

稀土(Gd^{3+} , La^{3+})对 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$ 荧光及温敏特性的影响

唐娟 孙晶* 周晨 赵莹 郭欣 尹雨婷

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林省光学材料与化学科技创新中心,
中俄光学材料与化学联合实验室, 长春 130022)

摘要: 以稀土氧化物(Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3)、对甲氧基苯甲酸($p\text{-MOBA}$)、菲咯啉($phen$)为原料制备了不同稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})掺杂的 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen$ 探针分子。将所合成的探针分子与甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合, 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂引发聚合, 制得不同稀土(Gd^{3+} , La^{3+})掺杂的 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$ 温敏漆样品。利用扫描电镜、紫外-可见吸收光谱、红外光谱和荧光光谱对探针分子的形貌、结构、发光性能及温敏漆的荧光温度猝灭特性进行表征。红外光谱、紫外可见吸收光谱及扫描电镜能谱分析表明, Eu^{3+} 与配体 $p\text{-MOBA}$ 、 $phen$ 成功配位, 且掺入的稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})未改变 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen$ 结构, 说明掺入的稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})部分取代了 Eu^{3+} 。荧光光谱表明, 稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})的掺入对 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen$ 的发光均具有增益作用, 并且相应的温敏漆在 50~100 °C 温度范围内都具有良好的荧光温度猝灭特性。而且相比于钪掺杂的 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$, 钕掺杂的 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$ 具有更强的荧光发射和更高的测温灵敏度。可见, 不同的稀土(Gd^{3+} , La^{3+})对 $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$ 的荧光及温敏特性影响是不同的。

关键词: 稀土; 温敏漆; 探针分子; 荧光; 温度猝灭

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)08-1485-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.145

Effects of Rare Earths (Gd^{3+} , La^{3+}) on Fluorescence and Temperature Sensitivity of $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$

TANG Juan SUN Jing* ZHOU Chen ZHAO Ying GUO Xin YIN Yu-Ting

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Jilin Province Optical Materials and Chemical Technology Innovation Center, Joint Sino-Russian
Laboratory of Optical Materials and Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: The different rare earth (Gd^{3+} , La^{3+}) doped $Eu(p\text{-MOBA})_3phen$ probe molecules were prepared by using rare earth oxides (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3), p -methoxybenzoic acid ($p\text{-MOBA}$) and phenanthroline ($phen$). The different rare earth (Gd^{3+} , La^{3+}) doped $Eu(p\text{-MOBA})_3phen/PMMA$ temperature sensitive paints (TSPs) were fabricated by mixing the probe molecules with methyl methacrylate (MMA) and initiating polymerization with benzoyl peroxide (BPO). The morphology, structure, luminescence properties of the probe molecules, and the fluorescence temperature quenching property of the TSPs were characterized by scanning electron microscopy, UV-Vis absorption spectra, infrared spectrometer and fluorescence spectra. The infrared spectrum, UV-Vis absorption spectra and scanning electron microscopy spectra show that Eu^{3+} was successfully coordinated with the ligands $p\text{-MOBA}$ and $phen$, and the structure of $Eu(p\text{-MOBA})_3phen$ was not changed when doped with rare earth ions (Gd^{3+} , La^{3+}), indicating that the doping of rare earth ions (Gd^{3+} , La^{3+}) partially replaced Eu^{3+} . The fluorescence spectrum shows that the addition of

收稿日期: 2020-04-07。收修改稿日期: 2020-04-22。

吉林省教育厅项目(No.JJKH20190540KJ)资助。

*通信联系人。E-mail: sj-cust@126.com

rare earth ions (Gd^{3+} , La^{3+}) have a gain effect on the luminescence of $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$, and the corresponding TSPs have good fluorescence temperature quenching property in the temperature range of 50~100 °C. Compared with La^{3+} doped $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$, Gd^{3+} doped $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ has stronger fluorescence emission and higher temperature sensitivity. It can be seen that different rare earths (Gd^{3+} , La^{3+}) have different effects on the fluorescence and temperature sensitivity properties of $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$.

Keywords: rare earth; temperature sensitive paint; probe molecule; fluorescence; temperature quenching

0 引言

精确的温度场测试对于衡量复杂的固体场及高速运动物体(如导弹、飞机、高铁、汽车等)的风阻特性具有重要意义。在风洞实验中,若通过温度传感器布点的方法进行迎面温度场的测试,则无法实现连续、全方位、精确的温度测量。温敏漆测温技术是一种基于荧光温度猝灭机理^[1-4],以发光探针分子作为光学传感器,在风洞实验中测量物体表面温度分布的技术。该技术是一种非接触式、连续、全方位的温度测量技术^[5-6],尤其在飞行工具周围复杂流动实验气体力学研究领域,温敏漆是非常有力的工具^[7-10]。

温敏漆由探针分子和聚合物基质组成。探针分子是温敏漆的核心,其荧光特性和温度敏感性是温敏漆研究的关键。我们拟采用不同稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})掺杂的 $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 作为探针分子,因为 Eu^{3+} 荧光单色性好,发光强度高,在发光领域引起广泛的关注^[11-12]。而第一配体对甲氧基苯甲酸($p\text{-MOBA}$)具有较大的共轭刚性平面,通过羧基氧原子与稀土离子配位形成具有较好稳定性和发光性能的稀土配合物^[13]。第二配体菲咯啉(phen)不仅可以增大稀土配合物的共轭程度,改变配合物的性质,而且能量传递效率高,能够增强稀土配合物的荧光

强度^[14]。在此基础上再加入另一种不发光的稀土离子(Gd^{3+} 或 La^{3+}),预期进一步提高探针分子的发光性能,并研究其对 $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 荧光特性及温敏特性的影响。

1 实验部分

1.1 探针分子及温敏漆的制备

按 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 物质的量之比 1:1,称取一定量的氧化铕(Eu_2O_3)和氧化钆(Gd_2O_3),分别溶于 37%(w/w)的盐酸,蒸发结晶得到 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶和 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶,将上述结晶分别溶于无水乙醇并混合,得到混合稀土氯化物乙醇溶液。按总稀土离子、 $p\text{-MOBA}$ 和 phen 的物质的量之比 1:3:1,称取一定量 $p\text{-MOBA}$ 和 phen,分别溶于无水乙醇,制得 $p\text{-MOBA}$ 乙醇溶液和 phen 乙醇溶液,将其分别倒入混合稀土氯化物乙醇溶液,用氨水调节 pH 值为 7~8,加热搅拌 4 h,静置 24 h 后减压抽滤、洗涤、干燥,即可得到探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 。称取 0.05 g 上述探针分子,加入 15 mL 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和一定量的过氧化苯甲酰(BPO),加热搅拌至混合液粘稠,灌模成型,放入恒温干燥箱,80 °C 恒温 4 h,即可制得 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 温敏漆。同样的方法可制备 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 温敏漆,具体的制备流程如图 1 所示。

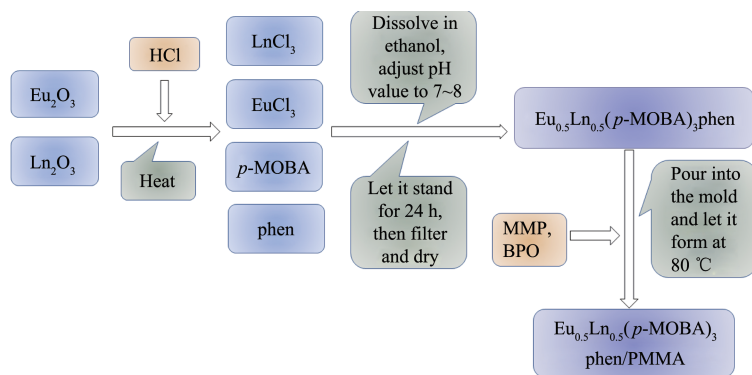


图1 温敏漆样品的制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of temperature sensitive paint samples

1.2 表征方法

采用美国 BIO-RAD 公司的 FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试, KBr 压片法, 仪器分辨率为 4 cm^{-1} , 仪器的测量范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。采用日本电子的 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜及 X 射线能谱分析(EDS)在工作电压为 10 kV 的条件下观察并分析探针分子的形貌和组成。采用日本岛津 UV-2600 型紫外分光光度计, 分析配体和探针分子的紫外吸收特性。采用日本日立公司 F-7000 型荧光光谱仪, 在电压为 700 V , 扫描速度为 $1\,200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 狭缝宽度为 2.5 nm 的条件下测量温敏漆和探针分子的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 为配体(p-MOBA , phen)和探针分子($\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$, $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$)的红外光谱图。由图 2 可见, 配体 p-MOBA 在 $1\,685\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基吸收峰消失, 探针分子 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 在 $1\,605\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧酸根反对称伸缩振动峰, $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧酸根对称伸缩振动峰, 说明配体 p-MOBA 以羧基氧原子与稀土离子成功配位^[15]。配体 phen 在 $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰红移到 $1\,518\text{ cm}^{-1}$; 852 和 729 cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动吸收峰分别红移至 846 和 721 cm^{-1} 处, 说明 phen 的 N 原子参与了配位^[16]。不同稀土掺杂探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$

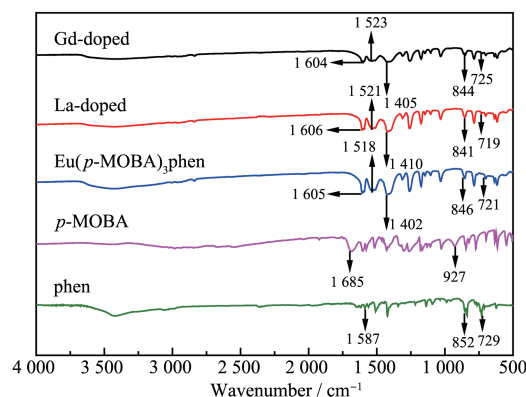


图 2 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 探针分子和配体的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$, $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ probe molecules and ligands

$\text{MOBA})_3\text{phen}$ 与 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 的红外光谱吸收峰基本相似, 峰位略有移动, 说明配合物结构相似, 体系没有生成新的配位结构。

2.2 扫描电镜及能谱分析

图 3 为探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 的 SEM 图。从图 3 中可以看出, $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 探针分子形貌相似, 均为不规则的块状。图 4 是探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 的能谱图。从图中可以看出, 各探针分子均含有 C、N、O、Eu 以及所掺杂的稀土元素, 元素含量如表 1 所示。经计算, 物质

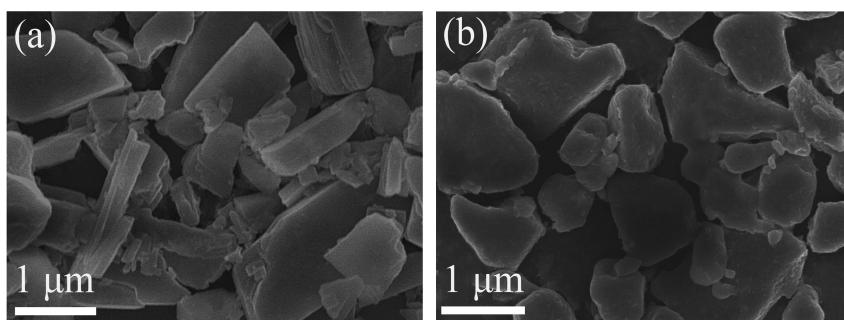


图 3 (a) $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 和 (b) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 探针分子的 SEM 图

Fig.3 SEM images of (a) $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ and (b) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ probe molecules

表 1 探针分子中元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of the element in the probe molecules

Probe molecule	Mass fraction / %				
	C	H	N	Eu	Ln (Gd, La)
Gd-doped	55.47 (54.64)	3.95 (4.04)	3.59 (3.54)	9.42 (9.61)	9.68 (9.95)
La-doped	54.98 (55.28)	3.99 (4.09)	3.64 (3.58)	9.65 (9.73)	8.97 (8.89)

Note: Theoretical value is in the brackets, and the actual value is outside the brackets

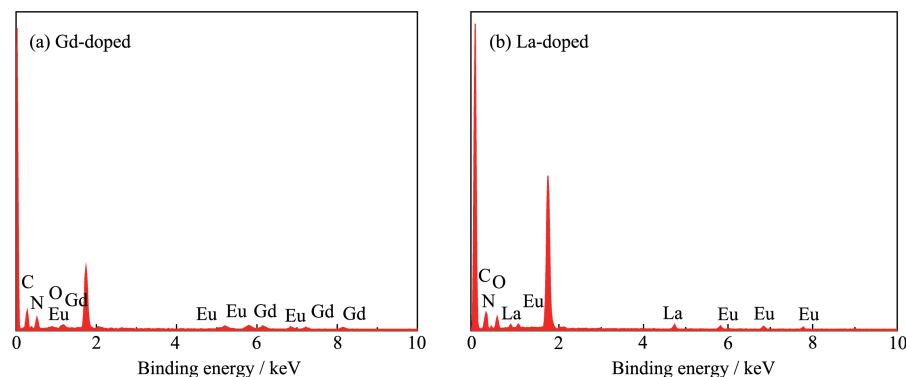


图4 (a) $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 和 (b) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ 探针分子的EDS谱图

Fig.4 EDS spectra of (a) $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$ and (b) $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$

组成与预期目标物质基本相同。

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,在 200~800 nm 范围内测定了配体($p\text{-MOBA}$, phen)和探针分子($\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$)的紫外吸收光谱。如图5所示,探针分子 $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 在紫外光区的吸收谱带与掺杂稀土 $\text{Gd}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 的探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 的吸收谱带基本一致,均位于 260~290 nm 范围内,对应于配体 $p\text{-MOBA}$ 和 phen 的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁吸收。并且发现配体 $p\text{-MOBA}$ 在形成配合物后,其 269 nm 处的吸收峰红移至 280 nm,分析可能是因为稀土离子与羧酸根配位后,使苯环的电子云重新分布,导致共轭单元增大的缘故。而配体 phen 在 287 nm 处的吸收峰在形成配合物后,由于 N 原子的配位,减少了 phen 环上的共轭性,波长蓝移至 280 nm,以上均表明 2 种配体

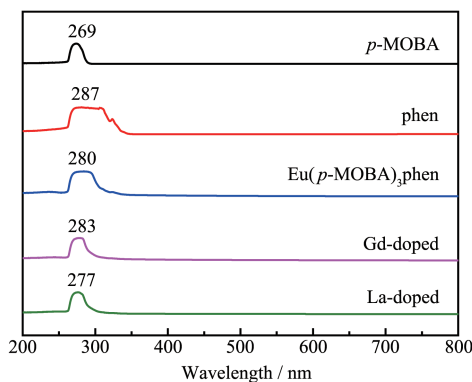


图5 $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 探针分子和配体的紫外光谱图

Fig.5 Ultraviolet absorption spectra of $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$, $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ probe molecules and ligands

成功参与配位^[17]。结合红外光谱、元素能谱和紫外吸收光谱分析,可以推测稀土掺杂探针分子的结构如图6所示。

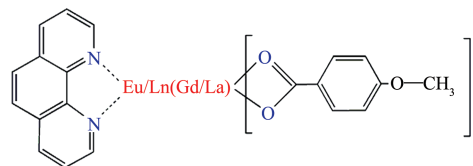


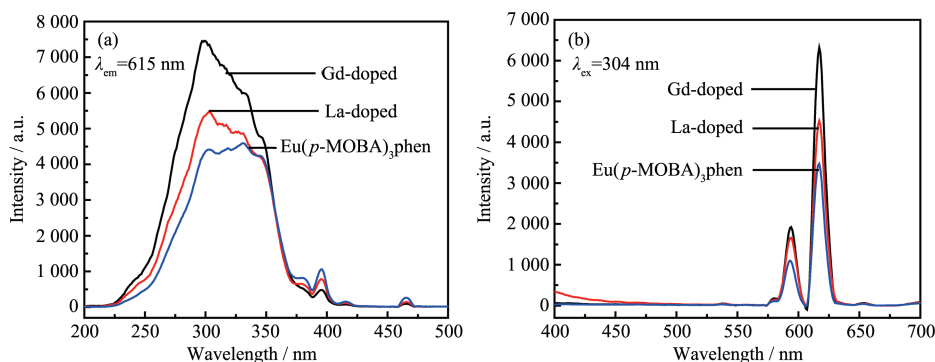
图6 稀土 Gd/La 掺杂的探针分子结构

Fig.6 Structure of probe molecular doped with rare earth Gd/La

2.4 荧光光谱分析

图7(a)为探针分子($\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$)在最佳发射波长 615 nm 监测下的激发光谱图,可以看出各探针分子在 250~350 nm 呈现宽激发谱带,并且掺杂探针分子 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 的激发峰强度均强于未掺杂探针分子 $\text{Eu}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$,说明了掺杂离子(Gd^{3+} , La^{3+})不同程度地增强了配体的能量传递。图7(b)为探针分子在 304 nm 激发下的发射光谱图,可以看出各探针分子发射峰位置基本相同,均符合 Eu^{3+} 的特征荧光发射,分别为 580 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)、593 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)、615 nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)的跃迁发射,其中 615 nm 处的发射峰最强。

掺杂稀土 Gd^{3+} 或 La^{3+} 对探针分子的发光均起到增益作用,这可以从稀土有机配合物的发光机理以及掺杂离子激发态能级来解释。稀土有机配合物的发光是由于配体吸收能量发生有机跃迁吸收,此时电子由基态跃迁至最低激发单重态,然后经系间窜越至激发三重态。当配体三重态能级值高于 Eu^{3+} 的激发态能级值,同时两者能级差处于一定范围

图7 $Eu(p-MOBA)_3phen$ 和 $Eu_{0.5}Ln_{0.5}(p-MOBA)_3phen$ 的(a)激发和(b)发射光谱图Fig.7 (a) Excitation and (b) emission spectra of $Eu(p-MOBA)_3phen$ and $Eu_{0.5}Ln_{0.5}(p-MOBA)_3phen$

时,配体会以无辐射跃迁的形式向 Eu^{3+} 进行有效的能量传递。当掺杂的稀土离子(例如 $Gd^{3+}(4f^7)$ 、 $La^{3+}(4f^0)$ 、 $Y^{3+}(4f^0)$ 、 $Sc^{3+}(4f^0)$)激发态能级较高时,配体三重态能量难以传递给稀土掺杂离子,只能通过氧桥或氮桥传递给中心 Eu^{3+} ,从而使 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j (j=0, 1, 2)$ 跃迁几率增加,荧光强度增强。同时,稀土离子的加入会改变发光中心离子所处的配位场环境,增强配合物的不对称性,使其 $4f$ 禁阻跃迁进一步解禁,有利于荧光强度的增强。图8为稀土有机配合物能量传递原理图(a~f表示中心稀土离子的能级,NR表示非辐射衰减,PL表示中心稀土离子的发光,PS表示

示磷光,FL表示荧光,ABS表示能量吸收)。

2.5 温敏漆的温度猝灭性能分析

图9为温敏漆($Eu(p-MOBA)_3phen/PMMA$ 、 $Eu_{0.5}Ln_{0.5}(p-MOBA)_3phen/PMMA$)在 $50 \sim 100^\circ C$ 下的荧光发射光谱图。从图中可以看出,各温敏漆在不同温度下发射峰的峰位基本不变,最强发射峰位于 615 nm 附近,且相对荧光强度均随着温度的升高而减小,说明温敏漆具有良好的荧光温度猝灭特性。图10为各温敏漆在不同温度下所对应的最强荧光数据图,可以更直观地看出温敏漆荧光强度随温度的变化情况。

在一定温度区间内,温敏漆的光物理原理^[18]可由公式(1)表示:

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

公式中 E_{nr} 为非激发过程的活化能, T_{ref} 为热力学参考温度, R 为摩尔气体常数。由公式(1)可知,被测模型表面温度(T)越高,温敏漆的发光强度(I)越低。这是因为温度升高增加了激发态分子的碰撞频率,由于碰撞过程的相互作用,使得激发态分子没有被活化,以不发光的过程回到基态。因此随着温度的升高,大部分分子的光量子效率降低,荧光强度

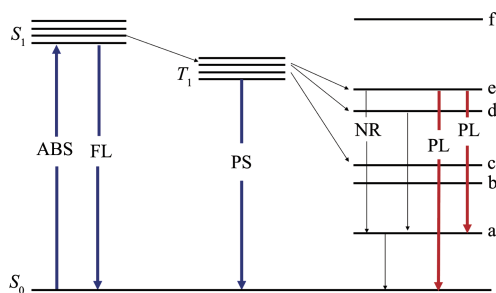
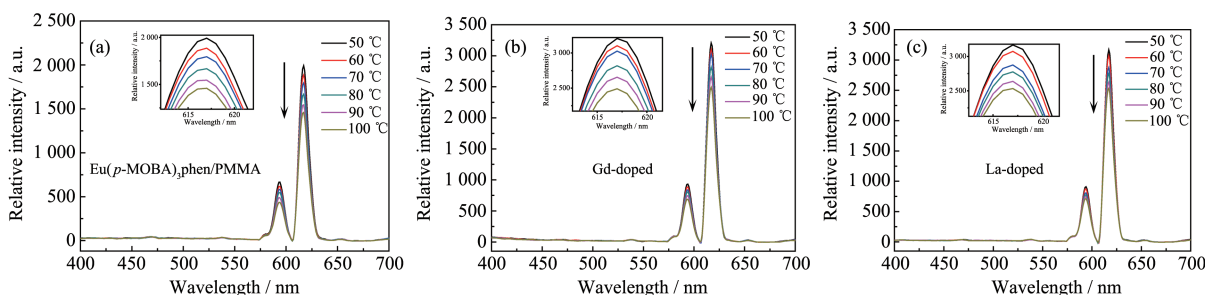
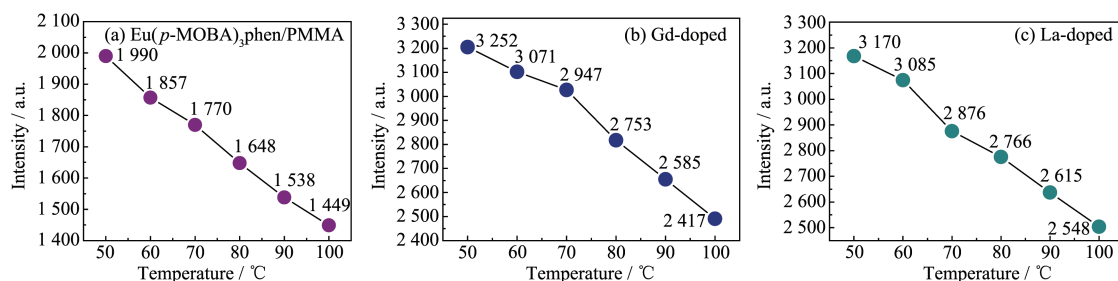


图8 稀土有机配合物能量传递图

Fig.8 Energy transfer diagram of rare earth organic complexes

图9 $Eu(p-MOBA)_3phen/PMMA$ 和 $Eu_{0.5}Ln_{0.5}(p-MOBA)_3phen/PMMA$ 在不同温度下的发射光谱Fig.9 Emission spectra of $Eu(p-MOBA)_3phen/PMMA$ and $Eu_{0.5}Ln_{0.5}(p-MOBA)_3phen/PMMA$ at different temperatures

图10 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 在不同温度下的荧光数据Fig.10 Fluorescence data of $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ and $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ at different temperatures

降低^[19]。

为了进一步体现温度与发光强度的关系,可对公式(1)进行变形^[20],过程如下:

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

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

$$I_T = \frac{I_{T_{\text{ref}}}}{e^{\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}} \left(e^{\frac{1}{T} \frac{E_{\text{nr}}}{R}} \right) \quad (4)$$

令 $A = \frac{I_{T_{\text{ref}}}}{e^{\frac{E_{\text{nr}}}{R} \frac{1}{T_{\text{ref}}}}}$, $B = \frac{E_{\text{nr}}}{R}$, 由于 A 和 B 为常数, 所以温敏漆的

温度(T)与相对荧光强度(I_T)呈幂函数关系, 即:

$$I_T = A(e^{\frac{1}{T}})^B \quad (5)$$

实验表明, 在一定的温度范围内表面温度与相对荧光强度的关系可用公式(5)表示, 但超过一定的温度范围, 公式(5)不再适用, 其关系可用公式(6)表示, 并且此公式可用于温敏漆实际应用时的数据校正。

$$\frac{I_T}{I_{T_{\text{ref}}}} = F \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (6)$$

温敏漆的荧光强度变化率和温度灵敏度可用

公式(7)和公式(8)计算:

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

$$\text{Sensitivity} = \frac{\ln I_1 - \ln I_2}{\Delta T} \quad (8)$$

I_1, I_2 为不同温度下温敏漆的荧光强度值, ΔT 为温度差。由公式(7)和(8)计算出在 50~100 °C 温度区间内温敏漆的荧光强度变化率和温度灵敏度, 所得数据见表2。

由表2可以看出不同的温敏漆($\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$)在 50~100 °C 温度区间内均具有良好的温度猝灭性能。 $\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 温敏漆在 70~80 °C 温度区间内具有较高的温度灵敏度和荧光强度变化率, 而 $\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 温敏漆在 60~70 °C 温度区间内具有较高的温度灵敏度和荧光强度变化率, 这表明温敏漆的温度猝灭特性具有对温度范围的选择性。从整体上看, 钐掺杂温敏漆在 50~100 °C 温度区间内的温度灵敏度和未掺杂温敏漆的温度灵敏度相差不大, 均优于镧掺杂温敏漆, 但钐掺杂温敏漆的荧光强度更高, 且制备材料更廉价, 所以 $\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{p-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 温敏漆具有更好的应用前景。

表2 温敏漆荧光强度变化率和测温灵敏度

Table 2 Change rate of fluorescence intensity and the temperature sensitivity of temperature sensitive paints

Temperature range / °C	$\text{Eu}(\text{p-MOBA})_3\text{phen}$		Gd-doped		La-doped	
	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹	Change rate / %	Sensitivity / K ⁻¹
50~60	6.68	0.006 9	5.57	0.005 7	2.65	0.002 7
60~70	4.68	0.004 8	4.07	0.004 2	6.80	0.007 0
70~80	6.89	0.007 1	6.58	0.006 8	3.82	0.003 9
80~90	6.67	0.006 9	6.10	0.006 3	5.46	0.005 6
90~100	5.79	0.006 0	6.50	0.006 7	2.56	0.002 6

3 结 论

以 $Eu_{0.5}Gd_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 和 $Eu_{0.5}La_{0.5}(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 为探针分子,以 PMMA 为基质,制备了 2 种不同稀土离子掺杂温敏漆,并对其进行表征分析。红外光谱、紫外可见吸收光谱及扫描电镜能谱分析表明, Eu^{3+} 与配体 $p\text{-MOBA}$ 、phen 成功配位,且掺入的稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})未改变 $Eu(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 结构,说明掺入的稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})部分取代了 Eu^{3+} ;扫描电镜分析表明,不同探针分子的形貌相似,均为不规则块状;荧光光谱表明,稀土离子(Gd^{3+} , La^{3+})的掺入对 $Eu(p\text{-MOBA})_3\text{phen}$ 的发光具有不同程度的敏化作用,并且相应的温敏漆在 50~100 °C 温度范围内也都具有良好的荧光温度猝灭特性,其中钆掺杂的 $Eu(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 具有更强荧光发射和更高测温灵敏度。可见,不同的稀土(Gd^{3+} , La^{3+})对 $Eu(p\text{-MOBA})_3\text{phen/PMMA}$ 的荧光及温敏特性影响是不同的。

参考文献:

- [1] Matsuda Y, Kameya T, Suzuki Y, et al. *Sens. Actuators B*, **2017**,**250**:563-568
- [2] Ghorbani - Tari Z, Chen Y J, Liu Y Z. *Appl. Therm. Eng.*, **2017**,**122**:697-705
- [3] Ghorbani-Tari Z, Chen Y J, Liu Y Z. *Exp. Therm Fluid Sci.*, **2018**,**98**:56-67
- [4] Tan C L, Wang Q M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**(4):515-518
- [5] Kurits I, Lewis M J. *J. Thermophys. Heat Transf.*, **2009**,**23**(2): 256-266
- [6] Wang X D, Wolfbeis O S, Meier R J. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(19):7834-7869
- [7] Liu T S, Montefort J, Schick N, et al. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2019**,**137**:337-348
- [8] Ozawa H. *Phys. Fluids*, **2016**,**28**(4):046103
- [9] Li Y, Li Z M. *Procedia Eng.*, **2015**,**99**:1152-1157
- [10] Ozawa H, Laurence S J, Schramm J M, et al. *Exp. Fluids*, **2015**,**56**(1):1853
- [11] Xiong Y J, Huang P L, Zhang X W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**,**56**:53-57
- [12] Schäferling M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**(15): 3532-3554
- [13] Zhang W J, Zou X F, Zhao J F. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**(6): 1294-1300
- [14] 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
- [15] Zhang J J, Xu S L, Ren N, et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2007**, **33**:611-615
- [16] SONG Ya-Jiao(宋亚娇), SUN Jing(孙晶), ZHU Peng(朱鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(6): 1171-1175
- [17] LI Xia(李夏), REN Gui-Fen(任桂芬), LIU Meng-You(刘孟友), et al. *Spectrosc Spec Anal.*(光谱学与光谱分析), **2004**, **24**(11):1410-1411
- [18] SONG Huan-Huan(宋欢欢), SUN Jing(孙晶), PAN Liu(潘柳), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2015**,**33**(1):32-38
- [19] BI Guan(毕冠), SUN Jing(孙晶), ZHOU Chen(周晨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):203-208
- [20] LU Si-Yu(陆思宇), LIU Xu-Ri(刘旭日), BI Guan(毕冠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(4):683-688