

# 稀土铝酸锶光致储能粉及其彩色发光涂料的应用研究

## Application Research of Rare-Earth Strontium Aluminate Photoluminescent Phosphor and Its Colored Luminous Coating

中航工业陕西宝成航空仪表有限责任公司 张晓梅 傅新广 张浩  
北京师范大学核科学与技术学院 付以嘉

**[摘要]** 以碳酸锶、氧化铝、稀土(氧化铕和氧化镱)、硼酸为原料,用高温烧结法合成了稀土铝酸锶光致储能粉,研究了烧结原理、原材料性能及工艺参数对其性能的影响。选用高透明度丙烯酸树脂、稀土铝酸锶光致储能粉、荧光颜料及助剂等,研制出一种具有荧光和发光性能的复合涂料,测定了该涂料的有关性能。

**关键词:** 光致储能粉 彩色发光涂料 稀土 长余辉

**[ABSTRACT]** Rare-earth strontium aluminate photoluminescent phosphor is synthesized by high-temperature sintering reaction with strontium carbonate, alumina, rare-earth (europium oxide and gallium oxide) and boric acid as raw materials. The effects of sintering principle, raw materials properties and process parameters on the properties are studied. A colored luminous coating with fluorescence and luminescence properties is developed by using the high transparent acrylic resin, rare-earth strontium aluminate photoluminescent phosphor, and the related properties are determined.

**Keywords:** Photoluminescent phosphor Colored luminous coating Rare-earth Long afterglow

为了解决航空精密仪表夜间弱光或无光照明问题,最初使用了以 ZnS-Cu 为基质、Pm147 为激发源的永久性发光粉,但存在放射性,危害人体健康。后来经过改进,应用了由单一紫外光激发的,以 ZnS 或 GdS 为基质,加入 Cu、Co、Bi、Gd、Mn 等作为激发剂的光致储能粉,但是这些材料余辉时间短(只有几分钟),不能很好地满足产品性能需求。近年来研究应用了稀土  $\text{Eu}^{2+}$  激活的  $4(\text{Sr} \cdot \text{Eu} \cdot \text{Ga})\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  光致储能粉,这类材料可用紫外光或可见光激发,发光亮度高,余辉时间长达 10 多个小时,大大提高了产品的性能。但是在应用方面还存在以下问题:(1)制备过程中,对高温固相烧结机理、工艺参数及性能的影响研究不深入,不能解决科研生产中遇到的实际问题;(2)用光致储能粉制备的发光涂层颜色单一,应用受到了限制。

因此,加强对该材料烧结机理、工艺参数影响的研究,制备色彩丰富的光致发光涂料,对提高光致储能粉的质量稳定性,扩大其应用范围具有重要意义。

### 1 长余辉的机理

目前许多学者对铝酸锶类光致储能粉的长余辉发光机理进行了研究,以  $\text{Eu}^{2+}$  激发态能级的缓慢弛豫现象为基础,运用量子力学、晶体缺陷、空穴复合等理论进行了解释。目前认为能够较好地解释铝酸锶类长余辉现象的主要有:Matsuzawa 提出的“空穴转移模型”<sup>[1]</sup>和张天之等提出的“位移坐标模型”<sup>[2]</sup>,这些理论在某些方面都有一定的局限性,不能完全解释清楚有关机理。

### 2 制备工艺

目前国内学者研究了 10 多种铝酸锶光致储能粉的制造方法,本研究使用了较为成熟的高温液相烧结法。由于其成分中含有  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  等氧化物,加入低熔点的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为熔剂,它的熔融温度低于烧结温度,因此烧结过程应属于液相烧结(LPS)。虽然许多文献中都称“高温固相法”,但其反应机理实际上是“陶瓷的液相烧结过程”。制备工艺如下:

(1)按分子式  $4(\text{Sr}_{1-x}(\text{Eu}+\text{Ga})_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$  的化学计量比精确称取各成分。

(2)粉体前处理分为:混合-液体分散-研磨 3 个阶段。先将除  $\text{H}_3\text{BO}_3$  外的各成分放入研钵中进行适当的研磨混合,再将混合好的粉末用适量无水乙醇分散于烧杯中,在室温下用磁力搅拌器搅拌 3~4h,使各成分充分混合均匀。接着用滤纸过滤得到稀糊状物,在 100~120℃ 的干燥箱中充分干燥,完全除去水分。将干燥后的粉末和助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  放入研钵中再次研磨,使颗粒细小均匀。必要时可装入玻璃瓶中在球磨机上研磨。

(3)烧结:装入刚玉坩埚,放入 SX-10-16 电阻炉中,以 1200~1400℃ 的温度烧结 4~6h,取出后冷却到室温。

(4)粉碎:放入研钵中充分研磨,并用 200 目的网

筛过滤。必要时装入玻璃瓶在球磨机上进行研磨,使其粒径减小,颗粒分布更均匀。

### 3 性能测试

研制成稀土铝酸锶光致储能粉后,采用 HB7793《军用光致储能粉涂层规范》进行了 3 个批次的性能测试,其性能数据见表 1。可以看出,用可见光激发 10~30min 后,余辉时间可达 30h 以上。

#### 3.1 成分用量对性能的影响

稀土铝酸锶光致储能粉富含  $\alpha - \text{SrAl}_2\text{O}_4$  相的  $(\text{Sr}_{1-x}(\text{Eu}+\text{Ga})_x)\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ , 其中  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  的浓度影响较大<sup>[3]</sup>, 具体见表 2。

#### 3.2 烧结参数对性能的影响

烧结时的材料参数和工艺参数对性能有较大的影响<sup>[4]</sup>, 具体见表 3。

表1 稀土铝酸锶光致储能粉的性能

特征及性能	描述
颜色及外观	微黄绿色, 粉状物
机械杂质	无
密度 / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$3.8 \pm 0.2$
粒度分布(中心粒径 $d_{50}$ ) / $\mu\text{m}$	$20 \pm 5$ 或通过孔径为 75 (相当于 200 目) 的网筛
吸收光谱	紫外光(峰值 360nm) 或可见光
发光主峰 / nm	520
激发时间(可见光) / min	10~30
余辉时间 / min	1800~2000 (以完全消失亮光为准)
余辉亮度 / ( $\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ )	223 (5min 时), 118 (10min 时), 43 (30min 时), 22 (60min 时)
相对亮度 / %	$\geq 90$
色度坐标	$X=0.267 \pm 0.015, Y=0.487 \pm 0.015$
激发起辉时间 / %	$\geq 60$
余辉相对亮度 / %	$\geq 100$

表2 各成分用量对性能的影响

成分名称	成分含量	指标		
		发光光谱的主峰波长 / nm	发光强度	荧光寿命
$\text{B}_2\text{O}_3$	$n < 0.15$	520	—	—
	$n=0.15\sim 0.30$	500	—	—
	$n=0.45$	480	—	—
	$n=0.15\sim 0.20$	—	最大	—
$\text{Eu}^{2+}$	$x=0.02\sim 0.03\text{mol}$	—	最大	—
	$x=0.03\text{mol}$	490	—	—
	$x=0.005\sim 0.03\text{mol}$	—	—	最长

表3 烧结参数对性能的影响

类别	烧结参数	影响
材料参数	颗粒形貌	球形颗粒有利于烧结, 棱形颗粒不利于烧结
	粒度尺寸	颗粒尺寸减小, 可以提高烧结密度, 降低烧结温度, 减少烧结时间
	粒度分布	粒度分布范围越小, 烧结的密度越大
	粉体结块或团聚	容易产生局部“聚集”, 不利于烧结
	粉体均匀性	各成分混合越均匀, 越有利于烧结
工艺参数	烧结温度	烧结温度取决于配方、成分、细度不同
	保温时间	使物理化学变化更趋完全, 组织结构更均匀
	烧结压力	加压有利于提高致密度
	烧结气氛	$\text{H}_2$ 等还原气氛有利于成分均匀
	升温速率	升温速率慢, 有利于提高强度和温度系数
	降温速率	对白度和性能有一定影响, 采用快冷方式有利于增加内应力, 便于粉碎

## 4 彩色发光涂料的配制

### 4.1 材料选择

根据复合彩色发光涂料的使用要求, 成膜树脂应具备透明度高、太阳能吸收率高的要求。选用 HB7628 规定的高透明度丙烯酸清漆进行试验, 该清漆是用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、过氧化苯甲酰等在一定条件下聚合而成, 透光率大于 98%, 太阳能吸收率(颜料为  $\text{TiO}_2$ ) 为 0.22, 硬度大于 0.55。

选用的颜料有两种:(1) 自制的铝酸锶光致储能粉, 主要起发光的作用;(2) 有机荧光颜料, 它在吸收可见光和紫外光线后, 能把紫外光转变为一定颜色的可见光, 与常规反射的光相叠加, 其总的反射光强度比一般颜料高, 形成非常鲜艳的色彩, 主要起调节颜色的作用。

加入一定量的分散剂、防沉剂、偶联剂、流平剂、固化促进剂、溶剂等, 可解决颜料的沉降问题, 提高涂料的性能。

### 4.2 配制工艺

配比为: 丙烯酸清漆: 光致储能粉: 荧光颜料 = (1.6~8):(0.8~4): 1, 助剂的添加量视粘度和涂料的性能而定, 使用高速分散机进行配制。工艺流程为: 调浆 - 研磨(或分散) - 调漆。

(1) 调浆: 首先在分散机中加入配方量的丙烯酸清漆, 开动搅拌, 再依次加入配方量的光致储能粉、荧光颜料、助剂等, 搅拌 20~30min。

(2) 研磨(或分散): 在预混合好的浆料中加入一定量的二甲苯, 开始搅拌, 每 30min 测一次细度, 搅拌 2h

左右,直到合格为止。

(3)调漆:用二甲苯或相应的稀释剂将漆液调到适当粘度即可。

## 5 彩色发光涂层的性能

### 5.1 试样准备

用 25mm × 50mm × 1mm 的 LY12 铝合金试片,采用空气喷涂法,先喷涂白色丙烯酸标志漆 B86-31,再喷涂彩色发光涂料形成复合涂层,固化后进行性能测试。

### 5.2 耐环境性能测试

按照 GJB150 的有关试验方法,测试了复合涂层的耐温度冲击性、耐湿热性、耐盐雾性及耐冲击性能,涂层无开裂、起泡、脱落、锈蚀等缺陷,具体见表 4。

### 5.3 无光条件下的测试

模拟飞机夜晚无照明的飞行条件,在无光实验室(照度小于 0.05LX)里,用美国 PHOTO RESEARCH 公司的 PR-1530AR 夜视辐射计测试了 5 种颜色复合涂层的色度坐标和亮度。并将复合涂层用 4W、25V 的紫外灯泡激发起辉 4min 后,测定了有效余辉时间(直到在 600mm 处看不见为止),具体见表 4。

### 5.4 日照条件下的测试

模拟飞机光照充足的飞行条件,在白天光照充足的实验室里,用德国 BYK-Gardner GmbH 公司的 BYK4520 光泽度计测试了 4 种复合涂层的明度、色度坐标、光泽,具体见表 5。同时测试了 3 种单独荧光颜料涂层(不加铝酸铈光致储能粉)的性能,具体见表 6。两者对比发现:明度没有大的变化,a、b 色度有所变化,但复合涂层

光泽变成了无光,能够满足 GJB455《飞机座舱照明基本技术要求及测试方法》的无光要求。

表5 彩色发光涂层在日照条件下的性能

涂层	性能			
	L(明度)	a(红绿值)	b(黄蓝值)	G(光泽) %
柠檬黄	86.68	1.69	18.95	2.1
绿色	77.03	27.09	7.68	1.7
桔红	79.74	6.75	10.54	1.4
大红	77.66	5.18	10.09	1.1

表6 单独荧光颜料涂层在日照条件下的性能

涂层	性能			
	L(明度)	a(红绿值)	b(黄蓝值)	G(光泽) %
柠檬黄	85.60	2.98	10.03	14.9
绿色	47.92	44.90	16.06	55.3
大红	76.56	6.88	4.10	13

## 6 结论

(1)通过试验制备了长余辉稀土铝酸铈光致储能粉,分析了各成分用量、烧结工艺参数对性能的影响。

(2)通过试验制备了彩色发光涂料,由于加入了长余辉稀土铝酸铈光致储能粉和彩色荧光颜料,使得该涂料在白天时呈现红色、桔红、柠檬黄、绿色等多种鲜艳色彩,在夜晚或无光时呈现光致储能粉与荧光颜料的复合色。解决了光致储能涂层颜色单一的问题,扩大了应用范围,满足了航电仪表性能的要求。

表4 彩色发光涂层在无光条件下的性能

指标	结果					试验方法或条件	
	原色	大红	桔红	柠檬黄	绿色		
涂层颜色及外观	各颜色符合标准样板,外观光滑、连续					目测	
(50 ± 5) °C 条件下干燥时间 /h	≤ 6					—	
色度坐标	X	0.2791	0.5405	0.5370	0.3288	0.2599	激发 10min,暗室放置 30min 后测试
	Y	0.4147	0.3956	0.4153	0.6323	0.6450	
亮度 / (cd · m <sup>-2</sup> )		2.1994	1.0997	0.5961	1.4500	1.900	
涂层激发起辉时间 /s	≤ 240					—	
余辉时间 /h	33	24	24	31	31	—	
(-55 ± 2) °C、2h, (70 ± 2) °C、2h, 循环 3 次后的耐温度冲击性	无开裂,无起泡,无脱落					GJB150.5	
10d 的耐湿热性	无锈蚀,无起泡,无开裂					GJB150.9	
48 h 的耐盐雾性	无锈蚀,无起泡,无开裂					GJB150.11	
4g, 频率(60~100)次 /min, 冲击 10000 次的冲击试验	无开裂,无脱落					GJB150.18	

## 参考文献

- [1] 曲艳东,李晓杰,陈涛,等. 铝酸盐系长余辉发光材料的研究新进展. 稀有金属, 2006, 30(1): 100-106.
- [2] 张天之,苏蒋,王淑彬.  $MAI_2O_4 \cdot Eu^{2+} \cdot RE^{3+}$  长余辉发光性质的研究. 发光学报, 1999, 20(2): 170.
- [3] 宋庆梅,黄锦斐,吴笼钧,等. 铝酸铈铕的合成与发光的研究. 发光学报, 1991, 12(2): 144-149.
- [4] (日)素木洋一. 釉及色料. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979.

(责编 谷雨)