

镨掺杂钛酸钙/云母钛荧光效果珠光颜料的制备及其性能研究

周为明^{1,3}, 陈庆华^{2,3}, 柯梅珍¹, 吴楠², 罗永晋^{2,3},
张华集¹, 钱庆荣^{2,3}

(1. 福建师范大学 材料科学与工程学院, 福州 350007; 2. 福建师范大学 环境科学与工程学院, 福州 350007;
3. 福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福州 350007)

摘要: 采用液相沉积法在云母基材表面双层包覆二氧化钛和镨掺杂氢氧化钙, 经高温煅烧在两层之间生成镨掺杂钛酸钙($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$)荧光层。通过荧光分光光度计、全自动色差计、X 射线粉末衍射仪和冷场扫描电子显微镜测试样品的性能。结果表明, 当氧化钙理论包覆率为 5.3%、镨浓度相对硝酸钙为 0.2mol%、煅烧温度为 900℃时, 样品表面均匀、致密, 具有较好的珠光性能和荧光强度, 样品的激发光谱由 264、304 和 380 nm 三个激发峰组成, 最大发射波长主峰位于 613 nm, 呈红光发射, 对应于 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁。

关键词: 荧光; 珠光颜料; $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$

中图分类号: TQ626

文献标识码: A

Preparation and Properties of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}/\text{TiO}_2$ -mica Fluorescent Pearlescent Pigments

ZHOU Wei-Ming^{1,3}, CHEN Qing-Hua^{2,3}, KE Mei-Zhen¹, WU Nan², LUO Yong-Jin^{2,3},
ZHANG Hua-Ji¹, QIAN Qing-Rong^{2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3. Fujian Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Double-layer of titanium dioxide and Pr-doped calcium hydroxide were coated on the surface of mica by liquid phase deposition, and followed by calcination to form the Pr-doped calcium titanates fluorescent layer. The resultant $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}/\text{TiO}_2$ -mica fluorescent pearlescent pigments were characterized by photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL), automatic colorimeter (AC), X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), respectively. The fluorescent pearlescent pigments obtained at the calcium oxide cladding ratios of 5.3%, the praseodymium/calcium nitrate molar concentration of 0.2%, and the calcinations temperature of 900 °C, show good pearl property with homogeneous, dense and smooth surface, and relatively high fluorescence intensity. The excitation spectrum of these fluorescent pearlescent pigments consists of three bands at 264, 304 and 380 nm. The maximum emission wavelength is found to be a red light of 613 nm, corresponding to the transition for $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$.

Key words: fluorescent; pearlescent pigments; $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$

收稿日期: 2014-03-26; 收到修改稿日期: 2014-05-22

基金项目: 福建省科技厅高校产学研重大项目(2011H6005, 2013H6007); 福建科技厅重点项目(2012H0018, 2013H0017); 福建省自然科学基金(2011J01287)

Fujian Key Project of Industry-University-Research Collaboration (2011H6005, 2013H6007); Key Project of Fujian Science and Technology Agency (2012H0018, 2013H0017); Natural Science Fund of Fujian Province (2011J01287)

作者简介: 周为明(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhouweiming721@126.com

通讯作者: 钱庆荣, 研究员. E-mail: qrqian@fjnu.edu.cn

珠光颜料是一种性能优异的无机功能颜料,具有类似于天然珍珠的独特光泽,因而深受欢迎^[1]。液相沉积法因其制备成本低、所获珠光颜料性能优异而在珠光颜料的制备中广泛应用,近年来,采用此法制备功能化珠光颜料获得了很大关注^[2-6]。Pfaff 等^[7]采用此法制备的二氧化钛和碱土金属氧化物复合珠光颜料,呈现出较好的变黄稳定性。荣建丰等^[8]采用此法对经过活化的银白色云母钛珠光颜料基材进一步作荧光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 包膜处理,获得红色 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ /云母钛珠光颜料,实现用材料的荧光特性对珠光颜料色彩的调控。在此基础上,高惠民等^[9]用表面修饰法制备铝酸锶序列荧光云母粉,可降低荧光粉制备成本约一半,并有较好的悬浮性和涂覆性,但用此荧光粉制备的珠光颜料效果不佳。他们用燃烧法和共沉淀法制备的铝酸锶荧光云母粉因是云母粉的加入和高温处理引入杂质离子,干扰了荧光材料的结晶过程,最终影响了荧光云母珠光颜料的色彩效果。

而锆掺杂钛酸钙具有良好的荧光发光性能,可以发射与美国 NTSC 系统所规定的理想红色十分接近的红光,且颜色纯度高,是理想的功能化珠光颜料前驱体^[10]。目前制备锆掺杂钛酸钙荧光材料的方法有高温固相法、溶胶-凝胶法和喷雾热解法等^[11-14]。其中,高温固相法合成荧光材料通常经过 1100~1500℃ 煅烧,导致产品出现严重的颗粒烧结和团聚现象,降低了荧光材料的荧光性能;溶胶-凝胶法的制备成本高、实验条件苛刻、处理工序长;而喷雾热解法则存在设备复杂,合成工艺要求高等问题。另外,目前制备具有荧光效果的功能化珠光颜料大多是在珠光颜料中加入荧光材料,方法虽然简单,但两种材料间没有有机结合,造成荧光效果和珠光效果都有所下降^[15-16]。

本研究采用二次液相沉积法,在云母基材表面沉积二氧化钛和锆掺杂氢氧化钙,经高温煅烧在其表面生成锆掺杂钛酸钙,制备具有荧光效果的无机功能珠光颜料。其中,二氧化钛层使珠光颜料既具有优异的珠光光泽,又可阻止云母中复杂的离子进入荧光层降低荧光效果。

1 实验方法

1.1 荧光效果珠光颜料制备

1.1.1 云母钛珠光颜料制备

称取 50 g 氟金云母,配置成重量比为 10wt% ~ 12wt% 的悬浮液,开启搅拌器以 400 r/min 搅拌均匀,水浴加热使反应体系温度为 78℃。稀盐酸调节反应体

系 pH 为 2.0,待 pH 稳定后,开启蠕动泵以 0.3 mL/min 匀速加入 100 mL 2 mol/L 四氯化钛溶液。通过 pH 控制系统和计量泵加入 4 mol/L 氢氧化钠溶液维持体系 pH 稳定。四氯化钛溶液加入完毕后,继续搅拌 30 min,抽滤、洗涤、烘干待用。

1.1.2 锆掺杂钛酸钙荧光效果珠光颜料制备

配置 2 mol/L 的硝酸钙和相应化学计量比的硝酸锆混合溶液。称取 20 g 自制云母钛珠光颜料加入蒸馏水配置成重量比为 10%~12% 的悬浮液;开启搅拌器以 400 r/min 搅拌均匀,水浴加热调节反应体系到所需要的温度。氢氧化钠溶液调节反应体系 pH 为 10.5,待反应体系稳定后,采用蠕动泵以 0.04 mL/min 加入一定混合溶液。通过 pH 控制系统和计量泵加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液维持体系 pH 稳定。当混合溶液加入完毕后,继续均匀搅拌 30 min。将得到的前驱体烘干,在马弗炉中一定温度(700~1000℃)煅烧,恒温 90 min,得到产物。

1.2 性能测试

采用日本岛津 RF5301PC 型荧光光谱仪测试样品的荧光激发光谱和发射光谱,将样品与蒸馏水配成 0.4 g/L 悬浮液测试相对荧光强度(激发单元狭缝为 3.0 nm,发射单元狭缝为 5.0 nm);采用北京康光 SC-80C 型全自动色差计检测样品颜色(D65 标准照明体);日本 Rigaku SCX-mini 型 X 射线衍射仪测定样品的 X 射线衍射谱;日本 JEOL JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜测试样品的表面及断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硝酸钙用量对样品性能的影响

珠光颜料的理论包覆率计算方法^[17]如下:

$$C = \frac{G_1}{G_2} \times 100\% = \frac{G_1}{G_0 + G_1} \times 100\%$$

式中 C 为氧化钙理论包覆率, G_0 为云母钛珠光颜料的质量, G_1 为硝酸钙换算为氧化钙的质量, G_2 为珠光颜料的质量。

图 1 为不同理论包覆率样品在 304 nm 紫外光激发下的发射光谱和相对荧光强度,由图可知,样品的相对荧光强度随着硝酸钙的用量增加先快速增加,当加入理论包覆率达到 5.3% 后,其相对荧光强度则略有下降。当加入硝酸钙溶液时,硝酸钙发生水解生成氢氧化钙颗粒沉积在云母钛珠光颜料的表面。混合在硝酸钙溶液中的硝酸锆也发生水解,与氢氧化钙颗粒同时沉积。通过高温煅烧在二氧化钛和氧化钙之间生成锆掺杂钛酸钙,包覆达到一定程度之

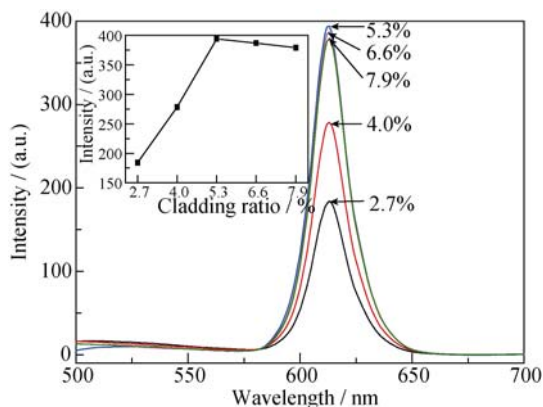


图 1 不同理论包覆率样品的发射光谱及其相对荧光强度(插图)

Fig. 1 PL spectra and relative fluorescence intensity of samples with various cladding ratios (inset)

后并不能增加其荧光层的厚度, 且随着氧化钙和氧化镨的过量反而会使相对荧光强度略有下降。这可能是因为云母钛珠光颜料表面二氧化钛的量有限, 过量的硝酸钙和硝酸镨会通过分解, 在珠光颜料表面形成氧化钙和氧化镨的沉积物, 引起材料出现荧光淬灭现象^[18], 降低其相对强度。

明度(L^*), 又称亮度, 表示色彩的明暗程度, 范围为白色(100)到黑色(0), 物体的明度越高, 物体表面反射率越大, 对视觉的刺激程度就越大, 看上去越亮; 饱和度(C^*)表示彩色成分高低, 饱和度越低, 色光中彩色成分越少, 白光成分就越多; a^* 值表示红色(+)和绿色(-)程度, b^* 值表示黄色(+)和蓝色(-)程度^[19]。

图 2 为不同理论包覆率样品的明度和饱和度, 由图可知, 随着包覆率的增加, 明度先上升后下降, 饱和度先下降后上升, 当包覆率为 5.3% 时明度达到最大值 90.68, 饱和度最小为 0.60, 具有优异的明度和饱和度。云母钛珠光颜料和荧光效果珠光颜料的 (a^*, b^*) 值分别为 (0.24, -0.02) 和 (0.70, 0.91), 在自然

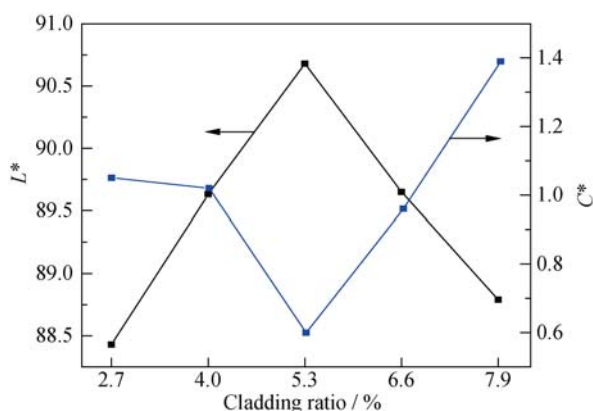


图 2 不同理论包覆率样品的明度和饱和度

Fig. 2 The brightness and degree of saturation of samples with various cladding ratio

光条件下颜色有往红-黄的变化趋势。这种颜色的偏移主要跟表面沉积颗粒的本身性质有关外, 还可能跟沉积颗粒的大小和均匀性等有关。

2.2 煅烧温度对样品性的影响

图 3 为不同煅烧温度样品的 XRD 图谱, 由图可知, $2\theta=33.1^\circ$ 、 47.5° 和 59.3° 分别对应着 CaTiO_3 的 (121)、(040) 和 (042) 晶面 (JCPDS 22-0153)^[20]。在 700°C 煅烧 90 min 已有部分形成钙钛矿 CaTiO_3 , 而且随着温度的升高结晶程度增加, 使得相对荧光强度逐渐加强, 当温度达到一定时, 结晶基本趋于完成, 荧光强度达到最强^[21-22]。图中 $2\theta=25.3^\circ$ 和 27.5° 分别对应着二氧化钛的锐钛矿型 (101) 晶面 (JCPDS 21-1272) 和金红石晶型的 (110) 晶面 (JCPDS 21-1276)。当煅烧温度为 1000°C 时, 样品的金红石型二氧化钛的衍射峰强度增大, 表面沉积颗粒会长大, 甚至珠光颜料表面会出现破裂, 使珠光效果下降。

图 4 为不同煅烧温度条件下样品在 304 nm 紫外光激发下的发射光谱和相对荧光强度, 由图可知, 随着煅烧温度的升高, 相对强度逐渐加强, 到

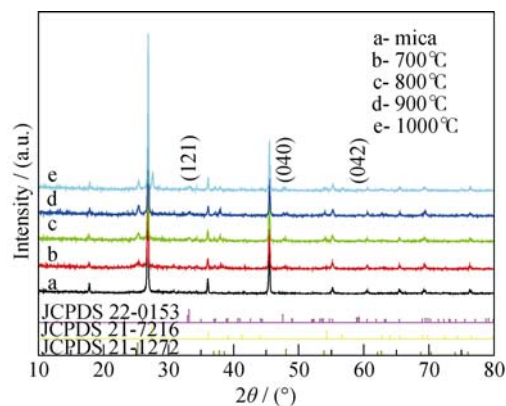


图 3 不同煅烧温度样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples calcined at various temperatures

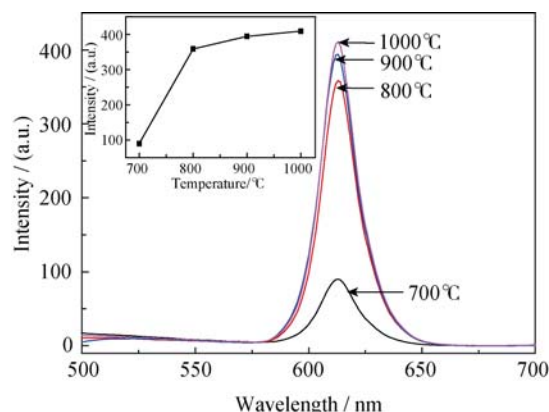


图 4 不同煅烧温度所制样品的发射光谱和相对荧光强度(插图)

Fig. 4 PL spectra and relative fluorescence intensity (inset) of samples calcined at various temperatures

900℃以后变化不大。随着煅烧温度的升高, 包覆在云母表面的二氧化钛和氧化钙反应程度越高, CaTiO_3 的结晶也越来越完整。基于上述结果, 煅烧温度为 900℃较为适宜。

2.3 不同镨浓度对样品性能的影响

图 5 为不同镨浓度样品以 613 nm 为监控波长的激发光谱和 304 nm 激发光的发射光谱。图 5(a) 为样品的激发光谱, 由图可知, 主要由位于 264 nm (C)、304 nm (A) 和 380 nm (B) 的三个峰组成, 分别对应着 Pr^{3+} 的 4f-5d 跃迁、 $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ 的带间跃迁和电荷在 $\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 到 $\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的转移或 4f-5d 跃迁。图 5(b) 为样品的发射光谱, 由图可知, 其发射峰为一窄峰发射, 最大发射在 613 nm 处, 呈红光发射, 对应 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 特征发射^[23-24]。

镨掺杂钛酸钙荧光层, 以 Pr^{3+} 为发光中心, 镨浓度对样品的荧光性能有较大的影响。由图 5(b) 可知, 随着镨浓度的增加, 相对荧光强度逐渐增强, 当镨浓度为 0.2 mol% 达到最大 (如图 5(b) 中 c 的发射光谱); 当镨浓度过高时, 也会使得样品的相对荧光强度下降 (如图 5(b) 中 d 和 e 的发射光谱)。同时, 随着镨浓度的增加, Pr^{3+} 的 4f-5d 跃迁相对于 $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ 的带间跃迁比例增加 (如图 5(a) 激发光谱 C 峰与 A 峰)。

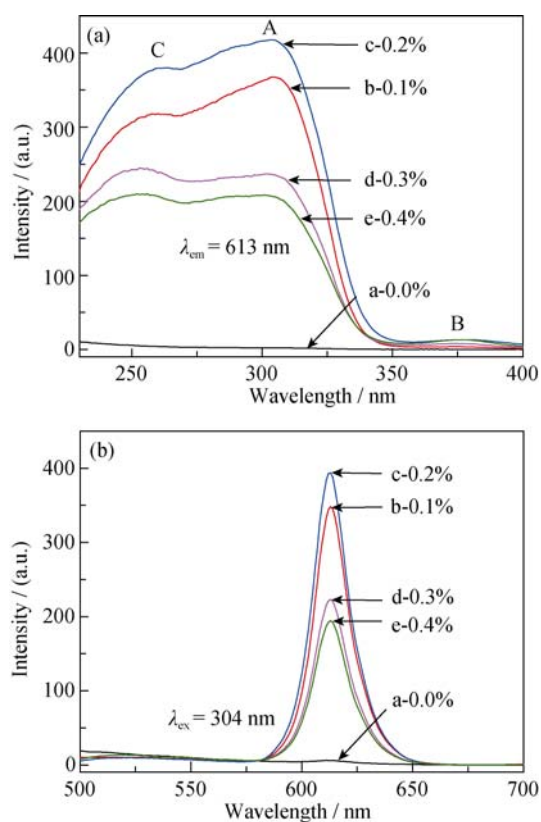


图 5 不同镨浓度样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)
Fig. 5 PLE (a) and PL (b) spectra of samples with various praseodymium molar concentrations of calcium nitrate

随着掺杂离子浓度的提高会导致钛酸钙基质中掺杂离子的距离变得越来越接近, 当它们到达一定的距离后便发生掺杂离子间的能量交叉弛豫^[25], 造成荧光淬灭, 相对荧光强度降低。

2.4 形貌分析

图 6 为合成氟金云母、云母钛珠光颜料、荧光效果珠光颜料及其断面的 SEM 照片。由图 6(a) 可知, 所使用的合成氟金云母基质为片状材料, 表面较为光滑, 并无颗粒状堆积。由图 6(b-c) 可知, 所制备的云母钛珠光颜料和荧光效果珠光颜料表面均匀致密, 可见明显的小颗粒堆积, 而且沉积颗粒大小较为均匀, 包覆效果较佳; 图 6(d) 显示断面可分辨出包覆层和内部基质材料, 但是包覆的二氧化钛层和氧化钙层结合紧密, 颗粒大小相近。相对于其他固相法制备的荧光材料, 液相沉积法能使多种原料结合更为紧密, 从而使煅烧温度更低、煅烧时间更短, 达到节能、环保的作用。

2.5 粒径及分布分析

珠光颜料的粒径及分布对其光泽、遮盖力、色相和吸油量等性能有着重要的影响。当珠光颜料粒径分布不均匀时, 大颗粒的亮点不足和小颗粒的光泽不足均是影响其珠光性能的不利因素, 粒径大小不同也会呈现不同的装饰效果。珠光颜料的粒径小于 15 μm 呈现平光珠光外观, 且具有较高的遮盖力, 粒径范围为 20~200 μm 呈现闪光珠光, 遮盖力差, 当粒径范围为 10~60 μm 具有优异的珍珠光泽和适中的遮盖力^[26]。图 7 为云母钛珠光颜料样品的激光粒径分布图。由图 7 可知, 样品的粒径稍大于云母钛珠光颜料, 粒径分布往大粒径方向偏移, 但两者

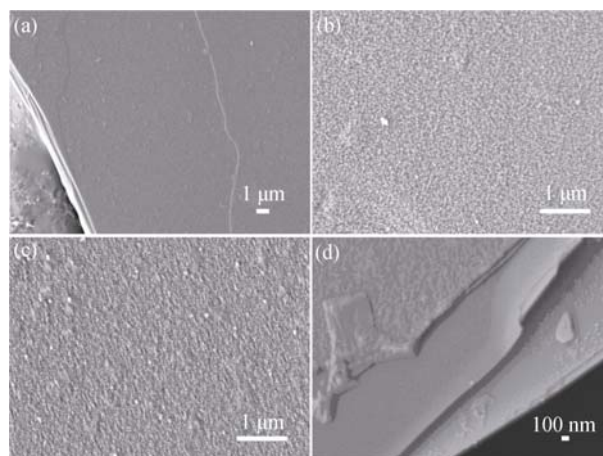


图 6 荧光效果珠光颜料 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of fluorescent pearlescent pigments (a) mica, (b) TiO_2 -mica pearlescent pigments, (c) fluorescent pearlescent pigments, (d) fracture surface of fluorescent pearlescent pigments

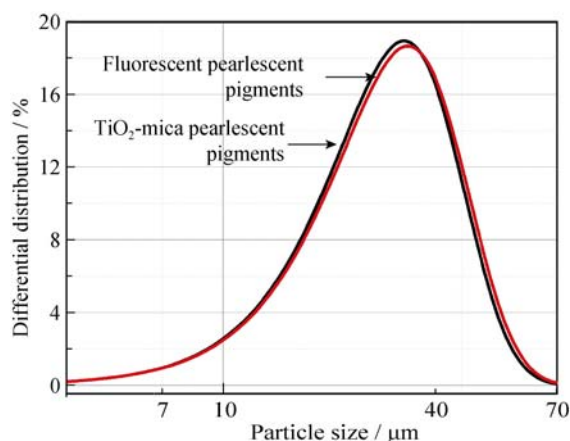


图 7 云母钛珠光颜料和样品的激光粒径分布图

Fig. 7 Laser particle size distribution of TiO_2 -mica pearlescent pigments and sample

的分布范围均为 4~70 μm 。说明二次包覆对珠光颜料的粒径有一定的影响。同时,这也是氧化钙等包覆沉积在云母钛珠光颜料表面的佐证。

2.6 光学性能分析

图 8(a)和(b)分别为样品在自然光和 254 nm 紫外光下的照片。由图 8(a)可知,在自然光照射下样品呈现白色,具有较好的光泽,珠光特性优异;由图 8(b)可知,在 254 nm 紫外光的照射下,样品能够呈现红光发射。

此种具有荧光效果的多功能珠光无机颜料,因其独特的性能可应用于防伪油墨等中,作为防伪材料,在自然光情况下,样品呈现美妙的珍珠光泽和迷人艳光;在紫外光照射下,样品呈现红光发色,而且红色纯度高,既可以节省成本,增加防伪的成效,同时在生产的过程中也可以减少多种成分添加的累赘和对材料性能的影响。

3 结论

1) 以硝酸钙和硝酸镨为原料,采用液相沉积法多层沉积包覆,通过高温煅烧可制备具有荧光效果的珠光颜料。

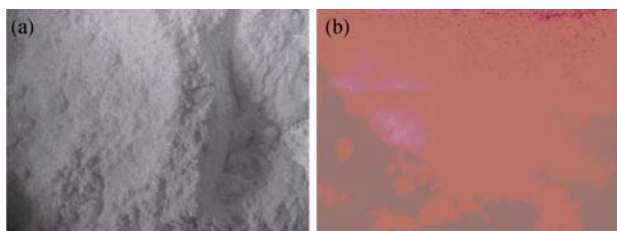


图 8 样品在自然光(a)和 254 nm 紫外光(b)下的照片

Fig. 8 Images of samples under bright light (a) and 254 nm UV (b)

2) 当氧化钙理论包覆率 5.3%、镨浓度相对硝酸钙为 0.2mol%、煅烧温度为 900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1.5 h 以上时具有较好的荧光强度。

3) 制备的荧光效果珠光颜料表面包覆均匀、致密,具有较高的亮度和较纯的颜色;激发光谱由 304、380 和 264 nm 三个激发峰组成,最大发射波长为 613 nm,呈红光发射,对应于 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁;在自然光条件下,呈现白色,有望应用于油墨等防伪技术。

参考文献:

- [1] WANG XIAN-XIANG, ZHANG XIAN-JUN. Advances in the research of mica pearlescent pigment. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science)*, 2002, **27** (3): 368–371.
- [2] ZHONG SHENG-WEN, KUANG JING-ZHONG, YUE XUE-JIN, et al. New progress and preparation methods for pearlescent pigment. *China Tungsten Industry*, 2001, **16**(4): 33–36.
- [3] EDWIN B F, RUSSELL I S. High Performance Pigments. Wiley-VCH, 2009: 75–101.
- [4] ZHANG QING-XUN, JIN ZHEN-XING, ZHAO MIN, et al. Preparation of colour lustres pigments by TiO_2 -coated mica flakes with other metal oxides filling. *Journal of Jinzhou Teachers College*, 2000, **21**(4): 18–19.
- [5] LI ZHEN-RONG, KONG YU-XIA, SHAO JUN-JIE, et al. preparation of coloring mica nacreous pigment by double-covering method. *Chemical Industry and Engineering*, 2011, **28**(1): 43–47.
- [6] LI YUN-TAO, LI RAN. Preparation of the nacreous pigment of mica titanium was prepared by liquid phase deposition (LPD). *Journal of Shanxi University of Science & Technology*, 2010, **28**(4): 16–20.
- [7] PFAFF GERHARD, DIETZ JOHANN, SCHOEN SABINE, et al. Effect pigments. US: 7691196, 2010-4-6.
- [8] 荣建丰. 云母钛珠光颜料的荧光修饰. 唐山: 河北理工大学硕士论文, 2009.
- [9] 高惠民. 云母颜料制备及其机理研究. 武汉: 武汉理工大学博士论文, 2010.
- [10] LI XIU-YING, LIAN SHI-XUN, ZHU AI-LING, et al. Comparison study on the red long-lasting phosphorescence of titanates doped with Pr^{3+} . *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2005, **28**(1): 48–51.
- [11] CHEN RUI, SONG FENG-LAN, CHEN DONG-HUA, et al. Improvement of the luminescence properties of CaTiO_3 : Pr obtained by modified solid-state reaction. *Powder Technology*, 2009, **194**(3): 252–255.
- [12] PINEL ERIC, BOUTINAUD PHILIPPE, BERTRAND GENEVIÈVE,

- et al.* Preparation and characterization of luminescent films of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 processed by Sol-Gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **374(1)**: 202–206.
- [13] TAN SHU-YUAN, YANG PIAOO-PING, LI CHUN-XIA, *et al.* Preparation, characterization and luminescent properties of spherical $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors by spray pyrolysis. *Solid State Sciences*, 2010, **12(4)**: 624–629.
- [14] SARA KHA LUDOVIC, BEGOU THOMAS, GOULLET ANTOINE, *et al.* Influence of synthesis conditions on optical and electrical properties of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ thin films deposited by radiofrequency sputtering for electroluminescent device. *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**: S250–S253.
- [15] XU YING, QIAO HUI, WU LI-FENG. Comparison of dispersion and heat tolerance of several fluorescent pigments in plastic. *Engineering Plastics Application*, 2008, **36(1)**: 51–54.
- [16] PARVAIZ M RAHAIL, MOHANTY SMITA, NAYAK SANJAY K, *et al.* Polyetheretherketone composites reinforced with surface modified mica. *Polymer Composites*, 2010, **31(12)**: 2121–2128.
- [17] 徐扬群. 珠光颜料的制造加工与应用. 北京: 化学工业出版社, 2005: 198–199.
- [18] YANG ZHI-PING, GUO ZHI, WANG WEN-JIE, *et al.* Effect of Pr^{3+} molar ratio $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ red phosphor. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2003, **9(4)**: 473–476.
- [19] SREERAM KALARICAL JANARDHANAN, ABY CHERUVAT, HOOR POULOSE, *et al.* Colored cool colorants based on rare earth metal ions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92(11)**: 1462–1467.
- [20] PENG CHONG, HOU ZHI-YAO, ZHANG CUI-MIAO, *et al.* Synthesis and luminescent properties of $\text{CaTiO}_3-\text{Pr}^{3+}$ microfibers prepared by electrospinning method. *Optics Express*, 2010, **18(7)**: 7543–7553.
- [21] DIALLO P T, JEANLOUIS K, BOUTINAUD P. Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in CaTiO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **323**: 218–222.
- [22] YIN SHENG-YU, CHEN DONG-HUA, TANG WAN-JUN, *et al.* Synthesis of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}, \text{Al}$ phosphors by Sol-Gel method and their luminescence properties. *Journal of Materials Science*, 2007, **42(8)**: 2886–2890.
- [23] DIALLO P T, BOUTINAUD P, MAHIOU R, *et al.* Red luminescence in Pr^{3+} -doped calcium titanates. *Physica Status Solidi*, 1997, **160(1)**: 255–263.
- [24] JIA W, JIA D, RODRIGUEZ T, *et al.* UV excitation and trapping centers in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, 2006, **119-120**: 13–18.
- [25] DING DI, WANG HON G-ZHI, LI YAO-GANG, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_{41}\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) nanofibers via electrospinning. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(8)**: 885–890.
- [26] JING XIAO-MING, LIAO RONG, CEN GUI-LI, *et al.* Preparation of mica iron pearlite paints with metallic lustre. *Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2002, **28(3)**: 310–313.