

# Synthesis of $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Crystals via Solvothermal Method and Functionalization

Yi Zhang

Yi Li Normal University, Yining Xinjiang  
Email: [zs0327@163.com](mailto:zs0327@163.com)

Received: Jul. 19<sup>th</sup>, 2015; accepted: Aug. 7<sup>th</sup>, 2015; published: Aug. 10<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by author and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  crystals were prepared using solvothermal method, at 160°C for 12 h in the mixed solvents of ethanol and glycol. The as-prepared  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  crystals were functionalized with Poly(acrylic acid). IR absorption spectra showed that the carboxyl group (-COOH) is on the surface of  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  crystals. Under 275 nm excitation, the emission peaks of  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  and COOH- $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  crystals locate at 526 nm. Moreover, the fluorescent intensity of the functional  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  is lower.

## Keywords

Solvothermal Method, Poly(acrylic acid) (PAA), Functionalized Materials,  $\text{LaF}_3$

---

# 溶剂热法制备 $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 晶体及功能化

张 艺

伊犁师范学院, 新疆 伊宁  
Email: [zs0327@163.com](mailto:zs0327@163.com)

收稿日期: 2015年7月19日; 录用日期: 2015年8月7日; 发布日期: 2015年8月10日

---

## 摘 要

采用溶剂热法, 乙醇和乙二醇为混合溶剂, 160°C条件下, 反应12小时, 成功制备了 $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 晶

体。并用聚丙烯酸(PAA)对材料进行了功能化, 红外吸收光谱显示材料表面成功修饰上羧基(-COOH)。以275 nm为激发波长,  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 及 $\text{COOH-LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 晶体的发射波长均为526 nm, 而功能化的 $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 荧光强度较低。

## 关键词

溶剂热法, 聚丙烯酸(PAA), 功能化材料,  $\text{LaF}_3$

## 1. 引言

稀土发光材料因其稳定的化学和物理性质、窄的发光谱带、低的光漂白、高的量子产率及不易受外界环境影响等特点, 使其被广泛应用于光源器件、荧光探针、生物传感材料、癌症诊断等领域[1] [2]。常见的稀土无机发光材料主要是含有稀土离子的氧化物、硫化物、氟化物、磷酸盐和钒酸盐等。常用的制备方法有共沉淀法[3]、溶胶-凝胶法[4]、燃烧法[5]、水热-溶剂热法[6]、高温油相反应法[7]等。

功能化稀土发光材料即在稀土发光材料表面修饰上官能团。使得修饰后的稀土发光材料具有生物相容性便于应用于生物、环境检测领域。常用的功能化方法有: Lay-by-Lay (LBL)包裹法[8]、配体交换法[9]、聚合物包裹法[10]、二氧化硅包裹法[11]等。Wang [12]等用溶剂热法成功合成了  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  纳米材料, 并利用 LBL 技术在材料表面修饰上羧基(-COOH), 羧基功能化的材料成功应用在 DNA 的检测。本文在混合醇溶剂中, 用溶剂热法制备出  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体, 并用超声包裹法将聚丙烯酸(PAA)修饰在晶体上, 合成 PAA- $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  功能化材料, 不仅增加了材料的亲水性, 还使材料带有生物活性官能团(羧基), 便于材料应用在荧光成像、核酸检测、重金属污染检测等领域。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂与仪器

0.5 mol/L  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液; 0.5 mol/L  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液; 0.5 mol/L  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液;  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (分析纯); 聚丙烯酸(M.W~3000, 分析纯) 1.0 mol/L NaF 水溶液; 实验用水为二次蒸馏水。

CYIYE-QI 型移液器(上海求精生化试剂仪器有限公司); FA2104N 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司); 79-1 型磁力加热搅拌器(北京市永光明医疗仪器厂); pHSJ-5 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); GZX-9146MBE 型数显鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); TGL-16C 型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂制造)。

### 2.2. $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 材料的制备

$\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体的制备方法: 搅拌条件下, 在 10 mL 乙二醇和 20.00 mL 无水乙醇的混合溶剂中分别加入 0.9 mL 的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液、50  $\mu\text{L}$   $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液和 50  $\mu\text{L}$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液。搅拌均匀后, 逐滴加入 2 mL NaF 水溶液, 再继续搅拌 30 min。然后转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 将其放入烘箱, 160 $^\circ\text{C}$  条件下加热 12 h。反应结束后, 待温度降到室温, 倒去反应釜里上清液, 釜底的白色固体就是  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  沉淀, 将其分散在水中, 转速为 5500 r/min, 离心 8 min, 同样的方法用蒸馏水洗涤 3 次, 除去残留的溶剂, 80 $^\circ\text{C}$  烘干样品, 备用。

### 2.3. 聚丙烯酸(PAA)对 $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 材料的包裹

称取一定量  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  样品, 加到 20 mL 无水乙醇和 10 mL 蒸馏水混合溶液中, 再加入 1 mL 聚

丙烯酸, 超声 48 h 后, 得到  $\text{PAA-LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  功能材料。用去离子水离心清洗三次, 离心清洗后的样品超声分散在 50 mL 去离子水中, 备用。

### 3. 结果与讨论

用 XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪获得样品的 XRD, 辐射源为 Cu,  $K\alpha$  辐射,  $\lambda = 1.054060 \text{ \AA}$ , 扫描范围  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ ; 用 LS-55 型荧光分光光度计测得样品的发射光谱和激发光谱; 用 Prestige-21 型红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司)测样品的红外吸收光谱。

#### 3.1. $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 表征

图 1 为制备的  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体的 X 射线衍射图谱(XRD 图)。图可知, 谱图的衍射峰分别对应(110)、(111)、(112)、(113)、(212)、(220)、(310)、(320)、(115)、(411)、(403)、(314)等晶面。其衍射峰与标准卡片号为 72-1435 立方相的  $\text{LaF}_3$  晶体相符合, 无明显杂质峰, 说明纯度高、结晶好。

#### 3.2. 红外谱图分析

红外光谱均在 Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪上测定(KBr 压片), 图 2 给出了  $\text{PAA-LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体红外吸收谱图。图中  $3443 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰对应着  $-\text{COOH}$  基的  $\nu_{\text{O-H}}$  峰,  $2958 \text{ cm}^{-1}$  为 PAA 中饱和烷烃  $-\text{CH}_2$  的特征峰,  $1726 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是  $-\text{COOH}$  基中的  $\nu_{\text{C=O}}$  特征峰, 在  $1571 \text{ cm}^{-1}$  和  $1465 \text{ cm}^{-1}$  两峰为  $-\text{COOH}$  基中  $\nu_{\text{COO}}$  的对称和不对称伸缩振动峰,  $1428 \text{ cm}^{-1}$  为  $\nu_{\text{C-O}}$  特征峰, 说明聚丙烯酸中的  $-\text{COOH}$  与 La 发生了键合。由此, 可以确定聚丙烯酸已成功修饰于  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体外表面上。

#### 3.3. 晶体的荧光性能

图 3 为晶体的发射光谱。图可知,  $275 \text{ nm}$  为激发波长时,  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  发射峰位于  $526 \text{ nm}$ 。 $275 \text{ nm}$  的激发峰是  $\text{Ce}^{3+}$  的  $4f-5d$  的能级跃迁产生的。发射峰位于  $450 \sim 650 \text{ nm}$  之间, 属于  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4-^7\text{D}_j$  能级跃迁产生的绿色发射。由图还可发现, 功能化羧基前后的发射峰的峰位不变, 但功能化后的荧光强度有所降低。

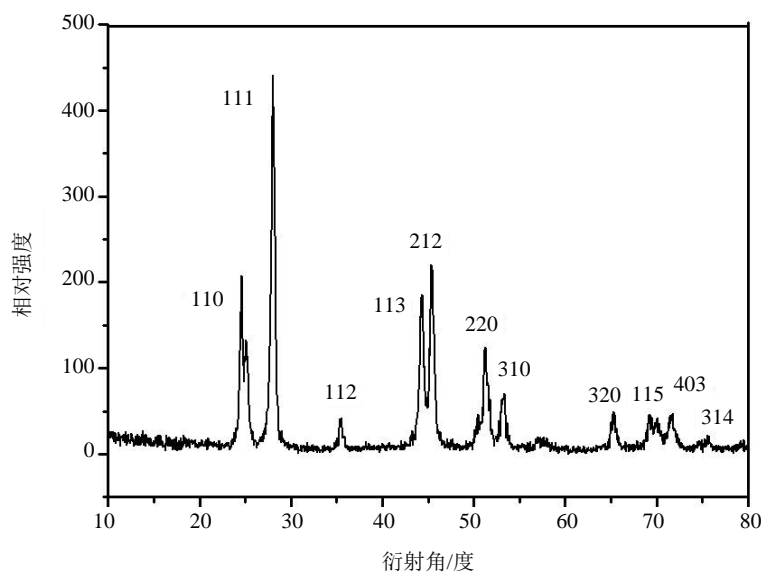


Figure 1. X-ray diffraction patterns of crystals

图 1. 晶体的 XRD 图

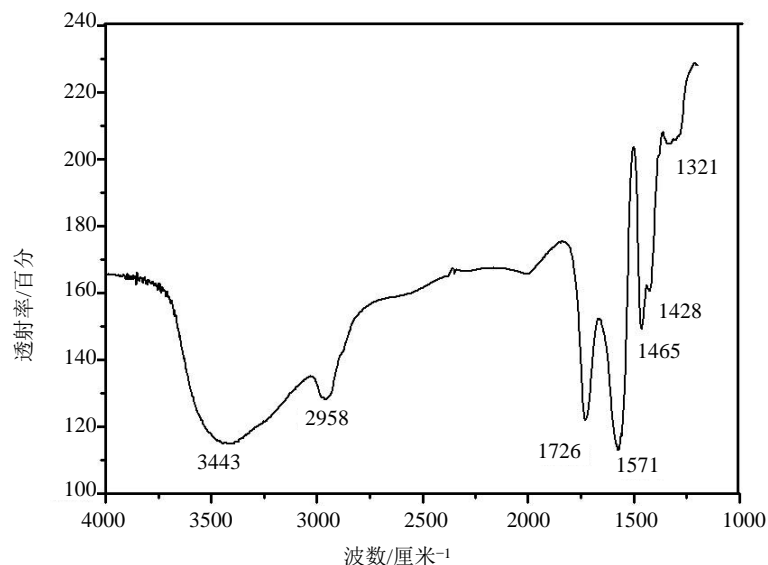


Figure 2. FTIR spectra of crystals

图 2. 晶体的红外谱图

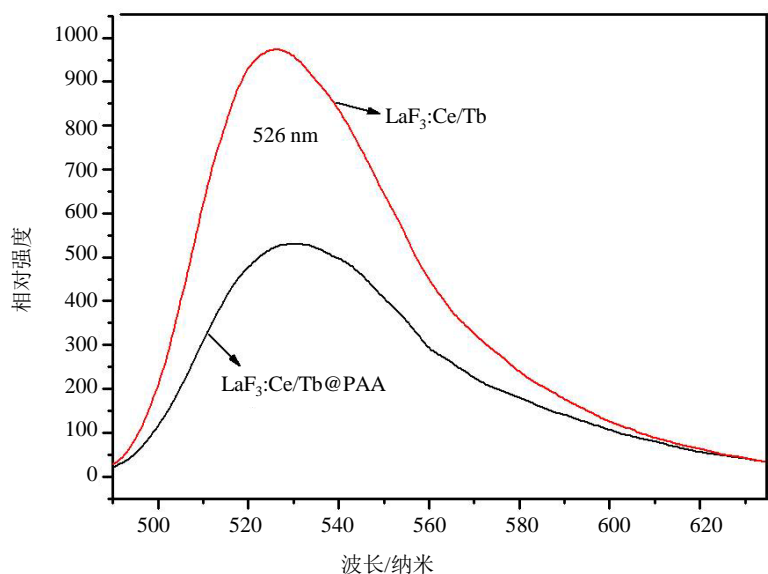


Figure 3. Luminescent spectra of crystals

图 3. 荧光光谱

#### 4. 结论

用简单的溶剂热方法制备了  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  晶体，利用超声微乳包裹技术将聚丙烯酸包裹在  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  材料表面，合成出羧基功能化的  $\text{PAA-LaF}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  材料。荧光材料表面游离的羧基使其在水溶液中具有良好的分散性，同时羧基的存在可以与生物分子上的氨基发生键合，使材料具有生物相容性。因而这类材料是种理想的生物标记材料，有望在生物传感器及生物成像分析领域得到广泛应用。

#### 基金项目

新疆维吾尔自治区高等学校科研计划项目资助(XJEDU2013S40)。

## 参考文献 (References)

- [1] Xia, H.R., Li, L.X., Zhang, H.J., et al. (2000) Raman spectra and laser properties of Yb-doped yttrium orthovanadate crystals. *Journal of Applied Physics*, **1**, 269-273. <http://dx.doi.org/10.1063/1.371855>
- [2] Giesber, H., Ballato, J., Chumanov, G., et al. (2003) Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped acentric LaBO<sub>3</sub> and GdBO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, **11**, 8987-8994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1536724>
- [3] 李兴民 (2006) 共沉淀法合成长余辉材料及其特性研究. 硕士学位论文, 河北大学, 保定市.
- [4] Veith, M., Mathur, S., Kareiva, A., et al. (1999) Low temperature synthesis of nanocrystalline Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG) and ce-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> via different sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 3069-3079. <http://dx.doi.org/10.1039/a903664d>
- [5] 曹霄峰 (2007) 金属氧化物纳米材料的溶液燃烧法制备、表征及性能研究. 硕士学位论文, 安徽师范大学, 芜湖市.
- [6] Wang, L.Y. and Li, Y.D. (2007) Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **4**, 727-734. <http://dx.doi.org/10.1021/cm061887m>
- [7] Yi, G.S., Chow, G., et al. (2006) Synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er and NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence. *Advanced Functional Materials*, **18**, 2324-2329. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600053>
- [8] Wang, L.Y., Yan, R.X., Hou, Z.Y., et al. (2005) Fluorescence resonant energy transfer biosensors based on upconversion luminescent nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 6054-6057. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200501907>
- [9] 李丹 (2010) 巯基乙酸修饰对六角相 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 上转换发光纳米材料的影响. 硕士学位论文, 吉林大学, 长春.
- [10] Yi, G.S. and Chow, G.M. (2006) Water-soluble NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er(Tm)/NaYF<sub>4</sub>/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence. *Chemistry of Materials*, **3**, 341-343.
- [11] Liu, T., Wang, Y., Qin, H.J., et al. (2011) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@ mesoporous SiO<sub>2</sub> bifunctional core-shell composites: Fluorescence lable and drug release. *Materials Research Bulletin*, **46**, 2296-2303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.056>
- [12] Dong, L., Yang, Z.H., Zhang, Y., et al. (2010) Novel luminescent nanoparticles for DNA detection. *Spectrochimica Acta Part A*, **5**, 1530-1534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.02.011>