2所示. 取0.05 g(0.16 mmol)CTAC加入到20.0 mL水中，再加入[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$的DMF溶液($1.6\times10^{-2}$ mol/L，0.1 mL)，将混合体系于95 ℃下搅拌1 h(转速为700 r/min)，使之混合均匀. 称取0.09 g(0.60 mmol)TEA添加至上述混合液中保持搅拌，向混合液中以0.05 mL/s的速率滴加0.50 g(2.40 mmol)TEOS. 滴完后，于95 ℃下继续反应1 h. 反应结束后，在转速7000 r/min下，采用离心分离法进行离心，收集固体沉降物，用去离子水洗涤多次后于105 ℃下干燥12 h，得到黄色固体粉末，此时[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$在复合物中的质量分数约为1.00%(将TEOS水解产物按对应的SiO_2计算). 采用相同的方法改变TEOS与TEA的摩尔比和[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$溶液的浓度，制备得到不同组成的复合物.



Scheme 2 Schematic diagram for the preparation of [$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$@Silica

1.2.3 潜指纹显现和检测 在各种无孔(包括铝箔、棕色玻璃瓶底、不锈钢片、PVC塑料袋、木质复合板和白色瓷片)和有孔(包括纸币和便利贴纸)物品的表面用同一人的同一手指指腹正面按压物品表面形成潜指纹，每个潜指纹按压间隔5 min以上，以使指纹分泌物较为充足，形成较完整的指纹图案. 用柔软的有柄球形羽毛刷(直径10 cm)黏附适量[$(ppy)_2Ir(phen\text{-}CAA)$]$PF_6$@Silica复合粉末，轻轻扫过已按压了潜指纹的各种物品表面，在波长365 nm紫外光照射下实现潜指纹的显影和可视化，用数码相机拍摄照片，再用美国国立卫生研究院开发的ImageJ软件分析指纹细节.

2 结果与讨论

2.1 [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的光学性能

[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$在CH$_3$CN中(1.0×10^{-5} mol/L)的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱[图1(A)]主要由两部分组成：(1) 主要位于200~365 nm，源于配体内部(LC)自旋允许的单线态π-π^*跃迁($^1\pi$-π^*)[15,16,18]. 这部分吸收较强，在最大吸收波长($\lambda_{abs,\,max}$)264 nm处，$\varepsilon_{264\ nm}$=5.7×10^4 mol^{-1}·L·cm^{-1}. (2) 主要位于365~515 nm，为混合吸收，产生吸收的因素包括配体内部(LC)自旋禁阻的三线态π-π^*跃迁($^3\pi$-π^*)、配体之间的单线态和三线态电荷迁移(^{1}LLCT和^{3}LLCT)、以及由金属向配体进行的单线态和三线态电荷迁移(^{1}MLCT和^{3}MLCT)，这是由于Ir的重原子效应导致了强的自旋-轨道耦合所致[15,16,18].

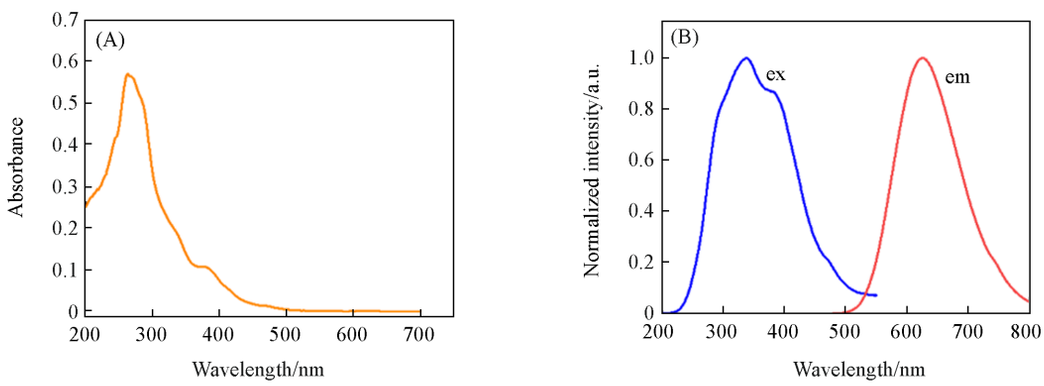


Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum(A), PL excitation(ex) and emission(em) spectra(B) of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$(1×10^{-5} mol/L^{-1}) in CH$_3$CN

λ_{ex}=365 nm, λ_{em}=625 nm.

[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$在CH$_3$CN中(1.0×10^{-5} mol/L)的光致发光(PL)激发(ex)光谱和发射(em)光谱如图1(B)所示. 该配合物的激发光谱主要位于225~500 nm，最大激发波长($\lambda_{ex,\,max}$)约为338 nm. 说明该配合物可被近紫外光和深蓝光高效激发，常用的商业化365 nm手持式紫外灯是适宜的激发光源. 发射光谱主要位于525~800 nm，最大发射波长($\lambda_{em,\,max}$)约为625 nm，对应橙红光.

为了探究[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的聚集特性，测试了该配合物在不同水含量(体积分数，f_w)的CH$_3$CN-H$_2$O混合溶剂中的PL发射光谱(1.0×10^{-5} mol/L，λ_{ex}=365 nm)，结果如图2所示. 当f_w从0增加到60%时，发射光谱的范围、形状和$\lambda_{em,\,max}$几乎没有变化[见图2(A)和表1]，但强度逐渐增加，在f_w=60%

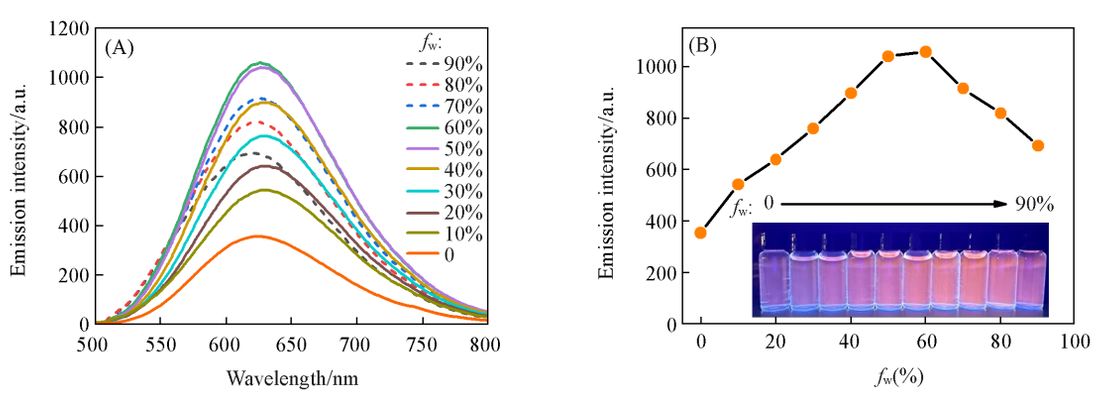


Fig. 2 PL emission spectra of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$(1.0×10^{-5} mol/L) in CH$_3$CN-H$_2$O with volume fraction of water(f_w) ranging from 0 to 90%(A) and relevant f_w-dependent emission intensity at $\lambda_{em,\,max}$ of the solutions(B)(λ_{ex}= 365 nm)

Inset in (B): Photograph of the solutions under 365 nm UV light.

Table 1 $\lambda_{em,max}$ **and PLQYs of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$ in CH$_3$CN-H$_2$O mixtures with different f_w(1.0×10^{-5} mol/L, λ_{ex}=365 nm)***

f_w(%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$\lambda_{em,max}$/nm	625	627	627	627	627	627	627	626	625	620
PLQY(%)	8.6	16.3	18.8	22.1	26.0	30.1	30.7	26.8	24.5	20.8

* The PLQYs were measured according to the reported method using Ir(ppy)$_3$(QY=40.0%) as a standard sample[19,20].

时达到最大值[见图2(B)]，为f_w=0时发光强度的2.97倍，发光效率也逐渐增强，PL量子产率(PLQY)从8.6%增强至30.7%. 该变化过程表现出明显的聚集诱导发光增强(Aggregation-induced enhanced emission，AIEE)现象，可能是由于聚集抑制了2-氯乙酰胺基的旋转和摆动以及配体的扇动等运动，降低了吸收的光能的消耗，促进了发光. 然而，当f_w从60%增加到90%，聚集程度继续增加时，PL发射强度却逐渐下降[见图2(A)和2(B)]，至f_w=90%时，发射强度只是f_w=60%时的65.5%，PLQY下降至20.8%. 这种发光衰减通常被认为是由于形成了更大的聚集颗粒，导致颗粒内部被包覆的分子难以被有效激发，使总的发光分子数大为减少所致[21,22]. 另外，聚集程度不断提升时，也可能导致ACQ效应发生并逐渐增强，这也会导致发光衰减加剧. [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的聚集特性说明该配合物在稀溶液中发光强度和效率较低，适度聚集时发光性能较好，过度聚集时发光强度和效率又显著降低，将其以稀溶液形式或固态聚集形式应用可能均难以达到理想效果.

2.2 [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合物的制备与表征

三乙醇胺在本文中被用作TEOS水解的碱性催化剂，并促进硅胶成核形成纳米颗粒[23]，以PL发光强度作为依据对其用量进行了优化. 当TEOS用量和[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的掺杂量(质量分数1.00%)保持不变时，只改变TEA的用量，使TEOS与TEA的摩尔比分别为5∶1、4∶1、3∶1、2∶1和1∶1. 如图3(A)所示，所得产物的PL发射光谱位置和峰形没有明显改变，但发光强度在4∶1时最大. 当保持TEOS与TEA的摩尔比为4∶1不变时，改变[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的掺杂量分别为0.50%，0.75%，1.00%，1.25%和1.50%. 如图3(B)所示，不同[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$掺杂量时所得产物的PL发射光谱形状和位置基本一致，仅强度不同. 当[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$掺杂量为1.00%时，发光强度最大. 值得注意的是，[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$与硅胶形成复合物之后，相对于其自身固体发光，发射峰位置发生了显著蓝移，由橙红光($\lambda_{em,max}$=625 nm)转变为黄光($\lambda_{em,max}$=562 nm)，通过图3(B)中插图可以直观地观察到. 通常认为这是由于固化的硅胶提供了更为刚性的环境，使[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的最低激发态T_1和基态S_0之间的振动耦合被削弱，导致T_1和S_0之间的能隙变大所致，同时这种更为刚性的环境也提高了发光强度和效率[24,25]，[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@SiO$_2$复合

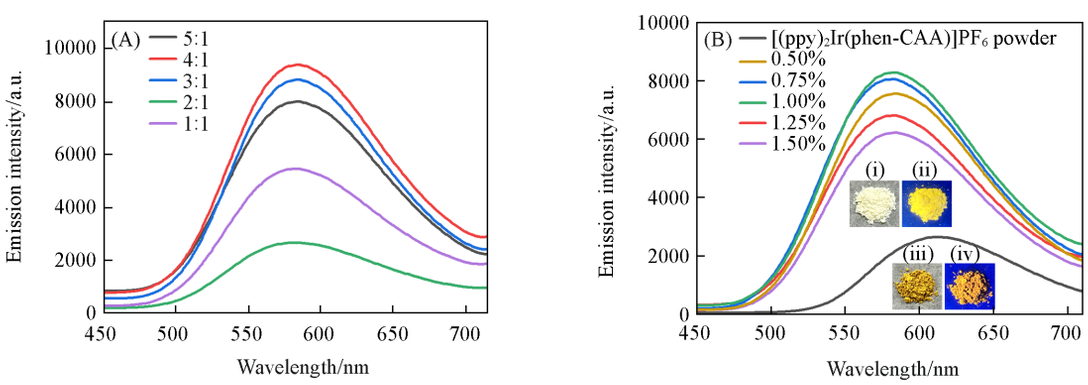


Fig. 3 PL emission spectra of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica composites with different molar ratios of TEOS to TEA(A), [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$ powder and [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica composites with different doping concentrations of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$(B)

Insets in (B): (i) the composite(at 1.00% doping concentration) under natural light; (ii) the composite(at 1.00% doping concentration) under 365 nm UV light; (iii) [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$ under natural light; (iv) [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$ under 365 nm UV light.

物的PLQY高达25.9%，远高于纯配合物固体(PLQY=0.7%)，图3(B)中插图也直观地显示出复合粉末发光十分明亮，而纯配合物粉末发光较为黯淡．综上所述，在TEOS与TEA的摩尔比为4∶1，[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的掺杂量为1.00%时，所得产物的发光性能最佳．后续表征和应用均为此条件下获得的复合物．

图4(A)为[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$、硅胶(含CTAC)及其复合物(含CTAC)的FTIR谱图．对比复合物与相同方法制备的硅胶的FTIR谱图可以看出，复合物的谱图中保留了硅胶的所有特征峰，如1000~1285 cm^{-1}处的Si—O—Si伸缩振动吸收峰和460 cm^{-1}左右处的Si—O—Si弯曲振动吸收峰．同时，复合物的FTIR谱图中还有一些[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的特征峰，如1325~1720 cm^{-1}处(黄色背景)主要由芳香环的骨架振动和C═O/C═N的伸缩振动产生的吸收峰(叠加在Si—O—Si伸缩振动和CTAC的C—H面内弯曲振动吸收区)、以及吡啶环上C—H的面外弯曲振动吸收峰(842 cm^{-1}左右，青色背景)、ppy和phen-CAA中苯环上C—H的面外弯曲振动吸收峰(757 cm^{-1}和723 cm^{-1}左右，粉红色背景)及557 cm^{-1}左右处Ir—N的弯曲振动吸收峰(黄绿色背景)．另外，复合物的FTIR谱图还在2923和2852 cm^{-1}处出现了CTAC分子中—CH$_2$—和—CH$_3$的C—H的伸缩振吸收动峰，说明在CTAC的模板作用下，[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$分子已被成功包覆在硅胶颗粒里．图4(B)的SEM照片显示所得产物主要为70~90 nm的球形颗粒．对这些球形颗粒表面进行能谱(Energy dispersive spectroscopy，EDS)分析，结果表明，这些纳米颗粒表层除了存在大量的C，O，Si和Au元素，还存在少量的Ir元素[图4(C)]．采用透射电子显微镜(TEM)检测铱元素的分布[图4(C)]，可见铱元素均匀分布于各纳米球颗粒中，再次说明该配合物分子已被成功分散进入硅胶基纳米颗粒中．

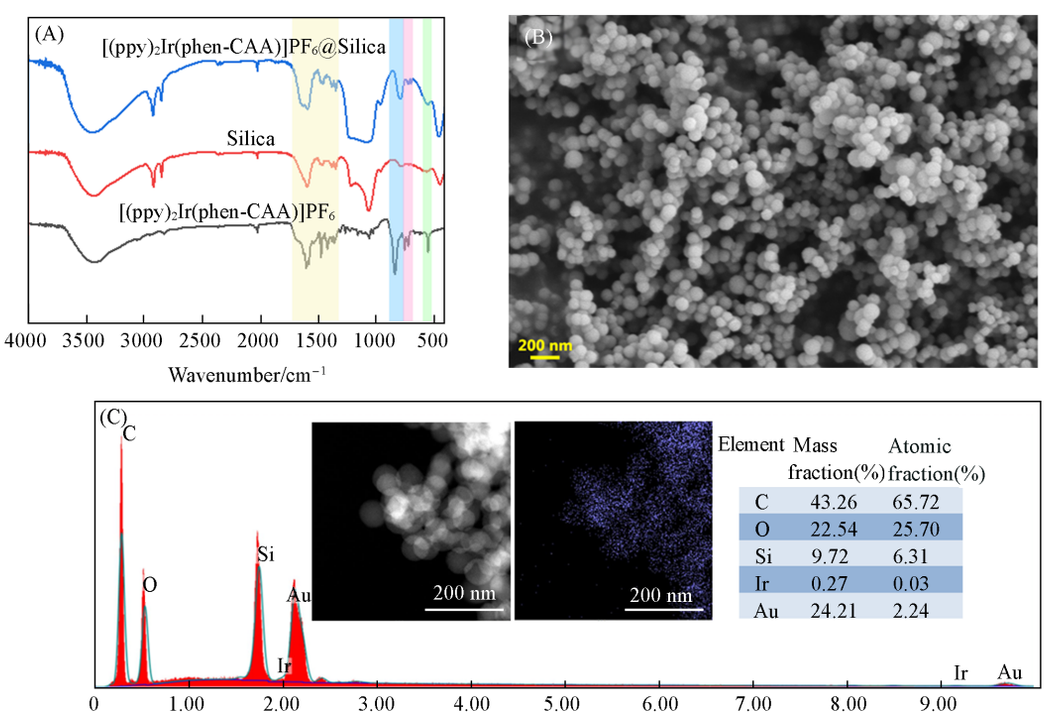


Fig. 4 FTIR spectra of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$, Silica and [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica(A), SEM images of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica(B) and EDS of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica(C)

Insets in (C): a TEM image of [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica(left), corresponding Ir elemental mapping(middle), and elemental contents of C, O, Si, Ir and Au obtained from EDS analysis(right).

2.3 [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合物在潜指纹检测中的应用

当潜指纹处于无孔材料表面时，存留的指纹分泌物被吸附到材料内部的量相对较少，显影和检测相对容易；而在多孔材料表面，分泌物被吸附进去的相对要多，显影和检测通常具有一定的难度．为了探究[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合粉末对这两类材料表面潜指纹的显影和检测效果，对两类材料均进行了实验．

图5为无孔物品表面的潜指纹经过扫粉法吸附[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合粉末后在自然光和365 nm紫外光下的照片. 无孔物品包括铝箔、棕色玻璃瓶底、不锈钢片、PVC塑料袋、木质复合板和白色瓷片. 由于不同物品本身的颜色、反射率和纹理等方面存在较大差异, 在自然光下, 铝箔、棕色玻璃瓶底及铁片上的潜指纹吸附复合粉末后, 指纹图案较清晰, 自然光下即可见, 而另外三者表面上的指纹图案难以发现或模糊不清. 在波长为365 nm紫外光的照射下, 所有物品表面上的指纹均能被清晰地观察到, 指纹图案与红色印泥形成的按压指纹[图6(A)]图案高度一致. 指纹的绝大部分特征细节清晰可辨[图6(B)和(C)], 如属于一级特征的螺旋核(Core)和裂谷(Rift valley), 属于二级特征的脊点(Ridge dot)、端头(Termination)、断点(Breakpoint)、短脊(Short ridge)、分叉(Bifurcation)、钩(Hook)和岛(Island), 以及属于三级特征的汗孔(Sweat pore)等.

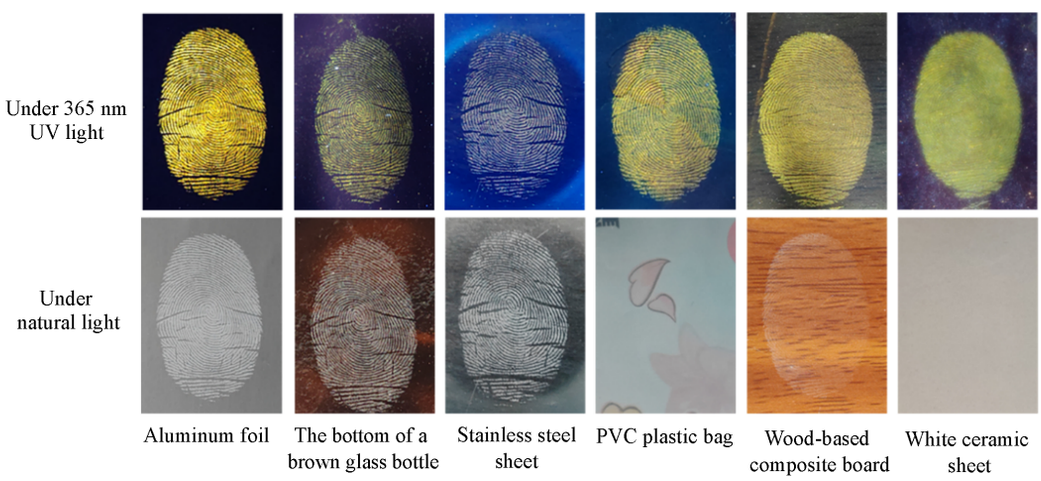


Fig. 5 Photographs of fingerprints adsorbing [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powders on surfaces of different non-porous substrates under 365 nm UV light and natural light

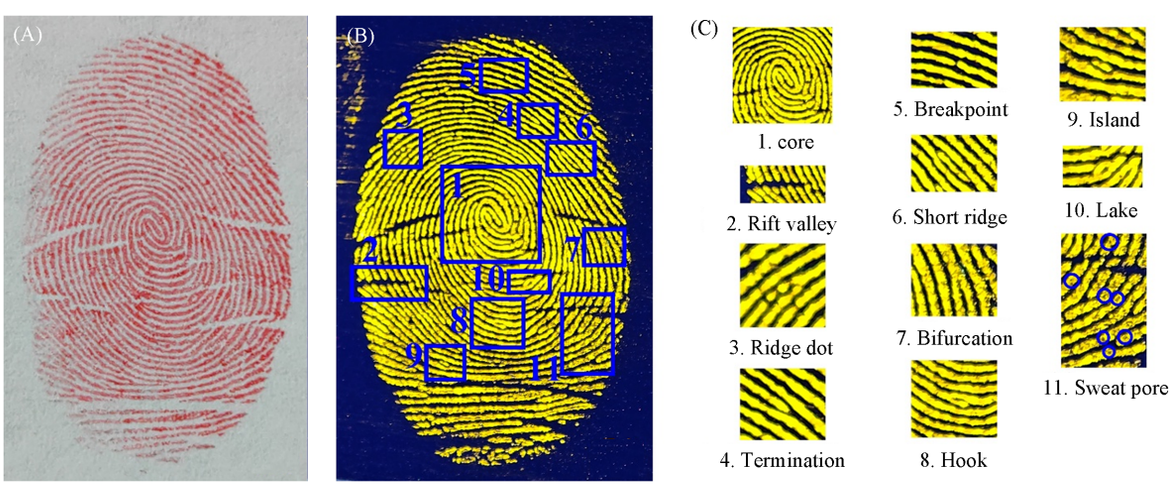


Fig. 6 Fingerprint pattern obtained by pressing with red ink paste(A), fingerprint pattern obtained by developing the latent fingerprint on aluminum foil with [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powder under 365 nm UV light(B) and some details of the fingerprint pattern(C)

常见的多孔类潜指纹载体主要有纸币、日用纸张及纺织品等. 这类载体除了具有大量的孔隙, 会吸附指纹分泌物导致指纹在显现后模糊黯淡外, 通常其本身还能产生荧光, 且常常还有印刷图文等也会影响潜指纹的显现和检测. 此处选用一元纸币和便利贴纸作为潜指纹的有孔载体, 采用扫粉法吸附[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica粉末对其表面的潜指纹进行显现和检测. 如图7(A)和(B)所示, 复合粉末显现前潜指纹均不可见. 如图7(C)和(D)所示, 尽管载体本身在波长为365 nm紫光灯下都发射出

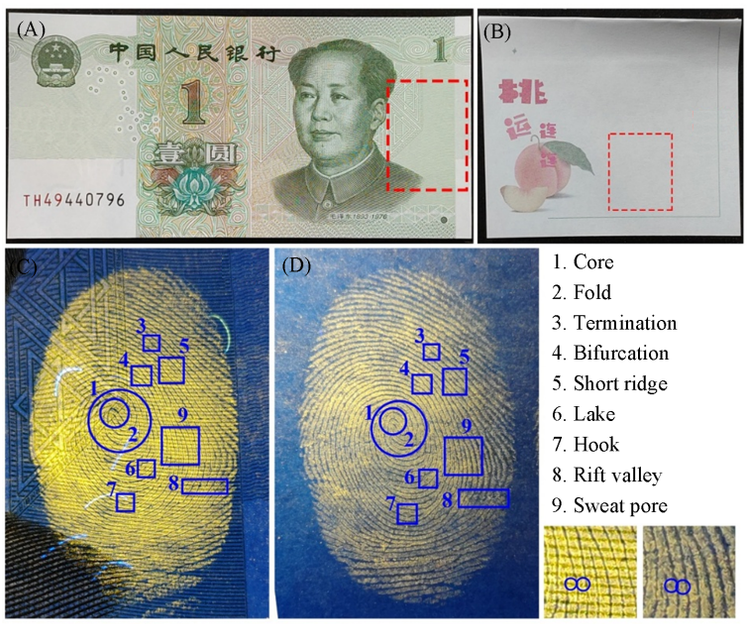


Fig. 7 Latent fingerprint(inside the red box) before development on an RMB banknote(under natural light)(A), latent fingerprint(inside the red box) before development on a sticky note(under natural light)(B), fingerprint pattern with marked details on the RMB banknote developed by [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powder(under 365 nm UV light)(C) and fingerprint pattern with marked details on the sticky note developed by [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powder(under 365 nm UV light)(D)

了蓝色荧光，但因复合粉末发射的是对比度较高的黄光，经复合粉末显现后，两枚指纹均具有较高的清晰度和可辨识性. 指纹上的一级(如螺旋核和裂谷)和二级(如折叠、端头、分叉、短脊、湖和钩等)特征细节均能清晰辨认，甚至能辨认出少量属于三级特征细节的汗孔，说明[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合粉末对有孔物品上的潜指纹也具有较好的显现和检测效果.

包括犯罪现场在内的各种实际应用场景中，存留已久的老化潜指纹更为常见. 相较于新鲜潜指纹，老化潜指纹因残留物的挥发和扩散，显现和检测更加困难. 为检验[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica对老化潜指纹的显现及检测性能，用同一手指在铝箔上压印了一批潜指纹. 之后对分别放置了12，24，48，60，72及168 h的潜指纹采用[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica粉末进行可视化显现与检测. 从图8可以看出，这些老化潜指纹经显影后，在紫光灯下，指纹图案基本完整一致，纹路清晰.



Fig. 8 Photographs of fingerprint patterns developed from fresh and aged latent fingerprints on aluminum foil surfaces using [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powder under 365 nm UV light

将图9(A)中新鲜潜指纹显现所得指纹图案与图9(B)中经历168 h老化后潜指纹显现所得指纹图案进行对比发现，由于指纹分泌物的挥发、扩散与迁移，老化时间较长的指纹部分区域出现模糊现象；并且由于指纹残留物成分的改变，附着的复合粉末的发光颜色也由黄色转化为橙黄色. 在图9(A)和图(B)中的相同直线位置上，二者脊与峪的荧光强度周期性变化情况基本一致[图9(C)]，但老化后的指纹由于指纹分泌物的扩散与迁移，脊与峪有所展宽. 但老化后显现出来的指纹上依然留存有大量一、

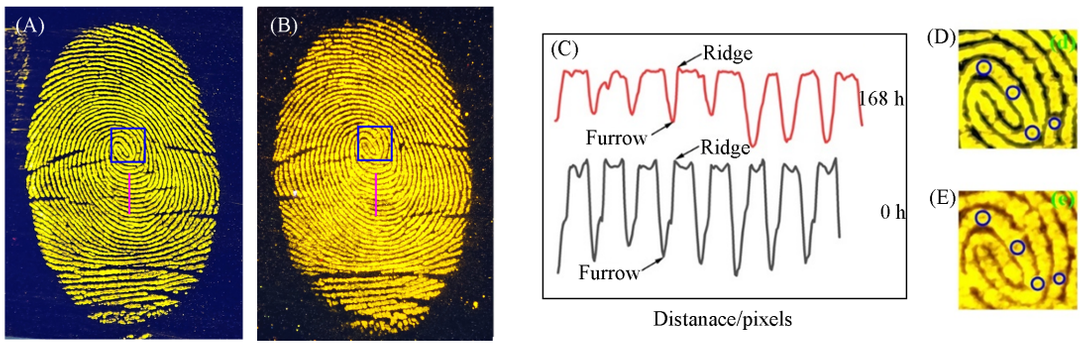


Fig. 9 Photograph of fingerprint pattern developed from the fresh latent fingerprint(A) and 168 h aged latent fingerprint(B) using [(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica powder on aluminum foil surfaces under 365 nm UV light, the periodic variations of PL emission intensity between the ridges and furrows of along the red lines[the same position in (A) and (B)](C) and the enlarged views of the same local parts of photographs (A, D) and (B, E) with the positions of the same sweat pores marked by the blue circles

二和三级指纹特征细节，未对指纹识别产生明显影响. 以较难辨识的汗孔为例，图9(D)和(E)分别为图9(A)和(B)中相同区域的放大图，两图中相同位置的汗孔放大后均可辨识.

3 结　　论

合成了一个阳离子型铱(III)配合物[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$. 该配合物具有明显的AIEE效应，在CH_3CN-H_2O混合溶剂中发光效率随f_w的增加而增大，在f_w=60%时达到最大值(PLQY=30.7%)，之后逐渐递减. 在稀溶液中(PLQY=8.6%)和固态聚集态下(PLQY=0.7%)均具有较低的发光效率，影响其应用. 在水中，将[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$分散进入CTAC形成的胶束中，再用TEA催化水解TEOS形成硅胶包覆胶束，最终制得了粒径约70~90 nm的硅胶基纳米发光颗粒. 当TEOS与TEA的摩尔比为4∶1、[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的掺杂量(质量分数)为1.00%时，所得产物的发光性能最佳，PLQY高达25.9%，并使[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$的发光由橙红光($\lambda_{em,\,max}$=625 nm)转变为黄光($\lambda_{em,\,max}$=562 nm). 将制得的[(ppy)$_2$Ir(phen-CAA)]PF$_6$@Silica复合粉末用于无孔和有孔载体上潜指纹的发光显现，均取得了较好的检测效果，指纹的一、二及三级特征细节均能在图像放大后被辨识出来. 该工作也说明，将固态聚集时易发生猝灭和衰减的发光材料分散到硅胶中制备成纳米复合材料能显著提升其发光性能，从而拓展其应用.

参　考　文　献

[1] Gomes F. M., de Pereira C. M. P., de Cássia Mariotti, K., Pereira T. M., dos Santos N. A., Romão W., *Forensic Chem.*, **2023**, *35*, 100525
[2] Singla N., Sofat S., Kaur M., *Forensic Sci. Int.*, **2020**, *309*, 110187
[3] Prasad V., Prasad L., Lukose S., Agarwal P., *J. Forensic Sci.*, **2021**, *66*(3), 1065—1074
[4] Stoilovic M., *Forensic Sci. Int.*, **1993**, *60*(3), 141—153
[5] Jones B. J., Downham R., Sears V. G., *Surf. Interface Anal.*, **2010**, *42*, 438—442
[6] Newland T. G., Moret S., Bécue A., Lewis S. W., *Forensic Sci. Int.*, **2016**, *268*, 62—72
[7] Akiba N., Kuroki K., Kurosawa K., Tsuchiya K., *J. Forensic Sci.*, **2018**, *63*(2), 556—562
[8] Cai N. B., Xu F., Zhang J. Y., *Chinese J. Forensic Sci.*, **2013**, (2), 59—61(蔡能斌, 徐峰, 张继云. 中国司法鉴定, **2013**, (2), 59—61)
[9] Chávez D., Garcia C. R., Oliva J., Diaz-Torres L. A., *Ceram. Int.*, **2021**, *47*(1), 10—41
[10] Jain R. K., Ananya S. N., Anand P. J., Sunil D., *Microchem. J.*, **2025**, *209*, 112749
[11] Wang G. P., Zhang P., Wang G. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(12), 2583—2589(王桂萍, 张平, 王桂燕. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(12), 2583—2589)
[12] Ma D. X., Tsuboi T., Qiu Y., Duan L., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(3), 1603253
[13] Zamora A., Vigueras G., Rodríguez V., Santana M. D., Ruiz J., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *360*, 34—76
[14] Ma D. L., Wong S. Y., Kang T. S., Ng H. P., Han Q. B., Leung C. H., *Methods*, **2019**, *168*, 3—17

[15] Yang K., Tang H., Jiao Y., Gao L., Zhang M., Qin J., Li W., Lu S., He Y., *J. Lumin.*, **2023**, *257*, 119721
[16] Jiao Y. X., Yang K. X., Xian S. L., Tang H. J., Wang L., Zhang J. H., Li Y. F., *J. Wuhan Univ.(Nat. Sci. Ed.)*, **2024**, *70*(5), 567—575(焦玉祥, 杨锴辛, 线尚兰, 唐怀军, 王龙, 张径豪, 李宜霏. 武汉大学学报(理学版), **2024**, *70*(5), 567—575)
[17] Gunnlaugsson T., Leonard J. P., Sénéchala K., Harte A. J., *Chem. Commun.*, **2004**, *40*(7), 782—783
[18] Peng T., Li G., Ye K., Wang C., Zhao S., Liu Y., Hou Z., Wang Y., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 2920—2926
[19] Huang Y. C., Li Z. B., Guo H. Q., Mu D., Li H. Y., Lu A. D., Li T. Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *496*, 119060
[20] Alrawashdeh L. R., Cronin M. P., Woodward C. E., Day A. I., Wallace L., *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*(13), 6759—6769
[21] Di L., Xing Y., Yang Z., Li C., Yu Z., Wang X., Xia Z., *Talanta*, **2023**, *264*, 124775
[22] Suresh R., Thiyagarajan S. K., Ramamurthy P., *Sensors Actuat. B: Chem.*, **2018**, *258*, 184—192
[23] Möller K., Kobler J., Bein T., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*(4), 605—612
[24] Graf M., Gothe Y., Metzler-Nolte N., Czerwieniec R., Sünkel K., *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *765*, 46—52
[25] Li H., Wang Y., Yang K., Tang H., Li X., Meng G., Lu S., Gao L., Wang K., Zhou Q., Wang Z., *Opt. Mater.*, **2022**, *124*, 112020

(Ed.: H, K, M)