

交叉物理实验报告

课程名称：显微激光光谱技术原理和应用

指导教师：张正龙

第一小组：发光材料制备和荧光光谱测量和调控

学生：郑晨晨；康宇宇；黄缨雯；张钰瑾

第二小组：拉曼光谱测量和应用

学生：汪润婷；卢考燕；杨瑞；汪凯莉

摘要：

近年来，利用不同方法如共掺杂、包覆等来提高上转换发光纳米材料的荧光效率，取得了很大的进展，但对上转换发光颜色的调控仍是一项挑战，而这可以使上转换发光材料在实际应用中具有更好的选择性和更好的应用前景。虽然在可见光波段，通过上转换发光方式已经实现了各个波段的发光，但各个波段的发光效率和发光强度远远不平衡。目前绿光上转换发光研究的最多，取得的进展最大，应用也最广泛。但在生物领域，上转换荧光可以增加生物探测深度以及减少对生物组织的损伤。为了得到高质量的波长可调的发光材料，并提高上转换发光的性能，我们小组开展了多方面的探索实验。

通过此次 X 物交叉理实验课程的学习，学生以拉曼光谱测量为工具，探究了各种物质的化学特性、光学特性等。培养学生处理实际问题、分析问题、解决问题和自主创新的能力，提高综合运用所学理论知识分析解决问题的能力。进一步加深了所学的基础理论、基本技能和专业知识，我们直接参与科学研究过程，了解科学研究过程，了解所涉及的理论知识，学会查阅资料，阅读整理方法，了解理论与具体问题间的联系，了解了各种实验仪器的使用方法，如拉曼光谱仪，紫外可见吸收光谱仪等等。

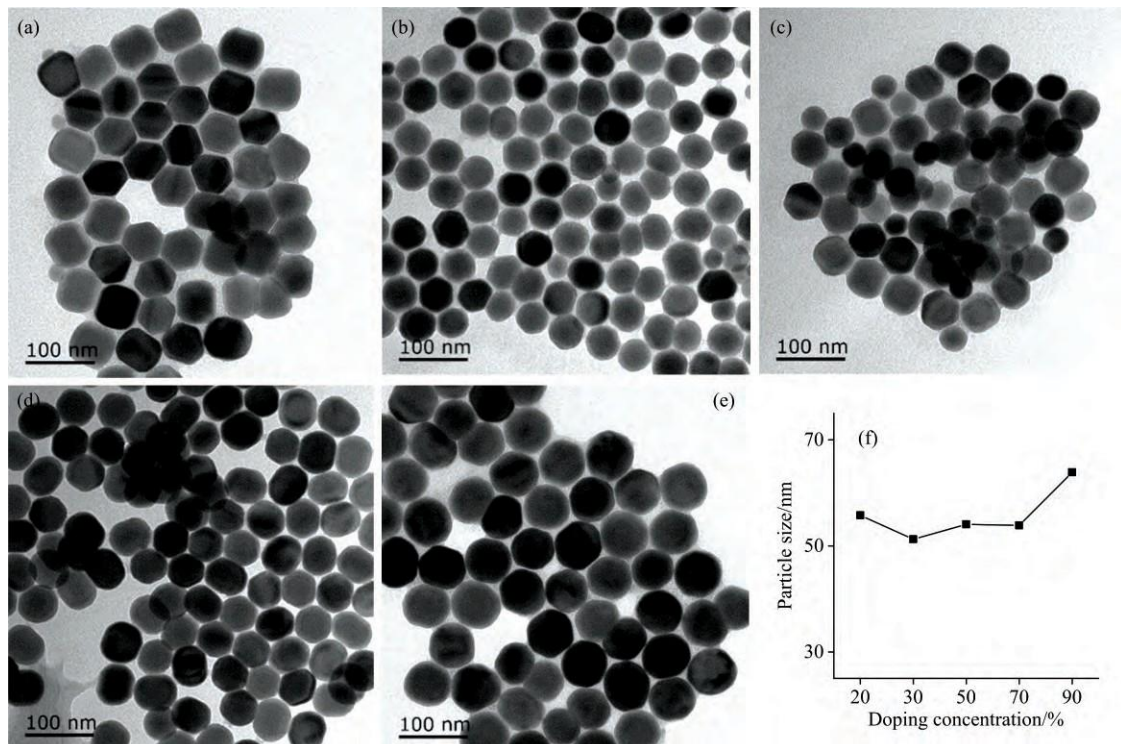
两个小组八位同学的具体实验报告如下：

郑晨晨 41706286:

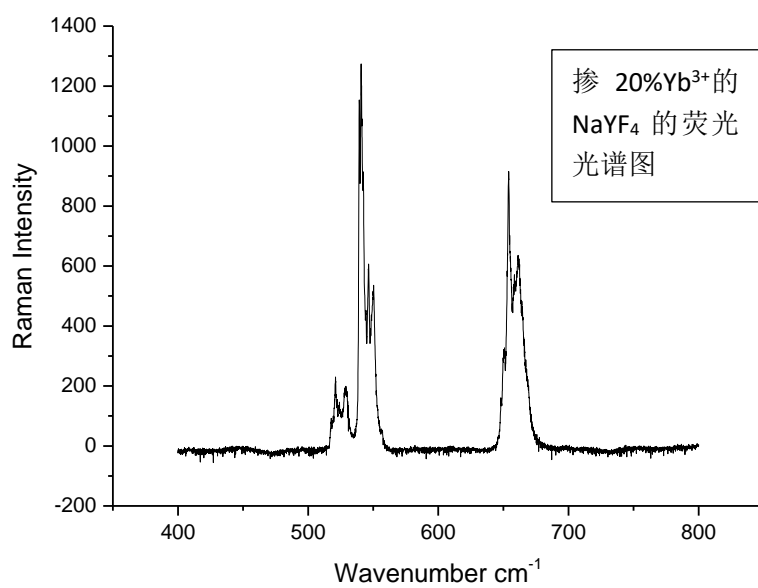
通过溶剂热法合成了不同浓度 Yb^{3+} 掺杂的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 上转换纳米颗粒, 并通过调节 980nm 近红外光的功率, 得到了在不同激发光功率下的上转换发光, 讨论了不同浓度 Yb^{3+} 对上转换发光纳米颗粒的影响, 包括其形貌、结构以及发光特性。在此基础上, 研究了在不同激发光强下, 不同浓度掺杂 Yb^{3+} 的荧光光谱的变化, 并且对红绿比改变的原因进行了详细的分析。

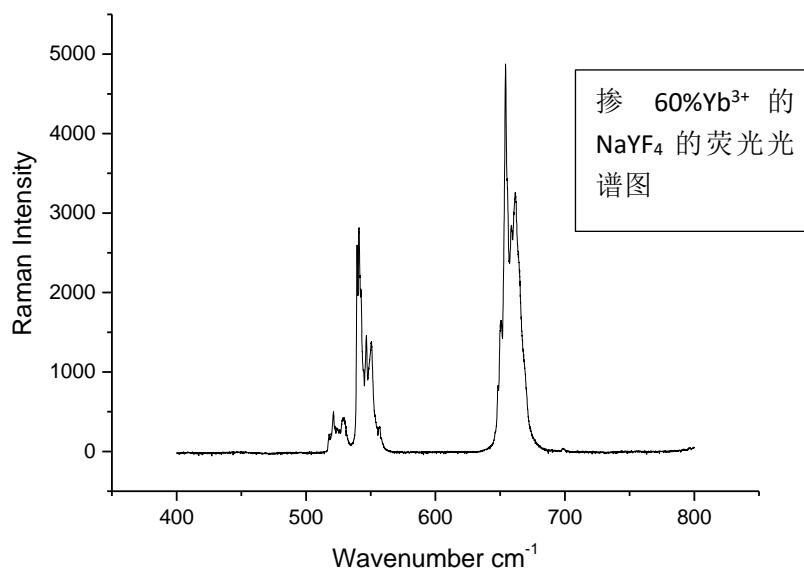
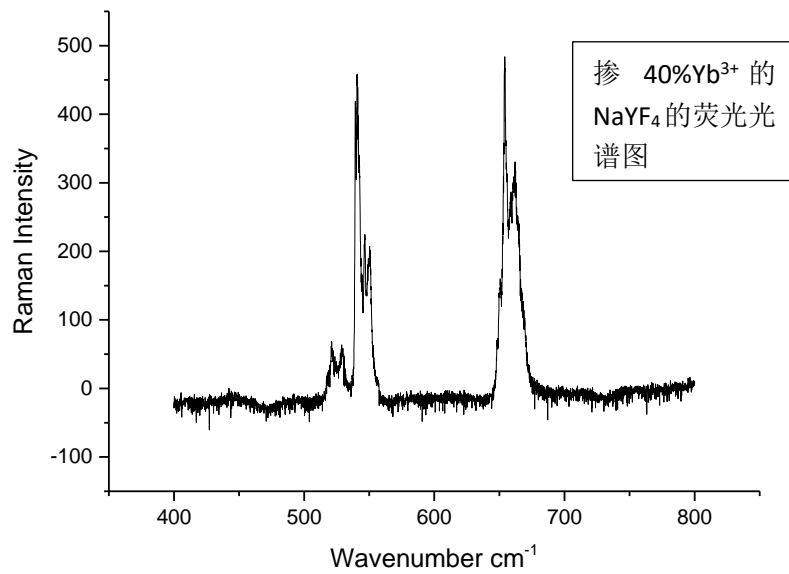
首先, 先合成掺杂不同掺杂浓度的 NaYF_4 的样品。以合成掺杂浓度 20mol% Yb^{3+} 的上转换纳米晶体为例: 将总摩尔质量为 1mmol 的 YCl_3 , YbCl_3 和 ErCl_3 按照 78:20:2 的比例和 6ml 的 OA 以及 15ml 的 ODE 混合在一起, 然后加入到 50ml 的三颈瓶中, 在氩气的环境中, 加热到 160°C 直至氯化物完全溶解。冷却到室温后, 加入 10ml 溶解了 2.5mmol NaOH 和 1mmol NH_4F 的甲醇溶液, 并加热到 110°C 且保持 30 分钟来去除反应体系中的甲醇蒸汽, 随后加热到 300°C 并保持 1.5 小时。所有的实验过程均在氩气气氛保护下完成。将加热后的溶液冷却至室温, 然后分成两份并用酒精和环己烷洗涤并离心 3 次; 一份用来烘干并制备成粉末保存, 另一份则置于玻璃管中保存为后续表征做准备。

之后用透射电子显微镜获取样品的 TEM 图像。下图为不同浓度 Yb^{3+} 掺杂的 TEM 图。



此外，用荧光光谱仪测得样品的光谱。为了研究泵浦功率对上转换纳米颗粒发光特性的影响，我们测量了不同样品在不同激发光功率下的上转换发光光谱，下列三幅图是选择了其中三个不同浓度 Yb^{3+} 掺杂纳米晶体样品的发光光谱。对于 980nm 的近红外光， Yb^{3+} 有很大的吸收截面，并且对应激发态能级具有很长的激发态寿命，所以 Yb^{3+} 首先吸收 980nm 的近红外光，然后将能量传递给 Er^{3+} ，并将其激发到更高能级，随后 Er^{3+} 通过电子跃迁回到基态并发出可见光。在 500-700nm 波段范围内，主要的上转换荧光发射峰可以分为两个部分：绿光发射，包括 520 和 539nm 发光峰；红光发射，主要包括 653nm 和 661nm 发光峰。对比不同浓度敏化剂掺杂纳米晶体的上转换发光光谱可以看出，随着激发光功率的增加，上转换发光强度得到了提高，这可以归因于高泵浦功率促进了材料对激发光的吸收。此外，不同浓度 Yb^{3+} 掺杂样品的发光中红光和绿光的比例也发生了改变。





从上述图表可以看出，Yb³⁺低浓度时，绿光是发光光谱的主要成分，随着浓度提升，红光称为了发光光谱的主要成分。在低浓度 Yb³⁺掺杂的样品中，由于 Yb³⁺和 Er³⁺之间的平均距离比较大，所以非辐射弛豫过程中的反向能量传递过程比较微弱。导致红光增强的非辐射弛豫过程中，发生在同一发光中心上的多声子弛豫以及相邻发光中心之间的交叉弛豫为主要过程。随着泵浦功率的提高，高能级的布居速率得到了提高，更有利于绿光发射，这减弱了非辐射弛豫对发光的影响。随着泵浦功率的提高，材料的红绿光的比只得到微弱的提高，绿光仍是上转

换发光中的主要成分。随着浓度的增加， Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的平均距离减小，非辐射弛豫过程中反向能量传递过程增强。随着泵浦功率的提高，虽然高能级的布居速率提高但是已不能克服反向能量传递等非弛豫过程增强带来对红光的增强，使得泵浦功率的提高对红光的提升更加明显，红绿比进一步提高。

通过溶剂热法制备了不同浓度 Yb^{3+} 掺杂的结晶性良好的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体。通过TEM测试证明了制备的纳米颗粒结晶性好、形貌优良。在此基础上对其发光特性进行了详细的研究，在980nm的近红外光激发下，在不同浓度 Yb^{3+} 掺杂的样品中存在不同侧重的非辐射弛豫过程，由多声子弛豫、交叉弛豫和反向能量传递共同作用，使得红绿比随着泵浦功率提高而增加。这不但使得我们得到红光性能更好的上转换荧光材料，而且可以通过测定材料的红绿比来判定材料的掺杂浓度，这种特性使材料在生物领域特别是生物检测方面有着很好的应用前景。

康宇宇：41706296

研究背景：

纳米材料科学技术被公认为 21 世纪的最有前途的科研领域，它的诞生为生物医疗、信息技术和军事领域等 [1-5] 各个领域的发展带来了革命性的突破。纳米材料主要是以其小尺寸本身所具有的量子效应而表现出很有趣的物理和化学性质，对其荧光光谱方面的研究有重要的理论和现实意义。

实验内容：

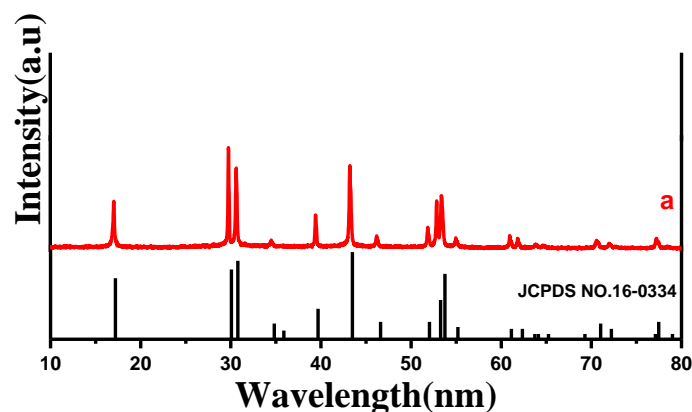
- 1、 NaYbF₄: Er³⁺/Yb³⁺纳米棒的制备及表征
- 2、探究反应温度对 Er³⁺上转换发光机制的影响。
- 3、探究反应物配比对 Er³⁺上转换发光机制的影响。
- 4、探究激光功率对 Er³⁺上转换发光机制的影响。

实验过程：

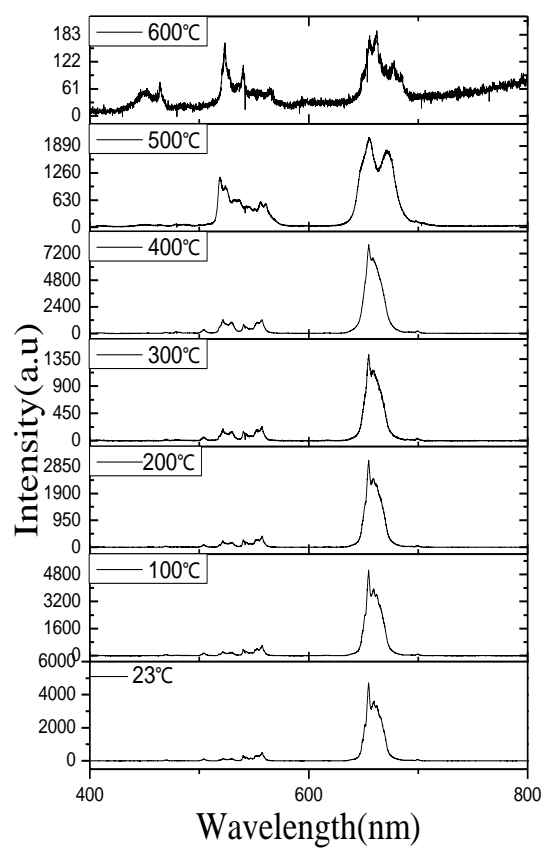
- 1、用油热法制备多组不同浓度的 NaYbF₄: Er³⁺/Yb³⁺样品。
- 2、用扫描电子显微镜测试样品的扫描电镜图（SEM）。
- 3、用荧光光谱仪测试不同浓度样品的荧光光谱图。
- 4、在不同温度下用荧光光谱仪测试得到荧光光谱图。

实验结论：

与六方 NaYF₄ 标准卡片的晶体数据对比



980nm 激发下随温度变化的发射光谱



可以看出,随着温度的上升,光的强度逐渐增加,当温度上升到一定程度时,光强逐渐减弱。随着温度的上升,红绿比也发生了变化。

实验背景:

20 世纪 90 年代以来, 化学、物理和材料在纳米技术领域的飞速发展, 催生了“纳米科学与纳米技术”的出现。在这一领域, 特别是高质量的单分散无机纳米晶对形貌和比表面积依赖性及其在光学、催化、生物传感器和数据存储等方面的应用得到了极大的发展。稀土纳米材料由于其独特的 4f 电子结构, 以其独特的性能而备受关注。目前主要研究稀土氧化物、磷化物、钒酸盐、硫化物、氟化物等纳米材料。稀土氟化物由于其稳定的性质在激光和生物传感器中得到了广泛的应用。稀土掺杂 NaYF₄ 纳米发光材料因其独特的发光性能而受到广泛关注。主要原因是 NaYF₄ 晶体 (包括立方 α -和六方 β -晶体) 具有极低的声子能量和优异的发光性能。然而, 稀土发光材料的发光性能往往受到稀土离子吸收率低的限制。如何提高其发光性能已成为人们广泛关注的焦点。而在稀土离子中, Eu³⁺能发射良好的红色荧光。在 LED 领域有广泛应用前景。

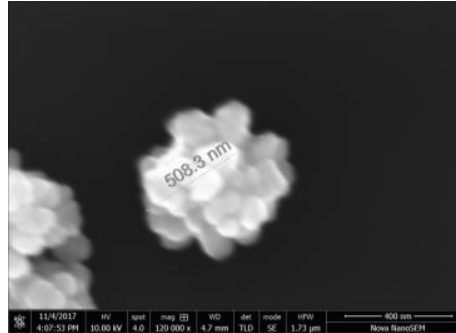
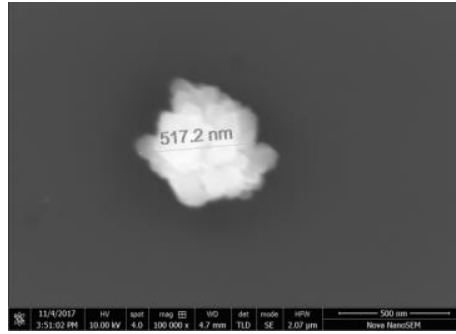
实验内容:

- 1、采用共沉淀法制备 NaYF₄: Eu³⁺纳米花。
- 2、样品的表征。
- 3、探讨该纳米花的发光特性。
- 4、改变 Eu³⁺掺杂浓度探究其对 NaYF₄: Eu³⁺晶体发光特性的影响。

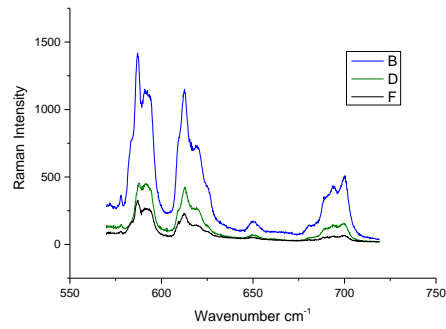
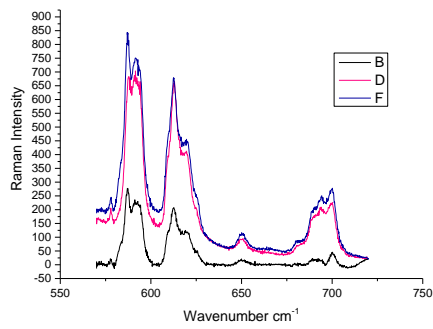
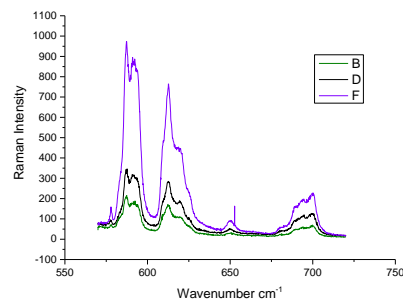
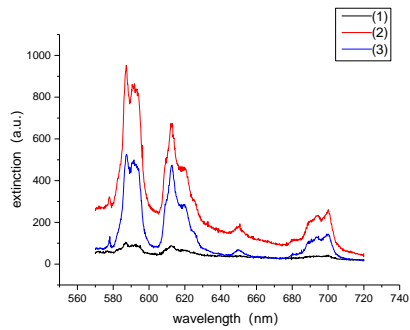
样品表征:

本次实验用到的表征仪器为扫描电子显微镜, 表征样品颗粒形貌时, 待测样品的制样过程为: 将已经制备好的粉末样品取适量溶解在去离子水或酒精中, 使用超声波清洗器使颗粒分散均匀, 将样品溶液滴到洗净的硅片上, 放入干燥箱中使其蒸干后便可固定在样品台上并送入扫描电子显微镜中测量。

以下为四组样品扫描电镜测出的表征图:



采用荧光光谱系统测量荧光光谱：（下图分别为掺杂的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.25mol/L、0.5mol/L、0.75mol/L, 1mol/L）



实验结论:

由扫描电子显微镜得出的图可以看出改变 Eu^{3+} 的浓度不会对 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米花颗粒的直径大小有很大的影响, Eu^{3+} 离子采用不同的掺杂浓度, 但所显示的纳米花直径平均大小为 520nm 左右。据了解通过改变氟源与 Y^{3+} 离子的摩尔比例, 可以将束状的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 亚微纳米颗粒转变为花状的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米花颗粒, 随着氟源量的增加, 在基质不变的情况下, $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品颗粒的尺寸和形貌会发生变化。

根据荧光光谱我们可以清晰的看出, Eu^{3+} 离子掺杂浓度分别为 0.25mol/L, 0.5mol/L, 0.75mol/L 以及 1mol/L, 样品中掺杂浓度逐渐增加但是所测得的荧光光谱中的强度并没有很大的改变, 即改变 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度对于荧光强度不会有很大的影响。据查证颗粒的尺寸越大, 荧光发射会越强, 这是由于尺寸越大的晶体颗粒所包含的发光离子 Eu^{3+} 的数目越多, 而使得荧光发射增强。

实验背景:

当金纳米棒受到特定频率的光照射时,金纳米棒中的电子被激发会产生共振,形成局域表面等离子激元共振(LSPR),在紫外-可见吸收光谱上表现为这一波长处强烈的吸收峰。金纳米棒溶液的紫外-可见吸收光谱的峰值波长与其形状、尺寸、材质以及其周围环境的折射率有关,通过改变这些因素,可以实现紫外-可见吸收光谱的峰值波长可调。

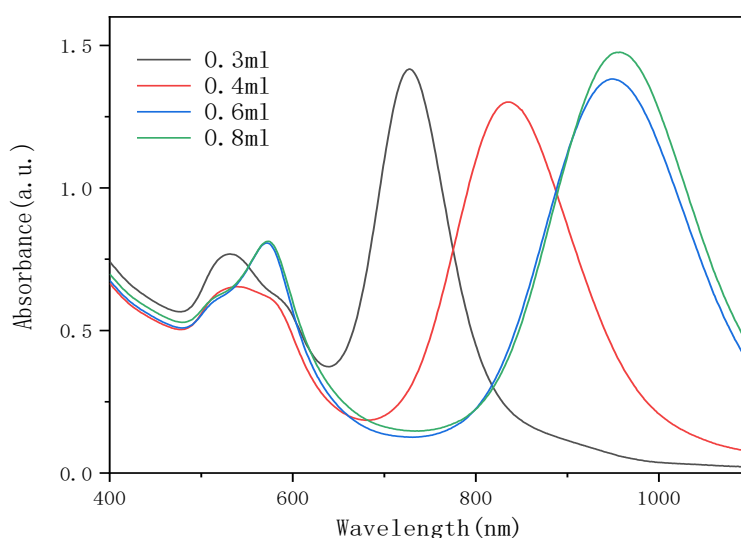
实验方案:

1.种子介导法合成水相棒状金纳米结构种子介导法分为两步,第一步合成种子溶液,第二步制备生长溶液,具体实验如下:

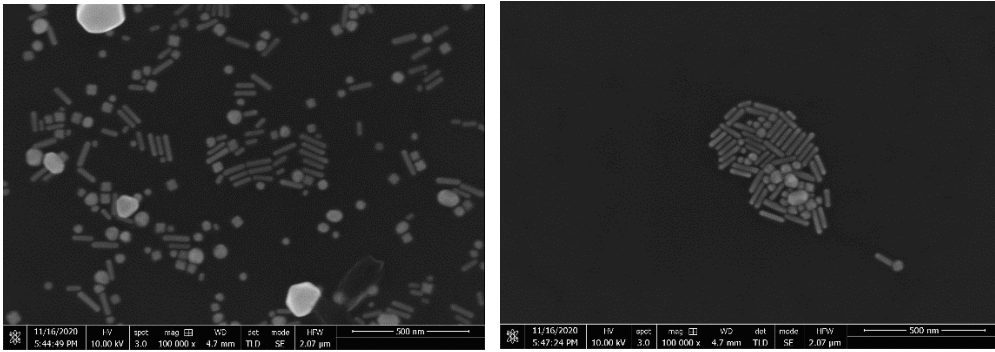
2.改变上述过程中加入硝酸银溶液的量合成尺寸不同的棒状金纳米结构,进行表征(紫外-可见光光谱及透射电子显微镜)。

3.离心,对于同一结构大小的样品改变其环境介质的折射率,测其紫外-可见光光谱。

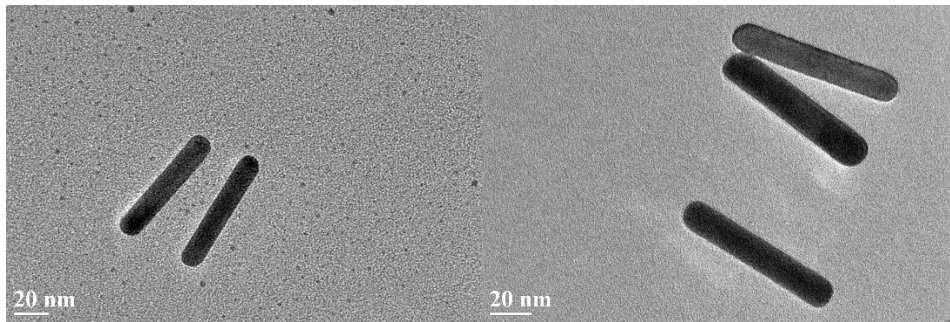
实验结果:



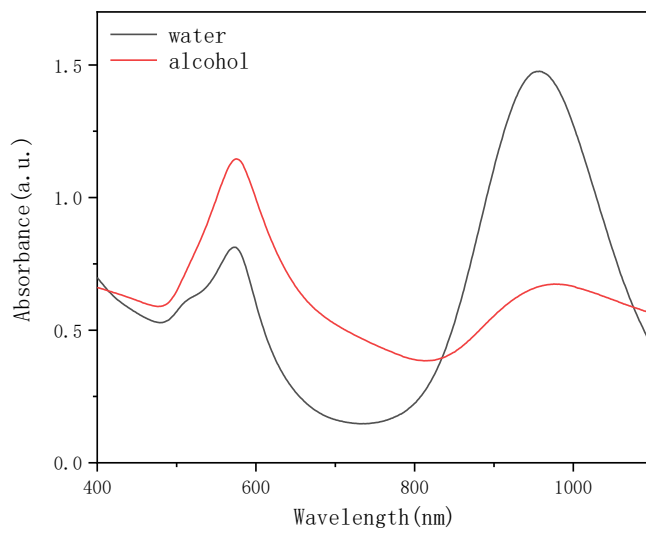
调控硝酸银的量合成不同共振峰金纳米棒



共振峰在 800nm 金纳米棒 SEM 图



共振峰在 980nm 金纳米棒 TEM 图



共振在 980nm 处 水和酒精两种溶液中金纳米棒的吸收峰

结果分析:

1. 通过改变合成过程中硝酸银溶液的量得到不同的共振峰值;
2. 由于离心过程的不稳定性,只得到个别样品的电镜图像;同时也可以由图像得到,离心过程中 CTAB 固体粉末的干扰使得电镜表征中棒状进纳米结构分布不明显;
3. 通过改变样品环境介质的折射率能观察到棒状进纳米结构局域表面等离子体共振峰出现红移。

总结与反思:

1. 根据实验结果可知金纳米棒的合成结果并不稳定,需要严格确定实验中各量的使用量;
2. 离心过程的不稳定很大程度上影响了实验结果的准确性,需要多次尝试才能找到合适正确的离心速度与时间;
3. 虽然能从实验结果中通过改变样品环境介质的折射率能观察到棒状金纳米结构局域表面等离子体共振峰出现了红移,但是由于实验数据缺少,缺少说服力与准确性。需要重复多次实验等到真是可靠的数据,得到准确的具有参考性的实验结果,并进行下一步数据分析。

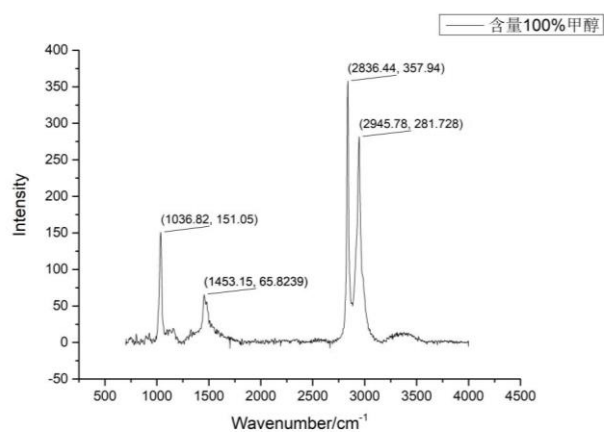
拉曼光谱检测白酒中甲醇含量研究

一、白酒、乙醇、甲醇拉曼光谱的定性分析

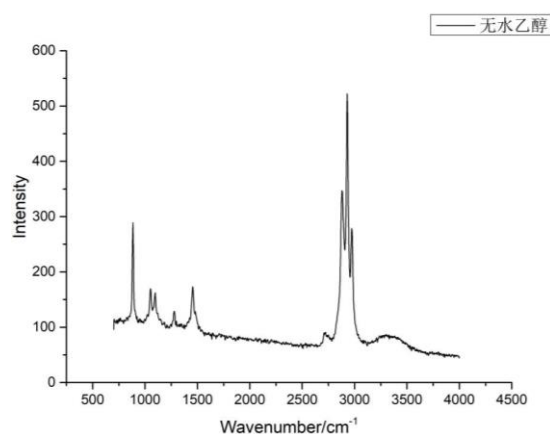
由乙醇拉曼光谱所示，可以看出 C-C-O 面内伸缩产生了 884cm^{-1} 附近拉曼特征峰；C-C-O 面外伸缩产生了 $1000\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 附近拉曼特征双峰；C-O-H 弯曲振动产生了 1300cm^{-1} 附近拉曼特征峰；CH₃-不对称变形产生了 1453cm^{-1} 附近的拉曼峰，-CH₂ 基团对称、不对称伸缩振动产生了 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 的特征峰。

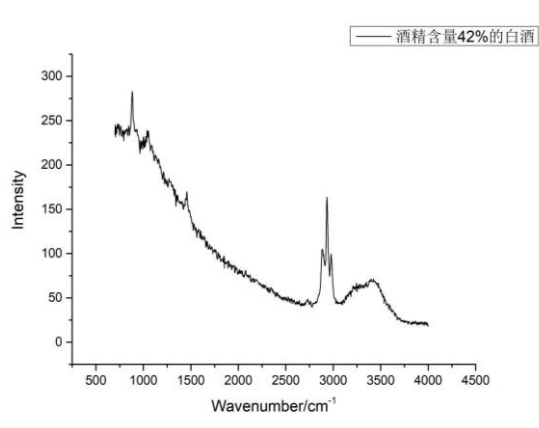
由甲醇拉曼光谱所示，可以看出甲醇在 1037cm^{-1} 、 1453cm^{-1} 、 2836cm^{-1} 、 2946cm^{-1} 附近存在明显的特征峰。无水乙醇光谱可看出有 884cm^{-1} 、 1300cm^{-1} 、 1453cm^{-1} 附近的特征峰，在 $1000\text{cm}^{-1}\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 内找到双峰，并且均在 $2800\text{cm}^{-1}\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 有三个强度较强的特征峰。

由于 1453cm^{-1} 、 2946cm^{-1} 两处的甲醇拉曼峰和乙醇拉曼峰重叠。为了检测白酒中甲醇的存在并且避免乙醇峰的干扰可选择 1037cm^{-1} 或 2836cm^{-1} 为白酒中含有甲醇的定位



峰。





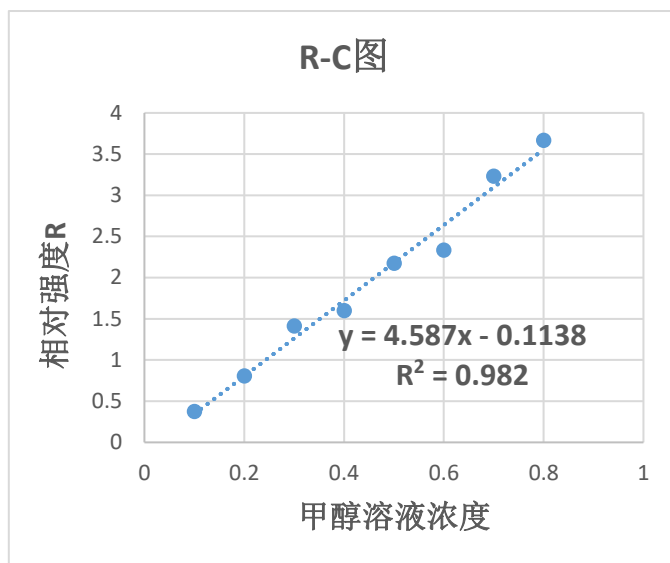
白酒的拉曼光谱极大地表现出乙醇的拉曼光谱。在白酒拉曼光谱中 3200cm^{-1} 位置出现一个“鼓包”且整个光谱图成一个曲线的趋势，这可能是由白酒中除乙醇外其他微量有机物和杂质引起的荧光光谱迭加的影响。可以假想，由于不同白酒的微量成分不同，所以带来的荧光影响也可能不同，最终导致的连续的光谱图有差异。

二、确立不同浓度甲醇的标准工作曲线

配制 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%的甲醇标准水溶液，并分别测出其拉曼光谱图。

将甲醇的 $2836/\text{cm}^{-1}$ 特征峰强度 I_m 与 3410cm^{-1} 特征峰强度 I_w 的比值组成相对强度比 $R_I=I_m/I_w$ 。拉曼强度特征峰相对强度比 R_I 与甲醇浓度有很好的线性关系。

Cmeathal	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2836cm^{-1}	41.605	120.739	110.659	111.489	133.668	138.927	249.363	449.374	323.489
3410cm^{-1}	111.163	149.616	78.3827	69.6746	61.466	59.5438	77.1298	122.483	65.3674
$R=I_m/I_w$	0.3742702	0.8069925	1.4117783	1.6001383	2.1746656	2.3331900	3.2330305	3.6688683	4.9487818



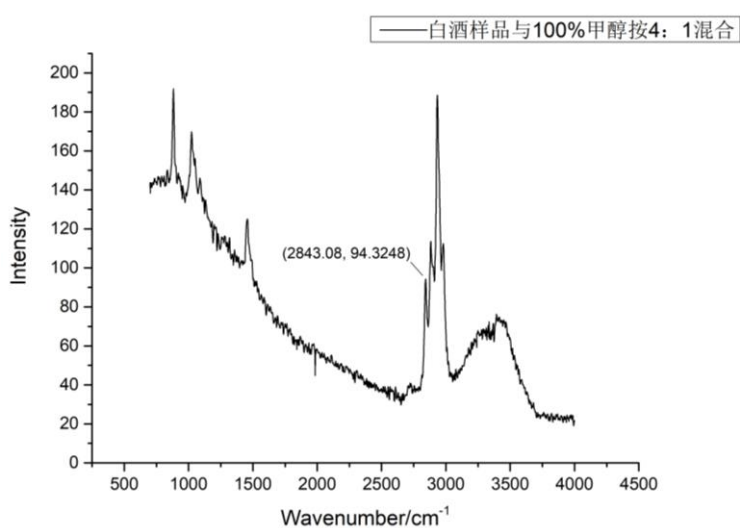
线性回归方程: $y = 4.587x - 0.1138$

线性相关系数: $r = 0.982$

(y 为相对强度比, x 为甲醇浓度)

三、白酒中甲醇含量的检测

在白酒中添加 5%、10%、15%、20%、50%的甲醇, 并进行拉曼光谱检测。计算出甲醇的 2836cm^{-1} 特征峰强度 I_m 与 3410cm^{-1} 特征峰强度 I_w 的比值组成相对强度比 $R_I = I_m/I_w$ 。利用甲醇浓度与相对强度比 $R_I = I_m/I_w$ 的标准曲线, 求出相对误差、加标回收率。从而确定本实验建立的白酒中甲醇拉曼光谱检测的准确性。



对比白酒和添加了甲醇的白酒样品的光谱图, 表明在白酒中混合甲醇的拉曼光谱图中, 可以检测到甲醇在 2836cm^{-1} 位置附近的特征峰。

在添加了甲醇白酒样品拉曼光谱中也可检测出 3410cm^{-1} 处的鼓包。因此在本实验中可以同样测出甲醇的 2836cm^{-1} 特征峰强度 I_m 与 3410cm^{-1} 特征峰强度 I_w ，计算相对强度比 $R_I=I_m/I_w$ 。然后代入建立好的标准曲线，确定本实验建立的白酒中甲醇拉曼光谱检测的准确性。

Cmeathal	0.05	0.1	0.15	0.2	0.5
2843cm^{-1}	139.18	94.5209	367.202	94.3248	227.838
3410cm^{-1}	124.061	86.902	212.243	73.654	95.9786
$R=I_m/I_w$	1.121867468	1.087672321	1.730101817	1.280647351	2.373841669
R 理论值	0.11555	0.3449	0.57425	0.8036	2.1797
相对误差	8.708935252	2.153587476	2.012802468	0.593637819	0.089068068

结合测量出的 2843cm^{-1} 与 3410cm^{-1} 的相对强度比 $R_I=I_m/I_w$ 与甲醇浓度与相对强度比 $R_I=I_m/I_w$ 的标准曲线，求出相对误差非常大，说明该标准曲线在检测白酒中甲醇含量中适用性不好。

其中的原因可能是标准曲线是以去离子水的为基质的不同浓度甲醇溶液确定的。而在投入应用时是以白酒为基质的不同浓度甲醇溶液来确定白酒中甲醇拉曼光谱检测的准确性。由于基质不同导致标准曲线不适用于白酒中的甲醇含量检测。因此未来了尝试以无水乙醇或白酒为基质的不同甲醇溶液确定标准工作曲线。

金银纳米合金颗粒的制备及其表面增强拉曼散射的研究

一、合成样品

(一) 称量

实验药品：上海化学试剂有限公司生产的氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)，硝酸银 (AgNO_3 , 99.8%)，国药集团化学试剂有限公司生产的二水合柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，上述药品均是分析纯。实验所用溶剂均为去离子水。

罗丹明 6G (Rhodamine6G)，简称 RH6G，为探针分子，其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ 。它的吸收峰较宽，便于与金属衬底的等离激元共振峰耦合。将其水溶液与金属纳米颗粒水溶液进行混合，使其吸附于颗粒表面，然后进行光谱测量。

(二) 配制

1. 根据称量的药品，加入适量的去离子水，配制浓度为 0.01mol/L 的硝酸银和氯金酸溶液。
配制还原剂柠檬酸钠溶液，即将称量好的 0.08g 二水合柠檬酸三钠固体颗粒溶解于 8mL 去离子水中，搅拌 5 分钟。
2. 将称量的 0.00479g 的 Rh6G 配制成为 10mL 的溶液，使其浓度为 10^{-3}mol/L ，标记为样品 A；
取 $10\mu\text{L}$ 的样品 A，注入 $9900\mu\text{L}$ 的去离子水，使其浓度为 10^{-5}mol/L ，标记为样品 B；
取 1mL 的样品 B，注入 9mL 的去离子水，使其浓度为 10^{-6}mol/L ，标记为样品 C

(三) 反应

1. 量取 77.5mL 去离子水，置于锥形瓶中。待水浴锅的水沸腾后 (100 摄氏度)，将锥形瓶放入水浴锅中，并盖上盖子，以防止水分蒸发和温度变化。
2. 待锥形瓶内外温度稳定后 (即水浴锅显示温度基本不变)，
使用针管快速注入 1mL 浓度为 0.01mol/L 硝酸银溶液，标记为样品 1-0；
使用针管同时快速注入体积和浓度均是 1mL 和 0.01M 的硝酸银和氯金酸溶液，标记为样品 2-0；
使用针管快速注入 1mL 浓度为 0.01mol/L 氯金酸溶液，标记为样品 3-0；
3. 将刚刚配制好的柠檬酸钠溶液一次性全部加入锥形瓶中，计时反应 15 分钟后，取出锥形瓶，即得到目标产物金银合金纳米颗粒溶液。

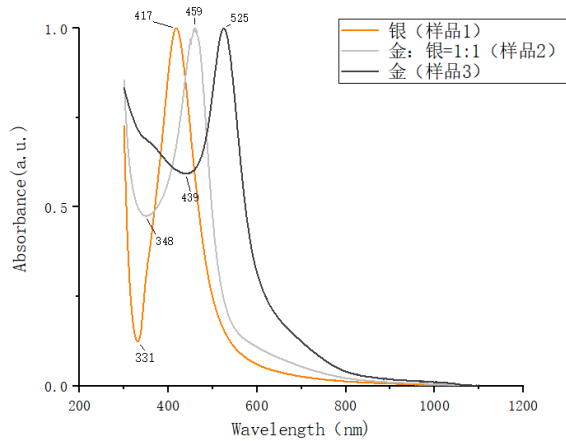
4. 待反应液冷却后，离心洗涤两次，转速均为 10000 r，10min。（注：洗涤过程中要超声充分，避免样品附着管壁而造成损失。）将离心洗涤好的金银合金纳米颗粒溶液进行稀释，稀释成 8mL 的溶液。分别标记为样品 1-1，2-1，3-1。
5. 取出 500 μ L 的样品 1-1,2-1,3-1 分别加入 500 μ L 去离子水和 3mL 的 Rh6G 的水溶液 C，于超声池中超声震荡 30min，然后在黑暗环境中静置 24h。分别标记为样品 1-2,2-2,3-2。
6. 将样品 1-2,2-2,3-2 取出放入 20mL 特制离心管中，分别注入 15mL 的乙醇溶液，离心，转速为 10000r，10min，去除游离的 Rh6G；去除上清液之后，再加去离子水 15ml，再次离心转速为 10000r，10min，去除上清液。

二、 制样

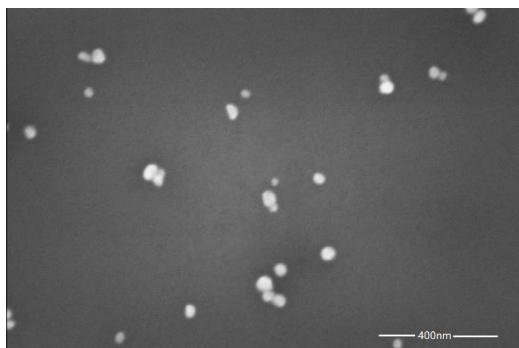
1. 取出 1mL 的金银合金纳米颗粒溶液样品 1-1,2-1,3-1 放入比色皿中。用于测量紫外可见吸收光谱。
2. 分别从稀释后的金银合金纳米颗粒溶液样品 1-1,2-2,3-2 以及浓度为 10^{-6} mol/L 的 Rh6G 水溶液 C 取出 0.01mL 滴在硅片上，放入 50 摄氏度恒温箱进行烘干，利用 SEM 进行表征。
3. 从离心完的金银合金纳米颗粒与 Rh6G 的混合溶液样品 1-2,2-2,3-2 中取出 0.01mL 滴在硅片上，放入 50 摄氏度恒温箱进行烘干。用于测量拉曼光谱。

三、 表征

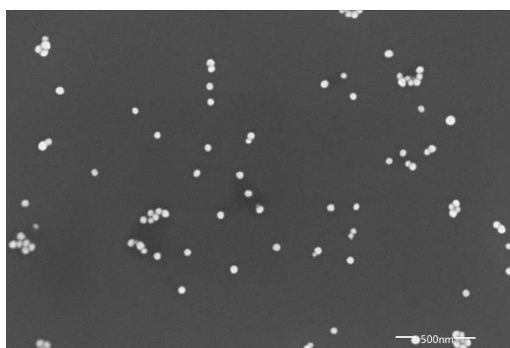
- (1) 紫外可见吸收光谱图



(2) 扫描电镜显微镜



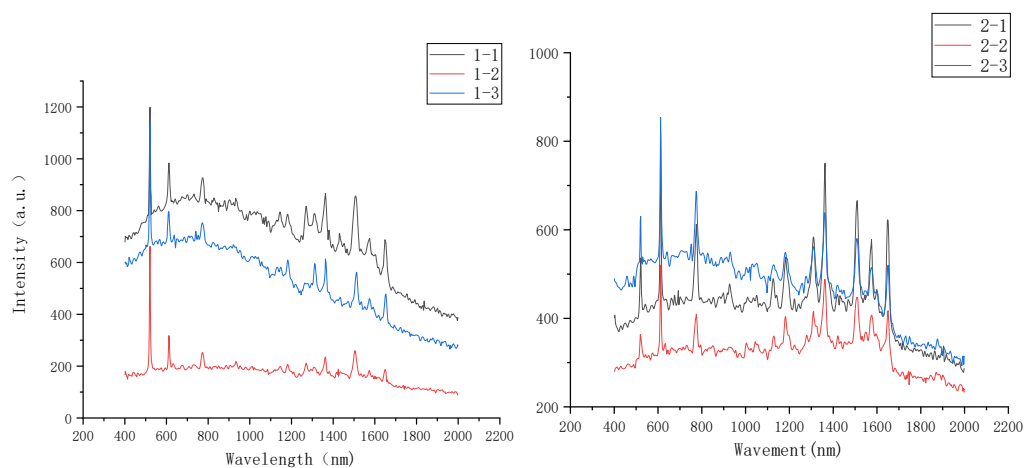
样品 1-1 (400nm)



样品 2-1 (500nm)

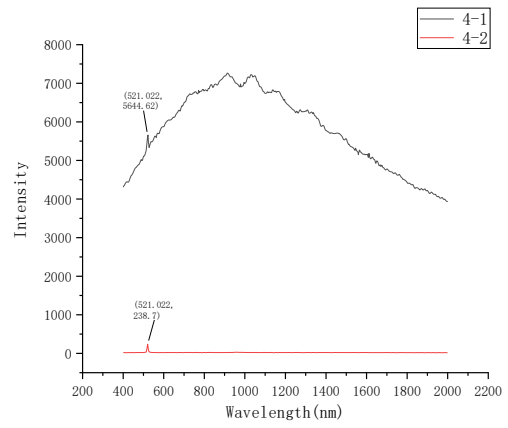
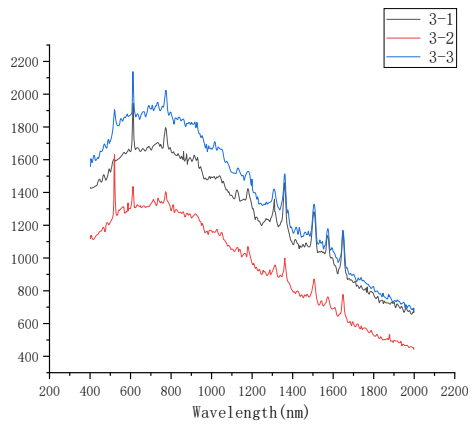
(3) 拉曼光谱

a) 样品 1-2 (银)



b) 样品 2-2 (银: 金=1:1)

c) 样品 3-2 (金)



NAYF₄:Eu³⁺单颗粒的发光特性研究

一、实验目的：

- 1.了解纳米材料的定义及种类，学会用水热法制备纳米纤维。
- 2.了解稀土离子的上转换发光机制，明白稀土掺杂后的纳米材料的发光特性。
- 3.学会使用观察纳米材料形貌的电子扫描显微镜等仪器。

二、实验过程：

1.制备方法：

近年来兴起的水热法是一种合成超细微粉的重要方法。水热法是通过水（或溶剂）作为介质来传递压力，在高温密闭的反应容器中，利用水溶液中物质的化学反应来进行的合成方法。该过程可以通过调控反应温度、保温时间、溶液酸碱度以及表面活性剂来实现晶粒的控制生长，从而获得所需要的上转换发光材料。

水热法反应温度较低，反应条件容易实现，制备流程简单，并且可控的反应气氛使水热法可以实现均匀掺杂，所制备的样品尺寸均匀、纯度较高，晶型完整，分散性好。但是，水热合成法不适用于制备容易水解或不稳定的材料。

2.制备过程

（1）首先，根据我们所设计的实验方案准备好所需要的 9 种原料，再用天平称量好三种稀土氧化物及其他原料。用去离子水将浓硝酸稀释之后，然后将三种稀土氧化物加入其中溶解并用保鲜膜密封后，将溶液置于恒温磁力搅拌器中进行搅拌加热，温度设置为 80℃，直到稀土氧化物完全溶解，溶液澄清为止。

（2）用适量去离子水将 EDTA 溶解并用保鲜膜密封后，将其置于超声波清洗机中，在温度为 50℃的条件下振荡 20min，促进 EDTA 完全溶解

（3）将完全溶解的 EDTA 溶液与稀土硝酸盐溶液进行混合后，放置于恒温磁力搅拌器中，温度设置为 60℃，搅拌时间为 60min。

（4）用适量去离子水将NaOH和NH₄F溶解后，加入上述混合溶液，保持 60℃的温度条件继续搅拌 30 min。

（5）用氨水将充分混合的溶液 pH 值调节至 5 后，再将其移入水热反应釜

中。

(6)将反应釜放置在马弗炉中,设置水热反应温度为 200°C,保温时间为 40h。

(7)从马弗炉中取出反应釜后,倒出上层澄清液,其余转移至离心管当中,将其对称排布在离心机中,在转速为 2000 r/min 的条件下离心 5min,再用乙醇洗涤三次、去离子水洗涤三次,每次离心时间为 2min。

(8)将最后离心分离的粉末转移至玻璃培养皿后,将其放置在干燥箱中,在 80°C 的温度条件下干燥 8h,最终得到所需的白色粉末样品。

三、实验结果:

1.X 射线衍射仪检测结果:

通过X射线衍射仪对该荧光粉进行物相分析。图示为 Eu^{3+} 掺杂后的 $NaYF_4$ 的荧光粉 XRD 图和基质 $NaYF_4$ 标准卡片图谱 (JCPDS NO.16 – 0334) 的对比图 (如图 1 所示)。从图中可以看出,X射线衍射图样与标准卡片 (JCPDS NO.16 – 0334) 的衍射峰完全吻合,未观察到除 $NaYF_4$ 衍射峰以外的其他峰。可以看出, Eu^{3+} 离子成功掺入到 $NaYF_4$ 基质结构中,且并未导致晶格结构发生明显变化。

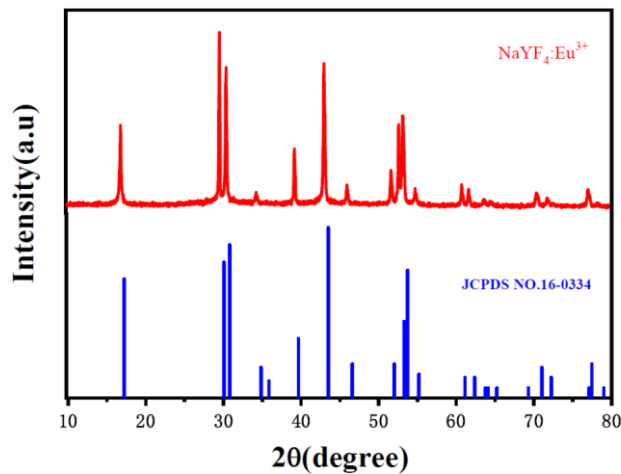


图 1: Eu^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$ 荧光粉的XRD图谱, $NaYF_4$ 材料的标准数据图

测量结果表明在 $NaYF_4$ 材料中掺入 Eu^{3+} 稀土离子基本上不改变材料 XRD 谱的形状。 $NaYF_4$ 有六方晶体(β 相)和立方晶体(α 相),只有六方晶相才对上转换发光有贡献。

2.扫描电子显微镜测量结果:

在常温条件下,氟化钠钇存在两种晶型:立方相($\alpha - \text{NaYF}_4$)和六方相($\beta - \text{NaYF}_4$)。 $\alpha - \text{NaYF}_4$ 是高温亚稳态, Y^{3+} 离子和 Na^+ 离子随机占据阳离子的晶格点位置;而 $\beta - \text{NaYF}_4$ 所存在的三种阳离子的格点位置决定了它的热力学稳定态:一种由 Y^{3+} 离子单独占据,一种由1/2的 Y^{3+} 离子和 1/2的 Na^+ 离子随机占据,另一种由1/2的 Na^+ 离子和1/2的空穴随机占据。相较而言, $\beta - \text{NaYF}_4$ 具有更稳定的晶格位置,较低的振动能和非辐射衰减速率以及较高的辐射发射频率,有着更为突出的上转换发光效率。所以本次试验制备了 $\beta - \text{NaYF}_4$ 六方向。

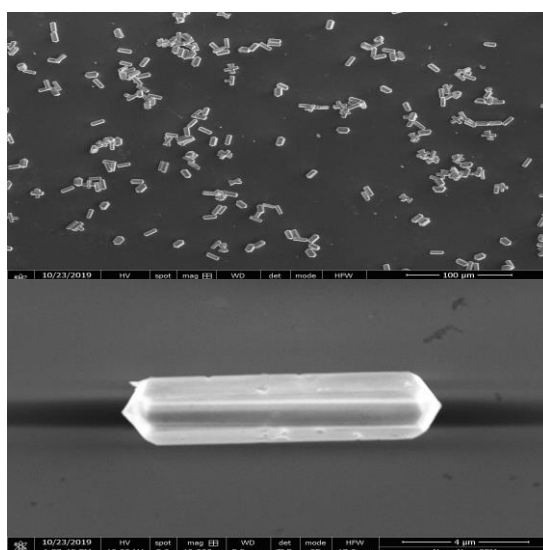


图 2: Eu^{3+} 掺杂的 NaYF_4 荧光粉的SEM图

由图 2 知,在 Eu^{3+} 离子掺杂下,生成了较为规则的六方柱状结构,颗粒尺寸较为均匀,大约 $10\mu\text{m}$ 级别,与 X 射线衍射分析结果基本相符。样品在生长过程中遵循溶解-重建过程:首先,EDTA-2Na 与溶液中的稀土离子形成稳定的络合物;随着 Eu^{3+} 离子的加入,核开始出现;最后,在高温高压条件下, $\beta - \text{NaYF}_4$ 的六方柱状种子迅速成核生长,经历自组装和溶解-重建过程,从而获得了较为规则的六方柱状结构。

3.发射峰测量结果:

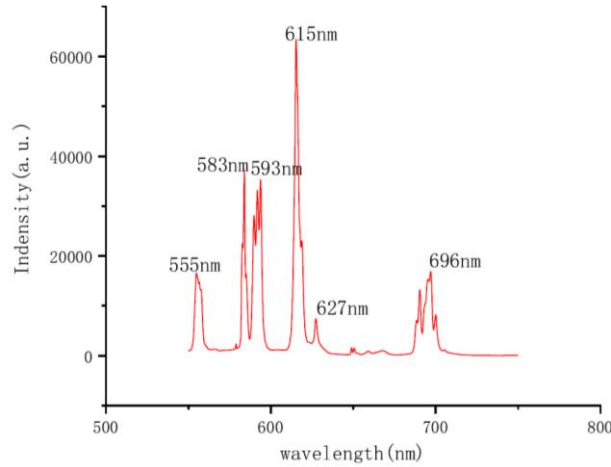


图 3: $NAYF_4:Eu^{3+}$ 样品的上转换发射光谱

如图显示了 Eu^{3+} 离子在 0.55 瓦特功率下的发射光谱。发射峰的功率不随温度升高而变化。通过激发，在 615nm 和 583nm 处出现两个尖锐的激发峰。激发光谱中最强的峰位于 615nm，其他较弱的峰分别位于 555nm、583nm、615nm、627nm 和 696nm 处。分别属于 $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (555nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (583nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (627nm)、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (696nm) 跃迁。该光谱研究结果与过去关于 Eu^{3+} 研究情况一致。583nm 处为橙色发射峰，属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极矩跃迁。615nm 为红色发射峰，属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极矩跃迁。根据 Judd-Ofelt 理论，如果 Eu^{3+} 位于反对称位置，则磁偶极矩跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 占主导，反之，则电偶极矩跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 占据主导位置。在 $NAYF_4$ 基质中， $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 强度高于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射峰，说明电偶极矩跃迁占主导，因此 Eu^{3+} 在 $NAYF_4$ 晶格中位于反对称位置。

经发射光谱推导出电子跃迁能级：

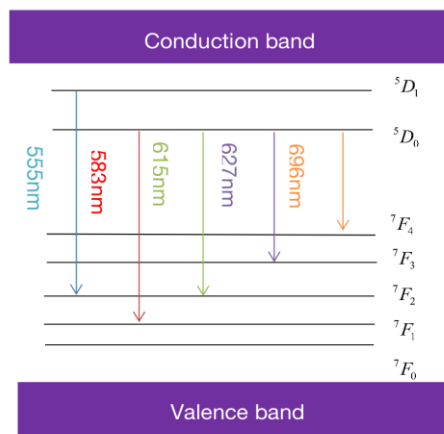


图 4: Eu^{3+} 离子的能级图

4.样品的上转换发光效率:

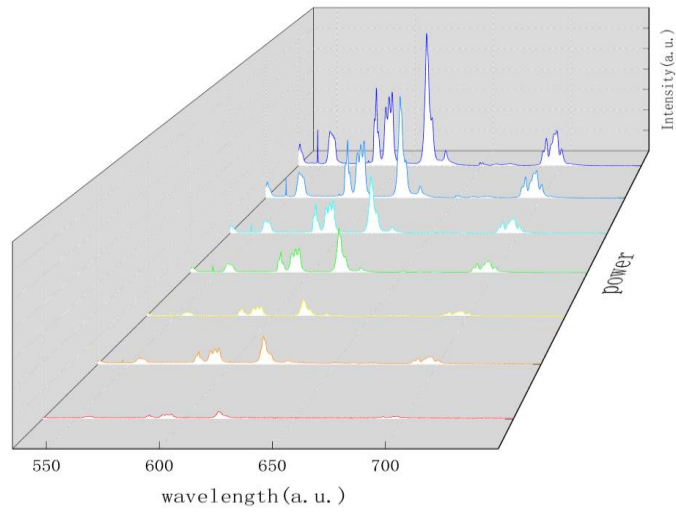


图 5:不同功率下 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的上转换发射光谱

由图得出，激发功率的增大，上转换发光强度也随之增大。当功率为100%时，上转换发光强度最大。

食品塑料的拉曼光谱分析及其在食品安全方面的应用

一 研究内容

本次研究将采用拉曼光谱法对食品塑料样品进行检测，探究样品的主要成分。

二 实验部分

不同品牌的食品塑料包装袋

- 样品 1: 保鲜膜（透明）
- 样品 2: 方便面包装袋（非透明）
- 样品 3: AD 钙塑料瓶（非透明）
- 样品 4: 君乐宝慢醇塑料袋（非透明）
- 样品 5: 矿泉水瓶（透明）
- 样品 6: 食品打包袋（透明）
- 样品 7: 食品打包盒（非透明）

1. 样品处理

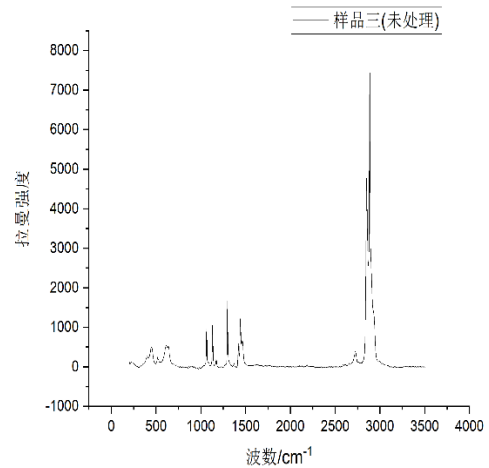
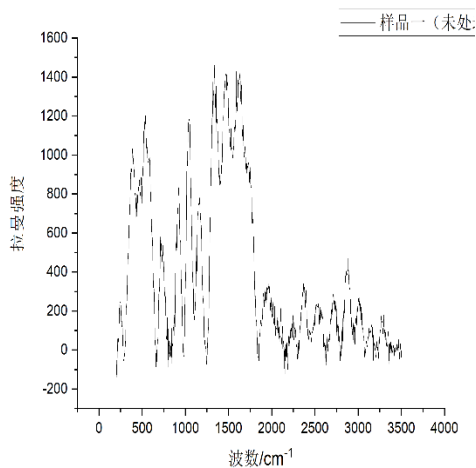
将 7 种样品分别进行 4 中不同的处理方法，即未处理，此类作为对照组；30°C 水中浸泡五分钟后捞出晾干；50°C 水中浸泡五分钟后捞出晾干；70°C 水中浸泡五分钟后捞出晾干。

2. 拉曼光谱分析

将准备好的实验样品依次放在拉曼光谱仪激光探头前，调整激光聚焦和采集时间，进行实验检测。

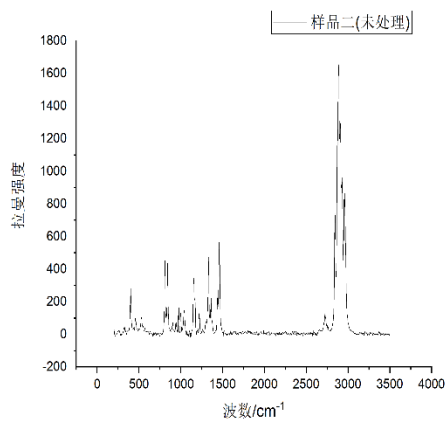
3. 实验结果

- (1) PE 保鲜膜、AD 钙塑料瓶



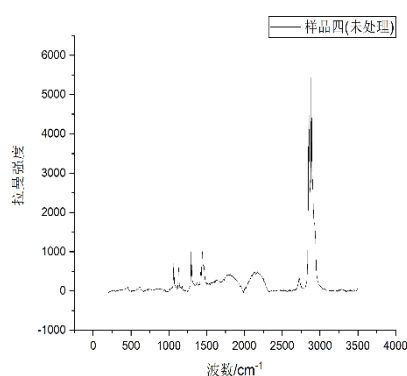
PE 类塑料的拉曼光谱主要有在 2882 cm^{-1} 、 2848 cm^{-1} 、 2721 cm^{-1} 对应为 CH_2 的伸缩振动， 1460 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} 、 1418 cm^{-1} 、 1369 cm^{-1} 、 1295 cm^{-1} 对应为 CH_2 的弯曲振动，在 1170 cm^{-1} 、 1129 cm^{-1} 、 1063 cm^{-1} 对应为 C—C 的伸缩振动，在 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 的 CH_2 面内弯曲振动区，呈现三个峰(1460 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} 、 1418 cm^{-1})。PE 保鲜膜的拉曼光谱图见左图。通过对比发现，保鲜膜和 AD 钙塑料瓶的主要成分是 PE。

(2) 方便面塑料袋



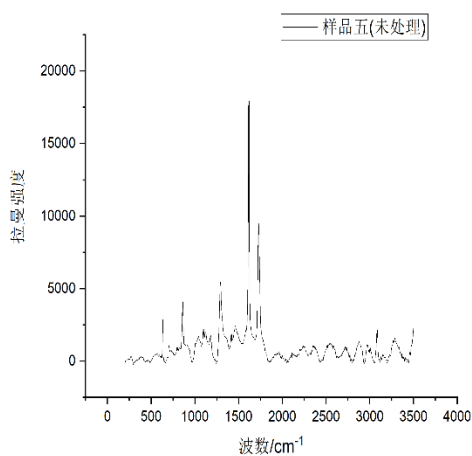
PS 类塑料的拉曼光谱主要有在 3054 cm^{-1} 对应苯环的 CH 的伸缩振动，在 2999 cm^{-1} 、 2976 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 对应 CH_2 的伸缩振动，在 2904 cm^{-1} 对应 CH 的伸缩振动，在 1602 cm^{-1} 对应苯环的 C—C 的伸缩振动，在 1449 cm^{-1} 、 1327 cm^{-1} 、 220 cm^{-1} 对应 CH_2 的弯曲振动，在 1183 cm^{-1} 、 1155 cm^{-1} 、 795 cm^{-1} 、 621 cm^{-1} 对应 C—C 的伸缩振动，在 1031 cm^{-1} 对应苯环的面内弯曲振动。通过对比发现，方便面塑料袋的主要成分是 PS。

(3) 君乐宝慢醇塑料袋



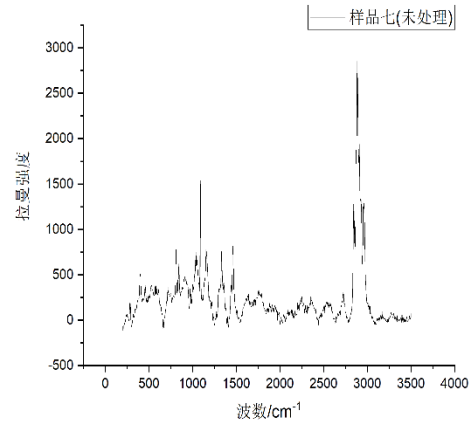
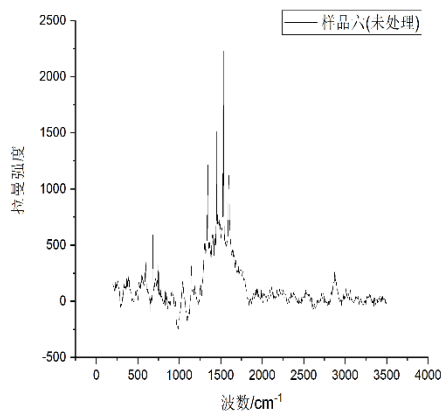
PA 类塑料的拉曼光谱图主要有在 3303cm^{-1} 对应 N—H 的伸缩振动， 2917cm^{-1} 、 2872cm^{-1} 对应 CH_2 的伸缩振动，在 1635cm^{-1} 对应酰胺键 C=O 的伸缩振动，在 1442cm^{-1} 、 1381cm^{-1} 对应 CH_2 的弯曲振动，在 1299cm^{-1} 、 1130cm^{-1} 对应 C—C 的伸缩振动，在 1063cm^{-1} 对应 C—N 的伸缩振动。通过对比发现，君乐宝慢醇塑料袋的主要成分为 PA。

(4) 矿泉水瓶



PET 类塑料的拉曼光谱主要有在 3081cm^{-1} 对应苯环的 C—H 的伸缩振动，在 2998cm^{-1} 、 2965cm^{-1} 对应 CH_2 的伸缩振动，在 2907cm^{-1} 对应 CH 的伸缩振动，在 1727cm^{-1} 对应 C=O 的伸缩振动，在 1614cm^{-1} 、 1116cm^{-1} 对应苯环的 C—C 的伸缩振动，在 1461cm^{-1} 、 1416cm^{-1} 、 1289cm^{-1} 对应 CH_2 的弯曲振动，在 1182cm^{-1} 、 1096cm^{-1} 、 797cm^{-1} 、 704cm^{-1} 、 632cm^{-1} 对应 C—C 的伸缩振动，在 999cm^{-1} 对应苯环的三角形环呼吸振动，在 858cm^{-1} 为 1, 4-二取代苯环的定位峰。通过对比发现，矿泉水瓶的主要成分为 PET。

(5) 食品打包袋、食品打包盒



PP类塑料的拉曼光谱主要有在 2923 cm^{-1} 、 2903 cm^{-1} 、 2885 cm^{-1} 、 2841 cm^{-1} 、 2723 cm^{-1} 对应 CH_2 的伸缩振动，在 2954 cm^{-1} 对应 CH_3 的伸缩振动，在 1459 cm^{-1} 、 1438 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1330 cm^{-1} 对应 CH_2 的弯曲振动，在 1153 cm^{-1} 、 1037 cm^{-1} 、 999 cm^{-1} 、 974 cm^{-1} 、 900 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} 对应 C—C 的伸缩振动，在 842 cm^{-1} 对应 CH_3 的弯曲振动。通过对比发现，食品打包袋和食品打包盒的主要成分为 PP。