

文章编号:1674-2869(2020)06-0604-06

撞击流法制备纳米级上转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$

陈宇飞,叶恒,王庆,程健,郭嘉,李萍*

武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),
新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘要:针对上转换材料制备过程中存在的产物大小不均匀,形状不规则,发光效率低下,且制备温度高,条件苛刻等问题,本文采用撞击流法制备纳米级上转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$,通过正交法对实验条件进行了探讨,并通过激光粒度分布、XRD、SEM以及荧光光谱对样品进行了表征。结果表明:氟化钠与稀土离子的物质的量之比为12:1、EDTA与稀土离子物质的量之比1:1,反应时间2 h、反应温度60 ℃时制备出的产品产率最高。此外,还研究了煅烧温度对产品晶型及形貌的影响,结果表明:450 ℃焙烧时可得发光效果更好的六方相 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$,该产品在980 nm激光的激发下会发出明亮的400~550 nm的可见光。

关键词:撞击流;上转换发光; $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$;制备;表征

中图分类号:O616

文献标志码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202001001

Preparation of Upconversion Luminescent $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ Nanoparticles by Impinging Stream Method

CHEN Yufei, YE Heng, WANG Qing, CHENG Jian, GUO Jia, LI Ping*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: In view of problems in the preparation of upconversion materials, such as the uneven size, irregular shape, low luminous efficiency, high temperature and harsh preparation conditions, nanometer upconversion materials $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ were prepared by impinging stream method. The experimental conditions were discussed by orthogonal method, and the samples were characterized by laser particle size distribution, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and fluorescence spectroscopy. The results showed that when the molar ratio of sodium fluoride to rare earth ion is 12:1, the molar ratio of EDTA to rare earth ion is 1:1, the product yield is the highest after 2 h of reaction time at 60 ℃. In addition, the influence of calcination temperature on the crystal form and morphology of the product was also studied. The results showed that the hexagonal phase $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ with better luminescent performance can be obtained when calcined at 450 ℃, which can emit a bright visible light of 400–550 nm under the excitation of 980 nm laser.

Keywords: impinging stream; upconversion luminescence; $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$; preparation; characterization

收稿日期:2020-01-03

基金项目:国家自然科学基金(51502210);催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室开放基金(CHCL14003);武汉工程大学校内基金(K201753);武汉工程大学第十一届研究生教育创新基金(CX2019012)

作者简介:陈宇飞,硕士研究生。E-mail:978251611@qq.com

*通讯作者:李萍,博士,副教授。E-mail:pingli@wit.edu.cn

引文格式:陈宇飞,叶恒,王庆,等.撞击流法制备纳米级上转换发光材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ [J]. 武汉工程大学学报,2020,42(6):604-609.

上转换发光是指吸收两个或两个以上低能光子而辐射一个高能光子的非线性发光现象,通常是指将近红外光转换成可见光。由于上转换发光所吸收的光子能量低于所发射的光子能量,这种现象违背 Stokes 定律,因而又称为反 Stokes 发光。在上转换材料中,合适的基质材料对于提高上转换发光效率至关重要,而氟化物由于其声子能量低,透光范围大,且化学稳定性好,故而常作为稀土离子的基质材料^[1]。目前,NaYF₄通过不同稀土离子的掺杂,能够获得较高的上转换效率,是人们眼中最为理想的上转换基质材料^[2-3]。

目前上转换发光材料的制备方法主要有以下几种:高温固相法^[4-5],溶胶凝胶法^[6],共沉淀法^[7-9],微乳液法^[10],水热法^[11-13]和热分解法^[14-15]。高温固相法能耗比较大,同时由于固体之间接触的面积不充分,存在反应速率小,反应时间长,生产效率比较低,且该法所得的粉体不够细等问题,所得产物需要进一步研磨,而在研磨的过程中容易混入其他杂质,使产物纯度降低;溶胶凝胶法操作比较复杂,反应的周期比较长,得到的产物发光性能较差;共沉淀法的缺点是反应受到很多因素的影响,且反应时容易混入杂质,最后所得产物不易溶于水,从而使杂质的分离变得困难,导致产品发光强度不高;微乳液法的优势是产物颗粒分散性好,尺寸均一,但是产率较低,普适性差;水热法和热分解法也各有其缺点,水热法反应周期较长,而热分解法需要使用昂贵的反应试剂。与这些方法相比,撞击流法具有简单方便,易于操作,所得产品纯度高、形状规则、分散性好,且发光性能良好等优点。

撞击流反应器是指围绕着撞击流技术设计的不同反应釜的总称,伍沅等^[16]研发设计了浸没循环撞击流反应器、立式循环撞击流反应器、无旋立式循环撞击流反应器、液体连续撞击流多相反应和耗氧发酵技术装备等装置,有效推动了撞击流反应器在工业上的应用。撞击流法是通过撞击流反应器加速反应的液体,使得两股流体达到很大的相对速度,然后相撞,可以使得反应物流体的湍流程度大大增加,形成一个高速湍流、颗粒浓度大的撞击区,这就使得反应物之间接触的更加充分,反应得更加迅速、剧烈,促进反应物之间的“三传”更加均匀。李国朝^[17]用撞击流反应器制得了纳米级的二氧化钛,陈振^[18]使用撞击流制得了平均粒径 5.2 nm、形貌可控的纳米铜粉;此外,周玉新等用撞击流法成功制备了微米级的白炭黑^[19],纳米

级的氧化镁^[20]、钛酸钡^[21]、磷酸锌^[22]、氧化锌^[23]和碳酸镧^[24]等。撞击流法的优势在于它能够在一定程度上减小反应的能耗,加快反应速率,提高效率,生产出高品质的产品,具有很高的经济效益。

本文采用撞击流法成功制备了 NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子,并对得到的产物进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)及荧光光谱(fluorescence spectrum, FL)等表征,然后研究了焙烧温度对产品的形貌、晶型以及发光强度的影响。探索了一种工艺流程简单,能耗小,产物的产率高,粒径小且分布均匀,发光强度好的合成稀土上转换发光材料的新方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

NaF,无水乙醇(分析纯,国药集团化工股份有限公司);Y₂O₃(99.99%,麦克林试剂有限公司);Tm₂O₃(99.99%,麦克林试剂有限公司);Yb₂O₃(99.99%,阿拉丁试剂有限公司);HNO₃(68.0%),EDTA-2Na,(≥99.0%,西陇化工股份有限公司);NaOH(≥99.0%,天津博迪化工股份有限公司);去离子水为实验室纯水机自制。

1.2 实验设备

撞击流反应器(海安华彩石油仪器股份有限公司);真空干燥箱 DZX3 型(上海福玛实验设备有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器 DF101S 型(上海东玺制冷仪器设备有限公司);调温电热套 DZ-TW 型(北京市永光明医疗仪器有限公司);马弗炉 KSL-1200S(合肥科晶材料技术有限公司);离心机 GL-20B(飞鸽牌离心机)。

1.3 上转换发光材料 NaYF₄:Yb,Tm 的制备

称取一定质量的 Yb₂O₃,Y₂O₃,Tm₂O₃(或 Er₂O₃)粉末;在烧杯中加入适量的浓硝酸,再将称取好的稀土氧化物粉末缓慢倒入烧杯中,边加热边搅拌,加热温度不超过 80 ℃,待粉末全部溶解后,得到澄清的稀土硝酸盐溶液 Yb(NO₃)₃溶液、Y(NO₃)₃溶液和 Tm(NO₃)₃溶液。而后将稀土硝酸盐溶液倒入蒸发皿中,加热,蒸发除去多余的硝酸,最后将所析出的晶体用去离子水稀释成 0.1 mol/L 混合稀土前驱液,密封备用。

按照稀土离子总摩尔量(Y、Yb、Tm 之和,用 Ln 表示)与 EDTA 的摩尔比,称取一定量的 EDTA-Na₂·H₂O,加入适量的去离子水溶解,配置 EDTA 溶液。

将 1 L 1 mol/L 的 NaF 溶液倒入撞击流反应器中,调整反应器转速为 800 r/min,控制反应器温度;按配比要求,配制好稀土前驱液和 EDTA 溶液,然后将配制好的稀土前驱液与 EDTA 溶液迅速混合,在设定的温度下加热搅拌 30 min,同时向该混合溶液中滴加 NaOH 溶液至 pH 值为 6,再将所得混合液迅速倒入含有 NaF 溶液的撞击流反应器中,盖上反应器玻璃盖板反应一段时间,取出所得悬浮液,离心收集固体产品,并用去离子水和乙醇各洗涤 3 次后,即得最终产物上转换发光材料。

1.4 产品表征

制备所得上转换发光材料 NaYF₄:Yb,Tm 通过激光粒度分布仪检测其颗粒尺寸,本次粒度分布检测使用的是 Bettersize2 000 激光粒度分布仪,物质折射率 1.503-0.100i,光学模式 Mie,介质折射率 1.333。

用 XRD 测定样品的物相。X 射线衍射仪型号为日本理学 Rigaku SmartLab-SE X-ray powder diffractometer,X 射线为 Cu K α radiation (λ =15.406 nm),扫描速率为 15 (°)·min⁻¹。

纳米粒子 NaYF₄:Yb,Tm 的表面形貌由 SEM (JSW-5510LV FALCON60)观察得到,放大倍数为 10 000 倍。

上转换荧光发射光谱由荧光光谱仪 (Edinburgh FL S980 fluorescence spectrophotometer)进行信号搜集,其中 980 nm 近红外激发光由连续波二极管激光器产生,功率为 400 mW,在室温下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

本实验以氟化钠和稀土盐溶液为原料,采用正交设计方法进行。固定各种稀土离子化学计量数之比为 Yb:Y:Tm = 20:79:1,分别以氟化钠与稀土离子的总摩尔量 (NaF 与 Ln)之比、反应时间(*t*)、反应温度(*T*)、EDTA 与稀土离子总摩尔量之比 (EDTA:Ln)这 4 个因素作为可变因素考虑,每个因素取 3 个水平,以样品的收率为指标,采用 L₉(3⁴)正交表安排实验,实验具体安排及结果如表 1 所示。

表 1 中 K_{*i*}表示任一系列上水平号为 *i* 时,所对应的试验结果之和。

$k_i=K_i/s$,其中 *s* 为任一系列上各水平出现的次数。
R 为极差:在任一系列上, $R=\{k_1,k_2,k_3\}_{\max}-\{k_1,k_2,k_3\}_{\min}$

表 1 正交实验条件和结果

Tab. 1 Orthogonal experimental conditions and results

实验号	A <i>n</i> (NaF):Ln	B 反应 C 反应		D <i>n</i> (EDTA):Ln	收率 /%
		时间 (<i>t</i>) / h	温度 (<i>t</i>) / °C		
1	12:1	1	50	0	85.37
2	12:1	2	60	1:1	96.47
3	12:1	3	70	1:2	76.37
4	9:1	1	60	1:2	84.88
5	9:1	2	70	0	95.02
6	9:1	3	50	1:1	93.26
7	6:1	1	70	1:1	93.73
8	6:1	2	50	1:2	9.3
9	6:1	3	60	0	94.19
<i>K</i> ₁	258.21	263.98	187.93	274.58	
<i>K</i> ₂	273.16	200.79	275.54	283.46	
<i>K</i> ₃	197.22	263.82	265.12	170.55	
<i>k</i> ₁	86.07	88	62.64	91.53	
<i>k</i> ₂	91.05	66.99	91.85	94.49	
<i>k</i> ₃	65.74	87.94	88.37	56.85	
<i>R</i>	25.31	22.01	29.21	34.64	

由上表直接比较可以看出第 2 组 A1B2C2D2 收率最高,为 96.47%。由方差分析可知,对产品收率的影响因素主次大小为 EDTA 与稀土离子总摩尔量之比 [*n*(EDTA):Ln] > 反应温度(*t*) > 氟化钠与稀土离子的总摩尔量 [*n*(NaF):Ln] (Ln)之比 > 反应时间(*t*),EDTA 与稀土离子总摩尔量之比 [*n*(EDTA):Ln]对产品收率有显著影响。确定此次实验的最优化条件为氟化钠与稀土离子的总摩尔量之比 *n*(NaF):Ln 为 12:1、反应时间 *t* 为 2 h、反应温度 *T* 为 60 °C、EDTA 与稀土离子总摩尔量之比 *n*(EDTA):Ln 为 1:1。

在最优实验条件 *n*(NaF):Ln =12:1、*t*=2 h、*t*=60 °C、*n*(EDTA):Ln = 1:1 下撞击流反应制备所得上转换发光材料 NaYF₄:Yb,Tm 颗粒尺寸与粒径分布采用 Bettersize2000 激光粒度分布仪进行检测。所得样品的粒度分布如图 1 所示。

由图 1 可知,所测样品的粒径较小,平均粒径为 138 nm,其粒径分布范围主要在 80~300 nm 之间,单分散性比较好。说明采用撞击流法可制得纳米级上转换颗粒 NaYF₄:Yb,Tm,且颗粒分散性良好。祝威等^[25]通过水热法制备了掺杂稀土离子的上转换材料 NaYF₄:Yb,Er,结果表明,所得产物粒径在 300 nm 左右,颗粒之间团聚现象明显。比较可知,撞击流法制备的上转换材料粒径更小,分布更均匀。

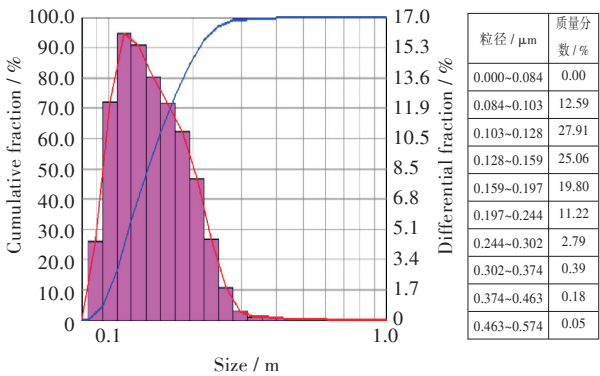


图1 最优反应条件下样品的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of sample under optimal reaction conditions

2.2 煅烧温度的影响

为提高上转换发光材料的光转换效率,通常需将所制得的 NaYF₄:Yb,Tm 颗粒煅烧以获得 β-NaYF₄:Yb,Tm。为了考察煅烧温度的影响,取上述最优实验条件下的产品在不同温度下煅烧,考察了煅烧前后产品颗粒形貌及晶型的变化,所得样品的 XRD 图谱如图 2 所示。

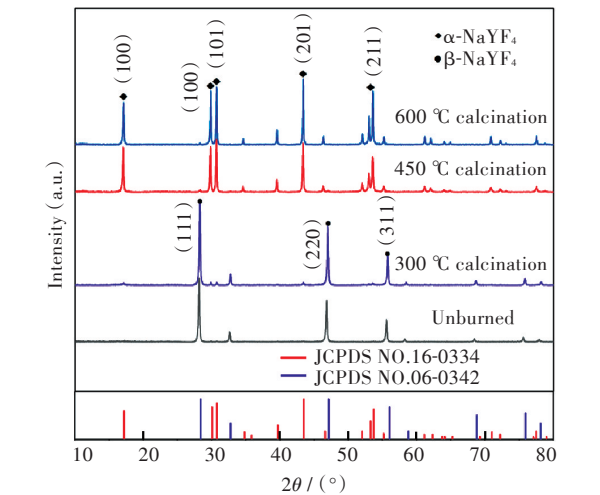


图2 反应样品 NaYF₄:Yb,Tm 未煅烧和 300、450 和 600 °C 下煅烧后的 XRD 图(反应条件: $n(\text{NaF}): \text{Ln}$ 为 12:1、反应时间 t 为 2 h、反应温度 t 为 60 °C、 $n(\text{EDTA}): \text{Ln}$ 为 1:1)

Fig. 2 XRD patterns of NaYF₄:Yb,Tm samples before and after calcination at 300 , 450 and 600 °C (reaction conditions: $n(\text{NaF}): \text{Ln}$ is 12:1, reaction time t is 2h, reaction temperature t is 60 °C, $n(\text{EDTA}): \text{Ln}$ is 1:1)

图 2 分别为最优化实验条件下得到的样品,在未煅烧和经过 300、450 和 600 °C 下煅烧处理后的 XRD 图谱。通过与标准卡片对比,未煅烧和在 300 °C 条件下煅烧的样品与立方相 α-NaYF₄ 的标准卡片 JCPDS NO.06-0342 完全吻合^[26],其主要特征峰在 $2\theta=28.4^\circ, 47.1^\circ, 56.0^\circ$ 处,分别对应晶体的 (111), (220), (311) 晶面,即在低于 300 °C 下煅烧

不会使产物的晶体结构发生改变,其晶体结构保持立方相;当煅烧温度提高到 450 °C 后,样品衍射峰的相对强度与 β-NaYF₄ 的标准卡片 JCPDS NO.16-0334 相吻合^[27],其主要特征峰在 $2\theta=17.2^\circ, 30.0^\circ, 30.7^\circ, 43.4^\circ, 53.7^\circ$ 处,分别对应晶体的 (100), (100), (101), (201), (211), 说明得到的样品由立方相 α-NaYF₄ 转变为六方相 β-NaYF₄, 继续升温到 600 °C 时,六方相 β-NaYF₄ 的峰强持续增强。所以认为提高煅烧温度有利于得到发光效果更好的上转换发光产品。

将不同煅烧温度下的样品进行 SEM 扫描,以获得煅烧温度对样品形貌的影响结果图像,其结果如图 3 所示。

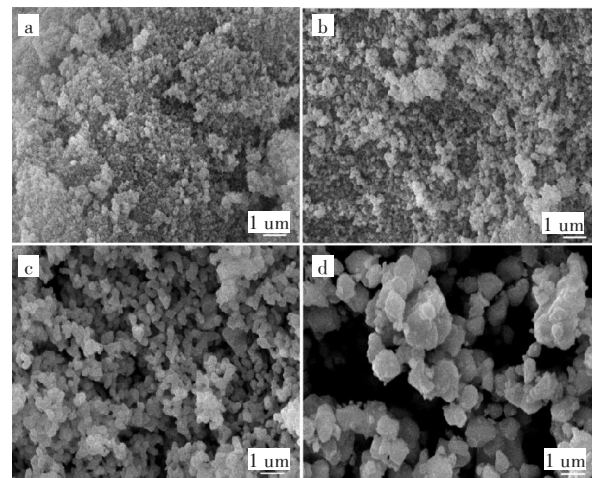


图3 NaYF₄:Yb,Tm 在不同温度下煅烧的 SEM 图:
(a) 未煅烧, (b) 300 °C, (c) 450 °C, (d) 600 °C

Fig. 3 SEM images of NaYF₄:Yb,Tm calcined at different temperatures: (a) uncalcined, (b) 300 °C, (c) 450 °C, (d) 600 °C

图 3 中(a),(b),(c),(d)分别为 NaYF₄:Yb,Tm 在未煅烧,以及 300、450 和 600 °C 下煅烧得到样品的 SEM 图片。通过以上图片比较,可以看出样品都有一定的团聚,且煅烧温度不同,样品的团聚程度也不一样,未经过煅烧的样品明显团聚程度较小,而经过煅烧后样品的团聚程度增大,且温度越高,团聚越明显。同时通过观察上图可以看出,煅烧对样品的粒径有影响,没有煅烧的样品粒径较小,约在 0.1 μm 左右,随着煅烧温度的增加,产物会出现烧结现象,其粒径也相对变大,当煅烧温度达到 600 °C 时,产品的粒径甚至达到了 1 μm 左右。即煅烧的温度越高,烧结现象越明显,产物的粒径就会越大。所以为了控制样品的形貌和粒径大小,样品煅烧的温度不能太高。

2.3 产品的上转换发光性能

对 450 ℃下煅烧的 NaYF₄:Yb,Tm 颗粒表征了其上转换发光性能,其结果如图4所示。

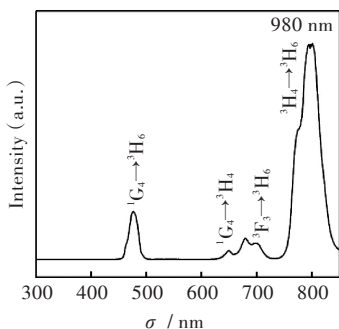


图4 450 ℃下煅烧的 NaYF₄:Yb,Tm 样品在 980 nm 激光激发下的发光光谱图

Fig. 4 Emission spectrum of NaYF₄:Yb,Tm samples calcined at 450 ℃ under 980 nm laser excitation

从图4中可以看到,在 980 nm 激光的激发下,NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子的上转换光谱呈现出很强烈的近红外辐射光,和较明亮的可见光辐射,NaYF₄:Yb,Tm 的荧光发射峰主要有4个,分别是位于 476、649、700 nm 蓝绿色可见光区域的峰以及位于 800 nm 的发光强度最强的宽峰,其分别对应于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₆ 跃迁、¹G₄→³F₄ 跃迁、³F₃→³H₆ 跃迁、和 ³H₄→³H₆ 跃迁。Tm³⁺ 离子的 ³H₄ 能级与基态能级 ³H₆ 的能量为 12 665 cm⁻¹,与波长为 790 nm 的近红外光能量相匹配,因此掺杂 Yb³⁺/Tm³⁺ 稀土离子的上转换材料的 800 nm 处的激发峰即为 ³H₄→³H₆ 的辐射弛豫产生。由于 ³H₄-¹G₄ 与 ²F_{7/2}-²F_{5/2} 存在能量失配,³H₄ 上的电子不能通过能量传递直接跃迁到 ¹G₄ 能级上,然而在声子能量辅助下 ³H₄ 能级上的电子能继续跃迁布居到 ¹G₄ 能级上,即 ²F_{5/2}-²F_{7/2} (Yb³⁺):³H₄-¹G₄ (Tm³⁺)。当 ¹G₄ 上的电子向 ³H₆ 和 ³F₄ 能级跃迁时即发射出了上转换光谱中观察到的蓝光 476 nm (¹G₄→³H₆) 和红光 649 nm (¹G₄→³F₄)。位于 ³H₄ 上的激发态电子也可以再受到 1 个 Yb³⁺ 离子的能量传递作用,进一步跃迁至 ¹G₄ 激发态能级。位于 ¹G₄ 能级上的激发态电子可以以释放 1 个光子的形式弛豫回基态,此时 ¹G₄ 能级与基态能级的能量差为 21 400 cm⁻¹,与 476 nm 的光能量相匹配,则掺杂 Tm³⁺ 离子的上转换材料 476 nm 处的发射峰即为 ¹G₄→³H₆ 辐射弛豫所产生。

3 结论

采用撞击流法成功制得了一种纳米级上转换发光材料 NaYF₄:Yb,Tm。采用正交设计方法确定了实验的最优化条件,在最优条件下制得的样品

形貌规则,产率高,分散性较好,探讨了煅烧温度对 NaYF₄:Yb,Tm 纳米粒子晶型和形貌的影响,煅烧温度越高,越容易获得发光效率较高的六方相晶体,但煅烧的温度升高,颗粒烧结现象严重,团聚更明显。最后对样品进行上转换荧光测试表明,在反应条件: $n(\text{NaF}):Ln$ 为 12:1、反应时间 t 为 2 h、反应温度 t 为 60 ℃、 $n(\text{EDTA}):Ln$ 为 1:1,且在煅烧温度 450 ℃下采用撞击流法可成功制得发光性能良好的纳米级上转换发光材料,颗粒形状规整,粒径均匀,分散性好。该法可有效解决现有技术中上转换发光材料产率低、颗粒分散性差、工艺流程复杂和难以大规模生产等问题,适合推广应用。

参考文献

- [1] 李建地,李兴妍,白玉臻,等. 稀土上转换材料的基质选择及应用研究[C]// 第十七届全国稀土分析化学学术研讨会论文集. 北京:中国稀土学会,2019.
- [2] LIANG L F, WU H, HU H L, et al. Enhanced blue and green upconversion in hydrothermally synthesized hexagonal NaY_{1-x}Yb_xF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺=Er³⁺ or Tm³⁺) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368 (1/2): 94-100.
- [3] SUYVER J F, GRIMM J, KRAMER K W, et al. Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in [J]. Journal of Luminescence, 2005, 114 (1): 53-59.
- [4] 张志浩,索忠源,姜峰,等. Yb³⁺和Tm³⁺共掺NaYF₄上转换薄膜的制备及其发光特性[J]. 科技创新与应用, 2015(34): 14-15.
- [5] 严辉,盖红,王如志,等. Yb³⁺、Ho³⁺共掺NaYF₄上转换发光材料制备及其发光性能[J]. 北京工业大学学报, 2016, 42(10): 1441-1445.
- [6] 牟照晶,李志华. 溶胶凝胶模板-水热法合成纳米NaYF₄[J]. 山东化工, 2009, 38(5): 20-22.
- [7] 冯志强,葛如,陈起静,等. NaYF₄:Er³⁺和NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺上转换荧光纳米晶的制备与表征[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 23-24.
- [8] 王猛,密丛丛,王单,等. NaYF₄:Yb, Er上转换荧光纳米颗粒的共沉淀法合成及表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3327-3331.
- [9] 杨奉真,衣光舜,陈德朴,等. 纳米NaYF₄:Yb, Ho上转换荧光粉的合成及其性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1589-1592.
- [10] 王智慧,龙丹丹,李子娟,等. 微乳液法一步制备NaYF₄:Yb³⁺·Ho³⁺@Au[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1793-1797.
- [11] 朱光平,冯哲,代凯,等. Cr³⁺-Yb³⁺-Er³⁺共掺NaYF₄

微管的制备及上转换发光[J]. 材料导报:纳米与新材料专辑,2016,30(S2):280-283.

[12] 钟诚,赖欣,毕剑,等. NaYF₄:Yb,Pr微晶的水热制备及上转换发光性能[J]. 化工新型材料,2016,44(9):118-121.

[13] 陈真,徐涛,欧俊. β -NaYF₄:Yb,Er上转换纳米晶的制备及其水溶性[J]. 桂林理工大学学报,2015,35(3):585-589.

[14] 徐月山,德格吉呼,刘松涛,等. LaF₃:Yb/Er@NaYF₄纳米颗粒的热分解法合成与上转换发光性能研究[J]. 内蒙古石油化工,2018,44(5):1-4.

[15] YEUL L S, RUDA L, EUNHA K, et al. Near-infrared light-triggered photodynamic therapy and apoptosis using up-conversion nanoparticles with dual photosensitizers [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020(8):275.

[16] 伍沅,周玉新,郭嘉,等. 液体连续相撞击流强化过程特性及相关技术装备的研发和应用[J]. 化工进展,2011,30(3):463-472.

[17] 李国朝,伍沅. 撞击流反应-沉淀法制取纳米二氧化钛[J]. 武汉工程大学学报,2003,23(1):6-8.

[18] 陈振,伍沅. 撞击流反应-沉淀法制纳米铜粉[J]. 武汉工程大学学报,2004,26(1):1-3.

[19] 周玉新,于绪平,伍沅. 撞击流反应-沉淀法制备超细白炭黑[J]. 化学工程与装备,2007(4):1-4.

[20] 周玉新,于绪平. 撞击流反应制备纳米氧化镁[J]. 河南化工,2007,24(4):22-24.

[21] 周玉新,刘建章,米德伟,等. 撞击流反应器制取纳米钛酸钡[J]. 化学工程与装备,2007(3):15-16.

[22] 周玉新,朱华娟,李哲伦,等. 撞击流反应制备纳米磷酸锌改进工艺研究[J]. 武汉理工大学学报,2008(9):64-67.

[23] 周玉新,杨天翠,郭嘉,等. 撞击流反应-沉淀法制备纳米氧化锌[J]. 化学工程,2008(5):55-58.

[24] 周玉新,张娟,李哲伦,等. 撞击流反应-沉淀法制备纳米碳酸锶[J]. 化工矿物与加工,2008,37(7):4-6.

[25] 祝威,张晓丹,金鑫,等. NaYF₄:Er/Yb上转换材料的优化制备及其特性研究[J]. 光电子激光,2010,21(9):1328-1331.

[26] HAN Y H, GAI S L, MA P A, et al. Highly uniform alpha- NaYF₄: Yb/Er hollow microspheres and their application as drug carrier [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013,52(16):9184-9191.

[27] WANG W, HUANG W J, NI Y R, et al. Different upconversion properties of beta-NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive TiO₂ [J]. *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(1):340-348.

本文编辑:张 瑞