

Li₃PO₄ 纳米晶与 Li₃PO₄/PMMA 块体透明纳米复合材料的制备及性能研究*

马永胜 顾 牡** 黄世明** 刘小林 刘 波 倪 晨

(上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室 同济大学物理系 上海 200092)

摘 要 通过高温溶剂法制备了油酸包覆的 Li₃PO₄ 纳米晶, 经过聚乙二醇单油酸酯再修饰, 分散于甲基丙烯酸甲酯单体中, 通过原位紫外光引发本体聚合, 得到了块体的 Li₃PO₄/PMMA 纳米复合材料. XRD 谱显示所制备的 Li₃PO₄ 纳米晶为纯的单斜相, 而复合材料的 XRD 谱中含有 Li₃PO₄ 的相, 表明 Li₃PO₄ 纳米晶已成功复合进 PMMA 中, Li₃PO₄ 的 TEM 显示其粒径较为均一, 约为 10 nm, 且在环己烷中无明显的团聚. 复合材料超薄切片的 TEM 表明, Li₃PO₄ 纳米晶以 50 nm 左右的团簇分散于聚合物基质中. FTIR 测试表明制备的 Li₃PO₄ 纳米晶被油酸包覆. UV-Vis 显示当所制备的复合材料固含量达 14.6 wt% 仍然保持很高的透过率, TGA 分析表明纳米粉的掺入使复合材料的分解温度提高了 95 °C. 制备的 Li₃PO₄/PMMA 纳米复合材料有望应用于热中子的探测.

关键词 Li₃PO₄ 纳米晶, PMMA, 原位聚合, 纳米复合, 热中子探测

随着中子探测在国家安全、无损探伤、医学物理、核能技术等许多方面的应用, 对中子探测器性能的要求也越来越高^[1,2]. 塑料闪烁探测器因其具有对快中子探测效率高、时间响应快等优点, 在脉冲辐射测量, 尤其是脉冲裂变中子的测量中得到了广泛的应用. 但是普通塑料闪烁探测器的中子灵敏度会随着中子能量的降低而较快地降低, 对于能量小于等于 1 MeV 能区的中子, 特别是热中子, 其探测效率较低. 对此, 通常可采用在闪烁体中掺某种与低能中子作用截面较大的元素(如⁶Li), 利用核反应产生次级带电粒子使塑料闪烁体电离, 从而将能量传递给有机发光中心来实现对热中子的有效探测.

目前将 Li-6 引入塑料闪烁体中主要有两种方法: 一种是将 Li-6 有机化, 中国工程物理研究院张传飞等^[3,4] 将⁶Li 有机化, 掺入塑料闪烁体 ST401 中, 实验结果表明⁶Li 的加入提高了塑料闪烁探测器在 0.5 MeV 以下能区的中子探测灵敏度, 但是由于闪烁体的透明度较低, 严重影响了光输出; 另一种是将⁶Li 以无机的 Li 盐形式与塑料闪烁体复合^[2,5-8]. 美国 Oak Ridge National

Laboratory Dai^[2] 将⁶LiOH、POPOP(1,4-二[2-(5-苯氧氮环戊二烯基)]-苯)、PPO(2,5-二苯基氧氮环戊二烯), 复合到双亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PEO 中, 制备了⁶Li 复合薄膜闪烁体, 实现了相当好的中子探测效率, 然而这种嵌段共聚物价格比较昂贵, 难以实现产业化. Katagiri 等^[7] 通过物理共混法在甲苯溶剂将微米级⁶LiF 粉与塑料闪烁体 BC414 复合, 获得了具有一定探测效率的复合闪烁材料, 但是材料不透明. 纳米材料的尺寸远小于可见光的波长, 如果将纳米晶均匀地分散进聚合物中, 可以有效地减小小光散射, 从而可能制备出透明的纳米复合材料^[9-11]. Dai 等^[8] 将⁶Li₃PO₄ 纳米粉通过共混法掺入有机染料 PTP(对三联苯)作为发光中心、POPOP 作为波长转化剂的聚苯乙烯基塑料闪烁体, 与⁶Li 含量 1 wt% 的复合厚膜相比, ⁶Li 含量 3 wt% 的厚膜有着高的中子计数率, 但是脉冲高度(与光产额成正比)较低, 这可能与⁶Li 含量 3 wt% 的厚膜的透过率不高有关. 因此, 进行合适的表面改性以减少纳米粉在聚合物中团聚来提高纳米复合闪烁材料的透明性成为研究的关键^[12-14]. 另外, 掺⁶Li 体相透明复合塑料中

* 2012-11-08 收稿, 2013-01-26 修稿; 国家自然科学基金(基金号 10904114, 91022002) 和国家重大科学仪器设备开发专项(项目号 2011YQ13001902)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: mgu@tongji.edu.cn; smhuang2008@yahoo.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12351

子闪烁体还鲜见报道。

本文通过高温溶剂法制备出了油酸包覆的 Li_3PO_4 纳米晶, 经过双亲性聚合物聚乙二醇单油酸酯的再修饰, Li_3PO_4 纳米晶可以很好地分散于 MMA 单体中. 通过原位紫外光引发下本体聚合, 得到了块体的 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 纳米复合材料(示意图 1). 制备的纳米复合材料均一, 在 Li_3PO_4 含量达 14.6 wt% 时仍在 600 ~ 800 nm 保持很好的透过性, 在中子探测方面有着潜在的应用。

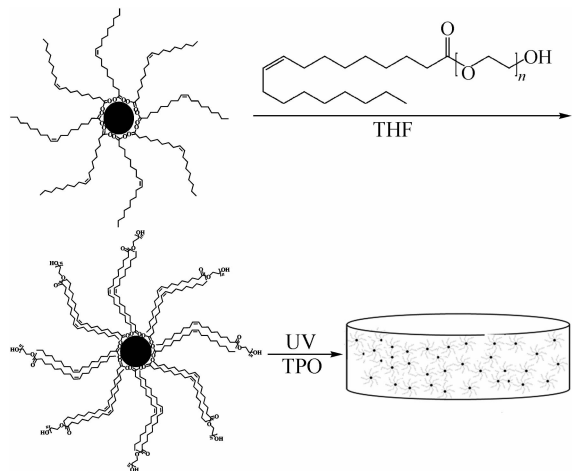


Figure 1. Oleic acid capped Li_3PO_4 nanocrystals (●) and PMMA matrix (■).

Scheme 1 In situ polymerization method for the generation of transparent $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposites

1 实验部分

1.1 材料制备

实验所用原料 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、油酸、油胺、无水磷酸、异丙醇、己醚、四氢呋喃(THF)、十八烯、聚乙二醇单油酸酯($M_n = 860$)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, 减压蒸馏除去阻聚剂)和(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)均为分析纯。

油酸包覆 Li_3PO_4 纳米晶采用的合成方法与文献中稀土磷酸盐的合成方法相似^[15]. 首先 0.1259 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、9.63 mL 油酸、20 mL 十八烯混合于 50 mL 的三口烧瓶中, 在氮气保护下加热至 140 °C, 形成无色透明的溶液, 保温 1.5 h, 自然冷却至室温, 加入 3.3 mL 油胺, 再次升温至 140 °C 保温约 2 h, 然后注入 0.4 mL 磷酸的己醚溶液(5 mol/L), 升温至 280 °C 保温 1 h, 反应完成后降低至室温, 加入异丙醇沉淀, 4000 r/min 离心沉淀, 用乙醇清洗 3 次, 得到了油酸包覆的 Li_3PO_4 纳米晶。

$\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料的制备是将一定量的 Li_3PO_4 用 1 mL 四氢呋喃溶解, 加入一定量的聚乙二醇单油酸酯, 超声分散. 在 40 °C 真空下旋转蒸发除去四氢呋喃, 加入 1 mL 的甲基丙烯酸甲酯, 超声分散, 得到透明的液体. 加入 0.5 wt% 的光引发剂 TPO, 在 300 W 的紫外灯下聚合 2 h, 得到了透明的 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 纳米复合材料。

1.2 材料表征

采用 Bruker/AXS 公司 D8 Advance X 射线衍射仪进行样品的物相分析, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.1546$ nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 采用 JEM2010 型透射电子显微镜对样品进行形貌观察, 加速电压为 200 kV. 复合材料采用超薄切片仪切成 70 nm 的薄片. 在采用 Bruker TENSOR 27 傅里叶红外透射谱仪进行红外光谱的表征. 采用 JASCO V-570 型紫外-可见分光光度计测试复合材料的透过率, 采用 TGA Q500 system 进行材料的残余含量和热稳定性测试。

2 结果与讨论

图 1 为 Li_3PO_4 纳米晶、PMMA 及 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出, Li_3PO_4 纳米晶 XRD 所有的衍射峰均为纯的斜方晶系, 对应的空间点群为 $\text{Pmn} 21(31)$, 与 Li_3PO_4 的标准卡片一致(JCPDS No. 25-1030), 衍射峰均有明显的宽化, 这是由纳米晶的尺寸效应所致. 使用德拜-谢勒公式 $D_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, 通过其半高宽可以估计纳米晶的晶粒大小. 经过计算所制备的 Li_3PO_4 纳米晶的平均晶粒约为 10 nm. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料的 XRD 图谱中出现了明显的

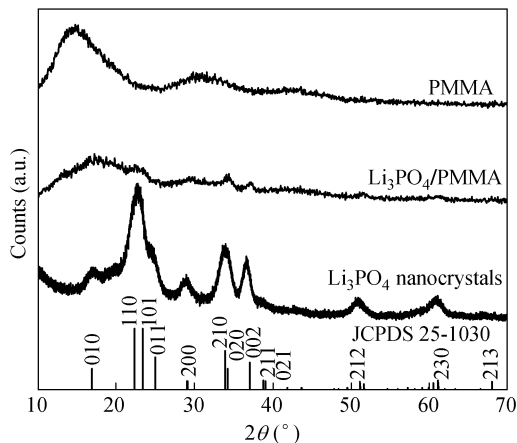


Figure 1 X-ray diffraction patterns of Li_3PO_4 nanocrystals, PMMA and $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposites

Li_3PO_4 的 (110), (101), (200), (210), (002) 等衍射峰, 说明了 Li_3PO_4 纳米晶已经复合进 PMMA 基质中了.

图 2 为 Li_3PO_4 纳米晶及 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料超薄切片的 TEM 照片, 从图 2(a) 中可以看出, 所制备的 Li_3PO_4 纳米晶形貌为球状颗粒, 无团聚, 粒径约为 10 nm. 图 2(b) 说明 Li_3PO_4 纳米晶以 50 nm 左右的团簇分散于聚合物基质中.

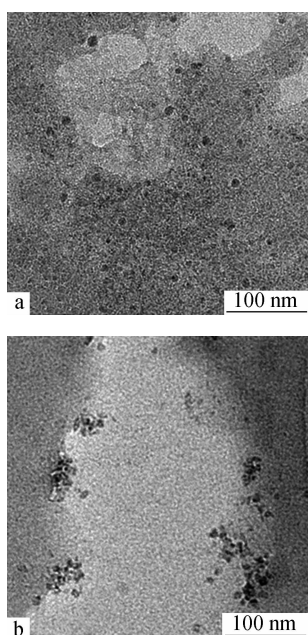


Fig. 2 TEM images of as prepared Li_3PO_4 nanocrystals in cyclohexane (a) and $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposite (b)

图 3(a) 是高温溶剂法制备的 Li_3PO_4 的红外图谱, 作为对比, 图 3(b) 给出了油酸的红外图谱. 图 3(a) 中, 1050 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Li_3PO_4 的 O—P—O 吸收峰. 2955 cm^{-1} 处的吸收峰, 对应于 CH_3 的振动吸收, $2920, 2850\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 CH_2 的对称和反对称伸缩振动吸收^[16]. 在 $1574, 1466\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别对应于 COO^- 的对称和反对称吸收峰, 这两个峰的间隔为 108 cm^{-1} , 说明表面的油酸根与 Li 离子是通过离子键配位的^[17], 因此可以在非极性有机溶剂中均匀分散.

获得透明聚合物纳米复合材料的关键在于将纳米粉转移至单体溶液中形成透明的混合液, 然而油酸包覆的纳米晶不能直接分散于甲基丙烯酸甲酯单体中形成透明的混合液^[12], 因此需要进行进一步的表面改性. 我们通过一种双亲性聚合物聚乙二醇单油酸酯对油酸包覆的 Li_3PO_4 纳米晶

进行了表面再修饰. 聚乙二醇单油酸酯的一端是亲油性的油酸根, 另一端是亲水性的聚乙二醇基团, 聚乙二醇基与 PMMA 和 MMA 有很好的亲和性. 通过聚乙二醇单油酸酯改性的 Li_3PO_4 纳米晶可以分散在 MMA 中形成均匀透明的液体. 同时, 聚合的方式也是十分关键的, 透明的单体分散液可能会在聚合的过程中发生分相, 从而导致复合材料的均一性和透明性下降. 本文采用紫外光引发自由基聚合的方式实现了 Li_3PO_4 纳米与 PMMA 的均匀复合. 当使用热引发聚合时, 发现纳米粉大部分聚集到复合材料的上部, 这可能是因为热引发聚合过程所耗费时间太长, 聚乙二醇单油酸酯包覆的纳米晶更易于分散在 MMA 中, 先聚合的大分子量的 PMMA 在聚合的过程中降沉到容器的底部, 同时将纳米晶挤到聚合物的上部了^[18]. 而光引发聚合反应较快^[19], 而且各部分均匀进行聚合, 先生成的 PMMA 还没有来得及降沉整个材料已经完成聚合, 从而克服了聚合过程中的相分离, 得到了均一透明的纳米复合材料.

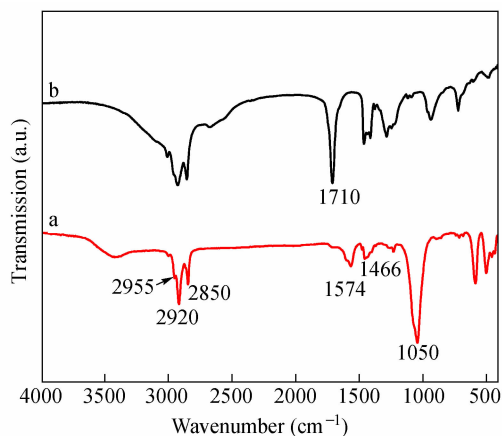


Fig. 3 The FTIR spectroscopy of (a) Li_3PO_4 nanocrystals prepared from high boiling ligand solution and (b) oleic acid

图 4 为 Li_3PO_4 含量为 14.6 wt% 的 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料的照片, 从图中可以看出制备的复合材料均一, 有着很好的透明性. 图 5 为纯 PMMA 与复合材料的透过光谱图谱, 纯 PMMA 的透过率为 85% (600 nm 波长处). 损失的 15% 是由材料表面的反射所导致的, 而 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料的透过率为 75% (600 nm 波长处), 与纯 PMMA 相比降低了 10%, 这部分下降量可能是由于 Li_3PO_4 纳米粉在 PMMA 中有部分团聚导致光的散射作用增强^[20].

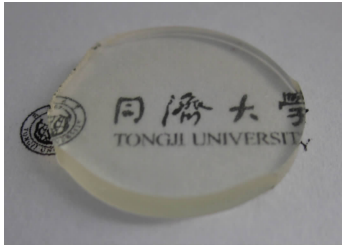


Fig. 4 The photography of $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposite (The size is $\phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.)

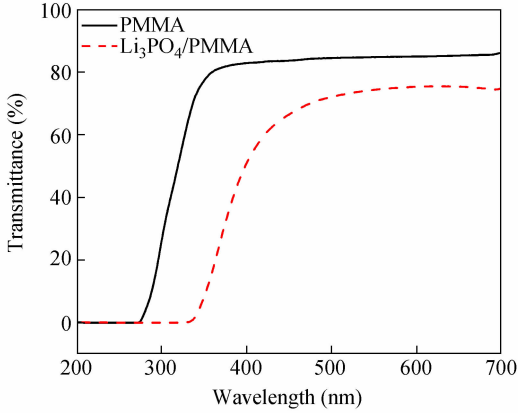


Fig. 5 Transmittance spectroscopy of $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposite (The size is $\phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.)

此外,还对复合材料的热稳定性进行了研究,如图 6 所示,纯的 PMMA 在 200 °C 开始分解(定义样品热失重 2 wt% 对应的温度为开始分解温度),而复合材料到 295 °C 才开始分解,这说明复合材料与基质材料相比具有较高的热稳定性。 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料热稳定性的提高可能是

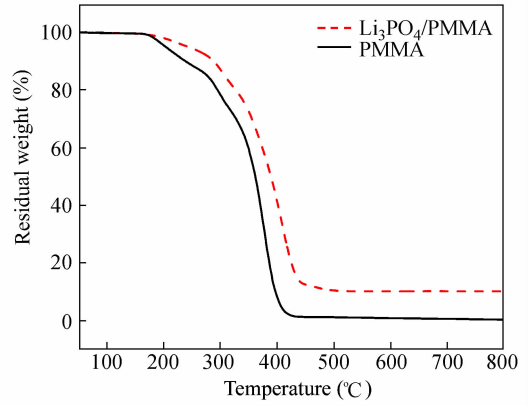


Fig. 6 TGA of $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposite

由于 PMMA 分子链与无机纳米粒子间存在强的相互作用^[21,22]. 在 800 °C 的复合材料的残留量约为 10.18 wt%, 与理论值 14.6 wt% 基本一致.

3 结论

我们通过高温溶剂法制备出了油酸包覆的 Li_3PO_4 纳米晶,其粒径约为 10 nm,可以在非极性有机溶剂中均匀分散. 通过双亲性聚合物聚乙二醇单油酸酯改性, Li_3PO_4 纳米晶可以分散于 MMA 单体中,形成透明的液体. 通过光引发原位本体聚合,得到了均一透明的块体 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料. 固含量为 14.6 wt% 时仍然有着很高的透明性,同时热分解温度提高了 95 °C. 这种方法制备的 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ 复合材料在热中子的探测方面有着潜在的应用.

REFERENCES

- Hayden S M, Mook H A, Dai P C, Perring T G, Dogan F. Nature, 2004, 429: 531 ~ 534
- Im H J, Saengkerdsub S, Stephan A C, Pawel M D, Holcomb D E, Dai S. Adv Mater, 2004, 16: 1757 ~ 1761
- Zhang Chuanfei (张传飞), Peng Taiping (彭太平), Lin Libing (林理彬), Liu Fuhong (楼福洪). High Power Laser and Particle Beams (强激光与粒子束), 2002, 14(4): 613 ~ 616
- Wang Lizong (王立宗), Zhang Chuanfei (张传飞), Peng Taiping (彭太平), Guo Chun (郭春), Yang Hongqiong (杨洪琼), Zhang Jianhua (张建华). Nuclear Electronics & Detection Technology (核电子学与探测技术), 2005, 25(5): 540 ~ 542
- Wang C L, Gou L, Zaleski J M, Friesel D L. Nucl Instrum Meth A, 2010, 622: 186 ~ 190
- Young S A, Sen I, Penumadu D. J Eng Mater Technol Trans, 2012, 134: 010908-1 ~ 010908-7
- Katagiri M, Sakasai K, Matsubayashi M, Kojima T. Nucl Instrum Meth A, 2004, 529: 317 ~ 320
- Brown S S, Rondinone A J, Dai S. ACS Symposium Series, 2007, 980: 2007: 117 ~ 129
- Mimura K, Hiramatsu K, Sakamoto W, Yogo T. Mater Lett, 2012, 89: 40 ~ 42
- Liu H T, Zeng X F, Zhao H, Chen J F. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 6753 ~ 6759
- Li Xue (李雪), Ni Xuefeng (倪旭峰), Liang Zhenhua (梁振华), Shen Zhiqian (沈之荃), Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (6): 606 ~ 612
- Boyer J C, Johnson N J J, van Veggel F C J M. Chem Mater, 2009, 21: 2010 ~ 2012
- Zhang H, Cui Z, Wang Y, Zhang K, Ji X, Lü C, Yang B, Gao M. Adv Mater, 2003, 15: 777 ~ 780

- 14 Iijima M, Kobayakawa M, Yamazaki M, Ohta Y, Kamiya H. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:16342 ~ 16343
- 15 Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, Yan C H. *Chem Mater*, 2007, 19:4514 ~ 4522
- 16 Zhang L, He R, Gu H C. *Appl Surf Sci*, 2006, 253:2611 ~ 2617
- 17 Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley Press, 1986. 231 ~ 233
- 18 Pang L, Shen Y M, Tetz M, Tetz K, Fainman Y. *Opt Express*, 2005, 13:44 ~ 49
- 19 Chai R, Lian H, Hou Z, Zhang C, Peng C Lin J. *J Phys Chem C*, 2009, 114:610 ~ 616
- 20 Althues H, Henle J, Kaskel S. *Chem Soc Rev*, 2007, 36:1454 ~ 1465
- 21 Zeng X F, Kong X R, Ge J L, Liu H T, Gao C, Shen Z G, Chen J F. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50:3253 ~ 3258
- 22 Li S, Qin J, Fornara A, Toprak M, Muhammed M, Kim D K. *Nanotechnology*, 2009, 20:185607

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Li_3PO_4 NANOCRYSTALS AND TRANSPARENT BULK $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$

Yong-sheng Ma, Mu Gu, Shi-ming Huang, Xiao-lin Liu, Bo Liu, Chen Ni

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials & Technology, Department of Physics,

Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Oleic acid capped Li_3PO_4 nanocrystals were synthesized in high boiling coordinating solvent. After modifying Li_3PO_4 nanocrystals with amphiphilic polymer poly(ethylene glycol)-oleate (PEG-oleate), $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposites were obtained by means of *in situ* photopolymerization method. The X-ray diffraction (XRD) pattern indicates a pure orthorhombic structure of Li_3PO_4 (JCPDS:25-1030) with a space group of Pmn 21(31). The boarding peaks suggest that the size of Li_3PO_4 nanocrystals is about 10 nm, which is also demonstrated by TEM. The XRD pattern of the nanocomposites shows obvious peaks of Li_3PO_4 , which confirm the existence of Li_3PO_4 nanocrystals in PMMA matrix. The TEM analysis of ultramicrotome cut of composite demonstrates that Li_3PO_4 nanocrystals are dispersed in the PMMA matrix with about 50 nm agglomerations, which contributes to the decrease of transparency of the nanocomposites. The FTIR spectroscopy of as synthesized Li_3PO_4 nanocrystals shows absorbance bands at 2920 and 2850 cm^{-1} , which are attributed to C—H symmetric and asymmetric stretches respectively. The weak absorption at 2955 cm^{-1} results from the asymmetric stretching of the terminal CH_3 group of the alkyl chain. The spectrum indicates the presence of an adsorbed carboxylate group with symmetric and asymmetric modes around 1634 and 1466 cm^{-1} , respectively. The FTIR spectroscopy indicates the Li_3PO_4 nanocrystals are well capped by oleic acid. The UV-Vis transmission spectra show the nanocomposites still maintain the transmittance of 75% even with 14.6 wt% Li_3PO_4 content. The thermogravimetric analysis (TGA) reveals the thermal stabilities of nanocomposites are significantly improved after incorporating the Li_3PO_4 , as evidenced by a retardation of degradation initiation of 95 K. The improvement in the thermal property of $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposites could be attributed to the increase of surface area and the interaction between the surface of Li_3PO_4 nanocrystals and the polymer chains. All the results indicate that the as prepared $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{PMMA}$ nanocomposites are promising materials for thermal neutron detection.

Keywords Li_3PO_4 nanocrystals, PMMA, *in situ* polymerization, Nanocomposites, Thermal neutron detection