

钴基热致变色材料及多变色示温涂层的制备

周磊¹, 何德良¹, 潘蓉¹, 周舟², 万涛²

(1.湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2.国网湖南省电力科学研究院, 长沙 410007)

摘要: **目的** 制备一种在 120~200 °C 内具有多种热致变色行为的不可逆示温涂层, 用于快速排查和准确记录电网设备过热故障发生地点。**方法** 首先以碳酸钴和氯化钴为原料, 用简单的溶液法在水中制备了两种钴基热致变色材料。再以有机硅 WB300 树脂作为成膜物, 自制的两种材料和偏钒酸铵作为变色颜料, 高速研磨 4~5 h, 获得变色涂料。通过 XPS、XRD、FT-IR 和 SEM 等测试手段对变色材料进行结构和微观形貌表征。于干燥箱加热观察涂层在 120~200 °C 内的热色性, 并用色差计和图像处理软件对变色点进行数据化处理。**结果** 结合 XRD、XPS、FT-IR 和 TG 等一系列表征, 证明深绿色的三草酸合钴酸钾在 130 °C 变为粉红色的草酸钴, 玫瑰红色的磷酸钴铵在 180 °C 变为深蓝色的磷酸氢钴。涂层附着力达到一级, 耐冲击性为 50 cm 未出现涂层破裂, 硬度为 2H, 在 120~200 °C 具有 5~6 个变色点, 并建立了色-温函数模型。**结论** 成功自制两种钴基热致变色材料。通过配色, 成功制备了色差明显的多变色示温涂层, 基本物理性能均满足常规涂层国家标准, 涂层加热至 200 °C 都变为黑色, 不再改变。

关键词: 多变色; 热致变色; 钴基化合物; 不可逆示温; 电网故障; 色-温曲线

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0179-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.017

Preparation of Cobalt-based Thermochromic Materials and Multi-color Thermochromic Coatings

ZHOU Lei¹, HE De-liang¹, PAN Rong¹, ZHOU Zhou², WAN Tao²

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.State Grid Hunan Electric Power Company Limited Research Institute, Changsha 410007, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare an irreversible thermochromic coating with a variety of thermochromic behaviors in the range of 120 to 200 °C, which can be used to quickly troubleshoot and accurately recorded the overheating fault location of power grid equipment. First, two cobalt-based thermochromic materials were prepared from cobalt carbonate and cobalt chloride in water by a simple solution method. The thermochromism coatings were obtained by high speeded grinding for 4~5 h with silicone WB300 resin as film forming material, two kinds of self-made materials and ammonium metavanadate as chromic pigment. The structure and microstructure of the material were characterized by XPS, XRD, FT-IR and SEM. The thermal color of the coating was observed by heating in a drying oven in the range of 120 to 200 °C, and the color difference meter and image

收稿日期: 2021-02-28; 修订日期: 2021-05-25

Received: 2021-02-28; Revised: 2021-05-25

作者简介: 周磊 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能涂料。

Biography: ZHOU Lei (1996—), Male, Master, Research focus: function coatings.

通讯作者: 何德良 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能涂料。

Corresponding author: HE De-liang (1969—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: function coatings.

引文格式: 周磊, 何德良, 潘蓉, 等. 钴基热致变色材料及多变色示温涂层的制备[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 179-186.

ZHOU Lei, HE De-liang, PAN Rong, et al. Preparation of cobalt-based thermochromic materials and multi-color thermochromic coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 179-186.

processing software were used for data processing of the color change points. Combined with XRD, XPS, FT-IR and TG characterization, it is proved that the dark green potassium tris oxalate cobalt oxalate changed to pink cobalt oxalate at 130 °C, and the rose red ammonium cobalt phosphate changed to dark blue cobaltous hydrophosphate at 180 °C. The adhesion of the coating reaching the first level, the impact resistance is 50 cm, no coating rupture appearing, and the hardness is 2H. There are 5~6 discoloration points at 120 to 200 °C, and the color-temperature function model is established. Two cobalt-based thermochromic materials are made successfully. The polychromic temperature indicator coating with obvious color difference was successfully prepared by color matching. The basic physical properties all met the national standard of conventional coating. The coating will turn black when heated to 200 °C and will not change.

KEY WORDS: multi-color discoloration; thermochromic; cobalt-based compound; irreversible temperature indication; power grid failure; color-temperature curve

电力系统在连续运行过程中经常发生过热故障,若没有及时监测和处理,电力设备温度的持续升高,小则造成电力系统瘫痪,大则引发火灾等安全事故^[1-2]。谷山强等^[3]使用红外测温仪测量了 220 kV 输电线路短路情况下的表面温度,发现其温度在 90~170 °C 变化。对复杂设备发热故障位置的快速排查和大面积温度场温度分布的监测,使用人工排查和红外测试技术存在很多局限性。随着对电网故障检测快速高效的监测手段需求的增加,通过示温涂层颜色变化来监测电网系统温度是否超过阈值是很有必要的^[2]。

示温涂层作为一种非干涉测温手段,在动态大面积设备上的测温最为经济有效,示温范围主要集中在 100~1300 °C 中高温阶段,故主要用于炼油、反应釜、电网设备高温指示及航天器械表面温度分布测量^[4]。目前,低温型($t < 100$ °C)热致变色材料多集中在有机微胶囊的研制上,通常为有色变为无色的可逆变化^[5-8]。高温($t > 600$ °C)多变色示温涂层的研制以科研单位研究为主,北方涂料工业研究设计院制备出多个品种包括 150~1250 °C 内的不可逆示温涂层,填补了我国示温涂层领域多项空白^[9-10]。中航燃气涡轮研究院对不可逆示温涂料的研究进展进行了阐述,研制了高温多变色不可逆示温涂层,并成功应用在航空发动机设备,以涡轮片表面测温为例,研究了示温涂料在实际应用过程中的测试标准和技术,具有理论和现实意义^[11-12]。

过渡金属中,钴化合物具有独特的颜色,根据所处化学环境不同,其物质颜色会随之变化。如氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸钴、碳酸钴等常见金属化合物都具有热致变色性能,钼酸钴及钴基 MOF 材料在近些年也报道出具有热致变色性能。除此之外,Co(II)掺杂 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Er_3Ga_5O_{12}$ 都有良好的热致变色效果^[13-16]。这些钴基材料变色温度跨越大,色差明显,极大地满足了高温测试的需要,为示温涂料的发展呈现出丰富的选择性。

本研究自制了在 130 °C 和 180 °C 温度下具有不可逆热致变色性能的两种钴基材料,通过 FT-IR、XRD 和 XPS 表征了材料热致变色前后的化学结构和元素

成分,通过热重分析材料的热稳定性行为,探究变色机理,通过 SEM 表征材料微观形貌。以两种自制钴基材料和偏钒酸铵作为变色颜料,分散于有机硅 WB300 树脂中,制备出在 120~200 °C 内以 10 °C 为间隔设置多个变色点的不可逆示温涂层,并计算了每个变色点的 R 、 G 、 B 值和颜色值,构建色-温函数模型。

1 试验

1.1 药品与仪器

本试验试剂包括:草酸钾、碳酸钴、二氧化铅、磷酸氢二铵,分析纯,麦克林;六水氯化钴、偏钒酸铵,分析纯,希恩斯;草酸、冰醋酸、无水乙醇、氧化铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;有机硅 WB300、二甲苯、滑石粉,工业级,湖南潇湘化工防腐有限公司。所用去离子水为实验室自制。

仪器包括:JSF-550 高速分散机,RX600 数码显微镜,QCJ-120 涂层冲击器,Thermo Scientific Nicolet iS5 红外分光光度计,Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪,Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,NETZSCH STA 409 PC 热分析仪。

1.2 方法

1.2.1 130 °C 热致变色材料制备

在 250 mL 水中加入 0.1 mol 草酸和 0.2 mol 草酸钾,在 60 °C 下磁力搅拌溶解后,缓慢加入 0.1 mol 碳酸钴粉末。将恒温水浴锅温度降至 35 °C,缓慢加入 0.1 mol 二氧化铅,然后滴加约 0.2 mol 无水乙酸溶液后,继续磁力搅拌 1 h。静置冷却,抽滤,得深绿色滤液。将 250 mL 无水乙醇加入滤液中,析出深绿色结晶物,过滤,在 80 °C 下干燥 24 h,可得 130 °C 不可逆热致变色材料,记为 BS-A。

1.2.2 180 °C 热致变色材料制备

将 0.1 mol 六水氯化钴加入 200 mL 水中,搅拌溶解,记为 a 液。在装有 200 mL 去离子水的 500 mL 烧杯中加入 1 mol 磷酸氢二铵,磁力搅拌 3 min,记

为 b 液。将 a 液缓慢倒入过饱和 b 液中，常温下磁力搅拌 1 h，静置老化 3 h 后，倒去上层清液，用去离子水洗涤，过滤，反复 5 次，在 85 ℃下 24 h 烘干，得 180 ℃不可逆热致变色材料，记为 BS-C。

1.2.3 多变色不可逆示温涂层的制备

为制备在 120~200 ℃存在多个变色点的示温涂层，本文选取可常温自干、耐 300 ℃高温且与基体结合力良好的有机硅 WB300 树脂作为成膜物，将上述两种制备的材料和偏钒酸铵（记为 BS-B）按一定比例混合，作为变色颜料，选取化学稳定性好的滑石粉和耐热性好的氧化铝，再加上流平剂、颜料分散剂和防沉剂等助剂作为变色涂层的辅助体系，具体涂料配方见表 1。依次称取各组分，预混合后，在高速分散机上研磨分散 4~6 h。当涂料达到一定细度，筛网过滤，出料，得示温涂料。然后采用空气喷涂的方式在马口铁上制备示温涂层，室温自干。

表 1 示温涂料配方
Tab.1 Formula of temperature indicating paint

Material	Component/%
Organic silicon resin (WB300)	35
Heat sensitive components	31
French chalk	10
Al ₂ O ₃	5
Xylene	19
Additive	2

1.3 测试与表征

使用 XRD 表征材料变色前后的物相结构变化。联用 TG-DTG 表征材料的热稳定性，测试条件：N₂ 氛围，升温速率为 5 ℃/min，30~600 ℃内测试。用 XPS 表征材料化学组分和元素价态，采用 Advantage 软件进行数据处理。用 FT-IR 表征材料加热前后化学基团的结构变化，测试波长为 400~4000 cm⁻¹。材料的热色性测试：将变色材料铺展在马口铁上，在干燥箱内以 10 ℃为间隔升温，观察变色点温度和颜色变化。

根据 GB/T 9286—1998 测试涂层附着力；根据 GB/T 1732—1993 测试涂层耐冲击性；根据 GB/T 6739—2006 测试涂层硬度。将制备好的示温涂层放入干燥箱，从常温开始升温，加热到 100 ℃后，每次升温 10 ℃，保温 5 min，确保涂层在该温度下颜色不会变化，直至 200 ℃停止升温，每一次间隔观察并拍摄记录涂层变色情况。采用图像处理软件对变色点颜色进行 R、G、B 值测试和颜色值计算。

2 结果与讨论

2.1 变色材料的表面成分分析

XPS 可用来分析变色材料元素成分及价态。从图 1a 可以看出，BS-A 材料中只有 Co、C、K、O 等元素，分别对应出现的光电子峰 782、285、377、532 eV。BS-C 材料只有 Co、P、O、N 等元素存在，光电子峰分别出现在 782、189、532、400 eV 处。

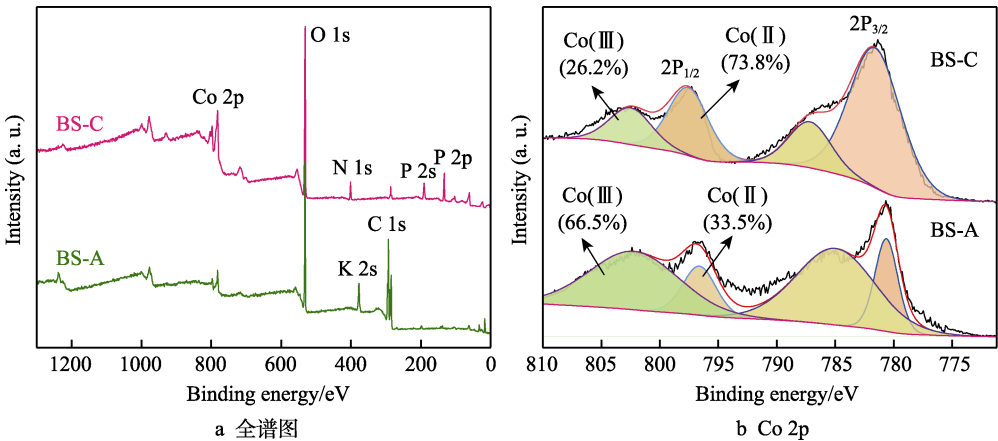


图 1 变色材料 XPS 全谱图和 Co 2p 高分辨谱图
Fig.1 (a) XPS full spectrum and (b) Co 2p auger spectrum of thermochromic material

图 1b 为变色材料 Co 2p 高分辨谱图，在结合能 797 eV 和 782 eV 附近，可以分为 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2} 两个明显的光电子峰。经过拟合分峰处理，观察到每个峰都可以分为一个主峰和一个卫星峰。BS-A 中两个结合能信号强的峰（801.4 eV 和 785.7 eV）来源于 Co(Ⅲ)，峰面积为 66.5%；而信号较弱的两个结合能峰（796.9 eV 和 780.7 eV）来源于 Co(Ⅱ)，峰面积为 33.5%。说明经 PbO₂ 氧化二价钴后，钴元素主要以三

价存在。相比之下，BS-C 中 Co 2p 整体向正方向发生了偏移，偏移量约 1.2 eV，这是由于磷酸盐作用的结果^[17-18]。Co(Ⅱ)和 Co(Ⅲ)峰面积分别为 73.8%和 26.2%，说明 BS-C 材料中钴元素主要以二价存在，这与文献报道基本吻合^[19]。

2.2 材料变色前后化学结构分析

颜色变化通常是由材料本身化学结构引起的，红

外光谱可了解变色材料变色前后的结构变化。如图 2a 所示,在 3430 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 附近出现的 O—H 伸缩振动吸收峰和弯曲振动峰,变色后发生红移,未完全消失,说明材料分解时结晶水未完全去除,可能以更紧密的方式存在于分解产物草酸钴(结晶水去除温度在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)中。 $-\text{COO}^-$ 的反对称和对称伸缩振动峰分别在 1680 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 附近,说明草酸根中氧原子以单齿或桥式 Co(III) 进行配位,变色后吸收峰强度减弱,可能是加热分解导致钴的配位数量减

少。在 562 cm^{-1} 和 489 cm^{-1} 处分别为 K—O 和 Co—O 的伸缩振动吸收峰,加热后, K—O 键吸收峰消失^[20-21]。图 2b 中,在 3400 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 处出现由结晶水引起的强而宽的伸缩振动吸收峰和弯曲振动峰,加热后, 3400 cm^{-1} 处吸收峰消失,结晶水去除。 $2700\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 内和 775 cm^{-1} 处为铵根离子的 N—H 伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰,加热后,峰变窄,说明铵根离子开始转变为氨气挥发。 1479 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 四面体的反对称和非对称伸缩振动峰^[22-23]。

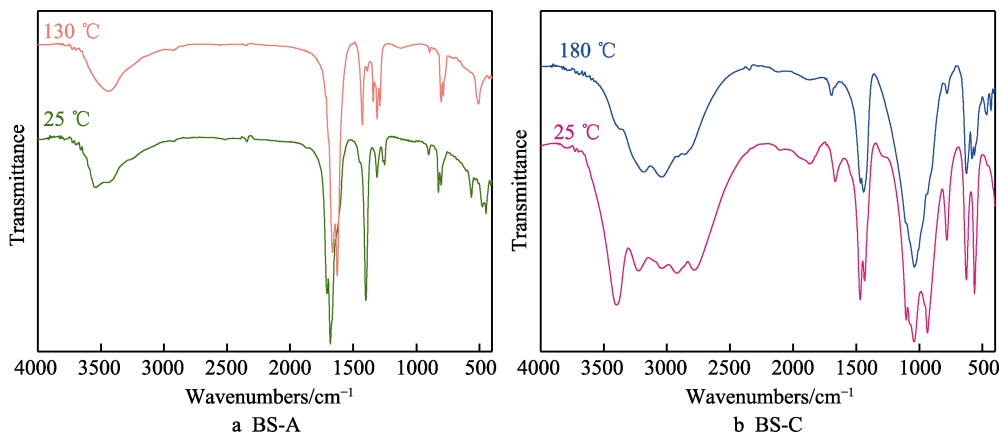


图 2 材料 BS-A 和 BS-C 变色前后的红外光谱
Fig.2 FT-IR of materials (a) BS-A and (b) BS-C before and after discoloration

2.3 材料的物相结构分析

采用 XRD 表征变色材料的晶体结构,根据衍射峰位置和强度,在已知材料元素组成情况下,对比标准卡片,可进一步判断材料结晶度和物相结构。由图 3a 可知,BS-A 具有尖锐的衍射峰,说明结晶度良好,与标准卡片 JCPDS 14-0720 基本相似,故该材料可初步认定为类似于 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构的

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。加热至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,材料发生了热分解,生成了草酸钾和草酸钴^[20-21],与草酸钴和草酸钾的标准卡片峰形基本一致。由图 3b 可知,所有衍射峰与卡片 JCPDS 21-0793 吻合,可认为合成了 $\text{NH}_4\text{CoPO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$,且基本上没有杂质峰,结晶度良好,纯度较高。加热后,衍射峰平缓或消失,说明该物质发生了热分解,生成了磷酸氢钴,与文献报道制备的磷酸氢钴衍射峰基本一致^[22-23]。

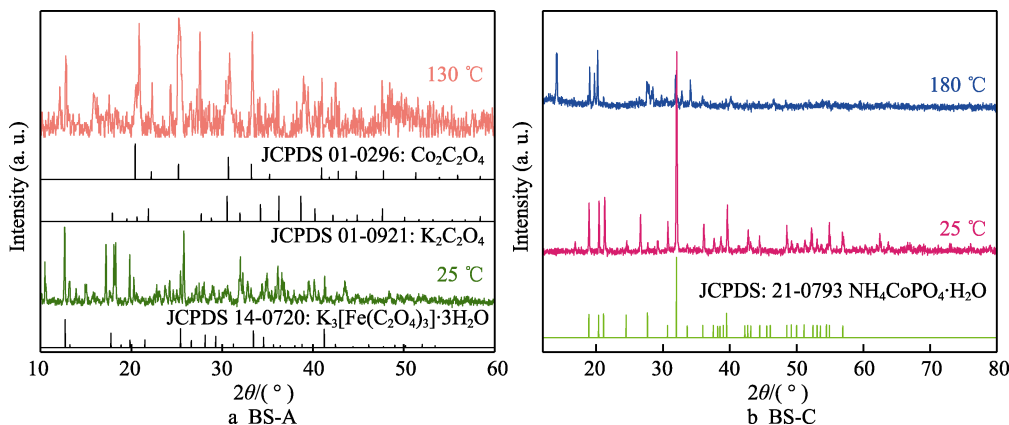


图 3 材料 BS-A 和 BS-C 加热前后 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of materials (a) BS-A and (b) BS-C before and after heating

2.4 材料热致变色行为

热重-差热分析作为表征材料热致变色行为的有效手段,可得出材料质量和热效应随温度的变化信息^[24]。

如图 4a 所示,BS-A 的质量损失可分为 4 个阶段。第一阶段,在 $81.97.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现吸热峰,质量损失 7.17% ,与材料失去 2 个结晶水的理论值 7.28% 相接近。第二阶段,从 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始吸热,并在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在较为尖

锐的吸热峰,对应三草酸合钴酸钾分解为草酸钾和草酸钴,颜色由深绿色变为粉红色。第三阶段,于 211 ℃ 出现一吸热峰,质量损失 3.73%,结合红外分析,可能是由于分解产物草酸钴中最后一个结晶水的去除,与材料失去 1 个结晶水的理论值 3.64%相接近。最后一个阶段,吸热峰在 386.4 ℃,质量损失 17.92%,与失去一个 CO₂ 理论值 17.8%接近。在此温度下,草酸钴分解为钴单质和二氧化碳^[25]。由图 4b 可知,由

于两种钴基材料晶格中水分子结合的紧密程度不同,故结晶水去除温度也不一样。BS-C 中结晶水的去除在 162 ℃,质量损失 9.33%,与理论值 9.47%接近。182.6 ℃ 出现了尖锐的吸热峰,归因于磷酸钴铵在该温度开始脱氨反应,生成磷酸氢钴,颜色由玫瑰红变为蓝色。394 ℃ 出现的吸热峰为磷酸氢钴分子间脱水,生成焦磷酸钴,在该温度下的质量损失共 23.11%,与理论计算的 23.16%基本吻合^[23]。

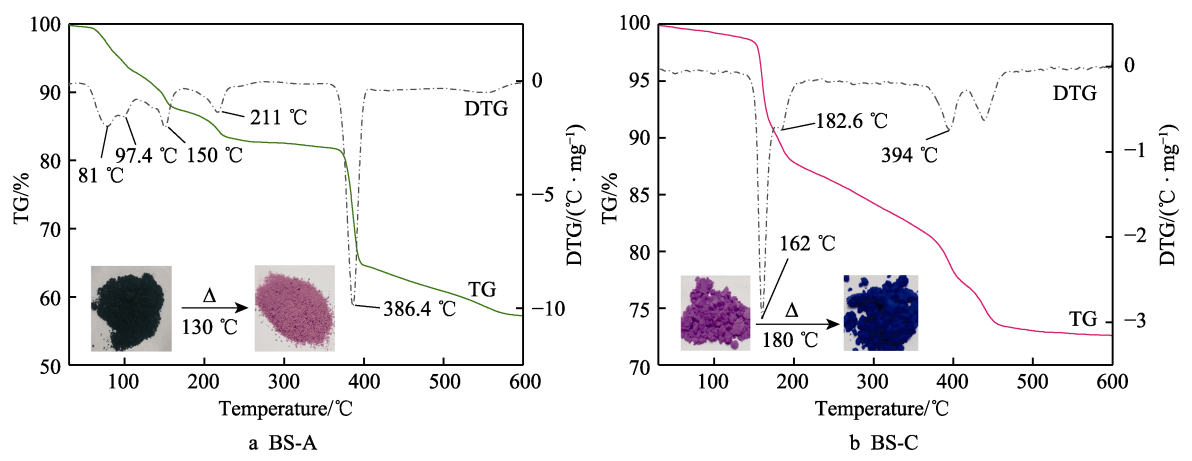
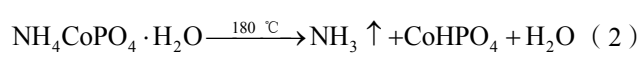
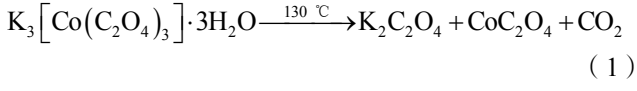


图 4 材料 BS-A 和 BS-C 的 TG-DTG 图
Fig.4 TG-DTG diagram of material (a) BS-A (b) and BS-C

综合上述表征和分析,BS-A 和 BS-C 两种热致变色材料在一定温度下的分解方程式和主要分解产物见式 (1) 和 (2)。



2.5 材料微观形貌

为进一步观察材料的微观结构和元素分布,通过 SEM 进行表征。由图 5a 可见,BS-A 是大小不一的

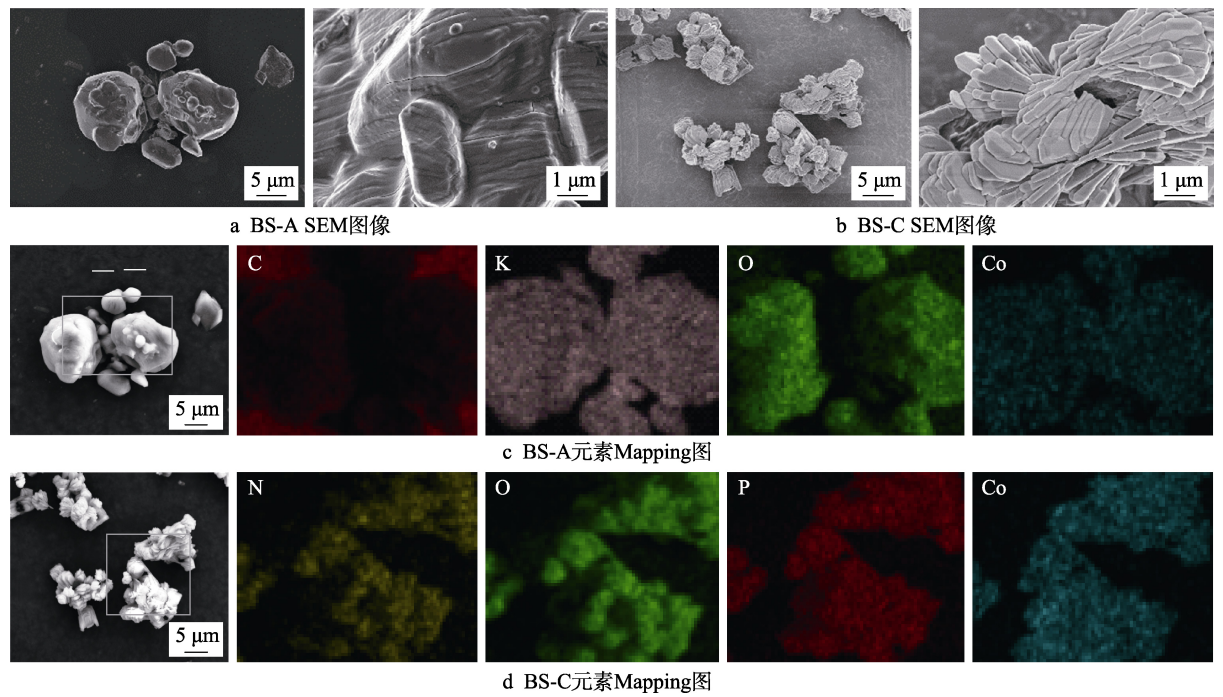


图 5 BS-A 和 BS-C 的 SEM 图像及元素 Mapping 图

Fig.5 SEM images and element mapping of BS-A and BS-C: a) SEM images of BS-A; b) SEM images of BS-C; c) element mapping of BS-A; d) element mapping of BS-C

椭圆形结构, 粒径为 2~10 μm , 颗粒轮廓清晰, 说明结晶良好, 晶体表面伴有少量裂纹, 可能是晶体再次重结晶所致。图 5c 是 BS-A 各个元素的分布图, C、K、O、Co 均匀分散在结构表面。由图 5b 可见, BS-C 是层状结构的微米级材料, 由六方长柱片之间的软凝聚力使片与片之间堆积而成, 表面光滑平整, 这种软凝聚力可归因于颗粒之间强的相互吸引力^[23]。图 5d 为其各个元素的分布图, N、O、P、Co 均匀分散在结构表面。

2.6 示温涂层变色行为研究

本研究制备的示温涂层具有良好的物理力学性能, 其中附着力达到一级, 剥落面积小于 5%, 重锤

50 cm 冲击后未出现裂纹、剥落, 且可经受 2H 铅笔的平滑而无划痕, 基本满足国家标准对涂料基本性能的要求。为研究自制材料的涂层变色行为, 制备了单变色涂层和多变色涂层, 如图 6 所示。两种单变色涂层变色行为与变色材料基本一致, 变色后, 涂层表面有气泡逸出的微小渗孔, 与红外、热重表征分析一致。两种材料混合的示温涂层根据比例不同, 仅原色有变化, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 分别变为玫瑰红和深蓝色, 色差明显。

如前所述, 多变色示温涂层变色颜料比例影响色差大小和变色点数量。本文在大量研究基础上, 选取 3 种代表性配色体系, 丰富了示温涂层的应用可选择性, 配色方案见表 2。

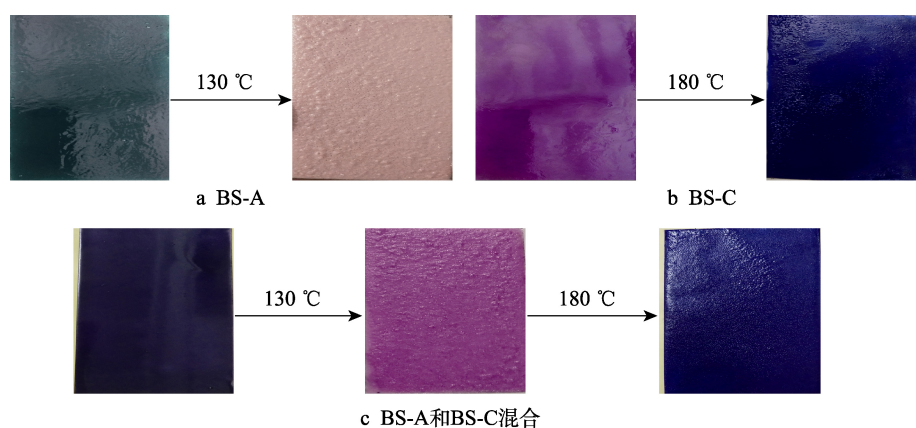


图 6 BS-A、BS-C 以及 BS-A 和 BS-C 混合示温涂层的变色行为

Fig.6 Discoloration behavior of thermochromism coating of (a) BS-A, (b) BS-C, (c) BS-A and BS-C mixed

表 2 变色材料配比方案
Tab.2 Thermochromism material ratio scheme

Thermochromism material	BS-A	BS-B	BS-C	%
P ₁	12	10	9	
P ₂	9	13	9	
P ₃	9	9	13	

根据表 2 变色材料配比, 变色情况如图 7 所示。120 $^{\circ}\text{C}$ 变色点的出现可能是各种颜料之间相互作用

引起的, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的变色点由颜料 BS-A 引起, 150~160 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的变色点由颜料 BS-B 引起。随着变色颜料配比的改变, 170~180 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的变色由颜料 BS-C 引起。涂层原色和每个变色点颜色都有差异, 但到了 200 $^{\circ}\text{C}$, 都会变成黑色。这是因为 BS-B 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 显现的红棕色加上 BS-C 显现的蓝紫色的混色朝棕黑色变化, 而黑色的着色力最强, 很容易覆盖变色体系中的其他颜色。因此, 在多种颜料混合时, 配色使其发生多变色的效果是很重要的。在示温涂层

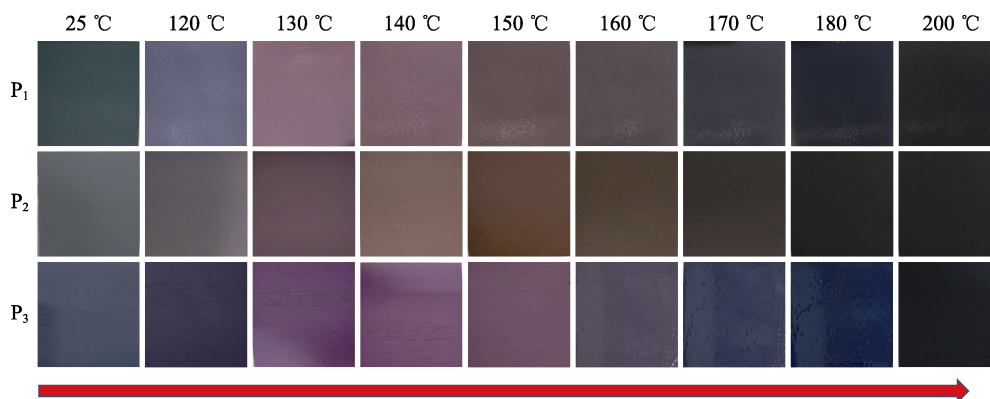


图 7 不同配色方案示温涂层随温度的变色情况

Fig.7 The discoloration of thermochromism coating with different color scheme

P₃ 中, 由于 BS-C 比例增多, 使其在 130~150 ℃显示红色, 而在 170~180 ℃显现蓝紫色, BS-B 在 150 ℃的棕色被覆盖。所有涂层在 200 ℃均变为黑色, 这是由于 BS-B 在颜料间分解氮的还原作用形成钼的低价氧化物而变黑。但在单独加热 BS-B 材料时, 由于氮气的快速挥发, 最终变为棕色而不是黑色。每种方案均出现 5~6 个变色点, 每个变色点色差明显, 在实际应用中, 以此标准色卡可帮助工作人员有效判断和

记录设备温度。
在人工智能化时代, 以肉眼直观观察对涂层颜色变化的判定结果较为粗糙且可靠性有限。通过颜色 *R*、*G*、*B* 值的测定, 建立温度与颜色值 (*X*) 的函数关系, 对涂层变色数据化处理极具意义。本文以示温涂层 P₂ 为例, 用图像处理软件取 5 个点的 *RGB* 数据求平均值, 其颜色值表达式见式 (3)^[26], 结果见表 3。
$$X=R+256G+256^2B$$
 (3)

表 3 示温涂层 P₂ 在不同温度下的 RGB 值和颜色值 *X*
Tab.3 RGB and color values *X* at different temperatures for thermochromism coating P₂

Color	110 ℃	120 ℃	130 ℃	140 ℃	150 ℃	160 ℃	170 ℃	180 ℃	200 ℃
<i>R</i>	88	100	106	126	107	86	54	39	38
<i>G</i>	99	93	80	95	75	67	50	39	38
<i>B</i>	102	100	93	87	66	54	45	37	36
<i>X</i>	6 710 104	6 577 507	6 115 434	5 726 078	4 344 683	3 556 182	2 961 974	2 434 855	2 369 062

图 8 简单介绍了示温涂层在电力设备上的非接触测温方法, 对过热故障位置进行颜色数据采集, 通过温度与颜色数据曲线 (见图 9) 计算设备温度, 据此在不同部位设置可承受的最高温度。当温度超出设置阈值, 自动报警, 工作人员经过计算机数据对比,

可快速确定故障位置。由于涂层变色的不可逆性, 该设备所达最高温度可长久记录, 便于快速找出复杂结构的设备故障点。根据表 3 建立的颜色值-温度函数模型的相关系数在 0.99 以上, 最低可以在 120~180 ℃内准确感知 10 ℃颜色值的变化。

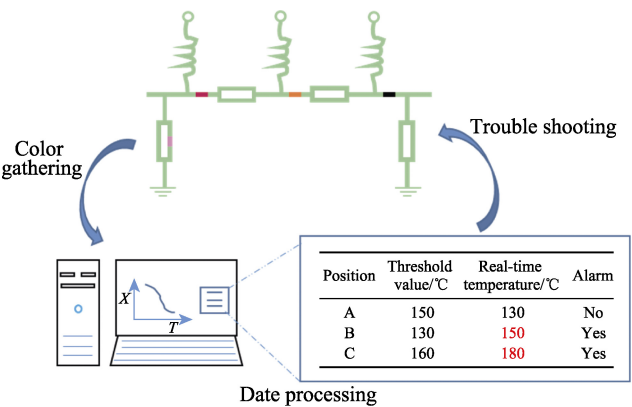


图 8 非接触式示温涂层测温方法
Fig.8 Schematic diagram of temperature measurement method of non-contact thermochromism coating

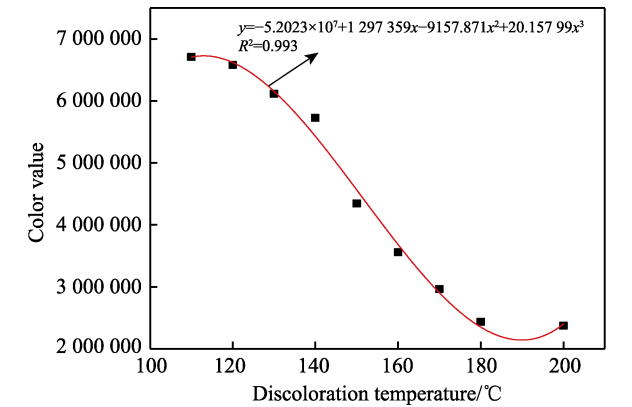


图 9 颜色值随温度变化拟合曲线
Fig.9 The fitting curve of color value changing with temperature

3 结论
以碳酸钴和氯化钴为原料, 用简单溶液法制备了两种具有不可逆热致变色性能的钴基材料。通过 FT-IR、XRD、XPS、TG 等一系列表征分析证明: BS-A 材料为深绿色的三草酸合钴酸钾, 在 130 ℃下变色分解为粉红色的草酸钴; BS-C 材料为玫瑰红色的磷酸钴铵, 在 180 ℃下变色分解为深蓝色的磷酸氢钴。SEM 分析表明, BS-A 呈椭圆形结构, BS-C 呈片状堆积结构, 材料粒径为微米级。
以自制的三草酸合钴酸钾、磷酸钴铵和购买的偏钒酸铵为变色颜料, 有机硅 WB300 树脂为成膜物, 制备了在 120~200 ℃间具有 5~6 个变色点的不可逆示温涂层, 涂层在 200 ℃皆变为黑色。对示温涂层变色行为进行数据化处理, 建立了色-温函数模型, 可为智能电网系统快速确定故障位置和记录过热温度。

参考文献:
[1] 杨春, 孟丽坤, 徐佩, 等. 一起 500 kV 变压器局部过热故障分析[J]. 变压器, 2021, 58(2): 82-84.
YANG Chun, MENG Li-kun, XU Pei, et al. Analysis of local overheating in a 500 kV transformer[J]. Transformer, 2021, 58(2): 82-84.
[2] 周舟, 龚尚昆, 蒋锐, 等. 电气设备发热故障诊断方法与示温涂料应用展望[J]. 湖南电力, 2019, 39(6): 42-44.
ZHOU Zhou, GONG Shang-kun, JIANG Rui, et al. Diagnosis approach of fever fault for electric equipment and

- thermopaint application prospect[J]. Hunan electric power, 2019, 39(6): 42-44.
- [3] 谷山强, 王海涛, 严碧武, 等. 基于示温涂料的输电线路金具发热故障诊断[J]. 水电能源科学, 2017, 35(11): 186-189.
GU Shan-qiang, WANG Hai-tao, YAN Bi-wu, et al. Heating fault diagnosis for hardware of power transmission line based on temperature sensitive paints[J]. Water resources and power, 2017, 35(11): 186-189.
- [4] 王恩福, 朱芝仙. 示温涂料的研究[J]. 宇航材料工艺, 1981, 11(3): 1-10.
WANG En-fu, ZHU Zhi-xian. Study on temperature indicator coatings[J]. Aerospace materials & technology, 1981, 11(3): 1-10.
- [5] WANG Hao, LUO Jie, YANG Yan-yang, et al. Fabrication and characterization of microcapsulated phase change materials with an additional function of thermochromic performance[J]. Solar energy, 2016, 139: 591-598.
- [6] GENG Xiao-ye, HE Ya-yue, HAN Na, et al. Synthesis and characterization of hydrophobic reversible thermochromic MicroPCMs with amino resins shell for thermal energy storage[J]. Energy and buildings, 2021, 230: 110528.
- [7] ZHANG Ya, LIU Huan, NIU Jin-fei, et al. Development of reversible and durable thermochromic phase-change microcapsules for real-time indication of thermal energy storage and management[J]. Applied energy, 2020, 264: 114729.
- [8] CAO Liang-liang, FANG Liang, LI Xue, et al. Chameleon inspired layer-by-layer assembly of thermochromic microcapsules to achieve controllable multiple-color change[J]. Smart materials and structures, 2020, 29(4): 04LT02.
- [9] 田永丰, 丁渊文, 李建飞, 等. 一种高温多变色不可逆示温涂料的制备与表征[J]. 现代涂料与涂装, 2018, 21(11): 1-4.
TIAN Yong-feng, DING Yuan-wen, LI Jian-fei, et al. Preparation and characterization of high temperature and multi color-changing irreversible temperature indicator coating[J]. Modern paint & finishing, 2018, 21(11): 1-4.
- [10] 丁渊文, 徐润斌, 田永丰, 等. 新型 500~900 °C 多变色不可逆示温涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(11): 8-10.
DING Yuan-wen, XU Run-bin, TIAN Yong-feng, et al. Preparation of a new type hyperchromatic irreversible temperature indicating coatings at 500~900 °C [J]. Modern paint & finishing, 2016, 19(11): 8-10.
- [11] 李杨, 殷光明. 航空发动机涡轮叶片晶体测温技术研究[J]. 航空发动机, 2017, 43(3): 83-87.
LI Yang, YIN Guang-ming. Research on crystal temperature measurement technology for aeroengine turbine blade[J]. Aeroengine, 2017, 43(3): 83-87.
- [12] 李杨, 陈洪敏, 熊庆荣. 不可逆示温涂料的发展及应用[J]. 中国涂料, 2010, 25(5): 16-19.
LI Yang, CHEN Hong-min, XIONG Qing-rong. Development and application of irreversible temperature indicating coatings[J]. China coatings, 2010, 25(5): 16-19.
- [13] ZHANG Hong, LI Cheng, CHEN Dai-rong, et al. Facile preparation of Prussian blue analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ with fine-tuning color transition temperature as thermochromic material[J]. CrystEngComm, 2017, 19(15): 2057-2064.
- [14] ROBERTSON L, GAUDON M, PECHEV S, et al. Structural transformation and thermochromic behavior of Co^{2+} -doped $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hopeites[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(8): 3585.
- [15] LIU Huan-huan, QI Hui, YUAN Long, et al. Design principles for 3d electron transfer in a Ga-based garnet to enable high-performance reversible thermochromic material color maps[J]. Chemistry of materials, 2019, 31(3): 1048-1056.
- [16] COSTA R K S, TELES S C, SIQUEIRA K P F. The relationship between crystal structures and thermochromism in CoMoO_4 [J]. Chemical papers, 2021, 75(1): 237-248.
- [17] CHEN Ming-yue, LI Wen-hui, MA Wen-hao, et al. Remarkable enhancement of the electrochemical properties of Co_3O_4 nanowire arrays by *in situ* surface derivatization of an amorphous phosphate shell[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(4): 1678-1686.
- [18] 沈娟霞. 过渡金属磷化物/碳基复合材料制备及其氢析出性能研究[D]. 温州: 温州大学, 2016.
SHEN Juan-xia. Synthesis of transition-metal phosphides/carbon materials as the hydrogen evolution electrocatalyst[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2016.
- [19] LIU Chun-li, PENG Hua-rong, CAO Liu-jun, et al. Liquid-phase exfoliation of $\text{NH}_4\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for energy storage device[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 701: 67-74.
- [20] 钟国清, 臧晴. 三草酸合铁(III)酸钾的室温固相合成与晶体结构表征[J]. 分子科学学报, 2017, 33(1): 77-83.
ZHONG Guo-qing, ZANG Qing. Room temperature solid-solid synthesis and crystal structure of potassium ferrioxalate[J]. Journal of molecular science, 2017, 33(1): 77-83.
- [21] 刘志宏. 镍钴草酸盐制备中的形貌与粒度控制[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
LIU Zhi-hong. Morphology and size control of nickel and cobalt oxalate particles[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [22] BARAKAT N A M, ZAKI A H, AHMED E, et al. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ -doped titanium oxide nanotubes as effective photocatalysts for hydrogen extraction from ammonium phosphate[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(16): 7990-7997.
- [23] CHEN Zhi-peng, CHAI Qian, LIAO Sen, et al. Application of isoconversional calculation procedure to non-isothermal kinetic study: III. Thermal decomposition of ammonium cobalt phosphate hydrate[J]. Thermochimica acta, 2012, 543: 205-210.
- [24] XUE Jun-sheng, ZHANG Han-zhuo, HAN Jin-xun, et al. Thermal, magnetic and photoelectrical behaviors of sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ microcrystals[J]. Ceramics international, 2021, 47(7): 9941-9947.
- [25] 傅小明, 杨在志, 刘照文. 二水草酸钴在氩气中热分解过程的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(4): 8-12.
FU Xiao-ming, YANG Zai-zhi, LIU Zhao-wen. Research on the thermal decomposition of $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the argon gas[J]. Rare metals and cemented carbides, 2011, 39(4): 8-12.
- [26] 黄后强. 热敏变色涂层的制备及其温变规律研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
HUANG Hou-qiang. Preparation of thermo-chromic coatings and study on the law of temperature variation[D]. Changsha: Hunan University, 2018.