

多核稀土离子掺杂有机配合物转光剂的制备与应用

周明明 刘威 杨成祥 赵修贤 杨震 路翔翔 蒋绪川

Preparation and application of multinuclear rare earth ion doped organic complex light conversion agents

ZHOU Mingming, LIU Wei, YANG Chengxiang, ZHAO Xiuxian, YANG Zhen, LU Xiangxiang, JIANG Xuchuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220519.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响

Effect of rare earth modified basalt fiber on properties of basalt fiber reinforced cyanate resin composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 611–616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.002>

多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸结晶行为和热稳定性的影响

Effects of multi-walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)

复合材料学报. 2020, 37(1): 74–81 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.004>

三种耐热剂对全氟聚醚橡胶材料耐热性能的影响

Effect of three heat-resistant agents on thermal properties of perfluoropolyether rubber

复合材料学报. 2017, 34(7): 1430–1436 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170511.004>

纳米SiO₂改性环氧树脂复合材料的热稳定性及使用寿命

Thermal stability and service life of nano-SiO₂ modified epoxy composites

复合材料学报. 2017, 34(11): 2421–2427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170222.006>

苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响

Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane and amino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy(L-Lactic acid)

复合材料学报. 2018, 35(11): 3051–3061 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180404.003>

钒掺杂对SrTiO₃光学性质及光催化性能的影响

Effect of doping vanadium on optical and photocatalytic properties of SrTiO₃

复合材料学报. 2019, 36(12): 2950–2958 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190417.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

多核稀土离子掺杂有机配合物转光剂的制备与应用



分享本文

周明明¹, 刘威^{*1}, 杨成祥¹, 赵修贤¹, 杨震¹, 路翔翔¹, 蒋绪川^{*1,2}

(1. 济南大学 智能材料与工程研究院, 济南 250022; 2. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘要: 为加快实现农业新旧动能转换, 建设现代农业强国, 转光农膜一直被作为“光学农业”领域的重要研究方向之一。转光农膜的制备需要具有良好耐候性和优异转光特性的转光剂, 但是现有的转光剂存在发射光谱单一和发射范围窄的问题, 这导致转光剂的发射光谱与植物光合作用吸收光谱匹配度较差, 严重限制了转光农膜的发展。本文合成了一类以水杨酸和邻菲罗啉为配体、多种稀土离子 (Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Y^{3+}) 掺杂的有机配合物 (转光剂) 发光材料。数据表明, 通过 Sm^{3+} 的掺入显著拓宽了该类转光剂的荧光光谱。利用吹塑法将合成的转光剂掺入乙烯-1-己烯共聚物 (PO) 薄膜中, 制备了具有紫外光转红光作用的转光农膜。采用 FTIR 和 XPS 确定转光剂的成分和结构组成。同时利用 TGA55 和组合式瞬态/稳态荧光光谱仪 (FLS920) 对转光剂和转光农膜的热稳定性和光学性质进行表征。测试结果表明, 合成的转光剂可以吸收紫外光 (波长 $\lambda=250\sim400\text{ nm}$) 并发射出红光 ($\lambda=610\sim660\text{ nm}$), 该光谱性质与植物光合作用在红光区的吸收光谱匹配性较高, 并且利用该类转光剂制备的转光农膜仍旧保持了良好的发光性能, 这将有利于转光剂在农膜领域中的推广和应用。本文为拓宽转光剂荧光发射范围, 提高与植物光合作用在红光波段吸收光谱的匹配度, 提供了一种切实可行的方法, 并将转光剂成功应用于制备转光农膜, 达到了较好的紫外转红光的目的。

关键词: 稀土有机配合物; 转光剂; 转光农膜; 光学性质; 热稳定性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)04-2131-09

Preparation and application of multinuclear rare earth ion doped organic complex light conversion agents

ZHOU Mingming¹, LIU Wei^{*1}, YANG Chengxiang¹, ZHAO Xiuxian¹,
YANG Zhen¹, LU Xiangxiang¹, JIANG Xuchuan^{*1,2}

(1. Institute for Smart Materials & Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In order to accelerate the transition to new from old economic engines and build a strong modern agricultural country, light conversion agricultural film has been regarded as one of the important research directions in the field of "optical agriculture". The light conversion agents must have good weather resistance and excellent light conversion characteristics to fabricate the light conversion agricultural film. However, the existing light conversion agents have the problems of single emission spectrum and narrow emission range, which leads to the poor matching between the emission spectrum of light conversion agents and the absorption spectrum of plant photosynthesis, and seriously restricts the development of light conversion agricultural film. In this paper, a kind of organic complex (light conversion agents) doped with a variety of rare earth ions (Sm^{3+} , Eu^{3+} , and Y^{3+}) were synthesized by use

收稿日期: 2022-04-01; 修回日期: 2022-04-30; 录用日期: 2022-05-08; 网络首发时间: 2022-05-19 14:52:26

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220519.001>

基金项目: 济南大学科技计划项目 (XKY2068-140200568); 济南大学学科重大课题 (1420702)

Science and Technology Program of University of Jinan (XKY2068-140200568); Major Subject of the University of Jinan (1420702)

通信作者: 刘威, 博士, 讲师, 研究方向为有机共轭发光材料的设计合成及性能表征 E-mail: ism_liuw@ujn.edu.cn;

蒋绪川, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为智能材料的研究和工程化应用 E-mail: ism_jiangxc@ujn.edu.cn

引用格式: 周明明, 刘威, 杨成祥, 等. 多核稀土离子掺杂有机配合物转光剂的制备与应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2131-2139.

ZHOU Mingming, LIU Wei, YANG Chengxiang, et al. Preparation and application of multinuclear rare earth ion doped organic complex light conversion agents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2131-2139(in Chinese).

salicylic acid and o-phenanthroline as ligands. The results show that the fluorescence spectra of this kind of light conversion agents are significantly broadened by the incorporation of Sm^{3+} . A light conversion agricultural film with the function of converting ultraviolet light to red light was prepared by mixing the synthesized light conversion agent into ethylene-1-hexene copolymer (PO) film by blow molding. The composition and structure of the light conversion agents were determined by FTIR and XPS. At the same time, the thermal stability and optical properties of light conversion agents and light conversion agricultural film were characterized by TGA55 and steady state and transient state fluorescence spectrometer (FLS920). The test results show that the synthesized light conversion agents can absorb ultraviolet light ($\lambda=250\text{--}400\text{ nm}$) and emits red light ($\lambda=610\text{--}660\text{ nm}$). The spectral property is highly matched with the absorption spectrum of plant photosynthesis in the red light region, and the light conversion agricultural film prepared with this kind of light conversion agents still maintains good luminescence performance, which will be conducive to the popularization and application of light conversion agents in the field of agricultural film. This study provides a practical method to broaden the fluorescence emission range of light conversion agents and improve the matching with the absorption spectrum of plant photosynthesis in the red band. The light conversion agents are successfully applied to the preparation of light conversion agricultural film, which achieve the purpose of converting ultraviolet light into red light.

Keywords: rare earth organic complexes; light conversion agents; light conversion agricultural film; optical-properties; thermal stability

稀土元素由于具有特殊的电子构型决定了其独特的电学、光学和磁性性质。稀土元素与有机分子进行配位可以制备出稀土有机配合物。稀土有机配合物中的有机分子作为配体,受到高频率光激发时产生 $\pi\text{--}\pi^*$ 吸收,通过能量传递使中心稀土离子的电子由基态跃迁至激发态,当电子回到基态时,中心稀土离子就会发出特征荧光,两者复合为材料的功能化和应用提供新的发展平台^[1-4]。近年来,稀土有机配合物的研究已成为化学和材料领域的研究热点之一,引起了人们极大的研究兴趣^[5-8]。

1963年,Wolff等^[9]制备了一种基于稀土有机配合物的发光材料铕·甲基苯并三氮唑/聚甲基丙烯酸甲酯($\text{Eu}\cdot\text{TTA}/\text{PMMA}$),引起了各界学者的广泛关注。由于稀土材料优越的发光性能,80-90年代初期我国一些著名学者也将研究重心转移至这方面开始进行深入研究,制备出了一系列发光性能优越的稀土有机配合物。稀土有机配合物在照明材料、新能源、平板显示材料、生物检测和转光农膜等领域具有诱人的应用前景^[10-14],其中关于将稀土有机配合物发光材料成功应用于农业领域中转光农膜的报道受到广泛关注^[15-16]。转光农膜是将稀土发光材料(转光剂)以2‰或3‰的比例掺入有机高分子树脂中制备的一种农用大棚薄膜,转光农膜可以将阳光中的紫外光(波长 $\lambda=290\text{--}350\text{ nm}$)和黄绿光($\lambda=510\text{--}580\text{ nm}$)转换成对植物生长有利的蓝光($\lambda=400\text{--}480\text{ nm}$)和红橙光($\lambda=600\text{--}680\text{ nm}$),可以达到提高农作物发芽率、

增强光合作用、促使农作物早熟、改善果实品质、提高农作物产量的目的^[17-18]。

早期国外专家Parra等^[19]合成 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 有机配合物与高分子有机树脂进行复合生产出的转光农膜具有发光性能稳定的优点,但发光强度较低与农膜的相容性较差。Porgred等^[20]制备一种掺杂 $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物的低密度聚乙烯薄膜,能够实现紫外转红目的,配合物在农膜中分布均匀,但存在农膜易老化、使用时间较短的缺陷^[21]。专家学者研究了转光农膜的使用,能达到植物光保护和光抑制之间的特定平衡,有利于农作物的正常光合作用^[21-23]。我国对转光剂的研究也经历了长时期的发展,相继研发出紫外转红、紫外转蓝和绿转红的转光剂,虽然制备出性能较优的转光农膜,但转光剂的制备工艺较复杂,操作中存在许多的影响因素^[24-25]。综上所述,现阶段仍然存在一些不足,特别是现有的稀土有机配合物转光剂大多数是含稀土Eu的发光材料,其发射峰主要在615 nm左右,并且光谱的半峰宽较窄。由于植物中叶绿素在红光波段的吸收主要集中在620~660 nm之间,因此目前转光剂和转光农膜在红光区与叶绿素的吸收光谱的匹配性较差,从而限制了转光农膜的实际应用^[26-30]。针对上述问题,本文合成了一类新型的多种稀土离子(Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Y^{3+})掺杂的稀土有机配合物转光剂,配体选用配位能力较强的水杨酸和邻菲罗啉。研究结果表明,随着 Sm^{3+} 的掺入,转光剂的荧光发射光谱在650 nm处出现了一个新的发射峰,使得该转光剂

的发射光谱与农作物在红光区吸收光谱的匹配度增加。将该类转光剂掺入农膜中制备的转光农膜在 650 nm 处具有同样的荧光发射峰。这些实验结果表明, 该类转光剂在转光农膜领域具有非常强的竞争力和广阔的应用前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

无水乙醇(纯度≥99.7%), 上海国药; 水杨酸(Hsal, 纯度≥99.5%), 天津市大茂化学试剂厂; 邻菲罗啉(Phen, 纯度 97%)、EuCl₃·6H₂O(纯度 99.99%)、SmCl₃·6H₂O(纯度 99%)和 YCl₃·6H₂O(纯度 99.99%), 麦克林生化科技有限公司; 线性低密度聚乙烯(LLDPE), 河南博远塑料材料有限公司; 乙烯-1-己烯共聚物(PO 料), 美国埃克森美孚公司。

1.2 稀土有机配合物转光剂的制备

将 0.1 mmol 的 EuCl₃·6H₂O 溶于 20 mL 无水乙醇中作为溶液 1; 0.8 mmol 的 SmCl₃·6H₂O 溶于 20 mL 无水乙醇中作为溶液 2; 0.1 mmol 的 YCl₃·6H₂O 溶于 20 mL 无水乙醇中作为溶液 3。其中 X 代表 Eu³⁺ 的摩尔量、Y 代表 Sm³⁺ 的摩尔量、Y³⁺ 固定摩尔量为 0.1, 摩尔比始终遵循 X+Y+0.1=1 的比例。将配制的溶液 1、2 和 3 依次混合搅拌均匀后倒入三口烧瓶中, 在 65℃ 下进行加热 0.5 h,

分别将水杨酸和邻菲罗啉溶于无水乙醇中通过滴加 NaOH 调节 pH=7, 配体的摩尔比为 3:1。经 0.5 h 后分别将配体匀速滴加到三口烧瓶中进行反应, 75℃ 下反应 5 h 后出现白色沉淀, 反应结束后自然冷却至室温。经布氏漏斗抽滤, 乙醇洗涤, 在 100℃ 烘箱中干燥 1 h 得到 Eu_{0.1}Sm_{0.8}Y_{0.1}(Hsal)₃Phen。其他比例转光剂采用相同的方法制备, 转光剂材料有以下几类, 见表 1。

1.3 转光农膜的制备

转光农膜的制备采用母料法制备工艺。具体制备过程如下: 首先将 10 g 转光剂掺入到 1 000 g LLDPE 中并混合均匀, 然后转入密炼机(M5B-180, 南京国塑挤出装备有限公司)(150℃)密炼 5 min 使其充分混合, 随后将充分混合的母料投入双螺杆杆挤出机(RV110, 南京润乐机电设备有限公司)中进行挤出(温度 160℃, 转速 500 r/min), 挤出的线状母料采用风机进行冷却降温, 冷却后采用切粒机(LX19-001, 上海市金山开关厂)(转速 20 Hz)造粒即可得到成品转光母粒。最后, 所制备的转光母粒与 PO 料以一定的比例混合均匀后经吹膜机(5PO12000, 山东莱芜市润华塑料机械有限公司)(吹膜机机身 3 个温区均设定 180℃, 机头和出料口 185℃, 螺杆旋转频率 14.00 Hz, 牵引辅机转速 120 r/min)吹塑可得到成品转光农膜。

表 1 转光剂的实验编号

Table 1 Sample numbers of light conversion agents

Type of light conversion agent	X/mmol	Y/mmol	Products
1	0.1	0.8	Eu _{0.1} Sm _{0.8} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
2	0.2	0.7	Eu _{0.2} Sm _{0.7} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
3	0.3	0.6	Eu _{0.3} Sm _{0.6} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
4	0.4	0.5	Eu _{0.4} Sm _{0.5} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
5	0.5	0.4	Eu _{0.5} Sm _{0.4} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
6	0.6	0.3	Eu _{0.6} Sm _{0.3} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
7	0.7	0.2	Eu _{0.7} Sm _{0.2} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
8	0.8	0.1	Eu _{0.8} Sm _{0.1} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
9	0.9	0.0	Eu _{0.9} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen
10	0.0	0.9	Sm _{0.9} Y _{0.1} (Hsal) ₃ Phen

Notes: X—Eu³⁺ millimolar quantity; Y—Sm³⁺ millimolar quantity.

2 结果与讨论

2.1 转光剂的结构表征

图 1 给出制备的转光剂和两个配体水杨酸和邻菲罗啉的红外光谱, 测试仪器为 VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 德国布鲁克公司)。图 1(b) 中水杨酸的红外光谱具有 3 个特征峰,

羧酸的羟基伸缩振动吸收峰 (ν_{O-H} , 2 858 cm⁻¹)、羰基伸缩振动峰 ($\nu_{C=O}$, 1 664 cm⁻¹) 和酚羟基振动峰 (δ_{O-H} , 3 238 cm⁻¹)。其中位于 3 238 cm⁻¹ 的酚羟基的特征振动峰消失, 表明水杨酸中的酚羟基被中和。此外, 在制备的转光剂中除酚羟基被中和, 其余的两个特征峰也均消失, 并在 1 393 cm⁻¹ 和

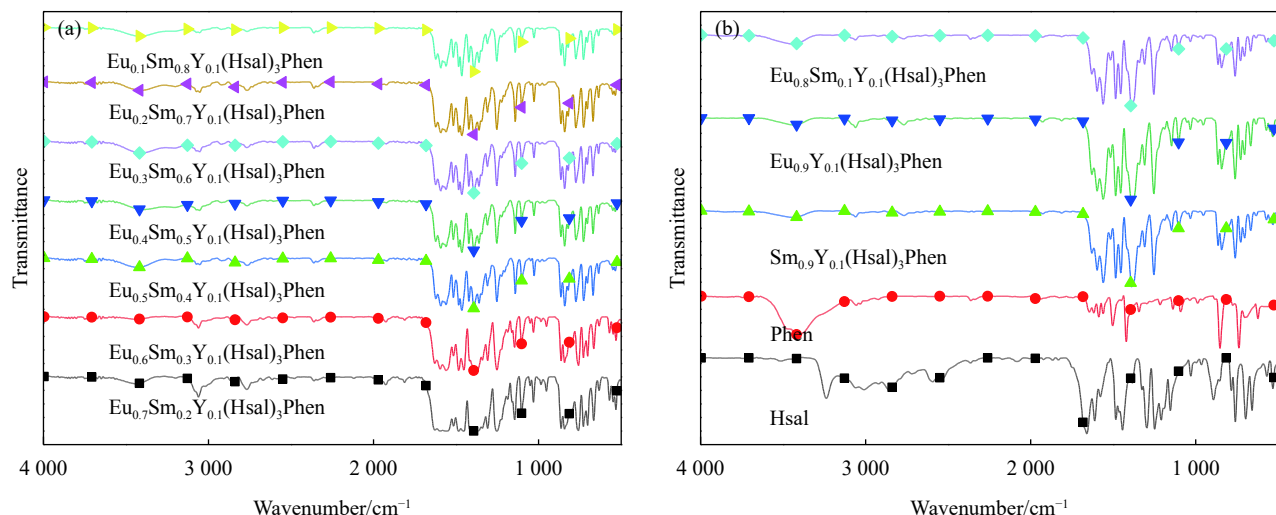


图1 转光剂和配体红外光谱: (a) 转光剂 1~7 的 FTIR 光谱; (b) 转光剂 8~10、配体水杨酸 (Hsal) 和邻菲啰啉 (Phen) 的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of light conversion agents and ligands: (a) FTIR spectra of light conversion agents 1~7; (b) FTIR spectra of light conversion agents 8~10, ligands salicylic acid (Hsal) and o-phenanthroline (Phen)

1 558 cm^{-1} 处出现了两个新的特征峰, 分别代表羧基的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰。说明水杨酸中与稀土离子进行配位的基团是脱掉质子的羧基。邻菲啰啉的红外光谱具有 4 个特征峰, 氮杂环上的伸缩振动峰 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 1 644 cm^{-1})、碳-碳伸缩振动峰 ($\delta_{\text{C}=\text{C}}$, 1 560 cm^{-1}) 和苯环上氢原子的面外弯曲振动峰 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$, 850 cm^{-1} 和 736 cm^{-1})。其中, 制备的转光剂的红外光谱中 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰均向低频区发生了移动 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$: 1 644 cm^{-1} 移至 1 593 cm^{-1} ; $\delta_{\text{C}-\text{H}}$: 850 cm^{-1} 和 736 cm^{-1} 移至 842 cm^{-1} 和 727 cm^{-1}), 表明参与稀土离子配位的是邻菲啰啉分子中含有两个孤对电子的氮原子, 配位方式为双齿配位。

为了进一步分析有机配合物的组成结构, 对 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 进行了 XPS 表征 (FLS920 型组合式稳态/瞬态荧光光谱仪, 英国爱丁堡仪器公司), 测试得到的 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 的 XPS 图谱, 如图 2 所示。其中除了含有较明显的 C、H、O 元素外, 还有 Eu、Sm、Y 及 N 元素。Sm3d 分出两个信号峰, 对应的结合能分别为 1 108 和 1 080 eV, 它们属于有 Sm3d_{3/2} 和 Sm3d_{5/2} 信号峰, 这两个峰信号的存在说明 Sm 离子参与了配位; Eu3d 存在着两个信号峰, Eu3d_{5/2} 和 Eu3d_{3/2}, 结合能分别为 1 128 eV 和 1 160 eV; 同样 Y3d 也分出两个信号峰, 结合能为 155 eV 和 157 eV 对应 Y3d_{5/2} 和 Y3d_{3/2}, 表明 3 种稀土元素都参与配位过程。在 281、396 和 529 eV 处结合能对应 C1s、N1s 和 O1s。其中氧配位主要来源于水杨酸中的羰基氧 ($\text{C}=\text{O}$,

533.3 eV) 和羟基氧 ($\text{C}-\text{OH}$, 532 eV), 在形成多核稀土有机配合物转光剂时氧原子的结合能降低为 529 eV。配体邻菲啰啉氮原子的结合能为 398 eV^[31], 在多核稀土有机配合物转光剂形成时, 测得氮原子的结合能降到 396 eV, 由于配体与稀土离子配位后, 配体中氧原子和氮原子周围电子云密度升高, 导致电子结合能降低。因此说明水杨酸、稀土离子 Y^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 和邻菲啰啉均参与多核稀土有机配合物转光剂的配位合成, 这也进一步确定了多核稀土有机配合物转光剂系列的化学组成和结构。

通过对转光剂的 XPS 和红外光谱分析可得, 有机配体水杨酸和邻菲啰啉均与稀土离子发生了配位反应生成转光剂。水杨酸中的羧基脱掉了一个质子变成了负电荷的羧酸根与正电荷的稀土离子发生配位, 其中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1 664 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ (2 858 cm^{-1}) 的消失表明: 羰基的氧和羧酸中羟基上的氧均与稀土离子发生了配位反应, 配位方式为双齿螯合式。羧酸类的配位方式可分为双齿螯合式配位和单齿配位, 依据螯合物最显著的一个特征是具有较高的热稳定性, 断开螯合物位于金属上的两个键是十分困难的, 通过对转光剂热力学稳定性的测试得到其热分解温度高达 246 $^{\circ}\text{C}$, 进一步表明稀土离子与水杨酸的羧酸根上的两个氧原子参与了配位, 配位方式为双齿螯合式配位而不是单齿配位。再通过红外分析可得, 稀土离子与邻菲啰啉中含有两个孤对电子的氮原子进行双齿配位。可推出转光剂的可能配位结构为图 3 所示分子结构。

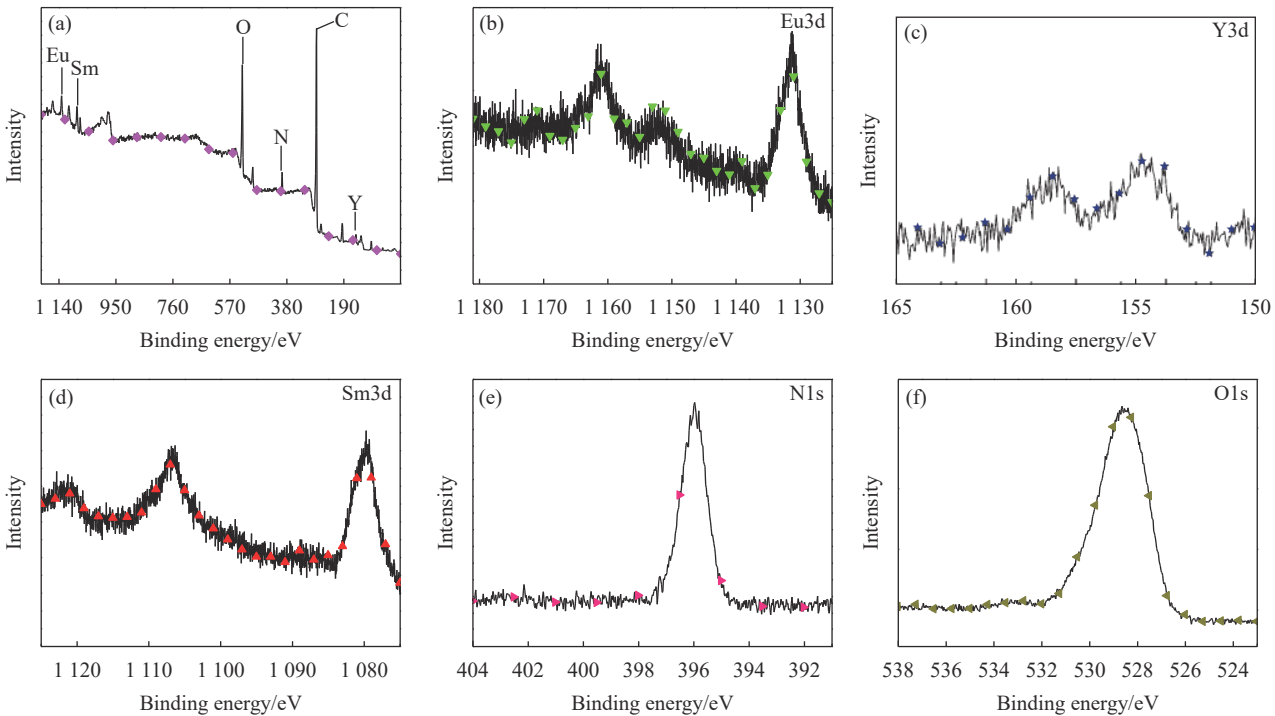


图2 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 的 XPS 图谱: (a)总谱; (b) $\text{Eu}3\text{d}$; (c) $\text{Y}3\text{d}$; (d) $\text{Sm}3\text{d}$; (e) $\text{N}1\text{s}$; (f) $\text{O}1\text{s}$

Fig. 2 XPS spectra of $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$: (a) Total spectrum; (b) $\text{Eu}3\text{d}$; (c) $\text{Y}3\text{d}$; (d) $\text{Sm}3\text{d}$; (e) $\text{N}1\text{s}$; (f) $\text{O}1\text{s}$

2.2 转光剂的光学性质

图 4 给出制备所有转光剂的激发光谱，其监测波长为 615 nm。由图 4(a) 可见，所有转光剂的激发光谱均为一段较宽的谱图，范围在 250~410 nm 之间，表明 250~410 nm 之间的激发光均可以激发该系列转光剂发光。在 300 nm 左右的宽

激发带归属于 $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 电荷迁移带 (Charge transfer bands, CTB) 的吸收， O^{2-} 的电子从它的充满的轨道上迁移至 Eu^{3+} 部分填充 4f 壳层，从而产生电荷迁移带，说明配体与 Eu^{3+} 之间存在能量传递，这也是短波紫外光激发下获得高强度荧光的重要原因。其中 330~360 nm 之间的激发峰为有机配体的特征激发峰。由图 4(b) 可见， $\text{Sm}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ ，其激发光谱在 378、407 和 423 nm 处还存在着 3 个较窄的激发峰，由于该转光剂中并不存在 Eu^{3+} ，因此这 3 个激发峰为 Sm^{3+} 的特征激发峰，分别归属于 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$ 电子能级跃迁 (${}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{L}_{17/2}$ 、 ${}^4\text{K}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{M}_{19/2}$ 是 Sm^{3+} 的光谱项，每一项对应着 Sm^{3+} 一个能级，其中 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 是 Sm^{3+} 基态能级， ${}^4\text{L}_{17/2}$ 、 ${}^4\text{K}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{M}_{19/2}$ 为 Sm^{3+} 激发态能级。当 Sm^{3+} 吸收能量后发生电子跃迁，由基态能级跃迁到激发态能级)。对于 $\text{Eu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ ，其激发光谱在 395 和 421 nm 处存在两个较窄的激发峰，由于该转光剂中并不存在 Sm^{3+} ，因此该激发峰为 Eu^{3+} 的特征激发峰，归属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 电子能级跃迁 (${}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 和 ${}^5\text{D}_3$ 代表 Eu^{3+} 光谱项同时对应 Eu^{3+} 相应的能级， ${}^7\text{F}_0$ 为 Eu^{3+} 的基态能级， ${}^5\text{L}_6$ 和 ${}^5\text{D}_3$ 代表 Eu^{3+} 激发态能级。当 Eu^{3+} 吸收能量后发生电子跃迁，由基态能级跃迁到激发态能级)。

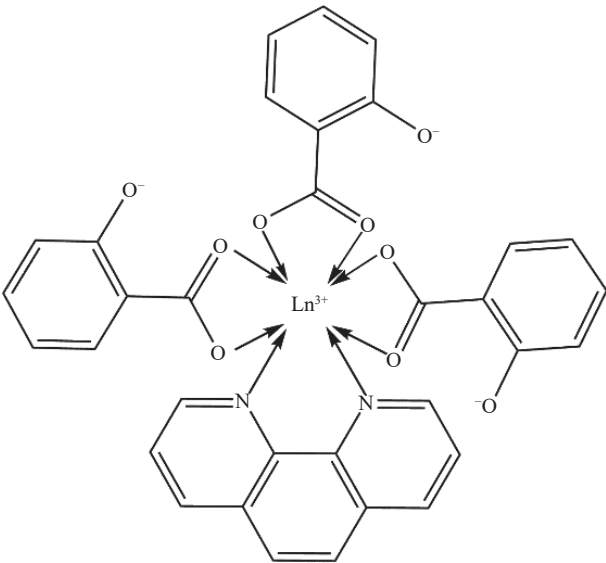


图3 转光剂的配位结构 Ln^{3+} (Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Y^{3+})

Fig. 3 Coordination structure Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} and Y^{3+}) of light conversion agents

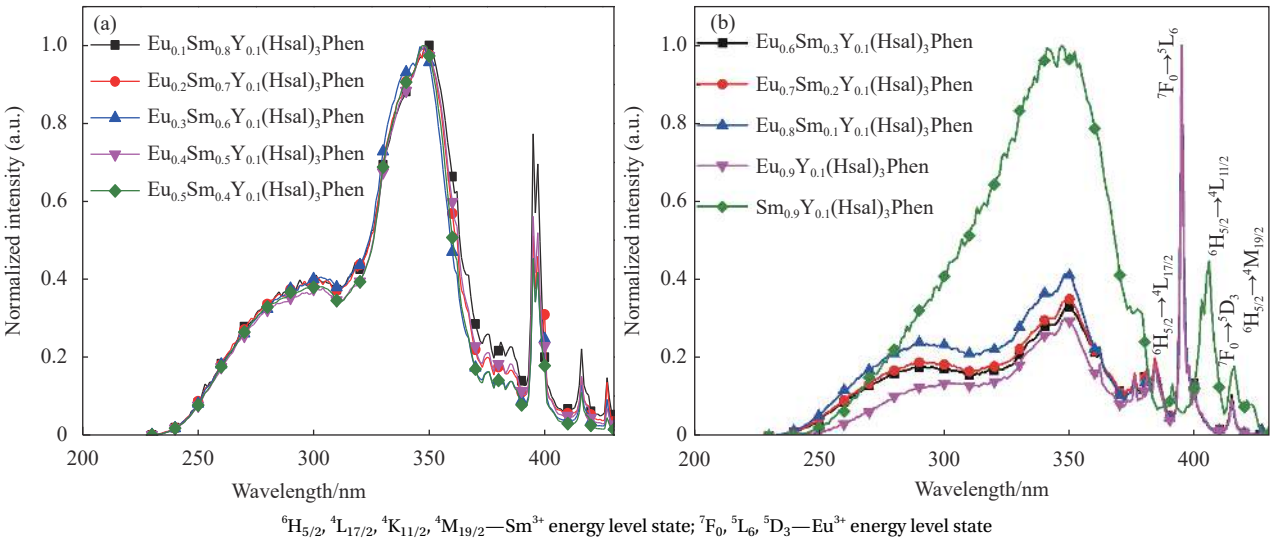


图 4 转光剂的归一化激发光谱: (a) 转光剂 1~5 的激发光谱; (b) 转光剂 6~10 的激发光谱

Fig. 4 Normalized excitation spectra of light conversion agents: (a) Excitation spectra of light conversion agents 1-5; (b) Excitation spectra of light conversion agents 6-10

图 5 给出制备所有转光剂的发射光谱，其激发波长为 350 nm。由图 5(a) 可见，该系列转光剂的发射光谱可分为 3 个部分：550~570 nm 的黄绿光、580~625 nm 的橙红光和 625~660 nm 的红光。其中，对于 $\text{Sm}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ ，发射光谱在 565、599 和 650 nm 处具有 3 个发射峰，分别对应 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 能级跃迁。 $\text{Eu}_{0.9}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 在 583 和 615 nm 处具有两个荧光发射峰，分别对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电子能级跃迁。图 5(b) 是 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 、

$\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 的荧光发射谱图。可见，随着 Sm^{3+} 浓度的增加，位于 650 nm 处的荧光发射峰的相对强度逐渐增强。 Sm^{3+} 的掺入起到了拓宽转光剂的荧光发射光谱的目的，使得转光剂的发射光谱与植物光合作用在红光区的吸收光谱的匹配度增加。在转光剂中稀土离子 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 各自发出其特定荧光，特定离子发射峰的位置并未发生改变，谱图之间不存在交叉重叠，也没有新的发射峰出现，因此这两种离子之间并没有能量的传递。发挥出多种稀土离

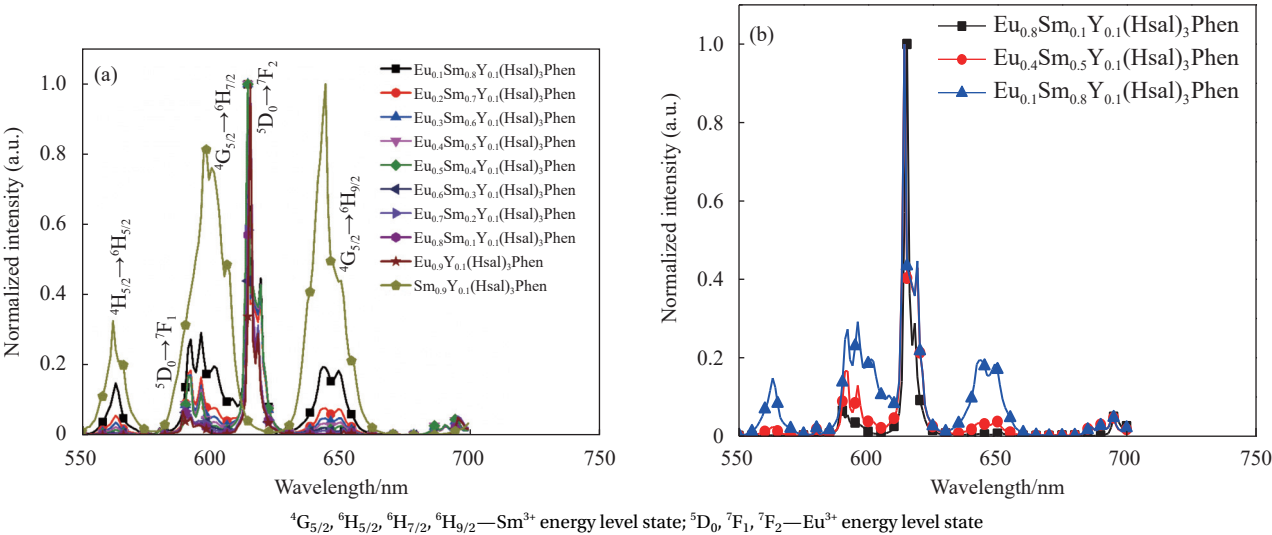


图 5 转光剂的归一化荧光发射光谱: (a) 转光剂 1~10 的发射光谱; (b) 转光剂 1、4 和 8 的发射光谱

Fig. 5 Normalized fluorescence emission spectra of light conversion agents: (a) Emission spectra of light conversion agents 1-10; (b) Emission spectra of light conversion agents 1, 4 and 8

子共存的有机配合物在转光性能上的优势。其中 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 的荧光发射谱图在 615 和 650 nm 处均都具有较强的荧光发射峰，与植物光合作用在红光区的吸收光谱匹配度最好。因此，该转光剂可以作为制备性能优良的转光农膜的核心材料。

2.3 转光剂的热稳定性

将转光剂掺入农膜中制备转光农膜时需要较高的加工温度，因此，转光剂的热稳定性也是衡量其是否可以应用于转光农膜的一个重要因素。图 6 给出所有转光剂的热失重曲线 (TGA55 热重分析仪, 美国 TA 公司), 升温速率为 10℃/min。可见，随着温度的升高，转光剂的质量损失变化趋势大致可分 3 个阶段：第 1 阶段为 30~246℃，该阶段没有观察到质量的损失现象，说明合成的转光剂能在制备农膜过程中保持稳定性，不发生分解；第 2 阶段为 246~280℃，从该阶段开始，所制备的转光剂都出现了不同程度的质量损失，这是由于转光剂的骨架开始分解断裂所导致；第 3 阶段为 280~420℃，此时转光剂进一步分解，稀土离子变为稀土氧化物，配体发生碳化导致质量逐渐降低。由于转光剂良好的热稳定性能够在达到 246℃ 而不发生分解，表明该系列转光剂在制备转光农膜时可以稳定的存在。

2.4 稀土有机配合物转光剂在农业中的应用

通过对该系列转光剂的性能表征，表明制备的转光剂具有较好的发光性能和较高的热稳定性，

可将其应用于转光农膜。其中通过数据分析， $\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 在 615 和 650 nm 处均具有较强的荧光发射峰，与植物光合作用在红光区的吸收光谱的匹配度最好。因此选取 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 来制备转光农膜 1。为了便于比较分析，分别将 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 掺入 PO 料中制备了转光农膜 4 和转光农膜 8。图 7(a) 是所制备的转光农膜的激发光谱，监测波长为 615 nm。可见，所制备的转光农膜 1、转光农膜 4 和转光农膜 8 的激发光谱范围均在 250~360 nm 之间。图 7(b) 给出 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sm}_{0.8}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Y}_{0.1}(\text{Hsal})_3\text{Phen}$

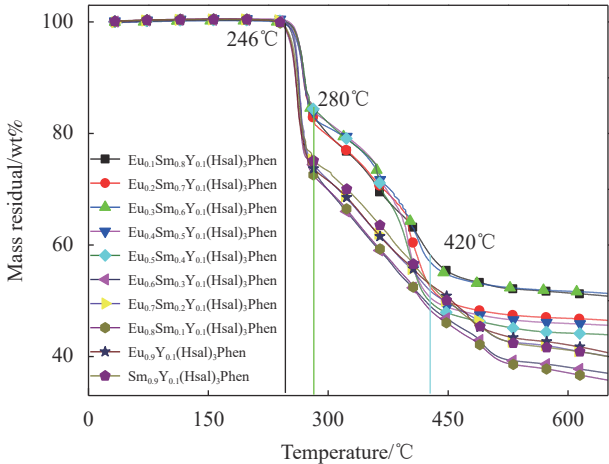


图 6 转光剂的热失重曲线 (转光剂 1~10)

Fig. 6 Thermogravimetric curves of light conversion agents (Light conversion agents 1-10)

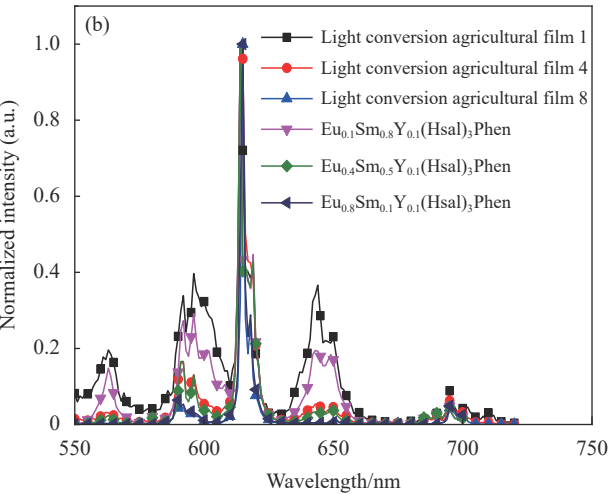
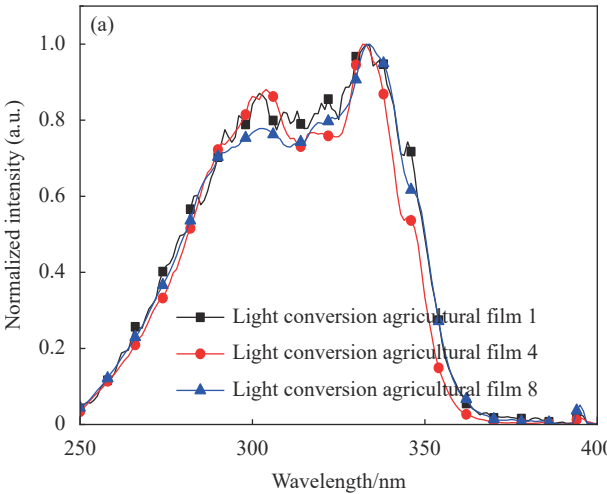


图 7 转光农膜和转光剂的归一化激发光谱和荧光发射光谱：(a) 转光农膜 1、4 和 8 的激发光谱；(b) 转光剂 1、4、8 和相应转光农膜的荧光发射光谱

Fig. 7 Normalized excitation spectra and fluorescence emission spectra of light conversion agents and light conversion agricultural film: (a) Excitation spectra of light conversion agricultural film 1, 4 and 8; (b) Fluorescence emission spectra of light conversion agents 1, 4, 8 and corresponding light conversion agricultural film

Sm_{0.1}Y_{0.1}(Hsal)₃Phen、转光农膜 1、转光农膜 4、转光农膜 8 的荧光发射谱图, 激发波长为 350 nm, 可见, 转光农膜 1、转光农膜 4 和转光农膜 8 的荧光发射峰和对应的转光剂的荧光发射峰的位置保持一致并没有发生明显变化, 表明农膜中 PO 料基质并没有对转光剂的发光性能产生明显影响。通过观察和对比发现, 转光农膜 1 在 615 和 650 nm 处同样具有较强的荧光发射峰。根据数据表明, 转光农膜 1 能在 250~350 nm 范围内的紫外光激发下, 发射出波长在 610~660 nm 范围内的红光, 其在红光区的发射峰与植物光合作用的吸收光谱具有较高的匹配度, 可以作为转光农膜应用于农业大棚中, 促进农作物光合作用、提高农作物产量、改善农作物品质。

3 结论

本文制备了一类以水杨酸 (Hsal) 和邻菲罗啉 (Phen) 为配体的多核稀土有机配合物 (转光剂) 发光材料, 并研究了该类转光剂的性能。

(1) 随着 Sm³⁺掺杂浓度的增加, 该类转光剂在 650 nm 处的荧光发射峰的相对强度逐渐增加, 拓宽了转光剂在红光区域的荧光光谱, 使其与植物光合作用的吸收光谱匹配度增加。

(2) 将发光性能最好的 Eu_{0.1}Sm_{0.8}Y_{0.1}(Hsal)₃Phen 掺入农膜中制备的转光农膜 1 同样具有优良的发光性能。

结果表明: 通过调控稀土离子的掺杂浓度可以调控转光剂的发光性能, 并最终获得具有优异性能的发光材料。对该类稀土有机配合物的系统研究也将为制备更多性能优异的转光剂材料提供一定的指导意义。

参考文献:

- [1] ZHU X, ZHANG J, LIU J, et al. Recent progress of rare-earth doped upconversion nanoparticles: Synthesis, optimization, and applications[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(22): 1901358.
- [2] ZHOU B, LI Q, YAN L, et al. Controlling upconversion through interfacial energy transfer (IET): Fundamentals and applications[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(5): 474-482.
- [3] WEN S, ZHOU J, SCHUCK P J, et al. Future and challenges for hybrid upconversion nano systems[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(12): 828-838.
- [4] ZHANG Y, ZHU J, LI S, et al. Achievement of giant cryogenic refrigerant capacity in quinary rare-earths based high-entropy amorphous alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 102: 66-71.
- [5] WANG M, ZENG G, ZHANG X, et al. A new family of Ln-BTC-AC-FM framework intelligent materials: Precise synthesis, structure and characterization for fluorescence detecting of UO₂²⁺ and adsorbing dyes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1238: 130422.
- [6] ZENG Z S, ZHANG X D, LUO G Y, et al. Chromone@cucurbit[7]uril triggers the luminescence of lanthanides in water[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(19): 6160-6165.
- [7] KASPRZYCKA E, ASSUNOS I P, BREDOL M, et al. Preparation, characterization and optical properties of rare earth complexes with derivatives of N-phenylanthranilic acid[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 232: 117818.
- [8] 张浩, 杨小妮. 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 1542-1548.
ZHANG Hao, YANG Xiaoni. Preparation and characterization of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid@(Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(6): 1542-1548(in Chinese).
- [9] WOLFF N E, PRESSLEY R J. Optical maser action in an Eu³⁺ containing organic matrix[J]. *Applied Physics Letters*, 1963, 2(8): 152-154.
- [10] BRIDOU L, NIELSEN L G, SØRENSEN T J. Using europium (III) complex of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7-triacetic acid Eu.DO3A as a luminescent sensor for bicarbonate[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(5): 498-505.
- [11] 陈颖, 李菲菲, 李春光, 等. 稀土上转换发光材料标记抗体的制备及在免疫组化中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(4): 788-793.
CHEN Ying, LI Feifei, LI Chunguang, et al. Preparation of up-conversion luminescent material labeled antibody and its application in immunohistochemistry[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(4): 788-793(in Chinese).
- [12] WU W, ZHANG Z, DONG R, et al. Characterization and properties of a Sr₂Si₅N₈: Eu²⁺-based light-conversion agricultural film[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(5): 539-545.
- [13] 李哲峰, 张洪杰. 稀土有机配合物电致发光研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(12): 2597-2608.
LI Zhefeng, ZHANG Hongjie. Advance in lanthanide complexes based electroluminescent devices[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(12): 2597-2608(in Chinese).

[14] 陈平, 张东兴, 韩丽洁. 稀土有机化合物/酸酐/环氧树脂体系固化反应和固化物性能的研究[J]. *复合材料学报*, 1997, 14(4): 33-37.
CHEN Ping, ZHANG Dongxing, HAN Lijie. Study of curing and cured compound of rare earth organometallic compound/anhydride/epoxy resin system[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(4): 33-37(in Chinese).

[15] GUSEV A N, SHUL'GIN V F, MESHKOVA S B, et al. Structural and photophysical studies on ternary Sm(III), Nd(III), Yb(III), Er(III) complexes containing pyridyltriazole ligands[J]. *Polyhedron*, 2012, 47(1): 37-45.

[16] ZHAO S, ZHANG Y, ZANG Z. Room-temperature doping of ytterbium into efficient near-infrared emission CsPbBr_{1.5}-Cl_{1.5} perovskite quantum dots[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(43): 5811-5814.

[17] 景慧, 闫宝宝, 路红霞, 等. 稀土转光农膜对促进蔬菜西葫芦提质增效的研究与应用[J]. *内蒙古科技与经济*, 2020(6): 79-82.
JING Hui, YAN Baobao, LU Hongxia, et al. Study and application of rare earth light conversion agricultural film to improve the quality and efficiency of Zucchini[J]. *Inner Mongolia Science Technology & Economy*, 2020(6): 79-82(in Chinese).

[18] 刘威, 蒋绪川, 周明明, 等. 一种转光母粒及制备方法采用转光母粒制备的转光农膜: 中国, CN202010533017.9[P]. 2020-09-04.
LIU Wei, JIANG Xuchuan, ZHOU Mingming, et al. The invention relates to a light conversion masterbatch and a preparation method thereof, and a light conversion agricultural film prepared by using the light conversion masterbatch: Chinese patent, CN202010533017.9[P]. 2020-09-04(in Chinese).

[19] PARRA D F, BRITO H F, MATOS J D R, et al. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺- β -diketonate complex doped in the epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(12): 2716-2726.

[20] PORGRED R, FINKELSHEIN B, SHMUKLER Y, et al. Low-density polyethylene films doped with europium (III) complex: Their properties and applications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(7): 414-418.

[21] 李玮, 程先华. 稀土Ce接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(11): 2789-2797.
LI Wei, CHENG Xianhua. Effect of rare earth Ce grafted carbon nanotubes-carbon fiber multi-scale reinforcement[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2789-2797(in Chinese).

[22] 钟伟婷, 王智鑫, 王堃, 等. 纳米纤维素发光材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 39-47.
ZHONG Weiting, WANG Zhixin, WANG Kun, et al. Research progress of nanocellulose-based luminescent materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 39-47(in Chinese).

[23] SIMPSON K. Stabilizing agricultural films: A question of balance[J]. *Plastics Additives and Compounding*, 2003, 5(4): 20-23.

[24] LAPAEV D V, NIKIFOROV V G, LOBKOV V S, et al. Reusable temperature-sensitive luminescent material based on vitrified film of europium (III) β -diketonate complex[J]. *Optical Materials*, 2018, 75: 787-795.

[25] 卞祖强, 黄春辉. 影响稀土配合物电致发光性能的几个重要因素[J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(1): 7-16.
BIAN Zuqiang, HUANG Chunhui. Several important factors influencing electroluminescent efficiency of lanthanide complexes[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2004, 22(1): 7-16(in Chinese).

[26] GRONDELLE R V, BOEKER E. Limits on natural photosynthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(30): 7229-7234.

[27] 廉世勋, 李承志, 毛向辉, 等. CaS : Eu 绿转红功能的农用研究[J]. *稀土*, 2002, 23(3): 37-40.
LIAN Shixun, LI Chengzhi, MAO Xianghui, et al. On application of converting green to red of CaS : Eu in agriculture[J]. *Chinese Rare Earths*, 2002, 23(3): 37-40(in Chinese).

[28] MARIZ-PONTE N, MARTINS S, GONCALVES A, et al. The potential use of the UV-A and UV-B to improve tomato quality and preference for consumers[J]. *Scientia horticulturae*, 2018, 246: 777-784.

[29] DOGUTAN D K, NOCERA D G. Artificial photosynthesis at efficiencies greatly exceeding that of natural photosynthesis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(11): 3143-3148.

[30] DONG R, LI Y, LI W, et al. Recent developments in luminescent nanoparticles for plant imaging and photosynthesis[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(9): 903-915.

[31] BARON M, TUBARO C, BASATO M, et al. Dinuclear N-heterocyclic dicarbene gold complexes in I-III and III-III oxidation states: Synthesis and structural analysis[J]. *Organometallics*, 2011, 30(17): 4607-4615.