

以 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 为荧光探针的温敏漆的制备及性能表征

陆思宇¹ 刘旭日^{1,2} 毕冠¹ 王耀楷¹ 田皓天¹ 孙晶^{*,1}

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

(² 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488)

摘要: 利用氯化铕(EuCl_3)、二苯甲酰甲烷(DBM)和联吡啶(Bipy)为原料合成了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子, 并将探针分子掺入到甲基丙烯酸甲酯(MMA)中, 在过氧化苯甲酰(BPO)引发剂的作用下聚合, 获得温敏漆 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ 。采用红外光谱仪、紫外吸收光谱仪、扫描电子显微镜和荧光光谱仪对探针分子的结构、形貌、发光性能和温敏漆的温度猝灭性能进行了表征。红外及紫外吸收光谱分析发现稀土离子 Eu^{3+} 与配体配位成键, 成功合成 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子; 扫描电镜及能谱分析表明 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子呈碎片状, 大小约为 150 nm, 且主要由 C、N、O 和 Eu 四种元素组成; 荧光光谱表明, 在 367 nm 激发下, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子的最佳发射波长位于 612 nm, 且第二配体 Bipy 对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的荧光发射具有增益作用。在不同温度下测试温敏漆的荧光发射特性, 发现温敏漆 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ 在 40~90 °C 温度区间内具有良好的荧光温度猝灭特性, 测温灵敏度最高的温度区间位于 40~60 °C。

关键词: 温敏漆; 探针分子; 温度猝灭

中图分类号: O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)04-0683-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.083

Preparation and Properties of Temperature Sensitive Paint Based on $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ as Fluorescence Probe

LU Si-Yu¹ LIU Xu-Ri^{1,2} BI Guan¹ WANG Yao-Kai¹ TIAN Hao-Tian¹ SUN Jing^{*,1}

(¹College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University
of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

Abstract: Probe $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ was prepared by europium oxide (Eu_2O_3), dibenzoylmethane (DBM) and 2-2'-dipyridyl(Bipy). The temperature sensitive paint (TSP) was compounded by the polymerization of the probe molecule, methyl methacrylate (MMA) and the initiator of benzoyl peroxide (BPO). The structure, morphology, luminescence property of probe molecule and the temperature quenching property of the temperature sensitive paint (TSP) was characterized by infrared spectrometer, UV-Vis spectrometer, scanning electron microscopy and fluorescence spectrometer. The results of infrared and UV absorption spectrum analysis showed that the rare earth ion Eu^{3+} coordinates to ligands and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ probe molecule was successfully synthesized. Scanning electron microscopy spectrum and energy spectrum analysis showed that $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ probe molecule is fragmented, and the size is about 150 nm, which is mainly composed of four elements, C, N, O and Eu. The fluorescence spectra showed that the optimum emission wavelength is 612 nm under 367 nm excitation, and Bipy as second ligand has a gain effect on $\text{Eu}(\text{DBM})_3$. Temperature sensitive paint fluorescence emission characteristics test under different temperature conditions, found that the temperature sensitive paint $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ has good characteristics

of fluorescence quenching of temperature in 40~90 °C, and the temperature range of the highest temperature sensitivity at 40~60 °C.

Keywords: temperature sensitive paint; probe molecule; temperature quenching

温敏漆测温技术是基于荧光温度猝灭机理,以发光探针为光学传感器,测量物体表面温度变化的技术^[1]。该技术是一种非接触式、全方位测温技术,具有测温灵敏度高、测量误差小、使用方便等特点。该技术可对复杂的气体力学模型表面的温度进行测量,在飞行工具周围复杂流动的实验气体力学研究中是不可替代的工具^[2-4]。温敏漆由探针分子和基质两部分构成,探针分子要具有荧光温度猝灭特性,选择不透过氧的聚合物作为基质^[5]。探针分子作为温敏漆的核心,多由稀土配合物组成,其荧光特性及温敏性是研究温敏漆的关键。

稀土离子具有特殊的 4f 电子结构,与一些有机配体配位后形成的配合物具有良好的荧光发射性能,在发光领域有着广泛的应用^[6],另外,含有共轭体系的有机化合物作为配体可有效的将吸收的能量传递给中心离子^[7-8],使其荧光强度增强。本文以 Eu(DBM)₃Bipy 作为温敏漆的探针分子,研究温敏漆 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 的荧光温度猝灭性能及测温灵敏度。

1 实验部分

1.1 Eu(DBM)₃Bipy 探针分子及温敏漆的制备

称取 0.176 g 氧化铕 Eu₂O₃,溶于浓 HCl 中后水浴蒸发并结晶,即获得 EuCl₃·6H₂O 结晶,将结晶物溶于无水乙醇中,配制成 EuCl₃ 乙醇溶液。按 $n_{\text{Eu}}:n_{\text{DBM}}=1:3$ 的比例称取二苯甲酰甲烷(DBM),将 DBM 溶于无水乙醇中。取 EuCl₃ 乙醇溶液置于三口烧瓶中,逐滴加入 DBM 后用浓氨水调节 pH=7,加热至沸回流搅拌 3 h,将反应产生的沉淀与反应液在室温下放置 24 h,减压抽滤,用无水乙醇洗涤沉淀,置于 80 °C 干燥箱内干燥,获得 Eu(DBM)₃ 配合物。

按 $n_{\text{Eu}}:n_{\text{DBM}}:n_{\text{Bipy}}=1:3:1$ 的比例称取二苯甲酰甲烷(DBM)和联吡啶(Bipy),分别将 DBM 和 Bipy 溶于无水乙醇中。取 EuCl₃ 乙醇溶液置于三口烧瓶中,逐滴加入 DBM 后用浓氨水调节 pH 值为 7,加热至沸回流搅拌 0.5 h 后,再加入 Bipy 后调 pH=7,继续加热回流 3 h,将沉淀连同反应液在室温下放置 24 h,减压抽滤,用无水乙醇洗涤沉淀,置于 80 °C 干燥箱内

干燥,获得 Eu(DBM)₃Bipy 探针分子。元素分析按 C₅₅H₄₄N₂EuO₆ 计算值(%):C 67.35, H 4.52, N 2.86。实验值(%):C 66.78, H 4.33, N 2.77。实验值基本符合 Eu(DBM)₃Bipy(DBM:C₁₅H₁₂O₂; Bipy:C₁₀H₈N₂)中 C、H 和 N 理论的比值。

取一定量的 Eu(DBM)₃Bipy 探针分子,与甲基丙烯酸甲酯及引发剂混合后加热进行预聚,当体系有一定粘度后灌模成形,然后将模具转移至恒温干燥箱,90 °C 恒温 8 h 聚合,获得温敏漆样品。

1.2 表征方法

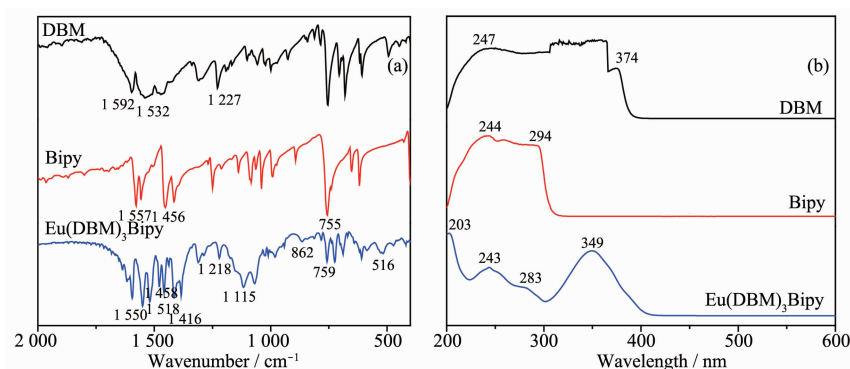
采用美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法(分辨率为 4 cm⁻¹),测量范围 400~4 000 cm⁻¹ 来测量分析探针分子结构。采用日本岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计测量分析探针、配体的紫外吸收波段。采用日本电子的 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜进行观察探针分子的微观形貌,用该扫描电子显微镜的附件 EDS 进行能谱分析。采用意大利 Carlo Erba 公司 MOD1106 型元素分析仪进行探针分子元素分析。采用日本日立公司 F-7000 型荧光光谱仪测定分析样品的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 红外及紫外吸收光谱分析

图 1(a,b)分别为 Eu(DBM)₃Bipy 探针分子及配体 Bipy 和 DBM 的红外光谱和紫外吸收光谱图。由图 1a 中 DBM 和 Eu(DBM)₃Bipy 的红外光谱可以看出,配体 DBM 中烯醇式的 C=O 在 1 592 和 1 532 cm⁻¹ 处的吸收峰,形成配合物后分别红移到 1 550 和 1 518 cm⁻¹ 处,分别红移了 42 和 14 cm⁻¹。出现上述结果的原因可能是配体 DBM 中的 2 个氧原子与 Eu³⁺ 配位后,配体上的电子云向 Eu³⁺ 偏移^[9],使得 C=O 键力常数减小,所以吸收峰红移。而在 Eu(DBM)₃Bipy 的红外光谱中,516 cm⁻¹ 处出现的吸收峰是 Eu-O 键伸缩振动峰,进一步证实 Eu³⁺ 和配体 DBM 中的 2 个氧原子发生配位,并形成六元环。

对比分析 Bipy 和 Eu(DBM)₃Bipy 的红外光谱,发现 Eu(DBM)₃Bipy 的红外光谱中 1 115 cm⁻¹ 处是

图1 DBM、Bipy 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 的红外光谱(a)和紫外吸收光谱(b)Fig.1 FTIR spectra (a) and ultraviolet absorption spectra (b) of DBM, Bipy and $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$

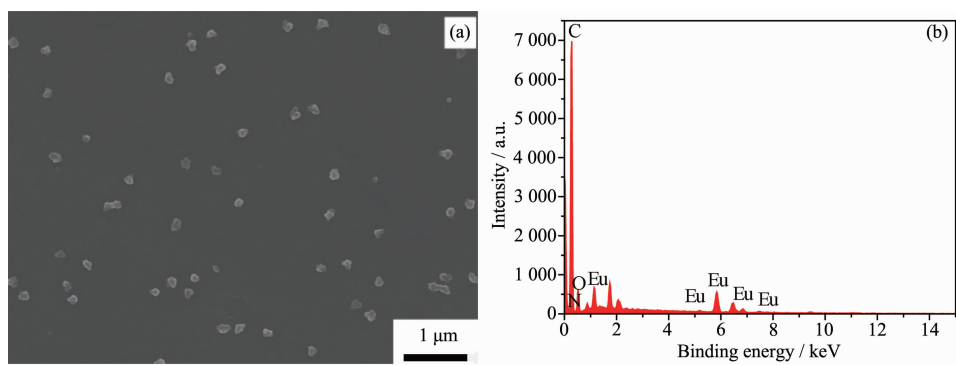
Eu^{3+} 和 Bipy 形成配位键的吸收谱带,而 759 cm^{-1} 处的强吸收峰是 Bipy 的特征吸收谱,说明在配合物中含有联吡啶,并且结构没有被破坏,可以推测 Bipy 参与配位,并且 Eu^{3+} 与配体 Bipy 通过双氮配位形成六元环结构^[10]。

从图 1b 可以看出 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子在 $200\sim 600\text{ nm}$ 之间有 4 个吸收峰,分别位于 203, 243, 283 和 349 nm,其中 349 nm 处的吸收峰为 DBM 的特征吸收峰,243 和 283 nm 处为 bipy 的特

征吸收峰,结合红外、元素分析结果,说明配体与 $\text{Eu}(\text{III})$ 形成了配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 。

2.2 扫描电镜和能谱分析

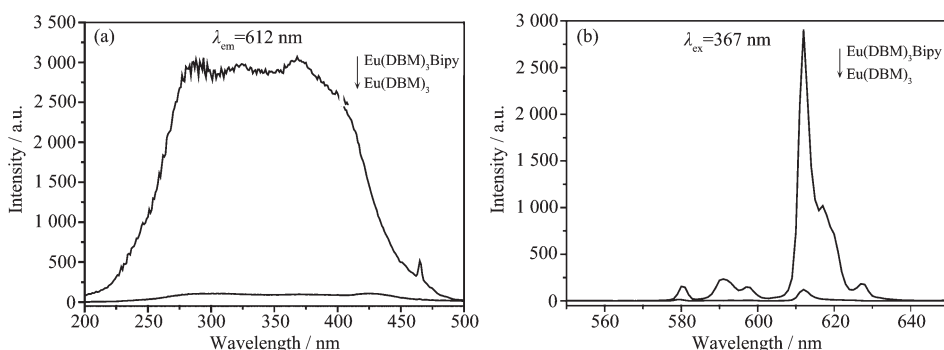
图 2(a,b)分别为 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子的扫描电镜照片和能谱图。从图 2a 中可以看到 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子的形状呈不规则的碎片状,大小约为 150 nm。由能谱图(图 2b)可以看出探针分子中含有 C、N、O 和 Eu 四种元素。

图2 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子的扫描电镜照片(a)和能谱图(b)Fig.2 SEM image of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ probe molecule (a); EDS spectra of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ (b)

2.3 荧光光谱分析

图 3(a,b)分别为 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 探针分子和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 配合物的激发光谱和发射光谱图。由图 3a 可以看出,当监测波长为 612 nm 时, $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 在 $275\sim 390\text{ nm}$ 均呈现宽的激发带,归属于 DBM 的 $\text{C}=\text{O}$ $\pi-\pi$ 跃迁。但 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的激发带强度明显低于 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$,最强激发峰位于 367 nm。图 3b 为 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的荧光发射谱,激发波长为 367 nm。从图中可以看出, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的荧光发射峰位基本相同,但 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 的荧光发射明显弱于 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$

Bipy,说明第二配体 Bipy 有助于配合物的荧光发射,这主要是由于 Bipy 刚性和共轭性大,能级匹配好,使得能量传递效率提高,从而使配合物的荧光强度增强^[6]。图 3b 中 580 nm 处的弱发射峰为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 能级跃迁产生,591 nm 处的弱发射峰是 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 能级跃迁产生的,均属磁偶极跃迁^[11]。而 615 nm 处的强发射峰,属于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 能级跃迁,为电偶极跃迁。由于 615 nm 的处的峰最强,可知 Eu^{3+} 不处于 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Bipy}$ 反演中心,这有利于获得高亮度的红色特征荧光发射,并且单色性好。其发光机理^[12]为:配体吸收激发光能量,发生 $\pi-$

图 3 Eu(DBM)₃Bipy 和 Eu(DBM)₃ 的激发光谱(a)和发射光谱(b)Fig.3 Excited spectra (a) and emission spectra (b) of Eu(DBM)₃Bipy and Eu(DBM)₃

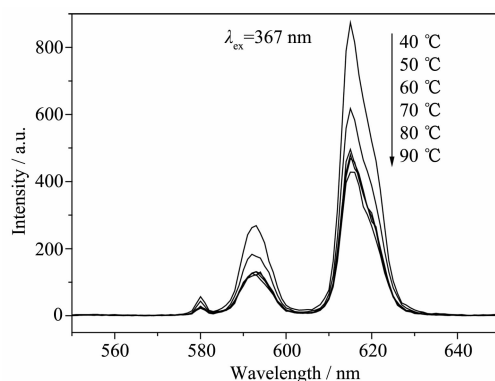
π 吸收,即配体经过单重态到单重激发态(S-S 电子跃迁),单重激发态的寿命很短,很快经过系间窜跃到三重激发态 T_1 ,从 T_1 向稀土离子的振动能级进行能量传递,稀土离子从高振动能级辐射跃迁至低振动能级即发射荧光。

2.4 Eu(DBM)₃bipy/PMMA 的荧光光谱及温度猝灭性能分析

图 4 是不同温度下 Eu (DBM)₃Bipy/PMMA 的荧光光谱图,测温区间为 40~90 °C。表 1 为其荧光数据。由图 4 和表 1 可知,温敏漆 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 在不同温度下荧光光谱基本相同,最强的荧光发射峰均位于 612 nm,而其荧光发射强度却随着温度的升高而减弱,说明该温敏漆有良好的温度猝灭特性。温敏漆的光物理原理^[13]可近似由公式(1)表示:

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = \frac{E_{\text{nr}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (1)$$

式中, E_{nr} 为非激发过程的活化能, R 为摩尔气体常数, T_{ref} 为热力学参考温度。由公式(1)可知,温度(T)越高,发光强度(I)越小。这是因为随着温度升高,激发态分子碰撞频率增加,由于碰撞过程的相互作用,激发态分子去活化,从而以不发光过程返回到基态,所以随温度升高,分子的光量子效率减少,发

图 4 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 在不同温度下的荧光发射光谱Fig.4 Fluorescence emission spectra of Eu(DBM)₃Bipy/PMMA at different temperatures

射的荧光强度降低。因此,通过对荧光强度的记录和分析,可得到被测物体表面的温度分布。

为了更直观清晰地呈现荧光强度和温度的关系,对公式(1)进行恒等变形,具体过程如下:

$$\frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = e^{\frac{E_{\text{nr}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \quad (2)$$

$$\frac{I(T)}{I(T_{\text{ref}})} = \frac{e^{\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T}}}{e^{\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}} \quad (3)$$

表 1 不同温度下 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 的荧光数据(λ_{em} =612 nm)Table 1 Fluorescence data of Eu(DBM)₃Bipy/PMMA at different temperatures (λ_{em} =612 nm)

Temperature / °C	Luminescent intensity / a.u.	$e^{1/T}$
40	873.9	1.003 2
50	617.6	1.003 1
60	495.9	1.003 0
70	480.3	1.002 9
80	469	1.002 8
90	428.4	1.002 7

$$I(T)=\frac{I(T_{\text{ref}})}{\frac{E_{\text{ref}}}{R}\frac{1}{T_{\text{ref}}}}\left(e^{\frac{E_{\text{ref}}}{RT_{\text{ref}}}}\right)^{\frac{E_{\text{ref}}}{R}} \tag{4}$$

令 $A=\frac{I(T_{\text{ref}})}{\left(\frac{E_{\text{ref}}}{RT_{\text{ref}}}\right)^{\frac{E_{\text{ref}}}{R}}}$, $B=\frac{E_{\text{ref}}}{R}$ 。A、B 为常数。I(T)与 $e^{1/T}$ 呈

幂函数关系,即:

$$I(T)=A\left(e^{1/T}\right)^B \tag{5}$$

由表 1 数据可描绘出温敏漆荧光强度与温度的关系图(图 5),并拟合出 A、B 的具体数值,得到公式(6)。利用公式(6),若测得了物体表面的荧光强度就可以获得该温度区间内物体表面的温度及分布情况。

$$I(T)=13.01\left(e^{1/T}\right)^{1\,267.2} \tag{6}$$

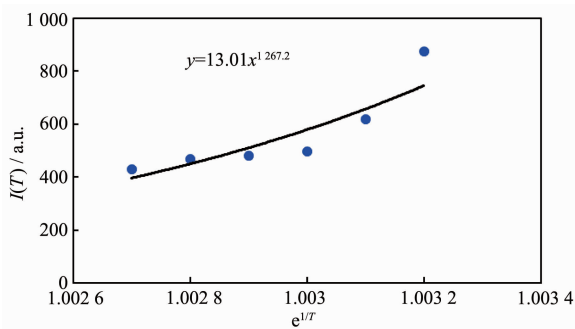


图 5 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 温敏漆荧光发射强度与温度的关系图

Fig.5 Relationship between fluorescence emission intensity of Eu(DBM)₃Bipy/PMMA and temperature

温敏漆的荧光强度变化率及测温灵敏度可由公式(7)和(8)计算^[14],结果如表 2 所示。

$$\text{Change rate}=\frac{I_1-I_2}{I_1}\times 100\% \tag{7}$$

$$\text{Sensitivity}=\frac{\ln I_1-\ln I_2}{\Delta T} \tag{8}$$

表 2 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 荧光强度变化率和测温灵敏度

Table 2 Change rate of fluorescence intensity and temperature sensitivity of Eu(DBM)₃Bipy/PMMA

Temperature range / °C	Change rate / %	Sensitivity / °C ⁻¹
40~50	29.32	0.034 7
50~60	19.71	0.021 9
60~70	3.02	0.003 2
70~80	2.35	0.002 4
80~90	8.66	0.009 1

由表 2 可以看出,Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 在 40~90 °C 温度区间内具有良好的荧光温度猝灭特性,测温灵敏度最高的温度区间位于 40~60 °C,说明温敏漆的温度猝灭性能具有对温度区间的选择性。

表 3 是 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 温敏漆在不同温度下的重复性实验数据,每个样品分别做了 3 次重复实验。从表 3 中可以看出,3 次实验的重复性较好,并且每次实验都呈现一定的荧光温度猝灭性能,但是温敏漆的稳定性还需加强,这也是我们后续工作有待探索的问题。

表 3 温敏漆在不同温度下的重复性实验数据

Table 3 Repetitive experimental data at different temperatures for the TSP

Repeat times	Fluorescence intensity at different temperatures / a.u.					
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
1	862.9	650.5	498.1	482.8	470.8	433.8
2	843.3	647.8	493.4	477.4	470.7	421.8
3	856.6	640.9	488.6	472.1	466.6	421.5

3 结 论

以 Eu(DBM)₃Bipy 为探针分子,PMMA 为基质,制备了 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 温敏漆,并对其进行了表征。元素分析、红外及紫外吸收光谱分析的结果表明,成功合成了 Eu(DBM)₃Bipy 探针分子。扫描电镜和能谱分析表明,Eu(DBM)₃Bipy 探针分子呈碎片状,大小约为 150 nm,且由 C、N、O 和 Eu 四种元素组成;荧光光谱表明,第二配体 Bipy 对 Eu(DBM)₃ 的

荧光发射具有增益作用。不同温度下温敏漆的荧光发射光谱表明,温敏漆 Eu(DBM)₃Bipy/PMMA 在 40~90 °C 温度区间内具有良好的荧光温度猝灭特性,测温灵敏度最高的温度区间位于 40~60 °C,说明温敏漆的温度猝灭性能具有对温度区间的选择性。

参考文献:

[1] Kurits I, Lewis M J. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 2009,23

- (2):256-266
- [2] Li Y, LI Z M. *Procedia Eng.*, **2015**,**99**:1152-1157
- [3] Ozawa H, Laurence S J, Schramm J M, et al. *Exp. Fluids*, **2015**,**56**:1853(13 pages)
- [4] Liu T, Campbell B T, Sullivan J P. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **1995**,**10**(1):101-112
- [5] Wang Z D, Qu X Z, Jin B Q, et al. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2015**,**33**(10):1351-1358
- [6] ZHANG Min(张敏), SUN Jing(孙晶), LIU Hui-Min(刘慧敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(3): 421-426
- [7] LIU Yan-Zhu(刘艳珠), YI Chun(易春), HUANG Li-Qun(黄丽群), et al. *Journal of Nanchang University: Natural Science* (南昌大学学报:理科版), **2006**,**30**(4):360-364
- [8] DU Chen-Xia(杜晨霞), WANG Zhi-Qiang(王志强), XIN Qi(辛琦), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**,**62**(22): 2265-2269
- [9] CHEN Zhong-Yu(陈中玉), WANG Ai-Xiang(王爱香), LI Li(李莉), et al. *Journal of Northwest Normal University: Natural Science*(西北师范大学学报:自然科学版), **2009**,**45**(1):78-82
- [10] SONG Ya-Jiao(宋亚娇), SUN Jing(孙晶), ZHU Pheng(朱鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(6): 1171-1175
- [11] LI Le-Le(李乐乐), SU Hai-Quan(苏海全), QIN Jian-Fang(秦建芳). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报), **2006**,**24**(2):241-243
- [12] SUN Jing(孙晶), JIN Guang-Yong(金光勇), LI Chang-Li(李昌立), et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报), **2011**,**25**(2):361-364
- [13] Huang C, Gregory J W, Sullivan J P. *J. Visualization*, **2007**, **10**(3):281-288
- [14] SUN Meng-Ting(孙梦婷), LU Si-Yu(陆思宇), SUN Jing(孙晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33** (7):1217-1222