

# 亲水性 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子的制备及其发光性能研究

白安琪<sup>1</sup>, 彭孔浩<sup>1</sup>, 宿欣瑶<sup>1</sup>, 其布尔<sup>1</sup>, 李淑荣<sup>1,2</sup>, 孟佩俊<sup>1,2\*</sup>

(1. 内蒙古科技大学包头医学院公共卫生学院, 内蒙古 包头 014040;  
2. 内蒙古自治区卫生检测与评价工程技术中心, 内蒙古 包头 014040)

**摘要:**采用溶剂热法制备了油溶性稀土掺杂上转换纳米粒子 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, 并利用 TEM、XRD、IR、荧光光谱法等考察了反应温度、反应时间、掺杂比等反应条件对纳米粒子形貌、结构、发光性能的影响。结果表明, 在反应温度为 300°C、反应时间为 50 min、稀土离子掺杂比为 NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>, 2% Ho<sup>3+</sup> 条件下, 制备出的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子呈标准六方晶型, 尺寸均一、单分散性好, 平均粒径为 31.55 nm。通过表面配体交换法成功将柠檬酸修饰在其表面, 转为亲水性 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子。

**关键词:** NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>; CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>; 配体交换法; 柠檬酸

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0119-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.023

## Preparation of hydrophilic CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> nanoparticles and study on their luminescence properties

BAI An-qi<sup>1</sup>, PENG Kong-hao<sup>1</sup>, SU Xin-yao<sup>1</sup>, QI Bu-er<sup>1</sup>, LI Shu-rong<sup>1,2</sup>, MENG Pei-jun<sup>1,2\*</sup>

(1. Public Health School, Baotou Medical College, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014040, China; 2. Engineering Technology Center of Hygienic Inspection and Assessment of Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014040, China)

**Abstract:** NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, oil-soluble rare earth doped up-conversion nanoparticles, are prepared through a solvothermal method. The influences of reaction temperature, reaction time and doping ratio on the morphology, structure and luminescence properties of the nanoparticles prepared are investigated by means of TEM, XRD, IR and fluorescence spectroscopy. Results show that the oil soluble NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> nanoparticles have standard hexagonal crystals with uniform size and good mono-dispersity, and the average particle size is 31.55 nm when reaction temperature is 300°C, reaction time is 50 min, and rare earth ion doping ratio is higher than NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>, 2% Ho<sup>3+</sup>. Citric acid is successfully modified on the surface of CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> nanoparticles via surface ligand exchange method.

**Key words:** NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>; CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>; ligand exchange method; citric acid

近年来, 稀土掺杂上转换纳米粒子 (Rare earth elements upconversion nanoparticles, REEs-UCNPs) 作为一种新兴荧光纳米材料得到了快速发展, 因其具有多重发射谱带、反斯托克斯位移大、良好的光稳定性、细胞毒性低、自荧光信号强度小、穿透生物组织能力强等特性<sup>[1-2]</sup>, 广泛用于生物分子荧光检测<sup>[3]</sup>、生物成像<sup>[4]</sup>、疾病诊断<sup>[5]</sup>、肿瘤光动力治疗<sup>[6]</sup>、指纹显现技术<sup>[7]</sup>、近红外光光电探测技术<sup>[8]</sup>等领域。随着纳米技术的不断发展, REEs-UCNPs 的制备技术日益成熟, 与其他制备技术相比, 溶剂热

法采用无毒化学溶剂绿色环保、操作简单、反应过程更加温和, 合成的 REEs-UCNPs 粒径分布均匀、纯度更高, 具有广阔地应用前景, 但其反应条件对纳米粒子的形貌、结构、发光性能等影响巨大, 因此, 条件优化是制备 REEs-UCNPs 的重要环节。另外, 多数溶剂热法合成的 REEs-UCNPs 表面具有疏水性, 不便于在实际分析中应用, 因此亲水性修饰对于制备具有应用性的 REEs-UCNPs 至关重要。表面配体交换法是目前应用最为广泛的一种表面改性方法, 通过在 REEs-UCNPs 表面引入亲水性功能基团代

收稿日期: 2024-05-16; 修回日期: 2024-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82360656, 81960601); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持项目 (NJYT23026); 内蒙古自治区自然科学基金 (2023MS08009, 2021MS08055); 内蒙古自治区卫生健康委医疗卫生科技计划项目 (202201383); 包头医学院研究生科研创新项目 (byex2023006); 内蒙古自治区大学生创新创业训练计划项目 (S202310130001)

作者简介: 白安琪 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为卫生检验学, 774106023@qq.com; 孟佩俊 (1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料生物传感器构建、环境污染物分析检测方法建立及健康风险评估研究, 通讯联系人, mengpeijun79@163.com。

替其表面原有的疏水性配体,能很好地保持 REEs-UCNPs 的原有形貌和发光性能<sup>[9]</sup>。

笔者首先利用溶剂热法制备疏水性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  纳米粒子,并探究反应温度、反应时间、掺杂比例等条件对纳米粒子形貌、结构、发光性能的影响,进而通过表面配体交换法将既能改善纳米粒子的水溶性,又能起到稳定、还原作用的柠檬酸(citric acid, CIT)修饰在其表面转为亲水性 CIT- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  纳米粒子。

## 1 仪器及试剂

Smartlab9 型 X-射线多晶衍射仪,日本理学公司生产;JEM-2100F 型透射电子显微镜,日本电子公司生产;日立 F4600 型分子荧光光谱仪,苏州赛恩斯仪器有限公司生产;Zeiss gmini 300 扫描电子显微镜,德国蔡司公司生产;Perkin-Elmer 580B FT-IR 光谱仪,美国铂金埃尔默公司生产。

六水合氯化钬( $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水合氯化铈( $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六水合氯化钇( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、油酸(OA)、1-十八烯(ODE)、氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、环己烷、柠檬酸钠·二水( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、甲醇、无水乙醇、盐酸,上述试剂均为分析纯;实验用水为超纯水。

## 2 实验方法

### 2.1 油溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 纳米粒子的制备

参考文献[10]中所述的方法,按照一定比例准确称取一定量  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  粉末于三口烧瓶内,吸取 6 mL OA、15 mL ODE 加入三口烧瓶内,升温至  $160^\circ\text{C}$ ,并在惰性气体保护下保持 30 min。称量 0.148 2 g  $\text{NH}_4\text{F}$  和 0.1 g  $\text{NaOH}$ ,将其充分溶解于 10 mL 甲醇溶液中,待反应溶液冷却至室温,将混合溶液加入三口烧瓶内,室温下持续搅拌 30 min。随后,将溶液升温至  $110^\circ\text{C}$ ,保持 30 min,蒸发甲醇和水分。安装冷凝装置,在惰性气体条件下将反应溶液升温至  $280\sim 320^\circ\text{C}$ ,持续搅拌 50 min。待反应溶液冷却至室温,用环己烷与无水乙醇(体积比为 1:5)将反应产物重复洗涤 3 次,离心分离,真空冷冻干燥后, $4^\circ\text{C}$  保存备用。

### 2.2 油溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 纳米粒子的表征和制备条件优化

采用单一变量法探究反应温度、反应时间、稀土离子不同掺杂比等条件对纳米粒子形貌、结构、发光性能的影响。通过 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子

显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外吸收光谱法(FT-IR)、分子荧光光谱法(MFS)等方法对其物相结构、形貌、尺寸、吸收光谱、上转换发光光谱等进行表征,确定制备生物相容性好、荧光量子产率高、稳定性好的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的最佳条件。

### 2.3 亲水性 CIT- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 的制备

采用表面配体交换法并利用柠檬酸钠对其进行表面改性<sup>[11]</sup>,称取 180 mg OA- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 、0.705 8 g 的柠檬酸钠·二水,分别超声溶解于 12 mL 氯仿、12 mL 超纯水,并将其混合溶液加入三口烧瓶中。再加入 12 mL 乙醇于三口烧瓶中,超声混匀,在室温下用磁力搅拌器搅拌 24 h,直至上层液体变澄清。将上述混合溶液离心得到沉淀,然后用超纯水和无水乙醇对沉淀物反复洗涤 3 次,真空冷冻干燥后, $4^\circ\text{C}$  保存备用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应温度对油溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 性能的影响

反应温度分别为  $280, 290, 300, 310, 320^\circ\text{C}$  下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 TEM 如图 1 所示。

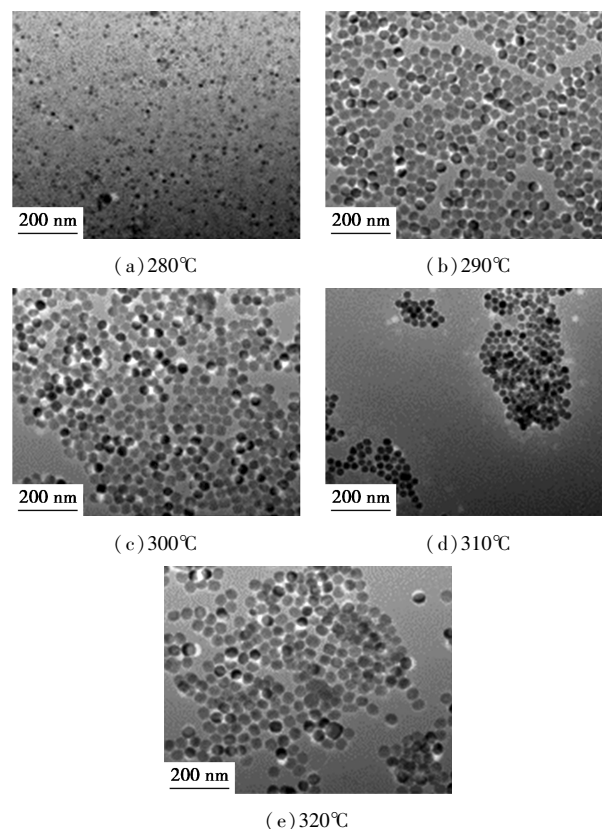
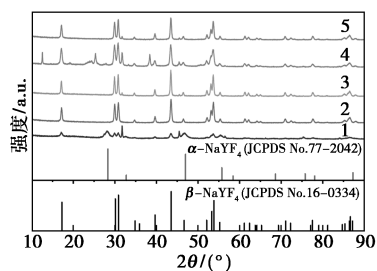


图 1 不同反应温度下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 TEM 图

从图 1 中可以看出,当反应温度为 280℃ 时,纳米粒子大部分未成晶型,粒径大小不一。在反应温度为 290℃ 条件下,纳米粒子形貌尺寸良好,具有良好分散性。随着温度升高至 300℃,纳米粒子呈规则、整齐且标准的六方相,尺寸一致,平均粒径约为 31.55 nm,在液相中分散性良好,不易团聚。当反应温度为 310℃ 时,纳米粒子呈现为不规则六方晶型,易团聚。当反应温度为 320℃ 时,纳米粒子形貌从六方晶型转变为球形和椭圆形,尺寸有所增加,在液相中不易分散。

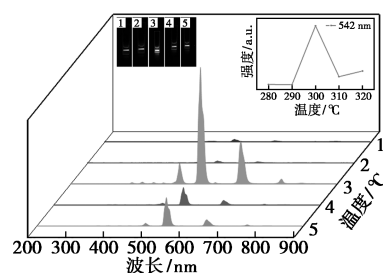
反应温度分别为 280、290、300、310、320℃ 下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当反应温度为 280℃ 时,纳米粒子与立方相、六方相标准卡片对比均出现明显的衍射峰,表明立方相和六方相 2 种晶型同时存在。当反应温度为 290℃ 和 300℃ 时,XRD 分析结果均与六方相标准卡片数据一一对应,未出现衍射杂峰,表明制备出的纳米粒子具有良好的晶型,且六方相纯度较高,掺杂的 Yb<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup> 并未改变其晶体结构。当反应温度为 310℃ 时出现衍射杂峰,标志着纳米粒子晶型状态的改变。当反应温度为 320℃ 时,纳米粒子没有衍射杂峰,但衍射峰宽度随之增加,表明纳米粒子的六方相含量有所降低。



1—280℃;2—290℃;3—300℃;4—310℃;5—320℃

图 2 不同反应温度下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 图

反应温度分别为 280、290、300、310、320℃ 的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱图、荧光照片以及在 542 nm 处荧光强度随温度变化趋势如图 3 所示。从图 3 中可以看出,纳米粒子在 980 nm 激发下的上转换荧光光谱的主要发射峰位于 542、547、648、755 nm,其主要归因于 Ho<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>S<sub>2</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>F<sub>5</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>S<sub>2</sub>-<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 能级跃迁发射。根据荧光光谱图和荧光照片可知,当反应温度为 300℃ 时,纳米粒子在 542、547、648、755 nm 处荧光强度均达到最大值,发出明亮的绿色荧光。



1—280℃;2—290℃;3—300℃;4—310℃;5—320℃

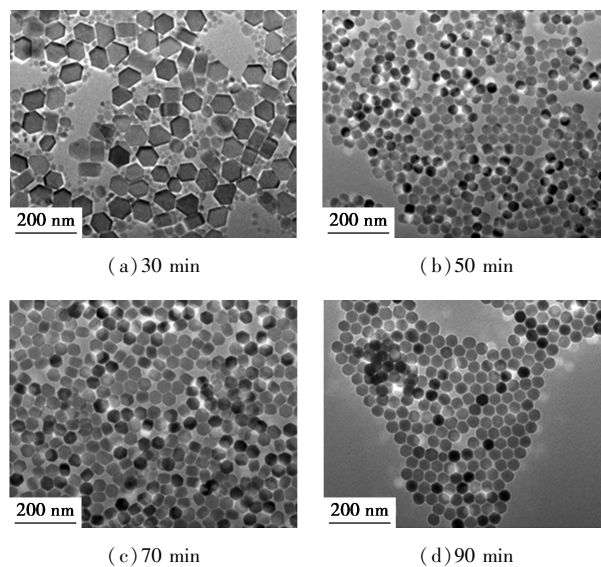
图 3 不同反应温度下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱图

(左内插图图为纳米粒子溶于环己烷溶液中荧光照片;右内插图图为纳米粒子在 542 nm 处荧光强度随温度变化趋势图)

综上所述,在低温环境下制备出的纳米粒子具有不规则形貌,粒径分布不均一,晶体生长趋势向六方晶型生长,且荧光强度低;温度进一步升高制备的纳米粒子存在易团聚、粒径先减小后增大、晶体形状有所改变、荧光强度降低等问题。而温度持续升高,纳米粒子会形成硬团聚,粒径又逐渐变大,荧光强度升高<sup>[12]</sup>。通过 TEM、XRD 分析,反应温度为 290℃ 时,纳米粒子具有良好的形貌尺寸,但荧光强度不高。因此,最佳反应温度为 300℃。

### 3.2 反应时间对油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 性能的影响

固定反应温度为 300℃,反应时间分别为 30、50、70、90 min 下制备油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 TEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当反应时间为 30 min 时,纳米粒子晶型多样、粒径大小不一。



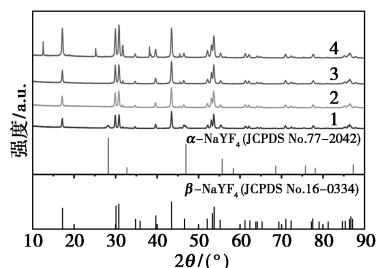
(c) 70 min

(d) 90 min

图 4 不同反应时间下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 TEM 图

在反应时间为 50 min 条件下,制备出规则、整齐且标准的六方相纳米粒子,尺寸一致,具有良好分散性。当反应时间为 70 min 时,纳米粒子晶型开始生长为不规则六方晶型,有团聚现象。当反应时间为 90 min 时,纳米粒子倾向于球形生长、尺寸增加,出现部分团聚。

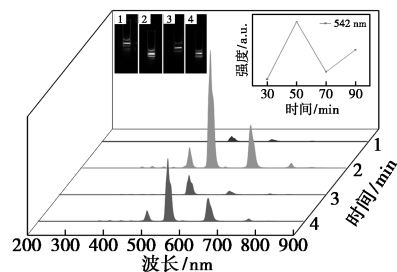
反应时间分别为 30、50、70、90 min 下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 XRD 分析结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,当反应时间为 30 min 时,纳米粒子立方相与六方相同时存在;随着反应时间延长至 50、70、90 min 时,纳米粒子衍射峰与六方向标准卡片数据相吻合,衍射峰峰形尖而窄、强度相同,表明纳米粒子的结晶度良好、纯度高,但反应时间为 90 min 时,纳米粒子出现杂峰,这是因为有副产物氯化钠存在<sup>[13-14]</sup>。



1—30 min; 2—50 min; 3—70 min; 4—90 min

图 5 不同反应时间下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 XRD 图

反应时间分别为 30、50、70、90 min 的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的上转换荧光光谱图、荧光照片以及在 542 nm 处荧光强度随时间变化趋势如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在不同反应时间下,荧光发射峰的位置不变,随着反应时间不断延长,荧光强度先增高后降低再升高,这是由于在短时间内,晶型正



1—30 min; 2—50 min; 3—70 min; 4—90 min

图 6 不同反应时间下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的上转换荧光光谱图

(左内插图:为纳米粒子溶于环己烷溶液中荧光照片;右内插图:为纳米粒子在 542 nm 处荧光强度随时间变化趋势图)

由立方相生长为六方相,荧光强度较低;而当时间为 50 min 时,晶型完成生长过程转变为六方相,达到荧光强度最高值;时间达到 70 min 时,晶型开始转变,荧光强度开始降低;而随着时间进一步增加,粒径不断增大,荧光强度再次升高<sup>[15]</sup>。

综上所述,由于六方相  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  合成所需的时间长于立方相,因此合成时间短对纳米粒子形貌、粒径产生一定影响且荧光强度较低;反应时间进一步增加,纳米粒子形态逐渐向六方相、球形转变,粒径也会随之增加,分散性由好变差,且荧光强度呈现出先升高后降低再升高趋势。因此,最佳反应时间为 50 min。

### 3.3 稀土离子掺杂比对油溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 性能的影响

固定反应温度为 300℃、反应时间为 50 min,不同稀土离子掺杂比例下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 TEM 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Ho}^{3+}$  的掺杂比对纳米粒子的形貌、粒径以及分散性产生较大影响,  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$  的最佳掺杂比分别为 20%、2%。

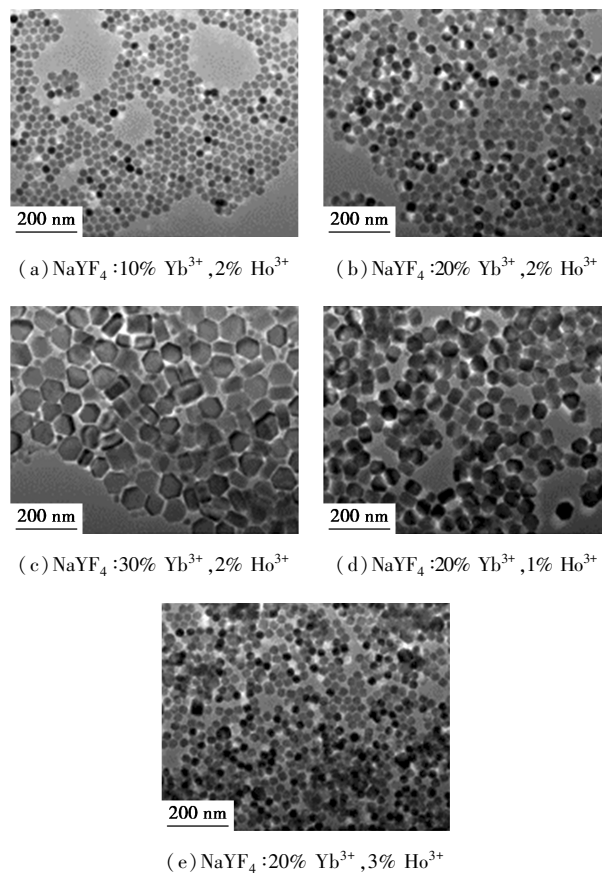
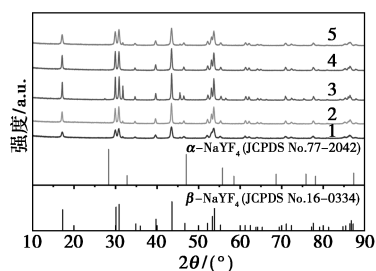


图 7 不同稀土离子掺杂比例下制备的油溶性  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$  的 TEM 图

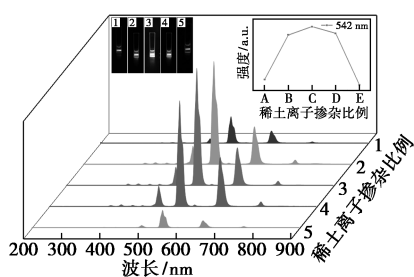
不同稀土离子掺杂比下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 谱图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着敏化剂 Yb<sup>3+</sup> 与激活剂 Ho<sup>3+</sup> 掺杂比的增加,通过与六方相 NaYF<sub>4</sub> 标准卡片进行比对,其数据与标准卡片相匹配,表明合成的纳米粒子晶型纯度高。



1—NaYF<sub>4</sub>:10% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;2—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;  
3—NaYF<sub>4</sub>:30% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;4—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,1% Ho<sup>3+</sup>;  
5—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,3% Ho<sup>3+</sup>

图 8 不同稀土离子掺杂比例下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 图

不同稀土离子掺杂比下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱图、荧光照片以及在 542 nm 处荧光强度随不同稀土离子掺杂比变化趋势图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 发射峰位置并未改变,随着敏化剂 Yb<sup>3+</sup> 质量分数的升高,在 542、547、648、755 nm 处荧光强度逐渐增强;而增加激活剂 Ho<sup>3+</sup> 质量分数,在 542、547、648、755 nm 处荧光强度却逐渐减弱。



1—NaYF<sub>4</sub>:10% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;2—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;  
3—NaYF<sub>4</sub>:30% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup>;4—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,1% Ho<sup>3+</sup>;  
5—NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,3% Ho<sup>3+</sup>

图 9 不同稀土离子掺杂比下制备的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱图

(左内插图为纳米粒子溶于环己烷溶液中荧光照片;

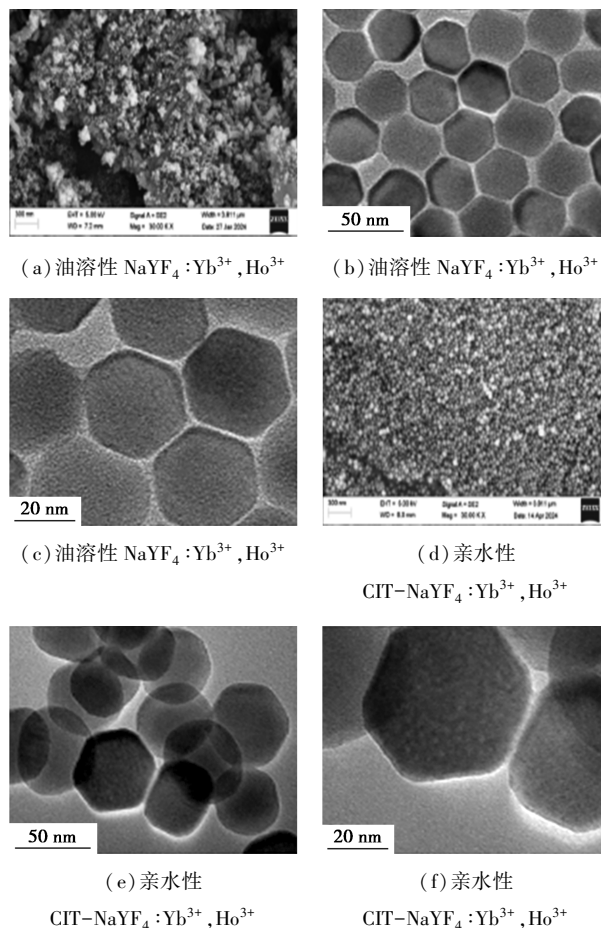
右内插图为纳米粒子在 542 nm 处荧光强度随稀土离子掺杂比例变化趋势图)

综上所述,其他条件相同情况下,通过控制变量方法,随着 Yb<sup>3+</sup> 质量分数的升高,油溶性 NaYF<sub>4</sub>:

Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子从圆型生长为六方晶型再生长为不规则晶型,粒径逐渐增加,分散性由好到差,荧光强度逐渐增强。随着 Ho<sup>3+</sup> 质量分数的升高,油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 六方晶型纳米粒子向不规则晶型生长,粒径逐渐减小、分散性差,荧光强度逐渐降低。

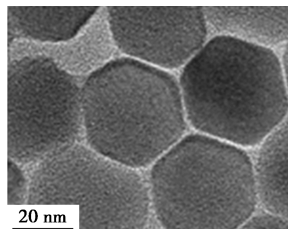
### 3.4 亲水性配体 CIT 修饰前后对 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 性能的影响

CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子的 SEM、TEM 图如图 10 所示。从图 10 中可以看出,CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 形貌为六方相,利用配体交换法将 CIT 修饰纳米粒子表面对其形貌影响较小,在水中具有良好分散性,平均粒径为 43 nm 左右。

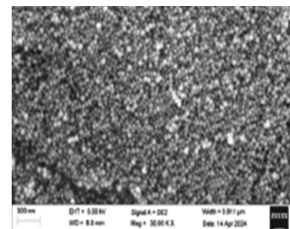


(a) 油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>

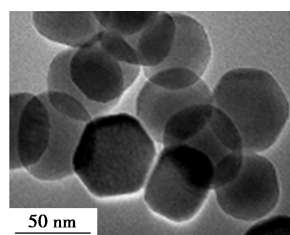
(b) 油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>



(c) 油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>

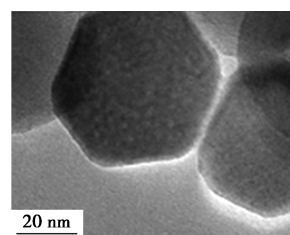


(d) 亲水性 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>



(e) 亲水性

CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>

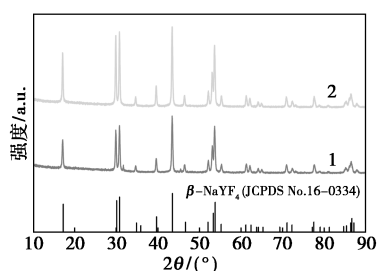


(f) 亲水性

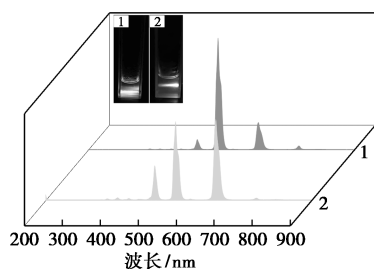
CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>

图 10 CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 SEM、TEM 图

CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 图如图 11 所示。从图 11 中可以看出,CIT 修饰后的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子的 XRD 衍射峰位置与标准卡片相一致,未观察到有杂峰出现,表明修饰后的纳米粒子仍然是高度结晶的。

1—NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>; 2—CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>图 11 CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 XRD 图

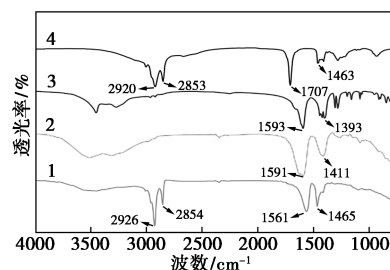
CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱如图 12 所示。从图 12 中可以看出,在 980 nm 激发下,CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 在 542、547、648、755 nm 处有发射峰,分别对应于 <sup>5</sup>S<sub>2</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>F<sub>4</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>F<sub>5</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>S<sub>2</sub>-<sup>5</sup>I<sub>7</sub> 能级跃迁。与油性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 相比,发射峰的位置没有改变,但荧光强度略有降低,颜色由绿色转变为黄绿色荧光,且最高峰由 542 nm 变为 648 nm,原因与纳米粒子表面配体和溶剂的改变有关<sup>[16]</sup>。

1—NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>; 2—CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>图 12 CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的上转换荧光光谱图

(内插图分别为纳米粒子溶于环己烷溶液中荧光照片和纳米粒子溶于纯水中荧光照片)

CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 的 FT-IR 分析结果如图 13 所示。从图 13 中可以看出,油性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 在 3 454 cm<sup>-1</sup> 附近出现 1 个宽的吸收带,对应于羟基(-OH)伸缩振动;在 2 926、2 854 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰对应于亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)在长烷基链上的不对称和对称伸缩振动;1 561、1 465 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰对应于 OA 羧基(-COOH)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。与 OA 的 FT-IR 对比,油性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 含有 OA 中的次甲基(-CH)和羰基(C=O)特征峰,证实 OA 分子包覆在其表面。CIT 修饰纳米粒子表面后,分别在 1 591、1 411 cm<sup>-1</sup> 附近出现烷基链羧基的伸缩振动峰以及羰基的对称和反对称伸缩振动峰,表明成功制备了羧基修饰的

水溶性 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>。

1—NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>; 2—CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>; 3—柠檬酸钠;4—油酸图 13 CIT 修饰前后 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>、柠檬酸钠和 OA 的 FT-IR 图

## 4 结论

首先采用溶剂热法,在反应温度为 300℃、反应时间为 50 min、稀土离子掺杂比为 NaYF<sub>4</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>,2% Ho<sup>3+</sup> 条件下合成了生物相容性好、荧光效率高、光稳定性强、分散性良好、晶型为六方相、尺寸均一、平均粒径为 31.55 nm 的油溶性 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子。通过配体交换法成功将柠檬酸修饰在 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 纳米粒子表面,转变为亲水性 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>,XRD、TEM、SEM、FT-IR、荧光光谱法表征结果表明,CIT 不仅增强纳米粒子分散性、生物相容性、稳定性,还提高其在水溶液中分散性能。总之,成功制备了 CIT-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup> 亲水性纳米粒子。

## 参考文献

- [1] Gao C, Zheng P, Liu Q, *et al.* Recent advances of upconversion nanomaterials in the biological field [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11 (10): 2474.
- [2] Li Y, Chen C, Liu F, *et al.* Engineered lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biosensing and bioimaging application [J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189 (3): 109-136.
- [3] Selva Sharma A, Marimuthu M, Varghese A W, *et al.* A review of bi-molecules conjugated lanthanide up-conversion nanoparticles-based fluorescence probes in food safety and quality monitoring applications [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2024, 64 (18): 6129-6159.
- [4] Demina P A, Sholina N V, Akasov R A, *et al.* A versatile platform for bioimaging based on colominic acid-decorated upconversion nanoparticles [J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8 (16): 4570-4580.
- [5] Li R, Li Y, Mu M, *et al.* Multifunctional nanoprobe for the delivery of therapeutic siRNA and real-time molecular imaging of parkinson's disease biomarkers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (10): 11609-11620.

(下转第 131 页)

- photocatalytic phenol degradation and Cr(VI) reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 741–751.
- [13] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, *et al.* Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 197–206.
- [14] Kusiak-Nejman E, Wojnarowicz J, Morawski A W, *et al.* Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148416.
- [15] Liu S, Li X L, Li Q M, *et al.* Kapok fiber modified carbon nitride photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(12): 5530–5540.
- [16] Wang X Q, Wang F, Bo C, *et al.* Promotion of phenol photodecomposition and the corresponding decomposition mechanism over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 320–329.
- [17] Chen L Y, Zhang W D. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts with enhanced visible light driven activity [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301: 428–435.
- [18] Uddin A, Rauf A, Wu T, *et al.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxygen doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic BPA degradation; Balance of oxygen between metal oxides and doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 261–273.
- [19] 程宏飞, 赵炳新, 张蒙, 等. 改性高岭石/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1367–1376.
- [20] Ren D D, Liang Z Z, Ng Y H, *et al.* Strongly coupled 2D-2D nanojunctions between P-doped Ni<sub>2</sub>S (Ni<sub>2</sub>SP) cocatalysts and CdS nanosheets for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124496.
- [21] Wang J C, Zhang F, Wang Y J, *et al.* Preparation of In(OH)<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods through a novel hydrothermal method and the effect of Sn dopant on crystal structures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2882–2889.
- [22] Zhai X Y, Chen Y J, Ma Y Q, *et al.* A new strategy of binary-size particles model for fabricating fine grain, high density and low resistivity ITO target [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13660–13668.
- [23] Su Z J, Wang Y, Zhang Y B, *et al.* A novel method for synchronous separation of In/Sn from waste indium tin oxide (ITO) target; In-situ regeneration of nano-ITO powder [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123104.
- [24] Tai Z G, Sun G T, Wang T, *et al.* Defected tungsten disulfide decorated CdS nanorods with covalent heterointerfaces for boosted photocatalytic H<sub>2</sub> generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 252–260.
- [25] Zhang J F, Zhang Z Q, Zhu W H, *et al.* Boosted photocatalytic degradation of Rhodamine B pollutants with Z-scheme CdS/AgBr-rGO nanocomposite [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144275.
- [26] Xu H, Chen S C, Wang K, *et al.* Enhancing the PEC water splitting performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods by a wet chemical reduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(90): 38219–38228.
- [27] Zhou J, Cai W Y, Ding J, *et al.* OD/1D Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dot/WO<sub>3</sub> composite for efficient Cr(VI) photoreduction under visible light [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105292.
- [28] Tang J L, Wang J J, Tang L, *et al.* Preparation of floating porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via a facile one-pot method for efficient photocatalytic elimination of tetracycline under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132669. ■
- (上接第 124 页)
- [6] Li Y, Du L, Li F, *et al.* Intelligent nanotransducer for deep-tumor hypoxia modulation and enhanced dual-photosensitizer photodynamic therapy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 14944–14952.
- [7] 崔小虎, 闫平, 胡向阳, 等. 稀土上转换纳米材料在潜指纹显现中的应用 [J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2023, 29(2): 23–31.
- [8] Zhou D, Wang N, Ding N, *et al.* Flexible double narrowband near-infrared photodetector based on PMMA/core-shell upconversion nanoparticle composites [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(2): 211–217.
- [9] Naher H S, Al-Turaihi B A H, Mohammed S H, *et al.* Upconversion nanoparticles (UCNPs): Synthesis methods, imaging and cancer therapy [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, 80: 104175.
- [10] 石峰, 王肖, 刘苗. β-NaYF<sub>4</sub>:Yb, X% Ho 材料的制备及发光性能研究 [J]. *广东化工*, 2021, 48(2): 28–29, 37.
- [11] 向发椿. NaYF<sub>4</sub> 基上转换纳米材料的制备及在有机磷检测中的应用研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2021.
- [12] Gu M, Li W, Jiang L, *et al.* Recent progress of rare earth doped hydroxyapatite nanoparticles; Luminescence properties, synthesis and biomedical applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2022, 148: 22–43.
- [13] 田月星, 刘松涛, 王建勋, 等. 稀土掺杂 NaYF<sub>4</sub> 纳米颗粒的控制合成及上转换发光性质研究 [J]. *内蒙古师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 50(2): 111–117, 126.
- [14] 苏玉仙. NaYF<sub>4</sub> 基稀土上转换发光材料的设计及其在光动力治疗、光催化降解、分子开关中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [15] Bulmahn J C, Kuzmin A N, Parker C, *et al.* Upconversion nanoparticles as imaging agents for dental caries [J]. *Chemical & Biomedical Imaging*, 2023, 1(6): 566–574.
- [16] 宋海宁. 稀土掺杂上转换纳米材料 NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er@NaYF<sub>4</sub> 的传感应用 [D]. 济南: 山东大学, 2021. ■