

激光与光电子学进展

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的 余辉机理及应用进展

马占峰, 刘硕, 裴浪*, 钟家松**

杭州电子科技大学材料与环境工程学院光电材料与器件研究中心, 浙江 杭州 310018

摘要 长余辉材料作为一种特殊的光致发光节能材料, 在显示、生物医学、能源及环境工程等领域有着广泛的应用。以 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 为代表的硅酸盐材料具有耐水性强、化学稳定性好、余辉时间长等优点, 是一类极具潜力的长余辉材料。但余辉发光强度不足、发射带窄以及余辉机理不明确等缺点限制了其进一步商业化应用。全面回顾了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的发展历程, 系统综述了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的余辉发光机理及其在安全标识、生物成像、光催化领域的应用, 并对亟需解决的问题及今后的发展方向进行了探讨。

关键词 材料; 长余辉; $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; 余辉机理

中图分类号 O614.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516004

Research Progress on Afterglow Mechanism and Application of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Long-Afterglow Phosphor

Ma Zhanfeng, Liu Shuo, Pei Lang*, Zhong Jiasong**

Center for Advanced Optoelectronic Materials, College of Materials and Environmental Engineering,
Hangzhou Dianzi University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract Long-afterglow phosphor is a unique photoluminescent energy-saving material having widespread applications in the areas of displays, biomedicine, energy, and environmental engineering. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, as representative silicate material, is one of the most promising long-afterglow phosphors owing to its excellent water resistance, good chemical stability, and long afterglow time. However, its further commercial application is limited by insufficient afterglow intensity, narrow emission bands, and unclear afterglow mechanism. In this review, we give a comprehensive introduction of the history of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long-afterglow phosphor. In addition, we summarize the recent advances of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ in terms of afterglow mechanism and diverse applications, including safety signs, bio-imaging, and photocatalysts. Finally, the urgent problems to be solved and potential future directions of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ are discussed.

Key words materials; long afterglow; $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; afterglow mechanism

OCIS codes 160.2540; 250.5230; 160.5690

1 引言

长余辉材料又名蓄光材料, 其特点在于能够

储存激发光能量, 即当受到光激发时, 其可在激发态下存储激发能, 当激发停止后, 在热扰动下能将能量以光的形式逐步释放, 是一类具有延迟发光

收稿日期: 2021-03-17; 修回日期: 2021-04-28; 录用日期: 2021-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(52072101, 22005079)、浙江省自然科学基金(LQ19E020002)

通信作者: *peilang@hdu.edu.cn; **jiasongzhong@hdu.edu.cn

效应的节能型光致发光材料^[1-5]。长余辉材料古已有之,例如东汉时期的郭况用“悬明珠与四垂,昼视之如星,夜望之如月”炫耀自己的尊贵,唐朝诗人用“葡萄美酒夜光杯”抒发自己的豪情。这些“夜明珠”和“夜光杯”的发光正是长余辉材料赋予的一种特殊现象^[6]。近年来,随着低碳经济的快速发展,世界各国关于开发和利用低碳、绿色储能材料的呼声越来越高^[7-8]。长余辉材料由于其节能、环保以及特殊的余辉性能,在光电器件、军事夜视、防伪编码、生物成像、能源及环境工程等前沿科学领域都具有重要的应用价值,得到了广泛关注^[9-14]。

回溯历史,最早记载的长余辉发光材料是1602年发现的重晶石,这种石头的发光可能是由于石头中含有铜离子掺杂的BaS长余辉材料^[1]。此后,长余辉材料经历了一个漫长的发展历程,如图1所示。如今长余辉材料的种类达数百种,按照基质的不同,长余辉发光材料大致可以分为硫化

物类、铝酸盐类、硅酸盐类、镓酸盐类及其他新型长余辉类^[15-17]。1996年,Matsuzawa等^[18]发现 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 经紫外光或日光激发后,能发射明亮持久的绿色长余辉,并且余辉时间可达10 h以上。这一发现迅速掀起了新型长余辉材料的研究热潮,从此各种稀土离子掺杂的碱土金属铝酸盐长余辉发光材料层出不穷。近年来,长余辉材料的开发与利用逐渐趋于成熟,稀土离子掺杂的碱土铝酸盐长余辉材料获得了商业界的青睐,其应用也从装饰、照明等逐步扩展到信息存储、生物成像等领域^[19]。随着社会经济的迅速发展和科学技术的全面进步,新兴的技术和应用对长余辉材料的蓬勃发展提出了更高的要求。铝酸盐长余辉发光材料的发光颜色集中在蓝光和绿光区,并且其耐水性差,在水中浸泡后余辉性能大幅度下降,这极大限制了其使用范围。因此,优异、低廉、高稳定性长余辉材料的开发是当前蓄光型发光材料的研究热点之一。

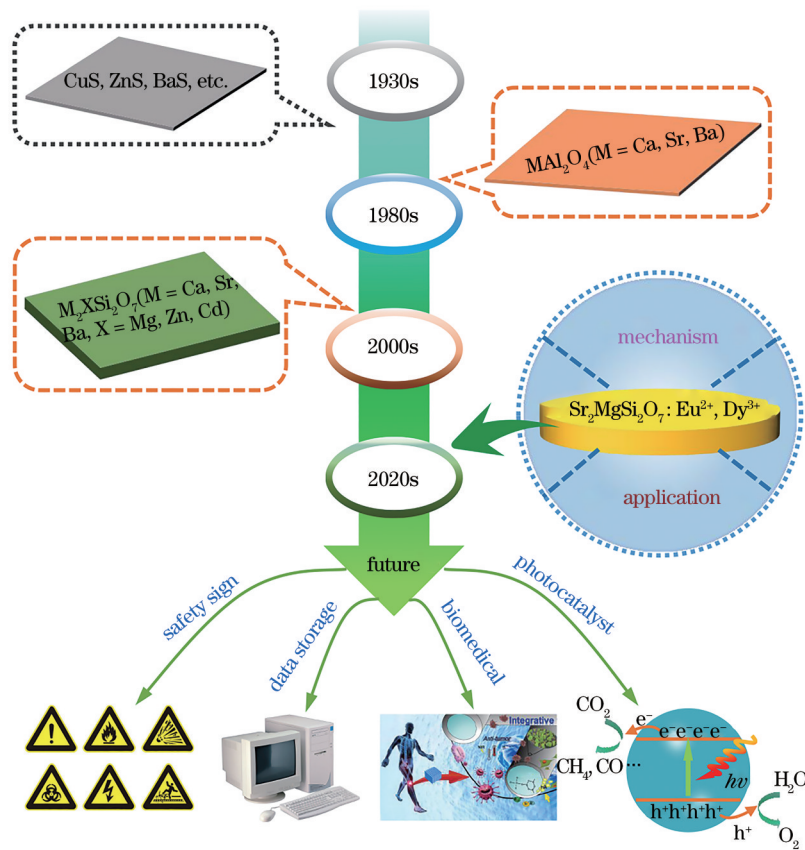


图1 无机长余辉材料发展历史

Fig. 1 Development history of inorganic long-afterglow materials

硅酸盐长余辉材料是20世纪末、21世纪初兴起的一类优质候选材料,尤其在最近10年里,以稀

土离子和过渡金属离子作为激活剂的硅酸盐长余辉材料正处于蓬勃发展时期^[20-21]。与其他材料(硫

化物、铝酸盐、硫氧化物、氮化物等)相比,硅酸盐无论是在酸性亦或是碱性环境下,均具有更优良的抗湿性和化学稳定性。与铝酸盐一样,硅酸盐类长余辉发光材料也有不同的基质结构,现有报道的硅酸盐类长余辉发光材料有几十种,其中 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉性能最为突出,其发射峰在 460 nm 左右。自 2001 年 Lin 等^[22]报道 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 余辉时间可以与铝酸盐媲美以来, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的研究受到科研人员的广泛关注,一直是国内外研究的重要课题^[23-27]。

在能源和现代信息产业需求的推动下,长余辉材料领域得到了快速发展,余辉效率不断提高。长余辉材料发光的独特性质主要取决于发光离子和有效陷阱。长余辉材料基本都有丰富的陷阱能态,而稀土元素具有独特的激发和发射特征,因此稀土离子掺杂的无机长余辉材料通常兼具发光中心和陷阱。稀土被科学界称为“工业黄金”和“工业维生素”,可以预见,长余辉材料的有效开发与利用对发展稀土科技和提高现有稀土资源的利用率具有重大意义。

2 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的结构特点

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 一般为镁黄长石结构,属于四方晶系,空间群为 $P-42_1m$ (No. 113, 晶胞分子数 $Z=2$, 晶胞参数 $a=0.79957 \text{ nm}$, $c=0.51521 \text{ nm}$), 其晶体结构如图 2 所示,该结构由垂直于原胞 c 轴的 $[\text{SrO}_8]$ 层和 $\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 层交替排列构成^[28-30]。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中存在 3 种阳离子格位(即 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Si^{4+})以及 3 种不同的 O^{2-} 格位,其中 Sr^{2+} 占据八配

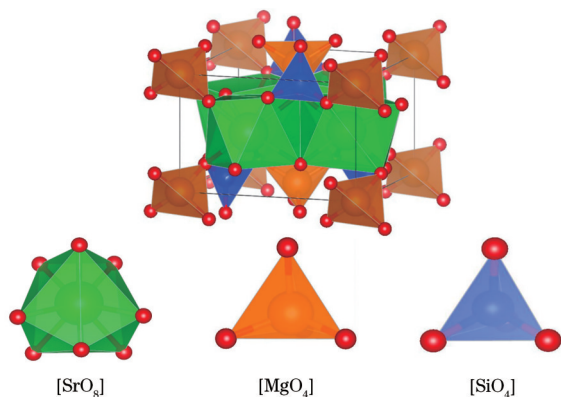


图 2 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

位的位置(C_s 对称),其周围有 8 个 O^{2-} , $\text{Sr}-\text{O}$ 键平均键长为 $2.662 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 周围均有 4 个 O^{2-} , 构成 MgO_4 (S_4 对称)和 SiO_4 (C_s 对称)四面体, $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键平均键长分别为 $1.942 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $1.617 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 结构中 $\text{Sr}^{2+}/\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{O}^{2-}$ 是以离子键形式结合的,因此,硅酸盐表现出较好的化学稳定性。黄长石结构的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 由于本身难以观察到余辉现象,因此以易变价稀土离子作为激活离子一直是该长余辉材料研究的重点。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 有着多种阳离子格位,可以被不同的稀土离子取代,因而其作为余辉材料基质得到了广泛研究。在 Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 共掺杂的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 长余辉发光材料中, Sr^{2+} 离子八配位环境的离子半径是 $1.26 \times 10^{-10} \text{ m}$, Mg^{2+} 离子四配位环境的离子半径是 $5.7 \times 10^{-11} \text{ m}$, Si^{4+} 离子四配位环境的离子半径是 $2.6 \times 10^{-11} \text{ m}$, 而 Eu^{2+} 离子八配位环境的离子半径是 $1.25 \times 10^{-10} \text{ m}$, Dy^{3+} 离子八配位环境的离子半径是 $1.027 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。根据离子半径和配位数原则,杂质离子 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 在掺杂过程中将优先取代 Sr^{2+} 晶格位而形成 Eu_{Sr} 和 Dy_{Sr} 。长余辉材料通常包含两个活性中心:陷阱中心和发射中心。陷阱中心往往并不发光,其作用是长期储存光生载流子,被称为材料的蓄光过程^[31]。这些被储存的载流子在外界热能、光能等的作用下能够持续释放,从而引起发射中心的受激发射,被称为余辉过程。目前,关于 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料的发光机理还有待完善,一般认为 Eu^{2+} 是整个长余辉材料的发光中心,而 Dy^{3+} 充当陷阱中心。

3 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的余辉机理

余辉发光机理在余辉材料体系的设计与创新过程中起到决定性的作用。长余辉发光材料是一种特殊的热释光材料,其发光本质是材料中陷阱捕获的电子与空穴的复合。最早的长余辉模型是基于硫化物发光推导得到的,随着 20 世纪 90 年代碱金属铝酸盐不断涌现,学术界开始重新定位和认识余辉发光机理,但由于材料中缺陷的复杂性以及所提出的反应机理缺乏明确证据,余辉发光机理研究一直是长余辉材料领域极具挑战性的课题^[1, 32]。硅酸盐长余辉材料的余辉机理研究起步较晚,其机理研究也主要是基于铝酸盐模型。现阶段对于

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的发光机理, 最常用、认可度较高的理论有: 空穴转移模型、能量传递模型、电子陷阱模型、氧空位模型等。

3.1 空穴转移模型

空穴转移模型由 Yamamoto 等^[33-34] 在研究 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉现象时提出, 其模型如图 3(a) 所示。研究者认为, 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 材料中, Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 分别充当电子和空穴的捕获中心, 空穴是其主要的载流子并对余辉发光起着重要的作用。在紫外光激发下, 激活剂 Eu^{2+} 吸收光子能, 电子首先从 Eu^{2+} 的基态 $4f$ 能级跃迁到 $5d$ 能级, $4f$ 能级上的空穴在热扰动下可逃逸至价

带, 同时 Eu^{2+} 被转变为 Eu^+ 。此空穴沿价带迁移, 被 Dy^{3+} 俘获, 从而可以假定 Dy^{3+} 被氧化成 Dy^{4+} 。当激发停止后, 在热扰动的作用下, Dy^{4+} 俘获的空穴重新回到价带, 并通过热激发返回至 Eu^{2+} 基态能级, 从而与 Eu^{2+} 发光中心复合, 产生 Eu^{2+} 的特征发射光, 此即为空穴转移模型。该机理包括空穴的产生、转移和复合三个阶段, 其中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$ 和 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$ 的转变是该机理的关键。尽管该模型被广泛接受, 但是这种模型仍需商榷。首先, 该模型忽略了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中同样存在的长余辉现象。其次, Eu^+ 以及 Dy^{4+} 是否容易获得尚无定论。

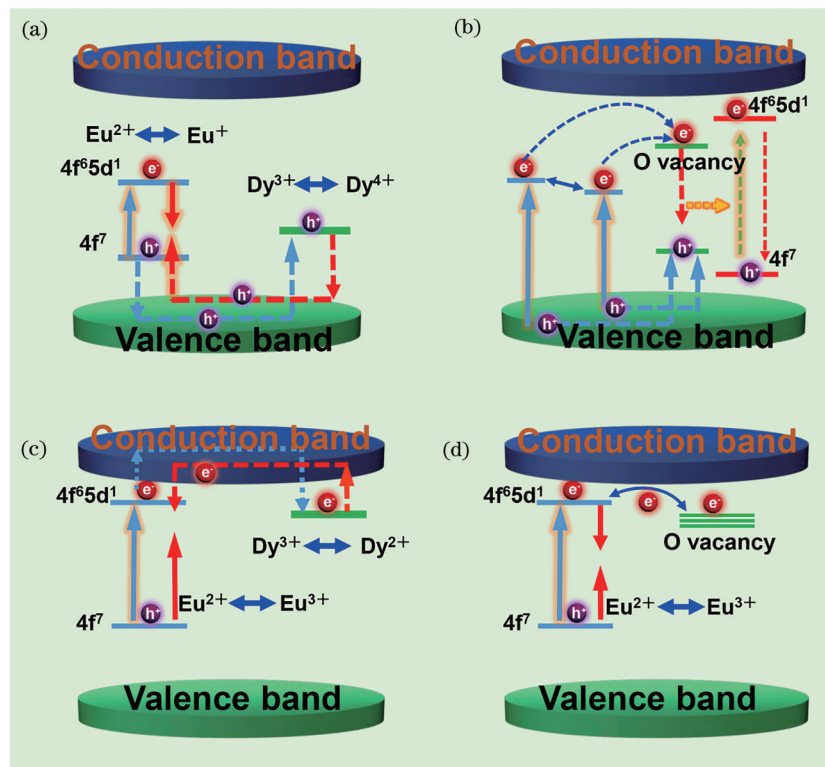


图 3 长余辉发光模型。(a) 基于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的空穴转移模型^[33-34]; (b) 基于 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的能量转移模型^[35]; (c) 基于铝酸盐和硅酸盐的电子陷阱模型^[37-38]; (d) 氧空位模型^[39-40]

Fig. 3 Long-afterglow luminescence models. (a) Hole transfer model based on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ^[33-34]; (b) energy transfer model based on $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ^[35]; (c) electron trap model based on aluminate and silicate^[37-38]; (d) oxygen vacancy model^[39-40]

3.2 能量传递模型

2003 年, Aitasalo 等^[35] 在研究 $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Re}$ (M 为 Sr 或者 Ca, Re 为 Dy 或者 Nd) 时提出了一种新的机理模型。在这个模型中, 如图 3(b) 所示, 3 价稀土离子取代基质中的 2 价阳离子, 由于电荷不平衡, 会产生阳离子空位, 此空位缺陷在基质中充当空穴陷阱。当材料受光激发时, 价带处的电子受到

激发并被陷阱捕获, 这些俘获的电子一部分跃迁回基态形成荧光, 一部分向邻近的氧空位缺陷能级弛豫。而价带的空穴在热扰动的驱动下被阳离子空位捕获。被氧空位俘获的电子与被阳离子俘获的空穴直接进行无辐射复合产生能量, 并且将全部能量直接转移给附近的发光中心 Eu^{2+} , 促使 Eu 的电子从基态 $4f^7$ 跃迁至激发态 $4f^65d^1$, 处于激发态的电

子在热扰动下逐步返回基态而产生余辉发光现象。相比于空穴转移模型,此模型认为共掺剂的加入实际上是为了增加晶格缺陷,而且掺杂量越多,出现的晶格缺陷也越多,这与 Sm^{3+} 作为共掺剂时长余辉猝灭的现象吻合,其原因在于 Sm^{3+} 易还原成 Sm^{2+} , 空位缺陷减少^[36]。此外,此模型把氧空位和阳离子空位分别归结为稳定的电子陷阱和空穴陷阱,对后续余辉机理研究提供了重要的参考。但是,此模型认为氧空位与阳离子空位是直接进行载流子复合的,没有能量损失,这要求两种缺陷在空间上比较接近,其实是十分困难的。

3.3 电子陷阱模型

电子陷阱模型是由 Dorenbos 等^[37-38]提出的,他们赞成 Aitasalo 等关于 Eu^+ 和 Dy^{4+} 离子的质疑,并且指出 Eu^{2+} 被激发后在价带中存在空穴的说法是不合理的。在此模型中,如图 3(c) 所示,研究者认为电子主要来源于 Eu^{2+} 而非价带,同时 Eu^{2+} 是唯一的发光中心,而 Dy^{3+} 是作为电子陷阱而非空穴陷阱。当光激发时,发光中心 Eu^{2+} 的最外层电子从基态跃迁到激发态。根据陷阱深度计算结果,激发态 $\text{Eu} 5d$ 态与基质的导带底非常接近,被激发的电子可以轻松进入导带成为自由电子,于是处于晶格发光中心的 Eu^{2+} 变为 Eu^{3+} 。随后, Dy^{3+} 可以俘获导带中的自由电子成为 Dy^{2+} 。被俘获的电子在常温热扰动下吸收能量后逸出,重新回到导带,最后回到导带中的自由电子又可返回发光中心的激发态 $4f^65d^1$, 然后向基态 $4f^7$ 能级跃迁,进而释放光子,这就是余辉发射现象。从 Eu 和 Dy 最稳定的价态来考虑,电子陷阱模型比空穴转移模型更加合理。电子陷阱模型同时也解释了共掺 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 后余辉发光降低的原因。研究表明 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 的能级位置要远低于 Dy^{2+} , 这暗示 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 缺陷太深以至于在室温下难以倒空,从而影响余辉发光。不足的是,此模型依然无法解释未掺杂激活剂时材料依然存在余辉现象的原因。

3.4 氧空位模型

对于 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉现象,邱建荣课题组运用电子顺磁共振(EPR)对电子捕获和释放过程进行了系统研究,并从陷阱类型的角度出发提出了一个新的余辉模型,如图 3(d) 所示,即氧空位模型^[39-40]。在早期的研究中,Aitasalo 等^[35]在其能量传递模型中就提出氧空位是重要的电子陷阱,并且通过实验对比 Eu^{2+} 单掺杂 SrAl_2O_4 和 $\text{Eu}^{2+}/$

Dy^{3+} 共掺杂 SrAl_2O_4 的发光曲线,发现荧光峰的形状非常相似。由此,他们得出结论, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的余辉发光与晶体内部的晶格缺陷有关,并且缺陷的化学属性并不受掺杂的影响。考虑到氧空位过剩,即多余两个单位的正电荷,其对晶体场中的电子有库仑引力,因此可以俘获电子。且这类氧化物材料合成过程皆采用了弱的还原气氛,这会导致晶体中存在大量的氧空位^[41]。氧空位模型认为,为了降低体系能量,氧空位在晶格中应尽可能与发光中心 Eu^{2+} 相邻,这种与发光中心相邻的氧空位是余辉发光的关键。当材料受到光激发时, Eu^{2+} 的基态 $4f^7$ 电子向激发态 $4f^65d^1$ 跃迁,激发态能级具有一定的能级宽度,电子进入激发态之后,一部分会向邻近的氧空位缺陷能级弛豫。氧空位对于电子是一个有限深势阱,激发态电子被俘获后,在室温热扰动下吸收能量,可从陷阱中逸出,逸出的电子回到 Eu^{2+} 激发态,然后向基态跃迁并释放光子,从而产生余辉现象。值得注意的是,氧空位发光机理涉及缺陷化学,因此,氧空位缺陷能级的深浅十分关键。能级太浅,电子在室温时较易从陷阱中热致逃逸,从而造成余辉时间过短。相反,如果能级太深,则室温下电子难以逃逸,同样不利于形成长余辉^[42]。氧空位模型能够解释还原气氛下制备的 Eu^{2+} 激活的碱土铝酸盐材料的长余辉现象,但对于氧空位浓度很低的余辉材料,如空气气氛下合成的 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 等氧化物,很难用氧空位模型解释。

虽然长余辉领域的飞速发展使得实验进展日新月异,但反应机理的研究却相对缓慢。长余辉发光机理十分复杂,现阶段又缺乏直接的表征手段,至今还没有理论可以完美地解释长余辉材料全部的发光现象。对于逐渐走向成熟的长余辉领域来说,实验基础与机理研究的结合有助于硅酸盐乃至其他类型余辉材料的合理设计和优化。

4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的应用

长余辉材料利用陷阱缺陷对入射光子进行捕获和缓慢再释放,进而产生持续发光。基于长余辉材料捕捉-存储-释放的发光性能,室温长余辉发光材料已被广泛应用于工艺装饰、安全标识、信息储存等新兴领域^[43-44]。同时,利用长余辉材料自体荧光低、信噪比高、组织穿透深度较深的优势,基于长

余辉纳米发光探针的生物传感检测和成像在生物学领域中的应用越来越活跃^[45-48]。此外,长余辉可以推动黑暗环境中光催化反应的进行,使全天候光催化成为可能,因此其在光催化领域中突显出良好的应用前景^[49-55]。

4.1 长余辉材料在发光明方面的应用

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 是一种新型的长余辉发光材料,通过不同的手段可实现该材料优异的长余辉发光性能。2001年,Lin等^[22]报道了高温固相法制备 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料,并系统研究了不同助熔剂(H_3BO_3 、 SrF_2 、 Na_2CO_3 、 NH_4F)对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 余辉性能的影响,结果表明,当助熔剂为 H_3BO_3 时,其余辉性能最佳。2007年,Ji等^[56]采用溶胶-凝胶法合成了花状 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$,其余辉初始亮度可达 $7230\text{ mcd}/\text{m}^2$,余辉时间持续 690 min 。2009年,Li等^[57]通过固相烧结法制备了不同 Si 含量的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料。研究发现,Si 含量对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的缺陷密度具有明显的影响,在保证 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 为纯相的前提下,随着 Si 的增多,其发光强度与余辉性能显著增强。随着 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发光性能得到深入的研究,其商用价值展现出明显的优势。

长余辉发光陶瓷釉是一种在黑暗环境中能够持续发光的功能材料,被广泛应用于安全应急、交通运输、建筑艺术以及日用消费品等领域。目前,长余辉发光陶瓷釉已有较好的商品化产品,但依然存在余辉强度弱、持续时间短等缺点。硅酸盐长余辉发光材料与硅基基础釉料有良好的相容性且硅酸盐长余辉发光材料具有优异的耐水性、化学稳定性和耐高温性。因此,硅酸盐体系长余辉发光材料被认为是一种理想的陶瓷釉。肖志国等^[58]系统研究了硫化物、铝酸盐、硅酸盐等不同体系的长余辉发光粉制备的发光陶瓷釉的发光性能和釉面质量。研究表明,硅酸盐长余辉发光材料具有比其他长余辉发光材料更优的釉料相容性和耐高温性。万红峰^[59]研究了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光粉在陶瓷釉中的应用,并讨论了发光粉的粒度、发光粉的加入量、釉层厚度、烧成工艺等对发光陶瓷釉釉面质量和发光性能的影响。

4.2 长余辉纳米材料的生物医学应用

硅酸盐长余辉具有长余辉时间、强耐水性、无辐射等优点。随着纳米技术的发展,长余辉材料的应用领域被进一步扩展。目前,硅酸盐长余辉纳米诊疗剂的开发和设计已经被用于细胞靶向标记、生物探针、医学影像等医学交叉学科。

将长余辉材料应用于生物荧光标记时,可控合成单分散、形貌规则、粒度均一且悬浮性和生物相容性良好的长余辉纳米粒子一直是一个挑战。樊婧等^[60]通过水热共沉淀法制备了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料,并通过添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二胺四乙酸(EDTA)等表面活性剂对其进行了一系列改性探索实验。研究表明,EDTA是最佳添加剂,改性后的纳米颗粒表面可以致密包覆 SiO_2 层且悬浮性能良好,这为 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 在荧光标记追踪癌细胞等方面的应用提供了条件。

长余辉材料不仅可以作为追踪癌细胞的光学标签,还可以作为生物探针来监测和识别生物环境的变化。维生素 C 又叫抗坏血酸(AA),是一种强效的水溶性抗氧化剂,作为人体许多生理功能所必需的微量营养素,AA 能够清除许多活性物质并有效保护其他生物分子免受氧化损伤。此外,多种流行病学研究和临床试验表明,AA 水平与白内障、心血管疾病等许多慢性疾病发病率间呈负相关性。体内或者细胞内 AA 的检测无论是在预防疾病还是在临床医学上均具有重要的意义。Li等^[61]利用 CoOOH 修饰 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$,开发了一种新型荧光探针,用于活性细胞内 AA 的灵敏检测,如图 4 所示。其中, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 被用作光学信号单元, CoOOH 纳米片作为猝灭剂。当 AA 存在时, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 表面附着的 CoOOH 纳米片被 AA 还原为 Co^{2+} 物种,原本猝灭的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的余辉发光得到恢复。因此,该荧光探针对于检测细胞内的 AA 浓度具有操作简单、选择性强且灵敏度高等优势。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 可自发发射余辉光,无需原位激发,有效避免了光激发产生的组织荧光和光散射。此研究为活细胞和活体反应物种的检测和成像提供了新的途径,展示了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料用于生物传感与检测的巨大潜力。

谷胱甘肽(GSH)是一种含有 γ -酰胺键和巯基的三肽,作为动物细胞中的抗氧化剂可保护 DNA 免受氧化,因此常被称为“抗氧化之母”。因此,对

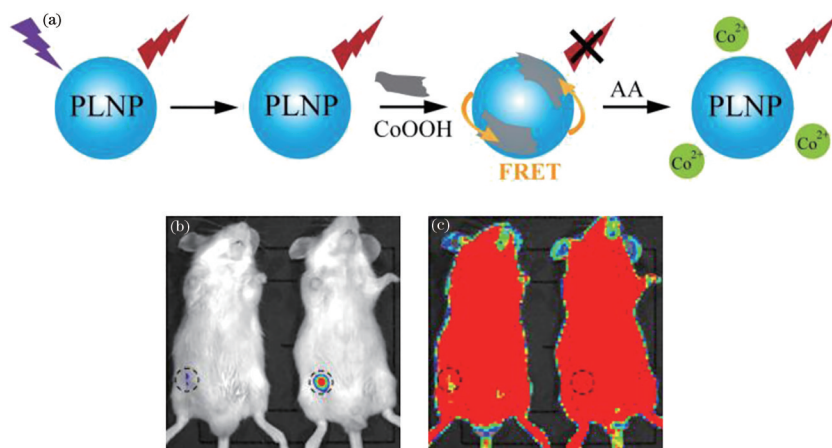


图4 长余辉材料在生物成像检测中的应用^[61]。(a) CoOOH-长余辉纳米颗粒(PLNPs) AA检测的设计示意图;(b)(c)利用CoOOH-PLNPs探针对AA处理的小鼠进行光学成像检测

Fig. 4 Applications of long-afterglow materials in bio-imaging detection^[61]. (a) Design diagram of design for AA detection using CoOOH-long-afterglow nanoparticles (PLNPs); (b) (c) optical image detection of AA-treated mice with CoOOH-PLNPs nanoprobe

GSH进行精准的体内成像和传感对于了解相关的生理或病理活动以及开发新型的治疗手段具有重要意义。Li等^[62]选择MnO₂纳米片作为淬灭剂来修饰Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺纳米颗粒以实现新型纳米探针,并将其用于活细胞和体内GSH的检测和成像。研究表明,MnO₂同样可以实现Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺的荧光猝灭。在GSH存在时,MnO₂被还原为Mn²⁺,Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺余辉发光恢复到正常状态,因此可以在不同GSH浓度下实现无自发荧光背景的高选择性和高灵敏分析检测,进而可以更好地提供病灶部位的准确信息。长余辉荧光探针在无自发荧光背景的生物检测和生物成像中展现出明显的优势。

4.3 光催化应用

以半导体材料为核心的光催化技术可以吸收太阳能并通过氧化还原反应将光能转变为化学能,是一种理想的能源利用及污染治理新技术^[63-64]。特别是自Honda-Fujishima效应发现以来,半导体光催化技术吸引了大量学者从事该领域的研究^[65]。然而,光催化反应受场地和时间的限制,在暗环境下光催化器件难以持续工作,严重限制了该技术的规模化应用。长余辉材料也叫蓄光材料,是一种光照之后能够储存、缓释光能的材料,在光催化方面具有极大的优势。近年来,结合光催化和长余辉的物理化学过程,科研工作者提出了一个新的概念即“长余辉”^[12,66]。除了利用蓄能发光材料为光催化材料提供光源,实现暗环境下的光催化反应外,对于

Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺等长余辉材料而言,其晶体内部拥有丰富的缺陷,往往可以作为高活性催化反应位点直接参与催化反应,进而使得此类余辉材料成为一种极具潜力的无机半导体光催化剂。而且,硅酸盐长余辉材料由于其超长的余辉时间及很好的化学稳定性,理论上可以实现全天候光催化。因此,Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺在光催化方面具有较大的应用潜力。

2016年,Zhou等^[67]通过一步聚合反应合成了Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺/g-C₃N₄异质结光催化剂。光催化降解罗丹明B和甲基橙的实验表明,相比于纯g-C₃N₄,该复合材料的光催化活性明显得到增强,原因是Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺与g-C₃N₄之间的异质结构提高了载流子的分离效率,如图5所示。同时,由于C₃N₄的吸收光谱和长余辉发光材料Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺的发射光谱有部分重叠,长余辉材料的余辉效应可以二次激发g-C₃N₄,从而提高了太阳能的利用效率。此外,该新型催化剂在撤除外部光源后约6h内仍能够保持明显的光催化活性。

2017年,Wu等^[68]采用简单的溶液混合方法将Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺长余辉材料与具有可见光响应的Ag₃PO₄光催化剂杂化以形成异质结体系。研究表明,Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺可以与Ag₃PO₄形成良好的异质界面,载流子的传输动力得到提升,从而使Ag₃PO₄的可见光降解甲基橙速率提高了2~2.5倍。更重要的是,Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺能够吸收和存储紫外光及可见光区域的光子能量,并

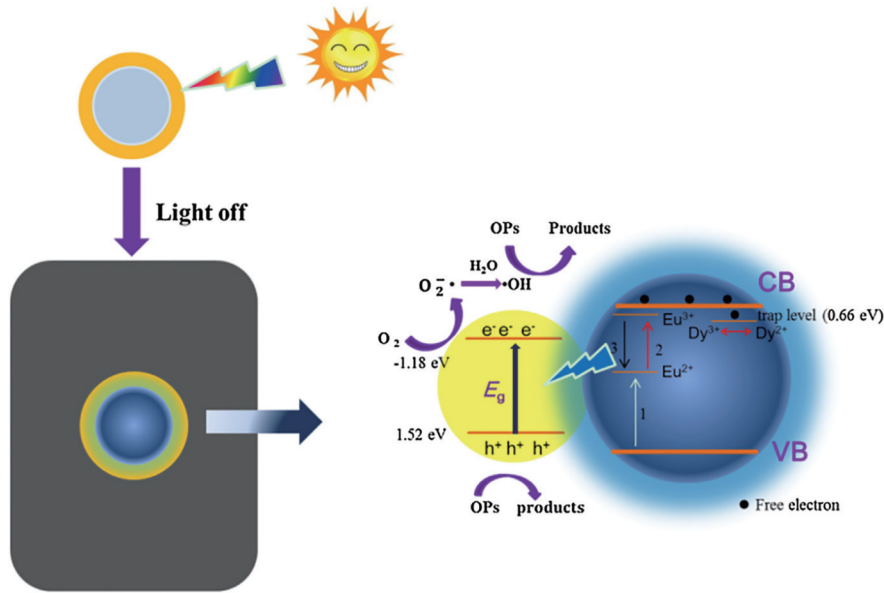


图 5 全天候光催化剂中电荷转移示意图^[67]

Fig. 5 Schematic illustration of charge transfer in round-the-clock photocatalyst^[67]

将能量转化为 470 nm 的蓝色余辉光 (~2.6 eV), 如图 6 所示。因此, 在光照停止以后, Ag₃PO₄ 依然可

以表现出显著的余辉光降解效应, 甲基橙浓度可以被降解至光照停止时的 68%。

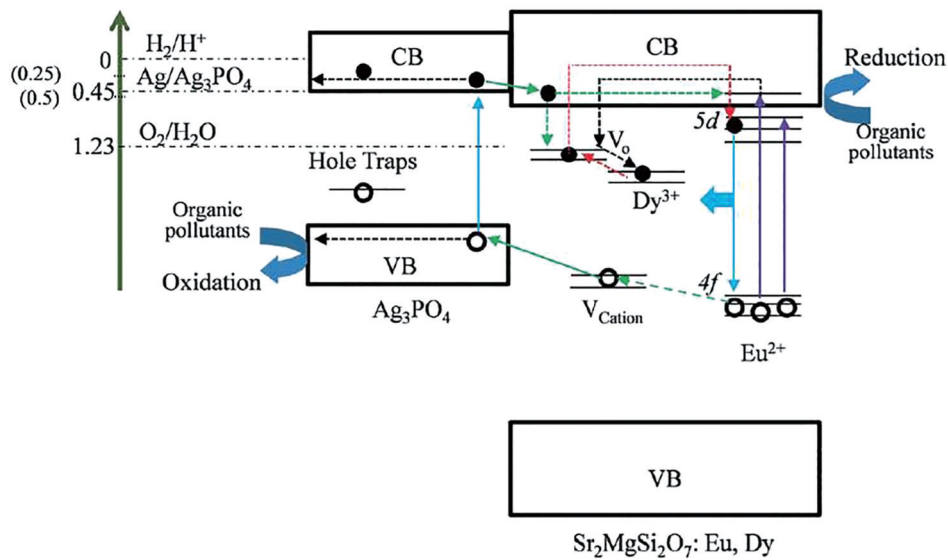


图 6 Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉荧光粉辅助的光催化反应原理图^[68]

Fig. 6 Schematic diagram of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ long-afterglow phosphor-assisted photocatalytic reaction^[68]

氢气是一种极具发展前景的清洁能源, 具有高热值和可再生等优点, 光催化分解水产氢是目前研究的热点之一。然而, 目前光催化分解水产氢体系的太阳能转换效率仍然很低。Cui 等^[69]通过溶胶-凝胶法合成了一种 μm 级砖块状 Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉材料, 其在紫外光和可见光激发下能够持续发光 24 h 以上。他们以甲醇为牺牲剂, 系统研

究了该材料的光解水产氢性能。研究发现, Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉材料由于其独特的载流子迁移路径、大量的晶格缺陷以及优异的长余辉性能, 可以实现 24 h 全天候分解水产氢, 其太阳能-氢气 (STH) 转换效率高达 5.18%, 如图 7 所示。该研究结果扩展了长余辉材料的应用范围, 为“长余催”技术的实际应用提供了可能。

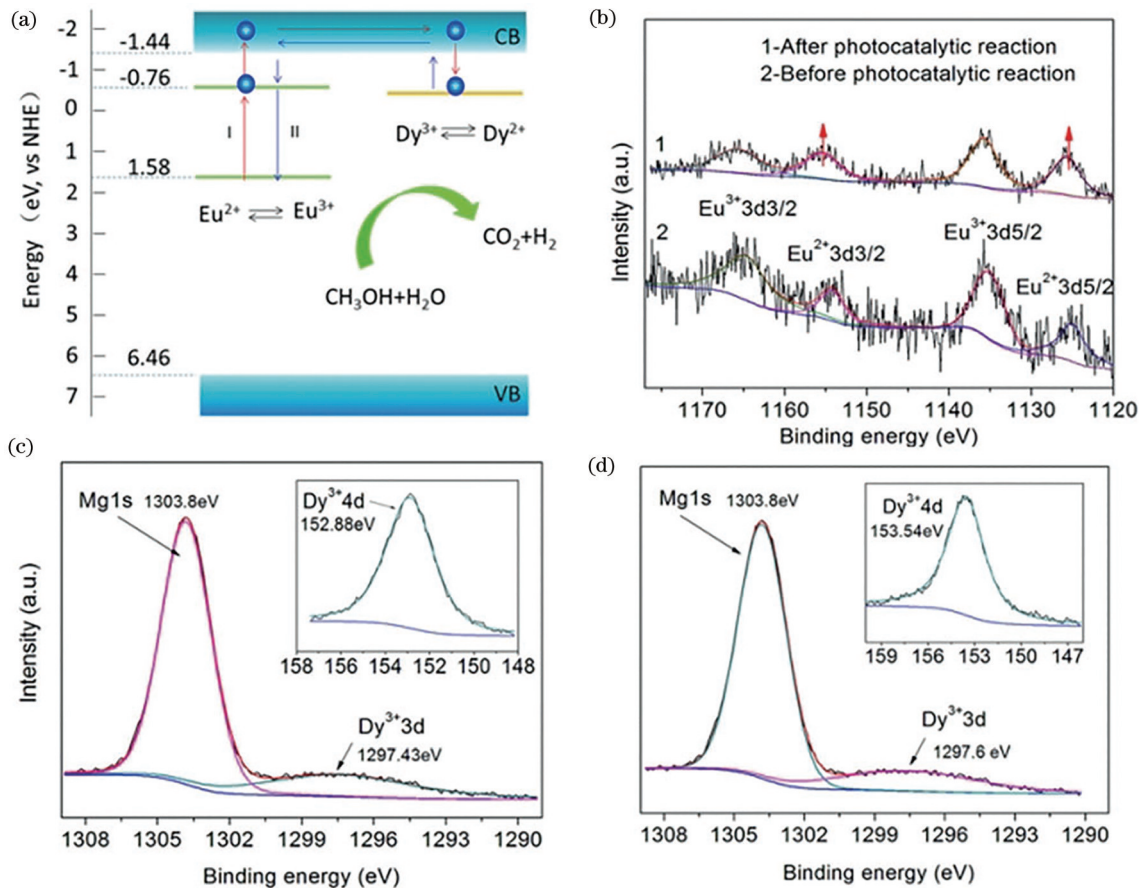


图 7 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 在光催化反应过程中的机制^[69]。(a)能级和光生电子转移过程图；(b)Eu 3d 光催化反应前后的 X 射线光电子能谱；(c)光催化反应前 Dy 3d 和 Dy 4d 的 X 射线光电子能谱；(d)光催化反应后 Dy 3d 和 Dy 4d 的 X 射线光电子能谱

Fig. 7 Mechanism of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ involved in photocatalytic reaction process^[69]. (a) Diagrams of energy-level and photogenerated electron transfer process; (b) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of Eu 3d before and after photocatalytic reaction; (c) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of Dy 3d and Dy 4d before photocatalytic reaction; (d) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of Dy 3d and Dy 4d after photocatalytic reaction

5 总结与展望

国际上长余辉发光领域的研究经历了三个阶段：1)最初的实验现象发现；2)逐步从基础理论研究上升到应用基础研究；3)由长余辉材料探索逐步上升到高效长余辉材料体系设计。目前，研究者已经能够利用表征技术从原子水平上研究发光机制和余辉机理以及长余辉材料的构-效关系。以半导体物理学、材料科学和稀土化学为基础的较为完整的长余辉基础理论体系已经初步建立。长余辉已经成为材料、物理、能源和生物医学等多学科交叉的领域，是热点研究领域之一。以 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 为代表的硅酸盐类长余辉发光材料最新的研究进展主要集中在认识余辉效率限制因素、揭示余辉机理、发展表征手段和设计基于新奇物理机

制的长余辉材料体系等方面。主要介绍了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的余辉发光机理及其在储能、生物医学、能源催化领域的应用进展。未来此类硅酸盐长余辉发光材料的研究可以从以下三个方面入手。

1) 目前报道的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的长余辉发光强度普遍偏低，并且发光强度随时间的延长急剧减弱，仍无法达到商业化应用的标准。高效硅酸盐长余辉材料的成功研发必将进一步扩大其应用领域。尤其是利用长余辉实现全天候光催化，将会是硅酸盐长余辉材料又一个研究热点。因此今后还需要利用多种改性手段研发出余辉性能更好的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料。

2) 近红外纳米探针相比其他探针有着无可比拟的优势。然而，纳米近红外长余辉材料一直是长

余辉发光材料研究的瓶颈。一方面, nm 级近红外材料在高温下容易团聚, 制备困难。另一方面, 目前大部分长余辉探针的发射波长比较单一, 使得其可以应用的光谱范围比较窄, 因此长余辉纳米探针在生物成像、药物靶向、生物传感等中的应用仅仅停留在设想阶段。硅酸盐长余辉发光材料被认为是有可能打破这一瓶颈的候选材料, 因此改进 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等硅酸盐类长余辉发光材料并设计性能优异的新型红色长余辉纳米材料具有重大意义。

3) 目前大部分的研究仅限于煅烧制度和掺杂方式对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料的发光性能的影响。而长余辉发光材料的形貌、微结构、晶粒大小对其发光性能的影响需要后续深入探索。此外, 硅酸盐长余辉材料的余辉机理尚不完善, 这导致 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 改性过程缺乏有效的理论指导。总之, 实现长余辉材料合理设计的先决条件是实现明确的合成和余辉机制的全面理解。对 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 等长余辉材料的形貌和微结构进行探究有利于进一步揭示长余辉发光材料的发光机理。

相信伴随着科研工作者对长余辉发光材料的深入研究, 人类会发现越来越多的新型长余辉材料, 对长余辉材料的余辉机制的认识也会更加全面, 并且最终实现长余辉发光材料结构和特性的精准调控。未来长余辉发光材料势必会在安全标识、生物成像、光催化等多个领域中发挥越来越重要的作用。

参 考 文 献

- [1] Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors: from fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [2] Terraschke H, Wickleder C. UV, blue, green, yellow, red, and small: newest developments on Eu^{2+} -doped nanophosphors[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(20): 11352-11378.
- [3] Abd McKayum A, Chen J T, Zhao Q, et al. Functional near infrared-emitting $\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for *in vivo* targeted bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14125-14133.
- [4] Liu Y L, Kuang J Y, Lei B F, et al. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(37): 4025-4031.
- [5] Arras J, Bräse S. The world needs new colors: cutting edge mobility focusing on long persistent luminescence materials[J]. *ChemPhotoChem*, 2018, 2(2): 54-66.
- [6] Pan M, Zhu C Y, Wang Z. Long persistence luminescence: shining pearl of life[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1087-1092.
潘梅, 朱诚逸, 王政. 长余辉发光: 闪耀人生的那颗夜明珠[J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1087-1092.
- [7] Li X, Wang X D, Ma H, et al. Research progress on adjusting and controlling luminescence performance of $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ material[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(21): 210004.
李祥, 王晓丹, 马海, 等. $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$ 材料发光特性的调控研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(21): 210004.
- [8] Kang R Y, Yan L L, Zhang Z Q, et al. Research progresses, opportunities and challenges of perovskite light-emitting diodes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 070001.
康汝燕, 闫莉莉, 张子琦, 等. 钙钛矿发光二极管的研究进展与机遇挑战[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 070001.
- [9] Wu S Q, Li Y, Ding W H, et al. Recent advances of persistent luminescence nanoparticles in bioapplications[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 1-26.
- [10] Pan Z, Lu Y Y, Liu F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*, 2011, 11(1): 58-63.
- [11] Li J, Huang X L, Zhao X, et al. pH-responsive torpedo-like persistent luminescence nanoparticles for autofluorescence-free biosensing and high-level information encryption[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(5): 2428-2435.
- [12] Kang F W, Sun G H, Boutinaud P, et al. Recent advances and prospects of persistent luminescent materials as inner secondary self-luminous light source for photocatalytic applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126099.
- [13] Yang Q T, Renaguli A, Yan Y, et al. Brief introduction of Cr^{3+} -doped persistent luminescent nanoparticles in biomedical applied research[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(8): 0800002.
杨倩婷, 热娜古丽·阿不都热合曼, 燕音, 等. 基于

- Cr³⁺掺杂长余辉发光纳米粒子的生物应用[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0800002.
- [14] Renagul A, Yang T S, Liu W G, et al. Synthesis and photoluminescence properties of Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}: 0.01Cr, yBi[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(21): 2116001.
热娜古丽·阿不都热合曼, 杨通胜, 刘卫国, 等. Zn_{1+x}Ga_{2-0.01-y}Ge_xO_{3x+4}: 0.01Cr, yBi长余辉纳米粒子的制备[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(21): 2116001.
- [15] Liu Y L, Lei B F, Kuang J Y, et al. Advances in long lasting phosphorencent materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(8): 1323-1329.
刘应亮, 雷炳富, 邝金勇, 等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 无机化学学报, 2009, 25(8): 1323-1329.
- [16] Li C Y, Su Q, Qiu J R. Development of long-lasting phosphorescent materials doped by RE ions[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2003, 24(1): 19-27, 112.
李成宇, 苏镛, 邱建荣. 稀土元素掺杂长余辉发光材料研究的最新进展[J]. 发光学报, 2003, 24(1): 19-27, 112.
- [17] Wang Y, Wu X J, Cai Y F, et al. Research progress of rare earth doped Sr₂MgSi₂O₇ long afterglow luminescent materials[J]. Powder Metallurgy Technology, 2020, 38(2): 143-149.
王岳, 武鑫江, 蔡永丰, 等. 稀土掺杂 Sr₂MgSi₂O₇长余辉发光材料的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(2): 143-149.
- [18] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [19] Sun S K, Wang H F, Yan X P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(5): 1131-1143.
- [20] Dorenbos P. Mechanism of persistent luminescence in Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺; Dy³⁺ [J]. Physica Status Solidi (b), 2005, 242(1): R7-R9.
- [21] He L, Jia B L, Che L Y, et al. Preparation and optical properties of afterglow Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ electrospun nanofibers[J]. Journal of Luminescence, 2016, 172: 317-322.
- [22] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, et al. Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇-based photoluminescent phosphor[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(16): 1505-1506.
- [23] Sahu I P, Bisen D P, Brahme N, et al. Enhancement of the photoluminescence and long afterglow properties of Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺ phosphor by Dy³⁺ co-doping[J]. Luminescence, 2015, 30(8): 1318-1325.
- [24] Furusho H, Hölsä J, Laamanen T, et al. Probing lattice defects in Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(5/6): 881-884.
- [25] Jia D D, Jia W Y, Jia Y. Long persistent alkali-earth silicate phosphors doped with Eu²⁺, Nd³⁺ [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 023520.
- [26] Homayoni H, Ma L, Zhang J Y, et al. Synthesis and conjugation of Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺ water soluble afterglow nanoparticles for photodynamic activation [J]. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 2016, 16: 90-99.
- [27] Maghsoudipour A, Sarrafi M H, Moztaaradeh F, et al. Influence of boric acid on properties of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors[J]. Pigment & Resin Technology, 2010, 39(1): 32-35.
- [28] Hölsä J, Laamanen T, Lastusaari M, et al. Defect aggregates in the Sr₂MgSi₂O₇ persistent luminescence material[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(12): 1130-1136.
- [29] Duan H, Dong Y Z, Huang Y, et al. The important role of oxygen vacancies in Sr₂MgSi₂O₇ phosphor[J]. Physics Letters A, 2016, 380(9/10): 1056-1062.
- [30] Kimata M. The structural properties of synthetic Sr₂MgSi₂O₇[J]. Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 1983, 163(1/2/3/4): 295-304.
- [31] Wu H Y, Hu Y H, Wang Y H, et al. Influence on the luminescence properties of the lattice defects in Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, M (M=Dy³⁺, La³⁺ or Na¹⁺) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497(1/2): 330-335.
- [32] Aitasalo T, Hassinen J, Hölsä J, et al. Synchrotron radiation investigations of the Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(4): 529-538.
- [33] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ and CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ [J]. Journal of Luminescence, 1997, 72/73/74: 287-289.
- [34] Nakamura T, Kaiya K, Takahashi N, et al. High frequency EPR of europium(II)-doped strontium

- aluminate phosphors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(11): 2566-2569.
- [35] Aitasalo T, Dereñ P, Hölsä J, et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1/2): 114-122.
- [36] Hölsä J, Aitasalo T, Jungner H, et al. Role of defect states in persistent luminescence materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 374(1/2): 56-59.
- [37] Dorenbos P. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds[J]. *Journal of Luminescence*, 2003, 104(4): 239-260.
- [38] Dorenbos P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds[J]. *Journal of Luminescence*, 2005, 111(1/2): 89-104.
- [39] Si J H, Kitaoka K, Qiu J R, et al. Optically encoded second-harmonic generation in germanosilicate glass by a femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(13): 911-913.
- [40] Qiu J R, Kojima K, Miura K, et al. Infrared femtosecond laser pulse-induced permanent reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in a fluorozirconate glass[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(11): 786-788.
- [41] Clabau F, Rocquefelte X, Jobic S, et al. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(15): 3904-3912.
- [42] Zhou J H, Long Z W, Wang Q, et al. Role of oxygen vacancies in long persistent phosphor $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Zn}^{2+}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(7): 2695-2700.
- [43] Zhuang Y X, Wang L, Lü Y, et al. Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705769.
- [44] Sun Y Q, Liu S T, Sun L Y, et al. Ultralong lifetime and efficient room temperature phosphorescent carbon dots through multi-confinement structure design [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-11.
- [45] Wang J, Ma Q Q, Wang Y Q, et al. Recent progress in biomedical applications of persistent luminescence nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(19): 6204-6218.
- [46] Liu J M, Liu Y Y, Zhang D D, et al. Synthesis of plasmon-enhanced near-infrared persistent luminescence $\text{GdAlO}_3:\text{Mn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}@\text{Au}$ core-shell nanoprobe for *in vivo* tri-modality bioimaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 29939-29949.
- [47] Liu Y Y, Liu J M, Fang G Z, et al. Biosensor detection and imaging based on persistence luminescence nanoprobe[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(6): 667-682.
- 刘瑶瑶, 刘敬民, 方国臻, 等. 基于长余辉纳米发光探针的生物传感检测和成像[J]. *化学进展*, 2017, 29(6): 667-682.
- [48] Kang R, Zhang S A, Lian H W, et al. Research progress on design strategy and application of persistent luminescence nanotheranostics[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1614-1626.
- 康茹, 张绍安, 练惠旺, 等. 长余辉纳米诊疗剂的设计策略与应用研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1614-1626.
- [49] Su G M, Shen R C, Tan J, et al. Progress on the application of long persistent phosphors in photocatalytic system[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(11): 2404-2414.
- 苏高鸣, 沈瑞晨, 谈洁, 等. 长余辉荧光粉在光催化系统中的应用研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(11): 2404-2414.
- [50] Yang X Y, Tang B M, Cao X J, et al. Light-storing assisted photocatalytic composite $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:(\text{Eu}, \text{Dy})$ with sustained activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 411: 113202.
- [51] Hong K, Hong J, Kim Y. Long lifetime $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst coupled with phosphorescent material working under dark condition[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 396: 112520.
- [52] Yin H B, Chen X F, Hou R J, et al. Ag/BiOBr film in a rotating-disk reactor containing long-afterglow phosphor for round-the-clock photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36): 20076-20082.
- [53] Liu X M, Chen X Y, Li Y Z, et al. A $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Au}/\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ composite as an efficient plasmonic photocatalyst for round-the-clock environmental purification and hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32): 19173-19186.
- [54] Li H H, Wang Y H. Photocatalysis enhancement of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}@\text{TiO}_2$ composite powders[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2010, 36(1): 51-59.
- [55] Sacco O, Vaiano V, Han C, et al. Long afterglow

- green phosphors functionalized with Fe-N doped TiO_2 for the photocatalytic removal of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2015, 43: 2107-2112.
- [56] Ji H M, Xie G J, Lü Y, et al. A new phosphor with flower-like structure and luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long afterglow materials by sol-gel method[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 44(2): 133-137.
- [57] Li Y Q, Wang Y H, Xu X H, et al. Effects of non-stoichiometry on crystallinity, photoluminescence and afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(10): 1230-1234.
- [58] Xiao Z G, Luo X X, Xia W, et al. Study on applications of long afterglow phosphors in ceramics field[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2001, 19(6): 561-565.
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.
- [59] Wan H F. The study of medium and high temperature luminescent ceramic glaze[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
万红峰. 中高温发光陶瓷釉的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [60] Fan J, Zhou X S, Chang S Y, et al. Study on $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nano luminescent materials used for fluorescent labeling[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(11): 2183-2189.
樊婧, 周雪松, 常石岩, 等. 荧光标记用 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 纳米发光材料的研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(11): 2183-2189.
- [61] Li N, Li Y H, Han Y Y, et al. A highly selective and instantaneous nanoprobe for detection and imaging of ascorbic acid in living cells and *in vivo*[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(8): 3924-3930.
- [62] Li N, Diao W, Han Y, et al. MnO_2 -modified persistent luminescence nanoparticles for detection and imaging of glutathione in living cells and *in vivo* [J]. *Chemistry*, 2014, 20(50): 16488-16491.
- [63] Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(8): 511-518.
- [64] Sivula K, van de Krol R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(2): 1-16.
- [65] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [66] Li H, Yin S, Wang Y, et al. Persistent fluorescence-assisted TiO_2-xN_y -based photocatalyst for gaseous acetaldehyde degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(14): 7741-7745.
- [67] Zhou Q, Peng F P, Ni Y R, et al. Long afterglow phosphor driven round-the-clock $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 328: 182-188.
- [68] Wu H Y, Wang Z M, Koike K, et al. Hybridization of silver orthophosphate with a melilite-type phosphor for enhanced energy-harvesting photocatalysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(17): 3736-3746.
- [69] Cui G, Yang X, Zhang Y, et al. Round-the-clock photocatalytic hydrogen production with high efficiency by a long-afterglow material[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(5): 1340-1344.