K₂GeF₆:Mn 荧光粉的化学共沉淀合成、结构测定与发光性能研究 ——介绍一个研究型综合实验

魏灵灵, 焦桓*

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 介绍一个大学化学研究型综合实验——K₂GeF₆:Mn荧光粉的化学共沉淀合成、结构测定与发光性能研究。本实验结合氧化还原与化学共沉淀法制备K₂GeF₆:Mn荧光粉, 借助XRD和SEM对粉体进行结构表征, 并利用荧光光谱仪测试分析其发光性能, 探究激活剂含量和反应温度对粉体结构与性能的影响, 获得可应用于商业白光LED的红色荧光粉。通过该实验的设计与实施, 使学生在掌握基本实验技能的同时, 能够结合基础理论知识解释实验原理、分析实验现象, 并进一步提升学生的科学研究思维和综合运用知识的能力。

关键词: 研究型综合实验; 化学共沉淀法; 氟化物红色荧光粉; 荧光光谱

中图分类号: G64; O6

Study on Co-precipitation Synthesis, Structure Characterization and Photoluminescent Properties of K₂GeF₆:Mn Phosphors

Lingling Wei, Huan Jiao *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, P. R. China.

Abstract: A research-based comprehensive experiment was introduced: co-precipitation synthesis, structure characterization and photoluminescent properties of K₂GeF₆:Mn phosphors. Chemical redox and co-precipitation method was employed to synthesize K₂GeF₆:Mn phosphors. By using XRD, SEM and PL spectra characterization techniques, the effects of Mn contents and reactive temperatures on the structure and properties of K₂GeF₆:Mn phosphors were studied. The red phosphors show great potential in LEDs applications. Through this experiment, students can master the basic laboratory skills; interpret the experimental principles with their basic theoretical knowledge, which will further enhance their scientific research ability and comprehensive application of knowledge.

Key Words: Research-based comprehensive experiment; Co-precipitation synthesis; Hexafluoride phosphors; Photoluminescence

作为新一代照明光源, 白光发光二极管(White Light-Emitting Diode, W-LED)因具有节能环保、体积小、发热量低、安全可靠、使用寿命长、环境友好、反应速度快、无频闪等诸多优点, 被广泛用于室内照明、信号指示、汽车照明、农业照明、液晶显示器背光源等领域^[1-3]。目前商用的白光LED主要由GaN蓝色芯片和Y₃AlO₁₂:Ce黄色荧光粉组合而成。但由于缺少红光成分, 导致这类LED器件的显色指数Ra偏低且色温CCT偏高, 这些缺点极大地限制了其应用。因此, 在此类LED器件中加入能被蓝光激发的红色荧光粉材料, 可以提高显色指数, 降低色温, 获取应用更广泛的暖白光LED^[4-6]。

收稿: 2019-07-28; 录用: 2019-08-15; 网络发表: 2019-09-11

*通讯作者, Email: jiaohuan@snnu.edu.cn

基金资助: 陕西师范大学教育教学改革研究项目(GERP-19-42)

在目前处于研究热点的 Mn^{4+} 激活的氟化物红色荧光粉中, Mn^{4+} 离子位于八面体配位的氟化物基质晶格中, 其发射光谱波峰位置在 630 nm 左右, 为集中的线性发射谱线。这种强的窄带光谱特性满足了 LED 对于理想红色荧光粉的需求。同时, Mn^{4+} 激活的氟化物荧光粉在紫外和蓝光区都有强且宽的吸收带, 因此其可以被蓝光芯片有效地激发, 成为极其适用于暖白光 LED 的红色发光材料^[7-9]。近年来, Mn^{4+} 激活的氟化物红色荧光粉的制备技术主要包括晶片化学侵蚀法^[10-12]、水热法^[13-15]、化学共沉淀法^[16-18]。其中, 晶片化学侵蚀法需要以贵金属或非金属晶片(Ge、Si、Sn、Ti 与 Zr 等)作为反应原料, 制备成本过高且反应时间太长。水热法所使用的反应釜在制备过程中势必会受到高浓度 HF 酸溶液的腐蚀, 并伴随引发一系列的安全性问题。而化学共沉淀法是指在溶液中含有两种或多种阳离子, 它们以均相存在于溶液中, 加入沉淀剂后, 可获得具有单一化学组成的沉淀。共沉淀法操作简单、条件温和, 容易制备具有单一相组成且粒度分布均匀的粉体颗粒。

为了把新的科研成果引入到大学基础实验教学中, 我们设计了“ $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉的化学共沉淀合成、结构与发光性能”的研究型综合实验。首先结合氧化还原和化学共沉淀法制备配合物 K_2MnF_6 , 再通过 HF 酸溶解和化学共沉淀法制备 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉。通过研究激活剂 Mn 含量和反应温度对粉体结构与发光性能的影响, 使学生在掌握材料合成、结构表征及性能测试这些基本实验技能的同时, 学会运用基础理论知识解释实验原理、分析实验现象, 并进一步提升学生的创新意识和综合运用知识的能力, 激发学生对科学研究的兴趣^[19]。

1 实验目的

- (1) 了解制备 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉的反应原理与反应条件;
- (2) 理解荧光发射原理及红色荧光粉和 LED 发光原理;
- (3) 学习化学共沉淀法, 掌握溶解、滴加、沉淀反应、沉淀清洗、过滤、干燥等基本操作;
- (4) 学习 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、荧光光谱仪等实验技术;
- (5) 掌握 HF 酸的正确使用方法和安全处理措施;
- (6) 通过实验过程实施训练学生的科学思维, 培养学生的科研能力和综合运用知识的能力, 结合 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉在 LED 器件中的应用拓展, 提升学生的应用型思维。

2 实验原理

Mn 属于过渡金属, 过渡金属与常用激活剂稀土离子不同, 它没有最外层全充满的 $5s^25p^6$ 电子层的屏蔽作用。 Mn^{4+} 作为电子构型为 $3d^3$ 的过渡金属离子, 电子结构独特, d 层电子裸露在最外层。当 Mn^{4+} 离子掺杂在无机盐基质中时, 其 $3d$ 轨道的电子容易受到无机盐晶体场(通常是八面体场)的影响, 使 Mn^{4+} 离子的能级劈裂, 从而在紫外或蓝光的激发下可以发生能级跃迁。因此 Mn^{4+} 离子掺杂的氟化物荧光粉在蓝光和紫外光区有宽吸收带, 在红光区域有强且窄的发射峰, 能够发出高强度的红光, 可以作为理想的荧光材料, 应用价值巨大。

在 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉中, K_2GeF_6 为无机盐基质, Mn^{4+} 离子为激活剂。 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉的研究分为合成、结构表征和性能测试三部分。合成方法为化学共沉淀法, 通过对激活剂 Mn 的用量和反应温度等不同条件下制备出的粉体进行结构与性能分析, 探究最佳合成条件。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征粉体的结构。利用荧光光谱仪对粉体的发光性能进行测试, 表征发光中心的发光波数和发光强度, 分析光致发光机理和发光规律。

合成机理分析如下:

实验所用原料试剂 KMnO_4 、 KHF_2 、KF、和 GeO_2 均易溶于 HF 酸的水溶液中, 而配合物 K_2MnF_6 和 K_2GeF_6 在 HF 酸水溶液中的溶解度较小。利用沉淀溶解平衡的原理, 当离子浓度积大于沉淀溶度积常数时, 就会在总溶液体系中进行合成反应, 析出沉淀。

本实验主要采用二步化学共沉淀法来制备 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉。第一步在氧化还原的基础上, 采

用共沉淀法制备出 K_2MnF_6 配合物；第二步采用化学共沉淀法制备 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 荧光粉。制备过程中涉及的主要化学反应方程式有：

3 实验部分

3.1 实验试剂

KHF_2 、 KF 、乙醇、丙酮纯度均为 AR， KMnO_4 (99.5%)、 GeO_2 (99.999%)、 HF 酸溶液的质量分数为 49%， H_2O_2 溶液的质量分数为 30%。

3.2 实验仪器

实验制备过程中用到的仪器和设备主要有电子天平、电热恒温鼓风干燥箱、100 mL 塑料量杯、塑料滴管、水槽、磁力加热搅拌器、磁子、吸磁棒、5 mL 移液枪、10 mL 离心管、50 mL 离心管、保鲜膜、橡皮筋、药匙、和剪刀等。

实验测试仪器如下所示：

- (1) 采用日本理学 Mini Flex 600 型 X 射线粉末衍射仪测试样品的晶体结构，Cu 靶， $K\alpha$ 辐射，工作电流为 50 mA，工作电压为 40 kV，扫描速度为 $10 (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ ，步长为 0.02° 。
- (2) 采用美国 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜对样品进行形貌分析。
- (3) 采用日本日立公司 F-4600 型荧光光谱仪对荧光粉进行发光性能测试，光源为氙灯。

3.3 实验过程

3.3.1 配合物 K_2MnF_6 的制备

(1) 在电子天平上称量 0.45 g KMnO_4 和 9.00 g KHF_2 置于 100 mL 塑料量杯中，加入 30 mL HF 酸溶液，用保鲜膜盖住量杯口，并用橡皮筋固定(注意：塑料量杯中应事先放好磁子，保鲜膜上用剪刀预留一小口用来滴加 H_2O_2 溶液)。

(2) 把塑料量杯放在装有冰块的水槽中进行控温，冰浴下搅拌溶解 30 min。

(3) 溶解完全后，缓慢滴加 H_2O_2 溶液，会有大量气泡产生，同时观察溶液颜色变化(滴加速率控制为 1 滴/3 min)。

(4) 当溶液颜色由紫红色变为浅红色时，继续滴加 1-2 滴 H_2O_2 溶液，颜色逐渐转变为棕黄色，并伴随析出大量沉淀。此时，关闭搅拌器，迅速取出量杯，倾斜静置 2 min，沉淀沉降后，揭掉保鲜膜，用吸磁棒吸出磁子，倒掉上层清液。

(5) 用丙酮洗涤沉淀物 3 次(用量分别为 20、20 和 10 mL)，将清洗好的沉淀物即 K_2MnF_6 在 50°C 左右烘干 2 h 即可。

3.3.2 荧光粉 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 的制备

(1) 在分析天平上称量 0.55 g GeO_2 ，置于 50 mL 离心管中(事先放有磁子)，加入 5 mL HF 酸溶液，搅拌 15 min 使其完全溶解。

(2) 激活剂 Mn 含量的变化：按照荧光粉化学计量配比 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ ($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$)，称取一定质量的 K_2MnF_6 加入到上述溶液中，继续搅拌混合 15 min 备用，反应温度为室温。

(3) 反应温度的影响：荧光粉化学计量比为 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ ($x = 0.06$)，称取 0.083 g K_2MnF_6 加入到步骤(1)所得溶液中，离心管分别置于冰水浴中和室温下，继续搅拌混合 15 min 备用。

(4) 称量 0.92 g KF ，置于 10 mL 离心管中(事先放有磁子)，加入 3 mL HF 酸溶液，搅拌 30 min。完全溶解后用塑料吸管吸取该溶液滴加到 GeO_2 、 HF 和 K_2MnF_6 的混合液中，滴加完成后，继续搅拌 10 min，此时有大量 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 黄色沉淀生成。

(5) 分别用质量分数为 25% 的 HF 酸溶液、丙酮和无水乙醇洗涤三次，最后将沉淀物在 50°C 左

右烘干 2 小时后取出冷却至室温, 称量。

4 结构表征与性能测试

4.1 激活剂 Mn 含量的影响

图 1 为不同 Mn 含量的 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ 荧光粉($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$)的 XRD 图。从图中可以看出, 结合标准衍射卡片 JCPDS No. 73-1531, 当 $x < 0.08$ 时, 不同浓度 Mn 含量样品的 XRD 图谱在衍射峰的位置和相对强度上都与标准卡片保持一致, 说明合成产物均为单一相的 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$, 属于六方晶系中的 $P3m1$ 空间群。当 Mn 含量为 0.08 时, 结合标准衍射卡片 JCPDS No. 34-0733, 在 XRD 图谱中 $2\theta = 25.5^\circ$ 和 30.8° 处观察到了 K_2MnF_6 的衍射峰, 说明过多 Mn 含量的加入虽然没有改变 K_2GeF_6 基质的晶体结构, 但会超出 Mn 与 Ge 在基质中的固溶极限, 从而产生杂质相。

图 1 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ ($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$) 红色荧光粉的 XRD 图

图 2(a) 为不同 Mn 含量的 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ 荧光粉($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$)的荧光光谱图。从图 2(a) 左侧的激发光谱图可以看出, 其激发光谱由 360 nm 处和 460 nm 处的两个吸收宽峰组成, 分别归属于 Mn^{4+} 自旋允许的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的电子跃迁。图 2(a) 右侧的发射光谱图是在激发波长为 460 nm 时获得, 从中可以看出, 发射光谱在 590–660 nm 范围内有强的发射峰, 归属于 Mn^{4+} 的 $^2E_g \rightarrow ^4A_2$ 跃迁发射, 其最强发射峰的位置位于 630 nm 处, 为典型的红光发射。说明 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 荧光粉可以很好地与近紫外或蓝光 LED 用 GaN 芯片结合, 产生高效的红光发射。图 2(b) 为 $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}_x$ 荧光粉的发射光相对强度随 Mn 含量 x 的变化曲线。从中可以看出荧光强度随着 x 的增加逐渐增强, 当掺杂浓度为 0.06 时发光强度达到最大, 之后随着 x 的增加荧光强度逐渐减弱, 发生典型的浓度淬灭现象。由此可知, Mn 含量的最佳取值为 $x = 0.06$ 。

4.2 反应温度的影响

图 3 为 Mn 含量确定为 $x = 0.06$ 时, 在不同反应温度下合成的 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 粉体的结构与发光性能图。从图 3(a) XRD 图谱中可以看出, 在两个不同温度下所合成的粉体均为纯相的 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 。结合 SEM 图 3(b) 与图 3(c) 可知, $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 为片状六边形形貌, 当反应温度为室温时, 粉体尺寸较为均匀, 六边形粉体的颗粒大小在 30–50 μm 范围。图 3(d) 为 Mn 含量确定为 $x = 0.06$ 时, 在不同反应温度下合成的 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 粉体的荧光光谱图, 从中可以看出, 当反应温度为室温时, 合成的粉体其吸收强度和发光强度高, 具有较好的发光性能。由此可知, 采用化学共沉淀法合成 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}$ 荧光粉的适宜温度为室温。

图2 $K_2Ge_{1-x}F_6:Mn_x$ ($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$)红色荧光粉的荧光性能图

(a) 荧光光谱; (b) 发射光相对强度随 Mn 含量 x 的变化曲线

图3 Mn 含量确定为 $x = 0.06$ 时, 在不同反应温度下合成的 $K_2GeF_6:Mn$ 荧光粉的结构与发光性能图

(a) XRD 图; (b) SEM 图: 0 °C; (c) SEM 图: 25 °C; (d) 荧光光谱图

4.3 $K_2GeF_6:Mn$ 荧光粉在 LED 器件中的应用

图 4(a)和 4(b)分别为 $K_2GeF_6:Mn$ 荧光粉在自然光和紫外灯照射下的照片。从图中可以看出通过化学共沉淀法合成的 $K_2GeF_6:Mn$ 为黄色粉末, 其在紫外灯照射下具有明亮的红光发射。

为了进一步有效评价 $K_2GeF_6:Mn$ 荧光粉的发光特性, 我们使用蓝色 LED 芯片作为激发光源, 结合商用的 $Y_3AlO_{12}:Ce$ 黄色荧光粉和合成的 $K_2GeF_6:Mn$ 红色荧光粉制作了一个暖白光 LED。该 LED 器件的光谱图如图 4(c)所示, 其由三部分光谱组成: 450 nm 附近为蓝色 GaN 芯片的发射峰, 500–600 nm 区域为 $Y_3AlO_{12}:Ce$ 黄色荧光粉的发射峰, 600–630 nm 处为 $K_2GeF_6:Mn$ 红色荧光粉的发射峰。内插图白光 LED 器件呈现出明亮的暖白光, 其显色指数 Ra 为 89, 色温 CCT 为 3974 K, 说明 $K_2GeF_6:Mn$ 可应用在白光 LED 照明中。

图4 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 荧光粉在自然光(a)和紫外灯(b)照射下的照片及使用 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉做成的 LED 器件的光谱图(c)

电子版为彩图

5 注意事项及教学建议

HF 酸在使用时必须要在通风橱中进行,且反应容器为塑料制品,要进行密闭操作。操作人员必须严格遵守操作规程,建议佩戴自吸过滤式防毒面具和橡胶耐酸碱手套。HF 酸在领取、放置、使用和回收过程需要提前进行安全培训,HF 酸废液回收至装有消石灰的专用塑料收集瓶中。本实验过程中制备出 1 g 左右 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉所用 HF 酸溶液的体积大概在 12 mL 左右,在事先对学生进行专门安全培训的前提下,指导学生严格遵守操作规程,该实验是处于安全可控范围内的。若不慎接触少量 HF 酸后应立即用大量水冲洗,并在接触部位涂上葡萄糖酸钙凝胶。如果接触范围过广,医护人员可能会在动脉或周围组织中注射钙盐溶液^[20]。

由于本实验涉及化学共沉淀制备技术、发光原理、结构表征、性能测试、HF 酸安全防范和规范处理、应用拓展等环节,建议以综合实验的形式在大三年级开设。总学时建议为 8 小时:其中实验准备和安全培训 1 小时,合成过程 3 小时,结构表征、性能测试和数据分析 2 小时,LED 拓展应用 1 小时,讨论交流与反思评价 1 小时。

6 结语

本实验首先结合氧化还原和化学共沉淀法制备配合物 K_2MnF_6 ,再通过 HF 酸溶解和化学共沉淀法制备 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉。借助 XRD 和 SEM 对粉体进行结构表征,并利用荧光光谱仪测试分析其发光性能,探究激活剂含量和反应温度对粉体结构与性能的影响,获得最佳反应条件。白光 LED 器件的封装结果表明该实验制备出的 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{:Mn}$ 红色荧光粉在商业暖白光领域具有广泛应用前景。

化学共沉淀法是液相反应制备技术中的重要方法,能级跃迁是离子发光的物理本质。通过该实验的开设,使学生在掌握材料合成、结构表征及性能测试这些基本实验技能的同时,学会运用基础理论知识解释实验原理、分析实验现象,并进一步提升学生的创新意识和综合运用知识的能力,激发学生对科学研究的兴趣。

参 考 文 献

- [1] Jüstel, T.; Nikel, H.; Ronda, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3084.
- [2] 肖志国. 半导体照明发光材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] Schubert, E. F.; Kim, J. K. *Science* **2005**, 308, 1274.

-
- [4] Feldmann, C.; Jüstel, T.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (7), 511.
- [5] Wang, B.; Lin, H.; Xu, J. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2014**, *6* (24), 22905.
- [6] Li, J.; Yan, J.; Wen, D.; Khan, W. U.; Shi, J. X.; Wu, M. M.; Su, Q.; Tanner, P. A. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (37), 8611.
- [7] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷. 中国科学: 技术科学, **2017**, *47*, 1111.
- [8] Adachi, S. *J. Lumin.* **2018**, *197*, 119.
- [9] Zhou, Y.; Zhang, S.; Wang, X. M.; Jiao, H. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (7), 4412.
- [10] Adachi, S.; Takahashi, T. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 013516.
- [11] Xu, Y. K.; Adachi, S. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, J58.
- [12] Kasa, R.; Adachi, S. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, J89.
- [13] Jiang, X. Y.; Pan, Y. X.; Huang, S. M.; Chen, X. A.; Wang, J. G.; Liu, G. K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2301.
- [14] Lv, L. F.; Jiang, X. Y.; Huang, S. M.; Chen, X. A.; Pan, Y. X. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3879.
- [15] Jiang, X. Y.; Chen, Z.; Huang, S. M.; Wang, J. G.; Pan, Y. X. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9414.
- [16] Wei, L. L.; Lin, C. C.; Fang, M. H.; Jiao, H.; Liu, R. S. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1655.
- [17] Huang, L.; Zhu, Y. W.; Zhang, X. J.; Zou, R.; Pan, F. J.; Wang, J.; Wu, M. M. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1495.
- [18] Hou, Z. Y.; Tang, X. Y.; Luo, X. F.; Zhou, T. L.; Zhang, L.; Xie, R. J. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (11), 2741.
- [19] 杨桦. 大学化学, **2018**, *33* (10), 79.
- [20] 王安桂, 孔宪耀, 国成波, 王玉现, 孙兴华. 沂水医专学报, **1984**, *6* (2), 243.