

不同探针分子温敏漆的制备及性能对比研究

张 敏 孙 晶* 刘慧敏 宋欢欢 张鑫洋 于文生

(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要: 利用氯化铕(EuCl_3)、苯甲酸(BA)、非咯啉(Phen)和 2,2'-联吡啶(Bipy)为原料合成了 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 两种配合物,并将两种配合物分别掺入甲基丙烯酸甲酯(MMA)中,在过氧化苯甲酰(BPO)作用下引发聚合,获得不同探针分子的两种温敏漆 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 。利用红外光谱、紫外吸收光谱和荧光光谱对两种探针分子及温敏漆的特性进行了表征,分析结果表明,探针分子 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的荧光强度明显强于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$,相对应的两种温敏漆 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 与 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 均有较好的温度猝灭特性,但是对比分析发现在 25~35 °C 和 35~45 °C 温度区间内温敏漆 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 的灵敏度较高,而在 45~55 °C 和 55~65 °C 温度区间内温敏漆 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 的灵敏度较高,可见温敏漆在不同温度区间的测温灵敏度是不同的。

关键词: 温敏漆; 探针分子; 温度猝灭; 测温灵敏度

中图分类号: O614.33⁸

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0421-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.058

Preparation and Comparative Study of Temperature Sensitive Paint with Different Probe Molecules

ZHANG Min SUN Jing* LIU Hui-Min SONG Huan-Huan ZHANG Xin-Yang YU Wen-Sheng

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

Abstract: In this paper, the probe molecules $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ were prepared by using EuCl_3 , Benzoic Acid (BA), 1,10-Phenanthroline (Phen), 2,2'-Dipyridyl (Bipy) as raw materials, and two kinds of temperature sensitive paint ($\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$) was obtained when $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ were doped into the Methyl methacrylate (MMA), which were polymerized under the action of the initiator Benzoyl peroxide (BPO). The probe molecules and the TSPs (temperature sensitive paint) were characterized by FTIR, UV-Vis and fluorescence spectra. The results showed that the fluorescence intensity of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ is stronger than the $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$, and the temperature quenching properties of the two TSPs were good. Compared to two TSPs, the temperature sensitivity of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ was higher than $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ in 25~35 °C and 35~45 °C. However, the temperature sensitivity of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ was higher than $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ in 45~55 °C and 55~65 °C, that is to say, the temperature sensitivity of TSPs was different in different temperature ranges.

Keywords: temperature sensitive paint; probe molecule; temperature quenching; temperature measuring sensitivity

收稿日期: 2015-08-27。收修改稿日期: 2015-12-15。

预研基金项目(No.BQ0302)资助。

*通信联系人。E-mail: sj-cust@126.com

稀土离子特殊的 4f 电子结构决定了其发光特性,与一些有机配体配合后形成的配合物具有更好的发光性能,因此稀土配合物在发光领域有广泛的用途。有机配体改变了稀土离子在紫外区吸收系数小、发光不强的缺陷。一些含有共轭体系的有机化合物作为配体^[1-2]可有效的将吸收的能量传递给发光中心稀土离子,促使其荧光强度增强。羧酸类有机物也可以与稀土离子配合,能很好地改善并增强稀土离子发光特性^[3]。温敏漆技术(TSP)是基于荧光强度随温度升高产生猝灭的机制,以发光探针作为光学传感器,用来测量物体表面温度变化的技术。以发光配合物为探针分子,高分子聚合物为基质的温敏漆的研究始于 20 世纪 80 年代,这种温敏漆特别适用于测试环境复杂的风洞试验^[4]中。温敏漆技术受到了广泛的研究和应用^[5]。目前人们致力于制备材料廉价且性能优异的温敏漆。本文合成了 Eu(BA)₃Phen 和 Eu(BA)₃Bipy 两种配合物,研究了 Phen 及 Bipy 两种第二配体对稀土配合物发光性能的影响,并将这两种配合物作为探针分子分别与甲基丙烯酸甲酯在引发剂作用下制成温敏漆,探究 Eu(BA)₃Phen/PMMA 与 Eu(BA)₃Bipy/PMMA 两种温敏漆的温度猝灭性能,并且对探针分子的发光强度与温敏漆的测温灵敏度之间的关系进行了分析。

1 实验部分

1.1 配合物及温敏漆的制备

按物质的量之比 $n_{\text{Eu}}:n_{\text{BA}}:n_{\text{Phen}}=1:3:1$ 称取 0.351 9 g Eu₂O₃ 于烧杯中,用胶头滴管滴加 1:1(V/V)的盐酸溶液直到固体完全溶解,溶液呈澄清透明状。然后将溶液置于 70 °C 水浴上蒸发结晶,得到 EuCl₃·6H₂O 晶体。将得到的 EuCl₃·6H₂O 晶体溶于 20 mL 去离子水中,得 EuCl₃ 溶液。称取 0.732 7 g 苯甲酸,溶于 60 mL 1:1(V/V)的乙醇水溶液中,得苯甲酸溶液。称取 0.396 4 g 菲咯啉,溶于 20 mL 95%乙醇溶液中,得菲咯啉溶液。在不断搅拌下将菲咯啉溶液加入到氯化铕溶液中,稍后再加入苯甲酸溶液,混合后用稀氨水调 pH 值至 6.5~6.8,这时有白色沉淀生成,持续搅拌 2 h,静置 24 h,过滤、洗涤、干燥得粉末状配合物 Eu(BA)₃Phen。同样方法制得 Eu(BA)₃Bipy。

称取 0.02 g Eu(BA)₃Phen 和 0.02 g Eu(BA)₃Bipy 作为探针分子,分别加入到 10 mL 甲基丙烯酸甲酯中,加入少量引发剂过氧化苯甲酰,加热搅拌至粘

稠时倒入事先准备好的模具中,然后将模具转移至恒温干燥箱中,80 °C 恒温 4 h,断电冷却至室温获得温敏漆样品(见图 1)。



图 1 固化后温敏漆照片

Fig.1 Curing picture of TSP

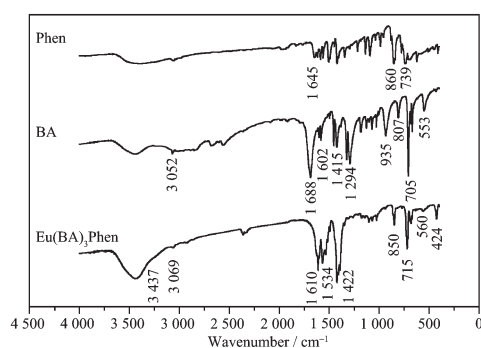
1.2 表征方法

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)测量分析探针分子结构,测量范围 400~4 000 cm⁻¹。采用 UVmini1240 型紫外-可见分光光度计测量分析探针、配体及基质的紫外吸收波段。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

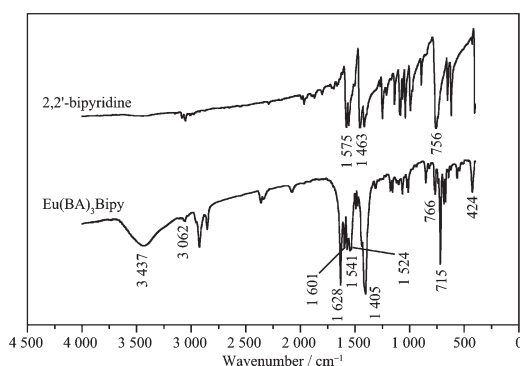
2.1 红外光谱分析

图 2 是 Eu(BA)₃Phen 及其配体的红外光谱图。由图 2 可以看出配体菲咯啉、苯甲酸的红外谱图与合成的 Eu(BA)₃Phen 配合物的红外谱图有很大不同,证明合成了新的物质。苯甲酸在 1 688 cm⁻¹ 处的 COOH 吸收峰在形成配合物后消失,出现了 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 吸收峰,羧酸根离子对称伸缩振动峰 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 移至 1 422 cm⁻¹, 不对称伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 移至 1 534 cm⁻¹, 苯甲酸中苯环的 3 个特征峰分别位于 3 052, 1 602 和 705 cm⁻¹ 附近,形成配合物后分别移至 3 069, 1 610 和 715 cm⁻¹ 附近。表明苯甲酸离子与稀土离子成功配位,形成了配合物。对比配位前后菲咯啉在红外光谱中的峰也发生了明显的变化, $\nu_{\text{C=N}}$ 伸缩振动峰由 1 645 cm⁻¹ 向低波数移至 1 610 cm⁻¹, δ_{CH} 面外弯曲振动由 860 和 739 cm⁻¹ 分别移至低波数 850 和 715 cm⁻¹, 说明菲咯啉的 N 原子因为有孤对电子与稀土离子之间形成了新的化学键,配位成功, 3 437 cm⁻¹ 处的峰说明配合物有结晶水存在。此外, Eu(BA)₃Phen 在 424 cm⁻¹ 处出现了一个新吸收峰是 O→Eu 配位键的伸

图2 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 及其配体的红外光谱Fig.2 IR spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ and it's ligands

缩振动吸收峰^[6]。

图3是 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 及其配体的红外光谱图。从图3中可以看出苯甲酸的羧酸根离子对称伸缩振动峰 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 移至 1405 cm^{-1} , 不对称伸缩振动峰 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 移至 1524 cm^{-1} , 苯甲酸苯环的3个特征峰分别移至 $3062, 1628$ 和 715 cm^{-1} , 说明苯甲酸离子与 Eu^{3+} 配位, 2,2'-联吡啶的 $\nu_{\text{C=N}}$ 为 1463 和 1575 cm^{-1} , 形成配合物后移至 1541 cm^{-1} 和 1601 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动由 756 cm^{-1} 移至 766 cm^{-1} , 3437 cm^{-1} 处表明有结晶水存在。这些峰位变化说明稀土离子与配体成功配位, 生成了新配合物。

图3 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 及其配体的红外光谱Fig.3 IR spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ and it's ligand

2.2 紫外吸收光谱分析

图4是各种配体的紫外吸收光谱, 图5是 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 紫外吸收光谱, 图6(a)是 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 紫外吸收光谱, (b)是基质 PMMA 的紫外吸收光谱。

由图6(a)可知配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的最佳吸收波段位于 $299\sim 356\text{ nm}$, 其中, 乙烯基 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生其最强吸收峰(332 nm); 另外, 乙烯基与羧基共轭引起的跃迁, 产生了位于 267 nm 处的较强吸收峰。 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 配合物最大吸收峰(332 nm)与配体苯甲酸(如图4)的最大吸收峰(290 nm), 菲咯啉的最大

吸收峰 (336 nm) 及配合物最大荧光激发波长(330 nm)相近, 表明配合物 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的特征荧光主要是配体苯甲酸根离子及菲咯啉吸收能量通过分子内传递给中心离子 Eu^{3+} 而产生的。2,2'-联吡啶的最大吸收在 263 nm 处, 而 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 的最大吸收峰在 311 nm 处, 吸收峰移向了高频段, 是由于配体 Bipy 的2个N原子与稀土离子成键后, 环的振动伸缩受阻, 能量升高导致吸收峰产生位移现象^[7]。综上所述, 配合物吸收峰的位移也更加证明了配体与稀土离子成键。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的紫外吸收谱带在 $200\sim 300\text{ nm}$ 之间(见图6(b)), 证明基质与作为探针分子的配合物之间不会产生对紫外光的竞争吸收, 也就是说基质不会影响探针吸收紫外光能量。制备的温敏漆对紫外光的吸收实质上是探针分子对紫外光的吸收。

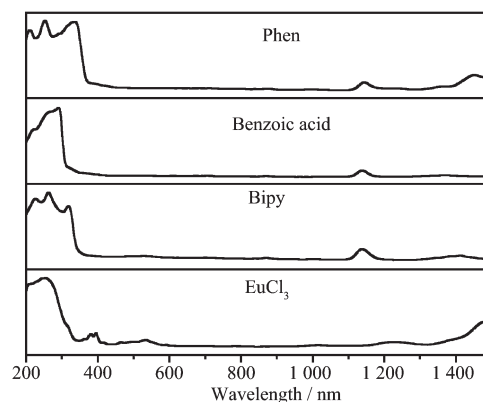
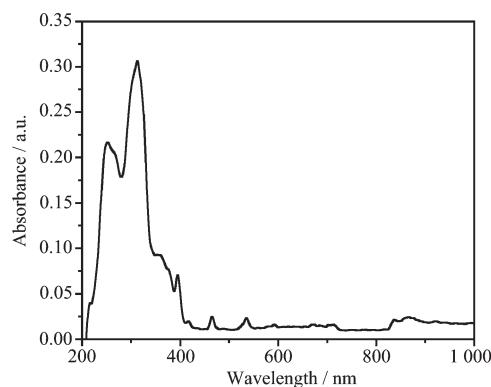


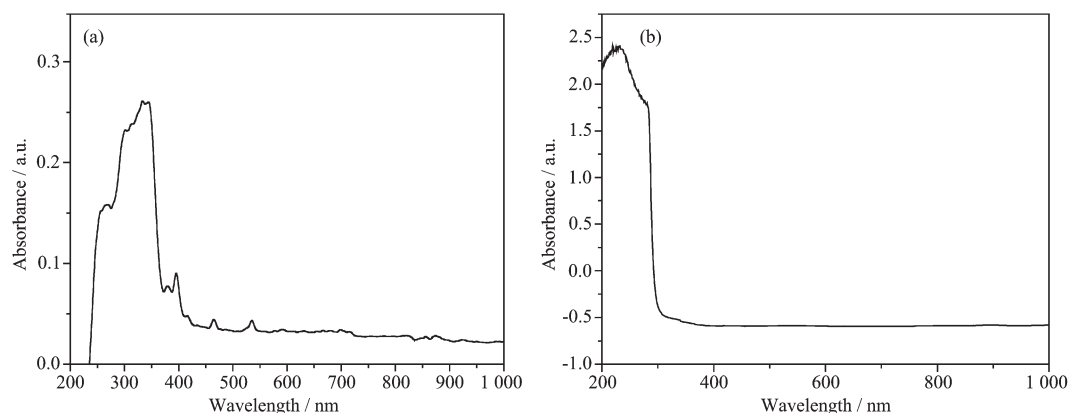
图4 各种配体的紫外吸收光谱

Fig.4 UV absorption spectra of various kinds of ligands

图5 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 紫外吸收光谱Fig.5 UV absorption spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$

2.3 温敏漆的荧光光谱及温度猝灭性能分析

图7是两种探针分子荧光发射光谱对比图(狭缝1.0), 图8是两种温敏漆荧光发射光谱对比图(狭缝2.5), 图9是不同温度下 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 温

图 6 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ (a) 和 PMMA (b) 紫外吸收光谱Fig.6 UV absorption spectra of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ (a) and PMMA (b)

度猝灭荧光光谱图, 图 10 是不同温度下 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ 温度猝灭荧光光谱图。

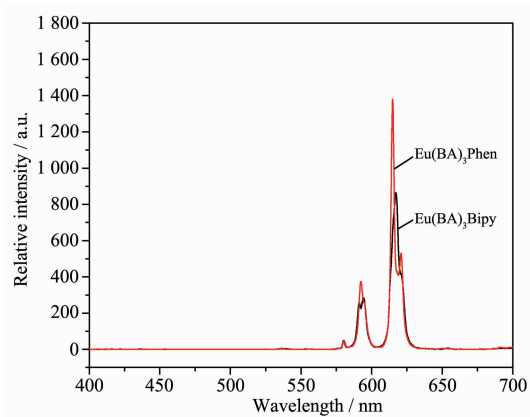


图 7 两种探针分子荧光发射光谱对比图

Fig.7 Fluorescence spectra of two probe molecules

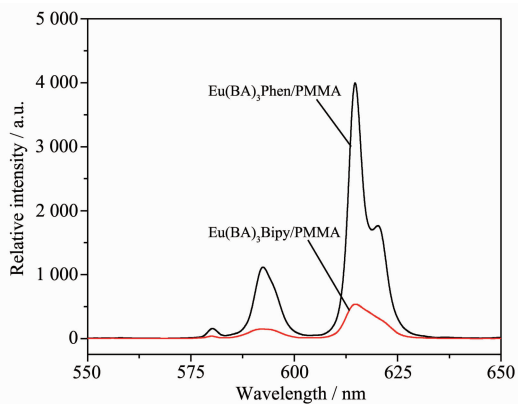


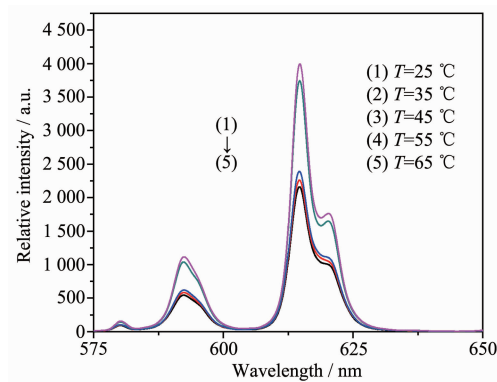
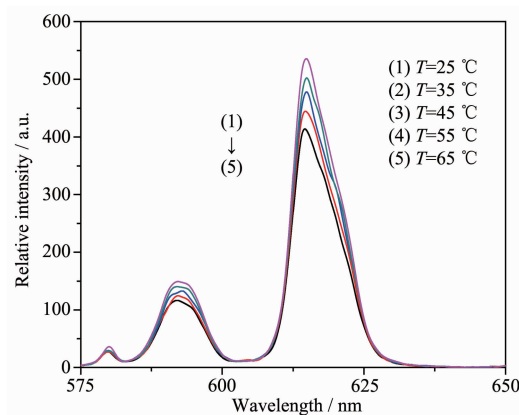
图 8 两种温敏漆荧光发射光谱对比图

Fig.8 Fluorescence spectra of two TSPs

通过图 7、图 8 看出探针 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 及其温敏漆发光性能较好。通过对样品的荧光光谱做的比较, 当第一配体相同, 第二配体不同时, 荧光强度有

很大不同, 可见第二配体参与了配位^[8], 并且第二配体对配合物荧光性能的影响很大; Phen 对配合物的能量传递能力要优于 Bipy, 由此可见第二配体刚性越强、共轭范围越大^[9], 能量传递能力越强, 配合物荧光性能越强。

图 8 中 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 温敏漆的荧光光谱, 激发

图 9 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 温度猝灭荧光光谱Fig.9 Temperature quenching of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 图 10 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ 温度猝灭荧光光谱Fig.10 Temperature quenching of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$

波长为 330 nm, 由图可知 580 nm 处弱峰是 Eu^{3+} 的 $4f$ 电子进行 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 能级跃迁产生的, 592 nm 处弱峰是 Eu^{3+} 的 $4f$ 电子发生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 能级跃迁产生, 这种方式属磁偶极跃迁, 615 nm 处的主峰是 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁, 是电偶极跃迁^[10-11]。探针分子以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁为主, 可知 Eu^{3+} 不处于探针分子反演中心, 能更好的获得 Eu^{3+} 发生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁所产生的单色性好、亮度高的红光。由探针分子 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 及其配体的紫外吸收光谱, 可知温敏漆的特征荧光主要是由探针分子的配体吸收能量传递给中心离子 Eu^{3+} 而敏化^[12]其发出特征荧光。 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 温敏漆的激发波长为 310 nm 与探针分子紫外最大吸收峰相近, 证明是探针分子配体吸收能量传递给稀土中心离子, 发生能级跃迁, 产生特征荧光, 其中 580 nm 处最弱峰是 Eu^{3+} 的 $4f$ 电子进行 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 能级跃迁所产生, Eu^{3+} 的 $4f$ 电子发生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 能级跃迁产生 592 nm 处的弱峰, 615 nm 处最高峰是 Eu^{3+} 的 $4f$ 电子通过进行 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁所产生。

图9和图10分别是在不同温度下测试 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 得到的温度猝灭荧光光谱图, 测温区间均在 25~65 °C, 温度梯度为 10 °C。

由图9和图10可知, 不同温度下两种温敏漆的最强发射峰波长均保持不变, 但是荧光强度却都随着温度的升高逐渐减少, 说明两种温敏漆均具有温度猝灭特性。温敏漆的光物理原理^[12-15]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, 被测温物体表面温度(T)与荧光强度(I)成反比, 可由测得的荧光强度值进一步计算温度值; 理论上, $\ln[I(T)/I(T_{\text{ref}})]$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 斜率为 E_{nr}/R 。验证表明, 在

一定温度范围内, 实验测量数据满足公式(1), 但温度区间发生变化公式(1)就不再适用, 因此相对荧光强度与表面温度之间的关系处理还可以由公式(2)表示, 其中 $F(T/T_{\text{ref}})$ 为多项指数项。(2)式可用来校正温敏漆实际测量数据。

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

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(4)^[12-15]计算:

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

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

公式(3)中, I_1 与 I_2 为温敏漆在不同温度下的相对荧光强度值。公式(4)中, E_1 为某温度区间内高温时的荧光强度, E_2 为此温度区间低温时荧光强度, ΔT 为温度差。根据公式(3)和(4), 分别计算了 2 种温敏漆在 25~35 °C, 35~45 °C, 45~55 °C, 55~65 °C 4 个温度区间的荧光强度变化率及灵敏度, 得到数据如表 1。

从表 1 中数据可知随着温度的升高, 2 种温敏漆的灵敏度有先上升后下降的趋势。 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 在 35~45 °C 温度区间内的测温灵敏度较其他温度区间高, 而 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 在 45~55 °C 温度区间内的测温灵敏度较其他温度区间高, 可见温敏漆的温度猝灭性能具有对温度区间的选择性, 这可能与菲咯啉配体中有共轭大 π 键有关, 大 π 键的刚性和共轭性致使配合物能量传递的能力与温度存在着一定的关系, 这有待于进一步深入研究。由前面荧光光谱图(图 7)已经知道探针分子 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的发光强度要远强于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 的发光强度, 但是通过测温灵敏度的计算, 我们对比分析发现在 25~35 °C 和 35~45 °C 2 个温度区间 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$ 的测温灵敏度高于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$, 而在 45~55 °C 和 55~65 °C 2 个温度区间 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$ 的测温灵敏度比 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/}$

表 1 两种温敏漆荧光相对强度变化率及灵敏度

Table 1 Fluorescence intensity and sensitivity of two TSPs

Temperature range / °C	$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen/PMMA}$		$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy/PMMA}$	
	Change rate / %	Sensitivity	Change rate / %	Sensitivity
25~35 °C	6.52	0.006 7	5.12	0.005 2
35~45 °C	37.15	0.046 4	4.93	0.005 1
45~55 °C	5.04	0.005 2	8.83	0.009 2
55~65 °C	4.41	0.004 5	6.02	0.006 2

PMMA 高,证明在一定温度区间内探针分子的荧光强度越大,温敏漆的测温灵敏度不一定也大,表明探针分子的荧光强度与温敏漆的测温灵敏度不成正比关系。

3 结 论

以 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 两种配合物为探针分子,以 PMMA 为基质,制备了两种温敏漆,并对探针分子及温敏漆的性能进行了表征分析。分析结果表明,第二配体菲咯啉和 2,2'-联吡啶对增强探针分子的荧光性能起了很大作用,由于菲咯啉刚性和共轭性大,能级匹配程度较好,能量传递效率较强,使得 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 发光性能远强于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}$ 。不同温度下测试得到两种温敏漆的温度猝灭荧光光谱,对比分析发现在 25~35 °C 和 35~45 °C 两个温度区间内 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}/\text{PMMA}$ 的测温灵敏度较高,而在 45~55 °C 和 55~65 °C 两个温度区间内 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Bipy}/\text{PMMA}$ 的测温灵敏度较高,说明配体大 π 键的刚性和共轭性传递能量的能力与温度存在着一定的关系。同时发现温敏漆的测温灵敏度与探针分子的荧光强度并不成正比关系,而是体现出了对温度区间的选择性。

参考文献:

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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
- [4] ZHAN Pei-Guo(战培国), YANG Jiong(杨炯). *Exp. Meas. Fluid Mechanics*(流体力学实验与测量), **2004**,**18**(4):1-6
- [5] Liu T, Camblen B, Sullivan J. *Therm. Fluid Sci.*, **1995**,**10**: 101-102
- [6] LÜ Yu-Guang(吕玉光). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士论文). **2012**.
- [7] ZHAO Yong-Liang(赵永亮), ZHAO Feng-Ying(赵凤英). *Spectrosc. Spectral Anal.*(光谱学与光谱分析), **2002**,**22**(6): 987-989
- [8] LI Shan-Ji(李善吉), LU Jiang(卢江), LIANG Hui(梁辉). *J. Sun Yat-sen Univ.*(中山大学学报), **2009**,**48**(2):54-57
- [9] YAO Jing-Fang(姚静芳), ZHANG Song-Pei(张颂培), QI Xiao-Yang(戚晓阳). *Chin. J. Spectrosc. Laboratory*(光谱实验室), **2013**,**30**(2):887-891
- [10] LI Le-Le(李乐乐), SU Hai-Quan(苏海全), QIN Jian-Fang(秦建芳). *J. Chin. Rare Earth Soc.*(中国稀土学报), **2006**,**24**(2):241-243
- [11] Tang R R, Zhang W, Luo Y M, et al. *J. Rare Earths*, **2009**, **27**(3):362-367
- [12] DONG Yan-Li(董艳丽), SUN Jing(孙晶), FAN Wei(范薇), et al. *Opti. Optoelect. Technol.*(光学与光电技术), **2011**,**9**(6):93-94
- [13] 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
- [14] 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
- [15] 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