

组装哑铃形纳米粒子为超粒子

刘玉莲 毛旖旎 杨 骏

(西南大学 化学化工学院,重庆 北碚 400715)

摘 要 纳米材料的自组装是制造新型功能材料和提高材料性能的一种有效手段. 纳米晶的组装结构通常表现出与结构相关的特性. 纳米晶的形貌决定组装结构. 本论文采用乳化法制备了由哑铃形纳米晶组装而成的超粒子. 探究了制备超粒子的最佳实验条件,在此基础上制备了不同尺寸的超粒子,随后表征了由哑铃形纳米晶组成超粒子的结构. 这将为研究纳米晶组装的三维结构提供思路. 同时,超粒子的成功制备将促进组装材料的应用.

关键词 自组装;超粒子;哑铃;纳米晶体

中图分类号 O644.1

文献标识码 A

0 引言

将纳米材料组装成更有序排列的结构,是提高材料物理、化学、力学性能一种有效手段,这对显示器成像和生物应用来说至关重要^[1-4]. 因此,许多科学家致力于研究纳米材料的二维和三维组装结构. 超粒子由纳米晶组装而成,通常具有与纳米晶构建块和超粒子结构相关的集合性质,比如电子和等离子耦合. 如,金纳米棒的组装结构具有更强的等离子耦合效应. 超粒子具有水溶性,可以较便捷的用于生物应用、成像和太阳能电池等^[5-8]. 因此,研究由纳米粒子组成的超粒子至关重要. 另外,超粒子还可以结合不同组分的纳米粒子性质. 由两种不同组分纳米粒子组成的超粒子可以提升材料性能. 最近,Zhang 课题组 Zhang Zhen 报道了通过制备由两种不同上转换纳米粒子组成的超粒子,实现了光正交发射的现象^[9],促进了生物应用. 此外,Cao 课题组 Wang Tie 报道了球形纳米粒子构成的超粒子,揭示了超粒子中球形纳米粒子的面心立方(fcc)结构,这与球形粒子形成的晶体结构排列方式类似. 随后,报道了由超粒子形状决定性质的现象,立方体形状的超粒子与球形超粒子的磁性不同^[10].

关于球形纳米粒子组成超粒子的研究已经很多了,然而对于非球形纳米粒子组成的超粒子的研究仍然较少. 已有研究报道了不同形貌的纳米粒子具有不同的组装行为. 纳米粒子的形貌决定了是否能组装成有序结构以及结构的排列方式. 哑铃形貌是最简单的凹形结构,可以看作由两个原子组成. 研究哑铃形纳米粒子的组装,有利于理解双原子分子的化学、物理过程. 已有一系列理论工作报道了哑铃形材料的二维组装行为,提出哑铃在二维结构易于形成热力学稳定的简并晶体(即在吉布斯自由能最低的情况下,构成晶体的纳米粒子具有不同的状态),由三个不同取向的哑铃组成^[11]. 然而,哑铃形纳米粒子的三维组装结构仍然较少. 另一方面,传统制备纳米粒子三维结构/晶体的方法通常耗时长,难度大.

基于此,本文提供了一种简单的制备超粒子的方法,系统的探究了制备由纳米哑铃构成的超粒子的最佳实验条件,并制备了不同尺寸的超粒子. 随后,分析了超粒子的结构,发现与球形纳米粒子形成的超粒子结构类似. 成功制备超粒子为研究纳米哑铃的三维结构提供新思路. 同时,三维结构的成功制备将进一步促进哑铃形纳米粒子组装结构的应用.

收稿日期:2020-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51302229)资助

通讯作者:杨骏,男,汉族,博士,教授,研究方向:稀土发光材料,E-mail:jyang@swu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验试剂

纯度为 99.9% 的 $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Er}$), 纯度为 90% 的十八烯(ODE)和油酸(OA)、纯度为 97% 的 NaOH 等几种试剂购买于 Sigma-Aladrich(美国). 分析纯的 NH_4F 、十二烷基硫酸钠、无水乙醇和环己烷购买于阿拉丁试剂公司(中国). 以上试剂均不需要进一步纯化, 直接使用即可.

1.2 制备超粒子

1.2.1 热分解法制备上转换哑铃形核壳纳米材料. $\beta\text{-NaYF}_4: 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er} @ \text{NaGdF}_4$ 本合成方法参考先前已发表的方案, 在此基础上做了一定修改. 简单的来说, 精确控制实验过程中 NaOH 和 NH_4F 的相对比例, 即可以得到高质量的纳米晶. 合成主要分为第一步制备核和生长壳两个过程^[12-14].

合成核 $\beta\text{-NaYF}_4: 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$ 的主要步骤为: 将 1 mmol $\text{ReCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re}=80\% \text{Y}, 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$), 6 mL OA 和 15 mL ODE 加入到 100 mL 三颈圆底烧瓶中. 在 150 °C 剧烈搅拌以形成透明溶液. 冷却至室温后, 将 6 mL 含有 NH_4F (4 mmol) 和 NaOH (2.5 mmol) 的甲醇溶液注入烧瓶. 随后, 将溶液加热到 110 °C, 并抽真空 30 min. 然后在烧瓶中充入氩气, 并在 12 min 内加热到 300 °C, 并在剧烈搅拌下反应 1 h. 随着混合物冷却至室温, 将产物用 60 mL 乙醇洗涤并通过离心分离 (4500 rpm, 4 min) 分离. 洗涤两次后, 将纳米粒子分散在 5 mL 环己烷中以备进一步使用. 生长壳的实验步骤类似, 反应温度升高至 310 °C. 同时控制核和壳前驱体的比例. 最终产物分散在环己烷中以待进一步使用. 纳米哑铃浓度为 25 mg/mL.

1.2.2 制备超粒子. 由于制备的纳米晶分散在油相中, 基于此, 超粒子是通过乳化法制备的^[15]. 图 1 展示了制备超粒子的实验过程. 通过添加表面活性剂, 充分乳化后形成由纳米粒子组成的水包油乳滴, 随后挥发低沸点溶剂, 即可获得超粒子的水溶液. 具体实验步骤如下: 将 1 毫升纳米哑铃的环己烷溶液 (25 mg/mL) 加入含 7 mg 十二烷基硫酸钠的 10 mL 水中. 然后对混合物进行剧烈的震荡和超声处理, 形成乳状液. 最后, 将低沸点环己烷在 70 °C 下, 静置蒸发 4 h, 得到上转换纳米晶的超粒子, 用乙醇洗涤 2 遍后, 分散在乙醇中.

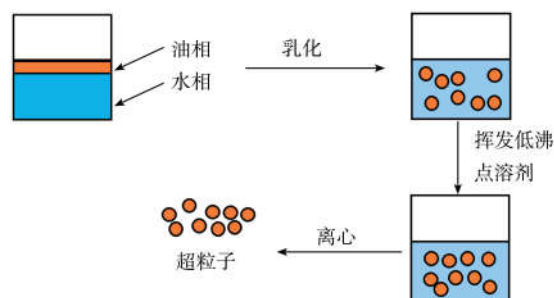


图 1 制备超粒子的过程示意图

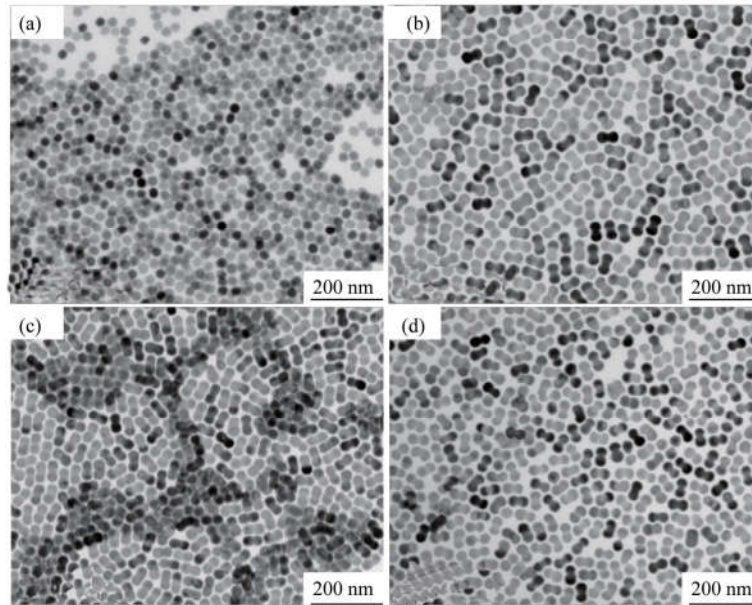
1.3 结构表征

低分辨率的透射电子成像(TEM)表征是在日本日立公司的 Hitachi 7700 电压为 100 kV 条件下进行的. 选区电子衍射(SAED)表征是在美国 FEI 公司的 Tecnai F30 电压为 300 kV 下进行的.

2 结果与讨论

2.1 可控合成哑铃形纳米晶

图 2 展示了用溶剂热法合成制备的哑铃形 $\beta\text{-NaYF}_4: 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er} @ \text{NaGdF}_4$ 纳米晶. 图 2a 展示了核的球形形貌. 图 2(b)-(c) 展示了核壳纳米晶典型的哑铃形形貌, 这表明, 壳材料是通过外延生长包覆在核上的, 且各晶面的生长速率不同. 如果增加 NH_4F 的量, 可以制备更长尺寸的纳米晶, 如图 2c 所示. 这是因为, 随着溶剂中氟离子浓度升高, 生成的壳前驱体 NaGdF_4 增加, 从而生成的核壳纳米晶尺寸变大; 这个实验结果表明哑铃形纳米粒子的生长是沿着纳米晶的长轴即 y 轴生长的. 众所周知, 化学反应的过程可以看做是热力学控制的过程. 进一步的实验表明, 温度对实验有着重要的影响. 在反应温度 300 °C 和更低时, 难以制备高质量的核壳纳米晶. 此外, 实验发现, 升温速率为 13 °C/min 时, 可以制备尺寸分布均匀的纳米哑铃, 如图 2(b) 所示, 当升温速度为 17 °C/min 时, 制备的纳米粒子尺寸和形貌不均, 如图 2(d) 所示. 因此得出结论, 升温速率是制备高质量的纳米哑铃的重要实验条件^[16].

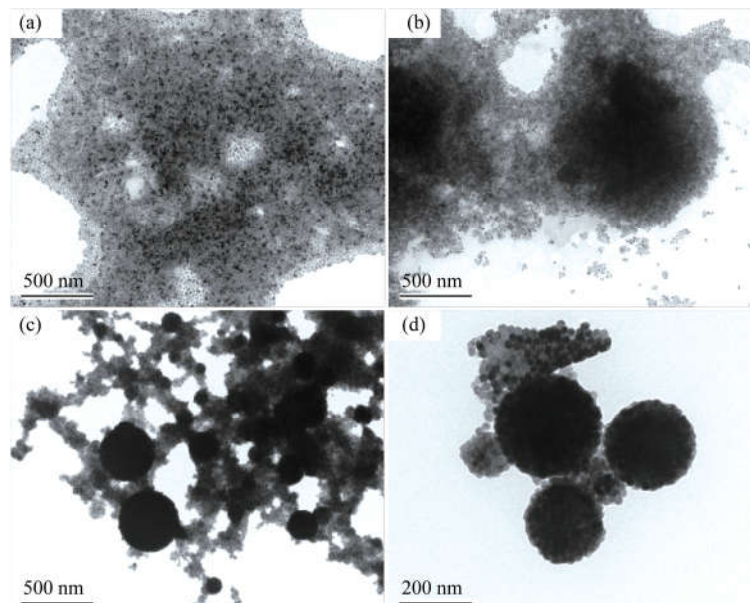


注:(a) 合成的核 β -NaYF₄: 18%Yb, 2%Er; (b) 实验条件: NH₄F 1.2 mmol, 升温速率 13 °C/min; (c) NH₄F 1.8 mmol, 升温速率 13 °C/min; (d) NH₄F 1.2 mmol, 升温速率 17 °C/min.

图2 合成上转换纳米晶 β -NaYF₄: 18%Yb, 2%Er @ NaGdF₄ 的电镜照片

2.2 制备基于哑铃形纳米粒子的三维组装结构(超粒子)

如前文所提到的, 本文采用乳化法制备超粒子^[17,18]. 众所周知, 溶剂乳化的程度与诸多因素有关, 如乳化剂的体积、乳化温度和乳化时间等. 判断乳化程度的标准有两个, 第一, 乳化完成后, 溶液是否为乳白色, 且放置一段时间后溶液是否分层; 第二, 产物是否有超粒子. 本工作中, 我们通过控制变量法结合电镜分析探究了制备超粒子的最佳实验条件. 图3为样品 β -NaYF₄: 18%Yb, 2%Er @ NaGdF₄ 在不同震荡时间下, 乳化程度的实验结果. 可以看出, 震荡时间短于 15 min 时, 产物中没有超粒子, 溶液乳化程度低, 产物中只能观察到分散的纳米粒子. 当震荡时间为 30 min 时, 溶液乳化程度高, 产物中能观察到大量超粒子. 并且, 乳化后的溶液为乳白色, 放置一段时间后不分层.



注:(a) 震荡时间 5 min; (b) 震荡时间 15 min; (c) 震荡时间 30 分钟; (d) 图(c)的更高放大倍数的电镜照片.

图3 不同实验条件下制备超粒子的透射电镜照片

图4展示了用乳化法制备超粒子过程中观察到的现象. 震荡 30 min 且超声 4 h 后, 形成乳白色的乳液, 在 70 °C 静置条件下, 挥发低沸点溶剂后, 即可获得较澄清的超粒子溶液. 实验结果发现, 除了震荡时间外超

声时间对实验结果也有重要影响. 超声时间低于 4 h, 乳化程度低. 超声时间长于 4 h, 易导致乳液破乳. 此外, 在 70 °C 挥发低沸点溶剂时若搅拌, 也会导致乳液破乳, 从而难以制备超粒子^[19,20].

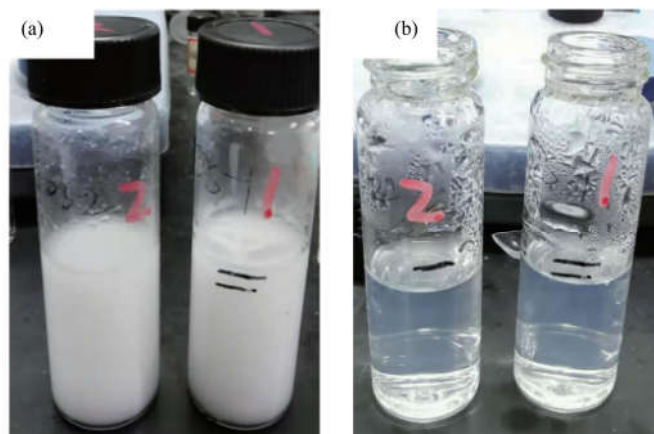


图 4 制备超级颗粒过程的照片:(a) 乳化后的照片;(b) 挥发环己烷后制备超粒子的照片

2.3 探究纳米哑铃浓度对制备超粒子的影响

此外, 我们探究了纳米哑铃浓度对制备超粒子的影响. 在纳米哑铃浓度分别为 15 和 25 mg/mL 时, 其他实验条件保持不变的情况下, 制备了不同的纳米哑铃超粒子, 如图 5 所示. 纳米哑铃浓度为 25 mg/mL 条件下, 制得超粒子的尺寸大部分分布在 70-200 nm 区间, 平均尺寸为 121 nm. 纳米哑铃浓度为 15 mg/mL 时, 超粒子的尺寸大部分分布在 80-150 nm 区间内, 平均尺寸为 104 nm. 继续降低纳米哑铃的浓度, 发现难以得到超粒子. 这是因为, 纳米哑铃的尺寸在 50 nm 左右, 如果继续降低浓度, 使得溶液中纳米哑铃的数量降低, 导致纳米哑铃的数量不足够形成超粒子. 实验发现, 改变纳米哑铃的浓度, 超粒子的尺寸分布区间改变, 因此, 纳米哑铃的浓度对超粒子的尺寸有一定影响. 但是, 由于超粒子的尺寸分布不均, 并不能确定超粒子对尺寸的具体影响, 由于制备超粒子的过程涉及丰富的物理变化和化学变化, 制备超粒子的方法还需要深入的优化. 因此, 我们将在未来的研究工作中进一步探索制备尺寸均匀的超粒子的条件. 此外, 制备小尺寸的超粒子对表征超粒子的结构具有重要意义. 由纳米粒子形成的晶体, 大部分只能通过同步辐射等手段表征, 这是因为大部分由纳米晶形成的晶体一般尺寸较大. 如果能制备尺寸小且有序排列的晶体或超粒子, 这将大大降低表征晶体结构的成本和难度. 另外, 我们注意到, 图 5 中除了球形超粒子外还有一些不规则形貌的结构, 这些不规则的形貌可能是形成超粒子的中间产物或垮塌的超粒子.

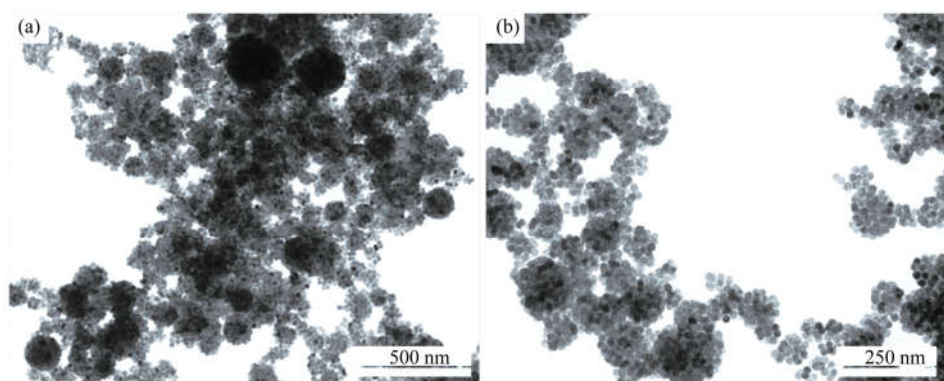


图 5 不同纳米哑铃浓度条件下制备超粒子的 TEM 表征结果(a) 纳米哑铃浓度为 25mg/mL 条件下, 制备超粒子;(b) 纳米哑铃浓度为 15mg/mL 条件下制备超粒子

先前已经有报道了球形纳米粒子和立方体形纳米粒子的超粒子结构, 球形纳米粒子通常形成球形的超粒子, 而立方体形貌的纳米粒子则形成具有简单立方结构的超粒子. 这是因为球形的超粒子具有最低的吉布斯自由能. 图 3(d) 展示了由纳米哑铃组装而成的超粒子大多数为球形, 这与球形纳米颗粒形成的超粒子结构类似. 反过来说明了哑铃的球形头部决定了超粒子的形状. 超粒子周围的非球形聚集物为分散的纳米哑铃或者

是垮塌的超粒子. 超粒子的垮塌可能是由于乳液破乳导致的.

此外, 为了分析超粒子的结构, 我们对超粒子进行了选区电子衍射表征. 图 6 展示了不同纳米哑铃超粒子的选区电子衍射表征结果. 图 5(a) 所示, 图片右上角白色实线框住部分, 是水平横躺的哑铃, 附近六边形排列的结构是垂直排列的纳米哑铃. 在我先前的工作中已经报道了纳米哑铃是由球形的头部和棒状的中间部分连接而成, 从 [001] 方向看到的是纳米哑铃的头部, 所以看上去像球形^[21]. 在选区电子衍射中没有明显的衍射点, 类似于衍射环, 这表明纳米哑铃在超粒子中的排列是取向无序的, 这与球形纳米粒子形成的超粒子结果相似. 表明, 纳米哑铃的球形头部在形成超粒子的过程中发挥了重要作用. 成功制备由哑铃形纳米粒子组成的超粒子, 丰富了哑铃形纳米晶的三维组装结构. 接下来, 我们将探索制备有序排列超粒子的条件, 并系统的研究不同结构的超粒子的特殊性质. 这将进一步刺激组装材料的应用

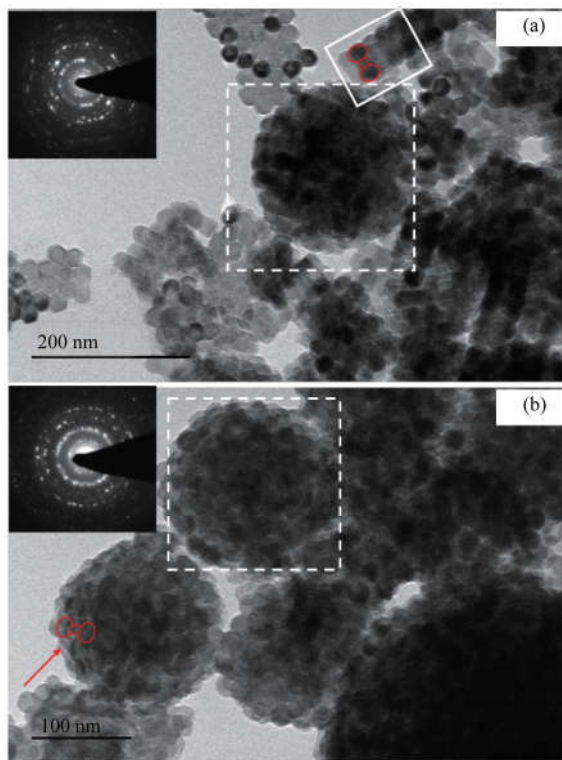


图 6 不同超粒子的选区电子衍射表征

3 结论

总的来说, 我们利用热分解法制备了不同尺寸的 β - $\text{NaYF}_4: 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er} @ \text{NaGdF}_4$ 纳米晶. 透射电镜结果展示了其明显的哑铃形貌. 在此基础上, 提出了一种基于哑铃形纳米晶制备超粒子的有效方法. 探究了制备超粒子的最佳实验条件, 调节实验条件, 成功制备出不同尺寸的超粒子, 同时表征了超粒子的结构, 为制备超粒子提供了一种便捷可行的方法. 同时, 这丰富了哑铃形纳米晶的三维组装结构研究, 为研究复杂形貌纳米晶的三维组装结构提供新思路. 此外, 由于 β - $\text{NaYF}_4: 18\% \text{Yb}, 2\% \text{Er} @ \text{NaGdF}_4$ 特殊的上转换光学性质, 这使得该超粒子有望应用于生物光学治疗. 如果同时用混合 980 和 808 nm 激发发光的纳米晶制备的超粒子, 将有望提高光学治疗的效果.

参 考 文 献

- [1] 刘辉辉, 赵百川, 张从筠. MOF/Au 复合纳米粒子的制备及其 SERS 性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(1): 63-69.
- [2] 成建. 聚合诱导自组制备复杂形貌纳米聚集体及其应用研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- [3] Boles M A, Engel M, Talapin D V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(18): 11220-11289.
- [4] Qin X, Luo D, Xue Z, Song Q, et al. Self-assembled Ag-MXA superclusters with structure-dependent mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1706327.
- [5] 刘峰, 魏新庭, 王冬冬, 等. 抗癌药物的研究现状[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2006, 19(1): 39-43.
- [6] 王净文. 自组装纳米材料的制备及其在癌症治疗中的应用研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2019.
- [7] 陈庆霞. 功能纳米线的精准合成、可控组装及组装体构效关系研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [8] 马闪闪. 基于金纳米颗粒组装的纳米孔检测体系构建及应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
- [9] Zhang Z, Jayakumar, M K G, Zhang Y, et al. Upconversion superballs for programmable photoactivation of therapeutics[J]. Nature Communications, 2019, 10: 4586-4590.
- [10] Wang T, Wang X, LaMontagne D, et al. Shape-controlled synthesis of colloidal superparticles from nanocubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 18225-18228.
- [11] Lee Stephanie H G Sharon J J, Bettina S, et al. Synthesis and Assembly of nonspherical hollow silica colloids under confinement[J]. Jour-

nal of Materials Chemistry, 2008, 18: 4912-4916.

- [12] 张宇奇. 注射法可控合成夹心结构 $\text{NaYF}_4 @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm} @ \text{NaYF}_4$ 上转换纳米晶及生物成像应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [13] Amina Azimbay. Nd 敏化 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Nd} @ \text{NaLuF}_4 : \text{Yb}/\text{Er} @ \text{NaYF}_4 : \text{Nd} @ \text{SiO}_2$ 多层核壳纳米粒子的合成及荧光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [14] 赵承周. $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ 的可控合成及发光特性研究[C]. // 中国稀土学会、广东省稀土行业协会、广东省稀土产业集团. 稀土元素镧铈钪应用研究研讨会暨广东省稀土产业技术联盟成立大会摘要集. 中国稀土学会、广东省稀土行业协会、广东省稀土产业集团: 中国稀土学会, 2019.
- [15] 李海涛. 复合乳液延缓交联体系的研究[J]. 油田化学, 2019, 36(4): 615-619.
- [16] 邵帅. 稀土掺杂 NaYF_4 的合成、表面修饰及生物应用研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2019.
- [17] 丛龙达, 邢雅兰, 靳宝怡, 等. 基于微乳液法的多孔棒状结构 MnFe_2O_4 制备及电化学性能[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(6): 1132-1136.
- [18] 王茂鑫. 溶剂/表面活性剂混合体系在含油污泥清洗中的应用[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- [19] 郭郑彤, 房强, 齐世学. W/O 微乳液法合成 $\text{Au-FeO}_x @ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(5): 20-22.
- [20] 王智慧, 龙丹丹, 李子娟, 等. 微乳液法一步制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+} @ \text{Au}$ [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1793-1797.
- [21] Liu Y, Deng K, Yang J, et al. Shape directed self-assembly nanodumbbells into superstructure polymorphs[J]. Chemical Science, 2020, Accepted, DOI: 10.1039/d0sc00592d.

Self-assembly of Nano-dumbbells into Super-particles

LIU Yu-lian MAO Yi-ni YANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract Self-assembly of nanocrystals into ordered super-structures provides an efficient way to fabricate materials with enhanced physical and chemical properties. Nanocrystals based super-structures always show structural dependent properties, which is determined by the shape of building blocks. We first explored the optimal synthesis conditions and prepared a series of nano-dumbbells with different size aspect ratios. Such nano-dumbbells were self-assembled into three dimensional super-particles through emulsion process. Super-particle with different sizes were synthesized based on the optimal experimental conditions. Selected area electronic diffraction was performed to identify the arrangement of nano-dumbbells in super-particle. This work would provide another way of thought to study the three dimensional assembly behavior of nano-dumbbells with complex shapes. Furthermore, it will spur the application of nano-dumbbell based assemblies.

Key words self-assembly; super-particle; dumbbell; nanocrystals