



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02116679. X

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157462C

[22] 申请日 2002.4.15 [21] 申请号 02116679. X

[71] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市 100084-82 信箱

共同专利权人 北京博奥生物芯片有限责任公司

[72] 发明人 衣光舜 孙宝全 陈德朴 周玉祥

程 京

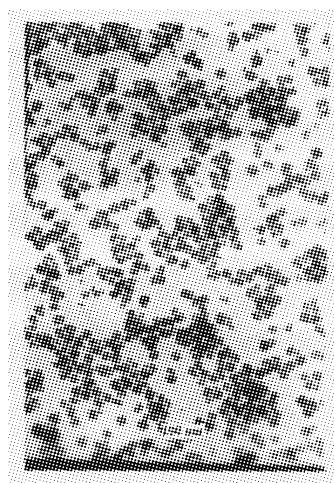
审查员 沈 琰

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种制备纳米级氟化物基质上转换
荧光材料的方法

[57] 摘要

一种制备纳米级氟化物基质上转换荧光材料的方法,属于纳米荧光材料制备工艺。该方法将氧化钪(氧化镧或氧化钕)、氧化铕、氧化铒(氧化铈或氧化钬)溶于酸中配成溶液,其稀土离子的摩尔比为钪离子(镧离子或钕离子):铕离子:铒离子(铈离子或钬离子)=70-90:0-29:0.001-15。在该溶液中加入一定量的氨羧类络合剂,之后加入到可溶性氟化物溶液中,经离心、干燥制得前驱体;经高温煅烧后即可制得。该材料是以氟化钪(氟化镧或氟化钕)为基质,掺杂有氟化铕、氟化铒(氟化铈或氟化钬)。制备出的纳米级上转换荧光材料,粒度小且均匀,可控制在37~166纳米,煅烧温度低,发光强度大,可满足生物分子荧光标记材料的需要。



1. 一种制备纳米级氟化物基质上转换荧光材料的方法，该方法包括以下步骤：

(1) 分别将氧化钪、氧化镧、氧化钇、氧化铈、氧化铟、氧化铪、氧化铌、氧化钽溶于盐酸或硝酸中，挥发干，除掉剩余的盐酸或硝酸，加入一定量的去离子水，配成溶液备用，按比例取所述溶液，使溶液中稀土离子摩尔比满足镧离子：钪离子或钇离子：铈离子：铟离子：铪离子或钽离子=70—90：0—29：0.001—15；

(2) 在步骤(1)中的溶液中，加入0—1倍于溶液中总稀土离子摩尔量的氨羧类络合剂；

(3) 配制水溶性的氟化物水溶液，在温度为0—100℃的条件下，加入0—1倍于步骤(1)溶液中总稀土离子摩尔量的氨羧类络合剂，快速搅拌下，将步骤(2)中溶液注入，生成沉淀；

(4) 分离沉淀物并用水洗涤，干燥，制成前驱体；

(5) 将前驱体在300—450℃条件下煅烧1—10小时，即得纳米级上转换荧光材料。

2. 按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于上述步骤(1)中配置的溶液可直接用该步骤中所述稀土的可溶盐配制。

3. 权利要求1所述的制备方法，其特征在于：上述步骤(2)、(3)所述氨羧类络合剂为乙二胺四乙酸及其钠盐、二乙三胺五乙酸及其钠盐、羟乙基乙二胺三乙酸及其钠盐、1,2-二胺基环己烷四乙酸及其钠盐、乙二醇二乙醚二胺四乙酸及其钠盐、三乙基四胺六乙酸及其钠盐中的任何一种。

4. 按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于：上述步骤(3)中的水溶性氟化物包括氟化钠，氟化钾，氟化铵，氢氟酸。

一种制备纳米级氟化物基质上转换荧光材料的方法

技术领域

本发明属于纳米荧光材料及其制备工艺，特别涉及一种以氟化物为基质的稀土离子掺杂的纳米上转换荧光材料及其制备方法。

背景技术

上转换荧光材料是一种在红外光激发下能发出可见光的发光材料。镱、铒共掺杂的氟化物是一种效率很高的上转换荧光材料，该类材料在 946-970nm 红外线激发下发出很强的绿色荧光和相对较弱的红色荧光（余宪恩，实用发光材料与光致发光机理，中国轻工业出版社，1997，北京）。

上转换荧光材料由于其特殊的性质，可用于制备发光二极管、固体基质可见光激光器、高灵敏度的生物分子荧光标记材料等(Zarling, et al., US patent 5674698, 1997)。

作为生物分子荧光标记材料，需要材料本身颗粒小且均匀，发光强度大，在水溶液中稳定。因此非纳米的上转换荧光材料很难满足高灵敏度的生物分子荧光标记材料的要求。本申请人曾提出过一种制备纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料的制备方法（专利申请号：CN01134861.5），利用该方法，可以制备出粒径为 50-60 纳米的钼酸盐基质的上转换荧光纳米材料，方法简单，发光效率较高。其不足之处在于，可控的粒径范围小（50-60 纳米），需煅烧的温度高。

发明内容

本发明的目的是提出一种纳米级氟化物基质上转换荧光材料及其制备方法，该方法可在较低的煅烧的温度下制得纳米级上转换荧光材料，使其不仅粒度小且均匀，发光强度大，而且可控性好，可以满足作为生物分子荧光标记材料的需要。

本发明的目的是通过如下技术方案实现的：一种制备纳米级氟化物基质上转换荧光材料的方法，该方法包括以下步骤：

(1) 将氧化镧、氧化钇、氧化钆、氧化镱、氧化铒、氧化铥、氧化钪，溶于盐酸或硝酸中，挥发干，除掉剩余的盐酸或硝酸，加入一定量的去离子水，配成储备溶液。按比例取上述溶液，使溶液中稀土离子摩尔比为钇离子、镧离子或钆离子：镱离子：铒离子、铥离子或钪离子=70-90：0-29：0.001-15；

(2) 在步骤（1）所制备的溶液中，加入 0-1 倍于溶液中总稀土离子摩尔量的氨羧类络合剂；

(3) 配制可溶性氟化物的水溶液，加入 0-1 倍于步骤（1）溶液中总稀土离子摩尔量的氨羧类络合剂，控制温度为 0-100℃，快速搅拌下，将步骤（2）中所述溶液注入，生成沉淀；

(4) 离心分离、沉淀并用水洗涤，干燥，制成前驱体；

(5)将前驱体放入高温炉中，在 300—450℃ 煅烧 1—10 小时，即得纳米级上转换荧光材料。

在上述步骤(1)中配置的溶液可以直接用该步骤中所述稀土的可溶盐(包括稀土氯化物，硝酸盐)配制。

步骤(2)、(3)中所用的氨羧类络合剂为乙二胺四乙酸(EDTA)及其钠盐、二乙三胺五乙酸(DTPA)及其钠盐、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)及其钠盐、1, 2-二胺基环己烷四乙酸(DCTA)及其钠盐、乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)及其钠盐、三乙基四胺六乙酸(TTHA)及其钠盐中的任何一种。

在步骤(2)中，若氨羧类络合剂：总稀土离子摩尔量大于 1 时，溶液中有时会出现沉淀现象，故超出 1 倍的氨羧类络合剂可在步骤(3)中加入。

本发明中所用的水溶性的氟化物包括氟化钠、氟化钾、氟化铵、氢氟酸。

利用该方法制备上转换荧光材料，具有以下优点：

- (1)制得的材料粒度可以达到纳米级，最小可达到 37 纳米，粒径小且均匀；
- (2)通过控制氨羧络合剂的掺杂量，粒径可在 37-166 纳米范围内任意可调。
- (3)发光强度大。氟化物基质的上转换荧光材料，其荧光强度是钼酸盐基质荧光材料 4 倍；
- (4)煅烧温度低，最高温度只有 450℃，工艺成本低；
- (5)方法重复性高，重复两次实验制得的纳米颗粒，粒径尺寸变化率不超过 5%。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 所制得的氟化物基质的上转换荧光材料的透射电镜图，粒径为 37 纳米。

图 2 为本发明实施例 2 所制得的氟化物基质的上转换荧光材料的透射电镜图，粒径为 43 纳米。

图 3 为本发明实施例 3 所制得的氟化物基质的上转换荧光材料的透射电镜图，材料粒径为 77 纳米。

图 4 为本发明实施例 4 所制得的氟化物基质的上转换荧光材料的透射电镜图，材料粒径为 96 纳米。

图 5 为本发明实施例 5 所制得的氟化物基质的上转换荧光材料的透射电镜图，材料粒径为 166 纳米。

图 6 为本发明实施例 1 制备的镱、铒共掺杂的氟化钇($\text{YF}_3:\text{Yb}, \text{Er}$)纳米上转换荧光材料的上转换荧光光谱图。

具体实施方式

所需材料来源：稀土氧化物购于北京有色金属研究总院，其它试剂购自北京化工厂。

实施例 1：

(1)称取氧化钪 11.2905 克,加入足量的盐酸(或硝酸),加热溶解并蒸干。加入 500 毫升去离子水溶解,此时溶液中钪离子的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,作为储备液长期保存。同上,分别称取氧化钪 18.125 克、氧化镧 16.3 克、氧化铈 19.7 克、氧化铪 19.1 克、氧化铥 19.3 克、氧化钬 18.9 克,各配成 500 毫升 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备溶液。按比例取钪离子溶液 16 毫升,铈离子溶液 3.4 毫升,铪离子溶液 0.6 毫升,置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钪离子:铈离子:铪离子=80:17:3;

(2)在上述产物中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐溶液 20 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化钠,加入 60 毫升去离子水,配成水溶液。在室温下,快速搅拌,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离、沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中,在 400°C 煅烧 3 小时,即得纳米级上转换荧光材料,粒子平均粒径为 37 纳米。

实施例 2:

(1)按比例取钪离子溶液 17.4 毫升,铈离子溶液 2.6 毫升,铥离子溶液 0.02 毫升,置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钪离子:铈离子:铥离子=87:13:0.1;

(2)在上述产物中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐溶液 15 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化钠,加入 65 毫升去离子水,配成水溶液。在室温,快速搅拌下,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中,在 400°C 煅烧 4 小时,即得纳米级上转换荧光材料,粒子平均粒径为 43 纳米。

实施例 3:

(1)按比例取钪离子溶液 16 毫升,铈离子溶液 3.86 毫升,钬离子溶液 0.04 毫升,置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钪离子:铈离子:钬离子=80:19.8:0.2;

(2)在上述产物中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 钠盐 10 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化钠,加入 70 毫升去离子水,配成水溶液。在室温,快速搅拌下,将上述溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中,在 400°C 煅烧 5 小时,即得纳米级上转换荧光材料,粒子平均粒径为 77 纳米。

实施例 4:

(1)按比例取钪离子溶液 14 毫升,铈离子溶液 5.8 毫升,铪离子溶液 0.2 毫升,置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钪离子:铈离子:铪离子=70:29:1;

(2)在上述产物中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 5 毫升;

(3) 称取 2.1 克氟化铵，加入 75 毫升去离子水，配成水溶液。在室温，快速搅拌下，将步骤 (2) 溶液注入，生成沉淀，继续搅拌反应 1 小时；

(4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次，干燥，制成前驱体；

(5) 将前驱体放入高温炉中，在 350℃ 煅烧 5 小时，即得纳米级上转换荧光材料，平均粒径为 96 纳米。

实施例 5：

(1) 按比例取镧离子溶液 18 毫升，铈离子溶液 2 毫升，置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为镧离子：铈离子：铈离子=90：0：10；

(2) 称取 2.1 克氟化钾，加入 60 毫升去离子水，配成水溶液。在室温，快速搅拌下，将上述溶液注入，生成沉淀，继续搅拌反应 2 小时；

(3) 离心分离沉淀并用水洗涤三次，干燥，制成前驱体；

(4) 将前驱体放入高温炉中，在 400℃ 煅烧 5 小时，即得纳米级上转换荧光材料，纳米材料粒径 166 纳米。

实施例 6：

(1) 按比例取钇离子溶液 16 毫升，铈离子溶液 3.6 毫升，铈离子溶液 0.4 毫升，置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子：铈离子：铈离子=80：18：2；

(2) 在上述产物中，加入 0.2 mol.L⁻¹ 的三乙基四胺六乙酸 (TTHA) 钠盐 15 毫升；

(3) 称取 2.1 克氟化钠，加入 75 毫升去离子水，配成水溶液。在 50℃，快速搅拌下，将步骤 (2) 溶液注入，生成沉淀，继续搅拌反应 1 小时；

(4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次，干燥，制成前驱体，前驱体粒径 43 纳米；

(5) 将前驱体放入高温炉中，在 300℃ 煅烧 5 小时，即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 7：

(1) 按比例取钇离子溶液 16 毫升，铈离子溶液 3.9 毫升，铈离子溶液 0.02 毫升，置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子：铈离子：铈离子=80：19.5：0.5；

(2) 在上述产物中，加入 0.2 mol.L⁻¹ 的二乙三胺五乙酸 (DTPA) 钠盐 20 毫升；

(3) 称取 2.1 克氟化钠，加入 60 毫升去离子水，配成水溶液。加入 0.2 mol.L⁻¹ 的 EDTA 20 毫升。在 100℃，快速搅拌下，将步骤 (2) 溶液注入，生成沉淀，继续搅拌反应 1 小时；

(4) 离心分离、沉淀并用水洗涤三次，干燥，制成前驱体；

(5) 将前驱体放入高温炉中，在 380℃ 煅烧 8 小时，即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 8：

(1) 按比例取钇离子溶液 15.4 毫升，铈离子溶液 4 毫升，铈离子溶液 0.6 毫升，置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子：铈离子：铈离子=77：20：3；

(2) 在上述产物中，加入 0.2 mol.L⁻¹ 的羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA) 钠盐 20 毫升；

(3) 称取 2.1 克氟化钠，加入 60 毫升去离子水，配成水溶液。在 100℃，快速搅拌下，将

步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应1小时;

(4)离心分离、沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体,前驱体粒径60纳米;

(5)将前驱体放入高温炉中,在450℃煅烧1小时,即得纳米级上转换荧光材料。

实施例9:

(1)按比例取钇离子溶液15.4毫升,镱离子溶液4毫升,铒离子溶液0.6毫升,置于100毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子=77:20:3;

(2)在上述产物中,加入0.2 mol.L⁻¹的1,2-二氨基环己烷四乙酸(DCTA)钠盐20毫升;

(3)称取2.1克氟化钠,加入60毫升去离子水,配成水溶液。在100℃,快速搅拌下,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应1小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体,前驱体粒径60纳米;

(5)将前驱体放入高温炉中,在450℃煅烧1小时,即得纳米级上转换荧光材料。

实施例10:

(1)按比例取钇离子溶液15.4毫升,镱离子溶液4毫升,铒离子溶液0.6毫升,置于100毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子=77:20:3;

(2)在上述产物中,加入0.2 mol.L⁻¹的乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)钠盐20毫升;

(3)称取2.1克氟化钾,加入60毫升去离子水,配成水溶液。在100℃,快速搅拌下,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应1小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体,前驱体粒径60纳米;

(5)将前驱体放入高温炉中,在450℃煅烧1小时,即得纳米级上转换荧光材料。

实施例11:

(1)按比例取钇离子溶液15.4毫升,镱离子溶液4毫升,铒离子溶液0.6毫升,置于100毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铒离子=77:20:3;

(2)在上述产物中,加入0.2 mol.L⁻¹的三乙基四胺六乙酸(TTHA)钠盐20毫升;

(3)称取2.1克氟化铵,加入60毫升去离子水,配成水溶液。在100℃,快速搅拌下,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应1小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体,前驱体粒径60纳米;

(5)将前驱体放入高温炉中,在410℃煅烧1小时,即得纳米级上转换荧光材料。

实施例12:

(1)按比例取钇离子溶液14毫升,镱离子溶液6毫升,铕离子溶液0.0002毫升,置于100毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子:镱离子:铕离子=70:30:0.001;

(2)在上述产物中,加入0.2 mol.L⁻¹的DTPA 20毫升;

(3)称取2.1克氟化钠,加入60毫升去离子水,配成水溶液。在80℃,快速搅拌下,将步骤(2)溶液注入,生成沉淀,继续搅拌反应1小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次,干燥,制成前驱体,前驱体粒径50纳米;

(5)将前驱体放入高温炉中,在360℃煅烧10小时,即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 13:

(1)按比例取钇离子溶液 14 毫升, 镱离子溶液 5.96 毫升, 铈离子溶液 0.04 毫升, 置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子: 镱离子: 铈离子=70: 29.8: 0.2;

(2)在上述产物中, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HEDTA 20 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化钠, 加入 60 毫升去离子水, 配成水溶液。在室温, 快速搅拌下, 将步骤(2)溶液注入, 生成沉淀, 继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次, 干燥, 制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中, 在 400°C 煅烧 3 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 14:

(1)按比例取钇离子溶液 14 毫升, 镱离子溶液 6 毫升, 铈离子溶液 0.001 毫升, 置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子: 镱离子: 铈离子=70: 30: 0.005;

(2)在上述产物中, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCTA 20 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化铵, 加入 60 毫升去离子水, 配成水溶液。在 80°C , 快速搅拌下, 将步骤(2)溶液注入, 生成沉淀, 继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次, 干燥, 制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中, 在 400°C 煅烧 4 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 15:

(1)按比例取钇离子溶液 17.4 毫升, 镱离子溶液 2 毫升, 铈离子溶液 0.6 毫升, 置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子: 镱离子: 铈离子=87: 10: 3;

(2)在上述产物中, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EGTA 20 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化钠, 加入 50 毫升去离子水, 配成水溶液。加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EGA 10 毫升。在 40°C , 快速搅拌下, 将上述溶液注入, 生成沉淀, 继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次, 干燥, 制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中, 在 400°C 煅烧 3 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例 16:

(1)按比例取钇离子溶液 15 毫升, 镱离子溶液 2 毫升, 铈离子溶液 3 毫升, 置于 100 毫升的三口瓶中。此时溶液中稀土离子摩尔比为钇离子: 镱离子: 铈离子=75: 10: 15;

(2)在上述产物中, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三乙基四胺六乙酸 (TTHA) 20 毫升;

(3)称取 2.1 克氟化氢铵, 加入 60 毫升去离子水, 配成水溶液。在室温, 快速搅拌下, 将步骤(2)溶液注入, 生成沉淀, 继续搅拌反应 1 小时;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤三次, 干燥, 制成前驱体;

(5)将前驱体放入高温炉中, 在 400°C 煅烧 2 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

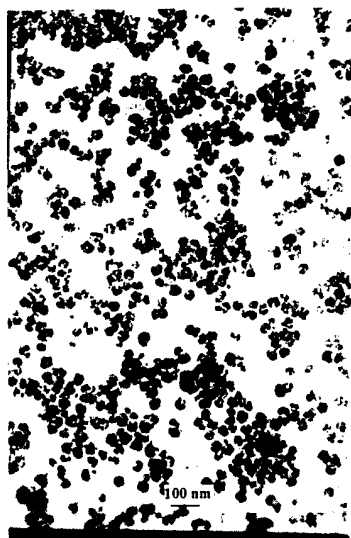


图 1

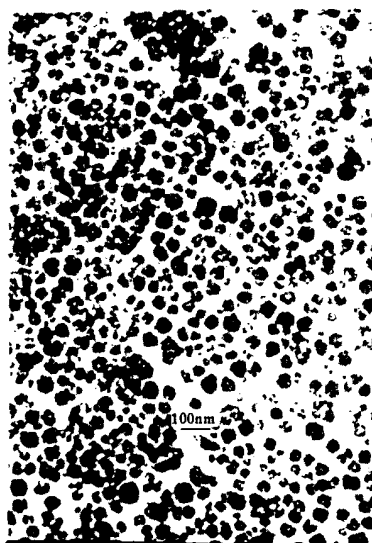


图 2

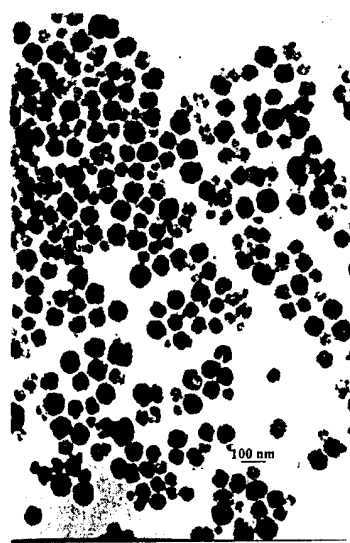


图 3

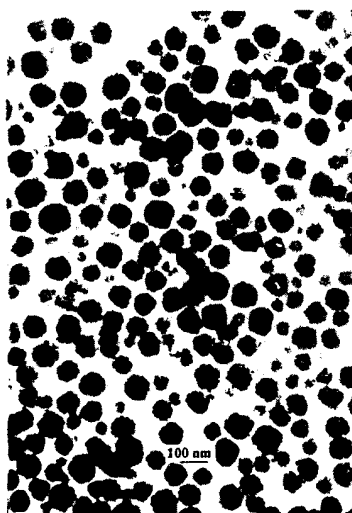


图 4

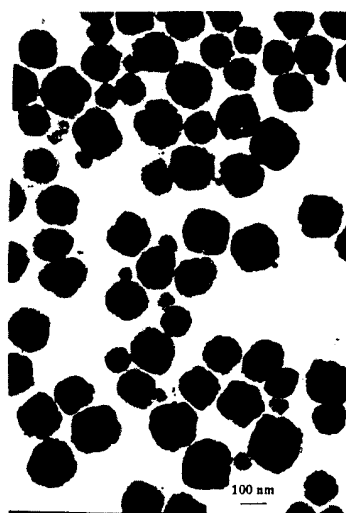


图 5

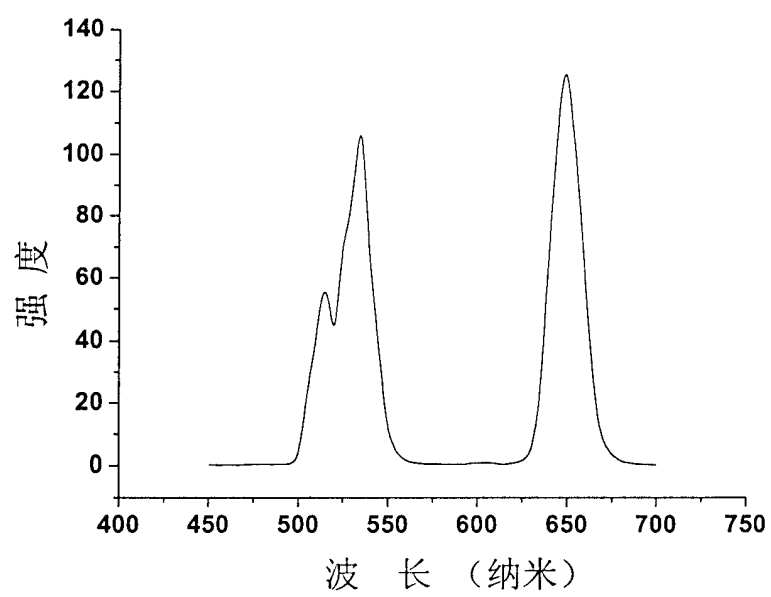


图 6