

稀土农膜转光材料合成与性质研究*

王彦昌 王甲辰

(北京有色金属研究总院全国稀土农用中心 北京 100088)

庄卫东 黄小卫 张世荣

(北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心 北京 100088)

摘 要 采用乙醇-水溶液析出法合成了11种以稀土三价铕离子为中心离子,以 β 二酮(α -噻吩甲酰三氟丙酮、二苯甲酰甲烷、苯甲酰丙酮)和芳香羧酸(肉桂酸、烟酸)为主配体,有机胺类(邻菲咯啉、三辛胺、三乙胺)为协同配体的二元及三元配合物,通过荧光光谱和TG-DTA谱线分析配合物荧光性能及热力学稳定性结果表明,所合成的配合物中仅三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)荧光强度高于对照,且依次为三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)>三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)>对照。三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)起始分解温度分别为220℃和250℃,高于膜的加工温度,可满足生产需要。而三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(III)生产成本低于对照和三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(III),因而更具竞争优势。

关键词 稀土 配合物 荧光光谱 差热分析

Synthesis and properties of rare earths photo-conversion materials in agriculture-used film. WANG Yan-Chang, WANG Jia-Chen(National Rare Earth Centre for Agriculture, Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088), ZHUANG Wei-Dong, HUANG Xiao-Wei, ZHANG Shi-Rong(National Rare Earth Centre for Agriculture, Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088), *CJEA*, 2004, 12(3): 198~201

Abstract Binary and ternary complexes were synthesized by the method of ethanolic water precipitation, where, Eu^{3+} is the central ion, β -diketones (HTTA = α -thenoyl trifluoroacetone, HDBM = dibenzoylmethane, BA = benzoylacetone) and aromatic acids are the main ligands, organic ammonium (Phen = phenanthroline, TOA = tri-n-octylamine, TEA = triethylamine) is the second ligand. Optical and thermal properties were studied with fluorescence spectra and TG-DTA analysis. The results show that the fluorescent intensity of $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ are higher than that of CK, and the order is $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen} > \text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen} > \text{CK}$. The volatilize temperatures of $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ are 220℃ and 250℃, higher than the processing temperature of the film. So it can satisfy the need of its production. Besides, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ is cheaper than CK and $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$, so the former is competitive than the latter in the market.

Key words Rare earths, Complexes, Fluorescence spectra, TG-DTA analysis

按激发方式不同,稀土有机配合物发光可分为光致发光、电致发光和生物发光等。稀土光致发光络合物是一类具有独特性能的发光材料,具有荧光单色性好、发光强度高以及光衰小和不易被氧化等优点,被广泛应用于显示、薄膜材料等领域^[1]。自1942年Weissman发现不同 β 二酮类铕配合物在吸收近紫外光后能发射三价铕离子的特征光谱以来,对稀土荧光络合物的研究一直十分活跃。20世纪60年代大量有关稀土荧光现象的研究在不同领域内展开,研究重点主要集中在稀土有机配合物发光及其能传机理方面^[2,3],90年代初我国从国外引进了稀土转光技术,并把转光剂添加到聚乙烯或聚氯乙烯树脂中制成光能转换薄膜用于农业生产。该转光膜可提高棚温2~5℃、地温1~3℃,提高作物平均产量10%左右,且能降低作物发病指数和果实中硝酸盐含量,但其成本相对较高,为此本研究在保证转光效率的基础上,寻求合适的有机配体,以进一步降低转光膜成本,提高其市场竞争力并增加农民收益。

*北京有色金属研究总院长基金项目(C-99-3-3236)资助

收稿日期:2003-01-10 改回日期:2003-02-25

1 试验材料与方法

试验试剂选用氧化铕(99.99%),主配体为 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)、二苯甲酰甲烷(HDBM)和苯甲酰丙酮(BA),协同配体为有机胺类如邻菲咯啉(Phen)、三辛胺(TOA)和三乙胺(TEA),其他芳香羧酸试剂有肉桂酸(CMA)和烟酸(Nic)。取 4.5mmol β 二酮(α -噻吩甲酰三氟丙酮、二苯甲酰甲烷、苯甲酰丙酮)乙醇溶液与 1.5mmol 邻菲咯啉乙醇溶液混合搅拌,然后用 NaOH 乙醇溶液调至 pH 值 6.0,并慢慢滴加 1.5mmol $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,继续加热(保持温度 80℃)搅拌 4h,最终再调节 pH 值至 7.0,室温下冷却、过滤,将所得配合物置于烘箱中(120℃)干燥至恒重。其他以肉桂酸和烟酸为主配体的配合物合成方法同上。所用仪器为 Fluoro Max-2 Edison 荧光光谱分析仪、WCT-2A 型差热分析天平和 JT78-1 型磁力加热搅拌器。

2 结果与分析

由 11 种配合物光谱数据(见表 1)可知,在 371nm 激发波长作用下各配合物最强发射均为 611.0~

表 1 配合物荧光光谱数据
Tab. 1 Data of fluorescence spectra of complexes

配合物 Complexes	激发波长/nm Excitation wavelength	发射波长/nm Emission wavelength	相对发光强度 Relative intensity	配合物 Complexes	激发波长/nm Excitation wavelength	发射波长/nm Emission wavelength	相对发光强度 Relative intensity
对 照	371	615.5	1.00	三(苯甲酰丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)*	371	612.0	0.86
三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)*	371	612.0	1.95	三(苯甲酰丙酮根)·合铕(Ⅲ)**	371	612.0	0.78
三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)·合铕(Ⅲ)**	371	612.0	0.95	三(肉桂酸根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)*	371	612.0	0.53
三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)*	371	611.0	1.02	三(肉桂酸根)·合铕(Ⅲ)**	371	614.5	0.48
三(二苯甲酰甲烷根)-(三辛胺)·合铕(Ⅲ)*	371	611.0	0.96	三(烟酸根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)*	371	612.0	0.25
三(二苯甲酰甲烷根)·合铕(Ⅲ)**	371	611.0	0.92	三(烟酸根)·合铕(Ⅲ)**	371	611.5	0.18

* 为三元配合物,** 为二元配合物。

615.5nm,但不同配合物相对荧光强度差异较大,该现象可由 Dexter 固体敏化理论解释^[4]。以对照发光相对强度为 1 则可得三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的相对发光强度分别为 1.95 和 1.02,表明以 α -噻吩甲酰三氟丙酮和二苯甲酰甲烷为主配体,邻菲咯啉为协同配体所合成的转光剂具有较高转光强度,此为配合物分子结构呈较大刚性平面、能量传递效率高的结果。三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)相对发光强度差异较大,这是分子内基团—TTA 与—DBM 对配合物分子的诱导效应不同所致。此外研究还发现当配合物由二元变为三元后,其相对发光强度均增强,配合物内能量转移效率的提高、晶体场中心离子的对称性提高以及水分子对荧光猝灭作用的降低是三元配合物相对荧光强度增强的主要因素,且三元配合物的溶解性很大程度上得以改善,为实际生产应用提供了前提条件。三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)与对照发光强度接近,但前者生产成本仅为后者的 2/3,其竞争优势较大。

由图 1 和图 2 可知,对照、三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的激发光谱为 1 宽带谱线且存在 2 个主峰。三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)、三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和对照发射光谱间主配体不同,但各配合物峰形均相似,且发光强度依次为三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)>三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)>对照。其中前二者发射光谱的窄带发射峰有肩峰存在,表明配合物中晶体场中心离子的对

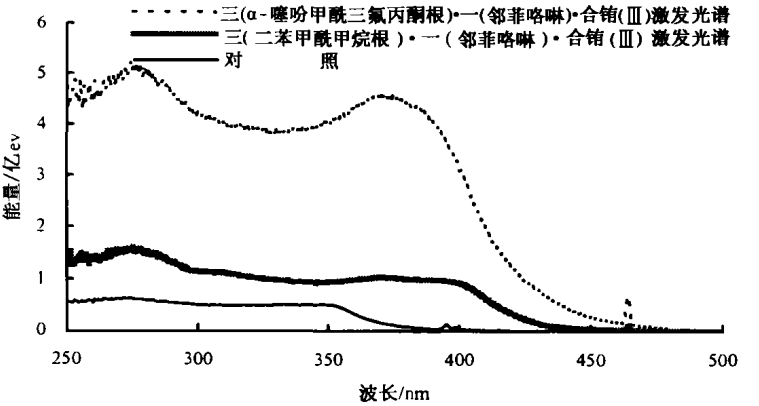


图 1 对照、三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的激发光谱(监控波长为 612nm)
Fig. 1 Excitation spectra of CK, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ (Supervisor wavelength: 612nm)

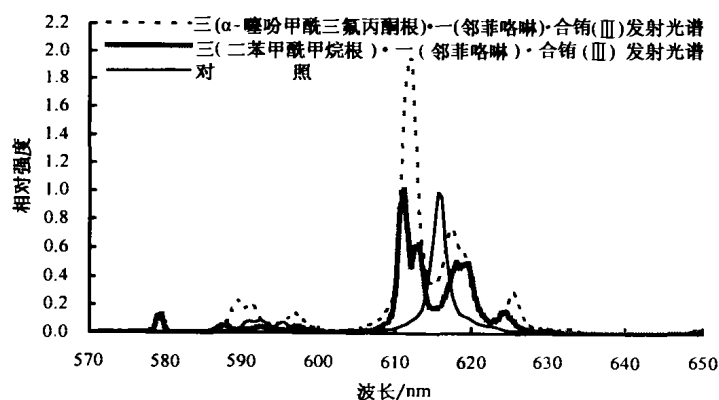


图2 对照、三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的发射光谱(激发波长为371nm)

Fig. 2 Emission spectra of CK, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$ (Excitation wavelength: 371nm)

主要起增加中心离子配位数,增强分子内部刚性平面结构,加大对中心离子的“屏蔽”程度,改变中心离子的配位环境,进而影响配合物发光效率的作用。目前一般认为配位数越高,对中心离子的“屏蔽”程度越大,能量传递效率越高,非辐射跃迁几率越小,荧光强度则越强,荧光寿命也越长。

三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的TG-DTA谱线见图3和图4,温度范围为室温~1000℃,升温速率为10℃/min。220~250℃内三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)DTA谱线上有1吸热峰,对应TG谱线上有失重变化,失重率为1.96%。从脱水温度较高及失重率可推断,三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)相当于1个配位水分子,与理论值1.74%一致。随温度升高,配合物于220℃开始挥发(高于膜的加工温度200℃),470℃显著挥发分解。TG曲线还表现为一系列失重变化,900℃趋于恒重。三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)配合物在高于250℃时开始挥发,并伴随一系列失重,至570℃配合物完全挥发。此2配合物开始挥发的温度均高于膜的加工温度,故所合成配合物完全满足进行吹膜的基本生产条件。

对照、三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)3种转光剂的中心离子及协同配体均相同,其生产成本高低主要取决于主配体价格。按市场出售化学试剂

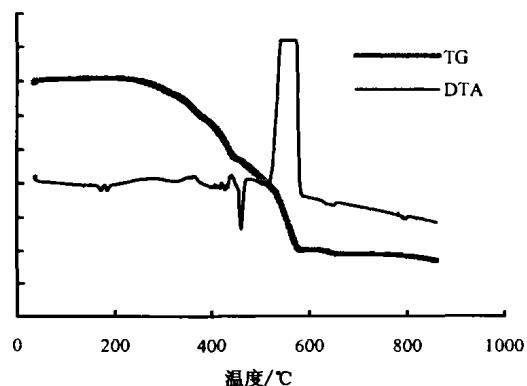


图4 三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的TG-DTA谱线

Fig. 4 TG-DTA curve of $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen}$

称性低于对照配合物中心离子的对称性,这与前人研究结果一致,即对称性愈低,三价铕离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁荧光峰数目愈多^[5]。由光谱分析可知,无论配体如何变化,各化合物均发射三价铕离子的特征荧光,发射峰波长基本不变,其中最强发射峰对应三价铕离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极超灵敏跃迁,故配体在三价铕离子发光过程中相当于“捕光天线”^[6],起能量传递的作用。但不同配体(α-噻吩甲酰三氟丙酮、二苯甲酰甲烷、苯甲酰丙酮、肉桂酸、烟酸)最强激发峰的位置不同,反映了配体间对激发光吸收的差异性。而其他协同配体(邻菲咯啉、三辛胺、三乙胺)吸收光相对较弱且最大波长与β二酮相距较远,因而对激发光谱主峰位置几乎无影响,

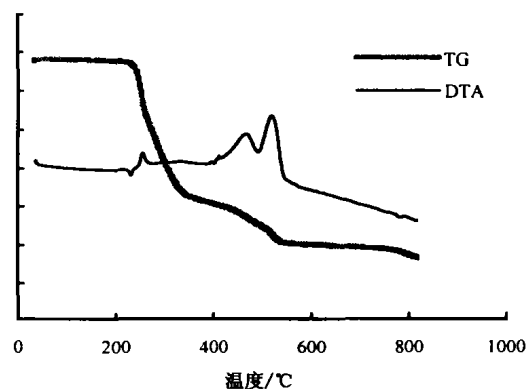


图3 三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的TG-DTA谱线

Fig. 3 TG-DTA curve of $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Phen}$

的价格核算,三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)和对照成本分别为三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的1.8倍和1.4倍,三(二苯甲酰甲烷根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)的性能价格比高于前2种转光剂,有较强市场竞争力。

3 小结与讨论

无论配体如何变化,稀土各配合物均发射三价铕离子的特征荧光,发射峰波长基本不变,其中612nm的最强发射峰对应三价铕离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的超灵敏电偶极跃迁,故配体在三价铕离子发光过程中相当于“捕光天线”,起能量传递的作用。β二酮和有机羧酸为主配体时配合物荧光强度相差悬殊,前者远高于后者,其中三(α-噻吩甲酰三氟丙酮根)·(邻菲咯啉)·合铕(Ⅲ)

荧光强度最强。这由配合物最低激发三重态与中心离子激发态之间的能级匹配程度和体系内能量传递效率高低所决定。所形成混配配合物中三元配合物荧光强度高于二元配合物,这是由配合物晶体场的对称性提高,体系分子内能传效率增强及水猝效应降低所致。三(α -噻吩甲酰三氟丙酮根)-(邻菲咯啉)·合铈(Ⅲ)和三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铈(Ⅲ)分别于 220℃ 和 250℃ 开始挥发,对应谱线上有 1 吸热峰,反应温度高于膜的加工温度,能满足塑料薄膜的加工要求。综合考虑,三(二苯甲酰甲烷根)-(邻菲咯啉)·合铈(Ⅲ)的性能价格比更具市场竞争力。

参 考 文 献

- 1 孙 波等. 邻苯二甲酸-邻菲罗啉-铈-铈络合体系的荧光性能研究. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(2): 25~29
- 2 苏 锵. 稀土有机化合物的发光与能量传递. 发光学报, 1986, 7(1): 1~5
- 3 李文连. 稀土有机配合物发光研究的新进展. 化学通报, 1991 (8): 1~9
- 4 胡继明, 陈观铨, 曾云鹏. 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究(I)——钐、铈、铽和镝配合物的发光机理. 高等学校化学学报, 1990 (8): 817~821
- 5 Horrocks W.D., Albin M. Progress in Inorganic Chemistry. New York: Lippard S.J., John Wiley, 1984. 137~145
- 6 Sabbatin N., Guardigli M., *et al.* Lanthanide complexes of encapsulating ligands: Luminescent devices at the molecular level. Pure Appl. Chem., 1995, 67: 135~140