doi：10. 12068/j. issn. 1005－3026. 2026. 20240198

$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO荧光探针的制备及其在微环境中的潜在应用

朱 琦，刘 鹏，张诗梦，贾洪帅
（东北大学 材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110819）

摘 要：发光材料在探索微环境酸碱性变化方面应用较少. 为拓展发光材料的应用，采用高温固相法制备了近红外长余辉发光材料$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$. 该材料经紫外光激发，可在695 nm处发射强近红外光；停止激发后，仍能持续发射超强近红外余辉. 以$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$为核、ZnO为壳，通过调整反应物浓度，成功合成了不同R值（初始物质的量比）的$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO核壳结构复合材料. 由于ZnO对紫外光具有屏蔽作用，该核壳结构复合材料经紫外激发后，其近红外发光强度与近红外余辉强度均显著降低. 由于ZnO可以随微环境酸碱性变化而发生溶解，因此所合成的$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO能够响应微环境酸碱性变化，并通过近红外光与余辉的强度变化呈现.

关 键 词：近红外；长余辉材料；核壳结构；ZnO；微环境
中图分类号：O 482.31 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-3026（2026）03-0051-07

Preparation of $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO Fluorescent Probes and Their Potential Applications in Microenvironments

ZHU Qi, *LIU Peng*, *ZHANG Shi-meng*, *JIA Hong-shuai*
（School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHU Qi, E-mail: zhuq@smm.neu.edu.cn）

Abstract: Luminescent materials are seldom utilized to explore acid-base changes in microenvironments. To broaden the potential applications of luminescent materials, $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$, a near-infrared luminescent material with long afterglow, was prepared by using a high-temperature solid-phase method. When the material was excited by ultraviolet light, strong near-infrared light was emitted at 695 nm. An ultra-strong near-infrared afterglow was continuously emitted even after the excitation ceased. $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO core-shell composites with varying R values (initial amount of substance ratio) were successfully synthesized by using $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ as the core and ZnO as the shell and adjusting the concentration of reactants. An ultraviolet shielding effect was provided by ZnO, significantly reducing both the near-infrared luminescence intensity and the afterglow intensity of the core-shell composite after ultraviolet excitation. Moreover, given that ZnO can dissolve in response to acid-base changes within the microenvironment, the synthesized $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO can respond to acid-base changes and manifest them through variations in near-infrared light and afterglow intensity.

Key words: near-infrared; material with long afterglow; core-shell structure; ZnO; microenvironment

发光材料又称为发光体，是吸收外界的能量并将其转换为非平衡光辐射的一类实用型材料[1]. 其中，近红外长余辉发光材料[2-4]是一种吸收能量并在激发停止后能持续发出近红外波段

收稿日期：2024-10-30
基金项目：国家重点研发计划项目（2023YFB3710904）；国家自然科学基金资助项目（52371057）；中央高校基本科研业务费专项资金资助项目（N2302004）.
作者简介：朱 琦（1983—），男，江苏镇江人，东北大学教授，博士生导师.
通信作者：朱 琦，E-mail：zhuq@smm.neu.edu.cn.

光的材料.而$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$近红外长余辉发光材料近年研究较为广泛,Zhuang等[5]研究发现由于$ZnGa_2O_4:Cr,Bi$荧光粉中的Ga位部分被Al取代,Cr^{3+}的热释光峰向更高温度移动,表明Al掺杂使负责红色持续发光的电子陷阱被调谐到更深水平.Zhao等[6]通过Zn^{2+}和Sn^{4+}共掺杂调控$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$长余辉材料的发光性能,发现随着Zn^{2+}和Sn^{4+}的掺入,该材料的发光强度提升了两倍.$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$近红外波段的光具有穿透有机物的优异性能[7-8],令其在生物成像领域蓬勃发展,例如$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}_{0.5\%}Bi^{3+}_{0.5\%}$纳米粒子(NPs)具有持续发光特性.由于$Cr^{3+}$从$^2E$激发态到$^4A_2$基态的转变,其位于生物窗口($\lambda$=695 nm)的发射被应用于活体生物成像[9].然而目前众多科学家致力于$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$纳米探针在生物成像领域的应用研究[10-12],而其在微环境检测方面的应用鲜有报道.

由于$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$受紫外光激发,因此可以通过屏蔽紫外光进而影响其发光性能.紫外屏蔽材料种类很多,按照材料的组成可以分为有机材料和无机材料.无机紫外屏蔽材料多用于防晒化妆品、电子产品和汽车玻璃等领域,其中,ZnO[13-15],TiO_2[16]和CeO_2[17]等半导体材料被广泛研究.它们的带隙分别为3.37,3.20和3.19 eV,半导体紫外屏蔽剂只能吸收能量大于或等于其带隙的紫外光,因此可以完全吸收中波区和长波区的紫外光,部分吸收短波区紫外光[18].其中ZnO更透明,可以更有效地吸收短波区的紫外光;且ZnO作为两性氧化物,在酸碱性微环境中均能被溶解[19].

基于上述分析,本文通过在$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$上包覆ZnO制备核壳结构[20]的$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO复合材料,探讨微环境pH对该复合材料发光性能的影响.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用高温固相法制备$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$(ZGOC),初始原料为ZnO,Ga_2O_3和Cr_2O_3,均购自国药集团化学试剂有限公司,纯度为99.9%.首先,根据化学计量比精确称量各原料,放入玛瑙研钵中混合研磨30 min.其次,将混合物在900 ℃下预烧2 h,取出将其研磨30 min后,在1 400 ℃下煅烧6 h.待样品冷却至室温后,将样品粉碎并研磨成粉末,用于后续的合成处理.然后以二水合乙酸锌为锌源、无水乙醇为溶剂制备$ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$@ZnO(ZGOC@ZnO).首先,取一定量的二水合乙酸锌溶于100 mL无水乙醇中,然后将ZGOC均匀分散在该溶液中,再将NaOH(0.25 mol/L)缓慢加入到溶液中,离心干燥沉淀.最后,将得到的粉末在200 ℃下煅烧2 h,得到ZGOC@ZnO核壳结构复合材料.通过改变二水合乙酸锌与ZGOC的初始物质的量比(R)来改变ZnO外壳厚度.

1.2 实验方法

采用X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成,设置扫描速度为10(°)/min,扫描范围为10°~70°.采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行观察,并用透射电子显微镜(TEM)分析样品的元素组成.使用FP-8600荧光分光光度计分析样品的光致发光特性,使用FL-3分光光度计评估其长余辉发光特性,使用UV-3600 Plus紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的漫反射光谱,利用夜视仪记录样品的实时余辉信号强度变化,并将样品分别在pH=4,5,6和pH=9,10,11的溶液中浸泡5 min,观察微环境pH对样品性能的影响.

2 实验结果与讨论

2.1 ZGOC@ZnO的合成及物相分析

采用高温固相法制备ZGOC,通过改变二水合乙酸锌的初始含量控制ZnO与ZGOC的R值,制备核壳结构的ZGOC@ZnO.图1为ZGOC@ZnO随R值变化的XRD图.当R=3时,ZGOC@ZnO的主衍射峰与$ZnGa_2O_4$标准卡片(JCPDS No. 38-1240)吻合较好,表明主相为$ZnGa_2O_4$;此外,在主相中存在少量ZnO (JCPDS No. 36-1451).随着R值从3增大到7,ZnO的(101)衍射峰与$ZnGa_2O_4$的(311)衍射峰的强度比稳步增大.因此,成功制备出ZGOC@ZnO,且随着R值增大,ZnO含量逐渐增加.

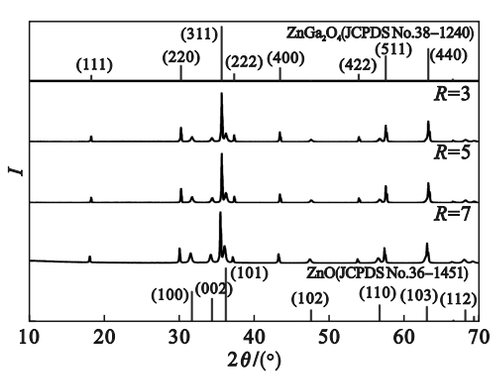


图1 ZGOC@ZnO随着R值变化的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of ZGOC@ZnO variation with R values

2.2　ZGOC@ZnO 的形貌及元素分析

图 2 为 ZGOC 和 ZGOC@ZnO 的场发射扫描电镜形貌. 由图 2a 可见，ZGOC 粉末由不规则颗粒组成，粒径范围为 0.5~10 μm，表面光滑；由图 2b、图 2c 可见，ZGOC 表面存在细小颗粒，表明 ZGOC 表面有 ZnO 附着. 并且随着 *R* 值增大，ZGOC 表面附着的 ZnO 颗粒增多. 因此，包覆的 ZnO 含量随着 *R* 值的增大而增加.

图 3 为 ZGOC@ZnO 的扫描电镜形貌与 Ga 元素、Zn 元素的 EDS 分析图. 由图 3d ~ 图 3i 可见，根据 EDS 元素分析结果，随着 *R* 值增大，Ga 元素含量逐渐减少，Zn 元素含量逐渐增多，这表明随着 *R* 值的增加，ZGOC@ZnO 表面的 ZnO 初始含量逐渐增大，对 ZGOC 的屏蔽范围逐渐扩大.

2.3　ZGOC@ZnO 的发光性能分析

图 4 为不同 *R* 值的 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的 UV-Vis 漫反射光谱. 紫外-可见漫反射光谱可用于测量 ZGOC 和 ZGOC@ZnO 的光吸收波段. ZGOC 在漫反射光谱中有 3 个常见的宽吸收带：位于 220~310 nm 之间的波段与 Cr^{3+} 的 $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4P)$ 跃迁以及带隙跃迁（VB→CB）相关；而在 400 和 570 nm 处观测到的吸收带分别对应 Cr^{3+} 的 $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4F)$ 和 $^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ 跃迁. 当在 ZGOC 上包覆 ZnO 后，紫外范围的吸收带被掩盖，可见光范围的吸收带也明显减弱. 这表明包覆 ZnO 可以有效屏蔽紫外光对 ZGOC 的激发.

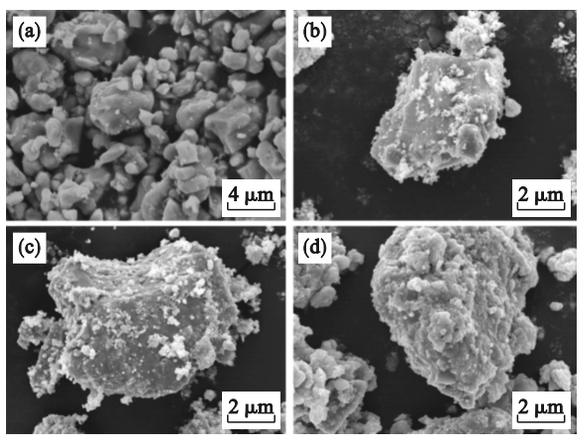


图 2　ZGOC@ZnO 随着 *R* 值变化的组织形貌

Fig. 2　Microstructure morphology of ZGOC@ZnO variation with *R* values

(a)—ZGOC；(b)—*R*=3；(c)—*R*=5；(d)—*R*=7.

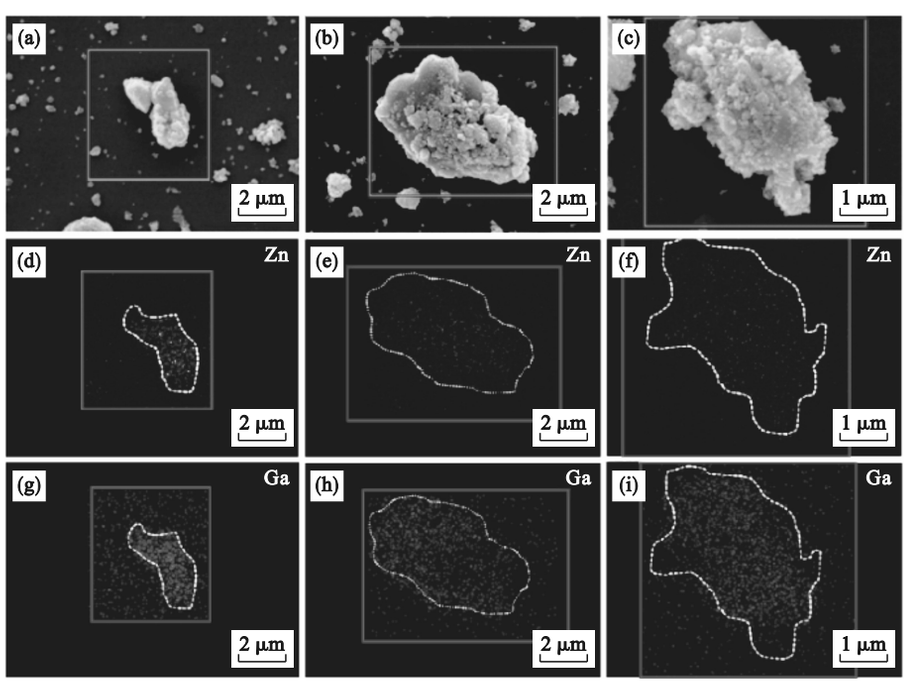


图 3　ZGOC@ZnO 的扫描形貌与 Ga，Zn 元素的 EDS 分析图

Fig. 3　Scanning morphology of ZGOC@ZnO and EDS analysis images of Ga and Zn elements

(a)~(c)—ZGOC@ZnO 形貌；(d)~(f)—Zn 元素分布；(g)~(i)—Ga 元素分布.

图 5 为不同 *R* 值的 ZGOC@ZnO 的激发和发射光谱图. 由图 5a 可见，不同 *R* 值的 ZGOC@ZnO 激发的光谱包含 4 个主要的激发带：位于 254 nm 处的激发峰源于 $ZnGa_2O_4$ 基质中 VB→CB 的电子跃迁；位于 280 nm 处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4P)$ 的电子跃迁；位于约 400 nm 处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 $^4A_2\rightarrow{}^4T_1(^4F)$ 的电子跃迁；位于约 570 nm 处的激发峰源于 Cr^{3+} 的 $^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ 的电子跃迁. 这些激发峰与漫反射光谱中的吸收峰相对应. 由图 5b 可见，在 254 nm 激发下，ZGOC 输出 650~750 nm 范

围内、以 700 nm 为中心的强而宽的近红外光,其源于 Cr^{3+}的 $^2E\rightarrow{}^4A_2$ 跃迁.当在 ZGOC 上包覆 ZnO 后,R=3 的 ZGOC@ZnO 近红外发射强度降低了近 50%,并且随着 R 值的进一步增大,近红外发射强度逐渐降低.在 R=7 时,近红外发射强度降低了近 75%.因此,包覆 ZnO 可以有效遮蔽近红外 ZGOC 荧光粉的发光.

图 6 为不同 R 值的 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的发光对比图.图 6a 为 ZGOC@ZnO 的实时和余辉图像.由图 6a 可见,通过紫外灯激发 5 min 后,关闭紫外灯可以观察到超强的近红外余辉,这种近红外余辉可以持续超过 100 s.当在 ZGOC 上包覆 ZnO 后,这种近红外余辉明显减弱,并且随着 R 值的增大,减弱效果逐渐增强;由图 6b 可见,在 20 s 内,所有样品的余辉强度先快速降低,随后缓慢降低.并且随 R 值的增大,余辉衰减曲线的初始强度明显下降,R=7 的 ZGOC@ZnO 初始强度下降了近 80%.因此,包覆 ZnO 对 ZGOC 的近红外余辉现象具有显著的屏蔽效果.

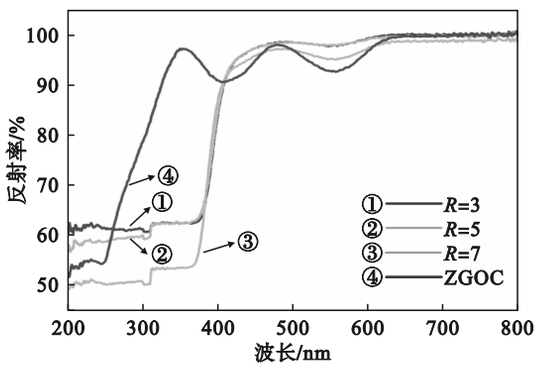


图 4 不同 R 值的 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis reflection spectra of ZGOC@ZnO with different R values after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min

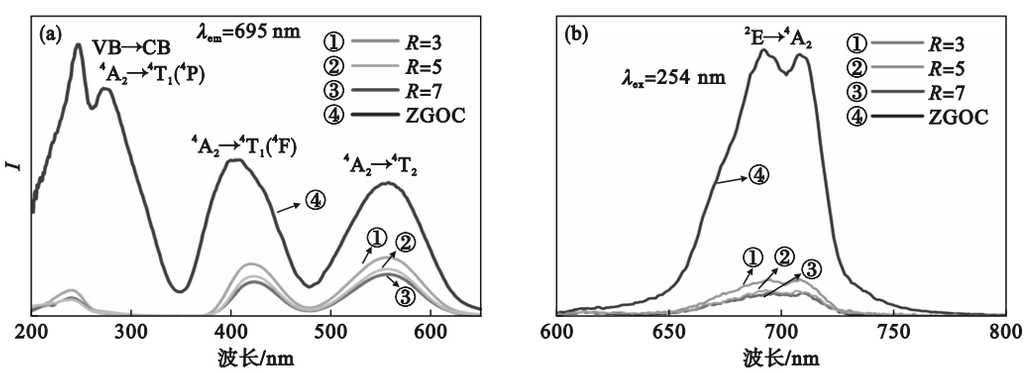


图 5 不同 R 值的 ZGOC@ZnO 的激发和发射光谱图

Fig. 5 Excitation and emission spectra of ZGOC@ZnO with different R values

(a)—激发光谱图;(b)—发射光谱图.

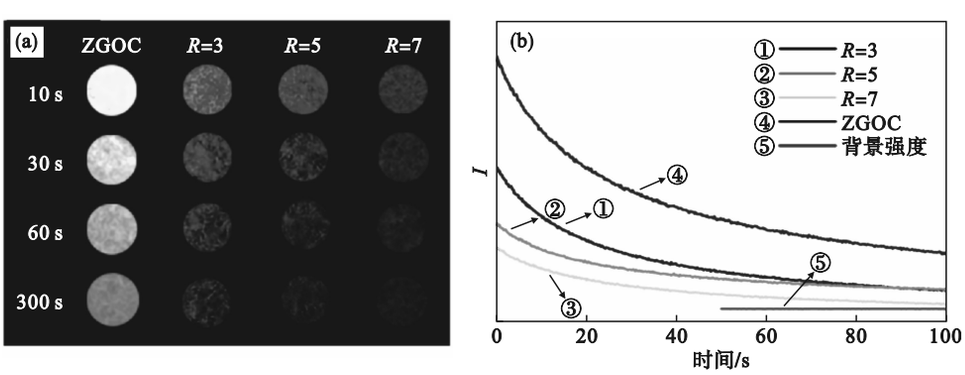


图 6 不同 R 值 ZGOC@ZnO 在 254 nm 紫外光照射 5 min 后的发光对比图

Fig. 6 Luminescence comparison diagram of ZGOC@ZnO with different R values after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min

(a)—ZGOC@ZnO 的实时和余辉图像;(b)—ZGOC@ZnO 的余辉衰减曲线.

2.4 微环境对 ZGOC@ZnO 发光性能影响

图 7 为不同 R 值 ZGOC@ZnO 随微环境 pH 变化,经 254 nm 紫外光照射 5 min 后的实时近红外余辉图像.由图 7a 可见,在酸性微环境中浸泡

5 min后，不同*R*值的ZGOC@ZnO近红外余辉均有所增强，且近红外余辉信号强度随酸性增强而明显增强；由图7b可见，在碱性条件下也有类似现象．因此，ZnO外壳可随微环境pH变化发生快速溶解．

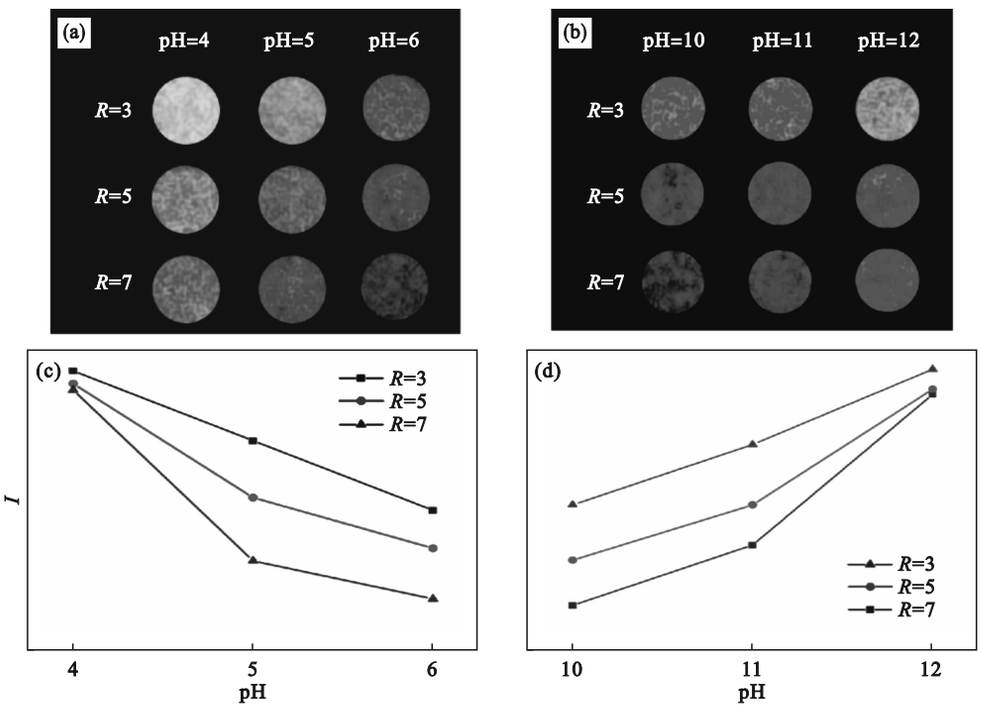


图7　不同*R*值ZGOC@ZnO随微环境pH的变化

Fig. 7　Variation of ZGOC@ZnO with different *R* values with variation of pH in microenvironment

(a)—酸性微环境中浸泡5 min；(b)—碱性微环境中浸泡5 min；(c)—酸性条件余辉相对强度线性图；(d)—碱性条件余辉相对强度线性图．

图8为ZGOC@ZnO随浸泡微环境pH变化的ZnO外壳溶解模型图．由图8可见，随着浸泡微环境pH的变化，ZnO外壳会发生溶解，从而暴露出内核的ZGOC材料．

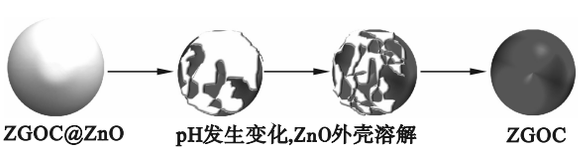


图8　ZGOC@ZnO随微环境pH变化的ZnO外壳溶解模型图

Fig. 8　ZnO shell dissolution model diagram of ZGOC@ZnO with variation of pH in microenvironment

图9为*R*=7的ZGOC@ZnO随微环境pH变化，经254 nm紫外光照射5 min后的近红外余辉衰减曲线．由图9a可见，在酸性条件下浸泡5 min后，ZGOC@ZnO的近红外余辉信号明显增强，且这种增强趋势随酸性增强而更加明显；由图9b可见，在碱性条件下浸泡5 min后，ZGOC@ZnO的近红外余辉也表现出类似的增强趋势．该结果与图7的近红外余辉图像一致．

图10为*R*=7的ZGOC@ZnO在微环境中浸泡5 min后，随微环境pH变化的激发和发射光谱图．由图10a和图10c可见，在酸性环境中浸泡5 min后，*R*=7的ZGOC@ZnO在695 nm处监测到的激发光谱与254 nm激发的发射光谱强度均增强，且这种光信号强度随酸性增强而增大，图10e为400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度随酸性变化的函数曲线．由图可见，400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度均随酸性增强而增大，表明ZnO溶解速率随酸性环境增强而加快；由图10b和图10d可见，在碱性环境中浸泡5 min后，*R*=7的ZGOC@ZnO在695 nm处监测到的激发光谱与254 nm激发的发射光谱强度也产生类似增强现象；图10f为400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度随碱性变化的函数曲线．由图可见，400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度在碱性微环境中也有类似增强现象．这进一步说明ZnO对微环境pH变化具有很高敏感性．

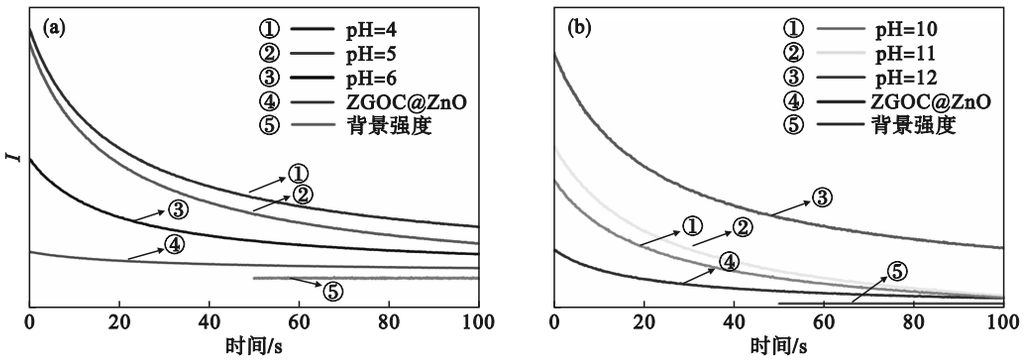


图9 *R*=7的ZGOC@ZnO随微环境pH的变化,在254 nm紫外光照射5 min后的近红外余辉衰减曲线

Fig. 9 Near-infrared afterglow attenuation curves of ZGOC@ZnO (*R*=7) after exposure to 254 nm ultraviolet light for 5 min with variation of pH in microenvironment

(a)—酸性微环境中浸泡5 min;(b)—碱性微环境中浸泡5 min.

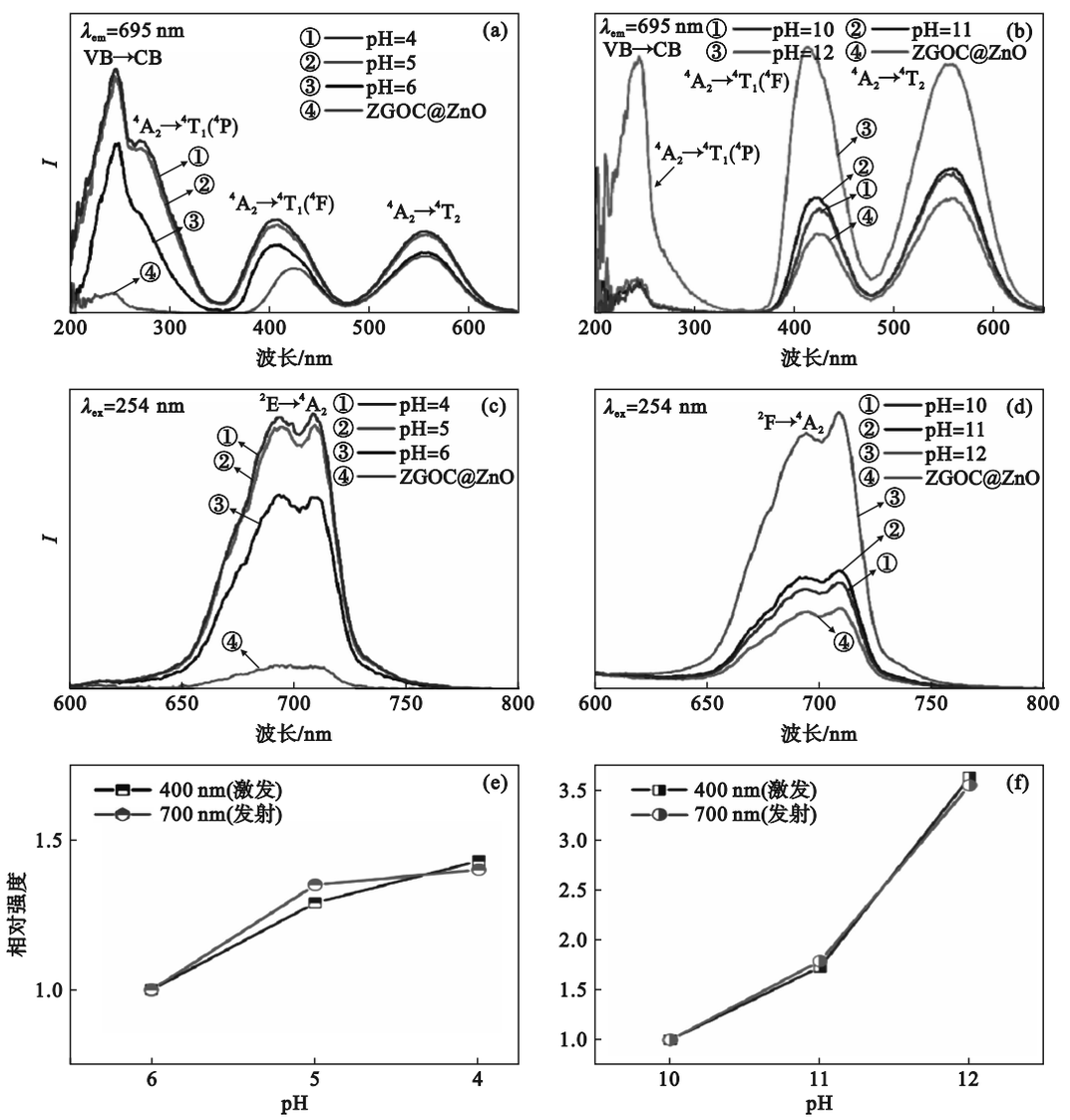


图10 *R*=7的ZGOC@ZnO在微环境中浸泡5 min后,随微环境pH变化的激发和发射光谱图

Fig. 10 Excitation and emission spectra of ZGOC@ZnO (*R*=7) after soaking in microenvironment for 5 min with variation of pH in microenvironment

(a)—酸性条件下的激发光谱图;(b)—碱性条件下的激发光谱图;(c)—酸性条件下的发射光谱图;(d)—碱性条件下的发射光谱图;(e)—400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度随酸性变化的函数曲线;(f)—400 nm激发和700 nm发射波长的相对强度随碱性变化的函数曲线.

3　结　　论

1）采用高温固相法制备 ZGOC，以二水合乙酸锌为锌源，乙醇为溶剂成功制备 ZGOC@ZnO 复合材料，通过改变锌源与 $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ 的 R 值实现 ZnO 厚度的调控.

2）ZnO 可以屏蔽紫外光的激发，阻止 ZGOC 的近红外光发射，紫外屏蔽效果随着 ZnO 的 R 值增大而增强.

3）ZGOC@ZnO 对微环境 pH 变化敏感，可以快速响应 pH=4，5，6 和 pH=10，11，12 的微环境变化.

参考文献：

[1] Blass G，Grabmaier B C. Luminescent materials [M]. Herdelberg：Springer-Verla，1994：1-9.

[2] Wu S L，Pan Z F，Chen R F，et al. Long after glow phosphorescent materials [M]. Cham：Springer International Publishing，2017：1-153.

[3] Pan Z W，Lu Y Y，Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+}-doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*，2012，11(1)：58-63.

[4] Zheng G S，Shen C L，Niu C Y，et al. Photooxidation triggered ultralong afterglow in carbon nanodots[J]. *Nature Communications*，2024，15：2365.

[5] Zhuang Y X，Ueda J，Tanabe S. Tunable trap depth in $Zn(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4$:Cr bi red persistent phosphors; considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*，2013，1(47)：7849-7855.

[6] Zhao B Q，Zhu Q，Sun X D，et al. Co-doping Zn^{2+}/Sn^{4+} in $ZnGa_2O_4$：Cr^{3+} for dynamic near-infrared luminescence and advanced anti-counterfeiting [J]. *Ceramics International*，2021，47(12)：17000-17007.

[7] Maldiney T，Bessière A，Seguin J，et al. The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization，tumours and grafted cells [J]. *Nature Materials*，2014，13(4)：418-426.

[8] Zhu Q，Xiahou J，Guo Y，et al. $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}$：Cr^{3+} uniform microspheres：template-free synthesis，tunable bandgap/trap depth，and in vivo rechargeable near-infrared-persistent luminescence [J]. *ACS Applied Bio Materials*，2019，2(1)：577-587.

[9] Zhuang Y，Ueda J，Tanabe S. Enhancement of red persistent luminescence in Cr^{3+}-doped $ZnGa_2O_4$ phosphors by Bi_2O_3 codoping [J]. *Applied Physics Express*，2013，6(5)：052602.

[10] Chenu S，Véron E，Genevois C，et al. Long-lasting luminescent $ZnGa_2O_4$：Cr^{3+} transparent glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*，2014，2(46)：10002-10010.

[11] Castaing V，Sontakke A D，Fernández-Carrión A J，et al. Persistent luminescence of $ZnGa_2O_4$：Cr^{3+} transparent glass ceramics：effects of excitation wavelength and excitation power [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*，2017，2017(44)：5114-5120.

[12] Bessière A，Jacquart S，Priolkar K，et al. $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$：a new red long-lasting phosphor with high brightness [J]. *Optics Express*，2011，19(11)：10131-10137.

[13] Zhu C H，Shi J，Xu S J，et al. Design and characterization of self-cleaning cotton fabrics exploiting zinc oxide nanoparticle-triggered photocatalytic degradation [J]. *Cellulose*，2017，24(6)：2657-2667.

[14] Tsuzuki T，He R，Wang J，et al. Reduction of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for UV protection applications [J]. *Internation Journal of Nanotechnology*，2012，9(10/11/12)：1017-1029.

[15] Štrbac D，Aggelopoulos C A，Štrbac G，et al. Photocatalytic degradation of naproxen and methylene blue：comparison between ZnO，TiO_2 and their mixture [J]. *Process Safety and Environmental Protection*，2018，113：174-183.

[16] Jung K，Kyu R，Ho C，et al. SiO_2 coated platy TiO_2 designed for noble UV/IR-shielding materials[J]. *Ceramics International*，2019，45(14)：16880-16885.

[17] Li Z X，Tong L，Ma Y Q，et al. Fabrication of CeO_2/CaO nanocomposite as ultraviolet screening agent and its application in sunscreen[J]. *Ceramics International*，2024，50(11)：20431-20440.

[18] Muzata T S，Gebrekrstos A，Orasugh J T，et al. An overview of recent advances in polymer composites with improved UV-shielding properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*，2023，140(14)：e53693.

[19] Wang X G，Sun T S，Zhu H，et al. Roles of pH，cation valence，and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Management*，2020，267：110656.

[20] Chen B L，Yazdani B，Benedetti L，et al. Fabrication of nanocomposite powders with a core-shell structure [J]. *Composites Science and Technology*，2019，170：116-127.