



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101935529 A

(43) 申请公布日 2011.01.05

(21) 申请号 201010224049.7

G01N 21/64 (2006.01)

(22) 申请日 2010.07.13

(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 李斌 刘利娜 左青卉 王樱慧
张黎明

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C09K 11/85 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

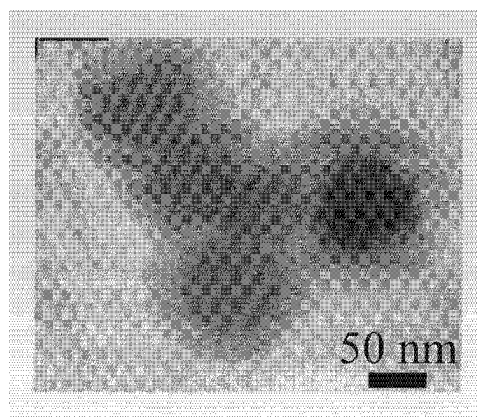
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料及其制备方法

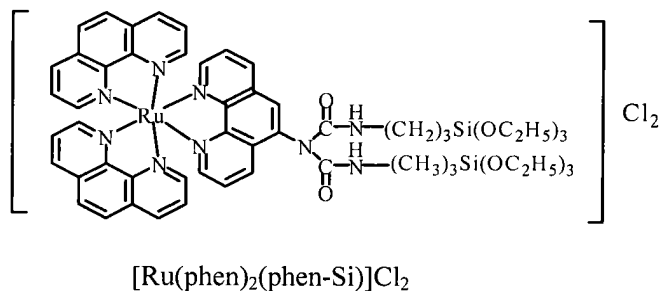
(57) 摘要

一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料及其制备方法,具体涉及一种 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子通过 SiO_2 壳连接起来的核壳结构的多功能纳米复合材料及其制备;解决了现有生物医学和生物化学领域中的复合材料的结构为单一结构,并且制备过程复杂的问题。包括 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物、 SiO_2 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子,其质量比的范围分别为:40~100:1.1~3.3:13.4~53.4。本发明的多功能复合材料的功能性增强了在生物医学领域如生物标识、测定生物内氧气浓度等方面的应用。



1. 一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料,包括 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物、 SiO_2 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子,其特征是,所述 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子、 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 配合物和 SiO_2 的质量比的范围分别为:40 ~ 100 : 1.1 ~ 3.3 : 13.4 ~ 53.4。

2. 根据权利要求1所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料,其特征在于,所述 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 配合物的分子式为:



3. 根据权利要求1所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料,其特征在于,复合材料的上转换发光部分为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, 氧传感部分为 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 。

4. 基于权利要求1所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,其特征是,该方法由以下步骤实现:

步骤一、将 40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中;获得 40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子与 80mL 异丙醇的混合物;

步骤二、分别将 8.94mL 的 28% 的氨水、7.5mL 的水、1.1-3.3mg 的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 和 0.05-0.2mL 的 TEOS 加入步骤一所述的混合物中;

步骤三、将步骤二获得的混合物放在超声容器中超声两个小时后,加入 0.1mL 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,然后继续超声一小时;获得超声后的混合物;

步骤四、采用离心机对步骤三所述的超声后的混合物进行离心,然后采用去离子水对离心后的混合物冲洗三次,采用无水乙醇继续冲洗三次;

步骤五、将步骤四获得的混合物置于 80 度真空中进行干燥,所述干燥时间为三小时;获得 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 纳米复合材料。

5. 根据权利要求4所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物的制备方法由以下步骤完成:

步骤 A、将 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 phen-Si 按 1 : 1.02 的摩尔比加入无水乙醇中;获得无水乙醇混合溶液;

步骤 B、将步骤 A 获得的无水乙醇混合溶液在氮气的保护下回流 8 小时,获得深红色的透明溶液;

步骤 C、采用旋转蒸发器将步骤 B 获得的红色透明溶液中的无水乙醇蒸出,获得深红色固体,然后把所述深红色固体进行真空干燥,获得 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物。

6. 根据权利要求5所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 C 所述对深红色固体进行干燥的时间为 4 小时。

7. 根据权利要求 4 所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子的制备方法由以下步骤实现:

步骤 a、将含有 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液与 EDTA 的水溶液进行搅拌,获得白色化合物;所述 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 的稀土离子的摩尔比分别为 74.7 : 25 : 0.3;

步骤 b、将 NaF 的水溶液加入步骤 a 获得的白色化合物中进行搅拌,搅拌时间为一小时,获得前驱体溶液;所述稀土离子在前驱体溶液中的浓度为 0.04mol/L;所述 NaF、步骤 a 中的 EDTA 和稀土离子的摩尔总和的摩尔比分别为 1 : 1 : 12;

步骤 c、将步骤 b 中获得的前驱体溶液加入到 50mL 的反应甬中,然后将反应甬置于烘箱中进行加热,所述加热温度为 180 度,加热时间为两小时,冷却至室温,获得悬浊液;

步骤 d、采用离心机对步骤 c 获得的悬浊液进行离心,然后采用去离子水对离心后的固体冲洗三次,采用无水乙醇继续冲洗三次;

步骤 e、将步骤 d 获得的固体进行 80 度真空干燥,干燥时间为三小时,获得 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子。

8. 根据权利要求 7 所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 c 中所述的室温的温度为 $22^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$ 。

一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有上转换发光、氧传感、生物连接性的多功能纳米复合材料及其制备方法；具体涉及一种 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子通过 SiO_2 壳连接起来的核壳结构的多功能纳米复合材料及其制备。

背景技术

[0002] 近几年来,多功能纳米结构和纳米复合材料的设计和合成引起了人们广泛的注意。和单一组分材料相比,纳米复合材料提供了增强材料的功能和多功能化的可能性。稀土离子 (Ln^{3+} , $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) 掺杂的上转换纳米晶由于其广泛的潜在生物应用引起了人们的兴趣。无机荧光粉、有机染料、半导体量子点等普通的下转换材料都需要紫外或蓝光激发,上转换纳米晶和这些材料相比作为荧光标示材料有很多潜在的优点。由于来自近红外激发的上转换发光能够避免生物体本身的自发光和减少光散射,所以能够增加探测的信噪比;生物组织通常不吸收红外光,这样对生物组织的破坏就能降到最小,同时采用长波长激发,样品的光分解也能减少;近红外光能够有效的穿透皮肤和被它覆盖着的组织,这为非侵入式的临床诊断技术的发展提供了可能;同一个红外波长激光激发使不同发射波长的多路标示成为现实;近红外激发可以通过廉价的和高功率的激光来实现。此外,上转换发光纳米晶具有低的毒性和高的抗光漂白性。基于上转换和磁性材料的多功能纳米复合材料已经被一些组研究过。在上转换发光材料中, NaYF_4 晶体被认为是最有效的上转换稀土离子的基质之一。

[0003] 地球上生命的存在依赖于空气中的氧气和其他气体。气体、液体以及生物体内氧气浓度的确定在分析化学、生物化学、临床医学诊断以及环境监测等方面都有重要意义。用于氧气探测的一些方法已经被报道,其中基于发光衰减的光学氧传感器引起了人们广泛的兴趣,这是由于和其他的氧探测方法相比它们具有响应快、没有电接触、不消耗氧、无毒、低成本等优点。目前为止很多发光染料用于氧传感探针,其中发光的过渡金属配合物尤其是 $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物经常用作有效的氧传感探针,这是因为钌配合物具有高的金属到配体的电荷转移跃迁 (MLCT) 效率、长的荧光寿命、短的响应时间、蓝绿光范围内强的可见吸收等优点。同时, SiO_2 母体和钌配合物之间的共价嫁接比物理掺杂能够显示更好的氧传感性质。

[0004] SiO_2 的表面容易和氨基、巯基、羧基等官能团相连接,从而使 SiO_2 很容易和维生素、抗生物素蛋白等生物分子相连接。同时,用 SiO_2 对纳米粒子的表面进行修饰可以提高纳米粒子的稳定性和降低其毒性。 SiO_2 包覆的纳米粒子已经被很多组研究过。

发明内容

[0005] 本发明为解决现有上转换发光纳米晶、基于钌配合物的氧传感器和 SiO_2 在生物医学和生物化学领域中为单一结构,并且制备过程复杂的问题,提出一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料及其制备方法。

[0006] 一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料,包括 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物、 SiO_2 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子,所述 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子、 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 配合物和 SiO_2 的质量比的范围分别为:40 ~ 100 : 1.1 ~ 3.3 : 13.4 ~ 53.4。

[0007] 一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,该方法由以下步骤实现:

[0008] 步骤一、将 40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中;获得 40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子与 80mL 异丙醇的混合物;

[0009] 步骤二、分别将 8.94mL 的 28 % 的氨水、7.5mL 的水、1.1-3.3mg 的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 和 0.05-0.2mL 的硅酸乙酯加入步骤一所述的混合物;

[0010] 步骤三、将步骤二获得的混合物放在超声容器中超声两个小时后,加入 0.1mL 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,然后继续超声一个小时;获得超声后的混合物;

[0011] 步骤四、采用离心机对步骤三所述的超声后的混合物进行离心,然后采用去离子水对离心后的混合物冲洗三次,采用无水乙醇继续冲洗三次;

[0012] 步骤五、将步骤四获得的混合物置于 80 度真空中进行干燥,所述干燥时间为三小时;获得 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 纳米复合材料。

[0013] 本发明的原理:本发明所述的多功能纳米复合材料,具有很好的核壳结构,其中,所述 SiO_2 能够完美的包覆在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子的周围。在 980nm 的激光二极管激发下,能够发出明亮的蓝色上转换发光,在 300-600nm 范围内有四个发射峰:346、361、450、474nm,分别归因于 Tm^{3+} 的 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁。该多功能纳米复合材料中钌配合物的发光强度对氧气浓度是敏感的,随着氧气浓度的增加,发光强度逐渐下降,并且发光强度随氧气浓度的变化响应时间是比较短的,只有 4s。当气体组成从纯氧气变化到纯氮气时,发光强度又能恢复到原来的初始值,这说明复合材料的光稳定性是非常好的。各种结果表明,该复合材料具有多功能性。

[0014] 本发明的有益效果:本发明所述的多功能纳米复合材料,将上转换发光、氧传感、生物连接性这三种在生物医学领域中所用到的功能组合到了一个单一的纳米结构中,本发明的多功能的纳米复合材料的功能性增强了在生物医学领域如生物标识、测定生物内氧气浓度等方面的应用;本发明的材料功能性多,制备方法简单,氧传感灵敏度高,原料价格便宜,毒性小。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明具体实施方式五所述的样品 NY-Si-Ru 的透射电镜示意图。

[0016] 图 2 为本发明所述的样品 NY-Si-Ru 在 980nm 的激光二极管激发下的上转换发射光谱示意图。

[0017] 图 3 为本发明样品 NY-Si-Ru 的 1wt% 的胶体溶液在 980nm 的激光二极管激发下的上转换发射光谱效果图。

[0018] 图 4 为本发明样品 NY-Si-Ru 中, Ru 配合物在不同氧气浓度下的发射光谱。

[0019] 图 5 为本发明样品 NY-Si-Ru 的 Stern-Volmer 的曲线示意图;其中,散点表示实验点,线条表示用 Stern-Volmer 模型拟合实验点的结果。

[0020] 图6为本发明样品NY-Si-Ru在纯氧气和纯氮气条件下进行周期变换,测得的587nm处的发射强度与时间的关系示意图。

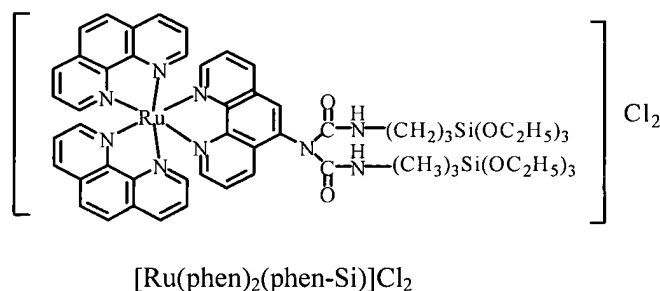
[0021] 图7为本发明的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的合成过程示意图。

具体实施方式

[0022] 具体实施方式一、结合图1和图6说明本实施方式,一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料;包括 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物、 SiO_2 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子,所述 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子、 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 配合物和 SiO_2 的质量比的范围分别为:40~100:1.1~3.3:13.4~53.4。

[0023] 本实施方式所述的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 配合物的分子式为:

[0024]



[0025] 本实施方式所述的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物和 SiO_2 同时包覆在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子上,形成核壳结构;所述 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物和 SiO_2 同时在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子的表面进行水解形成 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 。

[0026] 本实施方式所述的复合材料的上转换发光部分和氧传感部分分别为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 和 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 。

[0027] 具体实施方式二、本实施方式所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法,该方法由以下步骤实现:

[0028] 步骤一、将40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在80mL异丙醇中;获得40-100mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子与80mL异丙醇的混合物;

[0029] 步骤二、分别将8.94mL的28%的氨水、7.5mL的水、1.1-3.3mg的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 和0.05-0.2mL的硅酸乙酯(TEOS)加入步骤一所述的混合物;

[0030] 步骤三、将步骤二获得的混合物放在超声器材中超声两个小时后,加入0.1mL的3-氨基丙基三乙氧基硅烷,然后继续超声一个小时;获得超声后的混合物;

[0031] 步骤四、采用离心机对步骤三所述的超声后的混合物进行离心,然后采用去离子水对离心后的混合物冲洗三次,采用无水乙醇继续冲洗三次;

[0032] 步骤五、将步骤四获得的混合物置于80度真空中进行干燥,所述干燥时间为三小时;获得 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 纳米复合材料。

[0033] 具体实施方式三、本实施方式与具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的区别在于,所述 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物的制备方法由以下步骤完成:

[0034] 步骤 A、将 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 phen-Si 按 1 : 1.02 的摩尔比加入无水乙醇中；获得无水乙醇混合溶液；

[0035] 步骤 B、将步骤 A 获得的无水乙醇混合溶液在氮气的保护下回流 8 小时，获得深红色的透明溶液；

[0036] 步骤 C、采用旋转蒸发仪将步骤 B 获得的红色透明溶液中的无水乙醇蒸出，获得深红色固体，然后把所述深红色固体进行真空干燥，获得 $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 配合物；标记为样品 Ru。

[0037] 本实施方式步骤 C 所述的对深红色固体进行干燥的时间为 4 小时。

[0038] 具体实施方式四、本实施方式与具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的区别在于，所述 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子的制备方法由以下步骤实现：

[0039] 步骤 a、将含有 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液与乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 的水溶液进行搅拌，获得白色化合物；所述 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 的稀土离子的摩尔比分别为 74.7 : 25 : 0.3；

[0040] 步骤 b、将 NaF 的水溶液加入步骤 a 获得的白色化合物中进行搅拌，搅拌时间为一小时，获得前驱体溶液；所述稀土离子在前驱体溶液中的浓度为 0.04mol/L；所述 NaF、步骤 a 中的 EDTA 和稀土离子的摩尔总和的摩尔比分别为 1 : 1 : 12；

[0041] 步骤 c、将步骤 b 中获得的前驱体溶液加入到 50mL 的反应甬中，然后将反应甬置于烘箱中进行加热，所述加热温度为 180 度，加热时间为两小时，冷却至室温，获得悬浊液；

[0042] 步骤 d、采用离心机对步骤 c 获得的悬浊液进行离心，然后采用去离子水对离心后的固体冲洗三次，采用无水乙醇继续冲洗三次；

[0043] 步骤 e、将步骤 d 获得的固体进行 80 度真空干燥，干燥时间为三小时，获得 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子；标记为样品 NY。

[0044] 本实施方式步骤 c 中所述的室温的温度为 22℃~24℃。

[0045] 具体实施方式五、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0046] 本实施例中将 40mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中，然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、1.1mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.1mL 硅酸乙酯 (TEOS) 加入到上述混合物中；把得到的混合物放在超声中超声 2 小时，然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时；用 TG16 型离心机离心，用去离子水和乙醇各冲洗三遍，最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料，标记为 NY-Si-Ru。

[0047] 具体实施方式六、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0048] 本实施例将 60mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中，然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、1.1mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.1mL TEOS 加入到上述混合物中；把得到的混合物放在超声中超声 2 小时，然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时。用 TG16 型离心机离心，用去离子水和乙醇各冲洗三遍，最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0049] 具体实施方式七、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧

传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0050] 本实施例中将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、1.1mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.1mL TEOS 加入到上述混合物中;把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时;用 TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料;把此样品标记为 NY-Si-Ru。

[0051] 具体实施方式八、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0052] 本实施例将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、2.2mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.1mL TEOS 加入到上述混合物中。把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时;用 TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0053] 具体实施方式九、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0054] 本实施例将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、3.3mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.1mL TEOS 加入到上述混合物中。把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时。用 TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0055] 具体实施方式十、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0056] 本实施例将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、1.1mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.05mL TEOS 加入到上述混合物中;把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时;用 TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0057] 具体实施方式十一、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0058] 本实施例将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、3.3mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.15mL TEOS 加入到上述混合物中;把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时;用 TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0059] 具体实施方式十二、本实施方式为具体实施方式二所述的一种具有上转换 发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的制备方法的具体实施例：

[0060] 本实施例将 80mg $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子超声分散在 80mL 异丙醇中,然后把 8.94mL 28% 的氨水、7.5mL 水、3.3mg $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phen-Si}]\text{Cl}_2$ 、0.2mL TEOS 加入到上述混合物中;把得到的混合物放在超声中超声 2 小时,然后加入 0.1mL 的 APS 超声反应 1 小时;用

TG16 型离心机离心,用去离子水和乙醇各冲洗三遍,最后 80 度真空干燥三小时得到 $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-Si})]\text{Cl}_2$ 多功能纳米复合材料。

[0061] 具体实施方式十三、结合图 1 至图 6 说明本实施方式,本实施方式与具体实施方式一所述的一种具有上转换发光、氧传感和生物连接性的多功能纳米复合材料的区别在于,本实施方式为本发明所述的多功能性纳米复合材料的测试过程,以样品 NY-Si-Ru 为例;测试过程为:

[0062] 一、将本发明的多功能复合材料超声分散在乙醇中,然后滴在铜网上,在透射电镜上观察其形貌,结构如图 1 所示,说明复合材料核壳结构完美,并且 SiO_2 壳是清楚可见的,壳的厚度均匀,大概为 30nm,壳的表面也很光滑。

[0063] 二、在 980nm 的激光二极管激发下,在 300-600nm 的范围内在光谱仪上记录复合材料的上转换发射光谱,结合图 2 所示,在测试的范围内样品有四个发射峰,它们位于 346、361、450、474nm,分别归因于 Tm^{3+} 的 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁。其中只有位于 450nm 和 474nm 处的发射峰在可见光范围内,所以当用 980nm 激光激发时样品显示明亮的蓝色发光。图 3 是复合物分散在水溶液中用 980nm 的激光器照射时发出的蓝光效果图,我们可以看到此蓝光比较强,并且对肉眼可见。这就说明他们比较适合做蓝色荧光探针。

[0064] 三、把本发明的复合物附着在传感基片上,测定其氧传感性质。以 460nm 为激发波长,发光强度随氧气浓度的变化结合图 4,发射峰位为 587nm,发光强度随氧气浓度的增加而变小, $I_0/I_{100} = 3.9$ (I_0 为 100% 氮气条件下测得的荧光强度, I_{100} 为 100% 氧气时测得的荧光强度)。复合物的 Stern-Volmer 的曲线和发光强度与时间的响应关系如图 5 和图 6 所示,核壳结构的复合物有很好的线性关系,从发光强度与时间的响应曲线上我们可以看出复合物中钌配合物的发光具有很好的光稳定性,并且发光强度随气体组成的变化是比较迅速的,响应时间为 4s (荧光强度有 100% 氮气变化为 100% 氧气,下降 95% 时所需的时间),还原时间为 9s (荧光强度由 100% 氧气变化为 100% 氮气,上升 95% 时所需的时间)。已经能够满足实际传感器应用的要求。

[0065] 本发明所述的多功能纳米复合材料,结合上转换发光纳米晶、基于钌配合物的氧传感器及 SiO_2 在生物医学和生物化学领域的应用,将三种功能复合到一个单一的微米或纳米结构体系中,得到一种新型的具有上转换发光、氧传感、生物连接性的多功能纳米复合材料。进而增强了它们在生物领域的应用;本发明合成了 SiO_2 包覆的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 上转换发光纳米晶,并且将 $\text{Ru}(\text{II})$ 配合物嫁接到了 SiO_2 中;其中复合材料中的每一部分都有其独特的作用。此外, SiO_2 的表面被氨基修饰,增强了其生物连接性。上转换和氧传感用不同的波长激发实现了防止它们相互干扰的作用。

[0066] 本发明所列举的实施方案已经详细说明了本发明的技术方案,但本领域的技术人员或者研究人员可以进行各种变换而不会脱离本发明所表述的范围。

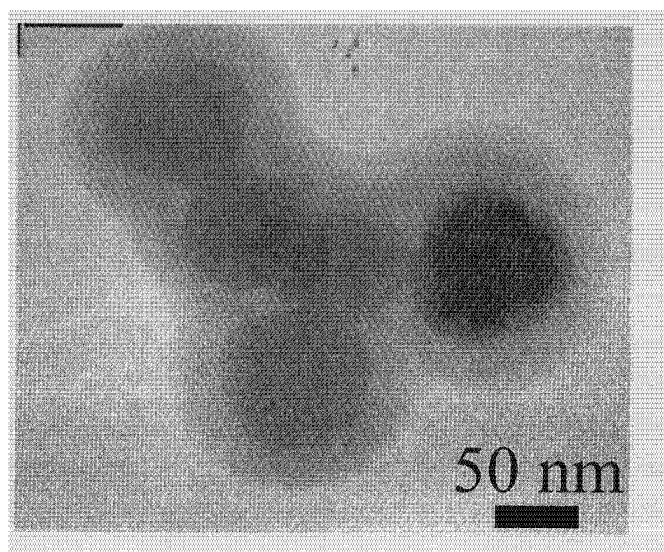


图 1

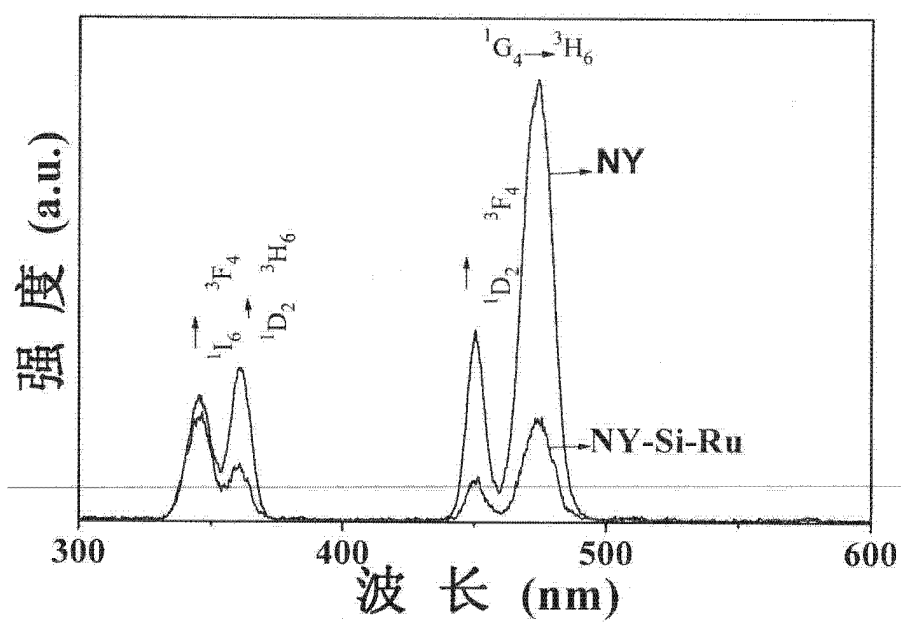


图 2

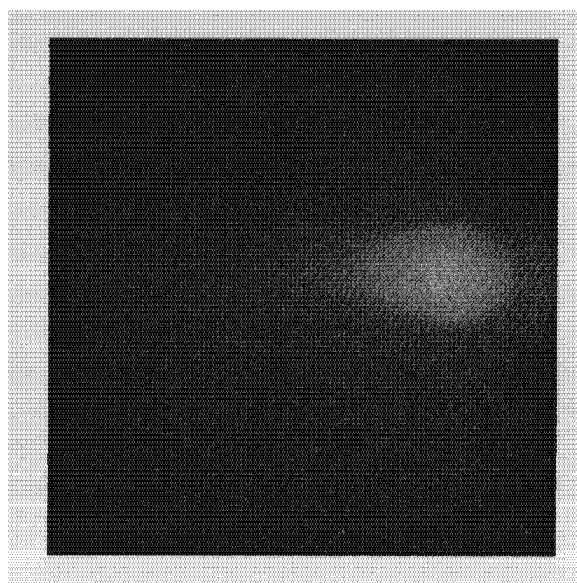


图 3

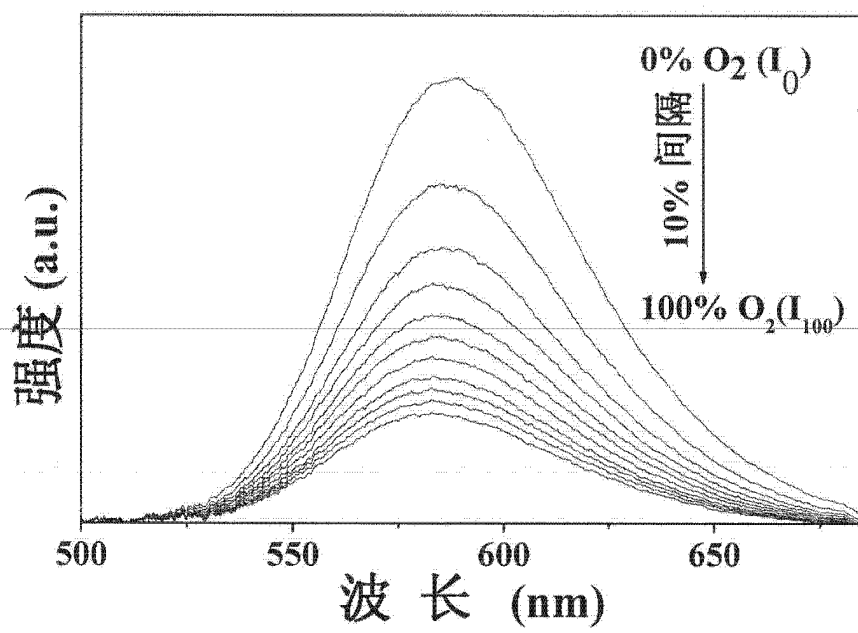


图 4

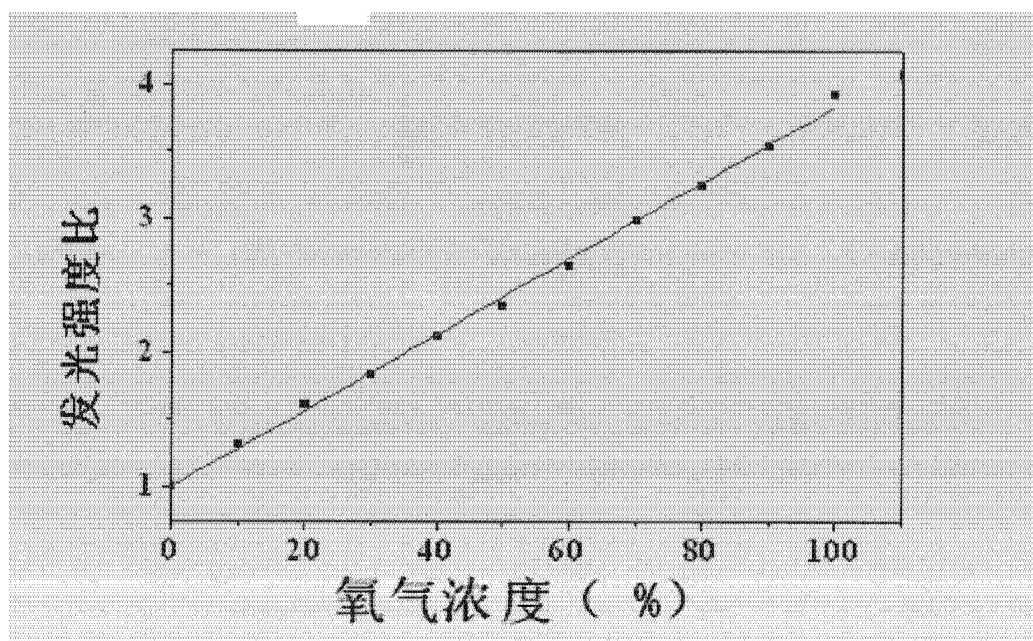


图 5

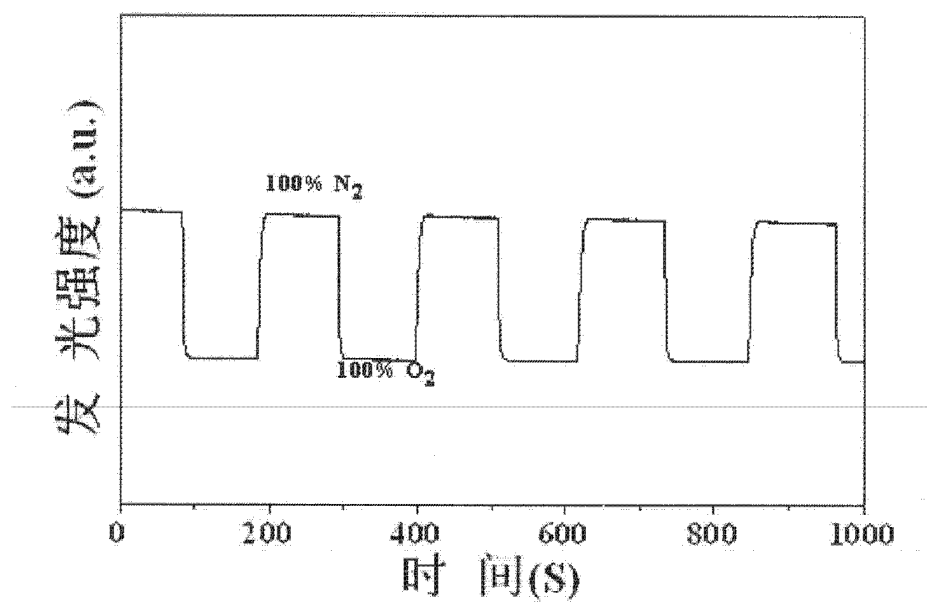


图 6

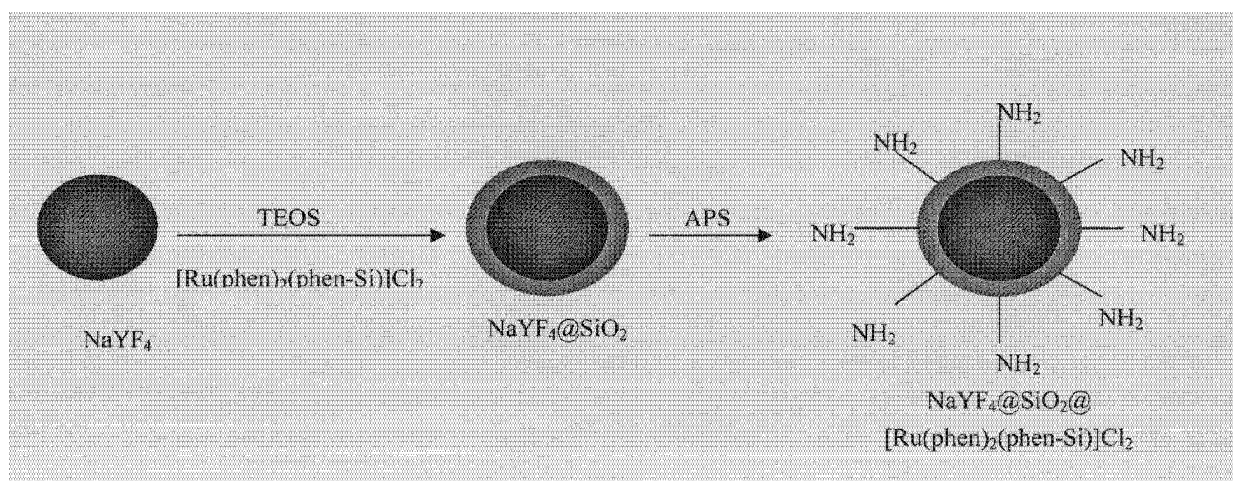


图 7