

WO₃/YF₃:Eu³⁺复合纳米材料的制备与发光性能

彭红霞^{*,1,2} 刘志艳¹ 胡传跃^{*,1} 张 蕾¹ 田修营¹ 彭秧锡¹

(¹ 湖南人文科技学院材料与环境工程学院,精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室,娄底 417000)

(² 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410000)

摘要: 采用直接沉淀法制备了 WO₃/YF₃:Eu³⁺ 复合纳米材料,并对其结构、组成、形貌和发光性能进行了研究。XRD 分析表明:复合纳米材料由纳米粒子 WO₃ 和结晶良好的正交晶系的 YF₃:Eu³⁺ 组成。SEM 照片表明:片状 WO₃ 颗粒表面沉积了分散性较好、粒径均匀(尺寸为 10~50 nm)的 YF₃:Eu³⁺ 纳米颗粒。荧光光谱分析表明:该复合纳米材料具有良好的发光性,以 593 nm 附近的 ⁵D₀→⁷F₁ 磁偶极跃迁为最强发射峰,与纯的 YF₃:Eu³⁺ 相比 WO₃/YF₃:Eu³⁺ 发光强度明显增强,表明具有表面等离子共振效应的 WO₃ 纳米粒子对壳层的 YF₃:Eu³⁺ 起到发光增强作用。

关键词: 局部表面等离子共振效应; WO₃; YF₃:Eu³⁺; 发光性

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)10-1851-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.241

Preparation and Luminescence Property of WO₃/YF₃:Eu³⁺ Composite Nanomaterial

PENG Hong-Xia^{*,1,2} LIU Zhi-Yan¹ HU Chuan-Yue^{*,1}

ZHANG Lei¹ TIAN Xiu-Ying¹ PENG Yang-Xi¹

(¹Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi, Hunan 417000, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: WO₃/YF₃:Eu³⁺ nanocomposite materials were prepared by direct precipitation method and its composition, structure, morphology and luminescent properties were investigated. XRD analysis showed that the nanocomposite is composed of WO₃ and orthorhombic YF₃:Eu³⁺. SEM showed that the nanocomposite is irregular flake structure, and it is obvious that many YF₃:Eu³⁺ particles are uniformly deposited on the surface of WO₃ flake. The particle size of YF₃:Eu³⁺ nanoparticles is in the range of 10~50 nm. PL indicated that the strongest emission peak at 593 nm can be assigned to magnetic dipole transition of ⁵D₀→⁷F₁. Compared with the pure YF₃:Eu³⁺, the luminescence intensity of WO₃/YF₃:Eu³⁺ is obviously enhanced. It showed that the WO₃ with local surface plasmon resonance (LSPR) play a role in enhancing the luminescence properties of the shell YF₃:Eu³⁺.

Keywords: local surface plasmon resonance; WO₃; YF₃:Eu³⁺; luminescent

稀土发光材料因兼具发光性质稳定、光寿命长和生物相容性好等优点而广泛应用于荧光标记、细胞识别与定位等领域^[1]。但是,其作为恶性肿瘤精准手术治疗关键的荧光探针,仍存在发光效率低、发

光强度不足等致命问题,特别是当其光强度过低时会直接影响肿瘤组织的精确定位,使得肿瘤组织与人体正常组织的边界模糊,导致肿瘤手术治疗效果不理想,治愈率低,患者常不得不因此而承受反复

收稿日期:2018-06-27。收修改稿日期:2018-08-09。

国家自然科学基金(No.51704116),中国博士后科学基金(No.2017M612582),湖南省科技计划项目(No.2016TP1028),湖南省教育厅科学研究项目(No.16B136)和湖南省自然科学基金(No.2018JJ3252,2018JJ3251)资助。

*通信联系人。E-mail: penghongxia1@126.com

手术带来的伤害^[2-3]。因此,研究开发一种低损伤、高性能的荧光探针已成为提高癌症手术治愈率迫切需要解决的瓶颈问题。目前,提高稀土氟化物发光材料发光效率和发光强度的常用方法主要有包覆法和离子掺杂法,但这两种方法仍存在诸多不同的缺陷。

(1) 包覆法:通过在材料的表面包覆一层同质壳层(如 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 和 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$)以减少材料的表面缺陷,增加发光中心的距离,降低表面荧光猝灭以提高其发光强度^[4-5]。但是,该方法仍是通过调节包覆层厚度来控制发光强度的实际增强效果,壳层过厚、材料粒径过大而限制了其在临床医学上的实际应用。此外,几乎所有的包覆改性方法都面临一个共同的难题,即在大规模合成过程中难以有效控制包覆层的厚度、完整性和匀质性。

(2) 离子掺杂法是另一种改善材料发光性能的有效方法。通过元素掺杂(如 Li^+ 掺杂 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ ^[6], Fe^{3+} 掺杂 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ^[7])改变稀土氟化物发光材料的晶格参数,从而改善该材料的发光效率和发光强度。但是,该方法却难以控制掺杂元素的目标取代位置,且高浓度的多种掺杂离子共存会引起离子间的交叉弛豫,甚至光猝灭,不利于发光,实际发光效率和发光强度均难以有效控制。因此,研制一种高性能的发光材料、解决其发光效率低和发光强度不足的问题,仍是当前生物成像领域未能解决的一项科学难题。

近年来,研究者们发现,利用贵金属(金或银)的局部表面等离子共振效应(LSPR)能增强稀土发光材料的发光强度^[8-11]。例如:Liu 等^[12]制备了 $\text{Au}@\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ 复合纳米颗粒,通过 Au 纳米颗粒的 LSPR 效应来提高其发光效率。研究结果表明,相比于 $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ 纳米颗粒,该复合纳米颗粒具有优异的发光效率;Zhang 等^[13]认为 Ag 的 LSPR 效应也可以增强发光材料的发光强度($\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4@\text{Ag}$)。但是,作为常用的表面等离子体材料(贵金属,如 Au 和 Ag 等)却存在以下 3 个方面的缺陷而限制了其在临床医学上的应用:(1) 受金属本身的能带结构和过高的载流子浓度限制,带间和带内的损耗严重^[14];(2) 金属本身的载流子浓度是固定的,对于 LSPR 峰位的调控只能通过改变金属纳米颗粒的形貌来实现,实际应用难度大^[15];(3) 贵金属资源有限、价格昂贵^[16]。而过渡金属氧化物(WO_{3-x}

或 MoO_{3-x})具有较强的 LSPR 效应,可通过与稀土发光材料的发射中心耦合来增强其发光强度与发光效率^[17],且还具有以下诸多优点,可弥补 Au 和 Ag 等的不足:(1) 禁带结构的存在可有效的降低带间损耗,弥补贵金属带间损耗严重这一不足^[18];(2) 可通过表面氧缺陷浓度来调控 LSPR 峰位^[19];(3) 资源广泛、价格低廉、易制备、低毒。因而,它被视为一种新型的表面等离子共振材料,在生物医学领域有潜在应用^[20]。

本文采用简单方便的沉淀法成功合成了具有 LSPR 效应的 WO_3 与 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 结合的新型优质发光性的复合稀土发光材料,并研究 WO_3 与稀土氟化物在发光性能方面的相互影响与增强,通过 2 种材料的复合解决稀土氟化物发光材料($\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$)发光强度不足的问题,这将会对合成高效稀土发光材料具有重要的借鉴作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钨、氧化铈(99.99%,上海跃龙有色金属有限公司),氟化氨(99.0%,北京朝阳区通惠化工厂),十六烷基三甲基溴化胺(CTAB,9.0%,天津市科密欧化学试剂开发中心),钨酸钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。

采用荷兰 PEI 公司的 PHILIPS XL30 ESEM-FEG 环境扫描电镜(FESEM,200 kV)观察粒子的形貌和尺寸。用日本 Bruker D8FOCUS 多晶粉末 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析,其 X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,衍射角为 $10^\circ\sim 80^\circ$,管电流 40 mA,管电压 40 kV。采用日本 HITACHI 公司的 F-4500 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试,测量范围为 200~800 nm,扫描速率为 $1\ 200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.2 nm,用 Xe 灯作激发源。采用 BRUKER Vertex 70 红外光谱仪进行 FTIR 的分析,扫描范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.2 实验过程

WO_3 纳米颗粒的制备:将称取的 1 g CTAB(十六烷基三甲基溴化胺)溶解于 30 mL 水中,常温下用磁力搅拌机剧烈搅拌,使 CTAB 充分溶解,然后逐滴加入钨酸钠溶液和浓盐酸,再滴入浓盐酸和氨水用来调节 pH 值为 9,继续搅拌 4~5 h 后,将溶液静置陈化一定的时间,对所得产物进行洗涤、干燥。最后在 300 °C 的温度下,煅烧 2 h,即可得到结晶良

好的 WO₃ 纳米粉体。

WO₃/YF₃:Eu³⁺复合纳米材料的制备:取 0.1 g 上述制备好的 WO₃ 纳米颗粒分散于 3 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 Y(NO₃)₃、0.3 mL 0.2 mol·L⁻¹ Eu(NO₃)₃ 溶液和 32 mL 去离子水中,然后边搅拌边加入 3.5 mL NH₄F (0.6 mol·L⁻¹)溶液,75 ℃下,搅拌 2 h,最后离心、洗涤数次,60 ℃干燥,最后在 500 ℃的温度下,煅烧 2 h,得 WO₃/YF₃:Eu³⁺复合纳米材料。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了研究 WO₃ 核以及包覆后复合颗粒的结构和相组成,对其进行了 XRD 分析。由图 1a 可见,图中衍射峰的位置和相对强度与单斜晶的 WO₃(PDF No.83-0951) 标准谱非常吻合,并没有出现任何杂峰,在 2θ 分别为 24.2°、24.6°、28.2°处的 3 个衍射峰对应于单斜晶系 WO₃ 的(001)、(020)和(200)晶面,表明所合成的核样品为单斜晶的 WO₃。图中尖而强的衍射峰进一步表明该样品具有良好的结晶性。由图 1b 可见,衍射峰的数据与正交晶相的 YF₃(PDF No.70-1935)相对应,说明样品为结晶良好的 YF₃。图 1c 中,不仅可以看到单斜晶系 WO₃ 的衍射峰,并且在 2θ 为 16°左右有一个六方晶相 WO₃ 的特征峰,WO₃ 的晶体结构非常复杂,其结晶行为易受到制备方法、温度、pH 值等因素的影响,Vogt 等^[21]研究表明,WO₃ 的晶相随温度的转变过程为:三斜晶相(30 ℃)→单斜晶相(330 ℃)→正交晶相(740 ℃)→四方晶相。随着制备条件的变化表现出复杂性,当温度为 300 ℃之下时是单斜晶系,而包覆后煅烧的温度是 500 ℃,所以核 WO₃ 发生了相变。图 1c 中还可以清

晰地看出衍射峰的位置和相对强度与标准卡片(PDF No.70-1935)相对应的峰,说明复合物壳层为正交晶相的 YF₃。

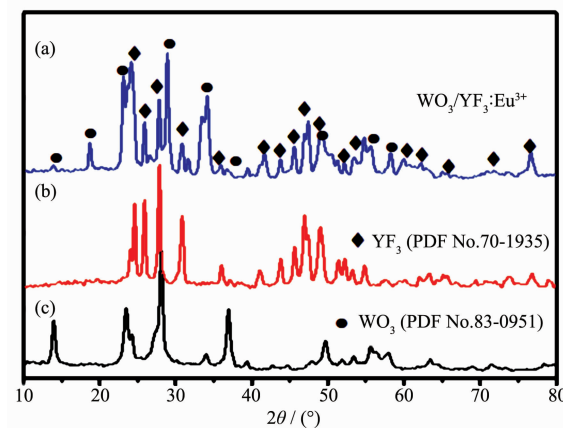


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

2.2 SEM 分析

为了更清晰地观察包覆层的厚度以及复合颗粒的形貌,对其进行了扫描电镜分析,如图 2 所示。由图 2a 的 SEM 照片可见,WO₃ 颗粒为不规则的片状结构和椭圆形,尺寸分布不均匀,表面光滑,存在团聚现象,粒径在 100~500 nm 范围。由图 2b 可见,WO₃/YF₃:Eu³⁺ 复合材料仍为不规则的片状结构和球形,并且清晰可见较多分散性较好,粒径均匀(尺寸为 10~50 nm) 的 YF₃:Eu³⁺ 纳米颗粒,其中部分 YF₃:Eu³⁺ 纳米颗粒沉积在片状 WO₃ 颗粒的表面。相比 WO₃ 颗粒,复合材料的表面粗糙,说明成功获得了 WO₃/YF₃:Eu³⁺ 复合材料。WO₃ 的形貌易受温度、pH、反应时间等因素的影响,有研究表明增加反应的 pH 值、延长反应时间、升高反应温度有利于合成粒

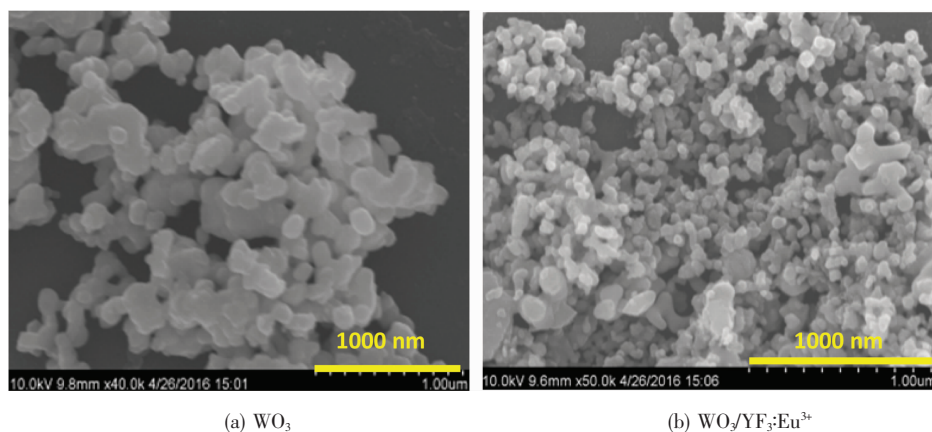
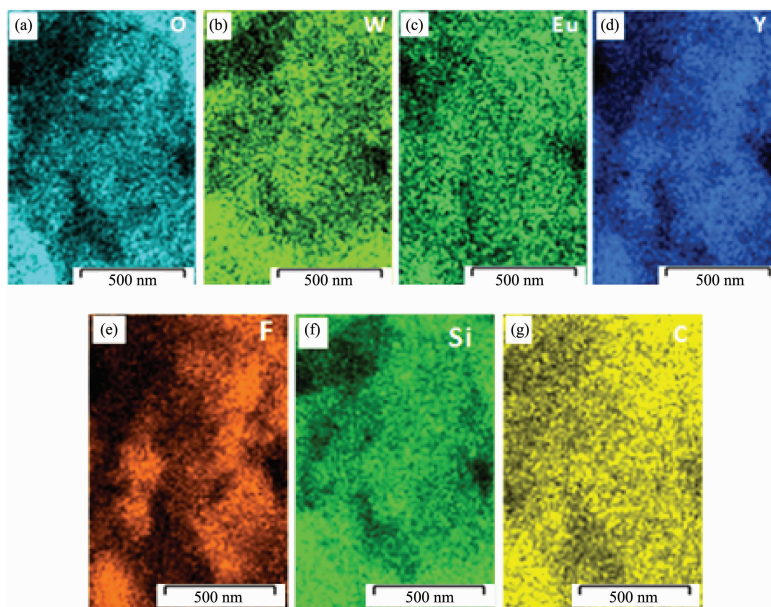


图 2 样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the samples

图 3 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米复合材料能量色散 X 射线(EDX)图谱Fig.3 Energy dispersive X-ray (EDX) spectra of $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites

径均匀的 WO_3 [22]。因此,通过控制实验条件,可制备粒径均匀、分散性好的 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米复合材料。为了进一步确认 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合材料的组成与结构,通过能量色散 X 射线(EDX)测试进行其元素分析,如图 3 所示。图 3(a~g)分别代表 O、W、Eu、Y、F、Si 和 C 元素的射线图。从图像可见样品中所有元素分布均匀,结果表明复合材料由 W、O、Y、F 和 Eu 元素组成。根据 EDX 分析、XRD 分析和扫描电镜分析,可以进一步确认成功获得了 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合材料。

2.3 红外光谱分析

图 4 给出了纯 WO_3 和 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的红外吸收光谱图。由图可见, WO_3 纳米颗粒在 $1\,590\text{ cm}^{-1}$

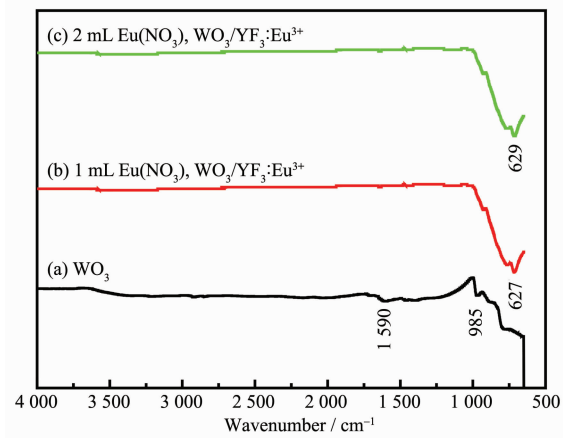


图 4 样品的红外吸收光谱图

Fig.4 FTIR spectra of the samples

处出现的振动吸收峰归因于 C-H 不对称面内弯曲振动峰,在 985 cm^{-1} 附近出现了钨酸钠与乙醇酯化反应键合 C-H 振动峰 [23], 627 cm^{-1} 处出现了 W-O-W 扩展振动产生的峰 [24]。在 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的图中均在 627 和 629 cm^{-1} 处出现了 W-O-W 扩展振动峰,但在其谱图中均未出现 YF_3 的明显吸收峰,因为氟化物在中红外区没有吸收峰 [25]。

2.4 荧光光谱分析

图 5 为 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 核壳结构纳米复合材料和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的激发光谱图和发射光谱图。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 397 nm 处的最强激发峰归因于 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 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ (318 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (364 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (385 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (418 nm) 以及 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (467 nm)。由发射光谱图 B 可见,当激发波长为 397 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 595 nm 处,为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁。 615 nm 处的发射峰为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射所致。 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米材料发射峰强度比纯 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒发射峰强度有所增强,这表明 WO_3 纳米粒子的引入对稀土 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光起到了增强作用。

当有外来辐射时, WO_3 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

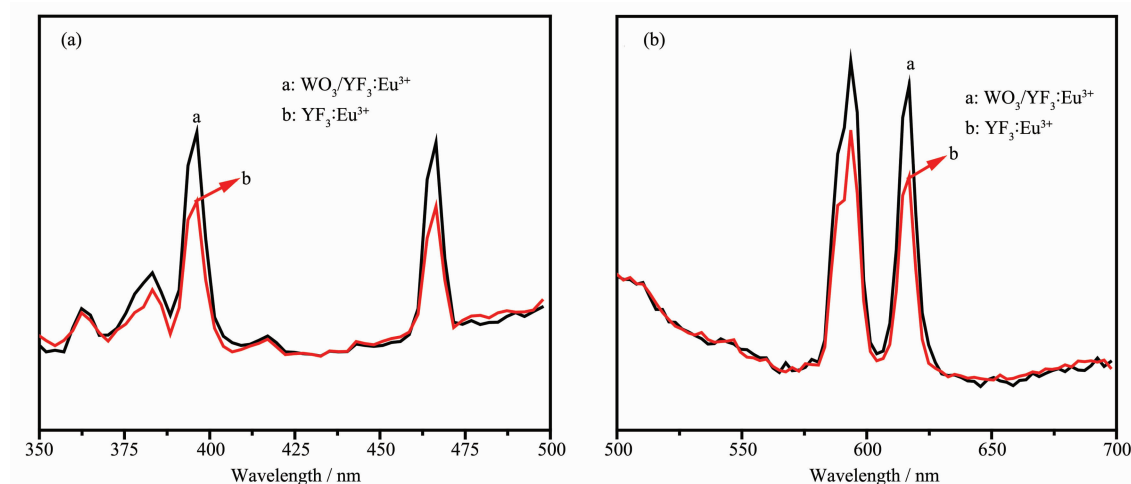


图 5 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) 和 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (b) 的激发光谱 (A) 和发射光谱图 (B)

Fig.5 Excitation spectra (A) and emission spectra (B) of $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (b)

外可见光的吸收,这是 WO_3 纳米粒子散射与吸收的共同作用的结果^[26-28]。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 WO_3 纳米粒子的局域电磁场的增强。局域电磁场的增强对 WO_3 增强 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光有作用^[29]。因此, WO_3 的非辐射跃迁,即 WO_3 等离子共振的吸收部分(非辐射)对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光的影响要大于其散射(辐射跃迁)对 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的影响,从而使其荧光增强。

3 结 论

采用沉淀法制备了氨基化的 WO_3 颗粒,并用直接沉淀法对 WO_3 颗粒进行了 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的包覆,成功制备了 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米材料。研究表明:片状 WO_3 颗粒表面沉积了部分分散性较好,粒径均匀(尺寸为 10~50 nm)的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒。 $\text{WO}_3/\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 复合纳米材料具有良好的发光性能,以 595 nm 附近的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁为最强发射峰,此复合纳米材料的发光强度比纯 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的有所增强,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提供了一定的实验依据,为以后寻找新型生物探针奠定了基础。

参考文献:

[1] Mirabello V, Calatayud D G, Arrowsmith R L, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2015**,**3**:5657-5672

[2] Escudero A, Carrillo-Carrión C, Zyuzin M V, et al. *Top. Curr. Chem.*, **2016**,**374**:48-55

[3] Cheng L, Wang C, Ma X X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,

23(3):272-280

[4] Tong L Z, Ding X F, Ren X Z, et al. *Dyes Pigm.*, **2015**,**113**: 117-120

[5] Yang C Q, Li A J, Guo W, et al. *Front. Mater. Sci.*, **2016**,**10** (1):38-44

[6] Zhao C Z, Kong X G, Liu X M, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(17): 8084-8089

[7] Ramasamy P, Chandra P, Rhee S W, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(18):8711-8717

[8] Wu T, Pan H Y, Chen R B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**689**: 107-113

[9] Peng H X, Cui B, Wang Y S, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2014**, **6**:1-6

[10] Peng H X, Cui B, Li G M, et al. *Mater. Sci. Eng. C*, **2015**, **46**:253-263

[11] Fu G L, Sanjay S T, Dou M W, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8** (10):5422-5427

[12] Liu N, Qin W P, Qin G S, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47** (27):7671-7673

[13] Zhang X, Li B, Jiang M M, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:1-5

[14] Tang J, Lu K, Zhang S, et al. *Opt. Mater.*, **2016**,**54**:160-164

[15] Liu B, Zhang X Y, Li C X, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**(25): 12560-12569

[16] Jadhav J, Biswas S. *Superlattice Microstruct.*, **2016**,**91**:8-21

[17] Mou J, Li P, Liu C B, et al. *Nanoscale*, **2015**,**11**(19):2275-2283

[18] Tan X J, Wang L Z, Yan X F, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**:2893-2896

[19] Bao T, Yin W Y, Zheng X P, et al. *Biomaterials*, **2016**,**76**: 11-24

[20] Ghosh S, Saha M, Paul S, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**(43):18284-18298

- [21] Vogt T, Woodward P, Hunter B, et al. *Solid State Chem.*, **1999**, **144**(1):228-231
- [22] Li C X, Yang J, Yang P P, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(13): 4317-4326
- [23] Liu C H, Wang H, Li X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**: 3546-3553
- [24] Gai S L, Yang P P, Li C X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**:1166-1172
- [25] Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**:4695-4700
- [26] FENG Yuan-Yuan(冯媛媛), YANG Xiao-Hong(杨晓红), ZUO Jia-Qi(左佳奇). *Journal of Functional Materials*(功能材料), **2015**, **46**(4):4096-4101
- [27] Youshimura M, Byrappa K. *Mater. Sci.*, **2008**, **43**:2085-2103
- [28] Jiao Z H, Wang X, Wang J M, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:365-367
- [29] FU Xiao-Ming(傅小明), YANG Zai-Zhi(杨在志), XU Yan(徐艳). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **2011**, **40**(1):242-246