

文章编号: 1000-7032(2009)04-0477-05

PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的简易合成及荧光特性

丁 耘, 喻 了, 喻学锋*

(武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 用水热法制备了 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体, 运用透射电子显微镜, X 射线衍射, 傅立叶变换近红外光谱, 对样品进行了表征。结果表明: 所得纳米晶体平均粒径为 10 nm, 呈比较规则的立方体形; 纳米晶体表面包覆有 PEI, 因而具有较好的水溶性和潜在的生物应用价值。我们给出了该纳米晶体的荧光激发谱与发射谱, 详细说明了各发光峰对应能级的跃迁及其发光机理, 分析了不同掺杂浓度对其荧光强度的影响。结果表明: 所制备的纳米晶体在紫外光激发下, 显示出明亮的绿色荧光。当 Tb³⁺ 离子掺杂摩尔分数 20% 左右时, 样品的荧光强度达到最大值。

关键词: Ce; Tb; 稀土; 荧光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

近十年来, 荧光标记纳米材料的研究与应用极大地促进了生物化学、临床医学及疫苗控制等生物学研究的进步与发展^[1~4]。作为一种合适的荧光纳米材料, 除了需要具有优良的荧光特性外, 粒径的大小、分散性、表面修饰、生物毒性和生物相容性都是需要考虑的问题。有机荧光染料和半导体量子点是目前较常用的两种荧光纳米材料, 但这两种材料都有一定的生物毒性, 并且难以进行表面修饰, 有很大的应用局限。

最近, 人们发现镧系掺杂纳米晶体具有毒性低、化学稳定性高、发光强度高而稳定、Stokes 位移大等一系列优点, 有望发展成为一类新型的具有巨大发展前景的荧光标记材料^[5,6]。在各种类型的镧系掺杂纳米晶体中, 氟化物的声子能量较低, 不易引起镧系离子的非辐射跃迁; 并且具有适宜的化学稳定性, 是各种荧光镧系离子的理想基质材料。但是, 用作生物标记的纳米晶体通常需要具有亲水性, 而目前较常见的稀土氟化物纳米晶体大都不溶于水或易引起生物体排斥, 且发光强度较低, 制备过程较复杂, 这些都给生物应用带来了很大的困难。

我们用一种简单的化学共沉淀法制备出了 CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体。利用 Ce³⁺ 对紫外激发光的高效吸收以及 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 之间有效的能量传递, 使得样品在紫外光激发下显示出很强的绿光(量子效率为 8.4%)。并且, 所制备的纳米晶体具有 PEI 包覆, 因此具备良好的水溶性, 还能以共价键与生物蛋白分子偶联。通过对其光谱特性的进一步研究, 我们给出了该体系中 Tb³⁺ 离子的最佳掺杂比例(摩尔分数为 20%)。该纳米晶体在生物领域有潜在的应用价值, 且制备方法可广泛应用于镧系掺杂纳米晶体的制备。

2 实 验

2.1 主要反应试剂

NH₄F(98%), CeCl₃·7H₂O(99.9%), TbCl₃·6H₂O(99.9%), 无水乙醇(≥99.5%), 聚乙烯亚胺(Polyethylenimine, PEI), 购买于 Sigma-Aldrich 公司。实验用水皆为二次蒸馏水。反应溶液的配制: 取 0.02 mol CeCl₃ 溶于 100 mL 蒸馏水中制成 0.2 mol/L 溶液, 同样方式制得 0.2 mol/L 的 TbCl₃ 溶液。取 0.06 mol NH₄F 溶于 100 mL 蒸馏水中制成 0.6 mol/L 的 NH₄F 溶液。将 2.5 g PEI 溶于 50 mL 水中制成 5% 的 PEI 溶液, 储存于棕

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(10874134)资助项目

作者简介: 丁耘(1989-), 男, 湖北人, 主要从事物理学的研究。

E-mail: dingyun_163_love@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: yxf@whu.edu.cn, Tel: (027)62326631

色瓶中,避光保存。

2.2 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的制备

在烧杯中依次加入 15 mL 无水乙醇,5 mL PEI 溶液,0.25 mL TbCl₃ 溶液,2.25 mL CeCl₃ 溶液,逐滴加入 5 mL 的 NH₄F 溶液。将反应溶液磁力搅拌一段时间,在 200 °C 高温高压条件下反应 2 h 后冷却到室温,离心 5 min (10 000 r/min),去除上清后,加入适量无水乙醇清洗。再次离心,将所得到的 CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体溶于 2 mL 水中保存。反应溶液中稀土离子溶液总量控制在 2.5 mL,通过改变 TbCl₃ 溶液的量,即可制备不同掺杂比例的 CeF₃:Tb³⁺ 样品。

2.3 样品的表征

PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的形貌、晶粒大小及分布用日本电子公司的 JEOL2010 HT 型投射电子显微镜进行观测,工作电压 200 kV。样品的物象用 Bruker 公司的 D8-advance 型 X 射线衍射仪检验,测试方法为粉末法,测试条件为 Cu 靶 K α 线($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$)。FTIR 谱采用 Nicolet 公司的傅里叶变换红外光谱仪(型号 FTIR 5700)进行检验。荧光光谱采用日立公司的荧光分光光度计(Hitachi F-4500 fluorescence spectrophotometer)在室温条件下测量(输入探测器电压 700 V,激发光狭缝带通 5 nm,发射光狭缝带通 2.5 nm,扫描速度 240 nm/min)。

3 结果与讨论

图 1 给出了 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的 TEM 照片,从图中可以看出所制备的纳米晶体为比较规则的立方体形,粒径大小分布比较集中,平均粒径约 10 nm。PEI 是一种富含氨基的高分子材料,其分子骨架上的氨基可与过渡金属离子配位,从

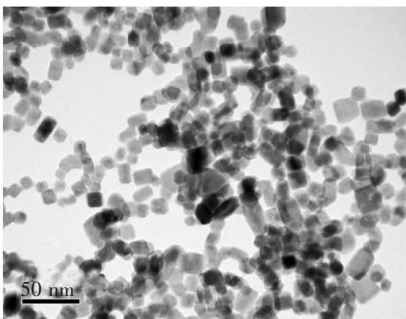


图 1 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的透射电镜图

Fig. 1 TEM image of PEI/CeF₃:Tb³⁺ nanocomposite particles

而有效地控制了晶体的生长。

图 2 是 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的 XRD 谱图,图谱中所有衍射峰的位置和强度都能与 CeF₃ 晶体的 XRD 标准谱图(89-1933)符合得很好,证实该样品为单相六方 CeF₃ 晶体。

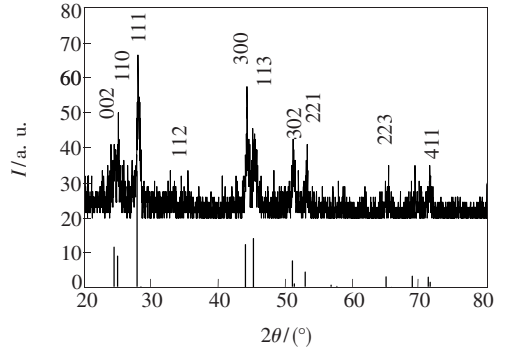


图 2 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of PEI/CeF₃:Tb³⁺ nanocomposite particles

图 3 给出了 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的 FTIR 光谱。图中位于 2 850 ~ 2 930 cm⁻¹ 和 1 380 ~ 1 650 cm⁻¹ 区域的吸收带分别源自于 CH₂ 的伸缩振动和 N-H 的弯曲振动,表明了确有 PEI 包覆在 CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的表面。在免疫测定、临床分析和诊断以及显微术等生物实验中,往往需要将各种生物大分子如蛋白质、DNA 和酶等连接到纳米晶体表面,利用这些生物分子独特的识别和传送等性能,使纳米晶体与指定生物大分子发生特异性结合。要实现生物分子与纳米晶体的联结,通常要求纳米晶体表面具有氨基或羧基官能团,而 PEI 正是一种富含氨基的高分子材料,因此我们制备的这种纳米晶体具有潜在的生物应用价值。

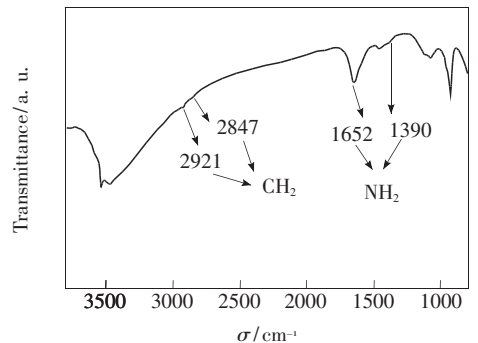


图 3 PEI/CeF₃:Tb³⁺ 纳米晶体的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of PEI/CeF₃:Tb³⁺ nanocomposite particles

图4给出了PEI/CeF₃:Tb³⁺纳米晶体的吸收光谱。在图中可以观察到Ce³⁺位于208~253 nm之间高强度的特征吸收峰,这源自Ce³⁺离子的4f→5d跃迁。一般来说,Ce³⁺离子的5d轨道裸露在外壳层,很容易受到周围晶体场的影响,使得5d轨道不再是分离的能级,几乎成为能带,并且4f→5d跃迁是宇称选择规律允许的,因此Ce³⁺能够非常有效的吸收紫外激发光。这里,我们将其选作基质,用来敏化Tb³⁺发光。

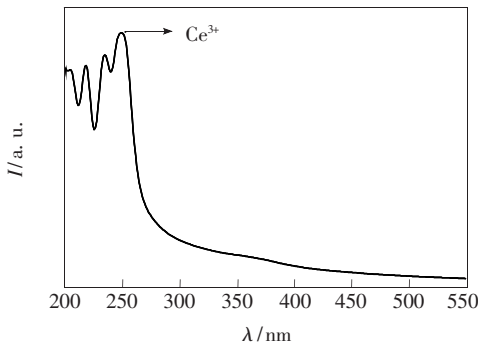


图4 PEI/CeF₃:Tb³⁺纳米晶体紫外照射下的吸收光谱
Fig.4 Absorption spectrum of PEI/CeF₃:Tb³⁺ nanocomposite particles

图5(a)和(b)分别给出了共掺90%Ce³⁺和10%Tb³⁺的纳米晶体的水溶液在室温下的激发光谱(监控波长544 nm)和发射光谱(激发波长260 nm)。图5(a)所示的激发光谱中位于340~380 nm之间的一些尖锐小峰主要归因于Tb³⁺离子的⁷F₆→⁵D₃跃迁,位于260 nm附近的宽激发峰是Ce³⁺离子的4f→5d跃迁引起的。Ce³⁺离子的发射光谱主要位于紫外区域,这一波长范围与Tb³⁺离子的激发光谱有很大重叠,从而为两者之间的能量传递提供了良好的条件。图5(b)中可以观察到Tb³⁺离子位于450~650 nm之间的线状特征发射峰(源于Tb³⁺离子的⁵D₄→⁷F_J(J=6~3)跃迁),其强度几乎是Ce³⁺离子强度的50倍。综合图5(a)和(b)的结果,可以发现在这种纳米晶体中,Ce³⁺和Tb³⁺之间能够发生有效的能量传递,通过激发Ce³⁺离子能够极大地提高Tb³⁺离子的发光效率。由于CeF₃:Tb³⁺在紫外区域具有强烈的吸收带,可以系统比较它与有机染料吸收强度和发射强度,我们还确定了其量子效率。我们分别配制了CeF₃:Tb³⁺纳米晶体的水溶液和奎宁(Quinine bisulfate)的0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液,调整溶液的浓度使二者在260 nm有着大致相

同的吸收强度。为了尽可能地减小测试过程中的散射和再吸收等效应^[7],两个溶液都进行了充分的稀释(UV光谱读数小于0.1个吸收单位)。样品的量子效率通过下式计算得到:

$$\Phi_{\text{sam}} = \Phi_{\text{ref}} (I_{\text{sam}} A_{\text{ref}} / I_{\text{ref}} A_{\text{sam}})$$

式中,A为吸收强度,I为发射峰的积分强度,Φ_{ref}为参比染料奎宁的量子效率,根据文献其值取为54.6%^[8]。通过计算Ce³⁺和Tb³⁺的所有发射峰,我们得到CeF₃:Tb³⁺纳米晶体在水溶液中的量子效率为8.4%。从图5(b)的数码照片中可以看到,在紫外激发光的照射下,样品显示出非常明亮的绿色荧光,这源于Ce³⁺对紫外激发光的高效吸收以及Ce³⁺和Tb³⁺间有效的能量传递。

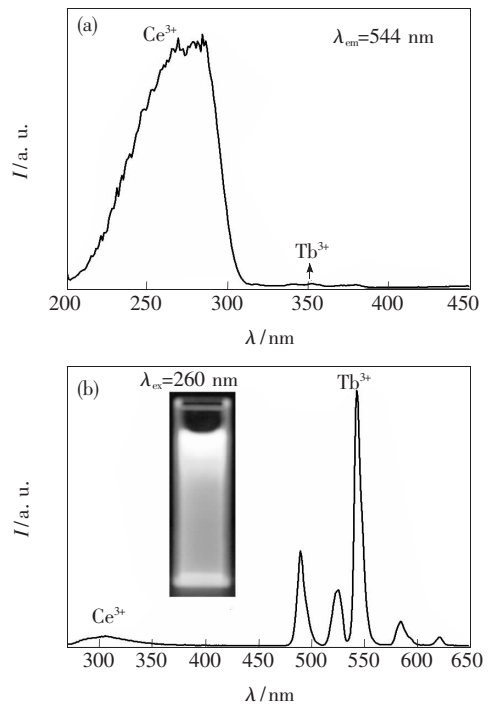


图5 PEI/CeF₃:Tb³⁺纳米晶体水溶液的(a)激发谱(b)发射谱
Fig.5 (a)Fluorescence excitation and (b)emission spectra of PEI/CeF₃:Tb³⁺ nanocomposite particles

图6给出了在紫外激发下Tb³⁺的⁵D₄→⁷F₅的发光强度与其掺杂浓度之间的关系。在相同的实验条件下,随着Tb³⁺掺杂浓度的增大,发光强度大幅提高,并在Tb³⁺离子掺杂浓度为20%时达到最大值,之后再增加Tb³⁺离子的掺杂浓度,发光强度开始降低。值得注意的是,Tb³⁺的荧光波长与纳米晶体的大小是无关系的;而其荧光强度主要受其表面特性的影响,可通过制备核壳结构

(如 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ core/ LaF_3 shell^[9])的纳米晶体提高其量子效率。相比较之前关于镧系传统荧光材料的研究,镧系离子的猝灭浓度在纳米晶体中获得了较大的提升,如之前有报道 Eu^{3+} 在 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 中的猝灭浓度达到了 30%^[10], Nd^{3+} 在 $\text{YBO}_3:\text{Nd}^{3+}$ 中的猝灭浓度达到了 15%^[11]。一方面,由于纳米晶体的边界阻断效应,能量的共振传递通常只发生在单个晶体内部,考虑猝灭中心在各个

晶体中存在涨落分布,在有些晶体中缺陷中心非常少甚至没有缺陷中心,这些晶体就不会发生发光猝灭,因而总的结果就表现为猝灭浓度的提高^[12,13],另一方面,处于纳米晶体表面的镧系激活离子具有不饱和的配位球而处于较高的能量状态,因此与晶体内部的激活离子相比更倾向于产生辐射跃迁而不是将自身能量传递给临近的掺杂离子,由于纳米晶体具有较大的比表面积从而处于表面的激活离子的比例要高于相应的体材料,因而通常表现出高的猝灭浓度。

4 结 论

用一种简便的化学共沉淀法制备了 $\text{PEI}/\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶体,使用 PEI 作为表面包覆剂,有效控制了晶体的生长并使其具有潜在的生物应用价值;研究了其结构特性和在紫外激发下的荧光特性以及不同浓度稀土离子掺杂比对发光强度的影响,发现在这种材料中存在 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 的有效能量传递,通过激发 Ce^{3+} 离子能够极大地提高 Tb^{3+} 离子的发光效率,并且在 Tb^{3+} 占 20% 左右时,材料具有最大的发光强度。

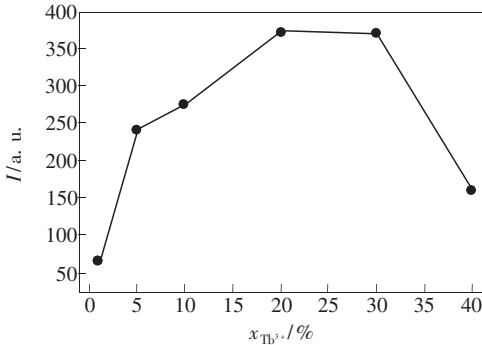


图 6 $\text{PEI}/\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶体中 Tb^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 的发光强度与其掺杂浓度之间的关系

Fig. 6 Relationship of ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ emission intensity and molar concentration of Tb^{3+} for $\text{PEI}/\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanocomposite particles

参 考 文 献:

- [1] Diamente P R, Van Veggel F C J M. Water-soluble Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles: retention of strong luminescence and potential as biolabels [J]. *J. Fluoresc.*, 2005, **15**(4):510-543.
- [2] Wang Feng, Zhang Yong, Fan Xianping, et al. Facile synthesis of water-soluble $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ nanocomposite particles [J]. *J. Chem. Mater.*, 2006, **16**(1):1031-1034.
- [3] Feng Bin, Teng Feng, Tang Aiwei, et al. Application of aminophenol-stabilized CdSe nanocrystals as a fluorescent label for lysozyme [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):421-424 (in Chinese).
- [4] Chao Kefu, Zhang Youlin, Kong Xianggui, et al. A study on fluorescence spectroscopy of immobilizing FITC labeled antibody between fiber optic surface and biomolecule [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):940-944 (in Chinese).
- [5] Emmanuel R, Valérie V B, Martin-Pierre S, et al. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles: Artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**(11):2079-2083.
- [6] Meiser F, Cortez C, Cortez F, et al. Biofunctionalization of fluorescent rare-earth-doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int.*, 2004, **43**(44):5954-5959.
- [7] Dhama S, Demello A J, Rumbles G, et al. Phthalocyanine fluorescence at high-concentration-dimers or reabsorption effect [J]. *Photochem. Photobiol.*, 1995, **61**(4):341-346.
- [8] Melhuish W H. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances; effect of solvent and concentration of the fluorescent solute [J]. *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**(2):229-235.
- [9] Jeffrey R DiMaio, Baris Kokuoz, Tiffany L James, et al. Structural determination of light-emitting inorganic nanoparticles with complex core/shell architectures [J]. *Adv. Mater.*, 2006, **19**(20):3266-3270.
- [10] Pi Daibo, Wang Feng, Fan Xianping, et al. Luminescence behavior of Eu^{3+} doped LaF_3 nanoparticles [J]. *Spectrochimica*

Acta, 2005, **61**(11-12):2455-2459.

- [11] Pi Daibo, Wang Feng, Fan Xianping, *et al.* Hydrothermal synthesis of Nd³⁺-doped orthoborate nanoparticles that emit in the near-infrared [J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(10):3346-3350.
- [12] Zhang Weiping, Xie Pingbo, Duan Changkui, *et al.* Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y₂SiO₅:Eu [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **292**(1-2):133-136.
- [13] Jiang Xiaoheng, Yan Chunhua, Sun Lingdong. Hydrothermal homogeneous urea preparation of hexagonal YBO₃:Eu³⁺ nanocrystals with improved luminescent properties [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **175**(2):245-251.

Facile Synthesis and Fluorescent Properties of PEI/CeF₃: Tb³⁺ Nanocomposite Particles

DING Yun, YU Liao, YU Xue-feng

(*Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

Abstract: Recently, lanthanide-based nanocrystals have showed great potential to be used as luminescent materials, considering their attractive optical and chemical features such as low toxicity, large effective Stokes shift and photochemical degradation. In this paper, we developed a simple method to prepare PEI coated CeF₃: Tb³⁺ nanocomposites in aqueous solution. The samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectra. The results show that all the prepared nanocrystals are hexagonal shaped with an average size at around 10 nm and can also be used for covalently bonding to biomolecules. The products exhibit excellent green fluorescence under UV excitation. Further, the photoluminescence intensity is increased with the increasing doping concentration of the Tb³⁺ and reached a maximum at approximately 20%.

Key words: Ce; Tb; rare earth; fluorescence

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A