

蓄光型自发光材料及制品发展概况

肖志国¹, 唐明道²

1. 大连路明发光科技股份有限公司, 辽宁 大连 116025;
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130022)

[摘要] 论述了蓄光型自发光材料及制品的发展概况, 对第一代和第二代蓄光型自发光材料的发展、典型代表材料及其特点、应用做了详细介绍, 同时对蓄光型自发光材料的发展前景进行详细分析。

[关键词] 自发光颜料; 蓄光型发光材料; 稀土元素

[中图分类号] O43 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)09-0082-05

1 蓄光型自发光材料的发展

蓄光型自发光材料是一种光致发光材料。该材料在光照下吸收光能并储存起来, 光照停止后, 将储存的能量以光的形式慢慢释放出来, 并可持续几个甚至十几个小时, 主要用于隐蔽照明和安全标识等。

蓄光型自发光材料的生产和应用是从20世纪初才开始的, 距今约有100年的历史。第二次世界大战军事和防空的需要, 又促进了这类材料的研究和应用的发展。但这类材料都是硫化物体系, 被称为第一代蓄光型自发光材料。

90年代以后, 先后出现余辉性能优于硫化物的铝酸盐系列、硅酸盐系列和硫化物-硫氧化物系列自发光材料。这些材料具有优异的长余辉性能, 一经问世就得到认可, 被称为是第二代蓄光型自发光材料。

1.1 第一代蓄光型自发光材料

第一代体系蓄光型自发光材料中具有实用价值的突出代表是 ZnS:Cu, CaS:Bi 和 CaS:Eu^[3-6]。硫化锌材料的出现最早, 关于它的研究最多, 应用最广, 很长一段时间内处于发光学研究工作的中心。发黄绿光 ZnS:Cu 材料, 在1992年以前是发光亮度最高的蓄光型自发光材料。同时以 ZnS 为

基质的绿、橙色夜光粉也有广泛研究, 并且很早就实现了工业化大生产。

碱土金属硫化物是一类发光效率高, 发光颜色多样的基质材料。19世纪晚期 E. A. Lenard 首次制备了多种碱土硫化物荧光体^[7], 但由于该材料具有吸湿性, 重现性不好, 研究进展非常缓慢。碱土硫化物基质的磷光材料有红色长余辉现象, 但由于发光亮度和余辉性能稍差以及化学性质不稳定, 一直没有达到实用水平。

第一代蓄光型自发光材料的突出优点是体色鲜艳, 发光颜色多样, 弱光下吸光速度快; 但材料的发光亮度低和余辉时间短, 不能很好地满足实际需要, 同时材料的化学稳定性差, 易分解, 并且生产过程对环境污染大。第一代蓄光型自发光材料的研究和生产最早集中在前苏联和德国, 现在主要集中在德国、日本和韩国, 年销售量超过1000 t。我国年使用量超过400 t, 但基本没有生产厂家, 多为进口。在1992年以前它们是唯一产业化的蓄光型自发光材料, 具体性能指标见表1。

1.2 第二代蓄光型自发光材料

与第一代蓄光型自发光材料相比, 第二代蓄光型自发光材料的突出特点是稀土离子发光, 发光亮度高和发光时间均为第一代蓄光型自发光材料的10倍以上; 化学性质稳定, 生产过程对环境污染

小;研究开发和产业化过程我国起步早,材料及其制品的研究开发和应用处于国际领先水平。按发光颜色和基质可分为三大体系:发黄绿光和蓝绿光的

铝酸盐体系;发蓝光和蓝绿光的硅酸盐体系;发红光的硫化物—硫氧化物体系,具体性能指标见表1。

表1 各种蓄光型自发光材料性能参数

Table 1 Property parameters of long afterglow phosphors

蓄光型自发光材料	发光色	峰值波长/nm	发光强度/mcd·(m ²) ⁻¹				发光时间/min	
			1 min	10 min	30 min	60 min		
第·	(Ca, Sr) S:Bi	蓝色	450	—	5	—	0.7	~90
—	ZnS:Cu, Co	黄绿色	530	—	40	—	5	~500
代	CaS:Eu, Tm	红色	650	—	1.2	—	—	~45
第· 二 代	SB	蓝色	469	500	87	28	14	>2 000
	PLB	蓝绿色	490	2 251	418	136	63	>4 000
	PLO	黄绿色	520	2 791	424	134	61	>4 000
	REO	红色	626	736	76	16	6	~500

*引自《化工新型材料》,2001,(6):1~5

**大连路明发光科技股份有限公司产品编号

以铝酸盐为基质的发光材料具有发光效率高,化学稳定性好的特点,一直受到人们的重视。早在1938年就有铝酸盐荧光材料的报道^[8],但是直到1975年才报道发现MeAl₂O₄:Eu²⁺(Me=Ca, Sr, Ba)具有长余辉特性,且性能已和ZnS:Cu相近。但是这个时期MeAl₂O₄:Eu²⁺的长余辉性能还不能满足实际要求。

1992年,罗昔贤、肖志国等制备了多种稀土离子共掺杂的碱土铝酸盐发光材料^[9],该材料的发光性能及应用性能非常好,余辉时间可达ZnS:Cu的10倍以上,至此第二代蓄光型自发光材料取得真正突破。之后从1993年开始,国内外出现了大量的相关材料的专利^[10~21]和文献^[22~25]。并且该材料很快在各行业中得到广泛使用。

尽管铝酸盐体系蓄光型自发光材料的余辉性能优异,化学稳定性好,但是材料的耐水性能较差,发光颜色单一。

1997年,肖志国针对铝酸盐体系发光材料的这些缺点,开展了新体系蓄光发光材料的研究,成功研制出系列硅酸盐体系蓄光发光材料^[26~28]。与此同时,肖志国采用多种离子共掺杂的方法并结合工艺改进,成功合成了REO系列红色蓄光型自发光材料,该材料的余辉发光性能是碱土硫化物红色自发光材料的4~6倍,同时其化学稳定性有了很大提高,成为最稳定的蓄光型自发光材料之一。^[29,30]

在国外,第二代蓄光型自发光材料的研究开始

于1994年,主要是日本和德国,并于1996年前后实现了产业化。其研究领域主要是铝酸盐体系,现已经开始向其它体系发展。在国内,自1992年大连路明发光科技股份有限公司发明该材料后,复旦大学、北方交通大学、清华大学、中国科学院长春光机与物理所、长春应用化学所等院所先后开始蓄光型自发光的基础研究;材料的应用研究仍集中在路明公司。到目前为止,各类型蓄光型自发光材料已成功应用于涂料、膜板、塑料、树脂、工艺品、陶瓷、玻璃等行业。

2 蓄光型自发光材料的应用研究

蓄光型自发光材料它本身不能直接作为终端产品,必须与其它材料结合才能得到应用,是一种工业原料。按其应用情况可分为两大类:有机发光制品^[31~35]和无机发光制品^[36~41]。有机发光制品主要包括发光膜(板)、发光塑料、发光纤维、发光油漆(墨)、发光水性涂料等;无机发光制品则包括发光陶瓷、发光玻璃等。对发光制品的研究及产业化,中国、德国、日本、韩国开展较早,水平较高。

蓄光型自发光材料的应用领域非常广泛,目前在国内外的消防、交通、建筑、日用品等领域已经得到推广和应用。例如在船舶、地铁、公路、铁路和城市交通的安全标志上,都可以使用自发光安全标志。“空中客车”公司和波音公司的飞机,英国劳氏船级社及挪威造船业的船舶中,自发光安全指

示产品发挥着巨大的作用。国际海事大会也在 1998 年规定,凡容载 25 人以上的客货船,1998 年后必须全部使用发光安全逃生指示标志。

中国国家建设部、公安部于 2001 年对《建筑设计防火规范》、《高层民用建筑防火规范》、《建筑内部装修设计防火规范》、《人民防空工程设计防火规范》等 4 项国家标准进行了修订,对蓄光型自发光疏散指示标志在建筑中的应用做了明确要求。国内各省、市消防局依照上述修订内容,纷纷向基层下达了推广采用蓄光型自发光消防安全标志产品的文件或通知。

此外,新型自发光材料替代传统自发光材料已经取得很大进展。瑞士、意大利的钟表制造商已广泛使用新型自发光材料替代传统的硫化物荧光材料。作为一个新兴产业,随着科技进步及对这种新型自发光材料性能的改进,将使自发光材料应用范围更加广泛,市场需求更大。

3 发展前景

第二代蓄光型自发光材料的出现时间不超过 10 年,发蓝光的硅酸盐蓄光型自发光材料和发红光的硫化物-硫氧化物蓄光型自发光材料的出现时间更晚,其性能的提高、应用开发及产业化尚待进一步开拓。

从知识产权角度来看,我国在该行业有较大的优势。发蓝绿光的铝酸盐、发蓝光的硅酸盐、发红光的硫化物-硫氧化物等自发光材料的专利都由大连路明发光科技公司肖志国申请,其中硅酸盐材料的专利在中国、美国、欧洲被授权。国外也有类似专利的申请,但时间较晚,不具有新颖性和实用性,无真正的知识产权。发光制品的国内专利大多数也被大连路明发光科技股份有限公司获得,发光制品的国外专利则大多数由日本、德国、韩国获得。

从研究和产业化角度,我国在该行业也有较大的优势,处于国际领先水平,第二代蓄光型自发光材料的生产基地绝大多数都在中国。由于以上原因,我国政府也非常重视对该产业的发展,1993 年,大连市就将路明公司的该项目列为大连市“火炬计划项目”加以推广,1996 年该项目被认定为国家火炬计划项目,1999 年被国家计委列为国家重大产业化示范工程项目,2000 年被科技部列为国家创新基金资助项目,2002 年被列为国家高技

术研究发展计划(863 计划)项目。

从市场前景上分析,第二代蓄光型自发光材料自 1992 年的大规模生产以来,在短短的 10 年规模生产中,生产能力随市场需求呈现逐年上升趋势,尤其是在近三五年,随着应用范围的扩大,稀土蓄光型自发光材料未来市场将呈现快速增长势头,全球范围内需求量迅猛增长,其生产能力将出现飞跃式的增加(见图 1)。同时该类产品在中国政府的大力支持下,市场潜力必然会进一步增长(见图 1、图 2)。

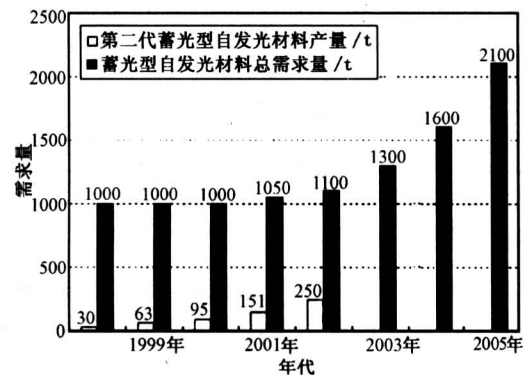


图 1 蓄光型自发光材料的市场需求及预测

Fig.1 Market demand and survey of long afterglow phosphors

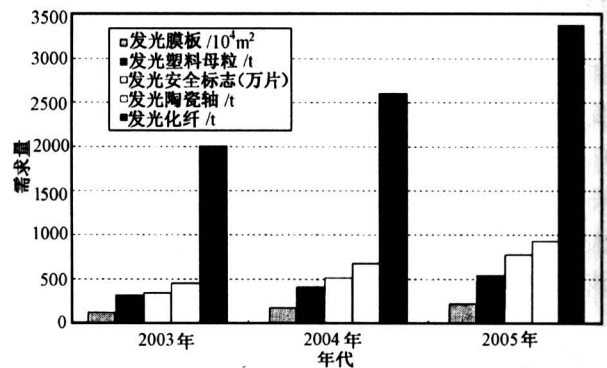


图 2 未来三年国际市场对自发光材料制品需求预测

Fig.2 Market demand and survey of long afterglow production in the next three years

新材料与信息、新能源并列成为现代经济的三大支柱产业,其中新材料被誉为 21 世纪最具发展前途的产业。稀土蓄光型自发光材料属新材料产业,随着科技进步及对这种新型自发光材料性能的改进,必然有着十分广阔的发展前景。加入 WTO 及进入 21 世纪后,我国稀土蓄光型自发光材料行

业将迎来持续发展的新机遇和商机,也必将呈现出更加生机盎然的繁荣景象。

参考文献

- [1] 辽夫申 B J 著. 许少鸿等译. 液体和固体的光致发光[M]. 北京:北京科学出版社, 1958. 322
- [4] 夫里德曼 C A 等著. 许少鸿等译. 永久和短时光发光材料[M]. 北京:北京科学出版社, 1959. 21
- [5] 卡赞金 O H 等著. 丁清秀等译. 无机发光材料[M]. 北京:北京化学工业出版社. 1980. 131
- [6] 中国科学院吉林物理所、中国科学技术大学《固体发光》编写组. 固体发光[M]. 1976
- [7] Lenard P, Schmidt F, Tomaschek R, Handb Exp Phys, 1928, 23: Akademie, Verlagsges, Leipzig
- [8] Adelskjold V, Arkivkemi. Mineral Geol, 1938, 12A (1): 129
- [9] 罗昔贤, 于晶杰, 林广旭, 等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, 23(5): 497~502
- [10] 肖志国. 发光材料[P]. 中国专利申请号: 94 106 032
- [11] 肖志国, 杨丽馨. 多离子激活的碱土铝酸盐光致长余辉发光材料及制造方法[P]. 中国专利申请号: 94 117 228
- [12] 村山义彦, 竹内信义, 青木康充, 等. 夜光性荧光体[P]. 中国专利申请号: 95 118 116
- [13] 郝庆隆, 李鹏程, 李军, 等. 长余辉高亮度发光材料及其制备方法[P]. 中国专利: ZL96 100 981
- [14] 肖志国. 长余辉夜光材料[P]. 中国专利: ZL96 102 906
- [15] 谭天翔, 侯奕, 谭日善. 一种制取长余辉发光材料的方法[P]. 中国专利申请号: 96 118 471
- [16] 郝庆隆, 小掠厚, 李鹏程, 等. 长余辉高亮度发光材料及其制备方法[P]. 中国专利申请号: 97 100 694
- [17] 朱仲力, 张玉军, 苏世民. 包裹型稀土激活碱土金属铝酸盐发光材料及其制备工艺[P]. 中国专利申请号: 99 112 331
- [18] Royce M R, Tamaki Hiroto, Murazaki Yoshinori. Long decay phosphors[P], USP5 376 303(1994)
- [19] Murayama Yoshihiko, Takeuchi Nobuyoshi, Aoki Yasumitsu, et al. Phosphorescent phosphor[P]. EP0 710 709(1996)
- [20] Moriyama Hirofumi, Moriyama Tomofumi, Goto Teruo. Phosphor with afterglow characteristic [P]. USP5 770 111(1998)
- [21] Yamada Masayuki, Takeuchi Yoji. Fluorescent Substance[P]. USP6 139 774 (2000)
- [22] Matsuzawa T, Apki Y, Takeuchi M, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(8): 2670~2673
- [23] Tooru katsumata, Kazuhito Sasajima, Takehiko Nabae, et al. Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(2): 413~416
- [24] Wang Mingquan, Wang dong, Lü Guanglie. Research on fluorescence spectra and structure of single phase $4\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by solid-state reaction method[J]. J Mater Sci & Eng B, 1998, 57: 18~23
- [25] Tang Zilong, Zhang Feng, Zhang Zhongtai. Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ material prepared by the gel method[J]. Journal of Europea Ceramic Society, 2000, 20: 2129~2132
- [26] 肖志国, 肖志强. 硅酸盐长余辉发光材料及其制造方法[P]. 中国专利: ZL98 105 078
- [27] Xiao Zhiguo, Xiao Zhiqiang. Long afterglow silicate luminescent material and its manufacturing method [P]. USP6 093 346(2000)
- [28] Xiao Zhiguo, Xiao Zhiqiang. Silicate phosphor with a long afterglow and manufacturing method thereof[P]. EP0 972 815(2000)
- [29] 肖志国. 硫化物长余辉发光材料及制造方法[P]. 中国专利申请: 97 111 381
- [30] 肖志国, 罗昔贤. 蓄光型长余辉发光材料[P]. 中国专利申请: 00 118 437
- [31] 肖志国. 一种复合发光膜[P]. 中国专利: ZL96 238 019
- [32] 肖志国, 熊楚耀, 李茂龙. 发光膜及其制造方法 [P]. 中国专利申请号: 00 119 131
- [33] 肖志国, 熊楚耀, 刘欣, 等. 发光板及其制造方法 [P]. 中国专利申请号: 00 119 132
- [34] 肖志国, 熊楚耀, 姚增硕, 等. 发光合成纤维[P]. 中国专利申请号: 00 118 450
- [35] 肖志国. 发光材料的制造工艺和含有该发光材料的发光涂料制法[P]. 中国专利: ZL92 106 247
- [36] 日本内外陶瓷公司. 日本公开专利[P]. 特开 JP10-111 371 (1998)
- [37] 肖志国, 李栋才. 釉用发光颜料[P]. 中国专利申请号: 99 105 056
- [38] 肖志国, 罗昔贤, 夏威, 等. 长余辉发光材料在陶瓷行业的应用研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19 (6): 561~565
- [39] 肖志国, 罗昔贤, 夏威. 发光釉料[P]. 中国专利申请号: 99 123 083

- [40] 华南工学院等编. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- [41] Ymazaki Masaaki. Oxide phosphorescent glass capable of exhibiting a long lasting afterglow and photo stimulated luminescence[P]. USP6 123 872

Development of the Long Afterglow Phosphors and Its Production

Xiao Zhiguo¹, Tang Mingdao²

(1. Dalian Luminglight Co. Ltd., Dalian, Liaoning 116025, China; 2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, CAS, Changchun 130022, China)

[Abstract] The development of long afterglow phosphors is discussed in this paper. Property and application of the phosphors are introduced in detail. It is sure that new long afterglow phosphors is excellent compared with traditional phosphors ZnS. Prospects of long afterglow phosphors is studied in the same time.

[Key words] auto-photoluminescent pigment; afterglow photoluminescent materials; RE elements

中国工程院英文版院刊——*Engineering Sciences* 创刊号即将出版

[本刊讯] 中国工程院继中文版院刊——《中国工程科学》于1999年创刊之后,英文版院刊——*Engineering Sciences* 创刊号即将在近期出版发行。*Engineering Sciences* 为季刊,大16开,铜版纸印刷,96页,每册定价为60元。现将创刊号的目次介绍如下:

Contents

Celebrating the First Publication of the <i>Engineering Sciences</i>	Xu Kuangdi	Monitoring of the Yangtze Three Gorges Area	Hu Xing'e
Special Reports		Technical Innovations	
Decision-making and Practice on the Three Gorges Project	Lu Youmei 1	Key Technical Issues of TGP Permanent Shiplock	Fan Qixiang 57
Technical Breakthroughs in the Construction of TGP	Zhang Chaoran & Dai Huichao 8	Placement of Concrete on Dam by Towerbelt	Peng Gang 62
Development-oriented Resettlement for TGP	Qi Lin 15	Selection & Verification of the Structural Pattern of the Penstock & Spiral Case of the TGP Power Station	Dai Huichao & Peng Peng 66
Articles		Management	
A Study of the Crustal Stability in the Yangtze Three Gorges Area	Li Ping & Li Yuanjun 23	Financing & Capital-running of a Large Hydropower Project	Li Rongan 72
Sediment Management of TGP	Lin Bingnan & Zhou Jianjun 32	Management Mode and Concrete Construction of TGP	Cao Guangjing 80
A Preliminary Analysis of Geological & Seismologic Conditions for an Undersea Tunnel across the Taiwan Strait	Peng Funan & Ye Yincan 36	Design, Development and Implementation of the TGP Management System	Jin Heping 84
An Analysis of the Designed Performance & Structural Characteristics of the Turbine Generating Units of TGP	Huang Yuanfang 47	Phase 3 RCC Cofferdam Construction	Zhang Shuguang 91
Research on Reservoir-induced Earthquake		Macro-decision-making on Phase 1 Construction of TGP	Peng Qiyou 94