

一步法合成枝状 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 荧光材料及碳量子点

于佳酩,何雨萱,王雨梦,程倩*

(东北林业大学材料科学与工程学院,黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:以稀土氯化物为前驱体、乙二醇为溶剂,采用一步水热法同时合成枝状形貌的上转换 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子和球形碳量子点。利用 XRD、TEM、FT-IR 和荧光光谱等分析手段对制备样品的结构、形貌和性能进行分析。结果表明,采用水热法制备的溶液经离心后下层固体为具有六方相和立方相混合结构的枝状 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子,该纳米粒子具有良好的荧光稳定性,其乙醇分散液放置 7 d 后,荧光性能未发生明显改变,仍具有良好的上转换发光性能。离心后的上层溶液在 365 nm 紫外光照射下发出较强的淡蓝色荧光。上层溶液干燥后所得固体经 XRD 及红外分析确定产物为碳量子点。TEM 分析结果表明,该碳量子点的平均粒径为 7.46 nm,具有良好的分散性。

关键词:稀土氟化物;碳量子点;水热法;上转换发光

中图分类号:O482.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0161-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.034

One-step synthesis of branched $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles and carbon quantum dots

YU Jia-ming, HE Yu-xuan, WANG Yu-meng, CHENG Qian*

(Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Branched up-conversion $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles and sphere carbon quantum dots (CQDs) are prepared by one-step hydrothermal method with rare earth chloride and ethylene glycol as precursor and solvent separately. The structure, morphology and properties of the prepared samples are analyzed by using X-ray power diffraction spectroscopy (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and fluorescence spectroscopy. The results show that the solid obtained after centrifugation is just the branched $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles with cubic and hexagonal mixed structure, which can emit the strong green light under 980 nm near-infrared motivation. The solution of the branched $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles in ethyl alcohol has good stability, with a fluorescence performance not changing significantly after 7 days. Meanwhile, the upper solution obtained after centrifugation can emit the strong light blue emission under 365 nm ultra-violet motivation. Through detection by XRD and IR, it is indicated that the solid obtained after drying the upper solution is determined to be carbon quantum dots. TEM analysis verifies that CQDs sample shows uniform sphere and excellent dispersibility, with an average size of 7.46 nm.

Key words: rare-earth fluoride; CQDs; hydrothermal method; up-conversion luminescence

稀土上转换荧光材料具有良好的化学稳定性、低生物毒性、较大反-斯托克斯位移、高荧光信噪比等优点,在光学照明、生物成像、太阳能电池等领域具有广泛的应用^[1-4]。 NaGdF_4 不仅具有较低的声子能量,还具有优良的顺磁性能,因而成为上转换材料研究的热点^[5]。然而该类材料的形貌对其发光性能有较为深刻的影响^[6-8],其水溶性、分散性和上转换发光强度均成为限制其应用的瓶颈^[9]。而分枝状纳米晶则因其接触面积大、对称性差等特点,进而可以有效提高其溶解性与分散性,并提高上转换发光强度,故受到极大地关注。但是如何有效制备此种特殊形貌的纳米颗粒却是当前研究的壁垒。

自 2004 年首次报道碳量子点 (Carbon Quantum

Dots, CQDs) 以来^[10],碳量子点因其荧光强度高、生物相容性好、毒性低、稳定性好、廉价易得等特点受到了材料科学研究者的广泛关注^[11-14]。

笔者以稀土氯化物为前驱体,乙二醇为溶剂,聚乙二醇为表面活性剂,采用一步水热法制备了具有枝状形貌的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子和球形结构的碳量子点,并对其组成、结构、分散性、稳定性以及光学性能进行了系统的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化钆 ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化铒 ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镱 ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、曲阜市镧系化

收稿日期:2019-03-25;修回日期:2019-11-05

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金(2572017EB05);黑龙江省博士后基金(LBH-Z14004)

作者简介:于佳酩(1996-),男,硕士研究生,主要从事稀土发光材料研究,13100880632@163.com;程倩(1976-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事稀土发光材料与生物医用材料方面的研究,通讯联系人,chengqian66@163.com。

工有限公司生产;氟化铵(NH_4F)、氯化钠(NaCl)、聚乙二醇 4000(PEG4000),天津市光复精细化工研究所生产;乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),天津市富宇精细化工有限公司生产。

利用日本生产的 Rigaku D/max-rB 型自动 X-射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构,管电压为 32 kV,管电流为 30 mA,波长 0.02° ,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用 PHILIPS CM120 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形状、粒径大小以及分散性。利用 Magna-IR 560 E. S. P 傅里叶红外测试仪(FT-IR)分析样品的表面结构以及性质,并利用粉末法进行检测。利用日本日立公司生产的 FluoMax-4 荧光分光光度计测试样品的荧光性能,其中上转换采用 980 nm 的二极管激光器代替氙灯作为光源。

1.2 样品的制备

一步水热法合成上转换 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子和碳量子点的制备流程如图 1 所示。具体制备过程为:称取 2.4 mmol NaCl 、0.96 mmol $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.216 mmol $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.024 mmol $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和一定量聚乙二醇 4000(PEG4000)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 乙二醇,在超声震荡仪中震荡溶解。同时称取 6 mmol NH_4F 于 50 mL 烧杯中,加入 15 mL 乙二醇,在超声震荡仪中震荡溶解。待上述 2 种溶液完全溶解后将稀土溶液移至磁力搅拌器上进行搅拌,将氟化铵溶液逐滴滴加到稀土溶液中,搅拌 30 min,装入 100 mL 高压反应釜中密封,置于 200°C 的鼓风干燥箱中反应 4 h。反应结束后自然冷却至室温。将产物以 8 000 r/min 的转速离心 15 min,下层固体用无水乙醇与蒸馏水的混合液(体积比为

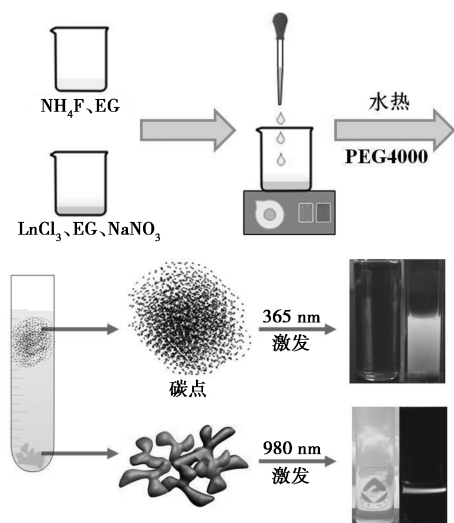


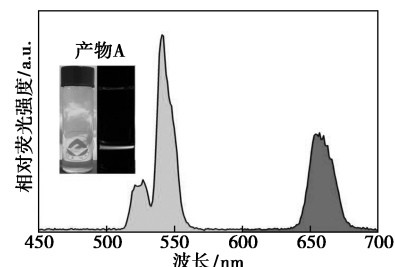
图 1 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 及碳量子点制备流程

1:1)进行洗涤,然后离心,重复 2~3 次,所得固体产品置于 50°C 的鼓风干燥箱中进行干燥,标记为 A 产物。上层清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 一次性针式过滤器过滤,所得清液用截留分子质量为 3 500 的透析袋透析 48 h,所得透析液进行冷冻干燥得 B 产物。

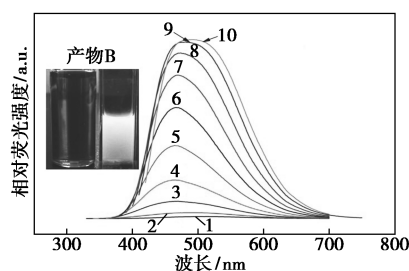
2 结果与讨论

2.1 荧光性能分析

分别对下层固体 A 和上层 B 产物的分散液进行荧光性能测试,结果如图 2 所示。其中图 2(a)为制备 A 产物乙醇分散液的荧光性能图,激发光源为 980 nm 激光器;图 2(b)为 B 产物的水溶液的荧光性能图,激发光源为 365 nm 的氙灯。从图 2(a)中可以看出,在 510~530、530~560、640~680 nm 范围处存在 3 个强发射峰,分别对应于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁所发射的绿光和红光,且绿光峰强度及积分面积明显高于红光峰。从图 2(a)中插图可以发现,样品 A 在乙醇溶液中呈澄清透明状,说明产物 A 在乙醇中具有良好的分散性,在 980 nm 近红外激发器照射下发出肉眼可见的明亮绿光,说明产物 A 具有上转换发光性能。



(a) 上转换荧光性能图(插图为发光照片)



1—320 nm; 2—330 nm; 3—340 nm; 4—350 nm; 5—360 nm;
6—370 nm; 7—380 nm; 8—390 nm; 9—400 nm; 10—410 nm
(b) 碳量子点的荧光性能图(插图为碳点的发光照片)

图 2 制备的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 样品的荧光性能

从图 2(b)中可以看出,产物 B 的水分散液在氙灯照射下于 385~698 nm 范围内有一强而宽的发射峰,当激发波长从 260~410 nm 的变化过程中,随着激发波长的提高,其荧光强度也相应提高,但发射峰

位置基本不变,这说明产物 B 具有下转化发光特性,且发射峰的强度对激发波长有依赖性,但发射峰的位置对激发波长无依赖性。从图 2(b)中的插图可以看出,产物 B 在水溶液中呈澄清浅棕黄色,说明具有大的共轭体系,因此对蓝绿色可见光有吸收,而红黄色可见光基本可以透过,在紫外灯照射下发出较强的淡蓝色荧光。

为探索所制备产物 A 分散于乙醇中的光化学稳定性,按 1 mg:5 mL 的比例将所制备的样品 A 分散于无水乙醇中,得到澄清透明的溶液,与放置 15 d 后的样品进行对比,结果发现溶液透明度不变,未发现有颗粒析出。说明所制备样品 A 在无水乙醇极性溶剂溶液中有良好的分散性。同时采用 980 nm 激光器对放置 1~8 d 的该分散后的样品进行照射,结果发现样品 A 的无水乙醇分散液放置 8 d 后,其荧光强度基本保持不变,仍具有较强的绿色荧光发射,说明该样品在无水乙醇分散液中具有较好的光化学稳定性。对样品 B 的水分散液放置 15 d 后,溶液出现明显的沉淀,但其发光特性并未随时间延长而发生明显变化,静置 8 d 后样品在紫外灯照射下仍具有较好的光化学稳定性,这一特性使其在太阳能电池、荧光成像及生物传感等光电器件领域有着广泛的应用。

2.2 FT-IR 分析

样品 A 和 B 的傅里叶红外光谱图如图 3 所示。

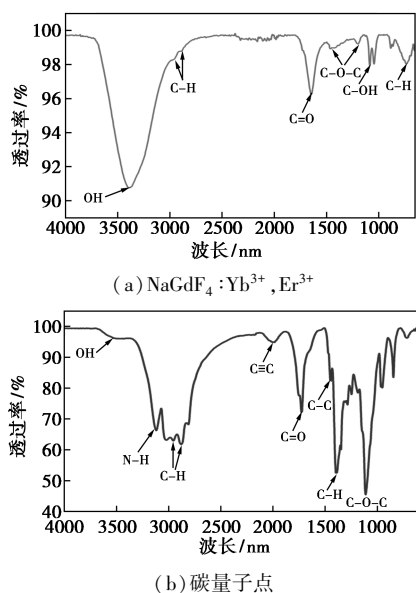


图 3 制备样品傅里叶红外光谱图

从图 3 中可以看出, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和碳量子点的红外光谱图中峰的位置明显不同,由图 3(a)中可以看出,在 3382 cm^{-1} 处有一强且宽的峰存在,该峰

对应于—OH 的伸缩振动峰, 1458 cm^{-1} 和 1206 cm^{-1} 处为 C—O—C 的对称伸缩振动, 1086 cm^{-1} 处为 C—OH 的伸缩振动峰,在 732 cm^{-1} 处存在对应于 C—H 的弯曲振动峰,以上 3 个峰说明所制备的上转换荧光材料表面富含羟基基团,因此具有良好的水溶性和极性溶剂分散性。而 1650 cm^{-1} 处存在的峰对应于 C=O 峰,推断其出现是由于附着在纳米颗粒表面的乙二醇分子在高温高压条件下醇羟基发生分子内脱水所形成。

从图 3(b)中可以看出,产物 B 中存在 2946 cm^{-1} 和 2878 cm^{-1} 处的—CH₂ 中 C—H 伸缩振动,以及 1457 cm^{-1} 处对应的 C—C 键的伸缩振动和 1386 cm^{-1} 处甲基的 C—H 对称弯曲振动,说明碳结构已经形成,推测产物 B 为碳点。另外,还观察到在 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的—OH 的伸缩振动峰,但是该峰的程度不是很强,说明产物表面—OH 的含量较少,还含有 3140 cm^{-1} 处的 N—H 键的伸缩振动和 1722 cm^{-1} 处的 C=O 的伸缩振动, 1108 cm^{-1} 处和 948 cm^{-1} 处的 C—O—C 的伸缩振动,说明碳点的表面含有羟基、羧基和氨基。这些基团的存在使碳点具有良好的水溶性和荧光性能。此外,在 2107 cm^{-1} 处和 $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处还观察到对应 C≡C 的振动,说明碳点中含有少量的 C≡C。

2.3 产物结构与形貌分析

不同放大倍率下的样品 A 的透射电镜图如图 4(a)、图 4(b)、图 4(c)所示。从图中可以看出,制备 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米粒子为特征尺寸为 22 nm 左右的聚集晶粒连接而成的分枝状结构,具有清晰可见的晶面间纹,说明其具有良好的结晶性[如图 4

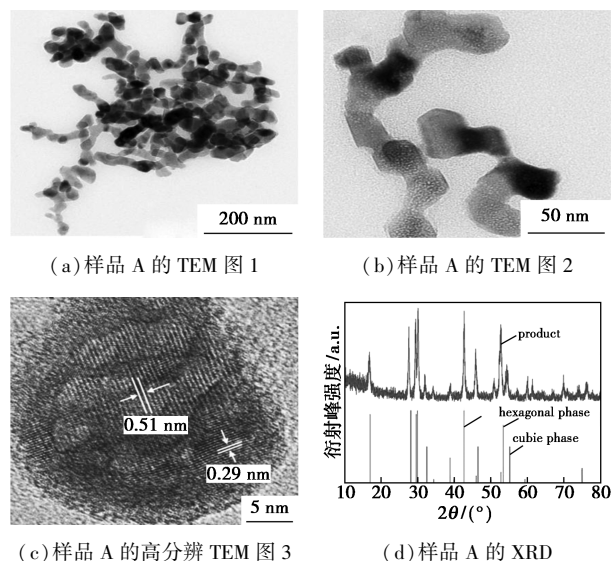
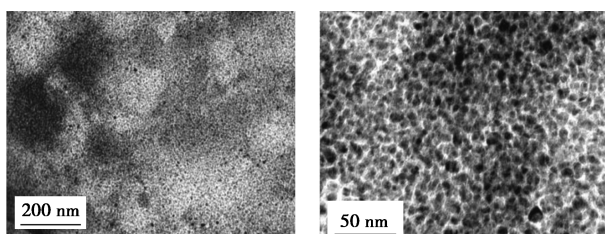


图 4 样品 A 的 TEM 和 XRD 图

(c)所示]。制备的枝状 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子的晶面生长为多向生长,经过对高分辨透射电镜图片下晶面间距测量与计算,得出这 2 种不同方向的晶面间距分别为 0.51 nm 与 0.29 nm,进而确定所得纳米晶存在 2 种不同方向的晶向。正是由于不同晶向的存在,导致纳米晶在生长过程中产生了分枝,并最终成功得到了枝状纳米晶。

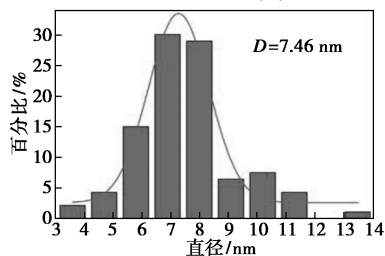
水热法在乙二醇溶剂中制备样品下层固体 A 的 XRD 谱图如图 4(d)所示。从图 4(d)中可以看出,样品 A 结晶良好。衍射峰的位置与标准的六方相 NaGdF_4 标准卡片(JCPDS27-0699)相对应,然而在 XRD 谱图中也发现有立方相 NaGdF_4 标准卡片(JCPDS27-0697)相对应的峰,说明采用水热法在 200℃ 反应 4 h 所得下部样品 A 为六方相和立方相的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 的混合物。此外,当 $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂进入 NaGdF_4 晶格中时,会导致晶格畸变,进而使 XRD 图中衍射峰与标准峰相比有小范围的移动,通过仔细比对图 4(d)中的衍射峰与标准峰发现,微小移动的存在,进而证实离子掺杂的有效性。

样品 B 的透射电镜及粒径分布图如图 5 所示。从图 5(a)、图 5(b)中可以看出,所制备的碳量子点粒径较小,且呈现出均匀的球形结构,并具有良好的分散性。从图 5(c)中可以看出,其粒度分布比较均匀,尺寸介于 3~14 nm 之间,平均粒径为 7.46 nm。



(a) 样品 B 的 TEM 图 1

(b) 样品 B 的 TEM 图 2



(c) 样品 B 的粒径分布

图 5 碳量子点的 TEM 及粒径分布

3 结论

以稀土氯化物为前驱体,乙二醇为溶剂,聚乙二醇 4000 为表面活性剂,采用一步水热法法合成了枝状 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子和碳量子点。其中

$\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子表现出良好的结晶状态,并具有优异的非对称结构,且其在极性溶剂中有良好的分散性和稳定性;碳量子点则具有良好的分散性,并呈现出均一球状结构,经计算分析其平均粒径约为 7.46 nm。此外,分散后的枝状 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子在 980 nm 激光激发下能产生肉眼可见的明亮绿色荧光;所制备的碳量子点经紫外光激发可发出淡蓝色荧光,且存在一定的激发波长依赖性。

参考文献

- [1] Biju S, Gallo J, Banobre-lopez M, et al. A magnetic chameleon: Biocompatible lanthanide fluoride nanoparticles with magnetic field dependent tunable contrast properties as a versatile contrast agent for low to ultrahigh field MRI and optical imaging in biological window [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2018, 24(29): 7388-7397.
- [2] Hong A R, Kim Y, Lee T S, et al. Intense red-emitting upconversionnanophosphors (800 nm-driven) with a core/double-shell structure for dual-modal upconversionluminescence and magnetic resonance in vivo imaging applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15): 12331-12340.
- [3] Ou X Y, Guo T, Song L, et al. Autofluorescence-free immunoassay using X-ray scintillating nanotags [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 6992-6997.
- [4] Cheng Q, Sui J, Cai W. Enhanced upconversion emission in Yb^{3+} and Er^{3+} codoped NaGdF_4 nanocrystals by introducing Li^+ ions [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 779-784.
- [5] 秦瑞飞, 宋宏伟, 潘国徽, 等. NaGdF_4 纳米晶多元醇法的合成、表征与 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的发光 [J]. *发光学报*, 2008, 29(1): 186-191.
- [6] Shrivastava N, Rocha U, Muraca D, et al. Magnetic upconverting fluorescent $\text{NaGdF}_4:\text{Ln}^{3+}$ and iron-oxide @ $\text{NaGdF}_4:\text{Ln}^{3+}$ nanoparticles [J]. *Aip Advances*, 2018, 8(5): 056710.
- [7] Shrivastava N, Rocha U, Muraca D, et al. Insight into dual-modality of triply doped magnetic-luminescent iron-oxide/ $\text{NaGdF}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce},\text{Tb},\text{Dy}$) nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2018, 213: 358-361.
- [8] Zhang D, De G H, Zi L, et al. Dropwise addition of cation solution: An approach for growing high-quality upconversionnanoparticles [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2018, 512: 141-150.
- [9] 李洋洋, 李大光, 张丹, 等. 小尺寸 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的生长及上转换发光 [J]. *发光学报*, 2018, 39(6): 764-770.
- [10] Xu X Y, Ray R, Gu Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [11] Li C, Wang Y, Zhang X, et al. Red fluorescent carbon dots with phenylboronic acid tags for quick detection of $\text{Fe}(\text{III})$ in PCL_2 cells [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 526: 487-496.
- [12] Li M L, Wang M, Zhu L F, et al. Facile microwave assisted synthesis of N-rich carbon quantum dots/dual-phase TiO_2 heterostructured nanocomposites with high activity in CO_2 photoreduction [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 231: 269-276.
- [13] Shen T, Wang Q, Guo Z Y, et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO_2 for enhanced photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11828-11834.
- [14] Su A M, Zhong Q M, Chen Y Y, et al. Preparation of carbon quantum dots from cigarette filters and its application for fluorescence detection of Sudan I [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1023: 115-120. ■