

# 稀土上转换发光纳米材料的研究进展

陈志钢<sup>1</sup>, 宋岳林<sup>1</sup>, 田启威<sup>1</sup>, 胡俊青<sup>1</sup>, 李富友<sup>2</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;  
2. 复旦大学化学系, 上海 200433)

**摘要:**综述了水热合成、三氟乙酸稀土盐热分解和液相共沉淀法制备疏水稀土上转换发光纳米材料(UCNPs)的最新进展;随后介绍了5种将疏水UCNPs转化成生物兼容的UCNPs的表面修饰方法;最后介绍了笔者课题组在UCNPs生物应用方面的研究进展,主要包括DNA纳米传感器、生物成像和生物系统发电。

**关键词:**稀土上转换发光纳米材料;制备;表面功能化;生物应用

中图分类号:TQ422

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0027-05

## Research progress in rare earth up-converting nanophosphors

CHEN Zhi-gang<sup>1</sup>, SONG Yue-lin<sup>1</sup>, TIAN Qi-wei<sup>1</sup>, HU Jun-qing<sup>1</sup>, LI Fu-you<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The recent advances in the preparation methods including hydrothermal synthesis, thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors and solution-based co-precipitation for obtaining hydrophobic rare earth up-converting nanophosphors (UCNPs), are reviewed. Subsequently, five kinds of surface functionalization ways are summarized for converting hydrophobic UCNPs into biocompatible ones. At last, the research progress in their biological application for our group is introduced, including DNA nano-sensor, bio-imaging and bio-generator.

**Key words:** rare earth up-converting nanophosphors; preparation; surface functionalization; biological application

生命科学的飞速发展离不开新技术新方法的应用。目前人们对于细胞内外物质分析和检测以及疾病早期诊断有着浓厚的兴趣,许多研究人员一直致力于新分析技术的研究和开发。荧光标记作为一种非放射性的生物标记技术受到广泛重视,并取得迅速发展。目前用作发光标记物主要有3类材料:有机荧光材料、半导体量子点及稀土上转换发光纳米材料(UCNPs)。其中,UCNPs是一种通过镧系掺杂将近红外光转化成可见光的发光纳米材料<sup>[1]</sup>。

相对于有机染料和量子点而言,UCNPs作为新一代生物发光标记拥有许多优点,例如毒性小、化学稳定性高、光稳定性好、吸收和发射带很窄、寿命长。另外近红外激光作为其激发源也带来了许多优势,例如较深的光穿透深度、对生物组织几乎无损伤、生物组织不会发光(无背景荧光)等;这些特征导致它们拥有广阔的、光明的生物应用前景。UCNPs用于生物发光标记的前提是:①其尺寸较小并形貌可控;②发光效率较高;③表面有活性基团(如—COOH、—NH<sub>2</sub>或者—SH),具有水溶性。然而,尽管UCNPs的制备已有多年的研究历史,并取得了一

些重要的研究成果;但是相对于有机染料和量子点而言,它们在生物标记方面的应用研究还是较少的,目前还处于研究的初步阶段。本文介绍了UCNPs的制备方法、表面修饰及其生物应用的最新进展。

## 1 制备方法

稀土发光纳米材料的制备方法很多,目前共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法、燃烧法、喷雾热解法、气相沉积法等均被用于该类材料的制备。只要合理调控掺杂离子,这些合成手段都可扩展到制备UCNPs。然而,为了满足尺寸和形貌可控以及上转换发光效率高的要求,目前发展了一些有效的方法来制备UCNPs,主要有油酸或者亚油酸协助的水热合成法、三氟乙酸稀土盐热分解法、液相共沉淀法。

### 1.1 水热合成法

水热合成法是指在高温、高压条件下,以水溶液或水蒸气等流体为反应体系,进行水热反应来合成超微粉的一种方法。水热法合成UCNPs也引起了人们的高度重视。清华大学的李亚栋教授课题

收稿日期:2010-04-06

基金项目:新世纪优秀人才支持计划;国家自然科学基金(50872020和50902021);高等学校博士学科点专项科研基金(20090075120014);上海市晨光计划(09CG27);中央高校基本科研业务费专项资金和高等学校学科创新引智计划资助(111-2-04)

作者简介:陈志钢(1979-),男,博士,洪堡学者,从事纳米材料、生物器件和太阳能电池方面的研究,021-67792975, zgchen@dhu.edu.cn。

组<sup>[2-5]</sup>在这方面做出了突出贡献,他们先将稀土硝酸盐水溶液加入到油酸或者亚油酸、水、乙醇和氢氧化钠的微乳体系中,在搅拌条件下逐渐加入 NaF 的水溶液,然后转移至高压反应釜,调节反应温度和反应时间来控制纳米晶的形貌。他们利用这一方法制备了一系列尺寸可调的、不同形貌(球形、立方块、棒状)的 UCNPs。

Zhang 等<sup>[6]</sup>利用水热法合成出了 UCNPs(主要成分为 NaYF<sub>4</sub>)纳米棒、纳米管和花状纳米盘。发现当反应温度小于 160℃ 时,主要生成立方相 NaYF<sub>4</sub>( $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>);随着反应温度的升高和时间的延长, $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 溶解并重结晶成六方相 NaYF<sub>4</sub>( $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>),即由亚稳态的  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 过渡到稳态的  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>,这个过程是不可逆的。在  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 生成的过程中,可以通过调节 NaF 和 NaOH 浓度等反应参数来制备  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 纳米棒、纳米管和花状纳米盘<sup>[6]</sup>。

最近, Wang 等<sup>[1]</sup>研究了 Gd<sup>3+</sup> 掺杂浓度对 NaYF<sub>4</sub> 晶相和发光性能的影响。由于 Gd<sup>3+</sup> 离子极化半径比较大,因此  $\beta$  相比较稳定。而 Y<sup>3+</sup> 的离子极化半径相对较小,倾向于  $\alpha$  相;只有在比较苛刻的条件下,比如长时间高温水热条件才能生成  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>。在 NaYF<sub>4</sub> 晶体中引入 Gd<sup>3+</sup>,可以促使  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 的快速生成。同时,又因为上转换发光效率对晶相有很强的依赖性,因此也可以通过改变 Gd<sup>3+</sup> 的掺杂浓度来调节 UCNPs 的上转换发光效率。

## 1.2 三氟乙酸稀土盐热分解法

三氟乙酸稀土盐热分解法的典型过程为:先制

备各种三氟乙酸稀土盐,将它们添加到高沸点有机溶剂(油酸/1-十八烯、油酸/油胺、纯油胺等体系),氮气保护下升温到 250 ~ 340℃,使三氟乙酸稀土盐热分解生成稀土氟化物纳米材料;也可先将高沸点有机溶剂升温到 250 ~ 340℃,再注入三氟乙酸稀土盐溶液来热分解制备稀土氟化物纳米材料。

北京大学严纯华教授课题组首先利用这种方法制备了单分散的 LaF<sub>3</sub> 三角纳米盘<sup>[7]</sup>,随后通过改变有机溶剂的比例、温度、加热时间等条件,制备了各种形貌可控的、不同晶相的稀土发光材料<sup>[8]</sup>,并研究了这种方法的合成机理。他们认为,在不同的有机溶剂体系中,稀土离子的成核自由能是不同的,这直接决定了 UCNPs 的相结构。例如对于 Pr 和 Nd,在油酸/1-十八烯的热解体系中,成核自由能高于  $\alpha$ -NaREF<sub>4</sub> 的能垒,所以就很难形成  $\alpha$ -NaREF<sub>4</sub>,但是容易形成棒状的  $\beta$ -NaREF<sub>4</sub>;但是在油酸/油胺/1-十八烯的热解体系中,其成核自由能低于  $\alpha$ -NaREF<sub>4</sub> 的能垒,就可以形成  $\alpha$ -NaREF<sub>4</sub>。只要有油胺存在,所有稀土离子的成核自由能都比较低,可以同时形成  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> 和  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>,这 2 种晶相都比较稳定;但是在高温反应条件下更容易形成  $\beta$ -NaREF<sub>4</sub>。例如,新加坡国立大学(the National University of Singapore)的 Chow 教授课题组<sup>[9]</sup>就利用纯油胺体系,在 320℃ 的温度条件下,制备了晶相均一、发光效率较高、单分散的 UCNPs( $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er 和  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb/Tm)。Boyer<sup>[10]</sup>利用这种方法,也制备了形貌可控的 UCNPs。

(上接第 26 页)

- [13] Ben-Daniel R, Alster P, Neumann R. Selective aerobic oxidation of alcohols with a combination of a polyoxometalate and nitroxyl radical as catalysts[J]. J Org Chem, 2001, 66(25): 8650 - 8653.
- [14] Khenkin A M, Neumann R. Oxygen transfer from sulfoxides; Selective oxidation of alcohols catalyzed by polyoxomolybdates[J]. J Org Chem, 2002, 67(20): 7075 - 7079.
- [15] Barats D, Neumann R. Aerobic oxidation of primary aliphatic alcohols to aldehydes catalyzed by a Palladium(II) polyoxometalate catalyst[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2010, 352(2/3): 293 - 298.
- [16] Farhadi S, Afshari M, Maleki M, et al. Photocatalytic oxidation of primary and secondary benzylic alcohols to carbonyl compounds catalyzed by H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> under an O<sub>2</sub> atmosphere[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(49): 8483 - 8486.
- [17] Heravi M M, Zadsirjan V, Bakhtiari K, et al. Green and reusable heteropolyacid catalyzed oxidation of benzylic, allylic and aliphatic alcohols to carbonyl compounds[J]. Catal Commun, 2007, 8(3): 315 - 318.
- [18] Panchenko V N, Borbáth I, Timofeeva M N, et al. Amine-modified silica NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> (x = 0, 2, 3) as support for cobalt-substituted polyoxometalate TBA<sub>4</sub>HPW<sub>11</sub>CoO<sub>39</sub>; Effect of the nature of the support on the oxidation activity[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2010, 319(1/2): 119 - 125.
- [19] Yamaguchi K, Mizuno N. Heterogeneously catalyzed liquid-phase oxidation of alkanes and alcohols with molecular oxygen[J]. New J Chem, 2002, 26: 972 - 974.
- [20] 张轶, 吴静, 岳宏, 等. V-Mo-Mg/SiO<sub>2</sub> 负载型催化剂的制备及甲醇氧化制甲醛反应性能的研究[J]. 沈阳化工学院院报, 2008, 22(2): 116 - 118.
- [21] Wang F, Ueda W. Aerobic oxidation of alcohols over novel crystalline Mo-V-O oxide[J]. Appl Catal A: General, 2008, 346(1/2): 155 - 163.
- [22] Wang F, Ueda W. Selective oxidation of alcohols using novel crystalline Mo-V-O oxide as heterogeneous catalyst in liquid phase with molecular oxygen[J]. Catal Today, 2009, 144(3/4): 358 - 361.
- [23] 张腾云, 范洪波, 钟理. 超临界 CO<sub>2</sub> 中醇类的分子氧氧化[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1270 - 1275. ■

### 1.3 液相共沉淀法

沉淀法是将沉淀剂加入到混合金属盐溶液中,促使各组分均匀混合沉淀,然后经过过滤、洗涤、干燥,再在一定的温度和气氛下烧结而得到纳米发光粉。此法工艺易于控制,易工业化大规模生产。

Yi 等<sup>[11]</sup>利用共沉淀法将稀土离子和乙二胺四乙酸(EDTA)的混合物快速注入到 NaF 盐溶液中,产生 NaYF<sub>4</sub> 纳米晶沉淀。通过调节 EDTA 和稀土离子的摩尔比可使颗粒尺寸在 37 ~ 166 nm 调控。在近红外光激发下,所获得的 NaYF<sub>4</sub> 纳米晶只能发出很微弱的上转换荧光,但是经过 400 ~ 600℃ 的退火处理之后,发光强度提高了约 40 倍。经过 600℃ 的退火之后,NaYF<sub>4</sub> 纳米晶的上转换发光最强,但是它们会团聚在一起。而在 400℃ 退火后,NaYF<sub>4</sub> 纳米晶的颗粒尺寸和退火前的一样。

另外,Heer 等<sup>[12-13]</sup>和 Zeng<sup>[14]</sup>等课题组用高温液相沉淀法合成了 NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er(Tm)、LuPO<sub>4</sub>: Yb/Tm 和 YbPO<sub>4</sub>: Er 纳米晶,这些 UCNP 形貌均匀,尺寸可控,表面都有疏水的长链配体。

## 2 表面修饰

虽然 UCNP 的制备方法很多,但是所获得的 UCNP 的表面通常为疏水的有机配体(例如油酸),长的烷基链指向外层,导致它们不能溶于水,也难以与生物分子连接。所以,应该发展一些表面修饰的方法来将疏水的 UCNP 转化成水溶性的、表面含有活性基团(例如—COOH、—NH<sub>2</sub> 或者—SH)的 UCNP。目前常用的表面修饰方法主要有 5 种: SiO<sub>2</sub> 包裹法、配体交换法、聚合物包覆法、静电层层自组合法和配体氧化法。

SiO<sub>2</sub> 包裹法是采用 SiO<sub>2</sub> 包裹 UCNP,这种方法比较成熟,应用广泛。新加坡国立大学的 Zhang 等<sup>[15-17]</sup>较早开展这方面的工作,成功地制备了 SiO<sub>2</sub> 包裹的 UCNP( $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er/Tm), UCNP 尺寸分布均匀,颗粒间没有团聚现象,基本上每个 SiO<sub>2</sub> 壳内只有一个纳米颗粒。这种方法对工艺的要求较高,难以精确控制包裹层的厚度或者形貌。

配体交换法是通过配体交换的方式制备亲水性的 UCNP,这类方法主要采用配位能力较强、多功能的有机配体来取代 UCNP 表面配位能力较弱、疏水的有机配体。Chow 课题组<sup>[9]</sup>利用两端为羧酸的聚乙二醇取代 UCNP 表面的油酸配体,制备了亲水性的、羧酸功能化的 UCNP,配体上自由的羧酸可用于连接生物分子。但是这种方法的交换效率很难

确定。

聚合物包覆法是利用两亲性的聚合物疏水端和 UCNP 表面的疏水配体之间的范德华力,再加上亲水端的亲水作用,形成一个疏水/亲水的有机核-壳结构。这样既解决了水溶性和官能团的问题,又可以减弱水对 UCNP 的荧光淬灭效应。例如,Chow 课题组<sup>[18]</sup>将商用的聚丙烯酸经过 25% 的辛胺和 40% 的异丙胺改性后,包覆在疏水的 UCNP 表面,制备了具有疏水/亲水的有机核-壳结构的 UCNP。这种方法工艺相对比较复杂。

静电层层自组合法首先在疏水的 UCNP 表面吸附一层带电的聚合物,然后再将其加入带异种电荷的聚合物溶液,这样 2 类聚合物因带有异种电荷就互相吸引。如此依次吸附,2 种聚合物就可以在 UCNP 的表面交替组装成有机壳层。通过改变吸附层数可以调控有机壳层厚度,从而优化 UCNP 在水溶液中的稳定性和生物体内的兼容性。李亚栋教授课题组<sup>[19]</sup>先在 UCNP 表面吸附一层带有铵基盐酸盐基团的 PAH,然后将其加入带有磺酸钠基团的 PSS 聚合物溶液,由于铵根离子带正电,磺酸根离子带负电荷,2 种高聚物通过静电作用相互吸引。这种方法操作步骤繁琐,不易控制。

配体氧化法是笔者课题组发展的一种新型表面修饰方法<sup>[20]</sup>。笔者利用 Lemieux-von Rudloff 试剂(KMnO<sub>4</sub> + NaIO<sub>4</sub> 水溶液)将 UCNP 表面的油酸配体氧化成壬二酸配体,就可得到亲水性的、羧酸功能化的 UCNP,如图 1 所示。氧化过程对 UCNP 的形貌、晶相、组成和发光性能没有明显的负面作用。FTIR 和 NMR 测试结果表明,UCNP 表面产生了大量羧酸基团。羧酸基团的存在不仅使 UCNP 具有良好的水溶性,而且可以和许多生物分子例如链亲和素直接偶联。这种方法适用于本身不会被氧化、但是表面配体含有碳碳不饱和键的纳米材料,例如表面有油酸或者亚油酸的稀土纳米材料。

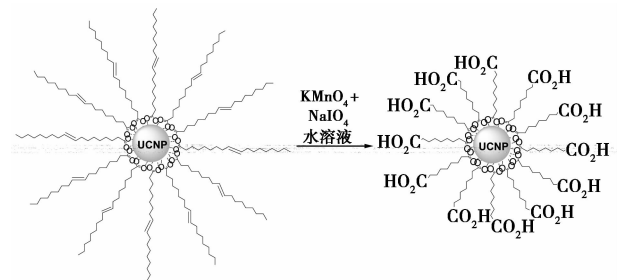


图 1 氧化法制备亲水的、羧酸功能化的 UCNP 的机理图<sup>[20]</sup>

### 3 生物应用

早期的研究中,人们将大颗粒的(几百纳米)稀土上转换发光材料用于免疫组化、人绒毛膜促性激素的免疫层析图谱分析和用于体外核酸分析<sup>[21-23]</sup>。随后, Lim 等将 150 nm 的稀土上转换发光材料用于线虫的培养,并对线虫的肠做了扫描电镜成像分析<sup>[24]</sup>。但是值得说明的是,这些稀土发光材料的尺寸比较大,没有合适的表面官能团,导致它们并不太适用于细胞和动物成像。

近5年,人们合成了一些尺寸较小、形貌可控的 UCNP<sub>s</sub>,初步研究了它们的生物应用,包括 DNA 传感以及细胞和老鼠成像等。下面主要介绍笔者课题组在 DNA 纳米传感器、生物成像以及生物系统发电机这3类 UCNP<sub>s</sub> 应用方面的研究进展。

#### 3.1 DNA 纳米传感器

笔者课题组通过形成酰胺键将链亲合素(streptavidin)连接在羧酸功能化的 UCNP<sub>s</sub>(成分为 NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er) 表面,再利用这种 UCNP<sub>s</sub> 构建了一种高度灵敏的 DNA 纳米传感器<sup>[20]</sup>。这种 DNA 纳米传感器的设计原理见图2,利用2个短的 DNA 序列来捕捉一个长的目标 DNA 序列。2个短的 DNA 序列中,一个为含有生物素(biotin)的捕捉 DNA 序列,它通过生物素与链亲合素之间的特异性作用而连接在链亲合素功能化的 UCNP<sub>s</sub> 上;另一个为含有染料 TAMRA 的报告 DNA 序列,染料 TAMRA 的吸收谱与 UCNP<sub>s</sub> 的发射谱中绿色带重叠,其发射峰大约位于 580 nm 处。

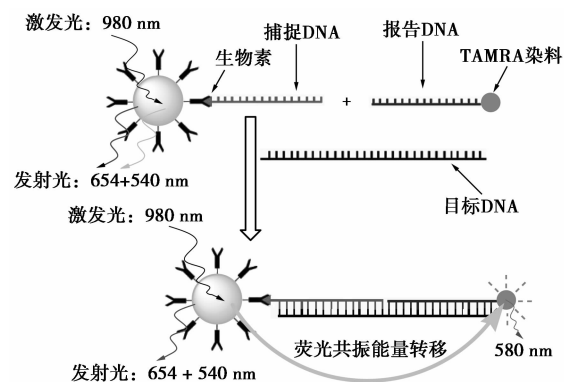


图2 UCNP<sub>s</sub> 基 DNA 传感器的设计原理<sup>[20]</sup>

在 streptavidin 功能化的 UCNP<sub>s</sub>、捕捉 DNA 和报告 DNA 的混合物溶液中,当采用 980 nm 连续激光器作为激发源时,仅能观察到 UCNP<sub>s</sub> 的发光信号,说明了 UCNP<sub>s</sub> 与报告 DNA 之间的距离较远,不能发生有效的荧光共振能量转移。当在以上混合物溶

液中缓慢加入目标 DNA 后,同样以 980 nm 连续激光器作为激发源,可以观察到一个位于约 580 nm 处的宽发射峰逐渐出现,对应于 TAMRA 的发射,同时 UCNP<sub>s</sub> 的绿色发射峰强度逐渐下降。以上现象说明发生了有效的荧光共振能量转移,这是因为 DNA 之间的组装促使了 UCNP<sub>s</sub>(能量给体)与 TAMRA(能量受体)之间接近,由于 TAMRA 的吸收谱与 UCNP<sub>s</sub> 的发射谱中绿色带重叠,UCNP<sub>s</sub> 的绿色发射能量就会被 TAMRA 吸收,随后 TAMRA 发光(约 580 nm 处的宽发射峰)。另外发现在测量的浓度范围(10~50 nm)内,目标 DNA 的浓度与发光峰的强度比( $I_{580}/I_{540}$  或者  $I_{540}/I_{654}$ )存在线性关系,由于这里测量的目标 DNA 浓度极低,说明了这个 DNA 传感器拥有极高的灵敏度。这么高的灵敏度应该归因于在 980 nm 激光器激发下,没有任何背景荧光,仅有 UCNP<sub>s</sub> 能够发光。

#### 3.2 生物成像

笔者课题组首先将叶酸(FA)连接在一种表面有胺基的 UCNP<sub>s</sub> 上,随后将2种癌细胞分别放在含 67 μg/mL UCNP<sub>s</sub>-FA 的培养液中 37℃ 孵育 1 h,这2种癌细胞是叶酸受体表达阳性 FR(+) 的宫颈癌(HeLa)细胞及叶酸受体表达阴性 FR(-) 的人乳腺癌(MCF-7)细胞<sup>[25]</sup>。当使用 980 nm 连续激光作为激发源时,可以观察到来自 HeLa 细胞区域的绿色和红色发光,光谱扫描分析表明这种发光来源于 UCNP<sub>s</sub> 的发光。HeLa 细胞的明场照片能与荧光照片很好地重叠在一起,UCNP<sub>s</sub> 主要分布在细胞膜区域。这是因为 HeLa 细胞与 UCNP<sub>s</sub> 表面的叶酸具有强特异性作用。相反,同样条件孵育的 MCF-7 细胞呈现极弱的荧光,这是因为 MCF-7 细胞与 UCNP<sub>s</sub> 表面的叶酸具有很弱的相互作用,因此只有极少量的 UCNP<sub>s</sub> 吸附在表面。

值得注意的是,当用 980 nm 激光激发 HeLa 细胞时,仅观察到 UCNP<sub>s</sub> 的发光,并没有收集到生物样品自发荧光。UCNP<sub>s</sub> 的上转换发光信号强度大于 4 095,但是细胞核区的发光趋近于 0。这是因为生物组织在 980 nm 处的吸收极小,不会通过近红外光激发产生荧光发射。因此,采用 UCNP<sub>s</sub> 作为发光标记能完全消除生物体系自发荧光的干扰,同时也能避免其他染料的串色,拥有极高的灵敏度。

#### 3.3 生物系统发电机

用于激发 UCNP<sub>s</sub> 的近红外光(例如 980 nm 激光)具有较好的生物穿透性,对生物组织没有破坏作用,因此进入生物体内的近红外光作为一种驱动能

源拥有非常光明的发电前景。笔者在传统的染料敏化纳米晶太阳能电池内引入 UCNP (Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub>:Yb,Er 纳米棒) 薄膜, 组装了一种 980 nm 激光驱动的纳米发电机(980 LDG), 如图 3 所示<sup>[26]</sup>。在功率为 1 W 的 980 nm 激光激发下, 电池内部的 UCNP 薄膜吸收 980 nm 激光并发射出可见光; 可见光再被染料吸收, 处于激发态的染料将电子注入 TiO<sub>2</sub> 导带从而导致电荷分离。该电池产生的开路电压为 0.60 V, 短路电流为 1.50 mA, 最大输出功率为 0.47 mW。重要的是, 在 1~6 mm 厚的生物组织覆盖下, 该 980 LDG 的最大输出功率依然能够达到 0.28~0.02 mW, 足够驱动许多纳米生物器件。因而这类 980 LDG 具有为纳米生物器件供电的光明应用前景。

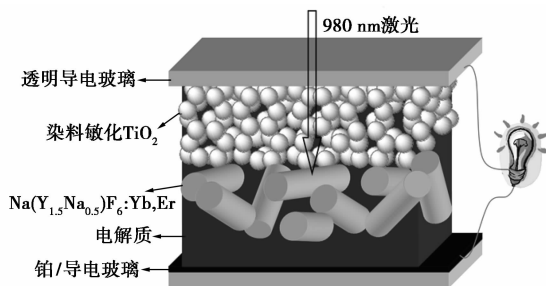


图 3 面向生物系统的 980 nm 激光驱动发电机<sup>[26]</sup>

#### 4 结论及展望

作为新一代生物发光标记材料, UCNP 展现了许多优点, 例如毒性小、化学稳定性高、光稳定性好、光穿透能力强、无背景荧光等。人们发展了多种方法, 例如水热合成法、三氟乙酸稀土盐热分解法和液相共沉淀法来制备疏水的 UCNP, 再发展了 5 种表面修饰的方法将疏水的 UCNP 转化成亲水的、表面有活性基团的 UCNP, 这些 UCNP 在 DNA 传感、生物成像以及生物系统发电等领域展现了很好的应用前景。

目前, UCNP 的生物应用还处在研究的初步阶段, 用于临床试验之前还存在许多问题需要解决。例如, 要进一步发展 UCNP 的可控合成和表面改性方法, 以期得到生物兼容性更好、发光效率更高的 UCNP; 要研究和分析 UCNP 对细胞和活体组织的毒性以及在活体内的代谢情况。

#### 参考文献

[1] Wang F, Han Y, Liu X G, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463 (7284): 1061 - 1065.

- [2] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. *Nature*, 2005, 437 (7055): 121 - 124.
- [3] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45 (17): 6661 - 6665.
- [4] Wang L Y, Li Y D. Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub> Single-crystal nanorods as multicolor luminescent materials [J]. *Nano Lett*, 2006, 6 (8): 1645 - 1649.
- [5] Wang L Y, Li Y D. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(4): 727 - 734.
- [6] Zhang F, Wan Y, Yu T, *et al.* Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46 (42): 7976 - 7979.
- [7] Zhang Y W, Sun X, Si R, *et al.* Single-crystalline and monodisperse LaF<sub>3</sub> triangular nanoplates from a single-source precursor [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (10): 3260 - 3261.
- [8] Mai H X, Zhang Y W, Si R, *et al.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (19): 6426 - 6436.
- [9] Yi G S, Chow G M. Synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er and NaYF<sub>4</sub>: Yb, Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence [J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16 (18): 2324 - 2329.
- [10] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A, *et al.* Synthesis of colloidal up-converting NaYF<sub>4</sub> nanocrystals doped with Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> via thermal decomposition of Lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (23): 7444 - 7445.
- [11] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, *et al.* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors [J]. *Nano Lett*, 2004, 4 (11): 2191 - 2196.
- [12] Heer S, Kömpe K, Güdel H U, *et al.* Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Adv Mater*, 2004, 16 (23/24): 2102 - 2105.
- [13] Heer S, Lehmann O, Haase M, *et al.* Blue, green, and red upconversion emission from Lanthanide-doped LuPO<sub>4</sub> and YbPO<sub>4</sub> nanocrystals in a transparent colloidal solution [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42 (27): 3179 - 3182.
- [14] Zeng J H, Su J, Li Z H, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er<sup>3+</sup> phosphors of controlled size and morphology [J]. *Adv Mater*, 2005, 17 (17): 2119 - 2123.
- [15] Li Z Q, Zhang Y. Monodisperse silica-coated polyvinylpyrrolidone/NaYF<sub>4</sub> nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence emission [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7732 - 7735.
- [16] Li Z Q, Zhang Y, Jiang S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2008, 20 (1): 4765 - 4769.

$\text{Mn}_x/\text{K}_{0.9}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$  催化剂。通过实验确定最佳的  $x$  值,然后通过调节 K/Cu 摩尔比,得到  $\text{K}_y/\text{Mn}_x/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$  催化剂。

## 1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 使用德国 Bruker 公司 D8 Advance 衍射仪检测;环境扫描电镜 (ESEM) 使用荷兰 FEI 公司 Quanta-200 型;比表面分析 (BET) 用 Bel Japan 公司 BelsorpII 比表面测定仪;TGA 在北京光学仪器厂 WCT-1 型热重分析仪上测定。

## 1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在固定床管式反应器中进行,催化剂用量为 2.5 mL,反应管内径 24 mm,热电偶套管外径为 5 mm。甲苯由微量进样泵 (2ZB-1L10,北京卫星制造厂) 进样,进样速率为 2 mL/h。纯氧为氧化剂,总气体流速 500 mL/min,空速 12 000/h。产物采用 SP-502 型气相色谱仪进行在线分析,TCD 检测器,碳分子筛填充柱用来分离  $\text{O}_2$ 、CO 和  $\text{CO}_2$ 。甲苯深度氧化燃烧的产物是  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,由生成的  $\text{CO}_2$  量计算甲苯转化率,作为催化剂的活性评价参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mn 和 K 含量的影响

图 1 为 Mn 含量对催化剂活性的影响。与不添加锰元素的催化剂相比,Mn 元素的掺入对甲苯的深度氧化燃烧能力具有显著的促进作用。当 Mn/Cu 摩尔比为 0.6 时,催化剂活性达到最大,在 400℃ 时甲苯的转化率为 86.6%;但当 Mn 含量进一步提

高,催化活性反而会下降。这可能是锰含量增多后,覆盖了部分活性中心,致使催化剂活性下降。

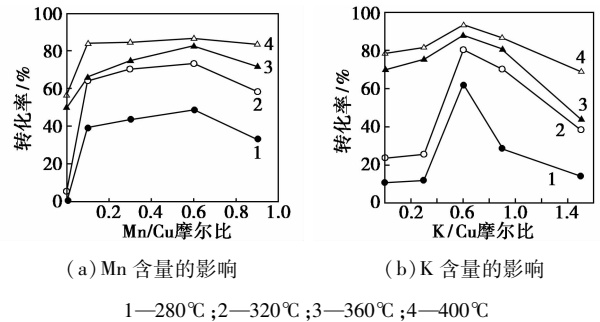


图 1 Mn 和 K 含量对催化剂活性的影响

K 元素具有调节电子转移能力的功能,能增强催化剂的还原性和对挥发性有机物 (VOCs) 的催化活性<sup>[9]</sup>。从图 1 中看出,K 元素对催化剂活性的影响也比较明显。随着催化剂中 K 元素含量的增加,甲苯的深度氧化燃烧能力也提高,当 K/Cu 摩尔比为 0.6 时,催化剂的活性达到最大,在 400℃ 时甲苯的转化率为 93.44%;进一步增加 K 元素的含量,则会降低催化剂的活性。

按文献[8-10]的方法制备比较催化剂,在本文实验条件下将所制备的  $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$  催化剂与文献[8-10]中的催化剂进行了性能比较,在 400℃ 时  $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$  的活性与文献[8]报道的催化剂活性较为接近,明显高于文献[9-10]中的催化剂活性。但在  $\text{K}_{0.6}/\text{Mn}_{0.6}/\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}/\text{Y}$  催化剂中 Mn、Cu 等活性组分含量仅为文献[8]报道的无载体催化剂活性组分含量的 1/3。本文制备的催化剂表现出的较高催化活性,与 K 元素

(上接第 31 页)

- [17] Jalil R A, Zhang Y. Biocompatibility of silica coated  $\text{NaYF}_4$  upconversion fluorescent nanocrystals [J]. *Biomaterials*, 2008, 29 (30): 4122-4128.
- [18] Yi G S, Chow G M. Water-soluble  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Er} (\text{Tm})/\text{NaYF}_4$  polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem Mater*, 2007, 19 (3): 341-343.
- [19] Wang L Y, Yan R X, Huo Z Y, et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44 (37): 6054-6057.
- [20] Chen Z G, Chen H L, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (10): 3023-3029.
- [21] Corstjens P, Zuiderwijk M, Brink A, et al. Use of up-converting phosphor reporters in lateral-flow assays to detect specific nucleic acid sequences: A rapid, sensitive DNA test to identify human papillomavirus type 16 infection [J]. *Clin Chem*, 2001, 47 (10): 1885-1893.
- [22] Corstjens P, Zuiderwijk M, Nilsson M, et al. Lateral-flow and up-converting phosphor reporters to detect single-stranded nucleic acids in a sandwich-hybridization assay [J]. *Anal Biochem*, 2003, 312 (2): 191-200.
- [23] Zhang P, Rogelj S, Nguyen K, et al. Design of a highly sensitive and specific nucleotide sensor based on photon upconverting particles [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (38): 12410-12411.
- [24] Lim S F, Riehn R, Ryu W S, et al. In vivo and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in caenorhabditis elegans [J]. *Nano Lett*, 2006, 6 (2): 169-174.
- [25] Xiong L Q, Chen Z G, Yu M X, et al. Synthesis, characterization, and in vivo targeted imaging of amine-functionalized rare-earth up-converting nanophosphors [J]. *Biomaterials*, 2009, 30 (29): 5592-5600.
- [26] Chen Z G, Zhang L S, Sun Y G, et al. 980-nm Laser-driven photovoltaic cells based on rare-earth up-converting phosphors for biomedical applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19 (23): 3815-3820. ■