

## LSS 法制备 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 稀土纳米晶体

欧阳申坤, 王 颢, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 以乙醇为溶剂、稀土硝酸盐和  $\text{NaF}$  为反应物, 采用 LSS 法制备  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体。通过改变反应物加入量、溶剂体积、反应温度及时间, 制备出一系列尺寸可调、形貌不同(立方、棒状)的  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体。探讨了各种反应参数对  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的晶相、形貌以及尺寸的影响, 进一步研究  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的生长机制, 从而优选其制备条件。研究证明, 实验所得的形貌规整、尺寸均一的  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  样品为六边形截面、长度约为  $1\ \mu\text{m}$  的纳米棒。提高反应物  $\text{NaF}$  添加量、升高反应温度以及延长反应时间将促进  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的生成; 溶剂乙醇对产物晶相和形貌没有影响。制备形貌较规整、尺寸分布均一的纯  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的最佳反应条件为:  $\text{NaF}$  加入量为  $2.0\ \text{mol/L}$ 、体积为  $4\ \text{mL}$ , 溶剂乙醇加入量为  $20\ \text{mL}$ , 反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 反应时间为  $24\ \text{h}$ 。

**关键词:** LSS; 上转换发光;  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$ ; 纳米晶体

**中图分类号:** TB383 **文献标志码:** A

### 0 引 言

稀土离子以丰富的能级和  $4f$  电子层的电子跃迁特性而具有特殊的光学性能<sup>[1]</sup>, 使其在生物探针<sup>[2]</sup>、光学疗法、平面光学显示<sup>[3]</sup>、激光、光激发二极管<sup>[4]</sup>等领域有着广阔的应用前景。稀土基发光材料中能够将红外激发光转变为可见光的材料被称为红外上转换发光材料<sup>[5]</sup>。而纳米尺度的上转换荧光材料作为一种新型的检测生物大分子的荧光标记物, 具有毒性低、化学稳定性好、发光强度高而稳定吸收和发射带很窄、寿命长等许多优点<sup>[6]</sup>。 $\text{NaYF}_4$  纳米晶体作为一种高效的红外上转换基质材料<sup>[7]</sup>, 其制备和应用受到广泛关注。 $\text{NaYF}_4$  纳米晶体包括亚稳态的立方相( $\alpha\text{-NaYF}_4$ )和稳态的六方相( $\beta\text{-NaYF}_4$ )两种<sup>[8]</sup>, 其中  $\beta\text{-NaYF}_4$ <sup>[9]</sup> 具有低振动能(波数小于  $400\ \text{cm}^{-1}$ )、低非辐射衰减速率和高辐射发射频率的特性, 其荧光转换效率远远高于  $\alpha\text{-NaYF}_4$ , 比  $\alpha\text{-NaYF}_4$  更适宜作为基质材料。

目前, 制备  $\beta\text{-NaYF}_4$  的方法主要有, 水热合成法<sup>[10]</sup>、络合共沉淀法<sup>[11]</sup>、高温热分解法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法、溶剂热法<sup>[13]</sup>等。2005 年, 李亚东等研发出一种普适性的通用制备纳米晶体的方法: Liquid-Solid-Solution<sup>[14-16]</sup>合成法(简称 LSS 法)。这种方法在溶有无机盐的水溶液中同时加入油酸钠和乙醇, 形成三相共存的体系, 通过三相间的相转移和相分离可制备出各种单分散金属, 半导体, 氧化物及复合氧化物<sup>[17]</sup>等。该方法简单可控<sup>[15]</sup>, 通过改变实验条件(前驱体浓度、反应温度、反应时间、反应物的比例等)可实现对纳米晶组成成分、晶相、形貌和尺寸的精确调控。

本文以油酸钠、硝酸钇和氟化钠作为原料, 通过 LSS 法一步合成功形貌规整、单分散性好的  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体。通过改变反应物氟化钠( $\text{NaF}$ )添加量、乙醇添加量、反应温度和反应时间, 制备出晶相不同、形貌不同的  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体, 从而研究各反应参数对  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的晶体形貌、晶相及尺寸的影响, 探究制备  $\beta$  相  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体的最佳条件。

收稿日期: 2013-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(21103152, 31070888); 浙江省杰出青年科学基金(R2101054); 浙江省科技厅公益性项目(2012C23050); 浙江省创新团队项目(2011R50003)

作者简介: 欧阳申坤(1987-), 女, 山西长治人, 硕士研究生, 主要从事纳米催化剂的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

六水硝酸钇 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (杭州华东医药有限公司);油酸钠(浙江杭州双林化工试剂厂);氟化钠( $\text{NaF}$ ,浓度为 $2.0 \text{ mol/L}$ ,衢州巨化试剂有限公司);无水乙醇(杭州长征化学试剂有限公司);化学试剂均为分析纯。

### 1.2 LSS法制备 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$

将一定量油酸钠、去离子水和一定量的乙醇(18、20、24 mL)按顺序依次加入到100 mL的小烧杯中,搅拌10 min,混合均匀后形成稳定的油酸钠- $\text{H}_2\text{O}$ -乙醇体系。再缓慢滴加 $0.2 \text{ mol}$ 的稀土硝酸盐 $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]$ 水溶液到体系中,搅拌10 min。最后将一定量的 $\text{NaF}$ 溶液逐滴加入,搅拌10 min,控制滴加速度使体系在整个过程中始终保持澄清。然后将混合液转移到100 mL水热釜中,密封,在一定反应温度( $200$ 、 $160^\circ\text{C}$ )下反应一定时间(18、24、30 h)。反应结束后,冷却至室温,打开反应釜倒掉上层溶液,收集沉淀物,分别用乙醇和水洗离心洗涤数次后在 $80^\circ\text{C}$ 下真空干燥,得到白色固体产物,研磨为粉末状后收集以备测试。

### 1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜电子显微镜(FESEM,S-4800,Hitachi)对样品形貌进行观察;采用X射线粉末衍射仪(XRD,美国热电ARL公司)检测产物的结晶性和相纯度,工作电压和电流分别为 $40 \text{ kV}$ 和 $40 \text{ mA}$ , $2\theta$ 的范围为 $10^\circ$ 到 $70^\circ$ ,以 $0.02^\circ/2 \text{ s}$ 的扫描速度进行测定;采用X射线能谱仪(INGA-En-ergy 200,英国Oxford公司)分析产物元素组成。

## 2 结果与讨论

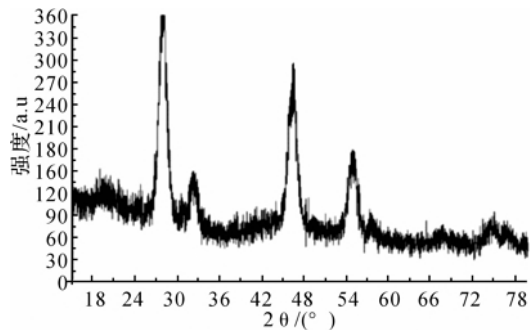
在LSS体系内,改变反应物氟化钠( $\text{NaF}$ )添加量、乙醇添加量、反应温度和反应时间,制备出晶相不同、形貌不同的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体,通过XRD图谱与SEM图谱观测产物晶相与形貌,从而探究各反应参数对 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的晶体形貌、晶相及尺寸的影响。

### 2.1 $\text{NaF}$ 加入量为变量对产物的影响

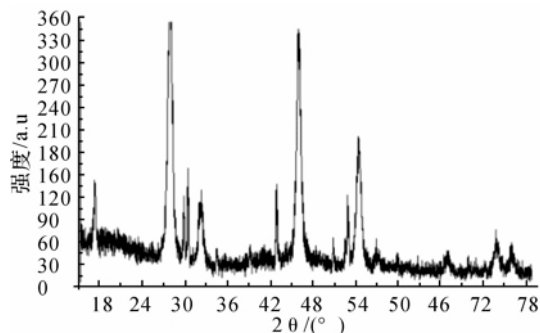
为研究 $\text{NaF}$ 的加入量对于 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体形貌和晶相的影响,反应温度设定为 $200^\circ\text{C}$ ,反应时间为24 h,将不同体积和浓度的 $\text{NaF}$ 加入,对各产物进行XRD和SEM测试。

在X-射线粉末衍射图谱中, $\alpha$ 相的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的主要出峰位置在 $28^\circ$ 、 $46^\circ$ 和 $55.5^\circ$ 处, $\beta$ 相的主

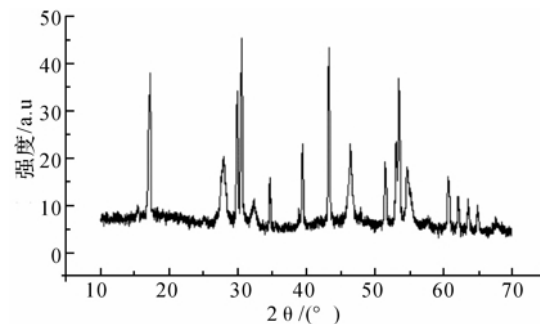
要出峰位置在 $17^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $31^\circ$ 、 $43^\circ$ 和 $53^\circ$ 处。图1显示了氟化钠加入量对产物晶型影响。加入 $4.0 \text{ mL}$ 浓度为 $1.0 \text{ mol/L}$ 的反应物 $\text{NaF}$ 时所生成的 $\text{NaYF}_4$ 晶体的XRD图谱见图1(a)。图中的特征衍射峰显示,所得产物主要为 $\alpha$ 相的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体。当浓度不变加入体积增加为 $6.0 \text{ mL}$ (图1(b))时,在 $17^\circ$ 处出现明显的衍射峰,而 $29^\circ$ 和 $31^\circ$ 处出现双峰,说明有 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 晶体生成,所得到的产物为 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相混合相。将 $\text{NaF}$ 的浓度增大到 $2.0 \text{ mol/L}$ ,加入 $2.0 \text{ mL}$ 进行反应(图1(c)),XRD图显示 $\text{NaYF}_4$ 晶体仍然为 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相混合相。当浓度保持为 $2.0 \text{ mol/L}$ 而体积增加到 $4.0 \text{ mL}$ (图1(d))时,在 $28^\circ$ 处的衍射峰已经消失, $46^\circ$ 和 $55.5^\circ$ 处的衍射峰变得不明显,说明此时得到的产物为较纯净的 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 晶体。浓度仍为 $2.0 \text{ mol/L}$ 继续增加体积到 $6.0 \text{ mL}$ (图1(e)),与图1(d)相比衍射峰的出峰位置基本保持不变,但是在 $39^\circ$ 附近衍射峰明显高出很多,这是 $\text{NaF}$ 的指纹峰,表明产物中有过量的 $\text{NaF}$ 残留。



(a)  $\text{NaF}(1.0 \text{ mol/L}, 4.0 \text{ mL})$



(b)  $\text{NaF}(1.0 \text{ mol/L}, 6 \text{ mL})$



(c)  $\text{NaF}(2.0 \text{ mol/L}, 2 \text{ mL})$

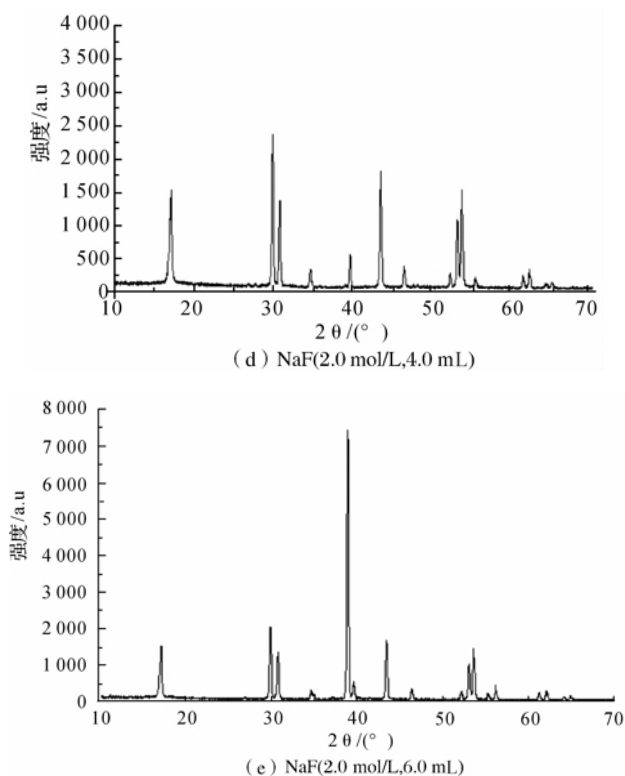


图1 不同氟化钠加入量条件下所得产物的XRD图谱

图2为在200℃、24 h条件下不同氟化钠的加入量下产物的形貌变化。加入4.0 mL浓度为2.0 mol/L的NaF(图2(a))所得的 $\text{NaYF}_4$ 晶体的SEM图显示,产物的横截面为六边形的纳米棒,棒长为1  $\mu\text{m}$ 左右。同等浓度下增加体积为6.0 mL(图2(b))所得的 $\text{NaYF}_4$ 晶体仍是棒长约为1  $\mu\text{m}$ 的六角相纳米棒,棒长均匀,其放大图2(c)显示,产物上粘附着很多固体颗粒,可能为未完全去除的NaF结晶,与XRD的分析结果基本相符。

由XRD和SEM分析结果知,浓度为2.0 mol/L、体积4.0 mL是NaF的最佳加入量,可得到较纯的长约为1  $\mu\text{m}$ 的 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米棒。当F与Y摩尔比低于4:1时无法得到 $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ ;随着NaF加入量的增加有利于 $\beta$ 相的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体生成;但当NaF的含量过高时,产物中会有过量的NaF残留。

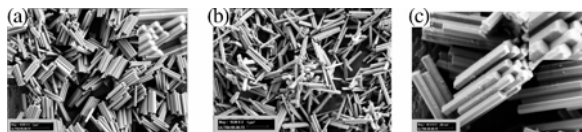


图2 不同氟化钠加入量条件下所得产物的SEM图谱

a) 4.0 mL 2.0 mol/L的氟化钠, b) 6.0 mL 2.0 mol/L的氟化钠, c) 为b)的放大图

## 2.2 乙醇加入体积对产物的影响

加入4.0 mL浓度为2.0 mol/L的氟化钠,反应温度为200℃,反应时间为24 h的条件下,改变溶剂乙醇的加入体积对产物进行XRD和SEM检测。

如图3所示,当乙醇加入量为18 mL(图3(a))时,产物为 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体。将溶剂乙醇的体积增加到20 mL(图3(b))和24 mL(图3(c))时,产物的XRD分析结果与18 mL相对比,衍射峰出峰位置保持一致,产物始终为结晶状态良好的 $\beta$ 相。图4显示了不同体积乙醇对产物形貌的影响。在18 mL乙醇溶剂(4a)体系生成的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体为六角相的纳米棒,棒长为1  $\mu\text{m}$ 左右,尺寸分布较为均一。增加乙醇体积至20 mL(4b)和24 mL(图4(c))时,生成的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体形貌和尺寸并无明显变化。但考虑到水热釜整体体积以及稀土离子在体系中的浓度,我们选择20 mL作为最佳溶剂体积。

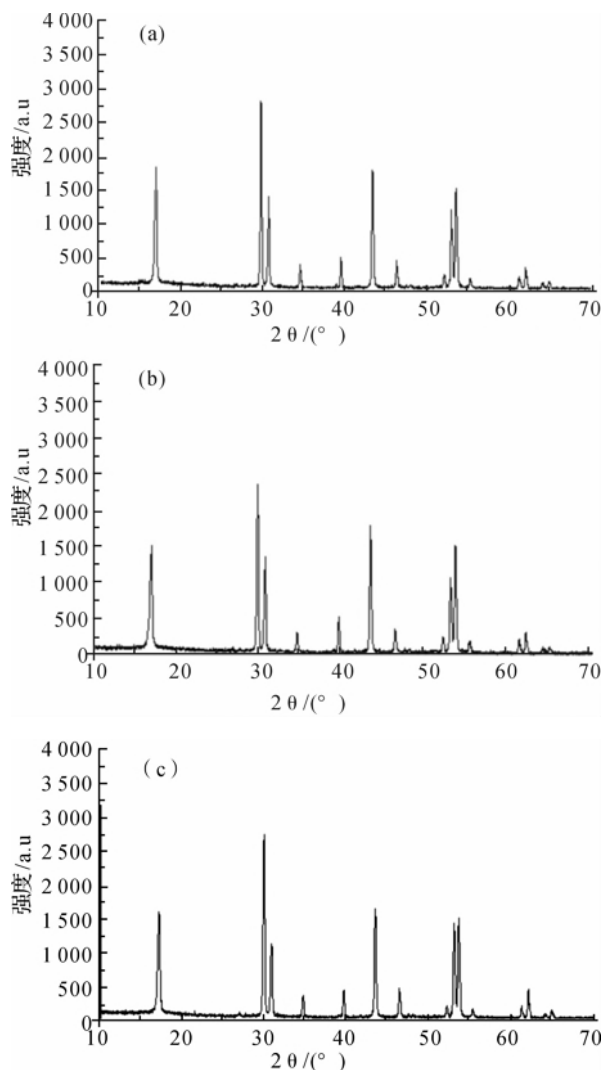


图3 加入不同体积的乙醇所得产物的XRD图谱

a) 乙醇18 mL, b) 乙醇20 mL, c) 乙醇24 mL

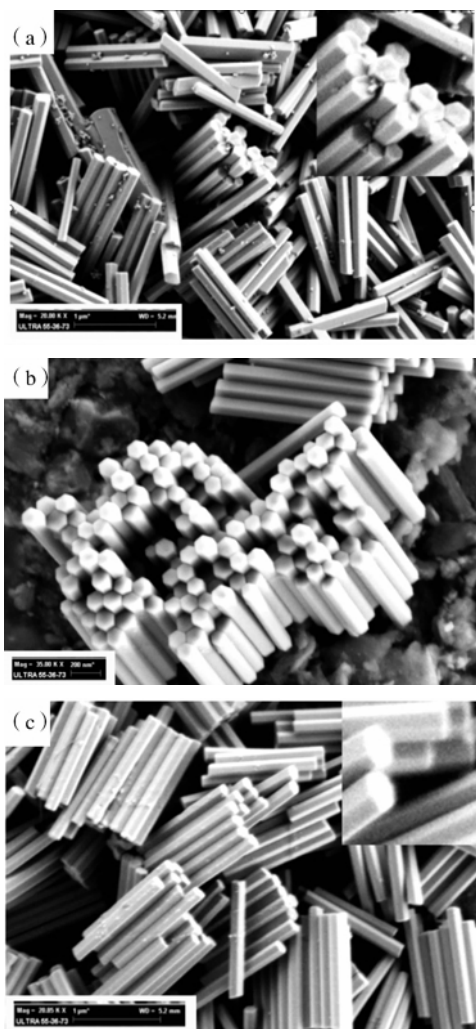


图4 加入不同体积的溶剂乙醇所得产物的 SEM 图谱

a) 乙醇 18 mL, b) 乙醇 20 mL, c) 乙醇 24 mL

### 2.3 反应温度及反应时间对产物的影响

选择在最佳反应物浓度、最佳乙醇体积的条件下,对反应物温度,反应时间进行了交叉实验,检测其对于产物形貌、晶相的影响。

图5为加入4.0 mL浓度为2.0 mol/L的氟化钠,20 mL乙醇条件下,不同的反应时间和反应温度所得产物的XRD图谱。由图中可知,反应时间设定为24 h,在160℃(图5a)下得到的产物为 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的混合相。升高反应温度到200℃(图5b),温度的升高促使 $\alpha$ 相的纳米晶体转变为 $\beta$ 相,得到纯 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体。固定实验的反应温度为200℃,缩短反应时间为18 h(图5c)得到的产物为 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的混合相。而当反应时间延长为30 h(图5d),所得产物的XRD图谱与反应24 h相比变化不大,仍保持为 $\beta$ 相。

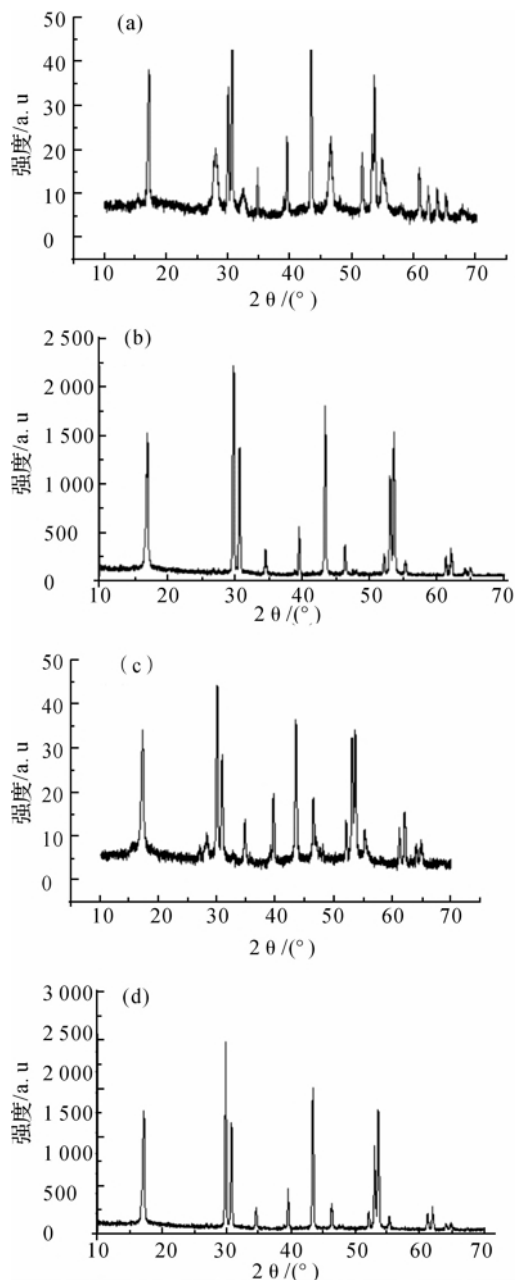


图5 不同反应时间和温度所得产物的 XRD 图谱

$\text{NaF}$ (2.0 mol/L, 4 mL), a) 160℃反应 24 h, b) 200℃反应 24 h, c) 200℃反应 18 h, d) 200℃反应 30 h

不同温度和时间对产物形貌影响见图6。由200℃的水热条件下反应18 h(图6a)得到的 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的SEM图可看出,产物是 $\alpha$ (四方相)和 $\beta$ 相(六角相)的混合相粒子态,粒径约0.6  $\mu\text{m}$ 。而同条件下将反应时间延长到24 h(图2a)得到形貌规整、尺寸均一的长约1  $\mu\text{m}$ 的纯 $\beta$ 相(六角相)产物,而进一步延长反应时间至30 h(图6b),则产物形貌变化不明显。

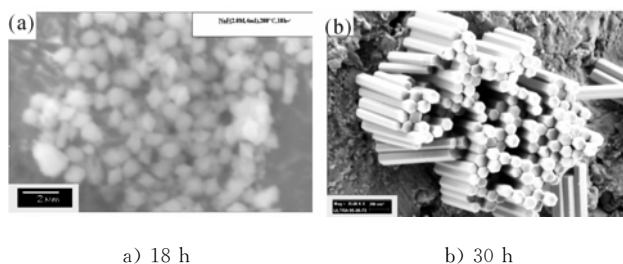


图6 不同反应时间和温度下所得产物的SEM图

XRD和SEM分析结果表明,升高反应温度和延长反应时间有利于 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的生成。温度低于 $200^\circ\text{C}$ 有 $\alpha$ 相残留,升高温度可使 $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ 溶解并重结晶成六方相 $\text{NaYF}_4$ ( $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ );延长反应时间将为 $\text{NaYF}_4$ 提供更多的能量以克服相转变能垒,当反应时间为24 h时反应生成 $\beta$ 相粒子,而进一步增加反应时间时纳米棒的形貌和尺寸均不变。故适合的反应温度为 $200^\circ\text{C}$ ,反应时间为24 h。

### 3 结 论

采用LSS法制备 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体,并探讨了反应物加入量、乙醇体积、反应温度及时间对产物晶相、晶形以及尺寸所产生的影响,并优选出制备形貌规整、尺寸均一的纯 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的实验参数。用X-射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对所得到的样品进行初步表征,结果表明:提高反应物NaF在体系中的浓度、升高反应温度以及延长反应时间将促进 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米晶体的生成,若NaF加入量不足、反应温度不够高或反应时间不够长则产物为 $\alpha$ 相或者 $\alpha$ 、 $\beta$ 混合相;而溶剂乙醇对产物晶相和形貌没有明显影响。制得的形貌规整、尺寸分布均一的纯 $\beta$ 相 $\text{NaYF}_4$ 纳米棒截面为六边形、长度约为 $1\ \mu\text{m}$ ,其制备的优选反应参数为:反应物NaF加入量为 $2.0\ \text{mol/L}$ 、体积为 $4\ \text{mL}$ ,溶剂乙醇加入量为 $20\ \text{mL}$ ,反应温度为 $200^\circ\text{C}$ ,反应时间为24 h。

### 参考文献:

[1] 花景田,陈宝玖,孙佳石,等. 稀土掺杂材料的上转换发光[J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(4): 301-301.  
[2] Chen Z, Chen H, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 3023-3029.

[3] Auzel F E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer[J]. Proceedings of the IEEE, 1973, 61(6): 758-786.  
[4] 杜海燕,杨志萍,孙家跃. 上转换发光材料及发光效率研究及展望[J]. 化工新型材料, 2009, 37(9): 5-7.  
[5] 何捍卫,周科朝,熊翔,等. 红外-可见光的上转换材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 123-128.  
[6] 孙家跃,杜海燕,胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 592-593.  
[7] Wei Yang, Lu Fengqi, Zhang Xinrong, et al. Synthesis of oil dispersible hexagonal phase and hexagonal shaped  $\text{NaYF}_4$ : Yb, Er nanoplates[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(24): 5733-5737.  
[8] Li C, Yang J, Quan Z, et al. Different microstructures of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  fabricated by hydrothermal process: effects of pH values and fluoride sources[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(20): 4933-4942.  
[9] 隋运奇,陶可,孙康. 红外上转换 $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒的制备方法研究进展[J]. 功能高分子学报, 2011, 24(3): 328-334.  
[10] 李岳,翟海青,杨魁胜,等. 水热法合成纳米晶 $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光特性[J]. 发光学报, 2009, 30(2): 239-242.  
[11] 孙家跃,杨志萍,杜海燕. 共沉淀法制备 $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ 的上转换发光[J]. 发光学报, 2009, 30(2): 195-199.  
[12] 王猛,徐淑坤,杨冬芝.  $\text{NaYF}_4$ : Yb, Er/Tm上转换荧光纳米材料的合成、修饰及应用[J]. 化学进展, 2008, 20(12): 1880-1885.  
[13] Liu X, Zhao J, Sun Y, et al. Ionothermal synthesis of hexagonal phase  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  upconversion nanophosphors[J]. Chemical Communications, 2009(43): 6628-6630.  
[14] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. Nature, 2005, 437(7055): 121-124.  
[15] Wang L, Li Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(4): 727-734.  
[16] 王定胜,彭卿,李亚栋. 单分散纳米晶的合成、组装及其介孔材料的制备[J]. 中国科学: G辑, 2008, 38(11): 1434-1454.  
[17] Wang X, Li Y. Monodisperse nanocrystals; general synthesis, assembly, and their applications[J]. Chemical Communications, 2007 (28): 2901-2910.

## Preparation of $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ Nanocrystal via LSS Method

OUYANG Shen-shen, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:**  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals are prepared by liquid-solid-solution (LSS) method through using ethanol as the solvent, lanthanide nitrate and  $\text{NaF}$  as the reactants. By changing the amount of reactants, solvent volume, reaction temperature and time, a series of  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals with adjustable sizes and different shapes (cube and rodlike) are obtained. The effects of various reaction parameters on crystalline phase, morphology and size of  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals are discussed. And the growth mechanism of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nanocrystals is further investigated, so as to select the optimum preparation conditions. The results show that the  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals with regular shape and uniform size were nanorods with hexagon section and the length of about  $1\ \mu\text{m}$ . Increasing the amount of  $\text{NaF}$ , raising the reaction temperature and extending reaction time would promote generation of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nanocrystals. The ethanol had no influence on the crystalline phase and morphology of the product. The best preparation conditions are of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  nanocrystals with regular shape and uniform size: 4 mL  $\text{NaF}$  (2.0 mol/L), 20 mL ethanol,  $200^\circ\text{C}$ , and 24 h.

**Key words:** LSS; up-conversion luminescence;  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ ; nanocrystal

(责任编辑: 许惠儿)