

Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺磁-光双功能复合粒子的制备与性能

彭红霞¹ 刘桂霞^{*1} 董相廷¹ 王进贤¹ 于文生¹ 孙 德²

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室, 长春 130022

(² 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要: 采用水热法合成了 Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺磁-光双功能复合粒子, 对其结构和性能进行了表征。XRD 分析表明: Fe₃O₄ 表面包覆上了结晶良好的正交晶系的 YF₃。TEM 照片表明: 复合粒子为球形, 构成核的 Fe₃O₄ 颗粒的尺寸在 200~350 nm 之间, Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺核壳结构复合粒子的尺寸约为 230~380 nm, 与包覆前的 Fe₃O₄ 相比较, 包覆后, 颗粒尺寸增大, 并且 YF₃:Eu³⁺是以棒状结构连接在 Fe₃O₄ 球型颗粒的表面。磁性和荧光光谱分析表明: 该复合颗粒同时具有良好的发光性和磁性, 使其在生物医学领域具有潜在的应用。

关键词: 水热法; Fe₃O₄; YF₃:Eu³⁺; 磁光双功能

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1305-05

Preparation and Properties of Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺ Magnetic and Luminescent Bi-Functional Composite Particles

PENG Hong-Xia¹ LIU Gui-Xia^{*1} DONG Xiang-Ting¹ WANG Jin-Xian¹ YU Wen-Sheng¹ SUN De²

(¹ School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun 130022, China)

(² School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺ magnetic and luminescent bi-functional composite particles were fabricated via a facile hydrothermal method, the structure and properties were characterized. XRD patterns show that orthogonal phase YF₃ crystals are coated on the surface of Fe₃O₄ particles. TEM images indicate that the composites have spherical morphology, the diameter of the Fe₃O₄ core is between 200 ~350 nm and the size of the Fe₃O₄@SiO₂@YF₃:Eu³⁺ composites is about 230~380 nm. Compared with Fe₃O₄ core, the size of the coated particles is larger. At the same time, it is noted that YF₃:Eu³⁺ nanorods are linked on the surface of Fe₃O₄ particles. The photoluminescence spectra and the magnetic properties indicate that the composite particles have red emitting light and magnetism, which would be potentially applied in biology and medicine fields.

Key words: hydrothermal method; Fe₃O₄; YF₃:Eu³⁺; magnetic and luminescent bi-function

磁性材料和发光材料由于在生物医学领域中潜在的应用, 引起了科研工作者的广泛关注。磁性纳米颗粒已经应用于生物实体的磁分离、磁共振成像、靶向给药、造影剂(MRI)、诱导破坏恶性肿瘤细胞、生物传感器等^[1-4]。发光纳米材料也被广泛应用

于生物标记、检测和成像技术等方面^[5-8]。将磁性粒子和发光粒子复合, 或通过合理的组装构成一个多功能或双功能的纳/微米粒子^[9-12], 不只可以显示原始组分的属性, 还表现出一些新的性能^[13-16]。该复合粒子将对疾病诊断和治疗提供一个新的平台, 使"

收稿日期: 2011-11-11。收修改稿日期: 2011-12-12。

国家自然科学基金(No.51072026, 50972020)、吉林省科技发展计划基金(No.20090528)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuguixia22@yahoo.com.cn

发现-检测-治疗"成为一体^[17-19],在生物医学领域将具有广阔的应用前景。

目前磁性-发光复合纳/微米粒子的制备已有报道,如 Wang 等^[20]用静电组装法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3$; Ce^{3+} , Tb^{3+} 磁-光复合纳米粒子。Son 等^[21]采用火焰喷雾分解法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3$; Eu^{3+} 磁-光双功能核壳结构纳米粒子。Liu 等^[22]采用水热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3$; Eu^{3+} 磁-光双功能核壳结构纳米粒子。但是,发光纳米粒子直接沉积到磁性核上会引起荧光猝灭,而导致发光强度减少。因此需要在磁性材料与发光材料之间增加隔层,避免荧光猝灭。 SiO_2 是一个很好的吸附剂和吸附剂载体,具有良好的生物相容性、亲水性以及非常好的稳定性。并且它在磁性核与发光壳之间具有屏蔽效应^[22-23]。最近, Selvan 等^[24]合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{QDs}$ 核壳结构纳米复合材料。然而, QDs (通常都是重金属粒子如 Pb^{2+} 或 Cd^{2+}) 在紫外光照射下释放铅或镉,这在生物体内具有毒性。为解决这一问题,必须发展新的具有光稳定性和无毒或低毒性发光标记材料。稀土化合物是很好的发光标记材料,具有大的斯托克斯迁移、尖锐的发射谱、使用寿命长、低毒性等特点,从而在医学诊断和治疗方面具有潜在的应用^[25-26]。其中 YF_3 是一种重要的稀土离子掺杂发光材料的良好基质。它具有宽带隙 ($>10 \text{ eV}$), 因此三价稀土元素可以轻易代替 Y^{3+} 。稀土 Y^{3+} 离子无 $4f$ 电子具有密闭的壳层,属于光学惰性,适用于作基质材料^[27]。而 Eu^{3+} 是一种有效的激活离子,它可被紫外光激发,在 $500\sim 700 \text{ nm}$ 范围有能级跃迁产射红光^[28-29]。因此本文采用水热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{YF}_3$; Eu^{3+} 磁-光双功能复合粒子,并对其结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钇、氧化铕(纯度:99.99%,上海跃龙有色金属有限公司),氟化氨(纯度:96.0%,天津市光复精细化工研究所),三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(纯度 $\geq 99.0\%$,北京朝阳区通惠化工厂),无水乙酸钠(纯度 $\geq 99.0\%$,北京益利精细化学品有限公司),聚乙二醇(PEG, $M_n=2000$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),乙二醇(纯度:96.0%,北京化工厂)。

采用荷兰 PEI 公司的 PHILIPS XL30 ESEM FEG 环境扫描电镜 (FESEM) 和日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 观察粒子的形貌和尺

寸。用德国 Bruker D8FOCUS 多晶粉末 X-射线衍射 (XRD) 仪进行晶体结构分析,其 X-射线源为 $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$,衍射角为 $10^\circ\sim 80^\circ$,步长为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描速率为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。采用日本 HITACHI 公司的 F-7000 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试,测量范围为 $200\sim 800 \text{ nm}$,扫描速率为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,步长为 0.2 nm ,采用 Xe 灯作为激发源。采用日本岛津公司 8400S 型傅立叶变换红外光谱仪进行样品的红外光谱分析,采用 KBr 压片法,波数范围 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。样品的磁性采用美国 Quantum Design 公司的 MPMS 磁学测量系统 (MPMS SQUID XL) 进行测定。

1.2 样品的制备

1.2.1 合成路线

用溶剂热法制备 Fe_3O_4 颗粒作为磁性核,采用 Stober 法合成了分散性好、粒径可控、生物相容的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合粒子,由于其表面的 Si-OH 基团,可以与其他物质形成共价键,因而有助于合成核壳结构双功能复合粒子。合成过程如图 1 所示。借助 Fe_3O_4 表面的 Si-OH 基团,将发光材料 YF_3 ; Eu^{3+} 沉积到磁性纳米颗粒的表面,合成出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{YF}_3$; Eu^{3+} 磁-光双功能复合粒子。

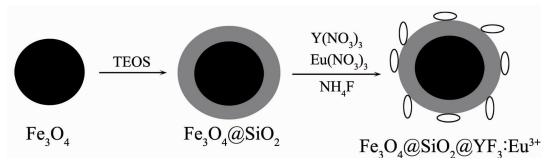


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{YF}_3$; Eu^{3+} 复合粒子的合成路线

Fig.1 Synthetic route of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{YF}_3$; Eu^{3+} composite particles

1.2.2 制备过程

磁性 Fe_3O_4 核粒子的制备: 2.2 g 聚乙二醇、7.2 g 无水醋酸钠和 4.1 g 六水合三氯化铁分散于 80 mL 乙二醇中,在室温条件下搅拌 30 min,然后将所得胶体溶液移入 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 180°C 恒温反应 8 h。室温下自然冷却,将釜内黑色沉淀用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,然后磁分离收集。所得黑色沉淀在 50°C 下干燥 5~10 h,得到 Fe_3O_4 核粒子。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合粒子的制备: 称取 0.05 g 制备好的 Fe_3O_4 核粒子分散于 80 mL 乙醇、20 mL H_2O 和 1.0 mL 氨水配成的混合溶液中,磁力搅拌下滴入 0.2 mL TEOS,室温下搅拌 6 h。然后用水和乙醇洗涤数次,所得灰色固体在 50°C 下干燥 5~10 h,得

到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双功能复合粒子的制备: 首先分别取一定量的氧化钇和氧化铕, 配成 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀土硝酸盐溶液, 备用。将 0.1 g 制备好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 颗粒分散于 $12.2 \text{ mL Y}(\text{NO}_3)_3$, $0.61 \text{ mL Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($n_{\text{Eu}}/n_{\text{Y}}=0.05$) 溶液和 32 mL 去离子水中, 边搅拌边滴入 $12.83 \text{ mL NH}_4\text{F}$ ($0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液, 75°C 下继续搅拌 0.5 h , 然后将溶液转移到 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 160°C 下反应 12 h 。自然冷却至室温, 釜内灰色沉淀用去离子水和乙醇洗涤数次, 在 60°C 下干燥 6 h , 得到灰色产物。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射(XRD)分析

为了研究磁性 Fe_3O_4 核和包覆后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合粒子的结构和相组成, 进行了 XRD 测试, 如图 2 所示。由图 2a 可见, 所有衍射峰的位置和相对强度与尖晶石型 Fe_3O_4 (PDF No.19-0629) 标准谱非常吻合, 并没有出现任何杂峰, 表明所合成的样品为尖晶石型 Fe_3O_4 , 晶胞参数为 $a=b=c=0.8394 \text{ nm}$ 。由图 2b 可以清晰地看出复合物中的强的正交晶系的 YF_3 的衍射峰, 与标准卡片 (PDF No.70-1935) 相对应, 还可以看到部分弱的 Fe_3O_4 晶体的 (311)、(440) 晶面的衍射峰。 Fe_3O_4 衍射峰相对弱可能因为 Fe_3O_4 的表面有 SiO_2 和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的包覆所致。

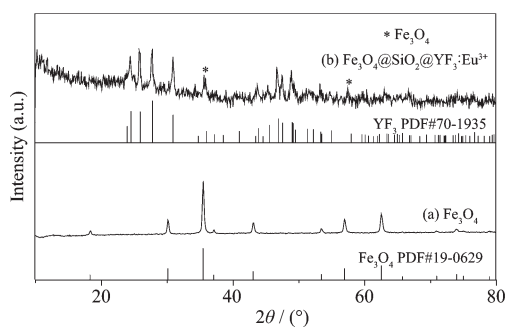


图2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the samples

2.2 红外光谱(FTIR)分析

图 3 给出了 Fe_3O_4 核、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子的红外光谱图。由图可见, 在 Fe_3O_4 核粒子的谱图中, 在 589 cm^{-1} 处出现了 Fe_3O_4 中的 Fe-O 的振动峰^[30], 没有出现其他杂峰。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子的谱图中, 除了 587 cm^{-1} 处出现了 Fe-O 的振动峰外, 在 3429 和 1635 cm^{-1} 附近

出现了 -OH 和 H_2O 的振动峰; 在 $1100, 797 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 Si-O-Si 的反对称与对称伸缩振动峰; 950 cm^{-1} 附近出现了 Si-OH 的对称伸缩振动峰^[31-33], 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子表面有大量的 -OH 和 H_2O 的存在, 有助于与金属离子发生键合作用。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合粒子的谱图与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子的谱图没有明显的差别。只是位于 950 cm^{-1} 附近的 Si-OH 的吸收峰和位于 797 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 的吸收峰有所减弱, 可能是 Si-OH 和 Y^{3+} 连接, 形成了 Si-O-Y 键所致, 因为 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的吸收峰在 400 cm^{-1} 以下, 所以未能检测出来^[34-35], 未见明显的吸收峰出现。

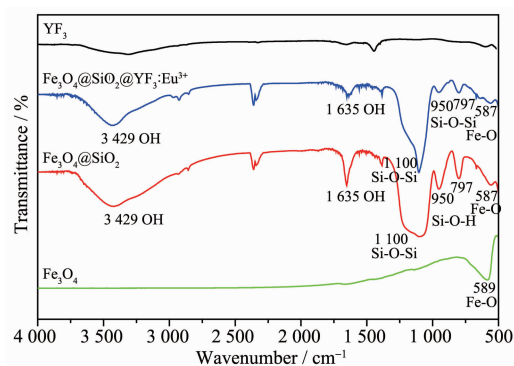


图3 样品的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectra of the samples

2.3 电镜分析

为了更清晰的观察包覆层的厚度以及复合颗粒的形貌、尺寸, 对其进行了电镜分析, 如图 4 所

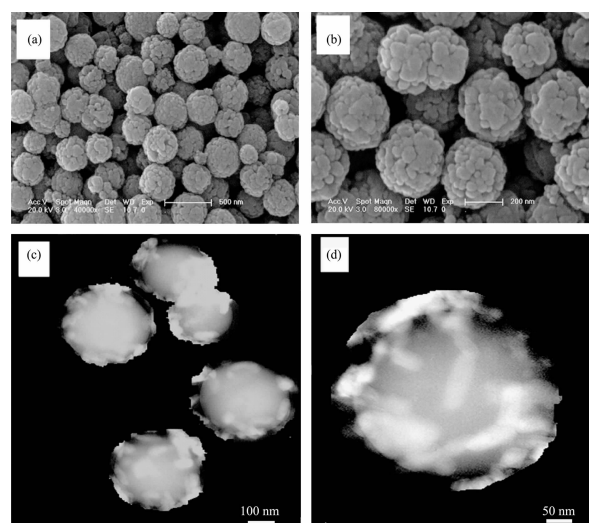


图4 样品的电镜照片(a, b) Fe_3O_4 的 FESEM 照片; (c, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 TEM 照片

Fig.4 Electron microscope images of the samples (a, b) FESEM images of Fe_3O_4 ; (c, d) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$

示。由图4a,b的FESEM照片可见, Fe_3O_4 颗粒均为均匀的球形,粒径分布较均匀,表面粗糙,分散性较好,粒径在200~350 nm左右。由图4c,d的TEM照片能够清晰地看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒仍为分散性良好的球形结构。复合颗粒的尺寸约为230~380 nm,与包覆前的 Fe_3O_4 相比较,包覆后,颗粒尺寸增大, SiO_2 和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 包覆层的厚度为约30 nm。因为复合颗粒尺寸较大,使电子束不能完全穿透样品,所以不能清楚的看到 SiO_2 和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 包覆层,但是能看到包覆 SiO_2 后颗粒表面光滑,并且球形颗粒的表面可以清晰的看到棒状结构,认为 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是以棒状结构生长在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 球型颗粒的表面,棒状 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的直径约20 nm,长度约50 nm。

2.4 荧光光谱分析

$\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合粒子的激发光谱和发射光谱如图5所示,由激发光谱图(A)可见,监测波长为595 nm,在300~500 nm范围内的激发峰是 Eu^{3+} 的4f电子从基态向

不同激发态的跃迁。位于395 nm处的最强激发峰对应的是 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 能级跃迁。由发射光谱图(B)可见,复合粒子的发射光谱包括 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=1,2,3,4$)跃迁,最强峰位于595 nm处,为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁。616和622 nm处的发射峰为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射。同时从谱图中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合颗粒发射峰强度比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 颗粒发射峰强度强,二者的荧光强度均比纯的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的弱,说明包覆在 Fe_3O_4 表面的发光材料 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光强度减弱,是因为 Fe_3O_4 与 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 直接接触时, Fe_3O_4 使激发态的荧光分子失去能量使其荧光强度降低而引起,即 Fe_3O_4 起到了荧光猝灭的作用,但是可以通过中间的隔层来适当减少 Fe_3O_4 对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光猝灭, SiO_2 在磁性核与发光壳之间具有屏蔽效应。尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁-光双功能复合粒子的发射强度有所减弱,但在生物医学应用中仍具有足够的荧光强度。

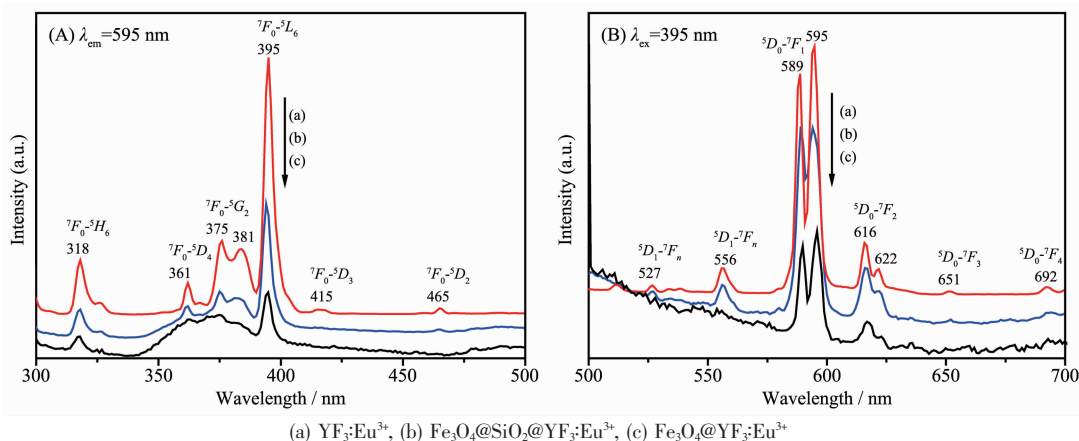


图5 样品的激发光谱(A)和发射光谱(B)

Fig.5 Excitation (A) and emission (B) spectra of the samples

2.5 磁学性质分析

图6分别给出了 Fe_3O_4 核粒子(a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 粒子(b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (c)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合粒子(d)的磁滞回线图,最大外加磁场为10 kOe,温度为常温。由图可以看出4个样品具有相似的磁性质。4种样品的饱和磁化强度分别为84.06、35.50、11.18和5.890 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。包覆后磁饱和强度明显降低,可能是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合粒子中,引入了非磁性物质,使磁性 Fe_3O_4 的质量分数改变很多,从而导致磁性降低,随着引入的非磁性物质的增多,磁性降低越多。尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 磁光双功能复合粒

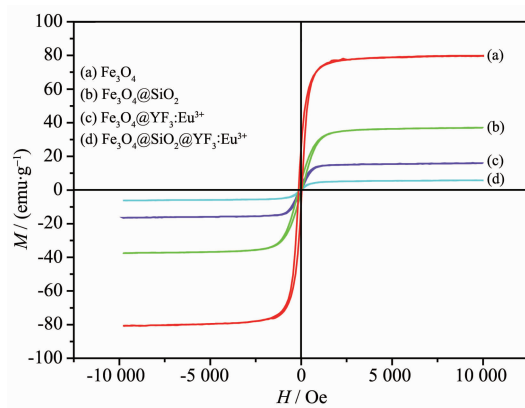


图6 样品的磁滞回线

Fig.6 Measured magnetic hysteresis loops of the samples

子的饱和磁化强度比 Fe_3O_4 磁核小很多,但在磁分离等领域仍具有足够的饱和磁化强度。

3 结 论

采用一种简单方便的水热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 核壳结构复合粒子。所得的复合粒子为分散性良好的球形结构,包覆层厚度约为 30 nm,包覆 SiO_2 层后表面光滑,并且 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是以棒状结构连接在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 球型颗粒的表面。该复合颗粒同时具有良好的发光性和较强的磁性,其在生物医学领域将具有潜在的应用。

参考文献:

- [1] LU Ping(路苹), ZHANG Ji-Lin(张吉林), SUN De-Hui(孙德慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**:1177-1180
- [2] Zhu C L, Zhang M L, Qiao Y J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:16229-16235
- [3] Zhang Y X, Pan S S, Teng X M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:9623-9626
- [4] CHEN You-Chun(陈友存), ZHANG Kai(张凯), ZHAO Ying-Guo(赵英国). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**:2003-2006
- [5] LAI Hua-Sheng(赖华生), CHEN Bao-Jiu(陈宝玖), XU Wu(许武). *J. Rare Earth (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2005**, **23**(1): 32-35
- [6] Gai S L, Yang P P, Hao J G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, **131**:128-135
- [7] Wang H, Yang J, Zhang C M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**:2716-2724
- [8] Wang G F, Wei P, Wang L L, et al. *J. Rare Earths*, **2009**, **27**(2):330-333
- [9] Gai S L, Yang P P, Li C X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**:1166-1172
- [10] Chiu W, Khiew P, Cloke M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:8212-8218
- [11] Wan J Q, Li H, Chen K Z, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **114**:30-32
- [12] Wang J Z, Loh K P, Zhong Y L, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:2566-2572
- [13] Lu H C, Yi G S, Zhao S Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**: 1336-1341
- [14] Gai S L, Yang P P, Li C X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**:1166-1172
- [15] Yan B, Lu H F. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **2009**, **205**:122-128
- [16] Zhang L H, Liu B F, Dong S J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**:10448-10452
- [17] Wang H, Yang J, Zhang C M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**:2716-2724
- [18] LIU Gui-Xia(刘桂霞), HONG Gang-Yan(洪广言), SUN Xian-Duo(孙多先). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**:1367-1370
- [19] Fan H M, Olivo M, Shuter B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(42):14803-14811
- [20] Wang L Y, Yang Z H, Zhang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:3955-3959
- [21] Son A, Dosev D, Nichkova M, et al. *Anal. Biochem.*, **2007**, **370**:186-194
- [22] LIU Gui-Xia(刘桂霞), PENG Hong-Xia(彭红霞), FAN Shui-Gao(范水高). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**: 1081-1086
- [23] Deng Y H, Qi D W, Deng C H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:28-29
- [24] Sun Z W, Liu D M, Tong L Z, et al. *Solid State Sci.*, **2011**, **132**:361-365
- [25] Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**:4695-4700
- [26] Yang P P, Quan Z W, Hou Z Y, et al. *Biomaterials*, **2009**, **30**:4786-4795
- [27] Darbandi M, Nann T. *Chem. Commun.*, **2006**:776-778
- [28] Lai Y C, Yin W W, Liu J T, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2010**, **5**:302-307
- [29] Lartigue, Oumzil K, Guari Y, et al. *Org. Lett.*, **2009**, **11**:14-17
- [30] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2782-2785
- [31] Hu B, Pan J, Yu H L, et al. *Biochemistry*, **2009**, **44**:1019-1024
- [32] Lu P, Zhang J L, Liu Y L, et al. *Talanta*, **2010**, **822**:450-457
- [33] Zhang Y, Gong S W Y, Jin L, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2009**, **20**:969-972
- [34] Darbandi M, Nann T. *Chem. Commun.*, **2006**:776-778
- [35] Rahman P, Green M. *Nanoscale*, **2009**, **1**:214-224