

## اندازه‌گیری دمای مایعات گاز طبیعی NGL با به کارگیری نانوذرات تبدیل افزایشی

### فرکانس $Ba_2LuF_7:Yb^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}@Ba_2LaF_7$

پریسا شیرزادی<sup>۱</sup>، اسماعیل حیدری<sup>۱\*</sup>، رزاق حافظی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه سنسورهای نانوفوتونیک و اپتوفلوئیدیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> پالایشگاه گاز سرخون و قشم، واحد پژوهش، بندرعباس، ایران

#### چکیده

اهمیت اندازه‌گیری دقیق، آنی و غیرتماسی دما در مکان‌های غیرقابل دسترس یا خطرناک باعث گسترش قابل توجه تحقیقات برای توسعه حسگرهای نانوفوتونیک دما شده است. در این مقاله با بررسی شدت تابش وابسته به دما نانوذرات تبدیل افزایشی فرکانس لانتانیدی هسته-پوسته  $Ba_2LuF_7:Yb^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}@Ba_2LaF_7$ ، دمای مایعات گاز طبیعی NGL به صورت آنی و غیرتماسی اندازه‌گیری می‌شود. این نانو تابشگرهای ۳۰ نانومتری با جذب تابش چندین فوتون ۹۸۰ نانومتری، فوتونی در ناحیه سبز تابش می‌کنند. بنابراین پس از مشخصه یابی نانوذرات، با بررسی عملکرد دمایی نانو مواد فاز مکعبی هسته-پوسته آلائیده شده با یون‌های لانتانید، با ماتریس  $Ba_2LuF_7$  و یون‌های آلائیده شده  $Er^{3+}/Yb^{3+}/Nd^{3+}$  به عنوان هسته و  $Ba_2LaF_7$  به عنوان پوسته، تابع کاری این حسگر به دست آمد که از آن برای اندازه‌گیری دمای مایعات گاز طبیعی در بازه‌ی ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد با حساسیت دمایی  $0.0016K^{-1}$  استفاده می‌شود.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات تبدیل افزایشی، لانتانیدها، حسگرهای نانوفوتونیک، دماسنجی

#### اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۱۲

تاریخ چاپ: ۱۴۰۳/۹/۲۰

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

\* نویسنده مسئول

[E.heydari@khu.ac.ir](mailto:E.heydari@khu.ac.ir)



#### مقدمه

دما یکی از پارامترهای مهم در ابعاد مختلف زندگی، از کاربرد های پزشکی تا خانگی و صنعتی است. [۱-۵] توسعه سریع نانوفناوری منجر به ساخت نانومواد جدید برای سنجش دما شده است. سنجش دما بر اساس مواد فوتولومینسانس، تحول بزرگی برای اندازه‌گیری دما از راه دور و غیرتماسی ایجاد کرده است، که در آن از پارامترهایی مانند شدت و طول عمر تابش آنها استفاده می‌شود. [۶-۱۱] نانوذرات

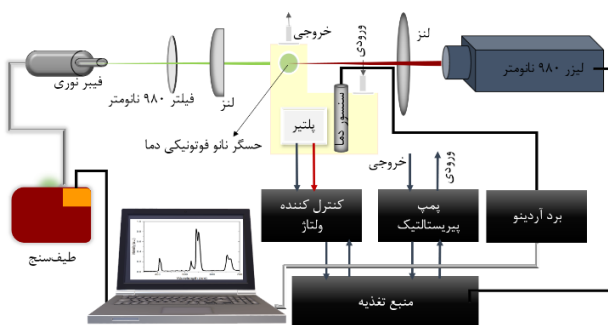
تبدیل افزایشی فرکانس، نانومواد با توانایی تابش نور با طول موج کوتاه تر از تابش برانگیزش یا به عبارت دیگر نانومواد با خاصیت ضد استوکس هستند. این پدیده‌ی مبتنی بر فرآیند ضد استوکس که به آن فرآیند تبدیل افزایشی فرکانس می‌گویند، یک فرآیند غیر خطی می باشد که با ۵ مکانیزم مختلف صورت می‌گیرد. این فرآیندها جذب حالت برانگیخته، انتقال انرژی تبدیل افزایشی، انتقال انرژی مشارکتی، بهمن

فوتون و مهاجرت انرژی تبدیل‌افزایشی هستند. در میان این ۵ فرآیند، انتقال انرژی تبدیل‌افزایشی متداول‌تر است. [۱۲-۱۳] نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس دو یا چند فوتون را با انرژی کم جذب می‌کنند و از طریق یک فرآیند غیرخطی آن‌ها را به فوتونی با انرژی بالاتر و طول موج کمتر تبدیل می‌کنند. فرآیند انتقال انرژی بین دو یون اتفاق می‌افتد که شامل جذب متوالی دو یا چند فوتون کم انرژی و تابش یک فوتون پر انرژی در طول موج کوتاه‌تر است. یون اول که به عنوان حساس کننده شناخته می‌شود، با جذب فوتون از حالت پایه به اولین تراز برانگیخته خود برانگیخته می‌شود. اولین حالت برانگیخته یون دوم، که به عنوان فعال کننده شناخته می‌شود، با اولین حالت برانگیخته یون اول در رزونانس است. بنابراین، یون اول انرژی خود را به یون دوم منتقل می‌کند و به حالت اولیه خود باز می‌گردد. پس از آن فعال کننده با جذب فوتون دوم به حالت برانگیخته دوم خود برانگیخته می‌شود. در نتیجه فوتونی را از حالت برانگیخته دوم تابش می‌کند [۱۴-۱۶] در حالی که فعال کننده به حالت پایه خود باز می‌گردد. از جمله مزایای این نانو تابشگرها می‌توان به باندهای تابش باریک و متعدد اشاره کرد. با توجه به اینکه که طول موج برانگیزش و نور تابشی با هم متفاوت است، تابش نمونه را می‌توان به راحتی از تابش برانگیخته کننده آن جدا کرد، این امر از هرگونه تداخل در سیستم تشخیص جلوگیری می‌کند و نسبت سیگنال به نویز عالی را ارائه می‌دهد. [۱۷-۲۲] این ویژگی‌های نوری نانوذرات تبدیل‌افزایشی باعث می‌شود از آن‌ها برای کاربردهای گسترده‌ای از جمله سنجش دما، سنجش اکسیژن، تصویربرداری، تشخیص و درمان استفاده شود. علی‌رغم همه‌ی پتانسیل‌های فوق العاده‌ای که نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با لانتانیدها دارند محققان همواره به دنبال رفع محدودیت‌های این نانوذرات هستند. [۲۳-۲۸] از جمله این محدودیت‌ها افزایش لومینسانس تبدیل‌افزایشی می‌باشد. استراتژی‌های افزایش بازده لومینسانس تبدیل‌افزایشی توسط لیو و همکارانش [۲۹] بررسی شده است، به این صورت که با سنتز نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس هسته-پوسته باعث افزایش بازده لومینسانس نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با لانتانیدها می‌شوند.

مایعات گاز طبیعی اجزایی از گاز طبیعی هستند که به صورت مایع از حالت گاز جدا می‌شوند. مایعات گاز طبیعی محصولات جداگانه و ارزشمندی به حساب می‌آیند و حذف این مایعات از گاز طبیعی سودآور است. این مایعات ابتدا از گاز طبیعی استخراج و سپس به اجزای مختلف جدا می‌شوند. مایعات گاز طبیعی مواد هیدروکربنی هستند. هیدروکربن مولکولی است که منحصراً از کربن و هیدروژن تشکیل شده است. مایعات گاز طبیعی به عنوان مواد هیدروکربنی به همان خانواده مولکول‌هایی تعلق دارند که گاز طبیعی و نفت خام در آن قرار می‌گیرند. اتان، پروپان، بوتان، ایزوبوتان و پنتان همگی مایعات گاز طبیعی هستند. مایعات گاز طبیعی کاربردهای بسیار متفاوتی دارد، از جمله این کاربردها استفاده آن‌ها به عنوان خوراک پتروشیمی‌ها که به محصولات مختلف مبتنی بر مواد شیمیایی تبدیل می‌شوند، برای گرمایش خانه، تولید پلاستیک و سوخت است. مایعات گاز طبیعی با پیشرفت در روش‌های حفاری به طور گسترده‌تری در دسترس قرار گرفته‌اند، که باعث افزایش درآمد شرکت‌های نفت و گاز می‌شود. اما مدیریت، نگهداری و حمل و نقل مایعات گاز طبیعی بسیار پرهزینه است و نیاز به خودروهایی باریک، انبار و تجهیزات خاص دارد. مایعات گاز طبیعی برای حفظ حالت مایع خود در زمان حمل و نقل به فشار بالا یا دمای پایین نیاز دارند. این گاز از چاه استخراج شده، سپس به یک مرکز پتروشیمی فرستاده می‌شود تا در آنجا طی فرآیندهایی با افزایش دما آن به دماهای مختلف، اتان و پروپان و دیگر فرآورده‌های گازی از آن جدا شوند. [۳۰-۳۲]

دما نقش مهمی در صنایع نفت و گاز ایفا می‌کند، بنابراین، در این پژوهش از نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با لانتانیدها  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  [۳۳] به عنوان حسگر نانوفوتونیک دما در یک محیط حاوی مایعات گاز طبیعی، برای نظارت بر دما استفاده می‌شود. در این مقاله از نسبت شدت لومینسانس که یک روش طیف سنجی است، برای ارزیابی دما استفاده می‌شود. با استفاده از شدت تابش

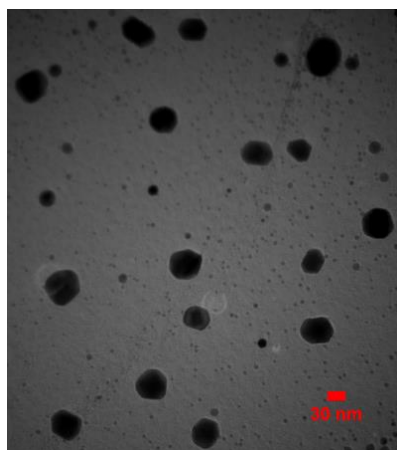
حاوی مایعات گاز طبیعی قرار دارد)، سپس تابش فلورسانس ایجاد شده توسط یک عدسی همگرا نیم‌دایره‌ای جمع شده و پس از عبور از فیلتر ۹۸۰ نانومتر روی فیبر نوری متمرکز شد و طی آن اندازه‌گیری‌ها صورت گرفت. اندازه‌گیری توزیع ابعاد نانوذرات با استفاده از نرم افزار imagej صورت گرفته است.



شکل ۱: چیدمان اپتیکی شدت تابش برای نظارت بر تغییرات دما

## ۲- یافته‌ها

در این پژوهش از نانوذرات هسته-پوسته تبدیل‌افزایشی فرکانس  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  استفاده شد، شکل ۲(الف) تصویر TEM، با ماتریس میزبان کریستالی  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7$  که حاوی ترکیبی از حساس‌کننده  $\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  و فعال‌کننده  $\text{Er}^{3+}$  یون‌های لانتانید به عنوان هسته و پوسته  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7$  است، را نشان می‌دهد. شکل ۲(ب) نمودار توزیع اندازه ذرات بر اساس ۱۲۰ نانوذره را نشان می‌دهد، همچنین نشان می‌دهد که نانوذرات  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  به طور یکنواخت با اندازه‌های متوسط بین ۶۰-۱۰ نانومتر سنتز شده‌اند.



(الف)

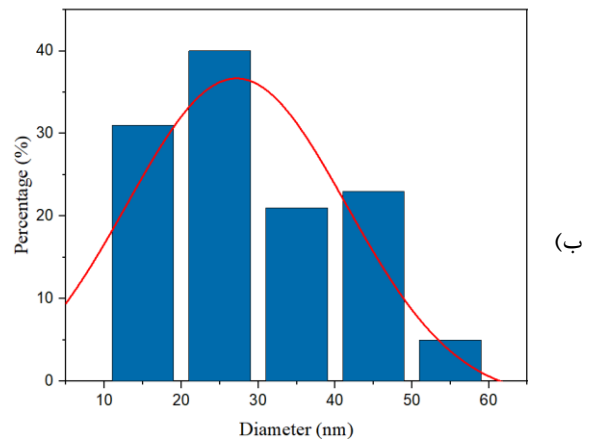
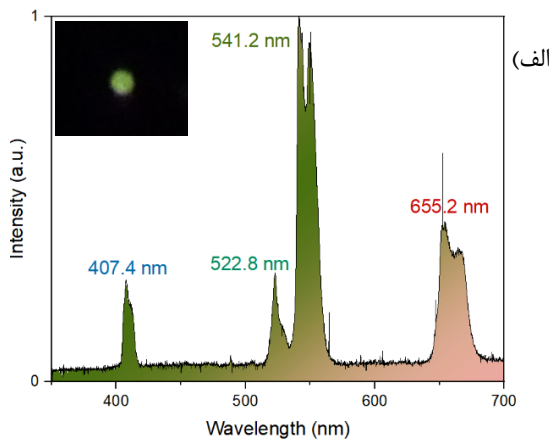
وابسته به دما یون لانتانید  $\text{Er}^{3+}$  در هر درجه از دما، نسبت به شدت اولیه، اندازه‌گیری دما صورت می‌گیرد. این نسبت سنجی با حذف نوسانات کنترل نشده نور برانگیزش، نقطه اطمینان بیشتری را ارائه می‌دهد. نوارهای باریک تابش یون‌های لانتانید، با محدود کردن طیف‌های تابشی، به ما تخمین دقیق‌تری از مقادیر دمای اندازه‌گیری شده می‌دهد.

## ۱- روش تحقیق

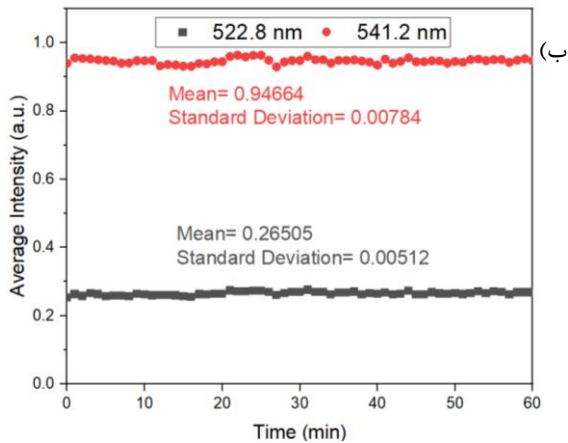
نانوذرات هسته-پوسته تبدیل‌افزایشی  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  توسط روش حرارتی تهیه شدند. مایعات گاز طبیعی از شرکت ملی گاز سرخون و قشم تهیه شدند. محفظه کالیبراسیون، همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود برای کالیبراسیون یک محفظه پلکسی طراحی شده است که درون آن یک حسگر نانوفوتونیک، سنسور دما DS18B20، المان گرم TES1-4902 کننده و ورودی و خروجی جریان سیال تعبیه شده است. برای تثبیت نانوذرات تبدیل‌افزایشی (حسگر نانوفوتونیک شکل ۱) از آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) استفاده شد. آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان را با نسبت وزنی ۱ به ۵۰ با استون ترکیب کرده و روی لام ریخته می‌شود. سپس لام داخل محفظه‌ای از جنس پلکسی چسبانده می‌شود. بعد از ۳۰ دقیقه آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان را شسته و بلافاصله نانوذرات روی آن ریخته می‌شود. طیف‌سنج نوری Thorlabs مدل CCD100، برای طیف‌سنجی فوتولومینسانس، در چیدمان اپتیکی شکل ۱ استفاده شده است، که محدوده طول موجی ۳۰۰-۷۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. طیف سنجی جذبی، برای محاسبه جذب نانوذرات از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS) مدل هلند (Avantes-Avaspec-2048) استفاده شده است.

چیدمان اندازه‌گیری دما، شماتیکی از چیدمان اپتیکی را در شکل ۱ مشاهده می‌شود. تابش لیزر بعد از برخورد با عدسی همگرا باریکه با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر بازتاب پیدا می‌کند، تابش لیزر بعد از عبور از عدسی همگرا به حسگر نانوفوتونیک دما (نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس) می‌تابد (سنسور در داخل گیج پلکسی

حاوی مایعات گاز طبیعی و نظارت بر تغییر طیفی آنها مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲: الف) تصویر TEM نانوذرات هسته-پوسته تبدیل‌افزایشی (ب) نمودار توزیع اندازه نانوذرات  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{Ba}_2\text{LaF}_7$



شکل ۳: الف) نمودار PL نانوذرات (ب) نمودار پایداری تابشی طول موج ۵۲۲٫۸ و ۵۴۱٫۲ نانومتر

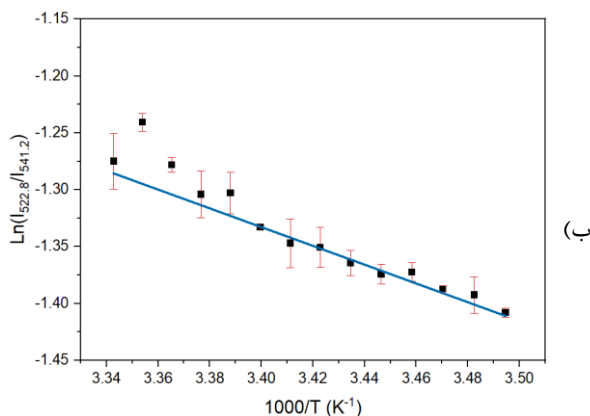
به این منظور، یک سنسور حساس به دما دیسکی شکل متشکل از نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس بر روی یک بستر شیشه‌ای تهیه شد. سنسور حساس به دما در یک گیج پلکسی پر از مایعات گاز طبیعی در حال گردش با سرعت ۶۴ میلی‌لیتر در دقیقه به همراه یک دماسنج نیمه هادی و یک المان گرم کننده قرار داشت و از میکروکنترلر آردینو DUE برای مدیریت دما استفاده شد.

پاسخ دمایی نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با لانتانیدها، به عنوان حسگرهای نانوفوتونیک دما، با افزایش دما در محیط مایعات گاز طبیعی، در چیدمان اپتیکی شکل

این نانوذرات پس از برانگیزش با استفاده از فوتون‌های لیزر ۹۸۰ نانومتر (۴۰۰ میلی وات) برانگیخته می‌شود، یون‌های  $\text{Yb}^{3+}$  پس از جذب فوتون به حالت برانگیخته  $2F_{5/2}$  می‌رود. سپس انرژی خود را به یون‌های  $\text{Er}^{3+}$  منتقل می‌کند و یون  $\text{Er}^{3+}$  از حالت برانگیخته  $4F_{3/2}$  به حالت پایه  $4I_{15/2}$  می‌رود و به صورت تابش سبز دیده شد. تابش نمونه پس عبور از لنز و فیلتر ۹۸۰ نانومتر توسط طیف سنج جمع‌آوری می‌شود، شکل ۳ الف) پیک‌های تابش در ۴۰۷٫۴ نانومتر، ۵۲۲٫۸ نانومتر، ۵۴۱٫۲ نانومتر و ۶۵۵٫۲ نانومتر وجود دارد که به صورت کلی یک رنگ سبز دیده می‌شود. شکل ۳ ب) پایداری شدت PL را در طول ۶۰ دقیقه برانگیزش مداوم با لیزر ۹۸۰ نانومتر، با استفاده از طیف‌سنج نوری اندازه‌گیری می‌کند. انحراف شدت ( $\sigma$ ) با استفاده از رابطه (۱) اندازه‌گیری می‌شود:

$$\sigma = \frac{\text{Standard Deviation}}{\text{mean}} \times 100 \quad (1)$$

انحراف شدت ( $\sigma$ ) برای طول موج ۵۲۲٫۸ نانومتر و ۵۴۱٫۲ نانومتر به ترتیب (۱٫۹۳٪) و (۰٫۸۳٪) است که یک نتیجه مثبت برای چنین بازه زمانی طولانی و توان برانگیزش است که توسط لومینوفورهای آلی قابل تحمل نیست. پاسخ دمایی نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس به عنوان سنسور حساس به دما، با گرم کردن آنها در یک محیط



شکل ۴ الف) تغییرات شدت نسبت به دما. ب) نسبت سنجی شدت پیک‌های  $\ln(I_{522.8}/I_{541.2})$  به تغییرات دما

طبق نتایج با توجه به شیب به دست آمده در این پژوهش و استفاده از رابطه‌ی (۳)،  $\Delta E$  [۳۴-۳۵] اختلاف انرژی،  $K$  ثابت بولتزمن و  $T$  دما بر حسب کلوین:

$$S = \frac{dR}{dT} = R \left( \frac{\Delta E}{KT^2} \right) \quad (3)$$

حساسیت دمایی در  $30.3$  کلوین  $16K^{-1}$  است. بنابراین می‌توان گفت، نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با لانتانید، که از فعال‌کننده  $Er^{3+}$  به عنوان یون حساس به دما استفاده کرده است دارای حساسیت خوبی در محدوده دمایی وسیع است.

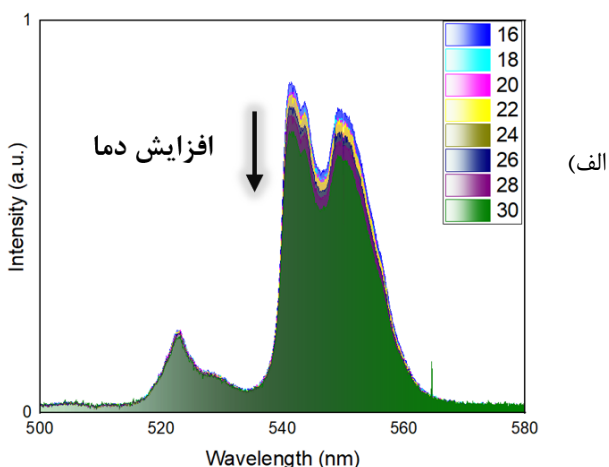
### ۳- نتیجه گیری و بحث

اندازه‌گیری غیرتماسی، محلی، آبی و دقیق دما در صنایع پتروشیمی از اهمیت بالایی برخوردار است. در همین راستا نشان داده شد که نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس آلاینده شده با یون‌های فعال‌کننده  $Er^{3+}$  و  $Nd^{3+}$  و یون حساس‌کننده  $Yb^{3+}$ ، به‌عنوان حسگر نانوفوتونیکی حساس به دما در محیط حاوی مایعات گاز طبیعی دارای پایداری عالی در بازه زمانی ۶۰ دقیقه است. علاوه بر این، استفاده از تابش فروسرخ نزدیک برای برانگیزش حسگر، اثرات نویز پس‌زمینه را بهبود می‌بخشد

۱ مورد بررسی قرار گرفت. تنظیم نوری برای سنجش دما از راه دور به صورت محلی در زمان واقعی داخل گیج پلکسی با استفاده از نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس در شکل ۱ نشان داده شده است. یک پمپ پریستالتیک با نرخ جریان ۶۴ میلی لیتر در دقیقه برای ایجاد یک جریان گاز سریع در گیج پلکسی استفاده شد. لیزر ۹۸۰ نانومتری برای برانگیزش نانوذرات تبدیل‌افزایشی فرکانس (سنسور حساس به دما) استفاده شد. در این آزمایش، دمای سنسور حساس به دما تبدیل‌افزایشی فرکانس با استفاده از یک المان گرم‌کننده از ۱۵ درجه سانتی‌گراد به ۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. تابش نانوذرات توسط طیف سنج با زمان ادغام ۱۵ ثانیه جمع‌آوری شد.

همان‌طور که در شکل ۴ الف) مشاهده می‌شود، با نظارت بر تغییرات طیفی با افزایش دما از ۱۵ درجه سانتی‌گراد تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد شدت تابش کاهش پیدا می‌کند. این موضوع باعث می‌شود که این نانوذرات کاندیدای مناسبی برای سنجش دما با کمک روش نسبت سنجی باشند. شکل ۴ ب) اندازه‌گیری نسبتی  $PL$  را برای پیک‌های ۵۴۱.۲ نانومتر و ۵۲۲.۸ نانومتر برحسب دما نشان می‌دهد. نشانگرهای مربعی نشان‌دهنده نسبت تغییرات شدت تابش  $(I)$  دو پیک است، زمانی که دما از ۱۵ درجه سانتی‌گراد تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند. و خط آبی نشان‌دهنده یک تناسب خطی با شیب  $-0.96204$  است که روند خطی خوبی را در محدوده دمایی ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. اگر تابع کار این سنسور را داشته باشیم با به‌دست آوردن طیف و نسبت آن‌ها، رابطه‌ی (۲)،  $[34-35]$  می‌توان دما را به‌دست آورد.

$$R = \ln(I_{522.8}/I_{541.2}) \quad (2)$$



- dot optical temperature probes, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3555–3557, 2003.
- [6] J. Lee, N.A. Kotov, Thermometer design at the nanoscale, *Nano Today* 2, 48–51, 2007.
- [7] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot, Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe, *Appl. Phys. Lett.* 87, 184105-1–184105-3, 2005.
- [8] M.A.R.C. Alencar, G.S. Maciel, C.B. De Araujo, A. Patra, Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescencebased temperature sensor, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4753–4755, 2004.
- [9] S.V. Yap, R.M. Ranson, W.M. Cranton, D. Koutsogeorgis, Decay time characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Eu and La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Tb for use within an optical sensor for human skin temperature measurement, *Appl. Opt.* 47, 4895–4899, 2008.
- [10] L.H. Fischer, G.S. Harms, O.S. Wolfbeis, Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4546–4551, 2011.
- [11] C. AltaVilla, Upconverting Nanomaterials, Perspectives, Synthesis and Application, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton: New York, 2017.

و بنابراین، امکان دقت بیشتر در اندازه‌گیری‌های نوری دما را فراهم می‌کند. حسگر نانوفوتونیکی دما را در یک گیج پلکسی حاوی مایعات گاز طبیعی با استفاده از آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان برای نظارت بر تغییرات شدت در دماهای ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد تثبیت شد که با پاسخ خطی در محدوده دمایی وسیع عملکرد خوب خود را نشان دادند.

## تشکر و قدردانی

از پالایشگاه گاز سرخون و قشم و واحد پژوهشی این شرکت بابت حمایت مالی این طرح تشکر می‌شود.

## منابع

- [1] P.S. Dorozhkin, S.V. Tovstonog, D. Golberg, J. Zhan, Y. Ishikawa, M. Shiozawa, H. Nakanishi, K. Nakata, Y. Bando, A liquid Ga-filled carbon nanotube: a miniaturized temperature sensor and electrical switch, *Small* 1, 1088–1093, 2005.
- [2] S. Wang, S. Westcott, W. Chen, Nanoparticle luminescence thermometry, *J. Phys. Chem. B* 106, 11203–11209, 2002.
- [3] S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *J. Appl. Phys.* 94, 4743–4756, 2003.
- [4] Y. Gao, Y. Bando, Carbon nanothermometer containing gallium, *Nature* 415, 599–600, 2002.
- [5] G.W. Walker, V.C. Sundar, C.M. Rudzinski, M.G. WunBawendi, D.G. Nocera, Quantum-

- nanoparticles for microfluidic application." *Applied Sciences* 10.23: 8353, 2020.
- [20] Lei, Pengpeng, Jing Feng, and Hongjie Zhang. "Emerging biomaterials: taking full advantage of the intrinsic properties of rare earth elements." *Nano Today* 35: 100952, 2020.
- [21] Haase, Markus, and Helmut Schäfer. "Upconverting nanoparticles." *Angewandte Chemie International Edition* 50.26: 5808-5829, 2011.
- [22] Auzel, François. "Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids." *Chemical reviews* 104.1: 139-174, 2004.
- [23] Wang, Yong, et al. "Construction of multifunctional lanthanide-based nanoparticles Ba<sub>2</sub>LuF<sub>7</sub>: Yb/Er/Ho for in vivo dual-modal tumor imaging." *Optical Materials* 128: 112369, 2022.
- [24] Zhang, Fan. *Photon upconversion nanomaterials*. Berlin: Springer, Vol. 416, 2015.
- [25] S. Sivakaminathan, B. Hankamer, J. Wolf, J. Yarnold, High-throughput optimisation of light-driven microalgae biotechnologies, *Sci. Rep.* 8 ,11687, 2018.
- [12] DU, Kaimin, et al. Nanocomposites based on lanthanide-doped upconversion nanoparticles: diverse designs and applications. *Light: Science & Applications*, 11.1: 222, 2022.
- [13] F. Auzel, Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, Ser. B 262, 1016–1019, 1966.
- [14] V.V. Ovsyankin, P.P. Feofilov, Mechanism of summation of electronic excitations in activated crystals, *JETP Lett.* 3, 322–323, 1966.
- [15] Habibi, et al, 3D printed optofluidic biosensor: NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> upconversion nano-emitters for temperature sensing. "Sensors and Actuators A: Physical, 326, 112734." 2021.
- [16] F. Auzel, Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, *Chem. Rev.* 104, 139–173, 2004.
- [17] Liu, Xiaogang, Chun-Hua Yan, and John A. Capobianco. "Photon upconversion nanomaterials." *Chemical Society Reviews* 44.6, 1299-1301, 2004.
- [18] Dramićanin, Miroslav. "Luminescence thermometry: methods, materials, and applications" Woodhead Publishing, 2018.
- [19] Mazetyte-Stasinskiene, Raminta, and Johann Michael Köhler. "Sensor micro and

- recovery processes under variations of feed compositions." *Chemical Engineering Research and Design* 91.7: 1272-1283, 2013.
- [31] <https://www.investopedia.com/terms/n/natural-gas-liquids.asp>
- [32] Wilhelm, Stefan. "Perspectives for upconverting nanoparticles." *ACS nano* 11.11: 10644-10653, 2017.
- [33] Aggarwal, V., and S. Singh. "Improve NGL recovery." *Hydrocarbon Processing* 80.5: 41-41, 2001.
- [34] Li, Hao, et al. "Multi-Mode Lanthanide-Doped Ratiometric Luminescent Nanothermometer for Near-Infrared Imaging within Biological Windows." *Nanomaterials* 13.1: 219, 2023.
- [35] CARLOS, Luís Dias; PALACIO, Fernando (ed.). *Thermometry at the nanoscale: Techniques and selected applications*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [26] X. Wang, K. Bao, W. Cao, Y. Zhao, C. Wei Hu, Screening of microalgae for integral biogas slurry nutrient removal and biogas upgrading by different microalgae cultivation technology, *Sci. Rep.* 7, 5426, 2017.
- [27] F. Vanden Bussche, A.M. Kaczmarek, J. Schmidt, C.V. Stevens, P. Van Der Voort, Lanthanide grafted phenanthroline-polymer for physiological temperature range sensing, *J. Mater. Chem.* 35, 10972–10980, 2029.
- [28] S. Wang, J. Jiang, Y. Lu, J. Liu, X. Han, D. Zhao, G. Li, Ratiometric fluorescence temperature sensing based on single- and dual-lanthanide metal-organic frameworks, *J. Lumin.* 226, 117418–117425, 2020.
- [29] T. Chuasaard, A. Ngamjarujana, S. Surinwong, T. Konno, S. Bureekaew, A. Rujiwatra, Lanthanide coordination polymers of mixed phthalate/adipate for ratiometric temperature sensing in the upper-intermediate temperature range, *Inorg. Chem.* 5, 2620–2630, 2018.
- [30] Getu, Mesfin, et al. "Techno-economic analysis of potential natural gas liquid (NGL)



## Measuring the temperature of natural gas liquids (NGL) using $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ upconversion nanoparticles

<sup>1</sup> Parisa Shirzadi, <sup>1\*</sup> Esmail Heydari, <sup>2</sup> Razagh Hafizi

<sup>1</sup> Nanophotonic Sensors and Optofluidics Lab, Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Serkhon and Qeshm Gas Refinery, Research Unit, Bandar Abbas, Iran

### Article details

Received: 2024/08/06

Accepted: 2024/12/02

Published: 2024/12/10

ISSN: 2588-493x

eISSN: 2588-4821

\*Correspondence email:

[E.heydari@khu.ac.ir](mailto:E.heydari@khu.ac.ir)



### Abstract

The importance of accurate, real-time, and non-contact temperature measurement in inaccessible or hazardous locations has led to a significant expansion of research into the development of nanophotonic temperature sensors. In this paper, the temperature of natural gas liquids (NGL) is measured instantaneously and non-contactly by investigating the temperature-dependent emission intensity of  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  core-shell lanthanide upconversion nanoparticles. These 30 nm nano-emitters, emit photon in a green spectrum by absorbing multiple 980 nm photons. Therefore, after characterizing the nanoparticles, by examining the thermal performance of the cubic phase  $\text{Ba}_2\text{LuF}_7$  nanomaterials doped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  lanthanide ions, the work function of this sensor was obtained, which is used to measure the temperature of natural gas liquids in the range of 15 to 30 °C with a temperature sensitivity of  $0.0016\text{K}^{-1}$ .

**Keywords:** Upconversion nanoparticles, Lanthanides, Nanophotonic sensors, Thermometry