

# НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

---

УДК 544.031

**В.К. Клочков**

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины  
г. Харьков, пр. Ленина, 60, Украина, 61001

## ВОДНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НАНОЛЮМИНОФОРОВ $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Re — Y, Gd, La)

---

**Ключевые слова:** наночастицы, люминесценция, коллоидные растворы, редкоземельные элементы

*Получены водные коллоидные растворы нанолюминофоров на основе ортованадата редкоземельных элементов, активированных европием. Обсуждаются данные электронной микроскопии и спектральные характеристики твердой фазы растворов. Коллоидные растворы, содержащие сферические частицы со средними размерами 3, 20, 120 нм, стабилизированные динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, могут быть использованы в качестве биологических люминесцентных зондов.*

### Введение

Нанотехнология в последние годы стала одной из приоритетных областей знаний. Давно известные и используемые в различных областях науки и техники неорганические люминесцентные материалы при получении их в виде наноматериалов приобретают новые качества и находят новые области применения [1, 2]. Расширяется использование наноматериалов в биологии, фармакологии и медицине [3]. В частности, применение неорганических наноматериалов позволит расширить возможности мониторинга биохимических процессов, прежде всего за счет высокой фотостабильности и уникальных оптических свойств. Среди наиболее перспективных объектов для получения неорганических зондов рассматриваются материалы на основе полупроводниковых нанокристаллов (наноточки) и диэлектрических нанокристаллов, активированных редкоземельными элементами [4–6].

Особый интерес представляют собой люминофоры на основе оксидов, силикатов, фосфатов и других матриц, активированных редкоземельными элементами. Благодаря своим неоспоримым качественным преимуществам, таким как неограниченная фотостабильность, специфичность узких спектральных линий с большим стоксовским

© В.К. КЛОЧКОВ, 2009

сдвигом и малая токсичность, диэлектрические нанокристаллы, полученные в виде устойчивых коллоидных систем, представляют интерес для биологических исследований. К наиболее эффективным люминофорам, используемым в технике, относятся ортованадаты иттрия, активированные редкоземельными элементами. Эффективный перенос энергии от ванадат-ионов к иону активатора приводит к интенсивному свечению люминофоров в разных областях видимого диапазона [7–9].

Методам синтеза водных коллоидных растворов ортованадатов, активированных различными редкоземельными элементами, посвящено значительное число работ. Способы получения таких растворов достаточно разнообразны, например твердофазный [10], мокрый ультразвуковой [11], золь-гель [12] и коллоидно-химические методы с различными условиями синтеза [13–16]. Однако растворы, полученные описанными методами, не нашли биологического применения.

Целью данной работы было получение пригодных для биологического тестирования водных коллоидных растворов люминесцентных диэлектрических наночастиц на основе ортованадатов редкоземельных элементов.

### Экспериментальная часть

Для получения водных коллоидных растворов  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  использовали хлориды редкоземельных элементов (99,9%) и метаванадат натрия (96%) производства фирмы «Acros organics», трилон Б ГОСТ 10652-73 (99,8%), воду дистиллированную.

Для получения  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  к водному раствору  $\text{NaVO}_3$  приливали 1 М раствор  $\text{NaOH}$  до достижения pH 13 [16]. Водные растворы хлоридов редкоземельных элементов смешивали с диатриевой солью этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА) в эквивалентном соотношении. Затем в полученный раствор приливали по каплям эквивалентное количество ортованадата натрия. Смесь интенсивно перемешивалась на магнитной мешалке до обесцвечивания. Раствор нагревали в термостате при температуре 90 °С в течение 30–90 мин, после чего диализировали на протяжении суток с использованием

мембраны 12 KDa (размер пор  $\approx 2,5$  нм). Процесс очистки диализируемого раствора от примесей электролитов контролировали измерением электропроводности диализата.

Спектры поглощения получали на спектрофотометре «Specord-200». Для получения спектров люминесценции использован монохроматор МДР-23 с системой управления и сбора информации в стандарте КАМАК.

Электронные фото получены методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-125К. Образцы наносили на подложки с углеродной пленкой способом окунания в разбавленные растворы и последующего высушивания.

### Результаты и их обсуждение

Изменение условий синтеза — температуры, времени, pH [15], а также соотношения ЭДТА/Re [17] — существенно влияют на размер коллоидных частиц в полученных растворах. В представленной работе использован оригинальный метод, отличающийся от известных возможностью получения дисперсий в широком размерном диапазоне от единиц до более сотни нанометров. Кроме того, после упаривания таких растворов при температуре ниже 80 °С под вакуумом образуются мелкодисперсные порошки, которые в течение длительного времени можно хранить в запаянных ампулах. При растворении таких порошков в воде образуются коллоидные растворы со свойствами, аналогичными исходным системам.

Синтез коллоидных растворов проводили в термостате при 90 °С в течение 30, 40, 90 мин при прочих одинаковых условиях. В результате были получены растворы, содержащие сферические частицы со средним диаметром 3, 20 и 120 нм (растворы 1–3 соответственно); стандартное отклонение не превышает  $\pm 10$  нм (см. рис. 1).

Исследуемые коллоидные системы бесцветные, в проходящем свете прозрачные (растворы 1 и 2) и опалесцирующие (раствор 3). Коллоидный характер растворов подтверждается наличием конуса Тиндаля. Твердые частицы растворов 1 и 2 легко проходят через нитроцеллюлозный ультрафильтр с диаметром пор 100 нм. Концентрация твердой фазы — 12,6 г/л. Значение pH растворов

6,8–7,8. Растворы хранятся более двух месяцев в нормальных условиях без изменения свойств.

В спектре поглощения коллоидных растворов (рис. 2) наблюдается широкая полоса с максимумом 271 нм, характеризующая энергетический перенос от кислородных лигандов к центральному атому ванадия в  $\text{VO}_4^{3-}$ . При возбуждении неактивированных ортованадатов ультрафиолетовым светом наблюдается сиреневато-голубая люминесценция с широкой размытой полосой спектра с максимумом 475–

485 нм, положение которого зависит от природы основы. Активация кристаллов ионами лантаноидов приводит к ослаблению свечения основы и появлению характерной люминесценции лантаноидов в результате переноса энергии от основы к иону-активатору.

Для изучения влияния кристаллической матрицы на люминесцентные свойства твердой фазы в растворах были получены коллоидные растворы  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , где Re — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, Ca. Опытным путем было

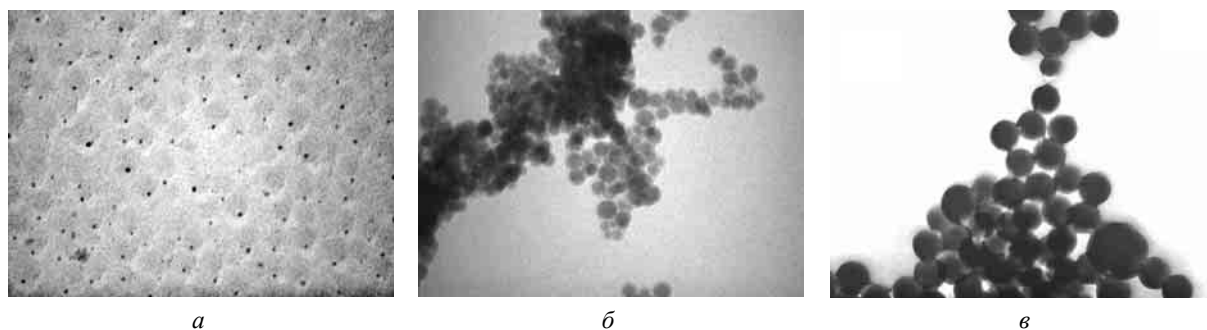


Рис. 1. Электронное фото твердой фазы коллоидных растворов  $\text{ReVO}_4:\text{Eu}$ . Средний диаметр частиц, нм: *a* — 3; *b* — 20; *c* — 120

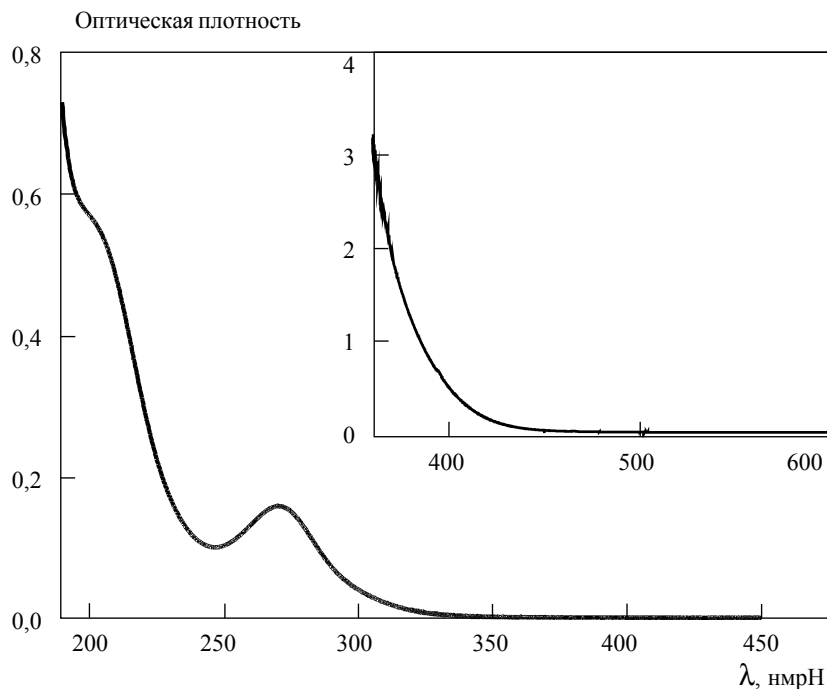


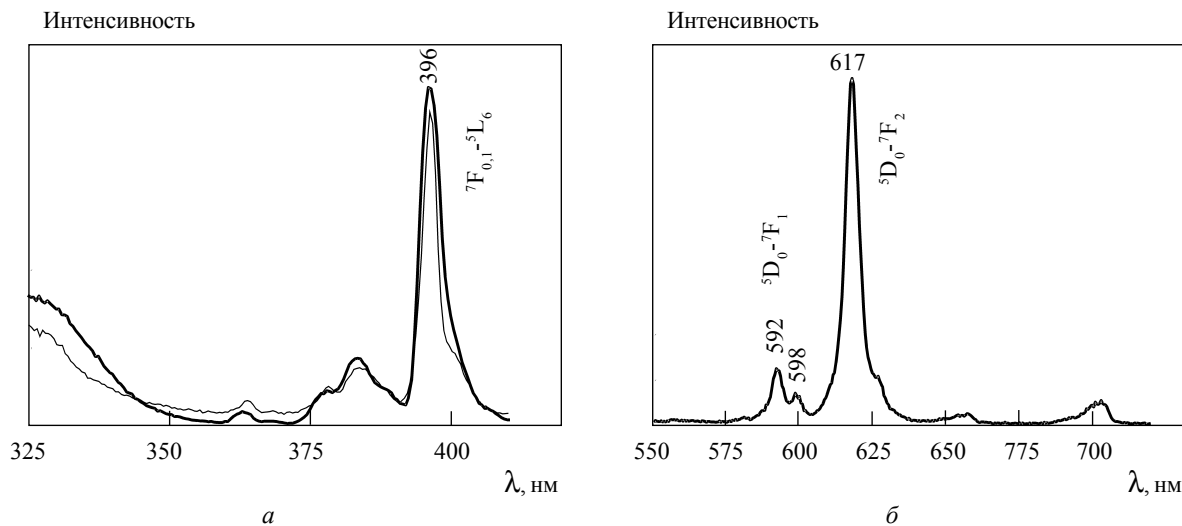
Рис. 2. Спектр поглощения коллоидного раствора  $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  с концентрацией твердой фазы 12,6 г/л (вверху) и разбавленного в 500 раз (внизу)

установлено, что изо всего спектра полученных водных коллоидных растворов нанокристаллов на основе ортованадатов редкоземельных элементов и кальция, активированных европием, люминесценция наблюдается только для Y, La, Gd и их сочетания. Однако после отжига твердой фазы растворов (2 ч при 700 °С) наблюдается яркое свечение как перечисленных соединений, так и  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  (рис. 3, 4). Экспериментально было установлено, что максимальная интенсивность люминесценции для водных растворов  $\text{GdVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  наблюдалась при мольном соотношении Gd:Eu = 9:1. Такого содержания Eu придерживались во всех исследуемых образцах.

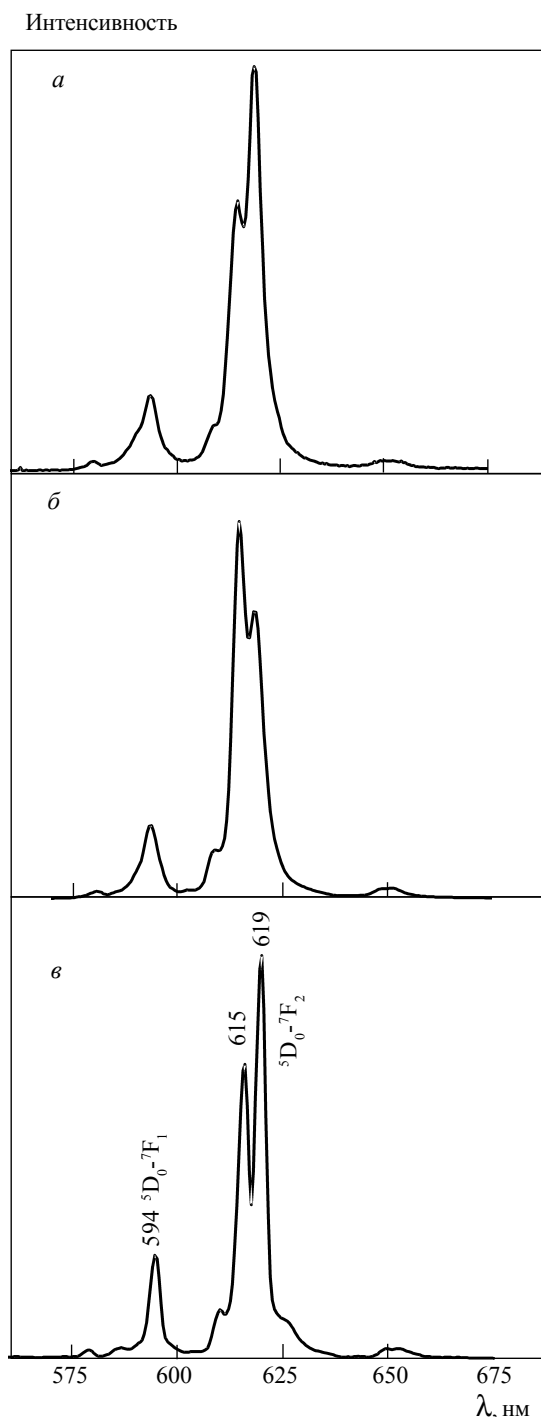
При использовании в качестве активатора Sm и Dy в матрицах на основе  $\text{GdVO}_4$  люминесценция наночастиц в растворе отсутствует, но после отжига твердой фазы при температуре 700 °С появляется свечение  $\text{GdVO}_4 \cdot \text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{GdVO}_4 \cdot \text{Dy}^{3+}$ . Очевидно, применение более высоких температур позволяет получить широкий спектр люминесцентных материалов на основе ортованадатов [9, 12, 14, 18]. Однако перенос в жидкую фазу высушенных и прошедших термообработку материалов весьма проблематичен. Существующие методы переноса твердой фазы из осадков или отожженного материала в воду не позволяют получить с использованием биосов-

местимых стабилизаторов качественные стабильные коллоидные растворы моночастиц. Поэтому в настоящей работе использовали «мягкий» способ получения наночастиц в воде с применением в качестве прекурсора и стабилизатора ЭДТА. Известно, что ЭДТА широко применяется в фармакологии и медицине как эффективный антиоксидант, антикоагулянт и хелатор тяжелых металлов. Роль ЭДТА в условиях синтеза наночастиц сводится одновременно к двум функциям. На этапе синтеза это, с одной стороны, комплексообразователь ионов металлов, способствующий медленному формированию гетерогенной системы по мере температурной деструкции комплекса; с другой стороны, молекулы ЭДТА, образуя хелатные комплексы с катионами, находящимися на поверхности твердой фазы, формируют защитные слои, препятствующие коагуляции коллоидной системы. Кроме того, такие слои гидрофилизуют поверхность частиц, а растворы приобретают свойства обратимой коллоидной системы.

Спектры люминесценции  $\text{GdVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  в водном коллоидном растворе и порошке, полученном после отжига твердой фазы из раствора (рис. 4) представлены узкими полосами, характерными для активатора европия в составе ортованадатной матрицы. Полученные спектры



**Рис. 3.** Спектры возбуждения  $\text{GdVO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  (жирн.) и  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  (тонк.) (а) и люминесценции  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$  после отжига 700 °С (б)



**Рис. 4.** Спектры люминесценции  $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  в коллоидном растворе с размером частиц 20 и 120 нм (а); 3 нм (б); после отжига твердой фазы (в)

аналогичны описанным в литературе [6–11,14]. Отметим, что для водных коллоидных растворов с размером частиц 20 нм и более, так же как и для ортованадатов, полученных в результате термообработки (рис. 4а,в), соотношение интенсивности расщепленных уровней для перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  соответствует описываемому в литературе как для нанокристаллов, так и для объемных материалов. Однако, как видно из рис. 4б, для наночастиц с размером 3 нм наблюдается перераспределение интенсивности полос 615 и 619 нм. В то же время отношение максимальной интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  к магнитно-дипольному переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  равно во всех случаях  $\sim 5$ , что соответствует известным соотношениям интенсивностей кристаллофосфоров на основе ортованадата иттрия [19]. Это дает основания предположить, что независимо от размера наночастиц вид симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллическом поле остается неизменным. Отсутствие люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в ортованадатной матрице, очевидно, связано с аморфной структурой наночастиц, полученных в условиях описанного синтеза. В такой системе не соблюдаются основные условия эффективной передачи энергии от поглощающей группы к активатору. Термообработка твердой фазы, выделенной из растворов, способствует сопровождающейся люминесценцией в условиях ультрафиолетового возбуждения кристаллизации аморфной структуры.

### Заключение

Предложенный метод позволяет получать водные коллоидные растворы нанолуминофоров на основе ортованадатов Y, Gd, La, активированных европием, с заданным дисперсным составом и исключает возможность влияния токсичных примесей на результаты биохимических исследований.

При использовании спектрального люминесцентного анализа клеток наблюдается автолюминесценция компонентов биологического материала. Однако, как правило, стоксовский сдвиг в условиях автолюминесценции не превышает 150 нм [20]. Стоксовский сдвиг полученных

наноломинофоров превышает 200 нм, что позволит отделять автолюминесценцию и наблюдать только люминесценцию неорганических зондов в исследуемых биологических образцах.

Люминесцентные свойства наночастиц в воде сходны с известными характеристиками кристаллофосфоров на основе ортованадатов редкоземельных элементов. При использовании в качестве активатора иона  $\text{Eu}^{3+}$  происходит эффективный перенос энергии от  $\text{VO}_4^{3-}$  к иону-активатору. Однако условия синтеза исключают возможность получения наноломинофоров, активированных другими редкоземельными элементами. В задачу исследований не входило подробное изучение кристаллической структуры твердой фазы растворов, поэтому обнаруженное влияние размеров частиц на перераспределение интенсивностей расщепленных уровней европия в кристаллическом поле требует отдельных дополнительных исследований.

Одержано водні розчини наноломінофорів на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів, активованих европієм. Обговорюються дані електронної мікроскопії та спектральні характеристики твердої фази розчинів. Коллоїдні розчини, що містять сферичні частинки із середніми розмірами 3, 20, 120 нм, стабілізовані динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти, є перспективними щодо використання як біологічні люмінесцентні зонди.

**Ключові слова:** наночастилки, люмінесценція, коллоїдні розчини, рідкісноземельні елементи

Water solution of nanoluminophores on base vanadate rare-earth elements activated by europium are received. The results of electronic microscopy and the solid phase of solution spectral features are discussed.

The colloidal solutions, containing spherical particles with average size 3, 20, 120 nm stabilized EDTA, can be used as biological luminescent probe.

**Key words:** nanoparticles, luminescence, colloidal solutions, rare-earth elements

1. *Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application* / C. Feldmann, T. Justel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt // *Advanced Functional Materials*. — 2003. — V. 13, is. 7. — P. 511–516.
2. *Schmid G. (ed.). Clusters and colloids. From Theory to Applications*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. — 1994. — 546 p.
3. *Nanomaterials and Nanosystems for Biomedical Applications* / Ed. by Reza Mozafari M. Dordrecht, The Netherlands: Springer. — 2007. — 159 p.

4. *Luminescent nanomaterials for biological labelling* / Wang F., Tan W.B., Zhang Y. et al. // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17. — R1–R13.
5. *Nonfunctionalized Nanocrystals Can Exploit a Cell's Active Transport Machinery Delivering Them to Specific Nuclear and Cytoplasmic Compartments* / Nabiev I., Mitchell S., Davies A. et al. // *Nano Letters*. — 2007. — 7, № 11. — P. 3452–3461.
6. *Lanthanide Phosphate Nanorods as Inorganic Fluorescent Labels in Cell Biology Research* / Patra C.R., Bhattacharya R., Patra S. et al. // *Clinical Chemistry*. — 2007. — 53, № 11. — P. 2029–2031.
7. *Levine A.K., Palilla F.C. A new highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO<sub>4</sub>:Eu) for color television* // *Appl. Phys. Lett.* — 1964. — V. 5. — P. 118.
8. *A study of X-ray luminescence and spectral compatibility of europium-activated yttrium-vanadate (YVO<sub>4</sub>:Eu) screens for medical imaging* / Panayiotakis G., Cavouras D., Kandarakis I. et al. // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. — 1996. — 62, № 5. — P. 483–486.
9. *Fabrication, patterning and optical properties of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:A (A = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) phosphor films via sol-gel soft lithography* / Yu M., Lin J., Wang Z. et al. // *Chem. Mater.* — 2002. — 14. — P. 2224–2231.
10. *Fluorescence spectra of Eu<sup>3+</sup>-doped LnVO<sub>4</sub> (Ln = La and Y) powder phosphors* / Rambabua U., Amalnerkara D.P., Kalea B.B. et al. // *Materials Research Bulletin*. — 2000. — V. 35. — P. 929–936.
12. *Fabrication, Patterning and Optical Properties of Nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:A (A = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>)* / Yu M., Lin J., Wang Z. et al. // *Chem. Mater.* — 2002. — V. 14. — P. 2224–2231.
13. *Emission Processes in YVO<sub>4</sub>:Eu Nanoparticles* / Huignard A., Buisette V., Franville A.-C. et al. // *J. Phys. Chem. B*. — 2003. — V. 107. — P. 6754–6759.
14. *Riwotzki K., Haase M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy)* // *J. Phys. Chem. B*. — 1998. — V. 102. — P. 10129–10135.
15. *Synthesis and Characterizations of YVO<sub>4</sub>:Eu Colloids* / Huignard A., Buisette V., Laurent G. et al. // *Chem. Mater.* — 2002. — V. 14. — P. 2264–2269.
16. *Huignard A., Gacoin T., Boilot J.-P. Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors* // *Chem. Mater.* — 2000. — V. 12. — P. 1090–1094.
17. *Synthesis, Characterization, and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er Infrared-to-Visible Up-Conversion Phosphors* / Yi G., Lu H., Zhao S. et al. // *Nano Letters*. — 2004. — 4, № 11. — P. 2191–2196.
18. *Selective Synthesis and Luminescent Properties of Monazite and Zircon-Type LaVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Eu, Sm and Dy) Nanocrystals* / W. Fan, Y. Bu, X. Song., S. Sun // *Cryst. Growth Des.* — 2007. — 7, № 11. — P. 2361–2366.
19. *Полуэкттов Н.С., Ерюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров.* — К.: Наукова думка, 1976. — 212 с.
20. *Карнаухов В.Н. Люминесцентный спектральный анализ клеток.* — М.: Наука, 1978. — 204 с.