



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111303879 A

(43)申请公布日 2020.06.19

(21)申请号 201910948779.2

(22)申请日 2019.10.08

(71)申请人 中国计量大学

地址 310018 浙江省杭州市学源街258号中
国计量大学

(72)发明人 雷磊 张明洲 徐时清

(51)Int.Cl.

C09K 11/85(2006.01)

C09K 11/02(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

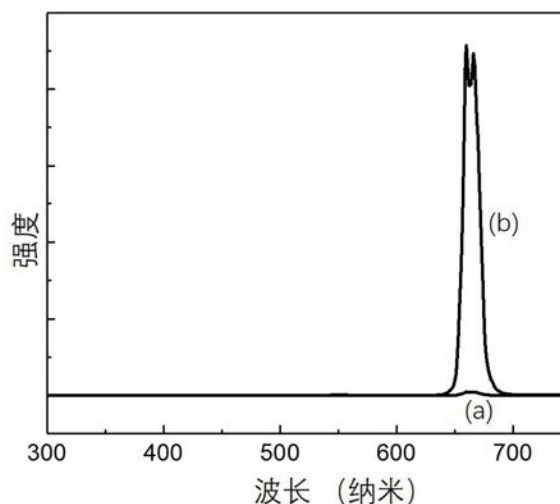
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54)发明名称

一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料

(57)摘要

本发明属于无机发光材料领域。一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}@\text{IR-806}$,其制备方法依次包括如下步骤:将乙酸钕,乙酸铒,乙酸铥,油酸,十八烯加入到三颈瓶中,得到无水的透明溶液A;待A溶液自然冷却至 50°C 后,将氟化铵与氢氧化钠的甲醇溶液逐滴加入到A溶液中;待甲醇溶液全部挥发之后,升温并保温,自然冷却到室温;将上述溶液用乙醇和环己烷混合液洗涤,得到核纳米晶,然后通过层层外延生长法制备核-壳纳米晶;通过酸处理去掉核壳纳米晶表面的油酸配体,使其转变为亲水纳米晶;采用标准的Schlenk技术制备IR-806有机染料,然后通过复合得到有机染料包覆的核壳纳米晶。该方法的优点是制备成本低、产量高,产物的特点是表现出800纳米激发条件下的高效率单谱带红光发射。



1. 一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料,其特征在于化学式是:NaErF₄:Gd/Tm@NaYF₄:Gd@IR-806。

2. 根据权利要求1所述的一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料,其特征在于纳米晶材料是800nm激发的单谱带上转换红光纳米晶材料。

3. 根据权利要求1所述的一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料,其特征在于先采用共沉淀法制备NaErF₄:Gd/Tm核纳米晶,然后采用外延生长法制备NaErF₄:Gd/Tm@NaYF₄:Gd核-壳,最后包覆有机染料IR-806。

4. 一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料的制备方法,其特征依次包括如下步骤:

(1) 按摩尔百分比将0.1-0.3%乙酸钆、0.5-1.5%乙酸铒、0.02-0.05%乙酸铥、30-45%油酸、45-65%十八烯加入到容器中,加热至140-160℃保温40-80分钟,得到无水溶液A;

(2) 待A溶液冷却后,将4-8%氟化铵(A溶液的4-8%)与2-4%氢氧化钠(A溶液的2-4%)的甲醇溶液加入到A溶液中,加热至65-85℃保温30-60分钟;

(3) 待甲醇溶液全部挥发之后,在290-310 °C保温70-120分钟;

(4) 将步骤(3)所得的核纳米晶用乙醇和环己烷混合液洗涤,保存备用;

(5) 按摩尔百分比将0.8-1.6%乙酸铈、0.2-1.4%乙酸钆、30-45%油酸、40-55%十八烯加入到容器中,得到无水溶液B;

(6) 待B溶液冷却后,将步骤(4)中的核纳米晶加入到B溶液中;

(7) 待步骤(6)中B溶液冷却后,将4-8%氟化铵(B溶液的4-8%)与2-4%氢氧化钠(A溶液的2-4%)的甲醇溶液加入到B溶液中;

(8) 待甲醇溶液全部挥发之后,在280-300 °C保温90-120分钟;

(9) 将步骤(8)所得的纳米晶用乙醇和环己烷混合液洗涤,保存备用;

(10) 将步骤(9)所得的纳米晶用乙醇和盐酸混合液(体积比为1:1)超声5-10分钟,其中盐酸浓度为0.2-0.4摩尔/升,然后用乙醇和去离子水混合液洗涤,保存备用;

(11) 按摩尔百分比将20-40% IR-780碘化物与60-80%对巯基苯甲酸溶于10-30毫升二甲基甲酰胺,在室温下搅拌12-24小时,用0.45微米针式滤器过滤得到产物IR-806;

(12) 按质量百分比将步骤(10)所得的核-壳纳米晶(90-98%)与步骤(11)所得的IR-806(2-10%)溶于1-5毫升三氯甲烷溶液,在氮气保护与室温条件下,搅拌1-4小时,最后通过离心得到高效单谱带上转换红光纳米晶材料。

5. 根据权利要求4所述的一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料的制备方法,其特征在于步骤(1)至(4)是制备核纳米晶,步骤(5)至(9)是制备核-壳纳米晶,步骤(10)是制备亲水性核-壳纳米晶,步骤(11)制备IR-806有机染料,步骤(12)是制备有机染料包覆的核-壳纳米晶。

一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料

技术领域

[0001] 本发明属于无机发光材料领域,尤其是单谱带上转换红光纳米晶材料。

背景技术

[0002] 上转换发光是指通过吸收两个或多个光子,将长波区域的低能量光子转变为短波区域的高能量光子,是一种非线性光学过程。上转换发光纳米材料的激发源通常是近红外激光,在细胞成像过程中,具有穿透深度深,无自发背景荧光、优异的信噪比等特点,可以提高生物成像的灵敏度以及空间分辨率。目前主要的研究体系是在980nm激光器激发下,产生多波段发射的稀土离子掺杂氟化物纳米晶,它们在生物成像领域的应有许多不足,比如,第一,虽然激发光源位于近红外区,能够实现较大的穿透深度,而常用上转换发光稀土离子(Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+})的发射波段以绿光($\sim 550\text{nm}$)或者蓝光($\sim 475\text{nm}$)为主,在600-1000nm波段的红光以及近红外光相对较弱,因此发射光难以透过较深层的生物组织,而且激光功率和生物组织深度等的变化会对其不同发射波段产生不同影响,进而导致色差的产生,最终影响生物成像效果;第二,生物组织中的水分子在980nm附近有很强的吸收,导致980nm激光的穿透深度大幅降低,而且生物组织中的水分子大量吸收980nm波长的光子能量会产生局部热能,导致生物组织受损;第三,由于三价稀土离子的光子吸收过程为禁阻跃迁,跃迁几率非常低,而且对应的吸收波段非常窄,导致上转换发光效率非常低,通常小于1%。因而,通过材料结构的有效调控,制备新型的高效单谱带上转换红光纳米晶材料,有利于促进上转换发光纳米材料在生物成像领域的发展。

发明内容

[0003] 本发明公开一种新颖的高效单谱带上转换红光纳米材料,具体是通过采用共沉淀法首先制备 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ 核纳米晶,采用层层外延生长法制备 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 核壳纳米晶,再通过酸处理将核壳纳米晶从疏水转变为亲水,利用标准的Schlenk技术制备IR-806 有机染料,通过复合得到有机染料包覆的核壳纳米晶,由于有机染料在800纳米附近的吸收远高于 Er^{3+} 离子,并且有机染料所吸收的光子可以有效的传递给 Er^{3+} 离子,在800纳米激光器激发条件下,产生明亮的单谱带上转换红光发射。

[0004] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

采用上述技术方案的一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料,化学式是 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}@\text{IR-806}$ 。核中的 Gd^{3+} 离子取代 Er^{3+} 离子,在增强纳米晶对入射光吸收的同时,减弱 Er^{3+} 离子之间的无辐射交叉弛豫几率,得到最佳 Er^{3+} 离子掺杂浓度;核中的 Tm^{3+} 离子用于促进 $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 的无辐射弛豫过程,提高红绿比;壳层中的Gd离子用于增强IR-806分子间的相互作用;IR-806用于大幅增强纳米颗粒对入射光子的吸收截面。在这种条件下,实现了800纳米激发的高效率单谱带红光发射。本发明制备方法是采用层层外延生长法制备核-壳纳米材料,进而复合IR-806有机染料,优点是成本低、产量高,所得产物分散性好、形状均一,可以800纳米激发的高效的单谱带红光发射。本专利所设计的单谱带红光纳米晶材

料,在生物成像过程中具有较深的穿透深度与高分辨率的特点,能够极大地促进上转换发光纳米材料在生物成像领域的发展。

附图说明

[0005] 图1:核壳纳米晶 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 的X射线衍射图;

图2:核纳米晶 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ 的透射电子显微镜图;

图3:核壳纳米晶 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 的透射电子显微镜图;

图4: (a) 对比例 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 与 (b) 实施例 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}@\text{IR806}$ 在800纳米激光器激发条件下的上转换发光图谱。

具体实施方式

[0006] 下面结合图1-4对本专利做进一步的说明。

[0007] 对比例

一种800nm激发的单谱带红光纳米材料 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$,依次包括如下步骤:

(a) 将0.75毫摩尔乙酸铟,0.05毫摩尔乙酸铊,0.2毫摩尔乙酸钆,25毫摩尔油酸,30毫摩尔十八烯加入到三颈瓶中,在氩气保护条件下,在160℃的温度下保温50分钟得到无水的透明溶液A;(b) 待A溶液自然冷却至室温后,将8毫升含有4毫摩尔氟化铵与2毫摩尔氢氧化钠的甲醇溶液逐滴加入到A溶液中,然后在80℃保温半小时;(c) 待甲醇溶液全部挥发之后,升温到300℃,并在此温度下保温90分钟,然后自然冷却到室温;(d) 将步骤(c)所得的纳米晶用乙醇和环己烷混合液洗涤,然后将核纳米晶保存在4毫升环己烷中备用;(e) 将0.3毫摩尔乙酸钆,0.7毫摩尔乙酸铟,25毫摩尔油酸,30毫摩尔十八烯加入到三颈瓶中,在氩气保护条件下,在160℃的温度下保温60分钟得到无水的透明溶液B;(f) 待B溶液自然冷却至60℃后,将(d)中的核纳米晶逐滴加入到B溶液中,然后在100℃保温40分钟;(g) 待溶液自然冷却至室温后,逐滴加入8毫升含有4毫摩尔氟化铵与2毫摩尔氢氧化钠的甲醇溶液,然后在80℃保温半小时;(h) 待甲醇溶液全部挥发之后,升温到290℃,并在此温度下保温90分钟,然后自然冷却到室温;(i) 将所得的纳米晶用乙醇和环己烷混合液洗涤,最后在30℃-60℃烘干后得到最终产物。

[0008] 按上述方法制得的 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 纳米晶,粉末X射线衍射分析表明所合成的产物为纯六方相(图1);透射电子显微镜观察表明核纳米晶为单分散均匀纳米颗粒,尺寸约为50纳米(图2),核壳其形貌为单分散均匀纳米颗粒,尺寸约为75nm(图3);在800 纳米激光照射下,几乎观测不到 Er^{3+} 的红光波段(图4a)。

实施例

[0009] 一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料,化学式是 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd} @ \text{IR806}$ 。

[0010] $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}@\text{IR806}$ 的制备方法依次包括如下步骤:(1) 将0.75毫摩尔乙酸铟,0.05毫摩尔乙酸铊,0.2毫摩尔乙酸钆,25毫摩尔油酸,30毫摩尔十八烯加入到三颈瓶中,在氩气保护条件下,在160℃的温度下保温50分钟得到无水的透明溶液A;(2) 待 A溶液自然冷却至室温后,将8毫升含有4毫摩尔氟化铵与2毫摩尔氢氧化钠的甲醇溶液逐滴加入到A溶液中,然后在80℃保温半小时;(3) 待甲醇溶液全部挥发之后,升温到300℃,并在此

温度下保温90分钟,然后自然冷却到室温;(4)将步骤(3)所得的核纳米晶用乙醇和环己烷混合液洗涤,得到纳米晶内核,然后将纳米晶内核保存在4毫升环己烷中备用;(5)将0.3毫摩尔乙酸钆,0.7毫摩尔乙酸铈,25毫摩尔油酸,30毫摩尔十八烯加入到三颈瓶中,在氩气保护条件下,在160℃的温度下保温60分钟得到无水的透明溶液B;(6)待B溶液自然冷却至60℃后,将(d)中的核纳米晶逐滴加入到B溶液中,然后在100℃保温40分钟;(7)待溶液自然冷却至室温后,逐滴加入8毫升含有4毫摩尔氟化铵与2毫摩尔氢氧化钠的甲醇溶液,然后在80℃保温半小时;(8)待甲醇溶液全部挥发之后,升温到290℃,并在此温度下保温90分钟,然后自然冷却到室温;(9)用乙醇和环己烷混合液洗涤离心,得到核-壳纳米晶,然后将所得核-壳纳米晶,保存在4毫升环己烷中备用;(10)将步骤(9)所得的核壳纳米晶用1毫升乙醇和1毫升盐酸混合液超声5分钟,其中盐酸浓度为0.2摩尔/升,然后用乙醇和去离子水混合液洗涤,保存备用;(11)将1毫摩尔IR-780碘化物与2.5毫摩尔对巯基苯甲酸溶于10毫升二甲基甲酰胺中,在室温下搅拌15小时,用0.45微米针式滤器过滤得到产物IR-806;(12)将(10)所得的核-壳纳米晶100毫克与步骤(11)所得的IR-806 毫克溶于3毫升三氯甲烷溶液,在氮气保护与室温条件下,搅拌2小时,最后通过离心得到高效单谱带上转换红光纳米晶材料。

[0011] 按上述方法制得的 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}@\text{IR806}$ 纳米晶,在808纳米激光照射下,表现出 Er^{3+} 在650nm附近明亮的单谱带红光发射(图4b)。与对比例相比,通过有机染料IR806与核壳纳米晶 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 的有效复合,由于IR806在800纳米附近具有非常大的吸收截面,且可以将吸收的能量有效的传递给 Er^{3+} 离子,进而获得明亮的单谱带上转换红光发射。与对比例相比,实施例中的上转换发光强度提高了三个数量级以上。

[0012] 本发明采用共沉淀法首先制备 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}$ 核纳米晶,再采用外延生长法制备 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 核-壳纳米晶,再通过酸处理去掉核壳纳米晶表面的油酸配体,使其转变为亲水纳米晶,采用标准的Schlenk技术制备IR-806有机染料,然后通过复合得到有机染料包覆的核壳纳米晶。通过有机染料对800纳米光子的高效吸收,获得明亮的单谱带上转换红光发射。本发明的特殊之处在于利用表面修饰获得有机染料IR-806包覆的 $\text{NaErF}_4:\text{Gd}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ 核壳纳米晶,IR-806用于大幅增强纳米颗粒对入射光子的吸收截面,壳层中的Gd离子用于大幅增强IR-806分子间的相互作用,进而实现800纳米激发的高效单谱带上转换红光发射。

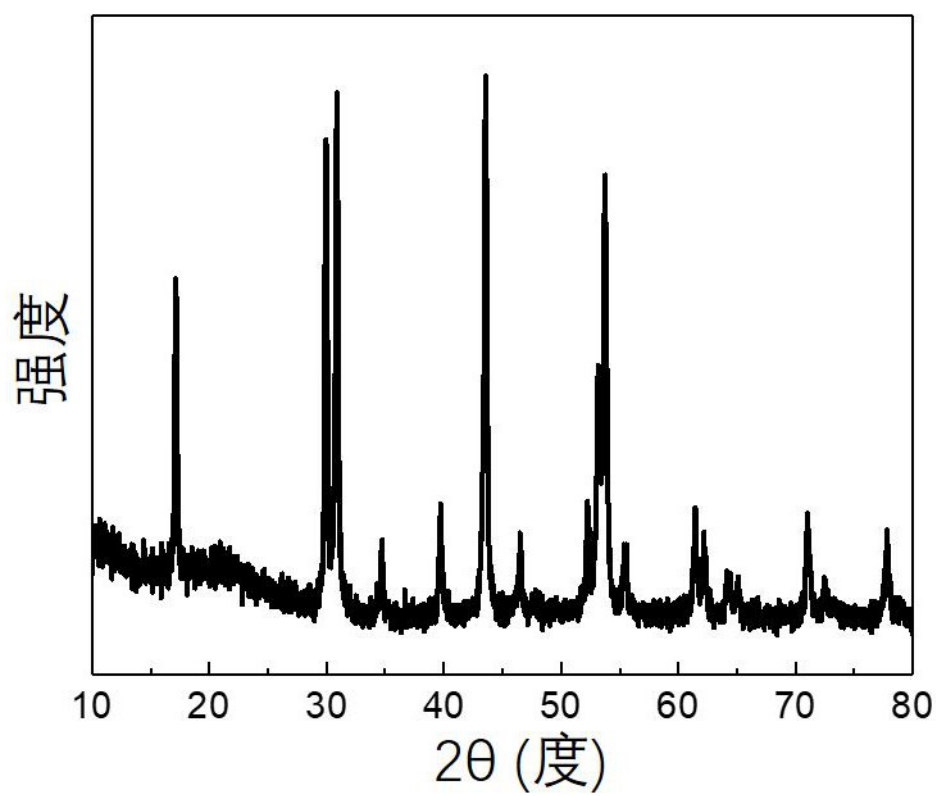


图1

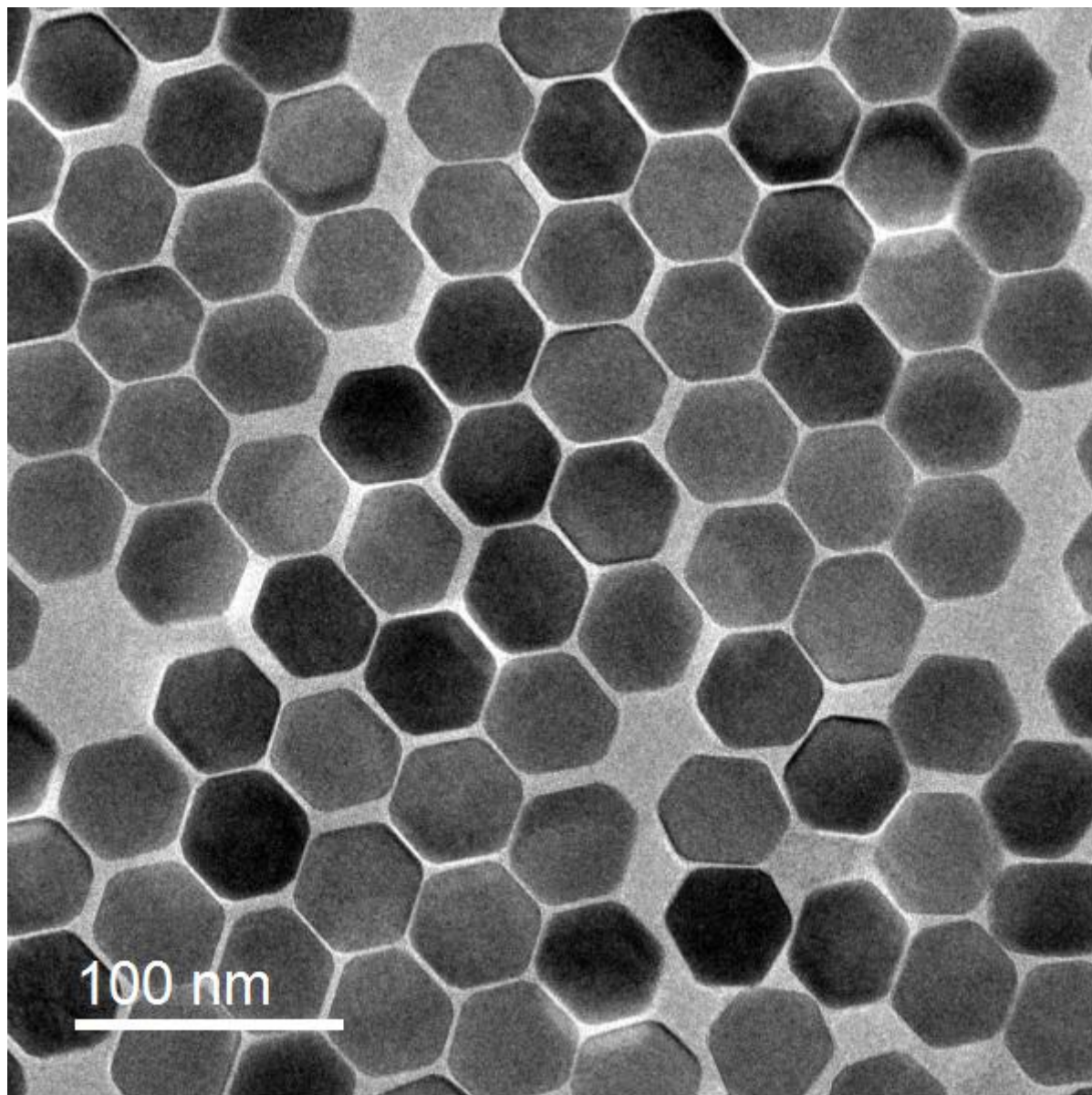


图2

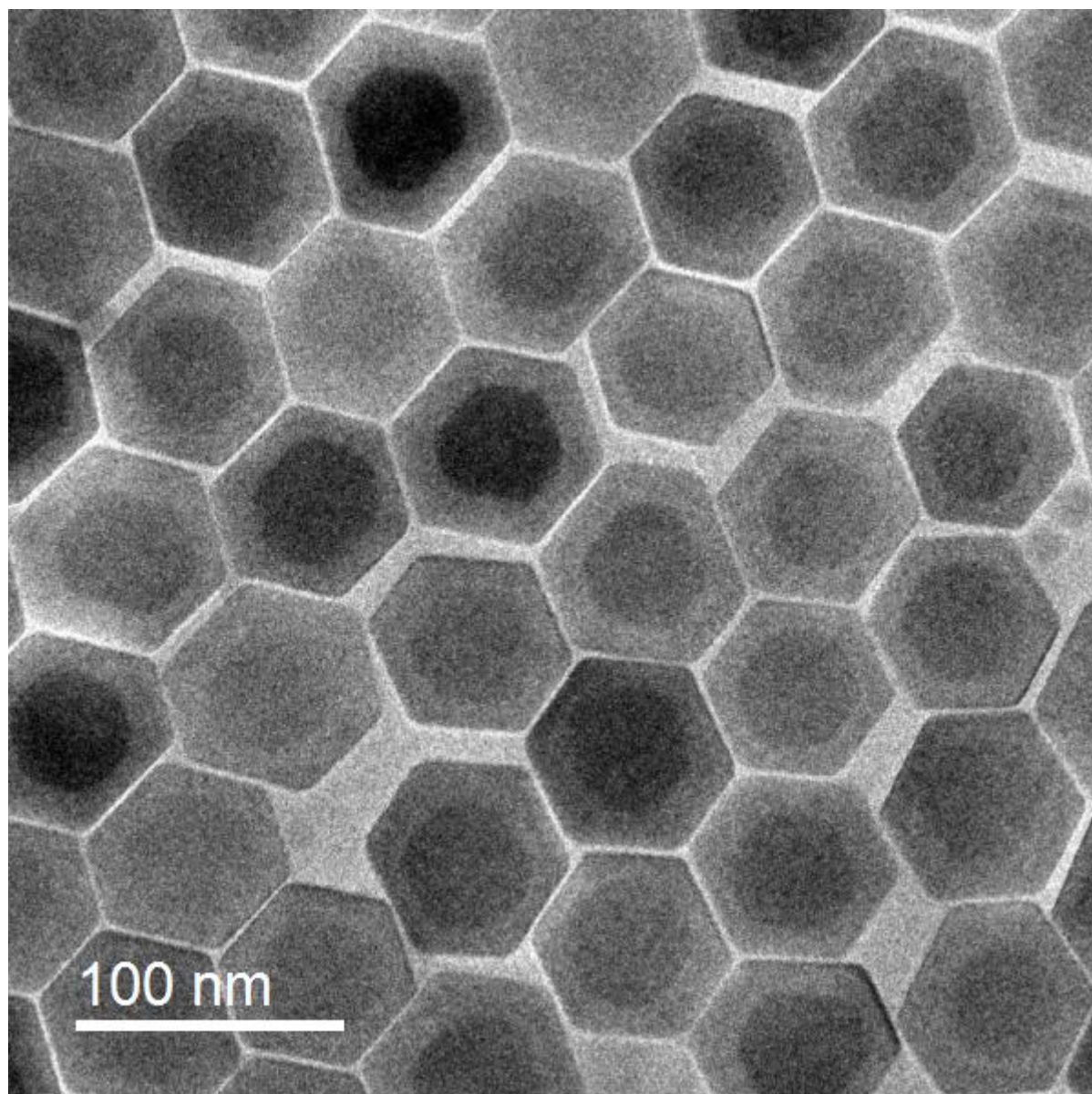


图3

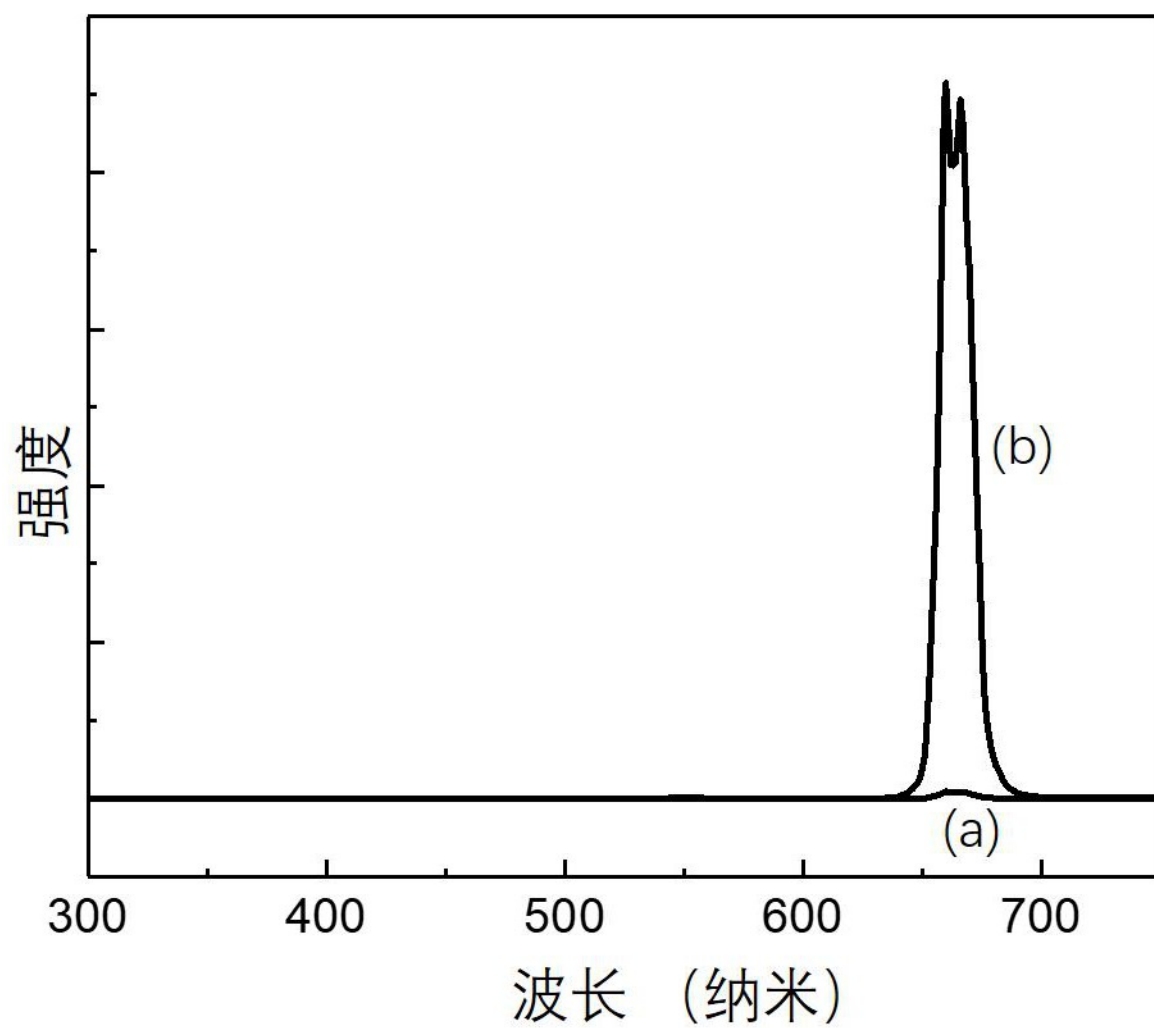


图4

专利名称(译)	一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料		
公开(公告)号	CN111303879A	公开(公告)日	2020-06-19
申请号	CN201910948779.2	申请日	2019-10-08
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
[标]发明人	雷磊 张明洲 徐时清		
发明人	雷磊 张明洲 徐时清		
IPC分类号	C09K11/85 C09K11/02 B82Y20/00 B82Y40/00		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于无机发光材料领域。一种高效单谱带上转换红光纳米晶材料 NaErF₄:Gd/Tm@NaYF₄:Gd@IR-806，其制备方法依次包括如下步骤：将乙酸钆，乙酸铟，乙酸铥，油酸，十八烯加入到三颈瓶中，得到无水的透明溶液A；待A溶液自然冷却至50°C后，将氟化铵与氢氧化钠的甲醇溶液逐滴加入到A溶液中；待甲醇溶液全部挥发之后，升温并保温，自然冷却到室温；将上述溶液用乙醇和环己烷混合液洗涤，得到核纳米晶，然后通过层层外延生长法制备核-壳纳米晶；通过酸处理去掉核壳纳米晶表面的油酸配体，使其转变为亲水纳米晶；采用标准的Schlenk技术制备 IR-806有机染料，然后通过复合得到有机染料包覆的核壳纳米晶。该方法的优点是制备成本低、产量高，产物的特点是表现出800纳米激发条件下的高效率单谱带红光发射。

