



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107033897 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710318478.2

(22)申请日 2017.05.08

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园1号

(72)发明人 樊国栋 邱小云 胡荣玲 冯昕钰

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 齐书田

(51) Int. Cl.

C09K 11/78(2006.01)

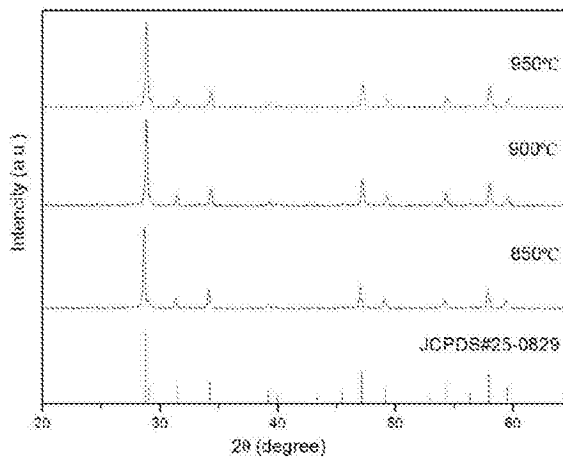
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料及合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料及合成方法,其化学组成为NaRe0.9(MoW)O8-x/2Fx:10mol%Eu3+(Re=Gd,Y,Bi,La,Lu,Pr或Ce)。本发明是以钼酸铵、钨酸铵、硝酸钠、Re2O3和氟化钠为原料,以Eu2O3作激活剂,采用改进后的高温固相法制备得到,首先,将Eu2O3和Re2O3溶解在HNO3中,并不断搅拌,然后在溶液中加入去离子水,再把其他试剂按加入化学计量比加入,并加入尿素作为助燃剂;采用改进的高温固相法,将该混合液搅拌磨匀,待得到无色透明的溶液后,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,在马弗炉中升温至850~950℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到样品。本发明制得的样品晶粒粒径均匀,发光性能优异、稳定性强,具有温度淬灭特性。



1. 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料,其特征在于,所述的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料化学组成为 $\text{NaRe}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_{8-x/2}\text{F}_x:0.1\text{Eu}^{3+}$,其中 Eu^{3+} 是发光中心,Re是被代替离子,且 $x=0.1-0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料,其特征在于,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce。

3. 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 首先,按照化学式 $\text{NaRe}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_{8-x/2}\text{F}_x:0.1\text{Eu}^{3+}$,其中 $x=0.1-0.5$,按计量比称取 Eu_2O_3 和 Re_2O_3 溶解在 HNO_3 中,并搅拌得到溶液A,然后再按计量比称取 NaNO_3 , $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaF 后分别配置成溶液,将 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及 NaF 水溶液加入溶液A中,并加入助燃剂,得到混合液;

2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至 $850\sim 950^\circ\text{C}$,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。

4. 根据权利要求3所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce。

5. 根据权利要求3所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,步骤1)中溶液A中 Eu^{3+} 的浓度为 0.1mol/L 。

6. 根据权利要求3所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,步骤1)中 NaNO_3 水溶液、 $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的浓度均为 1mol/L 。

7. 根据权利要求3所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,步骤1)中 NaF 水溶液的浓度为 $0.1-0.5\text{mol/L}$ 。

8. 根据权利要求3所述的一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,其特征在于,步骤1)中助燃剂为尿素,且助燃剂与硝酸根的物质n(尿素):n(NO_3^-)=2:1。

一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料及合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光材料和制备方法,具体涉及一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料及合成方法。

背景技术

[0002] 随着科学与技术的进步和发展以及人们对新型能源、材料的迫切需求,新型发光材料成为人们关注与讨论的热点话题。目前,人们已经开发出很多种体系的发光材料,如氮化物、硫化物、碱土铝酸盐、硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、磷酸盐以及硼酸盐,但对其中钨钼酸盐体系掺杂氟的报道很少。

[0003] 钨钼酸盐是典型的自激活荧光材料,因其作为基质具有良好的化学稳定性、合成温度低、制备简单、发光性能强和优异的机械性能等特点,在信息、医疗、照明、粒子探测和记录、农业、军事方面具有潜在的应用价值。氟化物是一种低生子能量的基质,若将F⁻掺入钨钼酸盐基质中,是否可以增强发光是一个研究方向。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料及合成方法,以克服上述现有技术存在的缺陷,本发明具有操作简单、反应充分、适用于生产等特点,所制备的发光材料比未掺杂氟离子材料发光效率提高了50%,具有优异的发光性和温度淬灭特性。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料,所述的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料化学组成为 $\text{NaRe}_{0.9}(\text{MoW})_{0.1}\text{O}_{8-x/2}\text{F}_x:0.1\text{Eu}^{3+}$,其中 Eu^{3+} 是发光中心,Re是被代替离子,且 $x=0.1-0.5$ 。

[0007] 进一步地,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce。

[0008] 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 首先,按照化学式 $\text{NaRe}_{0.9}(\text{MoW})_{0.1}\text{O}_{8-x/2}\text{F}_x:0.1\text{Eu}^{3+}$,其中 $x=0.1-0.5$,按计量比称取 Eu_2O_3 和 Re_2O_3 溶解在 HNO_3 中,并搅拌得到溶液A,然后再按计量比称取 NaNO_3 , $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,NaF后分别配置成溶液,将 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及NaF水溶液加入溶液A中,并加入助燃剂,得到混合液;

[0010] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至 $850\sim 950^\circ\text{C}$,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。

[0011] 进一步地,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce。

[0012] 进一步地,步骤1)中溶液A中 Eu^{3+} 的浓度为 0.1mol/L 。

[0013] 进一步地,步骤1)中 NaNO_3 水溶液、 $\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的浓度均为 1mol/L 。

[0014] 进一步地,步骤1)中NaF水溶液的浓度为0.1-0.5mol/L。

[0015] 进一步地,步骤1)中助燃剂为尿素,且助燃剂与硝酸根的物质n(尿素):n(NO₃⁻)=2:1。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0017] 本发明采用钨钼酸盐体系,并在此体系上进行改进,即向钨钼酸盐中掺杂适量的F⁻,可以有效降低非辐射跃迁的机率,存在着较强的能量传递,从而调节整个体系的发光性质,以期获得更强的红光,同时,通过调节煅烧温度和掺杂F⁻的浓度来调控对近紫外光的吸收强度,从而在近紫外光区找的最高吸收强度,且具有优异的发光和温度淬灭特性,本发明制备的样品晶粒粒径均匀,发光性能优异。最大激发波长为395nm,最大发射波长为616nm。

[0018] 进一步地,当氟离子的掺杂量x=0.2时,样品的发光强度比未掺杂的提高了50%,当Eu³⁺的掺杂量为0.10mol/L,可得到最大程度上的红光发射强度。

附图说明

[0019] 图1为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd)样品在不同焙烧温度下(850℃-950℃)的XRD衍射图;

[0020] 图2为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd)样品在900℃焙烧下的XRD衍射图;

[0021] 图3为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd),x=0.2时样品在不同焙烧温度下(850℃-950℃)的激发光谱;

[0022] 图4为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd),x=0.2时样品在不同焙烧温度下(850℃-900℃)的发射光谱;

[0023] 图5为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd)样品在最大发射波长为616nm时,不同F⁻掺杂量样品的激发光谱图;

[0024] 图6为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd)样品在最大激发波长为395nm时,不同F⁻掺杂量样品的发射光谱图;

[0025] 图7为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺(Re=Gd),x=0.2时样品的发光强度在不同温度下变化的热稳定性分析图。

具体实施方式

[0026] 下面对本发明的实施方式做进一步详细描述:

[0027] 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料,所述的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料化学组成为NaRe_{0.9}(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺,其中Eu³⁺是发光中心,Re是被代替离子,且x=0.1-0.5,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce,当氟离子的掺杂量x=0.2时,样品的发光强度比未掺杂的提高了50%。

[0028] 一种近紫外光激发的氟掺杂的钨钼酸盐发光材料的合成方法,包括以下步骤:

[0029] 1)首先,按照化学式NaRe(MoW)_{0.1}F_x:10mol%Eu³⁺,其中x=0.1-0.5,Re为Gd、Y、Bi、La、Lu、Pr或Ce,将Eu₂O₃和Re₂O₃溶解在HNO₃中,配制成溶液A,溶液A中Eu(NO₃)₃的浓度为0.1mol/L,Re(NO₃)₃的浓度为0.9mol/L,并不断搅拌,然后在溶液A中加入1mol/L的NaNO₃水溶液,1mol/L的H₄₀N₁₀O₄₁W₁₂水溶液,1mol/L的(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O水溶液和0.1-0.5mol/L的

NaF水溶液,并加入助燃剂尿素,其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=2:1$,得到混合液;

[0030] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至850~950℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。

[0031] 下面结合实施例对本发明做进一步详细描述:

[0032] 空白实施例

[0033] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A,溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.1mol/L, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.9mol/L,并不断搅拌,然后在溶液A中分别加入1mol/L的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ON}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,并加入助燃剂尿素,其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=2:1$;

[0034] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至900℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_8:0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0035] 实施例1

[0036] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A,溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.1mol/L, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.9mol/L,并不断搅拌,然后在溶液A中分别加入1mol/L的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ON}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和0.1mol/L的NaF溶液,并加入助燃剂尿素,其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=2:1$;

[0037] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至900℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_{7.95}\text{F}_{0.1}:0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0038] 实施例2

[0039] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中溶液A,溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.1mol/L, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.9mol/L,并不断搅拌,然后在溶液中分别加入1mol/L的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ON}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和0.2mol/L的NaF溶液,并加入助燃剂尿素,其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=2:1$;

[0040] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至900℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_{7.9}\text{F}_{0.2}:0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0041] 实施例3

[0042] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中成溶液A,溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.1mol/L, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为0.9mol/L,并不断搅拌,然后在溶液A中分别加入1mol/L的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ON}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和0.3mol/L的NaF溶液,并加入助燃剂尿素,其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=2:1$;

[0043] 2) 将该混合液搅拌均匀,将其转移至预先已升温至600℃的马弗炉中恒温5分钟,取出研细磨匀,然后在马弗炉中升温至900℃,再恒温4h,取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})\text{O}_{7.85}\text{F}_{0.3}:0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0044] 实施例4

[0045] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.4mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0046] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.8}\text{F}_{0.4} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0047] 实施例5

[0048] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.5mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0049] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.75}\text{F}_{0.5} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0050] 实施例6

[0051] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0052] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 850°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0053] 实施例7

[0054] 1) 将 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0055] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 950°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaGd}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0056] 实施例8

[0057] 1) 将 Eu_2O_3 和 Y_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaNO_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0058] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaY}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0059] 实施例9

[0060] 1) 将 Eu_2O_3 和 Bi_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaN_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0061] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaBi}_{0.9}(\text{MoW})_{0.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0062] 实施例10

[0063] 1) 将 Eu_2O_3 和 La_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaN_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0064] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaLa}_{0.9}(\text{MoW})_{0.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0065] 实施例11

[0066] 1) 将 Eu_2O_3 和 Lu_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaN_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0067] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaLu}_{0.9}(\text{MoW})_{0.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0068] 实施例12

[0069] 1) 将 Eu_2O_3 和 Pr_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaN_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0070] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为: $\text{NaPr}_{0.9}(\text{MoW})_{0.9}\text{F}_{0.2} : 0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0071] 实施例13

[0072] 1) 将 Eu_2O_3 和 Ce_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中配制成溶液A, 溶液A中 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1mol/L , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.9mol/L , 并不断搅拌, 然后在溶液A中分别加入 1mol/L 的 NaN_3 水溶液, $\text{H}_4\text{ONi}_0\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ 水溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 0.2mol/L 的 NaF 溶液, 并加入助燃剂尿素, 其与硝酸根的物质之量之比 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 2 : 1$;

[0073] 2) 将该混合液搅拌均匀, 将其转移至预先已升温至 600°C 的马弗炉中恒温5分钟, 取出研细磨匀, 然后在马弗炉中升温至 900°C , 再恒温4h, 取出冷却至室温即可得到氟掺杂

的钨钼酸盐发光材料。其化学组成为： $\text{NaCe}_{0.9}(\text{MoW})_{0.7.9}\text{F}_{0.2}:0.1\text{Eu}^{3+}$ 。

[0074] 从图中可以看出，图1为制得的不同温度下的近紫外光激发的掺入氟的新型钨钼酸盐红色荧光材料的XRD图。由图1可以看出，随着煅烧温度的升高到900℃时，衍射强度逐渐增强，即得到的产物结晶度高。

[0075] 图2为制得的在900℃下掺杂不同量 F^- 的近紫外光激发的掺入氟的新型钨钼酸盐红色荧光材料的XRD图。由图2可以看出，本发明制备的荧光粉与标准卡片PDF#25-0829非常吻合，表明 M^{6+} 和 F^- 的掺入并没有改变基质的结构，制备的样品晶型较好。

[0076] 图3和图4分别为制得不同温度下的近紫外光激发的掺入氟的新型钨钼酸盐红色荧光材料的激发和发射光谱图。由图可以看出，在900℃下煅烧得到的荧光粉发光性能更强。

[0077] 图5和图6分别为制得的在900℃掺杂不同量 F^- 的近紫外光激发的掺入氟的新型钨钼酸盐红色荧光材料的激发和发射光谱图。由图可以看出，本发明制备的荧光粉的掺杂 F^- 的量为0.2时，样品的发光强度明显增强，并增强到未掺杂 F^- （空白试验）的50%。说明掺杂 F^- 能有效提高样品的发光强度。

[0078] 图7为制得不同温度下的近紫外光激发的掺入氟的新型钨钼酸盐红色荧光材料的发光强度随温度的变化的热稳定性分析图。由图可以看出，当温度升高到150℃时，样品的发光强度降为25℃时的57.1%，随着温度继续上升，样品的发光强度快速下降。这种现象归因为温度淬灭的发生。

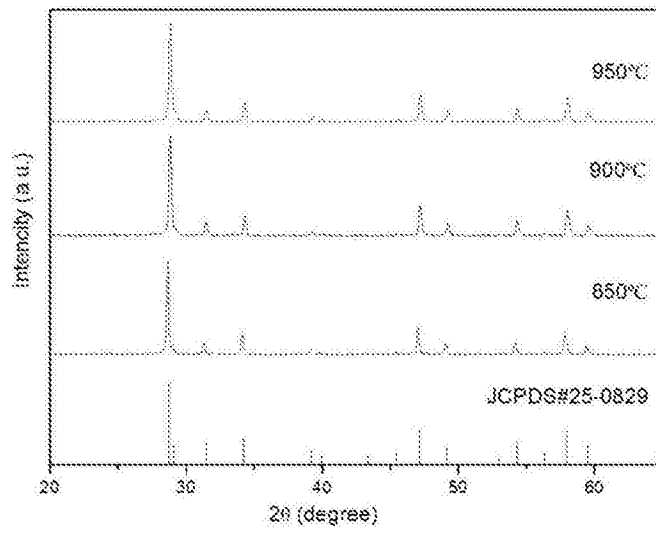


图1

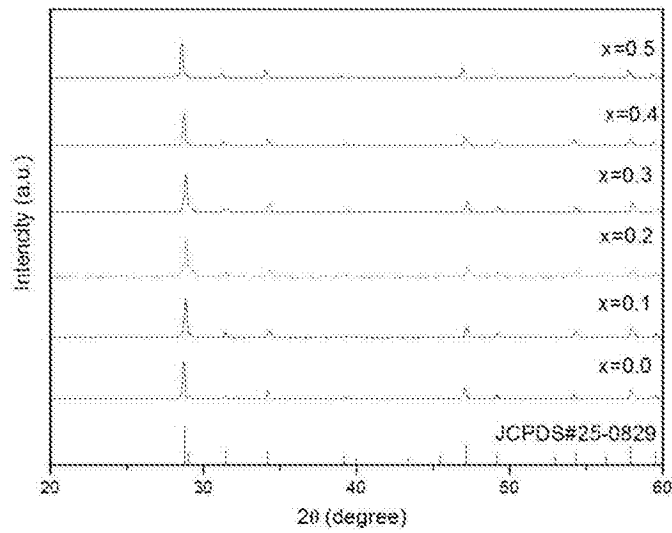


图2

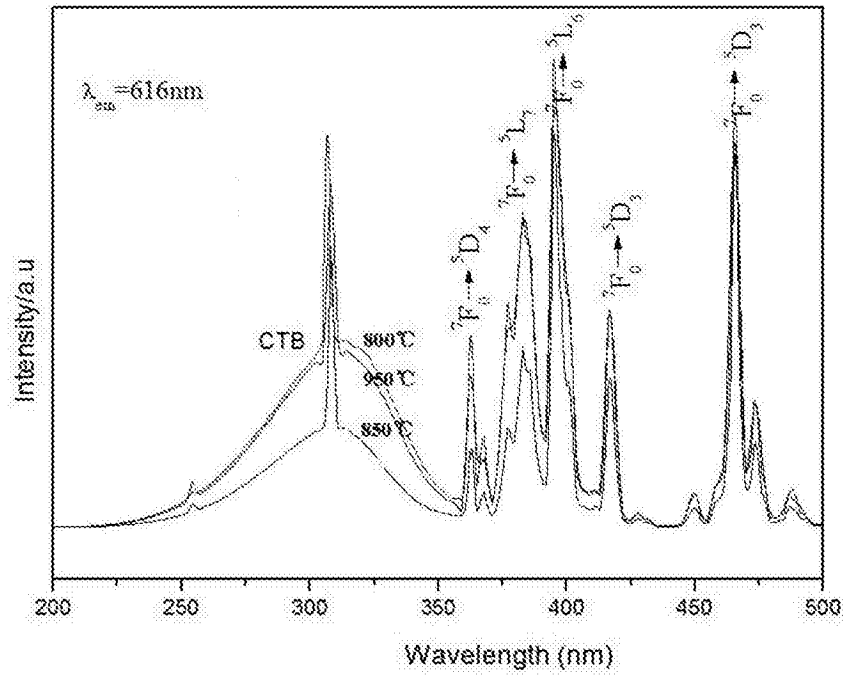


图3

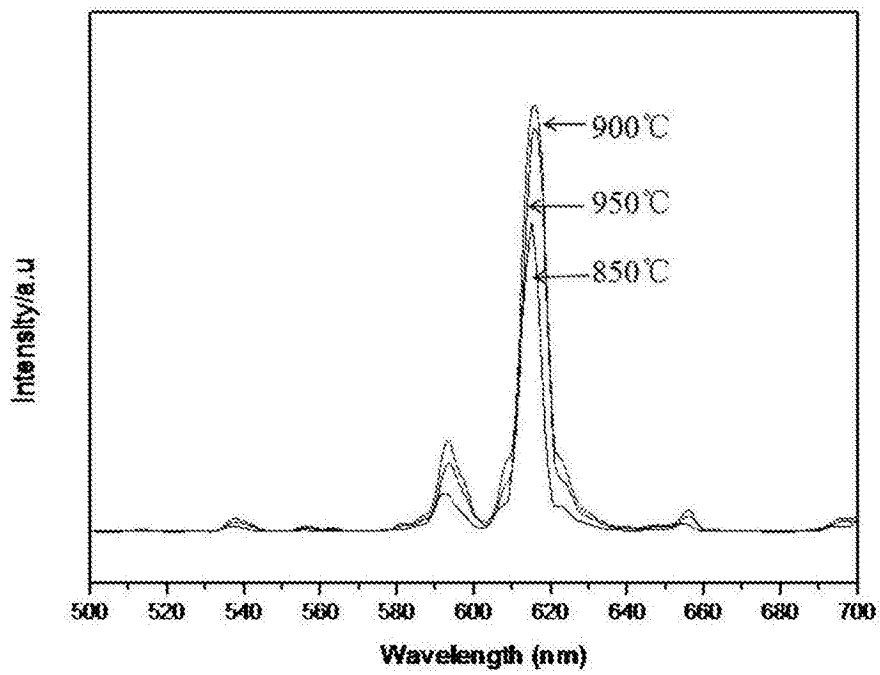


图4

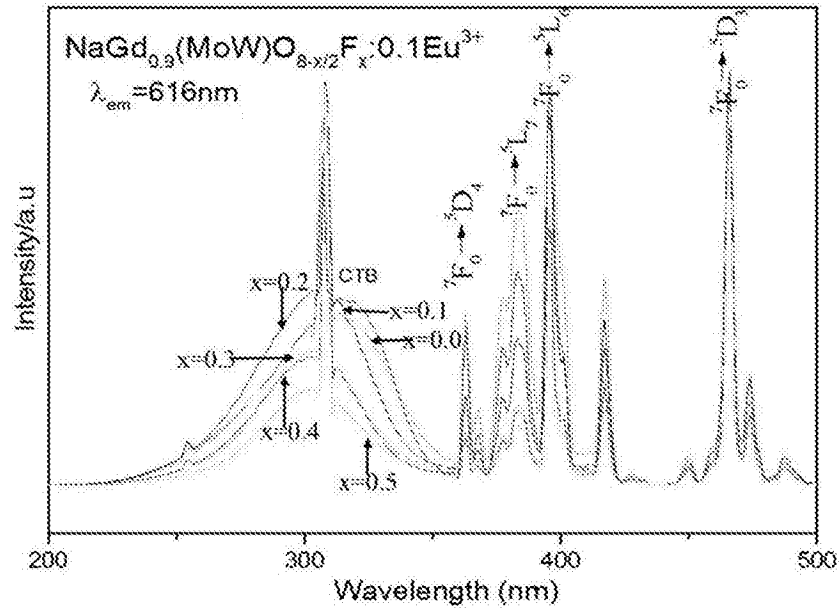


图5

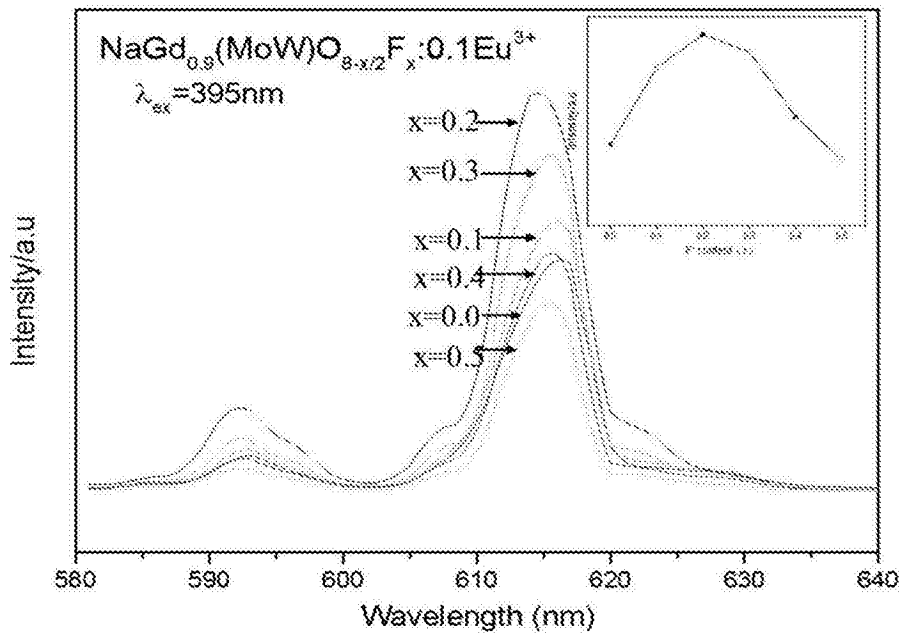


图6

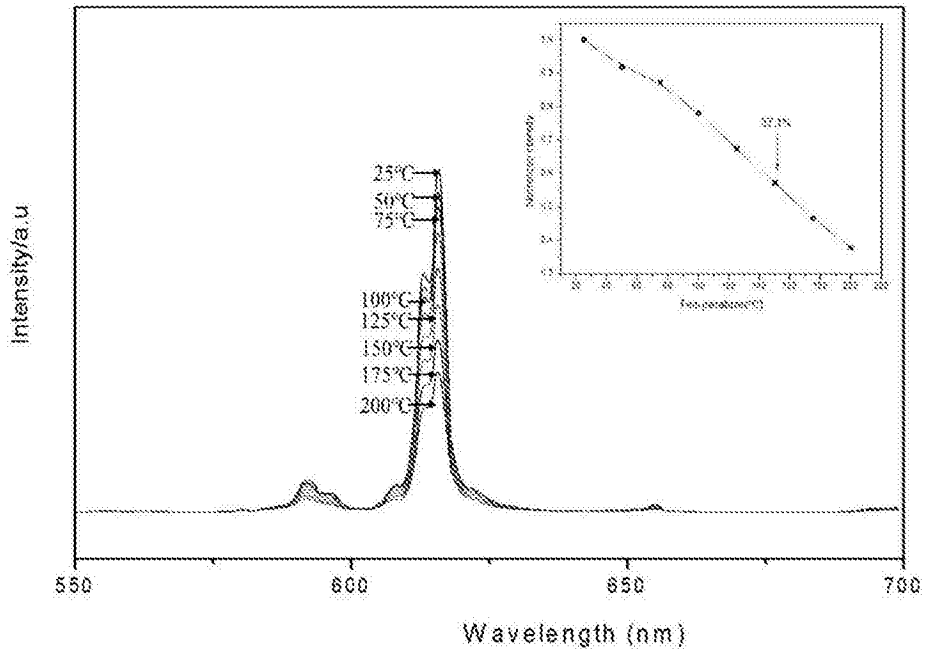


图7