



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102477293 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201010554910. 6

(22) 申请日 2010. 11. 23

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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

(72) 发明人 周明杰 刘军 马文波

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

C09K 11/62 (2006. 01)

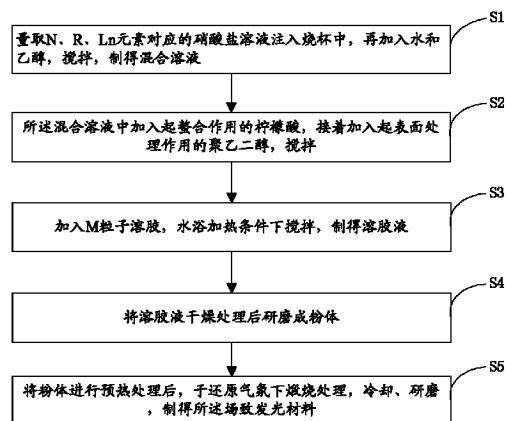
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种场致发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于发光材料领域,其公开了一种场致发光材料及其制备方法;该场致发光材料通用化学式为: $N_{1-x}R_zO_4 \cdot xLn, zM$; ;其中, N 为 Zn、Ca、Sr、Ba 中的一种或二种;R 为 Al、Ga 中的一种或两种;Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 中的一种或者两种;M 为 Ag、Au、Pt、Pd 金属粒子中的一种或两种; $0.0001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。本发明一种场致发光材料,通过在通过引入金属粒子,利用金属表面产生的表面等离子体共振效应,可使发光强度可提高 60%;同时制备操作简单,容易制备、无污染,易于控制,利于工业化生产。



1. 一种场致发光材料,其化学通式为 $N_{1-x}R_2O_4 \cdot xLn, zM$;

其中, N 为 Zn、Ca、Sr 或 Ba 中的至少一种; R 为 Al、Ga 中的至少一种; Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 或 Dy^{3+} 中的至少一种; M 为 Ag、Au、Pt 或 Pd 纳米粒子中的至少一种; $0.0001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。

2. 一种场致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤 S2、室温下,按照化学通式 $N_{1-x}R_2O_4 \cdot xLn, zM$ 中各元素的化学计量比,量取 N、R、Ln 元素对应的硝酸盐溶液注入烧杯中,再加入水和乙醇,搅拌,制得混合溶液;其中, N 为 Zn、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或二种; R 为 Al、Ga 中的一种或两种; Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 或 Dy^{3+} 中的一种或者两种; M 为 Ag、Au、Pt 或 Pd 纳米粒子中的一种或两种; $0.0001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$;

步骤 S2、往步骤 S1 中的所述混合溶液中加入柠檬酸,接着加入聚乙二醇,搅拌,制得整合溶液;

步骤 S3、按照化学通式 $N_{1-x}R_2O_4 \cdot xLn, zM$ 中各元素的化学计量比,往步骤 S2 中加入表面处理过的 M 纳米粒子溶胶,水浴加热条件下搅拌,制得溶胶液;

步骤 S4、将步骤 S3 中的溶胶液经干燥处理后研磨成粉体;

步骤 S5、将步骤 S4 中的粉体进行预热处理后,于还原气氛下煅烧处理,冷却、研磨,制得所述场致发光材料。

3. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S1,水与乙醇的体积比为 $1 : 1 \sim 1 : 5$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S2,所述柠檬酸与所述整合溶液中所有金属离子的摩尔比为 $1 : 1 \sim 5 : 1$;所述聚乙二醇的在所述整合溶液中的浓度为 $0.01 \sim 0.10\text{g/ml}$;所述聚乙二醇的分子量为 $2000 \sim 20000$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S3,所述表面处理过的 M 纳米粒子溶胶是采用如下步骤制得的:

步骤 S31、将含 M 的盐溶液、助剂和还原剂搅拌混合并反应从而制得含 M 纳米粒子胶体;

步骤 S32、将表面处理剂加入到上述 M 纳米粒子胶体中,对 M 纳米粒子进行表面处理,得到表面处理过的所述 M 粒子溶胶。

6. 根据权利要求 5 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述助剂为聚乙烯吡咯烷酮,或柠檬酸钠;所述助剂在整个 M 粒子溶胶中的浓度为 $1.5 \times 10^{-4}\text{g/ml} \sim 2.1 \times 10^{-3}\text{g/ml}$;

所述还原剂为硼氢化钠或水合肼;所述还原剂与 M 的摩尔比为 $1.2 : 1 \sim 4.8 : 1$;

所述表面处理剂为聚乙烯吡咯烷酮或十六烷基三甲基溴化铵。

7. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S3,所述水浴温度为 $60 \sim 90^\circ\text{C}$,所述搅拌时间为 $2 \sim 14\text{h}$ 。

8. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S4 中,所述干燥处理的温度为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 2 所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S5 中,所述预热处理的温度为 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$,所述预热处理的时间为 $2 \sim 7\text{h}$;所述煅烧处理的温度为

700℃～1300℃,所述煅烧处理的时间为1～6h。

10. 根据权利要求2或9所述的场致发光材料的制备方法,其特征在于,所述还原气氛为体积比为95 : 5或90 : 10的氮气和氢气的混合气还原气氛,或氢气还原气氛,或一氧化碳还原气氛。

一种场致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其涉及一种阴极射线激发的、含有金属粒子的铝(镓)酸盐基场致发光材料。本发明还涉及一种场致发光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 由于场发射器件具有运行电压低,功耗小,不需偏转线圈,无 X-射线辐射,抗辐射、磁场干扰、使用工作温度范围宽和响应速度快等优点而备受关注。而器件中所用的发光材料主要有两类:硫化物体系,如蓝粉 ZnS:Ag, Cl , $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$, 绿粉 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ 和红粉 $\text{ZnO}_2\text{S:Eu}$, 以及氧化物体系,如蓝粉 $\text{Z}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, 绿粉 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$, $\text{Z}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$, $\text{Z}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Tb}$ 和红粉 $\text{Z}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 。但硫化物体系稳定性差,不耐轰击,易分解,且产生的 H_2S 易毒化阴极,造成发射电子的不均匀以及发射电子数的下降,甚至导致器件不工作。氧化物系列具有较高的稳定性,但发光亮度不如硫化物系列。所以,制备一种耐轰击、无分解、不放气、稳定性好、发光强度高的场发射器件用的发光材料具有很高的应用前景。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供一种场致发光材料,其化学通式为 $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4\text{:xLn, zM}$, 其中 ;N 为 Zn(锌)、Ca(钙)、Sr(锶)或 Ba(钡)中的至少一种 ;R 为 Al(铝)、Ga(镓)中的至少一种 ;Ln 为 Tm^{3+} (铥离子)、 Tb^{3+} (铽离子)、 Eu^{3+} (铕离子)、 Sm^{3+} (钐离子)、 Ce^{3+} (铈离子)或 Dy^{3+} (镝离子)中的至少一种 ;M 为 Ag(银)、Au(金)、Pt(铂)或 Pd(钯)纳米粒子中的至少一种 ; $0.001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种场致发光材料的制备方法,制备流程如下:

[0005] 室温下,根据化学通式 $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4\text{:xLn, zM}$ (其中 ;N 为 Zn、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或二者的组合 ;R 为 Al、Ga 中的一种或两种 ;Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 或 Dy^{3+} 中的一种或者两种 ;M 为 Ag、Au、Pt、Pd 金属粒子中的一种或两种 ; $0.001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$), 量取相对应的硝酸盐溶液,如 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, 加入到烧杯中,再加入水和乙醇,制得混合溶液 ;其中,水与乙醇体积比为 1 : 1 ~ 1 : 5 ;

[0006] 将起螯合作用的柠檬酸,如一水合柠檬酸加入到上述烧杯中,再加入起表面处理作用的聚乙二醇,搅拌,制得螯合溶液 ;其中,柠檬酸与所述螯合溶液中所有金属离子的摩尔比为 1 : 1 ~ 5 : 1 ;所述聚乙二醇的分子量为 2000 ~ 20000,优选聚乙二醇的分子量为 10000。

[0007] 按照化学通式 $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4\text{:xLn, zM}$ 中各元素的化学计量比,在上述螯合溶液中加入表面处理过的 M 纳米粒子溶胶,保持 60 ~ 90℃ 水浴加热并搅拌 2 ~ 14h,得到溶胶液 ;

[0008] 将溶胶液在 80 ~ 150℃ 下干燥处理后研磨成粉体

[0009] 将上述粉体,在 300℃ ~ 600℃ 下预烧处理 2 ~ 7h,冷却至室温,研磨 ;然后,再将其置于箱式高温炉中或管式炉中,在空气气氛或还原气氛中,700 ~ 1300℃ 下,煅烧处理

1 ~ 6h, 自然冷却, 研磨后即得场致发光材料。

[0010] 上述制备方法中, 所述表面处理过的 M 纳米粒子溶胶是采用如下步骤制得:

[0011] 先将含 M 的盐溶液、助剂和还原剂搅拌混合并反应从而制得金属纳米粒子胶体; 其中, 所述助剂为聚乙烯吡咯烷酮, 或柠檬酸钠; 所述助剂在整个 M 粒子溶胶中的浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{g/ml} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{g/ml}$; 所述还原剂为硼氢化钠或水合肼; 所述还原剂与 M 的摩尔比为 1.2 : 1 ~ 4.8 : 1;

[0012] 将表面处理剂, 如聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 下同) 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 下同) 加入到金属纳米粒子胶体中, 对 M 纳米粒子进行表面处理, 得到处理过的 M 纳米粒子溶胶。

[0013] 上述制备方法中, 还原气氛为: 1) 氮气和氢气的混合气, 其体积比为 95 : 5 或 90 : 10; 2) 纯氢气; 3) 一氧化碳, 其中的一种。

[0014] 与现有技术相比, 本发明具有以下优点:

[0015] 本发明所制备的 $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4 : x\text{Ln}, z\text{M}$ 发光材料, 不需要球磨, 稳定性好、粒度均匀、发光效率高, 可用于场发射器件中。

[0016] 本发明通过引入金属粒子, 利用金属表面产生的表面等离子体共振效应, 可使发光强度可提高 60%。

[0017] 本发明操作简单, 容易制备、无污染, 易于控制, 利于工业化生产; 该方法不引入其他杂质, 产品质量高, 可广泛应用在发光材料的制备中。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明场致发光材料的制备工艺流程图;

[0019] 图 2 是本发明实施例 7 制备的发光材料在加速电压为 5kV 下的阴极射线激发下的发光光谱对比图, 其中曲线 a 是引入金属纳米粒子 Ag 的发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4 : 0.01\text{Tm}, 1 \times 10^{-4}\text{Ag}$ 的发光光谱; 曲线 b 是未引入金属纳米粒子 Ag 的发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4 : 0.01\text{Tm}$ 的发光光谱。

具体实施方式

[0020] 本发明提供一种场致发光材料, 其化学通式为: $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4 : x\text{Ln}, z\text{M}$;

[0021] 其中, N 为 Zn、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或二种; R 为 Al、Ga 中的一种或两种; Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 或 Dy^{3+} 中的一种或者两种; M 为 Ag、Au、Pt 或 Pd 纳米粒子中的一种或两种; $0.0001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。

[0022] 上述场致发光材料的制备方法, 如图 1 所示, 制备流程如下:

[0023] 步骤 S1、室温下, 按照化学通式 $\text{N}_{1-x}\text{R}_2\text{O}_4 : x\text{Ln}, z\text{M}$ 中各元素的化学计量比, 量取 N、R、Ln 元素对应的硝酸盐溶液注入烧杯中, 再加入水和乙醇, 搅拌, 制得混合溶液; 其中, N 为 Zn、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或二种; R 为 Al、Ga 中的一种或两种; Ln 为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 或 Dy^{3+} 中的一种或者两种; M 为 Ag、Au、Pt 或 Pd 纳米粒子中的一种或两种; $0.0001 \leq x \leq 0.2, 0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$;

[0024] 步骤 S2、往步骤 S1 中的所述混合溶液中加入起螯合作用的柠檬酸, 接着加入起表面处理作用的聚乙二醇, 搅拌;

[0025] 步骤 S3、按照化学通式 $N_{1-x}R_2O_4 \cdot xLn, zM$ 中各元素的化学计量比,往步骤 S2 中加入表面处理过的 M 纳米粒子溶胶,水浴加热条件下搅拌,制得溶胶液;

[0026] 步骤 S4、将步骤 S3 中的溶胶液干燥处理后研磨成粉体;

[0027] 步骤 S5、将步骤 S4 中的粉体进行预热处理后,于还原气氛下煅烧处理,冷却、研磨,制得所述场致发光材料。

[0028] 上述步骤 S1 中,水与乙醇的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 5。

[0029] 上述步骤 S2 中,所述柠檬酸与所述螯合溶液中所有金属离子的摩尔比为 1 : 1 ~ 5 : 1;所述聚乙二醇的在所述螯合溶液中的浓度为 0.01 ~ 0.10g/ml;所述聚乙二醇的分子量为 2000 ~ 20000,优选聚乙二醇的分子量为 10000。

[0030] 上述步骤 S3 中,所述表面处理过的 M 纳米粒子溶胶是采用如下步骤制得的:

[0031] 步骤 S31、将含 M 的盐溶液、助剂和还原剂搅拌混合并反应从而制得含 M 纳米粒子胶体;其中,所述助剂为聚乙烯吡咯烷酮,或柠檬酸钠;所述助剂在整个 M 纳米粒子溶胶中的浓度为 1.5×10^{-4} g/ml ~ 2.1×10^{-3} g/ml;

[0032] 步骤 S32、将表面处理剂加入到上述 M 纳米粒子胶体中,对 M 纳米粒子进行表面处理,得到表面处理过的所述 M 粒子溶胶;其中,所述表面处理剂为聚乙烯吡咯烷酮或十六烷基三甲基溴化铵。

[0033] 上述步骤 S3 中,所述水浴温度为 60 ~ 90℃,所述搅拌时间为 2 ~ 14h。

[0034] 上述步骤 S4 中,所述干燥处理的温度为 80 ~ 150℃。

[0035] 上述步骤 S5 中,所述预热处理的温度为 300℃ ~ 600℃,所述预热处理的时间为 2 ~ 7h;所述煅烧处理的温度为 700℃ ~ 1300℃,所述煅烧处理的时间为 1 ~ 6h;所述还原气氛为体积比为 95 : 5 或 90 : 10 的氮气和氢气的混合气还原气氛,或氢气还原气氛,或一氧化碳还原气氛。

[0036] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0037] 实施例 1:溶胶-凝胶法制备 $Zn_{0.999}Al_2O_4 \cdot 0.001Dy, 1 \times 10^{-3}Pt$

[0038] 称取 5.18mg 氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 溶解到 17mL 的去离子水中;当氯铂酸完全溶解后,称取 8.0mg 柠檬酸钠和 12.0mg 十二烷基磺酸钠,并在磁力搅拌的环境下溶解到氯铂酸水溶液中;称取 0.38mg 硼氢化钠溶解到 10mL 去离子水中,得到 10mL 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的硼氢化钠水溶液,同时配制 10mL 浓度为 1×10^{-2} mol/L 的水合肼溶液;磁力搅拌的环境下,先往氯铂酸水溶液中滴加 0.4mL 硼氢化钠水溶液,搅拌反应 5min,然后再往氯铂酸水溶液中滴加 2.6mL 1×10^{-2} mol/L 的水合肼溶液,之后继续反应 40min,即得 20mL Pt 含量为 5×10^{-4} mol/L 的 Pt 纳米颗粒溶胶;之后量取 6mL 得到的 Pt 纳米颗粒溶胶,往 Pt 纳米颗粒溶胶中加入 6.0mg PVP,并磁力搅拌 12h,得经表面处理后的 Pt 纳米颗粒。

[0039] $Zn_{0.999}Al_2O_4 \cdot 0.001Dy, 1 \times 10^{-3}Pt$ 的制备:量取 9.99mL 0.5mol/L $Zn(NO_3)_2$ 、0.5mL 0.01mol/L $Dy(NO_3)_3$ 和 10mL 1mol/L $Al(NO_3)_3$ 溶液置于烧杯中,加入 9.5mL 水和 30mL 乙醇混合溶液,充分搅拌(这时水和乙醇的比例为 1 : 1);加入 3.1521g 一水合柠檬酸,柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 1 : 1,再加入 0.6g 聚乙二醇,聚乙二醇(PEG,分子量为 10000)的浓度为 0.01g/ml,溶解完全。然后,再加入 10mL 上述经处理金属颗粒溶胶,在 60℃ 水浴中,搅拌 8h,得到均匀透明的前驱体溶胶;将溶胶在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 24h,挥发溶剂得到干凝胶;将得到的干凝胶研磨成粉末,放入高温箱式炉中,300℃,恒温预烧 7h,

冷却,研磨后再将其置于箱式高温炉中,在 700℃下,空气气氛中煅烧 6h,自然冷却,取出研磨后即得所需发光材料。

[0040] 实施例 2:溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_{0.995}\text{Ga}_2\text{O}_4:0.005\text{Sm}, 2 \times 10^{-3}\text{Au}$

[0041] 称取 16.48mg 氯金酸 ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶解到 8.4mL 的去离子水中;当氯金酸完全溶解后,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水溶液中;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 10mL 浓度为 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠水溶液和 10mL 浓度为 $1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的抗坏血酸水溶液;在磁力搅拌的环境下,先往氯金酸水溶液中加入 0.04mL 硼氢化钠水溶液,搅拌反应 5min 后再往氯金酸水溶液中加入 1.56mL $1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的抗坏血酸水溶液,之后继续反应 30min,即得 10mL Au 含量为 $4 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Au 纳米颗粒溶胶;之后量取 6mL 得到的 Au 纳米颗粒溶胶,往 Au 纳米颗粒溶胶中加入 10mg PVP,并磁力搅拌 8h,得经表面处理后的 Au 纳米颗粒。

[0042] $\text{Ca}_{0.995}\text{Ga}_2\text{O}_4:0.005\text{Sm}, 2 \times 10^{-3}\text{Au}$ 的制备:量取 9.95mL 0.5mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5mL 0.05mol/L $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 和 10mL 1mol/L $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中,加入 0.05mL 水和 41mL 乙醇混合溶液,充分搅拌(这时水和乙醇的比例为 1:2);加入 6.3042g 一水合柠檬酸,使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 2:1,再加入 6.15g 聚乙二醇,聚乙二醇(PEG,分子量为 20000)的浓度为 0.1g/mL,溶解完全。然后,再加入 2.5mL 上述经处理金属颗粒溶胶,在 85℃ 水浴中,搅拌 4h,得到均匀透明的前驱体溶胶;将溶胶在 100℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8h,挥发溶剂得到干凝胶;将得到的干凝胶研磨成粉末,放入高温箱式炉中,600℃,恒温预烧 2h,冷却,研磨,得到前驱物;将前驱物置于管式炉中,在 1300℃下,空气气氛中煅烧 1h,自然冷却,取出研磨后即得所需发光材料。

[0043] 实施例 3:溶胶-凝胶法制备 $\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tb}, 0.005\text{Sm}, 2 \times 10^{-4}\text{Ag}$

[0044] 称取 3.40mg 硝酸银 (AgNO_3) 溶解到 18.4mL 的去离子水中;当硝酸银完全溶解后,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;称取 5.7mg 硼氢化钠溶到 10mL 去离子水中,得到 10mL 浓度为 $1.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠水溶液;在磁力搅拌的环境下,往硝酸银水溶液中一次性加入 1.6mL $1.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠水溶液,之后继续反应 10min,即得 20mL 银含量为 $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Ag 纳米颗粒溶胶;之后量取 8mL 得到的 Ag 纳米颗粒溶胶,往 Ag 纳米颗粒溶胶中加入 40mg PVP,并磁力搅拌 6h,得经表面处理后的 Ag 纳米颗粒。

[0045] $\text{Sr}_{0.985}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tb}, 0.005\text{Sm}, 2 \times 10^{-4}\text{Ag}$ 的制备:量取 9.85mL 0.5mol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5mL 0.1mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、0.5mL 0.05mol/L $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 和 5mL 2mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中,加入 0.15mL 水和 48mL 乙醇混合溶液,充分搅拌(这时水和乙醇的比例为 1:3);加入 7.8803g 一水合柠檬酸,使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 2.5:1,再加入 3.2g 聚乙二醇,聚乙二醇(PEG,分子量为 2000)的浓度为 0.05g/mL,溶解完全。然后,再加入 1mL 上述经处理金属颗粒溶胶,在 90℃ 水浴中,搅拌 2h,得到均匀透明的前驱体溶胶;将溶胶在 120℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12h,挥发溶剂得到干凝胶;将得到的干凝胶研磨成粉末,放入高温箱式炉中,500℃,恒温预烧 4.5h,冷却,研磨,得到前驱物;将前驱物置于管式炉中,在 1000℃下,还原气氛中(氮气和氢气的混合气,其体积比为 95:5)煅烧 3h,自然冷却,取出研磨后即得所需发光材料。

[0046] 实施例 4 :溶胶 - 凝胶法制备 $\text{Ba}_{0.96}\text{Al}_{1.9}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_4:0.04\text{Eu}$, $1 \times 10^{-2}\text{Pd}$

[0047] 称取 0.43g 氯化钯溶解到 15mL 的去离子水中,完全溶解后,边在搅拌边加入 1.1g 柠檬酸钠和 0.4g 十二烷基硫酸钠,然后缓慢滴入 0.1mol/L 的抗坏血酸醇溶液 5mL,反应 20min 后得到 20ml Pd 含量为 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Pd 纳米粒子溶胶。称取 0.3g PVP 加入到 Pd 纳米颗粒溶胶中,并磁力搅拌 4h,得经表面处理后的 Pd 纳米颗粒溶胶。

[0048] $\text{Ba}_{0.96}\text{Al}_{1.9}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_4:0.04\text{Eu}$, $1 \times 10^{-2}\text{Pd}$ 的制备:量取 9.6ml 0.5mol/L $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、1ml 0.2mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、9.5ml 1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 0.5ml 1mol/L $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中,加入 0.4ml 水和 84ml 乙醇混合溶液,充分搅拌(这时水和乙醇的比例为 1 : 4);加入 9.4563g 一水合柠檬酸,使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 3 : 1,再加入 2.1g 聚乙二醇,聚乙二醇(PEG,分子量为 5000)的浓度为 0.02g/ml,溶解完全。然后,再加入 10ml 上述经处理金属颗粒溶胶,在 80℃ 水浴中,搅拌 14h,得到均匀透明的前驱体溶胶;将溶胶在 150℃ 的鼓风干燥箱中干燥 4h,挥发溶剂得到干凝胶;将得到的干凝胶研磨成粉末,放入高温箱式炉中,400℃,恒温预烧 5h,冷却,研磨,得到前驱物;将前驱物置于管式炉中,在 1300℃ 下,空气气氛中煅烧 2h,自然冷却,取出研磨后即得所需发光材料。

[0049] 实施例 5 :溶胶 - 凝胶法制备 $\text{Ca}_{0.98}\text{Zn}_{0.015}\text{Al}_2\text{O}_4:0.005\text{Ce}$, $5 \times 10^{-5}\text{Pt/Au}$

[0050] Pt/Au 纳米颗粒溶胶的制备:称取 10.7mg 氯金酸($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和 13.56mg 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解到 28mL 的去离子水中;当完全溶解后,称取 22mg 柠檬酸钠和 20mg PVP,并在磁力搅拌的环境下溶解到上述混合溶液中;称取新制备的 5.7mg 硼氢化钠溶到 10mL 去离子水中,得到 10mL 浓度为 $1.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠水溶液;在磁力搅拌的环境下,往上述混合溶液中一次性加入 4mL $1.5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的硼氢化钠水溶液,之后继续反应 20min,即得 30mL 总金属浓度为 $1.7 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Pt/Au 纳米颗粒溶胶;往 Pt/Au 纳米颗粒溶胶中加入 0.3g PVP,并磁力搅拌 6h,得经表面处理后的 Pt/Au 纳米颗粒溶胶。

[0051] $\text{Ca}_{0.98}\text{Zn}_{0.015}\text{Al}_2\text{O}_4:0.005\text{Ce}$, $5 \times 10^{-5}\text{Pt/Au}$ 的制备:量取 9.8ml 1mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、0.15ml 0.5mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5ml 0.05mol/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 5ml 2mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中,加入 0.05ml 水和 77.5ml 乙醇混合溶液,充分搅拌(这时水和乙醇的比例为 1 : 5);加入 15.7605g 一水合柠檬酸,使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 5 : 1,再加入 4.65g 聚乙二醇,聚乙二醇(PEG,分子量为 15000)的浓度为 0.05g/ml,溶解完全。然后,再加入 0.15ml 上述经处理金属颗粒溶胶,在 80℃ 水浴中,搅拌 10h,得到均匀透明的前驱体溶胶;将溶胶在 130℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8h,挥发溶剂得到干凝胶;将得到的干凝胶研磨成粉末,放入高温箱式炉中,500℃,恒温预烧 5h,冷却,研磨,得到前驱物;将前驱物置于管式炉中,在 1100℃ 下,还原气氛中(氮气和氢气的混合气,其体积比为 90 : 10)煅烧 4h,自然冷却,取出研磨后即得所需发光材料。

[0052] 实施例 6 :溶胶 - 凝胶法制备 $\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4:0.2\text{Tb}$, $1 \times 10^{-3}\text{Ag}$

[0053] 分别称取 AgNO_3 0.0429g、柠檬酸钠 0.0733g、PVP 0.05g 分别配制成 10mL 0.025mol/L 的 AgNO_3 水溶液、10mL 0.025mol/L 的柠檬酸钠水溶液和 10mL 5mg/mL 的 PVP 水溶液。取 2mL AgNO_3 水溶液加入到 30mL 去离子水中,同时加入上述 PVP 水溶液 4mL 搅拌,加热至 100℃,然后逐滴加入 4mL 柠檬酸钠水溶液,反应 15min 后,得到 40mL $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Ag 纳米粒子溶胶。称取 0.4g CTAB 加入到 Ag 纳米颗粒溶胶中,并磁力搅拌 8h,得经表面处理后的 Ag 纳米颗粒溶胶。

[0054] $\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4:0.2\text{Tb}, 1 \times 10^{-3}\text{Ag}$ 的制备：量取 4ml 1mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、2ml 0.5mol/L $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 和 5ml 2mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中，加入 1ml 水和 60ml 乙醇混合溶液，充分搅拌（这时水和乙醇的比例为 1 : 5）；加入 6.3042g 一水合柠檬酸，使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 2 : 1，再加入 0.72g 聚乙二醇，聚乙二醇（PEG，分子量为 10000）的浓度为 0.01g/ml，溶解完全。然后，再加入 5ml 上述经处理金属颗粒溶胶，在 80℃ 水浴中，搅拌 5h，得到均匀透明的前驱体溶胶；将溶胶在 130℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8h，挥发溶剂得到干凝胶；将得到的干凝胶研磨成粉末，放入高温箱式炉中，500℃，恒温预烧 5h，冷却，研磨，得到前驱物；将前驱物置于管式炉中，在 900℃ 下，还原气氛中（一氧化碳）煅烧 5h，自然冷却，取出研磨后即得所需发光材料。

[0055] 实施例 7：溶胶-凝胶法制备 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}, 1 \times 10^{-4}\text{Ag}$

[0056] 称取硝酸银 3.4mg 和柠檬酸钠 35.28mg，溶解于 18.4mL 的去离子水中，搅拌 1.5min，然后缓慢滴入用 3.8mg 硼氢化钠溶到 10mL 乙醇中得到的 0.01mol/L 的硼氢化钠醇溶液 1.6mL，继续搅拌反应 2min 后得到 20ml $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Ag 纳米粒子溶胶。称取 1g PVP 加入到 Ag 纳米颗粒溶胶中，并磁力搅拌 6h，得经表面处理后的 Ag 纳米颗粒溶胶。

[0057] $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}, 1 \times 10^{-4}\text{Ag}$ 的制备：量取 4.95ml 1mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5ml 0.1mol/L $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 和 10ml 1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于烧杯中，加入 14.55ml 水和 40ml 乙醇混合溶液，充分搅拌；加入 6.3042g 一水合柠檬酸，使柠檬酸与原料中金属离子的摩尔比为 2 : 1，再加入 2.1g 聚乙二醇，聚乙二醇（PEG，分子量为 10000）的浓度为 0.03g/ml，溶解完全。然后，再加入 0.5ml 上述经处理金属颗粒溶胶，在 80℃ 水浴中，搅拌 12h，得到均匀透明的前驱体溶胶；将溶胶在 100℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12h，挥发溶剂得到干凝胶；将得到的干凝胶研磨成粉末，放入高温箱式炉中，500℃，恒温预烧 5h，冷却，研磨，得到前驱物；将前驱物置于箱式炉中，在 800℃ 下，空气气氛中煅烧 5h，自然冷却，取出研磨后即得所需发光材料。同样条件制备 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}$ 发光材料。

[0058] 图 2 是本发明实施例 7 制备的发光材料在加速电压为 5kV 下的阴极射线激发下的发光光谱对比图，其中曲线 a 是引入金属纳米粒子 Ag 的发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}, 1 \times 10^{-4}\text{Ag}$ 的发光光谱；曲线 b 是未引入金属纳米粒子 Ag 的发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}$ 的发光光谱。根据图可见，相对于发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}$ ，本实施例得到的发光材料 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:0.01\text{Tm}, 1 \times 10^{-4}\text{Ag}$ ，在 462nm 处的发光强度提高了 60%。

[0059] 应当理解的是，上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细，并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制，本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

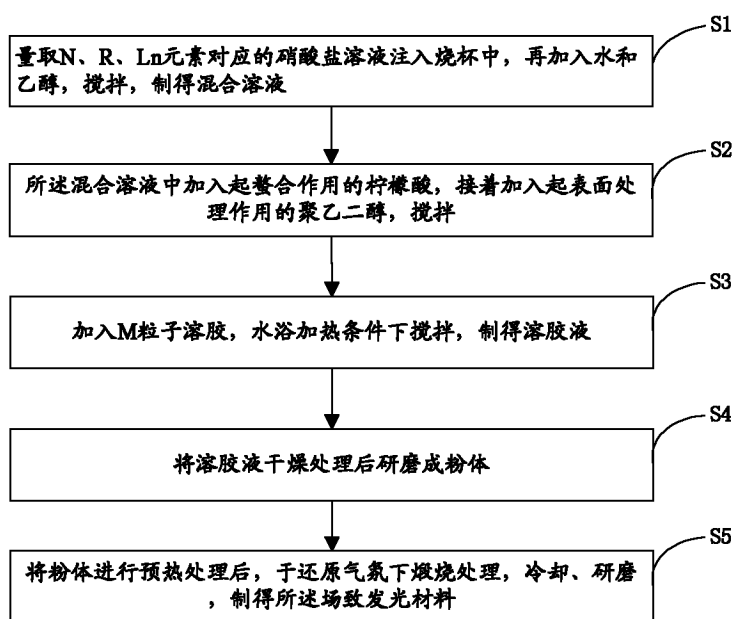


图 1

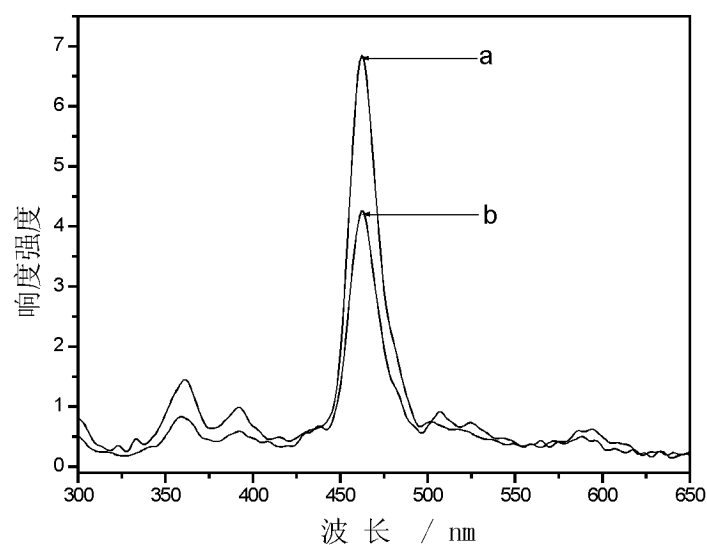


图 2

专利名称(译)	一种场致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102477293A	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	CN201010554910.6	申请日	2010-11-23
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 刘军 马文波		
发明人	周明杰 刘军 马文波		
IPC分类号	C09K11/64 C09K11/62		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN102477293B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于发光材料领域，其公开了一种场致发光材料及其制备方法；该场致发光材料通用化学式为： $N_{1-x}R_2O_4 \cdot xLn, zM$ ；；其中，N为Zn、Ca、Sr、Ba中的一种或二种；R为Al、Ga中的一种或两种；Ln为 Tm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Dy^{3+} 中的一种或者两种；M为Ag、Au、Pt、Pd金属粒子中的一种或两种； $0.0001 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 1 \times 10^{-2}$ 。本发明一种场致发光材料，通过在通过引入金属粒子，利用金属表面产生的表面等离子体共振效应，可使发光强度可提高60%；同时制备操作简单，容易制备、无污染，易于控制，利于工业化生产。

