

# Tb(A sprin)<sub>3</sub> Phen/SiO<sub>2</sub>壳/核型纳米材料的合成和光学性质

王艳<sup>1,2</sup>, 秦伟平<sup>1,3\*</sup>, 张继森<sup>1</sup>, 曹春燕<sup>1,2</sup>, 张继双<sup>1,2</sup>,  
金叶<sup>1,2</sup>, 朱培芬<sup>3</sup>, 尉国栋<sup>3</sup>, 王丽丽<sup>3</sup>, 王国凤<sup>3</sup>

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033 2 中国科学院 研究生院, 北京 100049

3 吉林大学 集成光电子国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 利用 W/O 微乳液方法合成了直径为 40 nm 的具有类壳/核结构的 Tb(A sprin)<sub>3</sub> Phen/SiO<sub>2</sub> 纳米球。透射电子显微镜 (TEM) 证实了该纳米球具有尺寸均一, 分散性好的特点。另外, 通过 TEOS 与 APS 在微乳液中同时水解, 在材料的表面引入了大量的氨基, 为材料的生物应用提供了有利的条件。红外光谱 (FT-IR) 和光致发光光谱分析也显示了这种材料在生物领域中有着潜在的应用前景。

**关键词:** 稀土; 微乳液; 壳/核结构; 乙酰水杨酸

中图分类号: O482.31

PACC: 3250E; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

稀土离子的发光来源于内层的 f-f 电子跃迁, 由于 f 轨道受到外面 s 电子和 p 电子的屏蔽, 从而使稀土离子的发光受外界环境的影响很小, 也使得稀土离子的发光具有窄的发射带, 高的色纯度, 长的荧光寿命, 高的抗光漂白的特性; 同时, 由于稀土离子的 f-f 跃迁属于禁戒跃迁, 所以稀土离子在可见与紫外区域内吸收截面很小。但是大多数有机配体在紫外区常常有较大的吸收截面, 并能够通过分子内能量传递过程将其激发态的能量传递给稀土离子。因此, 通过稀土离子与有机配体络合形成稀土有机配合物可以克服的这个缺点, 从而极大地提高稀土离子的特征发光强度, 这就是众所周知的“天线效应”<sup>[1]</sup>。

在稀土配合物的研究中, 稀土 β-二酮类和芳香性羧酸类化合物以其优异的发光性能受到了研究者的广泛关注<sup>[2~5]</sup>。水杨酸及其衍生物由于具有杀菌、消炎、解热镇痛等多种药理作用, 长期以来一直被作为临床药物广泛使用。其中乙酰水杨酸 (阿斯匹林) 三十多年来一直作为常用的杀菌、消炎药被应用在临床中。利用乙酰水杨酸和稀土离子形成配合物, 不仅可以提高配体的生物

活性, 降低毒性作用<sup>[6]</sup>, 而且可以对生物体中药物作用的机理进行跟踪和研究。然而稀土有机配合物的光、热和环境稳定性一般都较差, 在生命体的水环境中由于溶剂化水等周围猝灭剂如 -OH 基团等常会导致稀土配合物的发光量子效率降低。另外, 乙酰水杨酸的药理疗效也常常受到酒精饮料等的影响而引起胃黏膜的损伤和其它副作用<sup>[7~10]</sup>。一个简单且高效的解决方法就是把稀土配合物包埋进二氧化硅球中, 形成核/壳型纳米复合物。这种核/壳结构既可以使稀土配合物与外界环境隔离开, 从而极大地提高稀土配合物的环境稳定性和抗光和热分解的能力, 减少药物引起的副作用, 又可以利用二氧化硅球的生物兼容性和表面修饰性使乙酰水杨酸配合物很容易与生物分子连接, 进而使乙酰水杨酸配合物能高特异性地与病变位置结合, 对药物的疗效和病变组织的反应进行成像跟踪。总之, 对这种核/壳型纳米复合物的光学性质进行研究不仅对发光材料在光学领域的应用有着重要的意义, 而且对光学材料在生物领域的应用研究也有很重要的科学意义。

我们合成了邻菲罗啉、乙酰水杨酸铽配合物 Tb(A sprin)<sub>3</sub> Phen, 并用微乳液法将其引入到二氧化硅纳米球中, 形成了具有明显的类壳/核结构的

收稿日期: 2008-07-25 修订日期: 2008-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10474096 10774142 50672030)

作者简介: 王艳 (1979-), 女, 博士研究生, 辽宁盘锦人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail wangyan987712@yahoo.com.cn

\* : 通讯联系人; E-mail wpqin@jlu.edu.cn Tel (0431) 85168240-8325

纳米材料,同时研究了这种材料的光学性质。另外,通过 TEOS与 APS的共同水解,使这种纳米球表面形成了大量的氨基,为材料的生物应用提供了广阔的前景。

## 2 实 验

### 2.1 试剂和仪器

七氧化四铽 ( $Tb_4O_7$ , 3.5N)、乙酰水杨酸 (acetylsalicylic acid 分析纯)、1,10-邻菲罗啉 (1,10-phenanthroline 分析纯)、正硅酸乙酯 (tetraethoxysilane 分析纯)、盐酸 (36%~38%, 分析纯)、Triton X-100(分析纯)、正辛醇(分析纯)、环己烷(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)、氨水 (25%, 分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)。

将少量样品分散在乙醇中,进行超声振荡使其分散均匀。用 JEM-2010透射电镜观察纳米球的结构,得到透射电子显微镜照片 (TEM)。用 KBr压片法,在 Bio-Rad FTS型红外光谱仪上测得了稀土有机配合物及纳米球在  $2000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外吸收光谱。用 F-4500荧光分光光度计得到样品的发射光谱,所有的测试工作都在室温下进行。

### 2.2 $Tb(A sprin)_3Phen$ 的制备

将 3 mmol乙酰水杨酸 (A sprin)和 1 mmol的邻菲罗啉 (Phen)溶于 40 mL 无水乙醇溶液中。在一定温度下加入 1 mmol  $TbCl_3$  的无水乙醇溶液。然后慢慢地滴加新配制的无水乙醇钠溶液,调节溶液的 pH 值至 6~7,回流反应 2~3 h,将沉淀过滤,用丙酮、无水乙醇分别洗涤多次,放入真空干燥箱中干燥。

### 2.3 $Tb(A sprin)_3Phen/SD_2$ 的合成

分别配制两份微乳液,一份含有 Triton X-100、正辛醇、环己烷和水 (体积比为 4:2:2:1) (A),另一份含有 Triton X-100、正辛醇、环己烷 (体积比为 4:2:2) (B)。分别混合完全后,向 A 加入 30 mg  $Tb(A sprin)_3Phen$  配合物,待配合物分散 0.5 h后,将 200  $\mu\text{L}$  正硅酸乙酯 (TEOS)滴入 A 中。向 B 加入 200  $\mu\text{L}$  的氨水 (25%) 溶液。然后将 B 缓慢地加入 A 中。TEOS 水解聚合反应 8 h后,向其中加入 10  $\mu\text{L}$  的 3-氨基丙基三甲氧基硅 (APS),持续搅拌 24 h后结束反应,将沉淀离心分离,分别用乙醇,DMF 和水洗涤多次,洗掉未反应的材料和杂质,真空干燥。

## 3 结果与讨论

图 1给出了  $Tb(A sprin)_3Phen$  的分子结构和分子内能量传递示意图。稀土离子的发光主要来源于配体的能量传递过程。配体的激发三重态能级与稀土离子的发射能级之间的能级差对配合物的发光有着重要的影响。A sprin的激发三重态能级在  $23300\text{ cm}^{-1}$ ,而  $Tb^{3+}$  的  $^5D_4$  的激发态能级在  $20400\text{ cm}^{-1}$ ,这两者之间的能级差决定了 A sprin 和  $Tb^{3+}$  之间能够发生有效的分子内能量传递<sup>[11]</sup>。另外,在发光配合物的结构中引入第二配体 (Phen),得到无水的八配位化合物可使材料的发光亮度得到明显提高<sup>[11]</sup>。

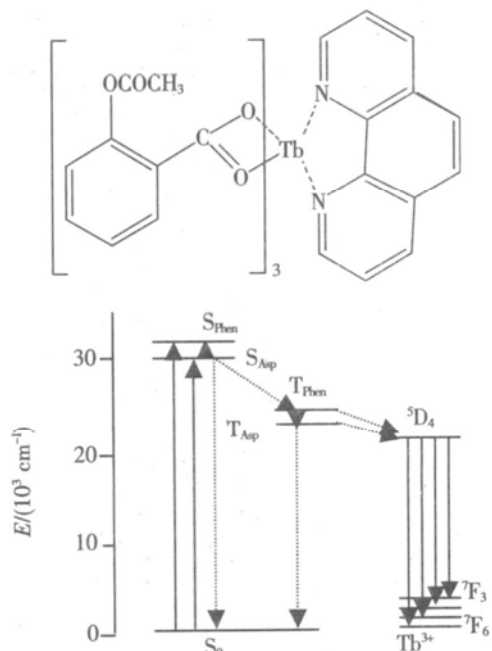
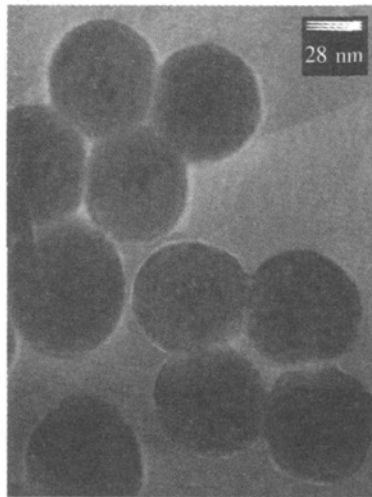
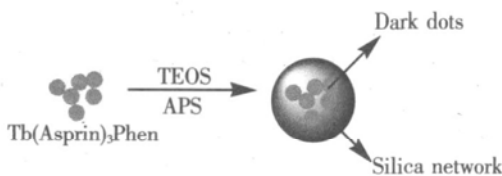


图 1  $Tb(A sprin)_3Phen$  的分子结构和能量传递示意图  
Fig 1 The molecular structure and the scheme of energy transfer processes for  $Tb(A sprin)_3Phen$

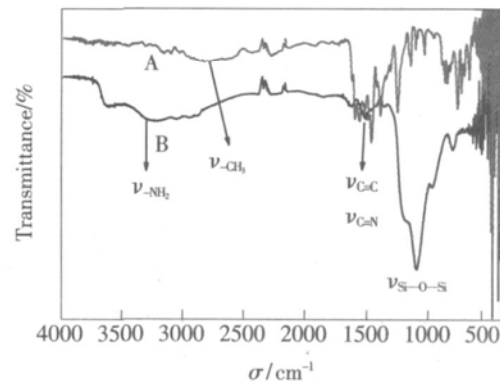
图 2给出了  $Tb(A sprin)_3Phen/SD_2$  纳米球的 TEM 照片。从 TEM 照片可以看出纳米球的尺寸为 40 nm,并且样品具有规则的球状形貌,呈单分散状态。在  $SD_2$  球的内部有很小的黑点存在,这些小黑点来源于稀土配合物团簇。由于配合物  $Tb(A sprin)_3Phen$  不溶于水,  $Tb(A sprin)_3Phen$  以聚合体的形式存在于 W/O 微乳液的纳米尺寸大小的“水池”中,当 TEOS 在弱的碱性条件下水解和聚合时,这些聚集体就被包埋  $SD_2$  的网状结构中。这种类壳/核结构的  $Tb(A sprin)_3Phen/SD_2$  纳米球的形成过程如图 3 所示。需要指出的是这种方法的重复性和实验的可控性非常好,通过

图 2 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球的 TEM 照片Fig 2 TEM image of Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen-doped silica nanospheres图 3 类壳/核结构的 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球的形成示意图Fig 3 The schematic of formation for Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen-doped silica nanospheres

调节反应试剂的配比和反应条件可以得到不同大小的 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球<sup>[12-13]</sup>。

红外吸收光谱可以反映与有机配合物有关的振动结构。我们测量了纯的 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 与 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 的红外吸收光谱, 如图 4 所示。图中 A 为纯稀土有机配合物 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 的红外吸收光谱, B 为 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球的红外吸收光谱, 在光谱 A 上, 出现了有机配体的特征吸收峰, 2 998~2 536 cm<sup>-1</sup> 之间的宽峰是 -CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰。出现在 1 615 1 560 723 cm<sup>-1</sup> 处的尖峰是 Phen 的三个典型吸收峰。而对于 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球, 首先在 1 100 cm<sup>-1</sup> 附近观察到了 nSi-O-S 强而宽的伸缩振动谱带, 这是由纳米球中二氧化硅壳层引起的。由于稀土配合物相对于 SD<sub>2</sub> 的含量很低, 所以在红外光谱上与有机配体有关的振动谱峰相对较弱, 即使如此, 仍然可以清晰地分辨出相应的振动结构。在 3 600~3 100 cm<sup>-1</sup> 范围内出现了较宽的振动峰, 这是由于 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球外含有大量的氨基。这些氨基的存在为

Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球的生物应用提供了有利的条件, 它可以使烦琐的生物分子连接过程变得简单方便。另外, 由于反应生成 SD<sub>2</sub> 壳层的机理是 TEOS 和 APS 的水解聚合, 所以 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球中也存在着羟基。

图 4 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen (A) 和 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> (B) 的红外吸收光谱Fig 4 Infrared absorption spectra of (A) Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen complex and (B) Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen-doped silica nanospheres

在紫外光的激发下, Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 和 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 都呈现出了很强的绿光发射。图 5 给出了这两个固体样品在 345 nm 光激发下的发射光谱。从图 5 可以看出, Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 和 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SD<sub>2</sub> 纳米球都出现了 Tb<sup>3+</sup> 的特征发射峰。在 487 543 585 618 nm 的尖峰分别来源于 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃迁。Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>J</sub> 和 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2...) 能级在晶体场的影响下可以劈裂成多个子能级。Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 被包埋进 SD<sub>2</sub> 纳米球后, Tb<sup>3+</sup> 的主要发射峰 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 出现了两个劈裂峰。这是由于 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 进入 SD<sub>2</sub> 纳米球后, Tb<sup>3+</sup> 所处的晶体场环境发生变化引起的。Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 配合物的晶体较大, Tb<sup>3+</sup> 处在 A sprin 和 Phen 形成的配体笼中, 使配合物的特征发射峰受周围环境的影响不大。然而当 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 被包埋进 SD<sub>2</sub> 纳米球后, 配合物以很小的晶体形式存在, 例如从 TEM 照片可以看出 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen 配合物的晶体大小只有几纳米, 这样小的体积使它的表面态效应对发光有着重要的影响。这种表面态效应使处在晶体表面的分子构型由于受到周围 Si-O 键的影响而与晶体内部的分子构型有所不同。这可能导致 Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen

被包埋进  $\text{SD}_2$  后  $\text{Tb}^{3+}$  的特征发射峰发生劈裂。

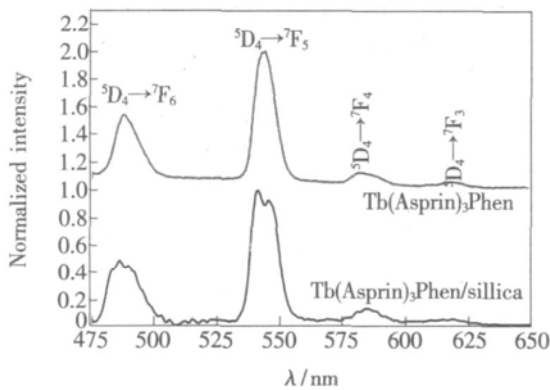


图 5  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$  和  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}/\text{SD}_2$  的发射光谱

Fig 5 The emission spectra of  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$  and  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$ -doped silica nanospheres

## 4 结 论

提高  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$  光热稳定性, 减少其受环境影响的程度, 降低药物的副作用, 这是提高  $\text{Aspirin}$  的生物活性的关键点之一。通过 W/O 微乳液方法把稀土配合物包埋进具有生物兼容性的二氧化硅纳米球中, 形成类核壳型纳米复合物是同时满足这几方面要求的有效方法之一。TEM 照片表征了尺寸均一, 分散性好的类核壳结构的存。FT-IR 进一步证实了  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$  存在于  $\text{SD}_2$  纳米球中。通过对发射光谱的分析, 我们发现  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}$  的绿光发射峰在  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}/\text{SD}_2$  纳米球中出现了劈裂。在以后的研究中, 应当重点探究劈裂的原因, 从而进一步地扩展  $\text{Tb}(\text{Aspirin})_3\text{Phen}/\text{SD}_2$  核壳型纳米复合物在光学领域和生物领域中的应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Sabbatini N, Guardigli M, Lehn JM. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices [ J ]. *Coordin. Chem. Rev.*, 1993, **123**(1-2): 201-228
- [ 2 ] Hong Z R, Lee C S, Lee S T, et al. Bifunctional photovoltaic and electroluminescent devices using a starburst amine as an electron donor and hole-transporting material [ J ]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(15): 2878-2880
- [ 3 ] Liu Z, Wen F S, Li W L. Synthesis and electroluminescence properties of europium ( III ) complexes with new second ligands [ J ]. *Thin Solid Films*, 2005, **478**(1-2): 265-270
- [ 4 ] Lin Q in, Fu Lianshe, Liang Yujun, et al. Preparation, photo- and electro-luminescence properties of novel rare earth aromatic carboxylates [ J ]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2003, **21**(1): 19-22 ( in Chinese ).
- [ 5 ] Duan Ning, Zhang Xiqing, Gao Xin, et al. Green electroluminescence generated from a new rare earth complex  $\text{Tb}(\text{aspirin})_3\text{phen}$  [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2001, **21**(3): 267-270 ( in Chinese ).
- [ 6 ] Yan janyulu, Swamy R Y, Prabhakra R R. Studies on some mixed ligand complexes of copper ( II ) with 8-hydroxyquinoline and salicylic acids relation between stability constants and antimicrobial activity [ J ]. *J. Indian Chem. Soc.*, 1985, LX II ( May ): 346-351.
- [ 7 ] Monroe M L, Doering P L. Effect of common over-the-counter medications on blood alcohol levels [ J ]. *Ann. Pharmacother.*, 2001, **35**: 918-924
- [ 8 ] Weathermon R, Crabb D W. Alcohol and medication interactions [ J ]. *Alcohol Res Health*, 1999, **23**: 40-54
- [ 9 ] Deykin D, Janson P, McMahon L. Ethanol potentiation of aspirin induced prolongation of the bleeding time [ J ]. *N. Engl. J. Med.*, 1982, **306**: 852-854
- [ 10 ] Odou P, Barthelmy C, Robert H. Influence of seven beverages on salicylate disposition in humans [ J ]. *J. Clin. Pharm. Ther.*, 2001, **26**: 187-193
- [ 11 ] Yang Y T, Zhang S Y. Study of lanthanide complexes with salicylic acid by photoacoustic and fluorescence spectroscopy [ J ]. *Spectrochimica Acta. Part A*, 2004, **60**: 2065-2069
- [ 12 ] Ye Z Q, Tan M Q, Wang G L, et al. Preparation, characterization, and time-resolved fluorometric application of silica-coated terbium ( III ) fluorescent nanoparticles [ J ]. *Anal. Chem.*, 2004, **76**(3): 513-518
- [ 13 ] Ohmori M, Matijevic E. Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite [ J ]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **150**: 594-598

## Synthesis and Photoluminescence of Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanospheres

WANG Yan<sup>1,2</sup>, QIN Weiping<sup>1,3</sup>, ZHANG Jinsen<sup>1</sup>, CAO Chun-yan<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Jishuang<sup>1,2</sup>, JIN Ye<sup>1,2</sup>, ZHU Peifen<sup>3</sup>, WEI Guo-dong<sup>3</sup>, WANG Lili<sup>3</sup>, WANG Guo-feng<sup>3</sup>

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2 Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen/SiO<sub>2</sub> nanospheres were synthesized by a microemulsion method. They have a uniform diameter of ~ 40 nm, and show the characteristic fluorescence of Tb<sup>3+</sup> ions. TEM imaging indicated that the hybrid nanospheres are core/shell structure with fine spherical surfaces and Tb(A sprin)<sub>3</sub>Phen has been successfully enveloped in the SiO<sub>2</sub> spheres as chromophore cores. IR absorption spectra and photoluminescence spectra propose that the hybrid nanoparticles are promising materials for biological application.

**Key words** rare earth; microemulsion; core/shell structure; acetylsalicylic acid

Received date: 2008-07-25

### 《中国光学与应用光学文摘》重要启示

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学文摘》自 2008 年 7 月起更名为《中国光学与应用光学》。该刊为学术技术类期刊,由中国科学院主管,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,双月刊, A4 开本,国内外公开发行,刊号: ISSN 1674-2915/CN 22-1389/O4。

《中国光学与应用光学》为中国光学学会光电子技术专业委员会会刊,国家自然科学基金核心期刊,吉林省科技类一级刊物;被中国学术期刊(光盘版)、中国科学引文数据库等检索系统收录。

《中国光学与应用光学》以反映国内外光学与应用光学领域的最新动态、高新成果和前沿技术,提供主流技术研究、战略策划、综合评述,跟踪光学领域的最新科技水平和发展动向,为国内外相关学科领域的科研人员提供学术交流和学术积累的平台,促进光学和应用光学学科的发展为办刊宗旨。

《中国光学与应用光学》以光学研究和光学技术为主体,动态设置当期栏目,主要涉及的专题内容有:基础光学、光度学、色度学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、现代光学仪器与光学测试、光学工艺、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》主要报道光学与应用光学领域学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究成果;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的综合评述,以及国内外光学产业的发展动态及走向等。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,及时订阅、踊跃赐稿;同时欢迎社会各界洽谈广告业务,合作组织技术交流和信息发布活动等。

投稿邮箱:吉林省长春市东南湖大路 16 号《中国光学与应用光学》编辑部,邮编: 130033

E-mail: opticsdl@cimp.ac.cn; gxyygx2007@126.com