

嵌段聚合物辅助合成 EuF₃微米球

蒋琨, 王淼*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年4月8日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

本论文以NH₄BF₄作为氟源, 在葡萄糖基三嵌段共聚物(PAG-b-PNIPAM-b-PAA, PGNA), 即聚(丙烯酸基呋喃葡萄糖)-聚(氮-异丙基丙烯酰胺)-聚(丙烯酸)的辅助下, 通过简单、温和的湿化学法合成了分散性良好的EuF₃微米球。研究发现, 该微米球是由薄的纳米片自组装而成, PGNA在自组装过程中既是配体又是分散剂。与EuF₃纳米片相比, EuF₃微米球表现出更强的荧光性质。

关键词

EuF₃, 嵌段聚合物, 微米球, 自组装, 荧光性质

Block Polymer-Aided Fabrication EuF₃ Microspheres

Kun Jiang, Miao Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Apr. 8th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

Employing NH₄BF₄ as fluoride, a simple and mild wet chemical route was adopted to fabricate well-dispersed EuF₃ microspheres with the aid of glucosyl triblock copolymer, poly (acryloyl glucofuranose)-block-poly (N-isopropyl acrylamide)-block-poly (acrylic acid) (PAG-b-PNIPAM-b-PAA, PGNA). It was found that the EuF₃ microspheres were self-assembled by thin nanodisks and PGNA was used as complexing agent and dispersing stabilizer in self-assembly process. Compared with EuF₃ nanodisks, the EuF₃ microspheres exhibited improved photoluminescent properties.

*通讯作者。

Keywords

EuF₃, Block Polymer, Microspheres, Self-Assembly, Photoluminescence

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, 稀土金属氟化物微/纳米材料以其独特的电子层结构及 d-f 跃迁在光电子、生物标记和荧光探针等领域都有极好的应用[1] [2] [3]。但是传统金属氟化物的合成方法可能用到 HF 等原料对设备腐蚀性较大, 或者固-固反应对操作过程要求极高, 从而导致氟化物制备成本过高、操作复杂。为了突破这一瓶颈, 人们寻求各种温和、简便的合成方法实现稀土氟化物纳米材料的可控制备。EuF₃ 是一种典型的二元稀土氟化物纳米材料, 人们研究发现 EuF₃ 纳米材料具有良好的发光性能。到目前为止, 人们对 EuF₃ 微纳米结构进行了大量的研究, 通过沉淀法、微乳液法、PVD 法、水(溶剂)热法、微波法、超声法等合成了各种形貌的 EuF₃ 纳米材料, 例如立方体、花状、多面体、板状、球状、圆盘状等[4] [5] [6] [7] [8]。尽管 EuF₃ 的研究已经取得了一些成果, 但是开发出温和、简便的合成方法仍然是一个重大挑战。

依赖其独特的链状结构、亲水/疏水官能团, 高分子聚合物在纳米材料的制备中较受青睐[9] [10]。聚合物辅助合成法容易控制产物形貌, 且能用作分散剂, 控制所得产物的均匀性和单分散性, 因此对纳米材料的设计合成、可控制备起关键作用。在本课题中, 我们以 PGNA 这一嵌段聚合物为络合剂和分散稳定剂来控制 EuF₃ 的尺寸、结构和形貌。在 PGNA 的辅助下合成了分散性良好的具有三维分级结构的 EuF₃, 结果表明是由纳米圆盘组装的微球组成的。此外, 对不同形貌的 EuF₃ 的发光性能进行研究, 与纳米圆盘形的 EuF₃ 相比, 分级结构的 EuF₃ 的光致发光谱图表现出更强的红光发射, 这表明它在光学领域的应用极有前途。

2. 实验部分

2.1. 试剂

NH₄BF₄、Eu(NO₃)₃·6H₂O、DMF 均为分析纯化学试剂, 以上药品均购自于国药集团化学试剂有限公司。嵌段聚合物 PGNA 为自制。

2.2. 仪器

常温常压下, 在 Bruker D8-advance X-粉末射线衍射仪(Cu K radiation = 0.15418 nm)上表征产物的结晶相。通过扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)研究样品的形态和微观结构。在室温下, 用 Nicolet Avatar 370 傅里叶变换分光仪检测红外光谱。用 HITACHIF-7000 荧光光谱仪分析产物的光学性质。N₂ 吸附-脱附实验是由 Micromeritics ASAP 2020C 装置测定。

2.3. EuF₃ 纳米材料的制备

典型样品 EuF₃ 微米球的制备过程如下: 量取 20 mL DMF 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 加入适量蒸馏水稀释。然后在搅拌下向混合溶液中加入 50 mg 嵌段共聚物 PGNA, 待这些试剂全部溶解后, 再向其中加入 0.5 mmol 的 Eu(NO₃)₃·6H₂O, 80℃油浴加热并搅拌 1 小时后, 加入 0.5 mmol 的 NH₄BF₄ 后继续搅拌 6 h

后, 反应结束后所得溶液冷却至室温, 将沉淀离心过滤, 用蒸馏水和乙醇交替洗涤后于 70℃ 下烘干 3 h, 收集产物。另外, 研究了不同 PGNA 用量(0 mg、25 mg、75 mg)及反应时间(1 h、2 h、4 h)对产物的影响。

3. 结果与讨论

3.1. EuF_3 纳米材料的表征

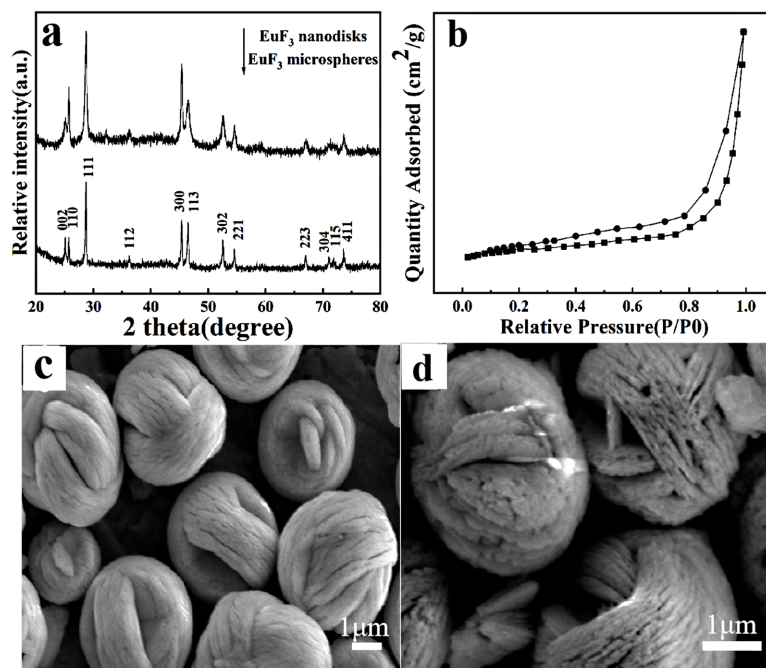


Figure 1. (a) XRD patterns, (b) N_2 adsorption-desorption isotherm of EuF_3 microspheres, (c)~(d) SEM images of EuF_3 microspheres

图 1. (a) 产物的 XRD 图; (b) EuF_3 微米球的 N_2 吸附 - 脱附等温线; (c)~(d) EuF_3 微米球的 SEM 图

利用 XRD 和 SEM 对样品的相结构和形貌进行表征。图 1 显示了典型样品的 XRD 图、氮气吸附 - 脱附等温线及其 SEM 图。如图 1(a)所示, 所有的衍射峰都归属为六方晶相 EuF_3 (JCPDS 卡号 32-0373), 没有观察到杂质峰。在 N_2 吸附 - 脱附等温线中描述了在相对压力范围 0.4~1.0 内清晰可见的滞回环, 这表明了它是介孔材料(图 1(b)), EuF_3 的 BET 比表面积是 $108.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 。SEM 图(图 1(c))表明了产物并非完整无缺的规则球体而是类似于毛线团结构。从高倍 SEM 图(图 1(d))发现微球是由互相堆叠在一起的纳米片聚集而成, 微球的表面很粗糙并有大量空隙存在。

3.2. 反应时间和加入 PGNA 量对 EuF_3 形貌的影响

为了揭示微米球的形成过程, 我们通过反应时间变化期望得到中间产物的信息。图 2 为不同反应时间所得产物的 SEM 图。图 2(a)~(c)表现了在 1 h、2 h 和 4 h 所得产品对应的 SEM 图像。SEM 图显示反应 1 h 后合成的样品中有不规则的纳米圆盘和纳米颗粒。反应 2 h 后纳米圆盘部分自组装形成了一些聚集体。进一步延长反应时间达到 4 h, 得到平均直径 $2 \mu\text{m}$ 的表面粗糙的球, 且表面发现大量孔洞。与 6 h 所得产品相比, 这些球体表面不是连续而平滑的, 但也是由许多纳米片自组装聚集组成。以上结果表明反应时间是形成不同形貌微纳米结构的主要因素。

为了明确 PGNA 在 EuF_3 的形成过程中所起的作用, 我们对加入不同量的 PGNA 后所得的产物进行

了 SEM 表征, 如图 3(a)~(c)。当不加入 PGNA 时, 产物为纳米圆盘层层堆叠组装的不规则柱状(图 3(a))。当 PGNA 加入量为 25 mg 时, 得到的是类似玫瑰花状不规则聚集体(图 3(b))。在图 3(c)中, 当 PGNA 量增加到 75 mg 时, 形成了纳米圆盘和圆盘聚集体的混合物。综上, PGNA 作为一种共聚絮凝剂和分散稳定剂, 对 EuF_3 形貌的影响至关重要。当加入适量 PGNA 时, 起着分散稳定剂的作用, EuF_3 有从纳米圆盘向微米球结构形成的趋势; 但当 PGNA 过量时, 将使其产生共聚絮凝剂的作用而不是分散稳定剂的作用, 将不利于形成 EuF_3 微米球结构。因此, PGNA 的用量应该被控制在一个合适的范围。

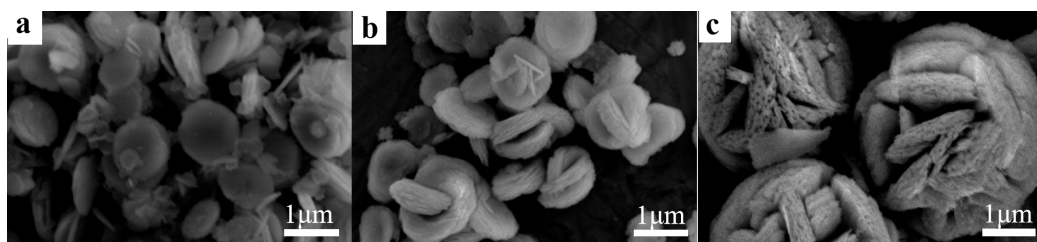


Figure 2. SEM images of the products obtained at different reaction time: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h

图 2. 在不同反应时间所得产物的 SEM 图: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h

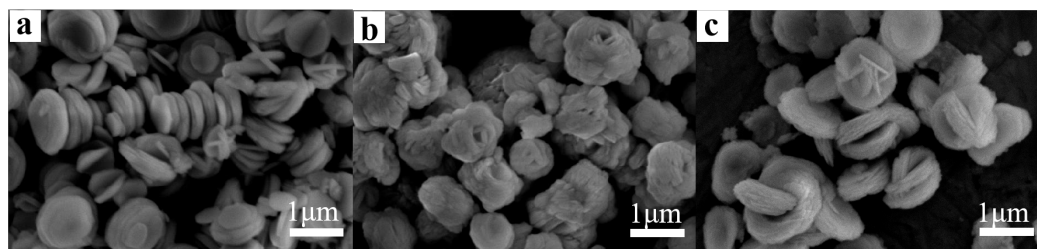


Figure 3. SEM images of the product were obtained with different amount of PGNA within 6 h: (a) 0 mg; (b) 25 mg; (c) 75 mg

图 3. 加入不同含量 PGNA 反应 6 h 得到产物的 SEM 图: (a) 0 mg; (b) 25 mg; (c) 75 mg

3.3. EuF_3 的红外光谱及荧光性质

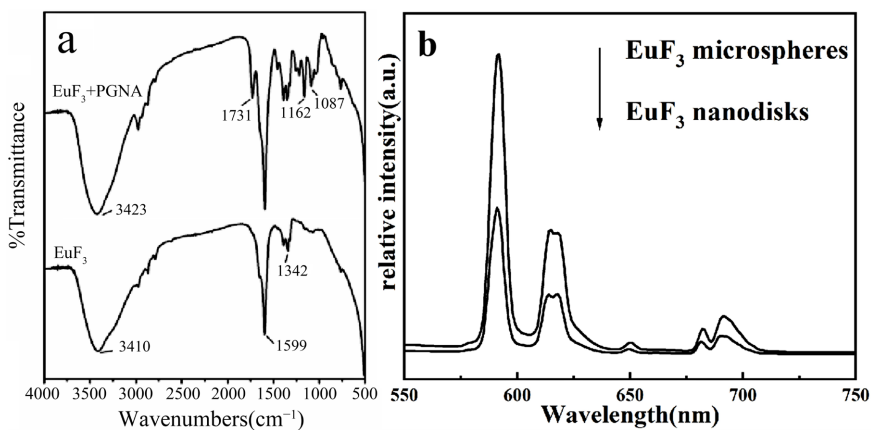


Figure 4. (a) FTIR spectra of the product; (b) Photoluminescent spectrum of EuF_3 microspheres and EuF_3 nanodisks

图 4. (a) 所得产物的 FTIR 光谱; (b) EuF_3 微米球和 EuF_3 纳米圆盘的光致发光光谱

在反应时间和 PGNA 用量而引起形貌变化的基础上, 我们对 EuF_3 微米球的形成提出了可能的机理。PGNA 中含有羧基, 而羧基中的氧原子可以与 Eu^{3+} 发生配位, 这样形成稳定的 Eu^{3+} -PGNA 配合物。众所

周知, BF_4^- 的水解过程产生 F^- 非常缓慢, 从而保持了溶液中低浓度的 F^- 。在 BF_4^- 的引入下, Eu^{3+} 离子在不断从 Eu^{3+} -PGNA 配合物解离后, 与 F^- 反应生成 EuF_3 。以上推测可通过 FTIR 进行验证。首先, 我们借助红外光谱来观察在反应 6 h 后 EuF_3 微米球表面是否留有残留嵌段共聚物。正如图 4(a)的下部分所示, 在 1599 cm^{-1} 处的典型峰带归类为 EuF_3 , 没有观察到 PGNA 的峰。因此, 制备所得产物为纯的 EuF_3 。如图 4(a)上半部分所示, 为反应较短时间后(1 h)的产物。发现除了 EuF_3 的特征峰, PGNA 的也观察到了。最重要的是 Eu^{3+} 和羧基的配位峰的存在(1731 cm^{-1})。因此, 我们预测本实验实质上是一个配位与沉淀的竞争反应。随着反应时间的延长, 沉淀占据了主导地位。在接下来的生长过程中, PGNA 分子将在 EuF_3 纳米片逐渐被消耗, 最终得到纳米片自组装而成的 EuF_3 微米球。我们对具有不同形貌的 EuF_3 的发光性能也进行了研究。在 394 nm 处激发时, 如图 4(b)发射峰在 591 nm 、 616 nm 、 651 nm 和 692 nm 处观察到, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_j$ ($J = 1, 2, 3, 4$)的跃迁。最强的发射峰出现在 591 nm 处, 因此, Eu^{3+} 位于反对称部位, $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁占主导地位。相比于纳米圆片, EuF_3 微米球的强度明显改善, 这表明微纳米/纳米结构的发光性能受形貌, 颗粒尺寸和结晶度的影响。

4. 结论

在嵌段共聚物 PGNA 的存在下, 通过简便的湿化学法制备了纳米片自组装的 EuF_3 微米球。研究发现嵌段共聚物和反应时间在不同形貌 EuF_3 微纳米结构的形成过程中起重要作用。由于其独特的形貌特征和较大的比表面积, 与单一的结构单元纳米片相比, 所制得的 EuF_3 微米球展现出更强的荧光性能。本文的研究将为 EuF_3 纳米材料的可控合成提供实验依据。

基金项目

感谢国家自然科学基金(22075152)和江苏省大学生创新训练项目(2023103041010)的支持。

参考文献

- [1] Loiko, P., Soulard, R., Kifile, E., *et al.* (2019) Ytterbium Calcium Fluoride Waveguide Laser. *Optics Express*, **27**, 12647-12658. <https://doi.org/10.1364/OE.27.012647>
- [2] Ha, V.T.T., Do, T.A.T., Nguyen, T.T., *et al.* (2023) Luminescence and Thermoluminescence of Er^{3+} -Doped CaF_2 Nanomaterials. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **178**, 442-455. <https://doi.org/10.1080/10420150.2022.2150972>
- [3] Sharma, R.K., Mudring, A.V. and Ghosh, P. (2017) Recent Trends in Binary and Ternary Rare-Earth Fluoride Nanophosphor: How Structural and Physical Properties Influence Optical Behavior. *Journal of Luminescence*, **189**, 44-63. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.062>
- [4] Du, P., Liu, Y., Kim, Y.J. and Yu, J.S. (2019) One-Pot Synthesis of Homogeneous EuF_3 Nanoplates: A Near-Ultraviolet Light-Induced Red-Emitting Bifunctional Platform for *in Vitro* Cell Imaging and Solid-State Lighting. *Chemistry Select*, **4**, 2275-2280. <https://doi.org/10.1002/slct.201803982>
- [5] Huang, Q.L., Wang M., Zhong, H.X., *et al.* (2007) Preparation of EuF_3 and SmF_3 Nanoparticles via Room Temperature Solid-State Reaction. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **23**, 1767-1770.
- [6] Wu, X., Zhang, N., Chu, Y., Lv, K., *et al.* (2023) Controllable Morphologies and Photoluminescence Properties of Polyoxyometalates Doped EuF_3 Nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, **34**, 2177-2188. <https://doi.org/10.1007/s10876-022-02384-6>
- [7] Xia, X.M., Liu, R., Li, X.W., Xu, D.K., *et al.* (2019) High-Pressure High-Temperature Preparation and Luminescent Properties of EuF_3/C Composites. *Inorganic Chemistry Communications*, **108**, Article ID: 107517. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107517>
- [8] DeMesquita, B.R. and Dos Santos, M.A.C. (2021) Spectroscopic Study of the Eu^{3+} Local Symmetry in EuF_3 Crystal. *Journal of Fluorine Chemistry*, **243**, Article ID: 109730. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109730>
- [9] Zhang, Q., Xu, F.J., Lu, P., *et al.* (2022) Efficient Preparation of Small-Sized Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets by Polymer-Assisted Ball Milling. *Molecules*, **27**, Article 7810. <https://doi.org/10.3390/molecules27227810>
- [10] Badmus, S.O., Oyehan, T.A. and Saleh, T.A. (2021) Synthesis of a Novel Polymer-Assisted AlNiMn Nanomaterial for Efficient Removal of Sulfate Ions from Contaminated Water. *Journal of Polymers and the Environment*, **29**, 2840-2854. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02077-7>