

# 无机化学创新实验设计

## ——以长余辉 CsCdCl<sub>3</sub>:Zr 发光材料的制备为例

杨丹丹<sup>1\*</sup>, 许志恒<sup>2</sup>, 徐琴<sup>1</sup>

(1. 扬州大学, 江苏 扬州 225002; 2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

**摘要**结合创新实验的发展需求, 设计了以长余辉 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>发光材料的制备、表征及潜在应用为无机化学本科试点实验。本科生通过查阅相关文献资料写预习报告, 采用溶剂热法合成 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉及不同锆掺杂量的长余辉 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉, 然后对其长余辉现象、晶相结构及光学性质进行表征分析。在理论授课的基础上, 通过实验操作巩固加强学生相关知识的积累与理解, 使其学以致用。本实验将前沿知识和科研思维贯彻到本科教学中, 提升学生动手操作能力, 促进学生科研思维的养成, 有助于激发其创造性。

**关键词**长余辉材料; CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉; 创新实验; 量子效率; 离子掺杂

[中图分类号]O611

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2023)21-0208-03

## Innovative Experimental Design of Inorganic Chemistry: Taking the Preparation of Long Afterglow CsCdCl<sub>3</sub>:Zr Luminescent Materials as an Example

Yang Dandan<sup>1\*</sup>, Xu Zhiheng<sup>2</sup>, Xu Qin<sup>1</sup>

(1. Yangzhou University, Yangzhou 225002; 2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** According to the development of innovative experiments, the preparation, characterization, and potential application of long afterglow CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> luminescent materials were designed as the undergraduate pilot experiment of inorganic chemistry. Undergraduate students write preview reports by consulting relevant literature, synthesize CsCdCl<sub>3</sub> powder and long afterglow CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> powder with different zirconium doping content by hydrothermal method, then characterize the long afterglow phenomenon, crystal phase and optical properties. Based on the theoretical teaching, experimental operations can consolidate and strengthen the accumulation and understanding of students' relevant knowledge, which can be put into practice. This experiment carries out the cutting-edge knowledge and scientific research thinking into undergraduate teaching, which promotes students' hands-on operation ability, promotes the cultivation of students' scientific research thinking, and effectively stimulates their creativity.

**Keywords:** long afterglow materials; CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> phosphors; innovative experiment; quantum efficiency; ion doping

无机化学作为化学领域的重要分支, 在研究物质性质、反应机理以及物质组成、结构和反应机理等方面发挥着重要作用, 为生物化学、材料科学等多个学科提供坚实基础, 积极促进新材料、新能源研发以及废物处理、环境保护等领域的迅速发展<sup>[1-2]</sup>。国家非常重视数学、物理、化学等基础学科和人工智能、航天航空、生命科学等科技前沿领域的教育, 教育部于2023年5月印发了《基础教育课程教学改革深化行动方案》, 要求加强科学类学科教学, 将学校实验课开设情况纳入教学视导和日常督导, 不断深化基础教育课程教学改革。同时该方案表明, 此次基础教育课程教学改革深化行动将持续至2027年形成配套性的常态长效实施工作机制。

实验则是在“无机化学”等基础课程教学过程中不可或缺的重要一环。通过教师现场操作演示、学生主动学习实践, 以便学生更好地掌握“材料-制备-性能”全过程, 使其充分理解如何进行实验探究<sup>[3-5]</sup>。新课程理念突出科学的探究活动, 倡导理论联系实际, 多渠道打通学生对所学知识的认知和理解<sup>[6]</sup>。实验是科学探究过程中的常用手段, 将实验引入课程学习, 带领学生在知识的海洋里自由探索, 引导学生在实验过程中去主动分析和推理, 通过观察所见现象, 对比不同方式方法下的结果, 思考其中缘由, 最终获得结论。依托实验平台, 制定符合实际的实验教案, 具有一定指向性的培养学生收集和分析数据的能力, 去主动探究新现象和现象背后的规律, 以此领悟科学的思想观念、领会科学的研究方法。

长余辉发光材料简称长余辉材料, 也称为夜光材料、磷光材料, 在受射线、光源等激发后可以发出可见光, 并将部分光进行储存, 且在停止激发后将继续将能量以发光的形式缓慢释放出来。将长余辉材料制成油墨、涂料、塑料、陶瓷等, 可广泛应用于建筑装饰、防伪显示和航空航天等领域。本文以CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>发光材料为例, 结合学生课程学习要求, 从化学试剂准备、仪器操作使用、光学性能检测和微观表征等方面全流程设计了一项无机化学创新性实验。通过带着问题去观察、

思考、回忆、讨论的探究式教学方式转变学生的学习心态, 激发学生自己动手制备材料的学习乐趣, 深刻理解CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>材料的合成方法、发光机理与性能表征手段, 更重要的是期望本实验的开展可以培养学生“见微知著、乐于探索”的思维以及自主创新的能力。

### 1 实验

#### 1.1 实验背景

长余辉发光材料作为一类在关闭激发光源后仍能持续发光, 具有将可见光子、紫外线及 X 射线等多种激发能量进行吸收储存的能力, 在光学防伪、显示、生物成像及数据存储等领域发挥着重要的作用<sup>[7]</sup>。然而, 传统的无机长余辉材料, 例如铈和镉等稀土元素掺杂的铝酸锶(SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)材料, 虽然余辉衰减时间长、耐久性高, 但是其合成温度需要超过 1000 °C, 且稀土元素的价格较为昂贵, 显著增加了生产的成本和操作风险<sup>[8]</sup>。最近, 科研工作者发现了具有高量子效率及超长余辉发射的 CsCdCl<sub>3</sub> 及 CsCdCl<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup> 钙钛矿单晶材料, 将其应用于信息加密及 X 射线探测成像等领域<sup>[9-10]</sup>。因此, 本实验将以 CsCdCl<sub>3</sub> 材料为基础, 制备出新型蓝光长余辉 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉。通过材料合成、结构表征以及光学性质测试分析等实验流程的教学培训, 以此切实提高学生的动手学习能力, 培养锻炼学生的创新性思维以及加强对无机化学等相关课程基础知识的理解深度。

#### 1.2 实验目的

(1) 学会从文献数据库、学术网站等资源里主动查找并获取相关知识, 在此基础上了解长余辉发光材料的概念、分类、发光机理及其研究现状和应用前景;

(2) 掌握发光材料的制备方法(溶剂热法)及操作流程;

(3) 熟悉分光光度计、粉末 X 射线衍射仪、绝对荧光量子效率分析仪的工作原理及数据分析。

[收稿日期] 2023-08-03

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(62204215); 江苏省高校基础科学研究面上项目(22KJB430012)

[作者简介] 杨丹丹(1989-), 女, 河南商丘人, 讲师, 博士, 主要研究方向为金属卤化物发光材料的合成。\*为通讯作者。

### 1.3 实验试剂及仪器

实验试剂: 氯化铯(99.9%)、氯化镉(99.9%)、氯化锆(99.9%)、盐酸(37%)和异丙醇(分析纯)。所有试剂及药品均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有试剂药品未经纯化, 直接使用。

实验仪器: 分析天平、反应釜、烘箱、离心机、真空干燥箱、暗箱式紫外分析仪、粉末X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)、荧光分光光度计(PL, Varian Cary Eclipse)和绝对荧光量子效率(PLQY, C11347-11)。

### 1.4 实验内容

#### 1.4.1 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉的制备及后处理过程

采用溶剂热法制备 CsCdCl<sub>3</sub> 及 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 纯相荧光粉, 按照化学计量比 1:1 分别称取氯化铯、氯化镉原料, 将称量好的药品分别添加到准备好的聚四氟乙烯内衬中, 然后加入一定量的盐酸溶液, 充分搅拌均匀, 得到混合均匀的乳浊液。将装有乳浊液的内衬放入反应釜中, 封装好后放入烘箱里升温至 100 °C, 反应 12 h, 冷却至室温。将制备所得的白色溶液以 9000 r/min 的速度离心 3 min, 收集沉淀, 然后分散于 5 mL 的异丙醇溶液中。再以 8000 r/min 的速度离心 2 min, 继续收集沉淀, 并去除残留的盐酸。最后将收集到的沉淀放入真空干燥箱中进行 60 °C 真空干燥, 最终得到产率为 82% 的白色微晶。

#### 1.4.2 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉的制备

用氯化锆部分取代氯化镉, 氯化铯和盐酸溶液的量不变, 锆离子的掺杂量 x 从 0.2% 增加至 5%, 按照化学计量比 1:1-x:x 比例分别称取氯化铯、氯化镉、氯化锆原料, 将称量好的药品放入反应釜中, 封装好后放入烘箱里升温至 100 °C, 反应 12 h, 冷却至室温。其他步骤和 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉后处理过程相同, 最终得到产率 85% 的白色微晶。

## 2 实验结果分析

### 2.1 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉的光学性能

#### 2.1.1 暗箱式紫外照射下荧光粉发光分析

将制备的 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉样品放置于暗箱里, 通过调节激发光源初步观察测试样品的发光现象、发光颜色及强度。如图 1 所示, 在 365 nm 激发光源下, CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉均无发光现象, 而在 254 nm 激发光源下, 两者分别发出明亮的黄光和蓝光。当锆掺杂量 x 为 0.5% 时, 蓝色发光更强。当关闭 254 nm 激发光源后, 惊奇的发现 CsCdCl<sub>3</sub> 黄光会逐渐消失, 有短暂的余辉现象(大约 3~5 s), 而 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%) 荧光粉的蓝光仍可以持续发光 60 s~90 s。随着锆掺杂量的增加, CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉的长余辉效应逐渐减弱。

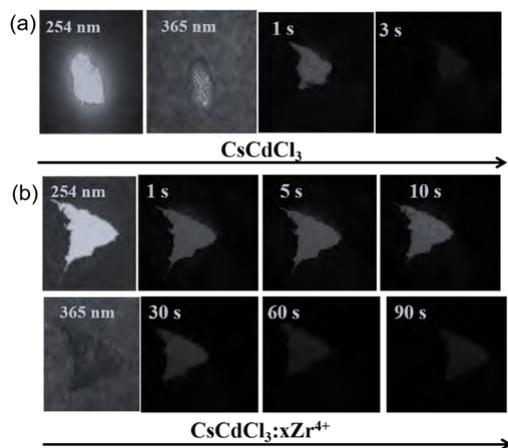


图 1 (a)CsCdCl<sub>3</sub> 和(b)CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%) 荧光粉在 254 nm 及 365 nm 紫外灯照射下的发光照片及关闭 254 nm 紫外灯后的长余辉发光照片

Fig.1 Luminescence photos irradiated by ultraviolet lamp at 254 nm and 365 nm and long afterglow luminescence photos after turning off ultraviolet lamp at 254 nm of (a) CsCdCl<sub>3</sub> and (b) CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> (x=0.5%) phosphors

为了进一步确定 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉样品的发光波长与相对发光强度, 需要利用荧光分光光度计和绝对量子效率仪进一步测试分析。

#### 2.1.2 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉的荧光光谱

称取质量相当的 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉添加至狭缝比色皿中, 之后放在荧光分光光度计的卡槽里准备测试其发射光谱和激发光谱。首先, 测试两种材料的发射光谱, 根据发射光谱的主峰位置的波长来确定材料的激发波长。其次, 在该激发波长下检测两种材料的发射光谱, 找出最佳的激发波长。最后, 在同一激发波长下对比同一系列材料的相对发光强度。如图 2a 所示, 选用 254 nm 激发波长测试 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉光谱图, 其发光峰位在 597 nm, 正好对应黄光发射, 主要来源于 CsCdCl<sub>3</sub> 结构本征发光。然后根据 598 nm 的发射峰确定了最优的激发波长在 245 nm。基于此, 后续的 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉光谱测试选用 245 nm 激发。不同掺杂量(x=0.5%~3%)的氯化锆部分取代氯化镉, 制备出蓝光 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉(x=0.5%~3%), 这主要归属于锆离子的发光。接下来分别测试 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉的激发光谱及发射光谱(图 2b-2d)。从图 2b 可以看出 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉具有 245 nm 和 292 nm 两种激发波长。当 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉在 254 nm 激发下, 样品的发射峰在 395~420 nm 之间, 同时随着掺杂量的增强, 相对荧光强度先上升后呈下降趋势, 且在掺杂量为 0.8% 时, 样品的发光性能最好。当 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉在 292 nm 激发下, 样品的发射峰在 400~420 nm 之间左右, 且随着掺杂量的增强, 相对荧光强度也是呈现先上升后下降的趋势, 并在掺杂量为 1% 时, 样品的发光性能最好。

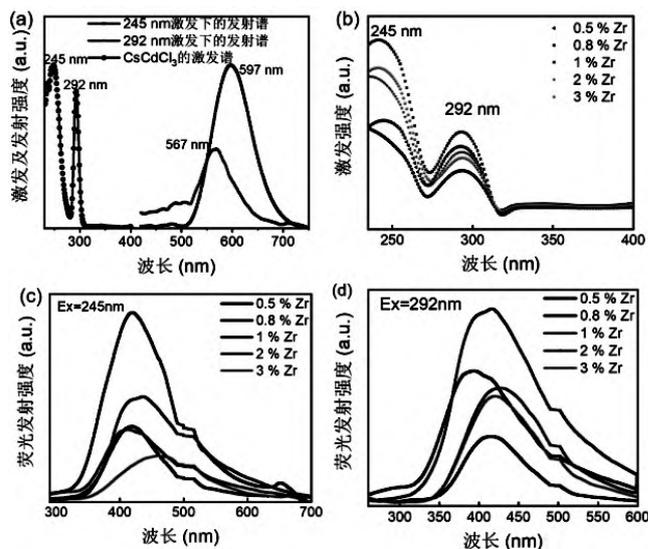


图 2 (a)CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉的激发及发射光谱图; (b)CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉的激发光谱图; CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉(c)在 245 nm 激发波长下和(d)在 292 nm 激发波长下的发射光谱图

Fig.2 (a) excitation and emission spectra of CsCdCl<sub>3</sub> phosphors; (b) excitation spectra of CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> (0.5%~3%) phosphors; emission spectra of CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> (0.5%~3%) phosphors (c) at 245 nm and (d) at 292 nm

#### 2.1.3 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup> 荧光粉的绝对量子效率

荧光量子效率为反应体系在单色光激发下生成或者消耗的光子数与吸收的光子数之比, 反映了材料将吸收的光能转化为荧光的能力。因此, 荧光量子效率测试也是材料光学性质表征的一种常见手段。根据紫外灯照射发光和荧光光谱测试结果, 选择 245 nm 的光源作为激发波长。为了扣除背景的影响, 将参比样品作为标样测试。随后将 CsCdCl<sub>3</sub> 和 CsCdCl<sub>3</sub>:xZr<sup>4+</sup>(x=0.5%~3%) 荧光粉放在样品槽中进行绝对荧光量子效率测试(图 3)。图 3a 是参比样品和 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉的荧光量子效率曲线, 其中参比样品只有 236~272 nm 区间有一个吸收峰, 而 CsCdCl<sub>3</sub> 荧光粉是在 236~272 nm 和 486~727 nm

区间各有一个吸收峰和一个发射峰。因此,分别对吸收峰和发射峰进行积分,得出其积分面积,再根据公式  $\eta = \text{发射强度} / (\text{参比吸收强度} - \text{样品吸收强度})$  计算出荧光量子效率值 91%。图 3b 是参比样品与  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  荧光粉 ( $x=0.5\% \sim 3\%$ ) 的荧光量子效率曲线,  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  ( $x=0.5\% \sim 3\%$ ) 荧光粉是 236~272 nm 和 320~571 nm 区间各有一个吸收峰和一个发射峰。根据公式可以算出  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  荧光粉在  $x$  分别为 0.5%、0.8%、1%、

2%和3%时,相应的荧光量子效率分别为 12%、54%、30%、26%和 22%。从测试结果的变化规律可以看出,随着锆离子掺杂量的增加,  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  荧光粉的量子效率先增加后下降。当锆离子掺杂量为 0.8% 时,量子效率相对最高。  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  荧光粉 ( $x=0.5\% \sim 3\%$ ) 的荧光量子效率呈现出先增强后减弱的变化趋势,与其荧光强度的变化规律相吻合。

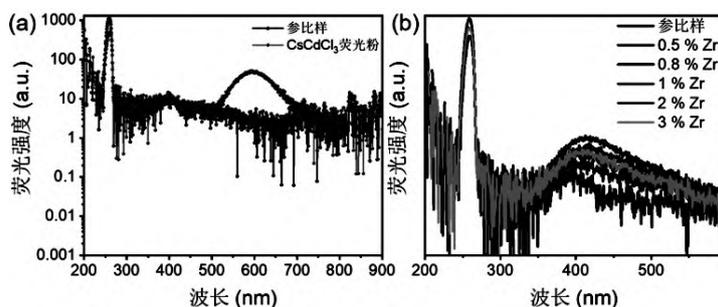


图 3 (a)  $\text{CsCdCl}_3$  荧光粉的绝对量子效率测试曲线图; (b)  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  (0.5%~3%) 荧光粉的绝对量子效率测试曲线图  
Fig.3 Absolute quantum efficiency curves of (a)  $\text{CsCdCl}_3$  phosphors and (b)  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  (0.5%~3%) phosphors

## 2.2 $\text{CsCdCl}_3$ 和 $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$ 荧光粉的微观结构

由光学性能测试对比结果可知,黄光  $\text{CsCdCl}_3$  和蓝光  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉发光强度较高,本实验继续对这两种荧光粉的 X 射线衍射图谱进行测试。图 4a 是  $\text{CsCdCl}_3$  和  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉的 XRD 衍射图谱,可以看出这两种荧光粉的 XRD 衍射峰与六方相  $\text{CsCdCl}_3$  标准卡片 (PDF#01-070-1615) 保持一致,没有其他多余的衍射峰,说明

这两种荧光粉是纯相。再者,两种荧光粉的衍射峰较强,说明其结晶性较好。从图 4b 可以看出,  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉相比于  $\text{CsCdCl}_3$  荧光粉的发射峰有明显的红移,这主要是由于锆离子的离子半径小于镉离子,使得  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉的晶胞体积收缩,这一点也进一步说明了锆离子部分取代镉离子,并进入到  $\text{CsCdCl}_3$  的晶格结构内部。

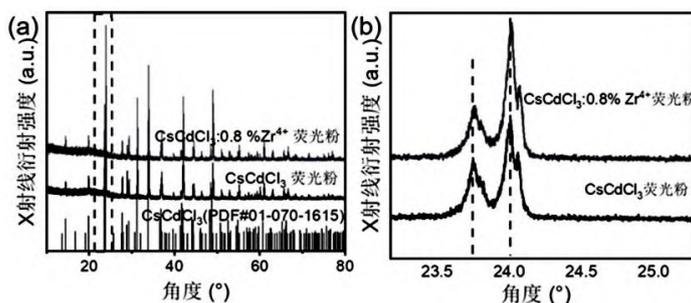


图 4 (a)  $\text{CsCdCl}_3$  标准卡片、 $\text{CsCdCl}_3$  和  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉的 XRD 衍射图谱; (b)  $\text{CsCdCl}_3$  和  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  荧光粉在  $23^\circ \sim 25.3^\circ$  区间内 XRD 衍射峰的放大图。

Fig.4 (a)  $\text{CsCdCl}_3$  standard card and XRD diffraction patterns of  $\text{CsCdCl}_3$  and  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  phosphors. (b) magnification of XRD diffraction peaks at  $23^\circ \sim 25.3^\circ$  of  $\text{CsCdCl}_3$  and  $\text{CsCdCl}_3:0.8\% \text{Zr}^{4+}$  phosphors

## 3 结论

本创新性无机化学实验是作者结合自身所从事的科研方向,以及在日常教学中涉及的课程内容,而专项设计编制的。通过引导学生采用溶剂热法制备一种蓝光  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}^{4+}$  长余辉材料,并利用紫外照射和荧光光谱、粉末 X 射线衍射及荧光量子效率等测试手段,对蓝光长余辉和材料光学性质及结构进行表征分析,以此激发学生去积极参与实验、注重观察现象、乐于分析机理、善于思考问题、努力探寻答案,可以更好的理解和掌握“无机化学”等学科课程中涉及到的发光机理、晶体结构及分析表征方法,也可以培养学生的好奇心、求知欲、分析力与科学探究精神。与此同时,探究性实验的设计并不是一种程序化设计,而应当充分挖掘实验本身具有探究意义的因素。正所谓,授人以鱼不如授人以渔,让学生真正学习到一种终身受益的“求真务实”思维。

## 参考文献

- [1] 赵文武, 周海静, 王秀文, 等. 材料物理创新实验教学设计与实践——以离子掺杂  $\text{Sr}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$  发光材料制备为例[J]. 广东化工, 2022, 49(8): 216-217.
- [2] 吕天帅. 如何基于科学研究促进本科教学——以长余辉发光材料研究在《无机化学》本科教学中的应用为例[J]. 广东化工, 2023, 50(6): 213-215.
- [3] 郭帆, 何宗正. 无机化学实验的创新探究: 以“天气瓶”为例[J]. 广东化工, 2022, 49(21): 257-258.

- [4] 高小丽, 王炎. 物质结构基础实验的翻转教学探索——以《无机化学实验》为例[J]. 吕梁学院学报, 2023, 13(2): 88-90.
  - [5] 计志娜, 张丽颖, 陈明丽, 等. 科研成果转化为实验教学的探索-聚合物膜的制备及其性能表征[J]. 广东化工, 2022, 49(20): 230-231.
  - [6] 汪政照. 新时代背景下无机化学实验教学的创新探索[J]. 广东化工, 2023, 51(3): 272-274.
  - [7] Xu L J, Plaviak A, Lin X, et al. Metal Halide Regulated Photophysical Tuning of Zero-Dimensional Organic Metal Halide Hybrids: From Efficient Phosphorescence to Ultralong Afterglow[J]. Angewandte Chemie International edition, 2020, 59(51): 23067-23071.
  - [8] Liepina V, Millers D, Smits K. Tunneling luminescence in long lasting afterglow of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ [J]. Journal of Luminescence, 2017, 185: 151-154.
  - [9] Yang R, Yang D, Wang M, et al. High-Efficiency and Stable Long-Persistent Luminescence from Undoped Cesium Cadmium Chlorine Crystals Induced by Intrinsic Point Defects[J]. Advanced Science, 2023, 10(15): 2207331.
  - [10] Tang Z, Liu R, Chen J, et al. Highly Efficient and Ultralong Afterglow Emission with Anti-Thermal Quenching from  $\text{CsCdCl}_3: \text{Mn}$  Perovskite Single Crystals[J]. Angewandte Chemie International edition, 2022, 61(51): 202210975.
- (本文文献格式: 杨丹丹, 许志恒, 徐琴. 无机化学创新实验设计——以长余辉  $\text{CsCdCl}_3:\text{Zr}$  发光材料的制备为例[J]. 广东化工, 2023, 50(21): 208-210)