

[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 200910066783.2

[51] Int. Cl.

C09K 11/85 (2006.01)

C30B 7/10 (2006.01)

C30B 29/12 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月9日

[11] 公开号 CN 101525540A

[22] 申请日 2009.4.8

[21] 申请号 200910066783.2

[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 3888 号

[72] 发明人 孙雅娟 孔祥贵 刘晓敏 曾庆辉
张友林 于沂

[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 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

NaYF₄上转换荧光纳米材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 NaYF₄上转换荧光纳米材料的制备方法，包括以下步骤：将硝酸钇、硝酸镱、硝酸铟或氯化钇、氯化镱、氯化铟、氯化铥按稀土离子摩尔比为钇离子：镱离子：铟离子 = (70 ~ 95) : (1 ~ 25) : (0.5 ~ 10) 的配比量溶于去离子水，配制混合溶液；向混合溶液中加入具有能与稀土离子配位基团的水溶性聚合物，搅拌反应形成络合物；调节混合溶液的 pH 值为 2 ~ 6；再加入氟化钠、氟化铵或氢氟酸，搅拌至获得近透明胶体状溶液；置于高压密闭釜中，在 140 ~ 200℃ 加热，冷却到室温后，离心分离、水洗，干燥后即得 NaYF₄上转换荧光纳米晶体。该方法可在较低温度下制得上转换材料，粒度和形貌可控，而且水溶性好。

1. 一种 NaYF_4 上转换荧光纳米材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
 - a. 将硝酸钇、硝酸镱、硝酸铟或氯化钇、氯化镱、氯化铟、氯化铈按稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铟离子 = (70~95) : (1~25) : (0.5~10) 的配比量溶于去离子水，配制成浓度为 0.01~0.3mol/l 的混合溶液；
 - b. 向步骤 a 制得的混合溶液中加入具有能与稀土离子配位基团的水溶性聚合物，搅拌使其完全与稀土离子反应形成络合物，所述聚合物占该溶液的质量百分比浓度为 0.5-10%；
 - c. 用稀硝酸或稀盐酸调节步骤 b 所得混合溶液的 pH 值为 2~6，并持续搅拌；
 - d. 再向步骤 c 混合溶液中加入氟化钠或氟化铵或氢氟酸，使氟离子与稀土离子的摩尔比为 4~12，持续搅拌至获得近透明胶体状溶液；
 - e. 将步骤 d 获得的近透明胶体状溶液置于高压密闭釜中，在 140~200℃烘箱中加热 2h~72h；
 - f. 冷却到室温后，离心分离、水洗，30~80℃干燥后即得 NaYF_4 上转换荧光纳米晶体。
2. 根据权利要求 1 所述的 NaYF_4 上转换荧光纳米材料的制备方法，其特征在于，步骤 b 中所述的聚合物为聚丙烯酸钠或马来酸丙烯酸共聚物钠盐或聚乙烯亚胺。

NaYF₄上转换荧光纳米材料的制备方法

技术领域

本发明涉及 NaYF₄ 上转换发光纳米材料的制备方法,特别是一种对其粒度和形貌可控的 NaYF₄ 上转换荧光纳米材料的制备方法。

背景技术

上转换发光材料是一种在近红外光激发下可以发射可见光的材料。上转换材料由于其特殊的性质,可用于三位立体显示、红外探测、固体激光器、防伪、高灵敏度的生物分子荧光标记材料等诸多方面。近年来,采用上转换荧光材料作为生物分子荧光标记材料由于其高的检测灵敏度而受到人们广泛关注。作为生物分子荧光标记材料,需要材料本身尺寸和形貌可控,尺寸分布均匀,水溶性好,且能与生物分子相连接。以 NaYF₄ 作为基质的上转换荧光材料是迄今为止发现的效率最高的上转换荧光材料。目前用于制备 NaYF₄ 粒子的方法都无法做到兼顾形貌尺寸控制和水溶性,需要进一步的有机功能化后才可以实现水溶性或与生物分子相连接,操作麻烦,不易控制。

发明内容

本发明的目的是为克服目前制备 NaYF₄ 上转换荧光纳米材料方法存在的上述缺点,提出一种原位直接合成的 NaYF₄ 上转换荧光纳米材料的制备方法,该方法可在较低温度下制得上转换材料,粒度和形貌可控,而且水溶性好。可以满足功能化器件和生物分子荧光标记材料的需要。

本发明 NaYF₄ 上转换荧光纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

- a. 将硝酸钇、硝酸镱、硝酸铟或氯化钇、氯化镱、氯化铟、氯化铈按稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铟离子 = (70~95) : (1~25) : (0.5~10) 的配比量溶于去离子水,配制成浓度为 0.01~0.3mol/l 的混合溶液;
- b. 向步骤 a 制得的混合溶液中加入具有能与稀土离子配位基团的水溶性聚合物,搅拌

使其完全与稀土离子反应形成络合物，所述聚合物占该溶液的质量百分比浓度为0.5~10%；

c. 用稀硝酸或稀盐酸调节步骤 b 所得混合溶液的 pH 值为 2~6，并持续搅拌；

d. 再向步骤 c 混合溶液中加入氟化钠或氟化铵或氢氟酸，使氟离子与稀土离子的摩尔比为 4~12，持续搅拌至获得近透明胶体状溶液；

e. 将步骤 d 获得的近透明胶体状溶液置于高压密闭釜中，在 140~200℃烘箱中加热 2h~72h；

f. 冷却到室温后，离心分离、水洗，30~80℃干燥后即得 NaYF₄ 上转换荧光纳米晶体。

步骤 b 中所述的聚合物为聚丙烯酸钠或马来酸丙烯酸共聚物钠盐或聚乙烯亚胺。

当使用聚丙烯酸钠或马来酸丙烯酸共聚物钠盐作为络合剂时，氟化钠或氟化铵或氢氟酸均可作为氟离子源使用，钠离子源主要由聚合物中所含钠离子提供；当聚乙烯亚胺作为络合剂时，若使用氟化铵或氢氟酸作为氟离子源，则需在稀土盐溶液中添加氯化钠作为钠离子源，也可使用氟化钠作为反应原料，同时提供氟离子和钠离子；钠离子对于整个反应体系始终是过量的。

本发明与现有的合成方法相比，所制备的颗粒表面具有大量的羧基或氨基，容易分散于水相中，且可以直接与生物分子相连接，避免了先前技术所制备的粒子水溶性不好且需要二次有机功能化的问题。晶体的形貌和尺寸的控制是通过调控聚合物分子量、聚合物浓度、氟离子和稀土离子比、盐溶液浓度、pH 值、水热处理温度和时间共同作用实现的。一般规律是：在较稀的盐溶液和聚合物浓度下，低分子量的聚合物所得到的晶体尺寸较小；氟离子和稀土离子比在化学计量比时，可以得到小尺寸球形纳米晶；氟离子和稀土离子比高于化学计量比时，低的盐溶液浓度利于得到微米六角片状晶体，延长水热处理时间则得到多面体结构；较低的 pH 值或较高的盐溶液浓度利于得到微米六角棒状晶体；使用氟化钠作为氟离子源利于得到球形粒子；高的水热处理温度和长的水热时间利于得到微米尺寸晶体。本发明方法步骤简单，对设备要求低，容易进行大批量制备。

附图说明

图 1 是实施例 1 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 2 是实施例 2 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 3 是实施例 3 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 4 是实施例 4 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 5 是实施例 5 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 6 是实施例 6 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

图 7 是实施例 7 制备的 NaYF₄ 纳米晶的场发射扫描显微镜形貌照片；

具体实施方式

通过以下实施例对本发明实质技术内容作进一步详细阐述。

实施例 1

称取 0.8041 克 Y(NO₃)₃·6H₂O, 0.3504 克 Yb(NO₃)₃·6H₂O 和 0.0692 克 Er(NO₃)₃·6H₂O (Y/Yb/Er 摩尔比 70:25:5) 溶于 10 ml 去离子水中,混合溶液浓度为 0.3mol/l, 然后加入 1.2 克聚丙烯酸钠(分子量为 5100), 使其在混合溶液中百分比浓度为 10%, 搅拌使其充分溶解。用稀硝酸将 pH 值调为 4, 并持续搅拌 1h, 使生成稳定的白色络合物。然后加入 0.4445 克的氟化铵(氟离子和稀土离子比为结构式化学计量比), 搅拌待溶液形成近透明胶体状。然后转移到 20 ml 带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 将釜在 180℃烘箱中放置 4h。自然冷却后离心, 洗涤, 30℃真空干燥即得尺寸约为 10 nm 的球形纳米晶颗粒状 Yb³⁺, Er³⁺ 掺杂 NaYF₄ 上转换荧光纳米材料。参见图 1 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 2

称取 1.0913 克 Y(NO₃)₃·6H₂O, 0.0140 克 Yb(NO₃)₃·6H₂O 和 0.0552 克 Er(NO₃)₃·6H₂O (Y/Yb/Er 摩尔比 95:1:4) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.3mol/l, 然后加入 5 ml 浓度为 5%的马来酸丙烯酸共聚物钠盐(分子量为 50000, 百分比浓度为 1.5%), 用 0.5 mol/l 稀硝酸将 pH 值调为 3.5, 搅拌使其充分反应, 持续搅拌 1h。然后加入 25 ml 浓度为 0.96mol/l 的氟化钠溶液, 搅拌 4h 后, 转移到 60 ml 高压釜中, 在 140℃烘箱中放置 48h。自然冷却后离心, 洗涤, 80℃真空干燥即得平均尺寸为 400 nm 的球形粒子状 Yb³⁺, Er³⁺ 掺杂 NaYF₄

上转换荧光纳米材料。参见图 2 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 3

称取 0.2427 克 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0388 克 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0383 克 $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Y/Yb/Tm 摩尔比 80:10:10) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.1mol/l, 然后加入 10 ml 浓度为 3% 的马来酸丙烯酸共聚物钠盐(分子量为 50000, 百分比浓度为 1.5%), 搅拌使其充分反应。用稀盐酸将 pH 值调为 6, 持续搅拌 1h。然后加入 20 ml 浓度为 0.6mol/l 的氟化铵溶液, 搅拌至近透明后, 转移到 60 ml 高压釜中, 在 180℃ 烘箱中放置 24h。自然冷却后离心、洗涤、60℃ 干燥即得尺寸为 1 μm 的六角片状晶体 Yb^{3+} , Tm^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换荧光纳米材料。参见图 3 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 4

称取 0.5973 克 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1869 克 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0185 克 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Y/Yb/Tm 摩尔比 78:20:2) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.2mol/l, 然后加入 1 克聚丙烯酸钠(分子量为 5100, 百分比浓度为 8.5%), 搅拌使其充分反应。用稀硝酸将 pH 值调为 2, 持续搅拌 1h。然后加入 1.2ml 浓氢氟酸溶液 (40%), 搅拌至近透明后, 转移到 20 ml 高压釜中, 在 180℃ 烘箱中放置 10h。自然冷却后离心, 洗涤, 在 60℃ 干燥即得直径为 700nm、长为 1.5 μm 的六角棒状晶体 Yb^{3+} , Tm^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换荧光纳米材料。参见图 4 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 5

称取 0.0513 克 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0117 克 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0038 克 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Y/Yb/Er 摩尔比 84.5:15:0.5) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.02mol/l, 然后加入 0.0117 克氯化钠, 搅拌使其完全溶解。加入 1ml 浓度为 5% 的聚乙烯亚胺 (分子量为 25000, 在溶液中所占百分比浓度为 0.5%) 水溶液, 充分搅拌使其完全络合, 用稀盐酸调 pH 值调为 6。然后加入 0.0888 克氟化铵, 搅拌 2h 使其充分反应后, 转移到 20 ml 高压釜中, 在 200℃ 烘箱中放置 24h。自然冷却到室温后, 离心, 洗涤, 在 50℃ 干燥后即得直径为 400nm、长为 1.5 μm 的六角棒状晶体 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换荧光纳米材料。参见图 5 所示场

发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 6

称取 0.0243 克 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0019 克 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0019 克 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Y/Yb/Er 摩尔比 80:5:5) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.01mol/l。加入 2ml 浓度为 10% 的聚乙烯亚胺 (分子量为 25000, 在溶液中所占百分比浓度为 1.7%) 水溶液, 充分搅拌使其完全络合, 用稀盐酸调 pH 值调为 6。然后加入 0.0336 克氟化钠, 搅拌 2h 使其充分反应后, 转移到 20 ml 高压釜中, 在 180°C 烘箱中放置 2h。自然冷却到室温后, 离心水洗, 在 50°C 干燥后即得直径约为 120nm 的球形颗粒状 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换荧光纳米材料。参见图 6 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

实施例 7

称取 0.2359 克 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0327 克 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0065 克 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Y/Yb/Er 摩尔比 88:10:2) 溶于 10 ml 去离子水中, 混合溶液浓度为 0.075mol/l, 加入 0.06 克聚丙烯酸钠 (分子量为 5100, 百分比浓度为 0.5%), 搅拌使其充分络合。用稀硝酸将 pH 值调为 6, 然后加入 0.333 克氟化铵, 搅拌至近透明, 充分反应后, 转移到 20 ml 高压釜中, 在 180°C 烘箱中放置 72h。自然冷却到室温后, 离心洗涤, 在 50°C 干燥后即得尺寸约为 3 μm 的二十面体状 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换荧光纳米材料。参见图 6 所示场发射扫描显微镜形貌照片。

显而易见, 按本发明所述方法, 也可制备其它稀土掺杂的发光纳米晶。

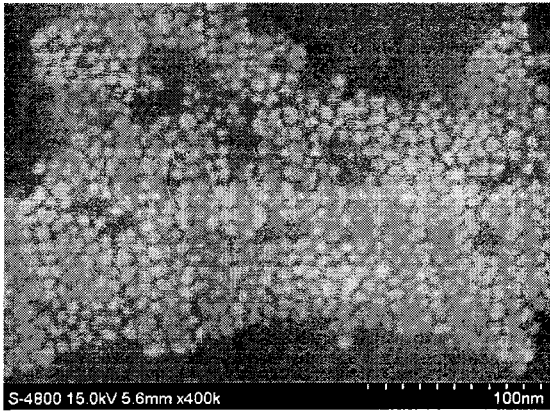


图 1

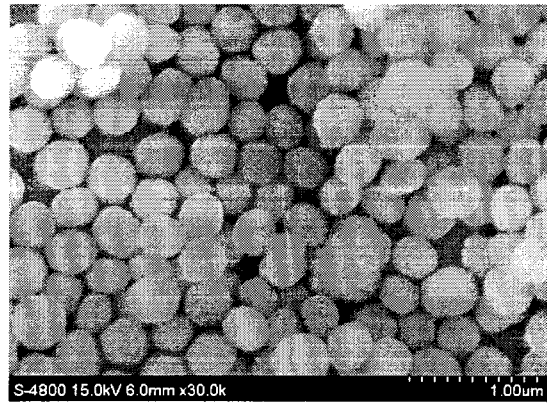


图 2

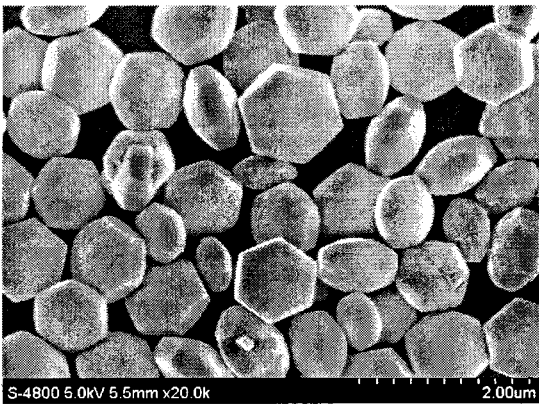


图 3

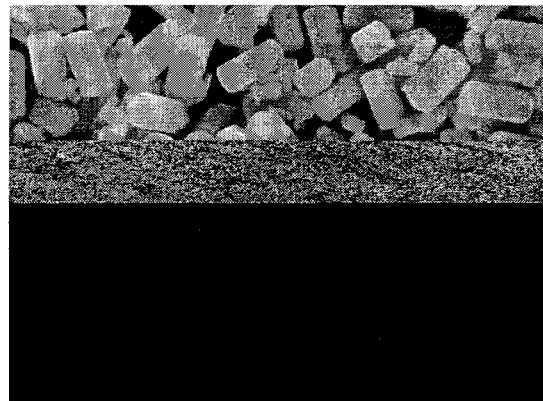


图 4

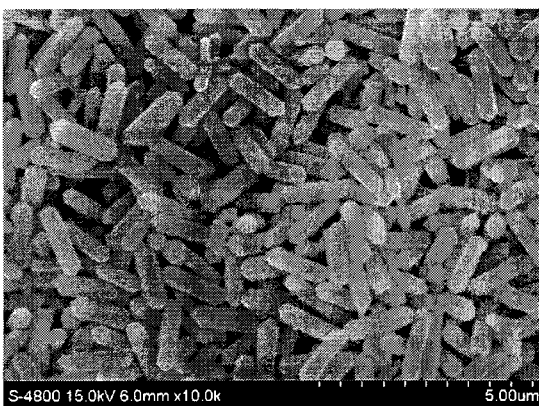


图 5

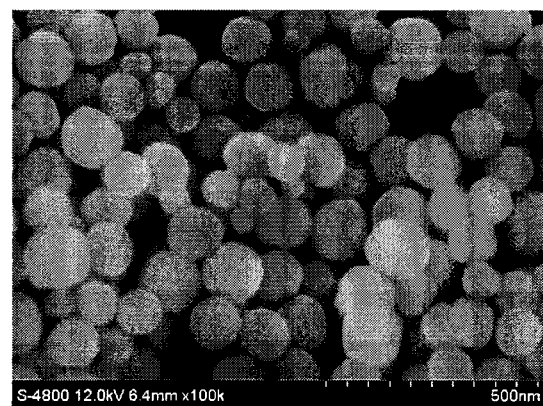


图 6

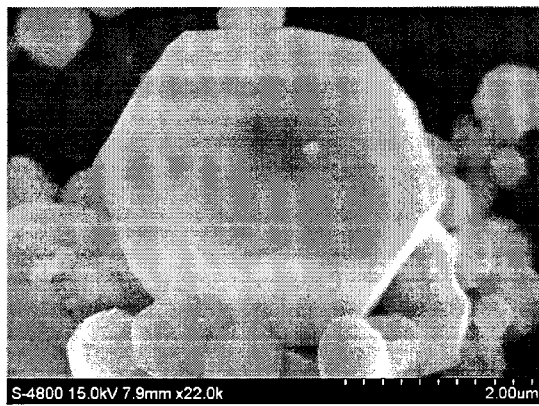


图 7