



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268259 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110157998. 2

(22) 申请日 2011. 06. 14

(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 刘晓敏 孔祥贵 涂浪平 张友林  
曾庆辉

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C09K 11/85 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

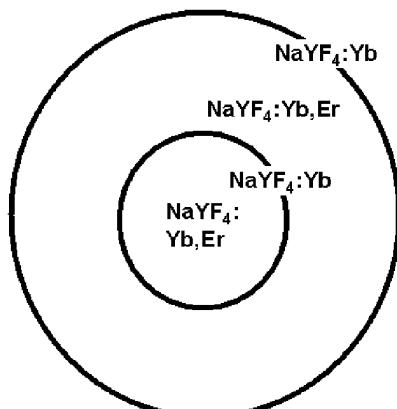
发光中心分区域掺杂稀土上转换荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料及其制备方法，涉及发光材料结构设计及其制备技术领域。为解决稀土上转换荧光材料发光中心的掺杂数量少，发光效率低的问题，现有此类材料是以  $\text{NaYF}_4$  为基质，掺杂稀土敏化离子、稀土发光离子，具有核 / 壳结构和纳米晶微观形态，在所述核 / 壳结构外还包覆一层发光壳层，最外层为敏化壳层。本发明所述稀土上转换荧光材料的制备方法为：在三氟醋酸盐热分解法完成之后，向制得的发光核 / 壳结构纳米粒子胶体溶液中再次加入发光壳层前驱物，经升温反应，形成发光壳层；将上步骤得到的产物降温后加入敏化壳前驱物层，经升温反应，在发光壳层外部形成敏化壳层，形成发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材

A 料。

CN 102268259



1. 发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料，以  $\text{NaYF}_4$  为基质，掺杂稀土敏化离子、稀土发光离子，具有核 / 壳结构和纳米晶微观形态，其特征在于，在所述核 / 壳结构外还包覆一层发光壳层，最外层为敏化壳层。

2. 根据权利要求 1 所述发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料，其特征在于，所述最外层敏化壳层所掺杂的稀土敏化离子为  $\text{Yb}^{3+}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料，其特征在于，所述发光壳层掺杂的稀土发光离子为  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  或  $\text{Ho}^{3+}$ 。

4. 发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料的制备方法，包括三氟醋酸盐热分解法，其特征在于，在三氟醋酸盐热分解法完成之后还包括如下步骤：

(1) 在发光核 / 壳结构纳米粒子胶体溶液中再次加入发光壳层前驱物，经升温反应，形成发光壳层；

(2) 将步骤 (1) 得到的产物降温后加入敏化壳前驱物层，经升温反应，在发光壳层外部形成敏化壳层，形成立光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料。

5. 根据权利要求 4 所述的发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料的制备方法，其特征在于，步骤 (1)、步骤 (2) 所述的升温反应的反应温度为  $300^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的一种发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 所述降温的温度为  $150^\circ\text{C}$ 。

## 发光中心分区域掺杂稀土上转换荧光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光中心分区域掺杂稀土上转换荧光材料及其制备方法，属于发光材料结构设计及其制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 荧光标记是将荧光基团共价连接到蛋白、核酸等分子上的过程。此种技术在多种检测系统用来实现灵敏和定量的检测。目前用作发光标记物主要有三类材料：有机荧光材料、半导体量子点及稀土上转换荧光材料。其中，稀土上转换荧光材料是一种通过镧系掺杂将近红外光转化成可见光的荧光材料。相对于有机荧光材料和半导体量子点而言，稀土上转换荧光材料作为新一代生物发光标记物，其毒性小、化学稳定性高，并且由于稀土离子具有特殊的电子能级结构和4f电子的屏蔽效应，因而，其发射光子具有较高的光学稳定性、窄的光谱线和长能级寿命等特点。

[0003] 在近红外光子（如980nm）激发下，在不同制备条件下，稀土离子掺杂的 $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 构成具有纳米晶微观形态的稀土上转换荧光材料，能够在多光子吸收过程中将用于激发的低能量近红外光子（如980nm）上转换为波长分别为360nm( $\text{Tm}^{3+}$ )、370nm( $\text{Er}^{3+}$ )、410nm( $\text{Er}^{3+}$ )的近紫外UVA1光子、450nm( $\text{Tm}^{3+}$ )、470( $\text{Tm}^{3+}$ )、550nm( $\text{Er}^{3+}$ )蓝绿光子、650nm( $\text{Er}^{3+}$ )红光光子和800nm( $\text{Tm}^{3+}$ )近红外高能量发射光子，实现用入射的低能光子激发获得高能发射光子的光子上转换过程。

[0004] 截止到目前，敏化离子 $\text{Yb}^{3+}$ 和发光中心离子 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 或 $\text{Ho}^{3+}$ 共掺的 $\text{NaYF}_4$ 在所有类别的稀土上转换荧光材料中发光效率最高，较为典型的方案是以六方相的 $\text{NaYF}_4$ 为基质材料，掺杂20% $\text{Yb}^{3+}$ ，2% $\text{Er}^{3+}$ 。现有技术已经合成出具有核/壳结构、具有纳米晶微观形态的稀土上转换荧光材料，其结构为在 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 发光核外层包覆一层 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 敏化壳，形成 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 发光核壳。但是，这种稀土上转换荧光材料的发光效率只有0.003%~0.3%，在很大程度上限制了它作为生物发光标记物的应用。

[0005] 现有技术采用三氟醋酸盐热分解法制备稀土上转换荧光材料，以 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ (~20%)，Er体系为例，其制备方法如下：首先将含Y化合物、含Yb化合物、含Er化合物按一定比例混合后溶于油胺中，经升温反应，形成 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 发光核产物；其次在得到的产物中加入掺杂20% $\text{Yb}^{3+}$ 的敏化壳层前驱物 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ，经升温反应，形成 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 发光核壳。

[0006] 就上述制备方法而言，到目前为止，对于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ (~20%)，Er体系大家公认发光中心 $\text{Er}^{3+}$ 的最大掺杂浓度只能达到2mol%，继续提高的话，受交叉弛豫和浓度淬灭的影响，导致整个稀土上转换荧光材料的发光强度反而下降。发光中心的掺杂数量难以提高，是制约稀土上转换荧光材料发光效率进一步提高的瓶颈所在。因此，稀土上转换荧光材料发光中心的掺杂数量少、发光效率低的问题的解决，将会有效推动稀土上转换荧光材料在生物领域的应用，解决该材料作为生物发光标记物所面临的实用化难的问题，对于提升我国在生物医学研究领域的竞争力，促进人类健康和社会进步具有重要的科学意义。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于解决上转换荧光材料发光中心的掺杂数量少、发光效率低的问题,为此,我们提出一种发光中心分区域掺杂稀土上转换荧光材料及其制备方法。

[0008] 发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料,以  $\text{NaYF}_4$  为基质,掺杂稀土敏化离子、稀土发光离子,具有核 / 壳结构和纳米晶微观形态,其特征在于,在所述核 / 壳结构外还包覆一层发光壳层,最外层为敏化壳层。

[0009] 发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料的制备方法,包括三氟醋酸盐热分解法,其特征在于,在三氟醋酸盐热分解法完成之后还包括如下步骤:

[0010] (1) 在发光核 / 壳结构纳米粒子胶体溶液中再次加入发光壳层前驱物,经升温反应,形成发光壳层;

[0011] (2) 将步骤(1)得到的产物降温后加入敏化壳前驱物层,经升温反应,在发光壳层外部形成敏化壳层,形成发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料。

[0012] 本发明的原理:本发明以影响上转换发光效率的两个主要因素(交叉弛豫和浓度淬灭)为切入点,结合核壳包覆以及活化壳层增强敏化剂能量传递的优点,创新性的提出利用发光中心分区域掺杂的结构,解决当前普遍采用的发光中心均匀掺杂时由于离子间距离太近而引起的交叉弛豫和浓度淬灭问题,制备出一种具有发光中心分区域掺杂并包覆有敏化壳层的核壳结构的稀土上转换荧光材料。

[0013] 本发明的有益效果:本发明所述的一种发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料具有以下优点:

[0014] (1) 位于中间的仅含  $\text{Yb}^{3+}$  离子的敏化壳层可以将能量有效的传递给内外两个发光壳层,提高敏化壳层的利用率以增强发光。

[0015] (2) 位于中间的敏化壳层将发光层间隔成内外两个区域,能够有效的阻断发光壳层中发光离子间的能量传递,进而提高掺杂阈值以增强发光。

[0016] (3) 最外的敏化壳层不仅能够传递能量给发光壳层,同时还能有效的避免表面配体及溶剂对发光的影响以增强发光。

[0017] (4) 发光中心  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  的掺杂浓度由原来的最多 2% 提高至 5%。

[0018] (5) 有效地增强了掺杂稀土离子共协上转换发光材料体系的发光效率。

[0019] (6) 所得的材料粒度可达到纳米级,最小可达到 25 纳米,粒径小且分布均匀。

[0020] (7) 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%。

[0021] 本发明所述的发光中心分区域掺杂的上转换荧光材料的制备方法,利用掺杂有敏化剂离子的同质壳层作为阻隔层,可以在避免表面缺陷和有机配体的高频振动的同时,将敏化层吸收的能量传递给内外两个发光壳层,有效地提高了敏化壳层的利用效率。更重要的是通过阻隔发光中心间的距离,能够部分减少发光中心离子能级间能量传递的通道,将被激发到泵浦能级及上转换跃迁能级上的电子都能产生对上转换有用的跃迁,以达到提高发光中心离子的掺杂浓度及实现增强上转换发光效率的目的。

## 附图说明

[0022] 图 1 为现有技术制备的具有核 / 壳结构的上转换荧光材料纳米晶的结构示意图。

[0023] 图 2 为由本发明所述的发光中心分区域掺杂的上转换荧光材料的制备方法得到的纳米晶的结构示意图。

[0024] 图 3 为本发明具体实施方式二所制得的上转换荧光材料纳米晶的扫描电镜图, 平均粒径为 25 纳米。

[0025] 图 4 为本发明具体实施方式三所制得的上转换荧光材料纳米晶的扫描电镜图, 平均粒径为 25 纳米。

[0026] 图 5 为本发明具体实施方式四所制得的上转换荧光材料纳米晶的扫描电镜图, 平均粒径为 25 纳米。

## 具体实施方式

[0027] 具体实施方式一:本发明之一种发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料具体方案如下,以  $\text{NaYF}_4$  为基质,掺杂稀土敏化离子、稀土发光离子,具有核 / 壳结构和纳米晶微观形态,其特征在于,在所述核 / 壳结构外还包覆一层发光壳层,最外层为敏化壳层。

[0028] 所述最外层敏化壳层所掺杂的稀土敏化离子为  $\text{Yb}^{3+}$ 。

[0029] 所述所述发光壳层掺杂的稀土发光离子为  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  或  $\text{Ho}^{3+}$ 。

[0030] 以  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  为例,此种稀土上转换荧光材料的稀土敏化离子和最外层为敏化壳所掺杂的离子为  $\text{Yb}^{3+}$ ;此种稀土上转换荧光材料的稀土发光离子和核 / 壳结构外所具有一层发光壳所掺杂的离子为  $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  或  $\text{Ho}^{3+}$ 。

[0031] 本发明之一种发光中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料的制备方法具体方案如下,以制备  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  为例:

[0032] (1) 以三氟醋酸盐热分解法制得  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ , 在发光核壳结构纳米粒子胶体溶液  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)$  中再次加入发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)$ , 经升温反应,形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)/\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)$ ;

[0033] (2) 将步骤(1)得到的产物降温后加入敏化壳层  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)$  前驱物,经升温反应,在发光壳层外部形成敏化壳层,形成功能化中心分区域掺杂的稀土上转换荧光材料。

[0034] 步骤(1)、步骤(2)所述的升温反应,反应温度为  $300^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 。

[0035] 步骤(2)所述降温的温度为  $150^{\circ}\text{C}$ 。

[0036] 具体实施方式二:发光中心浓度为 2%

[0037] (1) 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)$  的制备:

[0038] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0.113 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.011g 克  $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中,  $100^{\circ}\text{C}$  搅拌 30 分钟。

[0039] (2) 敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)$  的制备:

[0040] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.126 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中,  $100^{\circ}\text{C}$  搅拌 30 分钟。

[0041] (3) 在三颈烧瓶中加入 5ml 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)$  溶液,在氩气保护状态下,逐步升温到  $320^{\circ}\text{C}$ , 升温速率约为  $10^{\circ}\text{C} / \text{分}$ , 搅拌并保持反应 60 分钟,形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}(2\%)$ ,  $\text{Yb}^{3+}(20\%)$  发光核。

[0042] (4) 将上述核溶液降温至  $150^{\circ}\text{C}$ , 逐滴滴入敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}(20\%)$  溶液

2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:, Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核壳结构纳米粒子胶体溶液。

[0043] (5) 将步骤(4)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%, )Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(20%)。

[0044] (6) 将步骤(5)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光中心分区域掺杂的核壳结构。

[0045] (7) 离心分离, 并用环己烷超声洗涤, 得产物。

[0046] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式二的区别之处在于, 本实施方式为发光中心浓度为 3%

[0047] 结合图 3 说明本实施方式

[0048] (1) 发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%, )Yb<sup>3+</sup>(20%) 的制备:

[0049] 将 0.272 克 CF<sub>3</sub>COONa, 0.376 克 Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, 0.113 克 Yb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 和 0.017g 克 Er(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 溶解于 10ml 的油胺中, 100℃搅拌 30 分钟。

[0050] (2) 敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 的制备:

[0051] 将 0.272 克 CF<sub>3</sub>COONa, 0.376 克 Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 和 0.126 克 Yb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 溶解于 10ml 的油胺中, 100℃搅拌 30 分钟。

[0052] (3) 在三颈烧瓶中加入取 5ml 发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%, )Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 60 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核。

[0053] (4) 将上述核溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核壳结构纳米粒子胶体溶液。

[0054] (5) 将步骤(4)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(2%, )Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%)。

[0055] (6) 将步骤(5)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(3%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光中心分区域掺杂的核壳结构。

[0056] (7) 离心分离, 并用环己烷超声洗涤, 得产物。

[0057] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式三的区别之处在于，本实施方式为发光中心浓度为 5%

[0058] 结合图 4 说明本实施方式

[0059] (1) 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%，)  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 的制备：

[0060] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0.113 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.027g 克  $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0061] (2) 敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 的制备：

[0062] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.126 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0063] (3) 在三颈烧瓶中加入取 5ml 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2%，)  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 60 分钟, 形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 发光核。

[0064] (4) 将上述核溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml / 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 发光核壳结构纳米粒子胶体溶液。

[0065] (5) 将步骤(4)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (2%，)  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml / 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%)。

[0066] (6) 将步骤(5)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml / 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (5%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) /  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 发光中心分区域掺杂的核壳结构。

[0067] (7) 离心分离, 并用环己烷超声洗涤, 得产物。

[0068] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式四的区别之处在于，本实施方式为发光中心浓度为 7%

[0069] 结合图 5 说明本实施方式

[0070] (1) 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (7%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 的制备：

[0071] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 0.113 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.038g 克  $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0072] (2) 敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 的制备：

[0073] 将 0.272 克  $\text{CF}_3\text{COONa}$ , 0.376 克  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  和 0.126 克  $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0074] (3) 在三颈烧瓶中加入取 5ml 发光壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (7%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 60 分钟, 形成  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (7%) ,  $\text{Yb}^{3+}$ (20%) 发光核。

[0075] (4) 将上述核溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%) 溶液

2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:, Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核壳结构纳米粒子胶体溶液。

[0076] (5) 将步骤(4)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%)。

[0077] (6) 将步骤(5)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(7%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光中心分区域掺杂的核壳结构。

[0078] (7) 离心分离, 并用环己烷超声洗涤, 得产物。

[0079] 具体实施方式六: 本实施方式与具体实施方式五的区别之处在于, 本实施方式为发光中心浓度为 10%:

[0080] (1) 发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 的制备:

[0081] 将 0.272 克 CF<sub>3</sub>COONa, 0.376 克 Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, 0.113 克 Yb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 和 0.055g 克 Er(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0082] (2) 敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 的制备:

[0083] 将 0.272 克 CF<sub>3</sub>COONa, 0.376 克 Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 和 0.126 克 Yb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 溶解于 10ml 的油胺中, 100℃ 搅拌 30 分钟。

[0084] (3) 在三颈烧瓶中加入取 5ml 发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 60 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核。

[0085] (4) 将上述核溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光核壳结构纳米粒子胶体溶液。

[0086] (5) 将步骤(4)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入发光壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%)。

[0087] (6) 将步骤(5)得到的溶液降温至 150℃, 逐滴滴入敏化壳层前驱物 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 溶液 2ml, 滴加速率约为 0.5ml/ 分, 在氩气保护状态下, 逐步升温到 320℃, 升温速率约为 10℃ / 分, 搅拌并保持反应 30 分钟, 形成 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>(10%), Yb<sup>3+</sup>(20%) /NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>(20%) 发光中心分区域掺杂的核壳结构。

[0088] (7) 离心分离, 并用环己烷超声洗涤, 得产物。

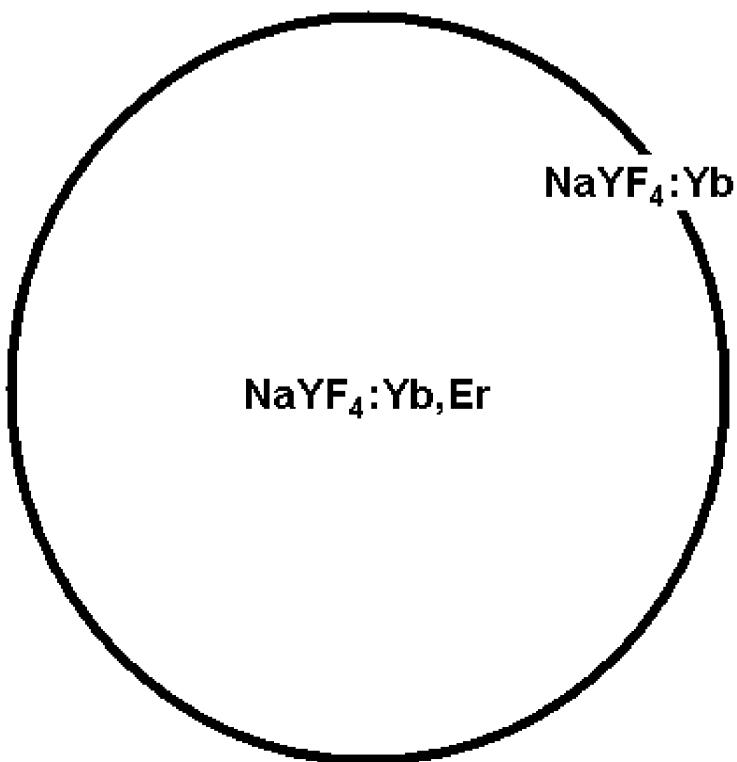


图 1

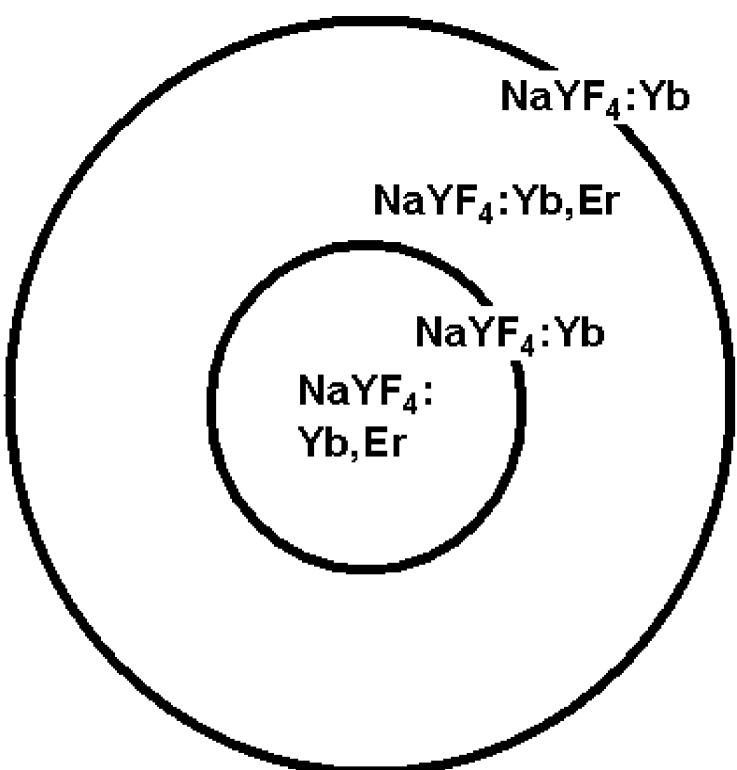


图 2

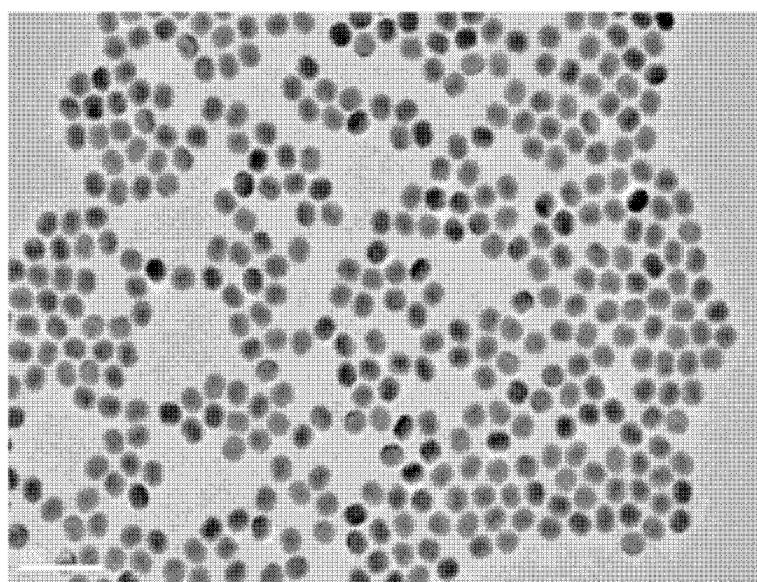


图 3

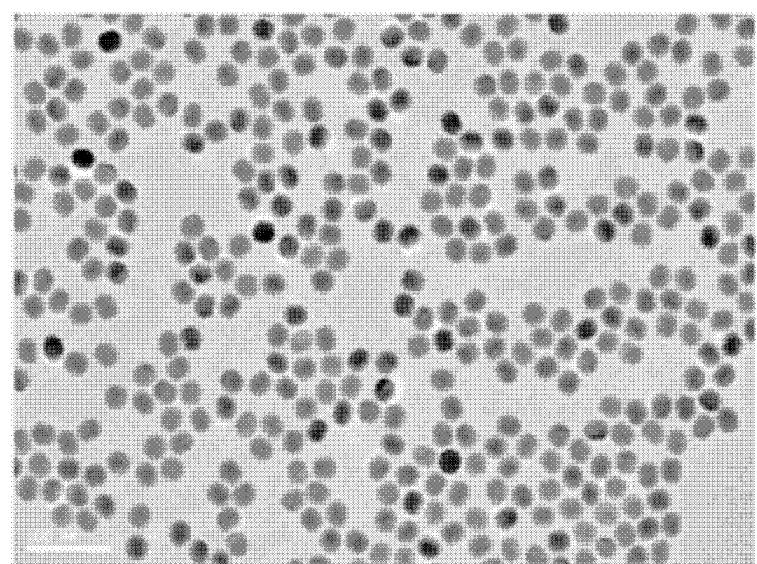


图 4

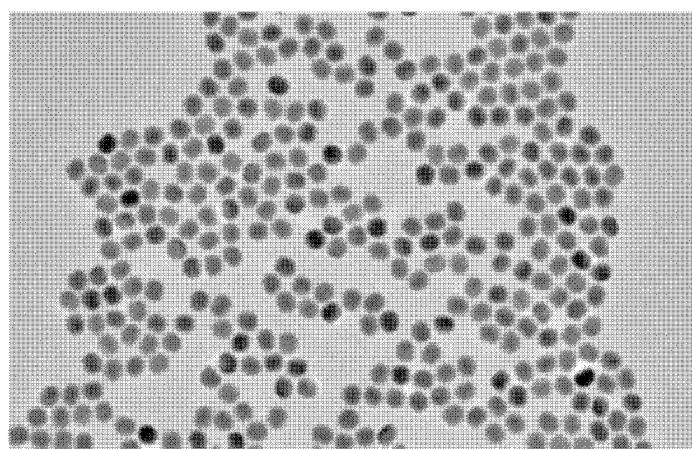


图 5