

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG CHUYỂN HÓA ÁNH SÁNG POLYETYLEN CÓ CHỨA PHỨC CHẤT NHỊ NHÂN Eu, Y: (phen)₂Eu_{1-x}Y_x(NO₃)₃

Đến Tòa soạn 8-8-2006

LÊ BÁ THUẬN¹, ĐỖ NGỌC LIÊN¹, NGUYỄN ĐỨC VƯỢNG², NGUYỄN TRỌNG HÙNG¹,
LƯU XUÂN ĐÌNH¹

¹Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Quốc gia

²Trường Cao đẳng Sư phạm Quảng Bình

SUMMARY

Eu-coordination compounds doped PE plastic has ability to convert light from violet into red increasing photosynthesis of plants. In this work, bis(1,10-phenanthroline)Eu(III) nitrate complex is selected as a light converter for preparation of Eu doped PE plastic film. Bis(1,10-phenanthroline)Eu(III) nitrate complex was synthesized and characterized by various physical methods such as thermal analysis, IR spectroscopy, ¹H-NMR and ¹³C-NMR and mass spectrum. The Eu doped PE plastic film was prepared by dry mixing PE grains and powder of the complex. The optical properties of the film were characterized by absorption and emission spectra showed that the film converts light from violet into red range.

I - MỞ ĐẦU

Hiện nay, màng PE có tính chất chuyển hóa ánh sáng được dùng nhiều làm mái che nhà kính [1]. Các thử nghiệm nông nghiệp cho thấy màng chuyển hóa ánh sáng này đã kích thích tăng trưởng và tăng năng suất cây trồng từ 10 - 90%,... Mặt khác nó đảm bảo sản xuất sạch vì không đưa tác nhân hóa học hay sinh học vào quá trình sản xuất [2].

Ngoài ra, loại màng này đã được đưa vào ứng dụng trong nông nghiệp tại Việt Nam và cho thấy khả năng ứng dụng tốt. Vì vậy, màng chuyển hóa ánh sáng polyetylen có chứa phức chất (phen)₂Eu(NO₃)₃ đã được nghiên cứu chế tạo [3]. Để tăng khả năng ứng dụng của màng chúng tôi nghiên cứu chế tạo màng chuyển hóa ánh sáng có chứa phức chất nhị nhân Eu, Y trong công trình này.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Eu₂O₃ được điều chế từ quặng đất hiếm Yên Phú bằng phương pháp khử cột kẽm có độ tinh khiết 99,9% [3]. Dung dịch Eu³⁺ 0,2 M được điều chế bằng cách hoà tan 8,8 g Eu₂O₃ trong 150 ml axit HNO₃ 1N. 1,10-phenanthroline (Phen), cồn tuyệt đối, axeton là hóa chất PA, nhựa PE (nhập từ Thái Lan).

2. Phương pháp nghiên cứu

Thành phần và cấu trúc của phức được xác định bằng các phương pháp vật lý như: ghi phổ hồng ngoại đo trên máy FTIR Impact 410 Nicolet Mỹ; ghi phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR bằng máy AVANCE 500 hãng BRUKER Đức. Màng PE và phức chất được đo phổ huỳnh quang bằng máy: hệ quang học FL3-22 Mỹ.

Phân tích thành phần: C, H, N bằng máy Finnigan (Mỹ) và phân tích nhiệt bằng máy Shimadzu (Nhật Bản).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tổng hợp và xác định thành phần của phức

Việc tổng hợp phức với những tỷ lệ mol khác nhau giữa phối tử và Eu(III), kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu suất tổng hợp phức Eu(III), Y(III) với phối tử 1,10-phenanthroline ở các tỷ lệ mol giữa phối tử và Eu(III) khác nhau

No	1,10-phen., mM	Eu(III), mM	$\frac{\text{phen}}{\text{Eu(III)}}$	Hiệu suất, %
1	2	2 (10 ml)	1	47
2	4	2 (10 ml)	2	79
3	6	2 (10 ml)	3	36

Bảng 2: Thành phần và tính chất của phức Eu(III) với 1,10-phenanthroline (phen)

Hợp chất	T ^o ph, °C	$m_{\text{Eu}_2\text{O}_3}$		% H		% N	
		TT	PT	TT	PT	TT	PT
bis(phen)Eu(NO ₃) ₃	>300	0,611	0,651	2,3	2,3	14,3	15,1

HS: Hiệu suất tổng hợp phức; T^oph: Nhiệt độ phân huỷ phức; TT: Hàm lượng nguyên tố được tính toán; PT: Hàm lượng nguyên tố được phân tích.

Bảng 2 đưa ra kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố của các chất cho thấy phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm. Điều đó có thể khẳng định thêm phức hình thành là phức bis(phen)Eu(NO₃)₃.

2. Các phương pháp vật lý xác định cấu trúc của phức

a) Phổ hồng ngoại của bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Từ hình 1, phổ hồng ngoại của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ ở tần số dao động 1480 cm⁻¹ và 1537 cm⁻¹ là dao động của nhóm NO₂ không đối xứng. Ngoài ra trên phổ hồng ngoại có tần số dao động ở 1424 cm⁻¹ đây là dao động C=N, còn trên phổ phối tử (phen) dao động này có tần số 1419 cm⁻¹. Tần số dao động C-H thơm phối tử 3391 cm⁻¹ còn ở phổ phức 3427 cm⁻¹. Như vậy trên phổ hồng ngoại của phức

Bảng 1 cho thấy, với tỷ lệ Phen/Eu = 2:1 thì hiệu suất tổng hợp phức đạt giá trị cao nhất, kết quả phù hợp với số liệu công bố [1]. Như vậy phản ứng tạo phức theo đúng tỷ lệ mol của phối tử và Eu(III) có thể hình thành phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃.

Để góp phần khẳng định công thức của phức chất tổng hợp được chúng tôi phân tích thành phần khối lượng ion trung tâm và thành phần một vài nguyên tố của phối tử. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ có sự dịch chuyển các tần số dao động so với phổ phối tử, điều đó chỉ ra sự có mặt của các nhóm dao động đặc trưng của phenanthroline và NO₃⁻.

b) Phổ ¹H-NMR của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Trên phổ ¹H-NMR của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ có tính hiệu cộng hưởng của tất cả các nguyên tử hidro. Tính hiệu của các proton được chỉ ra ở bảng 3.

- Phổ ¹H-NMR ở vị trí 5, 6 chỉ có một pic thuần với cường độ mạnh (7,73) là vì H⁵ và H⁶ ở vị trí này không bị ảnh hưởng bởi sự tương tác của các proton khác.

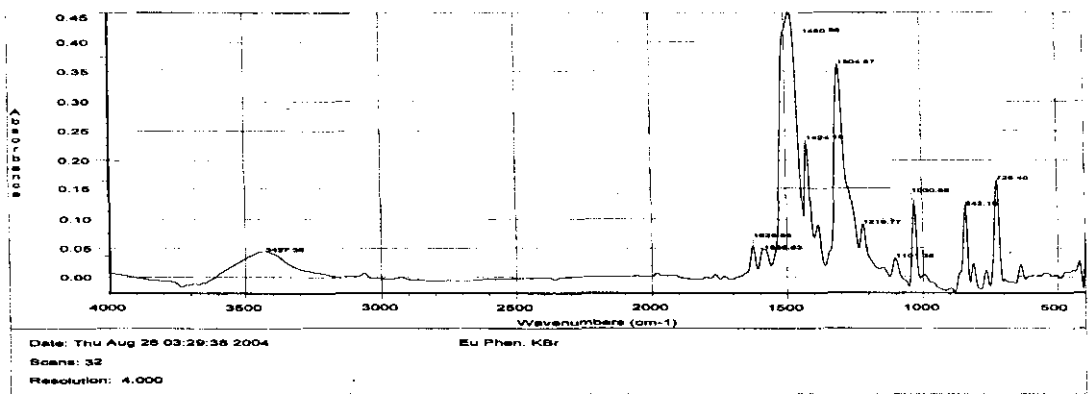
- Phổ ¹H-NMR ở vị trí 3 và 8 có bốn pic tách biệt nhau rõ rệt, cường độ của bốn pic này là như nhau. Proton H³ và H⁸ được bao quanh bởi

H², H⁹ và H⁴, H⁷. Đầu tiên, H³ và H⁸ sẽ chịu sự tương tác của proton H² và H⁹, kết quả tương tác này cho hai pic.

Kết quả giải phổ cho thấy rằng độ dịch chuyển hóa học σ của 1,10-phenanthrolin trong phức hoàn toàn khác với σ chuẩn của nó. Sự dịch chuyển electron từ các vị trí (2→1) và (9→10) dẫn đến sự giảm mạnh σ ở các vị trí này, điều đó chứng tỏ ion trung tâm Eu³⁺ đã tạo liên kết phối trí với nguyên tử N trong phối tử.

c) Phổ ¹³C-NMR của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Kết quả phân tích phổ ¹³C-NMR của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ (hình 2) cho thấy có tính hiệu cộng hưởng từ của tất cả các nguyên tử các bon trong phân tử. Tính hiệu cộng hưởng từ được thể hiện ở độ dịch chuyển hóa học của phức chất so với phenanthrolin chuẩn có sự dịch chuyển đáng kể. Sự dịch chuyển được liệt kê ở bảng 4.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Bảng 3: Độ dịch chuyển hóa học (δ , ppm) phổ ¹H - NMR của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Hợp chất	H ² , H ⁹	H ³ , H ⁸	H ⁴ , H ⁷	H ⁵ , H ⁶
C ₁₂ H ₈ N ₂ (1,10-phen)	9,18	7,61	8,24	7,76
bis(1,10-phen)Eu(NO ₃) ₃	8,83 - 8,84	7,81 - 7,83	8,5 - 8,52	7,73

Bảng 4: Độ dịch chuyển hóa học của cacbon (δ , ppm) phổ ¹³C-NMR của bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Hợp chất	C ² , C ⁹	C ³ , C ⁸	C ⁴ , C ⁷	C ⁵ , C ⁶	C ¹¹ , C ¹²	C ¹³ , C ¹⁴
C ₁₂ H ₈ N ₂ (1,10-phen)	150,17	122,98	135,9	126,4	146,05	129
bis(1,10-phen)Eu(NO ₃) ₃	148,36	130,84	137,89	127,00	143,39	128,74

Qua việc phân tích phổ ¹³C-NMR cho thấy, pic thuộc nguyên tử cacbon ở các vị trí 2 và 9; 11 và 12 xung quanh nguyên tử N của phối tử 1,10-phenanthrolin trong phức có độ dịch chuyển hóa học so với σ chuẩn của phen, tức là mật độ electron ở các vị trí trên giảm. Điều này chứng tỏ ion trung tâm Eu³⁺ tạo liên kết phối trí với nguyên tử N trong phối tử.

3. Tính chất quang học của phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Để xác định độ phát quang của phức chất, chúng tôi dùng phương pháp phổ huỳnh quang để đo cường độ phát quang của phức. Kết quả chỉ ra ở hình 3 phức chất hấp thụ hoàn toàn ánh sáng có bước sóng từ 200 nm trở lên và phát quang ở bước sóng 590 - 630 nm với cường độ

tương đối lớn gần bằng $1,85 \cdot 10^7$ (giá trị tương đối).

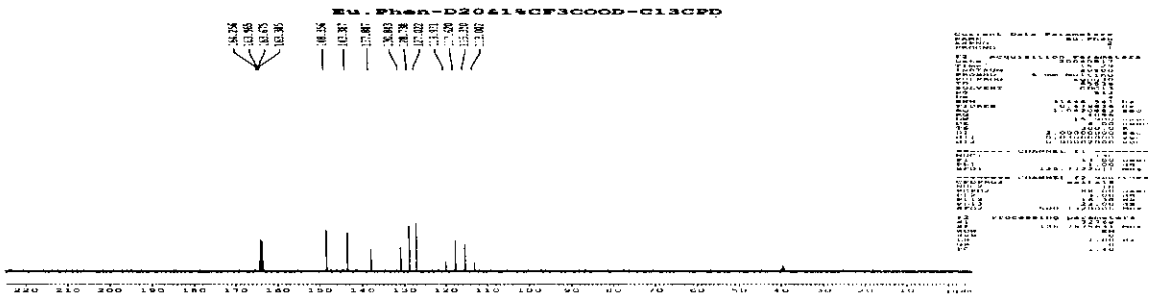
4. Chế tạo màng PE có chất phụ gia chuyển hóa ánh sáng $(\text{Phen})_2\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Công nghệ đơn giản nhất để sản xuất màng PE chuyển hóa ánh sáng này là trộn khô phức chất chuyển hóa ánh sáng với PE, sau đó kéo màng bằng phương pháp thổi. Chúng tôi chế tạo

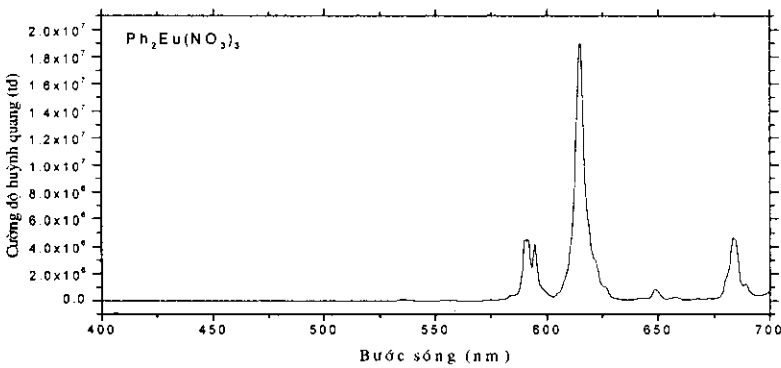
màng với hai trường hợp thử nghiệm sau (dùng phương pháp thổi):

- Cán màng PE chứa 0,1% phức $\text{bis}(1,10\text{phen})\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$
- Cán màng PE chứa 0,05% phức $\text{bis}(1,10\text{phen})\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$

Sản phẩm thu được là màng có độ dày là 0,1mm, khối lượng của màng mỗi loại là 2 kg.



Hình 2: Phổ ^{13}C -NMR của phức $\text{bis}(1,10\text{-phen})\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$



Hình 3: Phổ huỳnh quang của phức chất $\text{bis}(1,10\text{-phen})\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

a) Tính chất quang học của màng chuyển hóa

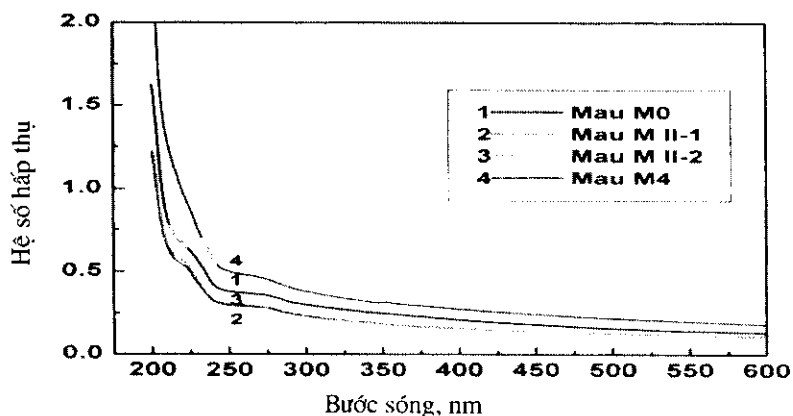
Để xác định độ chuyển hóa ánh sáng của màng chúng tôi dùng phương pháp phổ hấp thụ và huỳnh quang của màng, nguyên tắc đo như sau: màng PE có chất chuyển hóa ánh sáng được gia công có đường kính 22 mm, độ dày của màng là 0,1 mm. Cường độ phát quang của mẫu được ghi là I . Khi đó cường độ phát quang chính xác của màng (I_M) được tính là $I_M = I - I_N$ (trong đó I_N là cường độ phát quang của phông nền). Thời gian đo cường độ phát quang không quá 30 giây.

Từ hình 4 phổ hấp thụ của các màng PE chứa và không chứa phức chất $\text{bis}(1,10\text{-phen})\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ cho thấy từ 300 nm trở đi thì các màng hấp thụ hoàn toàn, điều đó cho thấy bước sóng kích hoạt đối với ion Eu^{3+} là 360 nm. Tại bước sóng này, màng phát quang với cường độ lớn. Hình 5 phổ phát huỳnh quang của màng PE chứa phức chất $\text{bis}(1,10\text{-phen})\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ cho thấy khi chùm ánh sáng có bước sóng 360nm đi qua các màng sau đó ghi sự phát huỳnh quang và kết quả thu được cực đại phát quang tại bước sóng 620 nm của màng M22, M21 và cực đại

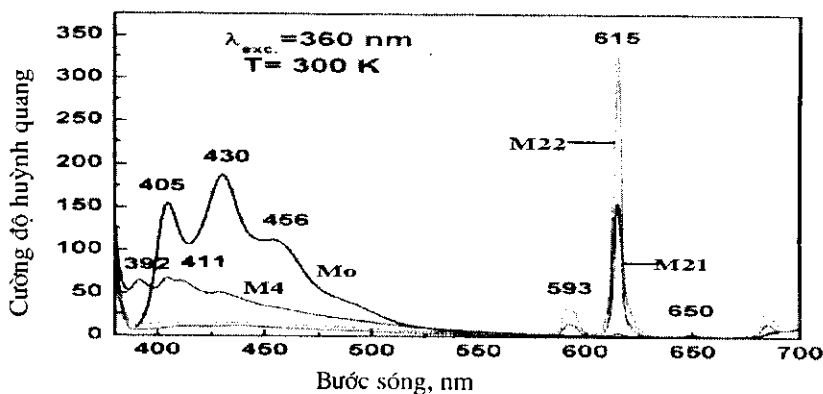
phát quang nhỏ của màng M4 màng chuẩn, màng trắng Mo thì không thấy xuất hiện pic. Như vậy khi có một chùm sáng có bước sóng ở vùng tử ngoại đi qua màng chuyển hóa ánh sáng thì ánh sáng này được chuyển hóa thành ánh sáng có bước sóng 620 nm.

b) Cường độ chuyển hóa ánh sáng của màng PE chứa phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Dựa trên Phổ phát huỳnh quang của màng PE chứa phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃. Chúng tôi xác định cường độ phát quang của màng tại bước sóng 620 nm của các mẫu M4, M21 và M22 là 15, 153 và 325 t.đ (t.đ: tương đối), tương ứng. Cường độ phát quang trong màng tỷ lệ với hàm lượng phức Phen-Eu có ở trong màng (hình 5).



Hình 4: Phổ hấp thụ của các màng PE có và không có phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃



Mo mẫu trắng không chứa phức Phen-Eu
M21 màng chứa phức Phen-Eu 0,05%

M22 màng chứa phức Phen-Eu 0,1%
M4 màng chuẩn do Nga chế tạo

Hình 5: Phổ huỳnh quang của các màng PE có và không có phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃

Qua việc phân tích hai phổ phát huỳnh quang và phổ hấp thụ cho thấy màng PE chứa chất chuyển hóa ánh sáng hấp thụ gần như hoàn toàn ánh sáng từ bước sóng 200 nm trở lên và phát xạ ra vùng bước sóng 600 - 630 nm. Như vậy, màng chuyển hóa ánh sáng này có thể được coi như một kính lọc chuyển hóa bức xạ tử ngoại thành bức xạ đỏ có ích cho cây trồng.

IV - KẾT LUẬN

Qua việc nghiên cứu phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ và đánh giá về màng chuyển hóa ánh sáng chúng tôi có một số kết luận sau.

1. Chúng tôi đã nghiên cứu các điều kiện tổng hợp phức chất bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ như

về tỷ lệ mol tạo phức của các phối tử và thấy tại tỷ lệ mol là phen/Eu = 2/1 cho kết quả tốt nhất.

2. Đã xác định cấu trúc của phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ bằng các phương pháp vật lý hiện đại như phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR, ¹³C-NMR, phổ hồng ngoại. Từ các phổ này cho thấy phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ có thể là phức bất diện công thức phân tử là (1,10-phen)₂Eu(NO₃)₃.

3. Đã sản xuất màng chuyển hóa ánh sáng chứa phức bis(1,10-phen)Eu(NO₃)₃ với các nồng độ phức trong màng là 0,05% và 0,1%, đã đánh giá tính chuyển hóa ánh sáng của màng bằng phổ phát huỳnh quang và hấp thụ. Kết quả cho thấy, màng hấp thụ gần như hoàn toàn vùng ánh sáng từ 200 nm trở lên và phát ra bức xạ ở vùng 600 - 630 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. C. Райда, А. С. Минич, Е. О. Кобаль, В. А. Терентьеб, Э. А. Майер. Хим. Пром., No 10 (С. 56 - 58) (1999).
2. B. C. Райда, А. С. Минич, А. П. Баталов, Р. А. Майер. Пласт. Массы, No. 6 (С. 59-60) (1992).
3. Le Ba Thuan, Pham Quang Trung et al. Joon Soo Kim, Jin Young Lee. Proceedings of the 1st Vietnam-Korea Symposium on Rare Earths Development and Applications, Hanoi, June 8-9, 2004.
4. Hoo-in Lee, Hyung-kyu Park, Jin-Young Lee, Joon-Soo Kim. Proceedings of the 1st Vietnam-Korea Symposium on Rare Earths Development and Applications, Hanoi, June 8-9, 2004.
5. S. J. Preston, A. C. du Preez. J. Chem. Tech. Biotechnol. 65, P. 93 - 101 (1996).
6. L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris. J. Am. Chem. Soc. Vol. 86, No. 23, P. 5117 - 5125 (1964).