

TbW₁₀-Agarose 柔性自支持绿光薄膜的制备及 化学响应荧光开关性能研究

王斌¹, 郑金慧¹, 王晓红¹, 赵博², 许良¹, 刘宗瑞¹

(1. 内蒙古民族大学 化学化工学院, 通辽 028043; 2. 长春理工大学 化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要: 基于功能互补原理, 以稀土多酸 Na₉TbW₁₀O₃₆(TbW₁₀)为发光功能组分、琼脂糖为成膜基质, 通过溶胶-凝胶及 Casting 技术制备了稀土多酸柔性自支持绿光薄膜 TbW₁₀-Agarose, 利用 FT-IR、Raman 光谱对薄膜的组成及结构进行表征, 利用 SEM、AFM 和 TEM 对薄膜的厚度、表面粗糙度和微结构进行研究, 考察 TbW₁₀ 掺杂量对薄膜透光率及发光性能的影响。在 HCl/NH₃ 刺激下, 实现了 TbW₁₀-Agarose 绿光薄膜可逆的化学响应荧光开关性质, 利用荧光动力学方法对绿光薄膜化学响应荧光开关的响应时间及可逆性进行研究; 并拓展了该绿光薄膜对 HCl 气体的荧光光谱检测, 检出限为 0.2731 mmol·L⁻¹。

关键词: 多金属氧酸盐; 刺激响应; 荧光开关; 薄膜传感器

中图分类号: O611 文献标识码: A

Preparation and Chemically Responsive Luminescent Switching of the Flexible Self-supporting TbW₁₀-Agarose Green Emission Thin Films

WANG Bin¹, ZHENG Jin-Hui¹, WANG Xiao-Hong¹, ZHAO Bo², XU Liang¹, LIU Zong-Rui¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028043, China; 2. School of Chemistry & Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Flexible self-supporting TbW₁₀-agarose composite thin films were prepared by combination of Sol-Gel and casting technique based on the functional complementarity between excellent green luminescence polyoxometalates TbW₁₀ and good film-forming matrix agarose. Composition and structure of the films were characterized by FT-IR and Raman spectrum. Their thickness, surface roughness and microstructure were studied by SEM, AFM and TEM, respectively. And effects of different TbW₁₀ contents on the transmittance and luminescence properties were investigated. On this basis, the reversible chemically responsive luminescent switching performance of TbW₁₀-Agarose green luminescent film was realized under stimulation of HCl and NH₃. The response time and reversibility of chemically responsive luminescent switching performance were studied by fluorescence kinetics curves. And the fluorescence spectrum detection for HCl gas was extended based on the green luminescent thin film sensor with a detection limit of 0.2731 mmol·L⁻¹.

收稿日期: 2018-10-26; 收到修改稿日期: 2018-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(21501102, 21501014); 内蒙古自治区自然科学基金(2015BS0207); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(NJYT-18-B22); 内蒙古民族大学“天然产物化学及功能分子合成自治区重点实验室”开放课题(MDK2016010)

National Natural Science Foundation of China (21501102, 21501014); Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (2015BS0207); Program for Young Talents of Science and Technology in Universities of Inner Mongolia Autonomous Region (NJYT-18-B22); Open Projects Founded by Inner Mongolia Key Laboratory for the Natural Products Chemistry and Functional Molecular Synthesis (MDK2016010)

作者简介: 王斌(1986-), 男, 副教授, 博士研究生. E-mail: blueleafage5@163.com

通讯作者: 刘宗瑞, 教授. E-mail: liuzr716@163.com

Key words: polyoxometalates; stimuli-responsive; luminescent switch; thin film sensor

多金属氧酸盐(简称多酸)是由前过渡金属钨、钼、钒、铌、钽等元素的酸式盐在一定条件下脱水缩合而成的金属-氧簇合物, 具有组成元素丰富、结构多样、纳米尺寸可调控等优点, 赋予其酸性、可逆的氧化还原及光、电、磁等性质, 使其在催化、能源、材料、医学等领域有潜在的应用前景^[1-3]。稀土 Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺取代型多酸具有单色性好、激发态寿命长、Stokes 位移大以及受外层电子的屏蔽荧光信号不受外界影响等发光特性, 使得稀土多酸成为一类性能优异的刺激响应荧光开关分子, 在光学记忆、可逆荧光成像、光学信息存储、生化传感等领域有潜在的应用前景^[4-8]。

目前, 多酸基发光薄膜荧光开关的调控已取得一定的进展, 主要集中在光调控、电化学调控、酸碱响应荧光开关的研究。在光调控荧光开关方面, Yao 等^[9]将溶胶-凝胶法与 Casting 技术相结合制备了 [Eu(SiW₁₀MoO₃₉)₂]¹³⁻-Agarose 杂化自支持红光薄膜, 首次以紫外、可见光作为外界刺激实现了稀土多酸红光薄膜荧光开关性质的可逆调控, 光调控荧光开关的机理归属于分子内荧光共振能量转移(FRET), 荧光开关的能量转移效率达 90%以上; Liu 等^[10]通过 LBL 技术构筑了基于光致变色多酸 [NaP₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻与发光量子点 CdSe@CdS 的杂化红光薄膜[(PEI/Na-POM)₉/PEI/CdSe@CdS]₁₀, 在紫外、可见光照射下, 薄膜呈现出可逆的光“擦”“写”现象。在电化学调控荧光开关方面, Bi 等^[11]利用 LBL 技术构筑了 {PEI/EuGeW₁₁}₃₄ 自组装红光薄膜, 首次在外加氧化还原电位±0.7 V 下实现了多酸红光薄膜可逆的荧光开关性质; 随后, 该课题组^[12-13]通过 LBL 技术制备了一系列基于稀土夹心型多酸 [Ln(PW₁₁O₃₉)₂]¹¹⁻ (Ln³⁺=Dy³⁺、Sm³⁺) 的发光薄膜, 在外加氧化还原电位下实现了发光薄膜电化学调控荧光开关性质。在酸碱响应荧光开关方面, Liu 等^[14]通过 LB 技术构筑了多酸红光薄膜 HOD-EuW₁₀、HAD-EuW₁₀, 该薄膜在 HCl/NH₃ 蒸气中荧光信号发生可逆的发光与淬灭, 呈现出酸碱响应荧光开关性质, 荧光开关的机理归属于 O→W 激发态电子与 H⁺ 之间的电子转移, 导致薄膜的荧光淬灭; Ma 等^[15]利用 Casting 技术制备了杂化自支持红光薄膜 EuW₁₀-Agarose, 该薄膜在 HCl/NH₃ 刺激下呈现出可逆的酸碱响应荧光开关性质; Song 等^[16]将静电纺丝与旋涂技术相结合构筑了 PAH-EuW₁₀ 杂化自支持红光薄膜, 薄膜在 HCl、H₂S、SO₂ 等酸性气体中荧光淬灭,

在 NH₃ 气氛中荧光恢复, 呈现出可逆的酸碱响应荧光开关效应; Wang 等^[17]通过溶胶-凝胶技术制备了盘状多酸 [NaP₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻、琼脂糖、荧光素有机无机杂化绿光薄膜 AG-P₅W₃₀-FL, 薄膜在外界酸碱刺激下呈现出绿光与蓝光的可逆转变, [NaP₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻ 的引入有效地提高了薄膜酸碱响应荧光开关性质的可逆性。

综上所述, 基于稀土多酸薄膜酸碱响应的荧光开关主要集中在稀土钨多酸红光薄膜的调控。本文基于分子设计思想以具有富氧表面及绿光性质的钽多酸 Na₉TbW₁₀O₃₆ 为酸碱响应荧光开关分子, 基于 Na₉TbW₁₀O₃₆ 良好的绿光性质与琼脂糖优异的成膜性质之间的功能互补, 通过简便易行的溶胶-凝胶法及 Casting 技术构筑了 TbW₁₀-Agarose 柔性自支持绿光薄膜; 在 HCl/NH₃ 刺激下, 首次实现了稀土钽多酸绿光薄膜可逆的化学响应荧光开关性质; 并拓展了该稀土钽多酸绿光薄膜对酸性气体的荧光传感功能。该研究工作可以对多酸基发光薄膜的构筑、荧光开关体系的设计及生化传感领域的应用奠定部分理论基础及提供一定的技术参考。

1 实验方法

1.1 实验试剂及仪器

Na₂WO₄·2H₂O、Tb(NO₃)₃·6H₂O、琼脂糖等购买于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。

粉末 X 射线衍射仪(d/max-2500, 日本理学), 傅立叶红外光谱仪(Nicolet-5700, 美国尼高力), 紫外-可见光谱仪(UV-670, 上海美普达), 荧光光谱仪(F-4600, 日本日立), 原子力显微镜(SPA300, 日本精工), 扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F, 日本电子), 透射电子显微镜(JEM-2100F, 日本电子)。

1.2 Na₉TbW₁₀O₃₆ 的合成与结构分析

根据文献^[18-19]报道的方法合成了 Weakley 型多酸 Na₉TbW₁₀O₃₆(缩写为 TbW₁₀), 并利用 X 射线粉末衍射仪对其结构与纯度进行表征, 在 Na₉TbW₁₀O₃₆ 粉末的 XRD 图谱中出现了一系列 Weakley 型多酸的特征衍射峰, 与晶胞拟合的衍射主峰基本一致(见图 1), 表明已成功合成了比较纯的稀土钽多酸 Na₉TbW₁₀O₃₆^[20]。

1.3 TbW₁₀-Agarose 自支持绿光薄膜的制备

将溶胶-凝胶法与 Casting 技术相结合制备了稀土多酸柔性自支持绿光薄膜 TbW₁₀-Agarose, 具体

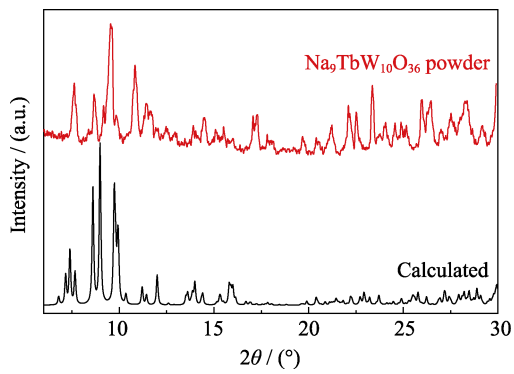


图 1 $\text{Na}_9\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}$ 粉末及模拟的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of experimental and calculated powder

制备过程如下: 将 0.10 g 琼脂糖溶于 10 mL 沸水中, 在加热搅拌下加入 0.10 g $\text{Na}_9\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}$, 获得稀土多酸、琼脂糖混合溶胶溶液; 将 3.0 mL 上述溶液趁热浇筑在 25.4 mm×76.2 mm 的载玻片上, 冷却后获得对应的凝胶; 在真空干燥箱中放置 12 h 后剥离, 获得多酸掺杂量为 50wt% 的 TbW_{10} -Agarose 柔性自支持绿光薄膜, 图 2 为薄膜制备过程的实物照片。薄膜的厚度可以通过改变混合溶液的浓度、浇筑溶液的体积以及基底的面积来调控。

1.4 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的组成及结构分析

通过红外光谱及拉曼光谱对薄膜的组成及结构进行表征。薄膜 TbW_{10} -Agarose 的红外光谱中, 在波数为 942、839、782、697 cm^{-1} 处出现了与 TbW_{10} 固体类似的特征吸收峰(见图 3(a)), 分别归属于 $\text{W}-\text{O}_d$ 、 $\text{W}-\text{O}_b$ 、 $\text{W}-\text{O}_c$ 的伸缩振动吸收峰; 同时, 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的拉曼光谱在 963、945、884、559 cm^{-1} 处出现了 TbW_{10} 的特征散射峰(见图 3(b)), 表明在薄膜加工过程中多酸的结构没有发生变化。同时, 由于薄膜中琼脂糖与 TbW_{10} 之间的分子间氢键作用, 特征峰发生了微小的位移^[21]。

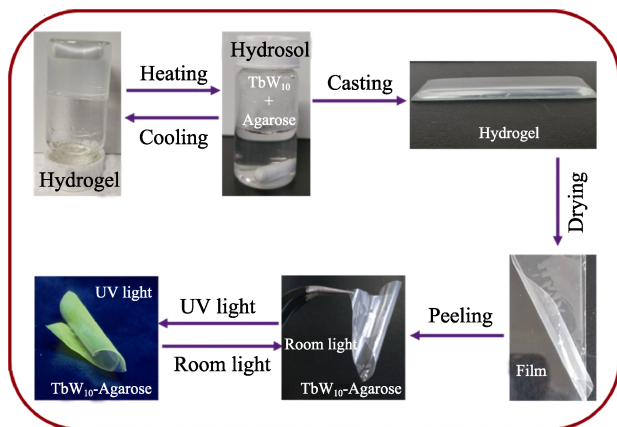


图 2 薄膜制备过程的实物照片
Fig. 2 Physical photographs of film preparation process

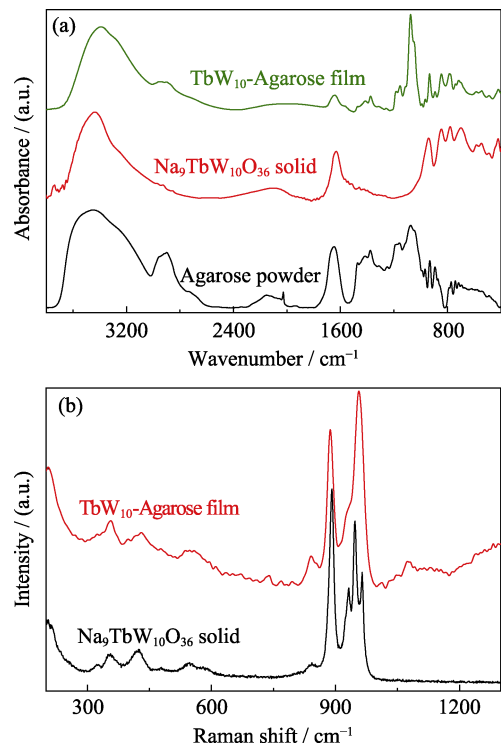


图 3 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的红外光谱(a)和拉曼光谱(b)
Fig. 3 FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of the TbW_{10} -Agarose film

1.5 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的表面形貌及微结构

图 4(a)为薄膜 TbW_{10} -Agarose (50wt%) 的 SEM 照片, 薄膜呈现出平整的表面形貌及均匀的厚度(约 9.2 μm)。利用 AFM 对薄膜的表面粗糙度进行考察, 薄膜的表面平均粗糙度 R_a 为 10.8 nm, 表明薄

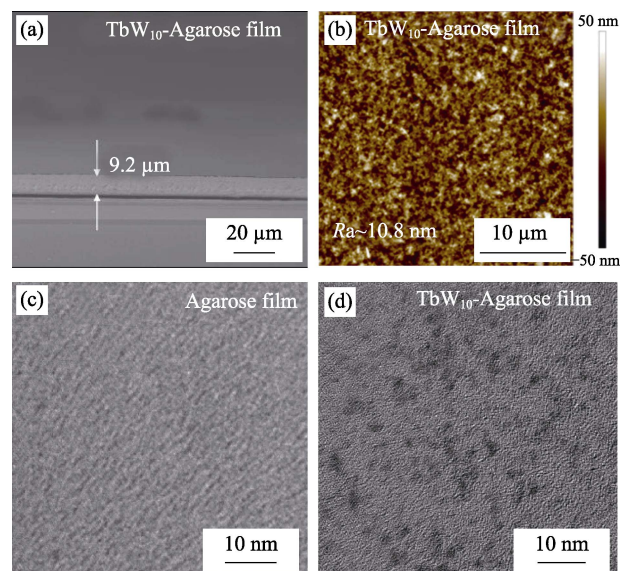


图 4 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的 SEM(a)、AFM(b)照片及 Agarose(c)与 TbW_{10} -Agarose(d)的 TEM 照片
Fig. 4 SEM (a) and AFM (b) images of the TbW_{10} -Agarose films, and TEM images of the Agarose (c) and TbW_{10} -Agarose (d) films

膜表面比较平滑(图 4(b))。通过比较空白琼脂糖薄膜(图 4(c))及 TbW₁₀-Agarose 杂化薄膜(图 4(d))的 TEM 照片,发现在 TbW₁₀-Agarose 杂化薄膜中均匀分布着 1~2 nm 的黑点,与稀土多酸 TbW₁₀ 的尺寸 (0.82 nm×1.42 nm)相吻合;同时存在一定的团聚现象,这是 TbW₁₀ 在薄膜中聚集或 TbW₁₀ 在电子透射方向上多层叠加所引起的。

1.6 薄膜 TbW₁₀-Agarose 的光活性分析

利用紫外-可见、荧光光谱对薄膜 TbW₁₀-Agarose (10wt%)的光活性进行研究。薄膜的紫外-可见光谱图中,在 192、250 nm 附近出现两个肩峰(见图 5(a)),归属于 O_d→W、O_{b/c}→W 配体到金属的电荷转移(LMCT)^[22];同时,薄膜在可见区 547、587、624 nm 处出现了 TbW₁₀ 的特征荧光发射峰(见图 5(b)),分别归属于 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄、⁵D₄→⁷F₃ 的轨道能级跃迁^[23-24]。结果表明,稀土多酸 TbW₁₀ 的光活性在薄膜中得到很好的保持。

2 TbW₁₀-Agarose 绿光薄膜化学响应荧光开关性能

2.1 TbW₁₀ 掺杂量对薄膜透光率及发光性能的影响

利用紫外-可见、荧光光谱对不同多酸含量

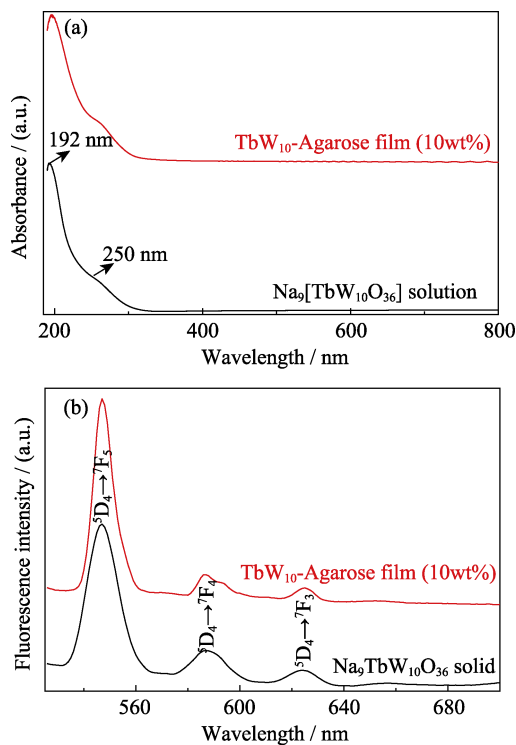


图 5 薄膜 TbW₁₀-Agarose 的紫外-可见光谱(a)及荧光光谱(b)
Fig. 5 UV-Vis spectra (a) and luminescence spectra (b) of the TbW₁₀-Agarose film

TbW₁₀-Agarose 薄膜(10wt%~70wt%)的透光率及发光性能进行研究。薄膜在可见区呈现出高的透光性,透光率达 80%以上;随着 TbW₁₀ 掺杂量的增加,薄膜的透光率逐渐降低(见图 6(a))。不同多酸含量的 TbW₁₀-Agarose 薄膜在绿光区 547 nm 处呈现出强的荧光发射峰;随着 TbW₁₀ 掺杂量的增加,薄膜的荧光强度逐渐增强(见图 6(b))。

2.2 薄膜 TbW₁₀-Agarose 的酸碱稳定性

利用红外光谱及拉曼光谱对薄膜的酸碱稳定性进行考察。在 HCl、NH₃ 的多次刺激下,薄膜在波数为 935、892、843、787 cm⁻¹ 处的红外吸收峰没有明显的变化(见图 7(a));同时,薄膜在波数为 963、884 cm⁻¹ 处的拉曼散射峰也没有明显的改变(见图 7(b)),表明在酸碱刺激下 TbW₁₀-Agarose 薄膜中各功能组分的结构没有明显变化,薄膜呈现出良好的抗酸碱稳定性。

2.3 薄膜 TbW₁₀-Agarose 酸碱响应荧光开关性能研究

在 HCl、NH₃ 气体的刺激下,对薄膜 TbW₁₀-Agarose(50wt%)酸碱响应荧光开关性能进行研究。图 8(a)为薄膜在不同条件下的荧光光谱,在空气中,薄膜在 547 nm 处出现强的绿光发射峰(蓝线);将薄膜在饱和 HCl 蒸气中浸渍 2 min 后,547 nm 处的绿

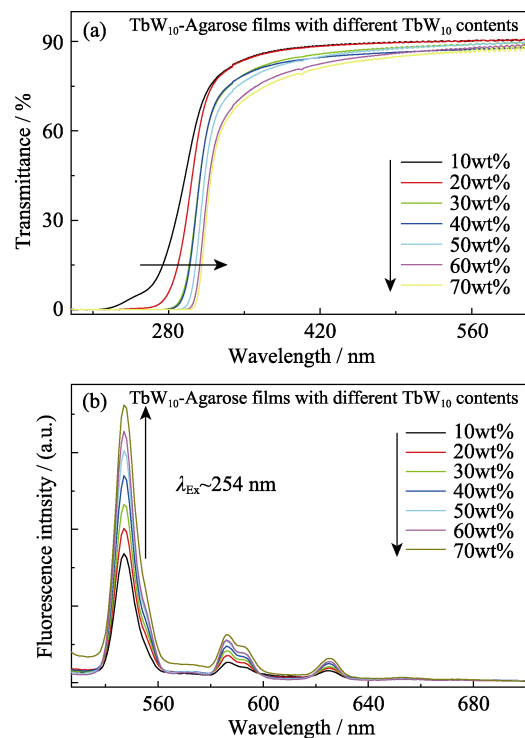


图 6 不同 TbW₁₀ 含量 TbW₁₀-Agarose 薄膜的紫外-可见光谱(a)及荧光光谱(b)

Fig. 6 UV-Vis spectra (a) and luminescence spectra (b) of the TbW₁₀-Agarose films containing different TbW₁₀ contents

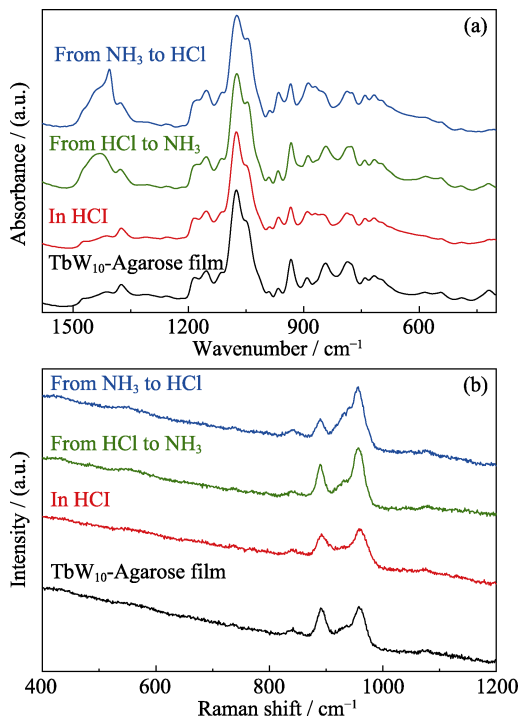


图 7 薄膜 TbW_{10} -Agarose 在 HCl 、 NH_3 气体中交替浸渍后的红外光谱(a)和拉曼光谱图(b)

Fig. 7 FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of the TbW_{10} -Agarose film alternately exposed in HCl and NH_3 gas

光发射峰明显降低, 荧光淬灭(黑线); 相反, 将薄膜在饱和 NH_3 蒸气中浸渍 2 min 后, 547 nm 处的绿光发射峰增强, 荧光恢复(红线), 膜呈现出可逆的荧光开关性质。在 HCl 、 NH_3 气体中交替浸渍 8 次, 随着循环次数的增加, 薄膜的酸碱响应荧光开关性能逐渐减弱。这可能是在 HCl 、 NH_3 的多次循环刺激下, 薄膜中形成了 NH_4Cl 颗粒, TbW_{10} 表面逐渐被 NH_4Cl 颗粒包围, 进而阻止了 HCl 、 NH_3 气体与 TbW_{10} 的作用(见图 8(a)插图)。图 8(b)为薄膜在紫外光激发下的实物照片($\lambda_{\text{EX}} \sim 254 \text{ nm}$), 当绿光薄膜浸渍在 HCl 气体中时, 薄膜的荧光淬灭; 将该薄膜重新浸渍在 NH_3 中, 薄膜呈现出绿色荧光。在此基础上, 对薄膜 TbW_{10} -Agarose 酸碱响应荧光开关过程的分子作用机制进行阐述, 在波长为 254 nm 的紫外光激发下, 多酸阴离子 $\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ 中会发生 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电子转移, 此时多酸处于电荷分离激发态, O 原子上为空穴(h)、 W 原子上为电子(e); 由于激发态不稳定, 电子与空穴很快会复合并释放能量, 该能量会传递给中心的稀土 Tb^{3+} 离子, Tb^{3+} 离子被激发后呈现出绿光发射; 在 HCl 气体的刺激下, 薄膜中的琼脂糖被质子化, 激发态电子将与 H^+ 结合, 此过程不辐射能量, 中心 Tb^{3+} 将不能被激发, 导致薄膜 TbW_{10} -Agarose 的荧光淬灭^[25], 图 8(c)为薄膜酸碱响应荧光开关过程的示意图。

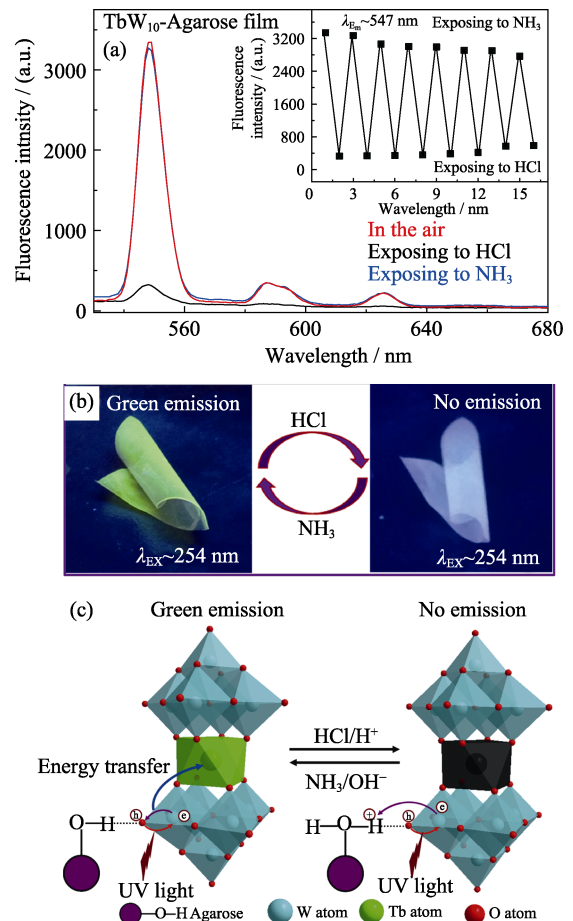


图 8 在不同条件下, 薄膜 TbW_{10} -Agarose 的荧光光谱图(a)、实物照片(b)及荧光开关机理示意图(c)

Fig. 8 Luminescence spectra (a), corresponding photographs (b) and luminescent switch illustration (c) of TbW_{10} -Agarose film in different conditions

2.4 薄膜荧光开关过程的响应速度

通过荧光动力学方法对薄膜 TbW_{10} -Agarose 酸碱响应荧光开关过程的响应速度进行考察。将薄膜浸渍在 HCl 气体中, 随着时间的延长, 薄膜在 547 nm 处的荧光强度逐渐降低、荧光淬灭, 81 s 后荧光强度不再变化、达到平衡; 相反, 将荧光淬灭后的薄膜浸渍在 NH_3 气体中, 薄膜的荧光强度逐渐增强、荧光恢复, 62 s 后荧光强度不再变化、达到平衡(见图 9)。薄膜在 HCl 、 NH_3 刺激下, 呈现出快速、可逆的酸碱响应荧光开关性质。

2.5 薄膜传感器对 HCl 气体的荧光光谱检测

基于薄膜 TbW_{10} -Agarose 可逆的酸碱响应荧光开关性质, 设计了该薄膜对 HCl 检测的荧光探针。在等量加入 36wt% 浓盐酸的饱和蒸气(饱和蒸气压 $p^* \sim 14100 \text{ Pa}$)时, 薄膜的荧光强度逐渐降低(见图 10), 以 547 nm 处荧光强度的对数($\ln I$)对 HCl 气体的浓度(c)作图, 获得该方法对 HCl 气体荧光检测的线性方程 $\ln I = 8.1995 - 142.8c$ (见插图), 线性相关

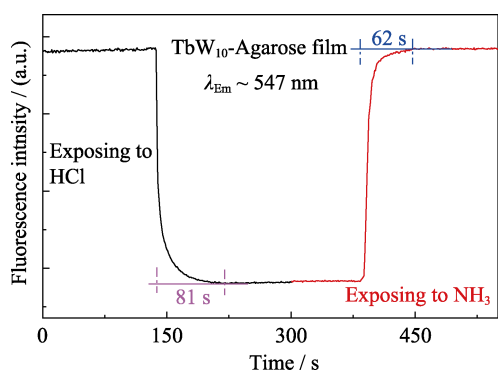


图 9 在 HCl、NH₃ 刺激下, 薄膜 TbW₁₀-Agarose 在 547 nm 处的荧光强度随时间的变化曲线

Fig. 9 Luminescent intensity at 547 nm with time under the stimulation of HCl and NH₃ gases

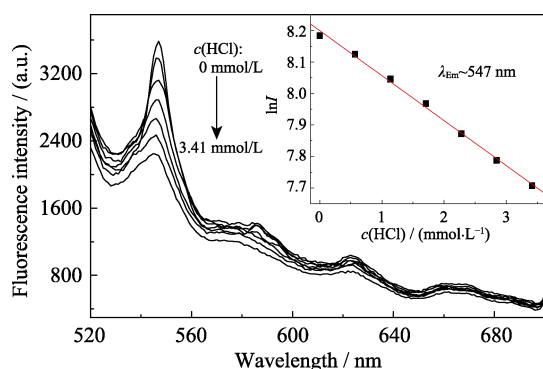


图 10 薄膜 TbW₁₀-Agarose 在不同 HCl 气体浓度下的荧光光谱, 插图 547 nm 处荧光强度的对数对 HCl 气体浓度作图
Fig. 10 Luminescent spectra of TbW₁₀-Agarose film with different HCl gas concentration and the inset shows the logarithm of luminescent intensities at 547 nm as a function of HCl gas concentration

系数 $R^2=0.9964$, 检出限 $C_L=kS_N/m=0.2731 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (其中标准偏差 S_N 为 1.30×10^{-2} , 置信因子 k 为 3, 标准曲线的斜率 m 为 $142.8 \text{ L}^{-1}\cdot\text{mol}$), 线性检出范围为 $0.2731\sim 3.4146 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 结论

通过溶胶-凝胶法与 Casting 技术相结合成功制备了 TbW₁₀-Agarose 柔性自支持绿光薄膜, 随着稀土多酸 TbW₁₀ 掺杂量的增加, 薄膜的透光率逐渐降低、荧光强度逐渐增强。在 HCl/NH₃ 气体的刺激下, 薄膜呈现出可逆的化学响应荧光开关性能, 在 HCl、NH₃ 气体中交替浸渍 8 次, 薄膜仍然呈现出一定的酸碱响应荧光开关可逆性; 同时, 在酸碱刺激下, 薄膜的特征红外吸收峰及拉曼散射峰没有明显的变化, 表明该薄膜具有良好的抗酸碱稳定性。荧光动力学曲线表明薄膜 TbW₁₀-Agarose 荧光开关过程的响应速度较快, 对 HCl、NH₃ 气体的响应时间分别

为 81、62 s。最后, 基于 TbW₁₀-Agarose 绿光薄膜可逆的酸碱响应荧光开关性质, 拓展了该薄膜对 HCl 气体的荧光光谱检测, 该薄膜传感器对 HCl 气体的线性检测方程为 $\ln I=8.1995-142.8c$, 检出限为 $0.2731 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性检测范围为 $0.2731\sim 3.4146 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。并期望该荧光开关薄膜在可逆荧光成像、生化传感、荧光防伪等领域有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] MIRAS HARALAMPOS N, YAN JUN, LONG DE-LIANG, *et al.* Engineering polyoxometalates with emergent properties. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(22): 7403–7430.
- [2] SONG YU-FEI, TSUNASHIMA RYO. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(22): 7384–7402.
- [3] LIU SHAO-QIN, TANG ZHI-YONG. Polyoxometalate-based functional nanostructured films: current progress and future prospects. *Nano Today*, 2010, **5**(4): 267–281.
- [4] WANG BIN, MENG RUI-QI, BI LI-HUA, *et al.* A novel detection of hydrogen peroxide based on a luminescent polyoxometalate. *Dalton Trans.*, 2011, **40**(19): 5298–5301.
- [5] ZHAI YAN-LING, ZHU CHENG-ZHOU, REN JIANG-TAO, *et al.* Multifunctional polyoxometalates-modified upconversion nanoparticles: integration of electrochromic devices and antioxidants detection. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(24): 2400–2402.
- [6] WANG BIN, MA YING-YI, WANG SHAN, *et al.* Preparation of hybrid films containing polyoxometalate and fluorescein and their electrochemically induced fluorescence switching behaviors. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(22): 4423–4427.
- [7] WEI HAI-BIN, ZHANG JIN-LONG, SHI NAN, *et al.* A recyclable polyoxometalate-based supramolecular chemosensor for efficient detection of carbon dioxide. *Chem. Sci.*, 2015, **6**(12): 7201–7205.
- [8] QIU YUN-FEN, LIU HONG, LIU JIAN-XUN, *et al.* Moisture-responsive films consisted of luminescent polyoxometalate and agarose. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(24): 6322–6328.
- [9] WANG ZHONG-LIANG, MA YING, ZHANG RUI-LI, *et al.* Reversible luminescent switching in a [Eu(SiW₁₀MoO₃₉)₂]¹³⁻-agarose composite film by photosensitive intramolecular energy transfer. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(17): 1737–1739.
- [10] QIN BIN, CHEN HONG-YUE, LIANG HUI, *et al.* Reversible photoswitchable fluorescence in thin films of inorganic nanoparticle and polyoxometalate assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(9): 2886–2888.
- [11] WANG BIN, YIN ZHEN-DONG, BI LI-HUA, *et al.* An electroswitchable fluorescence thin-film based on a luminescent polyoxometalate cluster. *Chem. Commun.*, 2010, **46**(38): 7163–7165.
- [12] GAO WEN-MEI, YU TIAN, WU LI-XIN, *et al.* Fabrication of white luminescence composite films containing Dy-polyoxometalate and study of their luminescence switching behaviors. *Chem. Commun.*, 2016, **52**(68): 10403–10406.
- [13] GAO WEN-MEI, YU TIAN, DU YU, *et al.* First orange fluorescence composite film based on Sm-substituted tungstophosphate and its electrofluorochromic performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(18): 11621–11628.
- [14] JIANG MIN, LIU MING-HUA. A photoluminescent switch based on the hybrid organized molecular films of decatungstophosphate and some amphiphiles. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **316**(1): 100–106.

- [15] WANG ZHONG-LIANG, ZHANG RUI-LI, MA YING, *et al.* Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -agarose nanocomposite thin films. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(2)**: 271–277.
- [16] WANG XIAO-TIAN, WANG JIAN-QIANG, TSUNASHIMA RYO, *et al.* Electrospun self-supporting nanocomposite films of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}/\text{PAN}$ as pH-modulated luminescent switch. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52(7)**: 2598–2602.
- [17] WANG BIN, GAO WEN-MEI, MA YING-YI, *et al.* Enhanced sensitivity of color/emission switching of fluorescein film by incorporation of polyoxometalate using HCl and NH_3 gases as *in situ* stimuli. *RSC Adv.*, 2015, **5(52)**: 41814–41819.
- [18] PEACOCK R D, WEAKLEY T J R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J. Chem. Soc. A*, 1971: 1836–1839.
- [19] ALDAMEN MURAD-A, CARDONA-SERRA SALVADOR, CLEMENTE-JUAN JUAN-M, *et al.* Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ and $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb}$. *Inorg. Chem.*, 2009, **48(8)**: 3467–3479.
- [20] YAN YI, LI BAO, LI WEN, *et al.* Controllable vesicular structure and reversal of a surfactant-encapsulated polyoxometalate complex. *Soft Matter*, 2009, **5(20)**: 4047–4053.
- [21] ZHANG WEI, DEGHANI-SANIJ ABBAS-A, BLACKBURN RICHARD-S. IR study on hydrogen bonding in epoxy resin–silica nanocomposites. *Prog. Nat. Sci.*, 2008, **18(7)**: 801–805.
- [22] YAMASE TOSHIHIRO. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. *Chem. Rev.*, 1998, **98(1)**: 307–326.
- [23] RITCHIE CHRIS, MOORE EVAN-G, SPELDRICH MANFRED, *et al.* Terbium polyoxometalate organic complexes: correlation of structure with luminescence properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49(42)**: 7702–7705.
- [24] HUNGERFORD GRAHAM, HUSSAIN FIRASAT, PATZKEB GRETA-R, *et al.* The photophysics of europium and terbium polyoxometalates and their interaction with serum albumin: a time-resolved luminescence study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12(26)**: 7266–7275.
- [25] YANG JING, CHEN MENG, LI PENG, *et al.* Self-healing hydrogel containing Eu-polyoxometalate as acid-base vapor modulated luminescent switch. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, **273**: 153–158.