

文章编号: 1000-582X(2002)07-0088-04

长余辉发光材料的制备及其反射光谱特征*

张玉奇¹, 陈仲林², 朱伟³

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学建筑城规学院, 重庆 400045;
3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:研究了目前长余辉发光材料的两种主要基本制备方法“干法”和“湿法”, 干法是将各种原料按配方比例球磨粉碎, 均匀混合, 然后在惰性和还原性气体的保护下, 于1 000~1 600 ℃的高温中灼烧反应数小时生成。湿法是用金属硝酸盐和有机还原剂的混合水溶液, 在较低的温度(500 ℃)下发生氧化还原燃烧反应来一步快速生成产品。对比了产品的性能并作了相关讨论, 用紫外-可见反射光谱测定分析了所制备样品在蓄光前后的光谱特征并作了探讨。结果表明, 除表观密度外, 干法与湿法制备的长余辉发光材料的主要性质相同, 紫外-可见反射光谱可以准确描述长余辉发光材料的光谱性能特征。

关键词:长余辉发光材料; 紫外-可见反射光谱; 蓄光

中图分类号: TQ174; O65

文献标识码: A

长余辉发光材料是能够吸收日光或灯光, 并将所吸光能“储存”起来, 当光源停止照射时, 又将所吸收的光能释放出来的新一代光致发光材料。如果把早期的掺有少量放射性元素的余辉型发光材料称为第一代产品的话, 则20世纪80年代以后逐步开发研究的非放射性长余辉发光材料可称为第二代产品(俗称夜光粉), 它们大都属于金属硫化物类产品, 化学性能不稳定, 一般均须后处理以防产品分解或反应变质, 而且产品发光亮度和余辉时间都不理想。当今的产品已进入了第三代, 这是自90年代以后, 逐步开发的以碱土金属铝酸盐为基质的新一代长余辉发光材料, 它的发光亮度和余辉时间指标都比第一、二代产品高出10倍以上。目前国内外都在大力投入第三代产品和以其为原料的二次产品的进一步开发研究, 目标仍在向着更高的产品质量和更低的产品成本方向发展^[1-25]。

1 研究概况

长余辉发光材料的制备有多种方法^[6-7], 但有实用价值的主要是高温固相法和燃烧法^[17]。高温固相法也称为“干法”, 该法是将各种原料按配方比例球磨粉碎, 均匀混合, 然后在惰性和还原性气体或物质的保护下, 于1 000~1 600 ℃的高温中灼烧反应数小时生成, 最后粉碎研磨分级得产品。该方法制备的产品晶粒大、硬度高、密度大、粉碎后为粉状重质产品。该

方法耗能耗时, 制备生产周期长。

燃烧法也称为“湿法”, 该法是用金属硝酸盐和有机还原剂的混合水溶液, 在较低的温度下可以发生氧化还原燃烧反应来制备长余辉发光材料。这里利用硝酸盐作为氧化剂, 有机物(通常可用尿素等)作还原剂, 加热起燃温度可低至500 ℃, 然后完全利用反应自身燃烧产生的高温来一步快速生成产品。由于原料是通过水溶液液相分子水平上的均匀混合, 所制得的产品成分均匀、晶粒小, 产品呈蓬松状态, 易研磨粉碎, 表观密度小、质轻, 制备周期短, 产品质量稳定。

对长余辉发光材料光谱性能的研究多集中在荧光光谱、X射线衍射谱、热释光谱等手段上, 目的主要是阐明发光机理模型、分析晶相构成和辅助指导配方体系改进提高^[2,4-6,8,11-13]。

对长余辉发光材料紫外-可见反射光谱的研究更符合此类产品的实际应用环境, 紫外-可见反射光谱可以准确描述产品在紫外和可见光照条件下的光谱特征, 仪器设备价格低, 测试简便。

2 实验部分

2.1 长余辉发光材料的制备

2.1.1 干法

实验设备和用品: 高温炉(1 600 ℃), 玛瑙球磨机, 刚玉坩埚。

* 收稿日期: 2002-03-11

作者简介: 张玉奇(1962-), 男, 贵州道真人, 重庆大学高级工程师。主要从事化学、仪器分析及新型建材领域的科研和教学工作。

原料或试剂: SrCO_3 (A. R), Al_2O_3 (A. R), Eu_2O_3 (4N), Dy_2O_3 (4N), 助剂 ZY1。

将原料和试剂按配方比例称量后混合, 球磨 5 ~ 15 min, 过筛, 然后装入刚玉坩埚中, 在 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 气氛下, 于 1 000 ~ 1 600 $^\circ\text{C}$ 的高温炉中煅烧 2 ~ 4 h。

2.1.2 湿法

实验设备和用品: 马弗炉, 坩埚。

原料或试剂: SrCO_3 (A. R), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (A. R), Eu_2O_3 (4N), Dy_2O_3 (4N), 助剂 ZY2, 尿素 (A. R)。

将原料和试剂按配方比例称量后溶于硝酸中制成溶液, 均匀混合, 然后置于 500 ~ 900 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉中, 数分钟后可见混合物发生自氧化还原燃烧反应, 得到蓬松状态的样品。

2.2 紫外 - 可见反射光谱的测定

1) 仪器型号: Shimadzu UV - 260 双光束紫外 - 可见分光光度计, 附反射附件积分球, 入射角 8° , 测量范围 240 ~ 800 nm。标准白板 (反射体) 为 BaSO_4 (A. R) 粉末压制。

2) 测定: 紫外 - 可见反射光谱的测定样品呈平整片状或块状, 对粉末状态样品, 可直接将粉末压附在样品架上进行测定。笔者用该法测定所制备的发光粉样品的反射光谱。

3 结果与讨论

3.1 干法与湿法制备的长余辉发光粉的性能比较

干法与湿法制备的长余辉发光粉的主要性质见表 1。

表 1 干法与湿法制备的长余辉发光粉的主要性质^[17]

指 标	干法样品	湿法样品
外 观	黄绿色粉末	黄绿色粉末
粒 径/ μm	5 ~ 75	5 ~ 75
表观密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	1.9	1.2
激发波长/nm	200 ~ 450	200 ~ 450
光 色/nm	520	520
初始亮度		相 同
余辉时间		相 同

表 1 中初始亮度和余辉时间用亮度计测定, 方法为一定量的样品在规定照度和光照时间下光照后, 关掉光源, 同时开始计时和亮度测定读数。停止光照后数分钟的亮度为初始亮度 (一般取 1 min)。当样品亮度衰减至某一值 (一般取 $0.32 \text{ mcd}/\text{m}^2$) 时的时间为余辉时间。

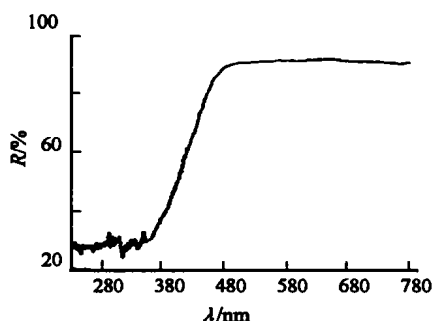
从干法与湿法的制备工艺可知, 干法产物的生成是晶体的缓慢生长过程, 因此晶粒大、硬度高、密度大, 经粉碎后的产物即是表观密度大的重质产品。而湿法制备的产物系高温燃烧瞬间形成, 晶粒细小而均匀, 产物外观本身即呈多孔蓬松状态, 经粉碎后即表现为表观密度小的轻质产品。这与涂料行业中的重质碳酸钙和轻质碳酸钙的情形是相类似的。

由表 1 可见, 两种方法产品的区别在于产品的表观密度不同。可以预见, 因湿法产品的“轻质”性能, 其二次开发产品的应用前景将是十分广泛的。

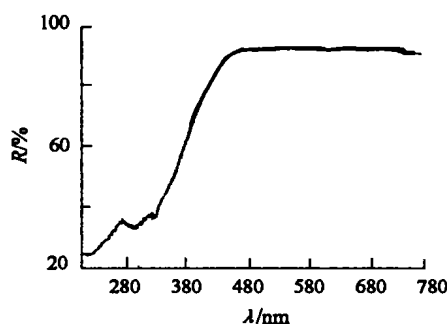
3.2 紫外 - 可见反射光谱

3.2.1 蓄光前的反射光谱

图 1 是样品在蓄光前即光照之前的反射光谱, 纵坐标为反射率 $R(\%)$, 图中可见, 在大部分可见光范围内 (480 ~ 780 nm) 样品的反射率很高, 大于 90%, 而吸收很低。自 480 nm 开始, 样品对入射光的反射率急剧降低, 这表明对入射光的吸收急剧增加, 至 380 nm 处时已将大部分入射光吸收, 反射率小于 50%; 380 nm 以下紫外光部分的吸收更大。干法与湿法所制样品均呈同样趋势。这说明长余辉发光材料的激发光谱是以 480 nm 以下的可见光至紫外光的激发为主, 这和荧光光谱仪测定分析的结论是一致的^[2,4,8-11,13-14,17], 而反射光谱完整给出了 240 ~ 780 nm 范围内样品的光谱特征。



(a) 干法



(b) 湿法

图 1 蓄光前样品的紫外 - 可见反射光谱

3.2.2 蓄光后的反射光谱

图2是样品在蓄光后即光照饱和之后所测定的紫

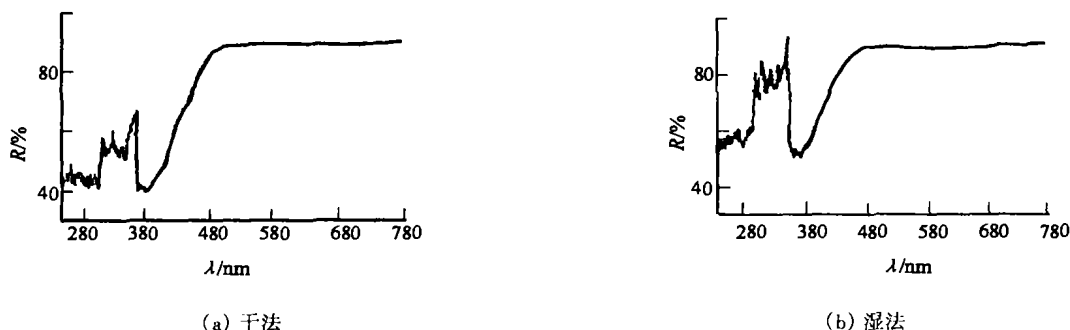


图2 蓄光后样品的紫外-可见反射光谱

干法与湿法所制样品在图2中也呈相同特征。但图2在紫外区与图1不同,在紫外区中图2均有一明显“反射峰”,位于300~360 nm范围,在图1中没有出现,这表明在该波长范围入射光照射时,由样品表面反射出的光强明显增加,这只能是样品自身所发光也被检测器检测到所得的结果,而且该波长范围激发的发光增强,是长余辉发光材料在蓄光后的荧光激发峰值波长范围。

比较图1、图2还可看出蓄光后样品在紫外区的整体反射率都有所增加。

蓄光前的蓄光吸收过程、蓄光后的荧光激发和余辉发光是长余辉发光材料的不同光谱特征现象。

4 结论

1) 除外观密度外,干法与湿法制备的长余辉发光材料的主要性质相同。

2) 紫外-可见反射光谱可以准确描述长余辉发光材料的光谱性能特征。

长余辉发光材料可直接利用灯光或自然光,不用电、无污染、使用简便,属于“绿色”环保产品,随着研究的不断深入,将在装饰、建材、化工、消防、印刷等领域得到广泛的应用。

参考文献:

[1] 刘应亮,丁红.长余辉发光材料研究进展[J].无机化学学报,2001,17(2):181-187.
 [2] 陈清明,林元华,张中太,等.长余辉蓄光玻璃的制备及其性能研究[J].功能材料,2001,32(2):208-209.
 [3] 钟传蓉,李瑜,阎书一,等.长余辉光致发光涂料的研究[J].涂料工业,2001,(1):18-20.
 [4] 任新光,孟继武.电弧法 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 长余辉发光陶瓷的

外-可见反射光谱。纵坐标为反射率 $R(\%)$ 。

制备及其光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2001,20(3):268-269.

- [5] 贾冬冬,吴伯群,刘玉龙,等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光材料的发光性质[J].光散射学报,2000,11(4):382-386.
 [6] 林元华,张中太,张枫,等.铝酸盐长余辉光致发光材料的制备及其发光机理的研究[J].材料导报,2000,14(1):35-37.
 [7] 李家成,周忠慎.新型蓄光材料掺铈铝酸锶制备进展[J].陶瓷工程,2000,34(1):43-45.
 [8] MATSUI H, XU C N, WATANABE T, et al. Long Lasting Phosphorescence from Eu^{2+} Doped $\text{Sr}\beta\text{-Alumina}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000,147(12):4 692-4 695.
 [9] 林元华,张中太,陈清明,等.长余辉光致发光玻璃的制备及其性能研究[J].材料科学与工艺,2000,8(1):1-6.
 [10] 金林生.新型蓄光技术及其应用[J].杭州化工,1999,29(3):6-13.
 [11] 张天之,苏锵,王淑彬. $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ 长余辉发光性质的研究[J].发光学报,1999,20(3):170-175.
 [12] 王民权,王东.名义组成 $2\text{SrO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 高效磷光体基质的相组成和结构研究[J].硅酸盐学报,1999,27(6):763-768.
 [13] 张中太,张枫,唐子龙,等.长余辉蓄光陶瓷 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的性能及发光机理[J].功能材料,1999,30(3):295-296.
 [14] 黄世炎,周彩鑫,李桂英.稀土长余辉发光粉生产工艺的研究[J].广东有色金属学报,1999,9(2):122-126.
 [15] 张玉军,朱仲力,谭砂砾.蓄能发光陶瓷釉料的研究[J].中国陶瓷,1999,35(2):8-10.
 [16] 浦鸿汀,袁莹,李学申.铝酸锶类长余辉荧光涂料的研究[J].建筑材料学报,1999,2(1):64-68.
 [17] 陈仲林,万体智,张玉奇,等.燃烧法快速合成长余辉材料[J].重庆建筑大学学报,1998,20(6):67-70.
 [18] 王东,王民权.碱土铝酸盐掺二价铈离子磷光体的研究、应用和发展[J].材料科学与工程,1998,16(4):40-43.

- [19] 李玉林. Eu^{2+} 激活的铝酸锶蓝绿粉研究简况[J]. 稀土, 1998, 19(3): 68 - 72.
- [20] 王丽辉, 徐征, 赵辉, 等. 热释发光在长余辉材料研究中的应用[J]. 北方交通大学学报, 1998, 22(5): 41 - 44.
- [21] 袁莹, 李学申, 蒲鸿汀, 等. 铝酸锶类长余辉荧光涂料的发光性能的研究[J]. 涂料工业, 1998, (7): 8 - 12.
- [22] 蒲鸿汀, 苏发英. 光致发光聚甲基丙烯酸甲酯的研究[J]. 塑料工业, 1998, 26(4): 113 - 115.
- [23] KATSUMATA T, NABAE T, SASAJIMA K, et al. Effects of Composition on the Long Phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor Crystals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(9): 1 243 - 1 245.
- [24] YAMAMOTO H, MATSUZAWA T. Mechanism of Long Phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72 - 74: 287 - 289.
- [25] NAKAZAWA E, MOCHIDA T. Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ Phosphor with Rare - earth Ion Doping [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72 - 74: 236 - 237.

Fabrication of Long After - glow Phosphorescent Material and Its Characteristics of Reflective Spectra

ZHANG Yu - qi¹, CHEN Zhong - lin², ZHU Wei³

(1. College of Material Science and Engineering,

Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Faculty of Architecture and

Urban Planning, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Two methods, which are *dry* and *wet* method, nowadays to fabricate long after - glow phosphorescent materials are investigated. Dry method mixes and mills the raw materials thoroughly as per proportion and then sinters the mixture at 1 000 - 1 600 °C for 2 - 4 hours under a reducing and inert atmosphere, while wet method utilizes the combustion reaction of self - propagating high - temperature synthesis (SHS) of metal nitrates and organic reductant to yield the resultant at one step. The properties and their difference of the samples obtained from two methods are discussed and compared together. UV - VIS reflective spectrophotometer is applied to determine and analyze the characteristics of the samples before and after their absorption of light. The result shows that the properties of the samples fabricated from dry and wet technique are similar except their apparent density, and UV - VIS reflective spectrum states clearly the spectral characteristics of long after - glow phosphorescent materials.

Key words: long after - glow phosphorescent material; ultraviolet - visible reflective spectrum; light - storage

(责任编辑 李胜春)