

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610016996.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/77 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月9日

[11] 公开号 CN 101100604A

[22] 申请日 2006.7.7

[21] 申请号 200610016996.0

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 孙雅娟 孔祥贵 曾庆辉 张友林

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

权利要求书2页 说明书5页

## [54] 发明名称

二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶及其制备方法

## [57] 摘要

本发明公开了原位直接合成的二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶产品以及该核壳纳米晶的制备方法。本方法是采用反相胶束微乳液法和水热法相结合的路线制备了SiO<sub>2</sub>包覆的稀土核壳上转换纳米晶,用通式A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub>表示。在近红外光激发下,镱和铥共掺杂的纳米晶是发射蓝光,镱和铒共掺杂是发射绿光和红光。此方法避免了以往需要将合成的粒子与体系分离后再进行二氧化硅包覆的两步路线,也避免了为使产物结晶而需要高温煅烧的步骤,反应条件相对温和,保留了核壳纳米晶的表面活性。而且此方法操作简便,重复性好;所得到的产物粒子尺寸分布均一且有较好的分散性,稳定性高,是可广泛用于生物检测与分析的荧光标记物。

1. 直接原位制备二氧化硅包覆的稀土核壳上转换纳米晶产品,其特征是采用微乳液法和水热法相结合,直接原位制备  $\text{SiO}_2$  包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶产品,用通式  $\text{AxBy/SiO}_2$ 表示,其中 A 代表组成中包括的所有阳离子, B 代表阴离子, x、y 分别代表包含 A、B 的个数。

2. 二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶的制备方法,其特征在于这种二氧化硅直接包覆的纳米粒子是利用油包水型反相微乳液体系合成结合水热处理而得到的;溶液组成包括水相,表面活性剂,助表面活性剂和油相,其混合比例以能够得到透明的微乳液为标准,具体方法采用下述步骤:

(1) 首先采用反相微乳液法制备核壳纳米粒子:

(a) 将稀土盐的水溶液、表面活性剂、油相和助表面活性剂按比例混合,在  $18-30^\circ\text{C}$  磁力搅拌,使其形成无色稳定透明的微乳液。

(b) 向上述所得到的微乳液中加入含碱的溶液,使反应生成稀土纳米晶核,持续搅拌 2-24 小时。

(c) 向上述生成纳米晶核的溶液中依次加入浓氨水和正硅酸乙酯,搅拌 2-24 小时,使生成均匀的二氧化硅壳层。

(2) 利用水热技术对上述溶液处理,使获得的核壳纳米粒子充分结晶:将上面得到的包含核壳纳米粒子的微乳液转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中,在  $140^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$  加热 4-48 小时,然后自然冷却到室温。

(3) 将釜内的溶液倒入离心筒内,用丙酮陈化,离心,然后用乙醇洗三次,除去过量的油相,再用水洗三次,以除去表面活性剂,最后  $30-50^\circ\text{C}$  真空干燥,

即得产物。

3. 根据权利要求 2 所述的二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶的制备方法，其特征在于：水相是稀土盐的水溶液和碱的水溶液；表面活性剂是聚氧乙烯醚、二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠；助表面活性剂是正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇；油相是正己烷、环己烷、环己胺、正庚烷、正辛烷、异辛烷。

4. 根据权利要求 2 所述的二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶的制备方法，其特征在于：表面活性剂二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠所形成的微乳液不需要加入助表面活性剂，对于不同的表面活性剂和油相，它们的混合比例分别为：对于水/聚氧乙烯醚/环己胺/正己醇体系，相应的质量比为：9.8—16.4%，14—24.6%，53.9—62%，9.2—15.7%；对于水/十六烷基三甲基溴化铵/正辛烷/正丁醇体系，它们相应的混合质量比为：8.8—13.5%，9.2—14.6%，52.6—65.2%，9.7—12.5%；对于水/十二烷基磺酸钠/环己胺/正丁醇体系，相应的质量比为：1—16%，4—14.6%，54—85%，8—20%；对于水/二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠/正庚烷体系，相应的混合质量比是：5—60%，40—90%，20—90%。混合比例以能够得到透明的微乳液为标准。

5. 根据权利要求 2 所述的二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶的制备方法，其特征在于：步骤（1）中（a）中稀土盐是钷或镧和镱、铈或铕的氯化物、硝酸盐和醋酸盐，（b）中碱是钒酸钠、氟化钠、氟化铵。

6. 根据权利要求 2 所述的二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶的制备方法，其特征在于：步骤（1）中（b）中加入的碱溶液可以只是碱的水溶液，也可以是由相同比例的碱的水溶液、表面活性剂、油相和助表面活性剂形成的微乳液。

## 二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及上转换荧光材料及其制备方法，具体涉及二氧化硅包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶及其制备方法。

### 背景技术

上转换发光是指用低能量的光激发特殊介质能够获得高能量的光。近年来，用近红外光激发可以得到可见光的上转换荧光材料越来越为人们所关注，它被广泛应用于近红外光检测，成像和激光器。上转换荧光材料有特殊而优良的荧光发射性质，荧光光谱窄，无光漂白，特别是上转换过程是由红外光激发，不激发背景荧光，因而可显著提高检测灵敏度。这些特性使上转换荧光材料作为一类新型的荧光标记物，在药物筛选、生物分子识别、免疫检测和临床诊断中具有广阔的应用前景。

在实际应用中，为了使用于荧光标记的纳米晶具有生物相容性，一般来讲，首先对纳米晶进行二氧化硅包覆，然后进行表面修饰。但是一方面，目前上转换发光纳米晶的合成方法最常用的是溶胶-凝胶法和沉淀法，虽然可以得到尺寸较小而且分布均匀的前驱体粒子，但是都要经过煅烧后才能获得具有较好发光性能的纳米晶。这样制备的纳米晶，其表面活性低，分散性差，二氧化硅包覆难度大，因而限制了其应用。另一方面，目前二氧化硅的包覆都是分步进行，即先合成出所需粒子，再将粒子转移到水和醇的混合体系中，加入氨水和正硅酸乙酯进行包覆。这种方法会导致粒子转移后不容易再分散或者稳定性差，很难均匀包覆；而且正硅酸乙酯容易水解成独立的二氧化硅

颗粒，不容易分离。因此，为克服上述缺点需要寻求一种新的合成包覆路线。反相胶束微乳液法是近年来人们都比较关注的一种合成方法，它可以合成水溶性的纳米晶，很好地控制纳米晶的尺寸和表面状态，而且得到的粒子单分散性好。因此可以考虑在制备纳米晶的同时原位进行二氧化硅的包覆。水热法是可以不经过煅烧而在低温下直接使粒子得到充分晶化的有效的方法，而且可以保持粒子的精细纳米结构。因此，将二者有效地结合必将极大地改善材料的性能。 $\text{Yb}^{3+}$ 离子敏化的  $\text{Er}^{3+}$ 离子或  $\text{Tm}^{3+}$ 离子共掺杂的纳米晶有较强的上转换发光。目前国内外还没有原位直接制备核壳上转换荧光纳米晶的报道。

## 发明内容

本发明是采用微乳液法和水热法相结合，直接原位制备  $\text{SiO}_2$  包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶产品，通式为  $\text{A}_x\text{B}_y/\text{SiO}_2$ ，式中 A 代表组成中包括的所有阳离子，B 代表阴离子，x、y 分别代表包含 A、B 的个数。

本发明提供的技术方案是：原位直接包覆  $\text{SiO}_2$  的核壳上转换荧光纳米晶及其制备方法。这种二氧化硅直接包覆的纳米粒子是由油包水反相微乳液体系合成得到的。溶液组成是包括水相：稀土盐和碱的水溶液；表面活性剂：如聚氧乙烯醚，二（2-乙基己基），磺基琥珀酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠；助表面活性剂：如正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇；和油相：如正己烷、环己烷、环己胺、正庚烷、正辛烷、异辛烷。对于不同的表面活性剂和油相，形成微乳液所要求的混合比例是不同的。例如，对于水/聚氧乙烯醚/环己胺/正己醇体系，相应的质量比为：9.8—16.4%，14—24.6%，53.9—62%，9.2—15.7%；对于水/十六烷基

三甲基溴化铵/正辛烷/正丁醇体系，它们相应的混合质量比为：8.8—13.5%，9.2—14.6%，52.6—65.2%，9.7—12.5%；对于水/十二烷基磺酸钠/环己胺/正丁醇体系，相应的质量比为：1—16%，4—14.6%，54—85%，8—20%；对于水/二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠/正庚烷体系，其相应的混合比例是：5—60%，40—90%，20—90%。

其特征在于采用下述步骤：

(1) 首先采用微乳液法制备核壳纳米粒子：

(a) 将稀土盐（如钇或镧和铈、铈或铈的氯化物、硝酸盐或醋酸盐）的水溶液、表面活性剂、油相和助表面活性剂按质量比混合，在 18—30℃磁力搅拌，使其形成稳定透明的微乳液。

(b) 向上面所得到的微乳液中加入含碱（如钒酸钠、氟化钠、氟化铵）的溶液，使反应生成稀土纳米晶核（如铈、铈或铈共掺杂的钒酸钇、氟钇化钠、氟化钇），持续搅拌 2—24 小时。

(c) 向上面生成纳米晶核的溶液中依次加入浓氨水和正硅酸乙酯，搅拌 2—24 小时，使生成均匀的二氧化硅壳层。

(2) 利用水热技术对上述溶液处理，使获得的核壳纳米粒子充分结晶：将上面得到的包含核壳纳米粒子的微乳液转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜中，在 140℃—200℃加热 4—48 小时，然后自然冷却到室温。

(3) 将釜内的溶液倒入离心筒内，用丙酮陈化，离心，然后用乙醇洗三次，除去过量的油相，再用水洗三次，以除去表面活性剂，最后 30—50℃真空干燥，即得产物。

按上述的方法，(1) 中步骤 (b) 加入的碱溶液可以只是碱的水溶液，

也可以是由相同比例的碱的水溶液、表面活性剂、油相和助表面活性剂形成的微乳液。

本发明结合水热法和反相胶束微乳液法原位直接合成了  $\text{SiO}_2$  包覆的稀土核壳上转换荧光纳米晶。采用本发明制备核壳纳米晶，原料易得，价格低廉，操作简便。使得实验室大规模制备成为可能，产物尺寸分布均一且有较好的单分散性。该类上转换核壳纳米晶可作为荧光标记物质，广泛应用于生物检测和分析等。

### 具体实施方式

实施例 1:  $\text{Yb}^{3+}$  离子和  $\text{Er}^{3+}$  离子共掺杂的  $\text{YVO}_4/\text{SiO}_2$  核壳上转换荧光纳米晶的制备，通式  $\text{A}_x\text{B}_y/\text{SiO}_2$  中 A 为 Y，B 为  $\text{VO}_4$ ，X 为 1，Y 为 1；

具体包括如下步骤：(a) 在锥形瓶中，称取 1ml 溶解有硝酸钇、硝酸铒和硝酸铼总浓度为 0.2mol/l 的水溶液，1g 十六烷基三甲基溴化铵，12.9ml 正辛烷和 1ml 正丁醇，20℃磁力搅拌 20 分钟，使形成稳定透明的微乳液 I。

(b) 配置相同比例微乳液 II，微乳液 II 的水相是 0.2mol/l 的钒酸钠水溶液，将微乳液 I 和 II 混合，搅拌 24h，使充分反应生成  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  共掺杂的  $\text{YVO}_4$  纳米晶。(c) 取 200 微升浓氨水和 100 微升的正硅酸乙酯加入到溶液中，继续搅拌 12 小时，使生成  $\text{SiO}_2$  壳。(d) 将溶液转移到聚四氟乙烯内称的高压釜中，在 200℃烘箱内放置 4 小时后，自然冷却到室温。(e) 用丙酮陈化，用乙醇洗三次，高纯水洗三次，在 6500 转离心，20—50℃真空干燥 10 小时，即得  $\text{YVO}_4/\text{SiO}_2$  核/壳纳米粒子。

实施例 2:  $\text{Yb}^{3+}$  离子和  $\text{Tm}^{3+}$  离子共掺杂的  $\text{NaYF}_4/\text{SiO}_2$  核壳上转换荧光

纳米晶的制备，通式  $A_xB_y/SiO_2$  中 A 为 Na，B 为 YF，X 为 1，Y 为 4；

具体包括如下步骤：(a) 在锥形瓶中，量取 1ml 溶解有硝酸钇、硝酸镱和硝酸铥总浓度为 0.2 摩尔每升的水溶液，2g 十六烷基三甲基溴化铵，15.4ml 正庚烷和 2ml 正己醇，20℃磁力搅拌 20 分钟，使形成稳定透明的微乳液。

(b) 加入 1ml 0.8mol/l 的氟化钠水溶液，搅拌 2-12h，使充分反应生成  $Yb^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  共掺杂的  $NaYF_4$  纳米晶。(c) 取 250 微升浓氨水和 150 微升的正硅酸乙酯加入到溶液中，继续搅拌 24 小时，使生成  $SiO_2$  壳。(d) 将溶液转移到聚四氟乙烯内称的高压釜中，在 160℃烘箱内放置 10 小时后，自然冷却到室温。(e) 用丙酮陈化，用乙醇洗三次，高纯水洗三次，在 6500 转离心，20—50℃真空干燥 5—48 小时，即得  $NaYF_4/SiO_2$  核/壳纳米粒子。

实施例 3： $Yb^{3+}$  离子和  $Er^{3+}$  离子共掺杂的  $LaF_3/SiO_2$  核壳上转换荧光纳米晶的制备，通式  $A_xB_y/SiO_2$  中 A 为 La，B 为 F，X 为 1，Y 为 3；

具体包括如下步骤：(a) 在锥形瓶中，量取 0.6ml 溶解有硝酸镧、硝酸镱和铒硝酸总浓度为 0.2mol/l 的水溶液，0.6g 十二烷基磺酸钠，9ml 环己胺和 1.2ml 正丁醇，20℃磁力搅拌 10 分钟，使形成稳定透明的微乳液 I。(b) 配置和上面相同比例微乳液 II，微乳液 II 的水相是 0.6mol/l 的氟化铵水溶液，将微乳液 II 加入到微乳液 I 中，搅拌 12 小时，使充分反应生成  $Yb^{3+}$  和  $Er^{3+}$  共掺杂的  $LaF_3$  纳米晶。(c) 取 100 微升浓氨水和 60 微升的正硅酸乙酯加入到溶液中，继续搅拌 10 小时，使生成  $SiO_2$  壳。(d) 将溶液转移到聚四氟乙烯内称的高压釜中，在 180℃烘箱内放置 4 小时后，自然冷却到室温。(e) 用丙酮陈化，用乙醇洗三次，高纯水洗三次，在 6500 转离心，50℃真空干燥 5 小时，即得  $LaF_3/SiO_2$  核/壳纳米粒子。按本发明所述方法，可制得其它稀土掺杂的核/壳发光纳米晶。