

一步水热法合成兼具上转换发射增强和双模发射的 NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs 纳米复合材料

吴晓仪¹,康龙瑜²,李蕊¹,盛昊阳¹,郑俊慧¹,邹林林¹,陈叶青^{1*},禹庭¹

(1. 五邑大学应用物理与材料学院,广东 江门 529020; 2. 西北师范大学化学化工学院,甘肃 兰州 730070)

摘要: 稀土离子(RE³⁺)掺杂上转换发射材料因具有优异的光学性能,在生物医学、离子检测、荧光传感和防伪等领域显示出巨大的应用潜力。碳点(CDs)作为一类新型的碳纳米材料,可以与稀土掺杂构建复合材料,通过将不同材料的优势结合,展现出纳米复合材料独特的性质和功能。然而,现有研究制备的复合材料均为大尺寸,限制了其多功能应用,纳米复合材料合成策略亟需进一步的研究和完善。将柠檬酸和尿素制备的CDs添加到NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺的前驱体溶液中,通过一步水热法制备了NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料,采用XRD、TEM、FT-IR和XPS等表征手段深入研究了CDs对其结构和发射性能的影响。研究发现,CDs成功附着在NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺表面,NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺样品是具有立方相的单分散纳米球,CDs的引入未改变纳米复合材料中NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺的晶型。NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs纳米复合材料表现出优异的双模发射性能,分别归因于CDs的下转换发光和RE³⁺掺杂离子的上转换特征发射。同时,CDs的引入使RE³⁺上转换发射增强,其增强机制可能是:(1)通过CDs表面羧基与RE³⁺的强配位,CDs成功钝化了NaYF₄部分表面缺陷;(2)利用CDs吸收激发电子,并将能量转移到RE³⁺的较低能级,形成激发电子的富集。这种发光增强策略对于不同的掺杂离子(NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺,NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Ho³⁺)也同样具有显著的增强效果。本研究结果为进一步改善RE³⁺掺杂上转换发射材料的发光性能提供了一种简单且有效的新合成策略。

关键词: 碳点;NaYF₄;下转换发光;上转换发射;纳米复合材料;双模发射;稀土发光;水热合成

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)04-0596-10

引文格式: 吴晓仪,康龙瑜,李蕊,等. 一步水热法合成兼具上转换发射增强和双模发射的NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs纳米复合材料[J]. 材料研究与应用,2024,18(4):596-605.

WU Xiaoyi,Kang Longyu,LI Rui,et al. One-Step Synthesis of NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs Nanocomposites with Enhanced Up-Conversion Emission and Dual-Mode Emission[J]. Materials Research and Application,2024,18(4):596-605.

0 引言

上转换发射是一种独特、非线性的反斯托克斯过程。上转换发射材料能够通过双光子或多光子过程,将低能量的近红外光转换成高能量的可见光^[1-5]。稀土掺杂上转换发射材料的优势不仅在于其稳定性高、发射带窄、荧光寿命长,而且其光穿透深度大、对生物组织损伤小且几乎没有背景荧光^[6-10]。这种材料在固态激光、显示、防伪、太阳能电池和生物医学等领域显示出巨大的应用潜力^[11-15]。上转换发射材料的宿主基质决定了掺杂剂周围的环境,从而影响上转换发射的效率。因此,高效的上转换材料要求基质材料具有低声子能量,以最大限度地减少非辐射损失。NaYF₄由于其具有折射率高、

声子能量低(500—600 cm⁻¹)、易于纳米化且表面易修饰的特点,被认为是最高效的上转换基质材料之一^[16-19]。

碳点(CDs)作为一类新型的碳纳米材料,具有光学性能优异、易于制备、结构和表面官能团(胺基、羟基、羧基等)可调及低毒性等优点,被广泛应用于照明、生物成像、防伪加密、生物医疗、传感器和光催化等领域^[20-29]。尽管如此,固有的聚集致猝灭(ACQ)效应仍然使CDs难以实现固态发光。但基于CDs表面易于修饰的官能团,可实现CDs与稀土掺杂复合材料的构建,通过将不同材料的优势结合,展现出纳米复合材料独特的性质和功能。Li等^[30]将制备好的稀土掺杂NaYF₄上转换微米粒子

收稿日期:2024-03-09

基金项目:金属复合增强荧光碳点的构建及活性氧的荧光检测应用研究项目(2019WGALH08)

作者简介:吴晓仪,硕士研究生,研究方向为纳米荧光材料。E-mail:xywu_wyu@126.com。

通信作者:陈叶青,博士,教授,研究方向为纳米光电材料。E-mail:yqchenwyu@126.com。

(UCMPs)添加到CDs前驱体中,在溶剂热合成过程中CDs吸附在 NaYF_4 表面生长,合成具有双模发光特性的UCMPs/CDs复合材料。Xu等^[6]以柠檬酸和硫脲为前驱体,在丙酮中溶剂热合成CDs,采用溶胶凝胶法将CDs和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}(\text{Tm})$ 嵌入 SiO_2 壳层中得到复合材料,实现了增强上转换红光和近红外发射。Wang等^[31]以麦秆为碳源制备的CDs溶液加入 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ 的前驱体溶液中合成了不同形貌的复合材料,CDs的引入实现了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ 上转换发射的增强。然而,这些复合材料的大尺寸限制了其多功能应用,因此,亟需进一步的研究和完善。

本文通过一步水热法制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料,深入研究了CDs对其结构和发射性能的影响。实验结果表明,通过 RE^{3+} 与羧基的强配位作用, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$ 可以将CDs稳定地吸附在表面,并且抑制了CDs的聚集。制备的纳米复合材料具有优异的双模发射性能和增强的上转换发射性能。此外,用同样的方法制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料,验证了CDs对不同掺杂种类的 RE^{3+} 均有上转换发射增强效果。本研究开发了一种新型纳米复合材料的合成技术,并为改善 RE^{3+} 掺杂纳米材料的发光性能提供了可行的策略。

1 实验部分

1.1 实验试剂

柠檬酸(ACS, 99.5%)购于中国麦克林公司。尿素(99.5%)、氯化钠(NaCl , GR, 99.8%)、氯化钇水合物($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、氯化镱水合物($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、氯化铒水合物($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、氯化铽水合物($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、氯化铥水合物($\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、氟化铵(NH_4F , 99.99%)、聚乙烯亚胺(PEI, 99%)和乙二醇(99%)均购于中国阿拉丁公司。无水乙醇(分析级)来自广州化学试剂厂。实验中用到的去离子水都经Labco Water Pros微孔系统净化。

1.2 CDs的制备

将1 g柠檬酸、2 g尿素溶于20 mL去离子水中,充分搅拌至溶液透明,在 160°C 下反应4 h。冷却至室温,将合成产物离心处理,提取上清液,用柱层析法提纯得到CDs溶液。

1.3 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料的制备

将2.400 mmol NaCl 、0.960 mmol $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.024 mmol $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.216 mmol $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.3 g PEI完全溶解在18 mL乙二醇中,得到透明

溶液A。将4.800 mmol NH_4F 完全溶解在12 mL乙二醇中,得到透明溶液B。将溶液B加入溶液A中,剧烈搅拌10 min,再滴加准备好的CDs溶液(分别为1、2、3、4和5 mL),继续剧烈搅拌10 min,转入反应釜中,在 180°C 下反应8 h。反应结束后,冷却至室温,将产物装入离心管,离心分离样品,再超声处理,用乙醇清洗3次后放入烘箱,设置温度为 80°C ,真空干燥10 h,即得到 $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料。图1为 $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料合成示意图。 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 0.2\%\text{Tm}^{3+}@\text{CDs}$ 和 $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Ho}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料用相同方法制备得到。

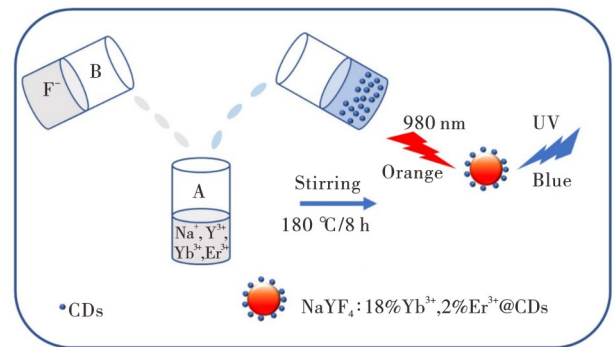


图1 $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料的合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of the synthesis process of $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ nanocomposites

1.4 表征手段

固态样品通过粉末衍射仪(X'Pert PRO, $\text{Cu K}\alpha, \lambda=1.5418 \text{ \AA}$)检测相纯度。采用透射电子显微镜(TEM, JEM F200)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察微观结构和晶面间距。X射线光电子能谱(XPS)在配备有X射线源($h\nu=1486.6 \text{ eV}$, 单色 $\text{Al K}\alpha$, 150 W)的ESCALAB250Xi光谱仪(Thermo Scientific)上进行。将样品与KBr压片混合,使用580BIR型分光光度计(Perkin-Elmer, Bruker Vertex)获得FT-IR光谱。在配备有单个0.22 m激发和发射单色仪的FLS980荧光光谱仪(Edinburgh Instruments)上进行瞬态和稳态光谱分析。以450 W Xe灯作为激发源,使用R928 PMT(Hamamatsu)检测可见光发射,记录激发和发射光谱。

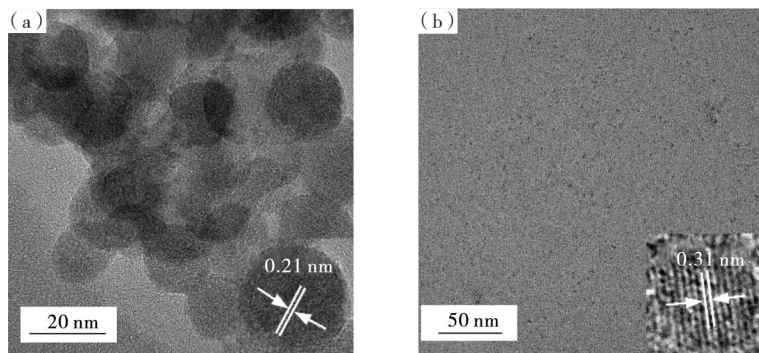
2 结果与讨论

2.1 晶体结构和形貌表征

图2为CDs和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒的TEM图像。从图2(a)可见:CDs是具有单分散性

的准球形颗粒,平均尺寸约为5 nm;其HRTEM图像显示CDs的晶格条纹为0.21 nm,与石墨碳的(100)晶面一致,表明碳点内核具有石墨碳结构^[32]。从图2(b)可见:NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺纳米颗粒具有典

型球形结构,尺寸约为20 nm;从其HRTEM图像中观察到的0.31 nm的晶格间距与立方相的NaYF₄的(111)晶面对应,表明获得了立方相NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺纳米颗粒,与文献[33]报道的结果一致。



(a)—CDs; (b)—NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺。

图2 CDs和NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺的TEM图像(插图为相应的HRTEM图像)

Figure 2 TEM images of CDs and NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ (inset showing the corresponding HRTEM images)

不同CDs含量的NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的XRD谱图如图3所示。各样品的衍射峰均与立方相NaYF₄标准卡片(PDF#77-2042)一致^[32-33]。结果表明,复合材料中NaYF₄的晶体结构未发生变化,且无其他杂相产生。但XRD谱图中并未观察到CDs的特征衍射峰,这可能是复合样品中碳点含量偏少所导致^[34]。图4为合成NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的TEM和HRTEM图像。从TEM图中可见,合成的纳米复合材料仍为圆球形纳米颗粒,粒子分布均匀,尺寸均一,大小仍约为20 nm,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺周围分散着许多浅色衬度的小颗粒(见图4(b))。为进一步探究其结构,观察2种颗粒的HRTEM图像可见,存在2种晶格条纹,间距为0.31和0.21 nm,分别对应立方相NaYF₄的(111)面和石墨碳的(100)面。上述结果表明NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺与CDs有效复合,且复合过程中颗粒的大小未发生明显改变。

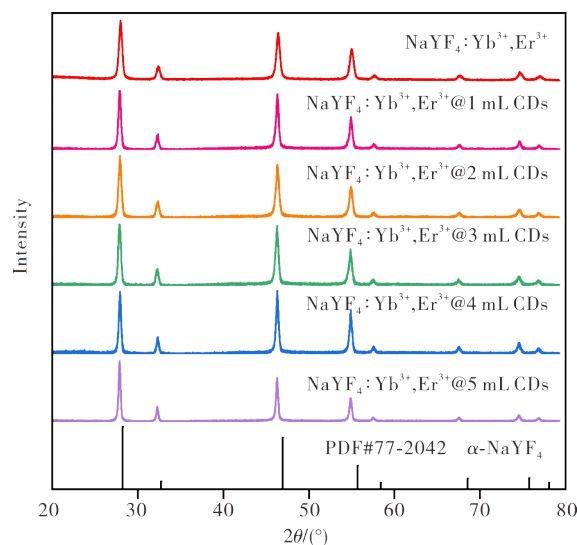
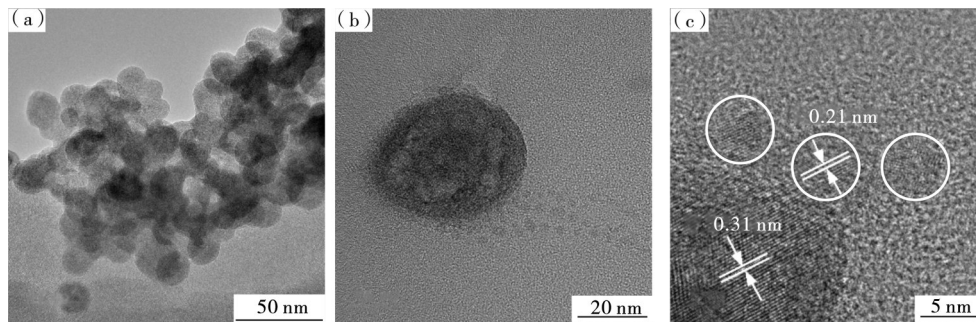


图3 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的XRD图

Figure 3 XRD patterns of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs



(a,b)—TEM;(c)—HRTEM。

图4 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs的TEM和HRTEM图像

Figure 4 TEM and HRTEM images of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs

2.2 化学结构分析

采用FT-IR和XPS测试进一步证实NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料已成功复合。图5为CDs、NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs的FT-IR光谱。从图5可见,CDs的FT-IR曲线出现明显的O—H/N—H伸缩振动(3 400 cm⁻¹附近)和C=O伸缩振动(1 640 cm⁻¹)。结果表明,CDs上存

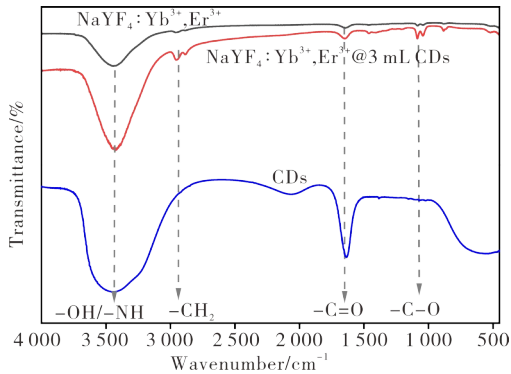
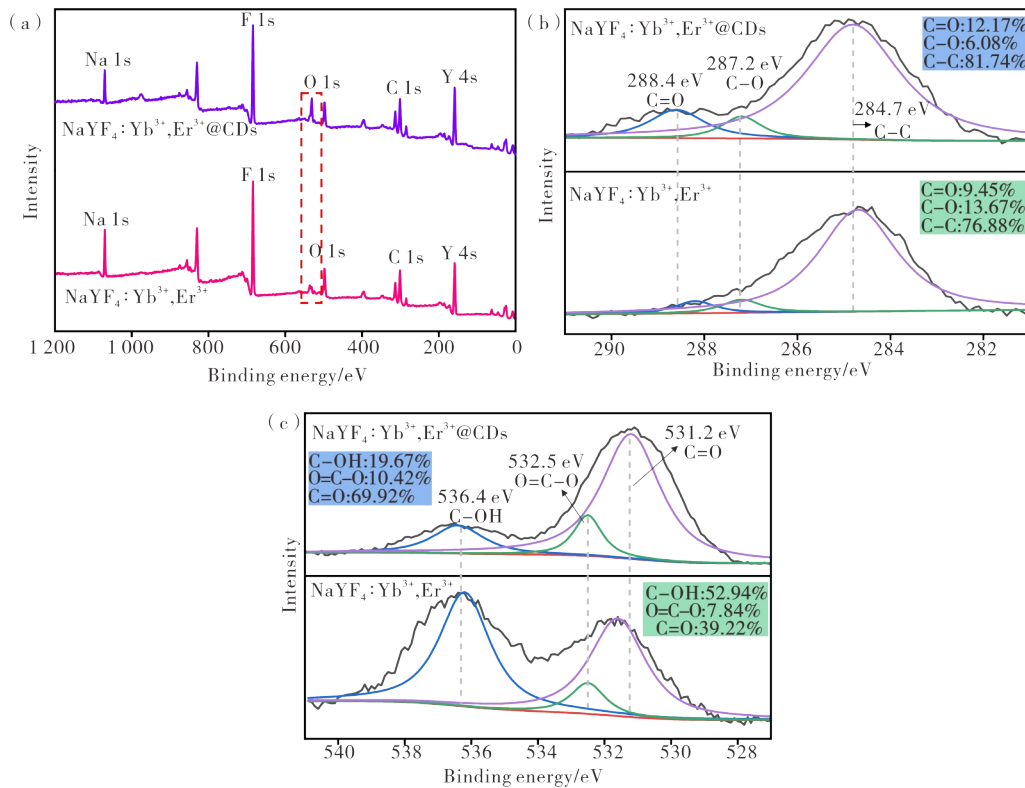


图5 CD、NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@3 mL CD的FT-IR光谱图

Figure 5 FT-IR spectra of CD, NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@3 mL CD

在丰富的羧基,使其具有与RE³⁺配位的潜力。对于NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺,2 980 cm⁻¹的信号峰归因于CH₂的伸缩振动,位于3 400 cm⁻¹附近的信号峰是PEI配体中胺基的振动。与NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺相比,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的N—H伸缩峰(3 400 cm⁻¹附近)、CH₂不对称拉伸振动峰(2 980 cm⁻¹)和C=O拉伸峰(1 649 cm⁻¹)展宽及伸缩强度增强,表明CDs在NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺表面成功耦合。图6为NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的XPS光谱。相比之下,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的O 1s峰强度明显增强(见图6(a)),表明表面含氧基团的增加。从C 1s的高分辨率XPS谱图(图6(b))可见,主峰可分为以284.7 eV(C—C)、287.2 eV(C—O)和288.4 eV(C=O)为中心的3个典型峰。O 1s高分辨率XPS光谱也表现出3种不同的化学结构(见图6(c)),即C=O(531.2 eV),O=C—O(532.5 eV)和C—OH(536.4 eV)。对比发现,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料中C=O峰强度显著增加,这与碳点表面具有高含量羧基官能团相一致。上述结果进一步证实了CDs与NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺的有效复合。



(a)—全谱;(b)—C 1s;(c)—O 1s。

(a)—survey; (b)—C 1s; (c)—O 1s。

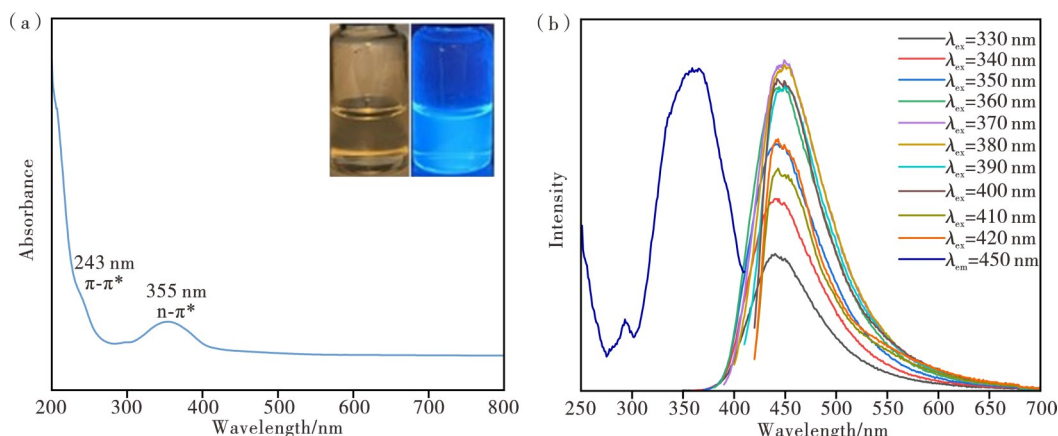
图6 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs的XPS光谱

Figure 6 XPS spectra of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs

2.3 光学性质

图7(a)为CDs的紫外-可见吸收光谱图。从图7(a)可见,出现2个典型的吸收波段,分别位于243和355 nm。前者的吸收带可能是由碳核的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,后者的吸收峰可能是由C=O键的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的^[34]。图7(b)为CDs溶液在不同

激发波长下的发射光谱以及在450 nm处监测的激发光谱。从图7(b)可见,当激发波长从330 nm逐渐增加到420 nm时,位于450 nm处的蓝色宽带发射峰表现出稳定的激发不依赖发光特性。激发光谱显示出以370 nm为中心的宽激发带,归因于CDs的 $n-\pi^*$ 跃迁。



(a)—紫外-可见吸收光谱;(b)—发射及激发光谱。

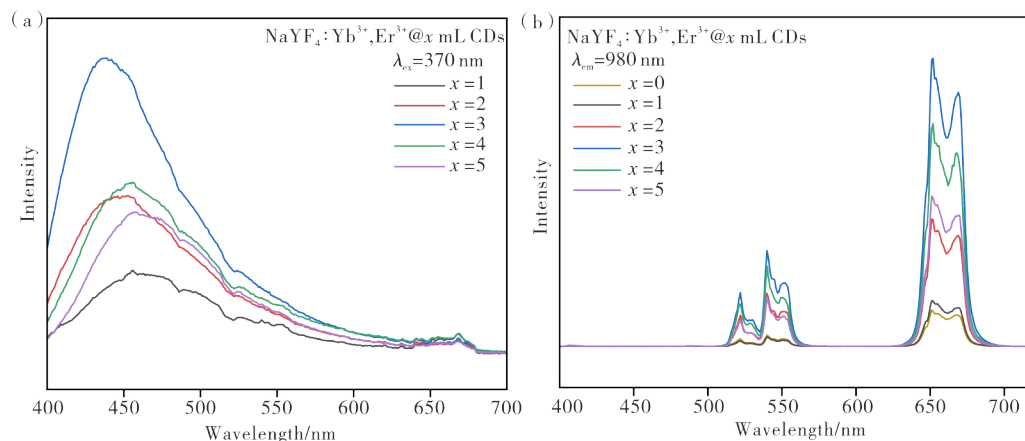
(a)—UV-vis absorption spectra; (b)—emission and excitation spectra.

图7 CDs的紫外-可见吸收光谱和发射及激发光谱

Figure 7 UV-vis absorption spectra, emission and excitation spectra of CDs

通过荧光光谱研究了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料的光学性质,结果如图8所示。当CDs与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 复合后,纳米复合材料表现出与纯CDs相似的荧光性能。在下转换荧光测试(见图8(a))中,添加不同CDs含量的纳米复合材料在370 nm激发下,在400—500 nm处有一个宽的发射带,这是典型的CDs的发射峰。最强发射峰的变化可能是由于CDs从溶液到复合粉末的表面引起的浓度聚集产生的荧光红移^[35-36]。尽管如此,仍

然证明复合材料中存在CDs。同时,上转换荧光测试(见图8(b))表明,在980 nm激发下,520、540和652 nm处出现3个不同强度的发射峰,这些发射峰分别对应于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁。CDs的加入使 Er^{3+} 的发射明显增强,说明CDs与 Er^{3+} 间可能存在能量传递途径。随着CDs溶液含量的增加,纳米复合材料的上转换和下转换发射强度均呈现先增加后减少的趋势,当CDs溶液的加入量为3 mL时,其发射强度最强。



(a)—下转换发射光谱;(b)—上转换发射光谱。

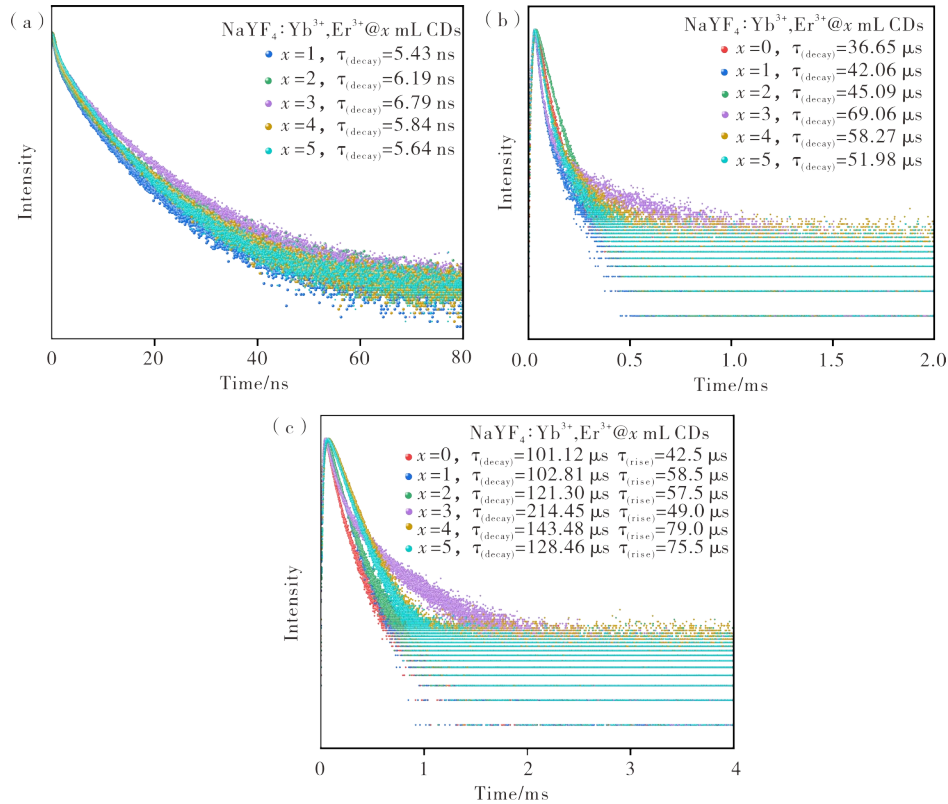
(a)—down-conversion emission spectra; (b)—up-conversion emission spectra.

图8 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{CDs}$ 纳米复合材料的下转换/上转换发射光谱

Figure 8 Down-conversion and up-conversion emission spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{CDs}$

通过测试不同 CDs 含量的 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs 纳米复合材料的荧光衰减寿命进一步研究 CDs 对上转换发射的影响。图 9(a)为纳米复合材料在 375 nm 激发下的归属于 CDs 的荧光衰减曲线图。从图 9(a)可见,随着 CDs 含量的增加,纳米复合材料的荧光衰减速度呈现出先减慢后加快的趋势。当 CDs 浓度较低时,碳点表面的电势限制了激发电子向表面的转移,因此,CDs 荧光寿命增长,这一结果与文献[36-37]报道的研究结果一致。随着浓度进一步增加,CDs 间的能量转移导致了荧光寿命的降低。通过计算,当 CDs 溶液的加入量为 3 mL 时,复合材料中 CDs 蓝色荧光寿命最长,为 6.79 ns。图 9(b-c)为不同 CDs 含量的 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs

纳米复合材料在 980 nm 激发下的 Er³⁺ 的荧光衰减曲线。CDs 溶液的加入,使得 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs 纳米复合材料位于 500—700 nm 范围内的上转换荧光寿命都有所增加,表明复合材料中稀土离子非辐射衰减途径被减弱,这与复合材料的上转换发射强度增加现象相对应^[38]。由 Er³⁺ 在 980 nm 激发下的 652 nm 荧光衰减曲线可见,NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs 纳米复合材料出现明显延长的上升沿时间,这种延长的上升沿时间与 CDs 对 Er³⁺ 的能量传递有关。CDs 通过其表面态的电子与 Er³⁺ 进行能量交换,从而影响了 Er³⁺ 的激发态起始过程,减缓了从较高能级到较低能级的无辐射弛豫过程。



(a)— λ_{ex} =375 nm, λ_{em} =450 nm;(b)— λ_{ex} =980 nm, λ_{em} =540 nm;(c)— λ_{ex} =980 nm, λ_{em} =652 nm。

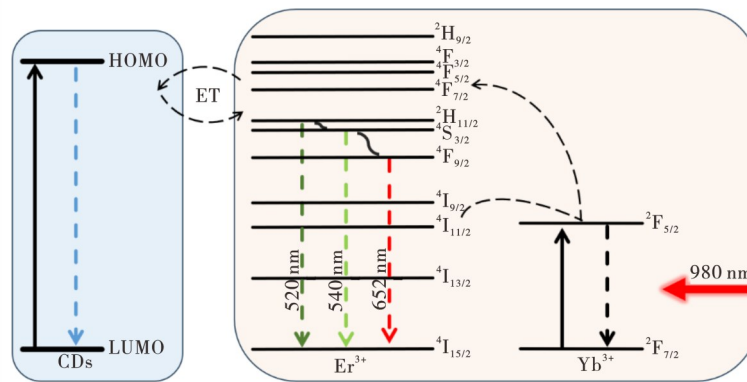
图 9 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs 纳米复合材料的荧光衰减曲线图

Figure 9 Luminescence decay curves of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs

2.4 上转换发射增强机制分析

基于上述结果,我们推测上转换发射增强机制有以下原因。(1)CDs 在 NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 纳米颗粒的合成过程中,通过羧基与 RE³⁺ 的强配位,CDs 可以连接在纳米颗粒的表面,降低纳米颗粒在合成过程中存在的一些表面缺陷,减弱 Er³⁺ 非辐射衰减途径,从而导致复合纳米材料的上转换发射增强。(2)如图 10 所示,在 980 nm 激发下,电子从 Yb³⁺ 基态转

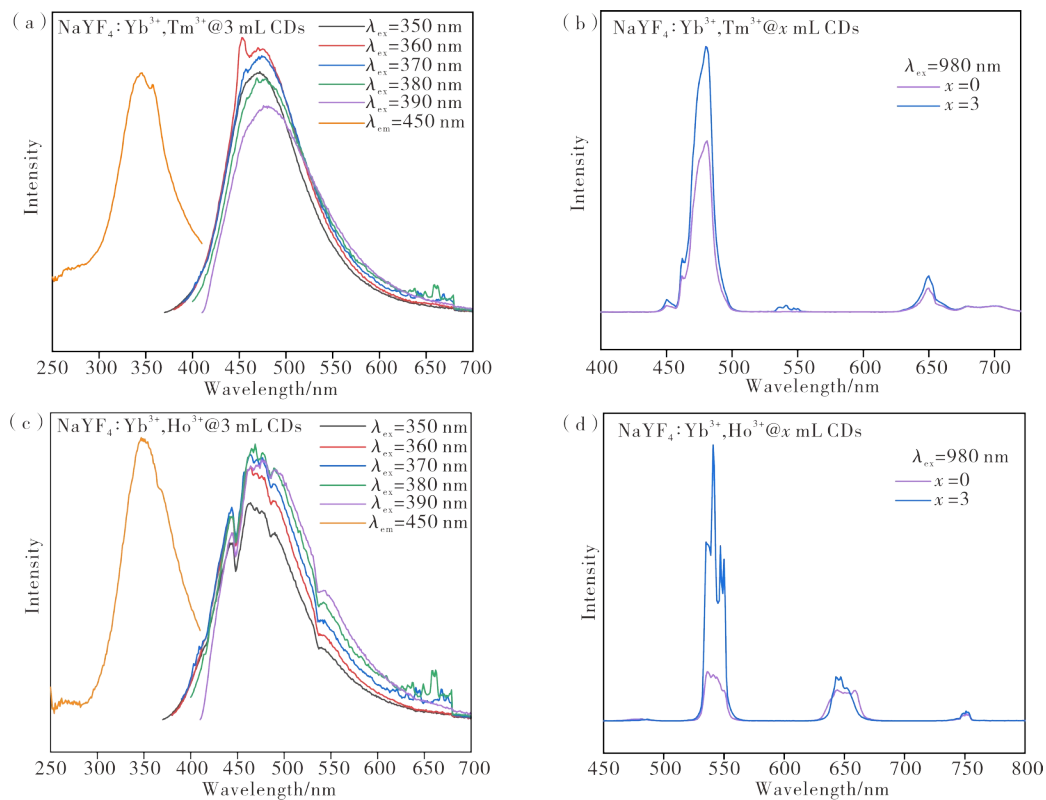
移到其激发态 ²F_{5/2},通过非辐射能量转移到 Er³⁺ 的 ⁴I_{11/2} 能级,⁴I_{11/2} 能级中的电子可以通过另一个 Yb³⁺ 的 ²F_{5/2} 进一步激发到 ⁴F_{7/2}。⁴F_{7/2} 能级的激发态电子一部分会弛豫到 ²H_{11/2}、⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 能级。另一部分可能被 CDs 的 LUMO 吸收,然后转移回 Er³⁺ 的较低能级,这可能会减少 Er³⁺ 不同能级间的非辐射跃迁损失^[31,38-39]。最后,²H_{11/2}、⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 能级的激发态电子进一步衰减到 Er³⁺ 的基态,发出增强的绿色和红色发射。

图10 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@CDs的上转换荧光机制图Figure 10 Schematic diagram of the up-conversion luminescence mechanism in NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@CDs

2.5 适用性研究

为了进一步验证该复合方法的适用性,选择不同的稀土离子,用同样的制备方法制备了NaYF₄:

Yb³⁺, Tm³⁺@CDs和NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs纳米复合材料。图11(a)和图11(c)分别为NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@CDs和NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs纳米



(a)—NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@3 mL CDs下转换发射光谱和激发光谱; (b)—NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@CDs上转换发射光谱; (c)—NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs下转换发射光谱和激发光谱; (d)—NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs上转换发射光谱。

(a)—down-conversion emission and excitation spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@3 mL CDs; (b)—up-conversion emission spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@CDs; (c) down-conversion emission and excitation spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs; (d) up-conversion emission spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs.

图11 NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@CDs和NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs纳米复合材料的下转换发射光谱和激发光谱及上转换发射光谱

Figure 11 Down-conversion emission and excitation spectra, and up-conversion emission spectra of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@CDs and NaYF₄:Yb³⁺, Ho³⁺@CDs

复合材料的激发光谱和变激发下转换发射光谱。从图11(a,c)可见,纳米复合样品在紫外光激发下,呈现出CDs的蓝光宽峰发射。通过450 nm处监测的激发光谱也可看出,纳米复合样品在350—390 nm处有1个宽的激发峰。其荧光性质与CDs溶液相似,两者有着相同的最佳激发位置和发射位置,表明CDs也存在于该复合材料中,并保持了它的荧光性能。图11(b)和图11(d)分别为NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@x mL CDs(x=0,3)和NaYF₄:Yb³⁺,Ho³⁺@x mL CDs(x=0,3)纳米复合材料在980 nm激发下的上转换发射光谱。从图11(b)可见,在480和650 nm处出现的上转换发射峰,分别归因于Tm³⁺的¹G₄-³H₆和¹G₄-³F₄跃迁。从图11(d)可见,在540和646 nm处出现的上转换发射峰,分别归因于Ho³⁺的⁵S₂/⁵F₄-⁵I₈,⁵F₅-⁵I₈跃迁。结果表明,通过该方法制备的复合材料都具有双模发光特性,CDs的加入对Tm³⁺和Ho³⁺上转换发射具有增强效果。

3 结论

采用水热法合成了NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs上转换纳米复合材料,CDs成功连接在NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺表面。与以往的CDs与稀土离子结合方法相比,该策略使纳米复合材料具有稳定的结构和优异的发射性能。NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs上转换纳米复合材料表现出双模发射的特性,分别对应于CDs和Er³⁺的发射。此外,CDs的引入极大提升了NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@CDs纳米复合材料的上转换发射性能。该策略也可有效应用于不同的掺杂离子(NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺和NaYF₄:Yb³⁺,Ho³⁺),有望为开发具有可控上转换和下转换材料开辟新途径。此外,构建增强的上转换发射对于未来的生物应用同样具有重要意义。

参考文献:

[1] YANG D, MA P A, HOU Z, et al. Current advances in lanthanide ion (Ln³⁺)-based upconversion nanomaterials for drug delivery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1416-1448.

[2] 吴思萦, 钱艳楠, 张海燕. C12A7: Yb³⁺/Eu³⁺多晶粉制备及上转换光学性能的研究[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(2): 89-93.

[3] YANG J, SONG L, WANG X, et al. Facile synthesis and color-tunable properties of monodisperse β-NaYF₄: Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Tm, Sm, Ho) microtubes[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(4): 1294-1302.

[4] PENG Y, LU W, REN P, et al. Multi-band up-converted lasing behavior in NaYF₄:Yb/Er nanocrystals

[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7): 497.

[5] 邓泽宇, 杨小涵, 张锦文, 等. 稀土上转换发光微纳材料的光物理研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(1): 68-80.

[6] XU X, ZHANG X, HU C, et al. Construction of NaYF₄:Yb,Er(Tm)@CDs composites for enhancing red and NIR upconversion emission [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(21): 6231-6235.

[7] 冀皓丽, 陈东, 董文坤, 等. 稀土掺杂单色上转换发光纳米晶材料研究进展[J/OL]. *中国稀土学报*[2024-06-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20230928.1707.004.html>.

[8] 季禾茗, 徐明光, 张海燕, 等. Mg²⁺离子掺杂增强TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶上转换发光性能[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5): 535-539.

[9] HONG E, LIU L, BAI L, et al. Control synthesis, subtle surface modification of rare-earth-doped upconversion nanoparticles and their applications in cancer diagnosis and treatment [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 105: 110097.

[10] 毛旖旎, 杨骏. 水热合成Ba₃Sc₂F₁₂:Yb³⁺,Er³⁺荧光粉的形貌及其上转换发光性能的探究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(2): 68-72.

[11] FAN W, BU W, SHI J. On the latest three-stage development of nanomedicines based on upconversion nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 3987-4011.

[12] DONG H, SUN L D, YAN C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1608-1634.

[13] ZHOU D, LIU D, XU W, et al. Synergistic upconversion enhancement induced by multiple physical effects and an angle-dependent anticounterfeit application [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(16): 6799-6809.

[14] LIU X, WANG Y, LI X, et al. Binary temporal upconversion codes of Mn²⁺-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting [J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 899.

[15] ZHENG K, LOH K Y, WANG Y, et al. Recent advances in upconversion nanocrystals: Expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications [J]. *Nano Today*, 2019, 29: 100797.

[16] 王覃兮, 周智豪, 费卓维, 等. 三价铬离子掺杂氟化物宽带近红外荧光粉研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(5): 761-772.

[17] SUN L, WEI R, FENG J, et al. Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 364: 10-32.

- [18] ZHENG X, KANKALA R K, LIU C, et al. Lanthanides-doped near-infrared active upconversion nanocrystals: Upconversion mechanisms and synthesis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 438: 213870.
- [19] ZHU X, ZHANG J, LIU J, et al. Recent progress of rare-earth doped upconversion nanoparticles: Synthesis, optimization, and applications [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(22): 1901358.
- [20] SUN Z, ZHOU W, LUO J, et al. High-efficient and pH-sensitive orange luminescence from silicon-doped carbon dots for information encryption and bio-imaging [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 16-23.
- [21] ZHANG Q, WANG R, FENG B, et al. Photoluminescence mechanism of carbon dots: Triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6856.
- [22] TAO Y, LIN J, WANG D, et al. Na⁺-functionalized carbon dots with aggregation-induced and enhanced cyan emission [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 588: 469-475.
- [23] ZHAO S, YAN L, CAO M, et al. Near-infrared light-triggered lysosome-targetable carbon dots for photothermal therapy of cancer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(45): 53610-53617.
- [24] BAI Y, ZHAO J, WANG S, et al. Carbon dots with absorption red-shifting for two-photon fluorescence imaging of tumor tissue pH and synergistic phototherapy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35365-35375.
- [25] LI Q, ZHOU M, YANG M, et al. Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 734.
- [26] ZHU P, LI J, GAO L, et al. Strategy to synthesize tunable multiemission carbon dots and their multicolor visualization application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28): 33354-33362.
- [27] BHATTACHARYYA S, EHRAT F, URBAN P, et al. Effect of nitrogen atom positioning on the trade-off between emissive and photocatalytic properties of carbon dots [J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1401.
- [28] ZHANG X, YANG H, WAN Z, et al. Self-quenching-resistant red emissive carbon dots with high stability for warm white light-emitting diodes with a high color rendering index [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(15): 2000251.
- [29] 朱培元, 李振华, 朱志军, 等. 红色荧光碳点: 合成、性质与应用 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(5): 48-57.
- [30] LI M, YAO W, LIU J, et al. Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF₄: Er, Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(26): 6512-20.
- [31] WANG Y, LU W, YUE D, et al. A strategy to enhance the up-conversion luminescence of nanospherical, rod-like and tube-like NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (Tm³⁺) by combining with carbon dots [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(4): 935-943.
- [32] WEI H, ZHENG Y, ZHANG X, et al. A rapid construction strategy of NaYF₄: Yb, Er@CDs nanocomposites for dual-mode anti-counterfeiting [J]. *Materials Advances*, 2022, 3(11): 4542-4547.
- [33] YAO Q, WU H, JIN Y, et al. Construction of NaYF₄: Yb, Ho/B, N-GQDs nanocomposites for double anti-counterfeiting fluorescence ink [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 251: 119186.
- [34] 朱婕, 禹庭, 盛昊阳, 等. 碳点与铋基氟化物纳米材料室温复合研究 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(4): 563-570.
- [35] CHEN Y, LIAN H, WEI Y, et al. Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: Origination from triple fluorescent centers [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6734-6743.
- [36] 汪鑫峰, 王国丹, 刘良进, 等. 浓度调控的碳点荧光及其调控机制分析 [J]. *现代物理*, 2021, 11(2): 21-27.
- [37] 孟勋. 煤基荧光碳点的制备及其性能调控 [D]. 太原: 中北大学, 2017.
- [38] HUANG J, LU W, WANG J, et al. Strategy to enhance the luminescence of lanthanide ions doped MgWO₄ nanosheets through incorporation of carbon dots [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(14): 8662-8672.
- [39] WANG Y, HONG F, YU L, et al. Construction, energy transfer, tunable multicolor and luminescence enhancement of YF₃: RE³⁺ (RE=Eu, Tb)/carbon dots nanocomposites [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 221: 117072.

One-Step Synthesis of NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs Nanocomposites with Enhanced Up-Conversion Emission and Dual-Mode Emission

WU Xiaoyi¹, Kang Longyu², LI Rui¹, SHENG Haoyang¹, ZHENG Junhui¹, ZOU Linlin¹,
CHEN Yeqing^{1*}, YU Ting¹

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Rare earth ions (RE³⁺) doped up-conversion luminescent materials have shown great potential for applications in biomedicine, fluorescence sensing, ion detection, and anti-counterfeiting due to their excellent optical properties. In this paper, we reported a facile synthetic strategy to synthesize NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs nanocomposites via hydrothermal synthesis by adding CDs prepared with citric acid and urea as precursors to a precursor solution of NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺. The successful attachment of CDs on the surface of NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺ was confirmed by XRD, TEM, FT-IR, XPS and other characterization methods. It was found that the as-prepared NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺ were uniform monodisperse nanospheres, and the crystal form of NaYF₄ in the nanocomposite is not altered by CDs. Under the excitation of UV light, the prepared NaYF₄:Yb³⁺,RE³⁺@CDs nanocomposites exhibit excellent dual-mode emission properties attributed to down-conversion emission of CDs and up-conversion characteristic emission of RE³⁺-doped ions, respectively. Meanwhile, the addition of CDs has led to enhanced RE³⁺ up-conversion emission. It may be due to (1) the successful passivation of some surface defects of NaYF₄ due to the strong coordination ability of the COOH on the surface of CDs with RE³⁺ ions; and (2) CDs are used to absorb excited electrons and transfer energy to the lower energy level of RE³⁺, resulting in the enrichment of the excitation electrons. This strategy is also effective for different doping ions (NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺, NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺,Ho³⁺). The results of this study provide a simple and effective new synthesis strategy for further improving property of other RE³⁺-doped up-conversion luminescent materials.

Keywords: carbon dots; NaYF₄; down-conversion luminescence; up-conversion emission; nanocomposites; dual-mode emission; rare-earth luminescence; hydrothermal synthesis

(学术编辑:罗永皓)