



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104312584 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201410468032. 4

(22) 申请日 2014. 09. 16

(73) 专利权人 江苏师范大学

地址 221100 江苏省徐州市铜山区上海路
101 号

(72) 发明人 乔学斌 章健 周天元 张乐
杨浩 唐定远

(74) 专利代理机构 徐州市淮海专利事务所
32205

代理人 华德明

(51) Int. Cl.

C09K 11/68(2006. 01)

审查员 张亚平

权利要求书2页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种钼酸盐基红色荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钼酸盐基红色荧光粉及其制备方法,其化学式为 $M_6ZrMo_6O_{24}:xEu^{3+}$, 其中, 激活离子为铕离子 Eu^{3+} , M 为碱金属离子 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 中的一种; x 为 Eu^{3+} 替换 M 的摩尔百分比系数, 且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 。本发明的钼酸盐基红色荧光粉粒度均匀, 发光效率高, 结晶度高, 红色荧光色度纯正; 制备方法简单灵活, 将含有合成红色荧光粉所需元素的化合物按比例混合, 采用高温煅烧或用化学溶液溶解混合后煅烧制备材料, 采用的原料来源丰富, 价格低廉; 在 370 ~ 410 纳米附近具有很强的激发, 与近紫外 LED 芯片的发射波长非常吻合, 在近紫外光激发下, 该荧光粉可发出明亮的红色荧光, 发光波长以 614nm 为主。

1. 一种钼酸盐基红色荧光粉,其特征在於:其化学式为 $M_8ZrMo_6O_{24}:xEu^{3+}$,其中,激活离子为铕离子 Eu^{3+} ,M为碱金属离子 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 中的一种;x为 Eu^{3+} 替换M的摩尔百分比系数,且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 。

2. 一种如权利要求1所述的钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在於采用高温固相法,包括如下步骤:

(1)按化学式 $M_8ZrMo_6O_{24}:xEu^{3+}$ 中各物质摩尔比称取原料,所述原料为含有碱金属离子M、锆离子 Zr^{4+} 、钼离子 Mo^{6+} 、铕离子 Eu^{3+} 的化合物,所述化学式中,M为 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 离子中的一种,x为 Eu^{3+} 替换M的摩尔百分比系数,且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$;研磨并混合均匀,得到混合物;

(2)将步骤(1)得到的原料混合物在空气气氛下预煅烧1~2次,预煅烧温度为 $300 \sim 650^\circ C$,预煅烧时间为3~14小时;

(3)自然冷却后,把混合物研磨并混合均匀后,在空气气氛下煅烧,煅烧温度为 $650 \sim 900^\circ C$,煅烧时间为3~16小时,自然冷却后,得到钼酸盐基红色荧光粉。

3. 根据权利要求2所述的一种钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在於:所述的含有碱金属离子M的化合物为M的氧化物、M的硝酸盐、M的碳酸盐、M的硫酸盐中的一种;所述的含有铕离子 Eu^{3+} 的化合物为氧化铕 Eu_2O_3 、硝酸铕 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、硫酸铕 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 及草酸铕 $Eu_2(C_2O_4)_3$ 中的一种;所述的含锆离子 Zr^{4+} 的化合物为氧化锆 ZrO_2 、四水合硫酸锆 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 中的一种;所述的含有钼离子 Mo^{6+} 的化合物为氧化钼 MoO_3 及钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 中的一种。

4. 根据权利要求2或3所述的一种钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在於:步骤(2)的预煅烧温度为 $500 \sim 650^\circ C$,预煅烧时间为7~12小时;步骤(3)的煅烧温度为 $650 \sim 800^\circ C$,煅烧时间为9~14小时。

5. 一种如权利要求1所述的钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在於采用化学溶液法,包括如下步骤:

(1)按化学式 $M_8ZrMo_6O_{24}:xEu^{3+}$ 中各物质摩尔比称取原料,所述原料为含有碱金属离子M、锆离子 Zr^{4+} 、钼离子 Mo^{6+} 、铕离子 Eu^{3+} 的化合物,所述化学式中,M为 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 离子中的一种,x为 Eu^{3+} 替换M的摩尔百分比系数,且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$;研磨并混合均匀,将它们分别溶解于稀硝酸,并用5~8倍体积的去离子水分别稀释,再按各原料中反应物质量的0.5~2.0wt%分别添加络合剂,得到各原料的混合液;所述的络合剂为柠檬酸、草酸中的一种;

(2)将各原料的混合液缓慢混合,在温度为 $50 \sim 100^\circ C$ 的条件下搅拌1~5小时,静置、烘干,得到蓬松的前驱体;

(3)将前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下预煅烧,预煅烧温度为 $300 \sim 500^\circ C$,预煅烧时间为3~14小时;

(4)自然冷却后,研磨并混合均匀,在空气气氛中煅烧,煅烧温度为 $500 \sim 750^\circ C$,煅烧时间为3~16小时,自然冷却后得到钼酸盐基红色荧光粉。

6. 根据权利要求5所述的一种钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在於:所述的含有碱金属离子M的化合物为M的氧化物、M的硝酸盐、M的碳酸盐、M的硫酸盐中的一种;所述的含有铕离子 Eu^{3+} 的化合物为氧化铕 Eu_2O_3 、硝酸铕 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、硫酸铕 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 及草酸铕 $Eu_2(C_2O_4)_3$ 中的一种;所述的含锆离子 Zr^{4+} 的化合物为氧化锆 ZrO_2 、四水合硫酸锆 Zr

(SO₄)₂ · 4H₂O中的一种;所述的含有钼离子Mo⁶⁺的化合物为氧化钼MoO₃及钼酸铵(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O中的一种。

7.根据权利要求5或6所述的一种钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,其特征在于:步骤(3)的预煅烧温度为400~500℃,预煅烧时间为7~12小时;步骤(4)的煅烧温度为500~600℃,煅烧时间为9~14小时。

一种钼酸盐基红色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种荧光材料及其制备方法,具体是一种钼酸盐基红色荧光粉及其制备方法,属于发光材料技术领域。

背景技术

[0002] 白发光二极管W-LED(White Light Emitting Diode)是一种通过将电能转换为光能的能量转换器件,一般实现的途径是,在发光半导体芯片上涂覆荧光材料,该荧光材料经过半导体发光的激发,可以发出各种荧光,发出的光和半导体芯片固有光混合在一起,从而可以得到白光的光源;白发光二极管具有工作电压低、节省电量、性能稳定、器件的寿命长、耐震动性强、整体器件重量轻和体积小、发光响应快、色度可以调节等优点。因此在显示光源领域迅速发展,W-LED在照明领域逐渐取代白炽灯和荧光灯。

[0003] 目前,白光LED用来实现光转换,最常用、较成熟的方法是由蓝光InGaN 芯片和掺杂Ce³⁺的钇铝石榴石(YAG) 的黄色荧光粉联合使用,并封装在一起制成发光器件,该荧光粉主要涂覆在LED 芯片上并混合于环氧树脂中。其发光原理是:由InGaN 芯片发出的部分蓝光与被激发的YAG:Ce³⁺发出的黄光混合输出白光,这种LED 具有易制备、成本低、高亮度等优势。然而该发光器件的最主要缺点是缺少红色成分而导致显色指数较低,色温偏高,得到的是一种冷白光。

[0004] 为了进一步得到显色指数高的暖白光,常规的方法是通过添加红色荧光粉来弥补。目前,最主要的无机材料的红发光都是通过Eu³⁺ 激活实现的,W-LED使用的商业红色荧光粉主要是Y₂O₂S:Eu³⁺, 该红色荧光粉为硫化物,制备方法比较复杂,硫的挥发也会造成污染,器件的发光效率比较低。因此开发一种发光性能稳定、可以有效地被紫外光、近紫外光、蓝光LED 芯片有效激发的红色荧光粉,已成为目前国内外研究的热点。在Eu³⁺ 激活的红色荧光粉中,钼酸盐做为基质材料的荧光粉具有诸多优异性能,公告号为CN102952546A的中国发明专利2013年3月6日公开了一种适于白光LED 应用的钼酸盐红色荧光粉及其制备方法,化学式为R^{III}_{2-2x}Eu_{2x}Zr₃(MoO₄)₉,其中,R^{III}为三价稀土离子La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺、Sc³⁺和Y³⁺中的至少一种,x为Eu³⁺掺杂的摩尔百分比系数,0.0001 ≤ x ≤ 1.0,该钼酸盐红色荧光粉在近紫外(400nm 附近)和蓝光区域(450nm 附近)有较强的激发,然而红色荧光粉激发出的红光色度较低,同时以三价稀土元素为基质元素,原料来源较少,稀土价格昂贵,成本较高。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种发光效率高、结晶度高、色度纯正,且制备成本低、工艺简单的钼酸盐基红色荧光粉及其制备方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种钼酸盐基红色荧光粉,其特征在于:其化学式为M₈ZrMo₆O₂₄:xEu³⁺,其中,激活离子为铕离子Eu³⁺,M为碱金属离子Cs⁺,Rb⁺,K⁺及Na⁺中的一种;x为Eu³⁺替换M的摩尔百分比系数,且0.0001 ≤ x ≤ 0.1。

[0007] 如上所述的钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,采用高温固相法,包括以下步骤:

[0008] (1)按化学式 $M_8ZrMo_6O_{24} \cdot xEu^{3+}$ 中各物质摩尔比称取原料,所述原料为含有碱金属离子M、锆离子 Zr^{4+} 、钼离子 Mo^{6+} 、铕离子 Eu^{3+} 的化合物,所述化学式中,M为 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 离子中的一种,x为 Eu^{3+} 替换M的摩尔百分比系数,且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$;研磨并混合均匀,得到混合物;

[0009] (2)将步骤(1)得到的原料混合物在空气气氛下预煅烧1~2次,预煅烧温度为 $300 \sim 650^\circ C$,预煅烧时间为3~14小时;

[0010] (3)自然冷却后,把混合物研磨并混合均匀后,在空气气氛下煅烧,煅烧温度为 $650 \sim 900^\circ C$,煅烧时间为3~16小时,自然冷却后,得到钼酸盐基红色荧光粉。

[0011] 本发明高温固相法的一个优选方案是:步骤(2)的预煅烧温度为 $500 \sim 650^\circ C$,预煅烧时间为7~12小时;步骤(3)的煅烧温度为 $650 \sim 800^\circ C$,煅烧时间为9~14小时。

[0012] 如上所述的钼酸盐基红色荧光粉的制备方法,采用化学溶液法,包括如下步骤:

[0013] (1)按化学式 $M_8ZrMo_6O_{24} \cdot xEu^{3+}$ 中各物质摩尔比称取原料,所述原料为含有碱金属离子M、锆离子 Zr^{4+} 、钼离子 Mo^{6+} 、铕离子 Eu^{3+} 的化合物,所述化学式中,M为 Cs^+ , Rb^+ , K^+ 及 Na^+ 离子中的一种,x为 Eu^{3+} 替换M的摩尔百分比系数,且 $0.0001 \leq x \leq 0.1$;研磨并混合均匀,将它们分别溶解于稀硝酸,并用5~8倍体积的去离子水分别稀释,再按各原料中反应物质量的0.5~2.0wt%分别添加络合剂,得到各原料的混合液;所述的络合剂为柠檬酸、草酸中的一种;

[0014] (2)将各原料的混合液缓慢混合,在温度为 $50 \sim 100^\circ C$ 的条件下搅拌1~5小时,静置、烘干,得到蓬松的前驱体;

[0015] (3)将前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下预煅烧,预煅烧温度为 $300 \sim 500^\circ C$,预煅烧时间为3~14小时;

[0016] (4)自然冷却后,研磨并混合均匀,在空气气氛中煅烧,煅烧温度为 $500 \sim 750^\circ C$,煅烧时间为3~16小时,自然冷却后得到钼酸盐基红色荧光粉。

[0017] 本发明化学溶液法的一个优选方案是:步骤(3)的预煅烧温度为 $400 \sim 500^\circ C$,预煅烧时间为7~12小时;步骤(4)的煅烧温度为 $500 \sim 600^\circ C$,煅烧时间为9~14小时。

[0018] 本发明技术方案中,所述的含有碱金属离子M的化合物为M的氧化物、M的硝酸盐、M的碳酸盐、M的硫酸盐中的一种;所述的含有铕离子 Eu^{3+} 的化合物为氧化铕 Eu_2O_3 、硝酸铕 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、硫酸铕 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ 及草酸铕 $Eu_2(C_2O_4)_3$ 中的一种;所述的含锆离子 Zr^{2+} 的化合物为氧化锆 ZrO_2 、四水合硫酸锆 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 中的一种;所述的含有钼离子 Mo^{6+} 的化合物为氧化钼 MoO_3 及钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 中的一种。

[0019] 本发明技术方案的优点在于:

[0020] 1、按本发明技术方案制备的钼酸盐基红色荧光粉粒度均匀,结晶度高,发光效率高,稳定性好;红色荧光色度更加纯正;

[0021] 2、本发明制备的钼酸盐基红色荧光粉采用的基质元素原料来源丰富,价格低廉,容易实现,采用高温固相烧结法和化学溶液法两种方法,其制备方法简单易行且灵活;

[0022] 3、在 $370 \sim 410$ 纳米具有很强的激发,与近紫外LED 芯片的发射波长非常吻合,在近紫外光的激发下,该荧光粉可发出明亮的红色荧光,发光波长以 $614nm$ 为主,适合应用到以近紫外光为激发源的照明显示和光致发光色度调节中。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1制备的 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的XRD衍射图；

[0024] 图2是本发明实施例1制备的 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的扫描电子显微镜图谱；

[0025] 图3 是本发明实施例1制备的 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品在监测波长614纳米下的激发光谱图；

[0026] 图4是本发明实施例1制备的 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品在395纳米波长激发下的发光光谱图；

[0027] 图5是本发明实施例1制备的 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的发光衰减曲线图谱；

[0028] 图6是本发明实施例5制备的 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$ 样品的扫描电子显微镜图谱；

[0029] 图7是本发明实施例5制备的 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$ 样品在监测波长614纳米下的激发光谱图；

[0030] 图8是本发明实施例5制备的 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$ 样品在395纳米波长激发下的发光光谱图；

[0031] 图9是本发明实施例6制备的 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.06\text{Eu}^{3+}$ 样品在395纳米波长激发下的发光光谱图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步描述。

[0033] 实施例1：

[0034] 制备 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ ：根据化学式 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ ，分别称取碳酸铯 Cs_2CO_3 ：2.477克，氧化铕 Eu_2O_3 ：0.141克，氧化锆 ZrO_2 ：0.247克，钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：2.119克，在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后，选择空气气氛进行预煅烧，预煅烧温度是300℃，预煅烧时间14小时，然后冷却至室温，取出样品；将第一次煅烧的原料再次充分混合研磨均匀，在空气气氛中进行第二次预煅烧，预煅烧温度650℃，预煅烧时间3小时，然后冷至室温，取出样品；最后将得到的混合物再次充分研磨放在马弗炉中，在空气气氛下煅烧，煅烧温度为900℃，煅烧时间是3小时，即得到粉末状钼酸盐基红色荧光粉。

[0035] 参见附图1，是本实施例所制备的样品 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的XRD衍射图，所有的衍射峰与 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的标准卡片(PDF#35-0220)的衍射峰完全匹配，所制备的荧光粉无杂相；衍射峰强度高且尖锐，说明所合成的荧光粉结晶性良好。

[0036] 参见附图2，是本实施例所制备的样品 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 电子扫描电镜图，由图可以看出该样品颗粒均匀，没有明显的团聚现象，颗粒尺寸在1~2微米。

[0037] 参见附图3，它是本实施例所制备的样品 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 在614纳米波长红光监测下得到的激发光谱图，从图中可以看出，该材料在370~410纳米附近具有很强的激发，红色发光的激发来源主要为395纳米，可以很好地制备近紫外光激发荧光灯。

[0038] 参见附图4，它是本实施例所制备的样品 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 在近紫外395纳米波长激发下得到的发光光谱图，该材料主要的发光中心在614纳米的红色发光波段，计算其色度得 $x=0.663$ ， $y=0.327$ ，与NTSC 标准红光(0.66, 0.33)很接近。

[0039] 参见附图5，它是本实例所制备的样品 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.05\text{Eu}^{3+}$ 在激发波长为395纳

米,检测波长是614纳米的发光衰减曲线,从图中可以计算出该红色荧光粉的衰减时间为2.057毫秒。

[0040] 实施例2:

[0041] 制备 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.0001\text{Eu}^{3+}$:根据化学式 $\text{Cs}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.0001\text{Eu}^{3+}$,分别称取硝酸铯 CsNO_3 :3.116克,氧化铕 Eu_2O_3 :0.0003克,四水合硫酸锆 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:0.7109克,氧化钼 MoO_3 :1.7273克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛进行预煅烧,预煅烧温度是500℃,预煅烧时间10小时,然后冷却至室温,取出样品;将第一次煅烧的原料再次充分混合研磨均匀,在空气气氛中进行第二次预煅烧,预煅烧温度650℃,预煅烧时间7小时,然后冷至室温,取出样品;最后将得到的混合物再次充分研磨放在马弗炉中,在空气气氛下煅烧,煅烧温度为650℃,煅烧时间是16小时,即得到粉末状钼酸盐基红色荧光粉,其显微结构、激发光谱、发光光谱和衰减曲线与实施例1相似。

[0042] 实施例3:

[0043] 制备 $\text{Rb}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.01\text{Eu}^{3+}$:根据化学式 $\text{Rb}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.01\text{Eu}^{3+}$,分别称取碳酸铷 Rb_2CO_3 :1.829克,硝酸铕 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.0714克,氧化锆 ZrO_2 :0.2465克,钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:2.119克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛进行预煅烧,预煅烧温度是650℃,预煅烧时间7小时,然后冷却至室温,取出样品;将预煅烧的原料再次充分混合研磨均匀,在马弗炉中,在空气气氛下煅烧,煅烧温度为800℃,煅烧时间是9小时,即得到粉末状钼酸盐基红色荧光粉,其显微结构、激发光谱、发光光谱和衰减曲线与实施例1相似。

[0044] 实施例4:

[0045] 制备 $\text{Rb}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.02\text{Eu}^{3+}$:根据化学式 $\text{Rb}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.02\text{Eu}^{3+}$,分别称取氧化铷 Rb_2O :1.4656克,氧化铕 Eu_2O_3 :0.1428克,四水合硫酸锆 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:0.7109克,氧化钼 MoO_3 :1.7273克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛进行预煅烧,预煅烧温度是550℃,预煅烧时间12小时,然后冷却至室温,取出样品;将预煅烧的原料再次充分混合研磨均匀,放在马弗炉中,在空气气氛下煅烧,煅烧温度为650℃,煅烧时间是14小时,即得到粉末状钼酸盐基红色荧光粉,其显微结构、激发光谱、发光光谱和衰减曲线与实施例1相似。

[0046] 实施例5:

[0047] 制备 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$:根据化学式 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$,分别称取硫酸钾 K_2SO_4 :1.3382克,硫酸铕 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$:0.1895克,氧化锆 ZrO_2 :0.247克,钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:2.119克,再称取以上各药品总质量的0.5 wt%的草酸。首先,将称取的硫酸钾、硫酸铕、氧化锆和钼酸铵分别溶解于适量的硝酸溶液中,并用5倍其体积的去离子水进行稀释,搅拌。其次,待其溶解完全后,溶液中分别加入一定量称取的草酸,并进行搅拌处理,最后,将上述溶液进行混合,继续在50℃下加热搅拌5个小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

[0048] 将前驱体置于马弗炉中预煅烧,预煅烧温度为500℃,预煅烧时间3小时;取出样品充分研磨后,进行第二次煅烧,煅烧温度500℃,煅烧时间16小时,取出样品,冷却后即得到钼酸盐基红色荧光粉。

[0049] 参见附图6,它是本实施例所制备的样品 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$ 扫描电子显微镜图,由图可以看出该样品颗粒均匀,没有明显的团聚现象,颗粒尺寸在100~400纳米。

[0050] 参见附图7,它是本实施例所制备的样品 $\text{K}_8\text{ZrMo}_6\text{O}_{24}:0.04\text{Eu}^{3+}$ 在614纳米波长红光

监测下得到的激发光谱图,从图中可以看出,该材料的红色发光的激发来源主要为395纳米,可以很好地制备近紫外光激发荧光灯。

[0051] 参见附图8,它是本实施例所制备的样品 $K_8ZrMo_6O_{24}:0.04Eu^{3+}$ 在近紫外395纳米波长激发下得到的发光光谱图,该材料主要的发光中心在614纳米的红色发光波段,计算其色度得 $x=0.653,y=0.350$ 。

[0052] 实施例6:

[0053] 制备 $K_8ZrMo_6O_{24}:0.06Eu^{3+}$:根据化学式 $K_8ZrMo_6O_{24}:0.06Eu^{3+}$,分别称取碳酸钾 K_2CO_3 :1.0394克,硫酸铈 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$:0.2842克,四水硫酸锆 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$:0.7109克,氧化钼 MoO_3 :1.7273克,再称取以上各药品总质量的1.0 wt%的草酸。首先,将称取的碳酸钾、硫酸铈、四水硫酸锆和氧化钼分别溶解于适量的硝酸溶液中,并用6倍其体积的去离子水进行稀释,搅拌。其次,待其溶解完全后,溶液中分别加入一定量称取的草酸,并进行搅拌处理,最后,将上述溶液进行混合,继续在 $100^\circ C$ 下加热搅拌1个小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

[0054] 将前驱体置于马弗炉中预煅烧,预煅烧温度为 $300^\circ C$,预煅烧时间14小时;然后冷至室温,取出样品充分研磨后,进行第二次煅烧,煅烧温度为 $750^\circ C$,煅烧时间3小时,取出样品,冷却后即得到钼酸盐基红色荧光粉。其主要的显微结构、激发光谱与实施例5相似。

[0055] 参见附图9,它是本实施例所制备的样品 $K_8ZrMo_6O_{24}:0.06Eu^{3+}$ 在近紫外395纳米波长激发下得到的发光光谱图,该材料主要的发光中心在614纳米的红色发光波段,计算其色度得 $x=0.643,y=0.340$ 。

[0056] 实施例7:

[0057] 制备 $Na_8ZrMo_6O_{24}:0.08Eu^{3+}$:根据化学式 $Na_8ZrMo_6O_{24}:0.08Eu^{3+}$,分别称取硝酸钠 $NaNO_3$:1.2512克,草酸铈 $Eu_2(C_2O_4)_3$:0.3636克,氧化锆 ZrO_2 :0.247克,钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$:2.119克,再称取以上各药品总质量的0.5 wt%的柠檬酸。首先,将称取的硝酸钠、草酸铈、氧化锆和钼酸铵分别溶解于适量的硝酸溶液中,并用8倍其体积的去离子水进行稀释,搅拌。其次,待其溶解完全后,溶液中分别加入一定量称取的柠檬酸,并进行搅拌处理,最后,将上述溶液进行混合,继续在 $60^\circ C$ 下加热搅拌1个小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

[0058] 将前驱体置于马弗炉中预煅烧,预煅烧温度为 $400^\circ C$,预煅烧时间10小时;然后冷至室温,取出样品充分研磨后,进行第二次煅烧,煅烧温度为 $600^\circ C$,煅烧时间14小时,取出样品,冷却后即得到钼酸盐基红色荧光粉。其主要的显微结构、激发光谱和发光光谱与实施例5相似。

[0059] 实施例8:

[0060] 制备 $Na_8ZrMo_6O_{24}:0.1Eu^{3+}$:根据化学式 $Na_8ZrMo_6O_{24}:0.1Eu^{3+}$,分别称取碳酸钠 Na_2CO_3 :0.7716克,草酸铈 $Eu_2(C_2O_4)_3$:0.1454克,四水硫酸锆 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$:0.7109克,氧化钼 MoO_3 :1.7273克,再称取以上各药品总质量的2.0 wt%的柠檬酸。首先,将称取的碳酸钠、草酸铈、四水硫酸锆和氧化钼分别溶解于适量的硝酸溶液中,并用7倍其体积的去离子水进行稀释,搅拌。其次,待其溶解完全后,溶液中分别加入一定量称取的柠檬酸,并进行搅拌处理,最后,将上述溶液进行混合,继续在 $50^\circ C$ 下加热搅拌2个小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

[0061] 将前驱体置于马弗炉中煅烧,预煅烧温度为 $450^\circ C$,预煅烧时间7小时;然后冷至室

温,取出样品充分研磨后,进行第二次煅烧,煅烧温度为700℃,煅烧时间9小时,取出样品,冷却后即得到钼酸盐基红色荧光粉。其主要的显微结构、激发光谱和发光光谱与实施例5相似。

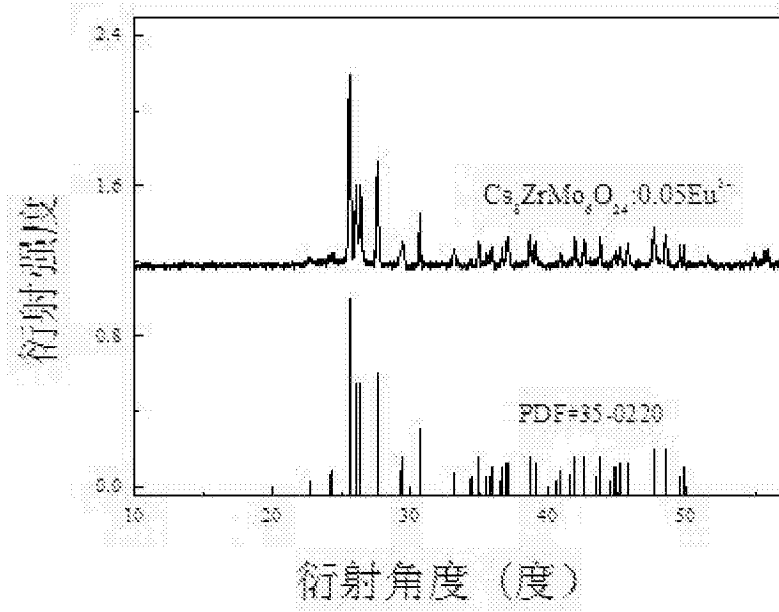


图1

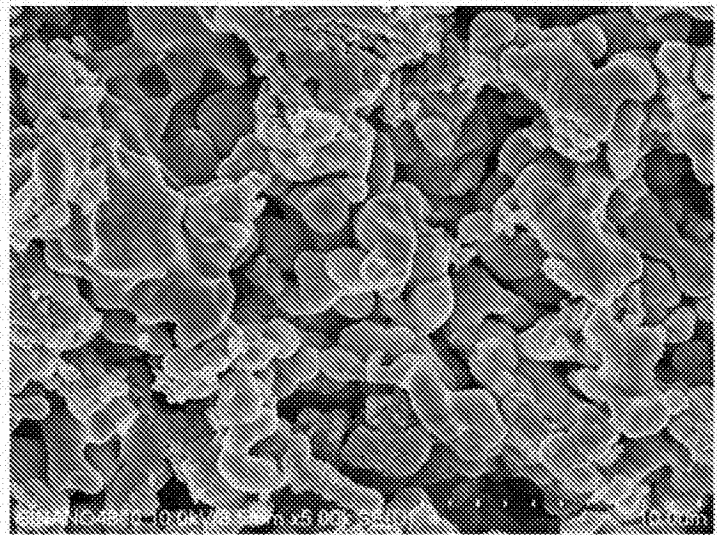


图2

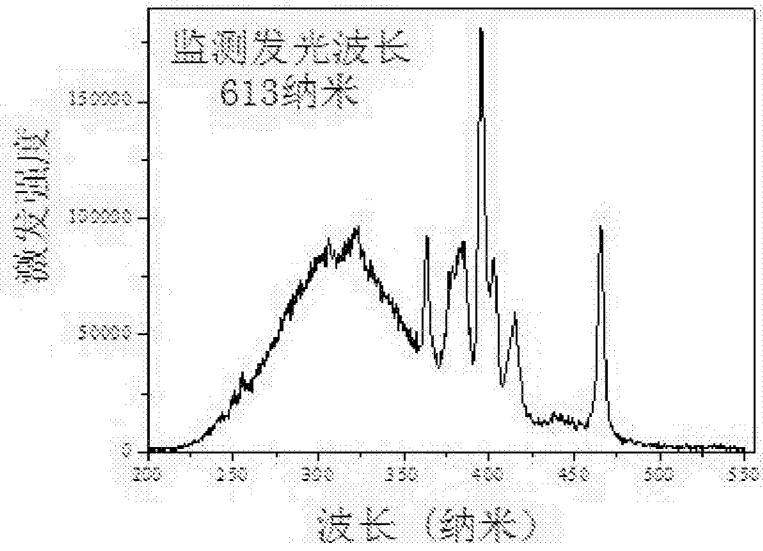


图3

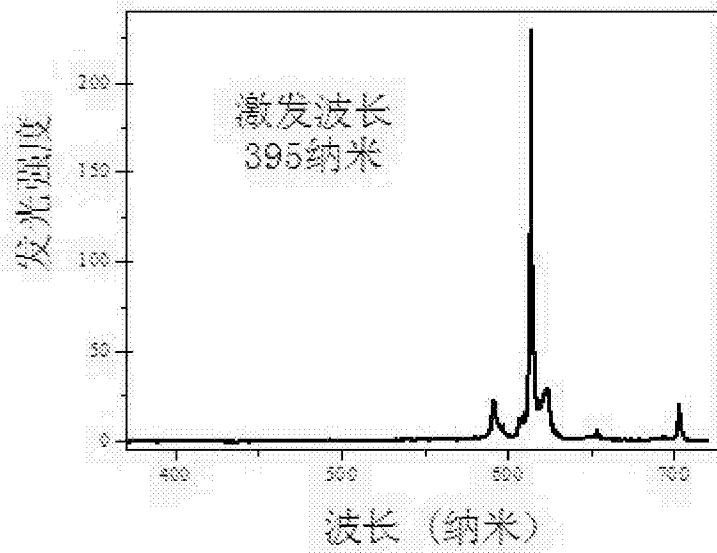


图4

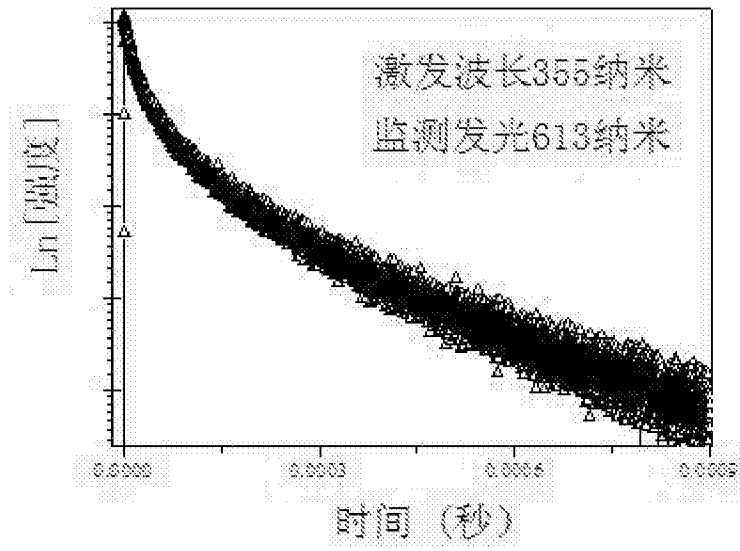


图5

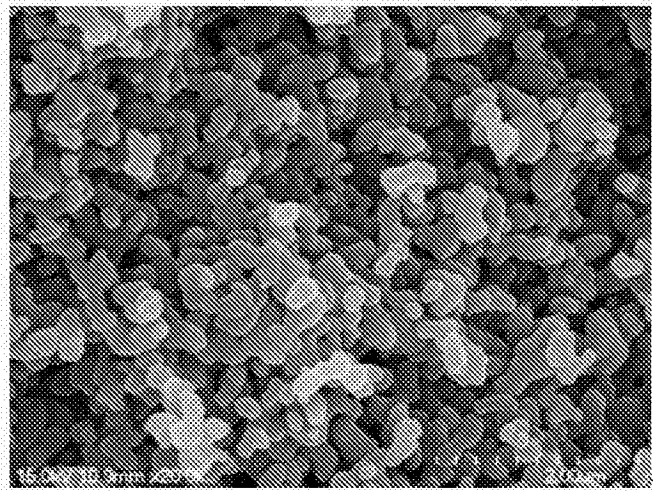


图6

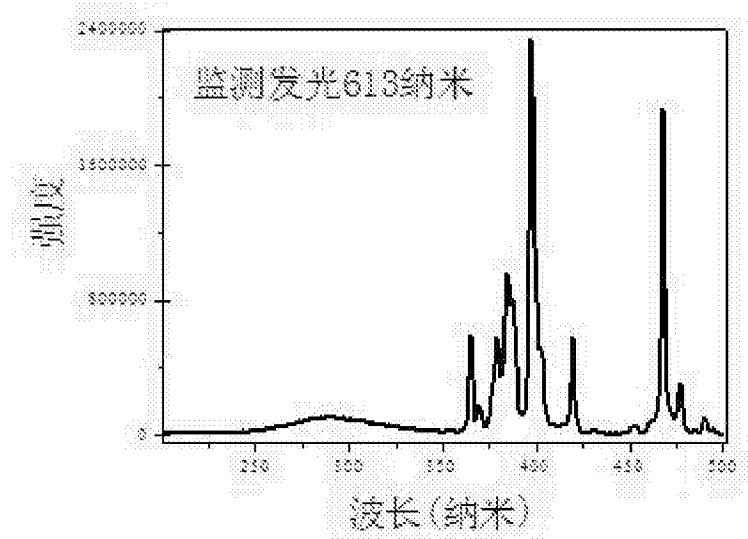


图7

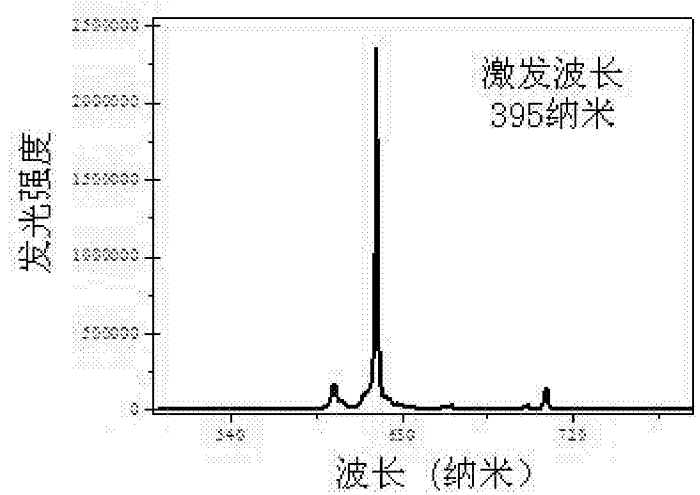


图8

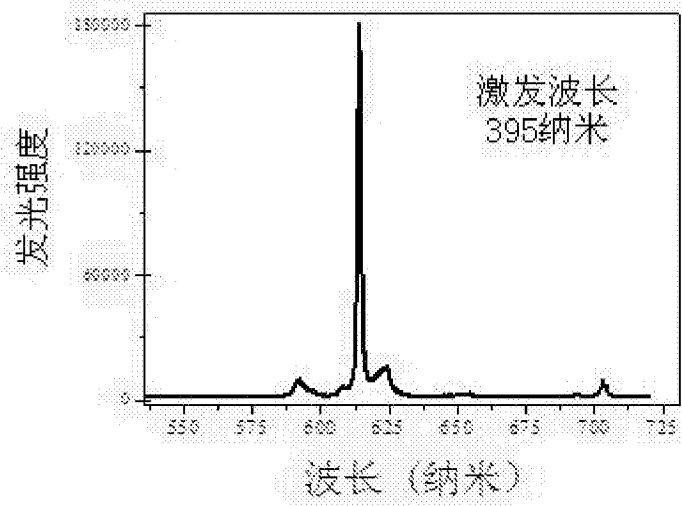


图9