

稀土上转换纳米发光材料的研究进展

赵玉慈, 赵雄燕*, 王鑫

(河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 综述了近年稀土上转换发光纳米材料的研究状况和技术进展, 着重讨论了稀土上转换发光纳米材料的制备方法和表面修饰手段, 并对稀土上转换发光纳米材料的应用前景进行了分析和展望。

关键词: 稀土; 上转换; 纳米材料; 发光; 表面修饰

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0021-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.006

Research progress of rare-earth up-conversion luminescent material

ZHAO Yu-ci, ZHAO Xiong-yan*, WANG Xin

(College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The present research status and technical progress of rare-earth up-conversion luminescent material are reviewed. The preparation methods and surface modification means of rare-earth up-conversion luminescent materials are emphatically introduced. Finally, the prospects of rare-earth up-conversion luminescent material are analyzed and forecasted.

Key words: rare earth; up-conversion; nanometer materials; luminescent; surface modification

随着纳米科学和纳米技术的快速发展, 稀土纳米发光材料已成为科学工作者争相研究的热点, 特别是应用于生物医学的新型发光纳米材料更是引起人们的高度关注^[1]。发光材料的发光机理有2种: 一种是吸收高能量的短波辐射, 发射出低能量的长波辐射的 Stokes 效应, 即下转换; 另外一种是吸收低能量的长波辐射, 发射出高能量的短波辐射的反 Stokes 效应, 即上转换^[2]。上转换发光材料主要分为2类, 有机上转换材料和无机上转换材料, 其中无机上转换材料掺杂有稀土或过渡金属离子。目前研究较成熟的有机上转换材料是基于双光子上转换过程, 但其效率较低, 限制了其进一步使用与发展。而无机上转换材料中以稀土掺杂的上转换材料研究最有成就, 上转换效率也相对较高^[3]。

稀土掺杂上转换纳米发光材料又称为稀土上转换纳米发光材料, 是指掺杂有稀土离子的固体纳米粒子, 经红外照射后可以将低能量长波变成高能量短波, 如果上转换纳米发光粒子的合成控制得好, 也可能得到近红外发射^[4], 是一种非常有发展潜力和应用前景的功能材料。因为它们拥有比生物细胞小得多的尺寸, 可作为临床诊断中的新一代的生物荧光标记物, 所以其在生物医学领域的应用潜能巨大^[5]。

1 稀土上转换发光纳米材料的制备

稀土上转换纳米粒子的制备方法直接影响发光纳米粒子的粒径、结晶相纯度、形态和单分散性等性能指标, 进而影响发光材料的上转换效率和发射光波长。目前合成方法主要包括水热法^[6]、沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、高温热分解法^[9]、微乳液法^[10]等。

1.1 水热法

Liang 等^[11]通过水热法成功合成了支化型四氟钇钠(NaYF₄)纳米晶, 借助于高分辨率透射电镜(HRTEM)和普通透射电镜(TEM)对产物结构进行了表征, 提出了支化结构的生长模式和进一步的支化机理; 同时, 将多支化的 NaYF₄ 荧光粉引进到聚苯乙烯分子链中, 成功制备了复合型聚合物荧光材料。

Zhou 等^[12]通过改性微乳液辅助的水热法合成了镧系元素(Ln)中掺杂镨(Lu)、镱(Yb)、铒(Er)和铥(Tm)的新型纳米粒子。实验结果表明, 四氟镨钠(NaLuF₄)为基质的上转换纳米粒子(Lu-UCNPs)具有多种优异的性能, 如良好的 X 射线吸收性能、强顺磁性、强上转换荧光发射性能等。基于其良好的成像特性、水稳定性以及低细胞毒性, 该材料在分子

收稿日期: 2015-11-15

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(14210309D)

作者简介: 赵玉慈(1989-), 女, 硕士生; 赵雄燕(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能高分子材料及精细化工材料, 通讯联系人, 0311-88632425, zhaoxy66@126.com。

成像领域具有巨大的潜能。

1.2 沉淀法

Tan 等^[13]采用高收率的共沉淀法成功合成了镧系掺杂的均匀纯净的立方相三氧化二钇(Y_2O_3)空心微球,该微球以碳球模型作为模板,通过调控碳球模型可方便地调控微球的产量、直径和壳厚。该产品有望替代传统的生物医学荧光粉。

闵庆旺^[14]采用共沉淀法制备了铕(Eu)掺杂磷酸镧($LaPO_4$)发光粉体,即 $LaPO_4:Eu^{3+}$ 。透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)结果显示,制备得到的纳米粒子是单斜相,其粒径约 70 nm;荧光光谱显示其发出的光为橙红色。

1.3 溶胶-凝胶法

Mialon 等^[15]采用溶胶-凝胶法制备了 Yb 和 Er 共掺杂的钒酸钇(YVO_4)纳米晶体,即 $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$,该材料具有较高的结晶度, $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ 的水分散体呈现很好的上转换性能。

Huang 等^[16]采用简单的溶胶-凝胶法成功合成了纯单斜相的磷酸钇(YPO_4)纳米粒子,其中以柠檬酸和乙二醇四乙酸作为配位剂,配方为 5% 的锂(Li)和 5% 的铕(Eu)掺杂的磷酸钇,即 $YPO_4:5%Li^+,5%Eu^{3+}$ 纳米粒子,该粒子有较高的发射强度,与 $YPO_4:5%Eu$ 相比,其强度增长了 2.5 倍。

1.4 高温热分解法

Wang 等^[17]通过热分解法合成了荧光-磁性双功能的 $NaLuF_4$ 上转换纳米晶体。研究发现,锰离子(Mn^{2+})的掺杂可以引起从绿色发光到红色发光的转换,并能显著提高红色发光强度。同时 Mn^{2+} 和 Gd^{3+} 的掺杂起到了协同效应,但二者同时掺杂会降低纳米晶的超顺磁特性。

Mai 等^[18]通过三氟乙酸钠 [$Na(CF_3COO)$] 和三氟乙酸稀土 [$RE(CF_3COO)_3$] 在油酸/油胺/1-十八烯体系中热分解合成了高质量的 α -相和 β -相四氟稀土钠 ($NaREF_4$) 以及系列稀土掺杂 $NaREF_4:Yb,Er/Tm$ 纳米晶体。通过调节钠(Na)和稀土(RE)的比例、溶剂组成、反应温度和反应时间,能方便地控制 $NaREF_4$ 纳米晶体的位相、形状和尺寸。

1.5 微乳液法

Lee 等^[19]采用反向微乳液法合成了铕掺杂三氧化二钇($Y_2O_3:Eu$)纳米粒子。该工艺制备的粒子粒径为纳米级且粒径分布较窄,微球的尺寸随着煅烧温度的上升由 8~16 nm 增长到了 30 nm 左右,但是其形状不变。该纳米粒子具有很强的红光发射光谱,可望作为红色荧光粉应用到场发射显示器中。

Hua 等^[20]采用微乳液法制备了氟化钡(BaF_2)纳米粒子。研究发现,影响纳米粒子粒径的主要因素是水的含量和表面活性剂的浓度,若反应体系中水的质量分数从 14.2% 下降到 9.47%,微球粒径会从 75 nm 减小到 40 nm;此外,延长反应时间,纳米粒子的粒径也随之增大。

尽管稀土上转换纳米粒子的制备方法报道较多,但这些方法中,水热法是目前最有应用前景的,因为此方法可以精确地控制纳米粒子的形状和尺寸,通过调节水热法的反应参数(如反应时间、浓度、温度、pH、表面活性剂等),能够使纳米粒子满足特定的光学和磁学性能要求,从而制备出满足特殊性能要求的生物医学材料。

2 表面修饰

纳米粒子的表面效应对其性质影响很大,其表

(上接第 20 页)

- [21] Ren F F, Wang C Q, Zhai C Y, *et al.* One-pot synthesis of a RGO-supported ultrafine ternary PtAuRu catalyst with high electrocatalytic activity towards methanol oxidation in alkaline medium [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7255 - 7261.
- [22] Ma X M, Meng H, Cai M, *et al.* Bimetallic carbide nanocomposite enhanced Pt catalyst with high activity and stability for the oxygen reduction reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(4): 1954 - 1957.
- [23] Arun A, Gowdhamamoorthi M, Ponmani K, *et al.* Electrochemical characterization of Pt-Ru-Ni/C anode electrocatalyst for methanol electrooxidation in membraneless fuel cells [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 49643 - 49650.
- [24] Li H B, Ren C C, Xu S L, *et al.* Te-template approach to fabricating ternary TeCuPt alloy nanowires with enhanced catalytic performance towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction

[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 5850 - 5858.

- [25] Zhu H Y, Zhang S, Guo S J, *et al.* Synthetic control of FePtM nanorods (M = Cu, Ni) to enhance the oxygen reduction reaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(19): 7130 - 7133.
- [26] Mehtap Oezaslan, Frédéric Hasché, Peter Strasser. Pt-Based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(19): 3273 - 3291.
- [27] 何学明. 燃料电池在海警舰艇中的应用 [J]. *现代电子技术*, 2015, 38(23): 130 - 132.
- [28] 杨敏, 裴向前, 郑建龙. 便携式燃料电池在军事上的应用 [J]. *电池技术*, 2013, 37(4): 696 - 699.
- [29] 王菊. 国内外燃料电池汽车发展政策综述 [J]. *太阳能*, 2013, (11): 8 - 10.
- [30] 张亚媛, 张沛龙, 葛静, 等. 燃料电池应用现状及发展前景 [J]. *新材料产业*, 2014, (6): 65 - 68. ■

面缺陷可能会降低纳米粒子的荧光性。表面修饰是指在粒子表面形成一层保护膜,从而提高粒子的稳定性;而且上转换纳米粒子(UCNPS)常带有疏水基团,致使其难溶于水,从而限制了其在生物医药领域的应用,所以如何将纳米粒子表面的疏水基转变为亲水基已成为近年研究的热点^[21]。目前,表面修饰的方法分为2类,表面钝化和表面功能化^[22]。

2.1 表面钝化

针对UCNPS的表面效应,为提高其上转换发光效率,降低荧光淬灭,可以在粒子表面包覆同质稀土层或聚合物层。

Vetrone等^[23]通过对稀土掺杂的四氟钇钾(KYF_4)即 $\text{KYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 等纳米粒子进行表面钝化,使其发光效率得到较大的提高。同时,为提高纳米粒子的荧光性,实验中采用核-壳结构,即在纳米粒子核的外层生长一层惰性的外壳,从而对发光核起到保护作用。

2.2 表面功能化

2.2.1 表面配体氧化法

Zhao等^[24]通过臭氧直接氧化油酸配体来改性上转换纳米粒子,得到了携带羧基和醛基的结合位点,从而实现纳米粒子的功能化,而且臭氧氧化也不会影响UCNPS的形态、成分和上转换荧光性。

Chen等^[25]采用特殊的试剂直接氧化油酸配体,从而使UCNPS的表面由疏水性转换成了亲水性。研究表明,UCNPS表面的油酸配体被氧化成了壬二酸,导致其表面自由羧酸基团的生成,表面自由羧酸基团不仅赋予了粒子良好的水溶性,而且也促进了粒子与生物分子的进一步结合。

Hu等^[26]通过有效的方法将疏水性UCNPS转换成两亲性粒子。该方法首先对粒子表面的油酸配体进行环氧化反应,然后再与聚乙二醇单甲醚结合,从而得到两亲性的UCNPS产品,该产品不仅性质稳定,而且还保留了在有机溶剂中良好的溶解性。

2.2.2 表面配体交换法

Li等^[27]则成功合成了上转换镧系掺杂的 NaYF_4 单分散纳米粒子,硫乙醇酸作为配体赋予了 NaYF_4 纳米粒子在水溶液中良好的分散性,得到的稀土Yb和Er掺杂的 NaYF_4 基纳米粒子具有较强的蓝色和红色发射强度。

张祯等^[28]应用配体交换法对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er},\text{Gd}$ 上转换纳米荧光粒子进行了修饰,用二甘醇和聚丙烯酸将纳米粒子表面的油酸进行替换,尽管最终得到的粒子发光强度没有明显变化,但其在水中的分

散性有很大的提高,从而拓宽了该纳米粒子的应用领域。

2.2.3 二氧化硅包覆法

Li等^[29]采用二氧化硅包覆法制备了核壳结构的纯六方晶相的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Tm}$ 纳米粒子,二氧化硅包覆层薄而均匀,该纳米粒子能发出强烈的近红外-可见上转换荧光,该材料可作为细胞标记中的荧光探针。

李富森^[30]采用反向微乳液法对纳米粒子进行了硅烷化表面修饰。透射电子显微镜照片显示,在纳米粒子表面形成了一层均匀的二氧化硅壳;而修饰前后的荧光光谱图对比显示,二氧化硅表面修饰对荧光强度的影响很小。

2.2.4 聚合物包覆法

Yi等^[31]首先合成了六方晶相的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 核壳结构的纳米粒子,然后在上述得到的核壳纳米粒子外层再包覆一层聚丙烯酸(PAA)。研究发现,PAA包覆后的纳米粒子较 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 核壳结构纳米粒子的上转换荧光性能提高了29.6倍,较 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 核壳结构的纳米粒子的上转换荧光性能也提高了7.4倍,效果非常显著。此外,这些疏水性的核壳纳米粒子通过两亲性PAA的包覆实现了亲水性。

2.2.5 表面吸附法

Zeng等^[32]成功合成了表面吸附有对氨基尿酸(PAH)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的荧光纳米粒子,这些上转换纳米粒子在核酸和蛋白质的超灵敏检测、荧光免疫测定、体内外荧光成像等领域具有潜在的应用前景。

3 展望

对于稀土上转换发光纳米材料,尽管已经取得了众多研究成果,但仍存在许多挑战。目前稀土上转换发光纳米材料在实际临床应用方面仍有许多不尽人意的地方。据推测,今后的研究将主要集中在以下几方面。

(1) 粒径小于10 nm的发光粒子的合成及其在细胞领域中的应用。目前小粒径稀土上转换纳米粒子的荧光效率较低,难以实际应用。因此,如何寻找新的合成方法,从而制备出一种具有高荧光强度且粒径小于10 nm的发光粒子是一项新的挑战。

(2) 由于稀土上转换纳米粒子在水溶液中的溶解度较低,缺乏靶向生物识别和生物分析功能,从而导致在许多生物领域的应用受限。因此,如何在纳

米粒子的表面通过配体的多重修饰来实现粒子的多重功能同样具有较大的挑战性。

(3) 探索简便易行的纳米粒子表面改性手段, 实现纳米粒子的低成本工业化生产也是一项艰巨的任务。

参考文献

- [1] Liu M Y, Zhang X Q, Yang B, *et al.* Fluorescent nanoparticles from starch: Facile preparation, tunable luminescence and bioimaging [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 49 – 55.
- [2] 葛雪莹, 袁荃. 稀土上转换纳米材料的生物医学应用[J]. *武汉大学学报*, 2015, 61(1): 10 – 20.
- [3] 程凡. NaYF₄:Er³⁺ (2%), Yb³⁺ (18%) 上转换纳米粒子及其在聚合物太阳能电池中的应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2014.
- [4] Xu S Y, Huang S, He Q, *et al.* Upconversion nanophosphors for bioimaging[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 66: 72 – 79.
- [5] 王倩, 张国海, 李岩, 等. NaYF₄ 和 NaGdF₄ 对稀土掺杂纳米粒子上转换发光性能的影响[J]. *牡丹江医学院学报*, 2015, 36(2): 18 – 36.
- [6] 马建琴, 黄平, 崔彩娥, 等. 水热法制备 Y₂O₃:Dy³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ 白色长余辉微纳米材料及发光性能[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(2): 354 – 360.
- [7] 赵凤英, 谢云志, 李亿保, 等. 水溶性稀土上转换纳米颗粒的合成与表征[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(5): 541 – 547.
- [8] Boukerika A, Guerbous L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu³⁺-doped Y₂O₃ nanophosphors prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 145: 148 – 153.
- [9] 孙容瑾, 邱培宇, 张春雷, 等. 稀土掺杂量子剪裁和上转换发光材料的制备及应用进展[J]. *化工学报*, 2014, 65(7): 2620 – 2628.
- [10] 侯远, 董相廷, 王进贤, 等. 稀土氟化物微纳米材料制备方法的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2010, 28(5): 515 – 524.
- [11] Liang X, Wang X, Zhuang J, *et al.* Branched NaYF₄ nanocrystals with luminescent properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(15): 6050 – 6055.
- [12] Zhou J, Zhu X J, Chen M, *et al.* Water-stable NaLuF₄-based upconversion nanophosphors with long-term validity for multimodal lymphatic imaging[J]. *Biomaterials*, 2012, 33: 6201 – 6210.
- [13] Tan C B, Liu Y X, Li W B, *et al.* Uniform lanthanide-doped Y₂O₃ hollow microspheres: Controlled synthesis and luminescence properties[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2011, 176: 1251 – 1256.
- [14] 闵庆旺. 纳米稀土磷酸盐发光材料的制备及其发光性能的研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2006.
- [15] Mialon G, Turrkan S, Dantelle G. High up-conversion efficiency of YVO₄:Yb, Er nanoparticles in water down to the single-particle level[J]. *Phys Chem C*, 2010, 114(51): 22449 – 22454.
- [16] Huang J S, Gao R, Lu Z G, *et al.* Sol-gel preparation and photoluminescence enhancement of Li⁺ and Eu³⁺ co-doped YPO₄ nanophosphors[J]. *Optical Materials*, 2010, 32: 857 – 861.
- [17] Wang C C, Yin D G, Ouyang J, *et al.* Synthesis of fluorescent and magnetic bi-functional NaLuF₄-based upconversion nanocrystals [J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14: 5232 – 5237.
- [18] Mai H X, Zhang Y W, Si R, *et al.* High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(19): 6426 – 6436.
- [19] Lee M H, Oh S G, Yi S C. Preparation of Eu-doped Y₂O₃ luminescent nanoparticles in nonionic reverse microemulsion[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 226(1): 65 – 70.
- [20] Hua R N, Zang C Y, Shao C, *et al.* Synthesis of barium fluoride nanoparticles from microemulsion [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 588 – 591.
- [21] Lin M, Zhao Y, Wang S Q, *et al.* Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30: 1551 – 1561.
- [22] 张幸林. 稀土上转换纳米粒子的制备、表面修饰及其应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2014.
- [23] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, *et al.* The active-core/Active-shell approach: A strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(18): 2924 – 2929.
- [24] Zhao H P, Xu C H, Sun W, *et al.* Clean and flexible modification strategy for carboxyl/aldehyde-functionalized upconversion nanoparticles and their optical applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 3892 – 3900.
- [25] Chen Z G, Chen H L, Hu H, *et al.* Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3023 – 3029.
- [26] Hu H, Yu F Y, Chen Z G, *et al.* Facile epoxidation strategy for producing amphiphilic up-converting rare-earth nanophosphors as biological labels[J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 7003 – 7009.
- [27] Li D, Dong B, Bai X, *et al.* Influence of the TGA modification on upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(18): 8219 – 8226.
- [28] 张祯, 常真, 吴向阳. 一种稀土上转换荧光纳米材料表面修饰方法: CN, 201410046942.3 [P]. 2014 – 05 – 07.
- [29] Li Z Q, Zhang Y, Jiang S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 4765 – 4769.
- [30] 李富森. Yb/Er 掺杂的 NaYF₄ 纳米粒子的制备、表面修饰及生物应用[D]. 南京: 东南大学, 2011.
- [31] Yi G S, Chow G M. Water-soluble NaYF₄:Yb, Er(Tm)/NaYF₄/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence[J]. *Che Mater*, 2007, 19(3): 341 – 343.
- [32] Zeng J H, Bao J, Wang X, *et al.* Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles[J]. *Angew Chem*, 2005, 117: 6208 – 6211. ■