

[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 200810187623.9

[51] Int. Cl.

C30B 7/10 (2006.01)

C30B 29/12 (2006.01)

C09K 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年7月8日

[11] 公开号 CN 101476151A

[22] 申请日 2009.3.17

[21] 申请号 200810187623.9

[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 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 刘晓敏 孔祥贵 孙雅娟 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 12 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法，按比例称取一定量的固体硝酸钪(硝酸镧)、硝酸铈，硝酸铟(硝酸铪或硝酸铽)，使其稀土离子摩尔比为钪离子(镧离子)：铈离子：铟离子(铪离子、铽离子)等于70-90：0-29：0.001-15；向该混合固体中加入四氟硼酸盐类离子液体，根据基质的不同选择性地加入一定量的NaCl固体，然后将混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，置入烘箱内加热反应，最后经洗涤，离心，干燥制得成品。制备出的纳米级上转换荧光材料，粒径小且均匀，发光强度高，水溶性好，可满足生物分子荧光标记材料的需要。

1. 一种近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 按比例称取设定量的固体稀土硝酸盐  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ， $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ， $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  或  $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，使其稀土离子摩尔比为 Yb 离子或 La 离子 : Yb 离子 : Er 离子、Tm 离子或 Ho 离子等于 (70~90) : (0~29) : (0.001~15)；

b. 向步骤 a 称得的固体稀土硝酸盐混合物中加入四氟硼酸根类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐或 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，在 100~150°C 下强烈搅拌以除去稀土硝酸盐中的结晶水并使得稀土硝酸盐完全溶解于离子液体中；

c. 向步骤 b. 所获得的混合离子液体中加入等倍于总稀土离子摩尔量的 NaCl 固体，继续搅拌，NaCl 固体完全溶解于该混合离子液体中；

d. 将步骤 c 所得的混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，置入烘箱内在 180~220°C 温度下加热反应完成后，自然冷却至室温；

e. 将步骤 d 的反应物离心分离的沉淀物以乙醇及去离子水进行超声洗涤，在 50~80°C 真空干燥，得到纳米级的  $NaYF_4:Yb,Er$ 、 $NaYF_4:Yb,Tm$  或  $NaYF_4:Yb,Ho$  近红外上转换氟化物晶体。

2. 一种近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 按比例称取设定量的固体稀土硝酸盐  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  或  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ， $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ， $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  或  $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，使其稀土离子摩尔比为 Yb 离子或 La 离子 : Yb 离子 : Er 离子、Tm 离子或 Ho 离子等于 (70~90) : (0~29) : (0.001~15)；

b. 向步骤 a 称得的固体稀土硝酸盐混合物中加入四氟硼酸根类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐或 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，在 100~150°C 下强烈搅拌以除去稀土硝酸盐中的结晶水并使得稀土硝酸盐完全溶解于离子液体中；

c. 将步骤 b 所得的混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，置入烘箱内在 180~220°C 温度下加热反应完成后，自然冷却至室温；

d. 将步骤 c 的反应物离心分离的沉淀物以乙醇及去离子水进行超声洗涤，在 50~80°C 下真空干燥，得到纳米级的  $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}$ 、 $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Yb,Tm}$ 、 $\text{LaF}_3:\text{Yb,Tm}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Yb,Ho}$  或  $\text{LaF}_3:\text{Yb,Ho}$  近红外上转换氟化物晶体。

## 近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法

### 技术领域

本发明属于纳米荧光材料的制备方法，特别涉及一种以氟化物为基质的稀土离子掺杂的近红外光上转换纳米荧光材料的制备方法。

### 背景技术

红外光上转换荧光纳米材料是一种在近红外光激发下，能够将低能量的近红外光上转换为高能量可见光的荧光材料。在诸如防伪标识、红外辐射探测、固体激光器以及生物分子荧光标记和识别等不同领域都有重要的应用前景。近年来，近红外光上转换荧光纳米材料在纳米医学领域更引起人们的广泛重视。这类材料不仅可以用作特定生物分子的识别检测，而且还可以被用于光动力学的多功能纳米载体，实现生物靶向的光动力学诊断和治疗的多重功能。近红外光上转换荧光纳米晶材料用作荧光生物探针，具有抗干扰、无生物自荧光背景和检测灵敏度高的优势，是一种具有重要应用前景的荧光生物学纳米材料(Nano Lett.2006,8,1645-1649)。

目前在受关注的近红外光上转换荧光纳米材料中，以  $\text{NaYF}_4$  作为基质的近红外光上转换荧光纳米材料具有较高的近红外光上转换效率，是最受重视的研究对象之一(Nano Lett.2004,11,2191-2196)。对于生物分子荧光标记而言，需要近红外光上转换荧光纳米材料本身具有粒径小、粒径分布均匀、上转换发光效率高、亲水性强、水溶性稳定不聚集等特点。对于稀土掺杂离子配位已经基本确定的  $\text{NaYF}_4$  而言，纳米晶粒径分布由基质材料的粒径分布所决定，而发光强度和发光效率则主要由  $\text{NaYF}_4$  本身相结构(立方相或六方相)与结晶度所决定尽管人们已知道：稀土离子共掺杂的六方相  $\text{NaYF}_4$  基质具有

更高的近红外光上转换荧光效率，然而，当前已有的许多关于稀土离子共掺杂的  $\text{NaYF}_4$  纳米材料体系的水相制备方法，其中多为立方相，获得的六方相粒径均较大。虽然采用油相三氟醋酸盐分解法制备的六方相红外光上转换荧光纳米晶粒径小且分布均匀，发光效率也较高，但由于油酸或油胺包覆在粒子的表面，是疏水的，产物产率低，合成量极少。更重要的是目前人们尚未找到较为理想的自油相到水相的相转换，因而限制了其在生物医学领域的应用。因此，在近红外上转换纳米晶的制备中，如何通过制备参数的调整，实现对氟化物基质体系荧光纳米晶的相控制合成，得到产率大、粒径小、发光效率高、水溶性好的六方相稀土离子共掺杂的  $\text{NaYF}_4$  体系的荧光纳米晶，将具有重要的应用价值。

### 发明内容

本发明的目的是为克服现有技术存在的上述缺点，提出一种近红外光上转换氟化物纳米晶体的离子热生长方法，该方法可在较低的温度下得到高产率水溶性的纳米级红外光上转换荧光纳米材料，使其不仅粒径小且分布均匀、发光效率高、水溶性好，可以直接满足生物分子荧光标记和生物医用载体材料的需要。

本发明方法制备的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$  或  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Ho}$  近红外上转换氟化物晶体，包括以下步骤：

a. 按比例称取设定量的固体稀土硝酸盐  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，使其稀土离子摩尔比为  $\text{Yb}$ （钇）离子或  $\text{La}$ （镧）离子： $\text{Yb}$ （镱）离子： $\text{Er}$ （铒）离子、 $\text{Tm}$ （铥）离子或  $\text{Ho}$ （铈）离子等于  $(70\sim 90) : (0\sim 29) : (0.001\sim 15)$ ；

b. 向步骤 a 称得的固体稀土硝酸盐混合物中加入四氟硼酸根类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ )、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ )或 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ )，在  $100\sim 150^\circ\text{C}$

下强烈搅拌以除去稀土硝酸盐中的结晶水并使得稀土硝酸盐完全溶解于离子液体中；

c. 向步骤 b. 所获得的混合离子液体中加入等倍于总稀土离子摩尔量的 NaCl 固体，继续搅拌，NaCl 固体完全溶解于该混合离子液体中；

d. 将步骤 c 所得的混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，置入烘箱内在 180~220°C 温度下加热反应完成后，自然冷却至室温；

e. 将步骤 d 的反应物离心分离的沉淀物以乙醇及去离子水进行超声洗涤，在 50~80°C 下真空干燥，得到纳米级的 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er、NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm 或 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Ho 近红外上转换氟化物晶体。

本发明方法制备的 YF<sub>3</sub>:Yb,Er、LaF<sub>3</sub>:Yb,Er、YF<sub>3</sub>:Yb,Tm、LaF<sub>3</sub>:Yb,Tm、YF<sub>3</sub>:Yb,Ho 或 LaF<sub>3</sub>:Yb,Ho 近红外上转换氟化物晶体，包括以下步骤：

a. 按比例称取设定量的固体稀土硝酸盐 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 或 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 或 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，使其稀土离子摩尔比为 Yb(铒)离子或 La(镧)离子 : Yb(铒)离子 : Er(铈)离子、Tm(铥)离子或 Ho(铥)离子 等于 (70~90) : (0~29) : (0.001~15)；

b. 向步骤 a 称得的固体稀土硝酸盐混合物中加入四氟硼酸根类离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF<sub>4</sub>])、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF<sub>4</sub>])或 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([OMIM][BF<sub>4</sub>])，在 100~150°C 下强烈搅拌以除去稀土硝酸盐中的结晶水并使得稀土硝酸盐完全溶解于离子液体中；

c. 将步骤 b 所得的混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，置入烘箱内在 180~220°C 温度下加热反应完成后，自然冷却至室温；

d. 将步骤 c 的反应物离心分离的沉淀物以乙醇及去离子水进行超声洗涤，在 50~80°C 下真空干燥，得到纳米级的 YF<sub>3</sub>:Yb,Er、LaF<sub>3</sub>:Yb,Er、YF<sub>3</sub>:Yb,Tm、

LaF<sub>3</sub>:Yb,Tm、YF<sub>3</sub>:Yb,Ho 或 LaF<sub>3</sub>:Yb,Ho 近红外上转换氟化物晶体。

采用该方法制备近红外光上转换荧光纳米材料，具有以下优点：

1) 在合成中，离子液体充当溶剂，离子液体是熔点低于 100°C 的离子化合物，它有非常多的优点：“零”蒸气压(几乎无挥发性)；低熔点(可以低到 -100°C)；宽液程(可以高达 200°C)；强静电场(与分子型介质相比)；宽电化学窗口(甚至大于 5 V)；良好的导电、导热性质，高热容及热存储密度；高热稳定性(最好的可达 400°C)；选择性溶解力好(被称为“液体分子筛”liquid zeolite)；良好的可设计加工性。这些优点使离子液体兼顾固体和液体的双重功能。

2) 所得的材料粒度可达到纳米级，最小可达到 15 纳米，粒径小且分布均匀。

3) 通过调变体系中水的含量，所得六方相的 NaYF<sub>4</sub> 粒度可在 15 纳米至 1 微米范围内可调，形貌由球形纳米离子转变为六角形纳米片。

4) 反应温度低(最高只有 180°C)，工艺成本低；反应重复率高，重复两次实验所得的纳米颗粒，粒径变化率不超过 5%。

5) 所制得的近红外光上转换荧光纳米材料发光强度高。

#### 附图说明

图 1 为本发明实例 1 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平均粒径为 50 纳米。

图 2 为本发明实例 2 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平均粒径为 30 纳米。

图 3 为本发明实例 3 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平均粒径为 20 纳米。

图 4 为本发明实例 8 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平均粒径为 40 纳米。

图 5 为本发明实例 11 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平

均粒径为 50 纳米。

图 6 为本发明实例 15 所制得的氟化物上转换荧光材料的扫描电镜图，平均粒径为 40 纳米。

具体实施方式

通过以下实施例的具体阐述对本发明方法的实质作进一步详细理解。

### 实施例 1:

采用[EMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0092 克 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([EMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体,在 150°C 加热强烈搅拌 20 分钟。

(3)称取 0.058 克 NaCl 加入到上述混合溶液中,继续搅拌 30 分钟,使得稀土硝酸盐和 NaCl 充分溶解于离子液体中。

(4)将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时,自然冷却至室温。

(5)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次,去离子水超声洗涤两次,在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到六方相的纳米级近红外上转换 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 晶体,粒子平均粒径为 50 纳米。

### 实施例 2:

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0092 克 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸



([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 20 分钟。

(3)称取 0.058 克 NaCl 加入到上述混合溶液中, 继续搅拌 30 分钟, 使得稀土硝酸盐和 NaCl 充分溶解于离子液体中。

(4)将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(5)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到六方相的纳米级近红外上转换 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 晶体, 粒子平均粒径为 30 纳米。

### 实施例 3:

采用[OMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0092 克 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子: 镱离子: 铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([OMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 20 分钟。

(3)称取 0.058 克 NaCl 加入到上述混合溶液中, 继续搅拌 30 分钟, 使得稀土硝酸盐和 NaCl 充分溶解于离子液体中。

(4)将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(5)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到六方相的纳米级近红外上转换 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 晶体, 粒子平均粒径为 20 纳米。

### 实施例 4:

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er(Y:Yb:Er=70:25:5)纳米晶。

(1)按比例称取 0.2679 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.1162 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.023

克  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子: 镱离子: 铒离子等于 70:25:5。

(2) 向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ) 离子液体, 在  $150^\circ\text{C}$  加热强烈搅拌 20 分钟。

(3) 称取 0.058 克  $\text{NaCl}$  加入到上述混合溶液中, 继续搅拌 30 分钟, 使得稀土硝酸盐和  $\text{NaCl}$  充分溶解于离子液体中。

(4) 将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内  $180^\circ\text{C}$  下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(5) 离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。即得到立方相的纳米级近红外上转换  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  晶体, 粒子平均粒径为 40 纳米。

#### 实施例 5:

采用  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  离子液体合成  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}(\text{Y}:\text{Yb}:\text{Er}=90:9:1)$  纳米晶。

(1) 按比例称取 0.3444 克  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0418 克  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0046 克  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子: 镱离子: 铒离子等于 90:9:1。

(2) 向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ) 离子液体, 在  $150^\circ\text{C}$  加热强烈搅拌 20 分钟。

(3) 称取 0.058 克  $\text{NaCl}$  加入到上述混合溶液中, 继续搅拌 30 分钟, 使得稀土硝酸盐和  $\text{NaCl}$  充分溶解于离子液体中。

(4) 将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内  $180^\circ\text{C}$  下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(5) 离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。即得到六方相的纳米级近红外上转换  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  晶体, 粒子平均粒径为 40 纳米。

### 实施例 6:

采用[EMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0094 克 Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铥离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([EMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体,在 150°C 加热强烈搅拌 20 分钟。

(3)称取 0.058 克 NaCl 加入到上述混合溶液中,继续搅拌 30 分钟,使得稀土硝酸盐和 NaCl 充分溶解于离子液体中。

(4)将步骤(3)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时,自然冷却至室温。

(5)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次,去离子水超声洗涤两次,在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到六方相的纳米级近红外上转换 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 晶体,粒子平均粒径为 25 纳米。

### 实施例 7:

采用[EMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Ho 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0096 克 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([EMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体,在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时,自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次,去离子水超声洗涤两次,在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 YF<sub>3</sub>:Yb,Er 晶体,粒子

平均粒径为 70 纳米。

#### 实施例 8:

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 YF<sub>3</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0092 克 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 YF<sub>3</sub>:Yb,Er 晶体, 粒子平均粒径为 50 纳米。

#### 实施例 9:

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 YF<sub>3</sub>:Yb,Tm 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0094 克 Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铥离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 YF<sub>3</sub>:Yb,Tm 晶体, 粒子平均粒径为 50 纳米。

**实施例 10:**

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 YF<sub>3</sub>:Yb,Ho 纳米晶。

(1)按比例称取 0.2985 克 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0096 克 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 YF<sub>3</sub>:Yb,Ho 晶体, 粒子平均粒径为 50 纳米。

**实施例 11:**

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 LaF<sub>3</sub>:Yb,Ho 纳米晶。

(1)按比例称取 0.3012 克 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0096 克 Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 LaF<sub>3</sub>:Yb,Ho 晶体, 粒子平均粒径为 60 纳米。

**实施例 12:**

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 LaF<sub>3</sub>:Yb,Tm 纳米晶

(1)按比例称取 0.3012 克 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0094 克 Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子: 镱离子:铈离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([BMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 LaF<sub>3</sub>:Yb,Tm 晶体, 粒子平均粒径为 50 纳米。

#### 实施例 13:

采用[EMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 LaF<sub>3</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.3012 克 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.093 克 Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0093 克 Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钇离子: 镱离子:铈离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([EMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体, 在 150°C 加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内 180°C 下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在 70°C 下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换 LaF<sub>3</sub>:Yb,Er 晶体, 粒子平均粒径为 80 纳米。

#### 实施例 14:

采用[BMIM][BF<sub>4</sub>]离子液体合成 LaF<sub>3</sub>:Yb,Er 纳米晶。

(1)按比例称取 0.3012 克  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.093 克  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0093 克  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钪离子: 镱离子: 铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ )离子液体, 在  $150^\circ\text{C}$  加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内  $180^\circ\text{C}$  下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换  $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Ho}$  晶体, 粒子平均粒径为 60 纳米。

#### 实施例 15:

采用  $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$  离子液体合成  $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  纳米晶。

(1)按比例称取 0.3012 克  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.093 克  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0093 克  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 此时混合固体中稀土离子的摩尔比为钪离子: 镱离子: 铒离子等于 78:20:2。

(2)向上述混合固体中加入 4 毫升 1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ( $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ )离子液体, 在  $150^\circ\text{C}$  加热强烈搅拌 40 分钟。

(3)将步骤(2)所得混合溶液放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 置入烘箱内  $180^\circ\text{C}$  下加热反应 18 小时, 自然冷却至室温。

(4)离心分离沉淀物并以乙醇超声洗涤三次, 去离子水超声洗涤两次, 在  $70^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。即得到纳米级近红外上转换  $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Ho}$  晶体, 粒子平均粒径为 40 纳米。

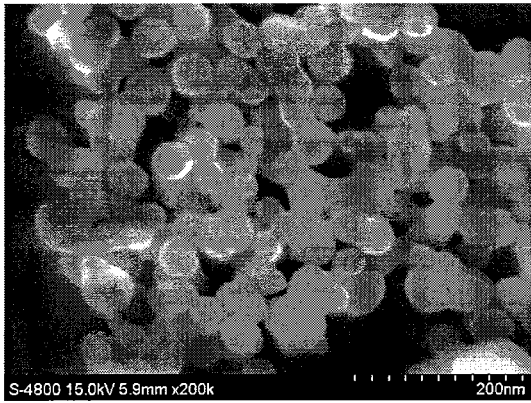


图 1

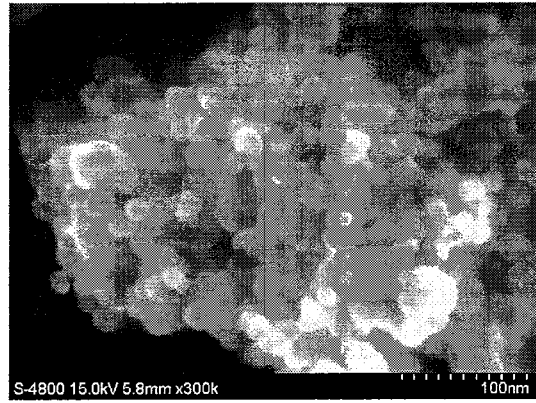


图 2

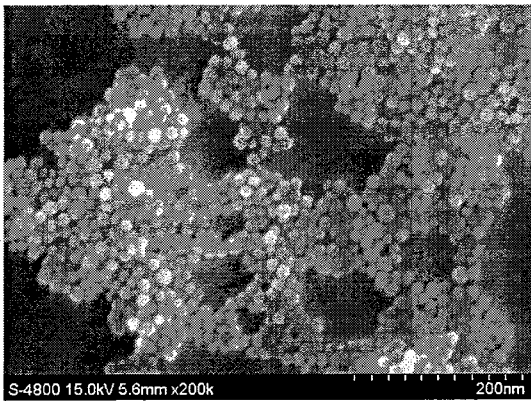


图 3

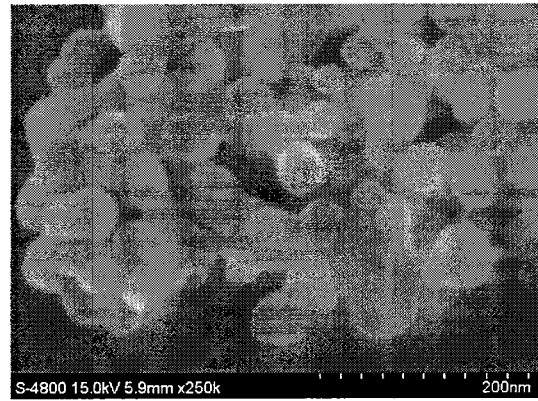


图 4

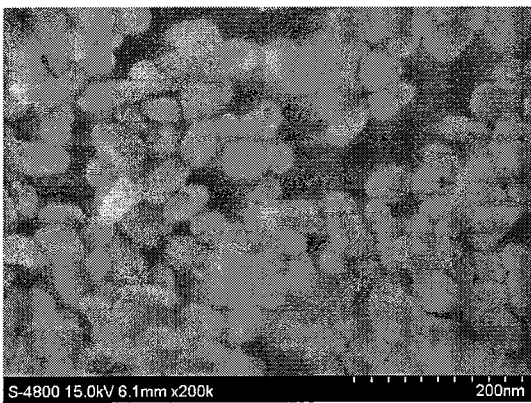


图 5

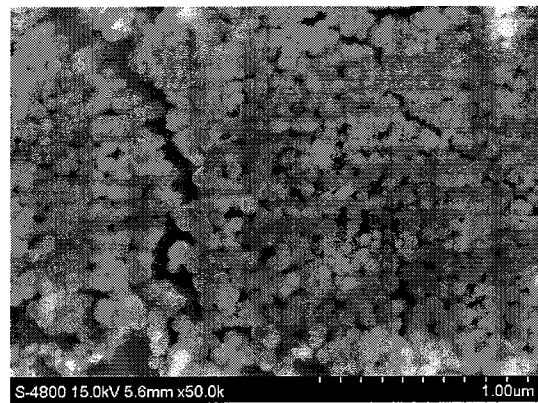


图 6