

# 中国稀土蓄光材料产业现状

倪海勇, 黄奇书, 傅汉青, 李许波, 丁建红

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘 要:**分析稀土蓄光发光材料应用市场及合成技术的现状, 并提出国内蓄光材料产业存在知识产权、测试标准以及低价竞争等问题以及发展趋势。

**关键词:**夜光粉; 发光; 稀土; 包膜

**中图分类号:** O614. 33; O482. 31

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-0277(2007)04-0099-04

自 20 世纪初长余辉发光现象被发现以来, 蓄光材料(又称夜光粉、发光粉、长余辉发光材料)研究取得了长足的进展。尤其是近几年来, 随着新蓄光发光材料的不断发现及性能提高, 现已广泛地应用到了涂料、玻璃、陶瓷、塑料以及标牌等领域。根据基质材料不同可分为硫化物体系  $ZnS: Cu$  以及碱土铝酸盐两个体系。硫化物体系  $ZnS: Cu$  长余辉发光材料加入  $Co, Er$  等激活剂后, 余辉时间由原来的 200min 延长至 500min 左右, 但其缺点是不耐紫外线, 在紫外线照射下会逐渐衰变, 体色发黑, 优点是体色鲜艳, 弱光下吸光速度快, 发光颜色多样, 可覆盖从蓝色到红色的发光区域, 但是化学性质不稳定, 发光强度低, 余辉时间短。而铝酸盐体系蓄光发光材料<sup>[1-3]</sup>在阳光或人工光源短时间照射后, 能发射 520nm 的绿色荧光, 其发光强度和余辉时间是传统硫化物发光材料的数倍以上, 其余辉长达 10h 以上, 具有无放射性, 且耐热性、抗氧化性和化学稳定性好等优点, 是目前国内企业生产的主要稀土型蓄光材料。

## 1 国内稀土蓄光发光材料应用市场

### 1.1 发光标牌、发光膜、发光地砖

随着美国“9. 11”、伦敦地铁爆炸等事件的影响, 目前西方发达国家要求强制性使用自发光安全标志系统。如德国法兰克福机场、德国电信中心大楼、美国 5000 架波音飞机、英国伦敦地铁、挪威船级社认

可的船只等。在国内, 三峡工程、上海地铁、东方明珠电视塔等也都使用了自发光安全标志系统。北京市将在 2008 年之前, 投入 37 亿元巨资采用稀土蓄光型自发光材料作为其安全疏散标志, 彻底整改地铁安全隐患。

当前, 安全疏散标志中主要有发光标牌、发光膜、发光地砖这三种方式, 发光标牌一般放在醒目的位置或离地面 30 公分处, 这是最常用的方式; 另一种采用发光膜作为指示标志, 其优点是可直接贴在地面或墙面上而不破坏原有的建筑, 使用方便, 可根据需要随意更改标志位置, 缺点是标志不耐磨, 后期维护成本高。因此在新建的公共场所中地面指示中已广泛采用发光地砖模式, 其优点是直接嵌入地面, 表面采用防水、耐磨的有机玻璃, 经久耐用。用户根据自身需求选择其中一种或两种。

目前, 我国稀土蓄光型发光材料产品具有生产成本低、应用性能良好等优点, 每年向欧美国家出口大量的稀土蓄光发光标志。然而随着用户对夜光粉逐步认识, 开始对发光标志提出了发光标志表面不能出现明显的黑点以及表面标志外观平整光滑等更高的要求。由于高温固相法合成的夜光粉出炉时为块料, 为了达到 200 目~300 目以下粒度, 需要破碎、球磨、过筛等工序, 在上述制粉工序中, 往往会带入黑点。其次, 采用燃气炉工艺生产夜光粉时, 由于合成过程中气体的不完全燃烧, 在产品中引入碳黑

收稿日期: 2007-01-23

基金项目: 广州市科技攻关项目(07A4404018)

作者简介: 倪海勇(1976-), 男, 浙江上虞人, 硕士, 工程师, 从事稀土发光材料研究。

颗粒,这些都是影响产品质量的重要因素。

另外,第一代的安全标志只强调了产品的发光亮度及余辉,为了达到产品的发光性能要求,在标牌的制作中选用了 160 目~200 目的粗粉,造成标牌表面粗糙,不光滑。为了使标牌外观光滑且发光亮度不能降低,这就需要夜光粉生产企业研发出发光亮度高、粒度细的产品,因此对夜光粉的粒度、亮度提出更高的要求。

### 1.2 发光塑料

目前全球约 75% 的玩具是在中国境内制造的,全国已有玩具生产企业近 8000 家。2002 年玩具出口额已达到 99.31 亿美元,2003 年广东玩具产业总产值达到 410 亿元,出口总额突破 42 亿美元,广东省已成为世界的发光塑料玩具加工中心,然而由于夜光粉在塑料应用中出现产品发黑、发光亮度下降、分散困难等问题,使得目前在发光塑料应用领域至今无法取代 ZnS 发光材料,每年需从德国、日本进口大量 ZnS 长余辉材料。广州有色金属研究院根据塑料加工过程,系统分析了产品发黑的原因,通过夜光粉表面包裹,解决了夜光粉与塑料之间粘合、分散等关键技术问题,降低加工过程中夜光粉与螺杆、料筒直接表面摩擦,解决夜光粉在塑料应用中发黑、亮度下降技术难题,利用上述技术成功制备出了高浓度、发光亮度高的 PP 发光塑料母粒,推动了稀土夜光粉在塑料中的应用技术发展。

### 1.3 发光涂料

发光涂料具有使用方便,可根据需要制作各种图形标志,已成为夜光粉增长最快的领域。发光涂料可以分为油性和水性两种涂料。由于油性涂料中含有大量有机溶剂,对室内环境有较大的污染,所以市场上逐步由油性向水性涂料过渡。然而目前国内水性涂料在抗耐磨、粘附力以及化学稳定性方面与国外厂家存在较大差距,国内在水性涂料开发方面进展比较缓慢。其次,作为发光亮度最高的黄绿光夜光粉,在水性涂料中会出现水解、结块、沉降等问题,从而导致涂料失效。国内厂家采用在夜光粉的表面上包裹一层有机或者无机材料膜,阻止该材料与水直接接触,防止水解反应,从而扩大了该产品的应用领域。

## 2 稀土夜光粉的合成技术发展

### 2.1 高温固相合成法<sup>[4~6]</sup>

高温固相法合成夜光粉是将达到纯度、粒度要

求的原料按一定比例称量,并加入适量的助熔剂充分混合研磨,然后在一定的温度、气氛、加热时间等条件下进行灼烧。

### 2.2 溶胶-凝胶(Sol-gel)法<sup>[7,8]</sup>

溶胶-凝胶(Sol-gel)法是应用前景非常广阔的合成方法,它主要优点在于在较低的温度下合成产品,且产品均匀性好、粒径小,是一种有效的软化学合成法。目前此法已成功合成了铈激活的铝酸铈蓄光材料。

### 2.3 水热合成法

该法是以液态水或气态水作为传递压力的介质,利用在高压下绝大多数的反应物均能部分溶于水而使反应在液相或气相中进行,该法也合成了铝酸铈铈。

### 2.4 燃烧法

该法是针对高温固相法制备中的材料粒径较大,经球磨后晶形遭受破坏,而使发光亮度大幅度下降的缺点而提出的。1990 年印度学者首次报道了用该法合成的长余辉发光材料。

除上述几种方法外,还有共沉淀法<sup>[9]</sup>、高分子网络凝胶法、微波辐射法等。在众多的合成方法中高温固相合成法在工业化生产中具有不可替代的地位。

### 2.5 合成设备工艺分类

根据合成设备分类目前国内主要有低氢还原、高氢还原、燃气炉三种工艺。比较上述窑炉工艺合成夜光粉性能发现,采用低氢还原合成的夜光粉具有初始发光亮度高、吸光快、粉体外观鲜艳等优点,然而低氢还原生产需要 5% H<sub>2</sub> 气氛,其余部分为 N<sub>2</sub>,所以生产时需要通过制氮机(50 万元)来获得 N<sub>2</sub>,因此设备一次性投资较高。其次,低氢还原需要硅钼棒作为加热元件,硅钼棒耐瞬间大电流性能差,加热元件容易断,特别是近年来有色金属大幅涨价,硅钼棒从 120 元/根涨到 450 元/根,生产维护成本较高。因此,采用该工艺生产的夜光粉成本较高,在国内市场的竞争力不强。

燃气窑工艺的优点是成本低、升温快,一次进料 300kg~500kg,两天出炉,可根据销售订单随时开炉,操作方便,缺点是炉内温度分布不均匀,炉壁、炉膛产品发光亮度差异大。此外,因气体不完全燃烧,产品中容易引入黑点。因此不适合在高档标牌、发光膜产品中应用,目前采用该工艺主要集中在山东一些厂家。

目前, NH<sub>3</sub> 分解裂解 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 保护气氛的连续式

隧道窑合成稀土夜光粉工艺,具有控温精确、炉内温度分布均匀、不污染产品、产品一致性好等优点,生产成本介于低氢还原与燃气炉之间。因此,该工艺已成为国内夜光粉的主要合成技术。

### 3 国内稀土蓄光材料产业存在的问题

#### 3.1 知识产权

1991年,国内最早铝酸盐蓄光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{M}$  的公开报道见于复旦大学宋庆梅的铝酸锶铕磷光体的合成及发光特性一文<sup>[10,11]</sup>,该文详细报道了铝酸锶铕的发光特性以及发光机理。次年,日本根本化学在全世界范围内申请了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  长余辉材料的发明专利,此后,有关铝酸盐蓄光发光材料的研究逐步在国内外掀起了研究热潮。1998年,国内大连路明申请了硅酸盐蓄光材料方面的发明专利。然而,由于日本根本化学在全世界范围内申请铝酸盐蓄光材料的专利,这给我国稀土蓄光产品出口到欧美带来了知识产权的问题。

#### 3.2 没有统一的国家粉体测试标准

稀土夜光粉真正是在2000年以后才在市场上大规模应用,因此至今还没有统一的国家测试标准,国内生产企业参照德国D67510测试标准,制定了自己的企业标准,但是不同厂家中测试的发光亮度及余辉相差较大。因为夜光粉在不同光源以及照度下,发光亮度有很大的差别。例如,在户外门牌中,由于标牌白天吸收日光,光照强度10000lx,晚上释放可见光,特别强调余辉性能,要求在标牌10小时发光亮度大于10mcd/m<sup>2</sup>。然而,室内光源为荧光灯,光照强度一般只有100mcd/m<sup>2</sup>~300mcd/m<sup>2</sup>,因此,在实际选购安全标志时,客户必须根据自己的使用条件,选购合适的发光标牌,切勿只看厂家提供的发光亮度数据以及价格。

#### 3.3 产品低价竞争,与国外同类产品存在较大差距

目前国内生产稀土夜光粉的企业大约有100多家,除了几个大生产企业外,其生产能力以及产品的质量都存在较大的差别。一些生产企业依靠低价营销策略,在市场上抛售低价夜光粉,造成整个国内销售市场混乱局面,市场上最低夜光粉价格65元/kg。由于夜光粉生产用的氧化铝以及氧化镉涨价,夜光粉生产用的原材料成本已经接近50元/kg,加上人工费用以及其他费用,实际的生产成本已接近65元/kg。另外,一些企业通过在夜光粉产品中掺入滑石粉、碳酸钙,来达到降低成本的目的。此外,由于

夜光粉销售中经常是现金交易,一些小企业通过逃税来降低成本,这一点对国内大生产企业非常不利。

目前国内生产的夜光粉粒度集中在60μm~120μm,其发光亮度与根本化学产品性能相当。然而,当夜光粉粒度在30μm以下时,其发光性能与根本化学存在较大的差距,特别在5μm以下发光性能差别更大。在实际应用中,粗粒度夜光粉会存在很多问题,例如在发光涂料中,粒度越大,粉体越容易沉降,在标牌制作中产品表面有颗粒感,产品的外观质量差。因此,为了提高企业利润空间,避免国内市场恶性价格竞争,需要积极开发高档次产品,提高产品的发光亮度以及应用性能。

#### 3.4 产品的发光颜色单一

铝酸盐夜光粉主要发光颜色有黄绿、蓝绿、紫色三种,目前市场最急需的是发光亮度高、余辉时间长的红色夜光粉<sup>[12]</sup>。然而目前发光亮度及余辉最好的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ ,其发光时间也只有5小时,而且价格高达800元/kg,生产时产生H<sub>2</sub>S气体,严重污染环境。这是目前国内外夜光粉企业需要克服的技术难题。

### 4 稀土夜光粉的发展趋势

1. 开发高亮度、余辉时间长、粒度细(5μm~30μm)的夜光粉。
2. 开发弱光激发的夜光粉,目前最新欧洲标准特别强调了在25lx激发条件下夜光粉的发光性能,要求在该照度下1小时发光亮度不低于5mcd/m<sup>2</sup>。
3. 开发高亮度、低成本的红色长余辉夜光粉。

### 5 结语

1. 未来几年内,稀土夜光粉在标志、发光塑料以及涂料中将有很大的发展空间,但对夜光粉的粒度、发光亮度以及应用性能将提出更高的要求。
2. 高温固相法以及高氢合成还原技术将成为夜光粉合成的主流合成技术。
3. 国内稀土夜光粉产业发展中还存在知识产权、低价竞争、产品质量相差大以及发光颜色单一等问题。
4. 积极开发新型稀土夜光产品。

#### 参考文献:

- [1] 陈永杰,孙彦彬,邱关明,等.超长余辉发光材料的研究[J].稀土,2002,23(4):50-55.

- [2] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$  [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143 (8): 2670-2678.
- [3] Katsumata T, Nabaie Tsasajima K, et al. Effects of composition on the long phosphorescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor crystals [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 243-249.
- [4] 陈一诚, 陈登铭, 詹益松. 杂质的添加对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  余辉发光特性的改善 [J]. *中国稀土学报*, 2001, 19(6): 502-506.
- [5] Palilla Fc, Luvine Ak, Tomkas MR. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  activated by divalent europium [J]. *J Electrochem Soc: Solid State Science*, 1998, 115(6): 642-645.
- [6] Jia W, Yuan H, Lu L, et al. Phosphorescent dynamics in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  single crystal fibers [J]. *J Lumin*, 1998, 76(1): 424-429.
- [7] Kingsley J, et al. Synthesis of gel-derived cellular alumina [J]. *J Mater Sci Lett*, 1990, 9(11): 1304-1306.
- [8] Chen I Cherng, Chen teng ming. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition of the phosphorescent properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors [J]. *J Mater Res*, 2001, 16: 644-649.
- [9] 袁曦明, 田熙科, 于江波, 等. 共沉淀法制备长余辉发光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的研究 [J]. *材料开发与应用*, 2004, 17(2): 26-29.
- [10] 宋庆梅, 陈暨耀, 吴中亚. 掺镁的铝酸锶铕荧光体的发光特性 [J]. *复旦大学学报(自然科学版)*, 1995, 34(1): 103-105.
- [11] 宋庆梅, 陈暨耀. 铝酸锶铕磷光体的合成及发光特性 [J]. *复旦大学学报*, 1991, 12(2): 144-150.
- [12] 雷炳富, 刘应亮, 唐功本. 硫氧化钷的特殊余辉性质 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(5): 782-785.

# 稀 土

(双月刊)

第 28 卷第 4 期(总第 171 期)2007 年 8 月

CHINESE RARE EARTHS

(Bimonthly)

Volume 28, Number 4, August 2007

编 辑 中国稀土学会《稀土》杂志编辑部  
 出 版 包头钢铁(集团)有限责任公司稀土研究院  
 包头钢铁(集团)有限责任公司技术中心  
 印 刷 包头钢铁(集团)有限责任公司印刷厂  
 发 行 包头市邮电局  
 地 址 内蒙古包头稀土开发区黄河大街 36 号  
 邮政编码 014030  
 电 话 (0472)5179380  
 传 真 (0472)5179380  
 电子信箱 xtbjb@brire.com  
 网 址 XTZZ.chinajournal.net.cn  
 出版日期 2007 年 8 月

Edited by Editorial Office of the Chinese Rare Earths  
 Published by the Research Institute of Rare Earths and Center of  
 Technology under Baotou Iron and Steel (Group) Co. Ltd.  
 Printed by Printer of Baotou Iron and Steel (Group) Co. Ltd.  
 Distributed by Baotou Post Office  
 Address: No. 36, Huanghe Street, RE Development Zone, Baotou,  
 Inner Mongolia, China  
 Postcode: 014030  
 Tel: (0472)5179380  
 Fax: (0472)5179380  
 E-mail: xtbjb@brire.com  
 Published Date: August 2007

ISSN1004-0277  
 CN15-1099/TF

广告经营许可证号: 1502034000042 邮发代号: 16-37 每册定价 10.00 元