稀土夜光纤维的发光机理与制备研究进展

邢 琳 王聪慧 李 红 方莉俐

(中原工学院理学院,郑州 450007)

摘 要 稀土夜光纤维是一种新型的具有蓄光功能的材料,逐渐被应用于越来越多的行业领域。它是先把吸收的某一波长的光储存起来,然后再自发地长时间持续发光。介绍了稀土夜光纤维的种类、发光机理和制备流程,重点综述了稀土夜光纤维常用的纺丝方法,为稀土夜光纤维的研制提供参考。

关键词 稀土,夜光纤维,发光机理,纺丝方法

Research progress on luminescence mechanism and preparation of rare earth luminous fiber

Xing Lin Wang Conghui Li Hong Fang Lili

(College of Science, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007)

Abstract Rare earth luminous fiber is a new type of luminous storage material, and has been gradually applied to more and more fields. A spontaneous continuous luminescence can be detected after it stores the absorbed light of certain wavelength. The types, luminescence mechanism and preparation process of rare earth luminous fibers were firstly introduced. Then, the common spinning methods of rare earth luminous fibers were mainly summarized, provided a guidance for the preparation of rare earth luminous fibers.

Key words rare earth, luminous fiber, luminescence mechanism, spinning method

稀土夜光纤维,也称稀土发光纤维或稀土蓄光纤维。该纤维在吸收某一波长的光后,能够先把吸收的光的能量储存起来,然后在黑暗环境下可以自发地长时间持续发出另一波长的光。稀土夜光纤维不需要染色,根据掺杂稀土元素的种类就能够发出不同颜色的光,而且可以反复使用,具有节能环保的功效。因此,稀土夜光纤维可以满足许多行业的需求,广泛应用于纺织服装(毛绒玩具、表演性服装、消防队员服装、交警服装等)、交通运输、建筑装潢、航空航海、消防应急、夜间作业、防伪领域、日常生活及休闲娱乐等领域[1]。基于此,稀土夜光纤维的研制开发,必将引领新型的纺织产品和具有广阔的市场需求。

常见的稀土夜光纤维根据所生成基质的种类分为:铝酸盐体系[2-3]、硅酸盐体系[4-6]、氧化物体系[7]和氟化物体系[8]等。稀土元素则进入它们的基质晶格中作为发光中心发出某一颜色的光。

1 稀土夜光纤维的发光机理

光是能量的一种存在形式,物质发光意味着能量的转换和转移。稀土夜光纤维之所以会发出各种颜色的光,是因为夜光纤维中含有不同的稀土元素。而稀土元素具有特殊的电子层结构,使稀土具有优异的能量转换功能和发光性能。稀土元素是指镧系元素(元素周期表中原子序数 57—71 的 15 种元素)加上钪和钇,共 17 种元素。镧系元素原子的电子层构型为:$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6 4d^{10}\ 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$,其结构特点是电子在外数第三层的 $4f$ 轨道上填充,从 La 到 Lu,$4f$ 电子依次从 0 增加到 14[9]。它们的电子层构型具有外层电子结构相同,而内层 $4f$ 电子能级相近的特点。稀土夜光纤维的发光是由于稀土离子位于内层的 $4f$ 电子在 $f-f$ 组态内部或 $f-d$ 组态之间存在跃迁,进而产生吸收和发射光谱,而这些光谱反映的正是稀土夜光纤维的组成、价态和结构,这为稀土夜光纤维的设

基金项目:中国纺织工业联合会科技指导性项目(2015020);河南省高等学校重点科研项目(15A140045)

作者简介:邢琳(1979-),女,博士,副教授,主要从事功能性材料的研究。

计及合成提供了方向。

当光照射稀土夜光纤维时,稀土离子位于内层的 $4f$ 电子发生光的吸收,从能量较低能级的基态跃迁到能量较高能级的激发态,此时能量被储存在夜光纤维中;当稀土夜光纤维处于黑暗环境时,这些被储存在夜光纤维中的能量就会自发的发光,电子从能量较高能级的激发态跃迁回能量较低能级的基态或落入中间的陷阱能级中,而落入陷阱中的电子需要再次受到激发跃迁最终返回基态,如此反复使用。陷阱中的电子返回基态时间的长短决定了稀土夜光纤维发光时间的长短,而基态和激发态之间的能量差决定了稀土夜光纤维的发光颜色。

2　稀土夜光纤维的制备

稀土夜光纤维在制备时,通常有两种制备流程。第一种制备流程[4,7,10-11]是首先在基质原材料中掺入稀土元素制备出长余辉纳米发光粉体,然后经过特殊的纺丝工艺制成稀土夜光纤维,其流程见图 1(a)。第二种制备流程[2,5,12-13]是把基质所需原材料、含稀土元素的原材料与纺丝液一起,首先经过特殊的纺丝工艺制备出稀土夜光纤维的前驱体,然后在某一温度下高温烧结,制备出稀土夜光纤维,其流程见图 1(b)。

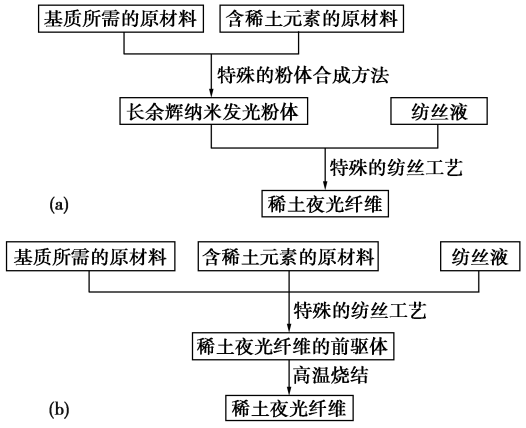

图 1　稀土夜光纤维制备流程图

[(a)第一种;(b)第二种]

3　稀土夜光纤维常用的纺丝工艺

稀土夜光纤维采用上述两种流程制备时,其纺丝的工艺有很多,目前常用的纺丝工艺有静电纺丝法、熔融纺丝法和溶液纺丝法等。

3.1　静电纺丝法

静电纺丝法是一种利用高压电场力制备纳米超细纤维的方法。静电纺丝的原理是给高聚物熔体或者溶液通上高压静电,液体从喷嘴中流出后将会带电,利用电场力将其拉伸成细流,细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化,最终形成超细纤维沉积在接收装置上[14-15]。用静电纺丝法可以制得比传统纺丝法细得多的纤维,其直径一般在几十到几百纳米之间[16]。在纺丝过程中,影响纤维性能的参数有:通电电压、喷针到接收装置的距离、纺丝液的浓度以及纺丝流体速度等[17]。

何玲等[2]以聚乙烯醇(PVA)作为聚合物基质采用静电纺丝法制备了 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 纳米夜光纤维;Sepahvandi 等[3]以壳聚糖接枝聚己内酯(CS-PCL)作为共聚物采用静电纺丝法制备了 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 长余辉夜光纤维;Yao 等[4]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为聚合物基质采用静电纺丝法制备了 $Ba_5Si_8O_{21}:Eu^{2+},Nd^{3+}$ 长余辉夜光纤维;陈志等[5]以 PVP 作为聚合物基质采用静电纺丝法制备了 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 长余辉夜光纤维;Ye 等[18-19]以聚乳酸(PLA)为聚合物基质利用静电纺丝法分别制备了 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 和 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 长余辉夜光纤维。总之,静电纺丝法是一种简单高效的制备稀土夜光纤维的技术方法,在材料领域具有广阔的应用前景。

3.2　熔融纺丝法

熔融纺丝法是制备纤维材料常用的制备方法。它是将聚合物加热熔融,熔体被喷丝孔挤出来进入空气,冷却的同时以一定的速度卷绕,在该阶段高分子熔体细化的同时凝固,即形成纤维[20]。熔融纺丝法又分为聚合法、共混纺丝法和皮芯复合纺丝法。

Luo 等[6]通过熔融纺丝制备了含有 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 发光材料的聚丙烯夜光纤维;Wang 等[7]采用熔融纺丝合成了含有 SiO_2-Eu^{3+} 的聚丙烯夜光纤维;Ebrahimzade 等[10]采用熔融纺丝法研究了不同含量的 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 聚丙烯夜光纤维;刘春秀等[21]采用原位聚合法制得蓄光聚酯切片,纺丝制得纤维;Li 等[22]采用复合纺丝法制备了以蓄光母粒为芯,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为皮的具有蓄光纤维功能的复合纤维;龚静华等[23]采用共混纺丝法制备了 PET 蓄光纤维。总之,熔融纺丝法在制备稀土夜光纤维时简单、容易操作、速度快,因此,较为常用。

3.3　溶液纺丝法

对于不能熔融的高聚物,可以用溶剂将其溶解,

配制成高聚物的浓溶液，然后纺制成丝，即溶液纺丝。根据凝固方法的不同可以将溶液纺丝分为湿法纺丝、干法纺丝和干湿法纺丝。

(1)湿法纺丝是将选用的高分子或高分子变形体的溶液从喷丝孔挤出进入凝固浴中，然后进行脱溶剂或伴有化学反应的脱溶剂而凝固成纤的工艺过程[24]。湿法纺丝中的扩散和凝固不仅是一般的物理和化学过程，对某些化学纤维同时还发生化学变化，因此，湿法纺丝的成形过程有点复杂，纺丝的速度受到凝固剂和溶剂的凝固浴、双扩散的流体阻力等因素限制，所以纺丝速度比熔体纺丝低的多。纺丝速度为 5～100m/min，而熔体纺丝的卷绕速度为每分钟几百米到几千米。

(2)干法纺丝是将高聚物配制成纺丝液后，经喷丝头将其喷出，喷入空气层中，一般可以利用热空气使溶剂挥发，凝固成丝[24]。

干法和湿法都是利用高聚物的浓溶液制备纤维，但与湿法纺丝相比，干法纺丝时纺丝液细流进入纺丝甬道，而不是凝固浴，纺丝液在甬道中经过热空气流，溶剂迅速挥发。溶剂脱去的同时纺丝液发生固化，经过卷绕拉伸形成初生纤维。

(3)干湿法纺丝是将干法纺丝和湿法纺丝的特点结合起来的化学纤维纺丝方法，又称为干喷湿纺，简称干湿纺。

Erdman 等[8]通过溶液纺丝法制备了 0.5%(wt，质量分数，下同)Sr_2CeO_4、$Gd_4O_3F_6$：5% Eu^{3+} 和 CeF_3：5% Tb^{3+} 夜光纤维；Shi 等[25]通过湿法纺丝制备出长余辉发光再生纤维素纤维；Chen 等[26]采用干湿法纺丝成功制备了长余辉绿色发光 Lyocell 纤维。总之，在制备稀土夜光纤维时溶液纺丝法是一种较为成熟的方法，因此，也被广泛使用。

4 结语

稀土夜光纤维由于其独特的发光性能和能量转换功能，在很多领域都具有十分广泛的潜在应用。针对稀土夜光纤维的这一特点，介绍了稀土夜光纤维的发光机理和制备流程，并着重阐述了稀土夜光纤维常用的静电纺丝法、熔融纺丝法和溶液纺丝法等纺丝工艺，为稀土夜光纤维进一步的研制开发提供指导。

参考文献

[1] 于景超，孟家光.夜光纤维针织面料的开发与应用研究[C].兰州：新型化纤原料在针织及其他相关行业应用技术研讨会，2011.

[2] 何玲，孙攀攀，董其铮，等.$BaAl_{12}O_{19}$：Mn^{2+} 纳米发光纤维的静电纺丝法制备[J].兰州理工大学学报，2014，40(2)：31-34.

[3] Sepahvandi A，Eskandari M，Moztarzadeh F. Fabrication and characterization of $SrAl_2O_4$：Eu^{2+}，Dy^{3+}/CS-PCL electrospun nanocomposite scaffold for retinal tissue regeneration[J].Materials Science & Engineering C，2016，66：306-314.

[4] Yao Y L，Zhou Z F，Ye F. Properties of a novel $Ba_5Si_8O_{21}$：Eu^{2+}，Nd^{3+} phosphor：bulk and 1D nanostructure with PVP synthesized by sol-gel and electrospinning[J].Journal of Alloys and Compounds，2017，712：213-218.

[5] 陈志，罗军，葛明桥.$Sr_2MgSi_2O_7$：Eu^{2+}，Dy^{3+} 发光纳米纤维的制备及表征[J].稀土，2015，36(5)：37-42.

[6] Luo J，Gao Q，Zhang K X，et al. Structure and luminescent properties of luminous polypropylene fiber based on $Sr_2MgSi_2O_7$：Eu^{2+}，Dy^{3+}[J].Journal of Rare Earths，2014，32(8)：696-701.

[7] Wang Y X，Huang L J，Tang J G，et al.Melt spinning fibers of isotactic polypropylene doped with long-lifetime luminescent inorganic-organic SiO_2-Eu^{3+} hybrid nanoparticles[J].Materials Letters，2017，204：31-34.

[8] Erdman A，Kulpinski P，Grzyb T，et al.Preparation of multicolor luminescent cellulose fibers containing lanthanide doped inorganic nanomaterials[J].Journal of Luminescence，2016，169：520-527.

[9] 张希艳.稀土发光材料[M].北京：国防工业出版社，2005，1-3.

[10] Ebrahimzade A，Mojtahedi M R M，Rahbar R S. Study on characteristics and afterglow properties of luminous polypropylene/rare earth strontium aluminate fiber[J].Journal of Materials Science Materials in Electronics，2017，28(11)：8167-8176.

[11] 朱亚楠，王建，葛明桥.夜光纤维用 $SrMgSi_2O_7$：Eu^{2+}，Dy^{3+}/光转换剂红色发光材料制备及性能研究[J].化工新型材料，2016，44(11)：100-102.

[12] Zhu Y，Chen Z，Ge M.Preparation of $SrMgSi_2O_7$：Eu^{2+}，Dy^{3+} nanofiber by electrospinning assisted solid-state reaction[J].Journal of Materials Science Materials in Electronics，2014，25(7)：2857-2862.

[13] Liu J L，Zhang K Y，Luo J，et al.Preparation and characterization of $SrAl_2O_4$：Eu^{2+}，Dy^{3+} luminescent nanofibers[J].Applied Mechanics & Materials，2014，496-500：13-16.

[14] 常溪.AZO 纳米纤维的电纺丝法制备工艺研究[D].石家庄：石家庄铁道大学，2014.

[15] 王伟栋，贺晓晓，黄家寅，等.近场静电纺丝制备纳米纤维及应用的研究进展[J].青岛大学学报(自然科学版)，2016，29(1)：24-33.

[16] 王德诚.静电纺丝的技术发展[J].合成纤维工业，2009，32(2)：42-44.

(下转第 251 页)