

何 锐,梁映平,解瑞松,等. 铝酸锶长余辉发光材料在交通标线中的应用研究进展[J]. 长安大学学报(自然科学版),2022,42(3):1-13.  
HE Rui, LIANG Ying-ping, XIE Rui-song, et al. Research progress in application of strontium aluminate long afterglow luminescent materials in road markings[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2022, 42(3): 1-13.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2022.03.001

## 铝酸锶长余辉发光材料在交通标线中的应用研究进展

何 锐<sup>1</sup>, 梁映平<sup>1</sup>, 解瑞松<sup>2</sup>, 鲁孝松<sup>1</sup>, 耿九光<sup>1</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 陕西交通控股集团有限公司, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**为促进长余辉发光材料在交通标线中的应用与研究,进一步提高交通标线雨夜视认性,梳理了国内外现有研究与应用成果,阐述了长余辉发光材料的分类及发光机理,总结其制备方法,并探讨了交通标线中掺杂稀土元素铕、镝的铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ )发光材料关键性能评价方法,为进一步完善其技术标准奠定基础。针对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光材料存在易水解、有机相容性差等问题,探讨了表面改性技术和配方优化对提高其耐水性和有机相容性的效果。结果表明:交通标线中的长余辉发光材料主要包括硫化物、铝酸盐和硅酸盐系列,其中  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  具有余辉时间长、余辉强度高等优点,在交通标线中运用最广泛;当该类长余辉发光材料掺量(质量分数)在 30%~40%,粒径在 25~48  $\mu\text{m}$  时,其在交通标线中的使用效果最佳;复合表面改性技术能同时提高铝酸锶发光材料的耐水性和有机相容性。

**关键词:**道路工程;交通标线;铝酸锶;长余辉;发光材料;发光机理;性能评价;表面改性

中图分类号:U491.523

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2022)03-0001-13

## Research progress in application of strontium aluminate long afterglow luminescent materials in road markings

HE Rui<sup>1</sup>, LIANG Ying-ping<sup>1</sup>, XIE Rui-song<sup>2</sup>, LU Xiao-song<sup>1</sup>, GENG Jiu-guang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China;

2. Shaanxi Communications Holding Group Co., Ltd, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

**Abstract:** In order to promote the application and research of long afterglow luminescent materials in road markings, and improve the visibility of road markings in rainy night, the existing research and application results at home and abroad were combed. And the classification and luminescence mechanism of long afterglow luminescent materials were described. In addition, the preparation methods of long afterglow luminescent materials were summarized. Then, the key performance evaluation methods of strontium aluminate ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ) luminescent materials doped with rare earth elements Europium and  $\text{Dy}^{3+}$  in road markings were discussed, laying a foundation for further improving its technical standards. In view of the problems of easy

收稿日期:2021-09-18

基金项目:陕西省交通科研项目(19-21K,20-41K);陕西省创新人才推进计划项目(2020KJXX-043)

作者简介:何 锐(1984-),男,湖北襄阳人,教授,博士研究生导师,E-mail:heruia@163.com。

hydrolysis and poor organic compatibility of  $\text{SrAl}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  luminescent materials, the effects of surface modification technology and formula optimization on improving their water resistance and organic compatibility were discussed. The results show that it is found that the long afterglow luminescent materials in road markings mainly include sulfide, aluminate and silicate series. Among them,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  has the advantages of long afterglow time and high afterglow intensity, and is the most widely used in road markings. When the mass content of this type of long afterglow luminescent material is 30 to 40% and the particle size in range of 25 to 48  $\mu\text{m}$  the use effect in road marking is the best. It is an effective means of water resistance and organic compatibility, in which the composite modification technology can simultaneously improve the water resistance and organic compatibility of the strontium aluminate luminescent material. 6 tabs, 5 figs, 51 refs.

**Key words:** road engineering; road marking; strontium aluminate; long afterglow; luminescent material; luminescence mechanism; performance evaluation; surface modification

## 0 引言

作为一种视觉引导和交通诱导的重要交通安全设施,道路交通标线对于发挥道路功能、预防和减少安全事故的发生,有着十分重要的作用,极大地推动了交通运输业的发展。随着中国城乡公路尤其是高速公路网络的大规模建设,人们的安全意识逐渐提高,对交通安全和交通标线视认性等提出了更高要求。但现有的交通标线普遍存在雨天和夜间视认性低、诱导效果不佳等问题,行车安全难以保障。美国道路交通安全统计资料表明<sup>[1]</sup>,虽然夜间的交通出行量只占总出行量的四分之一左右,但夜间交通事故死亡率却占有所有交通事故死亡率的一半。因此,提高交通标线视认性,尤其是提高夜间潮湿状态下的标线视认性极为关键。

目前,提高交通标线视认性的方法可概括为被动式发光和主动式发光。其中,被动式发光是通过在涂料表面喷洒玻璃微珠或陶瓷微珠,利用光线的逆反射原理实现被动发光。国内外学者相继探讨了玻璃珠的成圆率、折射率、嵌入度和密度等对涂层逆反射的影响。Burns 等研究了玻璃珠折射率与其反光效率之间的关系,结果表明,玻璃珠的折射率越高,形成的有效逆反射值越高<sup>[2]</sup>。Zhang 等研究认为,标线的逆反射率随着玻璃珠密度增加而增大,建议玻璃珠密度范围为 9%~24%<sup>[3]</sup>。尽管玻璃珠可有效提高交通标线视认性,但在没有光线的情况下,交通标线视认性仍然很差,且玻璃珠在雨夜反光效果严重下降,雨水使得光形成漫反射,严重减少有效反射光。因此,被动发光的交通标线在雨天和夜间的视认性仍不理想。

主动式发光标线可概括为二极管 LED 标线和自发光标线,两者均被证明能有效提高标线视认性。其中,LED 标线主要应用于城市的潮汐车道和路口。汪桥等研发了用于交叉口 LED 标线,主要由嵌有 LED 灯珠的基座和覆盖在其上的透明体组成<sup>[4]</sup>。朱本成等研发了一种透光混凝土基 LED 主动发光交通标线,并根据车辆速度 120、100、80、60 km/h 给出了 6、4、3、2 pcs 的合理光纤掺量<sup>[5]</sup>。但对于高速公路而言,大面积铺筑 LED 标线成本高,且养护管理困难,因此,长余辉发光材料逐渐被应用于交通标线。目前,掺杂稀土元素铕、镝的铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ )发光材料因其具有发光强度高、余辉时间长、无毒环保等优点,是交通标线中应用最为广泛的长余辉发光材料。与传统交通标线相比,添加长余辉材料的交通标线在不接受入射光的照射时,依旧能稳定发光,起到诱导和警示的作用,因此受到研究者青睐。Richws 等评估了铝酸锶发光粉在交通标线中的作用,证明了铝酸锶发光粉在交通标线中应用的可行性,可以很好地解决夜间和无照明条件下交通标线难以识别的问题<sup>[6]</sup>。

鉴于此,本文详细总结了长余辉发光材料的分类、发光机理和制备方法,论述了铝酸锶发光材料在交通标线中的研究进展。在此基础上,归纳总结了长余辉发光材料性能评价方法,并针对其存在问题,阐明了其性能改善技术研究进展,以期后续研究提供参考,进一步推进铝酸锶长余辉发光材料在交通标线中的应用。

## 1 长余辉发光材料概述

长余辉发光材料属于光致发光材料,也被称为

蓄能发光材料,是一种新型环保材料,能较好地转换和利用太阳能。长余辉发光材料白天吸收外界光的能量后,夜间将储存的能量以可见光的形式释放,且能量释放过程缓慢,光源消失后仍能长时间发光,具有余辉时间长、节能环保、使用寿命长和健康安全等优点。长余辉发光材料已被广泛应用于交通运输、建筑装饰、紧急指示、军事和防伪标志等领域<sup>[7]</sup>。

1.1 长余辉发光材料分类

长余辉发光材料由基质和激活剂 2 部分组成,其中基质是主要组成成分,其对发光材料性能起着重要影响;激活剂作为掺杂元素,主要作用是形成发光中心和陷阱中心<sup>[8]</sup>。按照基质种类,长余辉发光材料主要概括为硫化物、铝酸盐和硅酸盐 3 大体系。

1.1.1 硫化物体系

硫化物是最早应用的长余辉发光材料,掺铜的硫化锌是用途最为广泛的长余辉材料之一,但此类长余辉发光材料的余辉时间相对较短且余辉亮度较低。为了获得更高的余辉强度和发光亮度,研究人员通过掺杂一些放射性元素(Co、Pm)进行改善。加入放射性元素后,其余辉强度显著提高,但化学性质稳定性降低,对光和热都较为敏感,容易分解,且对人体和环境危害较大,因此该类长余辉发光材料使用受到限制<sup>[9]</sup>。

1.1.2 铝酸盐体系

1996 年,Matsuzawa 等首先发现了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  的余辉现象<sup>[10]</sup>。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  晶体结构如图 1 所示。随着科学技术的不断进步,学者们尝试将稀土元素加入铝酸盐类发光材料制备出稀土长余辉材料,与硫化物体系相比,其发光强度、余辉时间以及稳定性都有了较大改善。其中,掺杂稀土元素铕、镱的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  为代表的铝酸盐长余辉发光材料是交通运输领域的研究热点,在路面标线材料以及隧道发光中应用广泛。该类长余辉发光材料经过外界光源刺激后,余辉时间可长达 12 h 以上,满足交通标线持久发光要求,但该体系材料存在易水解、有机相容性差、颜色单一和成本高等不足。

1.1.3 硅酸盐体系

硅酸盐体系长余辉发光材料化学稳定性、耐水性相较于铝酸盐体系更好,且具有一定的耐高温性能。此外,该类长余辉发光材料的原材料  $\text{SiO}_2$  价格便宜、环保,合成工艺简单,成本较低,被认为是继铝酸盐体系后,又一类具有广阔应用前景的新型长余辉发光材料。但该类长余辉材料的发光强度和余辉时间尚不如铝酸盐发光粉。因此,提高其发光性能

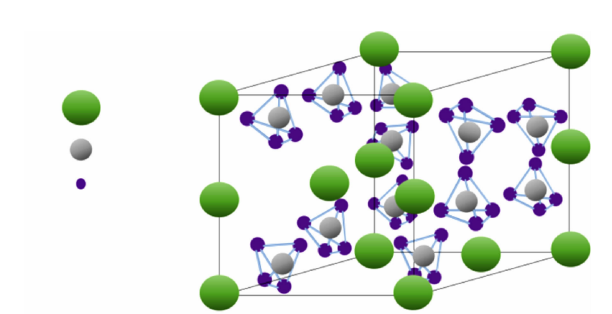


图 1  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  的晶体结构<sup>[11]</sup>  
Fig. 1 Crystal structure of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ <sup>[11]</sup>

是目前此类型长余辉材料的研究重点之一。  
3 种发光材料性能对比如表 1 所示。由表 1 可知,以  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  为代表的铝酸盐长余辉发光材料发光效果最好,余辉时间最长,且掺杂稀土元素铕、镱的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  已经成功被应用于交通标线实际施工中,添加铝酸锶发光材料的交通标线雨夜视认性显著增强,行车安全大幅提高。除了上述的几种体系外,还有硅铝酸盐、锡酸盐、磷酸盐、钛酸盐等。

表 1 不同发光材料性能比较<sup>[8]</sup>

Tab. 1 Comparison of properties of different luminescent materials <sup>[8]</sup>					
类别	经典代表材料	发光颜色	余辉时间/h	主发射峰/nm	优缺点
硫化物	$\text{ZnS};\text{Cu},\text{Co}$	黄绿色	8	530	发光的颜色较为鲜艳,吸收光的速度较快,但容易分解,化学稳定性差、易潮解等
铝酸盐	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	绿色	>30	520	发光时间长,发光效果好,耐水性和有机相容性差
硅酸盐	$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	蓝色	>10	470	发光效果不如铝酸盐

1.2 铝酸盐发光材料发光机理

交通标线中常用的发光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Eu}^{2+}$  是一种碱土金属发光材料,碱土金属铝酸盐发光材料是指以稀土为激活元素(主要激活元素是  $\text{Eu}^{2+}$ ),以铝酸盐为基体的发光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Eu}^{2+}$  是发光中心,激活剂  $\text{Dy}^{3+}$  则会导致缺陷能级的形成,从而延长余辉时间并提高余辉亮度。不同的碱土金属元素则使得  $\text{Eu}^{2+}$  所处的晶体场强度发生明显的变化,从而产生不同颜色的余辉<sup>[12]</sup>。

对于长余辉发光材料的发光机理,学者们进行

了深入研究,提出了多种理论模型,如空穴转移模型<sup>[10]</sup>、位移坐标模型、双光子吸收模型<sup>[13]</sup>和新空穴转移模型<sup>[14]</sup>等。目前,普遍认为空穴转移模型能更好解释长余辉机理,即发光机理与晶体的缺陷密切相关。晶体缺陷形成的最佳陷阱能态(类型、深度、浓度等)是影响长余辉材料性能的主要因素。空穴转移模型如图 2 所示,可见长余辉材料发光过程可分为 3 步:发光材料受到光的激发后,发光中心  $\text{Eu}^{2+}$  从能级 4f 跃迁至 5d,并留下一个空穴;同时,价带上的电子获取能量填充空穴,空穴转移到价带上,使  $\text{Eu}^{2+}$  转化为  $\text{Eu}^{+}$ ;而价带上的空穴则被缺陷能级  $\text{RE}^{3+}$  (稀土元素)捕获,从而  $\text{RE}^{3+}$  变为  $\text{RE}^{4+}$ ,当光停止激发后,空穴就会产生逃逸返回价带;回到价带的空穴继续转移,接近  $\text{Eu}^{+}$  时被捕获,使  $\text{Eu}^{+}$  转化成  $\text{Eu}^{2+}$ ,释放电子产生余辉<sup>[15-17]</sup>。

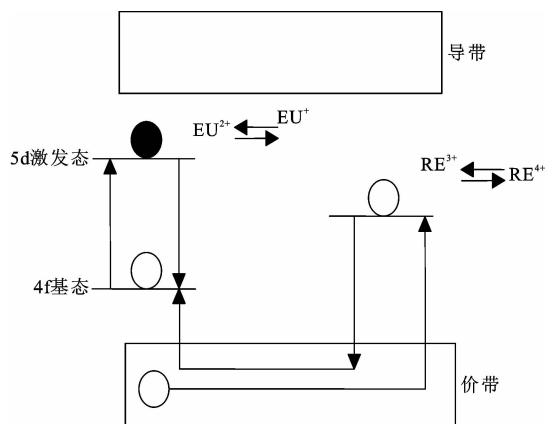


图 2 空穴转移模型<sup>[15-16]</sup>

Fig. 2 Hole transfer model<sup>[15-16]</sup>

### 1.3 铝酸盐长余辉发光材料制备方法

#### 1.3.1 固相合成法

高温固相合成法可分为气体还原法和碳热还原法。其中气体还原法是在高温管式炉中通入还原气体,常用还原气体为  $\text{H}_2$ 。而碳热还原法是指在高温 ( $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下用碳粉还原材料中的阳离子,使部分  $\text{Eu}^{3+}$  还原成  $\text{Eu}^{2+}$ 。高温固相法具有工艺简单、成本低等优点,但其烧结温度较高,目标产物粒径较大,而大颗粒的存在会降低发光强度<sup>[18]</sup>,因此需要经过复杂的工艺将产物研磨成粉末,研磨后其亮度衰减严重<sup>[16]</sup>。Han 等采用高温固相合成法在  $1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$  下制备了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ,并研究了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  浓度对其发光性能的影响规律,通过 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和光致发光 (photoluminescence, PL) 的光谱研究发光粉的结构和形貌,得出最佳  $\text{Eu}^{2+}$  和

$\text{Dy}^{3+}$  浓度分别为 2% 和 4%<sup>[19]</sup>。

#### 1.3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将无机盐或金属盐溶于溶剂中(水或有机溶剂)形成均匀的溶液,溶质和溶剂发生醇解或水解反应,反应的产物聚集形成溶胶<sup>[16]</sup>,最后通过热处理得到产物。这种方法具有反应温度低、产物纯度高、粒径小、发光强度高等优点。Du 等通过溶胶-凝胶法制备出  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉,在  $510\text{ nm}$  处发现了最高的发光强度,且制备的发光材料余辉时间较长<sup>[20]</sup>。目前,溶胶凝胶法是制备长余辉发光材料有效方法之一。

#### 1.3.3 水热合成法

水热合成法是指在封闭体系中,水作为介质,利用水产生的压强,促进体系中的化学物质发生化学反应,从而得到新的物相或物质<sup>[16]</sup>,是一种高效的合成方法。该方法反应条件温和,制备的产物相均匀、纯度高、高温稳定性能优异,但该方法对试验环境及设备要求较高。

#### 1.3.4 化学共沉淀法

化学共沉淀法是指将 2 种以上的金属离子从同一溶液中沉淀下来,然后将沉淀物在较低的加工温度下灼烧得到目标产物,制备的长余辉发光粉具有较高的均质性和纯度。此方法可制备均匀分布的纳米级发光颗粒。武利民利用化学共沉淀法制备了  $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的铝酸锶长余辉发光材料,并通过正交试验优化制备工艺,制备的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  发光材料余辉强度高,性能良好<sup>[21]</sup>。

#### 1.3.5 燃烧合成法

燃烧合成法是将金属硝酸盐(氧化剂)和尿素或碳酰肼的混合物放入一定温度环境中使之发生燃烧反应,从而得到发光材料。燃烧过程反应温度较低且反应时间较短,具有设备简单以及产物质量高等优点,并可以根据需要控制产品尺寸和形状。与高温固相法相比,生产过程效率提高,同时减少因后续加工造成的发光强度降低,但此类方式制备的发光材料余辉性能差。

几种铝酸锶发光粉的制备方法总结如表 2 所示。由表 2 可见:就最终产物质量而言,溶胶-凝胶法和燃烧合成法最佳,制备的产物纯度高,发光强度高;就生产工艺而言,水热合成法和高温固相合成法较为简便;对于环境保护而言,水热合成法和溶胶-凝胶法较为节能环保。因此,根据不同要求可选用合适的制备方式。除上述的几种方式外,还有微波法和电弧法等,这些方法促进了长余辉发光材料的

表 2 发光粉制备方式<sup>[8-9,12]</sup>

制备方法	特点	局限性
固相合成法	工艺简单、易于操作、对环境无污染	合成温度高、反应时间长、合成产物易结块,后续球磨过程造成的产物晶格畸变导致发光亮度衰减严重,大大降低了长余辉发光材料的发光性能
溶胶-凝胶法	合成温度低、产品均匀性好、粒径小	合成工艺复杂,流程长,过程工艺参数难以控制
水热合成法	合成效率高、环保	试验条件及试验环境要求较高,产物发光强度低
化学共沉淀法	合成温度低、产品均匀性好、粒径小	发光产物品形难以控制,余辉性能较差
燃烧合成法	节能环保、设备简单以及产物质量高	余辉性能较差

进展。

## 2 铝酸盐长余辉发光材料在交通标线中的应用

对于发光标线性能的评价,现有研究虽然对其关键性能进行了大量分析,但缺乏系统的评价指标和标准。因此,总结其主要技术性能的评价方法,对建立一套完整的评价体系,推动发光标线的推广应用极为关键。

### 2.1 长余辉发光材料形貌特征表征

吴谨等利用扫描电子显微镜(SEM)分析了铝酸锶发光粉和自发光交通标线的微观形貌特征,研究指出,表面改性后发光材料表面不规则性减弱,铝酸锶发光粉表面形成了蜂窝状的保护层,该层保护膜覆盖了原本发光体晶体结构,保护了发光材料不受水损害<sup>[22-23]</sup>。李俊峰等也分析了聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)包覆前后发光粉的表面特征,结果显示,PMMA 包覆后的发光粉表面变得更加光滑,小微粒及聚团体紧紧贴附在基体上<sup>[24]</sup>。

### 2.2 长余辉发光材料的发光性能评价

余辉时间是发光交通标线一个重要的评价指标,足够长的余辉时间和余辉亮度,是发光交通标线完全发挥使用效果的基础。发光时间是指发光材料停止激发后,发出的人眼所能观察光的时间,人眼所能观察到最弱的发光强度是 0.32 mcd/m<sup>2</sup>。当前发光标线余辉时间的评价方法概括如表 3 所示。可见,最简便的方法是直接测量余辉时间,即利用肉眼观测,将涂料至于激发光源下照射一定时间,然后置

于完全黑暗的地方定期观察,直至肉眼观测不到亮度即为余辉时间。邢文男利用该方法,将样品在黑暗条件下放置 24 h 至无光,然后激发光源日光灯,将样品置于光照距离 25~30 cm 处,照射 10 min,激发后放在黑暗环境中,定期观察测量发光标线的余辉时间,结果表明,经过表面改性技术处理的铝酸锶发光粉在黑暗环境下能连续发光 12 h<sup>[25]</sup>。但此测量方法存在较大误差,精确程度欠佳。除上述方式外,可以采用更精确的亮度及测量发光亮度以及辉度测试仪器,此类方法可以获得更精确数据支撑试验结果。张宇采用长余辉发光粉末测试仪测量余辉时间、余辉亮度及余辉曲线,并讨论了标线厚度对发光强度的影响,结果表明:铝酸锶发光粉末的余辉时间可达到 12 h 以上;标线厚度越厚,树脂、发光材料等材料对光的阻碍越强,底部长余辉材料难以发挥作用<sup>[26]</sup>。吴卓科等研究了 2 种发光粉与环氧树脂不同配比下的初始余辉亮度和余辉时间,结果表明,配比是影响发光时间的重要影响因素<sup>[27]</sup>。

表 3 发光性能测量方式<sup>[22-23,25-26]</sup>

Tab. 3 Measurement methods of luminous performance <sup>[22-23,25-26]</sup>			
测量指标	余辉时间	余辉亮度	初始辉度值
测试方式	肉眼观测	表面亮度计	辉度测试仪
原理	肉眼观测最低亮度	指针或数字表头显示亮度值	电池进行光电转换后将电信号送往处理电路进行处理,然后仪器显示测量结果
特点	试验较为简单	数据精确,可以绘制余辉衰减曲线	得到初始余辉亮度
局限性	试验过程需完全黑暗条件,试验时间较长,易造成人为误差	试验过程需控制时间,试验设备要求相对于余辉时间测量复杂	

### 2.3 长余辉发光材料耐久性

涂料耐久性直接影响交通标线的服役寿命,因此对于耐久性评价需全面准确。现有标线耐久性评价指标包括耐水性、耐磨性、耐腐蚀性、耐高温性,总结国内外现有规范及标准标线耐久性评价方法,如表 4 所示。

由表 4 可知,现阶段标线耐久性评价多属于定性分析,定性分析的评价方法受主观影响较大,评价结构缺乏说服力,且耐久性评价指标只满足单一环境,与实际环境中多因素交互作用不符,无法满足实际应用环境下耐久性评价要求,因此需更深层次研

究,提出符合实际环境的耐久性评价指标。铝酸锶发光粉存在易水解、热损伤等问题,因此对发光标线的耐水性、耐高温性能提出更高要求。

表 4 现有规范及标准耐久性评价指标要求<sup>[28-30]</sup>

Tab. 4 Durability evaluation indexes requirements of existing codes and standards<sup>[28-30]</sup>

评价指标	指标属性	指标要求
耐水性	定性	在水中浸泡 24 h 应无异常现象
耐碱性	定性	在氢氧化钙饱和溶液中浸泡 24 h 应无异常现象
耐磨性	定量	磨耗值 $\leq 40$ mg(JM-100 橡胶砂轮)
耐候性	定性	经人工加速耐候性试验后,试板涂层不允许产生龟裂、剥落;允许轻微粉化和变色,但色品坐标更符合规范,亮度因数变化范围应不大于原样板的 20%
耐冲击性	定性	除冲击部位外,无明显裂痕、皱纹及脱落
热稳定性	定性	60 ℃下恒温 3 h 后取出冷却至 25 ℃,黏度无变化
冻融稳定性	定性	在-5 ℃条件下放置 18 h 后,立即置于 23 ℃ $\pm$ 2 ℃条件下 6 h 为 1 个周期,连续 3 个周期后无分层、无结块、施工性能良好
抗老化性能	定性	表面无明显变化

(1)耐水性

因发光标线的发光粉存在易水解的问题,所以 对于其耐水性的研究更为关键。但现有规范中对标线耐水性的研究属于定性分析,缺乏数据支撑试验结果。因此,研究者提出添加发光粉标线的耐水性可采用浸泡溶液的 pH 值作为评价指标。铝酸锶遇水易水解生成 Al(OH)<sub>3</sub>,溶液 pH 值显著增大,因此铝酸锶水解后影响标线的使用性能。Lyu 等将样品浸泡 6 h 后测量溶液的 pH 值表征改性后铝酸锶发光粉的耐水效果,结果表明,二氧化硅壳包裹、聚合物壳包裹、二氧化硅-聚合物壳包裹的铝酸锶发光粉显著减缓了溶液 pH 值的增加,涂层耐水性得到改善<sup>[23]</sup>。邢文男将涂层置于水中,检测水的 pH 值从而反映发光材料耐水性,结果表明,KH-570 包覆发光粉在 60 min 内依旧以较快速度水解,溶液 pH 值先迅速升高,之后变化变小;而 KH-570+丙烯酸(AA)/甲基丙烯酸(MMA)包覆发光粉 pH 值始终无变化,浆液和发光粉也无变化,试验后继续放置 30 d 后仍然无水解现象<sup>[25]</sup>。此方法直观、清晰评价了发光标线的耐水性。此外,也有学者利用测量耐水试验前后的辉度值评价标线的耐水性,准确地评价了标线耐水性。吴谨通过此方法测量了标线的耐水性,结果表明,发光交通标线的辉度值变化不显

著,前 10 min 的辉度略微降低,但降低值较小,而 10 min 以后则基本不变,表明自制的发光标线耐水性优异<sup>[22]</sup>。

(2)耐高温性能

夏季路表最高温度常超过 60 ℃,铝酸盐基长余辉发光材料存在热损伤倾向,而现阶段鲜有研究涉及持久发光材料的热稳定性。Lyu 利用综合热重分析仪,测量表面改性的长余辉发光粉的热重(TG)曲线,研究结果表明,易分解的聚合物外壳涂层不适合制备发光路面标线用铝酸盐荧光粉,而表面改性有助于提高发光粉的热稳定性<sup>[23]</sup>。Haranath 等研究了铝酸锶发光粉在热处理过程中的余辉亮度衰减特性,并对热处理工艺进行优化,认为耐高温性能好的铝酸锶发光粉的余辉时间更长,并从配方上优化了发光粉的耐高温性能等<sup>[31]</sup>。与此同时,为进一步研究温度与发光涂料亮度之间的关系,邹新阳等通过分析-10 ℃、0 ℃、25 ℃和 60 ℃下涂料的发光涂料亮度衰减曲线发现,低温抑制发光涂料中发光物质释放能量,而高温则促进其释放,但过高的温度则导致发光粉分解,其最佳温度是 25 ℃<sup>[32]</sup>。综上可知,现有研究对发光标线高温性能关注度不足,缺乏温度与标线性能之间影响规律研究。

(3)耐磨性

交通标线的耐磨性关乎标线的寿命,现有规范是利用漆膜磨耗仪评价其耐磨性,大多数研究使用该方式。高珊珊利用漆膜磨耗仪器,研究了发光粉掺量对发光标线耐磨性的影响规律,并研究了其组分对漆膜耐磨性的影响,结果表明,发光粉对耐磨性影响大于树脂<sup>[33]</sup>。徐安花利用湿轮磨耗仪,计算单位面积下漆膜的质量损伤<sup>[34]</sup>。相较于前者,此方式可模拟雨夜轮胎对漆膜的磨耗,有助于模拟实际情况下标线的损伤,其计算如下

$$R=\frac{M_R}{S}\times 100\% \tag{1}$$

式中: $R$  为漆膜磨耗损失率,精确至 0.1%; $M_R$  为碎屑质量(g); $S$  为涂层面积(cm<sup>2</sup>)。

2.4 长余辉发光材料粒径及掺量设计

粒径是影响长余辉发光材料性能的关键因素,而掺量则直接影响交通标线成本的高低。为了保证长余辉发光材料能保障长时间的发光效果,又不显著降低交通标线使用性能,长余辉发光材料掺量及粒径设计极为关键。适宜的掺量及粒径是保证长余辉发光材料发挥使用效果和经济效益的基础。中国学者对发光标线掺量进行了详细研究。李刚通过筛

选水性黏结材料和发光粉的粒径,确定了发光粉和玻璃珠的掺量,并设计了自发光交通标线的配合比,研制出溶剂型自发光交通标线,结果表明,发光交通标线具有良好的使用效果,且对路用性能影响较小<sup>[35]</sup>。黄韦星等利用有机硅溶液改性丙烯酸树脂为主要成膜物质,以长余辉发光粉( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ )和助剂为辅助,研制出持久发光交通标线涂料,并探讨了发光粉掺量对涂料性能的影响,结果表明,当发光粉掺量为 30%~50%时,成膜性能最佳,余辉时间可达 12 h 以上<sup>[36]</sup>。

目前,关于发光粉粒径对标线性能影响因素研究相对较少。董元帅等研究了蓄能发光材料粒径对涂料性能的影响,结果表明,大粒径的发光粉能获得较高的初始亮度,但其对余辉时间的衰减也相对较快,粒径 48  $\mu\text{m}$  以下的夜光粉能提供更好的发光亮度和余辉性能<sup>[37]</sup>。发光标线宏观性能和发光粉掺量、粒径影响等规律如表 5 和图 3 所示。

表 5 发光粉掺量、粒径对宏观性能影响<sup>[22,25-26,36,38-41]</sup>

Tab. 5 Effects of content and particle size of luminescent powder on macro properties<sup>[22,25-26,36,38-41]</sup>

宏观性能指标	变量条件	变化规律	局限性
余辉时间	掺量	随着掺量增加,余辉时间增大,当掺量大于 40%时候,变化幅度很小	发光粉粒径和掺量对标线性能研究较为分散,缺乏系统性结论
	粒径	粒径越小,初始余辉亮度越小,发光强度越低,衰减越慢,粒径太大则影响其路用性能	
冲击强度	掺量	随掺量增大而降低	
	粒径	随粒径增加而增大	
拉伸强度	掺量	随掺量增大而降低	
	粒径	规律尚不明确	
耐磨	掺量	先减小,后增大	
	粒径	粒径越小,磨耗值越小	
抗老化	掺量	增大	
	粒径		

由图 3 和表 5 可知,评价发光标线的性能指标主要包括余辉时间、余辉亮度、冲击强度、硬度、拉伸强度和初始辉度值等。发光标线的硬度、初始辉度值、余辉时间和余辉亮度随着发光粉的掺量增加而增大,而抗冲击强度、拉伸强度等力学性能则随着发光粉的掺量增加而降低,究其原因 是发光粉的硬度相对较高而韧性较低,因此加入涂料可使标线的硬度提高,但冲击强度和拉伸强度降低。关于粒径对宏观性能影响研究较少,大多研究仅停留在宏观性能随着掺量、粒径变化的表象,未进行深度挖掘,缺

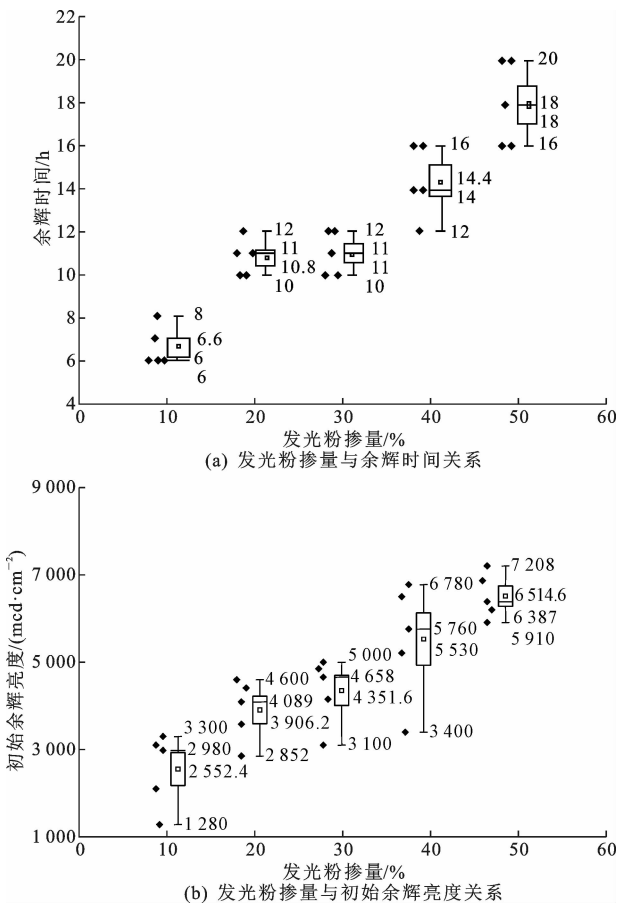


图 3 发光粉掺量与余辉时间、初始余辉亮度关系<sup>[22,25-26,39-40]</sup>

Fig. 3 Relationships between phosphor content and afterglow time and initial afterglow brightness<sup>[22,25-26,39-40]</sup>

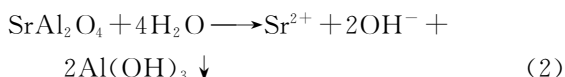
乏微观性能研究给予支撑,对发光标线性能变化的原因尚未得到一致的结论,不利于提出合理的设计指标。综上,铝酸锶系列的长余辉发光材料可以有效提升交通标线的视认性,其粒径和掺量对交通标线的力学性能和路用性能影响较大,掺量(质量分数)在 30%~40%,粒径适宜(25~48  $\mu\text{m}$ )的铝酸锶发光粉,能在保证对其他性能影响较小的基础上显著提高交通标线的夜间视认性。

此外,随着计算机模拟技术的发展,有学者提出利用计算机模拟技术研究发光交通标线的路用性能。吴谨等研究了公路主动发光的荧光标线视认性,利用模拟驾驶 UC-win/Road 软件对公路荧光标线进行模拟仿真,揭示了公路荧光标线对驾驶人视觉诱导的影响规律,结果表明,直线段标线宽度为 100%的方案最佳,辉度值为 3  $\text{cd}/\text{m}$  时最经济,而曲线段标线施划在外侧且间距为 9 m 最佳<sup>[22,42]</sup>。邵岩等也利用光迹软件 TracePro 和 UC-win/Road 探究了纵向间距、设置高度以及标志尺寸等关键布设参数对发光交通标线夜间引导效果的影响规律,结

果表明:掺稀土的铝酸锶发光材料亮度高,余辉时间较长,在夜间能显著提高交通标线的可视性;驾驶人盲区范围随着自发光交通标线纵向间距的增大而增大,因此交通标线的纵向距离不宜过大<sup>[43]</sup>。模拟技术可为标线设计等提供更好的理论基础,提高标线设计可靠性、安全性。

### 3 铝酸盐长余辉发光材料性能改善

铝酸盐系列发光粉虽然能被用于道路工程,但该类型发光材料遇于水后易降解,其耐水性和耐高温性较差,且与有机体系的相容性不良等。荷兰的 OssN329 路是第一条将铝酸盐基持久性发光粉应用在水性涂料中的自发光道路,然而路面标线在不到 14 d 就失去了发光功能,其原因就是由雨水引起的水损害<sup>[19]</sup>,导致铝酸锶发光粉水解。铝酸锶发光粉遇水后,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  持久性荧光粉产生氢氧化铝沉淀物,导致其发光性能下降,其水解反应如下所示



#### 3.1 表面改性

发光标线含有发光粉,存在耐水性和有机相容性差的问题,因此国内外学者尝试各种方法将发光分子包封在聚合物或无机材料中,旨在减少水对发光粉的有害影响。目前,铝酸盐系列荧光粉表面裹腹改性技术是提高其耐水性和有机相容性的一种有效方法,而表面改性可概括为有机改性和无机包覆以及复合包覆。

##### 3.1.1 有机包覆

有机包覆常采用偶联剂对长余辉发光粉改性,偶联剂中的部分基团与发光材料粉末表面的官能团反应,另一部分基团则与有机高聚物发生反应或者物理裹覆<sup>[44]</sup>,在表面形成一层致密的薄膜,避免发光粉与水接触,并通过试验验证合适掺量的偶联剂可有效提高发光粉的耐水性。张柳等针对添加铝酸锶发光材料的交通标线耐水性差的问题,选用硅烷偶联剂 KH560 和 KH570 两种表面修饰剂以及无水乙醇分散剂对铝酸锶发光粉改性,结果表明,硅烷偶联剂的掺量为 10%,无水乙醇质量为发光粉 7 倍时,发光材料的耐水性更优<sup>[45]</sup>。张永威等则利用 KH-560 硅烷偶联剂对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉末表面改性,并分析改性前后的性能变化,结果表明,掺入 3% 的硅烷偶联剂时,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

的疏水性显著提高,但余辉亮度略有降低<sup>[46]</sup>。

##### 3.1.2 无机包覆

无机包覆主要采用溶胶-凝胶法、液相沉淀法和高温固相等在长余辉材料表面涂覆  $\text{SiO}_2$ 、金属氧化物或金属卤化物,形成一层致密保护膜,其中,二氧化硅形成的保护膜应用最广泛。余宏军利用  $\text{ZrSiO}_4$  和  $\text{SiO}_2$  对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  进行表面包覆,并对比分析了  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZrSiO}_4$  的包覆效果,结果表明,  $\text{ZrSiO}_4$  制备的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉的余辉强度严重下降<sup>[47]</sup>。张宇对溶胶-凝胶法进行优化,以硅酸乙酯为硅源制备  $\text{SiO}_2$  包覆的发光粉,研究了发光粉的耐水性和发光性能,结果表明,  $\text{SiO}_2$  包覆的发光粉具有良好的耐水性和发光性能,包覆后的铝酸锶长余辉材料的初始余辉亮度和余辉时间衰减至包覆前水平的 92.32% 和 92.37%<sup>[26]</sup>。

##### 3.1.3 有机-无机复合改性

为了使发光粉同时具备无机改性和有机改性的优点,即具备更好的耐水性和有机相容性,提出了无机-有机复合包覆改性。Lyu 等为了提高  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉的耐水性,采用化学沉淀法和溶胶-凝胶法制备了二氧化硅壳包覆的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  持久性荧光粉,同时为了更好解决其有机相容性,也采用了偶联剂进行有机改性,在发光粉表面形成二氧化硅-聚合物杂化壳,进行有机-无机复合改性,制备过程如图 4 所示;结果表明,与未涂覆的  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉相比,优化后的二氧化硅-聚合物杂化壳涂层使  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉的耐水性和有机相容性分别提高了 71.72% 和 33.33%<sup>[23]</sup>。邢文男采用硅烷偶联剂对发光材料进行有机改性,然后用丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸(MMA)在硅烷偶联剂外层进行复合包覆,结果表明,  $\text{KH-570} + \text{AA}/\text{MMA}$  复合包覆的发光粉溶液 pH 值变化较小,继续放置 30 d 后仍无明显水解现象,发光粉表面形成了一层致密的膜层,隔离了发光粉和水,使发光粉具有优异的耐水性<sup>[25]</sup>。

改性技术对发光标线宏观性能影响规律如表 6 和图 5 所示。由表 6 可以看出,表面改性技术不会降低发光粉的发光效果,且对于发光标线的耐水性有显著的提高,引发剂、表面活性剂、包覆量都是影响发光标线耐水性的关键影响因素。相较于有机包覆、无机包覆,有机-无机复合包覆对标线的耐水性提高更为显著。

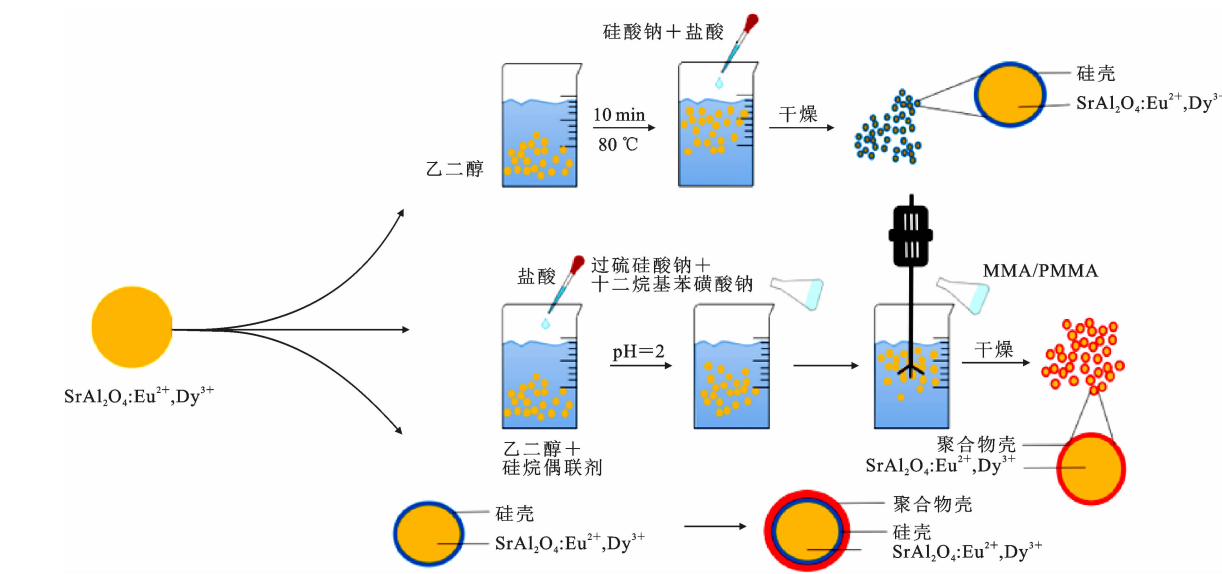


图 4 包覆二氧化硅壳、聚合物壳和二氧化硅-聚合物杂化壳发光粉的制备工艺<sup>[23]</sup>

Fig. 4 Preparation process of luminescent powder coated with silica shell, polymer shell and silica polymer hybrid shell<sup>[23]</sup>

表 6 不同包覆层对铝酸锶发光粉的性能影响<sup>[22-26,32]</sup>

Tab. 6 Effects of different modification technologies on properties of strontium aluminate luminescent powder<sup>[22-26,32]</sup>

性能	改性方式	水解时间/h	影响因素	变化规律
耐水性	有机包覆	8	偶联剂用量	水解时间随着偶联剂用量增加先增大后减小,最佳偶联剂用量为 10%
			包覆时间	水解时间随着包覆时间增大而增大,当包覆时间大于 4 h 后,水解时间不再提高
			包覆温度	水解时间随着包覆温度增加而增大
	有机-无机复合	12	引发剂	水解时间随着引发剂用量增大而增加,当引发剂用量大于 1% 时候,水解时间增加不再明显
			表面活性剂	水解时间随着表面活性剂用量增大而增加,当表面活性剂用量大于 0.15% 时,水解时间增加不明显
	无机包覆	12	成化时间	目前尚无统一结论
余辉时间	有机包覆	8~10	包覆量	水解时间随着包覆量增加先增大后减小,最佳包覆量为 5%
	无机包覆	10~12	反应温度	目前尚无统一结论
	有机-无机复合	12~16		不影响余辉时间

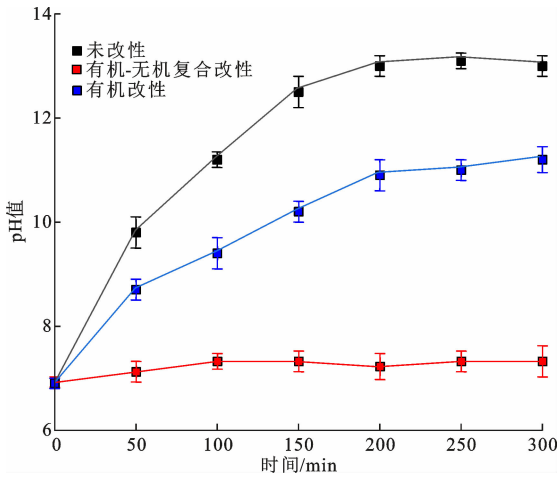


图 5 不同改性技术标线下水性分析<sup>[22-23,25-27]</sup>

Fig. 5 Analysis of water resistance under different modification technologies markings<sup>[22-23,25-27]</sup>

3.2 材料优选及配方优化

除对铝酸盐发光材料进行改性外,通过优选胶结材料也可提高发光标线的路用性能。Nance 等研究了持续时间较长的稀土掺杂的铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ )代替玻璃珠作用,该项技术显示了标线整夜可见的潜力;还介绍了荧光材料、磷光材料以及 LED 灯等改善标线视认性的方法,并比较了不同涂料类型在缓解水解方面的有效性;结果表明,羧酸官能团对磷光涂料体系是有益的,具有羧酸盐官能团涂料的性能优于大多数涂料,并且建议未来荧光涂料使用树脂为聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 树脂<sup>[48-49]</sup>。Bi 等利用改性的铝酸锶发光粉,通过优化涂料配方制备了水性交通

标线涂料,结果表明,该涂料满足交通标线涂料性能要求,且具有良好的发光性、耐磨性、附着力、耐水性等<sup>[50-51]</sup>。

综上,表面改性技术和配方优化均可有效提高交通标线中长余辉发光材料的性能。其中,复合改性可以综合有机改性和无机改性的优点,提高长余辉发光材料的耐水性和有机相容性,是未来研究重点之一。此外,对于如何降低铝酸锶长余辉发光材料的成本是下一阶段需要攻克的技术难关。

## 4 研究展望

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料已被用来提高交通标线夜间视认性,其技术理论与实际应用取得了良好的发展。本文对交通标线中长余辉发光材料的发光原理及研究进展进行了总结分析,论述了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  掺量设计、性能评价方法以及性能改善技术。利用长余辉发光材料的发光性能提高道标线的雨夜视认性,已引起了学术界和交通安全领域的广泛关注,但由于其成本较高,耐久性不佳,距离理想的自发光交通标线仍有一定差距。未来,长余辉发光交通标线材料的研究应围绕以下 3 个方面。

(1)简化工艺过程,降低长余辉发光材料成本

现阶段,长余辉发光材料交通标线成本较高且鲜有学者开展针对性研究。在确保使用性能的前提下,其成本低且工艺越简单,实际应用价值越高,应用越广泛。因此降低长余辉发光材料成本和简化工艺过程是亟需解决的关键问题。

(2)长余辉发光材料的余辉衰减特性研究

长余辉发光材料用于交通标线中,其关键指标为余辉时间,研究余辉衰减特性有利于提高其耐久性。目前缺乏交通标线涂料中长余辉发光材料余辉衰减特性的研究,今后应开展提高交通标线中长余辉发光材料的有效性研究。

(3)长余辉发光材料的规范标准制定

自发光交通标线材料在工程中的应用优势明显,目前已有部分产品应用于试验路段,但相关标准仍处于空白阶段,极大限制了长余辉发光交通标线材料的进一步推广使用,同时也给市场选择 and 产品质量判定带来许多不便。因此有必要针对自发光交通标线制定相关性能评价标准和质量规范要求。

## 5 结 语

(1)长余辉发光材料主要可以分为硫化物、铝酸

盐、硅酸盐 3 大体系。铝酸盐发光机理可以用空穴转移模型解释,即在外界光源刺激下, $\text{Eu}^{2+}$  获得一个价带上电子,形成  $\text{Eu}^+$ ,并在价带形成空穴,价带上的空穴被  $\text{Dy}^{3+}$  捕获形成  $\text{Dy}^{4+}$ ,停止激发后,被捕获的空穴回到价带,并重新形成  $\text{Dy}^{3+}$ 。价带上的空穴在迁移过程中被激发态的  $\text{Eu}^+$  捕获形成  $\text{Eu}^{2+}$ ,形成余辉。

(2) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  长余辉发光材料能显著提高交通标线的夜间视认性,且当掺量(质量分数)为 30%~40%,粒径为 25~48  $\mu\text{m}$  时,长余辉发光材料在标线涂料中的使用效果最佳。

(3)表面改性技术和配方优化可以有效解决  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  发光粉水解问题,提高添加  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  发光粉的交通标线的耐水性,从而提高发光效果且对其路用性能无不利影响。

(4)未来的研究应围绕长余辉发光交通标线材料工艺过程简化、成本降低,余辉衰减特性分析,以及相关规范标准制定等开展。

## 参考文献:

## References:

- [1] 张云龙. 交通控制设施的可视性与交通安全[J]. 中国公路,2019(15):59-60.  
ZHANG Yun-long. Visibility of traffic control facilities and traffic safety[J]. China Highway,2019(15):59-60.
- [2] BURNS D M, HEDBLUM T P, MILLER T W. Modern pavement marking systems: Relationship between optics and nighttime visibility[J]. Transportation Research Record,2008(2056):43-51.
- [3] ZHANG G H, HUMMER J E, RASDO88RF W. Impact of bead density on paint pavement marking retro-reflectivity[J]. Journal of Transportation Engineering,2010,136(8):773-781.
- [4] 汪 桥,朱建华,台德进. 一种具有交通信号灯功能的交通标线及可变更的车道指示线: 中国, CN201710394666. 3[P]. 2017-05-29.  
WANG Qiao, ZHU Jian-hua, TAI Jin-de. The utility model relates to a traffic marking with the function of a traffic signal lamp and a changeable Lane indication line: China, CN201710394666. 3[P]. 2017-05-29.
- [5] 朱本成,郭忠印,宋灿灿. 透光混凝土基 LED 主动发光交通标线的光纤设置[J]. 同济大学学报(自然科学版),2019,47(6):802-809.  
ZHU Ben-cheng, GUO Zhong-yin, SONG Can-can. Fiber-optic parameters of light emitting diode active-lu-

- minous traffic markings based on light-transmitting concrete[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2019, 47(6): 802-809.
- [6] RICHES B, DEXTER T, ARISTA J P, et al. Evaluation of strontium aluminate in traffic paint pavement markings for rural and unilluminated roads[J]. Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies, 2015, 11: 1726-1744.
- [7] 周永强, 刘海涛, 田一光, 等. 稀土硅酸盐长余辉发光材料的制备及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(增2): 512-515.
- ZHOU Yong-qiang, LIU Hai-tao, TIAN Yi-guang, et al. Preparation and properties of rare earth silicate long afterglow luminescent materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S2): 512-515.
- [8] 张丽, 胡建伟, 冯蒙丽, 等. 掺杂长余辉发光材料的研究概况[J/OL]. 化工新型材料: 1-10[2022-01-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210303.1313.008.html>.
- ZHANG Li, HU Jian-wei, FENG Meng-li, et al. Research status of doped long afterglow luminescent materials[J]. New Chemical Materials, 1-10[2022-01-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210303.1313.008.html>.
- [9] 储志强, 刘东华, 周康宁, 等. 碱土铝酸盐长余辉发光材料的研究进展与发展方向[J]. 金属材料与冶金工程, 2019, 47(1): 27-32.
- CHU Zhi-qiang, LIU Dong-hua, ZHOU Kang-ning, et al. Research progress and development trend of alkaline earth aluminates long-lasting phosphorescent material[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2019, 47(1): 27-32.
- [10] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [11] VITOLA V, MILLERS D, BITE I, et al. Recent progress in understanding the persistent luminescence in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$  [J]. Materials Science and Technology, 2019, 35(14): 1661-1677.
- [12] 姚伯龙, 杨同华, 罗侃, 等. 蓄能发光功能涂料研究及其应用[J]. 涂料工业, 2007, 37(12): 38-41.
- YAO Bo-long, YANG Tong-hua, LUO Kan, et al. Study of the functional energy storage luminescent paint and its application[J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 37(12): 38-41.
- [13] AITASALO T, HOLSA J, JUNGNER H, et al. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials;  $\text{Eu}^{2+}$ - and  $\text{R}^{3+}$ -doped calcium aluminates,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(10): 4589-4598.
- [14] CLABAU F, ROCQUEFELTE X, JOBIC S, et al. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  with codopants  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{B}^{3+}$  [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(15): 3904-3912.
- [15] 陈林. 发光透水混凝土路面工程技术研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- CHEN Lin. Research on engineering technology of luminous permeable concrete pavement[D]. Chongqing: Southwest University, 2020.
- [16] 李松坤, 王小平, 王丽军, 等. 长余辉发光材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 63-67, 84.
- LI Song-kun, WANG Xiao-ping, WANG Li-jun, et al. Research progress on long persistence luminescent materials[J]. Materials Review, 2014, 28(5): 63-67, 84.
- [17] 何倍, 高英力, 冷政, 等. 光致发光水泥基复合材料的强度与光学特性研究[J]. 功能材料, 2019, 50(7): 7126-7133, 7138.
- HE Bei, GAO Ying-li, LENG Zheng, et al. Study on strength and optical properties of photoluminescence cement-based composites materials [J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(7): 7126-7133, 7138.
- [18] ANESH M P, GULREZ S K H, ANIS A, et al. Developments in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped strontium aluminate and polymer/strontium aluminate composite [J]. Advances in Polymer Technology, 2014, 33(S1): 1-9.
- [19] 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.
- [20] DU H L, SHAN W F, WANG L Y, et al. Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors through Sol-gel process [J]. Journal of Luminescence, 2016, 176: 272-277.
- [21] 武利民. 铝酸锶长余辉材料的可控合成及性能[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- WU Li-min. Controlled synthesis and properties of the strontium aluminates long afterglow phosphors [D]. Changsha: Hunan University, 2014.
- [22] 吴谨. 基于视觉特性的荧光标线涂料研发及模拟分析[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.
- WU Jin. Development and simulation analysis of fluorescent marking coatings based on visual characteris-

- tics[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019.
- [23] LYU L, CHEN Y X, YU L T, et al. The improvement of moisture resistance and organic compatibility of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  persistent phosphors coated with silica-polymer hybrid shell[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(2): 426.
- [24] 李峻峰, 邱克辉, 赖雪飞, 等. PMMA 包覆铝酸锶发光粉的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 44-45, 91.
- LI Jun-feng, QIU Ke-hui, LAI Xue-fei, et al. Preparation and characterization of PMMA-coated strontium aluminate phosphor [J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8): 44-45, 91.
- [25] 邢文男. 硅丙乳液铝酸锶发光涂料的制备[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2015.
- XING Wen-nan. Preparation of silicone-acrylic emulsion strontium aluminates luminous coating[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2015.
- [26] 张宇. 水基长余辉复合涂层的制备与性能优化[D]. 吉林: 东北电力大学, 2020.
- ZHANG Yu. Preparation and performance optimization of water-based long afterglow composite coating [D]. Jilin: Northeast Dianli University, 2020.
- [27] 吴卓科, 李菁若, 潘岳, 等. 基于长余辉发光材料的荧光涂层的制备工艺研究[J]. 公路交通技术, 2019, 35(5): 25-29, 35.
- WU Zhuo-ke, LI Jing-ruo, PAN Yue, et al. Study on preparation technology of fluorescent coating based on long-lasting phosphor materials [J]. Technology of Highway and Transport, 2019, 35(5): 25-29, 35.
- [28] JT/T 280—2004, 路面标线涂料[S].
- JT/T 280—2004, Pavement marking paint[S].
- [29] JT/T 712—2008, 路面防滑涂料[S].
- JT/T 712—2008, Pavement antiskid paint[S].
- [30] JC/T 1015—2006, 环氧树脂地面涂层材料[S].
- JC/T 1015—2006, Epoxy resin flooring coating[S].
- [31] HARANATH D, SHANKER V, CHANDER H, et al. Studies on the decay characteristics of strontium aluminate phosphor on thermal treatment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(1): 6-10.
- [32] 刘晓林, 邹新阳, 施磊, 等. 铝酸盐长余辉发光涂料光学性能研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 502-505.
- LIU Xiao-lin, ZOU Xin-yang, SHI Lei, et al. Optical characteristics of aluminates luminescent coatings with long-lasting luminescence[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(4): 502-505.
- [33] 高珊珊. 新型发光涂料耐磨性的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- GAO Shan-shan. Study on wear resistance of new luminescent coatings[D]. Guiyang: Guizhou University, 2006.
- [34] 徐安花. 掺废旧陶瓷颗粒的道路标线涂料技术性能[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(6): 54-57.
- XU An-hua. Performance of road marking materials incorporated waste ceramic particles [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(6): 54-57.
- [35] 李刚. 公路自发光标线配合比设计[J]. 辽宁省交通高等专科学校学报, 2018, 20(1): 5-8.
- LI Gang. Mixture ratio design of the spontaneous cursor line[J]. Journal of Liaoning Provincial College of Communications, 2018, 20(1): 5-8.
- [36] 黄韦星, 曾和平, 余力, 等. 储能自发光涂料的研制及性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2011, 43(3): 66-70.
- HUANG Wei-xing, ZENG He-ping, YU Li, et al. Preparation and properties of energy storage self-luminous coatings[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2011, 43(3): 66-70.
- [37] 董元帅, 侯芸, 薛忠军. 基于道路安全的蓄能发光材料配伍性研究[J]. 公路, 2020, 65(5): 272-280.
- DONG Yuan-shuai, HOU Yun, XUE Zhong-jun. Research on compatibility of energy storage luminescent materials based on road safety[J]. Highway, 2020, 65(5): 272-280.
- [38] 曹雪娟, 单柏林, 丁勇杰, 等. 高发光长余辉发光涂料的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(8): 648-653.
- CAO Xue-juan, SHAN Bai-lin, DING Yong-jie, et al. Preparation and properties of high-brightness long-afterglow luminescent paint[J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(8): 648-653.
- [39] 刘成楼. 水性长余辉蓄能发光涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(7): 39-41, 44.
- LIU Cheng-lou. Development of the long afterglow energy storage waterborne luminescent paint [J]. Modern Paint & Finishing, 2008, 11(7): 39-41, 44.
- [40] 王德, 黄玮, 丛玉凤, 等. 长余辉蓄能发光涂料的研制[J]. 涂料工业, 2013, 43(3): 29-31, 45.
- WANG De, HUANG Wei, CONG Yu-feng, et al. Development of long-afterglow energy storage luminescence paint[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(3): 29-31, 45.
- [41] 李智佳. 环氧树脂长余辉蓄能发光涂料的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2017.
- LI Zhi-jia. Study on long afterglow energy storage luminescent paint of epoxy resin[D]. Dalian: Dalian Pol-

- ytechnic University, 2017.
- [42] 杨波,邓华.基于驾驶员眼动特征的蓄能荧光标线诱导特性及设置方法[J].科学技术与工程,2020,20(35):14694-14700.
- YANG Bo, DENG Hua. Inducing characteristics and setting method of energy storage fluorescent marking based on driver's eye movement characteristics[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(35): 14694-14700.
- [43] 邵岩,刘勇,曹源,等.自发光交通标志在农村公路中的应用研究[J].现代交通技术,2019,16(5):35-41.
- SHAO Yan, LIU Yong, CAO Yuan, et al. Study on application of self-luminous traffic signs on rural highway[J]. Modern Transportation Technology, 2019, 16(5): 35-41.
- [44] 李瑞芳.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉的表面改性及应用研究[D]. 大连:大连理工大学, 2009.
- LI Rui-fang. Studies on the surface modification and application of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [45] 张柳,裴建中,李蕊.表面修饰对道路标线发光材料耐水性的影响[J].中国资源综合利用,2018,36(2):25-27.
- ZHANG Liu, PEI Jian-zhong, LI Rui. Effect of surface modification on water resistance of luminescent powder[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(2): 25-27.
- [46] 张永威,朱亚楠,葛明桥.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  长余辉发光粉末表面改性及表征[J].化工新型材料,2020,48(12):93-96.
- ZHANG Yong-wei, ZHU Ya-nan, GE Ming-qiao. Surface modification and characterization of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  long afterglow luminescence powder[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(12): 93-96.
- [47] 余宏军. 铝酸锶发光粉的包覆改性[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
- YU Hong-jun. Coating modification of strontium aluminate phosphor[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [48] NANCE J, SPARKS T D. From streetlights to phosphors: A review on the visibility of roadway markings[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 148: 105749.
- [49] NANCE J, SPARKS T D. Comparison of coatings for  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  powder in waterborne road stripping paint under wet conditions[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 144: 105637.
- [50] BI Y Q, PEI J Z, CHEN Z X, et al. Preparation and characterization of luminescent road-marking paint[J]. International Journal of Pavement Research and Technology, 2021, 14(2): 252-258.
- [51] 孙顺杰. 长余辉发光材料在涂料中的应用[J]. 涂料技术与文摘, 2012, 33(9): 3-7.
- SUN Shun-jie. Application of long-afterglow luminescent materials in coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2012, 33(9): 3-7.