



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104357056 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201410642352. 7

(22) 申请日 2014. 11. 13

(71) 申请人 南京信息工程大学

地址 210044 江苏省南京市浦口区宁六路  
219 号

(72) 发明人 缪菊红 苏静 赖敏 黄杰  
孙思明

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所  
(普通合伙) 32238

代理人 张立荣

(51) Int. Cl.

C09K 11/85(2006. 01)

B82Y 20/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

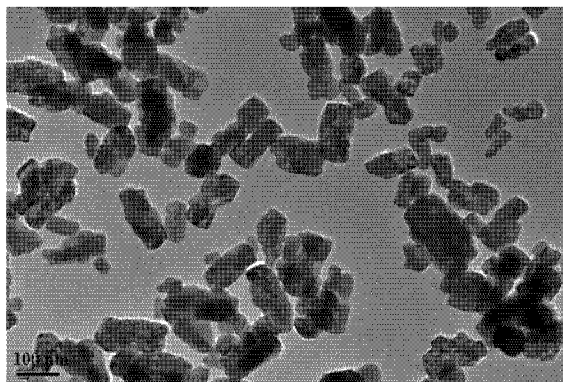
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法,涉及一种发光纳米材料,其名义组分为:NaGd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>F<sub>4</sub>(x=0~10mol%)。本发明制备的红色发光多孔纳米晶材料具有分散性好,晶型结构和形貌可控,荧光强度高,具有多孔结构因此稀土用量少,节约能源等优点。本发明制备工艺简单,不需要表面活性剂,整个反应在水溶液中进行,没有任何有机溶剂,经济环保,便于工业化生产。



1. 一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法, 该材料的组分为:  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$  ( $x = 0 \sim 10 \text{ mol}\%$ ), 其特征是: 该材料的制备过程如下:

1) 量取  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液溶于蒸馏水中, 得到  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  的混合溶液, 其中  $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  的摩尔比为  $(1-x):x$ , 其中  $0 < x < 0.1$ , 取该混合溶液体积的  $1/5 \sim 1/8$  留用; 向上述混合溶液中加入尿素, 在  $90^\circ\text{C}$  时加热  $2 \sim 3 \text{ h}$ , 缓慢形成白色沉淀; 将所得白色沉淀离心沉降, 并用蒸馏水洗涤  $1 \sim 2$  次, 然后转移至另一容器中, 加入蒸馏水, 超声分散  $15 \sim 20 \text{ min}$ , 然后磁力搅拌  $0.5 \sim 1 \text{ h}$ , 得到白色悬浊液 A; 其中, 尿素的加入量与悬浊液 A 中  $\text{Gd}^{3+}$  的摩尔比为  $(15 \sim 22):1$ ;

2) 向悬浊液 A 中加入 NaF 的水溶液, 其中 NaF 与悬浊液 A 中  $\text{Gd}^{3+}$  的摩尔比为  $(8 \sim 10):1$ , 磁力搅拌, 使反应物充分混合, 得到白色悬浊液 B;

3) 然后向悬浊液 B 中加入步骤 1) 留用的  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液, 继续磁力搅拌  $0.5 \sim 1 \text{ h}$  得到悬浊液 C;

4) 将悬浊液 C 转移至反应釜中, 反应釜体积填充度为  $70\% \sim 80\%$ , 将其放入烘箱中在  $160 \sim 180^\circ\text{C}$  温度下水热处理  $12 \sim 20 \text{ h}$ ; 反应完全后利用离心沉降, 并将得到的白色沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤  $2 \sim 3$  次, 至滤液的 pH 值为中性; 白色沉淀物于  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  条件下干燥  $4 \sim 8 \text{ h}$ , 即可得到掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征是: 步骤 1) 中,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液的浓度为  $0.2 \sim 0.4 \text{ mol/L}$ ;  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液的浓度为  $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征是: 步骤 2) 中, 所述 NaF 溶液的浓度为  $2 \sim 4 \text{ mol/L}$ 。

4. 权利要求 1、2 或 3 所述方法制备的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

5. 根据权利要求 4 所述的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料, 该纳米晶具有多孔结构, 孔径范围  $3 \sim 5 \text{ nm}$ 。

## 一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法

[0001] 技术领域：

本发明涉及一种稀土铈离子掺杂氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料及制备方法，属于稀土掺杂发光材料制备技术领域。

[0002] 背景技术：

$\text{NaYF}_4$  和  $\text{NaGdF}_4$  等碱金属稀土氟化物具有声子能量低、多声子无辐射弛豫低、发光效率高特点，在绿色照明光源、纳米光电子器件、平板显示、生物医学成像、生物标记和鉴定等方面有着广阔的应用前景，受到国内外学者的普遍关注。 $\text{NaYF}_4$  和  $\text{NaGdF}_4$  均具有六方和立方两种晶体结构，六方晶体结构的发光效率远远高于立方晶体结构，其中六方晶体结构的  $\text{NaYF}_4$  是众所周知的最佳上转换基质材料。

[0003] 钆 ( $\text{Gd}^{3+}$ ) 离子具有较大的能级间隙，常作为一种敏化离子而实现其它稀土离子 ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  等) 的下转换发光；同时可以通过镱 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) 离子和上转换离子 ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  等) 的共掺，在  $\text{NaGdF}_4$  基质中实现高效的稀土离子上转换发光。而且利用基质阳离子  $\text{Gd}^{3+}$  的顺磁性能，此纳米晶可同时作为良好的磁共振造影剂。因此，稀土掺杂的  $\text{NaGdF}_4$  纳米颗粒有望成为一种集上、下转换发光和磁性能于一体的多功能纳米材料。另外， $\text{Gd}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Y}^{3+}$  稍大，用  $\text{Gd}^{3+}$  代替  $\text{Y}^{3+}$  作为此类纳米晶体的基质阳离子将有助于六方晶相纳米晶的生成，且能很明显缩短反应所需时间、降低反应温度并提高上转换发光效率 (Nature 2010, 463, 1061-1065)。

[0004] 目前，已经有不少方法能用来制备粒径均一，形貌可控的稀土掺杂  $\text{NaGdF}_4$  发光纳米粒子，包括水热法、络合沉淀法、高温有机溶剂热法、溶胶-凝胶法等。这些制备方法不仅不同程度地存在反应时间太长、效率低、反应条件苛刻、颗粒大、产物规整性与分散性差等缺点，而且往往伴随着有毒副产物产生。另一方面，多孔或空心球结构的纳米晶由于其中孔隙的存在，稀土用量少，发光强度高，因此节约了宝贵的稀土资源，受到了人们的广泛关注。Guo Gao 等人采用一步水热法，在  $320^\circ\text{C}$  时反应 10h，得到了  $\text{NaYF}_4$  多孔微米棒结构，其长约  $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ，直径约  $1 \mu\text{m}$ ，孔径约  $28.5 \text{ nm}$ ；但是在同样的反应条件下，制备的  $\text{NaGdF}_4$  亚微米晶并没有表现出多孔结构 (Nanoscale, 2013, 5, 351)。到目前为止，不添加任何表面活性剂，以  $\text{NaGdF}_4$  为基质的单分散多孔纳米晶的文献和专利还未见公开报道。

[0005] 发明内容：

本发明提出一种制备掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的方法。

[0006] 本发明另一目的是提供上述方法制备的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

[0007] 本发明的具体技术方案如下：

一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法，该材料的组分为： $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$  ( $x = 0 \sim 10 \text{ mol}\%$ )，该材料的制备过程如下：

1) 量取  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液溶于蒸馏水中，得到  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  的混合溶液，其中  $\text{Gd}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  的摩尔比为  $(1-x):x$ ，其中  $0 < x < 0.1$ ，取该混合溶液体积的  $1/5 \sim 1/8$  备用；向上述混合溶液中加入尿素，在  $90^\circ\text{C}$  时加热  $2 \sim 3 \text{ h}$ ，缓慢形成白色沉淀；将所得白色沉淀离心沉降，并用蒸馏水洗涤  $1 \sim 2$  次，然后转移至另一容器中，加入蒸馏水，超声分散

15 ~ 20 min, 然后磁力搅拌 0.5 ~ 1 h, 得到白色悬浊液 A; 其中, 尿素的加入量与悬浊液 A 中  $Gd^{3+}$  的摩尔比为 (15 ~ 22):1;

2) 向悬浊液 A 中加入 NaF 的水溶液, 其中 NaF 与悬浊液 A 中  $Gd^{3+}$  的摩尔比为 (8 ~ 10):1, 磁力搅拌, 使反应物充分混合, 得到白色悬浊液 B;

3) 然后向悬浊液 B 中加入步骤 1) 留用的  $[Gd(NO_3)_3+Eu(NO_3)_3]$  混合溶液, 继续磁力搅拌 0.5 ~ 1 h 得到悬浊液 C;

4) 将悬浊液 C 转移至反应釜中, 反应釜体积填充度为 70%~80%, 将其放入烘箱中在 160 ~ 180°C 温度下水热处理 12 ~ 20 h; 反应完全后利用离心沉降, 并将得到的白色沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 2 ~ 3 次, 至滤液的 pH 值为中性; 白色沉淀物于 70 ~ 80°C 条件下干燥 4 ~ 8 h, 即可得到掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

[0008] 本发明的进一步设计在于:

步骤 1) 中,  $Gd(NO_3)_3$  溶液的浓度为 0.2~0.4 mol/L;  $Eu(NO_3)_3$  溶液的浓度为 0.1~0.2 mol/L。

[0009] 步骤 2) 中, 所述 NaF 溶液的浓度为 2 ~ 4 mol/L。

[0010] 上述方法制备的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。该纳米晶具有多孔结构, 孔径范围 3~5 nm。

[0011] 与现有的技术相比, 本发明具有以下显著优点:

1) 本发明采用特殊的实验工艺制备多孔纳米晶结构。在 NaF 与悬浊液 A 反应后得到悬浊液 B, 由于 NaF 过量, 多余的  $F^-$  吸附在沉淀物表面。在悬浊液 B 中加入留用的  $[Gd(NO_3)_3+Eu(NO_3)_3]$  溶液, 通过  $F^-$ -稀土离子- $F^-$  耦合, 将形成的沉淀颗粒交联在一起形成纳米晶, 在水热反应条件下, 由于结晶成相, 纳米晶内部形成空缺, 最终得到多孔纳米晶结构。

[0012] 2) 本发明制备工艺简单, 不需要添加表面活性剂, 整个反应在水溶液中进行, 没有使用任何有机溶剂, 经济环保, 便于工业化生产。

[0013] 3) 本方法得到的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶, 不仅具有来自  $Eu^{3+}$  等稀土离子激活的多色发光, 而且具有来自基质阳离子  $Gd^{3+}$  的顺磁性, 从而融合发光和顺磁性为一体, 是一种在生物医学上有重要应用价值的多功能纳米材料。

[0014] 4) 本方法得到的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶表现出较好的单分散性, 且尺寸较小, 通过改变工艺条件, 可控制所得产物为长 100 ~ 150 nm, 直径 20 ~ 50 nm 的规整棒状纳米晶。

[0015] 5) 本方法得到的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶具有多孔结构, 孔径约 3~5 nm, 而荧光强度却很强, 峰形尖锐。多孔纳米晶稀土用量少, 节约了宝贵的稀土资源。

[0016]

## 附图说明

[0017] 图 1 为实施例 1 所制备的掺铈氟化钆钠多孔纳米晶的 X 射线衍射谱图。

[0018] 图 2 为实施例 1 所制备的掺铈氟化钆钠多孔纳米晶的透射电镜图。

[0019] 图 3 为实施例 1 所制备的掺铈氟化钆钠多孔纳米晶的高分辨率透射电镜图。

[0020] 图 4 为实施例 1 所制备的掺铈氟化钆钠多孔纳米晶的激发光谱图。

[0021] 图 5 为实施例 1 所制备的掺铈氟化钆钠多孔纳米晶的发射光谱图。

[0022] 具体实施方式：

下面结合具体实施实例对本发明的技术解决方案作进一步的说明,这些实施实例不能理解为是对技术解决方案的限制。

[0023] 实施例 1：

本发明掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料,组分为:  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$ , 其中  $x = 5 \text{ mol } \%$ 。其具体制备步骤如下：

1) 分别量取 9.5 ml 的  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.4 mol/L)和 1 ml 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.2 mol/L)溶于 150 ml 蒸馏水中,得到  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,取出 25 ml 备用。向混合溶液中加入 3 g 尿素,在 90℃时加热 2 h,缓慢形成白色沉淀。将所得白色沉淀离心沉降,并用蒸馏水洗涤 1 次,然后转移至烧杯中,加入 40 ml 蒸馏水,超声分散 15 min,然后磁力搅拌 0.5 h,得到白色悬浊液 A；

2) 向悬浊液 A 中加入 14 ml NaF 的水溶液,其浓度为 2 mol/L,磁力搅拌,使反应物充分混合,得到白色悬浊液 B；

3) 然后在悬浊液 B 中加入步骤 1) 留用的 25 ml  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,继续磁力搅拌 0.5 h,得到悬浊液 C。

[0024] 4) 将悬浊液 C 转移至反应釜中,反应釜体积填充度为 80%,放入烘箱中在 180℃温度下水热处理 20 h;反应完全后利用离心沉降,并将得到的白色沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,至滤液的 pH 值为中性;将白色沉淀物在 75 °C 条件下干燥 6 h,即可得到掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

[0025] 实施例 2：

本发明掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料,组分为:  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$ , 其中  $x = 2 \text{ mol } \%$ 。其具体制备步骤如下：

1) 分别量取 9.8 ml 的  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.4 mol/L)和 0.8 ml 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.1 mol/L)溶于 180 ml 蒸馏水中,得到  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,取出 30 ml 备用。向混合溶液中加入 3.5 g 尿素,在 90℃时加热 2.5 h,缓慢形成白色沉淀。将所得白色沉淀离心沉降,并用蒸馏水洗涤 2 次,然后转移至烧杯中,加入 30 ml 蒸馏水,超声分散 18 min,然后磁力搅拌 0.5 h,得到白色悬浊液 A；

2) 向悬浊液 A 中加入 8 ml NaF 的水溶液,其浓度为 4 mol/L,磁力搅拌,使反应物充分混合,得到白色悬浊液 B；

3) 然后在悬浊液 B 中加入步骤 1) 留用的 30 ml  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,继续磁力搅拌 1 h,得到悬浊液 C。

[0026] 4) 将悬浊液 C 转移至反应釜中,反应釜体积填充度为 70%,放入烘箱中在 170℃温度下水热处理 15 h;反应完全后利用离心沉降,并将得到的白色沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 2 次,至滤液的 pH 值为中性;将白色沉淀物在 70 °C 条件下干燥 8 h,即可得到掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

[0027] 实施例 3：

本发明掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料,组分为:  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$ , 其中  $x = 8 \text{ mol } \%$ 。其具体制备步骤如下：

1) 分别量取 9.2 ml 的  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.4 mol/L)和 1.6 ml 的  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  溶液(浓度为 0.2 mol/L)溶于 200 ml 蒸馏水中,得到  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,取出 35 ml 留用。向混合溶液中加入 4 g 尿素,在 90℃时加热 3 h,缓慢形成白色沉淀。将所得白色沉淀离心沉降,并用蒸馏水洗涤 1 次,然后转移至烧杯中,加入 30 ml 蒸馏水,超声分散 20 min,然后磁力搅拌 0.5 h,得到白色悬浊液 A;

2) 向悬浊液 A 中加入 15 ml NaF 的水溶液,其浓度为 2 mol/L,使反应物充分混合,得到白色悬浊液 B;

3) 然后在悬浊液 B 中加入步骤 1) 留用的 35 ml  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3+\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  混合溶液,继续磁力搅拌 0.5 h,得到悬浊液 C。

[0028] 4) 将悬浊液 C 转移至反应釜中,反应釜体积填充度为 80%,放入烘箱中在 170℃温度下水热处理 15 h;反应完全后利用离心沉降,并将得到的白色沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次,至滤液的 pH 值为中性;将白色沉淀物在 80 °C 条件下干燥 4 h,即可得到掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料。

[0029] 测试实例:

对实施例一制备的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料进行性能测定:

掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料具有良好的结晶性,其衍射峰的晶面间距  $d$  值和相对强度与  $\text{NaGdF}_4$  的标准卡片(27-0699)所列的  $d$  值和相对强度一致,属于六方晶系,如图 1 所示。

[0030] 该  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  多孔纳米晶材料具有棒状形貌,直径为 20 ~ 50 nm,长度为 100 ~ 150nm,如图 2 所示。

[0031] 该  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  多孔纳米晶材料具有多孔结构,孔径约 3-5 nm,如图 3 所示。

[0032] 当监测波长为 615 nm 时,所述的掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶的激发光谱主峰位于 273 nm 处的强谱带,属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子的  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  跃迁,而 310 nm 处的峰属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子的  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$  跃迁,394.5 nm 处的峰属于  $\text{Eu}^{3+}$  特征吸收,对应于  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  跃迁,如图 4 所示。

[0033] 在 273 nm 和 394.5 nm 的紫外光激发下,掺铈氟化钆钠多孔纳米晶发射出主峰位于 592 nm 和 615 nm 的明亮红光,它对应  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁,695 nm 的发射峰对应于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁,如图 5 所示。其中 273 nm 的激发下的发光强度高于 394.5 nm 激发的,说明借助于  $\text{Gd}^{3+}$  离子的敏化,  $\text{Gd}^{3+}$  离子吸收能量后将能量转移给  $\text{Eu}^{3+}$ ,得到了强的  $\text{Eu}^{3+}$  离子红色下转换发光。

[0034] 由以上测试结果可见,该材料在多个领域会有重要和广泛的应用价值。

[0035] 当然,本发明还可有多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员当可根据本发明做出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

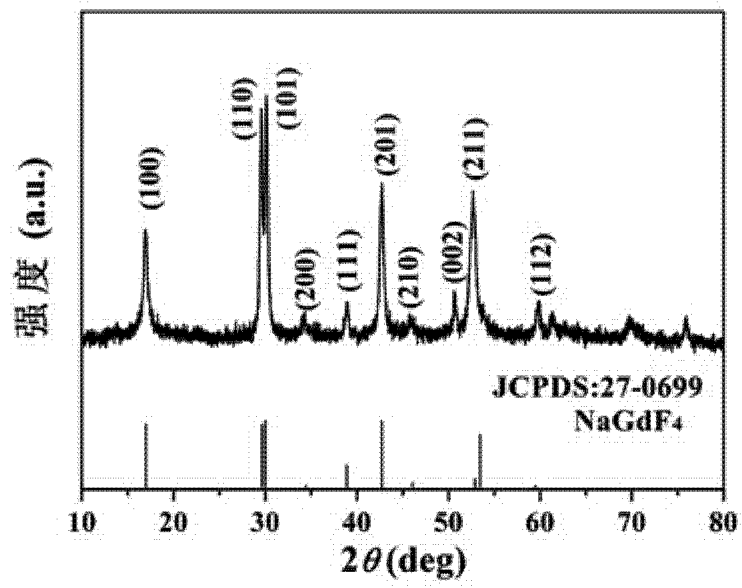


图 1

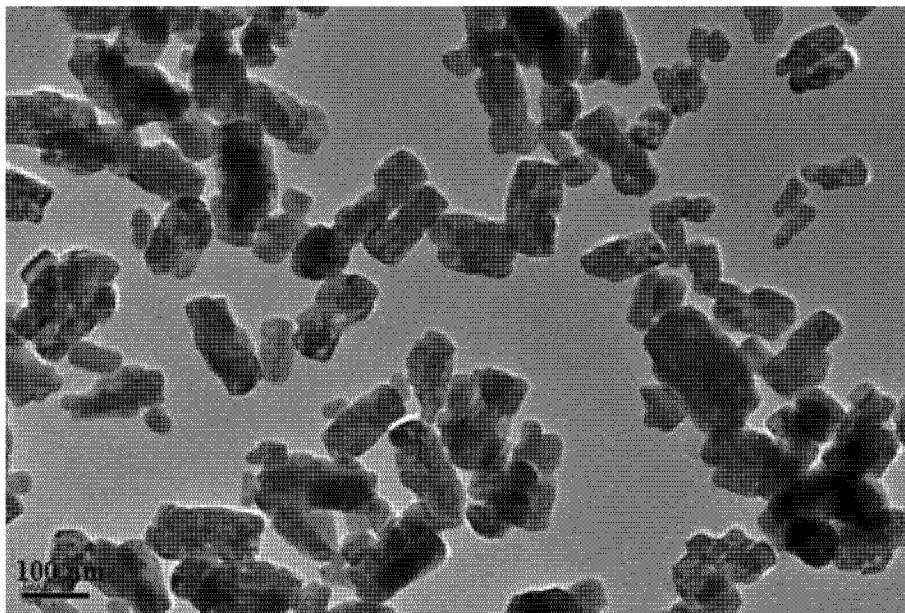


图 2

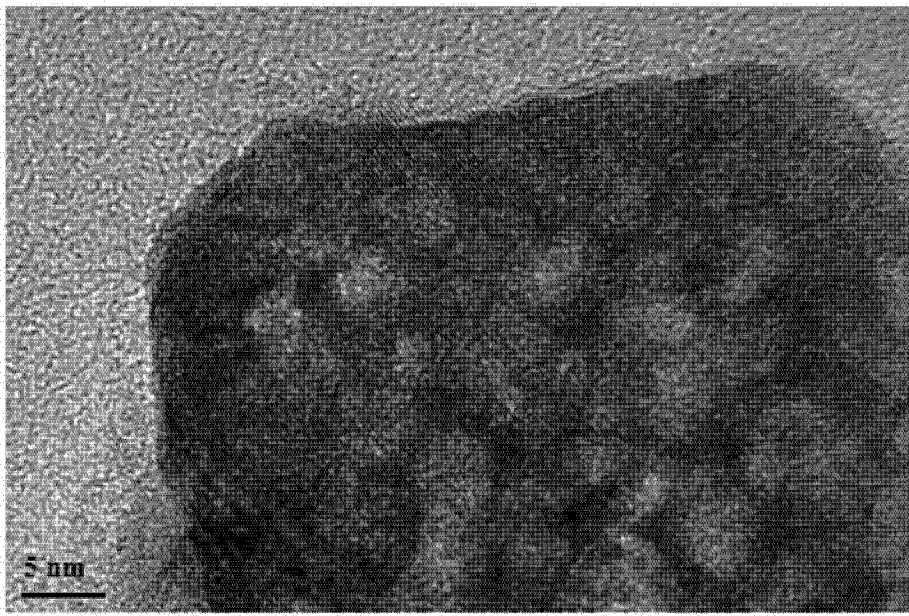


图 3

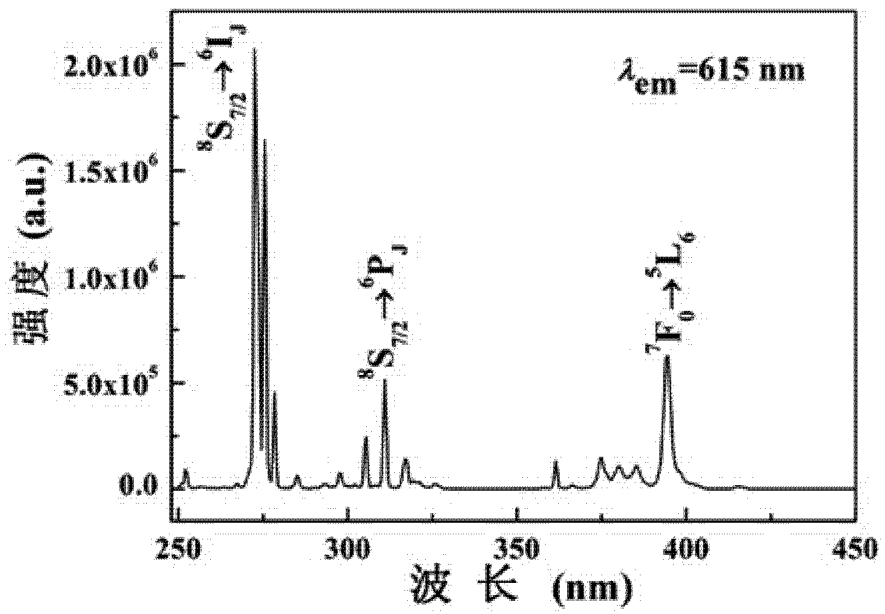


图 4

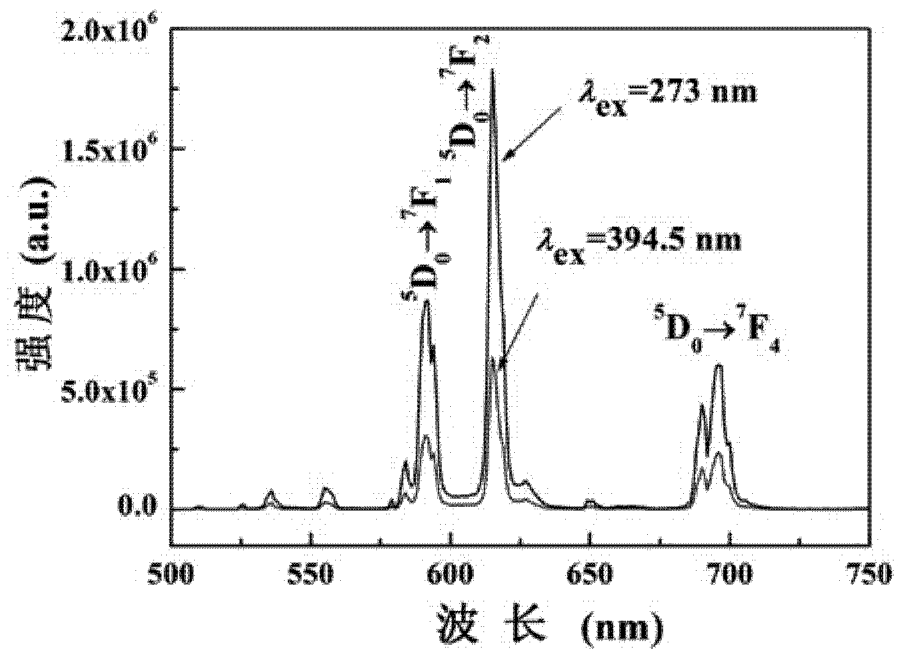


图 5

专利名称(译)	一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN104357056A</a>	公开(公告)日	2015-02-18
申请号	CN201410642352.7	申请日	2014-11-13
[标]申请(专利权)人(译)	南京信息工程大学		
申请(专利权)人(译)	南京信息工程大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京信息工程大学		
[标]发明人	缪菊红 苏静 赖敏 黄杰 孙思明		
发明人	缪菊红 苏静 赖敏 黄杰 孙思明		
IPC分类号	C09K11/85 B82Y20/00 B82Y40/00		
代理人(译)	张立荣		
其他公开文献	CN104357056B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种掺铈氟化钆钠红色发光多孔纳米晶材料的制备方法，涉及一种发光纳米材料，其名义组分为： $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$  ( $x=0\sim 10\text{mol}\%$ )。本发明制备的红色发光多孔纳米晶材料具有分散性好，晶型结构和形貌可控，荧光强度高，具有多孔结构因此稀土用量少，节约能源等优点。本发明制备工艺简单，不需要表面活性剂，整个反应在水溶液中进行，没有任何有机溶剂，经济环保，便于工业化生产。

