



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666464 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210362505. 3

C09K 11/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 26

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王荣

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/59 (2006. 01)

C09K 11/87 (2006. 01)

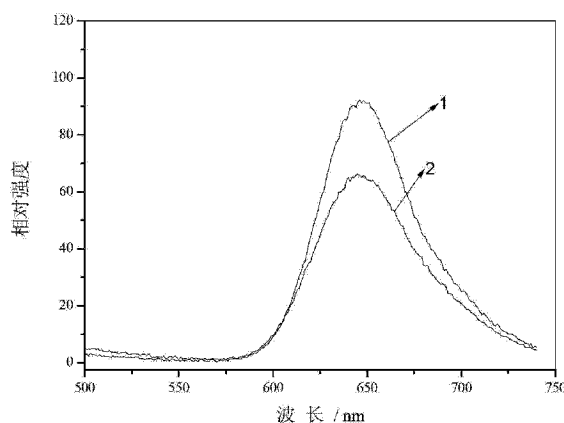
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种掺铅锰的硅酸钙发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种掺铅锰的硅酸钙发光材料,所述发光材料的分子通式为: $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y @ \text{M}_z$; 其中, @ 为包覆, $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y$ 是外壳层, M 是内核, M 为金属纳米粒子, M 选自 Ag、Au、Pt、Pd 和 Cu 中的至少一种, x 的取值为 $0 < x \leq 0.05$, y 的取值为 $0 < y \leq 0.1$, z 的取值为 $0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。本发明还公开了该掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:(1) 金属纳米粒子胶体制备;(2) 金属纳米粒子的表面处理;(3) 制备 $\text{SiO}_2 @ \text{M}$;(4) 红色荧光材料制备。本发明通过掺杂金属纳米粒子来增强发光强度,所述掺铅锰的硅酸钙发光材料稳定性高,发光性能好,制备方法工艺简单,得率高,成本低,适合工业化生产。



1. 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料,其特征在于,所述发光材料的分子通式为: $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y @ \text{M}_z$;其中, @ 为包覆, $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y$ 是外壳层, M 是内核, M 为金属纳米粒子, M 选自 Ag、Au、Pt、Pd 和 Cu 中的至少一种, x 的取值为 $0 < x \leq 0.05$, y 的取值为 $0 < y \leq 0.1$, z 的取值为 $0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料,其特征在于,所述 x 的取值为 $0.01 < x \leq 0.03$, y 的取值为 $0.02 \leq y \leq 0.07$, z 的取值为 $1 \times 10^{-5} \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ 。

3. 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 金属纳米粒子胶体制备:将金属 M 的盐溶液、助剂与还原剂混合并反应,制得金属纳米粒子胶体,所述金属 M 的盐溶液为金属 Ag、Au、Pt、Pd 和 Cu 中的至少一种的盐溶液;

(2) 金属纳米粒子的表面处理:在金属纳米粒子胶体中加入聚乙烯吡咯烷酮溶液,搅拌后制得含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液;

(3) $\text{SiO}_2 @ \text{M}$ 的制备:在上述含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液中加入无水乙醇、氨水与正硅酸四乙酯,反应 2 ~ 10 小时后分离干燥,得到包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末;

(4) 红色荧光材料制备:按照化学计量比,分别称取 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物及上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末,研磨混合均匀,升温至 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 2~10 小时,再于 $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 的温度下还原 0.5~6 小时,随炉冷却降温至室温,即得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

4. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 所述金属的盐溶液浓度为 $0.001 \sim 0.05 \text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 所述聚乙烯吡咯烷酮溶液的浓度为 $0.005 \text{g/mL} \sim 0.1 \text{g/mL}$ 。

6. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 所述红色荧光材料制备,具体操作为:按照化学计量比,分别称取 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物及上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末;先将 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物研磨均匀后以 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 预烧 2~3 小时,再加入上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末,研磨混合均匀,升温至 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 2~10 小时;最后于还原气氛下以 $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 还原 0.5 ~ 6 小时,随炉冷却至室温后磨成粉末,得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

7. 如权利要求 3 或 6 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,所述煅烧为在马弗炉中以 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 热处理 3 ~ 5 小时。

8. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 所述 Ca 的化合物为 Ca 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐;所述 Pb 的化合物为 Pb 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐;所述 Mn 的化合物为 Mn 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐。

9. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 所述的还原气氛为 N_2 与 H_2 还原气氛、CO 还原气氛或纯 H_2 还原气氛。

10. 如权利要求 3 所述的一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 所述还原为在 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下还原 1 ~ 2 小时。

一种掺铅锰的硅酸钙发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土发光材料,尤其是一种掺铅锰的硅酸钙发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 荧光粉是一种在紫外线、可见辐射和电场作用下可以发光的物质,20 世纪初应用于荧光灯以来,荧光粉经历了硅酸锌铍荧光粉、卤磷酸钙荧光粉,到三基色荧光粉,再到稀土三基色荧光粉的发展阶段,应用领域也由原来的荧光灯领域,逐渐应用到彩电显像管、X 射线增感屏、真空荧光显示(VFD)、白光 LED 和场发射显示器(FED)等高新技术领域。

[0003] 作为三基色荧光粉的主要成分,红色荧光粉在调制白光的色温和显色性等方面起着重要作用。掺铅锰的硅酸钙发光材料是一种常见的阴极射线发光和光致发光红色荧光粉,因其具有良好的化学稳定性、热稳定性和价格低廉等优点而被普遍使用。然而由于发光强度低、制备工艺复杂、能耗高,目前掺铅锰的硅酸钙发光材料仍处于研究阶段,其应用受到了极大的限制。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述技术缺陷,提供一种掺铅锰的硅酸钙发光材料,同时提供其制备方法,所述掺铅锰的硅酸钙发光材料发光强度高、性能稳定,制备方法工艺简单,能耗小,易于控制,适合工业化生产。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的方案是:

[0006] 一方面,本发明提供了一种掺铅锰的硅酸钙发光材料,所述发光材料的分子通式为: $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y @ \text{M}_z$; 其中,@ 为包覆, $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y$ 是外壳层, M 是内核, M 为金属纳米粒子, M 选自 Ag、Au、Pt、Pd 和 Cu 中的至少一种, x 的取值为 $0 < x \leq 0.05$, y 的取值为 $0 < y \leq 0.1$, z 的取值为 $0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。

[0007] 本发明掺铅锰的硅酸钙发光材料,以金属纳米粒子 M 为核,外围包覆有外壳层 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Pb}_x, \text{Mn}_y$, x、y 和 z 分别为 Pb、Mn 和金属纳米粒子与荧光粉中 Si 的摩尔之比。优选地,所述 x 的取值为 $0.01 < x \leq 0.03$, y 的取值为 $0.02 \leq y \leq 0.07$, z 的取值为 $1 \times 10^{-5} \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ 。

[0008] 通过包覆金属纳米粒子,提高了其内量子效率,增强了发光材料的发光强度。所述掺铅锰的硅酸钙发光材料稳定性高,发光性能好。

[0009] 另一方面,本发明提供了上述掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 金属纳米粒子胶体制备:将金属 M 的盐溶液、助剂与还原剂混合并反应,制得金属纳米粒子胶体,所述金属 M 的盐溶液为金属 Ag、Au、Pt、Pd 和 Cu 中的至少一种的盐溶液;

[0011] (2) 金属纳米粒子的表面处理:在金属纳米粒子胶体中加入聚乙烯吡咯烷酮溶液,

搅拌后制得含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液；

[0012] (3) $\text{SiO}_2@\text{M}$ 的制备：在上述含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液中加入无水乙醇、氨水与正硅酸四乙酯，反应 2 ~ 10 小时后分离干燥，得到包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末；

[0013] (4) 红色荧光材料制备：按照化学计量比，分别称取 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物及上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末，研磨混合均匀，升温至 500°C ~ 900°C 煅烧 2 ~ 10 小时，再于 900°C ~ 1500°C 的温度下还原 0.5 ~ 6 小时，随炉冷却降温至室温，即得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0014] 优选地，步骤(1)所述金属的盐溶液浓度为 $0.001 \sim 0.01\text{mol/L}$ 。更优选地，步骤(1)所述金属盐溶液的浓度为 $0.001 \sim 0.005\text{mol/L}$ 。

[0015] 优选地，步骤(1)所述助剂为聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠或十二烷基磺酸钠中的至少一种，所述助剂的添加量为金属盐溶液总量的 $0.05 \sim 0.5\%$ 。

[0016] 优选地，步骤(1)所述还原剂为水合肼、抗坏血酸、柠檬酸钠、硼氢化钠中的至少一种，所述还原剂浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ 的水溶液，所述还原剂的添加量与金属离子的摩尔比为 $3.6:1 \sim 18:1$ 。

[0017] 优选地，步骤(1)所述混合并反应，反应时间为 10 ~ 45 分钟。

[0018] 优选地，步骤(2)所述聚乙烯吡咯烷酮溶液浓度为 $0.005\text{g/mL} \sim 0.1\text{g/mL}$ 。

[0019] 优选地，步骤(2)所述的搅拌，搅拌时间为 8 ~ 20 小时。

[0020] 其中，步骤(3)所述的 $\text{SiO}_2@\text{M}$ 的制备方法为 Stöber 方法，又称溶胶-凝胶法，即在金属纳米粒子胶体中加入无水乙醇、氨水与正硅酸四乙酯制备 SiO_2 微粒，采用该方法制备的包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 微粒具有优良的控制尺寸和平整的球面结构。优选地，步骤(3)中所述金属纳米粒子胶体、无水乙醇、氨水和正硅酸乙酯的质量比为 $1:1 \sim 5:0.1 \sim 1:0.05 \sim 0.25$ 。

[0021] 优选地，步骤(4)所述红色荧光材料制备，具体操作为：按照化学计量比，分别称取 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物及上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末；先将 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物研磨均匀后以 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 预烧 2 ~ 3 小时，再加入上述包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末，研磨混合均匀，升温至 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 2 ~ 10 小时；最后于还原气氛下以 $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 还原 0.5 ~ 6 小时，随炉冷却至室温后磨成粉末，得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。先将 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物进行预热，再对包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末进行包覆，可使得包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末被包覆得更加完整、均匀。在煅烧的过程中，包覆有 SiO_2 粉末选择性的与 Ca 的化合物反应生成 CaSiO_3 ，从而得到均匀性好、稳定性强，发光性能好的掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0022] 优选地，所述煅烧为在马弗炉中以 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 热处理 3 ~ 5 小时。

[0023] 优选地，步骤(4)所述 Ca 的化合物为 Ca 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐；所述 Pb 的化合物为 Pb 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐；所述 Mn 的化合物为 Mn 的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐或草酸盐。

[0024] 优选地，步骤(4)所述的还原气氛为 N_2 与 H_2 还原气氛、CO 还原气氛或纯 H_2 还原气氛。

[0025] 优选地,步骤(4)所述还原为在 1000℃~1200℃ 的温度下还原 1~2 小时。

[0026] 本发明先将金属盐还原后进行表面处理,然后采用溶胶-凝胶法制备包覆有金属纳米粒子的 SiO₂ 粉末,再将其与 Ca 的化合物、Pb 的化合物、Mn 的化合物混合高温燃烧并还原,制得包覆金属纳米粒子的掺铅锰的硅酸钙发光材料。在掺铅锰的硅酸钙发光材料中包覆了金属纳米粒子,提高了其内量子效率,增强了发光材料的发光强度。制备方法工艺简单,得率高,设备要求低、无污染,易于控制,适合工业化生产。

[0027] 相比于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0028] (1) 通过包覆金属纳米粒子,提高了其内量子效率,增强了发光材料的发光强度。所述掺铅锰的硅酸钙发光材料稳定性高,发光性能好。

[0029] (2) 制备方法工艺简单,得率高,成本低,无污染,易于控制,适合工业化生产。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,下面将对实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图 1 是本发明实施例制备的红色荧光材料与现有红色荧光材料的阴极射线发光光谱对比图。

具体实施方式

[0032] 下面将结合本发明实施方式中的附图,对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0033] 实施例一

[0034] 高温固相法制备 Ca_{0.92}SiO₃:Pb_{0.01}, Mn_{0.07} @ Au_{1×10⁻²}

[0035] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0036] (1) 金属纳米粒子胶体制备:称取 20.6mg 氯金酸(AuCl₃·HCl·4H₂O)溶解到 16.8mL 的去离子水中,配制成浓度为 1.226g/L 的氯金酸溶液;然后称取 14mg 柠檬酸钠和 6mg 十六烷基三甲基溴化铵,并在磁力搅拌的环境下溶解到氯金酸溶液中;再称取 1.9mg 硼氢化钠和 17.6mg 抗坏血酸分别溶解到 10mL 去离子水中,得到浓度为 0.005mol/L 的硼氢化钠溶液 10mL 和浓度为 0.01mol/L 的抗坏血酸溶液 10mL,量取 0.08mL 硼氢化钠溶液在搅拌环境下加入到氯金酸溶液中,5 分钟后再加入 3.12mL 抗坏血酸溶液,搅拌下反应 30 分钟,得到 Au⁺浓度为 0.005mol/L 的 Au 纳米颗粒溶胶 20mL。

[0037] (2) 金属纳米粒子的表面处理:量取上述 Au 纳米颗粒溶胶 10mL 倒入到烧杯中,再加入 0.1g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 2mL,在磁力搅拌下混合 8 小时。

[0038] (3) 制备 SiO₂@M:边搅拌一边依次向上述 Au 纳米颗粒溶胶中加入依次加入 25mL 无水乙醇、5mL 氨水,1.2mL 正硅酸四乙酯;待反应 10 小时后,经离心,洗涤,干燥,得到包覆有 Au 纳米粒子的 SiO₂ 粉末(表示为 SiO₂@Au_z),其中 z 为 1×10⁻²。

[0039] (4) 红色荧光材料制备:称取 0.2064g CaO、0.0089g PbO、0.0243g MnO₂,置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀,然后将粉末转移到刚玉坩埚中,先放入马弗炉中以 800℃ 高温处理 2 小时,冷却后倒回玛瑙研钵中,并称取步骤(3)制得的 SiO₂@Au_z 粉末 0.2524g 加入其

中,充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中,放回马弗炉中以 500℃的高温热处理 10 小时,最后再转入管式炉中,在 CO 还原气氛下以 1000℃的高温烧结 2 小时进行还原,还原结束后冷却至室温,得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0040] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为:

[0041] $\text{Ca}_{0.92}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.01}, \text{Mn}_{0.07} @ \text{Au}_{1 \times 10^{-2}}$

[0042] 实施例二

[0043] 高温固相法制备 $\text{Ca}_{0.95}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.03}, \text{Mn}_{0.02} @ \text{Pt}_{5 \times 10^{-3}}$

[0044] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 金属纳米粒子胶体制备:称取 25.9mg 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解到 17mL 的去离子水中,配制成 1.524g/L 的氯铂酸溶液;然后称取 40.0mg 柠檬酸钠和 60.0mg 十二烷基磺酸钠,并在磁力搅拌的环境下溶解到氯铂酸溶液中;再称取 1.9mg 硼氢化钠溶解到 10mL 去离子水中制得浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的硼氢化钠溶液 10mL,同时配制 10mL 浓度为 $5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的水合肼溶液;在磁力搅拌的环境下,先往氯铂酸溶液中滴加 0.4mL 硼氢化钠水溶液,搅拌反应 5min 后再往氯铂酸水溶液中滴加 2.6mL 水合肼溶液,继续反应 40min,得到 Pt^{2+} 浓度为 0.0025mol/L 的 Pt 纳米颗粒溶胶 10mL。

[0046] (2) 金属纳米粒子的表面处理:量取上述 Pt 纳米颗粒溶胶 8mL,倒入到烧杯中,再加入 0.02g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 4mL,搅拌 18 小时。

[0047] (3) 制备 $\text{SiO}_2 @ \text{M}$:边搅拌边依次向上述 Pt 纳米颗粒溶胶中加入依次加入 20mL 无水乙醇、4mL 氨水,1mL 正硅酸四乙酯;待反应 3 小时后,经离心,洗涤,干燥,得到包覆有 Pt 纳米粒子的 SiO_2 粉末(表示为 $\text{SiO}_2 @ \text{Pt}_z$),其中 z 为 5×10^{-3} 。

[0048] (4) 红色荧光材料制备:称取 0.3803g CaCO_3 、0.0320g PbCO_3 与 0.0092g MnCO_3 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀,然后将粉末转移到刚玉坩埚中,先放入马弗炉中以 500℃热处理 3 小时,冷却后倒回玛瑙研钵中,并称取步骤(3)制得的 $\text{SiO}_2 @ \text{Pt}_z$ 粉末 0.2524g 加入其中,充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中,放回马弗炉中以 900℃的高温热处理 2 小时,最后转入管式炉中在 CO 还原气氛下以 1500℃的高温烧结 0.5 小时进行还原,还原结束后冷却至室温,得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0049] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为:

[0050] $\text{Ca}_{0.95}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.03}, \text{Mn}_{0.02} @ \text{Pt}_{5 \times 10^{-3}}$

[0051] 实施例三

[0052] 沉淀包覆法制备 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035} @ \text{Ag}_{2.5 \times 10^{-4}}$

[0053] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 金属纳米粒子胶体制备:称取 3.4mg 硝酸银(AgNO_3)溶解到 18.4mL 的去离子水中,配制成浓度为 0.185g/L 的硝酸银溶液;然后称取 42mg 柠檬酸钠在磁力搅拌的环境下溶解到硝酸银水溶液中;再称取 5.7mg 硼氢化钠溶到 10mL 去离子水中得到浓度为 0.15mol/L 的硼氢化钠溶液,并量取上述硼氢化钠溶液 1.6mL,在磁力搅拌的环境下一次性加入到硝酸银溶液中,反应 10 分钟,即得到 Ag^+ 浓度为 0.001mol/L 的 Ag 纳米颗粒溶胶 20mL。

[0055] (2) 金属纳米粒子的表面处理:量取上述 Ag 纳米颗粒溶胶 1.2mL 倒入烧杯中,再加入 0.01g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 10mL,在磁力搅拌下混合 12 小时,制得含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液。

[0056] (3) 制备 $\text{SiO}_2@\text{M}$: 边搅拌边向上述中含有经表面处理的金属纳米粒子的溶液加入依次加入 30mL 无水乙醇、7.2mL 氨水, 1.2mL 正硅酸四乙酯; 待反应 6 小时后, 经离心, 洗涤, 干燥, 得到包覆有 Ag 纳米粒子的 SiO_2 粉末(表示为 $\text{SiO}_2@\text{Ag}_z$), 其中 z 为 2.5×10^{-4} 。

[0057] (4) 红色荧光材料制备: 称取上述 $\text{SiO}_2@\text{Ag}_z$ 粉末 0.2644g、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5947\text{g}$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.0379\text{g}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.0343\text{g}$, 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀, 然后将粉末转移到刚玉坩埚中, 于马弗炉中以 900°C 的高温热处理 2 小时, 再将玉坩埚转入管式炉中在 $95\%\text{N}_2$ 加上 $5\%\text{H}_2$ 弱还原气氛下以 1200°C 的高温烧结 4 小时进行还原, 还原结束后冷却至室温, 得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0058] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为:

[0059] $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}@\text{Ag}_{2.5 \times 10^{-4}}$

[0060] 为体现本发明制备的掺铅锰的硅酸钙发光材料的效果, 本实施例还制备了未掺杂金属纳米粒子的红色荧光材料 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}$, 并将其与本发明实施例制备的 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}@\text{Ag}_{2.5 \times 10^{-4}}$ 红色荧光材料进行比较, 具体操作为, 对该荧光材料进一步粉碎、筛分, 得到红色荧光粉。用荧光光谱仪于室温下测试该两种荧光材料在 1.5kv 电压下阴极射线发光光谱谱图, 如图 1 所示。图 1 中, 曲线 1 为本实施例制备的 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}@\text{Ag}_{2.5 \times 10^{-4}}$ 红色荧光材料的荧光光谱曲线, 曲线 2 为 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}$ 红色荧光材料的荧光光谱曲线, 从图 1 中可以看出, 在 650nm 处的发射峰, $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}@\text{Ag}_{2.5 \times 10^{-4}}$ 红色荧光材料的发光强度较 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.025}, \text{Mn}_{0.035}$ 红色荧光材料增强了 39%, 提示包覆金属纳米粒子可以大幅增加荧光材料的发光强度。

[0061] 实施例四

[0062] 高温固相法制备 $\text{Ca}_{0.926}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.08}, \text{Mn}_{0.066}@\text{Pd}_{1 \times 10^{-5}}$

[0063] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0064] (1) 金属纳米粒子胶体制备: 称取 0.22mg 氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解到 19mL 的去离子水中, 配制成浓度为 0.012g/L 的氯化钯溶液; 然后称取 11.0mg 柠檬酸钠和 4.0mg 十二烷基硫酸钠, 并在磁力搅拌的环境下溶解到氯化钯溶液中; 称取 3.8mg 硼氢化钠溶到 10mL 去离子水中制得浓度为 $1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠还原液, 并在磁力搅拌的环境下, 往氯化钯水溶液中快速加入 $1\text{mL } 1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠溶液, 之后继续反应 20min, 即得 Pd^{2+} 浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的 Pd 纳米颗粒溶胶 20mL。

[0065] (2) 金属纳米粒子的表面处理: 量取上述 Pd 纳米颗粒溶胶 1.5mL, 倒入到烧杯中, 再加入 0.005g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 8mL, 搅拌 16 小时。

[0066] (3) 制备 $\text{SiO}_2@\text{M}$: 边搅拌边依次向上述 Pd 纳米颗粒溶胶中加入依次加入 40mL 无水乙醇、8mL 氨水, 搅拌均匀后再加入 1.8mL 正硅酸四乙酯; 待反应 5 小时后, 经离心, 洗涤, 干燥, 得到包覆有 Pd 纳米粒子的 SiO_2 粉末(表示为 $\text{SiO}_2@\text{Pd}_z$), 其中 z 为 1×10^{-5} 。

[0067] (4) 红色荧光材料制备: 称取 0.4745g CaC_2O_4 、0.0094g PbC_2O_4 与 0.0377g MnC_2O_4 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀, 然后将粉末转移到刚玉坩埚中, 先于马弗炉中以 600°C 热处理 3 小时, 冷却后倒回玛瑙研钵中, 并称取步骤(3)制得的 $\text{SiO}_2@\text{Pd}_z$ 粉末 0.2524g 加入其中, 充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中, 放回马弗炉中以 700°C 的高温热处理 5 小时, 最后转入管式炉中在 $95\%\text{N}_2$ 加上 $5\%\text{H}_2$ 弱还原气氛下以 1000°C 的高温烧结 6 小时进行还原, 还原结束后冷却至室温, 得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0068] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为：

[0069] $\text{Ca}_{0.926}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.008}, \text{Mn}_{0.066}@\text{Pd}_{1\times 10^{-5}}$

[0070] 实施例五

[0071] 高温固相法制备 $\text{Ca}_{0.855}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.045}, \text{Mn}_{0.1}@\text{Cu}_{1\times 10^{-4}}$

[0072] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤：

[0073] (1) 金属纳米粒子胶体制备：称取 1.6mg 硝酸铜溶解到 16mL 的乙醇中，配制浓度为 0.1g/L 的硝酸铜溶液；然后边搅拌边加入 12mg 聚乙烯吡咯烷酮，再缓慢滴入浓度为 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠的乙醇溶液 4mL，继续搅拌反应 45 分钟，得到 Cu^{2+} 浓度为 $4\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的 Cu 纳米粒子胶体 20mL。

[0074] (2) 金属纳米粒子的表面处理：量取上述 Cu 纳米颗粒溶胶 1.5mL，倒入到烧杯中，再加入 0.03g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 5mL，磁力搅拌 10 小时。

[0075] (3) 制备 $\text{SiO}_2@\text{M}$ ：边搅拌边依次向上述 Cu 纳米颗粒溶胶中加入依次加入 15mL 无水乙醇、3mL 氨水，搅拌均匀后再加入 1.4mL 正硅酸四乙酯；待反应 4 小时后，经离心，洗涤，干燥，得到包覆有 Cu 纳米粒子的 SiO_2 粉末(表示为 $\text{SiO}_2@\text{Cu}_z$)，其中 z 为 1×10^{-4} 。

[0076] (4) 红色荧光材料制备：称取 0.5612g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、0.0596g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 0.0980g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀，然后将粉末转移到刚玉坩埚中，先于马弗炉中以 700°C 热处理 2.5 小时，冷却后倒回玛瑙研钵中，并称取步骤(3)制得的 $\text{SiO}_2@\text{Cu}_z$ 粉末 0.2524g 加入其中，充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中，放回马弗炉中以 800°C 的高温热处理 8 小时，然后再转入管式炉中，在 95% N_2 加上 5% H_2 弱还原气氛下以 1100°C 的高温烧结 5 小时进行还原，还原结束后冷却至室温，得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0077] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为：

[0078] $\text{Ca}_{0.855}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.045}, \text{Mn}_{0.1}@\text{Cu}_{1\times 10^{-4}}$

[0079] 实施例六

[0080] 高温固相法制备 $\text{Ca}_{0.917}\text{SiO}_3:\text{Pb}_{0.05}, \text{Mn}_{0.033}@\text{Ag}_{5\times 10^{-4}}$

[0081] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤：

[0082] (1) 金属纳米粒子胶体制备：分别称取 AgNO_3 0.0429g、柠檬酸钠 0.0733g、聚乙烯吡咯烷酮 0.05g，分别加入去离子水中，配制成 10mL 0.025mol/L 的 AgNO_3 溶液、10mL 0.025mol/L 的柠檬酸钠溶液和 10mL 5mg/mL 的 PVP 溶液；量取上述 AgNO_3 溶液 2mL 加入到 30mL 去离子水中，同时加入上述 PVP 溶液 4mL 搅拌，加热至 100°C ，然后逐滴加入 4mL 柠檬酸钠水溶液，反应 15min 后，得到 Ag^+ 浓度为 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Ag 纳米粒子溶胶 40mL。

[0083] (2) 金属纳米粒子的表面处理：量取上述 Ag 纳米粒子溶胶 5mL，倒入烧杯中，再加入 0.06g/mL 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 6mL，磁力搅拌 15 小时。

[0084] (3) 制备 $\text{SiO}_2@\text{M}$ ：边搅拌边依次向上述经表面处理的 Ag 纳米粒子溶胶中加入 35mL 无水乙醇、8mL 氨水、1.5mL 正硅酸四乙酯；待反应 2 小时后，经离心，洗涤，干燥，得到包覆有 Ag 纳米粒子的 SiO_2 粉末(表示为 $\text{SiO}_2@\text{Ag}_z$)，其中 z 为 5×10^{-4} 。

[0085] (4) 红色荧光材料制备：称取 0.4070g CaCl_2 、0.0556g PbCl_2 与 0.0166g MnCl_2 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀，然后将粉末转移到刚玉坩埚中，先于马弗炉中以 800°C 预烧 2 小时，冷却后倒回玛瑙研钵中，并称取步骤(3)制得的 $\text{SiO}_2@\text{Ag}_z$ 粉末 0.2524g 加入其中，充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中，放回马弗炉中以 600°C 热处理 4 小时，再于

管式炉中在纯 H_2 还原气氛下以 $1100^\circ C$ 烧结 3 小时进行还原,还原结束后冷却至室温,得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0086] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为:

[0087] $Ca_{0.917}SiO_3:Pb_{0.05}, Mn_{0.033}@Ag_{5 \times 10^{-4}}$

[0088] 实施例七

[0089] 高温固相法制备 $Ca_{0.909}SiO_3:Pb_{0.025}, Mn_{0.066}@(Ag_{0.5}/Au_{0.5})_{1.25 \times 10^{-3}}$

[0090] 一种掺铅锰的硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0091] (1) 金属纳米粒子胶体制备:称取 6.2mg 氯金酸($AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$)和 2.5mg 硝酸银 $AgNO_3$ 溶解到 28mL 的去离子水中,配制成总浓度为 0.311g/L 的氯金酸和硝酸银混合液;然后称取 22mg 柠檬酸钠和 20mg 聚乙烯吡咯烷酮,并在磁力搅拌的环境下溶解到上述混合液中;再在磁力搅拌的环境下,往上述混合溶液中一次性加入 2mL 浓度为 0.015mol/L 的硼氢化钠溶液,之后继续反应 20min,即得总金属浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 Ag/Au 纳米颗粒溶胶 30mL。

[0092] (2) 金属纳米粒子的表面处理:量取上述 Ag/Au 纳米颗粒溶胶 5mL,倒入到烧杯中,再加入 0.1g/L 的聚乙烯吡咯烷酮溶液 10mL,磁力搅拌 12 小时。

[0093] (3) 制备 $SiO_2@M$:边搅拌边依次向上述 Ag/Au 纳米颗粒溶胶中加入依次加入 30mL 无水乙醇、6mL 氨水,搅拌均匀后再加入 1mL 正硅酸四乙酯;待反应 5 小时后,经离心,洗涤,干燥,得到包覆有金属纳米粒子的 SiO_2 粉末—— $SiO_2@(Ag_{0.5}/Au_{0.5})_z$,其中 z 为 1.25×10^{-3} 。

[0094] (4) 红色荧光材料制备:称取 0.2039g CaO 、0.0223g PbO 与 0.0229g MnO_2 置于玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀,然后将粉末转移到刚玉坩埚中,先于马弗炉中以 $500^\circ C$ 预烧 3 小时,冷却后倒回玛瑙研钵中,并称取步骤(3)制得的 $SiO_2@(Ag_{0.5}/Au_{0.5})_z$ 粉末 0.2524g 加入其中,充分研磨均匀后将粉末转移到刚玉坩埚中,放回马弗炉中以 $700^\circ C$ 的高温热处理 6 小时,然后再转入管式炉中,在 95% N_2 加上 5% H_2 弱还原气氛下以 $900^\circ C$ 烧结 5 小时进行还原,还原结束后冷却至室温,即得到掺铅锰的硅酸钙发光材料。

[0095] 本实施例制得的掺铅锰的硅酸钙发光材料的化学式为:

[0096] $Ca_{0.909}SiO_3:Pb_{0.025}, Mn_{0.066}@(Ag_{0.5}/Au_{0.5})_{1.25 \times 10^{-3}}$

[0097] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

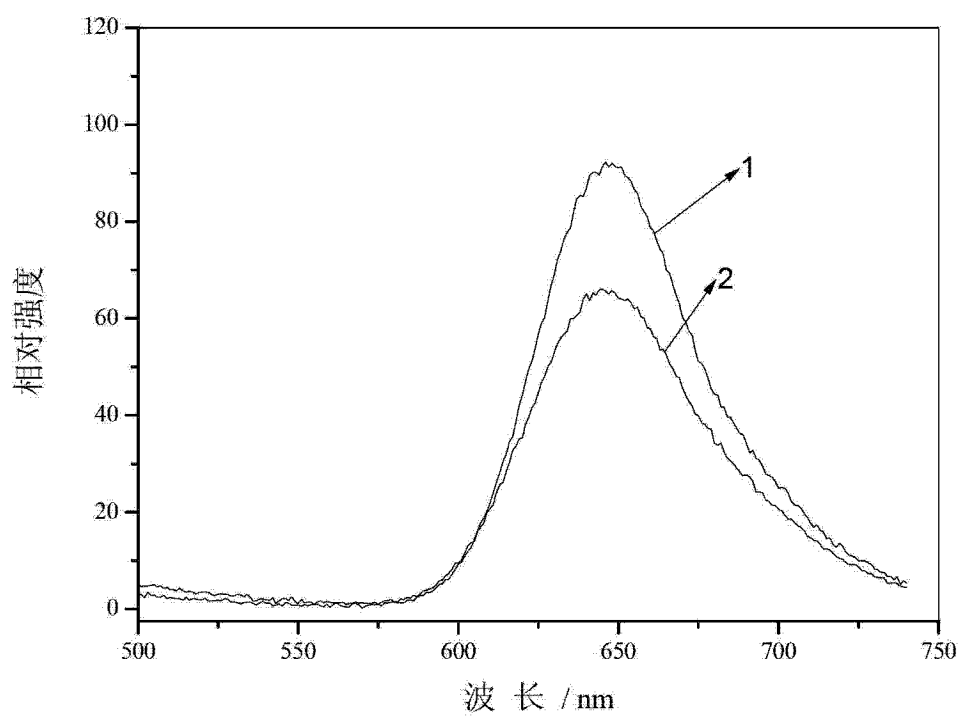


图 1