

聚合物辅助合成不同形貌CaF₂:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺)微/纳米材料

沈浩楠, 孙同明*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年5月1日; 录用日期: 2024年5月20日; 发布日期: 2024年5月29日

摘要

本文通过简单的溶液搅拌法, 分别在聚合物羧甲基纤维素钠(CMCNa)和苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物钠盐(SMANa)的存在下合成了CaF₂微/纳米材料。电镜测试结果表明通过控制反应条件, 得到具有不同尺寸和形貌的CaF₂, 如直径为500 nm的表面光滑的球状、表面粗糙的微米球以及由纳米线聚合而成的长度为1.5~4 μm纳米棒束。另外, 研究了分别掺杂Eu³⁺及Tb³⁺后材料的荧光性质, 结果显示CaF₂:Eu³⁺与CaF₂:Tb³⁺分别发射出耀眼的红光和绿光。

关键词

CaF₂, 聚合物, 纳米材料, 稀土掺杂, 荧光性质

Polymer-Assisted Synthesis of Different Morphological CaF₂:Ln (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺) Micro/Nanomaterials

Haonan Shen, Tongming Sun*

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

Received: May 1st, 2024; accepted: May 20th, 2024; published: May 29th, 2024

Abstract

In this work, a simple solution-based route was explored to synthesize CaF₂ micro/nanomaterials in the presence of Sodium carboxymethyl cellulose (CMCNa) or the Sodium salt of styrene-maleic

*通讯作者。

anhydride copolymer (SMANa). By controlling the reaction parameters, EM characterization results indicate that CaF_2 with different dimensions and morphologies were prepared, such as smooth spheres with diameter of 500 nm, rough microspheres and nanowires-aggregated nanobundles with length of 1.5~4 μm . Furthermore, the photo luminescent properties of the Eu^{3+} and Tb^{3+} doped CaF_2 were investigated, and the results showed that obtained $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ emit bright red light and green light, respectively.

Keywords

CaF_2 , Polymer, Nanomaterials, Rare-Earth Dope, 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

由于聚合物通常含有特定官能团,人们利用高分子材料作为分散剂,或者利用聚合物中的基团与材料的键合作用来控制最终产物的尺寸、结构和形貌。近年来,研究人员已经采用聚合物辅助法制备了多种纳米材料[1]。相对于其他的方法,聚合物辅助法操作简单,容易控制产物尺寸,且所得产物尺寸均匀、分散性良好,因此在纳米材料的制备中较受青睐。

稀土及其掺杂的纳米材料以其独特的光学性质在光学器件、生物标记和荧光探针等领域有广泛应用。 CaF_2 作为一种常见的基质材料,在掺杂稀土离子后表现出极好的发光性能[2]。到目前为止,人们已经采用多种方法如水热法、微乳液法、低温固相法、超声化学法等制备了不同形貌的 CaF_2 微/纳米材料,如立方体、花状、多面体、片状、桑葚状、圆盘状等[3]-[10]。

传统金属氟化物的合成方法受到反应设备要求高、成本高、操作复杂等限制,因此开发环保、节约且方便操作的合成方法仍然是重大挑战。本文拟通过聚合物辅助法简便合成尺寸均匀、分散性良好的 CaF_2 微/纳米材料,改变聚合物的种类及其用量可以得到不同形貌的 CaF_2 。通过 XRD、SEM、TEM 等方法表征产物的结构、尺寸和形貌等信息。最后,研究了分别掺杂 Eu^{3+} 及 Tb^{3+} 后产物的荧光性质。

2. 实验部分

2.1. 试剂

NaBF_4 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水 CaCl_2 、羧甲基纤维素钠(CMCNa)、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物钠盐(SMANa)、无水乙醇均购自国药集团化学试剂有限公司,以上样品均为分析纯。

2.2. 仪器

常温下用 X 射线衍射仪(Bruker AXSD8 ADVANCE)表征样品的纯度和晶相。通过扫描电镜(JSM-6510)和透射电镜(FEI F-30)研究样品的形貌。利用荧光光谱仪(HITACHI F-7000)研究样品的荧光性质。

2.3. CaF_2 纳米材料的制备

2.3.1. CMCNa 辅助合成 CaF_2

取 50 mL 蒸馏水和 1 mmol CMCNa 于烧瓶中,搅拌,待 CMCNa 完全溶解后加入 1 mmol 无水 CaCl_2 ,

继续搅拌至全部溶解后加入 1 mmol NaBF_4 , 待固体全部溶解后, 80°C 油浴加热、搅拌反应 3 h。后冷却至室温, 产品离心过滤后用蒸馏水和乙醇交替洗涤, 在 70°C 下干燥。除此之外, 改变 CMCNa 的用量, 按上述步骤进行对比实验。1 mmol CMCNa 所得产物标记为 **S1**, 2 mmol CMCNa 所得产物标记为 **S2**。

2.3.2. SMANa 辅助合成 CaF_2

量取 25 mL 蒸馏水于 50 mL 圆底烧瓶中, 准确量取 5 mg SMANa 加入圆底烧瓶中, 均匀搅拌, 待 SMANa 完全溶解后加入 1 mmol 无水 CaCl_2 , 继续搅拌, 当上述固体全部溶解后加入 1 mmol NaBF_4 , 待固体全部溶解后, 将圆底烧瓶置于 80°C 油浴, 搅拌条件下反应 6 h。冷却至室温, 产品离心过滤后用蒸馏水和乙醇交替洗涤, 在 70°C 下干燥。此外, 改变 SMANa 的用量, 按上述步骤进行对比实验。

2.4. CaF_2 样品的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的掺杂

按照上述步骤合成 CaF_2 , 在加入无水 CaCl_2 的过程中, 同时加 5% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 5% $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 操作步骤同上。

3. 结果与讨论

3.1. CaF_2 晶相和纯度

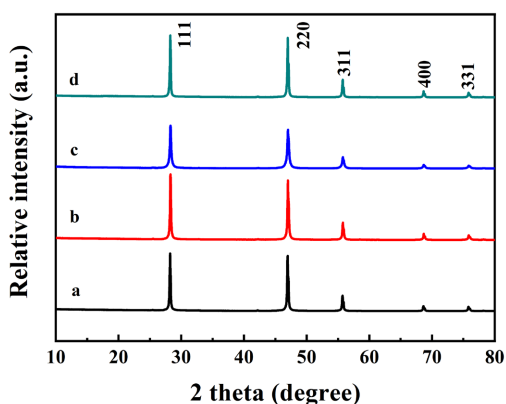


Figure 1. The XRD pattern of the CaF_2

图 1. CaF_2 产物的 XRD 图像

图 1(a)~(b)是加入 CMCNa 分别为 1 mmol 和 2 mmol 所得产物的 XRD 图, 图 1(c)~(d)是加入 SMANa 分别为 5 mg 和 10 mg 的 XRD 图像。与 CaF_2 的标准卡片(JCPDF 卡号 04-0864)比对, 可以看出所得产品均为立方相 CaF_2 , 并且没有观察到杂质峰。因此所得产物 CaF_2 纯度和结晶度都很高。

3.2. CaF_2 的形貌表征

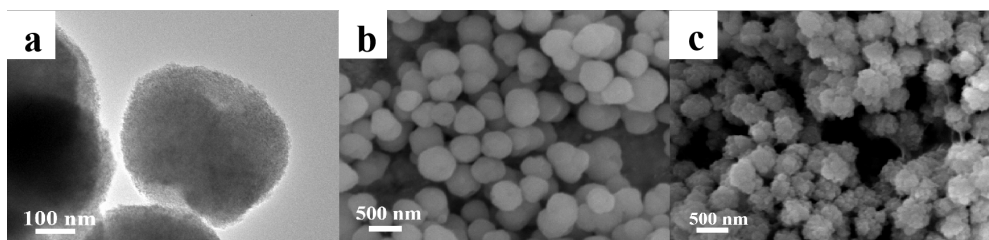


Figure 2. (a) TEM image of **S1**; (b) SEM image of **S1**; (c) SEM image of **S2**

图 2. (a) **S1** 的 TEM 图; (b) **S1** 的 SEM 图; (c) **S2** 的 SEM 图

图 2(a)和图 2(b)分别为 NaBF₄、CMCNa、无水 CaCl₂ 按照摩尔比 1:1:1 反应得到的产物的 TEM 和 SEM 图。图 2(c)是按照 1:2:1 制备时所得产物的 SEM 图像。从图 2(a)中可以看出 1:1:1 所制备的纳米材料粒子平均直径 500 nm。从图 2(b)中可以看到所得产物为光滑的圆球, 而图 2(c)的纳米粒子是表面粗糙的圆球, 平均直径在 0.5~0.75 μm, 且团聚情况严重。对比 SEM 图像, 发现加入聚合物的量对产物的尺寸和形貌的有很大的影响, 所以制备过程中聚合物的加入量是影响产物形貌的关键因素之一。

3.3. CMCNa 和 SMANa 的影响

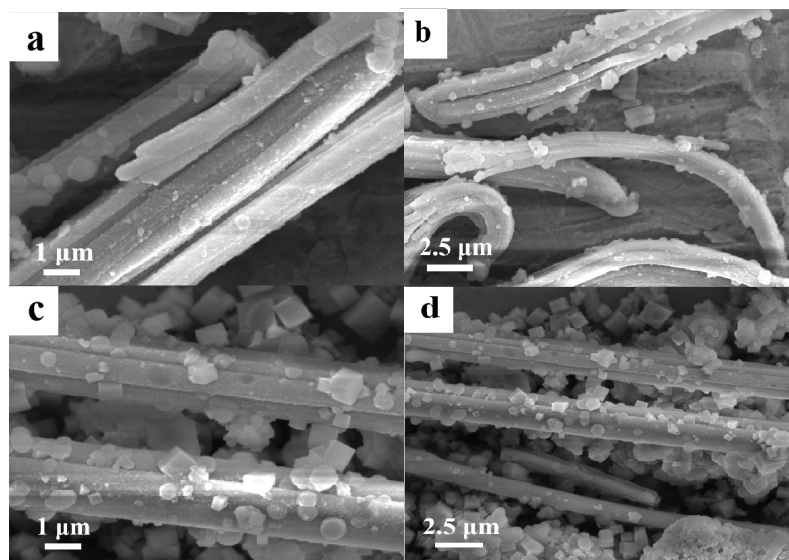
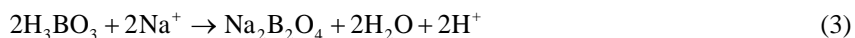
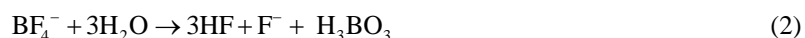
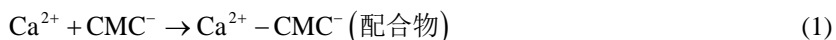


Figure 3. SEM images of the product obtained from different amount of SMANa: (a~b) 5 mg; (c~d) 10 mg

图 3. 不同加入量 SMANa 所得产物的 SEM 图: (a~b) 5 mg; (c~d) 10 mg

另外, 本论文改变聚合物的种类来观察产物形貌变化, 选择用 SMANa 代替 CMCNa。图 3(a)~(d)是不同 SMANa 量所得的 CaF₂ 的 SEM 图像, 从中可以看出, 5 mg SMANa 时产物均为由纳米线聚集而成的纳米棒束, 其长度约为 1.5~4 μm, 10 mg SMANa 时表面还有许多未形成纤维丝的纳米颗粒。对比发现随着 CMCNa 的量的增加, CaF₂ 纳米颗粒的形貌由光滑的圆球形转变为粗糙的球形结构。将 CMCNa 替代为 SMANa 时, 可以看到由纳米线聚集而成的纳米棒束随着 SMANa 的增加而减少, 而未形成棒束的 CaF₂ 纳米颗粒则在增加。所以猜测 CaF₂ 纳米颗粒在形成过程中遵循着一个沉淀与配位的竞争过程如公式 (1)~(4)所示, 当可以起配位作用的聚合物增加时, CaF₂ 纳米颗粒形成纳米棒束的过程则会减缓。



3.4. Eu³⁺和 Tb³⁺掺杂 CaF₂ 的荧光图谱

本文研究了 CaF₂ 掺杂 5% Eu³⁺和 Tb³⁺后的荧光性质。图 4(a)为 S1 和 S2 掺杂 Eu³⁺后产物的荧光光谱, 激发波长为 394 nm 时, 可以看到发射峰均在 591.6 nm 和 614.2 nm 处, 对应于 Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₂ 及 ⁵D₀→⁷F₃ 跃迁, 其中最强发射峰在 591.6 nm 处, 表现为红光。图 4(b)为 S1 和 S2 掺杂 Tb³⁺的荧光光谱, 波长为 375

nm 时, 两种产物均可以在 489.2 nm、542.6 nm、583.6 nm 和 622 nm 处观察到发射峰, 分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁, 其中最强发射峰在 542.6 nm 处, 表现为发绿色光。

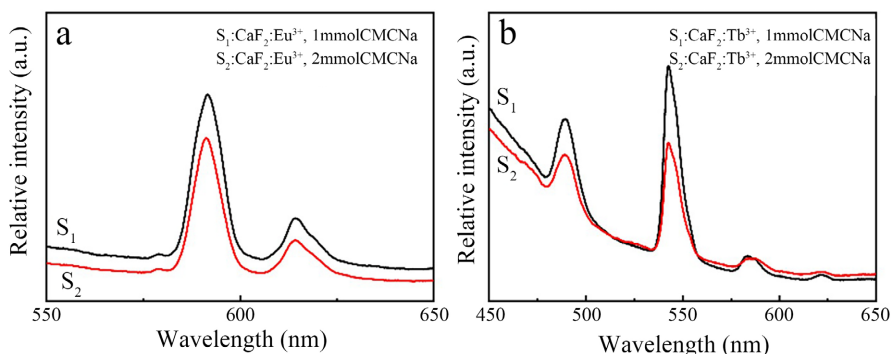


Figure 4. Photoluminescence spectra: (a) $CaF_2:Eu^{3+}$; (b) $CaF_2:Tb^{3+}$ from different amount of CMCNa

图 4. 加入不同量的 CMCNa 所得产物的荧光光谱图: (a) $CaF_2:Eu^{3+}$; (b) $CaF_2:Tb^{3+}$

4. 结论

本文采用不同的聚合物作为辅助剂, 利用简单的溶液搅拌法合成了 CaF_2 。结果证明聚合物的量和种类对于合成 CaF_2 的形貌有重要的影响, 研究发现 Eu^{3+} 及 Tb^{3+} 掺杂后 $CaF_2:Eu^{3+}$ 与 $CaF_2:Tb^{3+}$ 分别发射出耀眼的红光和绿光。本文提供的简便、温和的聚合物辅助制备方法为纳米材料的可控合成提供了一些实验依据, 合成的稀土掺杂 CaF_2 纳米颗粒在发光材料领域具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 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**, 7810. <https://doi.org/10.3390/molecules27227810>
- [2] Cao, J., Hu, T.T., Wang, D. and Wang, J.X. (2022) High-Gravity-Assisted Intensified Preparation of Er-Doped and Yb/Er-Codoped CaF_2 Upconversion Nanophosphors for Noncontact Temperature Measurement. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**, 2986-2996. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04137>
- [3] Sun, L.M., Chow, L.C., Bonevich, J.E., *et al.* (2011) A New Approach to Prepare Well-Dispersed CaF_2 Nanoparticles by Spray Drying Technique. *Journal of Biomedical Materials Research B*, **98B**, 223-229. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31800>
- [4] Zhang, J.N., Wang, F., Li, D.M., *et al.* (2021) Defect Induced Luminescence from Surface Modified Calcium Fluoride Nanoparticles for *in-Situ* Temperature Monitoring of Lubricating Oil. *Applied Nanoscience*, **13**, 275-282. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01654-x>
- [5] Alharbi, N.D. (2015) Size Controlled CaF_2 Nanocubes and Their Dosimetric Properties Using Photoluminescence Technique. *Journal of Nanomaterials*, **2015**, Article ID: 136957. <https://doi.org/10.1155/2015/136957>
- [6] Xiao, Y., Gao, Z.Y., Wu, D.P., *et al.* (2011) Synthesis of Nano-Sized EuF_3 Hollow Spheres via One Step Chemical Conversion. *Materials Chemistry and Physics*, **129**, 161-167. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.066>
- [7] Ramachandran, R., Johnson-McDaniel, D. and Salguero, T.T. (2016) Formation and Scrolling Behavior of Metal Fluoride and Oxyfluoride Nanosheets. *Chemistry of Materials*, **28**, 7257-7267. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02061>
- [8] Paik, T., Greybush, N.J., Najmr, S., *et al.* (2023) Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Highly Uniform Upconverting Calcium Fluoride Nanocrystals. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **11**, 278-285. <https://doi.org/10.1039/D3QI01864D>
- [9] Atar, A.B., Jeong, Y.S. and Jeong, Y.T. (2014) Iron Fluoride: The Most Efficient Catalyst for One-Pot Synthesis of 4H-pyrimido[2,1-b]benzothiazoles under Solvent-Free Conditions. *Tetrahedron*, **70**, 5207-5213. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.05.094>
- [10] Usmani, S.M., Stephan, I., Hübner, T. and Kemnitz, E. (2019) Nano Metal Fluorides for Wood Protection against Fungi. *ACS Applied Nano Materials*, **1**, 1444-1449. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00144>