

绿色长余辉磷光材料的研究*

许碧琼 吴玉通

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 用化学元素(Sr, Zn, Cd)的硫化物为基质, 所制作的磷光材料是一种无毒、无放射性污染、使用安全的高新技术产品, 其发光亮度能满足低度照明和指示标识之需, 且耗电能少, 并能长期重复使用。着重阐述该生产方法和工艺流程, 列举了主要技术指标, 对一些影响因素进行讨论, 并介绍磷光材料的应用情况。

关键词 磷光材料, 余辉, 发光材料

分类号 TQ 628.2

发光材料是在各种能源激发作用下能发光的物质^[1]。这种激发方法可以是光(紫外光, 可见光或红外光等)激发、电场激发、X射线激发等。磷光材料在激发停止后还能持续一段时间发光, 它是一种瞬时激发的、有余辉的发光材料^[1]。磷光材料常用在黑暗处作为指示标识。这种发光材料可以制作发光涂料、发光漆、发光染料、发光塑料等, 涂在各种信号装置上, (如萤光屏、示波器)仪表刻度、钟表上等, 能在暗处自行发光。在火灾救护工作中, 发光涂料可作为公共场所、安全通道、消防器材的指示标志, 一旦电源切断, 它具有在暗处自行发光的独特性能。目前, 发光型产品已进入了建筑、交通、轻纺工业、宾馆、家庭、绘画艺术、印刷、工艺装饰品等更加广泛的应用领域。发光材料多数属于激活型的。在发光材料基质的晶格中, 掺入另外元素的离子或原子致产生作用而发光。元素周期表中Ⅰ族元素的金属化合物是很好的发光基质。本文研究以 Zn, Sr 和 Cd 的硫化物为发光材料基质, 用 Ag, Bi 和 Cu 为激活剂, 研制无毒无放射性的光致发光材料。分析实验方法、工艺流程和实验结果研究并讨论其影响因素。

1 发光原理

发光是物体热辐射之外的一种辐射, 其持续时间要超过光的振动周期^[1]。发光材料的发光不需要加热, 它也不同于光反射、光散射造成的发光。发光基质的发光性, 是靠掺加到这些基质材料中的少量外来离子或原子(激活剂)被结合到基质晶格中, 引起某个中心的激活而发光, 其发光原理见图1。这种激活剂吸收激发光源的能量后, 转化成可见光的能量, 并在激活的中心放射发光。有时候, 有的激活剂需与光敏剂配合使用。光敏剂也是结合到发光基质晶格中的外来离子或原子, 它能吸收外界能量并将其传递给激活剂而使其发光。光敏剂的作用见图2。

* 本文1995-12-30收到

总的来说,我们研究的光致发光材料在激发光源(自然光、灯光等)的作用下,发光基质的原子吸收能量,其核外电子由低能级跃迁到高能级.撤除光源后,电子又从高能级跳回到低能级,重新回到稳定态,放出能量而发光^[2].

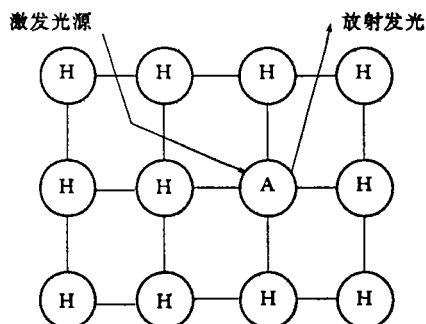


图1 激活剂A掺入到晶格中发光

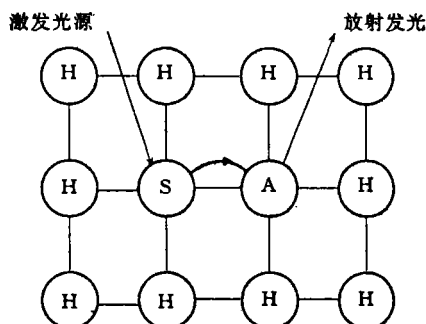


图2 光敏剂S对激活剂A和H晶格发光过程

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

(1)仪器设备: SX-6-14 箱式电阻炉(上海实验电炉厂);紫外分析仪 KY254 nm(上海科学光学仪器厂);TG328A 电光分析天平(上海天平仪器厂);间歇式搅拌釜式反应器(非标准设备).

(2)试剂和化学药品: SrCO_3 , MgO , K_2SO_4 , ZnS , S , AgNO_3 , Bi 和 Cu 等均为化学纯或分析纯物质.

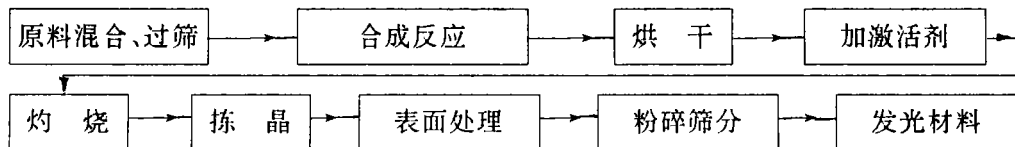
2.2 实验方法

发光材料的基质和激活剂的选择,直接决定了发光材料的发光亮度、颜色和余辉时间.实验过程中,用 $\text{SrS}/\text{Bi}-\text{Cu}$ 研制长余辉发光材料,发出浅绿光,余辉时间 10 h 以上.同时用 $\text{ZnS}/\text{Ag}-\text{Cu}$ 研制短余辉发光材料,发出浅绿光,余辉时间 30 min 左右.实验获知在紫外光直接作用下, ZnS/Cu 发鲜艳的绿色光, $\text{ZnS}-\text{CdS}/\text{Cu}$ 发橙红色光, ZnS/Ag 发兰色光, $\text{ZnS}-\text{CdS}/\text{Ag}$ 发黄色光.

制备发光材料首先要把各种基质材料、掺质(如助熔剂),按配方比例使之在反应器中进行反应.严格控制激活剂的加入量和反应时间.最后在箱式电阻炉中灼烧,控制合适的灼烧温度和所需的灼烧时间,以获得合格的发光晶体.

2.3 实验工艺流程

发光材料在高温下合成,保证所得的物质形成良好的晶体结构,以提供具有发光性能的物质.这一合成过程是一项非常严格的化学工艺,既要保证最佳的工艺参数,又要严格控制原材料的纯度.同时加工设备和用具要十分清洁,要避免外来杂质的污染.具体工艺流程为:



3 结果和讨论

3.1 技术指标

(1)长余辉发光材料. 外观:浅绿色粉末. 发光颜色:浅绿色. 发光亮度:40 W 日光灯作照射光源(远距离)时为 $0.581 \mu\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$, 达到国际标准 4 级;8 W 日光灯作照射光源(近距离)时为 $1.16 \mu\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$, 超国际标准 4 级. 余辉时间:10 h 以上. (2)短余辉发光材料. 外观:浅绿色粉末(疏松状). 发光颜色:浅绿色. 发光亮度:40 W 日光灯照射光源时为 $0.631 \mu\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$. 余辉时间:30 min 以上. 国际标准 4 级为 $0.5 \mu\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.2 基质与激活剂的选择

可供选用的发光基质,有元素周期表第 I 族元素(Zn, Cd, Ca, Mn, Sr)的硫化物、氧化物、磷酸盐和硅酸盐等. 其中硫化物的发光亮度、颜色最佳,发光性能也稳定,如(SrS)和(CaS)常用于制作长余辉光致发光材料. 发光材料能储存大量光能的性能,是与其中存在着一些深电子陷阱有关的. 对于碱土金属硫化物为基质的发光材料,其中有最深陷阱的有 Cu, Co, Bi, Ag 等. 我们经反复实验得知,添加第二激活剂 Cu,可以改善长余辉发光材料的发光性能.

3.3 影响因素

3.3.1 原材料的配方比例 合理、严格的配方比例是制备发光材料最关键的环节. 激活剂在配方中所占比例很小,其称量尤其要准确. 用量太少,发光亮度差;用量太多,又可能导致不发光. 激活剂和助熔剂常以其盐类(液态或固态)和基质进行混和. 配料初始组分的分散度,它在很大程度上决定了发光材料的形成速度和质量以及发光材料的粒度组成,所以配料时要进行适当的搅拌或粉碎混和操作.

3.3.2 避免外来杂质的污染 无论是原料还是中间产品或最终产品都应排除带进不必要的杂质的可能性. 因为杂质的污染会直接降低发光效率甚至使发光猝灭,导致实验失败. 所以原材料要高纯度,合成反应器以及灼烧、研磨等设备都要避免外来金属离子的掺入. 这些设备的材料可以采用高质量瓷器以及石英或化学上稳定的玻璃等.

3.3.3 灼烧阶段的因素 灼烧温度和维持该温度所需持续的时间和升温速度,是决定发光材料晶体结构的关键因素,它直接影响发光亮度、余辉时间、粒度和产品收率. 灼烧温度的变化对发光亮度的影响特别明显,故加热灼烧必须在非氧化(中性或惰性)的气氛中进行. 实验中采用如下方法:(1)在灼烧坩埚上层铺上一层保护层,灼烧后拣晶时再除去;(2)用夹层锅灼烧,减少氧化作用;(3)增加助熔剂量. 这些方法,对改善发光性质和提高产品收率有很大作用.

4 发光材料的应用

无毒、无放射性污染的发光材料,因其使用安全和发光效果独特,因此具有广泛的应用价值.

(1)制作发光涂料. 发光涂料(包括发光漆、发光仿瓷涂料、发光多彩涂料等)涂刷于物体表面,具有在暗处自行发光的独特性能. 它可作为商标牌、仪表盘刻度、钟表的标识等;可作为应急指示照明,如公共场所应急通道及消防器材的标志. 建筑装饰用的发光涂料,当前尚属空白产品. 目前,我国年需建筑涂料 120 万 t 均为非发光型. 因此,随着人们物质生活水平的提高,发光型涂料市场的潜力很大.

(2) 制作发光工艺装饰品. 如夜间能发光的仿玉制品——佛像、动物、山水造型等.

(3) 发光塑料制品. 这种制品具有装饰、美化作用, 又有广泛工业、民用效果, 如发光的塑料工艺品、挂件、玩具、塑料花、塑料工关、塑料拖鞋等.

(4) 发光印刷制品. 如发光印刷的纺织品、纸制品、人物图画等, 它更增加了人们夜间欣赏的吸引力.

5 结束语

本研制品是属无毒、无放射性污染、使用安全方便的发光材料, 尤其以 SrS 制作的发光材料吸收可见光并储存能量后, 能在黑暗处持续发光的余辉时间长达 10 h 以上, 这就填补了国内长效发光材料的空缺.

本研制品的生产方法和工艺流程简单, 技术上可行, 经济效益显著. 因为发光材料属精细化工产品, 故其生产规模可大可小, 无需太大投资即可建厂上马. 今后, 我们进一步提高产品的发光亮度和产品收率, 以使这项成果——高新技术产品更加完善.

本文为校科研基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 卡赞金 O H 著. 无机发光材料. 丁清秀等译. 北京: 北京化学工业出版社, 1980. 1~3
- 2 许碧琼, 吴玉通. 新型发光材料. 华侨大学学报(自然科学版), 1995, 16(3): 333~336

A Study on Phosphorescent Material with Long Green Afterglow

Xu Biqiong Wu Yutong

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The phosphorescent material with the sulphide of strontium, zinc, or cadmium as host is a new high-tec product. It is safe from toxicity and radioactive contamination. With a low luminous emittance, it will serve as a low illuminant and an indication mark. With a low power consumption, it can be repeatedly used over a long time. A presentation is made on the technology of its production, its technical norms, influencing factors and applications.

Keywords phosphorescent material, afterglow, luminescent material