

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

在卵磷脂体系中合成 EuF_3 纳米线

洪广言* 张吉林 高倩

(中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 利用大豆卵磷脂在水中自发形成的囊泡作模板, 先制备出含有 Eu^{3+} 的卵磷脂乳液, Eu^{3+} 与卵磷脂亲水头部的磷氧键相结合形成 $\text{Eu}-\text{O}-\text{P}$ 键, 经用 NH_4F 沉淀后制得前驱体, 该前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧, 得到 EuF_3 纳米线, 其直径约为 $10\text{--}20\text{ nm}$. 通过对各阶段产物的荧光光谱、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱、热重-差热分析 (TG-DTA)、透射电镜 (TEM) 等的对比分析, 确认形成了 $\text{Eu}-\text{O}-\text{P}$ 键, 所得到的纳米线是多晶相 EuF_3 .

关键词: Eu^{3+} 离子; 大豆卵磷脂; EuF_3 纳米线

中图分类号: O648

Synthesis of EuF_3 Nanowires in Soybean Lecithin

HONG Guang-Yan* ZHANG Ji-Lin GAO Qian

(State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P. R. China)

Abstract: The precursor was prepared in two steps: the soybean lecithin latex containing Eu^{3+} ions was prepared first using a EuCl_3 solution. The vesicles formed spontaneously in the soybean lecithin aqueous solution and were used as a template. The precursor was then obtained by precipitating Eu^{3+} ions with NH_4F in the vesicle system that was formed by soybean lecithin. EuF_3 nanowires with diameters of about $10\text{--}20\text{ nm}$ were obtained from the precursor that was annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$. The formation of the EuF_3 nanowires is discussed considering a comparative analysis by fluorescence spectra, Fourier transform infrared (FTIR) spectra, thermal gravimetric analysis-differential thermal analysis (TGA-DTA), and transmission electron microscopy (TEM) of the products from each stage. Results show that the $\text{Eu}-\text{O}-\text{P}$ bond is formed by the coordination of Eu^{3+} ions and the nanowires are multi-crystalline phase EuF_3 .

Key Words: Eu^{3+} ion; Soybean lecithin; EuF_3 nanowires

卵磷脂是一种含磷酸的类脂化合物, 是构成细胞生物膜的基本成分, 具有较高的营养价值和生理调节机能, 并可作为一种天然的表面活性剂, 已在食品和生物医学等领域获得广泛的应用. 近年来对其的研究更加深入, 特别是在生物医学方面开展了核壳结构卵磷脂材料的研究^[1-2].

卵磷脂是一类双亲性分子, 具有含磷酸根的亲水头部和二条疏水性的脂肪酸长链, 当该分子周围环境是水相时, 则能形成脂质双分子层, 并由封闭的双层结构组成囊泡. 此囊泡不仅为纳米粒子的制备

提供了合适的空间, 还能起到稳定和保护的作, 有利于制备分散性好的纳米粒子, 并提高所制备纳米粒子的生物相容性. 对在卵磷脂有序体中制备纳米粒子已有一些文献报道, 如姚松年等^[3]在卵磷脂有序体中制备纳米 CaCO_3 ; Bhandarkar 等^[4]利用卵磷脂的囊泡制备纳米 Al_2O_3 颗粒; 李铁福等^[5]用大豆卵磷脂作为纳米反应器制备氧化铁纳米粒子; Monbouquette 等^[6-7]报道了在大豆卵磷脂有序体中制备 CdS 和 HgS 纳米粒子; Yoon 等^[8]以卵磷脂为模板合成 TiO_2 纳米圆盘, 并研究了它们的光学性质

Received: July 31, 2009; Revised: November 16, 2009; Published on Web: January 20, 2010.

*Corresponding author. Email: gyhong@ciac.jl.cn; Tel: +86-431-85262042.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20771098, 20871083).

国家自然科学基金(20771098, 20871083)资助项目

和光催化活性; Park 等^[9]报导用超声法制备表面修饰卵磷脂的纯 Fe 磁性纳米颗粒; Faure 等^[10]在卵磷脂体系中用共沉淀法制备洋葱状磁性纳米氧化铁. 利用卵磷脂为模板合成稀土化合物纳米材料, 文献中鲜见报导.

由于纳米光电子器件发展的需要, 合成一维纳米材料已成为当前纳米科学的热点, 各类稀土化合物如稀土氧化物、氢氧化物^[11-12]、磷酸盐^[13-14]等纳米线均有报道^[15], 而对稀土氟化物的一维纳米线的研究甚少^[16]. 稀土氟化物具有低的声子能量和良好的光学特性, 有利于降低光传输损失, 在光纤通讯和发光材料等方面已获得重要的应用. Yang 等^[17]在聚合物电解质中合成了 EuF_3 , 并研究了它们的结构与形态. Eu^{3+} 的化合物具有较强的发光强度, 发射鲜艳的红光, 并可利用 Eu^{3+} 的发射光谱作为荧光结构探针, 以获取产物结构的某些信息. 本文在大豆卵磷脂有序体中合成了 EuF_3 纳米线, 利用 Eu^{3+} 离子作为荧光结构探针, 对纳米粒子的形成过程进行了探讨.

1 实验部分

1.1 试剂

大豆卵磷脂(上海国药集团化学试剂有限公司), 乙醚(AR, 北京化工厂), Eu_2O_3 ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 上海跃龙化工厂), NH_4F (AR, 北京化工厂), HCl 溶液 (AR, 北京化工厂). EuCl_3 水溶液由 Eu_2O_3 溶于 HCl 溶液配制而成.

1.2 EuF_3 纳米粒子的制备

称取一定量 (0.04 g) 的大豆卵磷脂, 加入 5 mL 乙醚使大豆卵磷脂溶解呈浅黄色溶液, 不断搅拌下使乙醚挥发, 在烧杯中形成一层薄膜. 加入一定量的去离子水和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EuCl_3 水溶液, 使总体积为 50 mL, 强烈搅拌使凝胶薄膜溶解, 呈乳液状态, 将此乳状液 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 超声 50 min 使之分散均匀 (此时 pH 值约为 3), 强烈搅拌下向此微乳液中逐滴加入 5% (w) 的 NH_4F 水溶液 40 mL, 此时观察到沉淀产生, 加入完毕后继续反应 30 min. 反应结束后离心、去离子水洗至中性, 将离心分离所得沉淀于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干得到前驱体. 将其置入坩锅内于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 得所需样品.

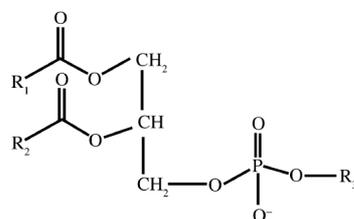
1.3 样品的表征

样品的结构在日本理学 RIGAKU D/max 2500 型 X 射线衍射仪上测试, 采用 Cu 靶 K_α 辐射线 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$); 样品的红外光谱采用 BRUKER

VERTER 70 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪测定; 样品的形貌用日本电子株式会社产的 JEOL JEM-2010 透射电子显微镜测试; 样品的吸收光谱在日本 HITACHI FU-4100 光谱仪上测定; 样品的荧光光谱在日本 HITACHI F-4500 荧光光谱仪 (150 W 氙灯作为激发源) 测定; 样品的热分析用美国 PERKIN-ELMER 公司的 SDT-2960 型热分析仪进行测定, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛.

2 结果与讨论

大豆卵磷脂是一种含有磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺和磷脂酰肌醇的混合磷脂, 其具有磷脂的基本特征, 是一类两亲分子, 具有含磷酸根的亲水头部和二条疏水性的脂肪酸长链, 基本结构式为



其中 R_1 、 R_2 表示脂肪酸烃链, R_3 为胆碱、乙醇胺和肌醇等基团.

在水溶液中, 当它的浓度超过临界胶束浓度时, 能形成脂双层, 层间距可以从 5.2 nm 变化到 12.8 nm, 并由封闭的双层结构组成囊泡 (见图 1), 称为脂质体. 囊泡的尺寸与磷脂的浓度, 溶液中所存在的其它离子等实验条件有关^[3], 它可以从几个纳米到 100 多纳米范围内变化. 我们测得大豆卵磷脂-水- EuCl_3 体系中囊泡的尺寸约为 100 nm (见图 2).

由于大豆卵磷脂在水溶液中所形成的囊泡只允许阴离子通过^[4], 通过超声波处理可以使金属阳离子处于囊泡内, 囊泡中的阳离子可与进入到囊泡内的阴离子反应生成沉淀, 在有限的纳米反应空间形成纳米粒子. 与此同时, 在囊泡外水溶液中剩余的金属

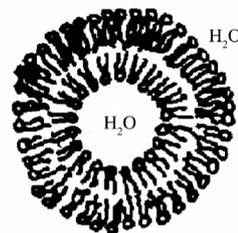


图 1 大豆卵磷脂的囊泡结构

Fig.1 Vesicle structure of the soybean lecithin

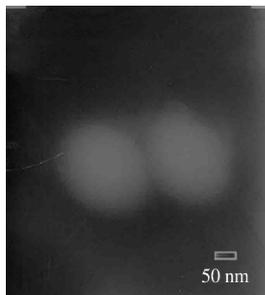


图2 大豆卵磷脂-水- EuCl_3 体系中囊泡的 TEM 图像
Fig.2 TEM image of the vesicle in the soybean lecithin-water- EuCl_3 system

阳离子也能与阴离子反应生成沉淀,而由于这些金属阳离子均与卵磷脂的极性头部相结合,有利于粒子的有序生长。

2.1 热分析

测定了大豆卵磷脂和前驱体在空气条件下的 TGA-DTA, 分别见图 3 和图 4。从图 3 可见, 大豆卵磷脂作为一种混合磷脂, 有多个放热峰, 主要位于 359.6、457.0 和 517.0 $^{\circ}\text{C}$ 。文献[18]报道卵磷脂分子的热稳定性可维持到 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 分子中的最先断裂处位于磷酸基, 故此三个主要放热峰可归属于卵磷脂不同结构部分的燃烧分解, 而位于 359.6 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰即为大豆卵磷脂的磷酸基的断裂放热峰; 从前驱体的热分析图 4 可见, 主要放热峰位于 325.3、421.4 和 511.0 $^{\circ}\text{C}$, 与图 3 大豆卵磷脂的热分析图相对照, 两者基本情况类似, 唯有主要放热峰的位置向低温移动。前驱体的磷酸基的断裂放热峰位置从 359.6 $^{\circ}\text{C}$ 下降到 325.3 $^{\circ}\text{C}$, 这说明 Eu^{3+} 与卵磷脂的磷酸基极性头部发生了相互作用, 活化了磷酸键, 使磷酸基的断裂所需要的活化能降低。

2.2 光谱分析

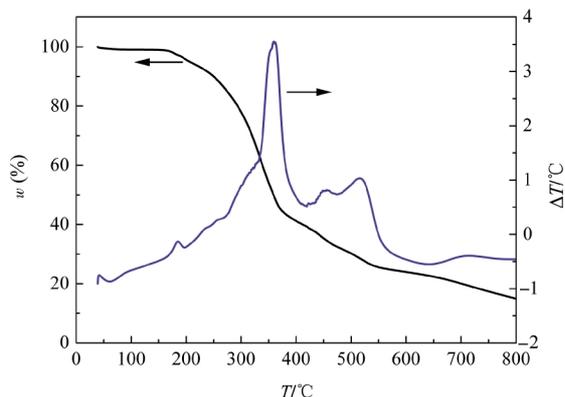


图3 大豆卵磷脂的 TGA-DTA 曲线
Fig.3 TGA-DTA curves of the soybean lecithin

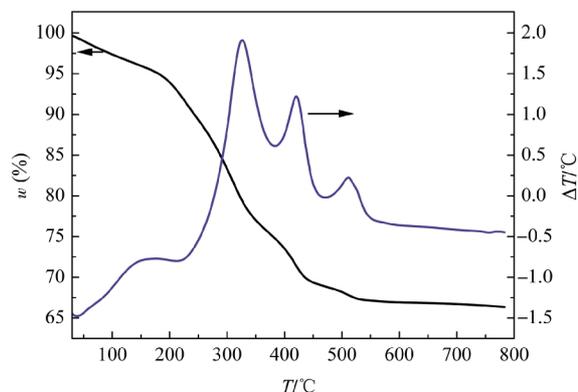


图4 前驱体的 TGA-DTA 曲线
Fig.4 TGA-DTA curves of the precursor

有关稀土与磷脂相互作用一直是人们所关注的问题, 可以用光谱的手段进行研究。本文首先测量了大豆卵磷脂的吸收光谱(见图 5)。从图 5 可见, 大豆卵磷脂在 200–400 nm 处有一个较宽的吸收峰, 其峰值位于 300 nm 左右; 以 270 nm 的光激发样品则在位于 350–550 nm 呈现一个宽的发射峰, 其峰值在 420 nm 附近(见图 6 谱 a), 这是大豆卵磷脂的本征发射。含有 Eu^{3+} 的大豆卵磷脂用 270 nm 的光激发, 其发射光谱同列于图 6 谱 b。从图 6 谱 b 可见, 除在 420 nm 附近呈现大豆卵磷脂的宽带发射峰外, 在 591 和 611 nm 处出现 Eu^{3+} 特征的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射, 这表明 Eu^{3+} 与大豆卵磷脂有一定的络合作用。根据文献[19]可认定, Eu^{3+} 与大豆卵磷脂相互作用后的键合位置是在磷脂的亲水头部磷酸基, 形成 $\text{Eu}-\text{O}-\text{P}$ 键。

图 7 是用 270 nm 的光激发前驱体样品的发射光谱。从图 7 可见, 样品呈现出三个发射带, 分别位于 420、591 和 611 nm, 其中 420 nm 左右为卵磷脂

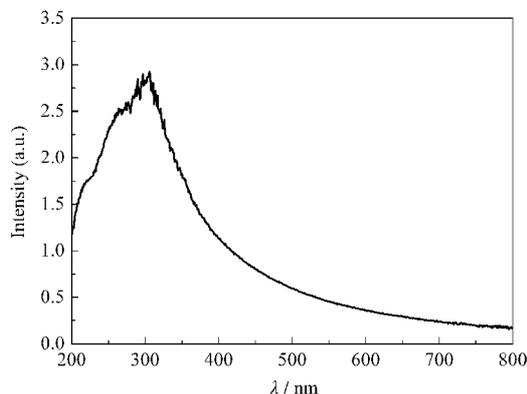


图5 大豆卵磷脂水溶液的吸收光谱
Fig.5 Absorption spectrum of the soybean lecithin aqueous solution

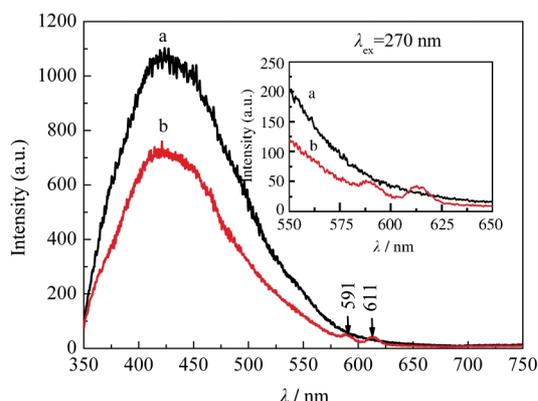


图6 大豆卵磷脂水溶液和大豆卵磷脂-EuCl₃水溶液的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of the soybean lecithin (SL) aqueous solutions and SL-EuCl₃ aqueous solutions

The inset is an enlarged image of emission spectra between 550 and 650 nm; (a) soybean lecithin aqueous solution (10 g·mL⁻¹); (b) SL(10 g·mL⁻¹)-EuCl₃ aqueous solution

的宽带发射,而591和611 nm为Eu³⁺的特征发射,归属于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₁和⁵D₀→⁷F₂跃迁,其中⁵D₀→⁷F₂跃迁比⁵D₀→⁷F₁跃迁强,表明Eu³⁺主要处于无反演对称性格位.图8为以Eu³⁺的611 nm监测的样品的激发光谱,激发光谱由波长小于300 nm的宽带和大于300 nm的锐线组成.在225-300 nm出现了一个宽带吸收,峰值位置约为270 nm左右,在322、366、382、397、417和467 nm处呈现出Eu³⁺的*f-f*跃迁的锐线吸收,其中270 nm的宽带吸收是由卵磷脂的吸收带和Eu³⁺的电荷迁移带重叠而组成.这反映出卵磷脂对Eu³⁺的发光有一定的敏化作用.

前驱体经600 °C灼烧后得到的EuF₃纳米线的激发光谱与发射光谱如图9和图10所示.从图9可见,在激发光谱中也均出现Eu³⁺的激发峰,其中最

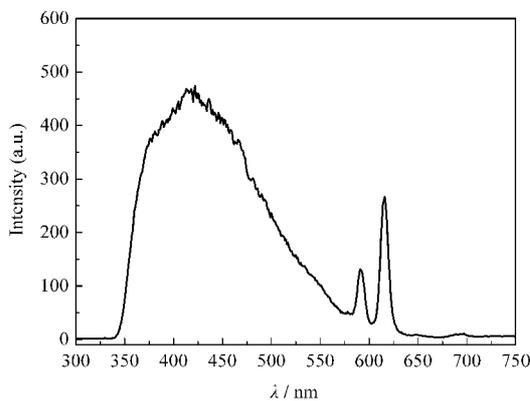


图7 前驱体在270 nm紫外光激发下的发射光谱

Fig.7 Emission spectrum of the precursor under the excitation of UV light at 270 nm

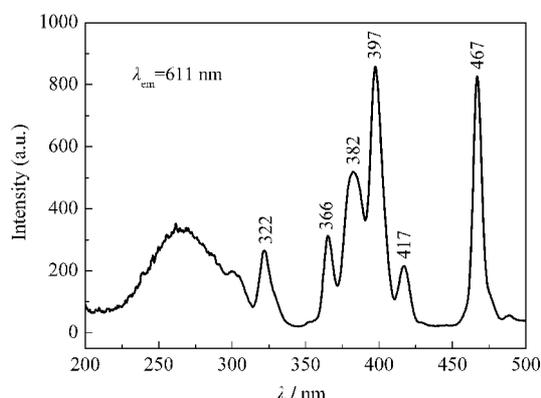


图8 前驱体在611 nm监控下的激发光谱

Fig.8 Excitation spectrum of the precursor under the monitor of 611 nm wavelength

的267 nm吸收峰是Eu³⁺的电荷迁移带吸收,其余的322、366、382、397、417、467和535 nm均为Eu³⁺的*f-f*跃迁的锐线吸收.从图10可见,经600 °C灼烧后磷脂燃烧分解,而未出现卵磷脂的宽带发射,其发射光谱是位于592、611 nm的Eu³⁺的特征发射峰,归属于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₁和⁵D₀→⁷F₂跃迁,发射峰呈现宽化现象.发射光谱中⁵D₀→⁷F₂跃迁比⁵D₀→⁷F₁跃迁强,说明Eu³⁺主要处于无反演对称性格位.表明经600 °C灼烧后不是生成铕的磷酸盐,而为氟化铕.通常在磷酸铕中Eu³⁺处于对称性格位,⁵D₀→⁷F₁跃迁(592 nm)发射强度比⁵D₀→⁷F₂跃迁(611 nm)强.

2.3 红外光谱

图11是卵磷脂(图11a)和前驱体样品(图11b)的傅里叶变换红外吸收光谱图.图11a中各主要谱峰归属如下:位于3400 cm⁻¹左右处的峰为O—H的振动吸收峰;位于2854、2925和1436 cm⁻¹左右处的峰分别为—CH₂—中C—H的对称伸缩振动峰和

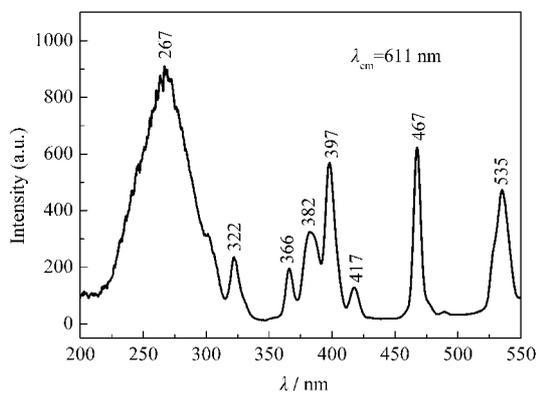


图9 灼烧后的EuF₃纳米线的激发光谱

Fig.9 Excitation spectrum of the calcined EuF₃ nanowires

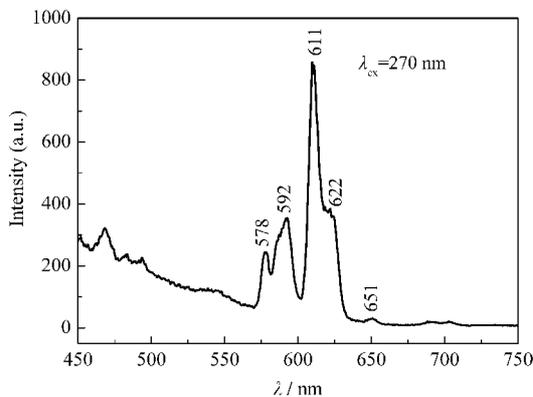


图 10 灼烧后的 EuF_3 纳米线的发射光谱
Fig.10 Emission spectrum of the calcined EuF_3 nanowires

反对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰; 位于 1654 cm^{-1} 处的很强的峰为酯羰基的振动峰, 这是磷脂的特征吸收峰; 位于 1236 cm^{-1} 处的峰为磷脂中 $\text{P}=\text{O}$ 的振动峰; 位于 1076 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 位于 755 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}-\text{O}$ 的振动峰. 与大豆卵磷脂的红外图谱(图 11a)相对比, 可以发现前驱体样品的红外图谱(图 11b)与大豆卵磷脂的红外图谱较为类似, 即同样存在着 3273 cm^{-1} $\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰; $2854, 2926$ 和 1439 cm^{-1} 处的磷为磷脂中 $-\text{CH}_2-$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动峰、反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰; 位于 1654 cm^{-1} 磷脂的特征峰即酯羰基的振动峰, 并且与磷脂中相对应的峰的位置相同; 位于 1084 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 位于 736 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}-\text{O}$ 的振动峰. 但是在磷脂中位于 1236 cm^{-1} 处的 $\text{P}=\text{O}$ 的振动峰和位于 755 cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{O}$ 的振动峰, 在前驱体样品向

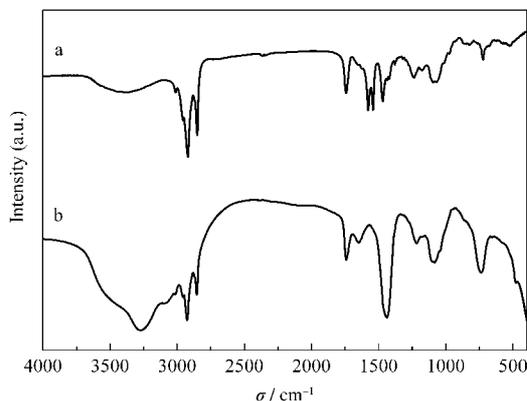


图 11 大豆卵磷脂(a)和前驱体样品(b)的傅里叶变换红外吸收光谱

Fig.11 FTIR spectra of the soybean lecithin (a) and precursor samples (b)

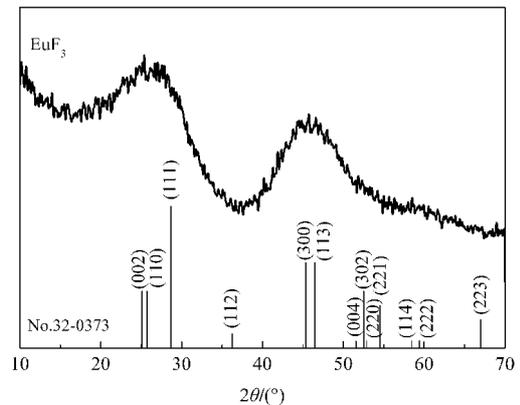


图 12 EuF_3 纳米线的 XRD 图
Fig.12 XRD pattern of the EuF_3 nanowires

低波数处移动, 分别位于 1217 和 736 cm^{-1} , 这进一步说明了在制备纳米粒子的过程中 Eu^{3+} 与大豆卵磷脂有一定的络合作用, 即形成了 $\text{Eu}-\text{O}-\text{P}$ 键; 唯一在前驱体中出现位于 478 cm^{-1} 左右的吸收峰为 $\text{Eu}-\text{F}$ 的特征吸收峰.

2.4 结构分析

前驱体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 后的 XRD 图谱列于图 12. 从图 12 可见衍射峰明显宽化, 表明样品的颗粒细小, 主要衍射峰位置与 EuF_3 标准卡片(No.32-0373)相符, 这表明用 NH_4F 沉淀, 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后生成六方晶系的 EuF_3 .

2.5 透射电镜分析

前驱体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后的样品的透射电镜照片见图 13. 从图 13 中可见, 得到的是 EuF_3 纳米线, 其直径约为 $10-20\text{ nm}$, 长度不一. 仔细观察, 此纳米线

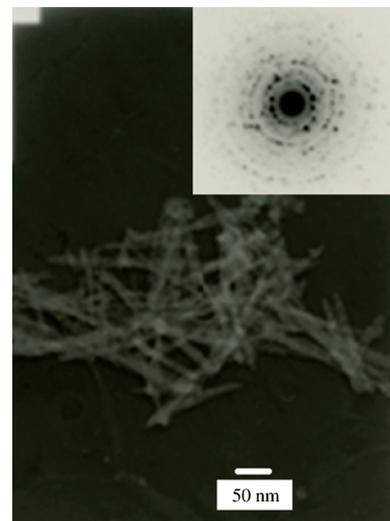


图 13 EuF_3 纳米线的 TEM 照片
Fig.13 TEM image of the EuF_3 nanowires
The inset is selected area electron diffraction (SAED).

由颗粒组装而成珠线形. 从微区电子衍射照片(图13)可见, 所得纳米线为多晶颗粒, 也反映出是由多个晶粒连接而成. 关于纳米线的形成机理有待于进行更深入地研究.

3 结 论

利用大豆卵磷脂在水中自发形成的囊泡作模板, 先制备出含有 Eu^{3+} 的卵磷脂乳液, 经用 NH_4F 沉淀后制得前驱体, 该前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧, 得到 EuF_3 纳米线, 其直径约为 $10\text{--}20\text{ nm}$. 通过对各阶段产物的荧光光谱、红外光谱(FTIR)、X 射线多晶粉末衍射(XRD)和热重-差热分析(TGA-DTA)等的对比分析, 得知在纳米粒子的制备过程中 Eu^{3+} 与大豆卵磷脂的亲水头部有一定的络合作用即形成了 $\text{Eu}\text{---}\text{O}\text{---}\text{P}$ 键, 并确认所得到的纳米线是多晶相 EuF_3 .

References

- Gerelli, Y.; Barbieri, S.; Di Bari, M. T.; Deriu, A.; Cantu, L.; Brocca, P.; Sonvico, F.; Colombo, P.; May, R.; Motta, S. *Langmuir*, **2008**, *24*: 11378
- Chan, I. M.; Zhang, L. F.; Yuet, K. P.; Liao, G.; Rhee, J. W.; Langer, R.; Farokhagad, O. C. *Biomaterials*, **2009**, *30*: 1627
- Yao, S. N.; Zhong, G. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1994**, *10*(10): 950 [姚松年, 钟桂荣. 物理化学学报, **1994**, *10*(10): 950]
- Bhandarkar, S.; Bose, A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, *135*(2): 531
- Li, T. F.; Deng, Y. J.; Song, X. P.; Jin, Z. X. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, **2003**, *20*(5): 325 [李铁福, 邓英杰, 宋小平, 金志雄. 沈阳药科大学学报, **2003**, *20*(5): 325]
- Korgel, B. A.; Monbouquette, H. G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 346
- Korgel, B. A.; Monbouquette, H. G. *Langmuir*, **2000**, *16*: 3588
- Yoon, M.; Seo, M.; Jeong, C.; Jang, J. H.; Jeon, K. S. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*: 6069
- Park, S. I.; Kim, J. H.; Lim, J. H.; Kim, C. O. *Curr. Appl. Phys.*, **2008**, *8*: 706
- Faure, C.; Meyre, M. E.; Trepout, S.; Lambert, O.; Lehrand, E. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*: 8852
- Wang, X.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2002**, *41*(24): 4790
- Yin, Y. D.; Hong, G. Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2005**, *26*(10): 1795 [尹贻东, 洪广言. 高等学校化学学报, **2005**, *26*(10): 1795]
- Cao, M. H.; Hu, C. W.; Wu, Q. Y.; Guo, C. X.; Qi, Y. J.; Wang, E. B. *Nanotechnology*, **2005**, *16*(2): 282
- Fang, Y. P.; Xu, A. W.; Song, R. Q.; Zhang, H. X.; You, L. P.; Yu, J. C.; Liu, H. Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(51): 16025
- Hong, G. Y. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, **2006**, *24*(6): 641 [洪广言. 中国稀土学报, **2006**, *24*(6): 641]
- Huang, B.; Liu, Z.; Hong, J. M.; Chen, X. T.; Xue, Z. L.; You, X. Z. *J. Cryst. Growth*, **2005**, *276*: 613
- Cui, T. F.; Zhang, H.; Du, N.; Chen, B. D.; Li, D. S.; Yang, D. R. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *115*: 562
- Li, W.; Shao, Y. Y.; Huang, G. D.; Hu, L. X. *Science and Technology of Food Industry*, **2001**, *22*(3): 9 [李卫, 邵友元, 黄光斗, 胡立新. 食品工业科技, **2001**, *22*(3): 9]
- Ni, J. Z. *Bioinorganic chemistry of rare earths*. Beijing: Science Press, 2002: 137-153 [倪嘉缙. 稀土生物无机化学. 北京: 科学出版社, 2002: 137-153]