

室温制备形貌可控的EuF₃纳米晶体及其光致发光性能

郭颖颖, 林晓岚, 尤梦, 沈幸月, 孙同明*, 王淼*, 汤艳峰

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

Email: *stm7314@ntu.edu.cn, *wangmiao@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月5日; 录用日期: 2021年7月19日; 发布日期: 2021年7月23日

摘要

以有机物C₄H₁₂NF·4H₂O (C₄)作为氟源, 通过改变溶剂体系水和乙醇的用量, 在室温下成功制备了具有不同形貌和尺寸的EuF₃纳米晶体。使用X射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)和透射电镜(TEM)对EuF₃的纯度、晶相和形貌进行了表征。本文系统地讨论了氟源和溶剂对EuF₃形貌的影响, 提出了可能的反应机理, 并进一步研究了不同形貌的EuF₃纳米晶的荧光性质。

关键词

EuF₃, 晶体生长, 纳米结构, 有机氟源, 光致发光

Room Temperature Synthesis and Photoluminescent Properties of Shape Controlled EuF₃ Nanocrystals

Yingying Guo, Xiaolan Lin, Meng You, Xingyue Shen, Tongming Sun*, Miao Wang*, Yanfeng Tang

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

Email: *stm7314@ntu.edu.cn, *wangmiao@ntu.edu.cn

Received: Jun. 5th, 2021; accepted: Jul. 19th, 2021; published: Jul. 23rd, 2021

Abstract

Employing C₄H₁₂NF·4H₂O (C₄) as fluoride source, EuF₃ nanocrystals with different morphologies have been successfully prepared by varying the solvents (water and ethanol) at room temperature.

*通讯作者。

文章引用: 郭颖颖, 林晓岚, 尤梦, 沈幸月, 孙同明, 王淼, 汤艳峰. 室温制备形貌可控的EuF₃纳米晶体及其光致发光性能[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 79-84. DOI: 10.12677/nat.2021.113010

X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the purity, crystalline phase and morphologies of EuF_3 samples. The effects of the fluoride source and the solvent on the morphologies of the EuF_3 nanocrystals have been systematically investigated. Furthermore, the photoluminescent properties of different morphological EuF_3 nanocrystals were measured.

Keywords

EuF_3 , Crystal Growth, Nanostructures, Organic Fluorides, Photoluminescence

Copyright © 2021 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，稀土元素具有独特的 4f 层电子结构，电子在不同的能级之间发生 f-f、f-d 跃迁发射，而丰富而特殊的能级结构赋予了稀土化合物具有独特的物理化学性质，使得其在磁性材料、催化材料、发光和激光材料、储氢材料和超导材料等领域[1] [2] [3] [4] [5]具有广泛的应用。其中，稀土氟化物具有化学稳定性高、荧光寿命长、发光谱带窄和穿透深度深等优点，是一种极具发展潜力的荧光材料[6] [7]。近几年的纳米材料研究表明，稀土氟化物的发光性质不仅与其大小有关，还与其形貌密切相关，因此如何实现稀土氟化物纳米材料尺寸和形貌的有效控制合成成为该领域的研究热点。目前，已经利用微乳液法[8]、共沉淀法[9]、水热法[10]等成功制备出了不同尺寸、形貌的稀土氟化物纳米材料。

氟具有最大的电负性，解离能低，易与稀土离子形成配位数高的化合物。目前已经证明，氟源的性质在控制稀土氟化物的晶相和形态中起着重要作用[11]。而有机分子可以作为结构导向剂来调节颗粒不同晶面的生长速度，从而使形貌可控[12]。因此有机氟源不仅可以在反应过程中提供所需要的氟离子，还可以充当封端剂调控稀土氟化物的形貌。本文采用简单的溶液搅拌法，以有机物 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为氟源，通过调节反应体系中水和乙醇的用量，可控制备了 EuF_3 (纳米线、纳米棒、梭形和颗粒状)，并考察了不同的反应条件对 EuF_3 的光致发光性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯，购买于 Acros 公司，使用前未进行进一步的纯化处理。

2.2. 样品表征

物相分析采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)，Cu $K\alpha$ 为辐射源(=1.54178 Å)；采用场发射扫描电镜(Hitachi S-4800)和透射电镜(JEOL-2100F)检测样品的微观形貌和尺寸；通过 HITACHI F-7000 测量样品的荧光光谱。

2.3. 样品制备

称取 3 mmol $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散在 25 mL 的蒸馏水中，并在室温下以 500

$\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌溶液 16 小时。反应结束后, 通过离心 10 min ($5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速) 收集和分离白色固体沉淀物, 并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 2 次, 将所得样品在 70°C 干燥 3 h, 并记为 S1。在溶剂的改变下合成了不同的样品, 记为 S2~S4。详细的反应参数见表 1。

Table 1. Summary of the reaction solvents and morphologies of the products

表 1. 反应溶剂和样品形貌的汇总表

样品	溶剂(V:V)	形貌
S1	25 mL 水	纳米线
S2	水:乙醇 = 20 mL:5 mL	纳米棒
S3	水:乙醇 = 12.5 mL:12.5 mL	梭形
S4	25 mL 乙醇	纳米颗粒

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1 为系列样品的 XRD 图。图中所有的衍射峰均与正交晶系的 EuF_3 (JCPDF Card No. 33-0542) 相匹配, 其晶胞参数 $a = 6.619 \text{ \AA}$, $b = 7.015 \text{ \AA}$ 和 $c = 4.396 \text{ \AA}$ 。在实验的误差范围内, 没有明显的杂峰存在, XRD 的结果显示制备 EuF_3 纳米晶的纯度较高, 没有其他副产物存在。

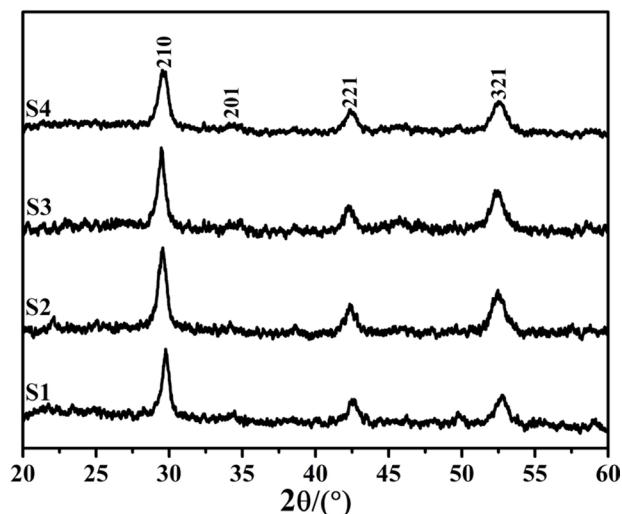


Figure 1. The XRD patterns of as-obtained EuF_3 from the different solvents

图 1. 不同溶剂下 EuF_3 的 XRD 图

3.2. FESEM 和 TEM 表征

图 2 为选用 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为氟源在不同溶剂中制备出的产品的 SEM 和 TEM 图。由图 2(a)和图 2(b)可以清晰地看出, 在水作为溶剂的条件下制备出的产品(S1)是由均匀的纳米线组成的, 平均直径约为 30 nm, 且长度为 5 μm 。当用混合溶剂(水和乙醇体积比为 4:1)时, 产物(S2)由形态为直径 500 nm 的纳米棒组成, 长度约为 1.5 μm (图 2(c)和图 2(d))。当混合溶剂的比例调整为 1:1 时, 产物(S3)的形貌为梭形(图 2(e)和图 2(f)), 长度约为 200 nm。当溶剂为纯乙醇时, 即 25 mL 乙醇时, 可以明显看出产物(S4)为颗粒状(图 2(g)和图 2(h))。

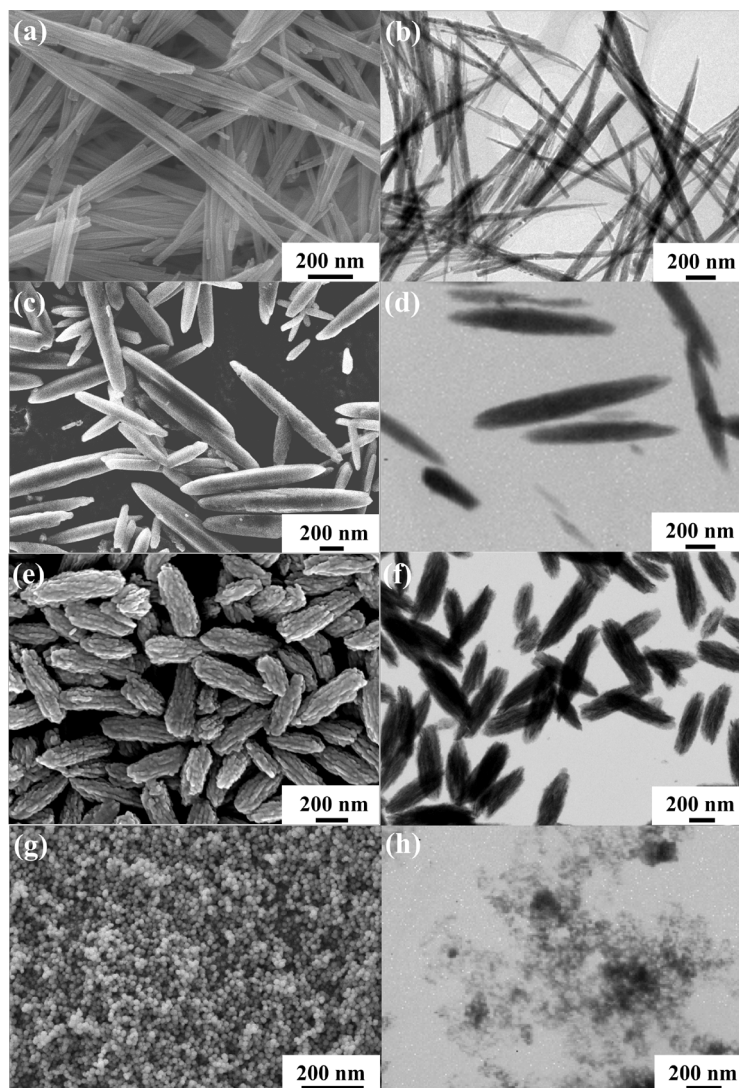


Figure 2. The SEM and TEM (a-b: S1, c-d: S2, e-f: S3, g-h: S4) images of EuF_3 obtained from different solvents

图 2. 在不同溶剂下合成的 EuF_3 的 SEM 和 TEM (a-b: S1, c-d: S2, e-f: S3, g-h: S4)

从上述结果可以看出，溶剂在 EuF_3 的形成中起着主导作用。当混合溶剂中 ET 的比例不断提高时，最终获得的 EuF_3 样品形貌发生了明显的变化。因为乙醇具有比水更小的表面张力和较低的溶解度，从而影响晶体的生长和发育。这与钱等人[13] [14]研究的混合溶剂对最终产物的影响类似。

3.3. 荧光表征

图 3 显示了室温下 EuF_3 (S1, S2, S3 和 S4) 的光致发光光谱。 EuF_3 的发射光谱主要归因于 Eu^{3+} 内的电荷转移跃迁。当激发波长为 394 nm 时，观察到的 592 nm、616 nm、651 nm 和 697 nm 处的发射峰，分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ [15] [16]。不同的 EuF_3 样品的发射峰虽然峰的位置相同，但强度还是有所差异，这归因于它们的尺寸和形貌的影响。结晶度增强、长径比增大有利于提高样品发光性质。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 主峰强度的增大是由于 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性发生变化造成的[17]，这也表明 PL 性质与 EuF_3 的结晶度、形貌及尺寸密切相关。

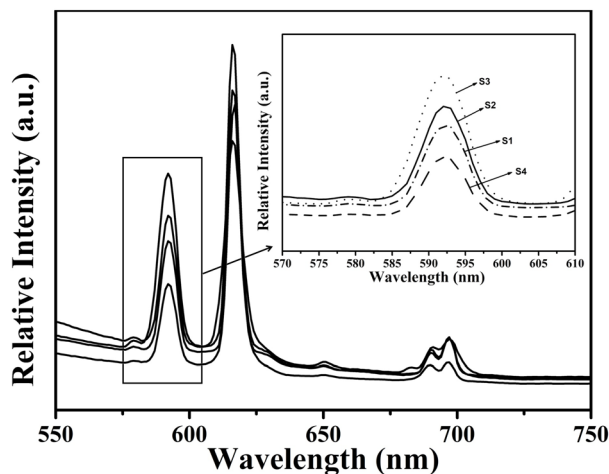


Figure 3. Photoluminescence spectra of EuF_3 synthesized at different solvents

图 3. 不同溶剂下合成的 EuF_3 的荧光光谱

4. 结论

在室温下，选用有机氟源($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和不同的溶剂比例，通过简单的溶液搅拌法制备了不同形态的 EuF_3 纳米晶，研究发现形貌的差异决定着产物的发光的性能。这一工作为今后氟化物纳米材料的可控合成提供了新的实验路径。

基金项目

感谢国家自然科学基金(21776140)和南通科技项目基金(JC2020134, JC2020133)的支持。

参考文献

- [1] Nesterenko, S., Avzuragova, V., Tursina, A., *et al.* (2019) New Ternary Aluminides $\text{RERh}_4\text{Al}_{15}$ (RE = La, Ce, Pr, Sm, Gd). *Journal of Alloys and Compounds*, **792**, 1061-1067. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.026>
- [2] Xu, Y.F., Hu, Y.H., Peng, Y.B., *et al.* (2020) Catalytic Pyrolysis and Liquefaction Behavior of Microalgae for Bio-Oil Production. *Bioresource Technology*, **300**, Article ID: 122665. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122665>
- [3] Li, R.M., Li, L., Han, Y.H., *et al.* (2014) Core-Shell Structured $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ln}@m\text{SiO}_2$ Hollow Nanospheres: Synthesis, Photoluminescence and Drug Release Properties. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**, 2127-2135. <https://doi.org/10.1039/C3TB21718C>
- [4] 孙同明,张梦珂, 时旭, 等. $\{\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{Co}_6^{\text{II}}\}$ 异金属配合物的合成及性质[J]. 无机化学学报, 2021, 37(7): 1177-1183. <https://doi.org/10.11862/CJIC.2021.154>
- [5] 崔会会, 孙同明,王淼, 等. 高配位 3d 过渡金属单离子磁体磁各向异性研究[J]. 无机化学学报, 2021, 37(2): 193-205.
- [6] Huang, X.Y., Xiong, L. and Qiu, X.Q. (2019) Low-Temperature Route to Prepare Rare Earth Fluorides in a Molten NH_4NO_3 System: A Systematic Study on the Effects of NaF/Ln Ratio and the Reaction Temperature and Time. *CrystrEngComm*, **21**, 182-189. <https://doi.org/10.1039/C8CE01642A>
- [7] Odziomek, M., Chaput, F., Lerouge, F., *et al.* (2018) From Nanoparticle Assembly to Monolithic Aerogels of YAG, Rare Earth Fluorides, and Composites. *Chemistry of Materials*, **30**, 5460-5467. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02443>
- [8] Liu, L.N., Sun, R.R., Zhang, Y.S., *et al.* (2015) A New One-Pot Strategy to $\text{LaF}_3:\text{Ce},\text{Tb}@\text{SiO}_2$ Core-Shell Nanostructures. *Solid State Communications*, **219**, 7-11. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.06.005>
- [9] Chen, D.Q., Liu, S., Wan, Z.Y., *et al.* (2016) $\text{EuF}_3/\text{GA}_2\text{O}_3$ Dual-Phase Nanostructural Glass Ceramics with $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ Dual-Activator Luminescence for Self-Calibrated Optical Thermometry. *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 21858-21865. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08271>

-
- [10] 管航敏, 冯燕, 张凌云, 等. 反相乳液水热法自组装LaF₃纳米晶制备新型一维LaF₃纳米链[J]. 合成化学, 2011, 19(4): 486-488+491.
- [11] 黄庆利, 王淼, 仲皓想, 等. 室温固相法制备EuF₃和SmF₃纳米微粒[J]. 无机化学学报, 2007, 23(10): 1767-1770.
- [12] Wang, J.W. and Li, Y.D. (2003) Synthesis of Single-Crystalline Nanobelts of Ternary Bismuth Oxide Bromide with Different Compositions. *Chemical Communications*, **18**, 2320-2321. <https://doi.org/10.1039/b306189b>
- [13] Jiang, Y., Xie, B., Wu, J., *et al.* (2002) Room-Temperature Synthesis of Copper and Silver, Nanocrystalline Chalcogenides in Mixed Solvents. *Journal of Solid State Chemistry*, **167**, 28-33. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9610>
- [14] Khudoleeva, V.Y., Utochnikova, V.V., Kalyakina, A.S., *et al.* (2017) Surface Modified Eu_xLa_{1-x}F₃ Nanoparticles as Luminescent Biomarkers: Still Plenty of Room at the Bottomdyes Pigments. *Dyes and Pigments*, **143**, 348-355. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.04.058>
- [15] 钱立武, 汪江节, 郭绍义, 等. EuF₃纳米圆盘的合成[J]. 池州学院学报, 2012, 26(3): 20-22.
- [16] Miao, Z.J., Liu, Z.M., Ding, K.L., *et al.* (2017) Self-Assembly of Versatile Tubular-Like In₂O₃ Nanostructures. *Nanotechnology*, **18**, Article ID: 125605.
- [17] Fan, W.L., Bu, Y.X., Song, X.Y., *et al.* (2007) Selective Synthesis and Luminescent Properties of Monazite- and Zircon-Type LaVO₄: Ln (Ln = Eu, Sm, and Dy) Nanocrystals. *Crystal Growth & Design*, **7**, 2361-2366. <https://doi.org/10.1021/cg060807o>