

热中子敏感掺锂聚苯乙烯塑料闪烁体的 制备与表征

张开辉^{1,2} 李翔² 邓明雪² 石云^{1,2} 周琦^{1,2} 王珂¹ 陈俊锋^{1,2}

1(上海理工大学 材料与化学学院 上海 200093)

2(中国科学院上海硅酸盐研究所 新材料中试研发中心 上海 201899)

摘要 锂掺杂塑料闪烁体不仅能够实现快中子和热中子的双模探测,还继承了传统塑料闪烁体低成本、可大体积制备的优势,近年来受到了广泛关注,尤其在热中子探测领域展现出广阔的应用前景。本研究采用热聚合成功制备了甲基丙烯酸锂(Lithium Methacrylate, LiME)掺杂的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)塑料闪烁体,并对其性能进行了全面表征。通过研究塑料闪烁体的辐射发光强度与引发剂偶氮二异丁腈(2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile), AIBN)、主荧光染料2,5-二苯基噁唑(2,5-Diphenyloxazole, PPO)和移波剂1,4-双(5-苯基-2-噁唑基)苯(1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene, POPOP)的质量浓度相关性,实验确定了AIBN、PPO和POPOP在塑料闪烁体基质中的优化浓度分别为0.1%、2%和0.02%。基于这一优化配方,成功制备了尺寸为 ϕ 33 mm \times 6 mm、LiME掺杂量的一系列高透光性塑料闪烁体样品,对其光学透过率、光致发光、辐射发光以及脉冲幅度谱响应等性能进行了详细表征。结果表明,制备的锂掺杂塑料闪烁体具有良好的光学质量,其发光峰位与纯塑料闪烁体相比偏移有限。然而,随着LiME掺杂量的增加,样品的荧光强度和相对光输出均呈现降低趋势。这一现象推测与掺杂过程引起的荧光猝灭效应有关。

关键词 热中子探测, 锂掺杂, 塑料闪烁体, 制备, 表征

中图分类号 TL812

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240213

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.240213

Preparation and characterization of thermal neutron sensitive lithium doped polystyrene plastic scintillators

ZHANG Kaihui^{1,2} LI Xiang² DENG Mingxue² SHI Yun^{1,2} ZHOU Qi^{1,2} WANG Ke¹ CHEN Junfeng^{1,2}

1(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2(R&D Center for Novel Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract [Background] Lithium-doped plastic scintillators possess the dual-mode detection capability for both fast and thermal neutrons, and combine the advantages of conventional plastic scintillators such as cost-effectiveness and the ability to fabricate in large sizes, have drawn much attention and shown great potential for thermal neutron detection in recent years. [Purpose] This study aims to prepare large, transparent polystyrene (PS) plastic scintillators

国家重点研发计划项目(No.2022YFB3503902)和中国科学院战略性科技先导专项课题(No.XDA25030600)资助

第一作者: 张开辉, 男, 1999年出生, 2021年毕业于西南科技大学, 现为硕士研究生, 研究领域为有机-无机杂化闪烁体

通信作者: 陈俊锋, E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn; 王珂, E-mail: Wangk2017@usst.edu.cn

收稿日期: 2024-05-16, 修回日期: 2024-07-20

Supported by the National Key Program for S&T Research and Development (No.2022YFB3503902) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA25030600)

First author: ZHANG Kaihui, male, born in 1999, graduated from Southwest University of Science and Technology in 2021, master student, focusing on organic-inorganic hybrid scintillators

Corresponding author: CHEN Junfeng, E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn; WANG Ke, E-mail: Wangk2017@usst.edu.cn

Received date: 2024-05-16, revised date: 2024-07-20

doped with lithium methacrylate (LiME) *via* a thermal polymerization method, and to characterize their optical transmittance, luminescence, and pulse height spectrum response properties. **[Methods]** The composition, and structure of synthesized LiME were analyzed using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, and spectrophotometry. The transmittance, photoluminescence (PL) and X-ray excited luminescence (XEL) properties of LiME-doped plastic scintillators were measured and compared with those of pure plastic scintillator. The pulse height spectra (PHS) under excitation of gamma-ray were measured to determine values of the relative light output for the plastic scintillator by using Compton Edge calibration. **[Results]** The optimal concentrations of AIBN, PPO, and POPOP for polystyrene plastic scintillators were experimentally determined to be 0.1 wt%, and 0.02 wt%, respectively. Characterization results indicate that the LiME-doped plastic scintillators maintain excellent optical quality, with the peak position of the emission spectrum remaining consistent with that of the pure plastic scintillator. However, as the LiME content increases, both the fluorescence intensity and light output of the scintillator gradually decrease. This trend is presumed to be associated with fluorescence quenching effects induced by the doping process. **[Conclusions]** Large, transparent plastic scintillators doped with up to 12 wt% LiME (equivalent to 0.9 wt% Li) can be successfully synthesized using a thermal polymerization method. While the performance of lithium-doped plastic scintillators still requires further improvement, these materials hold great potential for applications requiring efficient dual-mode detection of both fast and thermal neutrons.

Key words Thermal neutron detection, Lithium doping, Plastic scintillator, Preparation, Characterization

热中子探测在国土安全、武器核查、核物理和医学成像等领域具有至关重要的应用,因此开发高效的热中子探测材料一直是研究的热点^[1-3]。长期以来,³He气体探测器一直是热中子探测的首选,然而,³He气体存在供应短缺、成高昂以及需要进行高压处理等显著缺点^[4-6]。因此,基于闪烁效应的低成本、高效率材料成为了替代³He气体的主要方向,也成为热中子探测材料研究领域的前沿热点之一。目前,常见的热中子闪烁体材料包括⁶LiF/ZnS:Ag粉末、锂玻璃和Cs₂LiYCl₆:Ce(CLYC)晶体等^[7-9]。然而,这些材料都存在不同程度的瓶颈或缺点。例如,⁶LiF/ZnS:Ag粉末的透明性较差,导致其热中子探测效率较低;锂玻璃内部存在较多缺陷,发光自吸收较强;而CLYC晶体则易氧化潮解,且制备成本较高。相比之下,塑料闪烁体具有诸多优势,如短的衰减时间(10⁻⁸~10⁻⁹s)、成本低以及可实现大尺寸制备等^[10-12],因此应用广泛。

近期,通过在塑料闪烁体中掺杂对热中子具有较大吸收截面的元素(例如⁶Li、¹⁰B、¹¹³Cd和¹⁵⁷Gd),塑料闪烁体被赋予了热中子探测功能,从而实现了快中子、热中子和 γ 射线的多模探测,这一进展在热中子探测领域引起了广泛关注^[13-16]。吴茂嘉等^[16]开展了宽能谱高灵敏含硼塑料闪烁体探测器的理论设计,证明通过侧面添加聚乙烯慢化体的设计,可以实现含硼塑料闪烁体对宽能谱中子的高灵敏探测;Normand等^[17]开发了一种含有1.5%的对三联苯(P-terphenyl, PPP)和0.01% POPOP的含¹⁰B杂化的塑料闪烁体,并验证了其脉冲形状甄别(Pulse Shape

Discrimination, PSD)性能;Pawelczak等^[18]将间碳硼烷溶解到苯乙烯和甲基苯乙烯基体中,制备出透明的掺¹⁰B杂化塑料闪烁体。

⁶Li作为中子吸收元素的同位素具有许多理想的特性,例如合理的捕获截面、在捕获反应中释放的相对较高的能量,以及产生的带电粒子中不存在 γ 射线等。因此,实现⁶Li掺杂比¹⁰B更具优势。然而,⁶Li掺杂有机闪烁体的研究相对较少且进展缓慢,主要原因是掺⁶Li塑料闪烁体制备难度较高。这主要是由于高极性的含⁶Li化合物在非极性芳香族有机闪烁体基质中的溶解度较低。因此,目前报道的大多是通过超声等方法将纳米或微米尺度的含⁶Li无机化合物颗粒物理分散于塑料基质中的有机-无机复合闪烁体。例如,Rajakrishna等^[19]将LiF粉体分散在塑料闪烁体中,使其热中子敏感度提升了约30%,但该类复合闪烁体存在粉体在基质中分散不均匀、光学质量较差等问题,限制了其实际应用。

为解决传统掺锂塑料闪烁体在制备过程中存在的溶解度低、分散不均匀等问题,本研究通过引入炔链,增加形成稳定非极性溶剂壳的概率,将含锂化合物与配位溶剂结合,形成低极性分子复合物—甲基丙烯酸锂(Lithium Methacrylate, LiME)。而后通过LiME与塑料闪烁体基质中添加的极性共聚单体—甲基丙烯酸(Methacrylic Acid, MAA)发生共聚反应,提高LiME的掺杂量。本研究尝试采用热聚合法,制备了LiME掺杂塑料闪烁体,并系统研究了LiME掺杂量对塑料闪烁体光学性能和闪烁性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料和制备方法

1.1.1 实验原料

苯乙烯单体 (Styrene Monomer, SM) (纯度 99.5%, Aladdin)、甲基丙烯酸 (Methacrylic Acid, MAA) (纯度 99%, Aladdin)、氢氧化锂 (Lithium Hydroxide, LiOH) (纯度 98%, Aladdin)、甲醇 (Methanol, CH₃OH) (纯度 99.5%, Aladdin)、丙酮 (Acetone, AC) (纯度 99.5%, Sigma-Aldrich)、偶氮二异丁腈 (2, 2'-Azobis (2-methylpropionitrile), AIBN) (纯度 95%, Aladdin)、2, 5-二苯基恶唑 (2, 5-Diphenyloxazole, PPO) (纯度 99%, Aladdin)、1, 4-双(5-苯基-2-恶唑基)苯 (1, 4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl) benzene, POPOP) (纯度 99%, Aladdin)、氯化钠 (Sodium Chloride, NaCl) (纯度 99.5%, Aladdin)。为防止在储存或运输过程中发生自聚, 商业销售的 SM 通常含有一定量的阻聚剂, 例如叔丁基邻苯二酚等, 并且还有可能含有其他杂质, 在使用前需减压蒸馏以获得纯净的单体; MAA 在使用前, 采用 NaCl 干燥, 并通过减压蒸馏除去阻聚剂; 其余药品不做特殊处理, 按收到时的原样使用。

1.1.2 塑料闪烁体制备

首先, 将 SM、PPO、POPOP 和 AIBN 加入玻璃瓶中, 随后密封瓶口并抽真空, 后通入氩气, 以防止超声过程中混入氧气导致塑料闪烁体发生荧光猝灭。接着, 将玻璃瓶置于超声波清洗机中, 超声搅拌 30 min, 确保 PPO、POPOP、AIBN 完全溶解于 SM

中; 之后, 将玻璃瓶放入电热鼓风干燥箱中, 以 5 °C·h⁻¹ 的升温速率加热至 50 °C 并保温 24 h, 使溶液发生预聚合反应; 而后将其升温至 80 °C 并保持 3 d, 以确保 SM 基质完全聚合。反应完成后, 将样品冷却至室温, 最后经过切割和抛光处理, 得到不同组分含量配比的塑料闪烁体样品。

1.1.3 LiME 制备

首先, 将 LiOH 溶解于适量的 CH₃OH 溶液中, 并加入过量的 MAA, 在搅拌条件下反应 3 h, 确保反应充分进行。随后, 将反应混合液倒入过量的 AC 溶液中, 使 LiME 沉淀析出。通过抽滤收集沉淀, 用 CH₃OH 重新溶解, 随后再用 AC 沉淀, 如此重复操作多次以纯化, 最后在 60 °C 真空干燥箱中烘干, 得到 LiME 粉末^[20]。

1.1.4 掺 LiME 聚苯乙烯塑料闪烁体制备

图 1(a) 和 (b) 分别展示了掺 Li 塑料闪烁体的合成示意图以及实验制备的掺 LiME 塑料闪烁体样品。实验中, 首先称取不同质量的 LiME 以及一定量的 PPO、POPOP 和 AIBN, 分别溶于装有 MAA 和 SM 的玻璃瓶中, 分别超声 5 min 确保其混合均匀。随后将 MAA 溶液缓慢加入装有 SM 的玻璃瓶中, 密封玻璃瓶后抽真空并通入氩气, 超声搅拌 30 min 使其混合均匀, 然后放在以 5 °C·h⁻¹ 进行升温的烘箱中, 在 50 °C 下预聚合 24 h, 随后以 5 °C·h⁻¹ 的升温速率, 程序升温至 80 °C 并保温 3 h, 再以 5 °C·h⁻¹ 的速度将样品冷却至室温。

通过上述方法, 实验成功制备了不同 LiME 掺杂量的塑料闪烁体样品, 所有样品均被抛光制成直径为 33 mm、厚度为 6 mm 的圆柱形样品。

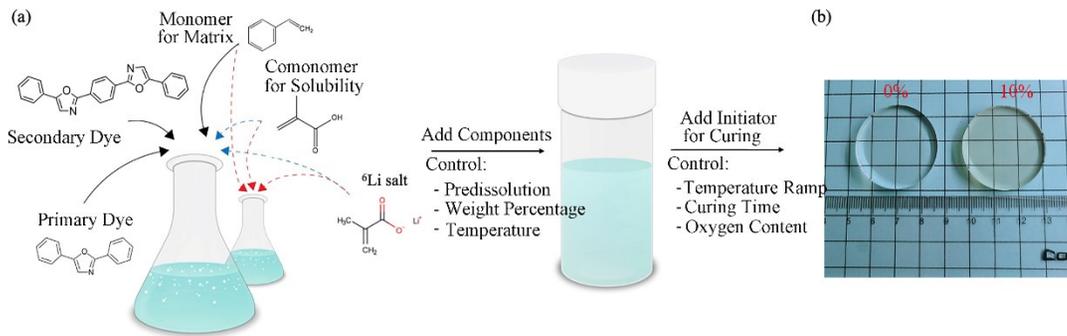


图 1 (a) 掺 Li 塑料闪烁体的合成示意图, (b) 掺 Li 塑料闪烁体样品
Fig.1 (a) Synthesis diagram of Li-doped plastic scintillator, (b) Sample of Li-doped plastic scintillator

1.2 性能测试与表征

使用 PerkinElmer 公司的 Spotlight 400&Froniter 傅里叶红外变换光谱仪和 Renishaw 公司的 in Via 变温拉曼光谱仪, 分别对 LiME 的化学成分和结构进

行分析测试; 采用 PerkinElmer Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计, 对塑料闪烁体进行紫外-可见透过光谱测试, 测试的波长范围为 200~800 nm。使用 Edinburgh Instruments (EI) 公司

FLS920 荧光光谱仪,在氙灯(Xe)激发下测试塑料闪烁体的光致发光(Photoluminescence, PL)性能;以 Amptek Mini-X-OEM 型 X 射线源作为激发光源,通过图 2 所示的测试装置,获取了塑料闪烁体透射模式下的 X 射线激发发射光谱(X-ray Excitation Luminescence, XEL)。样品在 X 射线激发下发出的

荧光被透镜收集并导入发射单色仪;在自行搭建的 γ 能谱多道谱仪上,采用 ^{137}Cs 源(662 keV)作为激发源,搭配滨松 R2059 型光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT),在高压-1 800 V、增益 45 和成型时间 2 μs 的测试条件下,获得塑料闪烁体的脉冲高度谱(Pulse Height Spectrum, PHS)。

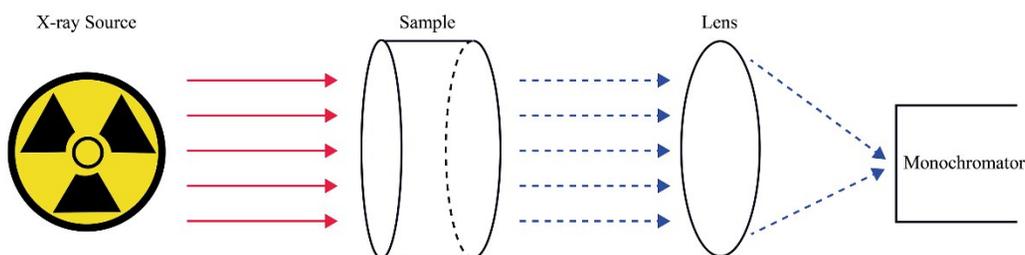


图2 透射模式下 XEL 光谱测量装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of XEL spectroscopy measuring device in transmission mode

2 结果与讨论

2.1 PPO、POPOP 和 AIBN 配比对塑料闪烁体发光性能的影响

2.1.1 PPO 对塑料闪烁体发光性能的影响

PPO 作为塑料闪烁体中的荧光染料,能高效吸收辐射能量并将其转化为可见光,从而实现闪烁体的发光功能。为深入研究塑料闪烁体的性能与 PPO 浓度之间的关系,本研究采用热聚合法,制备了一系列含有不同 PPO 浓度的塑料闪烁体样品。实验中, PPO 的质量浓度分别为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%,而 POPOP、AIBN 的质量浓度分别保持为 0.02% 和 0.1%,不同 PPO 浓度塑料闪烁体的 XEL 谱和 XEL 谱积分强度随 PPO 质量浓度的变化曲线如图 3 所示。

在较低浓度范围内(<2.0%),塑料闪烁体的 XEL 发光强度随 PPO 浓度而增强;但随着 PPO 浓度的进一步增大, XEL 发光强度出现减弱拐点,推测 PPO 在较高浓度时, PPO 分子之间发生强烈的相互作用,导致浓度猝灭效应,使得激发态电子进行无辐射跃迁的概率增加,从而使更多的辐射能转化为 π 电子的振动能,最终以热能的形式耗散,导致 XEL 发光强度降低。

2.1.2 POPOP 对塑料闪烁体发光性能的影响

在塑料闪烁体的发光过程中, π 电子主要通过非辐射弛豫过程退激。但由于在退激过程中通过热能扩散的能量有限,从而导致发射光谱的短波部分和吸收光谱的长波部分存在部分重叠,即斯托克斯

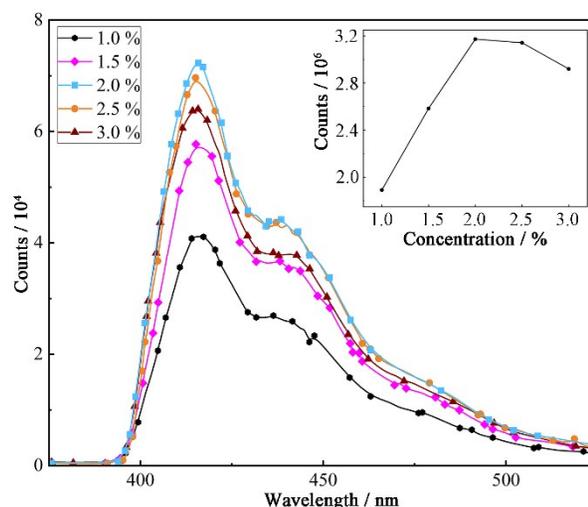


图3 含不同浓度 PPO 塑料闪烁体的 XEL 谱和 XEL 积分强度随 PPO 浓度的变化曲线(彩图见网络版)

Fig.3 XEL spectra of plastic scintillators with varied PPO content and XEL integral intensity show as a function of the PPO mass concentration (color online)

位移较小,光的自吸收效应严重,从而不利于光在闪烁体中的传输。为解决这一问题,通常在塑料闪烁体中加入移波剂(如 POPOP),以增加斯托克斯位移,从而大幅减少光在传输过程中的自吸收效应,并将掺杂 PPO 闪烁体的发光波段红移到 PMT 的灵敏波长响应范围内,从而提高闪烁光的探测效率。然而,移波剂的引入也可能在一定程度上影响到闪烁体的发光性能。为探究塑料闪烁体的发光性能与 POPOP 浓度之间的关系,本研究保持 PPO 和 AIBN 的质量浓度分别为 2.0% 和 0.1%,制备了 POPOP 掺杂浓度为 0.01%、0.015%、0.02%、0.025%、0.03%、0.04% 的塑料闪烁体,它们的 XEL 谱及其积分强度

随POPOP的变化曲线如图4所示。

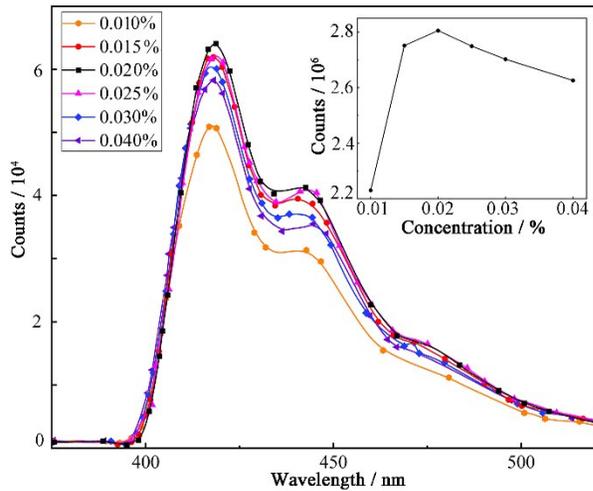


图4 含不同浓度POPOP塑料闪烁体的XEL谱和XEL积分强度随POPOP浓度的变化曲线

Fig.4 XEL spectra of plastic scintillators with varied POPOP content and variation of XEL integral intensity with the POPOP mass concentration

从图4可以观察到,随着POPOP浓度的增加,塑料闪烁体的XEL发光强度先增加后减小,当POPOP浓度为0.02%时,发射峰的发光强度达到最大值,表明此时的POPOP浓度能够有效促进发光效率。然而,当POPOP的浓度继续增加时(>0.02%),猝灭效应开始显现,导致XEL发光强度逐渐降低。在塑料闪烁体中,POPOP的含量通常较低,在0.001%~0.1%的范围内,因此,尽管POPOP的浓度继续增大,但其对闪烁体发光性能的提升作用有限,最终趋于稳定。

2.1.3 AIBN对塑料闪烁体发光性能的影响

引发剂的加入通常会加速塑料闪烁体的聚合反应进程,从而显著缩短聚合时间。为提高后续大尺寸塑料闪烁体的制备效率,本研究进一步探讨了AIBN的掺杂浓度对塑料闪烁体发光性能的影响。在实验中保持2.0% PPO和0.02% POPOP荧光物质组合不变,制备了含不同浓度AIBN的塑料闪烁体。AIBN浓度分别为0.05%、0.1%、0.2%和0.3%时塑料闪烁体的XEL谱和XEL积分强度随AIBN浓度的变化曲线如图5所示。

随着AIBN浓度的增加,塑料闪烁体的XEL发光强度逐渐降低。在塑料闪烁体中,AIBN作为引发剂虽然能够加速聚合反应,但其过高的浓度可能会引入杂质,形成荧光猝灭中心,从而降低闪烁体的发光效率;综合考虑聚合时间和发光性能,在后续塑料闪烁体的制备过程中,选择的引发剂浓度均为0.1%,这一浓度能够保证较高发光强度的同时,尽可能缩短聚合时间,避免长时间高温聚合导致闪烁

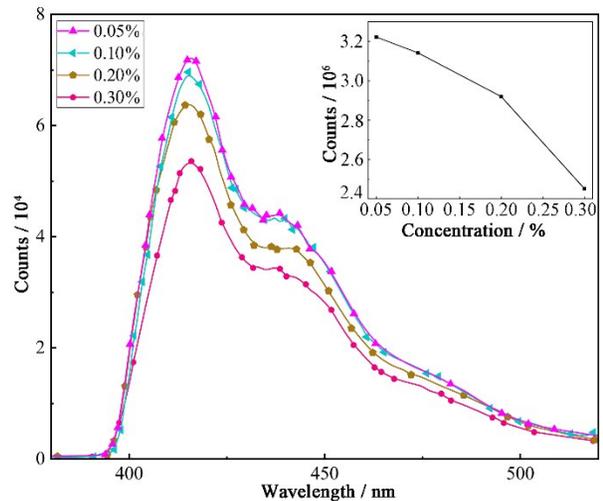


图5 含不同浓度AIBN塑料闪烁体的XEL谱和XEL积分强度随AIBN浓度的变化曲线

Fig.5 XEL spectra of plastic scintillators with varied AIBN content and XEL integral intensity show as a function of the AIBN concentration

体发生变色等现象,造成宏观上的缺陷。

综上所述,通过系统研究塑料闪烁体中各组分含量与其性能之间的相关性,确定了基质的优化组分含量,即2.0% PPO作为初级荧光染料、0.02%的POPOP作为波长转化剂、0.1%的AIBN作为引发剂。

2.2 LiME的成分与结构表征

为了确认已合成出LiME样品,本研究采用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)和拉曼光谱(Raman Spectra, RS)表征其成分与结构,FTIR和RS谱的结果分别如图6(a)和(b)所示。从图6(a)可以看出,2970 cm^{-1} 和2936 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于 CH_3 和 CH_2 中C-H键的不对称伸缩振动,1652 cm^{-1} 处为C=C键的伸缩振动峰,1570 cm^{-1} 和1414 cm^{-1} 处分别为羧酸盐的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰。在MAA中,O-H键在2976 cm^{-1} 左右会出现明显宽吸收峰,然而在LiME的FTIR中并未出峰,表明-OH上的氢已被锂取代,且该FTIR与文献中LiME的FTIR一致^[21]。测试LiME样品在室温下非偏振、微区共聚焦RS,结果如图6(b)所示。波数为3101 cm^{-1} 处的峰为不饱和键中=C-H键伸缩振动峰,2990 cm^{-1} 和2932 cm^{-1} 处的峰分别归属于C-H键的反对称和对称伸缩振动峰,1648 cm^{-1} 处归属于-COO中C=O键伸缩振动峰,1538 cm^{-1} 峰归属于C=C键伸缩振动峰,1428 cm^{-1} 峰归属于-COO键伸缩振动。由于LiME为离子型化合物,金属离子键在RS图中不出峰。综合以上分析表明,LiME合成成功。

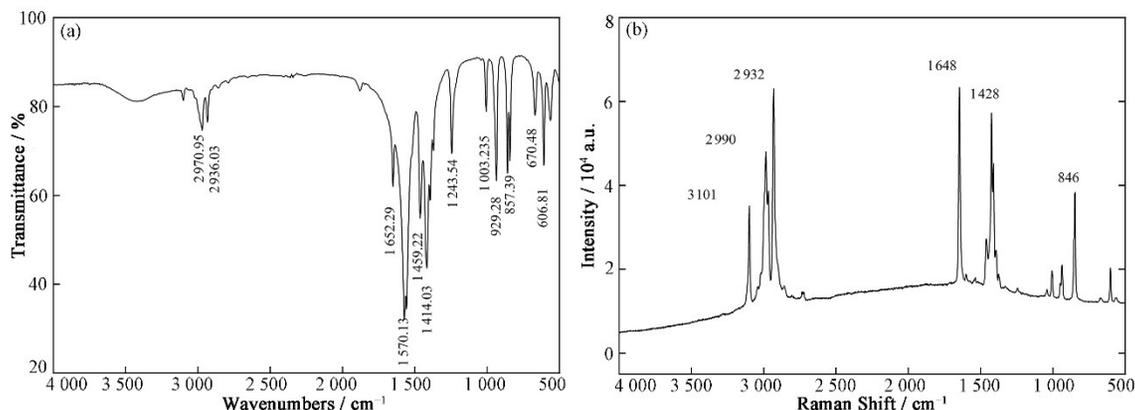


图6 实验合成的LiME的FTIR (a)和RS (b)
Fig.6 FTIR (a) and RS (b) of experimentally synthesized LiME

2.3 掺LiME塑料闪烁体

通过将LiME掺入SM基质中并进行热聚合,成功制备出掺杂量高达12%、具有良好光学质量的掺锂塑料闪烁体,经切割和抛光处理后,样品被加工成直径33 mm、厚度6 mm的圆柱形。图7展示了不同LiME掺杂量(0%~12%)的大尺寸塑料闪烁体样品,对应Li的掺杂量为0%~0.905%,随着LiME掺杂量增加,样品呈现从无色逐步变化为黄色,且逐步加深的趋势,这种变色现象的具体原因尚待进一步研究。



图7 LiME掺量为0%~12%、样品尺寸为ø33 mm×6 mm的块体塑料闪烁体样品

Fig.7 Bulk plastic scintillators with a LiME content of 0%~12% at the sample size of ø33 mm×6 mm

样品的光学透过率如图8(a)所示。图中的虚线为掺杂LiME的塑料闪烁体的XEL光谱,闪烁体发光峰最大值所对应的波长为420 nm。闪烁体发射光权重的透过率(Emission Weighted Longitudinal Transmittance, EWLT),一般定义为:

$$EWLT = \frac{\int LT(\lambda) E_m(\lambda) d\lambda}{\int E_m(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中: $LT(\lambda)$ 和 $E_m(\lambda)$ 分别为闪烁体在波长 λ 处的光学透过率和其荧光强度。与发光峰(420 nm)处的透过率相比,EWLT值能更准确地反映闪烁光透过能力。从图8(a)可以观察到,掺杂LiME后,EWLT值减小,但是所有样品的EWLT均在51%以上,仍保持基本良好的光学质量,其中掺杂LiME量为1%的塑料闪烁体存在异常,可能与其表面抛光质量不佳

有关。

为评估掺杂LiME塑料闪烁体的发光性能,测试了不同LiME掺杂量塑料闪烁体的XEL谱,并进行了光谱积分强度比较,结果如图8(b)所示。所有掺LiME塑料闪烁体的XEL谱发光峰最大值位于420 nm左右,LiME掺杂未引起XEL发光峰的显著偏移;随着LiME掺杂量从0%增加到1%,XEL发光强度显著降低,其中含有1% LiME塑料闪烁体的发光强度约为纯塑料闪烁体的36%,当LiME掺杂量从1%增加到12%,XEL发光强度呈缓慢降低趋势。图8(b)右上插图所示,随着LiME掺杂量的增加,塑料闪烁体样品的XEL积分强度逐步减弱。

图9中给出了未掺杂和10% LiME掺杂塑料闪烁体的光致发光发射光谱(Photoluminescence, PL)和激发光谱(Photoluminescence excitation, PLE)。两种样品的光致发光表现出类似的激发和发射峰特征,但激发峰和发射峰最大值均略有红移,发光峰分别位于420 nm和423 nm,激发峰则从296 nm红移至302 nm。其中,362 nm处的肩峰来自第一闪烁物质PPO,而峰值位于420 nm和450 nm处的肩峰分别对应于次级荧光染料POPOP的发射。由于光致发光是在表面模式下测试得到,无体积吸收效应,PPO和POPOP的特征发射峰均被观察到,而掺杂LiME并未引入新的发光峰,荧光发射仍主要来自染料。相比于纯塑料闪烁体,掺LiME后塑料闪烁体的激发峰和发射峰均出现了轻微红移,推测与LiME结构畸变引起的微小能级结构调整有关,或者与塑料闪烁体显著的黄化现象导致的吸收变化有关,这一现象需要通过进一步实验研究来明确其具体机制。

为了研究LiME的掺杂量与闪烁体光输出的相关性,测试了 ^{137}Cs 源激发下纯和掺杂闪烁体的脉冲高度谱,结果如图10所示。将如图7所示的ø33 mm×6 mm圆柱状样品包裹聚四氟乙烯胶带后,采用道康宁DC-200硅油与滨松R2059型光电倍增

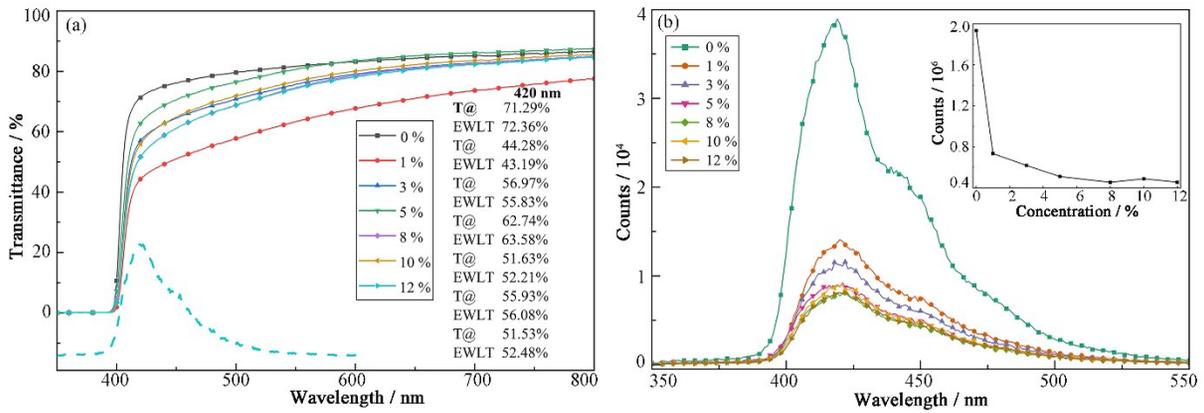


图8 0%~12% LiME 掺杂量塑料闪烁体的光学透过率(a)和X射线激发发光光谱(b)
Fig.8 Optical transmittance (a) and XEL spectra (b) of plastic scintillator doped with 0%~12% LiME

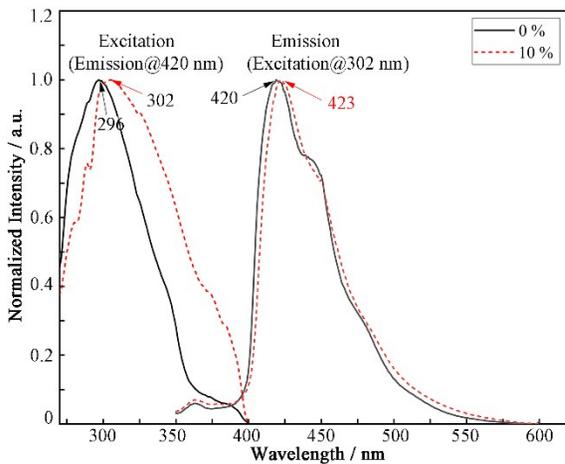


图9 0%和10% LiME 掺杂塑料闪烁体的光致发光发射谱和激发谱
Fig.9 Photoluminescence & Photoluminescence spectra of 0% and 10% LiME doped plastic scintillators

管(Photomultiplier Tube, PMT)耦合。由于塑料闪烁体对662 keV γ 射线的光电探测效率较低,无法通过光电效应全能峰进行光输出的定量比较。在康普顿散射中, γ 射线被自由电子散射,当散射的 γ 射线从探测器中逸出,电子的能量就被转移到了探测器中,反冲电子在康普顿边缘有一个定义明确的最大能量—康普顿边界(Compton Edge),它对应于从 γ 射线到电子的最大转移能量。康普顿边界值可用于探测器的能量校准,以及用于量化比较塑料闪烁体的相对光输出(Light Output, LO)^[22-23]。使用¹³⁷Cs放射源测量纯塑料闪烁体和掺杂塑料闪烁体的PHS以对比相对光输出,不同塑料闪烁体¹³⁷Cs能谱的康普顿边界所对应的道址与其光输出的大小成正比,若以康普顿边界处的道址换算光输出的大小,则可计算出掺杂塑料闪烁体相对于纯塑料闪烁体的相对光输出,其结果如表1所示。

从图10和表1可以看出,随着LiME掺杂量的

增加,康普顿边界逐渐向低道址移动,表明样品的光输出逐渐降低。可能的原因如下:1)在塑料闪烁体中掺杂LiME后,闪烁体的光学透过率下降(如图8(a)所示),导致闪烁光子的透过率降低,从而减少了到达探测器的光子数量;2)LiME掺杂可能影响了塑料闪烁体中的能量传递过程,或通过其他机制(如分子振动等非辐射过程)耗散了部分能量,导致发光强度减弱;3)MAA的加入可能会影响塑料闪烁体中能量转移等过程,如PPO上的杂原子(N、O)与MAA中的极性酸性官能团相互作用,从而降低闪烁体的整体光输出^[4,24]。

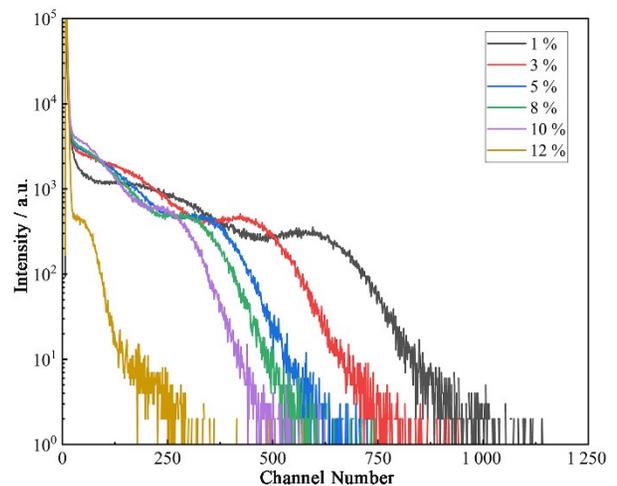


图10 掺杂不同质量分数LiME(0%~12%)的塑料闪烁体的PHS(彩图见网络版)
Fig.10 PHS of plastic scintillators doped with different mass fractions of LiME (0%~12%) (color online)

3 结语

采用热聚合法,制备出不同组分配比的聚苯乙烯塑料闪烁体;通过改变各组分含量及比例,探究了AIBN、PPO、POPOP的浓度与闪烁体发光性能的关系,实验确定了它们三者的优化浓度分别为0.1%、

表1 不同质量分数LiME掺杂(0%~12%)的塑料闪烁体性能

Table 1 Properties of plastic scintillators doped with different mass fractions of LiME (0%~12%)

LiME含量 Content of LiME / %	Li含量 Content of Li / %	康普顿边界 Compton edge	相对光输出 Light output (LO) / %
0	0	1 096	—
1.0	0.075	595	54.29
3.0	0.226	423	38.59
5.0	0.377	314	28.65
8.0	0.603	297	27.10
10.0	0.754	249	22.72
12.0	0.905	39	3.56

2%和0.02%。为提高通过链形成稳定非极性溶剂壳的概率,将含锂化合物与配位溶剂结合形成低极性分子复合物,并通过它们与闪烁体基质中添加的极性共聚单体MAA发生共聚反应,有效地增加了LiME掺杂量,成功制备出了LiME掺杂高达12%(等效Li掺杂达0.905%)的高透塑料闪烁体。对不同LiME掺杂的塑料闪烁体进行了表征。结果表明,LiME掺杂对塑料闪烁体发射光谱形状的影响有限,但会导致闪烁体辐射发光强度减弱和光输出(康普顿边界)降低。

本研究制备的掺锂聚苯乙烯塑料闪烁体,具有成本低、制作简单、透明度高的优势,在快中子和热中子双模探测、大面积辐射成像领域具有较好的应用前景。限于时间与篇幅等因素,本研究偏重制备与基本光学和闪烁性能表征,仍需要优化制备工艺参数,提高闪烁体光学质量和闪烁性能,并采用⁶Li富集的有机锂盐代替自然丰度的有机锂盐,提升掺锂塑料闪烁体的热中子探测效率,并开展热中子探测性能评价工作,推动锂掺杂塑料闪烁体的实际应用。

作者贡献声明 张开辉负责论文实验具体实施、数据分析整理与论文撰写;李翔负责总体实验方案设计、结果评价与论文修改;邓明雪和石云负责结果讨论与论文修改;周琦协助实验数据分析;王珂协助论文框架设计并指导论文修改;陈俊锋负责论文总体框架设计、审阅指导和研究经费获取。

参考文献

1 Breukers R D, Bartle C M, Edgar A. Transparent lithium loaded plastic scintillators for thermal neutron detection [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2013, **701**: 58 - 61.

DOI: 10.1016/j.nima.2012.10.080.

2 Mabe A N, Auxier J D, Urfffer M J, *et al.* Thin film polymer composite scintillators for thermal neutron detection[J]. Journal of Composites, 2013, **2013**: 539060. DOI: 10.1155/2013/539060.

3 Burešová H, Procházková L, Turtos R M, *et al.* Preparation and luminescence properties of ZnO: Ga - polystyrene composite scintillator[J]. Optics Express, 2016, **24**(14): 15289. DOI: 10.1364/oe.24.015289.

4 Frangville C, Hamel M, Bertrand G H V, *et al.* Large solubility of lithium carboxylates reaching high rates of ⁶Li incorporation in polystyrene-based plastic scintillators for fast/thermal neutron and gamma ray detection[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019, **3**(8): 1626 - 1631. DOI: 10.1039/C9QM00153K.

5 Mabe A N, Glenn A M, Carman M L, *et al.* Transparent plastic scintillators for neutron detection based on lithium salicylate[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2016, **806**: 80 - 86. DOI: 10.1016/j.nima.2015.09.111.

6 Mabe A N, Urfffer M J, Penumadu D, *et al.* Transparent lithium-6 based polymer scintillation films containing a polymerizable fluor for neutron detection[J]. Radiation Measurements, 2014, **66**: 5 - 11. DOI: 10.1016/j.radmeas.2014.04.023.

7 张泽青,李乾利,张志军,等. 中子探测用闪烁材料研究进展[J]. 自然杂志, 2022, **44**(4): 301 - 315. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9608.2022.04.005. ZHANG Zeqing, LI Qianli, ZHANG Zhijun, *et al.* Research progress of scintillation materials for neutron detection[J]. Chinese Journal of Nature, 2022, **44**(4): 301 - 315. DOI: 10.3969/j.issn.0253-9608.2022.04.005.

8 Tang M J, Yu Q, Huang C, *et al.* Study of a position-sensitive scintillator neutron detector prototype based on ⁶LiF/ZnS scintillator and silicon photomultiplier arrays readout[J]. Review of Scientific Instruments, 2022, **93**(3): 033305. DOI: 10.1063/5.0078183.

9 Mentana A, Camera F, Giaz A, *et al.* Measurement of fast neutron detection efficiency with ⁶Li and ⁷Li enriched CLYC scintillators[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2016, **763**: 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/763/1/012006.

10 Hajagos T J, Liu C, Cherepy N J, *et al.* High-Z sensitized plastic scintillators: a review[J]. Advanced Materials, 2018, **30**(27): e1706956. DOI: 10.1002/adma.201706956.

- 11 Kagami K, Koshimizu M, Fujimoto Y, *et al.* X-ray detection properties of Bi-loaded plastic scintillators synthesized *via* solvent evaporation[J]. Radiation Measurements, 2020, **135**: 106361. DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106361.
- 12 Lim A, Mahl A, Latta J, *et al.* Plastic scintillators with efficient light output and pulse shape discrimination produced via photoinitiated polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, **136**(15): e47381. DOI: 10.1002/app.47381.
- 13 Bertrand G H V, Hamel M, Sguerra F. Current status on plastic scintillators modifications[J]. Chemistry - A European Journal, 2014, **20**(48): 15660 - 15685. DOI: 10.1002/chem.201404093.
- 14 Ovechkina L, Riley K, Miller S, *et al.* Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection [J]. Physics Procedia, 2009, **2**(2): 161 - 170. DOI: 10.1016/j.phpro.2009.07.008.
- 15 Dumazert J, Coulon R, Lecomte Q, *et al.* Gadolinium for neutron detection in current nuclear instrumentation research: a review[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2018, **882**: 53 - 68. DOI: 10.1016/j.nima.2017.11.032.
- 16 吴茂嘉, 何彬, 欧阳晓平, 等. 宽能谱高灵敏含硼塑料闪烁体探测器理论设计[J]. 核技术, 2011, **34**(8): 599 - 603. WU Maojia, HE Bin, OUYANG Xiaoping, *et al.* Design of a high efficiency boron-loaded plastic scintillation detector for a wide spectrum of neutrons[J]. Nuclear Techniques, 2011, **34**(8): 599 - 603.
- 17 Normand S, Mouanda B, Haan S, *et al.* Study of a new boron loaded plastic scintillator[C]. 2000 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record. Lyon, France. IEEE, 2000: 6/62 - 6/67. DOI: 10.1109/NSSMIC.2000.949121.
- 18 Pawelczak I A, Glenn A M, Martinez H P, *et al.* Boron-loaded plastic scintillator with neutron- γ pulse shape discrimination capability[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2014, **751**: 62 - 69. DOI: 10.1016/j.nima.2014.03.027.
- 19 Rajakrishna K, Dhanasekaran A, Yuvaraj N, *et al.* Thermal neutron sensitive inorganic compound loaded thin-film composite plastic scintillators[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2022, **181**: 110115. DOI: 10.1016/j.apradiso.2022.110115.
- 20 王占良, 唐致远. 一种新型聚合物电解质的研制[J]. 高分子学报, 2003(6): 847 - 851. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-3304.2003.06.015. WANG Zhanliang, TANG Zhiyuan. Studies on a novel polymer electrolyte[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(6): 847 - 851. DOI: 10.3321/j.issn: 1000-3304.2003.06.015.
- 21 王隼衡, 彭宗林, 张勇, 等. 原位合成甲基丙烯酸锂增强丁腈橡胶的性能和结构[J]. 合成橡胶工业, 2006, **29**(1): 40 - 43. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1255.2006.01.010. WANG Yuheng, PENG Zonglin, ZHANG Yong, *et al.* Properties and structure of nitrile rubber reinforced by *in situ* prepared lithium methacrylate[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2006, **29**(1): 40 - 43. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1255.2006.01.010.
- 22 李雯, 李云云, 秦来顺, 等. 有机锡化合物掺杂聚乙烯基甲基苯基塑料闪烁体的制备、光学和闪烁性能[J]. 发光学报, 2022, **43**(2): 201 - 208. DOI: 10.37188/CJL.20210347. LI Wen, LI Yunyun, QIN Laishun, *et al.* Preparation, optical and scintillation properties of organotin doped polyethylene based methylphenyl plastic scintillators[J]. Acta Luminescens, 2022, **43**(2): 201 - 208. DOI: 10.37188/CJL.20210347.
- 23 宋云, 左晶鑫, 梁勇飞, 等. 自研塑料闪烁体探测器中子/ γ 甄别能力测试[J]. 核技术, 2023, **46**(3): 030403. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030403. SONG Yun, ZUO Jingxin, LIANG Yongfei, *et al.* Neutron/gamma discrimination capability testing of self-developed plastic scintillator detector[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(3): 030403. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.030403.
- 24 Ford M J, Aigeldinger E, Sutanto F, *et al.* Synthesis and processing of lithium-loaded plastic scintillators on the kilogram scale[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2023, **1050**: 168093. DOI: 10.1016/j.nima.2023.168093.