

文章编号: 1000-7032(2015)01-0063-06

铽掺杂羟基磷灰石的制备及其荧光特性

乔荫颇^{*}, 李艳肖, 殷海荣, 刘盼, 李思媛, 张攀

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 在室温下采用化学沉淀法制备了铽掺杂的羟基磷灰石(Tb-HAP),通过X射线衍射分析(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和荧光光谱(PL)等对其结构和荧光性能进行了表征分析。XRD和FT-IR测试表明,Tb³⁺的掺杂对羟基磷灰石的结构没有显著影响。荧光光谱分析表明:在545 nm波长监测下,测得的最佳激发波长为378 nm。样品的发光强度随Tb³⁺在样品中的掺杂摩尔分数先增大后减小,在8%时发光最强。此外,Tb-HAP样品的荧光寿命随着Tb³⁺掺杂摩尔分数的增加呈现减小的趋势。

关键词: 羟基磷灰石; 化学沉淀法; 铔离子; 荧光性能

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153601.0063

Preparation and Luminescent Properties of Terbium-doped Hydroxyapatite

QIAO Yin-po^{*}, LI Yan-xiao, YIN Hai-rong, LIU Pan, LI Si-yuan, ZHANG Pan

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

^{*} Corresponding Author, E-mail: ypqiao@sust.edu.cn

Abstract: Hydroxyapatite particles doped with Tb³⁺ (Tb-HAP) were prepared via chemical deposition method. The crystalline phase, structural and fluorescent properties of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and photoluminescence (PL) measurements, respectively. XRD and FT-IR results show that Tb³⁺ doping has no significant influence on the structure of HAP. PL spectra of Tb-HAP samples show that the best excitation light is 378 nm when the wavelength of the monitoring light is 545 nm. The luminescent intensity of Tb-HAP sample reaches the maximum when the doping mole fraction of Tb³⁺ is 8%. Furthermore, the fluorescent life of Tb-HAP samples present a decreasing trend along with the increasing of Tb³⁺ concentration.

Key words: hydroxyapatite; chemical deposition; terbium ions; luminescent properties

1 引言

近年来,荧光探针材料在生物标记等领域表现出良好的应用前景^[1]。但传统的下转换荧光材料,如具有荧光特性的有机分子和Ⅱ-VI族半导体量子点等,在用于生物荧光标记和疾病诊断方

面还存在一定的问题。虽然有机荧光分子,如罗丹明(Rhodamine)、荧光素(Fluorescein)、吖啶橙(Acridine orange)等作为荧光探针的灵敏性高,但容易发生光漂白和光解,且其发射谱宽并有拖尾现象。半导体量子点材料,如CdSe-CdS、CdSe-ZnS、InAs等虽能克服光漂白性的缺点且荧光强

收稿日期: 2014-10-06; 修订日期: 2014-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(51472151); 国际科技合作计划(2009DFR50520); 陕西省咸阳市科技局项目(2012K11-14); 陕西科技大学科研启动基金(BJ10-11)资助项目

度相对稳定,但其本身的毒性和较差的化学稳定性也限制了其进一步发展^[2-3]。理想的生物荧光探针材料应具备良好的光稳定性、纳米尺度的颗粒尺寸并且对生物体无毒害作用。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite,HAP)是人体和动物硬组织(骨骼和牙齿)中主要的无机成分^[4],具有优良的生物相容性、生物活性、可降解性和无免疫原性^[5],被广泛应用于医学领域。生物探针的一个最重要也是最基本的要求是材料的荧光能够在光激发下被明显观测到,而HAP本身并不具有发光特性,所以在光激发下并无明显的荧光发射产生。当构成物质主体的金属离子缺乏某种功能特性时,最常用的方法便是用具备这种功能特性的其他金属离子来替代原来的主体离子^[6]。研究表明,镧系稀土离子具有丰富的能级结构和优异的光学特性,其离子半径接近于Ca²⁺并具有较好的发光性能,生物活性与Ca²⁺类似,可以比较容易地取代Ca²⁺^[7]。李玲等^[8]制备出了具有良好生物兼容性和稳定性的Tb-HAP,但并未指出不同Tb³⁺掺杂量对发光强度的影响。虽然Tb掺杂的羟基磷灰石材料的相关研究^[9-12]已经取得了很大进展,但是由于采用了不同的制备方法及原料,导致材料的发光性能及行为各有差异。因此,如何有效地揭示及认识稀土在羟基磷灰石基质中的取代及其功能表达的影响因素和相关机理,进而通过组分、结构及制备条件的调节获得发光效率高、结构稳定性好、应用广泛的稀土掺杂羟基磷灰石材料仍然是相关研究需要解决的关键问题。

本文采用湿化学共沉淀技术合成了一系列Tb³⁺掺杂的HAP材料,并研究了其结构、组成以及发光行为与稀土掺杂浓度的关系。

2 实验

2.1 样品制备

以硝酸钙(Ca(NO₃)₂)、磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄)、七氧化四铽(Tb₄O₇)、浓硝酸(HNO₃)和氢氧化钠(NaOH)为原料,采用化学沉淀法制备不同摩尔分数铽掺杂的羟基磷灰石材料(Ca_{10(1-x)}Tb_{10x}(PO₄)₆(OH)₂)(Tb-HAP)。所有试剂均为分析纯,使用时不用经过进一步提纯。

实验先制备可溶的稀土硝酸盐溶液Tb(NO₃)₃用于掺杂,具体的实验步骤如下。首先称取一定量的Tb₄O₇粉末,加入过量的浓HNO₃将其溶解,

然后加入一定量的去离子水,加热挥发直至得到纯净的Tb(NO₃)₃晶体,将产物溶解后转移至容量瓶中进行定容,即得到一定摩尔分数的Tb(NO₃)₃溶液。Tb³⁺掺杂摩尔分数分别为0%、2%、4%、5%、6%、8%、10%和12%,并用a、b、c、d、e、f、g和h来标记。接着,按(Ca+Tb)/P物质的量比为10:6分别称取一定量的Ca(NO₃)₂·4H₂O和(NH₄)₂HPO₄,并分别配成100mL溶液,充分溶解后备用。按材料中设计的Tb³⁺和Ca²⁺的物质的量比量取一定量的Tb(NO₃)₃溶液加入到Ca(NO₃)₂溶液中,混合均匀。将(NH₄)₂HPO₄溶液缓慢滴加到上述Ca(NO₃)₂与Tb(NO₃)₃的混合溶液中,用磁力搅拌器搅拌使其混合均匀,并用2mol/L的NaOH溶液调节pH值为14,直至溶液pH在0.5h内无较大波动,连续搅拌1h。将溶液在80℃下陈化24h,洗涤、抽滤、干燥并研磨,即得到Tb-HAP样品。

2.2 表征

采用日本D-MAX 2200 PC型X射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)对样品进行物相分析,辐射源为Cu K α 射线,管电压为40kV,管电流为4mA,步长为0.02°,扫描速度为6(°)/min,扫描范围为10°~70°。用德国BRUKER公司制造的VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer,FTIR)分析样品的组分,波数范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为1 cm⁻¹。用日立F-4600荧光分光光度计(Hitachi,F-4600 FL Spectrophotometer)测试样品的激发及发射光谱。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD分析

图1是不同Tb³⁺掺杂摩尔分数的Tb-HAP样品的X射线衍射分析(XRD)图谱。从图中可以看出XRD的主要衍射峰为HAP的特征峰,不同Tb³⁺掺杂摩尔分数的Tb-HAP所对应的特征峰与纯HAP的特征峰一致(JCPDS No. 09-0432),而且不含Tb(NO₃)₃、Tb₂O₃等铽化合物的杂相峰,说明所制备的Tb-HAP粉体纯度较高。随着Tb³⁺掺杂摩尔分数由2%增加到12%,(112)和(300)处的XRD主峰分界逐渐变得模糊,并且衍射峰的强度有降低的趋势。这是因为Tb³⁺半径为0.092 nm,小于Ca²⁺半径(0.099 nm)^[13],Tb³⁺取代

Ca^{2+} 使HAP的晶格发生畸变,从而导致衍射峰强度减小。在 Tb^{3+} 掺入和掺杂量改变时,相应的XRD图没有大的变化,表明 Tb^{3+} 的掺杂没有影响主体材料的存在形式。

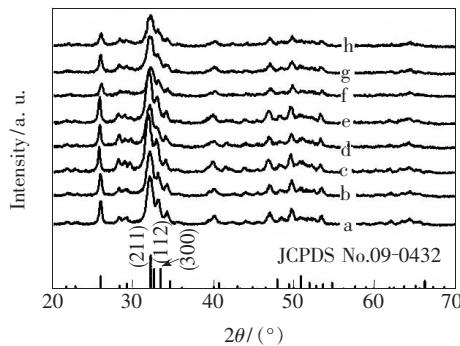


图1 Tb-HAP的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Tb-HAP

3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

图2为不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的Tb-HAP样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。473, 567, 604, 963, 1 035, 1 092 cm^{-1} 处的吸收峰为 PO_4^{3-} 的振动吸收谱带^[14], 从图2中可以看出,上述波数相应的波峰与纯HAP(曲线a)的各特征波谱带一致。其中567 cm^{-1} 和604 cm^{-1} 是 PO_4^{3-} 离子中O—P—P键的 ν_4 伸缩振动峰, 473 cm^{-1} 是O—P—O键的 ν_2 弯曲振动吸收峰, 963 cm^{-1} 为P—O键的 ν_1 伸缩振动吸收峰, 1 035 cm^{-1} 和1 092 cm^{-1} 是P—O键 ν_3 伸缩振动吸收峰。另外, 1 648 cm^{-1} 和3 645 cm^{-1} 是水的吸收峰, 3 435 cm^{-1} 和629 cm^{-1} 是 OH^- 的 ν_4 振动吸收峰^[15]。结果表明, Tb^{3+} 的掺杂对HAP的结构无显著性影响, 这与XRD结果一致。

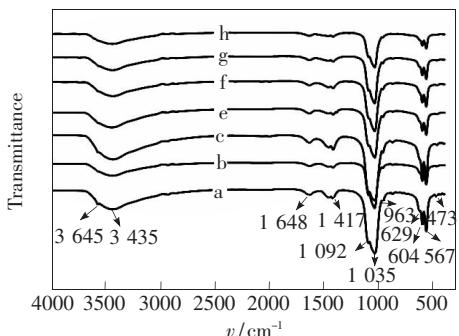


图2 Tb-HAP的FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of Tb-HAP

3.3 荧光光谱(PL)

图3为不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的Tb-HAP样

品的激发(a)和发射(b)光谱。

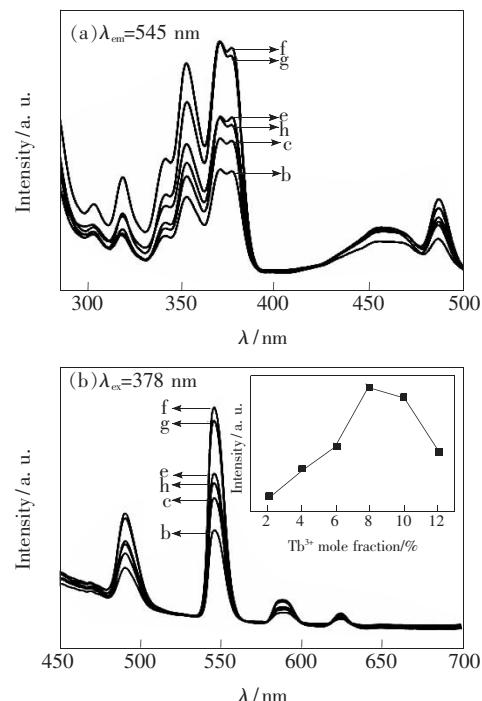


图3 Tb-HAP的荧光激发(a)和发射(b)光谱

Fig. 3 Excitation (a) and emission (b) spectra of Tb-HAP

图3(a)为不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的Tb-HAP样品的激发光谱, 监测波长为545 nm。图中位于302, 320, 352, 490 nm处的吸收峰分别对应于 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_6$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_7$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 和 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 跃迁^[16]。370 nm和378 nm为 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ 特征激发带^[17], 其跃迁激发峰劈裂为两个峰, 强度基本相同。发生劈裂现象是由于 Tb^{3+} 处于低对称环境, 其5d电子处于外层电子轨道, 受环境因素影响较大, $^7\text{F}_6$ 能级简并解除而产生斯托克劈裂, 从而形成两条谱线。根据分析选择378 nm的紫外光作为最佳激发波长。

图3(b)是不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的Tb-HAP样品在378 nm激发下的发射光谱, 插图为样品在545 nm处的发光强度随 Tb^{3+} 摩尔分数的变化曲线。图中有4个较强的 Tb^{3+} 荧光特征发射峰, 其位置处于490, 545, 590, 624 nm, 分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁^[18], 其中以545 nm处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 电偶极跃迁^[19]为最强。从图中还可以看出, 随着 Tb^{3+} 摩尔分数从2%增加到12%, 其发光强度出现先增大后减小的变化, 在8%时达到最大。分析可知, 当 Tb^{3+} 摩尔分数较小时, 发光中心离子之间

距离较远,能量传递少,发光强度随着掺杂离子增多而有所增大;当 Tb^{3+} 的摩尔分数接近 8% 时,发光中心之间的能量传递速率与发射速率趋于相等,此时发光强度达到最大;而当 Tb^{3+} 的摩尔分数大于 8% 时, Tb^{3+} 之间产生相互交换作用和能级的交叉弛豫,发光中心离子之间距离减小,相互作用进一步增强,激发光提供的能量通过离子间的相互作用而转移到缺陷态,以非辐射的方式散失,产生浓度猝灭,发光强度降低。

图 4 为不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的 Tb-HAP 样品的发光强度(545 nm)的对数-时间($\ln I-t$)曲线,插图为在 378 nm 波长激发、545 nm 波长监测时,不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的 Tb-HAP 样品的荧光强度随时间变化的衰减曲线。从图中可以看出,不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的 Tb-HAP 的荧光衰减曲线均表现为单指数衰减^[20],并且可由公式(1)拟合得到其荧光寿命 τ :

$$I = I_0 + Ae^{-t/\tau}, \quad (1)$$

其中, I 是时间 t 时的荧光强度, I_0 是强度弥补参数, A 是时间衰减常数, t 是衰减时间, τ 是荧光寿命。

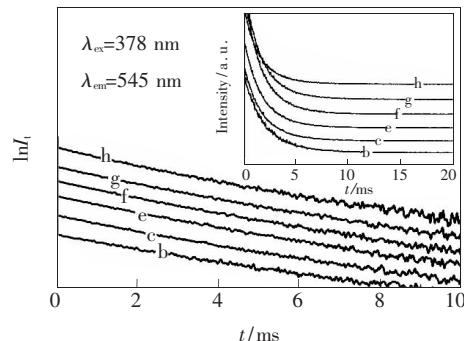


图 4 Tb-HAP 的荧光发光强度的对数-时间($\ln I-t$)曲线

Fig. 4 $\ln I-t$ curves of Tb-HAP

表 1 为不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的 Tb-HAP 的荧光寿命值。从表 1 可以看出,随着 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数从 2% 增加到 12%,样品的荧光寿命呈现减小的趋势。掺杂 2% 的 Tb-HAP 样品的荧光寿命为 2.041 ms,而掺杂 12% 的样品的荧光寿命则降低到 1.571 ms。这是由于随着 Tb-HAP 中 Tb^{3+} 掺杂量的增加,离子间距减小,相互作用增强,离子之间产生能量转移,即激活的 Tb^{3+} 能量共振转移到临近未被激活的 Tb^{3+} 上,从而导致激活离子激发态寿命减少。

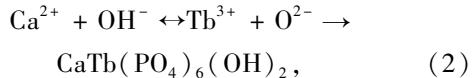
由荧光分析结果可知,当 Tb^{3+} 进入 HAP 晶

表 1 Tb-HAP 的荧光寿命

Table 1 Fluorescence life of Tb-HAP

Tb^{3+} mole fraction/%	τ /ms
2	2.041
4	1.817
6	1.763
8	1.707
10	1.679
12	1.571

体时,会将晶格点阵中的部分 Ca^{2+} 取代,从而占据 Ca 的晶格点阵位置。但这会导致该晶格区域范围内的电荷失衡,这时磷酸盐中的 OH^- 与 O^{2-} 会自动进入该晶格区域调整电荷平衡。 Tb^{3+} 进入 HAP 中的 Ca 位置时,其相应的电荷补偿机制如下所示^[21-23]:



该机制有 OH^- 和 O^{2-} 参与,与 Tb^{3+} 和 Ca^{2+} 组成平衡,形成 Tb^{3+} 掺杂的 HAP ($Ca_{10(1-x)}Tb_{10x}(PO_4)_6(OH)_2$)。由 HAP 的结构可知,这种电荷补偿机制会发生在 Ca(Ⅱ)位置上。这是因为在 Ca(Ⅱ)的晶格点阵位置附近存在 OH^- 的点阵,同时,Ca(Ⅱ)和 OH^- 附近占据点阵位置会发生变化,形成 Tb—O 键,这会使点阵中 O—H 键的距离变大。从荧光强度及荧光寿命的分析结果可知,随着 Tb^{3+} 在晶格中的扩散,这种补偿会由于点阵成分的变化而造成势垒的降低,从而使补偿过程的速度增加,使其成为主要的补偿机制,并具有较高的补偿效率。

4 结 论

采用化学沉淀法制备了具有较强荧光性的 Tb^{3+} 掺杂羟基磷灰石。 Tb^{3+} 的掺杂对 HAP 的结构没有明显的影响。 Tb^{3+} 在样品中的掺杂摩尔分数为 8% 时发光最好。在 545 nm 监测波长下,测得的最佳激发波长为 378 nm。Tb-HAP 样品的荧光寿命随着 Tb 掺杂量的增加呈现减小的趋势,由 2% Tb-HAP 样品的 2.041 ms 减小到 12% Tb-HAP 的 1.571 ms。分析认为,随着掺杂中心离子浓度的提高,离子之间的间距减小,作用增强,导致其发光强度和荧光寿命出现相应的变化。

参 考 文 献:

- [1] Li Z Q, Zhang Y, Shuter B, et al. Hybrid lanthanide nanoparticles with paramagnetic shell coated on upconversion fluorescent nanocrystals [J]. *Langmuir*, 2009, 25(20):12015-12019.
- [2] Zhai Y J, Li J H, Chen X Y, et al. Synthesis and characterization of Cd-doped ZnO nanoflowers and its photocatalytic activity [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2014, 7(1):124-130 (in Chinese).
- [3] Gao X H, Cui Y Y, Richard M L, et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots [J]. *Nat. Biotechnol.*, 2004, 22(8):969-976.
- [4] Kumar R, Prakash K H, Cheang P, et al. Crystal growth and optical properties of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$: Nd temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20(13):5196-5200.
- [5] Tao T T, Wang J X, Dong X T, et al. Synthesis of europium or terbium doped hydroxyapatite nanorods and their cytotoxicity [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2013, 28(5):557-560 (in Chinese).
- [6] Jallot E, Nedelec J M, Grimault A S, et al. STEM and EDXS characterization of physico-chemical reactions at the periphery of sol-gel derived Zn-substituted hydroxyapatites during interactions with biological fluids [J]. *Colloids Surf. B*, 2005, 42(3-4):205-210.
- [7] Biekofsky R R, Muskett F W, Schmidt J M, et al. NMR approaches for monitoring domain orientations in calcium-binding proteins in solution using partial replacement of Ca^{2+} by Tb^{3+} [J]. *FEBS Lett.*, 1999, 460(3):519-526.
- [8] Li L, Liu Y K, Tao J H, et al. Synthesis and characterization of terbium-doped nano hydroxyapatite biological fluorescent probe [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2008, 24(9):1369-1373 (in Chinese).
- [9] Bao Z W, Sun R X, Chen K Z. Preparation and luminescent properties of Tb^{3+} doped nano-hydroxyapatite [J]. *J. Qingdao Univ. Sci. Technol.* (青岛科技大学学报), 2011, 32(3):239-241 (in Chinese).
- [10] Wang Z Y, Fang C L, Sun Y X, et al. Synthesis and characterization of Tb-doped hydroxyapatite fluorescent nanoparticles [J]. *Moden Chem. Ind.* (现代化工), 2010, 30(2):114-116 (in Chinese).
- [11] Sun Y X, Wang Z Y, Fang C L, et al. Synthesis, property and characterization of nanosized Eu-doped hydroxyapatite fluorescent bioprobe [J]. *Chem.* (化学通报), 2011, 74(5):450-453 (in Chinese).
- [12] Wang S T, Ye S, Wang D P. Research progress in study of rare earth-doped fluorescent probes in the field of biolabeling [J]. *J. Mater. Rev.* (材料导报), 2012, 26(5):65-68 (in Chinese).
- [13] Moore C G, Trego B R. The reaction of triphenylphosphine with organic disulphides and polysulphides [J]. *Tetrahedron*, 1962, 18(2):205-218.
- [14] Zhang Y, Zhou L, Li D, et al. Oriented nano-structured hydroxyapatite from the template [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 376(3):493-497.
- [15] Zhang R H. *Rare Earth Element Chemistry* [M]. Tianjin: Publishing House of Tianjin University, 1987:1-114 (in Chinese).
- [16] Ramay H R, Zhang M Q. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods [J]. *Biomater.*, 2003, 24:3293-3302.
- [17] Li J J, Wang X G. Preparation and luminescent properties of $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2$: Tb^{3+} [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2013, 28(6):817-822 (in Chinese).
- [18] Yamashita T, Ohishi Y. Concentration and temperature effects on the spectroscopic properties of Tb^{3+} doped borosilicate glasses [J]. *Appl. Phys.*, 2007, 102(12):123107-1-13.
- [19] Chen D, Yu Y L, Huang P, et al. Optical spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped glass ceramics containing LiYbF_4 nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(4):041909-1-3.
- [20] Qiao Y P, Yin H R, Zhang Y B, et al. Enhanced photoluminescence properties of CaF_2 in $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass doped with Sm_2O_3 [J]. *Acta Phys.-Chem. Sinica* (物理化学学报), 2013, 29(9):2056-2061 (in English).
- [21] Ternane R, Panczer G, Cohen-Adad M T, et al. Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} doped new calcium borohydroxyapatite [J]. *Opt. Mater.*, 2001, 16:291-300.
- [22] Serret A, Cabanas M V, Vallet-Regi M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies [J]. *Chem. Mater.*, 2000, 12:3836-3841.

- [23] Bao Z W, Sun R X, Chen K Z. Enhanced red emission in $\text{Ca}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{PO}_4)_2$ phosphor by charge compensation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(9):1071-1075 (in Chinese).



乔荫颇(1981 -),男,河南孟津人,博士,讲师,2010 年于西北工业大学获得博士学位,主要从事功能玻璃材料、纳米功能材料、软物质及智能材料等方面的研究。

E-mail: yqjiao@sust.edu.cn

《发光学报》入选“2012 年中国国际影响力优秀学术期刊”

近日,中国科学文献计量评价研究中心在北京国际会议中心召开新闻发布会,发布了“中国学术期刊国际影响力评价报告”。《发光学报》入选“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”。发布会上,中宣部、新闻出版总署、科技部、教育部等有关领导为入选期刊授牌。

首届“中国最具国际影响力学术期刊”、“中国国际影响力优秀学术期刊”是依据《中国学术期刊国际引证报告(2012 版)》(简称《CAJ-IJCR》),按 2011 年度中国学术期刊被 SCI 期刊、SSCI 期刊的总被引频次和影响因子排序,经综合计算,最终遴选出的 TOP 5% 期刊和 TOP 5% ~ 10% 期刊。其中,科技期刊备选期刊为 3533 种,由上述方法选出 175 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”;人文社科类备选期刊为 680 种,选出 34 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”。同样,选出科技类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”175 种,人文社科类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”34 种,共计 209 种。这些期刊的主要指标可堪与 SCI、SSCI 期刊相比,标志着我国学术期刊“走出去”已经取得了令人鼓舞的显著成效。同时,在上榜的 418 个期刊中,中文期刊达 312 个,已成为具有相当影响力的国际化期刊。

