

文章编号: 1005—8893 (2001) 04—0053—03

优化方法在制备长余辉磷光体试验中的应用^{*}

石澄贤¹, 付 敏²

(1. 江苏石油化工学院 信息科学系, 江苏 常州 213016; 2. 常州涂料化工研究院, 江苏 常州 213016)

摘要: 以稀土为激活剂的长余辉磷光体, 它的余辉亮度主要受原材料配比和煅烧温度的影响。通过复合形搜索法结合实验求出最优配比和煅烧温度。利用搜索点拟合成二次响应面进行优化, 再求出最优解。

关键词: 优化; 长余辉; 磷光体

中图分类号: T Q 62

文献标识码: A

磷光材料是指经日光或其它光源照射时吸收能量, 在激发停止后可继续发光的材料。通常把具有从几分钟至数小时的发光材料称之为长余辉磷光体。这些磷光材料已被用于安全信号、商标图案、室内装潢、图象艺术等。近年来, 随着技术的进步, 发光材料已能够渗入压制或注塑塑料, 新型的蓄光涂料也得到开发和广泛的应用。

以往广泛使用的长余辉磷光体均属于硫化物磷光体, 长期以来为提高其余辉时间和亮度多方设法进行改进, 使得发光亮度有一定程度的提高, 余辉时间也有所延长。但硫化物磷光体在 60 分钟之后几乎看不到余辉。而且当硫化物磷光体暴露于有湿度或紫外线辐射的环境中会降解变质。现在, 已陆续开发出全新化学成分组成的长余辉磷光体^[1, 2]。具有激发时间短, 余辉亮度高和余辉时间长、化学性质稳定、抗紫外线辐射等优点^[3]。本文通过优化方法, 寻求制备以二价稀土金属铕和其它稀土金属氧化物为激活剂, 激活碱土铝酸盐的新型磷光体的最优制备条件。该磷光体是以 CaAl_2O_4 为基质, 在经日光或紫外线照射后, 发出蓝紫色光。

1 实验及其模型

制备以 CaAl_2O_4 为基质的磷光体是以氧化铝、

碳酸钙、硼酸为原材料, 以氧化铕和至少一种其它的稀土氧化物为激活剂, 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 左右的高温下的还原气氛中合成。具体地讲, 按照计划配方量, 准确称取纯度较高的原材料进行混合研磨, 研磨均匀后, 放入瓷钵置于密闭的电炉中。在还原气氛中, 以 $(1\ 100 \sim 1\ 400)\ ^\circ\text{C}$ 温度煅烧一段时间。将烧结体取出冷却, 冷却至室温后, 粉碎过筛, 即为 CaAl_2O_4 基质磷光体。

磷光体的性能主要通过余辉亮度、余辉时间、耐候性、光谱特征等特性来测定。要制备高品质的 CaAl_2O_4 基质的磷光体, 就要处理好原材料的配比和煅烧温度。为此实验过程可设响应变量和 5 个独立变量为

$y_1 = \{ \text{在室温下, 用日光照射 } 30\ \text{min, 再用 } 721\ \text{分光光度计测定的激发 } 0\ \text{min 后试样的相对亮度, } \%\};$

$y_2 = \{ \text{在室温下, 用日光照射 } 30\ \text{min, 再用 } 721\ \text{分光光度计测定的激发 } 30\ \text{min 后试样的相对亮度, } \%\};$

$x_1 = \{ \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ 单位: g } \};$

$x_2 = \{ \text{CaCO}_3, \text{ 单位: g } \};$

$x_3 = \{ \text{HBO}_3, \text{ 单位: g } \};$

$x_4 = \{ \text{Eu}_2\text{O} \text{ 和其它稀土金属氧化物, 单位: } \}$

^{*} 收稿日期: 2001—09—03

基金项目: 江苏石油化工学院科技发展基金资助项目: 最优化和实验设计程序

作者简介: 石澄贤 (1961—), 男, 江苏无锡人, 副教授, 主要研究方向: 数值逼近和智能系统。

g} ;

$x_5 = \{ \text{煅烧温度, 单位: } k^{\circ}C \}$ 。

y_1, y_2 与 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 的关系可表示为

$$\begin{cases} y_1 = f_1(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \\ y_2 = f_2(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \end{cases} \quad (1)$$

且满足

$$\begin{cases} 5 \leq x_1 \leq 15 \\ 5 \leq x_2 \leq 15 \\ 0.10 \leq x_3 \leq 1.00 \\ 0.10 \leq x_4 \leq 0.60 \\ 1.1 \leq x_5 \leq 1.4 \end{cases} \quad (2)$$

设 $x = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$, $y = (y_1, y_2)$, $f = (f_1, f_2)$ 则 (1) 式可写成 $y = f(x)$ 。

实验的目的就是要求 x^* 使

$$f(x^*) = \max \|f(x)\|$$

其中 $\|\cdot\|$ 为某一种范数。因为 $f(x)$ 的未知和关系的复杂性。要求 x^* 是困难和花费巨大的。因此可通过复合形搜索法结合实验求 $f(x)$ 的最优解。为了克服复合形搜索解的局部性, 最后利用最小二乘法对复合形搜索点列拟合一个二次模型, 对二次模型再求最优解。

2 复合形搜索法和二次响应面^[4]

2.1 复合形搜索法

复合形搜索法的基本思想是先求出一定数量的初始可行解, 然后以此为基础进行迭代, 直至算法收敛到某一优化解。具体步骤如下:

①随机地产生一组满足已知界限的 $N \geq n + 2$ 个 (n 为 f 的自变量个数) 搜索点 x^1, x^2, \dots, x^N 。

②在这 N 个搜索点的每一点处进行一处试验, 记录对应 y 值为 y^l ($l = 1, 2, \dots, N$)。

③当这 N 个可行搜索点都已确定后, 对这 N 个点分别评价目标函数值, 这里取目标函数为 $y_1 \times y_2$ 的值为最优。在这 N 个搜索点中, 找出最坏点 x^b , 即 y^l ($l = 1, 2, \dots, N$) 中 $y_1 \times y_2$ 最小的那个搜索点。定义 x^c 是其余 $N - 1$ 个点的形心。从 x^b 投向关于 x^c 的反射点 $x^{b'}$ 。如果 $x^{b'}$ 超过 (2) 式的界限, 就缩短 $x^{b'}$ 的步长, 直到落在范围内为止。然后在 $x^{b'}$ 处进行一次实验。

④重复③直到得出一个解 (x^{**}, y^{**}) , 它代表在实验手段范围内所能达到的最优解。一般连续几次实验, 实验结果得不到改进, 实验点又围绕在已知区域的分散点上, 搜索就可以结束, 最后采用可用的最好点作为解。

设 x^b 为 x^1, x^2, \dots, x^N 中的最坏点, 去掉最坏点后的形心 x^c , 则

$$x^c = \frac{1}{N-1} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq b}}^N x^i$$

x^b 关于 x^c 的反射点 $x^{b'}$

$$x^{b'} = x^c + (x^c - x^b)$$

如果 $x^{b'}$ 落在限制区域之外, 可重新取

$$x^{b'} = x^c + \alpha (x^c - x^b) \quad 0 < \alpha < 1$$

调整 α 使 $x^{b'}$ 满足限制条件。各搜索点的实验结果见表 1。

表 1 优化余辉亮度的复合形搜索

编号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y_1	y_2
1	9.80	7.12	0.24	0.3268	1.40	28	31
2	9.80	9.14	0.24	0.3268	1.40	38	40
3	10.20	12.25	0.16	0.2758	1.20	43	38
4	10.20	10.00	1.00	0.5000	1.18	38	35
5	8.20	9.80	0.48	0.2598	1.30	43	39
6	10.20	12.00	0.60	0.2752	1.18	43	40
7	11.00	7.50	0.46	0.4000	1.22	28	32
8	10.06	12.98	0.73	0.3518	1.10	38	40
9	9.12	9.18	0.54	0.2548	1.28	42	39
10	9.23	10.72	0.10	0.1709	1.31	38	40
11	9.17	12.31	0.56	0.1990	1.10	39	40
12	8.79	8.83	0.10	0.1511	1.36	40	40
13	9.29	9.88	0.64	0.2934	1.21	44	41
14	9.36	8.22	0.20	0.3008	1.40	30	31
15	9.96	10.78	0.70	0.4012	1.21	42	41
16	9.59	12.22	0.77	0.2743	1.11	42	41
17	8.54	8.17	0.10	0.3068	1.26	38	29
18	9.44	10.91	0.48	0.3451	1.19	43	41
19	10.32	12.84	0.95	0.3059	1.19	40	39
20	11.36	12.22	0.83	0.3528	1.11	43	39
21	9.59	8.97	0.32	0.3378	1.19	38	37

通过 21 次搜索, 从表中可以看出最优解

$x = (9.29, 9.88, 0.64, 0.2934, 1.21)$, $y = (44, 41)$ 。

需要指出的是复合形搜索求得的解不一定是全局最优解, 可能只是一个局部的最优解。为此将继续利用拟合二次回归模型求最优解。

2.2 拟合二次回归曲面

利用表 1 中的搜索点, 可拟合一个二次回归曲面, 得二个曲面方程为:

$$f_1 = 1260.916 - 229.243x_1 + 8.519x_1^2 -$$

$$15.639x_2 + 1.530x_1x_2 - 0.745x_2^2 + 378.853x_3 - 18.999x_1x_3 - 0.113x_2x_3 + 4.436x_3^2 + 380.405x_4 - 108.845x_1x_4 + 39.205x_2x_4 - 166.313x_3x_4 + 782.809x_4^2 - 298.365x_5 + 76.283x_1x_5 + 3.515x_2x_5 - 117.816x_3x_4 - 127.014x_4x_5 - 159.311x_5^2$$

$$f_2 = 1238.3 - 278.677x_1 + 2.096x_1^2 + 48.880x_2 + 3.991x_1x_2 - 2.143x_2^2 + 76.637x_3 - 16.804x_1x_3 + 6.788x_2x_3 - 18.296x_3^2 + 860.196x_4 + 115.606x_1x_4 - 36.905x_2x_4 + 15.631x_3x_4 - 459.116x_4^2 - 454.01x_5 + 140.576x_1x_5 - 27.326x_2x_5 + 23.985x_3x_5 - 1079.52x_4x_5 - 121.117x_5^2$$

这样就给出了 y_1 , y_2 与 x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 的近似关系。对 f_1 求偏导数并令其为零, 得 $x = (9.838, 10.911, 0.731, 0.315, 1.16)$, 在这一点上, f_1 取极大值为 41.83, f_2 的值为 40.63。

对 f_2 求偏导数并令其为零, 得 $x = (9.68, 11.141, 0.635, 0.302, 1.205)$, 在这一点上, f_2 取极大值为 42.24, f_1 的值为 41.11。

由于两个函数具有很高的相关性, 当 $x = (9.68, 11.141, 0.635, 0.302, 1.205)$ 时, f_2

取极大值, f_1 的值与极大值相差 0.716。按 $y_1 \times y_2$ 取大为优标准, 此点应为估计得到的最优解。试验结果与估计结果也是一致的。

3 结 论

以 CaAl_2O_4 为基质、稀土为激活剂的磷光体经日光或灯光照射激发后, 可发出兰紫~兰的余辉, 余辉时间大于 12 小时。该磷光体化学性能稳定, 完全不含放射性元素, 无放射性、无毒。制备过程中, 无有毒有害气体排出, 不产生废水和废渣, 符合环保潮流。

参考文献:

- [1] 村崎嘉典, 玉置宽人, 一ノ宫敬治. 残光性荧光体 [P]. 公开特许公报 (日): 8-151573, 1996-06-11.
- [2] Martin R Royce, Shinya Matsuda, Hiroto Tamaki. Red Emitting Long Decay Phosphors [P]. United States Patent: 5650094, 1997-07-22.
- [3] 村山义彦. 新蓄光性材料 [N 夜光] の技术 [J]. 研究和发展报告 (日), 1997, 26 (11): 5-12.
- [4] 方述诚 B, 普森普拉 S. 线性优化及扩展理论与算法 [M]. 汪定伟, 王梦光, 译. 北京: 科学出版社, 1994.

Application of Optimization to Synthesis Long Decay Phosphors in the Experiment

SHI Cheng-xian¹, FU Min²

(1. Department of Information Science, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Paint and Coatings Chemical Industry Research Institute of Changzhou, Changzhou 213016, China)

Abstract: The brightness of long decay phosphors composed of rare-earth activator depends on the components of the raw material and temperature of fire. The rate of the components of raw material and temperature of fire material was optimized by composite simplex algorithm and experiment. The nodes of hunt are fitted by the quadratic surface. Moreover, optimal solution was given.

Key word: optimization; long decay ray; phosphors