稀土离子掺杂氧化铋基上 转换发光纳米材料的可控制备及性能研究

项目负责人: 张毅

一项目组成员: 王朝阳 王汝文 丁晗 马赫贤 葛雨辰

指导教师: 梁延杰







- 项目背景与意义
- 项目实验步骤
- 项目成果
- 创新点与项目特色
- 总结与展望





项目背景与意义

稀土上转换发光纳米材料具有 发射带窄、荧光寿命长、毒性低、 反斯托克斯位移大、发光颜色可调、 无生物组织自发荧光、无光漂白和 闪烁等特点,这些优异的光学性质 使其在生物医学、三维立体显示及 防伪技术等多个领域具有潜在的应 用前景,受到国内外学者的广泛关 注。

但是,稀土上转换发光纳米材料仍然存在许多问题亟需进一步探索和研究。稀土上转换纳米材料合成过程复杂,并且制备的纳米粒子的发光强度和效率比较低。

项目背景与意义

本项目拟选用铋离子作为基质组成,利用 铋元无毒性、价格低、良好的X射线衰减 能力以及独特的电子结构等优点,探索稀 土离子用水热法对 (Yb3+/Er3+) 掺杂的 氧化铋基、氟化铋基、氟氧铋基上转换发 光纳米材料的可控合成,制备具有均匀粒 径和规则形貌的含铋氧化物基上转换发光 纳米粒子。在980nm近红外光激发下,制 备的纳米材料能够具有优异的上转换发光 性能,可用于光学测温、多模式生物成像 以及上转换LED器件等研究领域。

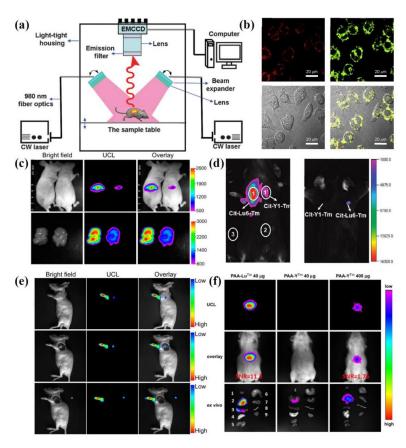
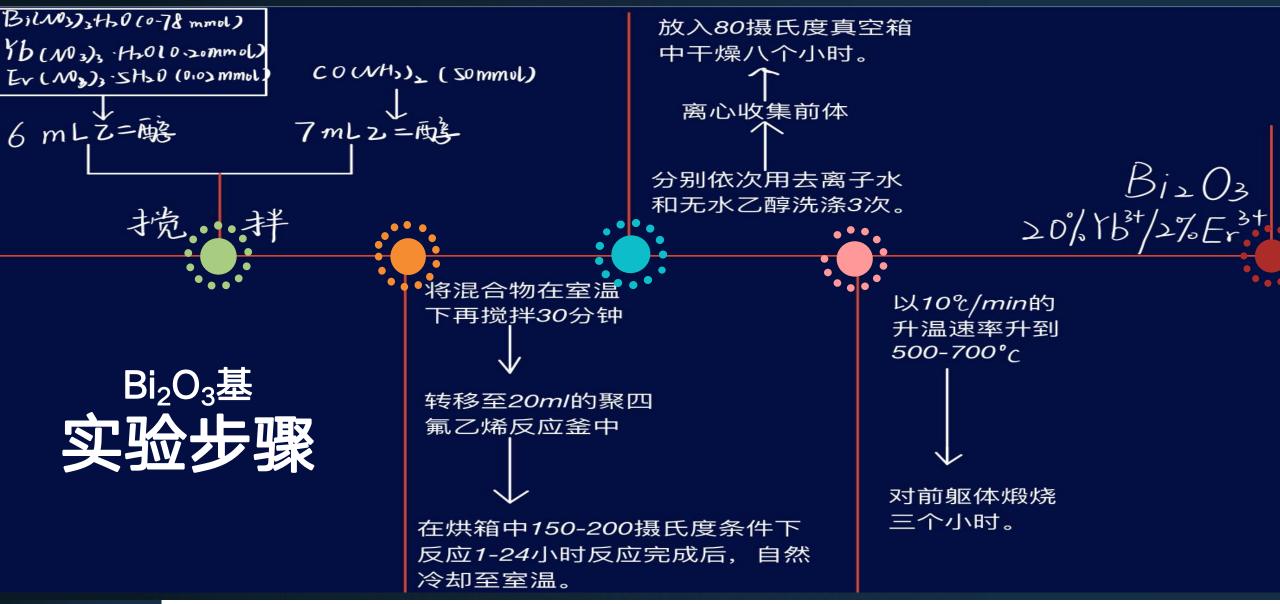


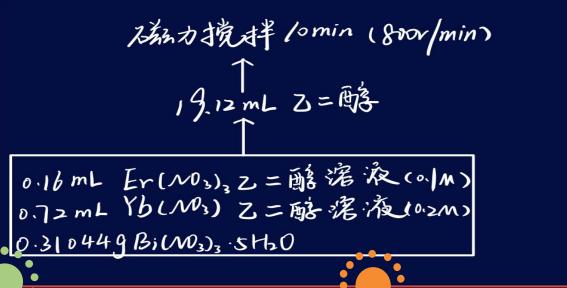
图 1.23 上转换发光活体成像系统装置及上转换纳米粒子用于细胞和活体的荧光成像图。



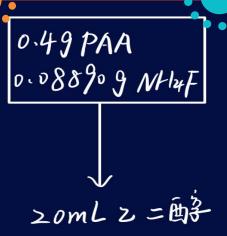


Bi₂O₃基上转换

通过XRD、Rietveld、SEM、TEM、TG及FTIR等分析测试,对材料物相、晶体结构、微观形貌及成分 **发光材料的表**变化进行综合分析;通过荧光光谱仪测试,对纳米粒子上转换发光性能进行综合分析;通过细胞毒性测 试,验证该纳米粒子生物相容性;通过体内、体外的光学和CT成像分析,对其双模成像功能进行分析。



BiF₃基 实验步骤



室温搅拌/omin (forr/min) BiF3 18 % Yb3+/27/6Ex3+

前驱体溶液 自然冷却 水洗够洗 沈淀干燥

BiF₃基上转换

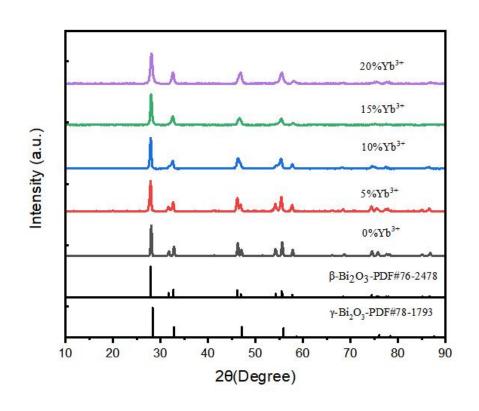
通过XRD、Rietveld、SEM、TEM、TG及FTIR等分析测试,对材料物相、晶体结构、 发 光 材 料 的 表 变化进行综合分析;通过荧光光谱仪测试,对纳米粒子上转换发光性能进行综合分析;通过细胞毒性测 试,验证该纳米粒子生物相容性;通过体内、体外的光学和CT成像分析,对其双模成像功能进行分析。

反应卷 12h (120°C)



固定Er³+掺杂量对不同Yb³+浓度的Bi₂O₃进行XRD测试





在500°C 下煅烧2 h后,未掺杂Yb³+的样品的所有特征峰都与四面体相 β -Bi₂O₃的标准卡片(JCPDS No. 78-1793)有很好的匹配,表明经过高温热处理后出现了纯 Bi₂O₃相,当Yb³+的掺杂浓度由5%增加到10%时,样品的 XRD衍射峰峰仍与 β -Bi₂O₃有较高的匹配度。当Yb³+浓度增加到20%时,Bi₂O₃发生了明显的晶型转变,生成了立方相的 γ -Bi₂O₃。Bi₂O₃晶格中Bi³+离子被Yb³+取代对 Bi₂O₃的晶体结构有明显影响,这可能是由于Yb³+的离子半径略小于Bi³+的离子半径,导致基质发生了晶格收缩。

Figure 1 XRD patterns of $Bi_2O_3:2\%Er,x\%Yb^{3+}$ (x=0,5,10.15,20)

不同Yb3+浓度的前驱体SEM图

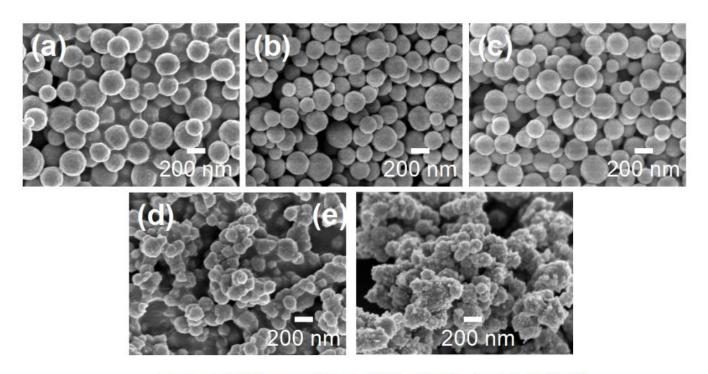
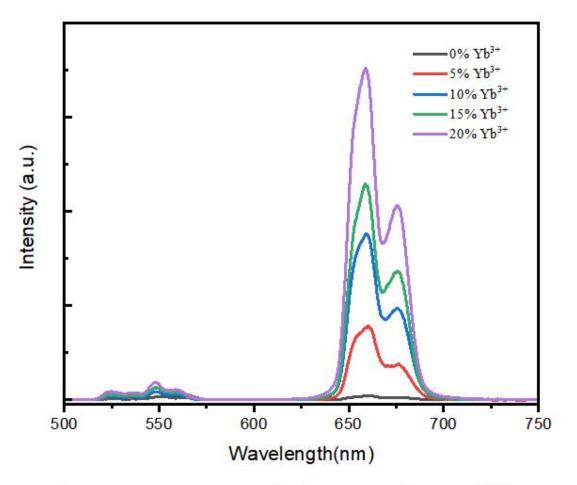


Figure 2 SEM image of $Bi_2O_3:2\%Er,x\%Yb^{3+}$ (x=0,5,10.15,20)

Bi₂O₃:2%Er前驱体形貌为单分散球, 平均直径约180 nm, 尺寸分布狭窄。 随Yb3+浓度从5增加到10%,前驱体形 貌仍为尺寸集中,分散性好的球形; 当Yb3+的掺杂浓度达到15%时,颗粒 开始聚集,如图2d所示,出现了粒 径分布较宽的不规则颗粒;随着Yb3+ 掺杂浓度的不断增加,粒子聚集更 加严重, 前驱体的球形形貌被完全 破坏,如图2e所示。Yb3+的掺杂浓度 将极大地影响前驱体的最终形态, 为了获得形貌均匀的纳米球,其含 量应低于15%。

Bi₂O₃:2%Er³⁺ ,x%Yb³⁺(x = 0, 5, 10, 15, 20) 在980nm激光激发下的上转换发光情况

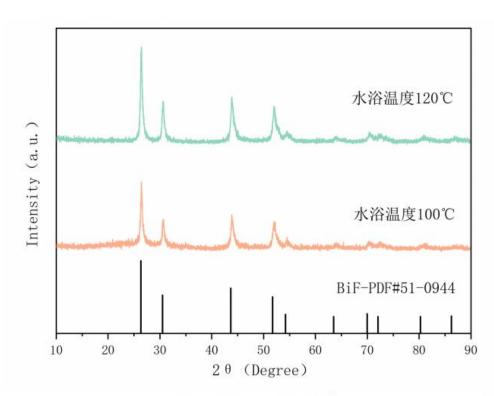


在525nm和550 nm处有两个较弱的绿色发射值,这分别是由 Er^3 +的2H11/2→4I15/2和4S3/2→4I15/2跃迁引起的;640-700 nm的红色发射带是由4F9/2→4I15/2的跃迁引起的;随着 Yb^3 +掺杂浓度的增加,上转换发光强度逐渐增强。



Figure 3 UCL spectra of $Bi_2O_3:2\%Er^{3+}$, $x\%Yb^{3+}(x=0, 5, 10, 15, 20)$

100℃与120℃水热反应温度下的XRD



经项目调研,掺杂量为2% Er^{3+} ,18% Yb^{3+} 的 BiF_3 性能较好,实验前期拟合成 BiF_3 : 2% Er^{3+} ,18% Yb^{3+} ,进行实验条件的初步探索。首先进行了水热反应条件的探索,通过XRD图,拟采用120°C水浴。

Figure 1 XRD patterns of BiF₃:2%Er³⁺,18%Yb³⁺ at different water bath temperature

掺杂量为2%Er3+, 18%Yb3+的BiF3的X射线衍射图谱

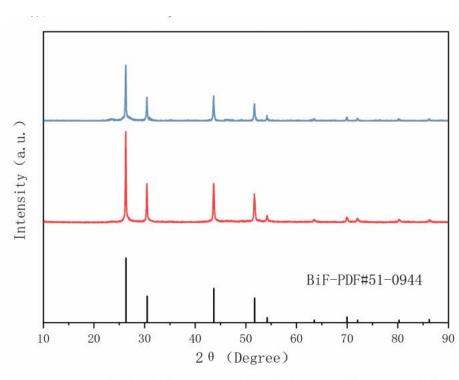


Figure 2 XRD patterns of BiF₃:2%Er³⁺, 18%Yb³⁺

可以看出,我们制备得到的样品与BiF₃ 标准卡片较好地匹配,成功制得了纯相 的BiF₃:2%Er³⁺,18%Yb³⁺。

对所得前驱体的红外光谱测试

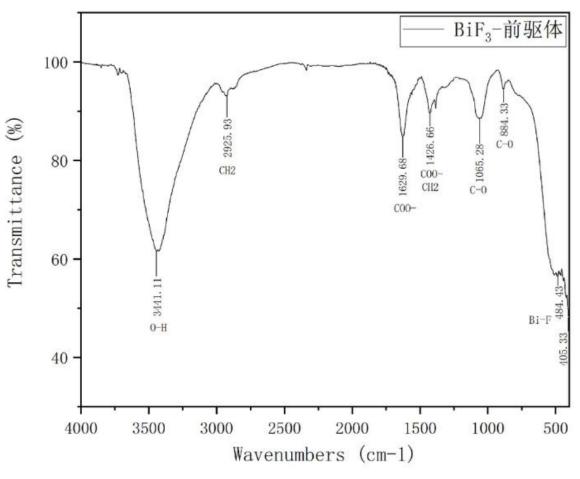


Figure 3 Infrared spectra of BiF₃

对制得的前驱体进行了SEM测试

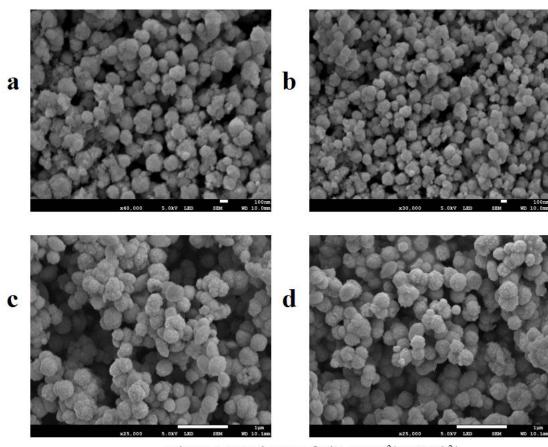
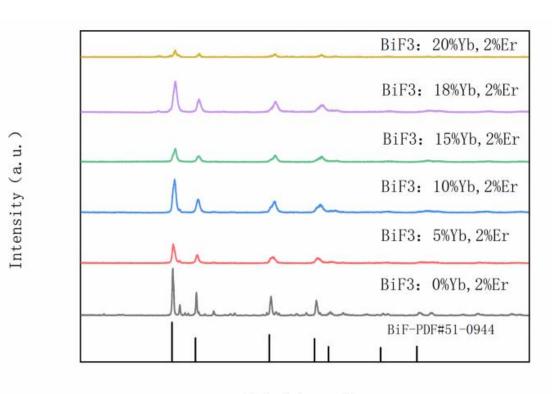


Figure 4 SEM image of BiF₃:2%Er³⁺,18%Yb³⁺

我们制得的BiF₃纳米颗粒绝大部分是规则的球形,且分散情况良好,无明显团聚现象。通过上述实验探索,初步确定了下一步实验条件。

共掺杂浓度梯度的变量实验进行XRD测试



XRD匹配结果较之前实验批次效果较差,没有制得纯相,经后续实验反馈总结,推测实验结果不理想的原因还是主要来自于实验操作的不稳定性,水热法制备材料的过程中仍有操作失误,本次浓度梯度实验不作为最终数据,后续将进行二次实验。

2θ (degree)

Figure 5 XRD patterns of BiF₃:2%Er³⁺, X%Yb³⁺ (X=0, 5, 10, 15, 18, 20)

初步探索了烧结温度对制备BiOF的影响

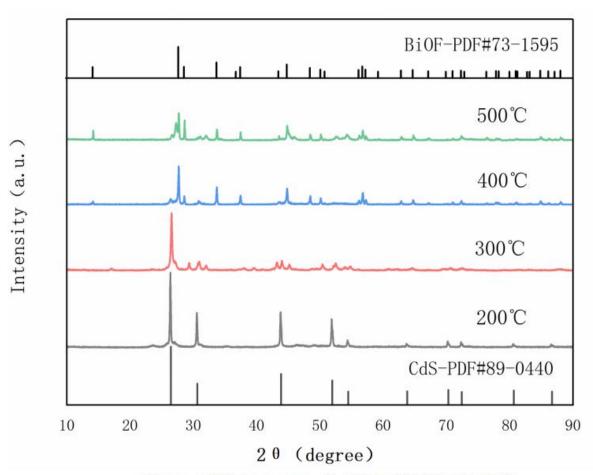


Figure 6 XRD patterns of BiOF:2%Er³⁺,18%Yb³⁺

该过程主要是对之前制得的BiF3前驱体进行了200、300、400、500℃四组温度梯度的对照实验,并对烧结样品进行了XRD测试。

在400℃与500℃烧结温度下,有BiOF相的生成,但却都混有杂质相,200℃与300℃烧结温度下,样品主要还是以BiF₃相为主。

后续还将继续探索可以得到纯氟氧铋相的适宜烧结温度。



本项目采用水热反应法制备上转换发光纳米粒子,合成路线简单,易于操作;原料来源 广泛,价格低廉;制得材料形貌均一、尺寸较小、分散性好、热化学性质稳定,可以实 现高效大批量生产,具有良好的市场前景;

2

铋元素具有良好X射线衰减特性,掺杂稀土离子制备的上转换发光纳米粒子无毒、低辐射,对环境友好,表面修饰后具有良好的生物相容性,可以实现高灵敏度、高分辨率的光学与CT双模式生物成像应用,弥补生物成像在分辨率和解剖学方面的差距

创新点& 顶目特色

3

在生物医学应用方面,对应第一个"生物窗口" (650-1000 nm), 在生物组织中低散射和低吸收的近红外光可以激发上转换纳米粒子, 从而实现深层组织成像, 且近红外光激发使得成像在非常弱的荧光背景下尽可以实现。



在团队建设上,我们分工较为明确,分成两个小组同步开展活动,并及时向老师汇报实验进度,因而较及时地完成了任务安排,较好地实现了预期目标;且在项目进行过程中,团队气氛融洽,成员之间互帮互助,是项目得以顺利开展的重要因素。





但是,也暴露出一些问题,独立探索与设计实验的本领有待提高,且分析数据时明显暴露出知识储备不足、文献阅读量过少等问题,不能及时把握有效信息,对问题的分析过于片面。在后续的科创活动中,我们将以此为鉴,将精力更多地投入到基础知识的学习上,不好高骛远,过于追求实验进度而忽视根本。

本次立项活动,团队主要围绕材 料制备及测试表征展开,在此期 间,我们学习并实践了水热反应 法制备上转换发光纳米材料,能 够独立完成材料制备过程。相对 于材料制备, 样品的测试表征及 原理分析对我们来说是更大的挑 战,在项目进行中,我们学习了 XRD, SEM, 红外光谱及发射光谱 等测试技术,对光谱仪的使用操 作有了细致的了解,同时学习了 jade, origin等科研工具, 能够对 测试数据进行整理分析,在此过 程中团队成员的实验操作能力及 数据分析处理能力都有了较大的 提高,基本实现了预期成长目标。



THANKS 谢谢