

Preparation and Luminescent Properties of Eu^{3+} Doped Nano-Hydroxyapatite

Zhi-wei Bao, Rui-xue Sun, Ke-zheng Chen*

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, China

Email: deariori@163.com, kchen@qust.edu.cn

Abstract: Hydroxyapatite nanoparticles doped with Eu^{3+} (Eu:HAP) were successfully prepared by co-precipitation method through using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template at room temperature. The structure, morphology and luminescent properties were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) spectra. The results reveal that the obtained Eu:HAP has a hexagonal lattice structure and exhibit rod-like morphology with the particle size of about 20 nm in width and 40 nm in length. The photoluminescence intensities of Eu:HAP can be changed by altering the doping concentration of Eu^{3+} , and reached a maximum at the concentration of 4mol% to Ca^{2+} . Moreover, the yellow and orange emission bands with the peaks at 594 nm and 617 nm were observed with ultraviolet excitation.

Keywords: Eu^{3+} ; hydroxyapatite; doped; luminescent

Eu^{3+} 掺杂纳米羟基磷灰石的制备及其荧光特性

鲍志伟, 孙瑞雪, 陈克正*

青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛, 中国, 266042

Email: deariori@163.com, kchen@qust.edu.cn

摘要: 以 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, CTAB 为表面活性剂, 在室温下采用共沉淀法合成了 Eu^{3+} 掺杂的纳米羟基磷灰石 (Eu:HAP)。通过透射电子显微镜 (TEM)、X-射线粉末衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光光谱仪等现代测试技术对所得样品的结构、形貌以及光学性能进行了表征。结果表明: 产物晶体结构属于六方晶系, 呈短棒状; 所得样品的发光强度随掺杂 Eu^{3+} 浓度的不同而改变, 当 Eu^{3+} 浓度为 4mol% 时发光强度最强。样品在紫外线照射后发射黄橙光, 发光峰位于 594nm 和 617nm 处。

关键词: Eu^{3+} ; 羟基磷灰石; 掺杂; 荧光

1 引言

羟基磷灰石简称 HAP, 化学分子式是 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 具有优良的生物相容性和生物活性, 是人体和动物骨骼的重要无机成分^[1-5]。近年来研究表明, HAP 的许多特性与其粒径大小密切相关。当粒径在 1 到 100nm 之间时, HAP 纳米粒子与普通的 HAP 相比具有溶解度高、表面能大、吸附性强、生物活性好等优点, 具备了药物载体的基本要求^[6,7]。除此之外, 武汉理工大学的李世普教授及其课题组的研究发现, HAP 纳米粒子能够抑制癌细胞的生长, 而对正常的细胞没有副作用, 这为制备新一代抗癌药物提供了新的途径^[8,9]。

功能性 HAP 纳米粒子的制备及其在医学方面的应

用研究已经取得了一定的成果, 但是单一的 HAP 纳米粒子进入生物体内后本身可供分析的性质较弱, 需要借助外来的标记物获得可测量的信号^[10-12]。近年来, 运用荧光材料作为标记物已经取得了一定的进展。目前可用作生物标记的材料有: 具有光学活性的金属纳米粒子、有机荧光材料、发光量子点以及纳米复合材料四种。发光标记检测的灵敏度很大程度上取决于标记物的发光强度^[13-16]。本文通过掺杂 Eu^{3+} 获得纳米复合材料并通过改变 Eu^{3+} 的掺杂浓度来检验其对发光强度的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

磷酸氢二铵, 天津博迪化工有限公司; 硝酸钙, 天津博迪化工有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵, 津

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目(J09LC13)

市博迪化工有限公司；氢氧化钠，天津博迪化工有限公司；浓硝酸，烟台三合化学试剂有限公司；乙醇，烟台三合化学试剂有限公司；氧化锆，山东鱼台清达精细化工厂。以上均为分析纯。实验用水均为二次去离子水。

JEOL-2000EX 型透射电子显微镜，日本电子公司；Rigaku D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪，日本理学公司；JSM-6700F 型扫描电子显微镜，日本电子公司；F-4600 型荧光光谱仪，日本日立公司。

2.2 实验方法

将 Eu_2O_3 粉末溶于稀硝酸配成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，蒸发掉过量的硝酸至糊状，加水配成 0.02mol/L 的硝酸铕溶液。按 $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{P}$ 原子比为 1.667 分别称量 4.8798g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5826g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 并配成 50ml 溶液，加入 2gCTAB 做表面活性剂，充分溶解。按 Eu^{3+} 和 Ca^{2+} 的摩尔百分比 (mol%) 量取一定量 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中，混合均匀，再用 2mol/LNaOH 分别调节 pH 至 11。再将配好的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液慢慢滴加到上述溶液中，在室温下磁力搅拌 24h。洗涤、干燥并在 500℃ 下煅烧 5h，冷却得到样品。

3 结果与讨论

3.1 TEM 表征

取少量样品分散于无水乙醇中，超声分散 20 分钟，利用透射电镜观测其形貌。

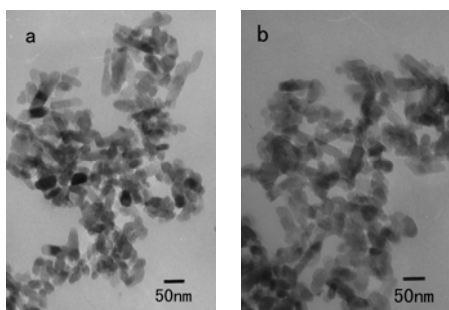


Fig.1 TEM micrographs of Eu:HAP doped 4mol% Eu^{3+} (a), Eu:HAP doped 10mol% Eu^{3+}

图 1 Eu:HAP 的透射电子显微镜照片
(a)掺杂 4 mol% Eu^{3+} ; (b)掺杂 10 mol% Eu^{3+}

图 1a 是掺杂 4mol% Eu^{3+} 时所得样品的 TEM 图片，图 1b 是掺杂 10mol% Eu^{3+} 时所得样品的 TEM 图片。从

图中可以看出掺杂不同含量 Eu^{3+} 所得样品均呈短棒状。本实验 CTAB 的浓度比较大，当反应浓度超过十倍临界胶团浓度 (cmc) 时，胶团一般是非球状的，而呈棒状结构^[17]。从图中可以看出所得样品长约为 40nm，直径约 20nm，长径比为 2，分布比较均匀。

3.2 Eu^{3+} 掺杂 Eu:HAP 的物相分析

3.2.1 XRD 分析

图 2 所示分别是掺杂 0mol%、4mol%、10mol% Eu^{3+} 所得 Eu:HAP 的 XRD 图谱以及 HAP 标准卡片。从图 2a 中可以看出纯 HAP 的衍射峰与六方晶系 HAP 标准 JCPDS 卡片 (No.09-0432) 中的数据吻合 (图 2d)。从掺杂 4mol% Eu^{3+} (图 2b) 以及 10mol% Eu^{3+} (图 2c) 的谱图中可以看出羟基磷灰石的特征峰依然很明显，而且没有出现杂峰，结晶性相对较好。峰的强度稍有变化，但是没有明显 Eu^{3+} 掺杂的峰出现。

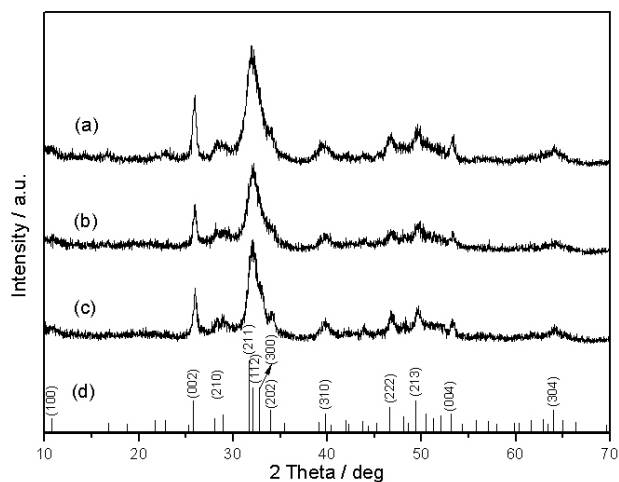


Fig.2 X-ray diffraction patterns of pure HAP (a), Eu:HAP doped 4 mol% Eu^{3+} (b), Eu:HAP doped 10mol% Eu^{3+} (c), and the standard data for hydroxyapatite (JCPDS No. 09-0432) (d)

图 2 X-射线衍射图 (a) 纯 HAP; (b) 掺杂 4 mol% Eu^{3+} ; (c) 掺杂 10mol% Eu^{3+} ; (d) HAP 标准卡片 (JCPDS No.09-0432)

3.2.2 能谱分析

为了验证 Eu^{3+} 是否成功掺杂到 HAP 中，我们对掺杂 4mol% Eu^{3+} 所得的 Eu:HAP 进行了 EDS 分析，结果如图 3 所示。图中出现了多处 Eu^{3+} 比较明显的峰，从而证明 Eu^{3+} 已经成功掺杂到 HAP 中。

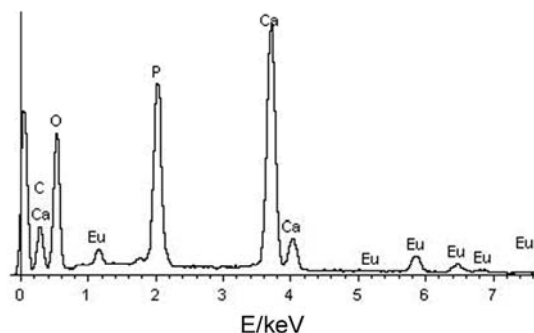


Fig.3 EDS of Eu:HAP doped 4mol% Eu^{3+}
图 3 4 mol% Eu^{3+} 掺杂 Eu:HAP 的能谱分析

3.3 激发和发射光谱

图 4 为 Eu:HAP 的激发光谱(监测波长为 617nm)。从图 4 可以看出, 波长在 360nm~420nm 的光都可以有效激发样品使其发射黄橙光。激发峰比较丰富, 峰强也比较强。几个激发峰的位置分别位于 362nm、382nm、393nm 以及 411nm 处, 其中 393nm 的峰最强。

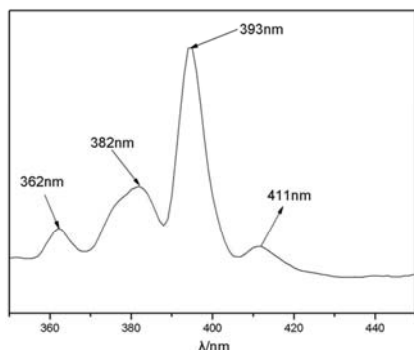


Fig.4 Excitation spectrum of Eu:HAP
图 4 Eu:HAP 的激发光谱

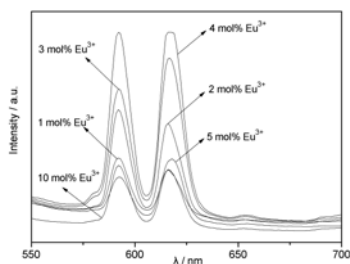


Fig.5 Emission spectrums of Eu:HAP
图 5 Eu:HAP 的发射光谱

图 5 为 Eu^{3+} 掺杂得到 Eu:HAP 的发射光谱(照射光波长为 393nm)。样品主要出现了 2 个发射带。从图中可以看出主要的 2 个发光峰位置分别位于 594nm、617nm 附近, 发光颜色为黄橙光。其中 594nm 处, 是 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁, 属于磁偶极跃迁。617nm 处是 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁, 属于强迫电偶极子跃迁。从图中我们可以看出随着 Eu^{3+} 含量的增加(从 1mol% 增加到 4mol%), 所得 Eu:HAP 的发光强度不断增加, 当 Eu^{3+} 含量达到 4mol% 以后发光强度又开始下降, Eu^{3+} 含量到达 10mol% 以上发光强度大大减弱, 这是由于产生发光猝灭的原因。当 Eu^{3+} 含量为 4mol% 时, 在 594nm 以及 617nm 附近发光强度都是最强的。

4 结论

(1) 通过简单的共沉淀法得到了 Eu^{3+} 掺杂的短棒状纳米羟基磷灰石(Eu:HAP), 通过 JCPDS 卡片可知所得产物为六方晶系;

(2) 纳米 Eu:HAP 的发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂量的增减而改变;

(3) 确定了本实验过程中 Eu^{3+} 掺杂量为 4 mol% 时, 所得样品的荧光强度最强, 用紫外激发时发光峰位于 594nm 和 617nm 处。

References (参考文献)

- [1] Cao Xinde, Harris Willie. Carbonate and Magnesium Interactive Effect on Calcium Phosphate Precipitation [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(2): 436-442.
- [2] Laurencin Danielle, Wong Alan, Hanna John V, et al. A High-Resolution ^{43}Ca Solid-State NMR Study of the Calcium Sites of Hydroxyapatite [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(8): 2412-2413.
- [3] Liu Bing, Wang Deping, Huang Wenhui, et al. Fabrication of nanocomposite particles with superparamagnetic and luminescent functionalities [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 2904-2911.
- [4] Mori Kohsuke, Kanai Satoko, Hara Takayoshi, et al. Development of zirconium-Hydroxyapatite-Encapsulated Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocrystallites as an Efficient Oxidation Catalyst by Molecular Oxygen [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(6): 1249-1256.
- [5] Park Sang Jae, Duncan Timothy V, Sanchez Gaytan Brenda L, Park So-Jung. Bifunctional Nanostructures Composed of Fluorescent Core and Metal Shell Subdomains with Controllable Geometry [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(30): 11205-11210.
- [6] Peld Merike, Tõnsuaadu Kaia, Bender Villem. Sorption and Desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions in Apatite-Aqueous Systems [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(21): 5626-5631.
- [7] Yang Chun, Yang Piaoping, Wang Wenxin, et al. Solvothermal synthesis and characterization of Ln (Eu^{3+} , Tb^{3+}) doped hydroxyapatite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 328(1): 203-210.
- [8] Xianying Cao, Honglian Dai, Li Jia et al, Experimental Study on the Effects of Antihepatocarcinoma with Hydroxyapatite Nanoparticles in vitro [J]. Journal of Oncology, 2002, 8: 274-276.

- (Ch)
曹献英, 黛红莲, 贾莉, 等. 羟基磷灰石纳米粒子体外抗肝癌的实验研究[J]. 肿瘤学杂志, 2002, 8: 274-276.
- [9] Jingting Liu, Yingchao Han, Shipu Li, Xionghua Ma, et al. In vitro Study on the Anti-tumor Activity of Hydroxyapatite Nano-particles Loaded in Adriamycin[J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2008, 27: 572-576 (Ch)
刘静霆, 韩颖超, 李世普, 马雄华. 羟基磷灰石纳米粒子负载阿霉素的体外抗肿瘤活性研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2008, 27: 572-576.
- [10] Yuanfeng Pan, Huining Xiao, Beihai He, et al. Synthesis and Photoluminescence Properties of Europium-Doped Complexes[J]. *Chinese Rare Earths*, 2008, 29(6): 26-30 (Ch)
潘远凤, 肖惠宁, 何北海, 等. 钕掺杂配合物的合成及其荧光性质研究[J]. 稀土, 2008, 29(6): 26-30.
- [11] Bin Liu, Yongxiang Wang, Progress of Cell Zn^{2+} Fluorescent Probes[J]. *Jiangsu Chemical Industry* 2006, 9: 17-19. (Ch).
刘斌, 王永祥. 细胞 Zn^{2+} 荧光探针研究进展[J]. 科技进展, 2006, 9: 17-19.
- [12] Jiwei Wang, Hongwei Song, Haiping Xia, et al. Temperature-dependence Doped in Various Properties of Eu^{3+} ion Silicate Glasses[J]. *Chinese Journal of Luminescence* (Ch).
王绩伟, 宋宏伟, 夏海平, 等. Eu^{3+} 掺杂硅酸盐玻璃的变温发射光谱特性[J]. 发光学报, 2002, 23(5): 491-496.
- [13] Fangli Yu, Yongqiang Zhou, Weike Zhang, Jingyun Ma. The Present and Prospect of Research on Hydroxyapatite[J]. *Bio-ceramic Materials Ceramics*. 2006, 2: 27-12 (Ch).
于方丽, 周永强, 张卫珂, 马景云. 羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景[J]. 陶瓷, 2006, 2: 27-12.
- [14] Ming Wei. The progress in the preparation of hydroxyapatite nanopowders and hydroxyapatite ceramic[J]. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*. 2006, 3(1): 48-51 (Ch).
韦明. 羟基磷灰石纳米粉体及陶瓷的制备研究进展[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2006, 3(1): 48-51
- [15] Yu ShiYong, Zhang HongJie, Yu JiangBo, et al. Bifunctional Magnetic-Optical Nanocomposites: Grafting Lanthanide Complex onto Core-Shell Magnetic Silica Nanoarchitecture [J]. *Langmuir*, 2007, 23(14): 7836-7840.
- [16] Xiuye Jiao, Jing Han. Synthesis and Luminescence of Nanocrystalline $TiO_2:Eu^{3+}$ Powders[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37(6): 83-85 (Ch).
焦秀烨, 韩晶. 钕掺杂二氧化钛纳米晶的制备和发光性质[J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(6): 83-85.
- [17] Bo Zhou. Surfactant [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:17.