

文章编号:1674-2869(2014)09-0049-04

硅酸锌锰发光材料的水热-均相沉淀法制备及其性能

黄志良,夏俊杰,夏浩孚,章政,桂亚运,刘志桂,张占辉

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为合成结晶度好、分散均匀、性能良好的硅酸锌锰绿色发光材料,以正硅酸乙酯、六水合硝酸锌、四水合醋酸锰为原料,以尿素作沉淀剂,利用水热-均相沉淀法制备了不同二价锰离子掺杂含量的硅酸锌锰绿色荧光粉。采用X射线衍射、扫描电子显微镜、荧光光谱仪对其物相、形貌和发光性能进行了表征,并分析了不同二价锰离子掺杂量对其发光性能的影响。结果表明,在95℃水浴24 h,1 250℃煅烧4 h时,可以获得粒径为0.2 μm,分散均匀、形貌良好、单相的硅酸锌锰。发光性能测试表明:二价锰离子最佳掺杂含量为0.08 mol,当掺杂含量超过0.08 mol后光谱会发生浓度猝灭效应。

关键词:硅酸锌锰;水热-均相沉淀法;荧光粉;发光性能

中图分类号: TB321

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.010

0 引言

Mn²⁺激活的Zn₂SiO₄绿色荧光粉因其具有化学稳定性好、高饱和颜色、发光强度高、缺乏潮湿敏感度等优点而被广泛应用于等离子体显示板(PDP)、阴极射线管(CRT)、三基色荧光灯^[1-3]。

荧光粉的性能与其制备工艺密切相关。传统制备Zn₂SiO₄:Mn²⁺荧光粉的方法是高温固相反应法^[4],所得产品容易烧结成块,晶粒尺寸较大,需要破碎至适当颗粒尺寸才能使用,该过程容易致使荧光粉发光效率下降。其他方法有沉淀法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7-8]、燃烧法^[4]、喷雾热解法^[9]等。但这些方法各存在优缺点,例如沉淀法反应温度低,结晶度较好,但颗粒易团聚;溶胶-凝胶法所得产物均匀性好,纯度高,但操作复杂,成本高;水热法反应条件温和,产物形貌可控,分散性较好,但其产率很低,很难工业化生产等。本研究拟结合水热法与沉淀法两方面的优点,采用水热-均相沉淀法制备了不同Mn²⁺掺杂含量的Zn₂SiO₄:Mn²⁺绿色荧光粉,并对其性能进行了测试。结果显示制备的Zn₂SiO₄:Mn²⁺荧光粉结晶度好,分散均匀,形貌良好,且发光性能较好。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以六水合硝酸锌Zn(NO₃)₂·6H₂O和四水

合醋酸锰Mn(CH₃COO)₂·4H₂O为初始原料,以正硅酸乙酯(TEOS)作为硅源,以尿素作沉淀剂。按一定的化学计量比称取Zn(NO₃)₂·6H₂O和Mn(CH₃COO)₂·4H₂O置于烧杯中,滴加适量TEOS,并用10 mL蒸馏水和5 mL乙醇溶解。待完全溶解后,测量上述溶液pH值,若pH值>1,则滴加浓硝酸至pH值=1,若pH值=1,则无需滴加浓硝酸。在得到的溶液中滴加配制好的碳酸氢铵溶液至pH值=5~6;然后加入尿素,将其转移至水热反应釜,将反应釜置于95℃恒温水浴锅中保温24 h,将反应釜冷却至室温,离心分离,弃去上层清液,再用蒸馏水和无水乙醇各洗涤2次;将洗涤后的沉淀物置于80℃真空干燥箱中干燥24 h,然后在1 250℃下煅烧4 h即得产物。

1.2 测试与表征

采用日本生产的Ru-200型X射线粉末衍射仪(XRD,Cu靶Kα射线,40 kV管电压,100 mA管电流,扫描步长2°/s)测试样品的晶体结构和物相,采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜测试样品的表面形貌,采用瓦里安Cary Eclipse型荧光光谱仪检测样品的发射光谱与激发光谱。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

图1给出了水热-均相沉淀法在95℃水浴24 h,

收稿日期:2014-06-13

基金项目:国家科技型中小企业技术创新基金项目(13C26114203999);湖北省自然科学基金项目(2012FFB04706);武汉工程大学大学生校长基金项目(2014004);大学生创新创业训练计划项目(201310490008);国家自然科学基金项目(51374155)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士。研究方向:无机功能材料。

1 250 °C 煅烧 4 h 合成 $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 以下简称: XRD) 图, 其粉末衍射数据经指标化后均为硅酸锌单相, 与 Zn_2SiO_4 标准卡片 (PDF NO37-1485) 基本一致. 图 1 中未观察到 Mn^{2+} 衍射峰, 其原因是 Mn^{2+} 掺量少, 且 Mn^{2+} 与 Zn^{2+} 具有十分相近的离子半径 (Zn^{2+} 离子半径为 0.074 nm, Mn^{2+} 离子半径为 0.080 nm), 满足形成连续固溶体的条件, 在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的晶格中 Zn^{2+} 的两个不等价位置均可由 Mn^{2+} 来置换, 因此仅观察到单一的 Zn_2SiO_4 晶相, 即在采用同种制备工艺合成的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, Mn^{2+} 的含量对 XRD 衍射图的位置和强度没有明显影响.

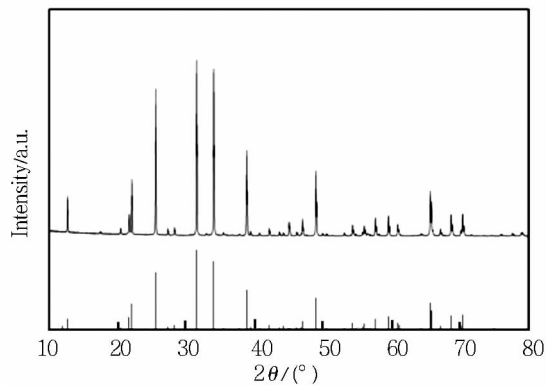


图 1 $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ powder

2.2 扫描电镜分析

图 2 给出了 $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉样品的扫描电镜 (scanning electron microscope, 以下简称: SEM) 照片. 从图 2 中可以看出采用水热-均相沉淀法制备的样品呈椭球状、分布均匀, 粒径约为 0.2 μm , 有轻微团聚, 基本无烧结现象, 样品颗粒分布比较规则, 整体形貌较佳.

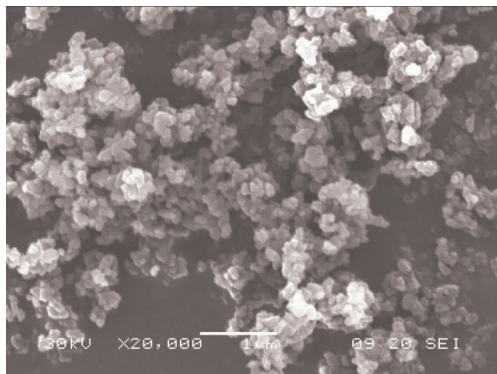


图 2 $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM of $\text{Zn}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ powder

2.3 发光性能分析

图 3 给出了不同 Mn^{2+} 掺杂含量的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉样品在 525 nm 监控下的激发光

谱. 从图 3 中可看出光谱主要由最强激发峰位于 230~280 nm 的激发带构成. 250 nm 之后的激发峰主要是与 Mn^{2+} 相关的电荷跃迁. 由图 3 可见, 不同掺杂浓度的含量位置基本一致, 但发射强度有差别. 254 nm 处为其最大激发峰, 其为 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 跃迁吸收. 而位于 340~390 nm 的弱激发峰 (即 358, 382 nm) 则归属于 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{D}$ 跃迁^[1].

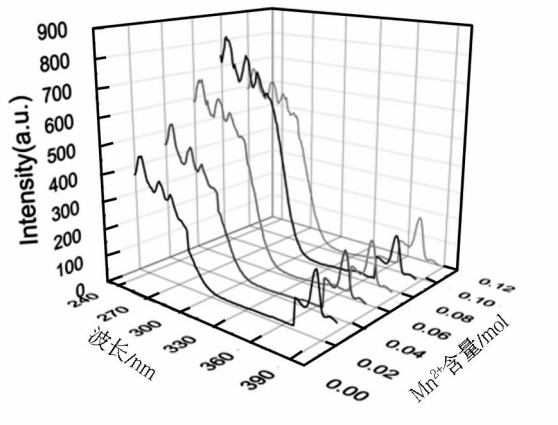


图 3 不同 Mn^{2+} 掺杂含量 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 激发光谱 ($E_m=525$ nm)

Fig. 3 Excitation spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with different Mn^{2+} doping content ($E_m=525$ nm)

图 4 是在 254 nm 激发下 5 个不同 Mn^{2+} 掺杂量样品的发射光谱. 从图 4 中可看出光谱主要由最强激发峰位于 500~550 nm 的激发带最强发射峰约位于 527 nm 处, 其半高宽约为 40 nm, 归属于典型的 Mn^{2+} 的 3d 电子的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁发射^[10]. 5 个样品的峰形一致, 最强发射峰位置也基本一致, 但发射强度有所差异, 其中 Mn^{2+} 掺杂含量 0.08 mol 时发射强度达到最大值, 说明制备 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉时 Mn^{2+} 掺杂含量为 0.08 mol 时具有较好的发光强度.

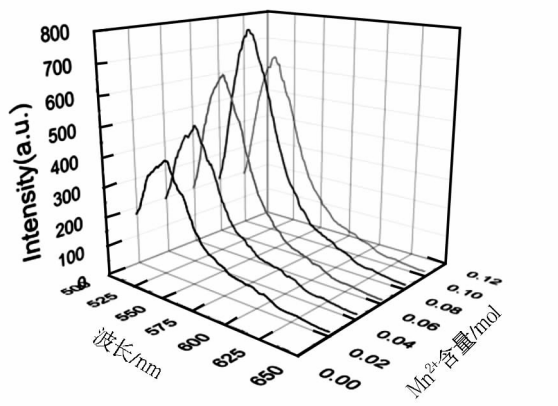


图 4 不同 Mn^{2+} 掺杂含量 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 发射光谱 ($E_x=254$ nm)

Fig. 4 Emission spectra of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ with different Mn^{2+} doping content ($E_x=254$ nm)

采用同种制备工艺,不同 Mn^{2+} 离子掺杂含量制备的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 样品在三用紫外仪 254 nm 波长激发下均发出绿光. 图 5 给出了 $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ ($0 < x \leq 0.1$) 荧光粉在 254 nm 激发下发光强度随 Mn^{2+} 含量变化趋势. 由图 5 可知,随着 Mn^{2+} 含量的增加,荧光强度逐渐增加,当掺杂含量为 0.08 mol 时达到最大值,当 $x > 0.08$ mol,随着 Mn^{2+} 含量的增加,荧光强度则开始下降;与 Kee-Sun 等^[11] 报道结果一致. 这表明在 254 nm 激发下,当 Mn^{2+} 浓度大于 0.08 mol 时会发生浓度猝灭效应,即 Mn^{2+} 与 Mn^{2+} 之间发生能量传递,使 Mn^{2+} 不能发生有效的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁发射.

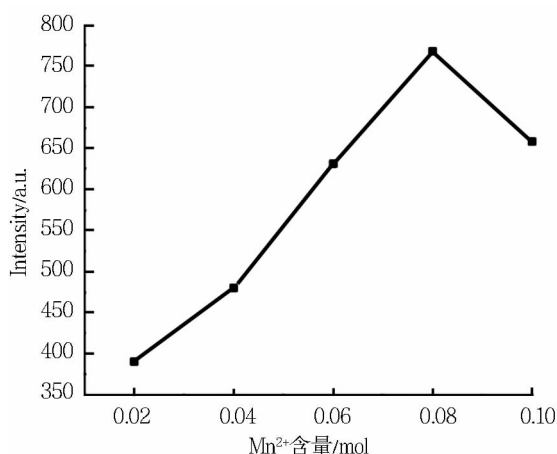


图 5 $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ ($0 < x \leq 0.1$) 荧光粉在 254 nm 激发下发光强度随 Mn^{2+} 掺杂含量变化趋势图

Fig. 5 Luminescence intensity change trend of $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ ($0 < x \leq 0.1$) phosphor with different Mn^{2+} doping content

3 结 语

以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 TEOS 为原料,以尿素作沉淀剂,利用水热-均相沉淀法合成了粒径分布均匀,形貌良好的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉. 考察了不同 Mn^{2+} 掺杂量对其发光性能的影响. 随着 Mn^{2+} 掺杂含量增加,荧光粉发射强度先达到最大值然后减少,最高强度出现在 Mn^{2+} 掺杂含量为 0.08 mol,当掺杂含量大于 0.08 mol 时,会发生浓度猝灭现象.

致 谢

国家自然科学基金委员会、湖北省科学技术厅、武汉工程大学为本研究提供了资金资助,武汉工程大学无机非实验室研究组为本研究提供了大力支持与帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 尤洪鹏,洪广言,曾小青,等. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 的

VUV 和 UV 光谱特性[J]. 发光学报, 2000, 21(4):349-352.

YOU Hong-peng, HONG Guang-yan, ZENG Xiao-qing, et al. VUV and UV spectral proerties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2000, 21(4):349-352. (in Chinese)

[2] KANG Y C, PARKS B. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(7):1143-1151.

[3] 谢平波, 张慰萍, 夏上达. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 纳米微晶薄膜的溶胶凝胶法制备及其光致发光性质的研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1997, 27(4):389-394.

XIE Ping-bo, ZHANG Wei-ping, XIA Shang-da. Preparation by sol-gel process and photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanocrystalline thin films[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 1997, 27(4):389-394. (in Chinese)

[4] 郝艳, 王育华, 张占辉. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的燃烧法合成及其发光特性[J]. 发光学报, 2004, 25(4):441-445.

HAO Yan, WANG Yu-hua, ZHANG Zhan-hui. Preparation and photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Phosphor by combustion [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2004, 25(4):441-445. (in Chinese)

[5] CHO T H, CHANG H J. Preparation and characterizations of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ green phosphor[J]. Ceramics International, 2003, 29(6):611-618.

[6] 蔡进军, 王忆, 潘欢欢, 等. 溶胶-凝胶法制备绿色发光粉 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 及其发光性能[J]. 发光学报, 2010, 31(1):75-78.

CAI Jin-jun, WANG Yi, PAN Huan-huan, et al. Preparation and photoluminescence of green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor by sol-gel method [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(1):75-78. (in Chinese)

[7] XU G Q, XU H T, ZHENG Z X, et al. Preparation and characterization of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphors with hydrothermal methods[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(10):1717-1720.

[8] MASAFUMI T, KENJI S, SACHIKO M, et al. Phase formation of Mn-doped Zinc silicate in water at high-temperatures and high-pressures[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43(2):214-221.

[9] LEE C H, KANG Y C, JUNG K Y, et al. Phosphor layer formed from the $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor particles with spherical shape and fine size[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 117(2):210-215.

- [10] 王育华, 王赵锋, 董其铮, 等. PDP 用发光材料的研究进展[J]. 发光学报, 2012, 33(4): 347-363.
WANG Yu-hua, WANG Zhao-feng, DONG Qi-zheng, et al. Process in PDP luminescence materials[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2012, 33(4): 347-365. (in Chinese)
- [11] Kee-Sun Sohn, Bonghyun Cho, Hee Dong Park. Photoluminescence behavior of manganese-doped zinc silicate phosphors[J]. Journal of the American Ceramic Society. 1999, 82(10): 2779-2784.

Preparation by hydrothermal-homogeneous and photoluminescence of manganese zinc silicate phosphor

HUANG Zhi-liang, XIA Jun-jie, XIA Hao-fu, ZHANG Zheng, GUI Ya-yun, LIU Zhi-gui, ZHANG Zhan-hui

School of Material and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To make manganese zinc silicate green luminescent material with good crystallinity, uniform dispersion, excellent performance, manganese zinc silicate green phosphor with different doping content of manganous ion was prepared by hydrothermal-homogeneous method using tetraethoxysilane, zinc nitrate hexahydrate, manganous acetate tetrahydrate as raw materials and carbamide as precipitant. The phase structures, morphology and photoluminescence were respectively characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and fluorescence spectrophotometer, and the influences of different manganous ion doping content on the luminescence performance were also analyzed. Results show that single phase manganese zinc silicate with uniform particle size distribution is obtained when prepared via a hydro-thermal aging treatment at 95 °C for 24 h then calcinated at 1 250 °C for 4 h and its size is about 0.2 μm. Luminous performance tests show that the best content fraction of manganous ion is 0.08 mol, and the concentration quenching effect will happen when the doping content is more than 0.08 mol.

Key words: manganese zinc silicate; hydrothermal-homogeneous method; phosphor; luminescence property

本文编辑: 苗 变