

# $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蓝色长余辉发光材料的合成及余辉性能调控

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.04.006

刘 晓<sup>1</sup> 张 锋<sup>1</sup>  
吴奕潼<sup>1</sup> 吴 雨<sup>1</sup>  
李 岚<sup>1</sup> 刘志洋<sup>1</sup>  
汤建新<sup>1</sup> 杨 纯<sup>1,2</sup>

1. 湖南工业大学  
生命科学与化学学院  
湖南 株洲 412007  
2. 湖南东豪陶瓷先进材料  
有限公司  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 为了调控长余辉发光材料的余辉寿命, 利用  $\text{Ca}^{2+}$  对长余辉材料基质中的  $\text{Mg}^{2+}$  进行不同程度取代, 即通过高温固相法制备了一系列  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 长余辉发光材料。通过高温固相法制备的样品相较于溶胶-凝胶法所得样品具有更好的晶体结构, 发光性能也更好。X射线衍射结果表明, 随着原料中  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加, 合成样品的衍射峰逐渐往高角度移动, 表明该基质内  $\text{Ca}^{2+}$  已经取代  $\text{Mg}^{2+}$  的晶格位置, 使晶格发生变化, 晶体场发生改变。样品发射峰位于 487~492 nm, 为蓝色发光材料。通过观察余辉衰减图和初始余辉亮度值可知, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加, 样品的余辉衰减寿命和发光强度逐渐减小。以上性质有望使该材料在需要短寿命余辉产品领域有新的应用前景。

**关键词:**  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ; 发光材料; 高温固相法; 余辉短寿命调控

中图分类号: TQ174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)04-0039-06

引文格式: 刘 晓, 张 锋, 吴奕潼, 等.  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  蓝色长余辉发光材料的合成及余辉性能调控 [J]. 包装学报, 2020, 12(4): 39-44.

## 0 引言

长余辉发光材料是一种可以吸收太阳光或人工光能, 并在停止激发后仍能继续发出可见光的物质。其应用广泛, 如弱光照明、包装印刷、应急指示、建筑装饰和工艺美术等<sup>[1-5]</sup> 传统工业领域, 信息存储<sup>[6]</sup>、辐射探测、生物传感<sup>[7]</sup>、指纹成像<sup>[8]</sup>、能源和环境<sup>[9-10]</sup>、光伏电池、激光书写和显示<sup>[11]</sup> 等高科技领域。在等

离子显示、阴极射线显示等领域中, 长余辉的重影效果使其与人眼对视频图像的敏感度不吻合, 因此需要余辉时间较短的长余辉材料<sup>[12]</sup>。但目前大部分研究都集中于开发余辉时间长、亮度高的长余辉材料, 而对长余辉材料的短寿命调控研究还较少。

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  是一种已经商业化的蓝色硅酸盐基长余辉发光材料, 余辉时间大于 2 000 min<sup>[13]</sup>。因此本课题组利用同主族的碱金属离子

收稿日期: 2020-04-19

基金项目: 中国包装联合会“绿色包装与安全”专项研究基金资助项目(2017ZBLY14), 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5126), 湖南省大学生创新创业训练计划项目

作者简介: 刘 晓(1996-), 女, 湖南长沙人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米生物材料,  
E-mail: LL\_Liuxiao@163.com

作者简介: 杨 纯(1987-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事环境催化与陶瓷材料方面的教学与研究, E-mail: yangchunyc@hut.edu.cn

$\text{Ca}^{2+}$  对基质中的  $\text{Mg}^{2+}$  进行不同程度取代的策略, 在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的基础上, 采用不同方法如溶胶-凝胶法和高温固相法制备一系列新型硅酸盐基长余辉发光材料  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ), 并测试其发光性能, 对样品的物相结构、荧光光谱、余辉衰减特性进行分析, 以期调控发光材料的余辉时间、余辉强度提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及主要仪器

#### 1.1.1 试剂

浓硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 购于株洲石英化玻有限公司; 硅酸四乙酯 ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )、氧化镁 ( $\text{MgO}$ )、碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 均购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、氧化镝 ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) 均购于山东登诺新材料科技有限公司; 无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 购于湖南汇虹试剂有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器

荧光分光光度计 (photoluminescence, PL), F-4700 型, 日本株式会社日立制作所; X 射线粉末衍射仪 (X-ray powder diffractometer, XRD), 荷兰帕纳科公司; 氙灯平行光源, CEL-HXF300 型, 北京中教金源科技有限公司; 屏幕亮度计, ST-86LA 型, 北京师范大学光电仪器厂; 全智能高温电窑, SLX-GW-08 型, 江西水流星陶瓷文化传播有限公司; 球磨机, 1.5-II 型, 宜兴市丁蜀镇浩强机械厂。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 用溶胶-凝胶法制备 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

先称量  $\text{SrCO}_3$  (2.952 6 g)、 $\text{MgO}$  (0.080 6 g)、 $\text{CaCO}_3$  (0.803 3 g)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0.035 2 g)、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (0.037 6 g), 将称量好的原料用浓度为 6 mol/L 的硝酸溶液充分溶解, 再加入正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 与无水乙醇的混合溶液中, 搅拌 2 h, 将混合溶液在水浴锅中以 75  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴加热, 直到样品由液体变成凝胶, 将湿凝胶放在烘箱中老化 24 h, 得到干凝胶。

然后, 将干凝胶在玛瑙研钵中充分研磨得到粉状样品, 装入 10 mL 刚玉坩埚中, 再将其装入 150 mL、盛有足量碳粉的坩埚中, 加盖放入马弗炉

中在 1 000~1 280  $^{\circ}\text{C}$  温度下烧制, 即得到目标产物  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 。

#### 1.2.2 用高温固相法制备 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

先根据目标产物的化学式  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $x$  为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 称量每组原材料, 再分别将每组原材料和助熔剂 (0.3 g 硼酸) 加入玛瑙研钵中充分研磨后, 置于刚玉坩埚中, 放入高温马弗炉于还原气氛下煅烧, 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率上升至 1200  $^{\circ}\text{C}$  并保温 1 h。烧制完成后待冷却至室温取出产物, 放入球磨机内研磨 5 min, 烘干后得到 6 组目标产物。6 组目标产物分别记为 S1 ( $x=0$ )、S2 ( $x=0.2$ )、S3 ( $x=0.4$ )、S4 ( $x=0.6$ )、S5 ( $x=0.8$ ) 和 S6 ( $x=1.0$ )。

### 1.3 余辉衰减特性分析

先用 300 W 的氙灯平行光源照射样品 5 min, 停止照射, 用屏幕亮度计在暗箱中监测发射峰随时间的变化, 得到余辉衰减曲线, 同时用相机拍摄材料的发光衰减照片。测试时探头放入装有测试样品的坩埚中, 贴近样品, 测试背景值为 0。发光衰减照片分别为停止光激发后 1, 5, 10, 30, 60 s 时所拍摄。

## 2 结果与讨论

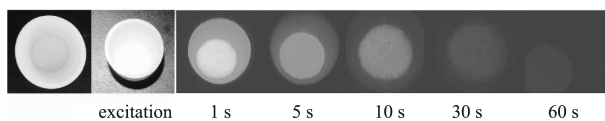
### 2.1 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发光性能分析

#### 2.1.1 不同制备方法对 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的影响

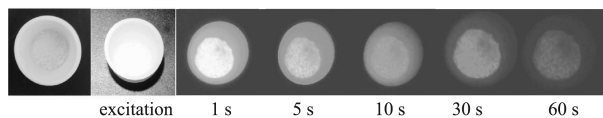
Mg 与 Ca 同属于第 II 主族元素,  $\text{Mg}^{2+}$  的离子半径 (0.072 nm) 与  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 (0.099 nm) 也较为接近。在原有  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的基础上, 分别用溶胶-凝胶法和高温固相法在 1100  $^{\circ}\text{C}$  下将  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Mg}^{2+}$  进行  $x=0.8$  的取代, 即得目标产物  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 。分别由溶胶-凝胶法和高温固相法得到的  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减特性测量结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 相同温度下, 由高温固相法制得的  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  无论从初始亮度还是余辉持续时间都优于由溶胶-凝胶法制得的材料; 从余辉衰减曲线 (见图 1c) 可以看出, 由高温固相法制得的  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的发光峰值为 2.9  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 其远高于由溶胶-凝胶法制得的 (1.0  $\text{cd}/\text{m}^2$ )。其原因是, 溶胶-凝胶法涉及到 pH 值的调控, 对成胶影响较大, 采用该法制备的基质材料中往往会有羟基残留, 羟基的高能振动会产生非辐射跃

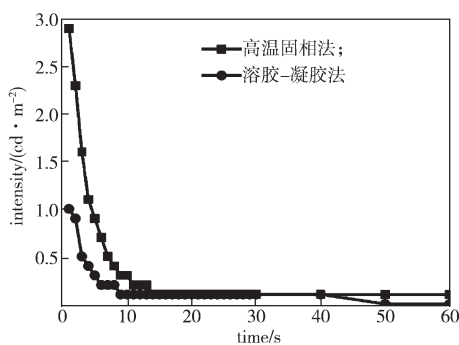
迁,从而使稀土离子的发光性能降低;而采用高温固相法制备的基质材料具有良好的晶体结构,其发光性能更好。因此,本课题组后续采用高温固相法制备 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 长余辉发光材料,并探究煅烧温度对其发光性能的影响。



a) 发光衰减图(溶胶-凝胶法)



b) 发光衰减图(高温固相法)



c) 余辉衰减曲线

图1 不同方法制备的 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的发光衰减图和余辉衰减曲线

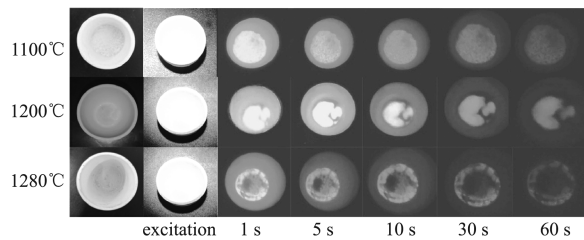
Fig. 1 Luminescence decay photos and afterglow attenuation curves of Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> by different synthesis methods

### 2.1.2 煅烧温度对 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 发光特性的影响

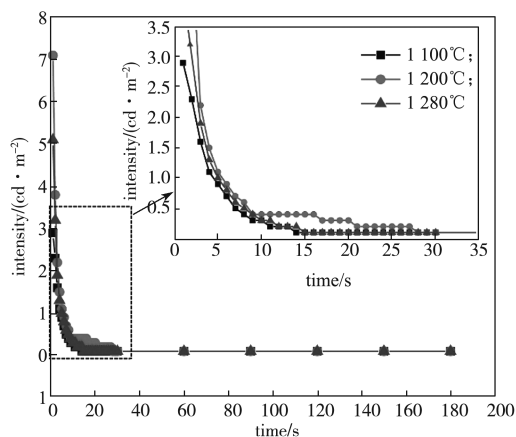
用高温固相法分别在 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 280 °C 下,保持其他实验条件不变,以 5 °C/min 的升温速度烧至额定温度,保温 1 h,制得不同的 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 材料。对所制得的材料进行表征和测量,结果如图 2 所示。实验时,样品的质量为 0.3 g,辐射距离为 25 cm,将样品平铺在 5 mL 刚玉坩埚上,发光衰减照片分别为停止光激发后 1, 5, 10, 30, 60 s 时所拍摄。

由图 2 可知,用 300 W 的氙灯平行光源照射 5 min 后,在 900, 1 000 °C 条件下烧制的样品并无发光现象,在 1 100, 1 280 °C 条件下制得的样品发光较弱,在 1 200 °C 条件下制得的样品无论是初始亮度还是余辉时间均达到最优。发光强度随着煅烧温度

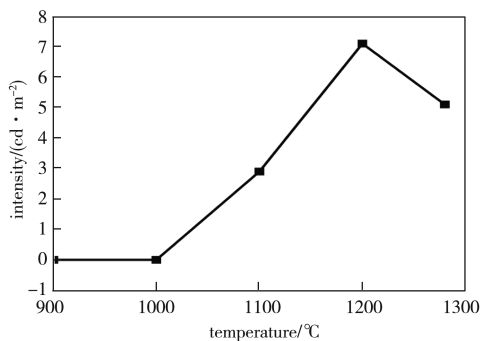
的升高而增加,直到 1 200 °C 达到峰值,后发光强度逐渐减弱。



a) 发光衰减图



b) 余辉衰减图



c) 发光峰值图

图2 不同煅烧温度下制备的 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的发光性能图

Fig. 2 Luminescence performance diagram of Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> prepared at different calcination temperatures

综上所述,高温固相法是制备 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 发光材料更佳的方法,适宜的煅烧温度为 1 200 °C。

### 2.2 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的物相结构表征和余辉特性分析

#### 2.2.1 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的物相结构表征

本课题组采用高温固相法在煅烧温度为 1 200 °C 下,制备了 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 发光材料。6

组样品 S1~S6 的 XRD 图谱如图 3 所示。

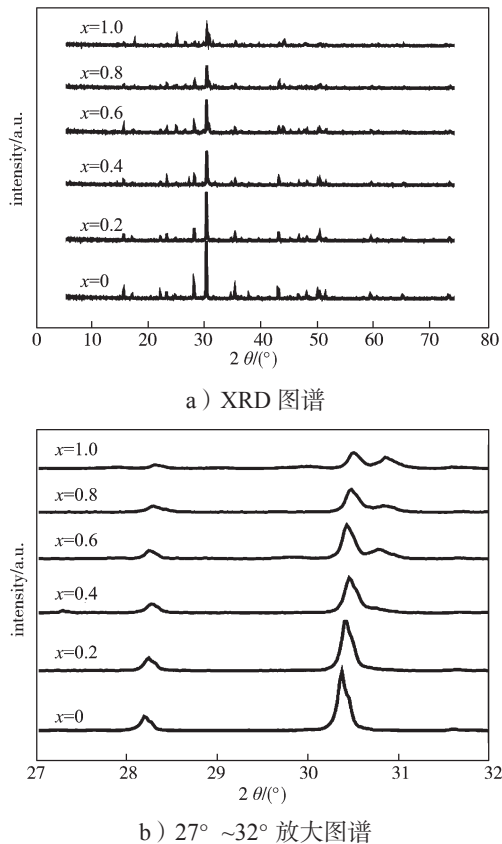


图3  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的 XRD 分析图谱  
Fig. 3 The XRD patterns of  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

由图 3a 可知, 6 组样品的 X 射线衍射呈相似的衍射峰。将 XRD 数据导入 MDI Jade 软件进行分析, 发现该衍射峰为  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  纯相<sup>[10]</sup>。从 6 组样品的 27° ~32° XRD 放大图 3b 可以看出, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Mg}^{2+}$  取代量的增加, 样品的晶体场强度逐渐降低, 衍射峰逐渐往高角度移动。这是因为随着  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加, 在  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基质内  $\text{Ca}^{2+}$  逐渐占据了  $\text{Mg}^{2+}$  的晶格位, 这引起基质晶胞收缩而使 X 射线衍射峰发生偏移, 强度下降。

### 2.2.2 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉特性分析

6 组  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减图和发光峰值图如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Mg}^{2+}$  取代量的增加, 发光材料的余辉初始强度逐渐降低, 衰减速度逐渐变快, 同时余辉衰减寿命逐渐缩短。

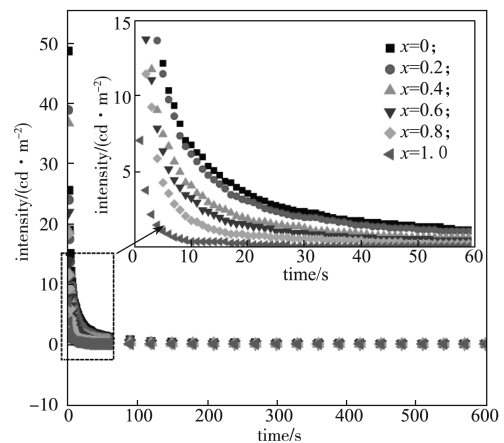
根据拟合公式待定参数的数量, 余辉衰减寿命拟合公式可分为单指数函数、双指数函数和三指数函数。在最小二乘法下, 拟合  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余

辉寿命曲线。双指数函数<sup>[14]</sup>如下:

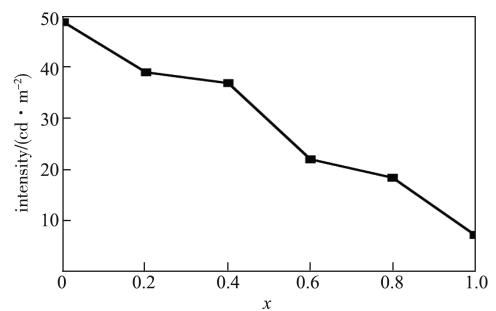
$$J = J_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + J_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

式中:  $J_1$  和  $J_2$  分别对应快衰减和慢衰减的发光初始强度;  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为快衰减常数和慢衰减常数, 余辉衰减寿命通常由慢衰减常数  $\tau_2$  决定。

对样品 S1 和 S6 进行拟合分析, 得到样品 S1 的衰减常数为  $\tau_1=1.20$  s、 $\tau_2=13.80$  s, 样品 S6 的衰减常数为  $\tau_1=1.13$  s、 $\tau_2=9.67$  s。比较两种样品的衰减常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$  可知, 样品 S6 的快衰减常数和慢衰减常数都比样品 S1 的小。这表明  $\text{Sr}_2\text{CaSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减速度比  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减速度快, 即材料的余辉寿命随  $\text{Ca}^{2+}$  的掺杂而逐渐缩短, 这为该材料的短寿命调控提供了新的方法, 该材料有望在某些需要短寿命余辉的场合得到应用。



a) 余辉衰减图



b) 发光峰值图

图4  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的余辉衰减图和发光峰值图

Fig. 4 The afterglow decay curves and luminescence peaks of  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

### 2.2.3 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的荧光光谱分析

在激发波长为 385 nm 的条件下, 本课题组测得



Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的发射光谱, 并对数据进行归一化处理, 得到荧光光谱图 (见图 5)。

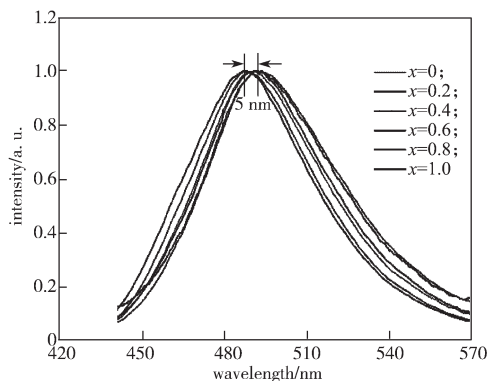


图 5 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的荧光光谱图

Fig. 5 The fluorescence spectra of Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>

由图 5 可知, 随着 Ca<sup>2+</sup> 对 Mg<sup>2+</sup> 取代量的增加, 6 组样品的荧光光谱发射峰波长从 487 nm 红移到 492 nm, 发生细微偏移 (5 nm), 但荧光颜色基本稳定在蓝色光波段。其原因是, Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 属于碱土焦硅酸盐结构 (A<sub>2</sub>DSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 的荧光材料, 有较宽的激发吸收带, 吸收带属于 Eu<sup>2+</sup> 4f-5d 跃迁吸收带, 激发波长为 220~450 nm, 发射光谱峰位于 450~480 nm, 发射峰属于 Eu<sup>2+</sup> 4f65d1~4f75d0 宽带跃迁发射, 改变 A 和 D 离子的浓度会导致发射峰蓝移或红移, 而 Mg<sup>2+</sup> 被 Ca<sup>2+</sup> 取代后, 发光中心依然是 Eu<sup>2+</sup>, 基质也是碱土焦硅酸盐结构, 所以蓝光发射的主体作用不受影响。

综合以上对 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的余辉特性分析可知, Ca<sup>2+</sup> 对 Mg<sup>2+</sup> 不同程度的取代改变了长余辉发光材料的初始发光强度和余辉衰减时间, 并没有改变以 Eu<sup>2+</sup> 为发光中心、Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为基质的长余辉发光材料的荧光光谱波长的变化。

### 3 结语

本课题组分别用溶胶-凝胶法和高温固相法合成了 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 长余辉发光材料, 并分析了其发光性能。实验结果表明: 1) 由高温固相法所制得的样品 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 无论从初始亮度还是余辉持续时间都优于由溶胶-凝胶法制得的, 并且采用高温固相法制取长余辉发光材料的工艺相对简单, 样品的发光性能较稳定。从分析不同煅烧温度下高温固相法制

得的材料的发光性能可知, 在 1 200 °C 的煅烧温度下, 样品无论是初始亮度还是余辉时间均达到最优。因此, 本课题组采用高温固相法, 设定煅烧温度为 1 200 °C, 在还原体系中将 Ca<sup>2+</sup> 对 Mg<sup>2+</sup> 进行取代, 合成一系列新型硅酸盐基长余辉发光材料 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>。2) 6 组 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的 XRD 物相结构分析结果表明, 随着 Ca<sup>2+</sup> 含量增加, 在 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基质内 Ca<sup>2+</sup> 逐渐占据了 Mg<sup>2+</sup> 的晶格位, 引起基质晶胞收缩而使 X 射线衍射峰发生偏移, 强度下降。余辉特性分析结果表明, 随着 Ca<sup>2+</sup> 对 Mg<sup>2+</sup> 取代量的增加, 余辉的初始强度逐渐降低, 衰减速度逐渐变快, 同时余辉衰减寿命逐渐减少。荧光光谱分析结果表明, Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的发射光颜色稳定在蓝色光波段。

因此, 通过调整 Ca<sup>2+</sup> 对 Mg<sup>2+</sup> 的取代量可改变 Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的结构, 调控材料的余辉发光性能。本方法有望使长余辉材料在需要短寿命余辉产品的荧光防伪标记、闪烁荧光屏等领域有新的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 王 兴. 长余辉发光涂料在隧道照明工程中的应用 [J]. 工程建设, 2016, 48(6): 60-62.  
WANG Xing. Application of Long Afterglow Luminescent Coating in Tunnel Lighting Engineering [J]. Journal of Engineering Research, 2016, 48(6): 60-62.
- [2] 周 亮, 云智勉, 叶孝兆. 长余辉发光包装纸简介 [J]. 纸和造纸, 2010, 29(6): 60-62.  
ZHOU Liang, YUN Zhimian, YE Xiaozhao. The Novel Packaging Material of Luminous Paper [J]. Journal of Paper and Paper Making, 2010, 29(6): 60-62.
- [3] 邢玉凯. 电子纸型消防安全标志技术 [J]. 科技创新导报, 2017, 14(19): 91-92.  
XING Yukai. Electronic Paper Fire Safety Sign Technology [J]. Journal of Science and Technology Innovation Herald, 2017, 14(19): 91-92.
- [4] 李 祁. 长余辉荧光材料合成及其应用于建筑装饰涂料的性能研究 [J]. 现代化工, 2017, 37(12): 79-82.  
LI Qi. Synthesis of Long Afterglow Fluorescent Material and Its Application in Architectural Decorative Coatings [J]. Journal of Modern Chemical Industry, 2017, 37(12): 79-82.
- [5] 王 飞, 周志勇, 曾 群, 等. Eu<sup>3+</sup> 掺杂 5Li<sub>2</sub>O-1Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5TiO<sub>2</sub> 发光陶瓷的制备及性能研究 [J]. 发光学

- 报, 2017, 38(3): 269–273.
- WANG Fei, ZHOU Zhiyong, ZENG Qun, et al. Preparation and Properties of Eu-Doped  $5\text{Li}_2\text{O}-1\text{Nb}_2\text{O}_5-5\text{TiO}_2$  Ceramics[J]. Journal of Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(3): 269–273.
- [6] 苏 艳. 有机聚合物长余辉发光材料制备及防伪技术研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2019.
- SU Yan. Polymer-Based Long Persistent Luminescence Materials: Design Synthesis and Anti-Counterfeiting Application[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2019.
- [7] SHI J P, SUN X, ZHENG S H, et al. A New Near-infrared Persistent Luminescence Nanoparticle as a Multifunctional Nanoplatfrom for Multimodal Imaging and Cancer Therapy[J]. Biomaterials, 2018, 152: 15–23.
- [8] WANG J, MA Q Q, LIU H Y, et al. Time-Gated Imaging of Latent Fingerprints and Specific Visualization of Protein Secretions via Molecular Recognition[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(23): 12764–12770.
- [9] LI Y, GECEVICIUS M, QIU J R. Long Persistent Phosphors: From Fundamentals to Applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2090–2136.
- [10] CUI J W, YANG X L, ZHANG Y J, et al. Round-the-Clock Photocatalytic Hydrogen Production with High Efficiency by a Long Afterglow Material[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(5): 1340–1344.
- [11] 梅屹峰, 唐远河, 梅小宁, 等. 基于长余辉材料的激光书写和显示[J]. 物理学报, 2016, 65(17): 269–275.
- MEI Yifeng, TANG Yuanhe, MEI Xiaoning, et al. Writing and Displaying by the Laser on a Long Lag Phosphor Material[J]. Journal of Acta Physica Sinica, 2016, 65(17): 1–7.
- [12] 谢平波. 纳米光电材料的合成及光学性质研究[D]. 广州: 中山大学, 2003.
- XIE Pingbo. Study on Synthesis and Optical Properties of Nano-Optoelectronic Materials[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2003.
- [13] XIE W, QUAN J, WU H Y, et al. Structure and Luminescence Properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  by  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  Co-Doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 514: 97–102.
- [14] HAN S D, SINGH K C, CHO T Y, et al. Preparation and Characterization of Long Persistence Strontium Aluminate Phosphor[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(3): 301–305.

(责任编辑: 邓 彬)

## Synthesis of $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Blue Long Afterglow Luminescent Materials and Its Afterglow Performance Regulation

LIU Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>1</sup>, WU Yitong<sup>1</sup>, WU Yu<sup>1</sup>, LI Lan<sup>1</sup>, LIU Zhiyang<sup>1</sup>, TANG Jianxin<sup>1</sup>, YANG Chun<sup>1,2</sup>

(1. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Hunan Donghao Ceramic Advanced Material Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** In order to regulate the afterglow life of long afterglow luminescent materials, a series of  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) long afterglow luminescent materials was prepared by the high temperature solid-phase method with the strategy of using  $\text{Ca}^{2+}$  to replace  $\text{Mg}^{2+}$  in the matrix of long afterglow materials. Compared with sol-gel method, the samples prepared by high temperature solid-phase method had better crystal structure and luminescence performance. X-ray diffraction results showed that the diffraction peaks of the synthesized samples shifted to high angle with the increasing of  $\text{Ca}^{2+}$  content, indicating that  $\text{Ca}^{2+}$  had replaced the lattice position of  $\text{Mg}^{2+}$  in the matrix and the change of the crystal field in the matrix was realized. The emission peaks of the samples were located at 487 nm to 492 nm, which suggested they were blue luminescent materials. The data of the afterglow decay curves and the initial afterglow brightness indicated that the afterglow decay life and luminous intensity of the samples gradually decreased with the increase of  $\text{Ca}^{2+}$  content. This property was expected to enable these materials to have a new application prospect in the field of short-life afterglow products.

**Keywords:**  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ; luminescent material; high temperature solid-phase method; afterglow short-life regulation