



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102936498 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201210447272. 7

1-7 页.

(22) 申请日 2012. 11. 11

(73) 专利权人 青岛大学

地址 266061 山东省青岛市崂山区香港东路
7 号

(72) 发明人 张君诚 龙云泽 孙彬 张红娣

(74) 专利代理机构 青岛高晓专利事务所 37104
代理人 张世功

(51) Int. Cl.

C09K 11/81 (2006. 01)

G01L 1/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1946828 A, 2007. 04. 11, 全文.

CN 102604635 A, 2012. 07. 25, 全文.

CN 102634335 A, 2012. 08. 15, 全文.

EP 1318184 A1, 2003. 06. 11, 全文.

JP 2004059746 A, 2004. 02. 26, 全文.

王旭升等. 钙钛矿 (Ba, Ca)TiO₃:Pr 的应力
发光性能研究. 《中国科技论文在线》. 2011, 第Masaaki Hirayama et al. Structural
investigation of Eu²⁺ emissions from
alkaline earth zirconium phosphate. 《Journal
of Solid State Chemistry》. 2008, 第 182 卷第
730-735 页.Zhi-Jun Zhang et al. Luminescence
properties of CaZr(PO₄)₂:RE (RE = Eu³⁺,
Tb³⁺, Tm³⁺) under x-ray and VUV - UV
excitation. 《J. Phys. D: Appl. Phys.》. 2007,
第 40 卷第 1910-1914 页.Yi Jia et al. Stress-induced
mechanoluminescence in SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.
《Optical Materials》. 2005, 第 28 卷第 974-979
页.

审查员 邹少瑜

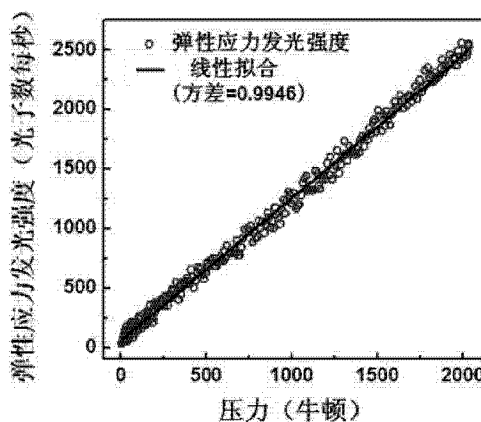
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种锆磷酸盐基弹性应力发光材料及其制备
方法

(57) 摘要

本发明属于应力发光材料技术领域, 涉及一种锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料及其制备方法, 化学结构表达式为 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$; A 表示一价碱金属元素, 选自 Li、Na、K 和 Rb 中的一种或多种; R 表示稀土敏化剂元素, 选自 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 中的一种或多种; x、y、z、n 分别表示摩尔百分含量; 制备时 Ca、Sr、Ba 采用其氧化物或碳酸盐为原料, 碱金属元素以及稀土敏化剂采用其氧化物、硝酸盐或碳酸盐为原料, Zr 采用氧化物为原料, PO_4^{3-} 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 为原料, 其制备工艺简单, 条件易控, 制备环境友好, 产品性能好, 发光强度高, 应用范围广。



1. 一种锆磷酸盐基弹性应力发光材料,其特征在于化学结构表达式为 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$, 其中 $0 \leq x \leq 0.30, 0 \leq y \leq 0.30, 0 \leq z \leq 0.10, 0 \leq n \leq 0.10$; A 表示起电荷配位作用的一价碱金属元素,选自 Li、Na、K 和 Rb 中的一种或多种; R 表示稀土敏化剂元素,选自 Eu 或 Eu 和 Gd,其中 Eu 为二价; x、y、z、n 分别表示摩尔百分含量;该材料与光学透明的高分子弹性材料混合后,制成薄片或圆柱型树脂体或涂覆于待测部件表面,能将所受机械外力转换为光能,实现应力分布检测。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的锆磷酸盐基弹性应力发光材料的方法,其特征不在于制备锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料时,其 Ca、Sr、Ba 采用其氧化物或碳酸盐为原料,碱金属元素 Li、Na、K 和 Rb 以及稀土敏化剂 Eu 或 Eu 和 Gd 采用其氧化物、硝酸盐或碳酸盐为原料,Zr 采用氧化物为原料, PO_4^{3-} 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 为原料,采用两步固相合成法制备,具体步骤为:

(1)、先合成 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$,按元素化学计量比称取原材料,将各粉状原材料均匀混合后,加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后将粉料压片,再在 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的大气环境下灼烧 $3 \sim 6\text{h}$,最后冷却至室温合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$;

(2)、将制得的 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 按元素化学计量比称取并均匀混合后,加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后将粉料压片,依据稀土离子激活剂种类将压片后的样品在大气、氩气、氮气或还原气氛中升温至 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$,保温 $6 \sim 24\text{h}$ 后冷却至室温合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$;或再将 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 粉碎及过筛制得粉末状弹性应力发光材料 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的锆磷酸盐基弹性应力发光材料,其特征在于弹性应力发光强度取决于晶粒尺寸,当晶粒尺寸变大时,发光强度降低,当晶粒尺寸减小达到纳米级晶粒,发光强度升高;晶粒尺寸为 $100 \sim 150\text{nm}$,晶粒尺寸用 X 射线衍射仪测量;发光材料的弹性应力发光亮度超过 $20\text{mcd}/\text{m}^2$,在较亮的环境下能目视;弹性应力发光的应力响应阈值不大于 5N ,应力响应范围不小于 2000N ;在材料弹性限度内,发光强度与应力强度成正比,所采用的光学透明的高分子弹性材料的弹性形变范围不小于 2500N ;材料的发光强度依赖于激发源的机械能大小,随着机械作用力的升高而升高,在引起光发射的机械相互作用力中存在最小的能值或应力阈值,该阈值受材料组分变化的支配;该材料能响应的机械应力大于 5N 时都能使其产生应力发光。

一种锆磷酸盐基弹性应力发光材料及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明属于应力发光材料技术领域，涉及一种锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料及其制备方法，在生物体、机械部件和建筑物等场合的应力分布检测、应力传感器、显示器、娱乐装置等领域具有广泛的应用前景。

背景技术：

[0002] 应力发光材料是一种能将机械能转换为光能的固体材料，即施加不同机械应力时材料因形变而发光；根据固体材料产生应力发光时的形变程度，应力发光材料可分为破坏性应力发光材料和非破坏性应力发光材料，破坏性应力发光材料于自然界中普遍存在，其发光源自固体断裂过程中能量释放产生的放电，这类发光本身具有破坏性且材料发光强度没有规律，至今尚未获得实际应用；非破坏性应力发光材料又可细分为塑性应力发光材料和弹性应力发光材料，其中，对弹性应力发光材料的研究虽然只有十余年历史，但因具备其它应力发光材料无法比拟的优势而成为当前功能材料研究热点之一。在弹性形变限度内，弹性应力发光材料不仅拥有对检测材料无损坏的特点，而且具有发光强度与应力强度成正比的特性。性能优良的弹性应力发光材料能对不同形式的机械应力刺激（如压缩、拉伸、弯曲、碰撞、摩擦、扭转、超声等）做出即时响应，支持广泛的应力强度测试范围（10kPa-20MPa），可通过检测材料应力发光的强度分布而得到应力分布，实现应力分布非破坏性可视化实时探测；当应力强度增大至超出材料弹性应变范围到达塑性和破坏变形区域，弹性应力发光材料又同时兼顾了塑性应力发光材料和破坏性应力发光材料的发光特性，这将有利于探测各种不同结构的弹性形变、塑性形变及其破坏情况，可用于待测物体受力及受损情况的实时监测。

[0003] 目前，基于弹性应力发光材料开发的触觉传感器、智能蒙皮、自诊断安全管理系统等已经在人造皮肤和机器部件的应力分布实时检测与监测，全天候城市建筑物防灾、减灾等领域都表现出巨大的应用前景。迄今为止，人们已经开发出十余种能够发出不同颜色光的弹性应力发光材料，但其中只有发黄光的 ZnS:Mn^{2+} 材料、发红光的 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 材料以及发绿光的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料拥有足够实际应用的应力发光强度。然而遗憾的是，这三种材料仍然存在其它问题而不能满足实际需求： ZnS:Mn^{2+} 材料只在摩擦力和冲击力作用下具有弹性应力发光，在压力作用下没有应力发光特性（参看文献 Appl. Phys. Lett., 1999, 74:1236-1238）； $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 材料弹性应力发光产生的压力阈值过大，无法对低于 350N 的压力作出弹性应力发光反应（参看文献 Appl. Phys. Express, 2010, 3:022601 和专利文献 CN200810042188.0）； $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料中的载流子陷阱能级深度较浅（ $0.2 \pm 0.1\text{eV}$ ），可对微弱应力做出响应，却限制该材料在较强机械能作用下的应用（参看文献 Appl. Phys. Lett., 1999, 74:2414-2416）。因此，探讨开发出一种具有广泛应用前景的高性能弹性应力发光材料，在不同机械应力作用下发出高亮度的可见光，具有多重载流子陷阱深度，能够对宽能量范围的机械作用做出弹性应力发光响应，具有重要的科学价值和社会效益。

发明内容：

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点，寻求提供一种锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料及其制备方法，该材料弹性应力发光强度高，具有多重载流子陷阱深度、能够对宽能量范围的机械作用做出响应。

[0005] 为了实现上述目的，本发明涉及的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料以稀土元素为激活剂，其化学结构表达式为 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.30$ ， $0 \leq y \leq 0.30$ ， $0 \leq z \leq 0.10$ ， $0 \leq n \leq 0.10$ ；A 表示起电荷配位作用的一价碱金属元素，选自 Li、Na、K 和 Rb 中的一种或多种；R 表示稀土敏化剂元素，选自 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 中的一种或多种；x、y、z、n 分别表示摩尔百分含量；该材料与光学透明的高分子弹性材料混合后，制成薄片或圆柱型树脂体或涂覆于待测部件表面，能将所受机械外力转换为光能，实现应力分布检测。

[0006] 本发明制备锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料时，其 Ca、Sr、Ba 采用其氧化物或碳酸盐为原料，碱金属元素 Li、Na、K 和 Rb 以及稀土敏化剂 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 采用其氧化物、硝酸盐或碳酸盐为原料，Zr 采用氧化物为原料， PO_4^{3-} 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 为原料，采用两步固相合成法制备，具体步骤为：

[0007] (1)、先合成 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$ ，按元素化学计量比称取原材料，将各粉状原材料均匀混合后，加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后将粉料压片，再在 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的大气环境下灼烧 $3 \sim 6\text{h}$ ，最后冷却至室温合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$ ；

[0008] (2)、将制得的 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 按元素化学计量比称取并均匀混合后，加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后将粉料压片，依据稀土离子激活剂种类将压片后的样品在大气、氩气、氮气或还原气氛中升温至 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ ，保温 $6 \sim 24\text{h}$ 后冷却至室温合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ；或再将 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 粉碎及过筛制得粉末状弹性应力发光材料 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。

[0009] 本发明材料的弹性应力发光强度取决于晶粒尺寸，当晶粒尺寸变大时，发光强度降低，当晶粒尺寸减小达到纳米级晶粒，发光强度升高；晶粒尺寸为 $100 \sim 150\text{nm}$ ，晶粒尺寸用 X 射线衍射仪测量；发光材料的弹性应力发光亮度超过 $20\text{mcd}/\text{m}^2$ ，在较亮的环境下能目视；弹性应力发光的应力响应阈值不大于 5N ，应力响应范围不小于 2000N ；在材料弹性限度内，发光强度与应力强度成正比，所采用的光学透明的高分子弹性材料的弹性形变范围不小于 2500N ；材料的发光强度依赖于激发源的机械能大小，随着机械作用力的升高而升高，在引起光发射的机械相互作用力中存在最小的能值或应力阈值，该阈值受材料组分变化的支配；该材料能响应的机械应力大于 5N 时都能使其产生应力发光。

[0010] 本发明与现有技术相比，其制备工艺简单，条件易控，制备环境友好，产品性能好，发光强度高，应用范围广。

附图说明：

[0011] 图 1 为本发明制得的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料 $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构示意图， $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ 属于正交晶系，空间群为 $\text{P}2_12_12_1$ ，晶格常数为 $a = 14.488 \text{ \AA}$ ，

$b = 6.721 \text{ \AA}$, $c = 6.235 \text{ \AA}$; Ca, Zr, P 原子分别与 O 原子形成 CaO_7 , ZrO_7 , PO_4 多面体结构, 少量掺杂的发光中心 Eu^{2+} 离子替代 Ca^{2+} 离子。

[0012] 图 2 为本发明制得的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料 $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 沿 a 轴方向的晶体结构俯视图。

[0013] 图 3 为本发明实施例 1[#]、实施例 4[#] 和实施例 5[#] 制备的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的 X 射线衍射图谱; (a) 为主相 $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ 的标准 X 射线衍射图样 (PDF 35-0159), (b) 为 $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 样品的 X 射线衍射图谱, (c) 为 $\text{Ca}_{0.78}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 样品的 X 射线衍射图谱, (d) 为 $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.2}\text{Na}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 样品的 X 射线衍射图谱; 从图 3 中可以看出, $\text{Ca}_{0.78}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.2}\text{Na}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 样品保持 $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ 的主相, 仅含有少量 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 和 ZrP_2O_7 杂相。

[0014] 图 4 为本发明制备的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的应力发光实时图像, 从图 4 中可以看出, 材料的应力发光清晰可见, 在施加应力最强处应力发光最为明显。

[0015] 图 5 为机械压力 (压缩速度 3mm/min , 最大压力 2000N) 施加到本发明的发光材料时发光强度 (EML intensity) 与压力强度 (Compressive load) 的函数关系, 从图 5 中可以看出, 在 0N – 2000N 的应力范围内, 材料应力发光强度与压力强度呈现出准确的线性关系。

[0016] 图 6 为本发明制备的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的热释光 (Th-L) 曲线; 从图 6 中可以看出, 在 0°C – 350°C 的温度范围内, 材料的热释光曲线中存在三个以上的热释光峰, 说明在材料中存在三个以上陷阱深度连续的热释光陷阱。

具体实施方式:

[0017] 下面通过具体的实施例并结合附图对本发明进行更详细的说明。

[0018] 实施例:

[0019] 本实施例制备的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料以稀土元素为激活剂, 其化学表达式为 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.30, 0 \leq y \leq 0.30, 0 \leq z \leq 0.10, 0 \leq n \leq 0.10$), 其优选值为: $0 \leq x \leq 0.30, 0 \leq y \leq 0.15, 0 \leq z \leq 0.05, 0 \leq n \leq 0.05$; 其中, A 表示起电荷配位作用的一价碱金属元素, 选自 Li、Na、K 和 Rb 中的一种或多种; R 表示稀土敏化剂元素, 选自 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 中的一种或多种; x、y、z、n 表示摩尔百分含量; 将所述锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料与光学透明的高分子弹性材料混合后, 制成薄片或圆柱型树脂体或涂覆于待测部件表面, 可将该所受机械外力转换为光能, 实现应力分布检测。

[0020] 本实施例的制备方法中, Ca、Sr、Ba 采用其氧化物或碳酸盐原料, 碱金属元素 Li、Na、K 和 Rb 以及稀土敏化剂 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 采用其氧化物、硝酸盐或碳酸盐原料, Zr 采用氧化物原料, PO_4^{3-} 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 原料, 采用两步固相合成法制备锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料, 具体步骤是:

[0021] (1)、先合成 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$, 按元素化学计量比称取原材料, 将各原材料混合均匀后进行灼烧以合成 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$; 即按元素化学计量比称取原材料后将各该原材料加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后将粉料压片, 再将粉料压片在 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 的大气环境下灼烧 $3\sim 6\text{h}$, 将其冷却至室温合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$;

[0022] (2)、将制得的 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{ZrO}_3$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

按元素化学计量比称取,然后将各该原材料加入无水乙醇或去离子水研磨、混匀、烘干后,依据稀土离子激活剂种类将粉料压片后的薄片状样品在大气、氩气、氮气或还原气氛中升温至 900~1200 °C,保温 6~24h,合成制得 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$;然后将制得的 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 粉碎过筛,得粉末状弹性应力发光材料 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。

[0023] 本实施例的六个具体实施例的样品配比、材料组份、原料重量、应力发光强度等参数如表 1 所示;各实施例子时,先将表 1 列举配方的混合料(不包括 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)放入玛瑙研钵中,加入适量无水乙醇研磨 1.5h,于 50 °C 烘箱烘干后,将粉料在等静压压片机 10MPa 的压强压成 3-4cm 厚的薄片,放入坩埚于加热炉中在大气环境下进行初次灼烧,灼烧温度为 1000~1300 °C,灼烧反应 3~6h 后自然冷却到室温得样品;再将制得的样品与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 按表 1 中所列值称取放入玛瑙研钵中,加入无水乙醇研磨 1.5h,于 50 °C 烘箱烘干后,将粉料在等静压压片机上用 10MPa 的压强压成 1-2cm 厚的薄片状样品,将薄片状样品装入坩埚,在 5% H_2 /95%Ar 的还原性气氛下对薄片状样品进行二次灼烧,将样品中的 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} ,灼烧温度为 900~1200 °C,灼烧反应 6~24h;反应完成后,随炉自然冷却到室温后取出薄片状样品,经粉碎过筛,制得粉末状锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。

[0024] 表 1. 六个实施例的 $\text{Ca}_{1-x-y-2z-n}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{A}_z\text{R}_n\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 材料的配比和弹性应力发光性能

实施例	材料组分	原料(g)	阈值	应力	应力
			应力	- 光	发光
1 [#] (x=0,	$\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaCO}_3=9.910$ $\text{Eu}_2\text{O}_3=0.176$	(N)	强	强度
			5	关系	(2000 N)
				线性	21

[0026]

y=0, z=0, n=0.01)		ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619			
2 [#] (x=0.1, y=0, z=0, n=0.02)	Ca _{0.88} Sr _{0.1} Eu _{0.02} Zr(PO ₄) ₂	CaCO ₃ =8.809 SrCO ₃ =1.478 Eu ₂ O ₃ =0.352 ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619	4.5	线性	25
3 [#] (x=0, y=0.1, z=0, n=0.02)	Ca _{0.88} Ba _{0.1} Eu _{0.02} Zr(PO ₄) ₂	CaCO ₃ =8.809 BaCO ₃ =1.974 Eu ₂ O ₃ =0.352 ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619	4.8	线性	28
4 [#] (x=0.1, y=0.1, z=0, n=0.02)	Ca _{0.78} Sr _{0.1} Ba _{0.1} Eu _{0.02} Zr(PO ₄) ₂	CaCO ₃ =7.808 SrCO ₃ =1.478 BaCO ₃ =1.974 Eu ₂ O ₃ =0.352 ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619	4.1	线性	35
5 [#] (x=0.2, y=0, z=0.01, n=0.01)	Ca _{0.77} Sr _{0.2} Na _{0.01} Eu _{0.01} Gd _{0.01} Zr(PO ₄) ₂	CaCO ₃ =7.708 SrCO ₃ =2.958 Na ₂ CO ₃ =0.053 Eu ₂ O ₃ =0.176 Gd ₂ O ₃ =0.181 ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619	3	线性	40
6 [#] (x=0.1, y=0.1, z=0.01, n=0.01)	Ca _{0.77} Sr _{0.1} Ba _{0.1} Na _{0.01} Eu _{0.01} Gd _{0.01} Zr(PO ₄) ₂	CaCO ₃ =7.708 SrCO ₃ =1.478 BaCO ₃ =1.974 Na ₂ CO ₃ =0.053 Eu ₂ O ₃ =0.176 Gd ₂ O ₃ =0.181 ZrO ₂ =12.334 NH ₄ H ₂ PO ₄ =11.619	2.5	线性	47

[0027] 本实施例 1[#] 制得的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的晶体结构如图 1 和图 2 所示,与理论上的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的晶体结构相似,差别在于采用不同原子,如 Sr, Ba, 碱金属元素 Li、Na、K 和 Rb 以及稀土敏化剂 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 和 Er 等,对 Ca 位原子进行替代;图 3 为制备的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的 X 射线衍射分析图谱,样品均保持 CaZr(PO₄)₂ 的主相,仅含有少量 Zr₃(PO₄)₄ 和 ZrP₂O₇ 杂相。

[0028] 本实施例的锆磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的应力发光实时图像和应力发光强度-应力关系曲线如图 4 和图 5 所示,从图 4 可以看出,实施例 1[#] 所制得样品在压力作用下的蓝色应力发光清晰可见,在施加应力最强处应力发光最为明显;由图 5 可以看出,

应力发光的强度随施加应力的增加而增强,在 0N-2000N 的应力范围内,材料应力发光强度与压力强度呈现出准确的线性函数关系,表明通过应力发光强度的测量可以获得应力的信息;将本实施例制得的粉料与光学透明的高分子弹性材料(如 ABS 树脂、聚缩醛(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氨酯树脂、聚酯、环氧树脂、硅橡胶等)混合制成薄片或圆柱型树脂体或涂覆于待测部件表面,即可实现其对应力分布的测试功能。对任意形状的大型、中型或小型构件、部件的宽范围应力数值的应力分布,采用其它方法无法获得的应力分布的信息,采用本实施例的材料进行测试,即可得到解决;使用本实施例的材料,机械能直接转化为光能,从而可用于传感器、显示器、娱乐装置、应力分布检测以及其它方面;图 6 为本实施例 1[#] 所制备的铅磷酸盐基高性能弹性应力发光材料的热释光曲线,可以看出,在 0℃-350℃ 的温度范围内,材料的热释光曲线中存在三个以上的热释光峰,说明在材料中存在三个以上陷阱深度连续的热释光陷阱,解释了本发明所涉及材料具有高性能弹性应力发光特性的原因。

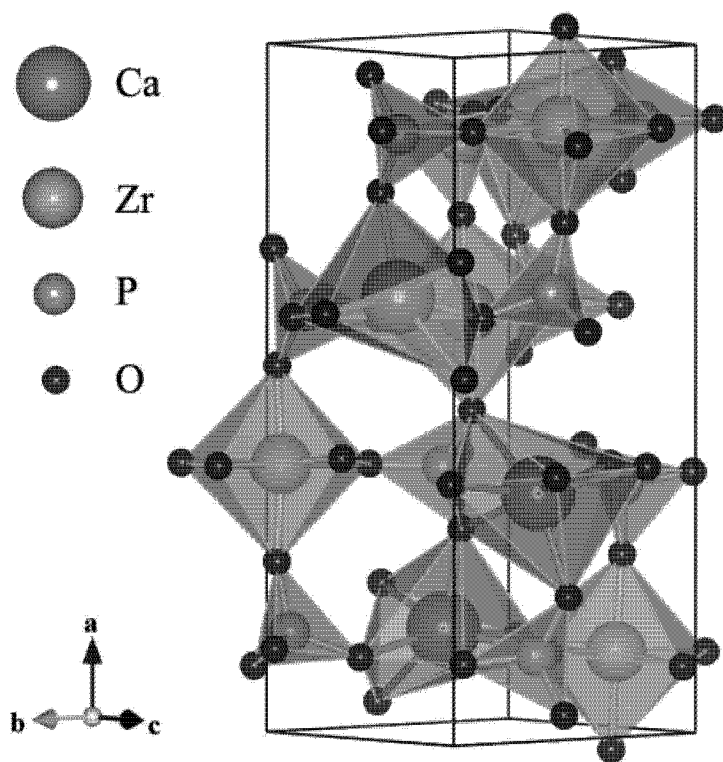


图 1

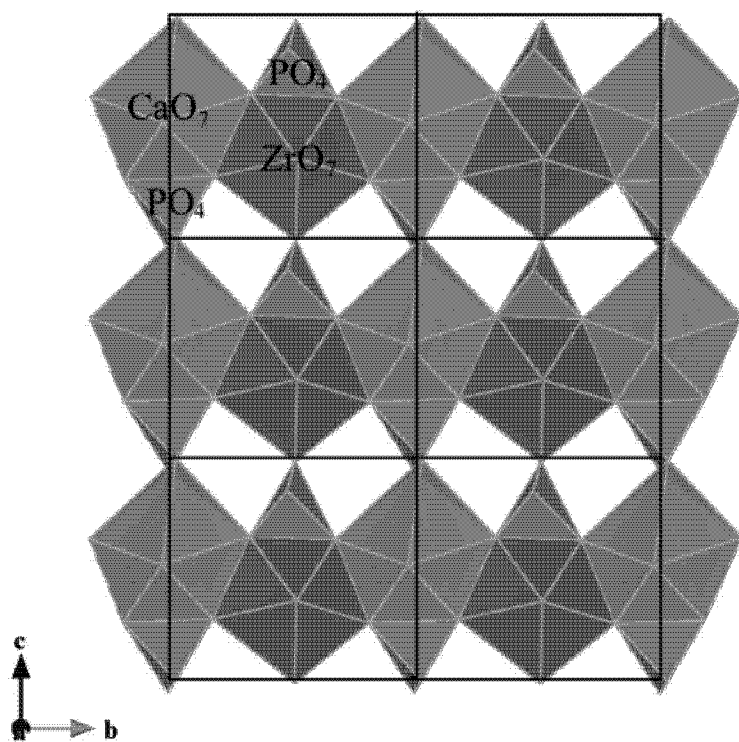


图 2

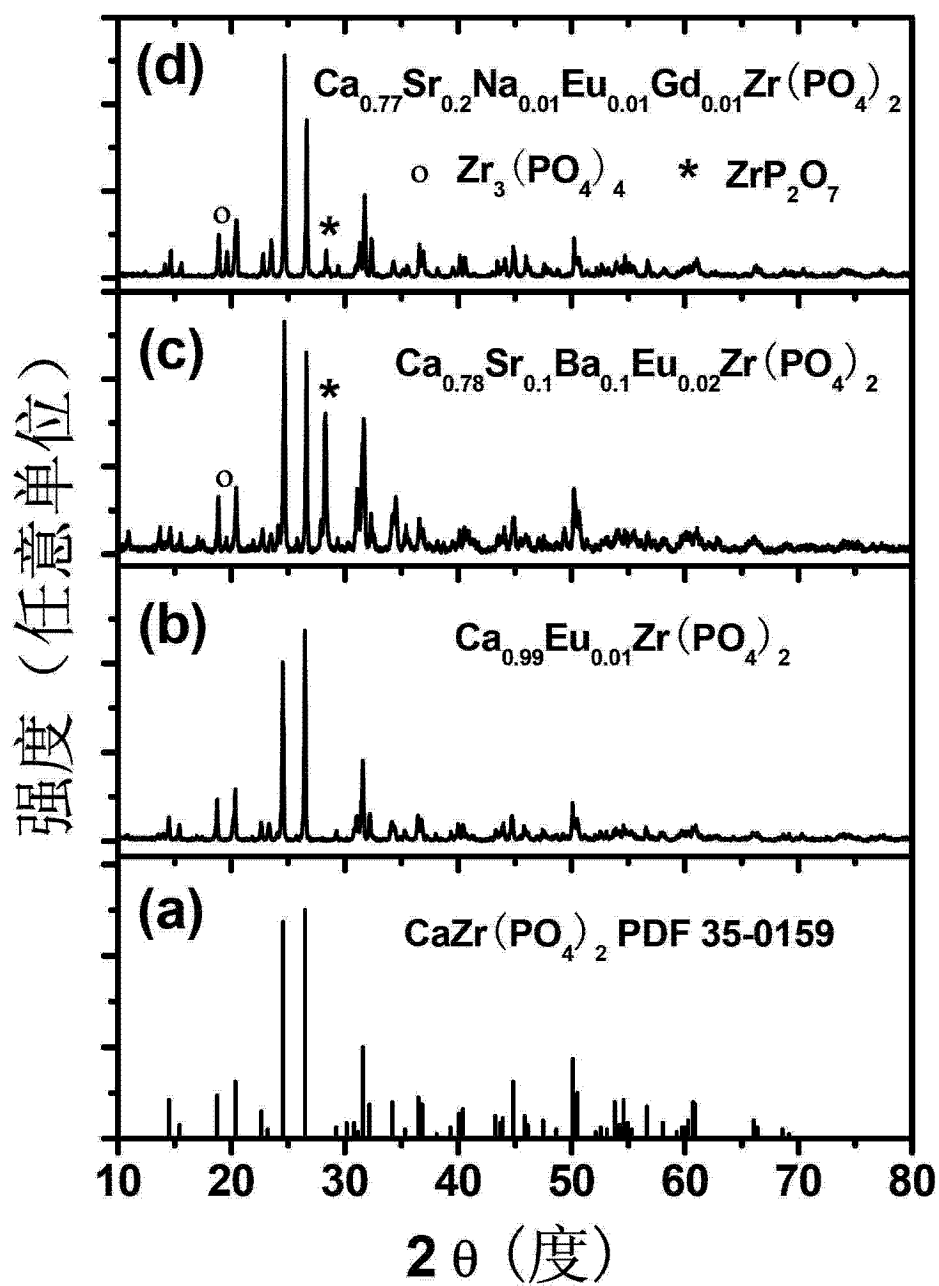


图 3

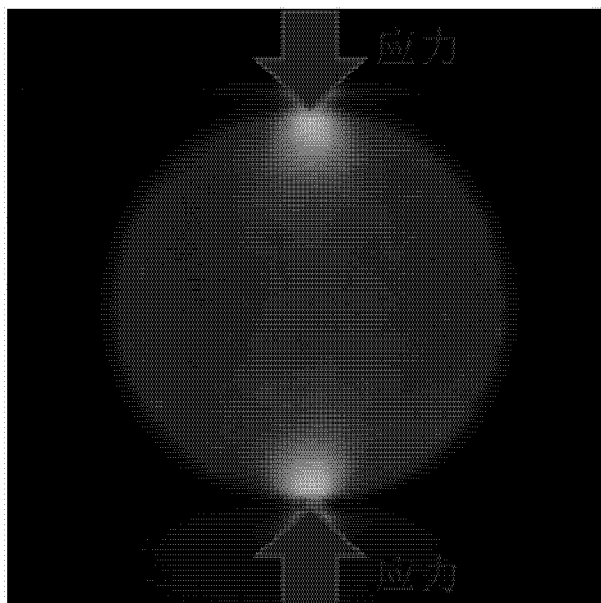


图 4

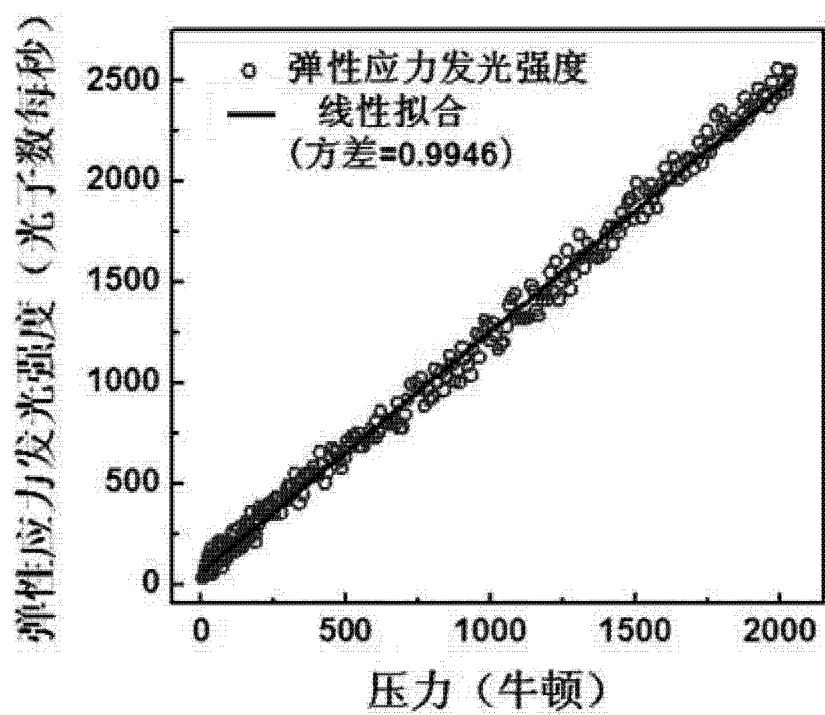


图 5

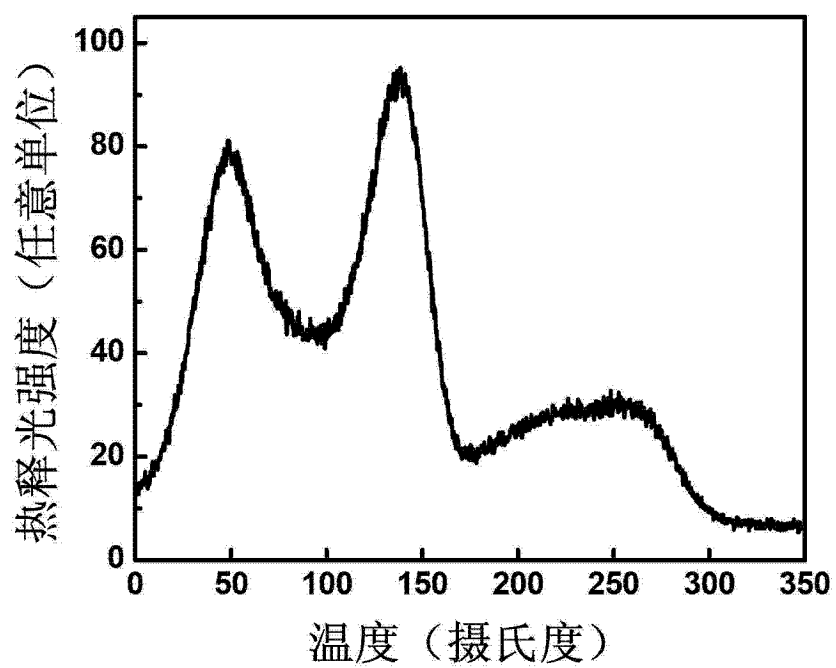


图 6