

水分散性发红光 Mn^{2+} 掺杂 $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的合成

罗阳, 杜思南, 秦振立, 左芳*

(西南民族大学 化学与环境工程学院, 四川 成都 610041)

摘要:以稀土硝酸盐为原料,采用水热法合成油酸包覆的发红光 Mn^{2+} 掺杂 $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$ (Mn^{2+} doped - $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$)上转换纳米粒子,然后以曲拉通磷酸酯为亲水性配体,通过配体交换法将油酸包覆的油分散性 Mn^{2+} doped - $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$ 上转换纳米粒子转变成曲拉通磷酸酯包覆的水分散性纳米粒子。随后采用透射电子显微镜(TEM)、动态光散射仪(DLS)、X射线衍射仪(XRD)、荧光分光光度计、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)及热重分析仪(TGA)对合成样品进行表征。结果表明:曲拉通磷酸酯包覆的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$ 上转换纳米粒子平均粒径为 19.54 nm,具有良好的水分散性。

关键词:水热法; $NaYF_4 : Yb^{3+} / Er^{3+}$; 上转换; 配体交换

中图分类号: O614.344 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-8395(2017)04-0524-07

doi:10.3969/j.issn.1001-8395.2017.04.016

上转换荧光纳米材料(UCNPs)是一种经红外激发能发出可见光的发光材料,即能够将红外光转换成可见光的材料。由于该材料吸收的光子能量比发射光的能量低,违背斯托克斯定律,因此又称为反斯托克斯发光材料。这些年来,上转换荧光纳米材料作为一种新型的发光材料,在荧光标记和生物检测等方面越来越受到人们的重视^[1-3]。 Yb/Er 或者 Yb/Tm 掺杂的 $NaYF_4$ 纳米材料可将近红外光转变为可见光(主要是绿光和蓝光)^[4-5]。然而,由于活体组织对于短波有着很强吸收($<600\text{ nm}$),上转换荧光纳米材料作为生物荧光探针仍存在着不小的限制性^[6-7]。为了解决这些问题,实现上转换材料的单一红光发射是最好的办法。这是因为位于 $600 \sim 700\text{ nm}$ 处的红光和 $700 \sim 1100\text{ nm}$ 处的近红外光不会被生物组织有效地吸收,而被称为生物组织的光学窗口^[8]。此外,在光动力治疗中,激发波长位于 $600 \sim 700\text{ nm}$ 之间的光敏剂被认为是最新一代最有潜力的光敏剂^[9]。因此,发红光的上转换纳米材料在光动力治疗方面也具有独特的优势^[10]。2012 年,赵宇亮课题组^[11]通过 Mn^{2+} 掺杂 $NaYF_4$:

Yb^{3+} / Er^{3+} 获得了发强红光的上转换纳米粒子。赵东元课题组^[12]和李富友课题组^[13]也采用掺杂锰离子的方法,获得了发红光的上转换纳米粒子。刘庄^[14]及赵宇亮教授课题组^[15]将锰离子掺杂的上转换纳米粒子用于光动力治疗研究中,获得了较好的治疗效果。掺杂锰离子的方法提供了一种新的而且简单的单一红色上转换发光的输出路线,为上转换纳米材料在生物活体成像等领域提供了一个新的平台。

目前大量文献报道的上转换发光纳米粒子表面包覆有大量的疏水基团,多数以油酸、油胺为配体制备而成^[16],这使得纳米粒子无法直接应用于生物医学研究。而将疏水性上转换纳米粒子转换为亲水性纳米粒子,通常采用配体交换法^[17]、配体氧化法^[18]、 SiO_2 ^[19]或高分子包覆法^[20]。其中配体交换法是基于功能化有机分子和油酸包覆的上转换纳米粒子疏水表面的配合作用,功能化的有机基团如磷酸酯基^[21]、羧基^[22]和巯基^[23]等能够通过取代油溶性上转换纳米粒子表面的疏水性配体从而直接键合在上转换纳米粒子表面使其分散于水中。由于配体交换法可以很好地保持上转换纳米粒子

收稿日期:2016-12-06

基金项目:国家自然科学基金(50903011 和 51273220)

*通信作者简介:左芳(1980—),女,副教授,主要从事功能高分子的研究,E-mail:polymerzf@swun.cn

的形貌和单分散性,在制备水溶性上转换纳米粒子中得到了广泛应用。

另外,曲拉通(聚乙二醇对异辛基苯基醚)是一种用途广泛的非离子表面活性剂,具有亲水端和疏水端,具有良好的生物相容性^[24]。在本文中,首先合成曲拉通磷酸酯,同时通过水热法制备油分散 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子,然后以曲拉通磷酸酯为亲水配体通过配体交换法制备水分散 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子,并对合成的水分散的上转换纳米粒子进行了形貌、粒径和荧光性能等进行表征分析。

1 实验部分

1.1 原料 曲拉通(聚乙二醇对异辛基苯基醚)(相对分子质量 646.85),化学纯(CP),国药集团化学试剂有限公司;油酸(OA,质量分数 98%),分析纯(AR),天津市致远化学试剂厂;三氯氧磷($POCl_3$),分析纯,成都金山化学试剂有限公司;硝酸镱($Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、硝酸钇($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸铒($Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$),均为分析纯,成都贝斯特试剂有限公司;氯化锰($MnCl_2 \cdot 4H_2O$),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市北方天医化学试剂厂;氟化钠(NaF),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;所用溶剂均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;透析袋 MD36(MW:1000),Biosharp 公司;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 曲拉通磷酸酯的合成 量取 1.8 mL 三氯氧磷和 10 mL 四氢呋喃,分别加入三口烧瓶中(全过程氮气保护)搅拌。然后将 9.9 mL 曲拉通溶于 40 mL 四氢呋喃中,用恒压滴液漏斗在冰浴下缓慢滴加到上述三口烧瓶中,滴加完后移去冰浴,然后反应 8 h。之后再用恒压滴液漏斗滴加 10 mL 冷的去离子水(事先冰箱冷藏),再继续反应 2 h。而后将反应后的溶液溶入氯仿,用分液漏斗分液,取下层溶液旋蒸,所得粘稠状黄色液体即为曲拉通磷酸酯:³¹P NMR ($CDCl_3$): 80.48 (s, $(RO)_2PO_2$), -0.44(s, $ROPO_3$)。

1.2.2 油分散 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上

转换纳米粒子的合成 采用水热法一步合成油分散 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子^[25-27]。称取 0.99 g 氢氧化钠溶于 33.3 mL 乙醇中,然后将溶液倒入架好装置的三口烧瓶中,再加入 16.65 mL 油酸,此时打开搅拌装置进行搅拌。搅拌均匀后,分别量取 3.33 mL $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶液(0.5 mol/L);3 mL $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶液(0.2 mol/L);0.35 mL $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶液(0.2 mol/L);2 mL $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液(0.5 mol/L),混合均匀后加入上述三口烧瓶中。10 min 后称取 0.675 g NaF 溶于 6.66 mL 去离子水,再缓慢滴加到三口烧瓶中,之后搅拌 30 min。最后将反应液移入聚四氟乙烯反应釜中,在 200 ℃ 干燥箱中反应 8 h。反应结束后自然冷却至室温,离心分离,将底部固体产物用无水乙醇和水(体积分数各 50%)洗涤几遍,然后将得到的产物溶于正己烷,离心分离,取上层黄色清液即得油酸包覆的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子样品。

1.2.3 水分散 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的合成 称取 0.15 g 曲拉通磷酸酯溶于 15 mL 去离子水中。再取 3 mL 油酸分散的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子样品与上述溶液混合并超声搅拌 30 min。之后氮气保护下,水浴($T = 70$ ℃)搅拌除去正己烷,然后将所得溶液进行透析,透析后所得溶液即为曲拉通磷酸酯包覆的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子。

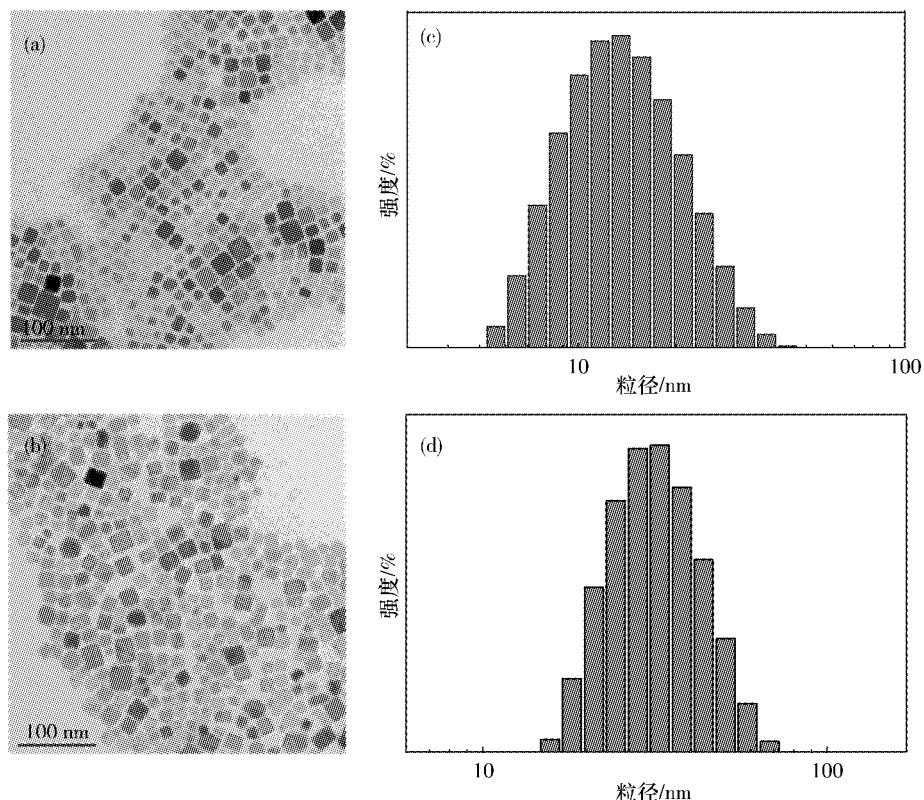
1.3 性能测试 采用 TECNAI F20 透射电子显微镜对上转换纳米粒子的形貌进行分析。采用 MALVERN ZETASIZER NANO ZS90 动态光散射(DLS)对上转换纳米粒子进行粒径测试。采用 XD-6 型 X 射线衍射仪分析上转换纳米粒子的晶体结构,测试所用 X 射线为 Cu 靶,波长为 0.154 056 nm。采用 FLUOROLOG-3 型荧光分光光度计测试发光性能。采用 SPECTRUM ONE 傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片法对配体交换前后的上转换纳米粒子进行红外测试。采用 SDTA 851^c型热重分析仪对配体交换前后的上转换纳米粒子进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} doped - $NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳

米粒子的透射电镜及粒径分布表征 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子在配体交换前后的 TEM 照片如图 1 所示。图 1(a) 为油酸包覆的 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子(OA-UCNPs)分散于正己烷中的透射电镜图, 从图中可以看出油酸包覆的 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子具有较好的分散性。从粒径分布图 1(c) 中可以看出油酸包覆的 Mn^{2+}

doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的平均粒径为 17.35 nm。图 1(b) 为曲拉通磷酸酯包覆的 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子(Triton phosphate-UCNPs)。图 1(c) 中可以看出纳米粒子仍然保持了最初的面貌及分散性, 并没有发生团聚现象。从粒径分布图 1(d) 中可以看出它们的平均粒径为 19.54 nm。



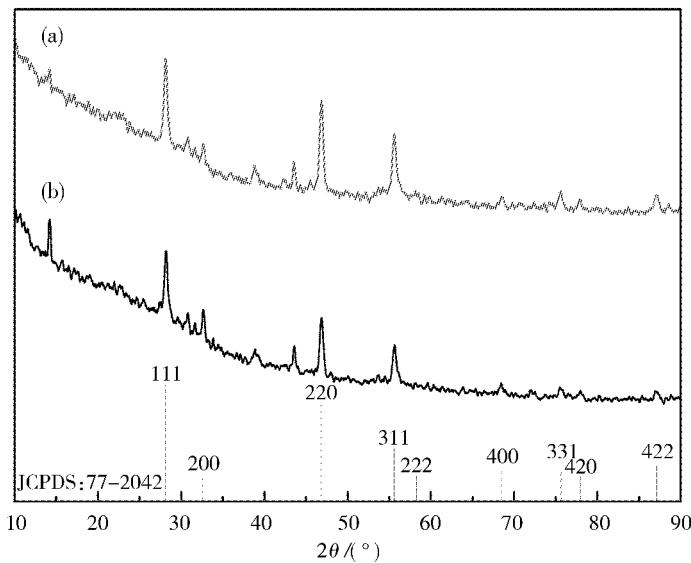
(a) OA - UCNPs, (b) Triton phosphate - UCNPs, (c) OA - UCNPs, (d) Triton phosphate - UCNPs.

图 1 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子配体交换前后的透射电镜图和粒径分布图

Fig. 1 TEM images and diameter distribution chart of Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles before and after ligand exchange

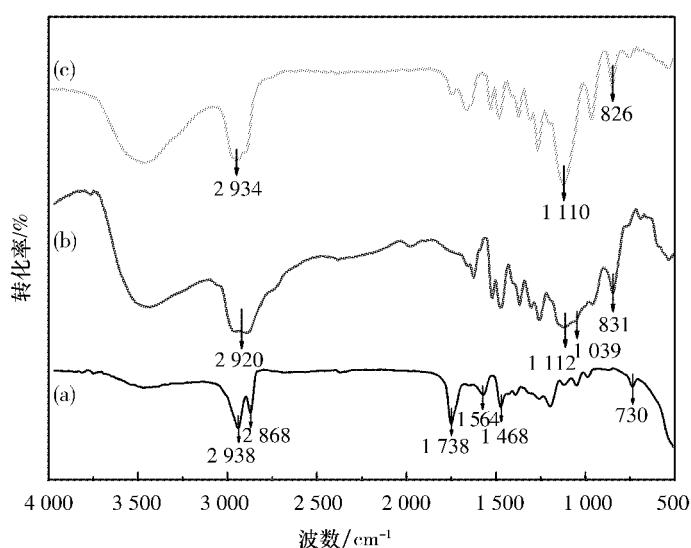
2.2 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的 XRD 衍射图谱分析 图 2 为配体交换前后 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的 XRD 图谱。图谱中的(a) 和 (b) 2 条曲线非常相似, 衍射特征峰的位置和宽度几乎没有变化, 而且配体交换前后 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的 XRD 图谱与标准图谱数据

(JSPDS77-2042) 相吻合, 分别对应晶体的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 和(422)晶面, 结果表明 OA-UCNPs 为立方相 α - $NaYF_4$ 结构, 且配体交换反应后在组成结构上对 Mn^{2+} doped $-NaYF_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子几乎没有影响。

图 2 油酸包覆以及曲拉通磷酸酯包覆的 Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的 XRD 图Fig. 2 XRD pattern of OA coated and triton-phosphate coated Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles

2.3 Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子的 FTIR 光谱分析 图 3(a)可以看出, OA-UCNPs 的红外光谱中主要存在 2939 和 2868 cm^{-1} 对应 $-CH_2-$ 的非对称和对称伸缩振动吸收峰, 1468 和 1564 cm^{-1} 对应 $RCOO-$ 对称和不对称伸缩振动吸收峰, 1738 和 730 cm^{-1} 吸收峰对应 $C=O$ 伸缩振动吸收峰和 $-CH_2-$ 的弯曲振动, 这些特征峰与油酸的红外曲线完全吻合, 这说明了 OA-UCNPs 表面上的确有油酸存在。图 3(c)是

Triton phosphate-UCNPs 的红外光谱图, 谱图中 2939 、 2868 和 1738 cm^{-1} 附近的油酸特征峰消失, 在 1110 、 1039 及 831 cm^{-1} 出现新的吸收峰, 分别对应 $C-O-C$ 、 $P-O-C$ 及苯环的特征吸收峰, 这些特征峰与曲拉通磷酸酯特征峰吻合(见图 3(b))。红外光谱分析结果表明 Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子表面上的油酸经配体交换后被曲拉通磷酸酯取代。

图 3 油酸包覆和曲拉通磷酸酯包覆的 Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子及曲拉通磷酸酯的红外光谱图Fig. 3 Infrared spectra of the OA coated, triton-phosphate coated Mn^{2+} doped $-NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles and triton-phosphate

2.4 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳

米粒子热重分析 图4(a)可以看出 OA - UCNPs 的失重阶段在 150 ~ 500 °C, 此阶段曲线出现较大下滑, 说明 OA - UCNPs 表面的有机基团在此阶段发生分解, 失去的质量约为总质量的 18%, 此后曲线在 500 °C 后趋于平滑, 说明有机基团已经分解完

全。而图4(b)可以看出 Triton phosphate - UCNPs 的失重阶段在 160 ~ 400 °C, 此阶段失去的质量约为总质量的 33%。2 条失重曲线存在显著差异, 也间接说明了 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳米粒子在配体交换前后表面存在着不同的有机基团。

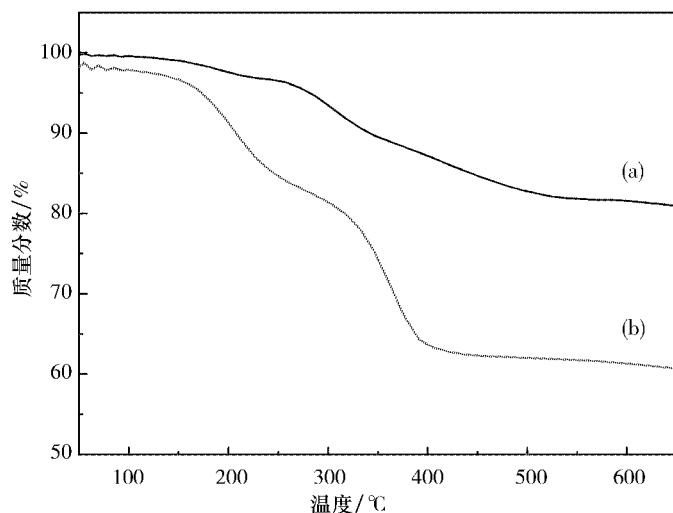


图 4 油酸包覆及曲拉通磷酸酯包覆的 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳米粒子的热重分析图

Fig. 4 TGA curves of the OA coated and triton - phosphate coated Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles

2.5 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳

米粒子的荧光光谱分析 图 5 为 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳米粒子在 980 nm 红外光激发下的荧光发射光谱图。从图 5(a)可以看出, OA - UCNPs 在 550 nm 处发出较弱的绿光 ($^4S_{3/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}, ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 在 660 nm 处发出强烈的红光 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)。而从图 5(b)可以看出, 经过配体交换后, Triton phosphate - UCNPs 发光位置没有改变, 但是比 OA - UCNPs 发光强度要低, 可能的原因是由于水分子存在所导致的猝灭效应^[28]。

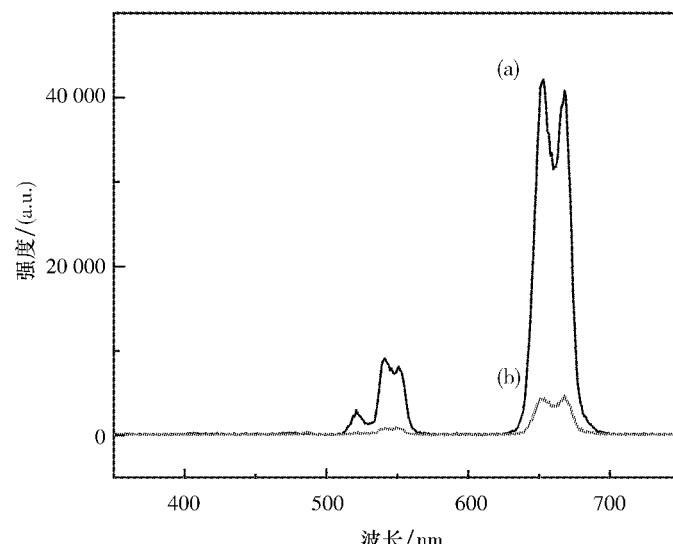


图 5 油酸包覆以及曲拉通磷酸酯包覆的 Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 上转换纳米粒子的荧光光谱图

Fig. 5 The emission spectra of the OA coated and triton - phosphate coated Mn²⁺ doped - NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles

3 结论

本文以稀土硝酸盐为原料,采用水热法一步合成了油酸包覆的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子,粒子平均粒径为 17.34 nm,为立方相的 $\alpha - NaYF_4$ 结构。然后以曲拉通磷酸酯作为亲水性配体,采用配体交换法制备出了水分散的 Mn^{2+} doped - $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 上转换纳米粒子,

配体交换反应后上转换纳米粒子的形貌、结构没有发生变化,且具有较好的水分散性。虽然配体交换后水分散粒子发光强度降低,但本工作可为利用配体交换法制备水分散性上转换纳米粒子提供一些参考。

致谢 西南民族大学研究生创新型科研项目(CX2016SZ061)对本文给予了资助,谨致谢意。

参考文献:

- [1] WANG X, ZHUANG J, PENG Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. *Nature*, 2005, 437(7055): 121–124.
- [2] CHATTERJEE D K, RUMAIHA A J, ZHANG Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7): 937–943.
- [3] WANG L Y, LI Y D. Green upconversion nanocrystals for DNA detection[J]. *Chem Commun*, 2006, 24: 2557–2559.
- [4] 雷军辉,肖思国,闫磊,等. Er^{3+} 单掺, Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂氟化物中红绿上转换荧光机理实探索[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(9): 1382–1384.
- [5] 高伟,董军,王瑞博,等. Er^{3+}/Yb^{3+} 共掺 $NaYF_4/LiYF_4$ 微米晶体的上转换荧光特性[J]. 物理学报, 2016, 65(8): 161–169.
- [6] ZENG J H, SU J, LI Z H, et al. Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal phase $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$, phosphors of controlled size and morphology[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(17): 2119–2123.
- [7] 王猛,刘金玲,密丛丛. $NaYF_4:Yb, Er$ 上转换荧光纳米颗粒的合成及表面修饰[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(2): 232–235.
- [8] WANG J, WANG F, WANG C, et al. Single – band upconversion emission in lanthanide – doped $KMnF_3$ nanocrystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(44): 10369–10372.
- [9] 张叶叶,刘俊杰,孙治国,等. 纳米材料在癌症光动力治疗研究中的应用进展[J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35(21): 1968–1973.
- [10] CUI S, YIN D, CHEN Y, et al. In vivo targeted deep – tissue photodynamic therapy based on near – infrared light triggered upconversion nanoconstruct[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 676–688.
- [11] TIAN G, GU Z J, ZHOU L G, et al. Mn^{2+} dopant – controlled synthesis of $NaYF_4:Yb/Er$ upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(9): 1226–1231.
- [12] ZHANG F, ZHAO D Y. Synthesis of uniform rare earth fluoride ($NaMF_4$) nanotubes by in situ ion exchange from their hydroxide [$M(OH)_3$] parents[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(1): 159–164.
- [13] LIU Q, SUN Y, LI F Y, et al. Sub – 10 nm hexagonal lanthanide – doped $NaLuF_4$ upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(43): 17122–17125.
- [14] WANG C, CHENG L, LIU Y, et al. Imaging – guided pH – sensitive photodynamic therapy using charge reversible upconversion nanoparticles under near – infrared light[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(24): 3077–3086.
- [15] TIAN G, REN W, ZHAO Y L, et al. Red – emitting upconverting nanoparticles for photodynamic therapy in cancer cells under near – infrared excitation[J]. *Small*, 2013, 9(11): 1929–1938.
- [16] QIN Z L, DU S N, LUO Y, et al. Hydrothermal synthesis of superparamagnetic and red luminescent bifunctional $Fe_3O_4 @ Mn^{2+}$ – doped $NaYF_4:Yb/Er$ core@ shell monodisperse nanoparticles and their subsequent ligand exchange in water[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 378: 174–180.
- [17] AN P, ZUO F, WU Y, et al. Fast synthesis of dopamine – coated Fe_3O_4 nanoparticles through ligand – exchange method[J]. *Chinese Chem Lett*, 2012, 23(9): 1099–1102.

- [18] 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(10): 3023 – 3029.
- [19] HOU Z Y, LI C X, MA P G, et al. Electrospinning preparation and drug – delivery properties of an upconversion luminescent porous $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ @ silica fiber nanocomposite[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(12): 2356 – 2365.
- [20] BUDIJONO S J, SHAN J N, YAO N, et al. Synthesis of stable block – copolymer – protected $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ upconverting phosphor nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(2): 311 – 318.
- [21] 万芳, 易灵, 柴岚岚, 等. 多元磷酸酯的微波合成[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(6): 715 – 718.
- [22] CHIU N F, FAN S Y, YANG C D, et al. Carboxyl – functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection[J]. *Biosens & Bioelectron*, 2017, 89(1): 370 – 376.
- [23] WANG X F, MEI Z, WANG Y Y, et al. Comparison of four methods for the biofunctionalization of gold nanorods by the introduction of sulfhydryl groups to antibodies[J]. *Beilstein J Nanotech*, 2017, 8: 372 – 380.
- [24] IYYAPPAN E, WILSON P, SHEELA K, et al. Role of triton X – 100 and hydrothermal treatment on the morphological features of nanoporous hydroxyapatite nanorods[J]. *Mat Sci & Eng C – Mater*, 2016, 63: 554 – 562.
- [25] 蔡万玲. 水热法合成 MoO_2 纳米结构的形貌控制研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2010, 33(5): 668 – 671.
- [26] 梁鸿霞, 李涛, 吴云. 水热法制备 $\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ 固溶体微晶及其发光性能[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2015, 38(1): 109 – 113.
- [27] SHAO W Y, HUA R N, ZHANG W, et al. Hydrothermal synthesis of poly(acrylic acid) – functionalized $\alpha - (\beta -)\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ up – conversion nano – / micro – phosphors[J]. *Powder Technol*, 2013, 237: 326 – 332.
- [28] BOYER J C, VETRONE F, CUCCIA L A, et al. Synthesis of colloidal upconverting NaYF_4 nanocrystals doped with $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(23): 7444 – 7445.

Synthesis of Red Luminescent Mn^{2+} Doped $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanoparticles Modified with Triton-Phosphate

LUO Yang, DU Sinan, QIN Zhenli, ZUO Fang

(College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, Sichuan)

Abstract: Mn^{2+} doped- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles are synthesized by one-step hydrothermal method using rare-earth nitrate as raw materials, and then the hydrophobic nanoparticles are transferred into water dispersible nanoparticles through the ligand-exchange method using triton-phosphate as the hydrophilic ligand. The samples are characterized with transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrophotometer, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analyzer (TGA). The results reveal that the average size of triton-phosphate modified Mn^{2+} doped- $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles are about 19.54 nm and exhibit good water dispensability.

Keywords: hydrothermal; $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; upconversion; ligand-exchange

(编辑 李德华)