

长余辉玻璃陶瓷制备方法与体系的研究进展

宋拓 潘雪怡 赵亚娟 夏威*

(温州大学化学与材料工程学院 浙江温州 325400)

摘要:长余辉玻璃陶瓷是一种新型的节能环保发光材料,在安全警示、道路信号、光催化、信息存储以及生物医疗等领域得到广泛应用。本文系统综述了长余辉玻璃陶瓷的制备方法和材料体系,并分析了高温熔融法、二步法和溶胶-凝胶法的优缺点。同时,研究了铝酸盐体系和硅酸盐体系长余辉玻璃陶瓷的特性,并探讨了亟需解决的问题。

关键词:长余辉;玻璃陶瓷;制备方法;发光材料

1 引言

长余辉玻璃陶瓷是一种能够储存外界激发光能量,并在激发停止后以光的形式缓慢释放能量的节能环保型发光材料。它是长余辉材料经过多晶粉末、单晶、薄膜、玻璃陶瓷等形态发展而来的。与传统粉末状长余辉材料相比,长余辉玻璃陶瓷具有透明度高、发光均匀、稳定性高、耐水性优异、易于加工成型等优点,可广泛应用于安全警示、道路信号、光催化、信息存储以及生物医疗等领域。几十年来,随着硫化物、铝酸盐、镓酸盐和硅酸盐等不同体系的长余辉材料的陆续发现,在当前绿色经济快速发展的背景下,探索节能高效的长余辉玻璃陶瓷制备方法和不同材料体系的长余辉玻璃陶瓷,对长余辉材料的发展和拓展应用具有重要意义。

本文旨在阐述长余辉玻璃陶瓷在制备方法和材料体系方面的最新研究进展,探讨不同制备方法和材料体系对长余辉玻璃陶瓷发光特性和余辉性能的影响,并分析和评估各制备方法与材料体系的优劣。此外,本文在文章最后展望未来研究的方向,为长余辉玻璃陶瓷研究人员提供有价值的参考。

2 制备方法

2.1 高温熔融法

高温熔融法是制备长余辉玻璃陶瓷的传统方法。通过按一定的化学比例混合原料并进行高温熔融,然后浇注成型,在一定温度下核化、晶化得到长余辉玻璃陶瓷。尽管高温熔融法简单易行,但制备温度高、热处理时间长,并且在制备过程中需提供足够强的还原气氛,以实现高温下激活剂离子的低价态。这样容易造成能源浪费,并且制备的样品余辉性能普遍较差,难以实现规模化生产。L. Fernández-Rodríguez 等采用高温熔融法制备了 Eu^{2+} , Dy^{3+} 掺杂的

$55\text{SiO}_2-27\text{SrO}-18\text{MgO}$ 长余辉玻璃陶瓷。将原料混合物在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 小时,随后升温至 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 小时,将熔体倒入模具中得到玻璃熔块。将玻璃熔块研磨成粉末,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热处理,得到的样品余辉时间在 8 分钟左右。

2.2 二步法

二步法是制备长余辉玻璃陶瓷的一种方法。首先制得粉末状的长余辉材料和基体玻璃粉,然后以一定比例混合均匀,在较低温度下进行烧结,得到长余辉玻璃陶瓷。这种方法的优点是制备的样品具有良好的余辉性能。然而,长余辉材料粉末和基体玻璃粉末难以混合均匀,导致样品发光不均匀,透明性较差。此外,该方法受基体玻璃性质的影响较大,基体玻璃的熔点必须低于激活剂离子被氧化的温度。Leonnam Gotardo Merí zio 等采用二步法将发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ 粉末与 $80\text{NaPO}_3-20\text{Ga}_2\text{O}_3$ 玻璃粉按 1:4 的比例混合后,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 15 分钟后。然后将熔体倒入预先加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的模具中,得到的样品余辉时间约为 10 分钟,但只有局部发光。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种低温合成非晶体和晶体材料的技术。首先,将原料分散在溶剂中形成溶液。然后,将溶液置于恒温水浴锅中形成湿凝胶,湿凝胶通过干燥形成干凝胶。最后,通过烧制和保温热处理制得长余辉玻璃陶瓷。这种方法具有制备温度低、样品发光均匀性高和余辉性能好等优点。然而,存在工艺复杂、制备周期过长和原料昂贵等缺点,难以大规模生产。Salhan D. Al-Qahtani 等利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉玻璃陶瓷。首先,将四乙氧基硅烷、无水乙醇、乙酸和去离子水混合搅拌,形成溶液。然后,将纳米级 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 颗粒加入溶液中,同时缓慢滴加三氧

乙酸搅拌 1 小时, 生成溶胶。接着, 将溶胶倒入容器中, 在 35 °C 下干燥 6 周, 得到干凝胶。最后, 在 350 °C 下退火 8 小时, 制得的样品余辉时间超过 15 分钟。

3 材料体系

3.1 铝酸盐体系

碱土铝酸盐(MA_2O_3 ; $M=Ca, Sr, Ba$)是研究最广泛的长余辉材料。其中, $SrAl_2O_3:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 以其出色的余辉性能受到商界的青睐, 推动了长余辉材料的发展。然而, 由于其耐水性较差, 在水中浸泡后余辉性能会显著下降, 这极大地限制了其应用范围。通过将铝酸盐发光材料制成玻璃陶瓷, 可以在玻璃相的保护下隔绝内部发光晶相与外界, 从而提高材料的耐水性。Huidan Zeng 等在 $55SrO-27Al_2O_3-18B_2O_3-0.3Eu_2O_3, 0.3Dy_2O_3$ 体系下采用高温熔融法制备了以 $Sr_2Al_2O_4$ 为主晶相的长余辉玻璃陶瓷。其发射光谱主峰位于 515 nm 附近, 属于宽带绿光发射。V. Lahti 等使用 $SrAl_2O_3:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 粉末与 $74.81NaPO_3-24.94CaF_2-0.25Er_2O_3$ 玻璃粉混合采用二步法制备了含有 $Sr_2Al_2O_4$ 晶相的长余辉玻璃陶瓷, 发射峰值位于 520 nm 附近。从目前的相关文献来看, 不同体系的铝酸盐长余辉玻璃陶瓷的发射主要集中在蓝光和绿光区域。

3.2 硅酸盐体系

与铝酸盐体系相比, 硅酸盐体系具有更低的原料价格、制备温度和更好的化学稳定性和耐水性。近年来, 碱土焦硅酸盐($M_2MgSi_2O_7$; $M=Sr, Ca, Ba$)成为长余辉材料研究的热点, 其中 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 的余辉性能尤为突出。其发射峰位于 460 nm 左右, 余辉时间可与铝酸盐体系相媲美。硅酸盐中存在大量的硅氧四面体 $[SiO_4]$, 碱土金属离子的存在会破坏硅氧网络, 改变硅氧比, 从而提供了充足的非桥氧, 并提高了稀土离子的掺杂浓度。L. Fern á ndez-Rodr í guez 等在 $55SiO_2-27SrO-18MgO: 1Eu_2O_3-0.5Dy_2O_3$ 体系下通过高温熔融法制备了以 $Sr_2MgSi_2O_7$ 为主晶相的长余辉玻璃陶瓷, 发射峰位于 470 nm 左右, 为宽带蓝光发射。王洪杰等在 $2CaO-MgO-3SiO_2-0.015Eu_2O_3$ 体系下采用高温熔融法制备了发射峰在 460-510 nm 范围内的长余辉玻璃陶瓷。硅酸盐体系的长余辉玻璃陶瓷拥有巨大的发展潜力, 但目前相关的研究还较少, 其余辉机理也不完善, 因此使得体系的合理设计存在困难。

4 结语及展望

长余辉玻璃陶瓷具有独特的发光性质, 以及优异的稳定性、耐

水性和易加工性, 极具发展潜力。目前的制备方法无法实现工业规模生产, 因此还需要探索新的省时、高效、节能的制备方法。相比铝酸盐体系, 硅酸盐体系的长余辉玻璃陶瓷具有更大的发展潜力, 但相关研究目前还相对较少。与传统粉末形态相比, 玻璃陶瓷形态的余辉性能明显下降, 并且缺乏红光和黄光发射的玻璃陶瓷, 无法满足实际应用需求。我们相信, 随着科研工作者对长余辉玻璃陶瓷的深入研究, 将会不断涌现新的制备方法和材料体系, 从而实现全光谱可调的超长余辉时间的玻璃陶瓷, 进而在不同领域造福人类。

参考文献

- [1]L. Fern á ndez-Rodr í guez, D. Levy, M. Zayat, et al. (2021) Processing and luminescence of Eu/Dy-doped $Sr_2MgSi_2O_7$ glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41, 811-822.
- [2]Leonnam Gotardo Mer í zio, Thiago Augusto Lodi, Everton Bonturim, et al. (2022) Persistent luminescent phosphor-in-glass composites based on $NaPO_3-Ga_2O_3$ glasses loaded with $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Optical Materials*, 134, 113046.
- [3]Salhah D. Al-Qahtani, Seraj Omar Alzahrani, Razan M. Snari, et al. (2022) Preparation of photoluminescent and photochromic smart glass window using sol-gel technique and lanthanides-activated aluminate phosphor. *Ceramics International*, 48, 17489-17498.
- [4]Huidan Zeng, Zhenyu Lin, Qiang Zhang, et al. (2011) Green emission from Eu^{2+}/Dy^{3+} codoped $SrO-Al_2O_3-B_2O_3$ glass-ceramic by ultraviolet light and femtosecond laser irradiation. *Materials Research Bulletin*, 46, 319-322.
- [5]V. Lahti, N. Ojha, S. Vuori, et al. (2021) Preparation of glass-based composites with green upconversion and persistent luminescence using modified direct doping method. *Materials Chemistry and Physics*, 274, 125164.
- [6]王洪杰, 马腾飞, 张粟等. 激活 $CaO-MgO-SiO_2$ 长余辉玻璃发光性质[J]. *应用化学*, 2016, 33(1):63-69.

作者简介:

宋拓 (1991-), 男, 硕士研究生, 长余辉玻璃陶瓷, 温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州市。

夏威 (1974-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 无机发光材料及制品, 温州大学化学与材料工程学院, 辽宁大连市。