

稀土掺杂 SiO_2 与 $\text{SiO}_2@Au$ 纳米球

刘四运^{1,2} 徐 晟¹ 彭 卿^{*,1}

(¹ 清华大学化学系, 北京 100084)

(² 池州学院化学系, 池州 247000)

关键词: 荧光; SiO_2 纳米球; 稀土掺杂; Au 纳米粒子

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1657-05

Lanthanide-doped SiO_2 and $\text{SiO}_2@Au$ Nanospheres

LIU Si-Yun^{1,2} XU Sheng¹ PENG Qing^{*,1}

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(*Department of Chemistry, Chizhou College, Chizhou, Anhui 247000*)

Abstract: By using EDTA-lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) coordination compound as precursor, multicolor luminescent SiO_2 nanospheres were prepared. Also, without any pre-treatment to the surface of SiO_2 nanosphere, a facile strategy was developed for the synthesis of $\text{SiO}_2@Au$ core-shell nanospheres.

Key words: fluorescent; SiO_2 nanosphere; lanthanide-doped; Au nanoparticle

0 引言

荧光标记技术在化学、生物、医药领域有着广泛的应用。除传统的有机荧光染料外,目前常用的荧光标记的材料主要有半导体量子点^[1,2]、稀土掺杂纳米晶、荧光高分子粒子^[3,4]和荧光 SiO_2 纳米球^[5-15]。与其他材料相比,荧光 SiO_2 球具有光稳定性高、毒性低、亲水性好且生物相容、表面易修饰上与生物分子相连接的基团、尺寸均一可调等诸多优点,因而特别适合作为生物标记材料,备受关注。根据包覆的荧光物质不同, SiO_2 球主要分为染料包覆的 SiO_2 纳米球^[5-7]、量子点包覆的 SiO_2 纳米球^[8,9]和稀土配合物包覆的 SiO_2 纳米球^[10,11]三大类。稀土配合物由于其良好的荧光特性(如荧光寿命长、量子产率高),可以进行时间分辨荧光检测,有效地消除背景

干扰,提高了检测的灵敏度,可用于生物免疫的定性测量^[10]。结合 SiO_2 包覆带来的优点,使得稀土配合物包覆的 SiO_2 纳米球在荧光生物标记中具有广阔的应用前景。

金属纳米颗粒,特别是 $\text{Au}(\text{Ag})$ 颗粒具有很强的等离子体共振吸收现象,因而被广泛地应用于表面增强拉曼光谱、非线性光学、生物传感等领域^[12]。将 $\text{Au}(\text{Ag})$ 颗粒修饰在绝缘的 SiO_2 球表面,形成金属壳层,通过调节内核直径和壳层厚度,可以在可见光近红外光谱的范围内人为的调控 $\text{Au}(\text{Ag})$ 的等离子共振吸收频率^[13,14],拓宽了 $\text{Au}(\text{Ag})$ 在光电学、生物学领域的应用前景。本工作分别制备了荧光性能良好的 SiO_2 包覆的稀土配合物发光纳米球和 $\text{SiO}_2@Au$ 的核-壳纳米结构,并对其相关性能进行了研究。

收稿日期:2007-04-15。收修改稿日期:2007-07-17。

国家自然科学基金委员会资助项目(No.20401010)。

*通讯联系人。E-mail: pengqing@mails.tsinghua.edu.cn

第一作者: 刘四运,男,44岁,副教授;研究方向:无机功能纳米材料。

1 实验部分

1.1 合成 Eu^{3+} , Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 荧光纳米球

$\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的配制: 称取 2 mmol (0.745 g) 分析纯的 Na_2EDTA , 溶于 10.0 mL 水中, 称取 2 mmol (0.892 g) 分析纯的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于 5.0 mL 水中, 两溶液混合, 再加入适量的去离子水, 使溶液最后的总体积为 20.0 mL, 这样得到了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 溶液。稀释该溶液, 配制 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 溶液待用。称取 2 mmol (0.906 g) 分析纯的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 代替上面的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用相同的方法配制 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Tb}(\text{EDTA})^-$ 溶液待用。

在磁力搅拌下, 将环己烷 (28 mL), TritonX-100 (7 mL), 正己醇 (7 mL), $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ (2 mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液, TEOS (4 mL) 按顺序加入 100 mL 烧杯中, 搅拌 5 min 形成透明的微乳液。向体系中滴加 1 mL 氨水 (25%), 常温下搅拌 6 h。加入 50 mL 丙酮破乳, 离心得到白色沉淀, 用乙醇洗涤, 产物于 60°C 烘箱内烘干, 得到 Eu^{3+} 掺杂的 SiO_2 球。保持其他条件不变, 用 $\text{Tb}(\text{EDTA})^-$ (2 mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液代替 $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 溶液, 则得到 Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 球。保持其他条件不变, 用 1 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Tb}(\text{EDTA})^-$ + 1 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 代替 $\text{Eu}(\text{EDTA})^-$ 溶液, 则得到 Eu^{3+} , Tb^{3+} 共掺杂的 SiO_2 球。

1.2 SiO_2 球表面 Au 纳米颗粒的修饰

将 1.000 g 分析纯的 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水溶解, 定容于 100 mL 的容量瓶中, 配成 $24.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAuCl_4 溶液。

合成直径为 250 nm 的 SiO_2 球: 在磁力搅拌下, 将 42.0 mL 乙醇, 6.0 mL 氨水 (25%), 2.5 mL TEOS 按顺序加入 100 mL 的烧杯中, 常温下搅拌 2 h, 得到白色乳状液体, 离心, 弃去上层液体, 用乙醇重新分散低层白色产物。重复离心, 洗涤 3 次, 最后产物在 60°C 烘箱内烘干。

称取 0.12 g SiO_2 球, 超声分散在 40.0 mL 的去离子水中, 在磁力搅拌下, 加入 3.0 mL HAuCl_4 ($24.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液, 用氨水调节 pH 值 ~ 10.0 , 然后滴加 0.8 mL 甲醛, 常温搅拌 5 h, 离心, 得到第 1 次修饰的沉淀物。将第 1 次修饰的沉淀物重新超声分散在 40.0 mL 去离子水, 重复第 1 次修饰步骤, 得到第 2 次修饰的沉淀物。重复上述操作, 得到第 3 次修饰的沉淀物。将产物用去离子水洗 3 遍, 在 60°C 的烘

箱内烘干。

1.3 样品表征

Eu^{3+} , Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 纳米球、Au 纳米颗粒修饰的 SiO_2 球的形貌与尺寸由 JEOL JEM-1200EX 透射电镜 (TEM) 表征, 钨灯丝加速电压为 120 kV; X 射线粉末衍射 (XRD) 在德国 Bruker D8 多晶 X-射线衍射仪完成 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描范围: $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度: $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$; 固体荧光光谱在日立 F-4500 荧光光谱仪上测量, 对于 Eu^{3+} 掺杂的 SiO_2 纳米球, 激发光波长为 396 nm, 激发狭缝宽度: 10.0 nm, 发射狭缝宽度: 5.0 nm; 对于 Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 纳米球, 激发光波长为 241 nm, 激发狭缝宽度: 2.5 nm, 发射狭缝宽度: 5.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 Eu^{3+} , Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 荧光纳米球

图 1 为稀土离子掺杂的 SiO_2 纳米球的 TEM 图。我们可以看到 Eu^{3+} 掺杂的 SiO_2 胶体球单分散性较好, 平均粒径为 40 nm 左右。 Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 胶体球的形貌和尺寸与 Eu^{3+} 掺杂的 SiO_2 胶体球相似。图 2 是 Eu^{3+} 掺杂的 SiO_2 胶体球 (简称为 $\text{Eu}^{3+}\text{-SiO}_2$) 的固体荧光光谱, 激发光的波长为 396 nm, $\text{Eu}^{3+}\text{-SiO}_2$ 发出肉眼可见, 强度很高的红光, 在光谱上表现为在 580、594、615 nm 处有 3 个荧光发射峰, 分别对应了三价 Eu 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁。其中最强的荧光峰位于 615 nm 处, 是三价 Eu 特征的红光发射峰。

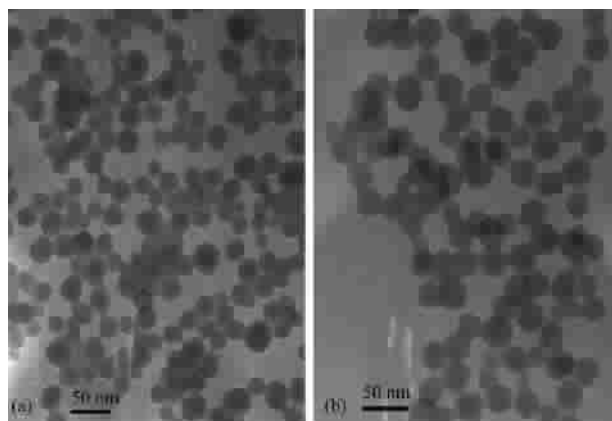


图 1 Eu^{3+} (a) 和 Tb^{3+} (b) 掺杂的 SiO_2 纳米球的电镜照片

Fig.1 TEM images of Eu^{3+} (a) and Tb^{3+} (b) doped SiO_2 nanospheres

图 3 显示了 Tb^{3+} 掺杂的 SiO_2 纳米球的固体荧光光谱。在波长 241 nm 的光激发下, 产物在 500~650 nm 的波长范围内有 3 个荧光峰, 分别位于

547, 583, 622 nm, 对应了三价 Tb 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁。其中 Tb³⁺ 的特征绿色荧光峰 (547 nm) 强度最高, 我们以这个峰为对象, 考察了掺杂离子 Tb(EDTA) 浓度对荧光峰强的影响。图 3 中的 1, 2 曲线分别代表了 $c_{\text{Tb(EDTA)}} = 0.025, 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 合成的 SiO₂ 纳米球的荧光光谱。结果表明随着掺杂离子的浓度增大, 产物的荧光强度不断的增强。

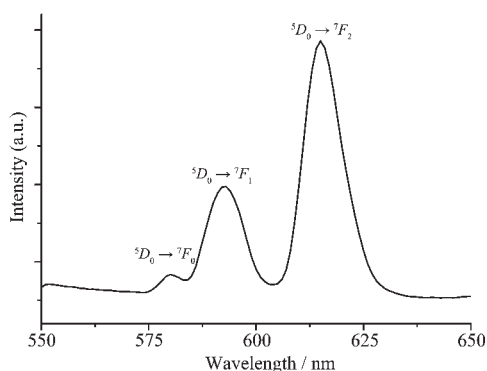


图 2 Eu³⁺ 掺杂的 SiO₂ 纳米球粉末的发射光谱
Fig.2 Fluorescence spectra of Eu³⁺-doped SiO₂ nanosphere powder

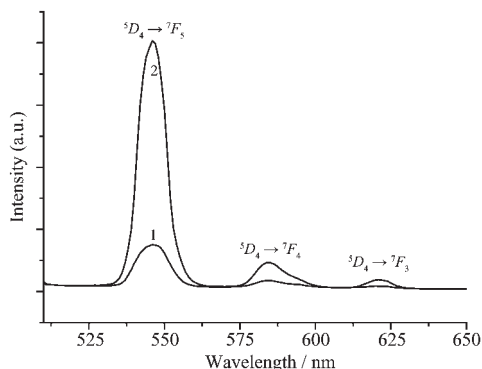


图 3 Tb³⁺ 掺杂的 SiO₂ 纳米球粉末的发射光谱
Fig.3 Fluorescence spectra of Tb³⁺-doped SiO₂ nanosphere powder

考虑到 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 在特定的激发波长下有各自特征颜色的荧光发射峰, 所以我们可以预期 Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的 SiO₂ 纳米球在不一样波长的激发下能够发出不同的荧光颜色。图 4 证实了这一点。用 396 nm 的光去激发 Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的 SiO₂ (激发与发射狭缝宽度均为 5.0 nm), 产物只具备 Eu³⁺ 的 3 个荧光发射峰, 观察不到 Tb³⁺ 的 547 nm 特征峰的存在。此时的荧光光谱图 4a 和图 2 类似。将激发波长调到 241 nm 时 (激发与发射狭缝宽度均为 5.0 nm), Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的 SiO₂ 主要表现 Tb³⁺ 的荧光光谱性质。发射绿光的 547 nm 荧光峰占了绝对主导地位。图 4 与图 3 的峰形相近。由此, 我们可以看到

Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的 SiO₂ 很好的保留了 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的光谱性质, 而且在特定的波长激发下, 两套光谱图不会互相干扰。

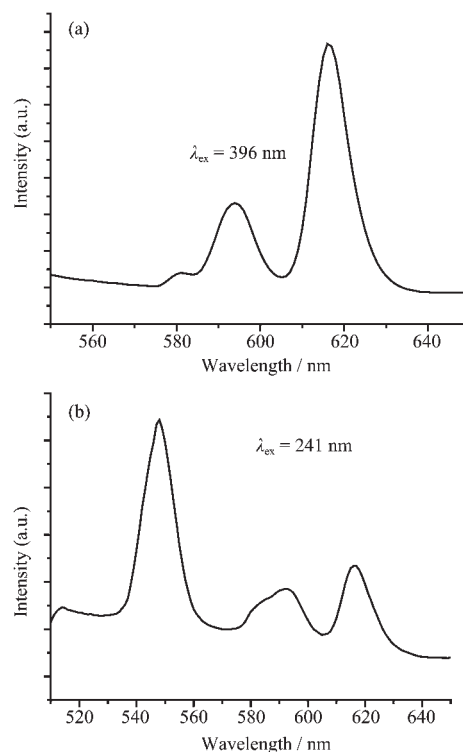


图 4 Eu³⁺-Tb³⁺ 共掺杂的 SiO₂ 纳米球粉末的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of Eu³⁺-Tb³⁺-codoped SiO₂ nanosphere powder

2.2 Au 纳米颗粒修饰的 SiO₂ 球

产物的 XRD 图如图 5 显示, 其中 2θ 在 $15^\circ \sim 38^\circ$ 的峰包是由非晶的 SiO₂ 造成的。图中出现了 Au 面心立方相的 (111), (200), (220) 晶面衍射峰 (PDF 卡: 04-0784), 证明了产物中有 Au 生成。图 6(a, b, c, d) 为 SiO₂ 表面被 Au 纳米颗粒修饰的 TEM 图。图 6a 显示第一次修饰后生成的 Au 颗粒主要分布在 SiO₂

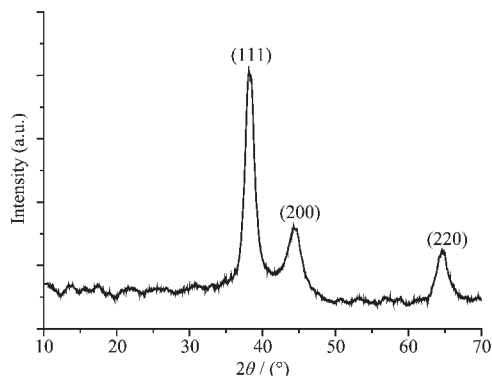
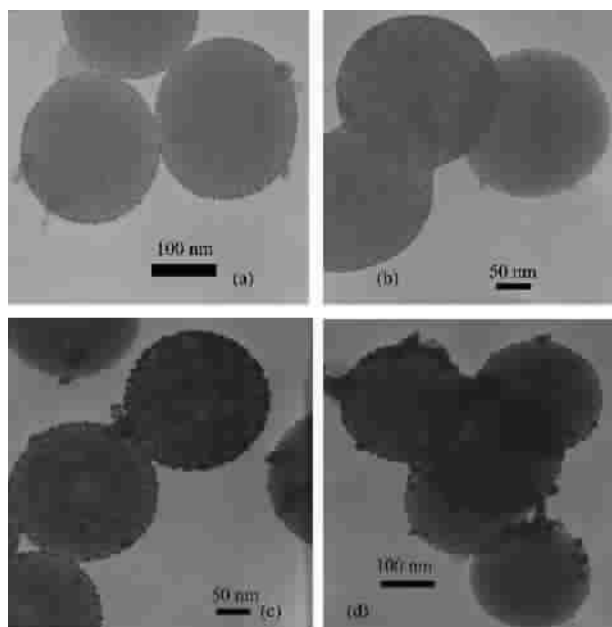


图 5 SiO₂@Au 纳米颗粒的 XRD 图
Fig.5 XRD pattern of SiO₂@Au nanospheres

球的表面,形成孤立的小岛,在电镜下没有观察到 Au 颗粒散落在球外的现象,此时,修饰在 SiO_2 球表面绝大多数的 Au 颗粒粒径在 2~4 nm 之间。经过第 2 次修饰后, SiO_2 表面的 Au 颗粒尺寸普遍比第 1 次修饰后的大,粒径分布在 6~9 nm 之间,相当一部分 SiO_2 球表面的 Au 颗粒开始互相连接(图 6b)。在第 3 次修饰后,大部分 Au 颗粒都和邻近的颗粒连接了起来,在 SiO_2 球表面形成致密的网状结构,有成壳的趋势(图 6c)。



Modification times: (a) one; (b) two; (c) three; (d) one; Amount of SiO_2 used: (a), (b) and (c) 0.12 g; (d) 0.012 g

图 6 SiO_2 @Au 纳米颗粒的 TEM 图

Fig.6 TEM image of SiO_2 @Au nanospheres

实验发现,体系中氨水的存在对 Au 颗粒修饰到 SiO_2 的表面有非常大的影响。保持 1.2 中其他条件不变,不加氨水进入体系,此时测得溶液的 pH 值为~3.5,反应 5 h 后,离心得到白色沉淀。重新将其分散在离心液中,搅拌 24 h 后,离心所得的沉淀仍为白色(SiO_2 的本体颜色),离心液呈现现金黄色,和 HAuCl_4 颜色相同。将沉淀用 TEM 表征, SiO_2 球表面没有任何 Au 颗粒,球外也没有观测到 Au 的颗粒。

考虑到沉淀和离心液的颜色分别和反应前的反应物颜色相同,所以在这个条件下, HAuCl_4 几乎没有被甲醛还原。保持 1.2 中其他条件不变,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 代替氨水调体系的 pH 值到 8.5,当甲醛刚滴加到体系后,溶液的颜色马上变黑,反应 5 h 后,离心得到褐色沉淀,TEM 观察到绝大多数的 Au 颗粒都散落在 SiO_2 球的外部,也没有达到将 Au 修饰到 SiO_2 表面的目的。只有在体系存在氨水的情况下,Au 颗粒才能较均匀的修饰到 SiO_2 球的表面上,取得令人满意的结果。在用氨水调体系 pH 值的时候,我们发现当体系 pH 值为~5 合成的 SiO_2 球表面包覆的 Au 较少,很多球呈裸露状态。当 pH 增大至~8,就可以达到比较多的包覆量,第 1 次修饰后的包覆情况如图 6a。当 pH 进一步增加至 11 时,包覆情况与 pH 值 5~8 相近,Au 都以颗粒的形式修饰在 SiO_2 表面。

根据以上的实验结果,我们提出了一个以 SiO_2 胶体球表面的电荷为基础的形成机理(图 7)。在 $\text{pH} > 3$ 的水溶液中, SiO_2 的表面开始带负电荷,而且随着体系 pH 值的增加,负电荷的密度越大^[17]。向体系引入氨水,一方面使得溶液 pH 值增大, SiO_2 带上较多负电荷,另一方面氨水与 HAuCl_4 配位,使得 $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 离子都紧紧的吸附在 SiO_2 球的表面上。在这种情况下,经甲醛还原后得到的 Au 纳米颗粒都包覆在 SiO_2 球的表面。由于这个反应在碱性条件下进行的比较快,所以在 $\text{pH} \geq 8$ 条件下得到的 Au 包覆量比较大。但是若体系中没有氨水,在弱酸性条件下, HAuCl_4 与甲醛反应将会很慢,即使生成 Au 颗粒也和 SiO_2 表面没有作用,不能使 Au 颗粒固定在球 SiO_2 表面。用 NaOH 调整体系的 pH 值到弱碱性,尽管可使 HAuCl_4 与甲醛反应很快地进行,但是水溶液中的 AuCl_4^- 或 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 表面都带负电荷,与 SiO_2 表面电性相同而排斥,生成的 Au 颗粒主要分散在溶液中。

体系中氨水的存在使得 1.2 条件下还原生成的 Au 纳米颗粒都修饰在了 SiO_2 球的表面。若 SiO_2 的

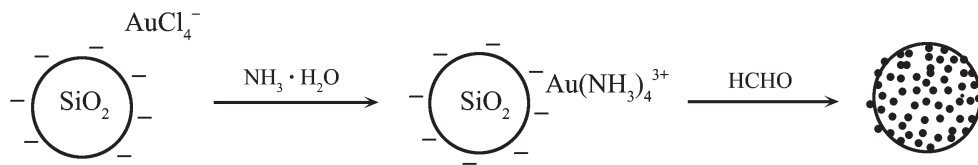


图 7 SiO_2 @Au 纳米球的制备示意图

Fig.7 Schematics for the preparation of SiO_2 @Au nanospheres

用量过少的话, Au(NH₃)₄³⁺ 离子只有一部分吸附在 SiO₂ 表面, 其余的都分散在溶液中, 因此还原后, 不仅在 SiO₂ 表面上有生成的 Au 颗粒, 而且在溶液中也大量存在。图 6d 是保持 1.2 其他条件不变, 把 SiO₂ 的用量减小到 0.012 g 时修饰一次后得到的产物形貌图。在这个条件下, SiO₂ 交接处的覆盖量似乎比图 6c 还要大, 但也没有完全成壳。因此, 要得到比较干净的修饰, 必须注意 SiO₂ 球和 HAuCl₄ 的用量。为达到比较大的包覆量, 可以采用浓度稀的反应液重复修饰的方法。

3 结 论

将 Eu(EDTA)⁻ 和 Tb(EDTA)⁻ 溶液作为水相引入微乳体系, 制备了 Eu³⁺ 掺杂、Tb³⁺ 掺杂、Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的荧光纳米 SiO₂ 球, 其中 Eu³⁺ 掺杂的 SiO₂ 球最强的荧光峰位于 615 nm 处, Tb³⁺ 掺杂的 SiO₂ 球最强的荧光峰位于 547 nm 处, 分别体现了 Eu³⁺、Tb³⁺ 的特征发光颜色。Eu³⁺、Tb³⁺ 双掺杂的 SiO₂ 纳米球很好的保留了 Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的光谱性质, 所以在不一样波长的激发下能够发出不同的荧光。利用 SiO₂ 球胶体粒子表面带电的性质, 向体系引入氨水, 一方面使得溶液 pH 值增大, SiO₂ 带上较多负电荷, 另一方面氨水与 HAuCl₄ 络合, 生成 Au(NH₃)₄³⁺ 离子, 正负电荷的吸引作用, 使得 Au(NH₃)₄³⁺ 离子都紧紧的吸附在 SiO₂ 球的表面, 还原后得到的 Au 纳米颗粒均包覆在 SiO₂ 球的表面, 最终修饰效果较好, 通过调节金属壳层的厚度与 SiO₂ 内核的直径来改变金属的光学共振波长, 可用于光子晶体的设计中。

参考文献:

- [1] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. *Science*, **1998**, **281**:2013~2016
- [2] Chan W C W, Nie S M. *Science*, **1998**, **281**:2016~2018
- [3] Taylor J R, Fang M M, Nie S M. *Anal. Chem.*, **2000**, **72**:1979~1986
- [4] Bradley M, Ashokkumar M, Grieser F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:525~529
- [5] Blaaderen A V, Vrij A. *Langmuir*, **1992**, **8**:2921~2931
- [6] Santra S, Wang K, Tapecc R, et al. *J. Biomed. Opt.*, **2001**, **6**:160~166
- [7] Zhao X J, Bagwe R P, Tan W H. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:173~176
- [8] Chan Y, Zimmer J P, Strohm M, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:2092~2097
- [9] Nann T, Mulvaney P. *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:5393~5396
- [10] Ye Z Q, Tan M Q, Wang G L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:851~856
- [11] Ye Z Q, Tan M Q, Wang G L, et al. *Anal. Chem.*, **2004**, **76**:513~518
- [12] Lim Y T, Park O O, Jung H T. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, **263**:449~453
- [13] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **288**:243~247
- [14] Jackson J B, Halas N J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:2743~2746
- [15] Pol V G, Gedanken A, Calderon-Moreno J. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:1111~1118
- [16] Hofmeister H, Miclea P T, Morke W. *Part. Part. Syst. Character.*, **2002**, **19**:359~365
- [17] Schwarz S, Lunkwitz K, Keßler B, et al. *Colloid Surface A*, **2000**, **163**:17~27