

超细碱土铝酸盐长余辉发光材料 制备近期进展

武素丽, 张淑芬, 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:对超细碱土铝酸盐长余辉发光材料的制备方法及其制备后产品的性能做一综述, 分别介绍了燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法在制备超细碱土铝酸盐长余辉发光材料中的应用。着重对溶胶-凝胶法制备超细碱土铝酸盐长余辉发光材料的过程及得到的产品性能做了详细阐述。

关键词:超细碱土铝酸盐长余辉发光材料; 燃烧法; 溶胶-凝胶法; 水热法

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0006-05

Advances in preparation of ultrafine alkaline earth aluminate long afterglow phosphor

WU Su-li, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong

(State Key Laboratory of Fine Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The preparation methods of ultrafine alkaline earth aluminate and its properties were reviewed in this paper. Combustion, sol-gel and hydrothermal method were introduced and compared. The process of sol-gel method to prepare alkaline earth aluminate and the properties of the product obtained by this method were discussed in detail.

Key words: ultrafine alkaline earth aluminate; combustion method; sol-gel method; hydrothermal method

长余辉(夜光)发光材料是一种能把激发光(日光、灯光)储存起来,当光源撤离后在很长时间内仍能发出光的材料。迄今为止,长余辉发光材料主要有金属硫化物体系和稀土离子激活的碱土铝酸盐体系,可广泛应用于各种低度照明光源、装饰材料和夜间标志材料等。此外,这种材料还可广泛用于地下室、公共娱乐场所、宾馆、人员聚集地等安全通道、出入口以及消防设施附近,一旦发生断电、火灾、地震等紧急情况,仍能起应急照明和标志作用。同时长余辉发光材料还可应用于光电设备^[1]及显示材料^[2]。研究较早的长余辉发光材料主要是金属硫化物系列(如 ZnS:Cu),但此类材料易水解,稳定性较差,发光强度及余辉性能不太理想,不能用于发光标志、逃生路线等。稀土离子激活的碱土铝酸盐体系是近年来发展起来的一类具有发光亮度高、余辉时间长、不含放射性元素等优点的长余辉发光材料^[3-9]。1995年, Murayama 等^[10]申请了 SrAl₂O₄:Eu²⁺长余辉材料专利技术。1996年, Matsuzawa^[7]向碱土铝酸盐体系中掺杂三价镧系稀土离子以延长余辉时间,从而形成 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺、SrAl₂O₄:

Eu²⁺, Nd³⁺等体系。由于 Dy³⁺等的掺入使得该材料的发光性能比 SrAl₂O₄:Eu²⁺大大提高,余辉时间是 ZnS:Cu 的 10 倍以上。

目前长余辉材料的制备多采用高温固相反应法,该法需在还原气氛中于 1 500℃下烧成 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺^[11], 焙烧时间为 3 h, 如此制备的产品硬度很高,要经过粉碎磨细后才能应用,而且球磨后粒径仍在几十微米,且磨细后的粉末与原块状产品相比,发光亮度衰减很多。这种方法既耗能又费时,因此很多学者研究用化学法合成性能优良的超细碱土铝酸盐发光材料,主要有燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法。

1 燃烧法

在这种方法中,金属的硝酸盐(作氧化剂)与有机燃料(如氨基酸)在水溶液中混合,通过加热使水分蒸发进而发生爆炸性反应。反应产生的热量促进了目标产物的形成,而且由于反应速度很快,避免了颗粒的生长,这样便得到了纳米级的产物。产物的颗粒尺寸可以通过改变燃料/氧化剂的比例来调控。

收稿日期:2005-12-19;修回日期:2006-05-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476016)

作者简介:武素丽(1972-),女,博士,主要研究方向是发光材料, wsl5466@sina.com。

燃烧法可以分为二次工序法和一次工序法,如表1所示。二次工序法是使金属的硝酸盐与有机燃料的混合物先在较低的温度下发生燃烧反应,然后再转移至还原气氛中于较高温度下烧结制备成发光材料;一次工序法是将金属的硝酸盐与有机燃料的混合物于马弗炉中在较短时间内一次发生燃烧反应得到发光材料。1997年,王惠琴等^[12]采用二次工序法快速合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Eu_2O_3 按化学计量混合并加入 H_3BO_3 , 再加入适量的尿素和少量水,于 900°C 下反应 $3 \sim 5 \text{ min}$, 产物再在 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 气氛中于 1150°C 下进行还原,所得产品粒径仍较大。也有报道研究降低第一次燃烧温度为 500°C ^[13],得到了粒径为 $15 \sim 45 \text{ nm}$ 的产品,但是产品余辉时间短,亮度低。二次工序法虽然较高温固相法工艺有所改进,但仍要经过二次工序才能完成,且二次还原温度同样要在 1000°C 以上。因此 Yu 等^[14] 研究用燃烧法在 500°C 时一次合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 但产品发光强度和余辉时间均不理想。周传仓等^[15] 尝试用燃烧合成法在较低温度下一次合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料,以期提高发光强度,反应于 600°C 马弗炉中进行,但得到的产品中除 SrAl_2O_4 晶相外还有 SrAl_3O_5 杂相存在。

表1 燃烧法合成碱土铝酸盐发光材料概况

方法	有机燃料	烧结温度/ $^\circ\text{C}$	产品性能	出处
二次工序法	尿素	先 900 后 1150	粒径 $11.61 \mu\text{m}$	[12]
	甘氨酸	先 500 后 1100	粒径 $15 \sim 45 \text{ nm}$, 余辉短,亮度低	[13]
一次工序法	尿素	500	粒径 $40 \sim 50 \text{ nm}$, 余辉较短,亮度较低	[14]
	尿素	600	有 SrAl_3O_5 杂相存在	[15]

以上各实验都在较固相法温度低的条件下合成了粒径较小的材料,但是由于燃烧法过程中有大量的气体产生,燃烧过程剧烈,所得产品外形不规则,有许多裂缝和空隙,以致产品的发光亮度较低,衰减较快。

2 溶胶-凝胶法

2.1 柠檬酸溶胶-凝胶法

用柠檬酸作为螯合剂主要考虑到柠檬酸与发光体中各种金属离子都能形成稳定性较好的螯合物,这样就保证了溶液中各种金属离子达到原子级水平的均匀混合,从而为发光体的制备提供了组成和分

布均匀的前驱体。柠檬酸溶胶-凝胶法按照所用溶剂的不同可分为以水为溶剂和以乙醇为溶剂2种方法。

2.1.1 以水为溶剂

以水为溶剂的柠檬酸溶胶-凝胶过程中,柠檬酸的用量和加水量是影响胶体形成的2个重要因素。为了得到稳定的胶体,袁曦明等^[16]研究了柠檬酸的用量和加水量对溶胶-凝胶过程的影响,确定所用柠檬酸摩尔量为金属离子总摩尔量的 $2 \sim 3$ 倍时可以得到理想的凝胶,加水量与所制备的溶胶黏度和胶凝时间有密切关系。得到的干凝胶于不同的温度下烧结会得到性能不同的产品,最终 SrAl_2O_4 晶相的形成温度比高温固相法有所降低^[17],如表2所示。

表2 不同烧结温度对柠檬酸溶胶-凝胶法合成 SrAl_2O_4 晶相的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	晶相	性能
700	没有任何 SrAl_2O_4 晶体衍射峰出现,而是干凝胶分解后的产物	没有发光现象
800	SrAl_2O_4 晶相开始形成	没有发光现象
1100	SrAl_2O_4 晶相与其他杂相共存	开始观察到样品的长余辉发光现象
1200	SrAl_2O_4 晶型较为明显	长余辉发光现象较为明显
1300	SrAl_2O_4 晶型发育完善	亮度仍然比商用 SrAl_2O_4 长余辉发光材料的亮度低

2.1.2 以乙醇为溶剂

柠檬酸溶胶-凝胶法还可以采用乙醇为溶剂,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{ac})_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 为原料于 80°C 下搅拌 4 h 形成凝胶,凝胶于 80°C 下干燥 2 d , 然后热处理,最后于 1200°C 下烧结,得到单相的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶体^[18]。所得产品的发射光谱与高温固相法烧结产品相比有2个发射峰,另外产品余辉性能比固相法产品差,衰减较快。

2.2 金属醇盐水解溶胶-凝胶法

金属醇盐水解法制备超细粉体的一般过程是:首先选取一易水解盐配制成一定浓度的溶液,然后控制水解条件使其水解形成溶胶,再通过移出溶液中的溶剂或促进某种反应等手段使溶胶向凝胶转变。在此过程中有2个关键步骤:一是醇盐的水解,水解速度过快就会产生氢氧化物沉淀,因此应严格

控制水解速度;二是胶体中溶剂的移出,凝胶中微粒与微粒之间的连接靠范德华力(该力与粒径成反比)和氢键作用力等。凝胶中在液体表面张力及颗粒与液体间界面张力的作用下,随着凝胶中液体的蒸发,凝胶的体积产生收缩。在开始收缩时,其体积的缩小等于蒸发出的液体的体积,此时凝胶孔中仍注满了液体,没有液-气界面存在,也没有毛细作用存在。随着液体的不断蒸发,大量的弯月液面在凝胶孔中形成,毛细收缩作用将颗粒压向一起。此时,一定数量的微粒之间的键将由于结构的非弹性而断裂,同时产生一些新键,形成新聚集的二次粒子,从而降低其表面能,进入较稳定的状态。因此凝胶的干燥过程在超细材料制备过程中也很重要。

2.2.1 溶剂对金属醇盐水解反应的影响

金属醇盐的水解可以在水、氨水、有机溶剂中进行,溶剂对产品性能有很大的影响。1993年, Kurihara 等^[19]研究了以异丙醇铝为原料、水为溶剂,用溶胶-凝胶法制备一系列铝酸盐材料 MA_2O_4 ($M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, Ba$)。此研究是先将异丙醇铝加入到大量去离子水中,于 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 下搅拌回流 1 h,形成氢氧化铝溶胶,然后将各种金属的硝酸盐用热的去离子水溶解,将溶液加入到上述氢氧化铝溶胶中,继续搅拌至生成胶体。最后将胶体于 900°C 下烧结得到产品。但是由于存在大量水,异丙醇铝水解速度较快,生成的颗粒较大,粒径为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

为了克服以上缺点, Liu 等^[20]研究了以异丙醇为原料、氨水为溶剂(将异丙醇铝加入到氨水中,然后再加入 Sr、Eu、Dy 的硝酸盐溶液)合成发光前驱体,然后将前驱体于不同的温度下烧结,并研究了烧结条件对碱催化溶胶-凝胶法制备发光材料性能的影响。不同温度下烧结产品的 X 射线衍射(XRD)谱图表明,在 750°C 和 1000°C 下烧结的产品未能形成单一的 $SrAl_2O_4$ 晶相,而是含有其他结构的 $Sr_3Al_2O_6$ 杂相,随着烧结温度的升高, $Sr_3Al_2O_6$ 相逐渐向 $SrAl_2O_4$ 相转变, 1300°C 时还未得到纯相的 $SrAl_2O_4$ 晶相,只有烧结温度达到 1400°C 时才能得到单相的 $SrAl_2O_4$ 晶体。所得产品粒径较小,为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

2004年初, Lu 等^[21]报道了 80°C 下将异丙醇铝溶于乙二醇单乙酯中,将 Eu、Dy、Sr 制成硝酸盐的溶液,然后将上述 2 种溶液按照摩尔量混合,为了防止异丙醇铝水解生成氢氧化铝沉淀,加入甘油为添加剂,于室温下搅拌 1 h,然后于 60°C 下搅拌 12 h,直到溶胶老化形成凝胶,凝胶于 180°C 下干燥 24 h,再于

$900、1250^\circ\text{C}$ 下氧化气氛中烧结 4 h,最后于还原气氛中 1200°C 下烧结得到产品,粒径约为 $1 \mu\text{m}$ 。但是从 XRD 谱图可以看出, 1250°C 下烧结后的产品中仍含有杂相。

2.2.2 溶胶脱水干燥过程的影响

溶胶-凝胶法制备超细材料过程中胶体的干燥可采用普通的烘箱干燥法和冷冻干燥法、超临界干燥法和溶剂置换干燥法等。采用烘箱干燥法凝胶需于 180°C 下干燥 24 h,得到的干凝胶毛细孔塌陷、网络破坏,形成了聚集的二次粒子。冷冻干燥法和超临界干燥法虽然可以得到很好的干凝胶粉末,但是条件苛刻,需要特有的设备。溶剂置换干燥法是通过使用表面活性剂或选择表面张力低的溶剂来减轻聚集程度,对于醇盐水解得到的胶体,其凝胶孔中的液体通常为醇-水溶液,在蒸发过程中,醇(表面张力 $\gamma = 0.025 \text{ J/m}^2$)首先蒸发,而留下多余的水吸附在颗粒表面,水与颗粒表面的一OH 基形成氢键相互作用。当颗粒在毛细压力作用下进一步接近时,除了颗粒间的范德华引力外,颗粒间会发生由这种水分子通过氢键而产生的桥接作用,这些桥接的水分子在胶体干燥到一定温度时可被脱除,但导致了粒子间的进一步接近而在 2 个粒子表面发生一OH 基氢键作用,进一步脱水(如煅烧)则导致了颗粒间真正的化学键合作用,从而形成难以分散的硬团聚。Liu 等^[20]在制备 $SrAl_2O_4$ 发光材料时,把二甲基甲酰胺(DMF)加到异丙醇铝的水解体系,将所得胶体慢慢升温到 140°C ,使醇和水首先蒸发,剩下 DMF($\gamma = 0.036 \text{ J/m}^2$)在孔中,同时由于 DMF 于一定温度下分解产生气体,从而大大减轻了最后干胶毛细孔的塌陷。

2.3 无机盐溶胶-凝胶法

无机盐法是以无机盐为原料在水溶液中制得金属氧化物的颗粒溶胶或络合物的网络溶胶,再通过加热、搅拌得到均匀、透明的凝胶。该方法的原料一般无毒、无污染,且价格较金属醇盐便宜,而且反应时间也比金属醇盐法短,但存在不易配置适宜的溶剂来稳定原料的水解产物的问题,通常可通过控制溶液的 pH 或加入适宜的添加剂来解决。

2.3.1 添加剂的影响

添加剂的选择标准是应含有与金属离子可络合的基团,使金属氧化物的颗粒溶胶形成稳定的网络结构,不至于因为颗粒间的相互作用而团聚,形成二次颗粒而析出沉淀。表 3 为不同添加剂对无机盐溶胶-凝胶法合成胶体的影响。

表3 不同添加剂对无机盐溶胶-凝胶法合成胶体的影响

添加剂	干燥条件	产品性能	文献
单体丙烯酸氨和 交联剂甲基二 丙烯酸氨	60℃下干燥 24 h	产品粒径小于 100 nm, 含有杂相,初始亮度和 余辉时间都较低	[22]
乙二醇或丙三醇	100℃下干燥 24 h	针状粉体长 2~5 μm,宽 约 100 nm	[23]
聚乙二醇 2000	100℃下加热 10 h	平均粒径为 60 nm	[24]

2000年, Tang等^[22]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 为原料,溶于去离子水中配成溶液,向溶液中加入单体丙烯酸氨和交联剂甲基二丙烯酸氨,混合搅拌均匀,然后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 N,N,N',N' -四甲基乙二胺作为自由基引发剂和催化剂来形成稳定的凝胶。将凝胶于 60℃下干燥 24 h,再于 600℃下烧掉有机物交联剂,最后烧结得到的产品粒径小于 100 nm。但是从其 XRD 谱图中可以明显看出,尽管在烧结温度与原固相法相同的情况下,溶胶-凝胶法所得产品的晶相仍然含有杂相,未能得到单相的 SrAl_2O_4 晶体,而且得到产品的初始亮度和余辉时间都较固相法烧结产品的低。

醇的羟基也有络合稳定金属离子的作用,并能促进溶胶的凝胶化。2003年,熊煜虹等^[23]以乙二醇或丙三醇为添加剂,用溶胶-凝胶法制备了铝酸盐发光材料的前驱体。前驱体于 900℃下预烧除去有机物,再于还原气氛中于 1 000~1 100℃下烧结 2~3 h,得到超细发光粉,针状粉体长 2~5 μm,宽约 100 nm。

上述方法中采用的乙二醇和丙三醇为含有羟基的小分子有机化合物,起到了一定的络合稳定金属离子的作用,但所得产品粒径仍较大,若采用大分子质量的含羟基化合物会起到更好的稳定作用。2004年, Peng等^[24]以硝酸盐为原料制备纳米 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光体。采用各种金属的硝酸盐为原料溶于去离子水,用聚乙二醇 2000 为分散剂,然后滴加含有 1% (质量分数) 聚乙二醇 600 的 NH_4HCO_3 (0.1 mol/L) 水溶液将 pH 调至 5.1。反应混合物于 80℃下搅拌回流 3 h,然后慢慢浓缩直至生成凝胶。凝胶于 100℃下加热 10 h 除去水,然后再和异丁醇非均相共沸混合物于 114℃下共沸蒸馏进一步脱水。得到的凝胶粉末于 900℃下还原气氛中烧结 16 h 得到较纯的 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} 单相晶体,平均粒径为 60 nm。与前面几种方法相比其烧结温度降

低,从 1 300℃降低到 900℃,烧结时间延长,从 4 h 延长到 16 h,得到的产品粒径较小,可见烧结过程也是影响其产品粒径的重要因素。

2.3.2 溶液 pH 的影响^[23]

溶液脱水(即 Al^{3+} 的水解成胶阶段)过程具体表现为:当 $\text{pH} < 5$ 时,溶质以离子状态存在,溶液澄清,加热无变化;当 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时,溶液仍然澄清,加热一段时间后得到透明的亚稳态 Al_2O_3 溶胶,胶粒随 pH 的增大而逐渐长大,在室温下其均一性和黏度可较稳定地保持数十天,进一步脱水、陈化可得无色透明凝胶;当 $\text{pH} = 6 \sim 7$ 或更大时,溶液出现白色絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,不可能形成 Al_2O_3 溶胶。因此,要制备稳定、均一的 Al_2O_3 溶胶,应将 pH 控制在 5~6。

2.3.3 溶液浓度的影响

与醇盐法不同,以无机盐为原料制备溶胶不需要大量的溶剂,因而其最终浓度可以较高,达 0.5~0.7 mol/L (以 Al_2O_3 计),但溶液初始浓度可稍低。实验表明^[23],当溶液初始浓度为 0.2~0.3 mol/L 时,可在较短的时间内得到稳定的溶胶;浓度过低,脱水反应时间太长;浓度过高,胶粒不容易稳定存在,在不同的 pH 下易聚集成絮状沉淀或直接析出晶体。

3 水热法

水热法是指在特制的反应器(高压釜)中,采用水溶液作为反应体系,通过将反应体系加热至临界温度(或接近临界温度),在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法。通过水热法可以制备出纯度高、晶型好、单分散以及粒径可控的纳米颗粒。但是此方法要求的条件比较苛刻,如 Ravichandran 等^[25]用此法于 500~800℃、50~70 MPa 下反应 12~48 h,合成了 SrAl_2O_4 :Eu 和 CaAl_2O_4 :Eu。

4 结语

长余辉发光材料在应用过程中由于颗粒较粗、密度较大等原因造成一系列问题:如用量大、在基质中很难分散、易沉降等,而且不能用于喷墨印刷等对粒度有要求的领域。用传统方法制备的颗粒较大的产品已远远不能达到其在有机溶剂和高分子中应用时的要求,因此研制超细碱土铝酸盐发光材料的新方法势在必行。上述燃烧法、溶胶-凝胶法和水热法都能在不同的条件下制备出超细碱土铝酸盐发光材料,溶胶-凝胶法可制备出粒径为几十纳米的产

品,但是所有方法所得超细产品的亮度和余辉时间都大大缩短。综上所述,开发一种制备亮度和余辉时间都可以与传统方法相媲美的超细碱土铝酸盐发光材料的方法具有重大的意义。

参考文献

- [1] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials*[M]. Berlin: Springer, 1994.
- [2] Sony Corp. Timing signal generator: JP, 2003295798 A2[P]. 2003 - 10 - 15.
- [3] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, D[J]. *Rare Earths*, 1996, 29(3):79 - 82.
- [4] Jorma H, Högne J, Mika L, *et al.* Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 323/324:326 - 330.
- [5] Palilla F C, Levine A K, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium[J]. *J Electrochem Soc*, 1968, 115(6):642 - 644.
- [6] Abbruscato V. Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1971, 118 (6):930 - 932.
- [7] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143 (8):2670 - 2673.
- [8] Nakazawa E, Mochida T. Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor with rare-earth ion doping[J]. *J Lumin*, 1997, 72/73/74 (6):236 - 237.
- [9] Nakagawa H, Ebisu K, Zhang M, *et al.* Luminescence properties and afterglow in spinel crystals doped with trivalent Tb ions[J]. *J Lumin*, 2003, 102/103(5):590 - 596.
- [10] Nemoto & Co Ltd (Tokyo Japan). Phosphorescent Phosphor: US, 5424006[P]. 1995 - 06 - 13.
- [11] 张中太, 张枫, 唐子龙, 等. 长余辉蓄光陶瓷 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ 的性能及发光机理[J]. *功能材料*, 1998, 30(3):295 - 296.
- [12] 王惠琴, 张磊, 马林, 等. 燃烧法快速合成铝酸铈: 铈及其发光性能[J]. *复旦学报: 自然科学版*, 1997, 36(1):65 - 71.
- [13] Peng Tianyou, Yang Huanping, Pu Xuli, *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (3/4):352 - 356.
- [14] Yu Xibin, Zhou Chunlei, He Xianghong, *et al.* The influence of some processing conditions on luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanoparticles produced by combustion method[J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (6):1087 - 1091.
- [15] 周传仓, 卢忠远, 戴亚堂, 等. 燃烧法合成长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的研究[J]. *化工技术与开发*, 2004, 33(5):4 - 7.
- [16] 袁曦明, 许永胜, 于江波, 等. 溶胶-凝胶法制备长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的研究[J]. *稀土*, 2002, 23(4):34 - 38.
- [17] 张希燕, 卢利平, 王晓春. 溶胶-凝胶法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(3):268 - 271.
- [18] Sánchez-Benítez J, de Andrés A, Marchal M, *et al.* Optical study of $\text{SrAl}_{1.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_4:\text{Eu}, \text{R}$ (R = Nd, Dy) pigments with long-lasting phosphorescence for industrial uses[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1/2):273 - 277.
- [19] Kurihara L K, Suib S L. Sol-gel synthesis of ternary metal oxides: 1. synthesis and characterization of MAl_2O_4 (M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [J]. *Chem Mater*, 1993, 5 (5):609 - 613.
- [20] Liu Yun, Xu Chaonan. Influence of calcining temperature on photoluminescence and triboluminescence of europium-doped strontium aluminate particles prepared by sol-gel process[J]. *J Phy Chem B*, 2003, 107 (17):3991 - 3995.
- [21] Lu Yiqing, Li Yongxiang, Xiong Yuhong, *et al.* $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors derived from a new sol-gel route[J]. *Microelectronics Journal*, 2004, 35 (4):379 - 382.
- [22] Tang Zilong, Zhang Feng, Zhang Zhongtai, *et al.* Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ material prepared by the gel method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(12):2129 - 2132.
- [23] 熊煜虹, 王东, 陆毅青, 等. 无机盐溶胶-凝胶工艺制备长余辉发光粉体的研究[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(2):451 - 456.
- [24] Peng Tianyou, Liu Huajun, Yang Huanping, *et al.* Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85 (1):68 - 72.
- [25] Ravichandran D, Johnson S T, Erdei S, *et al.* Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+} -activated alkaline earth aluminate phosphors, [J]. *Displays*, 1999, 19(4):197 - 203. ■
- [9] 渤海证券研究所. 化工行业研究报告[M]. 天津:渤海证券研究所, 2003.
- [10] 中华人民共和国国家经济贸易委员会. 化学工业“十五”规划[M]. 北京:国家经贸委行业规划司, 2001.
- [11] 刘征, 等. 我国磷资源产业物质流分析[J]. *现代化工*, 2005, 25 (6):1 - 7.
- [12] 胡山鹰, 等. 磷化工行业资源效率和物质循环研究[R]. 北京:清华大学, 国家环境保护总局, 2003.
- [13] 蒋一子, 傅茂林. 利用高硫煤制甲醇、二甲醚和氢气也谈汽车代用燃料[EB/OL]. [2006 - 05 - 25]http://www.chemnews.com.cn/bin/othernews/detail.asp?id=24.
- [14] 刘代俊. 攀枝花生态工业园区初探[M]. 成都:四川大学化工学院, 2003.
- [15] 国家发展改革委员会. 节能中长期专项规划[R]. 北京:国家发展和改革委员会, 2004.
- [16] 中国化肥信息网. 合成氨工业节能技术(上)[EB/OL]. (2003 - 11 - 28)http://www.natesc.gov.cn/sfb/zyymmx.asp?ID=10104.
- [17] 向自强. 近期电石行业的形势[EB/OL]. (2004 - 05 - 11)http://www.engspw.com/V30DataBank/News/ViewNews.asp?NewsID=newsY2004M05D11H13m52s23.
- [18] 人民网. 纯碱能耗研究[EB/OL]. (2005 - 10 - 30)http://www.qglt.com/bbs/ReadFile?whichfile=30481&typeid=41.
- [19] 邓海燕. 废旧轮胎资源综合利用技术[EB/OL]. [2006 - 05 - 25]http://www.ctrrr.com/ft-luntan-3.html.
- [20] 中国轮胎翻新利用协会. 轮胎翻新行业“十五”科技发展规划[EB/OL]. [2006 - 05 - 25]http://www.ctrrr.com/fg-17.html.
- [21] 中华人民共和国国家经济贸易委员会. 新领域精细化工行业“十五”规划[EB/OL]. [2006 - 05 - 25]http://zhgzc.jahee.com/bbsxp/print.asp?id=2309.
- [22] 潘春辉. 化工新材料行业研究[J]. *新材料产业*, 2002, 103(6):82 - 84. ■

(上接第 5 页)