



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105348890 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510948882. 9

(22) 申请日 2015. 12. 18

(71) 申请人 陈荣芳

地址 528518 广东省佛山市高明区明城镇明
二路 112 号

(72) 发明人 陈荣芳

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 邓义华 陈卫

(51) Int. Cl.

C09D 5/22(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种发光复合涂料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种发光复合涂料的制备方法,包括以下步骤:(1)制备石墨烯/长余辉荧光粉复合材料;(2)将3~6份石墨烯/高岭土/SiO₂复合填料和2~4份石墨烯/碳酸钙/SiO₂复合填料分散于15~20份去离子水中,处理90~120min处理90~120min形成溶液A3;将1~5份石墨烯/红光荧光粉/SiO₂复合材料分散于15~20份去离子水中,处理90~120min处理90~120min形成溶液B3;将1~5份石墨烯/长余辉荧光粉复合材料分散于15~20份去离子水中,处理90~120min处理90~120min形成溶液C1;在200~400KW超声震动和500~800r/min离心速度搅拌下,分别缓慢滴加溶液B3、C1至溶液A3中形成混合溶液;加入70~80份成膜物质,混合搅拌均匀,制得发光复合涂料。该制备方法可显著提高水性发光涂料的发光强度、发光均匀,同时提高荧光粉在涂料中的分散性、涂料施工性能和储存稳定性。

1. 一种发光复合涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备石墨烯/长余辉荧光粉复合材料:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得长余辉荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,于真空环境下进行 1050℃ 热处理 30min,再在 1250℃ 下热处理 60min,制得石墨烯/长余辉荧光粉复合材料;

(2) 将 3~6 份石墨烯/高岭土/ SiO_2 复合填料和 2~4 份石墨烯/碳酸钙/ SiO_2 复合填料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 A3;将 1~5 份石墨烯/红光荧光粉/ SiO_2 复合填料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 B3;将 1~5 份石墨烯/长余辉荧光粉复合材料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 C1;在 200~400KW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下,分别缓慢滴加溶液 B3、C1 至溶液 A3 中形成混合溶液;加入 70~80 份成膜物质,混合搅拌均匀,制得发光复合涂料。

2. 根据权利要求 1 所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/红光荧光粉/ SiO_2 复合材料制备方法如下:将 0.5g 石墨烯/红光荧光粉复合材料在 300~500KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于乙醇中;之后加入一定比例的水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/红光荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25℃,反应 12 小时;进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀;将该沉淀在 90℃ 下干燥 5h,以得到包覆有 SiO_2 的核壳复合材料;将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800℃ 热处理 1.5h,获得复合物;将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5~60min,去除部分的二氧化硅,离心并干燥,获得石墨烯/ $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 荧光粉/ SiO_2 复合材料。

3. 根据权利要求 2 所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/红光荧光粉复合材料制备方法如下:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得红光荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/红光荧光粉复合材料。

4. 根据权利要求 3 所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述 $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉制备方法如下:(a) 将 2.4mmol $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解在含有 10ml 乙二醇和 3ml 蒸馏水的混合溶液中;(b) 将上述溶液 300r/min 离心速度搅拌下边逐滴滴入含有 2.7mmol 一定配比的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的 12 ml 乙二醇溶液中,再在 500r/min 离心速度搅拌 5~10min 至溶液澄清,加入 15ml 蒸馏水;(c) 将反应溶液倒入容积为 50 ml 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜内,在真空环境下,170℃ 下保温反应 90min,反应结束后,

快速冷却至室温;将所得悬浮液倒出,离心并依次用丙酮和去离子水清洗3次获得白色沉淀;(d)将该沉淀在90°C下干燥4h,得到纳米荧光粉;(e)将纳米荧光粉超声搅拌分散于乙醇中;之后加入一定比例的水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与纳米荧光粉的质量比为1.8:1,调节pH值为9,反应温度为25°C,反应6小时;进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗3次获得白色沉淀;将该沉淀在90°C下干燥5h,以得到包覆有SiO₂的核壳纳米荧光粉;(f)将该包覆有SiO₂的核壳纳米荧光粉置于氩气气氛下进行800°C热处理1h,获得荧光粉复合物;(g)将荧光粉复合物浸没在氢氟酸中超声1h,去除二氧化硅,离心并干燥,获得平均粒径10~20nm的Y_{0.9}VO₄:Eu³⁺_{0.04}, Al³⁺_{0.06}纳米荧光粉。

5. 根据权利要求1所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/碳酸钙/SiO₂复合填料制备方法如下:将石墨烯/碳酸钙复合填料超声搅拌分散于乙醇中;之后加入一定比例的水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/碳酸钙复合填料的质量比为1.8:1,调节pH值为9,反应温度为25°C,反应5小时,进行离心并依次用丙酮和去离子水、去离子水清洗3次获得沉淀;将该沉淀在90°C下干燥2h,以得到包覆有SiO₂的石墨烯/碳酸钙/SiO₂复合填料。

6. 根据权利要求5所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/碳酸钙复合填料的制备方法如下:将1g石墨烯加入100ml去离子水中,在800~1000kW超声震动和500~1000r/min离心速度搅拌下分散180~200min后制得石墨烯分散液;将100g量子点碳酸钙加入500ml去离子水中,在1200~1500kW超声震动和1000~1200r/min离心速度搅拌下分散240~300min后制得碳酸钙分散液;在100kW超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加碳酸钙分散液,超声30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/碳酸钙复合填料。

7. 根据权利要求1所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/高岭土/SiO₂复合填料制备方法如下:将石墨烯/高岭土复合填料超声搅拌分散于乙醇中;之后加入一定比例的水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/高岭土复合填料的质量比为1.8:1,调节pH值为9,反应温度为25°C,反应5小时,进行离心并依次用丙酮和去离子水、去离子水清洗3次获得沉淀;将该沉淀在90°C下干燥2h,以得到包覆有SiO₂的石墨烯/高岭土/SiO₂复合填料。

8. 根据权利要求7所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述石墨烯/高岭土复合填料的制备方法如下:将1g石墨烯加入100ml去离子水中,在800~1000kW超声震动和500~800r/min离心速度搅拌下分散180~200min后制得石墨烯分散液;将50g纳米高岭土加入500ml去离子水中,在1000~1200kW超声震动和800~1000r/min离心速度搅拌下分散240~300min后制得高岭土分散液;在100kW超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加高岭土分散液,超声30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/高岭土复合填料。

9. 根据权利要求8所述的发光复合涂料的制备方法,其特征在于,所述纳米级高岭土的制备方法如下:将150g高岭土矿石以1500转/min的转速球磨60min,然后置入5L去离子水中,加入220g醋酸钾搅拌60min,抽滤清洗至pH值为7左右,然后在80度条件下烘干后以1200转/min的转速球磨60min,再调整至300W超声波下进行1800转/min球磨1小时,获得粒径在10~30nm的高岭土粉末。

一种发光复合涂料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及了一种发光复合涂料的制备方法。

背景技术

[0002] 水性发光涂料是一种以水为稀释剂的、基本消除了有机溶剂存在的、含有稀土长余辉荧光粉的环境友好型功能涂料,具有生产施工安全、无毒性、无异味等特点。稀土长余辉荧光粉能吸收太阳光或灯光的激发能量,并将部分能量储存起来,然后缓慢地把储存的能量以可见光的形式释放出来,在停止激发后仍然可以持续长时间的发出可见光。将其应用于水性涂料中,可赋予水性涂料长余辉发光的特殊功能,广泛应用于建筑装饰、交通运输、军事设施、消防应急、仪器仪表等领域。

[0003] 但是荧光粉与涂料密度、粒度不一致,会造成沉淀、分层,水性发光涂料的发光均匀性较差,造成水性发光涂料施工性能和储存稳定性差,发光性能和 / 或余辉效果也会损失严重。

发明内容

[0004] 为了解决上述现有技术的不足,本发明提供了一种发光复合涂料的制备方法,其可显著提高水性发光涂料的发光强度、余辉时间、发光均匀,同时提高荧光粉在涂料中的分散性、涂料施工性能和储存稳定性。

[0005] 本发明所要解决的技术问题通过以下技术方案予以实现:

一种发光复合涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得长余辉荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,于真空环境下进行 1050℃热处理 30min,再在 1250℃下热处理 60min,制得石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料;

(2) 将 3~6 份石墨烯 / 高岭土 / SiO_2 复合填料和 2~4 份石墨烯 / 碳酸钙 / SiO_2 复合填料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 A3;将 1~5 份石墨烯 / 红光荧光粉 / SiO_2 复合材料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 B3;将 1~5 份石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料在 500~800KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15~20 份去离子水中,处理 90~120min 形成溶液 C1;在 200~400KW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下,分别缓慢滴加溶液 B3、C1 至溶液 A3 中形成混合溶液;加入 70~80 份成膜物质,混合搅拌均匀,制得发光复合涂料。

[0006]

本发明具有如下有益效果：本发光复合涂料的制备方法可显著提高水性发光涂料的发光强度、余辉时间、发光均匀，同时提高荧光粉在涂料中的分散性、涂料施工性能和储存稳定性，具有良好的经济效益。

具体实施方式

[0007] 在本发明中，

(1) 石墨烯由以下方法制得：取一定量酸素石墨，在空气中 1000℃处理 1 小时，然后在 7% H_2 的氮氢混合气中 1000℃原位还原处理 1.5 小时，再加入质量比 3%的聚乙二醇酯和质量比 5.0%的四羧酸二酐二萘，与水配成浓度为 80.0%的浆体，先在功率为 400W 的超声波辅助下进行 3500 转/min 球磨 8 小时，再调整至 200W 超声波下进行 2000 转/min 球磨 4 小时，球磨后经高速离心机 10000 转/min 分离，冷冻干燥，获得石墨烯固体。

[0008] (2) 量子点碳酸钙，其制备方法可参考中国专利 CN103570051B 公开的一种微乳液体系制备纳米碳酸钙量子点的方法，具体是先制备出 1~3nm 的纳米碳酸钙微乳液，再经旋转蒸发并干燥制得量子点碳酸钙粉末。

[0009] (3) 纳米级高岭土的制备方法如下：将 150g 高岭土矿石以 1500 转/min 的转速球磨 60min，然后置入 5L 去离子水中，加入 220g 醋酸钾搅拌 60min，抽滤清洗至 pH 值为 7 左右，然后在 80 度条件下烘干后以 1200 转/min 的转速球磨 60min，再调整至 300W 超声波下进行 1800 转/min 球磨 1 小时，获得粒径在 10~30nm 的高岭土粉末。

[0010] (4) $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉制备方法如下：(a) 将 2.4mmol $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ 溶解在含有 10ml 乙二醇和 3ml 蒸馏水的混合溶液中；(b) 将上述溶液 300r/min 离心速度搅拌下边逐滴滴入含有 2.7mmol 一定配比的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$ (0.9:0.04:0.06) 的 12 ml 乙二醇溶液中，再在 500r/min 离心速度搅拌 5~10min 至溶液澄清，加入 15ml 蒸馏水；(c) 将反应溶液倒入容积为 50 ml 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜内，在真空环境下，170℃下保温反应 90min，反应结束后，快速冷却至室温；将所得悬浮液倒出，离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得白色沉淀；(d) 将该沉淀在 90℃下干燥 4h，得到纳米荧光粉；(e) 将纳米荧光粉超声搅拌 (300~500KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌) 分散于乙醇中；之后加入一定比例的 (5:1) 水和氨水，搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与纳米荧光粉的质量比为 1.8:1，调节 pH 值为 9，反应温度为 25℃，反应 6 小时；进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得白色沉淀；将该沉淀在 90℃下干燥 5h，以得到包覆有 SiO_2 的核壳纳米荧光粉；(f) 将该包覆有 SiO_2 的核壳纳米荧光粉置于氩气气氛下进行 800℃热处理 1h，获得荧光粉复合物；(g) 将荧光粉复合物浸没在氢氟酸中超声 1h，去除二氧化硅，离心并干燥，获得平均粒径 10~20nm 的 $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉。

[0011] (5) 制备石墨烯 / 碳酸钙复合填料、石墨烯 / 高岭土复合填料、石墨烯 / 红光荧光粉复合材料、石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料：

石墨烯 / 碳酸钙复合填料的制备方法如下：将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中，在 800~1000kW 超声震动和 500~1000r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液；将 100g 量子点碳酸钙加入 500ml 去离子水中，在 1200~1500kW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得碳酸钙分散液；在 100kW 超声下

往石墨烯分散液中缓慢滴加碳酸钙分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/碳酸钙复合填料。

[0012] 石墨烯/高岭土复合填料的制备方法如下:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 50g 纳米高岭土加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得高岭土分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加高岭土分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/高岭土复合填料。

[0013] 石墨烯/红光荧光粉复合材料的制备方法如下:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得红光荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯/红光荧光粉复合材料。

[0014] 石墨烯/长余辉荧光粉复合材料的制备方法如下:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得长余辉荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液,超声 30~60min,然后抽滤、烘干,于真空环境下进行 1050℃ 热处理 30min,再在 1250℃ 下热处理 60min,制得石墨烯/长余辉荧光粉复合材料。所述长余辉荧光粉为长余辉 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 纳米荧光粉。

[0015] (6) 制备石墨烯/碳酸钙/ SiO_2 复合填料、石墨烯/高岭土/ SiO_2 复合填料、石墨烯/红光荧光粉/ SiO_2 复合材料、石墨烯/长余辉荧光粉/ SiO_2 复合材料:

石墨烯/碳酸钙/ SiO_2 复合填料制备方法如下:将石墨烯/碳酸钙复合填料超声搅拌(400KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌)分散于乙醇中;之后加入一定比例的(5:1)水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/碳酸钙复合填料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25℃,反应 5 小时,进行离心并依次用丙酮和去离子水、去离子水清洗 3 次获得沉淀;将该沉淀在 90℃ 下干燥 2h,以得到包覆有 SiO_2 的石墨烯/碳酸钙/ SiO_2 复合填料。

[0016] 石墨烯/高岭土/ SiO_2 复合填料制备方法如下:将石墨烯/高岭土复合填料超声搅拌(400KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌)分散于乙醇中;之后加入一定比例的(5:1)水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/高岭土复合填料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25℃,反应 5 小时,进行离心并依次用丙酮和去离子水、去离子水清洗 3 次获得沉淀;将该沉淀在 90℃ 下干燥 2h,以得到包覆有 SiO_2 的石墨烯/高岭土/ SiO_2 复合填料。

[0017] 石墨烯/红光荧光粉/ SiO_2 复合材料的制备方法如下:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液;将 25~100g $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得

红光荧光粉分散液；在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液，超声 30~60min，然后抽滤、烘干，制得石墨烯 / 红光荧光粉复合材料；将 0.5g 石墨烯 / 红光荧光粉复合材料超声搅拌（300~500KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌）分散于乙醇中；之后加入一定比例的（5:1）水和氨水，搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯 / 红光荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1，调节 pH 值为 9，反应温度为 25℃，反应 12 小时；进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀；将该沉淀在 90℃ 下干燥 5h，以得到包覆有 SiO₂ 的核壳复合材料；将该包覆有 SiO₂ 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800℃ 热处理 1.5h，获得复合物；将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5~60min，去除部分的二氧化硅，离心并干燥，获得石墨烯 / Y_{0.9}VO₄:Eu³⁺_{0.04}, Al³⁺_{0.06} 荧光粉 / SiO₂ 复合材料。

[0018] 石墨烯 / 长余辉荧光粉 / SiO₂ 复合材料的制备方法如下：(a) 将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中，在 800~1000kW 超声震动和 500~800r/min 离心速度搅拌下分散 180~200min 后制得石墨烯分散液；(b) 将 25~100g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中，在 1000~1200kW 超声震动和 800~1000r/min 离心速度搅拌下分散 240~300min 后制得长余辉荧光粉分散液；(c) 在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液，超声 30~60min，然后抽滤、烘干，制得石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料；(d) 将 0.5g 石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料超声搅拌（300~500KW 超声震动和 1000~1200r/min 离心速度搅拌）分散于乙醇中；之后加入一定比例的（5:1）水和氨水，搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1，调节 pH 值为 9，反应温度为 25℃，反应 12 小时；进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀；(e) 将该沉淀在 90℃ 下干燥 5h，以得到包覆有 SiO₂ 的核壳复合材料；(f) 将该包覆有 SiO₂ 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800℃ 热处理 1.5h，获得复合物；(g) 将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5~60min，去除部分的二氧化硅，离心并干燥，获得石墨烯 / 长余辉荧光粉 / SiO₂ 复合材料。

[0019] 实施例 1

一种发光涂料的制备方法，其包括以下步骤：

(1) 制备石墨烯 / 红光荧光粉复合材料：将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中，在 800kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 180min 后制得石墨烯分散液；将 25gY_{0.9}VO₄:Eu³⁺_{0.04}, Al³⁺_{0.06} 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中，在 1000kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 240min 后制得红光荧光粉分散液；在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液，超声 60min，然后抽滤、烘干，制得石墨烯 / 红光荧光粉复合材料；

(2) 将 6 份石墨烯 / 高岭土 / SiO₂ 复合填料和 4 份石墨烯 / 碳酸钙 / SiO₂ 复合填料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中，处理 100min 形成溶液 A1；将 5 份石墨烯 / 红光荧光粉复合材料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中，处理 100min 形成溶液 B1；在 400KW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下，缓慢滴加溶液 B1 至溶液 A1 中形成混合溶液；加入 75 份水性内墙乳胶漆，混合搅拌均匀，制得水性发光内墙乳胶漆。

[0020] 荧光粉分散性好，2 小时后仍未出现聚沉，3 小时出现轻微聚沉，施工性、储存稳定性及发光效果好。

[0021] 实施例 2

基于实施例 1 的制备方法,将步骤(1)中的 $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉添加量修改为 50g,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0022] 荧光粉分散性很好,4 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光效果好。

[0023] 实施例 3

基于实施例 1 的制备方法,将步骤(1)中的 $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉添加量修改为 100g,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0024] 荧光粉分散性好,3 小时后仍未出现聚沉,4 小时出现轻微聚沉,施工性、储存稳定性及发光效果好。

[0025] 实施例 4

基于实施例 2 的制备方法,在步骤(2)中的混合溶液中加入 1 份石墨烯,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0026] 荧光粉分散性很好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光效果好,耐磨高附着力。

[0027] 对比例 1

一种发光涂料的制备方法,其包括以下步骤:将 6 份石墨烯 / 高岭土 / SiO_2 复合填料和 4 份石墨烯 / 碳酸钙 / SiO_2 复合填料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中,处理 100min 形成溶液 A;将 5 份 $Y_{0.9}VO_4:Eu^{3+}_{0.04}, Al^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中,处理 100min 形成溶液 B;在 400KW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下,缓慢滴加溶液 B 至溶液 A 中形成混合溶液;加入 75 份水性内墙乳胶漆,混合搅拌均匀,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0028] 荧光粉分散性一般,1 小时后出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光效果一般。

[0029] 对比例 2

基于实施例 1 的制备方法,将步骤(2)中的溶液 A1 去掉,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0030] 荧光粉分散性好,2 小时后仍未出现聚沉,3 小时出现轻微聚沉,施工性、储存稳定性差。

[0031] 对比例 3

基于实施例 1 的制备方法,将步骤(1)修改为:

(a) 将 2.4mmol $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ 溶解在含有 10ml 乙二醇和 3ml 蒸馏水的混合溶液中;(b) 将上述溶液 300r/min 离心速度搅拌下边逐滴滴入含有 2.7mmol 一定配比的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$ (0.9:0.04:0.06) 的 12 ml 乙二醇溶液中,再在 500r/min 离心速度搅拌 5~10min 至溶液澄清,加入 15ml 含 0.01g 石墨烯的蒸馏水;(c) 将反应溶液倒入容积为 50 ml 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜内,在真空环境下,170°C 下保温反应 90min,反应结束后,快速冷却至室温;将所得悬浮液倒出,离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀;(d) 将该沉淀在 90°C 下干燥 4h,得到石墨烯 / 纳米荧光粉复合材料;(e) 将石墨烯 / 纳米荧光粉复合材料超声搅拌(500KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌)分散于乙醇中;之后加入一定比例的(5:1)水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯 / 纳米荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25°C,反应 6 小时;进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀;将该沉淀在 90°C 下干燥 5h,以得到

包覆有 SiO_2 的核壳复合材料 ; (f) 将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800°C 热处理 1h, 获得复合物 ; (g) 将该复合物浸没在氢氟酸中超声 1h, 去除二氧化硅, 离心并干燥, 获得石墨烯 / $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 荧光粉复合材料。

[0032] 其余不变, 制得水性发光内墙乳胶漆。

[0033] 荧光粉分散性一般, 2.5 小时后出现聚沉, 施工性、储存稳定性及发光效果一般。

[0034] 实施例 5

一种发光涂料的制备方法, 其包括以下步骤 :

(1) 制备石墨烯 / 红光荧光粉 / SiO_2 复合材料 : (a) 将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中, 在 800kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 180min 后制得石墨烯分散液 ; (b) 将 25g $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中, 在 1000kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 240min 后制得红光荧光粉分散液 ; (c) 在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液, 超声 60min, 然后抽滤、烘干, 制得石墨烯 / 红光荧光粉复合材料 ; (d) 将 0.5g 石墨烯 / 红光荧光粉复合材料超声搅拌 (300KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌) 分散于乙醇中 ; 之后加入一定比例的 (5:1) 水和氨水, 搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯 / 红光荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1, 调节 pH 值为 9, 反应温度为 25°C , 反应 12 小时 ; 进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀 ; (e) 将该沉淀在 90°C 下干燥 5h, 以得到包覆有 SiO_2 的核壳复合材料 ; (f) 将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800°C 热处理 1.5h, 获得复合物 ; (g) 将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5min, 去除部分的二氧化硅, 离心并干燥, 获得石墨烯 / $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 荧光粉 / SiO_2 复合材料。

[0035] (2) 将 6 份石墨烯 / 高岭土 / SiO_2 复合填料和 4 份石墨烯 / 碳酸钙 / SiO_2 复合填料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中, 处理 100min 形成溶液 A2 ; 将 5 份石墨烯 / 红光荧光粉 / SiO_2 复合材料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中, 处理 100min 形成溶液 B2 ; 在 400KW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下, 缓慢滴加溶液 B2 至溶液 A2 中形成混合溶液 ; 加入 75 份水性内墙乳胶漆, 混合搅拌均匀, 制得水性发光内墙乳胶漆。

[0036] 荧光粉分散性好, 5 小时后仍未出现聚沉, 施工性、储存稳定性、发光强度高。

[0037] 实施例 6

基于实施例 5 的制备方法, 将步骤 (1) 中复合物浸没在氢氟酸中超声时间修改为 30min, 其余不变, 制得水性发光内墙乳胶漆。

[0038] 荧光粉分散性好, 5 小时后仍未出现聚沉, 施工性、储存稳定性、发光强度较强。

[0039] 实施例 7

基于实施例 5 的制备方法, 将步骤 (1) 中复合物浸没在氢氟酸中超声时间修改为 60min, 其余不变, 制得水性发光内墙乳胶漆。

[0040] 荧光粉分散性好, 5 小时后仍未出现聚沉, 施工性、储存稳定性、发光强度高。

[0041] 对比例 4

基于实施例 7 的制备方法, 去掉步骤 (1) 中将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800°C 热处理 1.5h ; 其余不变, 制得水性发光内墙乳胶漆。

[0042] 荧光粉分散性好, 5 小时后仍未出现聚沉, 施工性、储存稳定性、发光强度一般。

[0043] 实施例 8

一种发光涂料的制备方法,其包括以下步骤:

(1) 制备石墨烯 / 红光荧光粉 / SiO_2 复合材料:(a) 将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 800kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 180min 后制得石墨烯分散液;(b) 将 $25\text{gY}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 纳米荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 240min 后制得红光荧光粉分散液;(c) 在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加红光荧光粉分散液,超声 60min,然后抽滤、烘干,制得石墨烯 / 红光荧光粉复合材料;(d) 将 0.5g 石墨烯 / 红光荧光粉复合材料超声搅拌(300KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌)分散于乙醇中;之后加入一定比例的(5:1)水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯 / 红光荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25℃,反应 12 小时;进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀;(e) 将该沉淀在 90℃ 下干燥 5h,以得到包覆有 SiO_2 的核壳复合材料;(f) 将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800℃ 热处理 1.5h,获得复合物;(g) 将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5min,去除部分的二氧化硅,离心并干燥,获得石墨烯 / $\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.04}, \text{Al}^{3+}_{0.06}$ 荧光粉 / SiO_2 复合材料。

[0044] (2) 制备石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料:将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 1000kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 180min 后制得石墨烯分散液;将 25g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000kW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下分散 300min 后制得长余辉荧光粉分散液;在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液,超声 60min,然后抽滤、烘干,于真空环境下进行 1050℃ 热处理 30min,再在 1250℃ 下热处理 60min,制得石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料。

[0045] (3) 将 6 份石墨烯 / 高岭土 / SiO_2 复合填料和 4 份石墨烯 / 碳酸钙 / SiO_2 复合填料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中,处理 100min 形成溶液 A3;将 5 份石墨烯 / 红光荧光粉 / SiO_2 复合材料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中,处理 100min 形成溶液 B3;将 5 份石墨烯 / 长余辉荧光粉复合材料在 500KW 超声震动和 1200r/min 离心速度搅拌下分散于 15 份去离子水中,处理 100min 形成溶液 C1;在 400KW 超声震动和 800r/min 离心速度搅拌下,分别缓慢滴加溶液 B3、C1 至溶液 A3 中形成混合溶液;加入 75 份水性内墙乳胶漆,混合搅拌均匀,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0046] 荧光粉分散性好,4 小时后仍未出现聚沉,5 小时候出现聚沉,施工性、储存稳定性、发光强度较强;余晖时间长达 5h,且强度好,发光均匀性一般。

[0047] 实施例 9

基于实施例 8 的制备方法,将步骤(2)中的长余辉荧光粉添加量修改为 50g,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0048] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光强度较强;余晖时间长达 10h,且强度好,发光均匀性较好。

[0049] 实施例 10

基于实施例 8 的制备方法,将步骤(2)中的长余辉荧光粉添加量修改为 100g,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0050] 荧光粉分散性好,3 小时后仍未出现聚沉,4 小时出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光强度较强;余晖时间长达 10h,且强度好,发光均匀性一般。

[0051] 实施例 11

基于实施例 8 的制备方法,在步骤(3)中的混合溶液中加入 1 份石墨烯,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0052] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光强度较强,耐磨高附着力;余晖时间达 10h,且强度好,发光均匀性较好。

[0053] 对比例 5

基于实施例 11 的制备方法,去掉步骤(2),在步骤(3)中将石墨烯/长余辉荧光粉复合材料替换成长余辉荧光粉,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0054] 荧光粉分散性很一般,2 小时后仍未出现聚沉,3 小时出现聚沉,施工性、储存稳定性及发光强度好;余晖时间短,且强度一般,发光不均匀。

[0055] 实施例 12

基于实施例 8 的制备方法,将步骤(2)制备石墨烯/长余辉荧光粉复合材料修改为制备石墨烯/长余辉荧光粉/SiO₂复合材料,具体制备步骤:(a)将 1g 石墨烯加入 100ml 去离子水中,在 1000kW 超声震动和 500r/min 离心速度搅拌下分散 200min 后制得石墨烯分散液;(b)将 25g 长余辉荧光粉加入 500ml 去离子水中,在 1000kW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌下分散 240min 后制得长余辉荧光粉分散液;(c)在 100kW 超声下往石墨烯分散液中缓慢滴加长余辉荧光粉分散液,超声 60min,然后抽滤、烘干,于真空环境下进行 1050℃热处理 30min,再在 1250℃下热处理 60min,制得石墨烯/长余辉荧光粉复合材料;(d)将 0.5g 石墨烯/长余辉荧光粉复合材料超声搅拌(500KW 超声震动和 1000r/min 离心速度搅拌)分散于乙醇中;之后加入一定比例的(5:1)水和氨水,搅拌均匀后加入正硅酸乙酯与石墨烯/长余辉荧光粉复合材料的质量比为 1.8:1,调节 pH 值为 9,反应温度为 25℃,反应 12 小时;进行离心并依次用丙酮和去离子水清洗 3 次获得沉淀;(e)将该沉淀在 90℃下干燥 5h,以得到包覆有 SiO₂的核壳复合材料;(f)将该包覆有 SiO₂的核壳复合材料置于氩气气氛下进行 800℃热处理 1.5h,获得复合物;(g)将该复合物浸没在氢氟酸中超声 5min,去除部分的二氧化硅,离心并干燥,获得石墨烯/长余辉荧光粉/SiO₂复合材料;

其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0056] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性、发光强度较强,余晖时间长达 11h,且强度高,发光均匀性好。

[0057] 实施例 13

基于实施例 12 的制备方法,将步骤(2)中复合物浸没在氢氟酸中超声时间修改为 30min,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0058] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性、发光强度较强,余晖时间长达 12h,且强度较强,发光均匀性较好。

[0059] 实施例 14

基于实施例 12 的制备方法,将步骤(2)中复合物浸没在氢氟酸中超声时间修改为 60min,其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0060] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性、红光发光强度较

强,余晖时间长达 10.5h,且强度强,发光均匀性好。

[0061] 对比例 6

基于实施例 14 的制备方法,去掉步骤(2)中将该包覆有 SiO_2 的核壳复合材料置于氩气氛下进行 800℃热处理 1.5h;其余不变,制得水性发光内墙乳胶漆。

[0062] 荧光粉分散性好,5 小时后仍未出现聚沉,施工性、储存稳定性、红光发光强度较强,余晖时间长达 10h,且强度一般,发光均匀性差。

[0063] 以上所述实施例仅表达了本发明的实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。