DOI: 10. 13382/j. jemi. B2205790

应用于微波场的温度测量方法的研究进展*

周 萌^{1,2,3,4} 毛岩鹏^{1,2,3,4} 王文龙^{1,2,3,4} 宋占龙^{1,2,3,4} 赵希强^{1,2,3,4} 高一博^{1,2,3,4}

(1.山东大学能源与动力工程学院 济南 250100;2.燃煤污染物减排国家工程实验室 济南 250100; 3.环境热工技术教育部工程研究中心 济南 250100;4.山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室 济南 250100)

摘 要:在微波加热过程中,由于温度的准确性会直接影响到化学反应速率与制备样品的性能,所以微波场中温度的准确测量 具有十分重要的意义。综述了微波场中传统的温度测量方法包括热电偶测温、光纤测温和红外测温方式在微波场中应用时的 局限性。鉴于传统测温手段的局限性,一种新型的温度测量方式-有机金属框架材料(MOFs)温度计因具有高度的可调性以及 纳米级的 MOFs 颗粒能够实现微米级甚至亚微米级的温度测量而受到了广泛的关注,对近年来双发射 MOFs 温度计以及膜式 温度计的研究成果进行了分析,并综述了优化 MOFs 温度计的方法,讨论了微波场测温技术未来的发展方向。 关键词:微波场;温度测量;荧光;双发射 MOFs

中图分类号: TK311 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 480.3

Research progress of temperature measurement methods applied to microwave field

Zhou Meng^{1,2,3,4} Mao Yanpeng^{1,2,3,4} Wang Wenlong^{1,2,3,4} Song Zhanlong^{1,2,3,4} Zhao Xiqiang^{1,2,3,4} Gao Yibo^{1,2,3,4}

(1. College of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. National

Engineering Laboratory for Reducing Emissions from Coal Combustion, Jinan 250100, China; 3. Engineering

Research Center of Environmental Thermal Technology of Ministry of Education, Jinan 250100, China;

4. Shandong Key Laboratory of Energy Carbon Reduction and Resource Utilization, Jinan 250100, China)

Abstract: In the process of microwave heating, the accuracy of temperature will directly affect the chemical reaction rate and the performance of the prepared samples, so the accurate measurement of temperature in the microwave field is of great significance. The traditional temperature measurement methods in microwave field are reviewed, including the limitations of thermocouple, optical fiber and infrared in the application of microwave field. In view of the limitations of traditional methods, a new type of temperature measurement method; metal-organic frameworks (MOFs) thermometry. It not only has a high degree of adjustability, but also nanoscale MOFs particles can achieve temperature measurement at the micron or submicron level, which has attracted extensive attention. Analyzing the research results of dual emission MOFs thermometry and membrane thermometry in recent years, and reviewing the methods of optimizing MOFs thermometers, the future development of microwave temperature measurement technology was discussed. Keywords; microwave field; thermometry; luminescence; dual emission MOFs

0 引 言

在过去的几十年内,微波作为一种新型的辅助加热 手段,在材料科学以及化学工程中的应用呈现出逐年增 加的趋势。因为与传统油浴或水浴加热相比,微波不仅 具有加热速度快、节能高效等特点,还可以通过减少不必 要的副反应提高产品的纯度^[14],所以在加快化学反应速 度以及提高材料制备产品质量方面微波都拥有巨大的发 展潜力^[57]。微波本质上是一种电磁波,其波长在1mm~

收稿日期: 2022-08-30 Received Date: 2022-08-30

^{*}基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR202111110134)、海能未来技术集团股份有限公司横向课题项目资助

1 m之间,频率在 300 MHz~300CHz 的范围内。微波能 通常由电流通过电真空器件或半导体器件产生,其中电 真空器件产生的微波能量要比半真空器件大至少 3 个数 量级以上。例如,915 MH 的磁控单管可以获得 30~ 60 kW 的功率,而半导体雪崩二极管只能达到数十瓦到 几百瓦的功率,因此在微波加热领域,目前应用最广泛的 是电真空器件中的磁控管和速调管。

微波加热的均匀性不仅与微波加热腔中的电磁场分 布有关,还很大程度上取决于样品的介电特性、形状、尺 寸以及成分等,样品是否得到均匀加热往往由内部的温 度分布直接反映,而微波辐照下样品内部温度的测量一 直以来是一项巨大的挑战。目前,应用于微波加热过程 中温度测量的方法主要有热电偶测温、光纤测温和红外 测温。

当微波由于选择性加热作用于微波吸收体时,特别 是粘性均相反应介质或非均相固体样品,样品内部就会 出现热点^[8]。尽管人们普遍认为,在微波辐照下应用光 纤测温是最好的手段之一^[9-11],但是 Bogdal 等^[12]通过将 热像仪与光纤温度计相结合,研究了微波辐射下无溶剂 固-液相转移催化(PTC)反应的不均匀热分布,证明了通 过光纤探针测得的温度只是"局部"温度,与平均本体温 度不同。另外,红外测温原理上只能对样品表面的温度 进行测量,无法获取样品横截面上的温度分布,这使得红 外测温仅适用于很薄的样品层。

鉴于传统温度测量手段存在的种种缺陷,针对微波 加热过程中存在的强电磁场和冷热点的存在,需要寻求 一种能够在微波加热过程中应用灵活且能实现微尺度温 度测量的方式方法。金属有机框架材料(MOFs)由于存 在几乎无限的金属离子和有机连接物的选择,是荧光温 度传感和和成像的绝佳理想材料。近几年来,Eu³⁺和 Tb³⁺由于可以发出可见的红色光与绿色光而被广泛用于 合成荧光温度探测材料,其中基于双发射自校准测温原 理的双发射 MOFs 引起了人们的广泛关注。双发射 MOFs 温度计具有快速响应、空间分辨率高、适用于强电 磁场以及可用于微小尺寸温度测量的优点^[13-14],通过设 计和组装不同的有机配体,调整发射能级,引入不同的客 体分子等方法,可以设计出工作在不同温度区域和不同 灵敏度的镧系 MOFs 温度计。

本文旨在批判性的评估不同的温度测量方法在微波 场中的适用性,即热电偶测温、光纤测温和红外测温。对 这些方法的优缺点、对微波场的潜在干扰以及提高精确 度的措施进行评价。对于可应用于微尺度温度测量的双 发射 MOFs 材料和双发射 MOFs 温度计最近的研究进展 以及优化方向进行了介绍,并对微波场温度测量技术的 未来发展方向进行了讨论。

1 传统温度测量方法

当微波作用于物质内部的极性微粒或官能团时,会 发生电子极化、原子极化、界面极化以及偶极子转向极 化,其中偶极子转向极化是物体被加热的主要原因,宏观 上表现为物体的温度升高[15]。根据应用场合的不同,微 波加热设备所能达到的最高温度有显著差异,对于一般 家用微波炉,由于其功率较小,主要功能是烹饪食物,最 高温度能够达到120℃左右;而对于在工业生产中应用 较为广泛的微波消解仪,其微波加热温度可达到 300 ℃; 而使用大功率的磁控管的微波马弗炉最高温度可达到 1000℃以上。微波加热设备中样品温度的升高与微波 功率和微波频率密切相关。微波功率控制温升的速度, 温升速率随功率和频率的增加而加快;但是微波的频率 越高,其穿透性会变弱。但是微波并不能加热所有物体, 这与样品的成分、含水量、介电常数、形状、介电损耗系数 等因素有关。根据对微波吸收能力的不同,可以将物质 分为3大类:微波吸收体,微波透射体以及微波反射体。 不同材料对微波能量的吸收情况如图1所示,物质在微 波加热的过程中由于受到以上诸多因素的影响,其温度 分布呈现出不均匀性。



Fig. 1 Microwave absorption of different materials

一般地,应用于微波场中的温度测量方法可分为接触式测温(如热电偶和光纤测温)和非接触式测温(红外测温)。表1列出了这些测温技术的主要特点。

1.1 热电偶测温

常规热电偶是利用两个不同导体或半导体组成的, 在温度不同时利用回路中产生的热电势来测量温度。热 电偶的测温探头及导线是由金属材料制成,在强电磁场 的作用下易产生感应电流,并且由于集肤效应和涡流效 应,会使其自身温度升高和局部微波场的畸变和增强,引 起不稳定加热和微波击穿^[16]。为避免以上情况的发生, Singh 等^[17]在微波关闭时或磁控管操作循环暂停时间 内,快速将热电偶插入待测样品中以避免热电偶与微波 之间相互作用,然而这种方法无法实现连续的实时温度

表1 微波加工过程中温度测量技术的比较

Table 1 Comparison of temperature measurement techniques in microwave processing

	热电偶	光纤测温	单色型红外测温	
测温范围/℃	0~1 600	0~1 900	0~2 800	
成本	几十元到几百元不等	几千元到上万元不等	几十元到几千元不等	
精度ª	在传统加热过程约为 0.75% T	0. 1°C	为量程上限的1%	
不足	与微波相互作用,干扰微波场,对	精密探头;探头不易固定,造成接触损失;难以	对发射率敏感,无法测量物体内部的温度	
	样品有影响	满足不均匀加热情况下对空间分辨率的要求。		

*注:精度为理论值,其中红外测温在实际应用中,特别是 500℃以下的中低温范围时,受外界环境的影响较大,精度会大幅度降低。

监测。Li 等^[18]通过将热电偶放置在1 mm 厚的石英管中 使得热电偶不受微波场的干扰。但是,理论上来说,石英 是一种微波透射体,是几乎不可能在1mm的范围内屏蔽 微波场的。热电偶直接暴露于微波场中测温是不太可行 的,但是可以放置在不与微波相接触的位置。然而,这种 方法将很难检测到样品内的热点和温度梯度。Alekseev 等^[19]通过实验发现当热电偶的探头位于电磁场的平行 方向时,会导致明显的过热。因此这种放置方式不适用 于电磁场朝各个方向传播的多模腔中,而单模腔中的电 场传播仅限于一个空间方向,可以比较轻松地实现垂直 于交变电磁场的校准。对于热电偶在多模腔中的温度测 量,多采用移动式温度传感器,在微波处理后读取数据。 但是传感器尺寸体积较大,限制了温度传感器的空间分 布率。除了以上通过调整热电偶的位置避免和电磁场相 互作用外,也可以对热电偶进行改造。例如采用软铁外 壳屏蔽热电偶,并将钴镍和钴热电偶导线与外壳电绝缘, 以消除外部电动势对热电偶电动势的影响^[20]。虽然利 用软铁、银、镍、铜、铝等金属材料能够在电磁场中产生反 方向的涡流磁场的特性[21],可以削弱高频磁场的干扰, 达到屏蔽效果,但是金属材料不耐酸碱腐蚀、加工难度较 大且对原磁场有一定的干扰,因此其应用受到制约。无 机非金属屏蔽层,如刚玉套管的热电偶虽能耐高温,但是 在低温条件下容易被微波穿透,丧失屏蔽微波的作用。 除采用电磁屏蔽层之外,采用热敏电阻-高阻导线组成的 电磁干扰温度传感器,既利用了半导体热敏电阻灵敏度 高、体积小、反应迅速等优点,又有效避免了强电磁干扰 和自热误差。但是,这种传感器由于采用了非金属制的 高阻导线,存在着稳定性差的缺点。

总而言之,与其他方法相比,使用热电偶进行测温 时,由于对微波场造成的干扰和对样品的影响,不是微波 场中温度测量的首选方法。

1.2 光纤(FO)测温

近年来,光纤温度传感器得到了广泛的应用和研究, 其中干涉式和反射式光纤传感器因其易用性、灵活性和 远距离传感等优点被广泛应用^[22]。光纤传感器的温度 测量可以基于荧光余辉时间、半导体材料的透光率和 Fabry-Porot 干涉。目前应用最为广泛的光纤传感技术的 物理基础主要是光纤布拉格光栅^[23]、布里渊散射^[24]和拉

曼散射^[25]。由激光器、氙气闪光灯或是 LED 灯发出的激 励光(包括紫外线至红外线)等输入信号,被光纤顶端对 温度敏感的组件,如磷光体或液晶接收。激励光如果使 发光材料光致发光,产生拉曼散射,信号调节器检测到该 变化,将光信号转化为电信号输出,该响应时间与温度近 似呈反比例关系。如果光纤一端输入一恒定光强的光, 通过半导体薄片后被光接收器接收,该过程可通过检测 光通量的变化进行温度测量,随着温度的升高,测温范围 随之增大,但是灵敏度将降低[26]。可以采用合适的半导 体薄片作为感温元件,如砷化镓^[27];合适的光源作为输 入信号,如:AlGaAs (LED)作为光源:实现在较大的测温 范围内仍然保持较高的灵敏度。光纤温度传感器当在利 用 GaP 半导体作为敏感元件进行测温时,最低温度测量 可达到-200℃,温度分辨率为±3℃^[28];利用蓝宝石单晶 在高温下的黑体辐射为敏感原件时,由于对 800 nm 以上 的红外波段具有90%的透射率,传输损耗小,最高测量温 度可达到2000℃,误差仅为1%^[29]。

光纤温度传感器适用于微波中的温度测量,即不受 电磁干扰也不会影响微波场的分布。可以与样品直接接 触测量,也可以通过测量样品的辐射通量实现非接触式 测量。在微波热疗^[30]、食品加工^[31]和微波消解等微波领 域应用广泛。Wada等^[10]展示了一种微波加热条件下测 量螺旋流道中温度分布的方法,在不同的微波加热条件 下,使用能够监测光纤沿线温度分布的光频域反射计 (OFDR)成功地监测到了螺旋流道中的水的温度分布。 Hayden 等^[32]使 18 种常见的溶剂和聚合物在微波加热的 条件下进行化学反应,外部红外传感器与内部光纤(FO) 光学探针对反应器的内外温度同时记录,评估了微波在 加热高粘度反应系统内物质的粘度和微波介质被加热时 温度测量误差之间的关系。使用外部红外探测器以及内 部光纤同时对反应体系进行评估可以获得化学反应的介 电特性以及反应容器的传热特点^[33]。

光纤材料一般以氧化物(石英)为主,也有非氧化物 (氟化锆)材质,因此普遍韧性较差从而易折损。只有当 光纤探针与样品直接接触时,才能获得较为准确的温度, 但是这又存在着探头难以固定的问题,尤其是当液体样 品沸腾时,其产生的气泡会使探头移位,导致接触损 失^[34]。在微波消解领域,普遍固定光纤的办法是将其插 入聚四氟乙烯制成的导管中,但是由于聚四氟乙烯导热 率较低,因此在精确测量的要求下,该方法的分辨率较 低。目前,实现微波的均匀加热仍然具有挑战性,温度分 布不均匀的可能性很高^[35],光纤温度传感器可能无法满 足微波测温中对于空间分辨率的要求。在工业生产中, 可通过多路光纤温度传感器实现对数十个甚至上百个测 温点进行测温,但是成本较高,在变电站、大中型锅炉中 应用较多^[36]。另外,分布式光纤温度传感器也可实现对 多个测温点同时进行测量,但是仅限于光纤沿线 温度^[25]。

总之,有关光纤传感器的探头位置固定、空间分辨率 等问题是限制光纤温度传感器在微波加热过程中应用的 主要因素。

1.3 红外(IR)测温

红外(IR)测温法作为一种非接触式的测温方法,能 够测量运动物体的温度且对微波场的分布无影响,成为 了微波加热过程中被广泛使用的一种测温方法,已被广 泛应用于评估微波加热的均匀性^[12,32,37-38]。红外测温原 理是基于黑体辐射定律,通过检测被加热物质表面的发 出的红外辐射,根据温度与辐射波长之间的对应关系实 现对物体表面温度的测量^[39]。黑体作为最理想的辐射 吸收体,其光谱辐射强度符合普朗克定律。黑体的辐射 特性通常被描述为一系列的曲线,即不同波长(λ)下黑 体的辐射强度 $u(\lambda)$ 与温度(T)之间的关系,如图 2 所示。







从图 2 中可知,随着温度的升高,黑体的辐射力快速 增强且峰值朝着更短波长处移动。在工业中所遇到的温 度范围内,即 2 000 K 以下,有实际意义的热辐射波长位 于 0.8~100 μm 之间,且大部分能量都位于红外线区段 0.76~20 μm 范围内。因为低温物体的辐射力较低且红 外辐射较少,所以一定程度上限制了红外测温技术在低 温样品以及高精度方面的应用。目前在中低温区域,红 外测温系统的测量通常是在波长为 8~14 μm 的范围内 进行。在此波长范围内,由于大气窗口的存在,大气透过 率相对较高,发射出的红外能量足够被红外传感器探 测到^[40]。

目前在中低温区域,红外测温系统的测量通常是在 波长为 8~14 μm 的范围内进行。在此波长范围内,由于 大气窗口的存在,大气透过率相对较高,发射出的红外能 量足够被红外传感器探测到^[40]。

在大多数专用的微波反应腔内,反应温度是由集成 在腔体内部经过校准的外部红外传感器确定,传感器从 指定的距离检测反应容器的表面温度^[41],但是无法与内 部温度准确对应。在微波催化的化学反应过程中,对于 液相反应体系内部因为不同粒子对微波吸收程度的不同 而产生的温度梯度可通过搅拌有效消除^[42]。在气固两 相的化学反应体系中,无法通过搅拌实现固体内部温度 的均匀,通过红外测温方式测得的固体壁面温度始终低 于反应区域的实际温度^[9]。为了使通过红外测温方法测 得的温度尽可能地接近样品的真实温度,研究多为基于 红外测温的原理,从末端温度补偿校正入手。即基于斯 忒芬-玻尔兹曼定律,如式(1)、(2)所示:

$$M_0(T) = \varepsilon(T) \frac{\sigma}{\pi} T^4 = \frac{\sigma}{\pi} T_T^4$$
(1)

$$T = T_T \sqrt{\frac{1}{\varepsilon(T)}}$$
(2)

根据该定律可知,红外测温的准确性与以下因素有 关:1)被测物体的发射率 $\varepsilon(T)^{[43]};2)$ 被测目标的距 离^[44-45];3)环境介质以及环境温度等^[46-48]。针对于不同 的应用场合,起主导作用的影响因素会有很大差异。

潘冬等^[49]针对于方向发射率引起的红外测温误差, 构建了一种基于红外测温原理的红外测温补偿模型,经 补偿后,红外测温误差由9.64℃降低为2.97℃。张志 强等^[50]针对被测物体温度对红外测温精度的影响,建立 了一种红外测温系统输出灰度值与被测物体测量温度的 匹配模型,找到一种精确标定测温曲线的方法,使得测温 精度可以达到0.15 K 以下。Cao 等^[51]对环境温度以及 测试距离进行相应的补偿,使得温度计的测温精度达到± 0.2℃,可实现同时监测大范围目标物体的温度。Zhang 等^[52]研究了测量距离、测量角度以及工作时间对红外测 温系统的影响设计出了一套黑体炉温度测量系统,对温 度测量误差的修正公式进行了补偿,有效提高了红外测 温系统的测温精度。天津大学的 Zhang 等^[53]分析了被 测物体温度、大气温度、镜头温度以及探测器温度等对测 温曲线的高精度标定的影响,建立了红外测温系统输出 灰度值与被测物体温度的匹配模型,使得测温精度显著 提升。另外,通过改造红外探头,例如使用基于热电堆与 热敏电阻的红外探头,以及使用 Cortex-M3 AR 处理器及 高精度低噪声测量电路的红外温度传感器实现红外测温 精度的提高^[54]。Zhang等^[55-56]研究了测量距离对红外热 像仪测温精度的影响,将被测物体的辐射转化为电压值, 提出了一种基于电压的补偿方法,以获取物体表面的实 际温度。Pan等^[57-60]针对测温环境中含有的粉尘和测量 距离对测温结果干扰严重的问题,提出了一种利用红外 图像的非均匀特征进行补偿的办法,该补偿方法的绝对 误差和均方根误差都较补偿前大幅度降低,基于辐射机 理,提出了一种基于红外热像特征的深度神经网络计算 粉尘透过率的新方法。

Ramires 等^[61]在乙烯环氧化反应期间首次使用了红 外热像仪对微波加热反应器中的气固温度和温度梯度进 行实时监测,并介绍了一种可以获得气固发射率随温度 变化的操作程序。在影响红外测温精度的因素中,发射 率是影响最大也是最难以确定的因素,如何准确测量物 体的发射率已成为提高红外测量非稳态温度场精度的有 效途径。对于固态的被测物体,Shen 等^[62]研究了红外热 像仪在不同发射率下的测温精度,通过分析影响物体发 射率的因素,建立了基于红外图像发射率提高非稳态温 度场温度精度的模型,并对铸铁和不锈钢进行了实验验 证。由于不同材料的发射率随温度、表面状态等的变化 规律有很大差异,所以该模型仅适用于金属材料。物体 发射率的测量特别是低发射率的物体,例如抛光的金属 材料(0.02-0.20),发射率的测量更加困难。对比于热 法、能量法和多波长法等传统测量方法,Hu 等^[63]采用双 温法研究了金属表面黑色涂料的发射率,并且发射率的 相对误差随着加热时间的增加而逐渐减小至 0.045,可 以有效消除环境温度的影响。Usamentiaga 等^[64]采用楔 型测温方法,采用红外测温系统测量楔形区域的温度,形 成几乎封闭的辐射腔,可以准确估计实际工作条件下发 射率的分布,虽然是传统的测量方法,但是尚未与实际工 业条件下的发射率进行比较。对于流态的被测物体如火 焰温度的测量,往往依赖于理想的热光激励模型,虽然较 为稳定,但是局限性很大[65]。Liu 等[66]提出了一种新的 火焰温度与发射率分布的二维(2D)估计方法,通过发射 率标定实验,得到了掺杂样品光谱辐射率与发射率之间 的关系,用于估计二维温度和发射率的分布,通过红外热 像仪验证表明,测温误差不超过5%。

将红外测温与热电偶或光纤测温技术相结合制成红 外"热电偶"或辐射光纤温度传感器,是一种全新理念的 温度传感器。基于红外辐射的光纤温度传感器可以打破 普通光纤的温度极限,适用于恶劣环境的温度测量,传感 器可长时间承受高达 1 823 K 的高温^[67-68]。红外"热电 偶"又称黑体空腔测温传感器,结合了接触式测温和非接触式测温的优点,适用于温度变化频繁与剧烈场所的温度测量。将传统的黑体空腔替换成透明材料或者采用新型传感器材料(如金属陶瓷)降低壁厚,可有效提高温度传感器的响应速度^[69-70],但是为了满足黑体空腔的封闭要求,仅仅适用于不透明的液体温度的测量。

在微波辐照下,大多数的化学反应需要在反应容器 中进行,虽然使用上述的方法可以在一定程度上提高红 外测温系统的精度,但是仅限于物体表面的温度,而微波 诱导产生的热点效应能够直接影响制备材料的质量以及 非均相反应动力学等,因此需要研究一种新的方法对微 波加热过程中的微波吸收材料的本征温度进行定量测 量^[71]。针对于传统温度传感系统在微小尺寸应用的限 制,也一直推动在微米和纳米尺度上具有高空间分辨率 的新型非接触式精密温度计的开发。

2 新型温度测量方法-Eu/Tb 双金属有机框 架发光温度计

金属有机骨架(MOFs)又称多孔配位聚合物 (PCPs),是以金属离子或金属团簇为"节点",与含有氧、 氮、硫等多齿有机配体,通过配位键的作用自组装而形成 的具有周期性网络结构的新型多孔晶体材料^[72]。因为 MOF 材料结构具有高度可调性,通过向 MOF 中引入发 光特性随温度显著变化的发射单元,将发光材料与框架 材料结合起来形成发光 MOF^[73]。特别是镧系金属离子 由于具有较长的发光寿命和较高的量子产率,近年来被 广泛应用于 MOF 中用于温度传感^[74], MOF 晶体颗粒的 尺寸一般在毫米或者微米范围内,通过调整合成参数可 达到纳米级别。镧系金属有机框架材料作为一种新型的 测温材料,与电子温度传感器相比具有响应速度快、对温 度场无影响以及空间分辨率高的优点。

2.1 测温原理

发光金属-有机框架材料的测温原理是建立在材料 光致发光的物理现象之上的,光致发光原理进行测温主 要有3种方法:1)给定跃迁的光谱位移^[75];2)发光强度 测量,即对某一跃迁强度或两个跃迁强度的比值进行测 量;3)荧光寿命测量^[76],但是测量发光寿命需要相对较 长的时间且处理计算较为复杂。双发射的比率温度计基 于对两个跃迁强度的比值进行测量,不易受探针浓度变 化、光源不稳定以及材料的不均匀等因素的干扰,具有良 好的自校准性能,成为了近年来该领域的一个研究 热点^[77]。

镧系金属有机框架材料的发光位点十分丰富,包括 基于有机配体的发光、基于金属离子的发光以及基于客 体分子的发光^[13,78]。在镧系元素中,除了 La 与 Lu 以外 的元素均可在一定波长光的激励下发出荧光(磷光),尤 其是量子效率高且荧光寿命长的 Eu³⁺和 Tb³⁺,是最常应 用于合成荧光探测材料的金属离子。在基于 Eu³⁺ (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$)和 Tb³⁺(${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$)两种跃迁强度之比进行温 度测量的双发射比率温度计中,由于稀土离子对光的吸 收效率较低,而有机配体对紫外线-可见光的吸收较强, 所以有机配体在通过配位键与 Eu³⁺和 Tb³⁺形成 MOF 之 后,其本身的荧光特性仍然会被保留,并且可通过"天线 效应"有效地将稀土金属离子敏化至激发态^[79],稀土金 属离子再通过 4f-4f 跃迁到基态,在此过程中发射出能极 差对应的特征荧光,如图 3 所示。





在典型的 Eu/TbMOFs 中, Tb³⁺的⁵D₄ 发射能级大约 是 20 430 cm⁻¹, Eu³⁺的⁵D₀ 发射能级大约为 17 300 cm⁻¹, 根据 Latva 经验法则,敏化分子的三重激发态(T₁)与稀 土金属离子激发态之间的能隙(ΔE)必须在 2 000 ~ 4 000 cm⁻¹之间才最有利于能量的传递^[80]。如果 ΔE 过 大,会导致传能无效; ΔE 过小,会导致稀土金属离子向 配体进行反向能量传递,能量通过配体以辐射跃迁或是 非辐射跃迁的形式耗散,稀土离子也就无法被敏化发 光^[81]。配体敏化金属离子、金属离子-配体之间的能量 转移以及主客体之间的相互作用决定了能量转移的过程 和途径,从而也使 MOFs 具有丰富多样的发光特性,如 图 4 所示。

利用 MOFs 中的两个发射中心的发射强度随温度变 化的趋势有明显不同的机理来实现对温度的测量。发射 强度的温度依赖性主要取决于配体和金属离子之间热激 活能量的转移,温度的变化会使离子跃迁至基态的方式 (辐射跃迁或非辐射跃迁)发生改变^[82],从而使离子的发 射强度与温度呈现出一定的函数关系,如图 5 所示。对



图 4 3 种双中心发射 MOFs 温度计的示意图 Fig. 4 Schematic diagram of three kinds of dual center emission MOFs thermometers

于双发射 MOFs 温度计,两个发光中心的发射强度与温度之间得关系通常由测温参数 Δ 来实现,即式(3)计算:

$$=\frac{I_1}{I_2} \tag{3}$$

其中, I_1 和 I_2 分别是两个跃迁的积分强度, 当 $I_2 = 0$ 时没有意义。基于经典的 Mott-Seitz 模型, $\Delta = T$ 之间的依赖性被合理地解释, 该模型考虑了发光中心的辐射跃迁与非辐射跃迁之间的竞争, 积分发光强度 I_1 或 I_2 可由式(4)计算:

$$T = \frac{I_0}{1 + \sum_{i} \alpha_i \exp(-\Delta E_{1i} / k_B T)}$$
(4)

其中, I_0 是 T = 0 K 时的发射强度, $\alpha_i \ge i$ 辐射跃迁 与非辐射跃迁的概率比, $\Delta E_{1i} \ge i$ 热猝灭过程的活化能, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。根据式(3) 和(4) 得 出 Δ 与温度之间的关系, 如式(5) 所示;

$$\Delta = \Delta_0 \frac{1 + \sum_{i} \alpha_{2i} \exp(-\Delta E_{2i}/k_B T)}{1 + \sum_{i} \alpha_{1i} \exp(-\Delta E_{1i}/k_B T)}$$
(5)

$$\ddagger \psi, \Delta_0 = I_{01}/I_{02}^{[83]} \circ$$

2.2 双发射 MOFs 温度计

自从 Cui 等^[84]的工作首次报道了基于 Eu³⁺/Tb³⁺共 掺杂的比率发光 MOF 温度计 Eu_{0.0069}Tb_{0.9931}-DMBDC (DMBDC=2,5-二甲氧基-1,4-苯二甲酸)以来,各种 Eu、 Tb-MOF 材料被合成开发作为一种新型的发光温度计用 于温度传感。大多数报道的 Eu、Tb-MOFs 发光温度计的 工作温度范围大多都在低温(<100 K)^[84-87]、中温(100~ 300 K)^[79,88-90]或是生理(298~328 K)^[77,81,91-93]温度范围, 但是能够在高温(>450 K)^[13,94-95]下使用并具有良好响 应的报道仍然很少,如表 2 所示。

双发射 MOFs 温度计基于一个系统的两个独立发射 中心,对比于单发射中心的 MOFs 温度计不仅具有良好 的自校准性能,而且具有响应快速、空间分辨率高等优





Fig. 5 Schematic diagram of ion emission intensity changing with temperature

点,能够应用于一些传统测温手段无法使用的复杂条件。 例如:强磁场空间以及对微米级或亚微米级温度的测量, 天津大学的 Zhao 等^[71]使用 Eu³⁺/Tb³⁺混合 MOFs 作为纳 米温度计包覆在介电损耗系数较高的碳颗粒表面,根据 热敏荧光光谱对微波场中碳颗粒在溶液中的本征温度进 行了定量测量并对微波热点进行了预测。Eu³⁺/Tb³⁺混合 双发射 MOFs 因其化学成分的多样性、结构多样性以及 孔隙率可调的特点不仅在测温领域有广泛的应用前景, 在荧光传感^[96-97]、化学催化^[98-99]、生物成像^[100]等领域也 被广泛研究。然而, MOF 材料的延展性却不如软材料, 这是其固有的晶体性质所造成的,使得 MOFs 材料的操 纵和加工性能欠佳。另外, MOF 材料在被测物体表面也 难以实现均匀分布,这也限制了 Ln-MOFs 发光温度计的 应用范围^[101]。

表 2 不同 Ln-MOFs 在温度范围、最大相对灵敏度(S_m)和响应温度(T_m)方面的性能

Table 2 performance of different ln MOFs in temperature range, maximum relative sensitivity (S_m)

nd	response	temperature	(T _m
----	----------	-------------	------------------

Ln-MOFs	温度范围/K	$S_{\rm m}/(\% \cdot {\rm K}^{-1})$	$T_{\rm m}/{ m K}$	参考文献
Eu _{0.0069} Tb _{0.9931} -DMBDC	10~300	/	/	[84]
$Tb_{0.99}Eu_{0.01}(BDC)(H_2O)_2$	300~320	0.37	318	[77]
Ad/Tb _{0.999} Eu _{0.001} /BPDC	100~300	1.23	280	[90]
${ m Tb}_{0.\ 80}{ m Eu}_{0.\ 20}{ m BPDA}$	298~318	1.19	313	[81]
$[\operatorname{Eu}_2(\mathrm{L})_3 \cdot (\mathrm{H}_2\mathrm{O})_2 \cdot (\mathrm{DMF})_2] \cdot 16\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	10~150	0.12	150	[87]
$(Me_2NH_2)_3[Eu_3(FDC)_4(NO_3)_4] \cdot 4H_2O$	12~320	2.7	170	[86]
${\rm Eu}_{0.058}{ m Tb}_{0.942}{ m BPT}$	293~353	7.22	353	[82]
MOF-5, $[Zn_4O(BDC)_3]$	303~473	1.8	473	[95]
Gd _{0.995} Eu _{0.005} TPTC	313~473	4.67	313	[13]
EuW ₁₀ @ Tb-TATB	200~320	2.68	300	[88]
$\mathrm{Tb}_{90}\mathrm{Eu}_{10}$ -MIL-68-HL	12~240	9.4	12	[102]
$Tb_{1.976}Eu_{0.0244}(2, 4-DFBA)_6phen_2$	77~300	2.3	300	[79]
Tb _{0.9064} Eu _{0.0936} -DCPTP	150~300	21.5	300	[103]
$Tb_{0.97}Eu_{0.03}(L)(ox)(H_2O)$	250~340	1.38	340	[91]
Eu-MOF/Zn ₂ GeO ₄ : Mn ²⁺	298~343	4.1	298	[93]
Eu _{0.37} Tb _{0.63} -BTC-a	313~473	0. 68	313	[94]

2.3 双发射膜式 MOFs 温度计

双发射膜式 MOFs 温度计不仅保留了双发射 MOFs 温度计良好的测温性能,并且具有良好的加工性能,包括 灵活性、可裁剪性和附着力,促进了发光金属-有机框架 材料的应用。MOFs 膜温度计也因在绘制大表面温度分 布和热梯度方面的潜在用途而受到了广泛的关注。Yang 等^[104]通过一步简单的湿化学合成,在石英衬底上直接生 长混合稀土金属有机框架(Ln-MOFs)薄膜。通过优化 Tb/Eu的浓度比,使得该薄膜温度计在 298~383 K 的温 度范围内实现了高灵敏度的实时温度映射。Feng 等^[105] 将合成后的 Tb/Eu@ UiO-66 粉末通过电泳沉积的方法沉 积在氟锡氧化物玻璃上。其中 Tb@ UiO-66 杂化薄膜在 303~353 K 的温度范围内对温度表现出良好的线性响 应, S., 为 2.76% · K⁻¹; Eu@ UiO-66 杂化膜的工作温度范 围为 303~403 K, S_m 为 4. 26% · K⁻¹。但是这些薄膜中采 用的硬衬底导致薄膜不能像软材料那样具有良好的加工 性能,所以在弯曲表面上的应用受到了限制。有众多学 者将合成的双发射 MOF 粉末和聚合物相结合,从而开发 出柔韧性良好的 MOF 薄膜。上海理工大学的 Feng 等^[106]将UiO-66(Zr&Eu)与偏聚氟乙烯(PVDF)混合制 成了一种新型的双发射固体薄膜温度计,在237~337 K 的温度具有的温度传感性能要远优于粉末。同济大学的 Zhou 等^[107] 合成了一种白光发射框架 Eu³⁺ @ UiO-67bpvdc,1可以方便地通过简单的浸涂程序作为薄膜应用 于商用 UV-LED 芯片上,用于实际的白光照明。河北工 业大学的 Yang 等^[108] 通过溶液浇筑法构建了由 Eu³⁺/ Tb³⁺混合双发射金属有机框架材料和甲基丙烯酸甲酯组 成的柔性透明薄膜,对77~297 K范围内的温度变化具 有良好的线性响应,并显示出比固体粉末更高的温度灵 敏度和和更好的加工性能。Feng 等^[101]采用光诱导后合 成策略与甲基丙烯酸丁酯单体共聚成 PolyMOF 杂化膜, 在 90~240 K 的温度范围内具有良好的线性响应,不仅 具有良好的加工性能,而且适用于高湿度、强碱以及强酸 等恶劣环境中。这些工作无疑都扩大了 MOF 温度计的 应用范围。

2.4 双发射 MOFs 温度计测温性能的优化

MOFs 温度计的关键参数包括发光峰值、工作的温度 范围以及灵敏度。对于镧系双发射 MOFs 温度计而言, 其发射峰主要取决于稀土金属离子,而其工作范围和灵 敏度则与配体和镧系离子之间能量转移过程密切相关。 有机配体到镧系离子的能量转移效率直接取决于有机配 体的最低三重激发态(T₁)。

近年来,探索和开发各种基于不同 T₁ 能量的有机配 体来构建不同结构的 LnMOFs 引起了广泛的关注。Rao 等^[109]报道了一种新的 M'LnMOFs 温度计 Tb。。Eu。」 (PIA)(HPIA)(H₂O)_{2.5},采用了一种具有更高三重激发 态(25 866 cm⁻¹)的有机配体 H₂PIA(5-(吡啶-4-基)间苯 二甲酸),对比于最初具有较低三重激发态的有机配体的 MOFs 温度计 Eu₀ 0069 Tb₀ 9931-DMBDC 可以更加显著区分 Eu3+和 Tb3+的辐射跃迁动力学,灵敏度提高了 9 倍为 3.53% · K⁻¹,测温范围也扩大到 100~300 K。Cui 等^[110] 采用 H₃cpda(5-(4-羧基苯基)-2,6 吡啶二甲酸) 作为配 体构建 Eu³⁺/Tb³⁺混合 MOFs. 该配体具有 27 027 cm⁻¹ 的 高三重激发态能量,能够实现从低温到室温(40~300 K) 的大范围温度测量。采用具有更高三重激发态能量的有 机配体,可以有效的抑制稀土金属离子向有机配体能量 的反向转移,还可以促进 Eu3+和 Tb3+之间的能量转移,从 而扩大温度传感范围。Xia 等^[80] 通过调节同结构的 Eu^{3+}/Tb^{3+} 混合 MOFs 中的有机配体的三重态能级,构建 了3种不同的热响应温度计,有机配体分别具有不同的 官能团并在不同的温度范围内能量转移机制完全不同, 如图 6 所示。配体中的官能团可显著影响有机配体的三 重态能级 T₁,进而改变 MOFs 温度计中的能量转移过程, 实现对灵敏度以及传感范围的优化。Peng 等^[103]制备了 一种富含 π 键的芳香族有机配体 4'-(3.5-二羧基苯基)-2,2',2" 三 吡 啶 (H₂-DCPTP),其三重激发态能量为 25 217 cm⁻¹,在 150~300 K 的温度范围内最大灵敏度可 达 21.5% · K⁻¹,能量传递效率更是随着温度的升高而升 高,在300 K 时达到最大值84%。



图 6 具有不同 T_1 的同构 Eu^{3+}/Tb^{3+} 混合 MOFs 中能量转移过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of energy transfer process in isomorphic Eu^{3+}/Tb^{3+} mixed MOFs with different T_1

另外,还可以通过对混合稀土 MOF 的结构进行合理 设计、调整能量传递过程与测温性能之间的关系实现对 混合稀土 MOF 性能参数的系统性控制。Zhao 等^[111] 通 过溶剂热的方法以1,3-双(4-羧基苯基)咪唑(H,L)为有 机配体合成了一系列的 Ln-MOFs,通过仔细控制稀土金 属离子的类型、浓度以及激发波长来调节发光轨迹。其 中, Eu_{0.2}Tb_{0.8}L在40~300 K的宽温度范围内具有良好的 线性响应,改变 Eu³⁺和 Tb³⁺之间的浓度比例可使 Ln-MOFs 材料的发光颜色得到明显的变化获得白光发射。 Zhang 等^[112]通过改变 Eu³⁺和 Tb³⁺的的化学计量比合成 了共掺 Eu³⁺/Tb³⁺混合 MOFs,可通过增强或淬灭不同的 Ln³⁺中心和激发波长,实现材料的发光控制。Trannoy 等[113]研究了一种以间苯二甲酸作为有机连接体,制作了 一种混合发光 MOF 「Tb_{1-x}Eu_x (CH₃COO (1, 3-bdc) (H,O)],将化学组分和测温性能结合起来,其中测温性 能是 Eu³⁺含量的函数,实现了对混合发光 MOF 温度计测 温性能的定量优化。

MOF 材料具有高度规则的通道结构和可控的孔径, 允许发光客体分子被封装在 Ln-MOFs 中, 为扩大 Ln-MOFs 的传感范围提供了另一种策略^[114]。Cui 等^[115]将 发射波长更宽的发光客体有机染料花引入多孔稀土 MOFZJU-88 ($[Eu_2 (QPTCA) (NO_3)_2 (DMF)_4]$ · (CH₃CH₂OH)₃)中形成了一种 ZJU-88 ⊃ 菲复合材料,利 用复合材料中的有机配体和镧系离子的双重发射,实现 了生理温度(20℃~80℃)范围内的比例温度传感,在 20 ℃时的灵敏度可达 1. 28% · K⁻¹,并且在生理条件下 有很好的稳定性。多种有机染料都可作为客体封装在发 光 MOF 中扩大发射范围,从而调节从客体到镧系离子的 能量转移。基于这种设计,该团队又通过交换策略将发 光染料 7-二乙氨基-4-甲基香豆素 (C460) 封装到 Tb-TATAB 通道中,对传感范围以及灵敏度进一步优化,以 Tb³⁺和C460分子为双发射中心制成了宽温度(100~ 300 K)范围的双发射 MOF 温度计,在 300 K 下的最大相 对灵敏度为4.484% · K^{-1[78]}。

为了使 MOF 温度计能够在更宽的温度传感范围内 工作,通常采用热稳定性更好和更高三重激发态的有机 配体,增大配体-Ln³⁺之间的能量转移效率,减少发光单元 在高温下的热猝灭,从而使得 MOF 温度计在更宽温度范 围内具有良好的响应。如 Han 等^[116]的团队采用樟脑酸 (D-H₂cam)与咪唑二羧酸(H₃imdc)作为有机配体。由 于羧酸体系中的咪唑部分可以起到缓冲溶液的作用^[117], 不仅可以在 PH 值为 6.8~8.0 的宽范围内保持高度敏感 和线性响应,而且在几种沸腾溶剂中也能保持高度稳定, 通过仔细调整 Ln³⁺的共掺杂比,实现了 100~450 K 更宽 范围内的温度传感。Wang^[94]等在设计 Ln-MOF 时使用 1,3,5 苯三甲酸盐(H₃BTC)作为有机连接体,基于这种 配体的 MOF 具有刚性框架和优异的热稳定性,能够耐受高温,并且能够去除框架通道中的有机分子(如 DMF),防止其在高温下的振动猝灭,成功合成的 Eu_{0.37}Tb_{0.63}-BTC-a 可以实现在 313~473 K 的宽温度范围内的高灵敏度温度传感。Yang等^[118]采用三重激发态高达237 353 cm⁻¹的四羧酸配体:2,6-二(20,40-二羧基苯基)吡啶,实现了 77~450 K 温度范围内的良好响应。

3 结 论

微波因其加热效率高、整体性加热等优点被广泛应 用于家庭以及工业生产领域中。但是,目前微波加热过 程中始终存在着样品加热不均匀的问题,制约着微波更 进一步的应用。微波加热腔中样品是否被均匀加热,往 往由温度分布直接反映。通过传统的测温方法-热电偶 测温、光纤测温以及红外测温在应用于微波场测温时优 缺点的总结,应用于微波场测温的测温方法应该满足如 下3个条件:1)不能干扰微波场:2)测温过程不受微波场 的干扰:3)不显著干扰样品内的热分布。热电偶测温因 会受电磁场的干扰会产生较大的测温误差,虽也有学者 通过增加金属屏蔽层或是使用高阻导线对其测温性能进 行改善,但是仍然不能彻底避免强电磁场的干扰,更是存 在着稳定性差的问题。红外测温和光纤测温虽然是目前 广泛应用的测温手段,但是当需要进行非常准确的对比 研究(例如研究微波的非热效应)或是对样品内部温度 梯度的测量时,这两种测温手段都较难实现。对于微波 辐照下的样品存在的冷热点问题以及存在的强电磁场, 微波场内的温度测量技术正向着抗强电磁场以及有着高 空间分辨率与时间分辨率的方向发展。近年来,双发射 MOFs 温度计受到了广泛的关注, MOF 是以合理的方式 设计发光中心和调整发光特性的优秀平台。优化 Eu³⁺/ Tb³⁺混合双发射 MOFs 的测温性能可从如下两个方面进 行:1)选择具有合适三重激发态能量的有机配体,可实现 测温范围的适当扩大与相对灵敏度的有效提高:2)微调 MOFs 的化学组成可以改善温度计的性能,即调整稀土离 子的化学计量比或向 MOFs 的孔中封装有机染料以实现 对 MOFs 材料内部能量传递过程的调整。双发射 MOF 温度计因其固有的热稳定性有限,从而妨碍了它在远高 于室温下的有效测温,所以大多研究都集中在低温 (<100 K)和生理温度(298~323 K)范围内。

总而言之,对于物体宏观温度的测量方法目前已较 为成熟,但是微观温度准确测量仍需进一步研究。虽然, 在过去的10年内已有许多学者对双发射 MOFs 温度传 感器做了开创性的研究,但要真正的将这些有应用潜力 的材料转化为真正的传感器设备,还需要大量的基础和 应用研究。

参考文献

- LE T, JU S, KOPPALA S, et al. Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 652-663.
- [2] MAO T Y, ZHENG C, YU J. Effects of microwave irradiation on activation energy and reaction rate of synthesis of dodecylmethyldihydroxyl ammonium bromide [J]. Advanced Materials Research, 2011:396-398.
- [3] WANG J P, ZHANG Y M, HUANG J, et al. Kinetic and mechanism study of vanadium acid leaching from black shale using microwave heating method [J]. JOM, 2018, 70(6): 1031-1036.
- [4] ZHOU J, XU W, YOU Z, et al. A new type of power energy for accelerating chemical reactions: The nature of a microwave-driving force for accelerating chemical reactions [J]. Sci Rep, 2016, 6: 25149.
- [5] AO W, FU J, MAO X, et al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 92: 958-979.
- [6] DAO T A T, WEBB H K, MALHERBE F. Optimization of pectin extraction from fruit peels by response surface method: Conventional versus microwave-assisted heating
 [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113.
- [7] WANG Y, WANG R, LIN N, et al. Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation bisphenol a using iron oxide modified double perovskite intercalated montmorillonite composite nanomaterial as catalyst [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 446-459.
- [8] 谢晓影,乔秀臣. 微波烧结的"热点"形成机制 [J]. 微波学报, 2016, 32(5): 84-88.
 XIE X Y, QIAO X CH. Mechanism of "hot spot" generation in microwave sintering process[J]. Journal of Microwaves, 2016, 32(5): 84-88.
- [9] DURKA T, STEFANIDIS G D, VAN GERVEN T, et al. On the accuracy and reproducibility of fiber optic (FO) and infrared (IR) temperature measurements of solid materials in microwave applications [J]. Measurement Science and Technology, 2010, 21(4):045108.
- [10] WADA D, SUGIYAMA J I, ZUSHI H, et al. Temperature distribution monitoring of a coiled flow channel in microwave heating using an optical fiber sensing technique [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 232: 434-441.
- [11] ZHANG Z G, ZHU B, LIU P F. A distributed optical fiber temperature measuring system for oil Wells [C]. Conference on Advanced Sensor Systems and Applications

XI,2021, 11901.

- [12] BOGDAL D, BEDNARZ S, ŁUKASIEWICZ M, et al. Intensification of oxidation and epoxidation reactionsmicrowave vs. conventional heating [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 132: 208-217.
- [13] WANG S, JIANG J, LU Y, et al. Ratiometric fluorescence temperature sensing based on single-and dual-lanthanide metal-organic frameworks [J]. Journal of Luminescence, 2020, 226.
- [14] YUE D, ZHANG J, ZHAO D, et al. Ratiometric near infrared luminescent thermometer based on lanthanide metal-organic frameworks [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 241: 99-104.
- [15] 丁泽智,杨晚生. 微波加热技术的现状与发展分析 [J]. 南方农机,2019,50(5):152.
 DING Z ZH, YANG W SH. Analysis of the present situation and development of microwave heating technology [J]. China Southern Agricultural Machinery, 2019,50(5):152.
- [16] AKBARNEZHAD A, KUANG K S C, ONG K C G. Temperature sensing in microwave heating of concrete using fibre Bragg grating sensors [J]. Magazine of Concrete Research, 2011, 63(4): 275-285.
- [17] SINGH B, ZAFAR S. Understanding time-temperature characteristics in microwave cladding [J]. Manufacturing Letters, 2020, 25: 75-80.
- LI L Z, JIANG X X, WANG H G, et al. Methane dry and mixed reforming on the mixture of bio-char and nickel-based catalyst with microwave assistance [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 125: 318-327.
- [19] ALEKSEEV S I, ZISKIN M C, FESENKO E E. Problems of using a thermocouple for measurements of skin temperature rise during the exposure to millimeter waves [J]. Biophys (Russia), 2011, 56(3): 525-528.
- [20] BROJBOIU M, IVANOV V, OCOLEANU F.
 Experimental setup for measuring the weight of materials during drying process in the microwave oven [J]. 2017
 9th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI), 2017: 5.
- [21] CHEN X, LIU J, ZHANG Z, et al. Research status and development trend of electromagnetic shielding metallic materials [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35(5): 96-100.
- [22] ZAHID M N, JIANG J, RIZVI S. Reflectometric and interferometric fiber optic sensor's principles and applications [J]. Frontiers of Optoelectronics, 2019,

12(2): 215-226.

[23] 王鹏飞,宋言明,王永千,等.光纤布拉格光栅解调
 系统的光谱数据高速传送方法 [J].电子测量与仪器
 学报,2021,35(10):65-71.

WANG P F, SONG Y M, WANG Y Q, et al. Highspeed transmission method data for FBG demodulation system [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2021,35(10): 65-71.

 [24] 谷行,白清,王清琳,等.基于窗函数优化的布里渊 光时域反射仪测温精度提升研究 [J].电子测量与仪 器学报,2020,34(1):25-31.

> GU H, BAI Q, WANG Q L, et al. Research on accuracy improvement of Brillouin optical time domain reflectometer temperature measurement based on window function optimization [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2020,34(1):25-31.

- [25] PETERS K J, HE J, ECKE W, et al. Experimental study in optical fiber temperature monitoring [Z]. Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems 2010. 2010. 10. 1117/12. 847564.
- [26] ZHAO Y, LIU S, ZUO X, et al. Fiber optic temperature sensor based on the spectrum analysis detection using a PSD [C]. Conference on Advanced Sensor Systems and Applications IV, 2010, 7853.
- [27] ZOLFAGHARI P, ERDEN O K, FERHANOGLU O, et al. MRI compatible fiber optic multi sensor platform for real time vital monitoring [J]. Journal of Lightwave Technology, 2021, 39(12): 4138-4144.
- [28] TERADA D, TAKIGAWA R, SHIMIZU T, et al. Semitransparent properties of an intrinsic silicon wafer and its application to an optical fiber temperature sensor [C].
 55th Annual Conference of the Society of Instrument and Control Engineers of Japan (SICE), 2016: 25-30.
- [29] 王楠楠,师钰璋,王高,等. 蓝宝石光纤高温测量技术进展[J]. 计测技术, 2018, 38(6): 61-68.
 WANG N N, SHI Y ZH, WANG G, et al. Review of high temperature measurement with sapphire monocrystalline fiber [J]. Metrology & Measurement Technology, 2018, 38(6):61-68.
- [30] YANG J, JIN X L, PENG Y, et al. Design and analysis of high-precision weighted linear least-squares fitting algorithm for fluorescent optical fiber temperature sensor [J]. Journal of Circuits Systems and Computers, 2022, DOI: 10.1142/S0218126622500311.
- [31] KNOERZER K, REGIER M, SCHUBERT H. Measuring Temperature Distributions During Microwave Processing [M]. The Microwave Processing of Foods. 2017: 327-349.
- [32] HAYDEN S, DAMM M, KAPPE C O. On the

importance of accurate internal temperature measurements in the microwave dielectric heating of viscous systems and polymer synthesis [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(4): 423-434.

- [33] OBERMAYER D, KAPPE C O. On the importance of simultaneous infrared/fiber-optic temperature monitoring in the microwave-assisted synthesis of ionic liquids [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2010, 8 (1): 114-121.
- [34] DINANI S T, HASIC M, AUER M, et al. Assessment of uniformity of microwave-based heating profiles generated by solid-state and magnetron systems using various shapes of test samples [J]. Food and Bioproducts Processing, 2020, 124: 121-130.
- [35] WANG W, WANG B, SUN J, et al. Numerical simulation of hot-spot effects in microwave heating due to the existence of strong microwave-absorbing media [J].
 RSC Advances, 2016, 6(58): 52974-52981.
- [36] KIM H J, BYUN H, SONG Y B, et al. Multi-channel fiber-optic temperature sensor system using an optical time-domain reflectometer [J]. Results in Physics, 2018, 11: 743-748.
- [37] HUANG Z, MARRA F, WANG S. A novel strategy for improving radio frequency heating uniformity of dry food products using computational modeling [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 34: 100-111.
- [38] SHEN L Y, GAO M, FENG S X, et al. Analysis of heating uniformity considering microwave transmission in stacked bulk of granular materials on a turntable in microwave ovens [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 319.
- [39] 李鑫, 于洋, 崔宏明, 等. 红外测温仪的原理及应用 [J]. 煤矿安全, 2011, 42(12): 81-84.
 LI X, YU Y, CUI H M, et al. Principle and application of infrared temperature measurement [J]. Safety in Coal Mines, 2011, 42(12): 81-84.
- [40] ZHANG Y, LIN L, LUO Q, et al. Mathematical model for radiation energy from an urban surface penetrating the atmospheric infrared window [J]. Solar Energy, 2018, 171: 197-211.
- [41] HAYDEN S, STUDENTSCHNIG A F H, SCHOBER S, et al. A critical investigation on the occurrence of microwave effects in emulsion polymerizations [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2014, 215(23): 2318-2326.
- [42] KAPPE C O. How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations [J]. Chem Soc Rev,

2013, 42(12): 4977-4990.

- [43] LI Y, WU J, WANG Z, et al. Research on design and characterization of GIS infrared temperature sensing system [J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(10): 18-24.
- [44] ZHANG Z, WANG P, ZHAO S, et al. Influences of target distance and angle on temperature measurement accuracy of infrared thermal imager [J]. Journal of Tianjin University, 2021, 54(7): 763-770.
- [45] ZHAO X, ZHAO Z, GUO F, et al. The influence of thermal imager parameters on the accuracy of infrared thermal imager [C]. IEEE Conference on Telecommunications, Optics and Computer Science (TOCS), 2020: 1-4.
- [46] ZHAO X, CUI L, ZHAO Z, et al. Influence of atmospheric transmittance on infrared temperature measurement accuracy [C]. 2021 IEEE Asia-Pacific Conference on Image Processing, Electronics and Computers (IPEC). IEEE, 2021.
- [47] 蔡李靖,周凯来,沈桂竹,等. 红外热像仪高精度测温标定技术[J]. 红外与激光工程, 2021, 50 (10): 202-209.

CAI L J, ZHOU K L, SHEN G ZH, et al. Highprecision temperature measurement and calibration technology of infrared thermal imager [J]. Infrared and Laser engineering, 2021, 50(10): 202-209.

[48] 吕相银,陈宗胜,李志刚,等.环境辐射对热像仪测 温的影响[J].红外与激光工程,2022,51(3): 217-223.

> LYU X Y, CHEN Z SH, LI ZH G, et al. Influence of environmental radiation on temperature measurement of thermal imager [J]. Infrared and Laser Engineering, 2022,51(3):217-223.

[49] 潘冬, 蒋朝辉, 桂卫华. 基于方向发射率校正的红外 测温补偿方法 [J]. 仪器仪表学报, 2022, 43(6): 213-20.

PAN D, JIANG CH H, GUI W H. An infrared temperature compensation method based on directional emissivity correction [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2022,43(6):213-220.

- [50] 张志强,王萍,于旭东,等.高精度红外热成像测温 技术研究 [J]. 仪器仪表学报,2020,41(5):10-18.
 ZHANG ZH Q, WANG P, YU X D, et al. Study on high accuracy temperature measurement technology of infrared thermal imager [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(5):10-18.
- [51] CAO H, GU G, SUI X, et al. Infrared thermal imaging high-precision temperature measurement technology [C].

Conference on AOPC-Infrared Device and Infrared Technology, 2021:12061.

- [52] ZHANG Y, WANG Z, FU X, et al. An experimental method for improving temperature measurement accuracy of infrared thermal imager [J]. Infrared Physics & Technology, 2019:102.
- [53] ZHANG Z, WANG P, YU X, et al. Study on high accuracy temperature measurement technology of infrared thermal imager [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(5): 10-18.
- [54] LYU M C, LIU Q Q, SUN X, et al. Design of infrared temperature sensor based on GA-BP neural network temperature compensation [J]. Instrument Technique and Sensor, 2019(3): 19-22.
- [55] ZHANG Y C, CHEN Y M, FU X B, et al. A method for reducing the influence of measuring distance on infrared thermal imager temperature measurement accuracy [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 100: 1095-1101.
- [56] ZHANG Y C, CHEN Y M, LUO C. A method for improving temperature measurement precision on the uncooled infrared thermal imager [J]. Measurement, 2015, 74: 64-69.
- [57] PAN D, JIANG Z, GUI W, et al. Influence of dust on temperature measurement using infrared thermal imager [J].
 IEEE Sensors Journal, 2020, 20(6): 2911-2918.
- [58] PAN D, JIANG Z, CHEN Z, et al. A novel method for compensating temperature measurement error caused by dust using infrared thermal imager [J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(5): 1730-1739.
- [59] PAN D, JIANG Z, MALDAGUE X, et al. Research on the influence of multiple interference factors on infrared temperature measurement [J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(9): 10546-10555.
- [60] PAN D, JIANG Z, CHEN Z, et al. Compensation method for molten iron temperature measurement based on heterogeneous features of infrared thermal images [J].
 IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2020, 16(11): 7056-7066.
- [61] RAMIREZ A, HUESO J L, MALLADA R, et al. In situ temperature measurements in microwave-heated gas-solid catalytic systems. Detection of hot spots and solid-fluid temperature gradients in the ethylene epoxidation reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 50-60.
- [62] SHEN J, ZHANG Y, XING T. The study on the measurement accuracy of non-steady state temperature field under different emissivity using infrared thermal image [J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 94: 207-213.

- [63] HU G, WU Z, YANG X, et al. Emissivity measurement with the dual-temperature method [C]. Conference on Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies VIII held as part of SPIE/COS Photonics Asia Conference, 2021, 11906.
- [64] USAMENTIAGA R, GARCIA D F, MOLLEDA J, et al. Temperature measurement using the wedge method: Comparison and application to emissivity estimation and compensation [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2011, 60(5): 1768-1778.
- [65] BING X, XIAOJIAN H, XUANDA L, et al. Simulation of an NSGA-III based fireball inner-temperature-field reconstructive method [J]. IEEE Access, 2020, 8: 43908-43919.
- [66] LIU X, HAO X, XUE B, et al. Two-dimensional flame temperature and emissivity distribution measurement based on element doping and energy spectrum analysis [J]. IEEE Access, 2020, 8: 200863-200874.
- [67] HSU P S, REIN K, OLEKSANDR B, et al. Fibercoupled LWIR hyperspectral sensor suite for non-contact component surface temperature measurements [J]. Applied Optics, 2018, 57(36): 10418-10425.
- [68] LIN Q, ZHAO N, YAO K, et al. Ordinary optical fiber sensor for ultra-high temperature measurement based on infrared radiation [J]. Sensors (Basel), 2018, DOI: 10.3390/s18114071.
- [69] MEI G H, TONG Y, ZHANG Y L, et al. A sensor of blackbody cavity with transparent wall for rapidly measuring the liquid temperature [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2020, 69(1): 21-23.
- [70] ZHANG J, MEI G H, XIE Z, et al. A fast response sensor for continuously measuring molten steel temperature [J]. Isij International, 2018, 58 (8): 1453-1458.
- [71] ZHAO Z, SHEN X, LI H, et al. Watching microwaveinduced microscopic hot spots via the thermosensitive fluorescence of europium/terbium mixed-metal organic complexes [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2022, 61(6): e202114340.
- [72] LIU C, WANG J, WAN J, et al. MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021:432.
- [73] ZHAO D, YU K, HAN X, et al. Recent progress on porous MOFs for process-efficient hydrocarbon separation, luminescent sensing, and information encryption [J]. Chem Commun (Camb), 2022, 58(6): 747-770.

- [74] ROCHA J, BRITES C D, CARLOS L D. Lanthanide organic framework luminescent thermometers [J]. Chemistry, 2016, 22(42): 14782-14795.
- [75] GUTIERREZ M, LOPEZ-GONZALEZ M, SANCHEZ F, et al. Efficient light harvesting within a C153@ Zr-based MOF embedded in a polymeric film: spectral and dynamical characterization [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(27): 17544-17552.
- [76] LI G, LI G, MAO Q, et al. Efficient luminescence lifetime thermometry with enhanced Mn4 +-activated BaLaCa1-xMgxSbO6 red phosphors [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430.
- [77] CADIAU A, BRITES C D S, COSTA P M F J, et al. Ratiometric nanothermometer based on an emissive Ln (3+)-Organic framework [J]. Acs Nano, 2013, 7(8): 7213-7218.
- [78] XIA T, SONG T, CUI Y, et al. A dye encapsulated terbium-based metal-organic framework for ratiometric temperature sensing [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(46): 18689-18695.
- [79] CHEN Y, QIU J, CHEN Z, et al. New luminescent lanthanide complexes and Tb, Eu co-doped complex as a wide temperature self-calibrating thermometer [J]. Dyes and Pigments, 2021, 194.
- [80] XIA T, SHAO Z, YAN X, et al. Tailoring the triplet level of isomorphic Eu/Tb mixed MOFs for sensitive temperature sensing [J]. Chem Commun (Camb), 2021, 57(25): 3143-3146.
- [81] ZHAO D, RAO X, YU J, et al. Design and synthesis of an MOF thermometer with high sensitivity in the physiological temperature range [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(23): 11193-11199.
- [82] ZHANG L, XIE Y, XIA T, et al. A highly sensitive luminescent metal-organic framework thermometer for physiological temperature sensing [J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(6): 561-566.
- [83] ZHAO D, WANG H, QIAN G. Synthesis, structure and temperature sensing of a lanthanide-organic framework constructed from a pyridine-containing tetracarboxylic acid ligand [J]. Crystengcomm, 2018, 20 (45): 7395-7400.
- [84] CUI Y, XU H, YUE Y, et al. A luminescent mixedlanthanide metal-organic framework thermometer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(9): 3979-3982.
- [85] REN M, BRITES C D S, BAO S S, et al. A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer [J]. Journal of Materials

Chemistry C, 2015, 3(33): 8480-8484.

- [86] LI L, ZHU Y, ZHOU X, et al. Visible-light excited luminescent thermometer based on single lanthanide organic frameworks [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(47): 8677-8684.
- [87] WANG D, TAN Q, LIU J, et al. A stable europium metal-organic framework as a dual-functional luminescent sensor for quantitatively detecting temperature and humidity [J]. Dalton Transactions, 2016, 45 (46): 18450-18454.
- [88] VIRAVAUX C, OMS O, DOLBECQ A, et al. Temperature sensors based on europium polyoxometalate and mesoporous terbium metal-organic framework [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9 (26): 8323-8328.
- [89] XIN-WEN P, QING-YAN L, HUI-HONG W, et al. Eu (III)- and Tb (III)-coordination polymer luminescent thermometers constructed from a pi-rich aromatic ligand exhibiting a high sensitivity [J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 405-411.
- [90] SHEN X, LU Y, YAN B. Lanthanide complex hybrid system for fluorescent sensing as thermometer [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015, (6): 916-919.
- [91] FARGER P, LEUVREY C, GALLART M, et al. Magnetic and luminescent coordination networks based on imidazolium salts and lanthanides for sensitive ratiometric thermometry [J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018, 9: 2775-2787.
- [92] ZHOU Y, ZHANG D, ZENG J, et al. A luminescent Lanthanide-free MOF nanohybrid for highly sensitive ratiometric temperature sensing in physiological range [J]. Talanta, 2018, 181: 410-415.
- [93] ZHANG Y, YAO H, XU Y, et al. Synergistic weak/ strong coupling luminescence in Eu-metal-organic framework/Zn2GeO4: Mn2 + nanocomposites for ratiometric luminescence thermometer [J]. Dyes and Pigments, 2018, 157: 321-327.
- [94] WANG H, ZHAO D, CUI Y, et al. A Eu/Tb-mixed MOF for luminescent high-temperature sensing [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 246: 341-345.
- [95] XIA C, YU C, CAO M, et al. A Eu and Tb co-doped MOF-5 compound for ratiometric high temperature sensing [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 21040-21046.
- [96] XIA T, CUI Y, YANG Y, et al. Highly stable mixedlanthanide metal-organic frameworks for self-referencing and colorimetric luminescent pH sensing [J]. Chemnanomat, 2017, 3(1): 51-57.

- [97] CUI Y, CHEN B, QIAN G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2014, 273-274: 76-86.
- [98] BATISTA P K, ALVES D J M, RODRIGUES M O, et al. Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes [J]. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2013, 379: 68-71.
- [99] JIANG Z W, ZOU Y C, ZHAO T T, et al. Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal-organic frameworks with thickness- and metal-node-dependent photocatalytic performance [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(8): 3300-3306.
- [100] ZHAO L, ZHANG W, WU Q, et al. Lanthanide europium MOF nanocomposite as the theranostic nanoplatform for microwave thermo-chemotherapy and fluorescence imaging [J]. J Nanobiotechnology, 2022, 20(1): 133.
- [101] FENG T, YE Y, LIU X, et al. A robust mixedlanthanide polymof membrane for ratiometric temperature sensing [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(48): 21752-21757.
- [102] ABDELHAMEED R M, ANANIAS D, SILVA A M S, et al. Luminescent nanothermometers obtained by post-synthetic modification of metal-organic framework MIL-68 [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2019 (10): 1354-1359.
- [103] PENG X W, LIU Q Y, WANG H H, et al. Eu(III)and Tb (III)-coordination polymer luminescent thermometers constructed from a RT-rich aromatic ligand exhibiting a high sensitivity [J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 405-411.
- [104] YANG X, ZOU H, SUN X, et al. One-step synthesis of mixed lanthanide metal-organic framework films for sensitive temperature mapping [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(19):1900336.
- [105] FENG J F, GAO S Y, LIU T F, et al. Preparation of dual-emitting Ln @ UiO-66-hybrid films via electrophoretic deposition for ratiometric temperature sensing [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(6): 6014-6023.
- [106] FENG J F, LIU T F, SHI J, et al. Dual-emitting UiO-66 (Zr&Eu) metal-organic framework films for ratiometric temperature sensing [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20854-20861.
- [107] ZHOU Y, YAN B. Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal-organic frameworks for tunable

white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry [J]. Nanoscale, 2015, 7 (9): 4063-4069.

- [108] YANG D, LIU D, TIAN C, et al. Flexible and transparent films consisting of lanthanide complexes for ratiometric luminescence thermometry [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 519: 11-17.
- [109] RAO X, SONG T, GAO J, et al. A highly sensitive mixed lanthanide metal-organic framework selfcalibrated luminescent thermometer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (41): 15559-15564.
- [110] CUI Y, ZOU W, SONG R, et al. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer [J]. Chemical Communications, 2014, 50(6): 719-721.
- [111] ZHAO S N, LI L J, SONG X Z, et al. Lanthanide ion codoped emitters for tailoring emission trajectory and temperature sensing [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(9): 1463-1469.
- [112] ZHANG H, LIU H, JIANG W, et al. A series of resorcin 4 arene-based lanthanide-metal organic frameworks for barcode and luminescent multicolor tuning property [J]. Dyes and Pigments, 2019, 171.
- [113] TRANNOY V, CARNEIRO NETO A N, BRITES C D S, et al. Engineering of mixed Eu³⁺/Tb³⁺ metal-organic frameworks luminescent thermometers with tunable sensitivity [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(6):2001938.
- [114] NISHIYABU R, AIME C, GONDO R, et al. Selective inclusion of anionic quantum dots in coordination network shells of nucleotides and lanthanide ions [J]. Chemical Communications, 2010, 46 (24): 4333-4335.
- [115] CUI Y, SONG R, YU J, et al. Dual-emitting MOF

superset of dye composite for ratiometric temperature sensing [J]. Advanced Materials, 2015, 27(8): 1420.

- [116] HAN Y H, TIAN C B, LI Q H, et al. Highly chemical and thermally stable luminescent EuxTb1-xMOF materials for broad-range pH and temperature sensors [J]. J Mater Chem C, 2014, 2(38): 8065-8070.
- [117] YANG Y, HUANG H, WANG Y, et al. A family of mixed-lanthanide metal-organic framework thermometers in a wide temperature range [J]. Dalton Trans, 2018, 47(38): 13384-13390.
- YANG Y, CHEN L, JIANG F, et al. A family of doped lanthanide metal-organic frameworks for wide-range temperature sensing and tunable white light emission [J].
 Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5 (8): 1981-1989.

作者简介



周萌,2021年于青岛大学获得学士学位,现为山东大学硕士研究生,主要研究方向为微波场中的测温技术与材料。

E-mail: 202114467@ mail. sdu. edu. cn

Zhou Meng received her B. Sc. degree

in 2021 from Qingdao University. Now she is a M. Sc. candidate at Shandong University. Her main research interests include temperature measurement technology and materials applied to microwave field.



毛岩鹏(通信作者),2012年于澳大利 亚新南威尔士大学获得博士学位,现任山东 大学副教授,主要研究方向为热化学制氢、 热工净水技术与微波技术等。

E-mail: maoyanpeng@ sdu. edu. cn

Mao Yanpeng (Corresponding author)

received his Ph. D. degree in 2012 from the UNSW, Australia. Now He is an associate professor at Shandong University. His main research interests include thermochemical hydrogen production, thermal water purification technology and microwave technology.