

稀土发光玻璃的制备与性能研究

Preparation and Properties of Rare-earth Doped Luminescent Glass

刘 鸣¹, 马 剑¹, 张宝刚^{2,3}

(1 天津大学 建筑学院 建筑技术科学研究所, 天津 300072; 2 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 3 沈阳建筑大学 市政与环境学院, 沈阳 110168)

LIU Ming¹, MA Jian¹, ZHANG Bao-gang^{2,3}

(1 Institute of Architecture Science, School of Architecture, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2 School of Environment Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3 School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

摘要: 利用高温固相合成法在还原气氛中, 合成了新型长余辉发光粉 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, 并以硼酸盐体系玻璃 $\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{XO}$ 和硅硼酸盐体系玻璃 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{X}_2\text{O}-\text{XO}$ 的低熔点玻璃作为载体, 掺杂该发光粉合成了稀土蓄光发光玻璃。实验改进了合成发光玻璃的热处理方法, 提出二阶段的热处理方案, 确定了发光玻璃的最佳合成温度分别为 820°C 和 880°C 。并根据 SEM 结果, 对两种发光玻璃的表面质量及发光强度进行了对比分析, 发现合成的硼硅酸盐发光玻璃的稳定性和发光效果要好于硼酸盐发光玻璃。

关键词: 稀土; 长余辉; 发光玻璃; 固相合成法

中图分类号: Q482.31; Q614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)05-0048-05

Abstract: The new-type long persistent phosphorescence powder $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ was synthesized by the conventional solid phase reaction method in reducing atmosphere. And then two kinds of luminescent glasses were synthesized. Glass₁ was prepared by doping the luminescent powder in the pure borate glass $\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{XO}$ and Glass₂ was grown by doping the luminescent powder in borated silicate glass $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{X}_2\text{O}-\text{XO}$. This experiment put forward two stages heat treatment method which improved homogenization and transparency of the luminescent glass and determined the optimal sintered temperature 820°C and 880°C respectively. By SEM and the contrast analysis on the surface quality and luminescent intensity of Glass₁ and Glass₂, it is found that the stability and luminescent effect of Glass₂ from borated silicate glass is better than that of Glass₁ from borate glass.

Key words: rare earth; long persistent phosphorescence; luminescent glass; solid phase reaction method

近年来, 随着玻璃制备手段的不断提高和发展, 一些领域要求玻璃具有特殊的性质, 其中玻璃和稀土发光材料结合的长余辉发光玻璃就是一个全新的领域。寻求性能优良的发光玻璃材料将成为太阳能利用和节能环保领域内重要的研究课题。碱土铝酸盐磷光体由于余辉亮度高、余辉维持时间长、性能稳定、无毒害、无污染等优异性能, 比硫化物磷光体更加优秀^[1-5], 因此掺入碱土铝酸盐磷光体的陶瓷和玻璃, 引起了人们的高度重视。这种长余辉发光玻璃可以在建筑、航空、国防、艺术装潢等领域上得到应用^[6], 伴随着绿色、可持续发展的时代潮流, 稀土发光材料的应用研究将具有更重要的现实意义。

本工作利用传统的高温固相反应法, 选用硼酸盐体系玻璃和硅硼酸盐体系玻璃作为载体玻璃, 掺杂自制的新型长余辉磷光粉 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在较低温度下制得稀土蓄光发光玻璃。同时改进了合成发光玻璃热处理的方法, 提出二阶段的热处理方案, 对两种发光玻璃的表面质量及发光亮度进行了对比分析。

1 实验

1.1 实验原料

本实验采用稀土原料氧化铕, 纯度为 99.99% (质量分数), 其他原料碳酸锶, 碳酸钙, 氧化铝, 硼酸, 硼

砂, 活性碳, 二氧化硅, 氧化锌, 碳酸钠, 碳酸钾, 碳酸钡均为分析纯。

1.2 实验方法与性能测试

采用高温熔融法制备掺杂稀土发光材料的长余辉玻璃。先按化学计量准确称量所用原料, 分别制得纯硼酸盐体系玻璃 $B_2O_3-(Na, K)_2O-XO$ 、硅硼酸盐体系玻璃 $SiO_2-B_2O_3-(Na, K)_2O-X_2O-XO$ 和长余辉磷光粉 $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4:Eu^{2+}$ 。将玻璃磨成细粉与长余辉磷光粉均匀混合, 在高温炉中熔融, 最后用淬火的方法, 将玻璃熔体快速倾倒在平滑的钢板上, 即得发光玻璃, 为防止表面析晶, 出炉、倒出的过程要尽量快。

本实验采用沈阳市电炉厂生产的高温箱式电阻炉 K&Y-6D16 合成发光粉和玻璃。采用 PR-305 长余辉荧光粉测试仪测试磷光体样品的余辉特性曲线和余辉的发光亮度。采用 Philips XL-30 ESEM 扫描电子显微镜进行微观形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 发光粉的选择及发光特性的研究

目前对碱土铝酸盐长余辉材料的研究主要集中在添加辅助稀土激活离子 Dy^{3+} , Nd^{3+} 等, 希望引入的微量元素构成适当的杂质能级, 从而达到提高发光强度

的目的^[6], 但 Dy , Nd 为价格较贵的稀土金属, 使荧光粉的合成成本增加。本实验在 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 的基础上添加 $CaCO_3$, 硼砂等廉价原料, 得到了新型的性能同样良好的长余辉发光体, 并对 $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4:Eu^{2+}$ 发光粉体的余辉发光特性进行了研究。

实验中保持常规反应条件和其他的比例不变, 在 $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4:Eu^{2+}$ 发光体中改变 Ca^{2+} 的含量, 观测 $x = 0.00, 0.02, 0.06, 0.1$ 和 0.3 (摩尔分数) 时各样品的发光性能。本工作给出 Ca 含量为 $0.02, 0.06$ 的实验结果见图 1。由实验结果可知, 当 $x \leq 0.02$ 时随 Ca^{2+} 添加量的增加, 样品的发光亮度较好, 而且初始亮度高于 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 磷光体初始亮度, 说明少量的 Ca^{2+} 促进了磷光体的发光。另外, 离子半径 $R_{Ca^{2+}} < R_{Sr^{2+}} \approx R_{Eu^{2+}}$, 当 Eu^{2+} 分别取代它们时, 半径的差异使铝酸盐晶体结构发生畸变, 致使 Eu^{2+} 所受晶体场的排斥力变小^[6], 等掺杂离子更易取代类似于 Sr^{2+} 离子的位置而进入晶格, 这使陷阱能级的分布趋于均匀集中, 因此提高了材料的余辉性能。但当 $x \geq 0.02$ 时, 发光亮度开始下降, 添加过多的 Ca^{2+} 时, 伴随的负作用也越来越大, 能够导致杂质淬灭并降低发光效果。当 Ca^{2+} 含量大于 0.10 后, 亮度明显降低。

样品在紫外光的激发后肉眼可观察到黄绿色光, 余辉时间可持续 $8h$ 以上。图 2 是 $Ca_xSr_{1-x}Al_2O_4:$

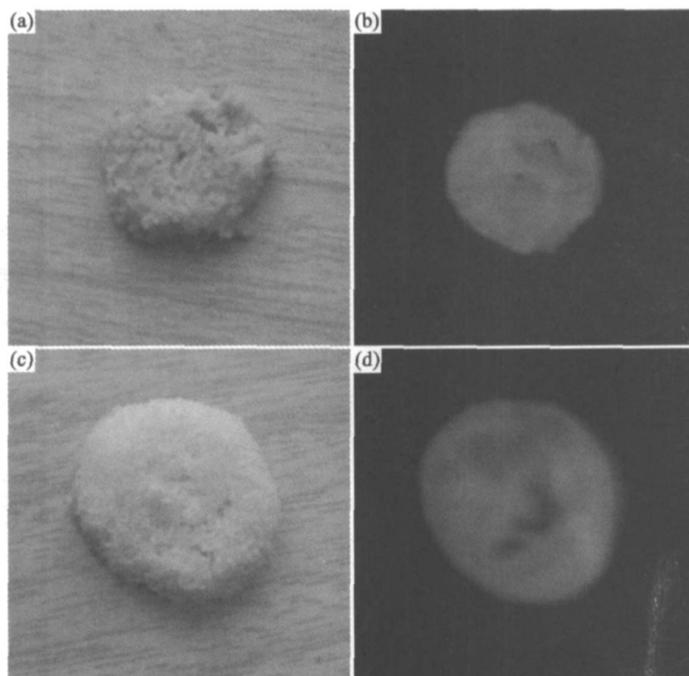


图 1 磷光体 $Ca_{0.02}Sr_{0.98}Al_2O_4:Eu^{2+}$ (a), (b) 和

$Ca_{0.06}Sr_{0.94}Al_2O_4:Eu^{2+}$ (c), (d) 发光状态 (a), (c) 亮处效果; (b), (d) 暗处效果

Fig. 1 The luminescent state of phosphors $Ca_{0.02}Sr_{0.98}Al_2O_4:Eu^{2+}$ (a), (b)

and $Ca_{0.06}Sr_{0.94}Al_2O_4:Eu^{2+}$ (c), (d) (a), (c) in a bright place; (b), (d) in a dark place

Eu^{2+} 磷光体的余辉发光曲线。由图 2 可知, 掺杂少量 Ca (≤ 0.02) 使得磷光体的发光强度在初始阶段增强, 但随着 Ca 含量的增加, 余辉时间和余辉强度明显下降。其中 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体的余辉时间比其他三种磷光体的余辉时间要长, 并且慢衰减过程中发光亮度也相对较高。

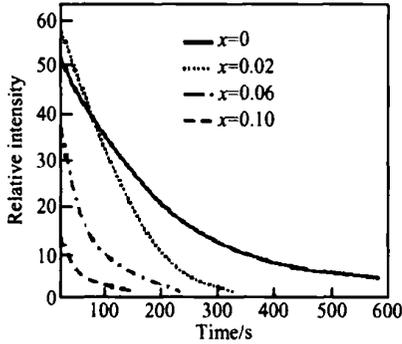


图 2 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体的余辉发光曲线

Fig. 2 The afterglow curve of the phosphor $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

2.2 基础玻璃的选择

发光玻璃是发光材料与玻璃粉以适当比例混合、烧结的一种新型发光材料。由于是分别合成发光粉和基础玻璃, 所以要求基础玻璃本身化学稳定性要好, 与发光材料之间不发生化学反应, 不影响发光材料发光特性, 且能生成具有良好透明度、光滑的表面^[7]。因此, 本实验选择在熔点低的玻璃粉中加入发光粉混合熔融制备长余辉玻璃。低熔点玻璃粉具有较高的化学稳定性, 高的电阻率和低的热膨胀系数的优点, 特别是它们具有较低的熔融温度及澄清的温度^[2,7], 温度过高的玻璃会影响发光粉的亮度。本工作选择了以下两种玻璃载体。

载体 1: 硼酸盐体系玻璃, 低熔点玻璃粉的名义组成 $\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{XO}$ 。该载体与发光粉合成的发光玻璃记为 Glass_1 。

本实验为了提高玻璃的稳定性, 在 B_2O_3 中添加了碱金属氧化物, 这样可使 B_2O_3 中含有四面体硼酸根 BO_4 的三维网络结构。因为这种结构可包围低价稀土离子, 从而保护它不致被外界的空气所氧化^[8,9]。但由于硼的反常性, 硼加入量超过一定限度时, 它不是以硼氧四面体而是以硼氧三角体出现于玻璃结构中, 其性质随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反^[8,9], 因此根据 B_2O_3 玻璃中软化温度 T_g 随金属氧化物的变化关系(图 3), B_2O_3 的摩尔分数控制在 65% ~ 80% 之间, Na_2O 和 K_2O 的摩尔分数控制在 15% ~ 35% 之间, 均可形成均质透明的玻璃。

载体 2: 硅硼酸盐体系玻璃, 低熔点玻璃粉的名义

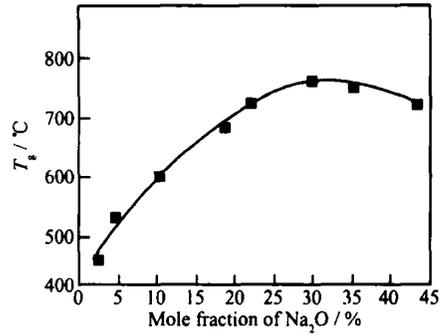


图 3 B_2O_3 玻璃中软化温度 T_g 和金属氧化物的关系

Fig. 3 The relation between the softening temperature

T_g and metal oxides

组成 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{X}_2\text{O}-\text{XO}$ 。该载体与发光粉合成的发光玻璃记为 Glass_2 。同样, 经过实验确定了硅硼酸盐玻璃各组分的摩尔分数, 如下所示: SiO_2 为玻璃网络成分, 含量为 25% ~ 35%; B_2O_3 为助溶剂, 含量为 20% ~ 35%; Na_2O 含量为 15% ~ 35%。

此外, 载体玻璃采用氧化钡(来自碳酸钡)作为玻璃澄清剂, 明显减少了气泡的生成和成长。实验还发现, 加入适量的碳酸钡后可降低熔体的粘度, 提高熔体流动性, 使玻璃液出炉后更易倒出, 且玻璃透明度、玻璃强度和耐热性均有提高。这两种玻璃载体还添加了 5% 摩尔分数的 ZnO , K_2O 等辅助成分, 以提高其化学稳定性。

2.3 烧成温度对发光玻璃的影响

2.3.1 热处理方案

热处理是玻璃产生预定晶相和玻璃相的关键工序^[8]。热处理时玻璃中先发生分相、晶核形成、晶体生长、二次结晶生长等过程。对于不同种类的玻璃, 上述各过程进行的方式也不同, 所以每种玻璃都有其特殊的热处理温度制度。本实验确定了在空气中两种热处理制度对样品进行热处理。梯度式温度制度: 首先在接近 800°C 进行迅速加热再在最低析晶峰对应温度进行晶化热处理; 然后进行定温温度制度: 稳定后放入炉内在 $T^\circ\text{C}$ 下稳定保温。由于合成过程中会发生各种物理化学反应, 并伴随着黑烟, 容易影响玻璃的纯度。这种热处理方法可以保证提高玻璃的透明度, 防止玻璃着色。

2.3.2 最佳的合成温度

在保温时间相同的情况下, 根据系列实验确定了合成这两种发光玻璃的最佳温度, 实验结果见表 1。

实验表明 Glass_1 , Glass_2 的最佳熔融温度分别为 820°C 和 880°C , 如图 4 所示。从表 1 和图 4 可以看出合成温度对稀土玻璃的发光性能影响很大。温度偏低时, 基础玻璃料熔融不充分, 掩盖了发光粉的发光, 影

响玻璃的发光性能; 温度过高, 则发光粉遭到破坏, 不能呈现良好的发光性能; 此外, 稀土发光粉和基础玻璃料合成的过程中, 发光物质经历了第二次烧结, 随着温度的升高, 发光物质中的 Eu^{2+} 被氧化成 Eu^{3+} , 温度越高, 这种转化越剧烈, 而 Eu^{3+} 并不具备长余辉发光效果, 使稀土铝酸铈材料的发光效果和稀土玻璃的发光性能减弱。所以发光玻璃 Glass_1 , Glass_2 的合成温度不能超过 950°C , 以免温度太高影响玻璃的发光特性。

表 1 不同熔融温度下两种发光玻璃的比较

Table 1 The Glass_1 and Glass_2 synthesized at different temperatures

Synthesis temperature/ $^\circ\text{C}$	The quality of Glass_1	The quality of Glass_2
720	Milkiness, semitransparent	Solid-liquid state, opaque
820	Smooth surface, transparent	Rough surface, semitransparent
880	Smooth surface, transparent	Smooth surface, transparent
950	Smooth surface, transparent	Smooth surface, transparent
1000	Smooth surface, transparent	Smooth surface, transparent

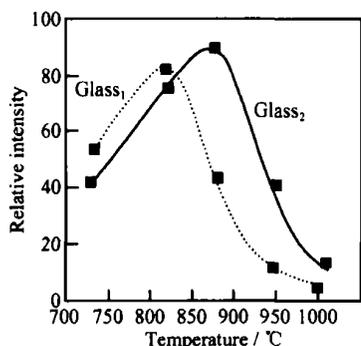


图 4 发光玻璃 Glass_1 , Glass_2 的发光强度与熔融温度的关系

Fig. 4 The luminescent intensity and melting temperature of the luminescent Glass_1 and Glass_2

2.4 两种发光玻璃的表面质量及发光亮度对比分析

图 5 和图 6 是分别在不同熔融温度下, 掺杂 15% 质量分数发光粉而制得的发光玻璃样品 Glass_1 和 Glass_2 。可以看到, 由于基础玻璃的组成不同, 两种发光玻璃的发光效果也不相同。玻璃 Glass_2 为无色匀质透明体, 而玻璃 Glass_1 为淡蓝色匀质透明体, 发生变浊现象, 且 Glass_1 与 Glass_2 样品相比, 呈现的发光效果稍差。一方面, 由于纯硼酸盐体系的基础玻璃粉和发光粉混合加热后, 玻璃载体易分离出富相, 如富

B_2O_3 相或富 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 相, 遮盖了发光材料的发光, 影响发光玻璃的发光效果。而且部分玻璃原料与发光粉的原料相同, 发光粉可能会与玻璃反应, 形成玻璃包裹现象, 也影响了 Glass_1 的发光。另一方面, 因为玻

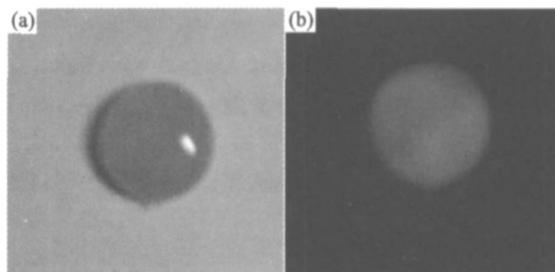


图 5 820°C 时掺杂 15% 质量分数发光粉而合成的发光玻璃 Glass_1 (a) 亮处效果; (b) 暗处效果

Fig. 5 The luminescent Glass_1 with 15% (mass fraction) of phosphor grown at 820°C (a) in a bright place; (b) in a dark place

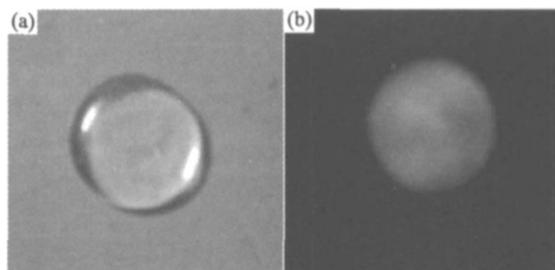


图 6 880°C 时掺杂 15% 质量分数发光粉而合成的发光玻璃 Glass_2 (a) 亮处效果; (b) 暗处效果

Fig. 6 The luminescent Glass_2 with 15% (mass fraction) of phosphor grown at 880°C (a) in a bright place; (b) in a dark place

璃系统中出现了分相缘故, 玻璃不再完全透明^[8,9], 随着 B_2O_3 含量的减少向淡蓝色混浊状态过渡。淡蓝色可能是熔剂分相后产生的富相微小粒子对入射光散射的结果^[8,10]。相比之下, 虽然纯硼酸盐玻璃的合成温度较低, 但是加入 SiO_2 的基础玻璃更加稳定, 且使发光粉保持了良好的发光性能。

图 7 为发光玻璃 Glass_1 和 Glass_2 的 SEM 照片。从图 7 可以看出, 这两种发光玻璃的显微结构有所差异。 Glass_1 中发光粉末颗粒数量减少, 分散不均匀, 且其部分发光粉体有被基础玻璃包裹的现象, 表面存在细小裂纹, 明显影响了发光玻璃的质量。 Glass_2 中发光粉末与基础玻璃结合良好, 均匀悬浮在玻璃体中, 其晶体结构未受到破坏。

3 结论

(1) 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 磷光体中, Ca^{2+} 掺杂量较小时 (≤ 0.02) 使样品的发光强度有所增加; 继续增加

Ca^{2+} 时, Ca 的负作用加强, 会引起 SrAl_2O_4 相的晶格发生畸变, 发生杂质淬灭, 导致发光强度和余辉时间明

显下降。

(2) 温度的控制对发光玻璃的合成非常重要, 它影

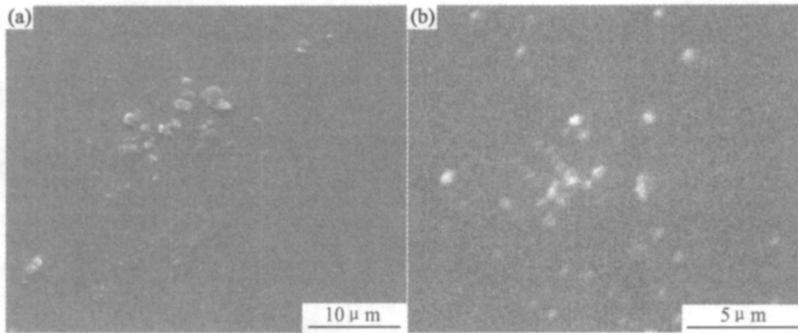


图 7 发光玻璃 Glass₁ (a) 和 Glass₂ (b) 的 SEM 照片

Fig. 7 The SEM images of luminescent Glass₁ (a) and Glass₂ (b)

响着合成的发光玻璃的纯度和发光性能。本工作在空气中利用二阶段热处理方法, 确定了发光玻璃 Glass₁ 与 Glass₂ 的最佳合成温度分别为 820 °C 和 880 °C, 提高了发光玻璃纯度和透明度。

(3) 合成的硅硼酸盐发光玻璃 Glass₂ 比纯硼酸盐发光玻璃 Glass₁ 的稳定性和发光效果好。

参考文献

- [1] KATSUMATA T, SASAJIMA K, NABAET T, et al. Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(2): 413- 416.
- [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(1): 208- 209.
- [3] TANG Z L, ZHANG F, ZHANG Z T, et al. Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ material prepared by gel method[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2000, 20(12): 2129- 2132.
- [4] LIN Y H, ZHANG Z T, ZHANG F, et al. Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ needle-like phosphor and its optical prop-

erties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 65(1): 103- 106.

- [5] KATSUMATA T, TOYOMANE S, TONEGAWA A, et al. Characterization of trap levels in long-duration phosphor crystals[J]. *Crystal Growth*, 2002, 237- 239(1): 361- 366.
- [6] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 朱爱玲, 廉世勋, 李承志, 等. 用两种方法合成长余辉发光玻璃的对比研究[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(6): 625- 629.
- [8] 西北轻工业学院主编. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [9] 吴柏诚. 玻璃制造工艺基础[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [10] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981.

收稿日期: 2006-03-13; 修订日期: 2006-11-14

作者简介: 刘鸣(1979-), 女, 博士研究生, 研究方向为固体发光材料及建筑光环境研究, 联系地址: 天津大学建筑学院建筑技术科学研究所 05 博(300072)。

第三届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办、《分析实验室》编辑部承办的“第三届全国实验室管理科学研讨会”定于 2007 年 7 月 10 日~ 14 日在青海省西宁市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告, 欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在 2007 年 5 月 31 日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功), 并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及 E-mail 地址。征文经专家审稿后部分录用征文可在《分析实验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士, 也请于 2007 年 5 月 31 日前与会议筹备组联系, 以便继续为您寄发下一轮通知。

筹备组地址: 北京新外大街 2 号《分析实验室》编辑部实验室管理会议筹备组(邮编 100088)

电话: 010-82241919, 82013328; 传真: 010-82013328 E-mail: ana-info@263.net

联系人: 孙臣良 田春霞