

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 29/12 (2006.01)

C30B 7/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066775.8

[43] 公开日 2009 年 10 月 7 日

[11] 公开号 CN 101550593A

[22] 申请日 2009.4.8

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

[21] 申请号 200910066775.8

代理人 赵炳仁

[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

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种改进的稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法，包括以下步骤：称取稀土硝酸盐 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 或者稀土氯化物 LnCl_3 ，加入去离子水配成浓度为 0.05 – 0.2mol/l 的混合储备溶液；将介孔分子筛粉末加入到上述溶液中，超声波处理、持续搅拌、过滤后沉淀物水洗、干燥；然后将得到的固体粉末加入到氟化钠或氟化铵水溶液中，搅拌使其充分反应；将反应混合物移入反应釜中在 100 ~ 180℃ 温度下水热处理 8 ~ 48 小时；将上述产物放入氢氟酸溶液中浸泡除去分子筛模板，水洗后真空干燥即得尺寸小于 10nm 的稀土掺杂氟化物上转换发光纳米晶。本方法所制备的上转换发光纳米晶不会团聚，可以获得均匀分散的球形粒子。

1. 一种稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法，其特征在于包括以下合成步骤：

- a. 按欲制备的稀土掺杂氟化物组分，称取稀土硝酸盐 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 或者稀土氯化物 LnCl_3 ，加入去离子水，配成浓度为 0.05-0.2mol/l 的混合储备溶液；
- b. 将介孔分子筛粉末加入到上述步骤 a 溶液中，所加分子筛在混合溶液中的质量百分比浓度为 0.5-3%，超声波处理 0.5~10 分钟，持续搅拌 24~48 小时后，使稀土离子充分进入到分子筛的孔道内，过滤后沉淀物水洗、干燥；
- c. 然后将上述步骤 b 得到的固体粉末加入到浓度为 0.2-0.8mol/l 氟化钠或氟化铵水溶液中，充分搅拌 2-24 小时，使其充分反应；
- d. 将步骤 c 反应混合物移入反应釜中在 100~180℃温度下进行水热处理 8~48 小时；
- e. 将上述步骤 d 水热处理后的产物，放入质量百分比浓度为 1-5%的氢氟酸溶液中浸泡，搅拌以除去分子筛模板；
- f. 将上述步骤 e 产物离心除去溶液、水洗后，真空干燥即得尺寸小于 10nm 的稀土掺杂氟化物上转换发光纳米晶。

2. 根据权利要求 1 所述的稀土掺杂的氟化物上转换纳米晶的制备方法，其特征在于，步骤 a 所述的混合溶液 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 或 LnCl_3 中的 Ln 为：(Y^{3+} 或 Gd^{3+} 或 La^{3+})与 Yb^{3+} 及(Er^{3+} 或 Tm^{3+} 或 Ho^{3+})的混合物， Ln^{3+} 离子摩尔比为 $(\text{Y}^{3+}\text{或}\text{Gd}^{3+}\text{或}\text{La}^{3+}) : \text{Yb}^{3+} : (\text{Er}^{3+}\text{或}\text{Tm}^{3+}\text{或}\text{Ho}^{3+}) = (70-95) : (1-25) : (0.5-10)$ 。

3.根据权利要求 1 所述的稀土掺杂的氟化物上转换纳米晶的制备方法，其特征在于，步骤 b 所述的介孔分子筛为孔径尺寸在 2-10 nm 的多孔二氧化硅类分子筛。

稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种改进的稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法。

背景技术

上转换发光是指用低能量的光激发能够获得高能量的光。它被广泛应用于近红外光检测，成像和激光器。近年来，上转换荧光材料由于其高检测灵敏度使其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。作为生物分子荧光标记材料，特别是当用于体内标记，由于代谢的需要，要求材料本身尺寸小，分布均匀，分散性好，且能溶于水。目前，大家普遍采用的稀土上转换发光纳米晶的合成方法有高温热溶剂合成、络合沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法、水热合成以及燃烧法等。高温热溶剂合成和燃烧法虽然能够获得尺寸约在 10-20 nm 的粒子，但是并不是水溶性的；络合沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法和水热合成则很难获得分散性好且尺寸约 10nm 的上转换发光粒子。因此，寻找一种能够制备尺寸小于 10nm、单分散和水溶性上转换纳米晶的方法具有积极的技术经济意义。

发明内容

本发明的目的是提出一种以分子筛为模板的稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法，以克服现有技术存在的上述缺点，获得尺寸小于 10nm 的氟化物上转换荧光纳米晶。

本发明稀土掺杂氟化物上转换纳米晶的制备方法，包括以下合成步骤：

- a. 按欲制备的稀土掺杂氟化物组分，称取稀土硝酸盐 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 或者稀土氯化物 LnCl_3 ，加入去离子水，配成浓度为 0.05-0.2mol/l 的混合储备溶液；
- b. 将介孔分子筛粉末加入到上述步骤 a 溶液中，所加分子筛在混合溶液中的浓度为 0.5-3%，超声波处理 0.5~10 分钟，持续搅拌 24~48 小时后，使稀土离子充分进入到分子筛的孔道内，过滤后沉淀物水洗、干燥；

- c. 然后将上述步骤 b 得到的固体粉末加入到浓度为 0.2-0.8mol/l 氟化钠或氟化铵水溶液中(所用氟化物的量是按照稀土氟化物化学结构式的化学计量比),充分搅拌 2-24 小时,使其充分反应;
- d. 将步骤 c 反应混合物移入反应釜中在 100~180℃温度下进行水热处理 8~48 小时;
- e. 将上述步骤 d 水热处理后的产物,放入质量百分比浓度为 1-5%的氢氟酸溶液中浸泡,搅拌以除去分子筛模板;
- f. 将上述步骤 e 产物离心除去溶液、水洗后,真空干燥即得尺寸小于 10nm 的稀土掺杂氟化物上转换发光纳米晶。

步骤 a 所述的混合溶液 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 或 LnCl_3 中的 Ln 为: (Y^{3+} 或 Gd^{3+} 或 La^{3+}) 与 Yb^{3+} 及 (Er^{3+} 或 Tm^{3+} 或 Ho^{3+}) 的混合物, Ln^{3+} 离子摩尔比为 $(\text{Y}^{3+}\text{或 } \text{Gd}^{3+}\text{或 } \text{La}^{3+}) : \text{Yb}^{3+} : (\text{Er}^{3+}\text{或 } \text{Tm}^{3+}\text{或 } \text{Ho}^{3+}) = (70\text{-}95) : (1\text{-}25) : (0.5\text{-}10)$ 。

步骤 b 所述的介孔分子筛为孔径尺寸在 2-10 nm 的多孔二氧化硅类分子筛。如市场上均可购得的 FSM-16, MCM-41, SBA-15 分子筛等。

本发明与现有技术相比具有以下优点: 介孔分子筛作为模板, 所制备的上转换发光纳米晶不会团聚, 可以获得均匀分散的球形粒子; 由于孔道尺寸的限制, 粒子尺寸可以严格控制在 10nm 以下; 由于在水溶液中反应, 所合成的粒子易溶于水, 不用进行相转移即可满足生物应用的需要。

具体实施方式

结合以下实施例对本发明方法作进一步具体描述。

实施例 1

将 0.3 克 SBA-15 浸入到 10 毫升 0.2mol/l 的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$, 摩尔比 $\text{Y/Yb/Er}=70:25:5$) 水溶液中, 超声波处理 30 秒, 室温混合溶液持续搅拌 24h, 取出过滤, 水洗, 干燥。然后将其加入到 10 毫升 0.8mol/l 的 NaF 水溶液中, 继续搅拌 24h, 然后将其转移到 20 毫升的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 140℃水热处理 48h, 将产物取出过滤, 水洗, 然后将其加入到 10 毫升 5%的氢氟酸溶液中, 搅拌 2 天, 离心, 水洗, 真空 80℃

干燥即得 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂 NaYF_4 纳米晶。

实施例 2

将 0.1 克 SBA-15 浸入到 10 毫升 0.1mol/l 的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln}= \text{La}, \text{Yb}, \text{Tm}$, 摩尔比 $\text{La/Yb}/\text{Tm} = 95:1:4$) 水溶液中, 超声波辐照 5 分钟, 混合溶液持续搅拌 24h, 取出过滤, 水洗, 干燥。然后将其加入到 10 毫升 0.4mol/l 的 NH_4F 水溶液中, 搅拌 2h, 然后将其转移到 20 毫升的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 160°C 水热处理 24h, 取出过滤, 水洗后, 将其加入到 10 毫升 4% 的氢氟酸溶液中, 搅拌 3 天, 离心, 水洗, 真空 60°C 干燥即得 Yb^{3+} , Tm^{3+} 掺杂 LaF_3 纳米晶。

实施例 3

将 0.2 克 FSM-16 浸入到 10 毫升 0.1mol/l 的 LnCl_3 ($\text{Ln}= \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$, 摩尔比 $\text{Y/Yb/Er}=70:20:10$) 水溶液中, 超声波辐照 30 秒, 室温混合溶液持续搅拌 24h, 取出过滤, 水洗, 干燥。然后将其加入到 10 毫升 0.4mol/l 的 NH_4F 水溶液中, 搅拌 2h, 然后将其转移到 20 毫升的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 100°C 水热处理 48h, 取出过滤, 水洗后, 将其加入到 10 毫升 2% 的氢氟酸溶液中, 搅拌 3 天, 离心, 水洗, 真空 40°C 干燥即得 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂 YF_3 纳米晶。

实施例 4

将 0.5 克 MCM-41 浸入到 25 毫升 0.2mol/l 的 LnCl_3 ($\text{Ln}= \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Tm}$, 摩尔比 $\text{Gd/Yb/Tm}=79.5:20:0.5$) 水溶液中, 超声波辐照 3 分钟, 室温混合溶液持续搅拌 24h, 取出过滤, 水洗, 干燥。然后将其加入到 25 毫升 0.8mol/l 的 NaF 水溶液中, 持续搅拌 24h, 然后转移到 50 毫升的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 180°C 水热处理 48h, 取出过滤, 水洗后, 将其加入到 10 毫升 4% 的氢氟酸溶液中, 搅拌 3 天, 离心, 水洗, 真空 80°C 干燥即得 Yb^{3+} , Tm^{3+} 掺杂 NaGdF_4 纳米晶。

实施例 5

将 0.05 克 MCM-41 浸入到 10 毫升 0.05mol/l 的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln}= \text{Y}, \text{Yb}, \text{Ho}$, 摩尔比 $\text{Y/Yb/Ho}=75:20:5$) 水溶液中, 超声波辐照 3 分钟, 室温混合溶液持续搅拌 24h, 取出过滤,

水洗，干燥。然后将其加入到 10 毫升 0.2mol/l 的 NaF 水溶液中，持续搅拌 24h，然后转移到 20 毫升的聚四氟乙烯内衬的反应釜中，180℃水热处理 48h，取出过滤，水洗后，将其加入到 10 毫升 1% 的氢氟酸溶液中，搅拌 1 天，离心，水洗，真空 30℃干燥即得 Yb³⁺, Ho³⁺掺杂 NaYF₄ 纳米晶。

从以上实施例可看出，若制备 NaGdF₄ 或 NaYF₄ 时，在步骤 c 中则需使用氟化钠水溶液；若制备 La F₃ 或 YF₃ 时，在步骤 c 中则使用氟化铵水溶液。

按本发明所述方法，可制备其它稀土离子掺杂的氟化物发光纳米晶。