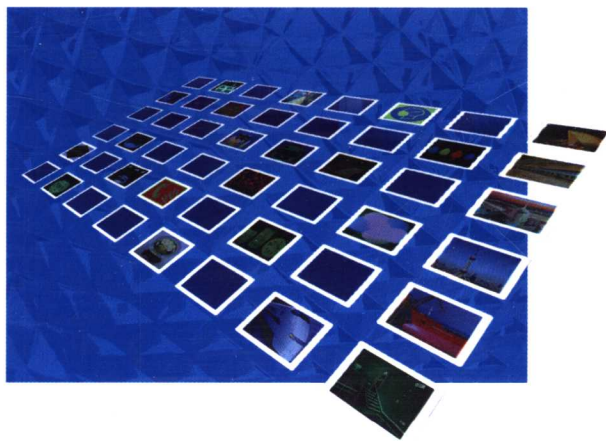


肖志国 罗昔贤 编著

蓄光型发光材料 及其制品

第二版



Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

蓄光型发光材料及其制品

第二版

肖志国 罗昔贤 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

蓄光型发光材料及其制品/肖志国,罗昔贤编著. —2
版. —北京: 化学工业出版社, 2005.3
ISBN 7-5025-6711-9

I. 蓄… II. ①肖…②罗… III. 永久发光材料-
研究 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 014627 号

蓄光型发光材料及其制品

第二版

肖志国 罗昔贤 编著

责任编辑: 宋向雁 邢涛

责任校对: 陈静 周梦华

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号, 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

* <http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850mm × 1168mm 1/32 印张 11½ 彩插 9 字数 315 千字

2005 年 4 月第 2 版 2005 年 4 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-6711-9/TB · 121

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第二版前言

从开始研究无机固体发光材料到现在,人们已经研究了数千种无机荧光/磷光材料,但真正得到实际应用的不过数十种,而且,经过百余年的发展,无机发光材料的实验及生产技术都已经很成熟了,要想继续提高质量及发现新的无机发光材料是很困难的。自从 20 世纪 70 年代节能灯用三基色稀土发光材料及彩色 CRT 用硫氧化物红色发光材料的发明并投入实际应用以来,在无机固体发光材料领域,就没有再出现值得称道的重大的新的发明投入到实际应用中,并产生重大的社会 and 经济效益。以致于 G. Blasse 提出了“Luminescent materials: is there still news?”的问题。

从 1992 年起,陆续发明发黄绿色光的稀土铝酸盐基质、发蓝色光的稀土硅酸盐、发红色光的稀土硫氧化物三基色蓄光发光材料以来,经过十多年的发展,已经逐渐形成一个蓄光发光材料及应用的新的产业链,使蓄光发光材料这一最古老的发光材料焕发出新的生命力。重新受到人们的重视。从 2002 年本书第一版出版以来,又有数百篇论文和专利发表,其中,很多出自我国科研人员。新的发现证实,很多原来没有注意的发光材料都具有蓄光发光性能,这一领域的新发现,如具有蓄光发光能力的玻璃、陶瓷,为拓展蓄光发光材料传统的弱光照明应用领域打下了良好的基础。

本次再版,补充了近两年来该领域的最新发现,并对原书的结构做了调整,使内容更加充实和更具条理性,以供从事发光学习、研究、开发和应用的人员参考。本次再版由中国科学院长春光机与物理所唐明道研究员审稿。

编著者

2004 年 9 月于大连

第一版序言

阳光是人类生活、工作的能量来源，为弥补阳光不足的欠缺，近百年来人们发现了各种人造光源。其中发光占有越来越重要的地位。它不断扩展研究领域，深入研究现象，近年发展起来一批新的材料、器件及现象，诸如多孔硅、纳米晶、量子阱、超晶格的发光、有机场致发光、微腔发光、激光制冷、交叉发光、量子剪裁等也出现了一批崭新的测量技术，如飞秒 (10^{-15} 秒) 时间分辨，近场显微技术，原子力显微镜等，在发光领域形成了一条绚丽多彩的风景线，而早期开发的一些发光技术或者提高了性能，或者拓宽了使用范围。

发光现象既可深入原子分子世界，标志它们的运动及特征，又广泛改善人们生活和工作条件。今日的荧光照明、彩色电视、计算机的监视器等都已成为不能离开的技术。由于这一现象的普遍性及灵敏性，它深入到人们的很多活动领域，并且有很大影响。它本身是物理现象，但它触及到化学、生物、天文、探矿、考古、环保等有关领域。长余辉是发光中常见的现象，发光的早期发现就是从这里开始的。在 20 世纪三四十年代 ZnS 类的长余辉材料就在第二次世界大战的反法西斯战争中作过贡献，当时的实物至今 50 多年了，仍然保持着良好的长余辉性质。十年前发展起来的铝酸盐、硅酸盐类等长余辉材料进一步提高了它的蓄光性质，直至今日仍在进行这方面的研究，它反映出社会对它的不断增高的需要。产业化是我国科技工作，特别是应用基础研究的理想归宿，在现阶段需要企

业及研究单位密切合作，共同努力。

肖志国同志把握了这一机遇，在大力发展生产的同时，组织了这方面的研究、生产及应用，取得了很大的成绩。根据他们的实践经验，编写了这本专著，对这一领域的工作，特别是开发、应用工作有着很好的示范作用，可供从事发光学习、研究、开发及应用的人员参考。

中国科学院院士：

徐志国

04.7.15



第一版前言

蓄光型发光材料（即长余辉发光材料）的工业化生产及应用已有 100 年的历史，有关这类材料的制备、发光性能和机理以及在各领域中的应用，也有不少文献报道。特别是 1992 年后，稀土离子钨、钨激活的铝酸盐、硅酸盐体系材料的开发和应用，其优异的蓄光-发光性能，引起了人们的注意和重视，使蓄光型发光材料的发展进入一个新阶段，有关文献资料也随之增多。但迄今为止，系统论述蓄光型发光材料及其应用的专著尚未见到。随着蓄光型发光材料开发和应用的扩展，广大从事这方面工作的科技人员及管理人员非常需要有一本全面介绍蓄光型发光材料的书籍。为适应这一要求，我们着手编写本书。

本书的编写，既参阅了国内外有关发光学专著和文献资料，也融进了我们在蓄光型发光材料和制品等方面的研究开发以及实际应用的成果和专利。本书对发光学的基本概念和基础性知识，对各类型蓄光型发光材料的制备工艺、发光性能和应用特性、发光机理等均作了较全面系统的论述，并专章讨论了蓄光型发光制品的种类及相应生产工艺。书中对各种蓄光型发光制品在防灾和消防安全标志、工业生产、仪器仪表、军事设施以及人民生活等方面的实际应用也作了详细的介绍。本书对蓄光型发光材料的生产及制品的制作有指导和参考作用。

本书还特别关注近年来国内外在这类材料的研究、开发上所取得的新进展，使书的内容更具有先进性，为有关科技人员提供更有有效的帮助。

本书由肖志国主编，罗昔贤、熊楚耀副主编。其中绪论、第一章、第二章由肖志国、罗昔贤编写；第三章由肖志国、罗昔贤、于晶杰、林广旭编写；第四章由罗昔贤、段锦霞、徐晶、杨宇编写；

第五章第10节由罗昔贤、刘丽芳、刘剑雄、夏威编写；第五章第11节由罗昔贤、刘丽芳、戴嘉凌、夏威、郑孝全编写；第五章其他节、第六章由肖志国、熊楚耀、李茂龙、刘欣、徐长富、张锦红、赵阳、吕朝阳、尹军等编写；第七章由罗昔贤、金雷编写；附图由熊楚耀、罗昔贤、漆映东组织。

本书在编写过程中，得到了中国科学院长春物理所唐明道研究员和有关单位科技人员的积极支持和帮助，在此致以衷心谢意。

由于我们的水平有限，书中一定会有不完善的地方，缺点和错误在所难免，殷切希望广大读者批评指正。

编者

2002年春于大连

作者简介：

肖志国，教授级高级工程师。

1988年中国科学院长春物理所研究生毕业，现为中国发光学会和中国稀土发光协会理事，大连路明科技集团董事长。

内 容 提 要

本书介绍了发光学的基本概念和基础性知识；对各类型蓄光型发光材料的制备工艺、发光性能和应用特性、发光机理等均作了较全面系统的论述，专章讨论了蓄光型发光制品的种类及相应生产工艺；对各种蓄光型发光制品在防灾和消防安全标志、工业生产、仪器仪表、军事设施以及人民生活等方面的实际应用也一一做了详细的介绍。本书对发光材料生产及制品的制作有指导性作用。

本书还特别关注近年来国内外蓄光型发光材料的研究、开发上所取得的新进展，内容具有先进性，适合有关科研人员参考和阅读。

目 录

绪论	1
主要参考文献	8
第 1 章 发光性能和应用特性	9
1.1 发光性能	9
1.1.1 吸收光谱	9
1.1.2 激发光谱	10
1.1.3 发射光谱	10
1.1.4 发光衰减	11
1.1.5 发光效率	13
1.1.6 发光亮度	14
1.1.7 热释光曲线和热激光电导	14
1.2 应用特性	19
1.2.1 颗粒特性	19
1.2.2 紫外线辐照稳定性	21
1.2.3 耐水性	22
1.2.4 温度特性	22
1.2.5 化学稳定性	22
主要参考文献	23
第 2 章 传统三基色蓄光型发光材料	24
2.1 硫化锌系列蓄光型发光材料	24
2.1.1 硫化锌型发光材料的发展历史	24
2.1.2 硫化锌系发光材料的基本物理性质	25
2.1.3 ZnS 材料的制备	28
2.1.4 激发光谱和发射光谱	33
2.1.5 发光余辉	37
2.1.6 余辉亮度	39
2.1.7 热释光曲线	40

2.1.8	应用特性	40
2.1.9	ZnS: Eu ²⁺ 的发光性能	42
2.1.10	发光和蓄光机理	44
2.2	硫化钙铋系列蓄光发光材料	45
2.2.1	碱土硫化物型发光材料的发展历史	45
2.2.2	碱土硫化物型发光材料的基本物理性质	45
2.2.3	碱土金属硫化物材料的制备	47
2.2.4	CaS: Bi 系列蓝色蓄光型发光材料的发光性能	51
2.3	CaS: Eu 系列红色蓄光型发光材料的发光性能	65
2.3.1	稀土离子 (Eu ²⁺) 的 4f-4f5d 能级	66
2.3.2	CaS: Eu	68
2.3.3	CaS: Eu ²⁺ , Tm ³⁺	82
2.3.4	碱土金属硫化物基质中的多中心掺杂	83
2.4	微波合成法	88
	主要参考文献	92
第3章	铝酸盐体系蓄光型发光材料	99
3.1	铝酸盐体系蓄光型发光材料的发展历史	99
3.2	铝酸盐体系蓄光型发光材料的物理特性	101
3.3	材料的组成和制备	106
3.3.1	基质组分的配比	106
3.3.2	激活剂的浓度、种类	107
3.3.3	助熔剂的影响	108
3.4	合成方法	109
3.4.1	高温固相法	109
3.4.2	其他合成方法	111
3.5	生产工艺控制	120
3.5.1	工艺流程	120
3.5.2	合成发光材料的反应历程	121
3.5.3	原料纯度对产品性能的影响	127
3.5.4	装料量及恒温时间对发光性能的影响	128
3.5.5	还原条件对发光性能的影响	129
3.5.6	降温条件的影响	129
3.5.7	烧结工艺的影响	130
3.5.8	显微结构	133

3.6 发光性能和应用特性	134
3.6.1 激发光谱	134
3.6.2 发射光谱	137
3.6.3 余辉特性	146
3.6.4 热释光曲线和热激发电流	150
3.6.5 助熔剂对发光特性的影响	152
3.6.6 颗粒特性	172
3.6.7 紫外辐照稳定性	173
3.6.8 耐水性	174
3.6.9 温度特性	177
3.6.10 涂层特性	179
3.7 蓄光和发光机理	179
3.7.1 稀土离子的发光	179
3.7.2 Eu^{2+} 的长余辉发光机理	183
3.7.3 空穴转移模型	184
3.7.4 位型坐标模型	185
3.7.5 新的余辉机理	186
主要参考文献	189
第4章 硅酸盐体系蓄光发光材料	197
4.1 二元硅酸盐体系	198
4.2 三元硅酸盐体系	201
4.2.1 焦硅酸盐化合物的基本物理性质	203
4.2.2 镁硅钙石化合物的基本物理性质	203
4.2.3 焦硅酸盐和镁硅钙石化合物的制备方法	203
4.2.4 焦硅酸盐化合物的发光性能	204
4.2.5 镁硅钙石化合物的发光性能	213
4.3 蓄光发光机理	216
4.4 硅酸盐体系蓄光材料的应用特性	216
主要参考文献	219
第5章 三基色蓄光发光材料	221
5.1 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Ln}$ 蓄光型发光材料	221
5.1.1 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Ln}$ 蓄光型发光材料的物理性质	221
5.1.2 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Ln}$ 蓄光型发光材料的制备	222
5.1.3 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Ln}$ 蓄光型发光材料的发光性能	223

5.1.4	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Ln}$ 蓄光型发光材料的应用特性	228
5.1.5	稀土硫化物体系蓄光型发光材料的其他研究	229
5.2	蓄光型发光材料的研究进展	234
5.2.1	Ce^{3+} 作激活剂的长余辉发光	234
5.2.2	Pr^{3+} 作激活剂的长余辉发光	241
5.2.3	Mn^{2+} 作激活剂的长余辉发光	241
5.3	三基色蓄光发光材料	247
	主要参考文献	249
第6章	有机蓄光发光制品	251
6.1	发光膜	251
6.1.1	发光膜各层的组成成分	252
6.1.2	发光膜的制备方法	253
6.1.3	各种发光膜性能的比较	255
6.2	发光板	256
6.2.1	发光板各层的组成成分	256
6.2.2	发光板的制作方法	257
6.2.3	发光板的发光性能和应用特性	258
6.3	发光塑料	259
6.3.1	直接加入法	259
6.3.2	塑料发光母料法	260
6.4	发光纤维	263
6.4.1	光纤维的原材料	263
6.4.2	发光纤维的生产工艺	263
6.4.3	生产发光纤维应注意的问题	264
6.5	发光涂料	264
6.5.1	树脂及清漆	265
6.5.2	蓄光发光材料	265
6.5.3	助剂的选择	265
6.5.4	发光颜料的用量	265
6.5.5	发光涂料制作工艺	265
6.5.6	发光涂料的几种配方举例	266
6.5.7	发光涂料的正确使用方法及使用时应注意事项	267
6.6	发光油墨	267
6.6.1	发光油墨使用过程中应注意的问题	268

6.6.2 应用发光油墨进行丝网印刷的实例	268
6.7 发光水性涂料	268
6.7.1 水性涂料的组成	269
6.7.2 水性涂料制备方法	269
6.7.3 发光水性涂料应用的效果	270
6.8 发光印花浆	270
6.8.1 发光印浆调制方法	270
6.8.2 发光印花浆的使用方法	270
6.8.3 应用发光印花浆应注意事项	271
6.9 发光主体雕刻	271
6.9.1 模具浇铸法	271
6.9.2 雕刻	272
6.10 发光大理石	272
6.10.1 发光大理石的主要原材料	273
6.10.2 发光大理石生产工艺流程	273
6.10.3 制作发光大理石应注意事项	273
6.11 发光热转印纸	274
6.11.1 发光热转印纸的特点	274
6.11.2 产品结构	274
6.11.3 主要原材料	275
6.11.4 发光热转印纸生产工艺流程	275
6.11.5 产品使用方法	275
6.11.6 产品的使用范围	275
6.11.7 产品使用时注意事项	276
6.12 发光水转印标志	276
6.12.1 产品的结构	276
6.12.2 产品的使用方法	277
6.12.3 产品使用范围	277
6.12.4 产品使用时注意事项	277
6.13 发光反光膜	277
6.13.1 发光反光膜的组成成分	277
6.13.2 发光反光膜的制作工艺	278
6.13.3 发光反光膜的性能和应用特性	278
主要参考文献	279

第7章 无机蓄光发光制品	281
7.1 发光陶瓷	281
7.1.1 发光陶瓷釉的发展	282
7.1.2 发光陶瓷釉的制备过程	282
7.1.3 发光陶瓷釉的发光原理及分类	285
7.1.4 发光陶瓷的特性和应用领域	294
7.2 发光玻璃	296
7.2.1 发光玻璃的分类及发光原理	297
7.2.2 发光玻璃的制备过程	298
7.2.3 发光玻璃的组成及性质	299
主要参考文献	305
第8章 蓄光发光材料及制品的应用	309
8.1 消防安全领域	309
8.1.1 蓄光型自发光疏散指示标志系统的应用	309
8.1.2 消防设施、器材上的应用	313
8.2 建筑装饰装潢领域	313
8.2.1 发光装饰膜板	313
8.2.2 发光陶瓷制品	314
8.2.3 发光涂料	314
8.2.4 发光开关	314
8.2.5 发光地毯、挂毯	315
8.3 铁路、船舶、航空、公路等交通运输领域	315
8.3.1 船舶	315
8.3.2 铁路	316
8.3.3 公路	316
8.3.4 航空	316
8.4 城乡建设领域	316
8.4.1 城乡地名标牌	316
8.4.2 公共信息标志	317
8.4.3 防护标志、标识	318
8.5 电力系统、矿山系统、工业设备、仪器仪表、钟表行业领域	318
8.5.1 电力系统	318
8.5.2 矿山系统	319
8.5.3 工业设备	319

8.5.4 仪器仪表、钟表的表盘	320
8.6 服装、鞋帽、服饰领域	320
8.6.1 服装领域	321
8.6.2 服饰领域	321
8.7 塑料、橡胶领域	322
8.8 工艺品、家居用品、玩具、体育休闲用品	322
8.8.1 发光工艺品	322
8.8.2 家居用品	324
8.8.3 发光玩具	325
8.8.4 体育休闲用品	325
主要参考文献	325
第9章 主要发光性能和应用特性的测试	327
9.1 发光材料的激发光源	327
9.2 吸收光谱的测量	329
9.3 激发光谱和发光光谱的测量	329
9.3.1 激发光谱的测试方法	330
9.3.2 发射光谱的测试方法	330
9.4 余辉发光亮度和余辉发光时间的测量	334
9.5 发光效率的测量	343
9.6 热释光曲线的测量	346
9.7 颗粒特性的测量	346
9.8 紫外辐照稳定性的测量	349
9.9 温度特性的测量	349
主要参考文献	349

绪 论

发光过程是物质将某种方式吸收的能量转化为光辐射的过程，是热辐射之外的另一种辐射，并且这种辐射的持续时间要大于光的振动周期。发光的这一定义包括两部分内容：

(1) 发光不同于灼热物体所产生的光辐射（如白炽灯光、太阳光等），发光时不伴随热；

(2) 发光不同于光的反射、散射等，光的反射、散射无持续时间，而发光在激发停止后仍持续一段时间。

要确定某一种材料是否发光并没有明显的界限，一般激发条件下不发光的材料在非常强的能量激发下也有微弱的发光。有些材料需要提高纯度，发光才能变强，有些材料需要掺入一定量的激活剂才能有更强的发光。自然界中存在大量的天然或合成的被视为人间珍宝的发光物质。如早在公元 450 年我国《后汉书》中提到的所谓“发光壁”，我国民间流传的“夜明珠”以及叙利亚的“孔雀暖玉”和印度的“蛇眼石”等宝石。这种材料具有奇异的发光性能，能在无光环境中放出各种色泽的晶莹光辉。在各种形式能量激发下能发光的物质叫做发光材料（或荧光粉）。按照激发能量方式的不同，发光材料的分类为：

紫外光、可见光以及红外光激发而发光的光致发光材料，光致发光材料按其发光性能、应用范围的不同，又分为长余辉发光材料、灯用发光材料和多光子发光材料；

电子束流激发而发光的阴极射线发光材料；

电场激发而发光的电致发光材料；

两种或两种以上的化学物质之间的化学反应而引起发光的化学