

Ag@YF₃:Eu³⁺核壳结构纳米材料的制备与性能研究

栾 丹 孙 萍 刘桂霞* 王进贤 董相廷 于文生

(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)

摘要: 采用乙二醇法制备了单质 Ag 纳米粒子,并通过直接沉淀法合成了均匀球形的 Ag@YF₃:Eu³⁺核壳结构复合纳米发光粒子,对产物的结构和性能进行了表征。XRD 分析表明:Ag 表面包覆上了结晶良好的正交晶系的 YF₃:Eu³⁺。TEM 照片表明:所得的纳米复合粒子具有明显的核壳结构和均匀的球形,中间 Ag 粒子的尺寸在 80~100 nm 之间,Ag@YF₃:Eu³⁺的粒径尺寸约为 150~180 nm,表面粗糙且包覆完全。电子衍射表明复合样品为多晶。荧光光谱表明:该纳米复合粒子具有良好的发光性,以 593 nm 附近的 ⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁为最强发射峰,但是比纯的 YF₃:Eu³⁺的发光强度要弱,其荧光寿命有所增强,这表明 Ag 纳米粒子对外层的 YF₃:Eu³⁺的发光有猝灭作用。

关键词: 直接沉淀法; Ag; YF₃:Eu³⁺; 核壳结构; 发光性能

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0474-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.085

Preparation and Properties of Ag@YF₃:Eu³⁺ Core-Shell Structural Nanomaterials

LUAN Dan SUN Ping LIU Gui-Xia* WANG Jin-Xian DONG Xiang-Ting YU Wen-Sheng

(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)

Abstract: Ag nanoparticles were successfully synthesized with a high yield by a polyol process, and the uniform spherical Ag@YF₃:Eu³⁺ core-shell structural nanomaterials were fabricated via a facile direct precipitation method, then the structure and properties were characterized. XRD patterns show that the orthogonal phase YF₃:Eu³⁺ nanocrystals are coated on the surface of Ag cores. TEM images indicate that the obtained composites have obvious core-shell structure and uniform spherical morphology, the diameter of the Ag core is of 80~100 nm, the size of the Ag@YF₃:Eu³⁺ composite is about 150~180 nm, the surface is rough and the coating is complete. Electron diffraction pattern indicates that the samples are polycrystalline. The photoluminescence spectra indicate that the core-shell structural composites have good luminescence, the strong emission peak is near 593 nm corresponding to ⁵D₀→⁷F₁ magnetic dipole transition of Eu³⁺, the fluorescent intensity is weaker but the lifetime is stronger than that of the pure YF₃:Eu³⁺, which indicates that the fluorescent of YF₃:Eu³⁺ is quenched by Ag cores.

Key words: direct precipitation method; Ag; YF₃:Eu³⁺; core-shell structure; luminescent property

目前常用的生物荧光探针为有机染料和半导体量子点(QDs)材料,但它们都有各自的缺点,如有机发光染料,其光谱带宽,荧光寿命短,光漂白及对细胞存在毒害^[1]。QDs 在紫外光照射下释放铅或镉,在生物体

内具有毒性。为解决这一问题,迫切需要研制开发新的具有光稳定性和无毒或低毒性发光标记材料。

纳米金银具有表面等离子共振特性^[2-4],并且能够有效地吸收光能进行局部加热,导致蛋白质变性,

收稿日期:2012-09-10。收修改稿日期:2012-10-26。

国家自然科学基金(No.51072026,50972020)资助项目。

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

而致细胞死亡,从而达到生物治疗的目的。因此,纳米金银在生物成像,以及生物诊断治疗等方面有着巨大的应用前景^[5]。同时人们还发现,贵金属银还具有增强荧光的性质,因此将其与发光材料结合,希望获得发光效率更好,生物应用性更广泛的生物探针。在众多的发光纳米物质中,稀土离子掺杂的纳米发光材料相对于传统的有机染料或量子点有很多的优势^[6-8]。稀土氟化物毒性较低、能级寿命长、化学稳定性较高,使其成为发光材料优质的基质材料。许多研究小组对于稀土氟化物发光材料进行了广泛的研究^[9-16]。其中掺杂了镧系的氟化物纳米发光粒子更是在药物载体^[17]、细胞分离、细胞检测^[18]等生物医学领域中扮演着重要的角色,这对于许多重大疾病的临床诊断和影像学研究有着重要的作用。因此将贵金属(如金或银)和稀土氟化物这两者极具发展前景的材料进行复合,将会对生物疾病诊断和生物成像方面提供一个新的平台,在生物医学领域将具有很广阔的应用前景。

目前,已有很多关于贵金属对发光材料的发光影响的报道。Min^[19]等用两步法,于600℃煅烧制备出了Au@Y₂O₃:Eu³⁺空心纳米核壳结构,Au纳米球对Au@Y₂O₃:Eu³⁺空心纳米核壳结构的发光有猝灭作用。Gu^[20]等研究了Au纳米粒子对YVO₄:Eu和LaPO₄:Ce,Tb的发光影响,并用发光共振能量转移理论解释了稀土发光材料在Au纳米粒子作用下发光强度减弱的现象。Feng^[21]等首先制备了Ag纳米线,然后在NaYF₄:Yb,Er的薄膜上滴上Ag纳米线溶液,结果发现Ag纳米线可以增强NaYF₄:Yb,Er的上转换发光。Liu^[22]等利用柠檬酸钠作为还原剂和连接剂,在99℃下,用液相法制备了以NaYF₄:Er,Yb纳米晶为核,以Au纳米粒子为壳的Au@NaYF₄:Er,Yb复合纳米晶,并发现此复合纳米结构具有优异的上转换发光效率和低的泵浦阈值,为表面等离子场增强效应来解释上转换发光增强提供了新的有力证据。Zhang^[23]等制备了一系列以SiO₂为缓冲层的Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er的核壳结构,改变SiO₂的厚度,可以调节荧光的增强或减弱。但是目前还未见直接以银纳米粒子为核,稀土氟化物发光材料为壳的核壳结构的报道。

本文首次以直接沉淀法合成了以Ag纳米粒子为核,以YF₃:Eu³⁺为壳的Ag@YF₃:Eu³⁺核壳结构复合纳米粒子,探究了Ag纳米粒子对稀土氟化物发光性能的影响,并对其性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸银(纯度不低于99.8%,国药集团化学试剂有限公司),乙二醇(纯度不低于99.7%,天津市富宇精细化工有限公司),乙二胺(纯度不低于99.7%,北京化工厂),聚乙烯吡咯烷酮(K30)(PVP,天津市博迪化工有限公司),正硅酸乙酯(TEOS,纯度不低于28.0%,北京化工厂),氨水(纯度25%~28%,北京化工厂),异丙醇(纯度不低于99.7%,天津市天泰精细化学品有限公司),氧化钇、氧化铈(≥99.9%,国药集团化学试剂有限公司),氟化铵(96.0%,天津市光复精细化工研究所),柠檬酸三钠(≥99.9%,天津市科密欧化学试剂开发中心),硝酸(纯度65%~68%,北京化工厂),无水乙醇(≥99.7%,北京化工厂)。

1.2 实验过程

(1) 氨基化Ag纳米粒子的制备

首先根据文献^[23]利用乙二醇法制备出氨基化的Ag纳米粒子。具体步骤为:取0.1g的AgNO₃和1.0g的PVP(K=30)混合溶于35mL的乙二醇溶液中,室温下搅拌20min,再向其溶液中滴加3g乙二胺溶液,室温下搅拌5min,将混合溶液转移到50mL的带聚四氟乙烯内衬的反应釜中,130℃下反应1h。产物自然冷却至室温,将反应釜内的溶液进行离心,用去离子水和乙醇溶液分别清洗3次,收集离心后所得到的沉淀,将其放入无水乙醇溶液中,以备后用。

(2) 核壳结构Ag@YF₃:Eu³⁺纳米材料的制备

首先配制0.1mol·L⁻¹的Y(NO₃)₃溶液,0.05mol·L⁻¹的Eu(NO₃)₃溶液,以及0.2mol·L⁻¹的NH₄F溶液,以备后续实验使用,稀土硝酸盐溶液是由稀土氧化物制得,经过硝酸溶解、蒸发、冷却制得晶体后,定容配制成稀土硝酸盐溶液。称取1.0g的柠檬酸三钠溶于乙醇和水的混合溶液中,用NH₄OH调节pH=5,加入19mL的NH₄F溶液加热到75℃,在搅拌情况下逐量加入12.5mL的Y(NO₃)₃溶液,1.25mL的Eu(NO₃)₃溶液(按 $n_{\text{Eu}}/n_{\text{Y}}=0.05$ 取),形成混浊溶液。向其中加入0.1g已制备好的Ag纳米溶胶,维持75℃反应2h。最后将得到沉淀产物,离心分离(8000r·min⁻¹,5min),用去离子水和无水乙醇分别洗涤3次,于80℃下真空干燥得到样品。

1.3 表征方法

德国Bruker D&FOCUS多晶粉末X-射线衍射(XRD)仪进行物相分析,其X-射线源为Cu Kα₁,λ=

0.154 056 nm, 起始角度为 $20^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 0.2° , 扫描速率为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$; 日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型透射电镜观察产物的形貌及其尺寸; 日本 HITACHI 公司的 F-7000 型荧光光谱仪对样品进行荧光性能测试, 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 灯做激发源。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳结构纳米发光粒子的形成过程

图 1 为 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳结构纳米发光粒子的形成过程示意图。将 AgNO_3 、PVP(K=30) 和乙二醇溶液同时溶于还原剂乙二醇中, 其中 PVP 可以防止颗粒团聚。乙二醇可使 Ag 纳米粒子的表面带有氨基, 当 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 加入时, 可以形成 Y-N 键, 再向溶液中加入 NH_4F 后, 通过 Y^{3+} 和 F 相互作用, 于是在 Ag 纳米

粒子表面共沉淀形成 YF_3 纳米粒子, 合成出 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳纳米发光粒子。

2.2 X 射线衍射分析

图 2a 为 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳纳米粒子的 XRD 图, 发现衍射峰的位置和相对强度与标准卡片 Ag (PDF No.87-0597) 以及 YF_3 (PDF No.70-1935) 标准谱基本吻合, 表明所合成的样品中含有立方晶系的 Ag 和正交晶系 YF_3 。但是在 22° 附近有一明显的杂峰出现, 可能样品表面吸附了一些杂质引起的, 为了消除杂峰的影响, 对其进行了热处理, 在 450°C 下焙烧 4 h 后得到的 XRD 图如图 2b 所示, 发现灼烧后样品谱图中出现尖而强的衍射峰, 并且与标准卡完全吻合, 进一步表明该样品具有良好的结晶性, 杂峰为表面吸附的杂质所致。包覆后 Ag 的衍射峰强度相对较弱是因为 Ag 纳米粒子的表面沉积一层结晶良好的 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 所致。

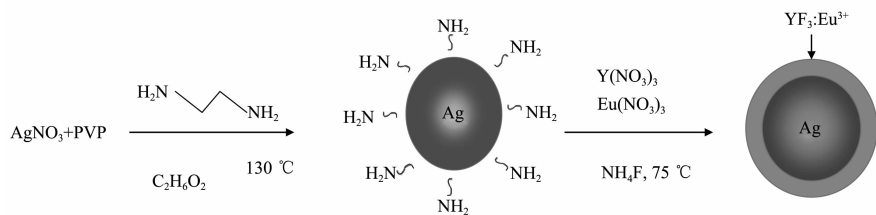


图 1 样品 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的制备过程示意图

Fig.1 Scheme of synthesis procedure pattern of $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ samples

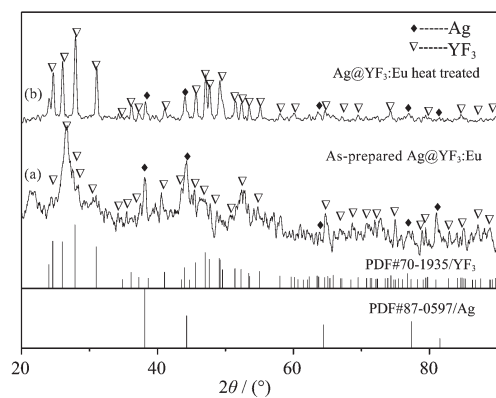


图 2 样品 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ samples

2.3 透射电镜(TEM)分析

由图 3a 可见, Ag 纳米粒子的尺寸大约为 $80 \sim 100 \text{ nm}$, 均为球形, 表面光滑, 包覆了 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 后, 复合发光粒子仍为均匀的球形 (如图 3b, c, d 所示), 且表面略粗糙, 其尺寸约为 $150 \sim 180 \text{ nm}$, 包覆的 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 厚度约为 $35 \sim 40 \text{ nm}$ 左右, 且包覆得很均匀。由图可见, 球形样品的 Ag 纳米粒子中心核与 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$

的外层壳之间有着较明显的衬度对比, 表明制备出的产物为核壳结构的 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 。此外, 从电子衍射照片 (3b 插图) 中可知, $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 复合纳米发光粒子属于多晶结构, 这也证明了 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 成功的包覆在了 Ag 纳米粒子的表面上。

2.4 荧光分析

图 4 为 $\text{Ag}@\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳结构纳米发光粒子 (a) 和纯 $\text{YF}_3\text{:Eu}^{3+}$ 纳米粒子 (b) 样品的激发光谱图 (A) 和发射光谱图 (B)。由激发光谱图 A 可见, 当监测波长为 593 nm 时, 在 $300 \sim 450 \text{ nm}$ 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的结果。位于 393 nm 处的最强激发峰对应的是 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 能级跃迁。其它各激发带的跃迁分别归属于 318 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$), 361 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 382 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$), 以及 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$)。

由发射光谱图 B 可见, 当激发波长为 393 nm , 其发射光谱均包括 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2, 3, 4$) 跃迁, 最强峰位于 593 nm 处, 为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁。612 和 621 nm 处的发射峰为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃

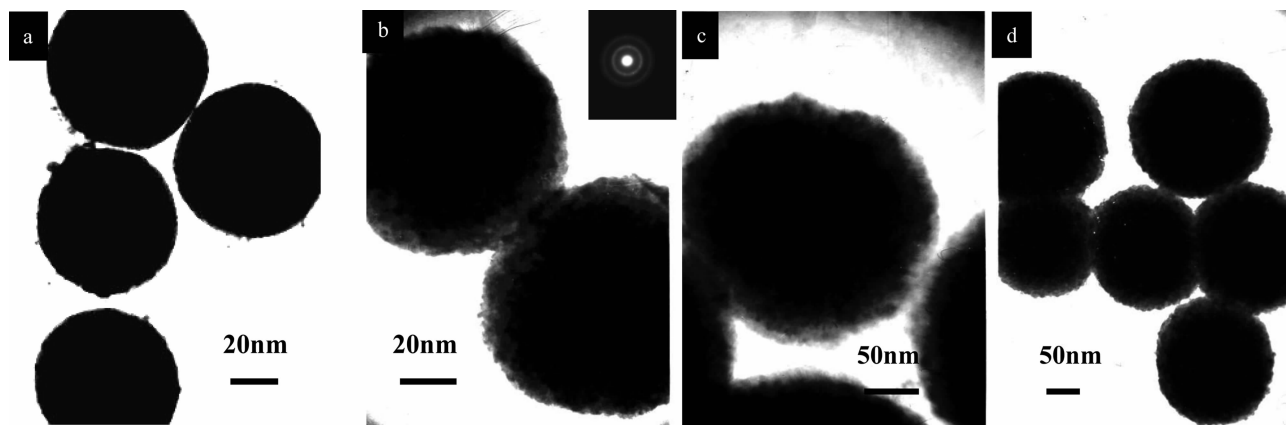
(a) Ag ; (b, c, d) Ag@YF₃:Eu³⁺

图3 样品的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the samples

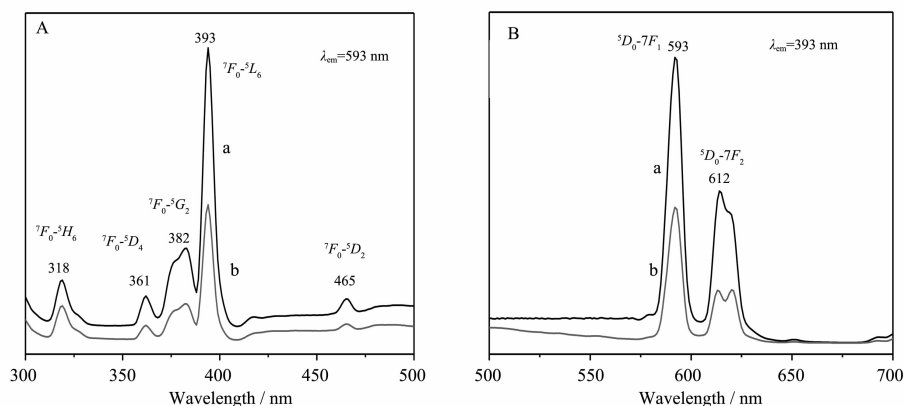
(a) YF₃:Eu³⁺ ; (b) Ag@YF₃:Eu³⁺

图4 样品的激发光谱(A)和发射光谱图(B)

Fig.4 Excitation(A) and emission(B) spectra of samples

迁发射所致。Ag@YF₃:Eu³⁺核壳结构纳米发光粒子(曲线 b)发射峰强度比纯 YF₃:Eu³⁺纳米粒子(曲线 a)发射峰强度有所减弱,这表明 Ag 纳米粒子的引入对稀土 YF₃:Eu³⁺的发光起到了猝灭的作用。

由荧光光谱图可知,Ag 纳米粒子引起了 YF₃:Eu³⁺的荧光猝灭,认为出现这种现象是辐射与非辐射跃迁之间竞争的结果。当有外来辐射时,Ag 纳米粒子会产生等离子共振,周围的电磁场重新分布。宏观上会表现为紫外可见光的吸收,这是 Ag 纳米粒子散射与吸收的共同作用的结果^[24-25]。其中吸收的光以非辐射的形式传出,散射的光变成同频率的光辐射出去,引起 Ag 纳米粒子的局域电磁场的增强。局域电磁场的增强对 Ag 增强 YF₃:Eu³⁺荧光有作用,而非辐射对 Ag 猝灭 YF₃:Eu³⁺荧光有作用^[23]。因此,Ag 的非辐射跃迁,即 Ag 等离子共振的吸收部分(非辐

射)对 YF₃:Eu³⁺发光的影响要大于其散射(辐射跃迁)对 YF₃:Eu³⁺的影响,从而使其荧光减弱。

图 5 为室温下 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₁(593 nm)的荧光寿命曲线,激发波长为 393 nm。图中 a 和 b 分别代表 YF₃:Eu³⁺和 Ag@YF₃:Eu³⁺。根据单指数衰减拟合的计算公式: $y=y_0+Ae^{-t/\tau}$,可得到 YF₃:Eu³⁺纳米粒子的荧光寿命和 Ag@YF₃:Eu³⁺核壳纳米发光粒子的荧光寿命分别为 3.605 08 ms 和 3.673 15 ms,可见,Ag@YF₃:Eu³⁺核壳结构纳米粒子比纯的 YF₃:Eu³⁺的荧光寿命要长些。结合上述的荧光光谱分析结果可以看出,发光强度的增强伴随着荧光寿命的减弱。

$$\text{根据公式 } \tau=(k_r+k_{nr})^{-1} \quad (1)$$

$$\varphi=k_r\tau \quad (2)$$

其中 τ 为荧光寿命, k_r 为辐射衰减几率, k_{nr} 为非辐射衰减几率, φ 为量子产率^[26]。由实验结果可知,荧

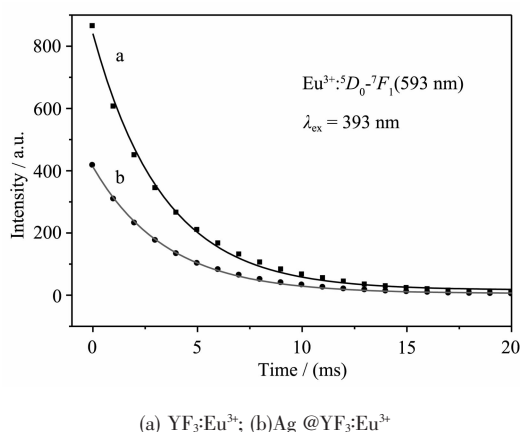


图 5 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(593 \text{ nm})$ 荧光衰减曲线

Fig.5 Fluorescent decay curves of $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(593 \text{ nm})$ for Eu^{3+}

光寿命随着荧光强度的减弱而变长,可以近似的认为荧光寿命随量子产率的减小而变长,则根据(2)式,可知辐射跃迁衰减 k_r 是大幅度减小的。而非辐射衰减 k_{nr} 代表的是以热的形式消耗的,这几乎是很小的,因此根据(1)式,推出的值是增加的,与实验结果相符。

3 结 论

采用乙二醇法制备了 80~100 nm 的氨基化 Ag 粒子,并用直接沉淀法对单质 Ag 粒子进行了 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的包覆,成功制备了 $\text{Ag}@\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 核壳结构纳米发光粒子。研究表明:包覆后的产物仍为球形,表面粗糙,具有明显的核壳结构,衬度明显。产物具有良好的发光性能,以 593 nm 附近的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁为最强发射峰,虽然此核壳结构的发光强度比纯 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的有所减弱,但其荧光寿命比纯氟化物要更长些,此核壳结构材料在生物领域将有潜在的应用。此工作为等离子共振对稀土发光材料发光作用机理的研究方面提供了一定的实验依据,并提供了以一种简单的将贵金属与稀土氟化物发光材料结合的核壳结构的制备方法,为以后寻找新型生物探针奠定了基础。

参考文献:

- [1] Wang F, Liu X G. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*:976-989
- [2] Wiley B J, Chen Y, McLellan J M, et al. *Nano Lett.* **2007**, *7*(4):1032-1036
- [3] Zhang Q, Li W Y, Moran C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*:11372-11378
- [4] Lee Y W, Kim M, Kim Z H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:17036-17037
- [5] Jain P K, El-Sayed I H. *Nanotoday*, **2007**, *2*(1):18-29
- [6] Xiong L Q, Chen Z G, Yu M X, et al. *Biomaterials*, **2009**, *30*:5592-5596
- [7] Yang P P, Quan Z W, Hou Z Y, et al. *Biomaterials*, **2009**, *30*:4786-4795
- [8] Wang L Y, Yang Z H, Zhang Y, et al. *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, *113*:3955-3959
- [9] Qin W P, Zhang D S, Zhao D, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*:2304-2306
- [10] Liu C H, Wang H, Li X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*:3546-3553
- [11] Tan S Y, Yang P P, Niu N, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, *490*:684-689
- [12] Liu G X, Li X, Dong X T, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2011**, *13*:4025-4034
- [13] LI Xia (李霞), LIU Gui-Xia (刘桂霞), DONG Xiang-Ting (董相廷), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**, *1*(1):23-27
- [14] LIU Gui-Xia (刘桂霞), ZHANG Song (张颂), DONG Xiang-Ting (董相廷), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2010**, *68*(13):1298-1302
- [15] Wang X, Zhang J, Peng Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*(17):6661-6665
- [16] Li C X, Yang J, Yang P P, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*(13):4317-4326
- [17] Gai S L, Yang P P, Li C X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*:1166-1172
- [18] Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*:4695-4700
- [19] Min Y L, Wan Y, Yu S H. *Solid State Sciences*, **2009**, *11*(1):96-101
- [20] Gu J Q, Sun L D, Yan Z G, et al. *Chemistry-An Asian J.*, **2008**, *3*(10):1857-1864
- [21] Feng W, Sun L D, Yan C H. *Chem. Commun.*, **2009**:4393-4395
- [22] Liu N, Qin W P, Qin G S, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(27):7671-7673
- [23] Zhang F, Braun G B, Shi Y F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(9):2850-2851
- [24] Willets K A, Van Duyne R P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *58*:267-297
- [25] Su K H, Wei Q H, Zhang X, et al. *Nano Lett.*, **2003**, *3*(8):1087-1090
- [26] Schneider G, Decher G. *Nano Lett.*, **2006**, *6*(3):530-536