

氧化锌/卟啉复合材料的制备及 转光性能研究

张元红¹ 张泽涵¹ 李国栋¹ 李季坤²

(1. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018; 2. 泰山学院 化学化工学院, 山东 泰安 271000)

摘要 合成了氧化锌/卟啉复合材料,用 XRD、扫描电镜、红外、热重等方法对材料结构进行了表征;实验结果表明,复合材料及其聚乙二醇膜在 625-750 nm 红光范围内均有较强的荧光发射;因此,氧化锌/卟啉复合材料在农用转光膜领域具有潜在的应用价值。

关键词 氧化锌;卟啉;转光性能

中图分类号 O644

文献标识码 A

0 引言

作为一个农业大国,土壤污染对我国的农业和经济发展带来了严重的威胁^[1].造成土壤污染的原因很多,其中化肥和农药的不合理使用是土壤污染的来源之一^[2].除了采取减少化肥、减少农药的使用量,加大有机肥料的利用、改进农药的剂型等措施来减少土壤污染外,具有太阳光转换功能的转光膜^[3]的开发为土壤保护提供了一种新途径.实践证明:转光膜在提升粮食安全生产,提高作物品质,保护生态环境方面具有非常重要的作用。

转光膜的转光功能主要通过添加转光剂实现的,因此对转光膜研究的关键在于转光剂的研究.用于农膜的转光剂很多,如 CaS:Eu、ZnO:Mn、Eu(TTA)₃·(H₂O)₂、罗丹明等,然而这些材料与叶绿素吸收光谱匹配性能较差^[4].目前发展的转光剂主要是均三嗪类有机化合物^[5,6]和双稀土有机配合物^[7,8].此外,荧光共价有机框架材料^[9]的在转光膜领域的应用也是值得探究的方向。

卟啉化合物由于具有良好的光稳定性、较高的荧光量子产率和脂溶性等特点,同时还具备红色荧光发射(650 nm)和大的斯托克斯位移的优点,因此常被作为成像试剂广泛应用于生物学体系^[10-12].但是,卟啉在农用转光膜方面应用的报道比较少见.本文选用卟啉酸作为发色团与氧化锌复合得到了能够发射红光的转光材料,且其发射波长与作物相匹配。

1 实验部分

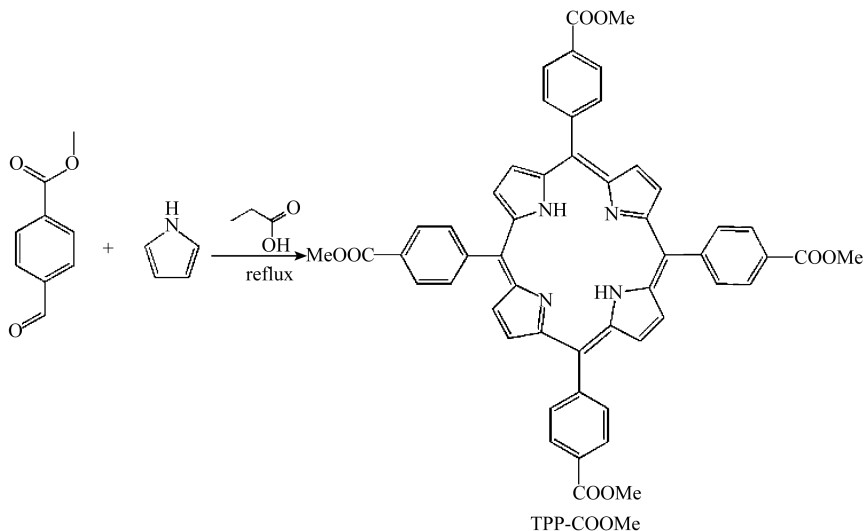
1.1 材料来源

六水硝酸锌:AR,天津巴斯夫化工有限公司,柠檬酸三钠:AR,天津市广成化学试剂有限公司,一水葡萄糖,六亚甲基四胺,氢氧化钾,聚乙烯醇:AR,国药集团化学试剂有限公司,吡咯:AR,上海麦克林生化科技有限公司,对甲酰基苯甲酸甲酯,丙酸,正戊醇,甲醇,四氢吡喃:AR,天津市凯通化学试剂有限公司。

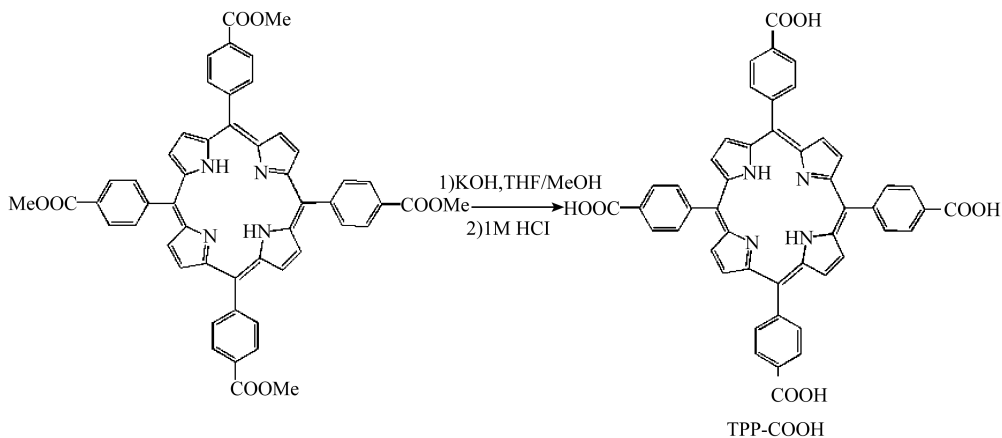
1.2 材料制备

1.2.1 化合物 5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉(TPP-COOH)的制备^[13].称取对甲酰基苯甲酸甲酯(6.9 g, 0.042 mol),加入到 500 mL 的三口烧瓶,用 100 mL 丙酸溶解.向上述溶液中滴加吡咯(3.0 g, 0.043 mol),回流 12 h,冷却至室温,抽滤、沉淀分别用甲醇、乙酸乙酯和四氢吡喃洗涤,干燥,得到紫色固体(5,10,

15,20-四(4-甲氧羰基苯基), TPP-COOMe).



称取 TPP-COOMe 0.68 g 置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入甲醇、四氢呋喃各 20 mL,将 10% 的氢氧化钾溶液 20 mL 加入到上述溶液中. 回流 10 h,蒸除甲醇和四氢呋喃. 向反应液中加入 25 mL 水,回流 2 min,用 1 mol/L 的 HCl 溶液调 pH=2,抽滤,得到墨绿色固体(5,10,15,20-四(4-羧基苯基), TPP-COOH).



1.2.2 氧化锌的制备. 氧化锌合成方法参照文献[14].

1.2.3 复合材料的制备. 复合物 1 的制备:称取 0.1 g PVP 溶解于 10 mL 正戊醇,加入 0.1 g ZnO 超声 1 h,加入 0.01 g TPP-COOH,继续搅拌 10 h. 离心分离,无水乙醇洗涤,晾干,得到复合物 1. 复合物 2 的制备:制备方法同复合物 1,将 TPP-COOH 的加入量改为 0.02 g,其它条件不变,得到复合物 2.

1.2.4 膜的制备. 称取复合物 1 样品 5 mg,溶于少量 DMF 中. 称取 5 g 聚乙烯醇加入 30 mL 水中,在 80 °C 水浴中加热 30 min,使其形成澄清透明溶液. 将两种溶液混合均匀,离心脱泡,混合液铺在培养皿上自然干燥,得到复合物 1 的膜. 用相同方法得到复合物 2 和 TPP-COOH 的膜.

1.3 材料表征

复合物用 XRD、扫描电镜、红外、热重对材料结构进行了表征,并用荧光分光光度计测定了复合物及其聚乙烯醇膜的荧光发射性能.

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱

从 XRD 谱图(图 1)中可以看出,氧化锌在 31.76°、34.30°、36.21°、47.69°、56.62°、63.00°、66.34°、68.01°和 69.04°分别对应于红锌矿型氧化锌的 100、002、101、102、110、103、200、112

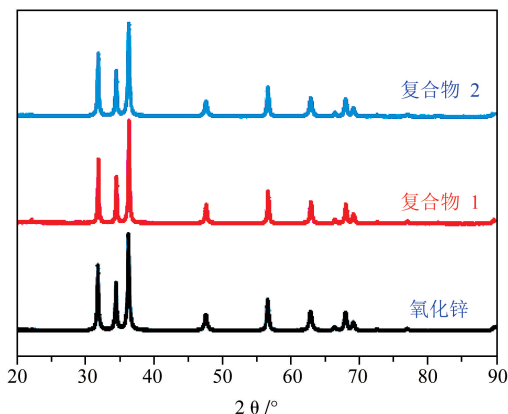


图 1 氧化锌和复合物 1、2 的 XRD 图

和 201 晶面. 两个复合物的 XRD 图谱与 ZnO 的 XRD 图谱比较, 复合物的 XRD 峰没有明显变化, 说明 TPP-COOH 的引入对氧化锌的结构影响不大.

2.2 扫描电镜

从图 2(a)可以看出, 氧化锌是由多个纳米球组成的微球. 与 TPP-COOH 复合后氧化锌的形貌发生了改变: 复合物 1(图 2(b))中, 氧化锌微球表面的附着了一层“蜘蛛网”; 复合物 2(图 2(c)), 氧化锌微球的纳米球之间变得更加松散, 引起表面塌陷形成蜂窝状结构.

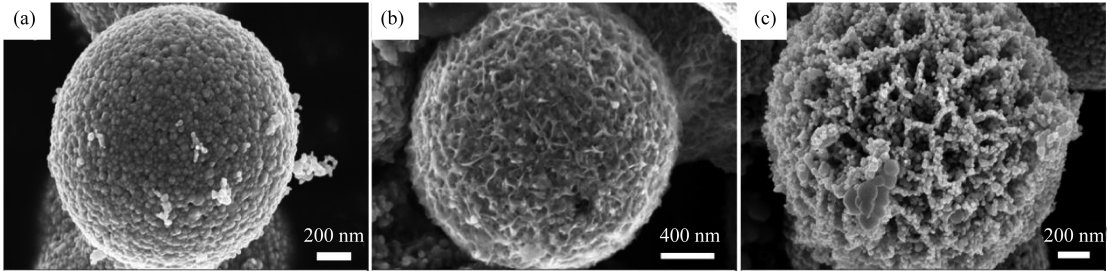


图 2 氧化锌(a)、复合物 1(b) 和复合物 2(c)的扫描电镜图

2.3 红外光谱

如图 3 所示, 氧化锌的红外光谱: 3439 cm^{-1} 为吸附水的 -OH 伸缩振动吸收峰, 550 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 Zn-O 键的特征吸收; TPP-COOH 的红外光谱: 3430 cm^{-1} 处的吸收峰归因于羧基中 -OH 伸缩振动吸收峰, C=O 在 1720 cm^{-1} 附近的拉伸振动特征峰, 1600 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰; 复合物 1 和 2 的红外光谱: 3430 cm^{-1} 处的 -OH 伸缩振动峰的波长范围较卟啉此处的变窄, C=O 伸缩振动峰位置向低波数移动, 分别出现在 1666 cm^{-1} (复合物 1) 和 1649 cm^{-1} (复合物 2) 处, 且峰强度变小, 436 cm^{-1} (复合物 1), 451 cm^{-1} (复合物 2) 为 Zn-O 键特征吸收峰. 经以上分析得到 ZnO 和 TPP-COOH 已经复合成功, 由于图中未发现新吸收峰的出现, 说明两者可能是以静电吸引或氢键作用结合在一起的.

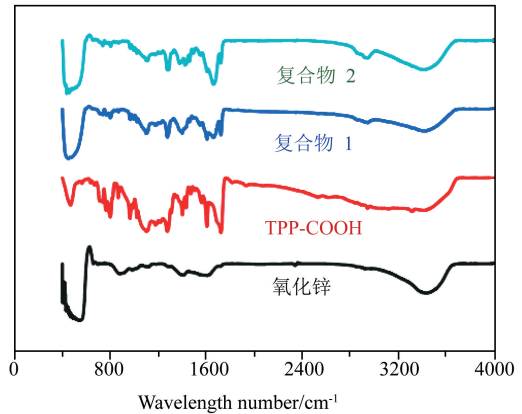


图 3 氧化锌、TPP-COOH 和复合物 1、2 的红外光谱

2.4 热重分析

从复合物的热重图(图 4)可以看出: 复合物 1 和复合物 2 在 $297\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前相对稳定, 主要是失去结晶水, 复合物 1 和 2 中结晶水的失重率分别为 4% 和 2%; 从 $297\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热失重是由于有机物 TPP-COOH 的分解, 复合物 1 和 2 中 TPP-COOH 的失重率分别为 11% 和 23%; 最终剩余的是 ZnO, 复合物 1 和 2 中 ZnO 的质量分数为 85% 和 75%. 由以上数据可知, 复合物 1 中氧化锌与 TPP-COOH 的物质的量之比为 75:1, 复合物 2 中氧化锌与 TPP-COOH 的物质的量之比为 36:1.

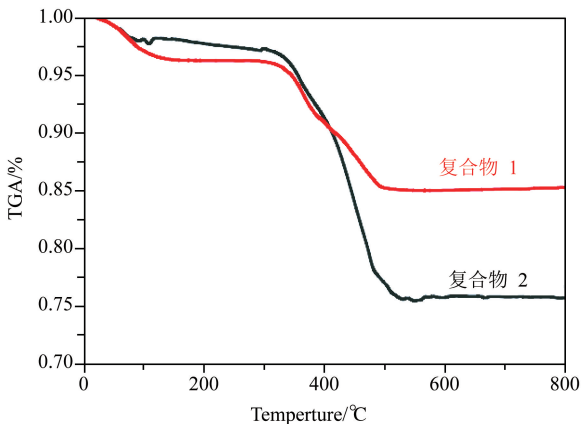


图 4 复合物 1、2 的热重图

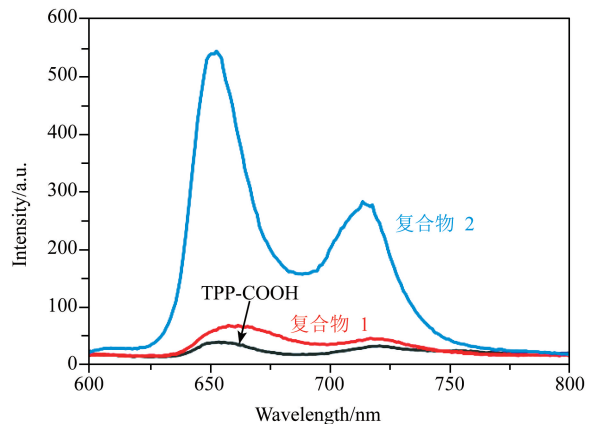


图 5 TPP-COOH 和复合物 1、2 的固体荧光发射图(激发波长 420 nm)

2.5 荧光性能测定

2.5.1 复合物固体荧光性能的测定. 复合物的固体荧光光谱如图 5 所示, TPP-COOH、复合物 1 和 2 在 653 和 713 nm 处的荧光峰是卟啉的特征发射峰^[15]. TPP-COOH 与氧化锌复合后卟啉的发射峰位基本没有变化, 但荧光强度分别增大了 1.5(复合物 1)和 13.2 倍(复合物 2). 氧化锌的固体荧光发射如图 6 所示, 以氧化锌的最佳激发波长 325 nm 为激发波长, 得到氧化锌的最大荧光发射峰在 416 nm 处, 且荧光强度不大. 卟啉和氧化锌之间可能存在共振能量转移, 但我们认为这种能量传递不是本文中卟啉荧光增强的主要因素. 因为在 420 nm 激发波长下, 氧化锌发出的荧光强度会更小, 难以传递能量给卟啉引起卟啉较大的荧光增强, 所以复合物中氧化锌仅仅是卟啉的支撑物和稀释剂. 因此复合物的荧光增强原因可能有两个: 一个是与氧化锌的结合限制了 TPP-COOH 分子的旋转, 减少了非辐射激发态的失活, 提高了光致发光强度^[16]; 另一个是氧化锌的引入降低了 TPP-COOH 在聚集态时荧光减弱, 即降低了发生聚集诱导荧光淬灭的现象^[17].

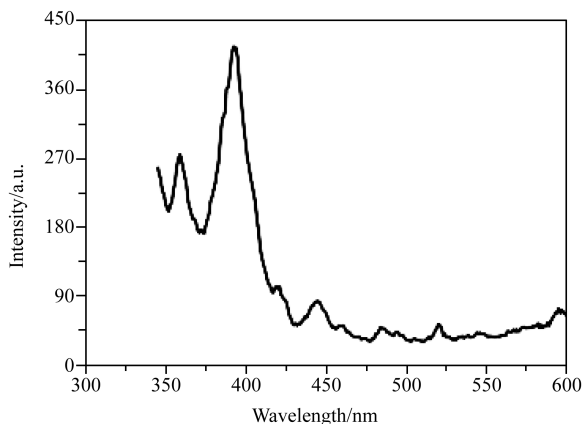


图 6 ZnO 的固体荧光发射图(激发波长 325 nm)

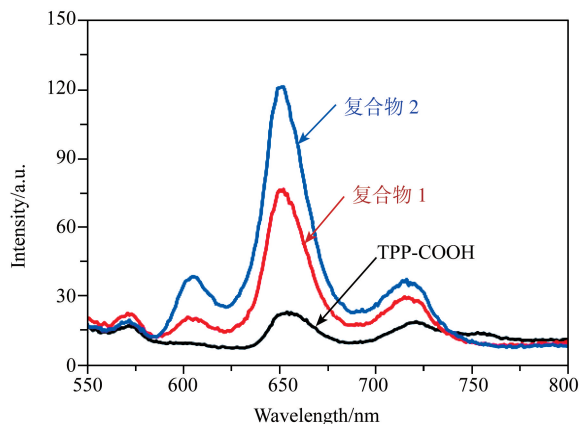


图 7 TPP-COOH 和复合物 1、2 膜的荧光发射图(激发波长 420 nm)

2.5.2 膜的荧光性能测定. 膜的荧光光谱如图 7 所示, 653、713 nm 处的卟啉特征发射峰位置基本没有变化, 恰好为植物生长所需要的红光范围^[18, 19]. 此外, 复合物 1 和 2 膜的荧光强度分别为 TPP-COOH 膜荧光强度的 3.3 和 5.3 倍.

3 结论

本文卟啉羧酸负载在氧化锌上作为红色转光材料: 1) 卟啉羧酸具有较强的红色荧光发射, 与氧化锌复合可以提高其荧光发射效率; 2) 羧酸基团可以增加转光剂与基底之间的化学键合基团, 增加转光剂与高分子膜材料之间的相容性. 实验结果表明: 卟啉羧酸以静电或氢键的形式结合到氧化锌表面. 得到复合材料在 653 nm 左右有较强的红光发射, 复合材料的聚乙烯醇膜的荧光发射峰位置没有变化, 该发射波长恰好与植物光合作用所需的红光区相吻合, 满足农用转光膜的要求.

参 考 文 献

- [1] Yang H. China's soil plan needs strong support [J]. *Nature*, 2016, 536: 375-378.
- [2] Zhao F, Ma Y, Zhu Y, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 750-759.
- [3] 蔡建亮. Cr³⁺ 激活的农用膜转光剂材料的制备及其发光性能[D]. 广州暨南大学, 2014.
- [4] 李承志, 廉世勋, 刘凤辉, 等. 农用红色光转换材料的合成及其发光性质[J]. *化学工程师*, 2006, 12: 16-18.
- [5] 罗桂林, 田林锋, 罗永清, 等. 农膜用转光剂 2,4,6-三(苄烯基)-1,3,5-均三嗪的合成[J]. *湖北农业科学*, 2016, 55(24): 6560-6562.
- [6] 于永江, 王永涛, 刘文静, 等. 均三嗪类转光剂的合成及性能[J]. *石河子大学学报*, 2018, 36(5): 529-533.
- [7] 杨鹏宇, 徐卫兵, 宋善寒, 等. 铈钇双稀土有机配合物转光剂的制备与性能[J]. 2019, 1: 30-34.
- [8] 李承志, 雷春华, 李其华. 新型稀土农用转光剂(Eu, Gd)(C₁₅H₁₁O₂)₃Phen 的合成及性质[J]. 2019, 3: 10-12.
- [9] 屠丹宇, 陈建香, 刘训高, 等. 荧光共价有机框架材料的研究进展[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 18(04): 343-349.
- [10] 付秀芳, 陈冠凡, 成奋明, 等. 5-(4-羟基-3-硝基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉结构高选择性苯硫酚荧光探针的研究 [J]. *合成化学*, 2018, 9: 678-683.

- [11] Zarubaev V V, Kris'ko T C, Kriukova E V, et al. Effect of albumin on the fluorescence quantum yield of porphyrin-based agents for fluorescent diagnostics [J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2017, 20: 137-143.
- [12] Cheng F, Wu X, Liu M, et al. A porphyrin-based near-infrared fluorescent sensor for sulfuration detection and its application in living cells [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 673-678.
- [13] Chen Y, Jiang H. Porphyrinic metal-organic framework catalyzed Heck-Reaction; fluorescence "turn-on" sensing of Cu(II) ion [J]. *Chemical Material*, 2016, 28: 6698-6704.
- [14] 孙勇疆, 王莉, 蒋学会, 等. 蓝光发光性能优异的氧化锌空心微球的制备及表征[J]. *无机材料学报*, 2013, 28: 184-188.
- [15] Aly S M B, Eita M, Khan J I, et al. Remarkable fluorescence enhancement versus complex formation of cationic porphyrins on the surface of ZnO nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 12154-12161.
- [16] Deng S, Chen T, Chien W L, et al. Aggregation enhanced emission in fluorophores containing pyridine and triphenylamine terminals: restricted molecular rotation and hydrogen-bond interaction [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2: 651-659.
- [17] Wang M, Zhang G, Zhang D, et al. Fluorescent biosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20: 1858-1867.
- [18] 苏艳, 张强, 王贝, 等. PVA基红光薄膜的制备及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 9: 77-83.
- [19] 龙家焕, 浦敏, 黄志午, 等. 光谱调控植物生长发育的研究进展[J]. *照明工程学报*, 2018, 29(4): 8-16.

Preparation and Light Conversion Properties of Zinc Oxide/Porphyrin Composites

ZHANG Yuan-hong¹ ZHANG Ze-han¹ LI Guo-dong¹ LI Ji-kun²

(1. School of Chemistry and Materials, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271000, China)

Abstract Zinc oxide/porphyrin composites were synthesized and characterized by XRD, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetry. The experimental results show that both the composites and their polyethylene glycol films have strong fluorescence emission in the red light range of 625-750 nm. Therefore, zinc oxide/porphyrin composites have potential application value in the field of agricultural light conversion film.

Key words zinc oxide; porphyrin; light conversion performance