

## 以不同铕配合物为探针分子的温敏漆制备及性能

孙梦婷 陆思宇 孙晶\* 王媛 于文生 崔思远

(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 以氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、甲基丙烯酸(MAA)、水杨酸(HSal)、肉桂酸(HCA)和非咯啉(Phen)为原料制备了  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子, 并将不同探针分子分别加到甲基丙烯酸甲酯(MMA)中, 在过氧化苯甲酰(BPO)引发下聚合, 制得一系列温敏漆样品。采用红外光谱仪、荧光光谱仪和扫描电子显微镜对探针分子的结构、发光性能、形貌和温敏漆的温度猝灭性能进行了表征, 研究了不同配体对探针分子发光性能和温敏漆温度猝灭性能的影响。结果表明, 探针分子  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$  的荧光强度明显高于  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ , 相应的 3 种温敏漆  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 、 $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  和  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  均有良好的温度猝灭特性, 但是对比发现在 55~65 °C 范围内  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  温敏漆的灵敏度较高, 而在 35~45 °C 范围内  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  温敏漆的灵敏度较高, 可见不同的温敏漆适用于不同的温度范围。

**关键词:** 探针分子; 温敏漆; 温度猝灭; 非咯啉

中图分类号: O614.33·8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1217-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.136

## Preparation and Property of Temperature Sensitive Paints with Different Europium Complexes as Probe Molecules

SUN Meng-Ting LU Si-Yu SUN Jing\* WANG Yuan YU Wen-Sheng CUI Si-Yuan

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

**Abstract:** Probe molecules of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ ,  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  and  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  were prepared by using europium oxide( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), methacrylate(MAA), salicylic acid(HSal), cinnamic acid(HCA) and phenanthroline(Phen). A series of temperature sensitive paints (TSPs) were obtained by the polymerization of different probe molecules, methyl methacrylate(MMA) and the initiator of benzoyl peroxide(BPO). The structure, morphology, luminescence property of probe molecules and the temperature quenching property of TSPs were characterized by infrared spectrometer, fluorescence spectrometer and scanning electron microscopy. The effect of different ligands on the luminescence property of probe molecules and the temperature quenching property of TSPs were studied. It is indicated that the fluorescence intensity of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$  is obviously higher than that of  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  or  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ , and the temperature quenching properties of the three TSPs are good. The temperature sensitivity of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  and  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  is higher in 55~65 °C. However, the temperature sensitivity of  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  is higher in 35~45 °C. That is to say, different TSPs can be used in different temperature ranges.

**Keywords:** probe molecules; temperature sensitive paints; temperature quenching; phenanthroline

温敏漆(TSP)技术是目前测温技术中唯一一项可以进行大面积的场测温和对运动物体进行测温,

提供实验测量数据, 为实验的改进提供参考依据的测温技术。温敏漆已经广泛地应用于各种空气动力

收稿日期: 2017-02-09。收修改稿日期: 2017-05-02。

\*通信联系人。E-mail: sj-cust@126.com

力学实验中用来测量被测物体表面热转移和温度分布<sup>[1-2]</sup>,并在该领域具有更加广泛的应用前景。温敏漆由发光探针分子和聚合物基质两部分构成,探针分子是温敏漆的核心,选择合适的稀土有机配合物作为探针分子,是制备性能优良的温敏漆的关键。稀土离子特殊的 4f 电子结构决定了其发光特性,与有机配体配合后,可改变稀土离子在紫外区吸收系数小、发光不强的缺陷,含有共轭体系的有机配体可有效的吸收能量传递给发光中心稀土离子,使配合物具有良好的发光性能<sup>[3-4]</sup>。Eu<sup>3+</sup>具有较好的发光性能,与 Eu<sup>3+</sup>f-f 电子跃迁能级匹配性良好的羧酸类有机配体较多,相应的稀土有机配合物发光性能较好<sup>[5-6]</sup>。Phen 具有典型的刚性平面结构,是良好的第二配体。本文中合成了不同配体的非咯啉钕配合物及其以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基质的温敏漆,研究不同配体对配合物发光性能及温敏特性的影响。

## 1 实验部分

实验所用原料为 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)、MAA(化学纯)、HSal(分析纯)、HCA(分析纯)、Phen(分析纯)、MMA(分析纯)、BPO(化学纯)。

按物质的量之比  $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{MAA}}:n_{\text{Phen}}=1:3:1$ ,称取一定质量的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 白色固体粉末、量取 MAA 和称取 Phen。将 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加到 37% 的浓盐酸中,加热搅拌,待完全溶解后继续加热搅拌,使其蒸发至溶液表面出现结晶膜,溶液呈粘稠状,停止加热,缓慢挥发至结晶析出,制得结晶 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。将 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、MAA 和 Phen 分别溶于无水乙醇中,在搅拌条件下将 MAA 乙醇溶液和 Phen 乙醇溶液依次逐滴滴加到 EuCl<sub>3</sub> 乙醇溶液中,三乙胺调节其 pH 值为 6~7,60 °C 水浴加热,回流反应 4 h,静置 24 h。将产物进

行过滤、洗涤和干燥,制得 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen 探针分子。采用同样方法制备 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen 探针分子,除在制备 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 时,需制备 NaSal 外,其他制备过程与上述方法相同。

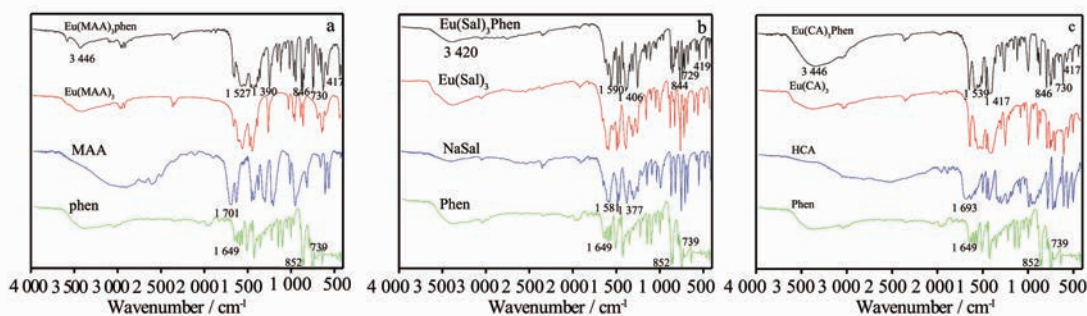
称取 0.05 g Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen 探针分子,加到 15 mL MMA 中,加入 0.05 g 引发剂 BPO,加热搅拌至一定粘度,灌模成型,80 °C 恒温 4 h,冷却至室温,制得 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆。采用同样方法制备 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen/PMMA 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆。

探针分子的红外光谱采用美国 BIO-RAD 公司 FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪测量,KBr 压片法,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,测量范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。探针分子和温敏漆的荧光光谱采用日本日立公司 F-7000 型荧光光谱仪测量,PMT 电压为 400 V,扫描速度 240 nm·min<sup>-1</sup>,狭缝宽度为 5.0 nm。探针分子的微观形貌采用日本电子的 JSM-7610F 场发射扫描电子显微镜进行观察。能谱分析用该扫描电子显微镜的附件 EDX 能谱分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 探针分子红外光谱及能谱分析

图 1a~c 分别为 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen、Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen 探针分子及其二元配合物(分别为 Eu(MAA)<sub>3</sub>、Eu(Sal)<sub>3</sub> 和 Eu(CA)<sub>3</sub>)和配体(分别为 MAA、NaSal 和 Phen) 的红外光谱对比图。图 1 表明,Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen、Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen 探针分子的红外光谱明显不同于其二元配合物和配体的红外光谱,说明已合成了新物质。配体 MAA 和 HCA 分别在 1 701 和 1 693 cm<sup>-1</sup> 处的羧基吸收峰消失,Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen 探针分子分别在 1 527



(a)Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen, Eu(MAA)<sub>3</sub>, MAA and Phen; (b)Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen, Eu(Sal)<sub>3</sub>, NaSal and Phen; (c) Eu(CA)<sub>3</sub>Phen, Eu(CA)<sub>3</sub>, HCA and Phen

图 1 探针分子及其二元配合物和配体的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of probe molecules, Eu(L)<sub>3</sub> complexes and ligands

和  $1\,539\text{ cm}^{-1}$  处出现羧酸根反对称伸缩振动峰,在  $1\,390$  和  $1\,417\text{ cm}^{-1}$  处出现羧酸根对称伸缩振动峰,说明 MAA 和 HCA 羧基的 2 个氧原子与  $\text{Eu}^{3+}$  配位<sup>[7]</sup>。NaSal 的  $1\,581\text{ cm}^{-1}$  处羧酸根反对称伸缩振动峰蓝移至  $1\,590\text{ cm}^{-1}$  处, $1\,377\text{ cm}^{-1}$  处羧酸根对称伸缩振动峰蓝移至  $1\,406\text{ cm}^{-1}$  处,配合物  $\Delta\nu$  值为  $184\text{ cm}^{-1}$ ,小于 NaSal 的  $\Delta\nu$  值  $204\text{ cm}^{-1}$ ,说明  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  中氧原子与  $\text{Eu}^{3+}$  以双齿方式配位。配体 Phen 的  $1\,649$

$\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{N}$  伸缩振动吸收峰红移, $852$  和  $739\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动吸收峰分别移至  $\sim 846$  和  $\sim 730\text{ cm}^{-1}$  处,说明 Phen 的氮原子参与了配位。 $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子分别在  $417$ 、 $419$  和  $419\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{Eu}-\text{O}$  伸缩振动吸收峰,进一步说明氧原子与  $\text{Eu}^{3+}$  配位。3 个配合物分别在  $3\,446$ 、 $3\,420$  和  $3\,446\text{ cm}^{-1}$  处呈现宽吸收峰,说明探针分子含有结晶水<sup>[3]</sup>。

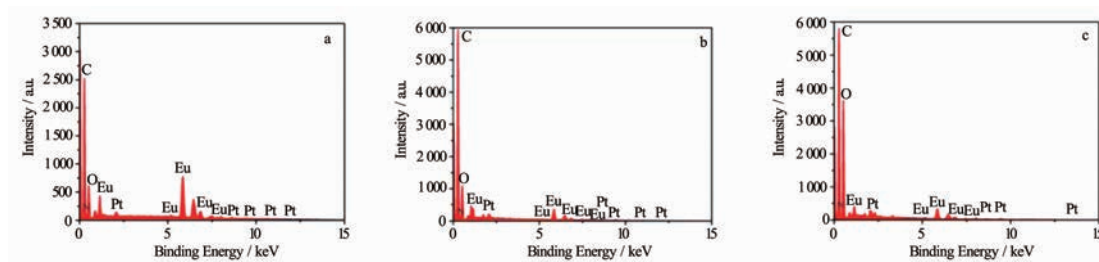


图 2  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ (a)、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ (b)和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ (c)探针分子的能谱图

Fig.2 Energy dispersive spectroscopy of probe molecules of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ (a),  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ (b) and  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ (c)

表 1 探针分子中元素的质量分数

Table 1 Mass ratio of the element in the probe molecules

Probe molecule	Mass ratio of element			
	C	N	O	Eu
$\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}(\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	0.488 1	0.047 5	0.162 7	0.257 6
$\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}(\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	0.530 8	0.037 5	0.193 0	0.203 7
$\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}(\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	0.603 0	0.036 0	0.123 7	0.195 8

图 2a~c 和表 1 分别为  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子的能谱图及主要元素的质量分数。由图 2 及表 1 可看出探针分子均含有 C、O、N 和 Eu 元素(其中 Pt 元素是制样过程中在样品表面镀导电层所致)。结合红外光谱的数据进一步证实合成了 3 种探针分子。

## 2.2 探针分子样品的扫描电镜观察

图 3 是  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$

探针分子样品的扫描电镜照片。从照片中可以看到样品  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ (图 3a)呈现规则立体条状,而  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ (图 3b)和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ (图 3c)形貌相似,均呈现不规则碎片状。分析发现 3 种样品分子中除了都含有 Phen 外,不同之处在于 HSal 和 HCA 均具有苯环的芳香结构,而 MAA 不具有苯环,只有碳碳双键,故推测可能在相同制备条件下,配体 HSal、HCA 和 MAA 决定了探针分子样品的形貌,因而产

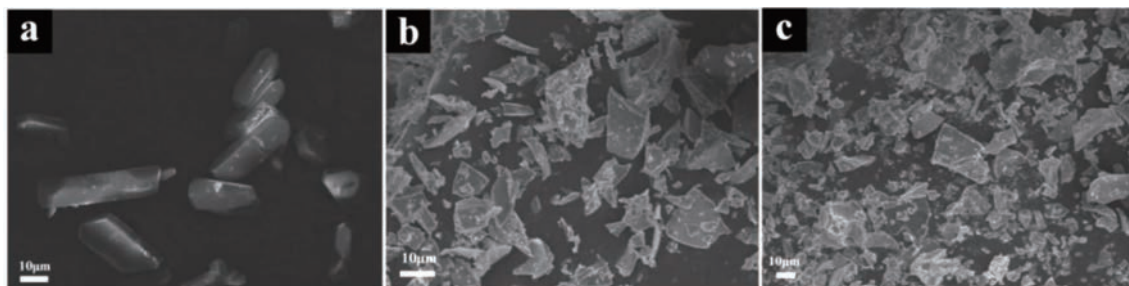


图 3 探针分子  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ (a)、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ (b)和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ (c)的扫描电镜照片

Fig.3 Scanning electron microscope images of probe molecules of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ (a),  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$ (b) and  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ (c)



生了照片中所示的形貌差异。

### 2.3 探针分子荧光光谱及温敏漆温度猝灭性能分析

图 4a 和图 4b 分别为  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子的荧光激发光谱对比图和荧光发射光谱对比图。固定发射波长 616 nm 为监测波长,分别测定  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子的荧光激发光谱,得到探针分子的最大激发波长。图 4a 表明,  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  探针分子激发光谱均呈现宽谱带,  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子在 336 nm 处呈现窄谱带激发峰,  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子的荧光激发光谱强度和峰形不同, 主要由于其主配体不同, 说明探针分子的荧光发射均为配体微扰的  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射。稀土配合物主要依靠配体吸收能量并传递给稀土离子, 从而实现稀土离子的发光, 所以图 4a 中的激发峰均归属于配体的  $\pi-\pi^*$  跃迁所致<sup>[8]</sup>。在如图 4b 所示激发波长的激发下, 得到

$\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子的荧光发射光谱。图 4b 表明,  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子均呈现  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射, 其中, 616 nm 处最强发射峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  能级跃迁, 593 nm 处发射峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  能级跃迁<sup>[7]</sup>。紫外灯下,  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  探针分子均发出橙红色荧光, 但强度不同。探针分子荧光发射强度顺序为:  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen} > \text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen} > \text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$ , 说明了探针分子的荧光强度与配体结构及配体和  $\text{Eu}^{3+}$  的能级匹配性有关, MAA 的三重态能级和  $\text{Eu}^{3+}$  激发态能级差在合适的范围内, 能级匹配性较好<sup>[8]</sup>, 从而具有较高的能量传递效率,  $\text{Eu}^{3+}$  激发态能级的能量损失较少, 且与 Phen 的共同作用提高了  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$  探针分子的发光性能, MAA 与 Phen 的共同作用使光吸收-能量传递-发射这一发光过程更加高效。3 种探针分子相比  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}$  的相对荧光强度最强,  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}$  次之,  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}$  最弱。

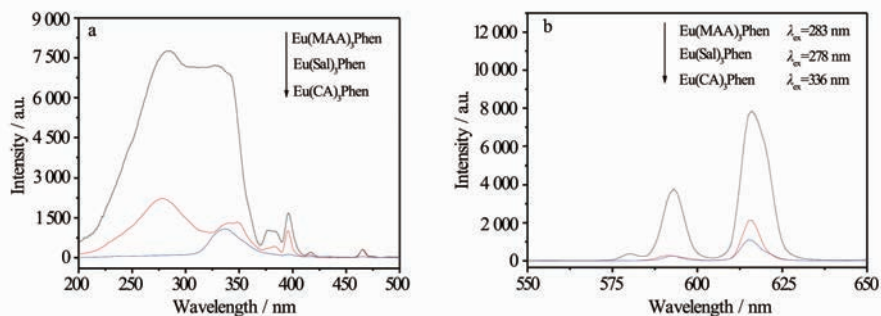


图 4 不同配体的菲咯啉铕探针分子的荧光激发光谱图(a)和发射光谱图(b)

Fig.4 Excitation spectra(a) and emission spectra(b) of probe molecules of phenanthroline europium complexes with different ligands

图 5 分别为  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$  温敏漆在 25、35、45、55、65  $^{\circ}\text{C}$  下的荧光发射光谱。从图 5 中可以看出, 温敏漆在不同温度下荧光发射波长相同, 而荧光强度

随温度升高而降低, 说明所制备的温敏漆均具有一定的温度猝灭性能, 其原理可表达为<sup>[9]</sup>:

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

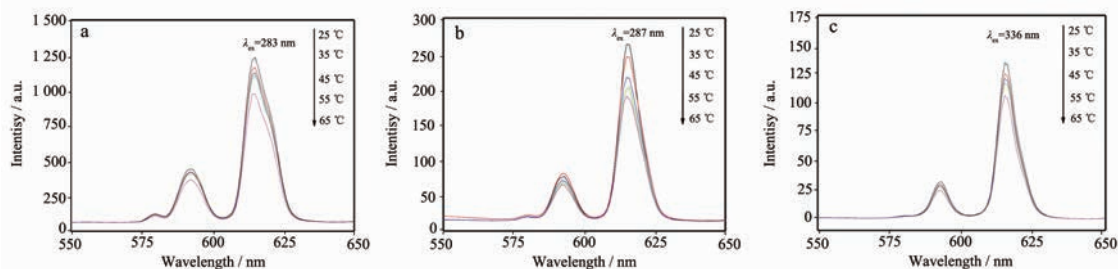


图 5 温敏漆  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (a)、 $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (b)和  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (c)在不同温度下的荧光发射光谱图

Fig.5 Emission spectra of TSPs of  $\text{Eu}(\text{MAA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (a),  $\text{Eu}(\text{Sal})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (b) and  $\text{Eu}(\text{CA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ (c) at different temperatures

式中  $E_m$  为非激发过程的活化能;  $R$  为理想气体常数;  $T_{ref}$  为热力学参考温度。由公式可得,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,激发态分子不活化,从而以不发光过程返回到基态,因此随温度升高多数分子的光量子效率减少,发射的荧光强度降低。

实验表明,超出一定温度范围时公式(1)并不适用,其关系可由公式(2)表示<sup>[10]</sup>:

$$\frac{I(T)}{I(T_{ref})} = F(T/T_{ref}) \quad (2)$$

(2)式可用于温敏漆实际应用时的数据校正。其中  $F(T/T_{ref})$  为多项指数项。

温敏漆的相对荧光强度变化率及测温灵敏度可由公式(3)和公式(4)计算<sup>[11-12]</sup>:

$$\text{Change rate} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Sensitivity} = \frac{\ln E_2 - \ln E_1}{\Delta T} \quad (4)$$

公式(3)中,  $I_1$  为温敏漆在  $t_1$  时刻的相对荧光强度,  $I_2$  是温敏漆在  $t_2$  时刻的相对荧光强度。公式(4)中,  $E_1$  是某温度区间内高温时的荧光强度,  $E_2$  是此温度区间低温时荧光强度,  $\Delta T$  为温度差。根据公式(3)和公式(4)分别计算出 25~65 °C 温度区间内温敏漆的荧光强度变化率和测温灵敏度列于表 2。

从表 2 中看出,不同温敏漆在 25~65 °C 区间内均具有良好的温度猝灭性能, Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆在 55~65 °C 范围内具有更高的荧光强度变化率和测温灵敏度, Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆在 35~45 °C 范围内具有更高的荧光强度变化率和测温灵敏度,可能由于探针分子的主配体不同,说明温敏漆的温度猝灭性能具有温度区间的选择性,且温敏漆的荧光强度变化率和测温灵敏度与温度区间变化不成比例关系。说明配体的三重态能级的差异致使配合物能量传递的能力与温度灵敏度存在着一定的关系,有待进一步研究。在

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 TSPs

TSP	Range of temperature / °C							
	25~35		35~45		45~55		55~65	
	Change rate / %	Sensitivity / °C <sup>-1</sup>	Change rate / %	Sensitivity / °C <sup>-1</sup>	Change rate / %	Sensitivity / °C <sup>-1</sup>	Change rate / %	Sensitivity / °C <sup>-1</sup>
Eu(MAA) <sub>3</sub> Phen/PMMA	5.81	5.98×10 <sup>-3</sup>	3.47	3.54×10 <sup>-3</sup>	1.89	1.90×10 <sup>-3</sup>	12.56	1.343×10 <sup>-2</sup>
Eu(Sal) <sub>3</sub> Phen/PMMA	6.89	7.14×10 <sup>-3</sup>	12.75	13.64×10 <sup>-3</sup>	6.60	6.83×10 <sup>-3</sup>	7.07	7.33×10 <sup>-3</sup>
Eu(CA) <sub>3</sub> Phen/PMMA	6.71	6.95×10 <sup>-3</sup>	3.20	3.25×10 <sup>-3</sup>	3.30	3.36×10 <sup>-3</sup>	9.40	9.87×10 <sup>-3</sup>

表 3 3 种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 three TSPs

Sample	Repeat times	Fluorescence intensity at different temperature				
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C
Eu(MAA) <sub>3</sub> Phen/PMMA	1	1136	982.1	940.9	877.6	807.4
	2	1138	1118	979.2	898.9	882.2
	3	1124	1154	977.6	968.9	858.7
Eu(Sal) <sub>3</sub> Phen/PMMA	1	258.9	219	199.5	158.8	136.8
	2	258.8	223.5	201.2	196.8	146.5
	3	258.9	223.3	211.4	190.8	167.2
Eu(CA) <sub>3</sub> Phen/PMMA	1	132.16	124.34	121.13	119.36	116.51
	2	132.14	123.62	120.6	118.72	116.45
	3	131.60	124.9	119.8	118.75	117.57

25~55 °C范围内 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆具有较好的温度猝灭性能,在 55~65 °C范围内 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆具有较好的温度猝灭性能,证明在一定的温度范围内探针分子的荧光强度越大,但其对应的温敏漆的温度灵敏度不一定越大,表明探针分子的荧光强度与温敏漆的温度灵敏度不成比例关系<sup>[12]</sup>。可见温敏漆在不同温度区间的测温灵敏度是不同的。

表 3 是 3 种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,并且每一种温敏漆都呈现一定的荧光温度猝灭性能,但是随着实验次数的增多,3 种温敏漆的荧光强度变化率在部分温度区间(如 55~65 °C)有减小的趋势,测温灵敏度也会随之下降,这可能是样品处于高温时,在紫外光的多次激发下,样品有降解的趋势,这也是我们后续工作中重点要解决的关键问题。

### 3 结 论

本文合成了不同配体的菲咯啉铕配合物,并以所制备的菲咯啉铕配合物为探针分子、PMMA 为基质制备了相应的温敏漆,对探针分子的结构、发光性能、形貌和温敏漆的温度猝灭性能进行了表征。研究表明,所制备的 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen、Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen 探针分子的形貌与主配体结构有关,不同配体的菲咯啉铕配合物的荧光强度不同,其荧光发射强度顺序为 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen>Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen>Eu(CA)<sub>3</sub>Phen。由于 MAA 的三重态能级和 Eu<sup>3+</sup>激发态能级差在合适的范围内,能级匹配性较好<sup>[8]</sup>,从而具有较高的能量传递效率,使得 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen 发光强度高于 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen。在 55~65 °C范围内 Eu(MAA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 和 Eu(CA)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆的荧光强度变化率和测温灵敏度较高,在 35~45 °C范围内 Eu(Sal)<sub>3</sub>Phen/PMMA 温敏漆的荧光强度变化率和测温灵敏度较高,说明配体的三重态能传递能量

的能力与温度存在着一定关系。从而说明温敏漆的温度猝灭性能具有温度区间的选择性且与探针分子的荧光强度无关。

### 参考文献:

- [1] Liu T, Campbell B, Sullivan J P, et al. *J. Thermophys. Heat Transfer*, **1995**,**9**(4):605-611
- [2] Liu T, Campbell B, Sullivan J P, et al. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **1995**,**10**(3):101-102
- [3] LIU Yan-Zhu(刘艳珠), YI Chun(易春), HUANG Li-Qun(黄丽群), et al. *J. Nanchang Univ.: Nat. Sci.* (南昌大学学报:理科版), **2006**,**30**(4):360-364
- [4] 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
- [5] Wang J F, Zhang D H, Liu X, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**,**55**(12):5608-5613
- [6] LIU Jian-Feng(刘建风), CHEN Ji-Fei(陈吉妃), ZHAO Guo-Liang(赵国良). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(1):100-106
- [7] WANG Ying(王莹). *Thesis for the Doctorate of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学博士学位论文), **2014**.
- [8] HONG Guang-Yan(洪广言). *Rare Earth Luminescent Material-Basic and Applied*(稀土发光材料基础与应用). Beijing: Science Press, **2011**.
- [9] SUN Jing(孙晶), JIN Guang-Yong(金光勇), LI Chang-Li(李昌立), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* (高校化学工程学报), **2011**,**25**(2):361-364
- [10] 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
- [11] SONG Ya-Jiao(宋亚娇), SUN Jing(孙晶), YAN Ling-Ling(闫玲玲), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2013**,**31**(1):55-59
- [12] 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