**[[1]](#footnote-1) SrAl2O4:Eu,Dy长余辉发光材料的研究与应用**

**许萱 , 赵禹陈 ,张海桥 , 甘健 ， 吴燕\***

（南京林业大学家居与工业设计学院，南京 210037）

**摘 要**：SrAl2O4:Eu,Dy长余辉材料是稀土激活的碱土铝酸盐发光材料，具有优异的发光性能和化学稳定性，作为一种新型的节能功能材料具有良好的发展前景。本文对近几年相关国内外文献进行收集归纳，介绍了SrAl2O4:Eu,Dy长余辉发光材料的发光机理、制备方法和应用领域，阐述了其现存问题，并对改进方向及发展趋势展开探讨。

**关键词**：SrAl2O4:Eu,Dy；长余辉；发光机理；发展趋势

**Research and Application on SrAl2O4:Eu,Dy Long Afterglow Phosphors**

XU Xuan, Zhao Yu- chen , ZHANG Hai- qiao, GAN Jian , WU Yan\*

（College of Furnishings and Industrial Design, Nanjing 210037, China）

**Abstract:** SrAl2O4:Eu,Dy long afterglow phosphors is an alkaline earths aluminates long afterglow phosphors material activated by rare earth, which has excellent luminescent properties and chemical stability. And it has great development prospects as a new energy functional material. Here, the relevant studies in recent years were collected and summarized. The luminescence mechanism, preparation methods and application field of SrAl2O4:Eu,Dy long afterglow phosphors are introduced. The existing problems are stated, and the improvement directions and development trends are also discussed.

**Keywords:** SrAl2O4:Eu,Dy; long afterglow phosphors; luminescence mechanism; development tendency

SrAl2O4:Eu,Dy 长余辉材料，也称为夜光材料、蓄光型发光材料，是由铕(Europium)和镝(Dysprosium)稀土元素共激活的碱土金属铝酸盐型发光材料。它可在紫外线（UV）、可见光（VIS）、X射线（X-ray）或近红外光（NIR）等外界光的作用下被激发，吸收其辐射能量并存储，光激发停止后，以可见光的形式将存储能量慢慢释放出来，产生余辉现象，是一类重要的光致发光材料，也是新型、稳定、高效的节能功能材料[1]。

SrAl2O4:Eu,Dy 长余辉材料在现有发光材料中占据主流地位。它具备亮度高、余辉时间长、激发谱范围宽、无放射性、化学稳定性好、可循环使用等优秀性能，在安全、生物、装饰及军事等传统与高科技领域有着广泛的应用前景[2-3]，是科学届热门研究对象。本文概述了SrAl2O4:Eu,Dy 长余辉材料的研究现状，并简要论述了其应用领域及广阔的市场前景。

1. **发光机理及制备方法**

关于长余辉材料的发光机理，目前普遍认同的观点是其在合成过程中，所形成晶体的晶格产生了结构缺陷和杂质缺陷，使晶体内部规则的排列被局部破坏，即出现了缺陷能级。 当外界光照射时，晶格温度升高开始活跃，缺陷吸收了处于激发态的电子，被吸收的电子可在室温下逃逸，即在各级能级间跃迁，从而产生了长余辉发光。当电子和吸收能量越多时，电子就更易克服缺陷能级与激发态能级间的能级间隔，使余辉的时间更持久[4]。但由于材料中陷阱的复杂性和缺乏有效的测试手段，该研究目前未有新进展。

稀土激活的 SrAl2O4:Eu,Dy 长余辉材料存在很多制备方法。其中，应用最多、较为成熟的是高温固相反应法，也称“干法”。其制备工艺简单可控，成本低，产品纯度高，发光性能好，对环境无污染。具体操作方法是按实验设计将满足纯度要求的发光原料准确配比， 加入适量助溶剂和激活剂进行充分研磨，原料混合均匀后在适当条件下高温灼烧，最后经冷却、粉碎、过筛等工序即可得到目标产物。然而，该方法存在不足。首先，在其烧制过程中所需的温度过高，对设备要求较高且会造成资源浪费；其次，成品粒径较大需研磨，而二次研磨会使粉体表面产生复杂缺陷结构和微观内应力集中，对其发光性能及应用产生负面影响。

对此，研究者们探索出了多种制备方法，以期达到更好的效果。现常用的主要有：溶胶-凝胶法、燃烧法、水热法、共沉淀法、微波法及喷雾热解法[5-6]。各类制备方法都存在各自的优缺点，见表1。

表1 制备方法及优缺点

**Table 1 The preparation methods and the advantages and disadvantages**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 制备方法 | 优点 | 缺点 |
| 溶胶-凝胶法 | 反应温度低、产物纯度高、均匀性好、可得细小颗粒 | 原料成本高、生产周期长、工序繁琐且产物在干燥时易收缩塌陷 |
| 燃烧法 | 工艺简便、过程中所需能量由自身的氧化还原反应提供、损耗小、时间快、产物纯度高且颗粒细 | 反应过程剧烈难以控制、有污染废气、难以工业化大规模生产 |
| 水热法 | 制备步骤少、条件温和、能耗低、对原材料要求较低、成品结构形态易于控制、体系稳定 | 产物发光强度低、设备昂贵 |
| 共沉淀法 | 工艺简单、反应温度低、混合均匀、产物纯度及颗粒可控 | 原料选择度高、余辉性能较差、产物易产生团聚现象 |
| 微波法 | 高效节能、操作简便、产物粒径小且均匀分布、发光效率高 | 反应温度难控制、缺少满足工业生产的大型设备 |
| 喷雾热解法 | 产物径粒较窄、尺寸形态可控、反应设备较简单 | 能耗大、产物强度低、易形成中空形态、影响发光性能的因素较多 |

此外，还存在一些新型制备方法，如反胶束法、微乳液法、单晶生长法、静电纺丝法、气体吸收法、高分子网络凝胶法及悬浮区域合成法等[7]。然而，现阶段还未研究出既能保证材料成品具备优异的余辉性能，又适用于大规模工业化生产的方法。因此我们需要继续对SrAl2O4:Eu,Dy长余辉材料制备方法进行优化和探索，这仍是本研究领域的重要方向之一。

1. **应用领域**

2.1安全指示

SrAl2O4:Eu,Dy 余辉材料引入涂料后可直接涂覆在金属、木材、纺织品、砂浆结构面等[8-9]，有极好的可辨识性。潘泽华等[10]利用 CNC/SrAl2O4:Eu,Dy 对水性 PU 木器涂料进行改性，开发出可用于安全指示的功能型涂层。建筑材料行业还研发出发光水泥基涂料、发光混凝土路面砖等产品，能提高行人和车辆在隧道或夜间出行的安全性。

2.2 光催化与光电转换

经 SrAl2O4:Eu,Dy 改进的 TiO2 光催化剂，可扩宽光响应波段，提高界面电荷转移效率。李益组[11]将长余辉材料与改性的半导体光催化剂复合，制备出了无光照条件下可自行降解的光催化剂。JinFang Zhang等[12]将由长余辉材料组成的高效双功能结构层沉积在纳米 TiO2 和染料敏化太阳能电池透明层上，使功率转换效率提高。

2.3 传感器和探测器

长余辉材料作为一种性能优异的光致、热致及力致发光材料，在传感器和探测器方面不仅能提高使用的便捷性，还能进一步避免光源对检测结果的影响。付晓燕等[13]发现SrAl2O4:Eu,Dy/硅橡胶发光薄膜是很有应用前途的无损检测传感器，实现了超声探伤和应力发光探伤的结合。

2.4 生物医学

长余辉材料由于发射时间足够长，可在生物透明窗口（650 ~ 1350 nm）做荧光驱动光子生物标签，延迟门控而体内成像，避免了由高强度照明引起的信噪比降低，以及大量光子引起的分析物变质，也可做生物探针来监测并识别生物体内环境的变化[1]。

2.5 艺术装饰

由于发光性能，长余辉材料在艺术装饰领域具有广泛应用。建筑方面现已研发出发光透光和透水混凝土，可以丰富城市夜景。发光纤维制成的纺织品已成为时尚，将长余辉发光材料应用于海藻纤维，可使合成纤维外貌结构更均匀，发光强度更强。长余辉材料也被普遍用于塑料、玻璃与陶瓷制品等艺术装饰品领域，能给我们的日常生活中增添装饰美化的效果。

1. **存在的问题与改进方向**

3.1 发光机理尚不明确

目前， SrAl2O4:Eu,Dy 的发光机理模型都只是对其能量传输过程给予解释和推测，尚无系统精确、且对实验过程和数据结果做出有效解释的模型。崔美娜[14]通过热释光技术得出 Dy3+ 在发光过程中起能量传递的作用，陷阱 1.25 eV 中的电子发生到 1.24 eV 的跃迁弛豫时间很长，即为长余辉现象。这一定程度上有助于探明长余辉材料的发光机理，但细节处理仍有待研究和改善。

3.2 制备方法仍有缺陷

现阶段，将各类制备方法优化互补，是长余辉材料制备合成技术的研究重点。Serdar Gültekin等[15]首次采用火焰[喷雾热解](https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/spray-pyrolysis%22%20%5Co%20%22%E4%BB%8EScienceDirect%E7%9A%84AI%E7%94%9F%E6%88%90%E7%9A%84%E4%B8%BB%E9%A2%98%E9%A1%B5%E9%9D%A2%E4%BA%86%E8%A7%A3%E6%9C%89%E5%85%B3%E5%96%B7%E9%9B%BE%E7%83%AD%E8%A7%A3%E7%9A%84%E6%9B%B4%E5%A4%9A%E4%BF%A1%E6%81%AF)技术成功合成了 SrAl2O4:Eu,Dy 材料，且使其具有了[溶胶-凝胶](https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/sol-gels)法和其他技术难以制得的圆形和球形颗粒。

3.3 发光颜色较为单一

以SrAl2O4:Eu,Dy 为代表的稀土铝酸盐材料的余辉颜色主要表现为黄绿色，颜色较为单一，使其应用面较窄 [16]。李树锋[17]发现材料发射光谱的峰值随着硼酸的增加一直出现蓝移。然而由于现有技术的限制，制备出更多种颜色的长余辉材料有待进一步的研究。

3.4 力致发光强度不足

SrAl2O4:Eu,Dy 的余辉发光虽可持续 24 h 以上，但其在激发停止后力致发光强度会随材料余辉衰减而下降。随着长余辉材料的应用逐渐转向储能显示、光电转换、辐射探测等高科技领域，力致发光强度的改进也成为了研究攻克的重点。

3.5易水解

在环境保护法规的日益完善的现下, 发光涂料已由溶剂型向水溶性方向转变。然而，SrAl2O4:Eu,Dy 在水性体系或潮湿环境中极易发生水解。TonggangQi 等[18]利用非均相沉淀法在 SrAl2O4:Eu,Dy [荧光粉](https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/phosphor)表面包覆 SiO2 层，发现理论涂布量为 5% 或更高有利于水解稳定性。不得不说，提高长余辉材料的耐水性与化学稳定性在后续研究中十分必要[19]。

1. **总结与展望**

我国作为世界上稀土资源最丰富的国家，为稀土元素激活的 SrAl2O4:Eu,Dy 长余辉材料提供了极好的资源支撑。现阶段，长余辉材料的市场需求潜力巨大，应用领域呈现不断拓展的趋势。而对于其发光机理、制备方法、材料性能方面仍存在较大的改进空间，是当下国内荧光材料热门的研究课题。相信在我国科研人员孜孜不倦的探索精神和严谨积极的实验态度下，SrAl2O4:Eu,Dy 的技术支持能够快速发展，使其更好地为人们的生产生活而服务。

参考文献：

[1] 刘金今,赖伟东,李雪,等. 长余辉荧光粉的研究进展及应用[J]. 物理通报,2019(04):106-107.

[2] 闫小星,钱星雨,张岱远,等.硅烷偶联剂改性水性UV木器面漆性能研究[J].林业工程学报,2018,3(02):149-152.

[3] 黄子轩,王晶,潘泽华,等. 蓄光型发光材料(SrAl2O4 : Eu，Dy)的表面处理与光致发光性能分析[J].

 家具,2019,40(03):61-65.

[4] 徐艺嘉. 浅谈蓄光型发光材料[J]. 四川水泥,2017(01):258.

[5] 吕艳玲. 长余辉发光材料研究进展[J]. 广州化工,2017,45(18):6-7.

[6] [G.J.Hernández-Alvarado，](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218309544#!)Sagrario M.Montemayor，I.Moggio，et al. Synthesis at room atmosphere

 conditions of phosphorescent emitter  SrAl2O4 : Eu，Dy [J]. [Ceramics International](https://www.sciencedirect.com/science/journal/02728842),2018,44(11):

 12789-12796.

[7] 方芳,徐伟,吴智慧,等.纳米SiO2添加量对水性木器涂料漆膜质量的影响[J].家具,2017,38(02):26-30.

[8] 高迪,徐伟,吴智慧,等.欧式古典家具胡桃色漆面涂饰工艺[J].家具,2017,38(01):11-16.

[9] 赵清,钱星雨,闫小星,等.活性艳红染料对水曲柳染色优化研究[J].家具,2017,38(04):12-16.

[10] 潘泽华,吴燕,唐沁雯,等. 纳米晶体与蓄光型发光材料复合改性水性聚氨酯木器涂层的物理力学性

 能研究[J]. 家具,2018,39(03):11-15.

[11] 李益祖. 长余辉材料与半导体纳米晶复合蓄光材料的制备及其协同光催化性能的研究[D].南昌航空

 大学,2018.

[12] Zhang J，Lin J，Wu J，et al. Preparation of long persistent phosphor SrAl2O4:Eu2+,Dy3+ and its application

 in dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics,2016,27(02):1350-

 1356.

[13] 付晓燕,房立钧,郑升辉,等. 超声引起的SrAl2O4 : Eu，Dy薄膜的应力发光[J]. 发光学

 报,2016,37(09):1066-1070.

[14] 崔美娜. 铕镝掺杂铝酸锶长余辉材料发光过程的研究[D].中国地质大学(北京),2018.

[15] Serdar Gültekin，Serdar Yıldırım，Ozan Yılmaz. Structural and optical properties of SrAl2O4 : Eu2+，Dy3+

 phosphors synthesized by flame spray pyrolysis technique[J]. Journal of Luminescence，2019, 206 : 59

 －69.

[16] 闫小星,潘萍.不同颜色色浆对氟树脂/铝低红外发射率涂层的影响[J].涂料工业,2018,48(12):64-68+73.

[17] 李树锋. 硼酸对SrAl2O4: Eu, Dy长余辉照明材料发光性能的影响[J]. 中国照明电器,2017(02):5-8.

[18] TonggangQi，HaofuXia， ZhanhuiZhang，et al. Improved water resistance of SrAl2O4: Eu2+, Dy3+ phosphor directly achieved in a water-containing medium[J]. Solid State Sciences，2017，65: 88－94.

[19] 薛蓓,房伶晏,梁辰,等.磁性木质素制备及其对染料的吸附性能[J].林业工程学报,2019,4(04):85-92.

1. 基金项目： 南京林业大学2019年大学生创新创业训练计划项目（2019NFUSPITP0864）资助，浙江省湖州市“南太湖精英计划”项目（[2018]2号）。

第一作者：许萱（1998—），女，本科生。研究方向：水性木器涂料的改性研究。Email:1006540247@qq.com。

通信作者：吴燕（1979—），女，副教授，硕士生导师。研究方向：功能型家居材料的研究。Email：wuyan@njfu.edu.cn。 [↑](#footnote-ref-1)