

# PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的合成、表征及光学性质

王孝华, 聂兴兴

(重庆交通大学理学院, 重庆 400074)

**摘要:**利用共沉淀法合成了 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒 (CaF<sub>2</sub>NPS), 并利用不同量的 CaF<sub>2</sub>NPS 制备一系列的聚乙烯醇 (PVA)/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜。采用 X 射线衍射法 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对材料进行表征, 并利用紫外-可见光谱 (UV) 和荧光光谱 (PL) 对材料的光学性质进行了研究。结果表明: CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒的形成与立方相有关, 晶粒尺寸大约在 20 ~ 27 nm; CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀地分散在 PVA 膜表面; CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒在约 300 nm 的边缘有强烈的吸收, 复合薄膜在 200 nm 和 300 nm 左右出现吸收带; CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒的 PL 谱在 394 nm 和 790 nm 附近有一系列的发射峰, 复合薄膜的 PL 谱带表明 PVA 的这 3 种 (间规、无规、等规) 分子构象的游离羟基中氧原子的 2p<sup>2</sup> 非键电子会发生 n←π\* 电子跃迁。

**关键词:**共沉淀; 纳米颗粒; 纳米复合材料; 表征; 光学性质

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)02-0071-03

## Synthesis, characterization and optical properties of polyvinyl alcohol/CaF<sub>2</sub> nanocomposite films

WANG Xiao-hua, NIE Xing-xing

(School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

**Abstract:** CaF<sub>2</sub> nanoparticles (CaF<sub>2</sub>NPS) are synthesized with CaCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>F as raw materials by a co-precipitation method, which are then used in the preparation of polyvinyl alcohol (PVA)/CaF<sub>2</sub> nanocomposite films with different amounts of CaF<sub>2</sub> nanoparticles and PVA. The synthesized CaF<sub>2</sub> nanoparticles and PVA/CaF<sub>2</sub> nanocomposite films are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The optical properties of CaF<sub>2</sub> nanoparticles and PVA/CaF<sub>2</sub> nanocomposite films are studied by ultraviolet-visible spectroscopy (UV) and photoluminescence (PL). The results indicate the formation of CaF<sub>2</sub> nanoparticles with the Cubic phase and the crystalline size is estimated to be in the range 20 - 27 nm. CaF<sub>2</sub> nanoparticles with absorption bands at about 200 nm and 300 nm are uniformly distributed on the PVA film surface. The PL spectrum of CaF<sub>2</sub> nanoparticles shows a series of emission peaks around 394 nm and 790 nm, and the PL band of the composite films show that the non-bonding 2p<sup>2</sup> electrons of oxygen atom in free —OH groups will occur the n←π\* electronic transition in three (syndiotactic, atactic, and isotactic) conformers of PVA polymer molecules.

**Key words:** co-precipitation; nanoparticles; nanocomposite; characterization; optical properties

CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒 (CaF<sub>2</sub>NPS) 是一种 (在 12 eV) 有宽带隙和发光性能的碱金属卤化物<sup>[1]</sup>。在 PVA 基体中, CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒的宽带隙会随着 CaF<sub>2</sub>NPS 量的增加而降低。CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒是一种发光材料, 其发射高能光子后吸收低能光子<sup>[2-3]</sup>。由于其在发光材料以及光子学方面的潜在应用, 近年来受到广泛研究<sup>[4]</sup>。而且还具有独特的能力, 当掺杂稀土 (RE) 离子时产生一个固体激光<sup>[5-6]</sup>, 具有优良的紫外线透过率<sup>[7-10]</sup>, 可用于准分子激光器。准分子激光可用于眼科手术和微细加工。这种材料可用作光束传送 (在光刻方面) 以及医学和生物学标记<sup>[11-13]</sup>。

CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒可以用不同的方法合成, 如溶胶-凝胶<sup>[14]</sup>、共沉淀<sup>[15]</sup>、反胶束<sup>[16]</sup>、热液<sup>[17]</sup>。目前, 表面改性的方法逐渐发展起来, 如用聚合物封装上

变频粒子。纳米颗粒嵌入在固体或聚合物矩阵中制成不同的功能部件或加工成性能不同各种薄膜。聚乙烯醇 (PVA) 具有优良的成膜能力、良好的透明性和对添加剂兼容性<sup>[18]</sup>。基于 PVA 聚合物材料往往是暴露于来自太阳的紫外线辐射或者人工对原材料的灭菌过程<sup>[19]</sup>。笔者利用共沉淀法合成了 CaF<sub>2</sub>NPS, 并利用不同量的 CaF<sub>2</sub>NPS 制备一系列的聚乙烯醇 (PVA)/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜。同时研究了 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的光学性质。

## 1 实验部分

### 1.1 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒和 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的合成

(1) 通过共沉淀法合成 CaF<sub>2</sub>NPS: 将 0.01 mol 氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>) 溶解在 100 mL 蒸馏水中, 然后加入

0.02 mol 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液,通过磁力搅拌器剧烈搅拌 2 h,逐渐转变成不透明的白色悬浊液。然后,把得到的悬浊液在 3 000 r/min 下离心 10 min,并且洗涤 5 次,通过离心分离除去残余的乙醇、氯离子和铵离子。最后离心分离 10 min,即得  $\text{CaF}_2\text{NPS}$ 。

(2)  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的合成:往质量分数分别为 1%、2% 和 4% 的  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  (占 PVA 总质量) 中分别加入蒸馏水和 PVA 溶液(PVA 在 70℃ 水中溶解)并搅拌。该溶液在培养皿中萃取,在烘箱中 80℃ 干燥 2 h,干燥后所得聚合物层即为  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜,其平均厚度大约是 30  $\mu\text{m}$ 。

## 1.2 $\text{CaF}_2$ 纳米颗粒和 $\text{PVA}/\text{CaF}_2$ 纳米复合薄膜的表征

用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜观察  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  和  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜形态;采用 X'PertProMPD 型 x 射线衍射仪测定  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  的晶体结构;利用紫外可见分光光度计(UVD-2950)检测  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  和  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的吸收光谱;并且利用(LS-45)荧光光谱仪对  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  和  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的 PL 谱图进行了研究。

## 2 结果与讨论

以  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{F}$  为原料,利用共沉淀法合成  $\text{CaF}_2$  纳米颗粒( $\text{CaF}_2\text{NPS}$ ),并利用不同质量分数的  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  制备一系列的聚乙烯醇(PVA)/ $\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜。采用 X 射线衍射法(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对材料进行表征,并利用紫外-可见光谱(UV)和荧光光谱(PL)对材料的光学性质进行研究。

### 2.1 $\text{CaF}_2$ 纳米颗粒和 $\text{PVA}/\text{CaF}_2$ 纳米复合薄膜的结构分析

采用共沉淀法合成的  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  的 X-射线衍射图如图 1 所示。根据所得到的衍射峰可知, $\text{CaF}_2$  立方相是  $\text{Fm}3\text{m}$  空间群萤石型结构。微晶的尺寸利用 Scherrer 公式推导,尺寸大约在 20~27 nm。

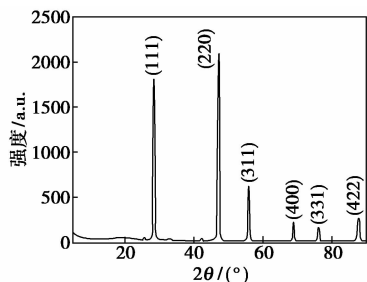


图 1  $\text{CaF}_2$  纳米颗粒的 XRD 图

利用扫描电镜图像进行形态分析。 $\text{CaF}_2$  纳米颗粒和  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的 SEM 图像分别如图 2 和图 3 所示。

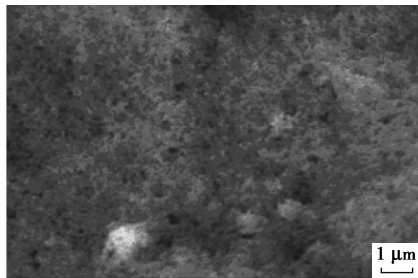
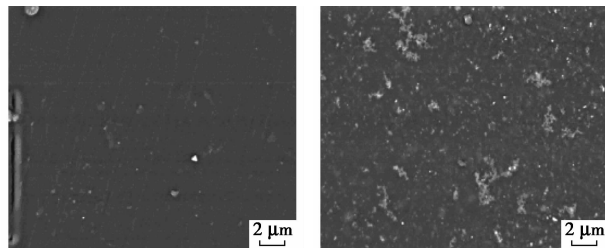
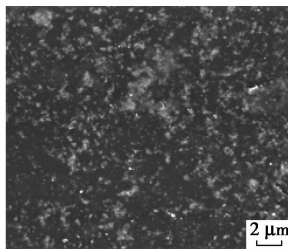


图 2  $\text{CaF}_2$  纳米颗粒的 SEM 图像



(a) 纯 PVA

(b)  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  质量分数为 1%



(c)  $\text{CaF}_2\text{NPS}$  质量分数为 4%

图 3  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的 SEM 图像

由图 2 可以看出,纳米颗粒的表面具有球形的形状和一些颗粒表面上具有众多的球形扰动,这表明他们形成于降水过程<sup>[17]</sup>。由图 3 可以看出,增加的氟化钙纳米颗粒在 PVA 矩阵中,并且氟化钙纳米颗粒均匀地分布在 PVA 膜表面。

### 2.2 $\text{CaF}_2$ 纳米颗粒和 $\text{PVA}/\text{CaF}_2$ 纳米复合薄膜的光学性质研究

$\text{CaF}_2$  纳米颗粒和  $\text{PVA}/\text{CaF}_2$  纳米复合薄膜的光学吸收谱分别如图 4 和图 5 所示。

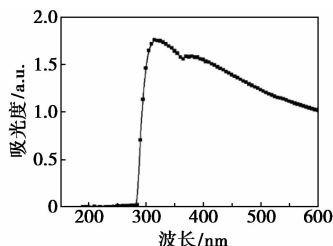
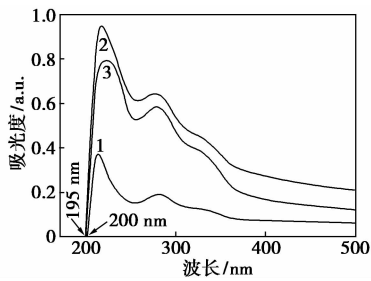


图 4  $\text{CaF}_2$  纳米颗粒的光学吸收谱



1—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 1% ;2—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 2% ;  
3—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 4%

图 5 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的光学吸收谱

从图 4 中可以看出,在 UV 范围内,CaF<sub>2</sub>NPS 在 314 nm 处显示出强大的吸收带。由图 5 可以看出,在加入 CaF<sub>2</sub> 纳米到 PVA 矩阵中,纳米复合薄膜对光的吸收有了明显的变化。由于 PVA 吸收在 200 nm 左右有峰值,并且在复合薄膜中,由于 CaF<sub>2</sub>NPS 的吸收<sup>[20]</sup>,使得复合薄膜在 300 nm 左右出现吸收带。

CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒和 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的荧光光谱分别如图 6 和图 7 所示。

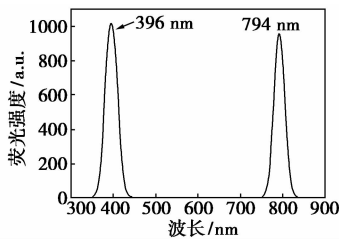
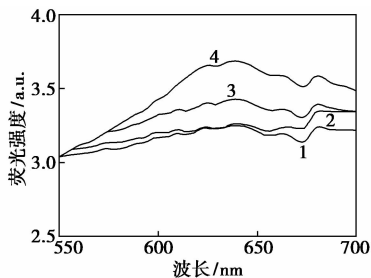


图 6 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒的荧光光谱图



1—纯 PVA;2—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 1% ;  
3—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 2% ;4—CaF<sub>2</sub>NPS 质量分数为 4%

图 7 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的荧光光谱图

由图 6 可以看出,当样品在 394.4 nm 处受到激发时,在 394 nm 和 790 nm 附近出现了一系列的发射峰。这些峰归因于在不同温度下碱金属卤化物的晶格结构的表面缺陷。在 NPS 表面出现的这种空缺导致 PL 峰在可见光范围内在不同的波长出现。由图 7 可以看出,光谱显示纳米复合薄膜 PL 强度比

纯 PVA 膜的更强。同时,光谱显示 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜比 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒有更多发光峰。PVA 聚合物分子由  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  单体组成。羰基沿主



链的立构性产生了(等规、间规和无规)3种聚合物结构。由于—OH的伸缩振动,使得电子受到共振激发,因此 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜在 600 ~ 700 nm 内出现光谱带<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

制备了 PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜并用 XRD、SEM、紫外光谱和荧光光谱对其进行了检测。SEM 图像显示,CaF<sub>2</sub> 纳米均匀地分布于 PVA 膜表面。纳米复合薄膜的紫外-可见光谱显示,复合薄膜相对于 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒对光的吸收有了明显的变化。荧光光谱表明,在 PVA 矩阵添加 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒提高了 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒的光致发光特性,PVA/CaF<sub>2</sub> 纳米复合薄膜比 CaF<sub>2</sub> 纳米颗粒有更多发光峰。

### 参考文献

- [1] Xia Z, Du P. Synthesis and upconversion luminescence properties of CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles obtained from SBA-15 template [J]. J Mater Res, 2010, 25 (10): 2035 - 2041.
- [2] Yang J, Deng Y, Wu Q, et al. Mesoporous silica encapsulating upconversion luminescence rare-earth fluoride nanorods for secondary excitation [J]. J Langmuir, 2010, 26 (11): 8850 - 8858.
- [3] Nakhaei O, Shahtahmassebi N, Rezaeerokhnabadi M M, et al. Synthesis and characterization of CaF<sub>2</sub> NPs with co-precipitation and hydrothermal methods [J]. J Nanomedic Nanotechnol, 2011, 2 (5): 116 - 119.
- [4] Sata N, Jin-Phillipp N Y, Eberl K J, et al. Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in heterostructures of BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> [J]. J Solid State Ionics, 2002, (154/155): 497 - 502.
- [5] Dhopte S M, Muthal P L, Kondawar V K, et al. Eu<sup>3+</sup> ↔ Eu<sup>2+</sup> redox reactions in bulk and nano CaF<sub>2</sub>:Eu [J]. J Radiation Effects & Defects in Solids, 2007, 162 (9): 651 - 658.
- [6] Chen D, Wang Y, Ma E, et al. Partition, luminescence and energy transfer of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions in oxyfluoride glass ceramic containing CaF<sub>2</sub> nano-crystals [J]. J Optical Materials, 2007, (29): 1693 - 1699.
- [7] Wang Q H, Setlur A A, Lauerhaas J M, et al. A nanotube-based field-emission flat panel display [J]. J Applied Physics, 1998, 72 (22): 2912 - 2913.
- [8] Wang L, Li Y. Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub> single-crystal nanorods as multi-color luminescent materials [J]. J Nano Letter, 2006, 6 (8): 1645 - 1649.

度法;亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2\text{-N}$ )采用  $N$ -(1-萘基)-乙二胺光度法;硝酸盐氮( $\text{NO}_3\text{-N}$ )采用紫外分光光度法。

### 1.3 包埋载体活化试验

(1)序批试验在量筒中进行:反应器有效容积为 2 L,投入一定比例的包埋载体和人工合成氨氮废水或生活污水。DO 维持在 2~6 mg/L 左右,改变活化温度、活化时间、菌液性能和菌液含量,使固定化硝化菌活性恢复和增殖,定期测样,分析  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度随时间变化情况,计算氨氮去除效率。

(2)扩大规模活化试验系统,采用  $50\text{ m}^3/\text{d}$  的 A/O 处理规模,并接种活性污泥处理生活污水,定期测样,分析  $\text{NH}_3\text{-N}$  随时间变化情况,计算氨氮去除效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包埋载体活化初期性能

包埋硝化菌载体由于包埋过程的影响会造成部分菌种死亡,降低载体内部的菌种量,故在应用过程中需要对载体进行充分活化才能发挥载体的处理效果。载体在活化初期表现出不同于其他活化时间段的特点。为了更好表现包埋载体活化初期的性能,

笔者采用 3 种不同时间制作的载体和未加菌种的空白载体进行活化对比性能试验,结果如图 1 所示。包埋载体活化初期,不同载体处理出水中氨氮表现出同样的活化特点:随着时间的延长,氨氮质量浓度呈现出先增高后降低的趋势,且空白载体处理出水中氨氮在不同时间内的质量浓度始终高于其他包埋载体。这主要是由于空白载体内未包埋任何菌种,没有对氨氮的降解功能。处理出水中亚硝酸盐氮质量浓度则随着时间的延长略有增加,且不同载体增加量不同。由于亚硝酸盐氮质量浓度较低,人为测试误差较大,导致不同载体同一时间内的浓度存在差异;随着反应的进行,部分氨氮逐渐转化为亚硝酸盐氮,致使亚硝酸盐氮质量浓度略有提高。硝酸盐氮质量浓度在前 4 h 内快速增加,之后趋于平缓,且 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>载体系统中硝酸盐氮质量浓度的增加量明显多于空白载体,主要与菌液中含有一定质量浓度的硝酸盐氮有关。从图中三氮的变化可以看出,包埋载体活化初期氨氮和硝酸盐氮质量浓度在短时间内快速增大,主要由于载体中氮盐成分快速释放引起的,其释放量的多少与包埋载体中的氮盐成分及量的多少有关;随着反应时间的增加,氨氮质量浓度升高后又降低,硝酸盐氮质量浓度继续升高,说明氨氮被包埋载体内的硝化细菌氧化生成硝酸盐氮。

(上接第 73 页)

- [9] Zheng Y L. Synthesis and characterization of  $\text{CaF}_2$ :Yb,Er (core)/ $\text{CaF}_2$  (shell) up-conversion nanoparticles [D]. Thesis in Department of Materials Science and Engineering, Singapore; National University of Singapore, 2010; 1-87.
- [10] Maushake P. Calcium fluoride crystals blanks offer highest transmission rates at 193 nm and below [J]. *J Optic & Photonic*, 2008, (2): 46-47.
- [11] Polasko K J, Ehrlich D J, Tsao J Y, et al. Deep UV exposure of Ag, Se/GeSe, utilizing an excimer laser [J]. *J IEEE Electron Device Letters*, 1984, 5(1): 24-26.
- [12] Song L, Gao J, Song R. Synthesis and luminescent properties of oleic acid (OA)-modified  $\text{CaF}_2$ :Eu nanocrystals [J]. *J Luminescence*, 2010, (130): 1179-1182.
- [13] Jain K, Willson C G, Lin B J. Ultrafast deep UV lithography with excimer lasers [J]. *J IEEE Electron Device Letters*, 1982, 3(3): 53-55.
- [14] Hong B C, Kawano K. Luminescence studies of the rare earth ion-doped  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  films for wavelength conversion [J]. *Alloys and Compounds*, 2006, 408(412): 838-841.
- [15] Wanga L, Wanga B, Wanga X, et al. Tribological investigation of

$\text{CaF}_2$  nanocrystals as grease additives [J]. *J Tribology International*, 2007, (40): 1179-1185.

- [16] Bensalah A, Mortier M, Patriarche G, et al. Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped  $\text{CaF}_2$  nanoparticles [J]. *J Solid State Chemistry*, 2006, (179): 2636-2644.
- [17] Pandurangappa C, Lakshminarasappab B N, Nagabhushanac B M. Synthesis and characterization of  $\text{CaF}_2$  nanocrystals [J]. *J Alloys and Compounds*, 2010, (489): 592-595.
- [18] Sionkowska A, Planecka A, Kozłowska J, et al. Photochemical stability of poly (vinyl alcohol) in the presence of collagen [J]. *J Polymer Degradation and Stability*, 2009, (94): 383-388.
- [19] Pattabi M, Amma B S, Manzoork K. Photoluminescence study of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix [J]. *J Materials Research Bulletin*, 2007, (42): 828-835.
- [20] Sang W, Qian Y, Min J, et al. Microstructural and optical properties of ZnS:Cu nanocrystals prepared by an ion complex transformation method [J]. *J Solid State Communications*, 2002, (121): 475-478.
- [21] Ram S, Mandal T K. Photoluminescence in small isotactic, atactic and syndiotactic PVA polymer molecules in water [J]. *J Chem Phys*, 2004, (303): 121-128. ■