

文章编号: 1000-7032(2013)01-0024-06

新型发光材料磷酸锌钾纳米片的制备

马少妹¹, 王 璟¹, 宋宝玲², 廖 森², 黄增尉¹, 袁爱群^{1*}

(1. 广西民族大学化学化工学院 化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西 南宁 530006;

2. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料采用固相反应合成磷酸锌钾, 应用均匀设计和数据挖掘技术设计实验方案, 采用 XRD、SEM 和 EDS 等方法对产物进行表征, 并对产物的长余辉发光性能进行了研究。结果表明, 根据产物的产率和锌的含量进行回归分析可以建立 2 个数学模型, 对模型进行优化处理可以得到固相法合成磷酸锌钾的最优工艺条件。在 $n(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) : n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1.01$ 、研磨时间 31 min、保温温度 750 °C、保温时间 3.2 h 的最优条件下制备的 KZnPO_4 纳米片, 在紫外光照后可产生蓝绿色长余辉发光, 最强发光峰的波长范围为 415 ~ 530 nm。

关键词: 发光材料; 磷酸锌钾; 数据挖掘; 纳米薄片

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133401.0024

Synthesis of Novel Luminescent Material KZnPO_4 Nano-lamellar

MA Shao-mei¹, WANG Jing¹, SONG Bao-ling²,LIAO Sen², HUANG Zeng-wei¹, YUAN Ai-qun^{1*}

(1. Key Laboratory of New Technology of Chemical and Biological Transformation Processes, College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

* Corresponding Author, E-mail: aiqunyuan1999@yahoo.com.cn

Abstract: Potassium zinc phosphate (KZnPO_4) was synthesized by solid-state reaction using $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as reagents. Experimental project was designed by uniform design and data mining technology. The obtained product was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy, and its property of long lasting phosphorescence was also studied. Based on the yield and zinc content, two mathematical models were established by regression analysis. The best technology conditions of synthesis can be obtained by optimization of these two models. Under the optimum reaction conditions: molar ratio of $n(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) : n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1.01$, grinding time 31 min, holding temperature 750 °C, holding time 3.2 h, the prepared product is KZnPO_4 with nano-lamellar structure. After ultraviolet radiation, the obtained product show blue-green long lasting phosphorescence and the highest emission peak is located at 415 ~ 530 nm.

Key words: luminescent material; potassium zinc phosphate; data mining technology; nano-lamellar

收稿日期: 2012-09-20; 修订日期: 2012-11-07

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划应用基础研究专项(桂科攻 11107013-6, 桂科能 0992028-13)资助项目

作者简介: 马少妹(1964-), 女, 广西隆安人, 主要从事材料化学方面的研究。

1 引言

自从1968年Palilla等^[1]首次报道铝酸盐的长余辉发光现象以来,长余辉发光材料已经取得长足的进展,各种铝酸盐材料的性能得到很大的提高,还开发了硅酸盐等材料,后来各种稀土掺杂材料的发光性能也有了报道。近些年,人们发现磷酸盐也是一种磷光体,通过离子的掺杂和组合可以产生红色、橙黄色、黄绿色的长余辉发光效果^[2]。

正磷酸锌是以 PO_4^{3-} 和 ZnO_4 构成的分子骨架,其结构特点是具有P-O四面体 $[\text{PO}_4]^{3-}$,四面体之间通过阳离子 Zn^{2+} 来连接。为了获得各种具有多功能的磷酸锌复盐,人们常以铵、有机胺或其他金属离子来平衡其电荷,合成了一系列的磷酸锌复盐化合物如 NH_3ZnPO_4 、 NaZnPO_4 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][(\text{ZnPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等^[3-5]。结构或组成的改变赋予了磷酸锌多种性能:防锈、催化、电、光、磁、离子交换与吸附等。Anandalakshmi等^[6]用等摩尔的磷酸二氢钾和硫酸锌为原料,通过液相反应合成了 $\text{ZnKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。Ravikumar等^[7]报道了顺磁离子沉积六水磷酸锌钾的单晶结构和光学研究。陈霞等^[8]用低热固相反应法合成了纳米磷酸锌钾,对Knoevengel缩合反应均具有良好的催化效果,产品产率高、纯度好,操作和后处理简单方便。周亮等^[9]用 Mn^{2+} 、 B^{3+} 掺杂 $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 制备了红光长余辉材料,发射光谱最高峰的位置在616 nm。磷酸盐具有价廉、无毒、无污染、基质吸收带位于较短波长、热稳定性好以及结构刚硬等优点,已经成为一种重要的发光材料。

目前为止,磷酸盐体系发光的余辉性能尚未达到铝酸盐体系水平,为了提高磷酸盐体系发光的余辉性能,还需更深入地进行研究工作。本文选择 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用固相技术制备了纳米薄片磷酸锌钾。应用数据挖掘技术^[10],以产物的回收率和锌含量作为考核指标,寻找到了最佳工艺条件,并在最佳工艺条件下制备了磷酸锌钾纳米薄片,测定了其长余辉发光特征。

2 实验

2.1 试剂与仪器

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR),无

水乙醇(AR),聚乙二醇PEG-400(AR)。S-3400N型扫描电子显微镜(日本日立公司),GENESIS能谱仪(美国EDAX公司),日本理学公司D/MAX-3C X射线衍射仪,德国NETZSCH公司STA409P热重分析仪,美国PE公司CLS55荧光分光光度计。

2.2 样品制备

称量一定量的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 放于2个洁净的研钵中,分别研磨2~3 min,然后混合研磨40 min。经水洗,检验没有 SO_4^{2-} 后,再用少量无水乙醇洗涤,抽干,放于马弗炉中,选择一定温度保温一定时间得到白色固体,研磨,称量,计算产率 Y_1 ,用双硫脲比色法测定锌含量 Y_2 。

2.3 实验方案设计

考察的因素有: $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量的比(设为 X_1),研磨时间(设为 X_2),保温温度(设为 X_3),保温时间(设为 X_4)。这4个因素的实验范围如下: $X_1 = 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$; $X_2 = 20, 25, 30, 35, 40$ min; $X_3 = 700, 750, 800, 850, 900$ °C; $X_4 = 3, 3.5, 4.0, 5$ h。实验中,固定 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量为2.88 g(0.01 mol),表面活性剂PEG-400用量为30 μL 。

3 结果与讨论

3.1 保温温度对产品物相的影响

在单因素探索实验中,我们发现保温温度对物相的组成影响较大。在物质的量的比、研磨时间和保温时间相同的情况下,改变保温温度将使产物的物相组成变化很大。图1是不同的保温温度下产品的XRD谱,经计算机分析及与标准磷酸锌钾的XRD谱相比较,发现保温温度为700 °C时的XRD图与标准磷酸锌钾的XRD谱相吻合,而且峰形尖锐,结晶性良好。

3.2 回归分析建模

根据2.3使用均匀设计表构造实验方案,以产品产率 Y_1 和锌含量 Y_2 作为考核指标,得到4因素5水平实验的结果如表1所示。均匀设计法侧重于对实验数据进行回归分析处理,从而获得数据挖掘必不可少的数学模型(回归方程)。对表1的数据进行逐步回归分析处理得到方程(1)、(2),分别对应于产物的回收率和锌含量:

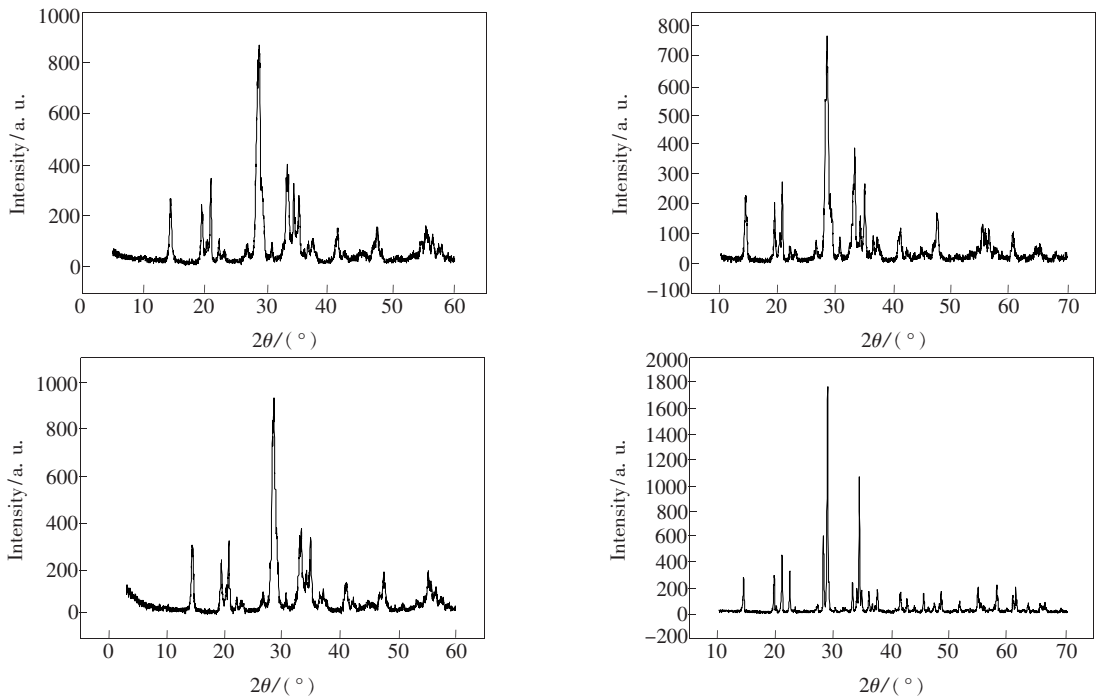


图 1 保温温度为 150,200,300,700 °C 时的产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the product under 150,200,300,700 °C keeping temperatures

$$Y_1 = 81.3518 + 0.1716429(X_1 - 1.5)(X_3 - 800) + (-24.63448)(X_4 - 4)^2 \cdot (X_1 - 1.5) + (-0.1187654)(X_4 - 4)^2 \cdot (X_3 - 800), \quad (1)$$

$B_0 = 81.3518$ (方程的常数项), $F = 18.10686$ (F 统计量), $R = 0.9489634$ (相关系数), $S = 2.421981$ (标准偏差), $F_0 = 3.0$ (F 临界值)。

$$Y_2 = 28.72933 + (-5.956398 \times 10^{-2})(X_2 - 30)^2 + (-1.8369)(X_4 - 4)^2 + (-36.19914) \cdot (X_1 - 1.5)^3 + 0.0246325(X_3 - 800)(X_4 - 4) + (2.828398 \times 10^{-2})(X_2 - 30)^2(X_1 - 1.5) + (1.385392 \times 10^{-4})(X_3 - 800)^2(X_4 - 4), \quad (2)$$

$B_0 = 28.72933$ (方程的常数项), $F = 766.3325$ (F 统计量), $R = 0.9996739$ (相关系数), $S = 0.1818251$ (标准偏差), $F_0 = 2$ (F 临界值)。

表 1 均匀设计 $U_{10}(10^4)$ 实验方案和结果

Table 1 Experimental program of uniform design

No.	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_1/\%$	$Y_2/\%$
1	1.0	25	750	4	82.91	31.40
2	1.0	30	850	5	82.41	32.97
3	1.25	40	700	3.5	89.45	22.62
4	1.25	20	800	5	89.45	20.87
5	1.50	25	900	3.5	77.89	25.02
6	1.50	35	700	4.5	84.92	26.19
7	1.75	40	800	3	78.89	20.94
8	1.75	20	900	4.5	79.90	24.54
9	2.0	30	750	3	68.84	23.31
10	2.0	35	850	4	87.44	22.98

3.3 数据挖掘

3.3.1 各因素对回收率的影响

由回收率方程(1)中缺少 X_2 项可知,研磨时

间对回收率没有影响。根据优化后得的数据,取 $X_2 = 31, X_3 = 750, X_4 = 3.2$ 对 Y_1 作图,取 $X_1 = 1.01, X_3 = 750, X_4 = 3.2$ 对 Y_1 作图,取 $X_1 = 1.01, X_2 = 31, X_4 = 3.2$ 对 Y_1 作图,得到图 2。

由图 1 可知,原料物质的量的比对产物的收率的影响是一条反相关的直线。随着原料的量的比的增大,产物的产率逐渐减少。当原料的量的比接近 1.0 时,产品的产率为 97.33%。保温温度对产物产率的影响也是一条反相关的直线。随着保温温度的升高,产物的产率逐渐减少。其原因可能是温度高生成了可溶性的焦磷酸盐,在洗涤的时候被洗掉,导致总的质量减少,故产率降低。要得到较高的产率,700 °C 是合适的保温温度。保温时间(X_4)对产率的影响呈现出一条抛物线的形状。 $X_4 = 4.0$ h 时,产品的产率最低,然后往两边产率越来越大。但是 $X_4 > 4.0$ h 会使实

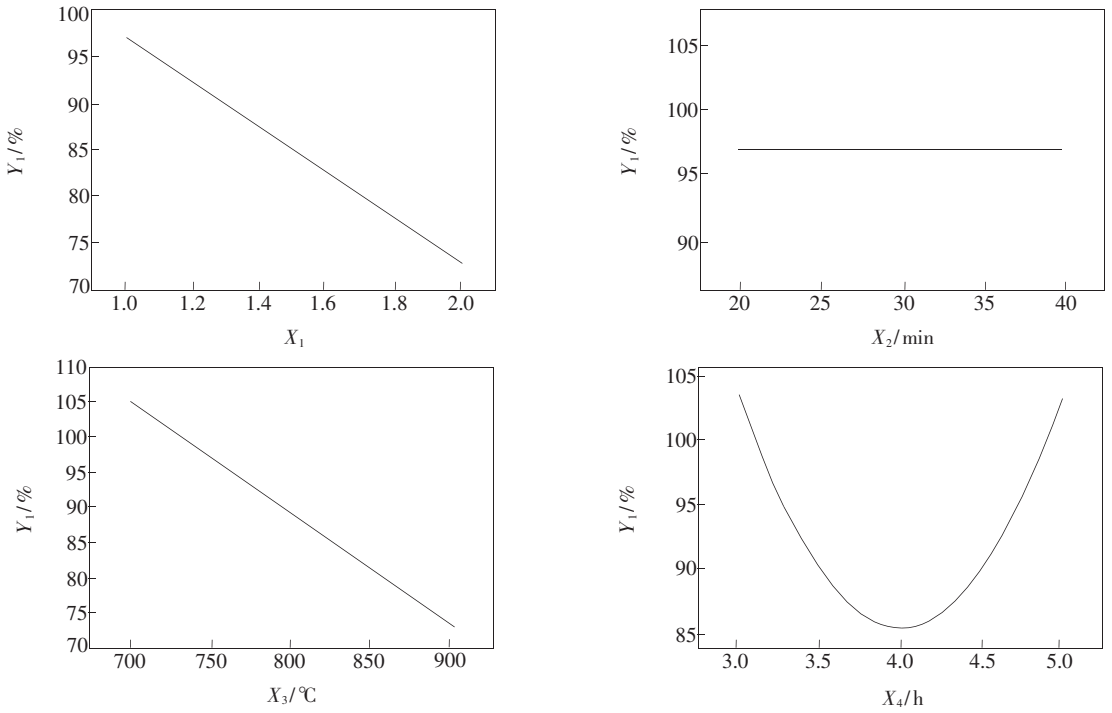


图 2 原料的量的比(X_1)、研磨时间(X_2)、保温温度(X_3)和保温时间(X_4)对产率的影响。

Fig. 2 Influence of molar ratio, grinding time, keeping temperature, keeping time on the yield.

验时间过长,因此,应取 $X_4 < 4.0$ h 以下的值,优化后的数值为 $X_4 = 3.2$ h,此时的产率为 97.08%。

3.3.2 各因素对锌含量的影响

利用锌含量方程(2),根据优化数据,取 $X_2 = 31, X_3 = 750, X_4 = 3.2$ 对 Y_2 作图,取 $X_1 = 1.01$,

$X_3 = 750, X_4 = 3.2$ 对 Y_2 作图,取 $X_1 = 1.01, X_2 = 31, X_4 = 3.2$ 对 Y_2 作图,得到图 3。

由图 3 可以看到,原料的量的比对锌含量的影响为 S 形的曲线,比值越大,产品的锌含量降低。

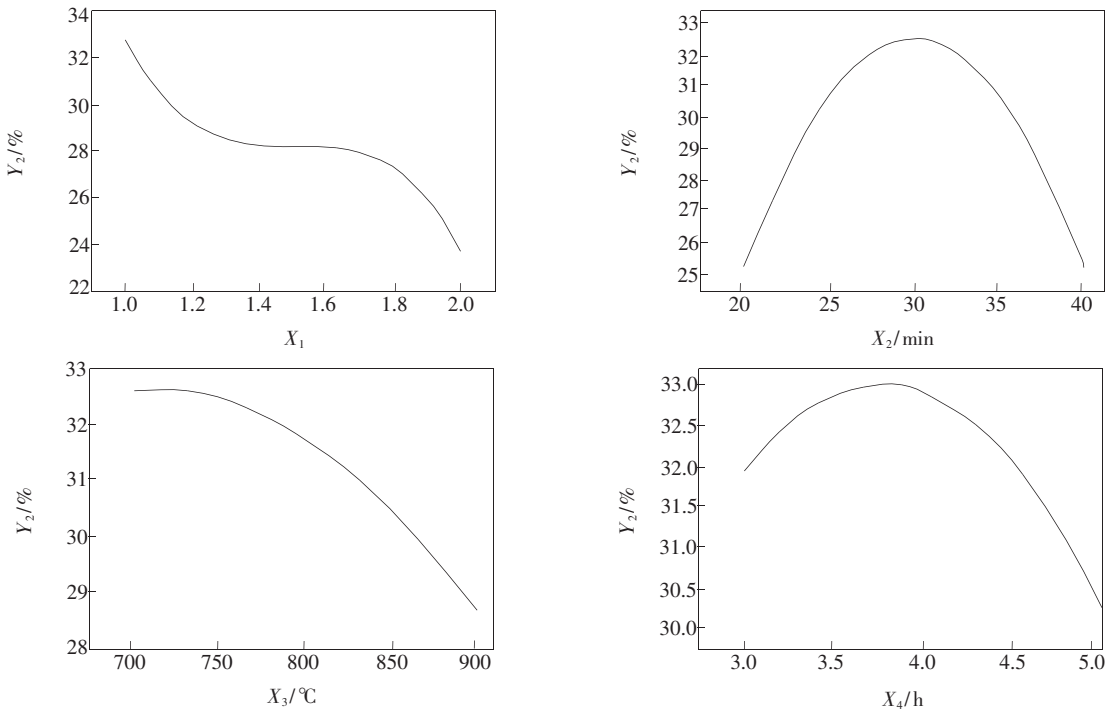


图 3 原料的量的比(X_1)、研磨时间(X_2)、保温温度(X_3)、保温时间(X_4)对锌含量的影响。

Fig. 3 Influence of molar ratio, grinding time, keeping temperature, keeping time on the zinc content.

物质的量的比越趋近于 1.0, 锌含量越趋向于理论值 32.66%。经过优化, 实际上得到 $X_1 = 1.01$, 此时锌含量为 32.45%, 与理论值 32.66% 非常相近。研磨时间 (X_2) 对锌含量的影响为一条开口向下的抛物线, 随着 X_2 的增大, 锌的含量先增大后减小。在 $X_2 = 30 \text{ min}$ 时, 锌含量最大, 为 32.52%, 最接近于理论值 32.66%。随着 X_2 的继续增大, 锌含量开始减小。研磨的作用是使固体反应物能很好的接触, 研磨时间越长, 反应物应该混合得更均匀, 反应更完全; 但研磨时间越长, 锌含量却降低, 这可能是生成了其它物质所致。保温温度对锌含量的影响为一条开抛物线, 随着保温温度的升高, 产品中锌的含量越来越低。这可能是由于温度过高生成了焦磷酸盐等副产物所致。当 $X_3 = 710 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产品中锌的含量最高, 为 32.61%, 与理论值 32.66% 相符, 与优化得出的 $X_3 = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 有一定的差别。保温时间 (X_4) 对锌含量影响的曲线是开口向下的抛物线, 在 $X_4 = 3.9 \text{ h}$ 时, 锌含量最大为 32.98%, 略大于理论值 32.66%, 可能是因为反应不完全, 洗涤时没有完全洗掉可溶性的锌盐所致。但优化时得到 $X_4 = 3.2 \text{ h}$, 此时的锌含量为 32.45%, 与理论值 32.66% 较接近, 说明优化得到的 $X_4 = 3.2 \text{ h}$ 是比较合理的。

表 2 验证实验结果

Fig. 2 Optimize experimental data

No.	1	2	3
Y_1	82.41	85.67	84.92
Y_2	31.02	31.28	31.56

由回收率方程和锌含量的方程得到优化工艺参数为: $X_1 = 1.01$, $X_2 = 31$, $X_3 = 750$, $X_4 = 3.2$, 在此条件下平行做 3 个实验来验证, 测定样品的产率和锌含量, 结果如表 2 所示。通过计算, 平均回收率为 84.33%, 平均锌含量为 31.29%。

3.4 最优条件产物的表征

将最优化产品进行 X 射线粉末衍射验证, 通过得到的数据作图, 如图 4 所示。此图经计算机搜索谱图跟谱图库中 KZnPO_4 的谱图相符, $2\theta = 13.62^\circ, 19.72^\circ, 21.66^\circ, 27.92^\circ, 34.78^\circ$ 等处的尖峰与标准图谱相一致, 所以本实验得到晶体的物相组成为 KZnPO_4 。

由图 5 的产物 SEM 图可以看到, 产品为薄片状, 厚度接近 100 nm。能谱分析结果表明, 产物中钾、锌和磷含量分别是 13.88%, 23.16% 和

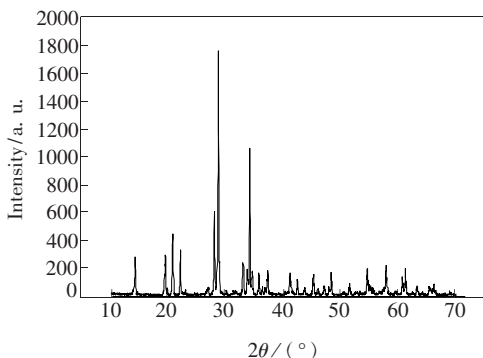


图 4 产物的 X 射线粉末衍射图

Fig. 4 The XRD pattern of the sample

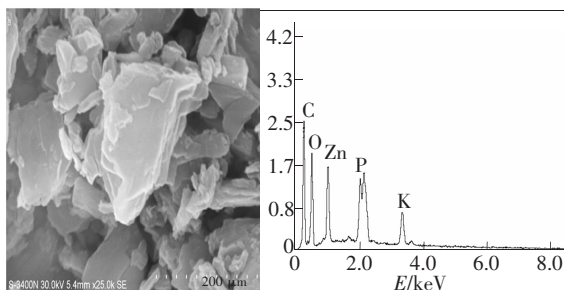
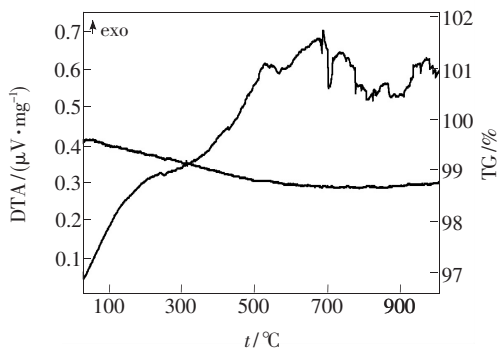


图 5 产物的 SEM 和 EDS 分析

Fig. 5 SEM picture and EDS analysis of the sample

11.05%, 计算它们的原子比为 1:1:1, 与 KZnPO_4 化学式相吻合。

图 6 是磷酸锌钾的 TG-DTA 曲线, 从图中可以看出, 在 50 ~ 600 $^\circ\text{C}$ 区间有微量的失重, 为磷酸锌钾的吸附表面水的脱去造成的。600 $^\circ\text{C}$ 以后的一段区间几乎没有失重, 说明磷酸锌钾很稳定。由吸热放热曲线可看出, 磷酸锌钾在 700 $^\circ\text{C}$ 附近有强的吸热峰, 是晶形的转变吸热过程, 分别对应着 α -低温相、 β -中温相和 γ -高温相的相转变^[11]。

图 6 KZnPO_4 的 TG-DTA 曲线Fig. 6 TG-DTA of KZnPO_4

3.5 长余辉发光性质

在一定光照 ($\lambda = 354 \text{ nm}$) 时间下, 移走光源后得到磷酸锌钾的发射光谱 (图 7), 发射光谱最

高峰波长范围为 415 ~ 530 nm, 是一宽峰。在 KZnPO_4 中, Zn^{2+} 离子位于 ZnO_4 四面体中间, 属于四配位, 应该发绿光。 K^+ 离子被整齐而有规律交替的 PO_4^{3-} 和 ZnO_4^{6-} 四面体包围, 每个 ZnO_4 四面体都与 PO_4 四面体相互交叉而形成连续不断的网状结构。 Zn^{2+} 和 P^{5+} 离子共同连接一个 O^{2-} 离子, 由于 P^{5+} 的电负性比 Zn^{2+} 大, 因此 $\text{Zn}-\text{O}$

键长比 ZnO_4 四面体中的长, $\text{Zn}-\text{O}$ 的吸收带比较靠近长波长的位置, 约在 420 nm。为了保持电荷平衡, 在 KZnPO_4 中会出现 Zn^{2+} 离子空位以及间隙 Zn^+ 离子, 发射光谱中观察到的位于 415 ~ 530 nm 之间宽的发射峰属于 Zn^{2+} 离子空位以及间隙 Zn^+ 离子组成的自激活中心的发光^[12]。实验还发现, 通过不同离子的掺杂, 峰的位置和强弱会发生改变, 这些数据 and 结论将另行报道。

4 结 论

采用固相反应可以合成磷酸锌钾, 应用均匀设计和数据挖掘技术可以获得该方法的最佳工艺条件为: $n(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) : n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 1.01$ 、研磨时间 31 min、保温温度 750 °C、保温时间 3.2 h, 在最佳工艺条件下制备的产品为磷酸锌钾纳米薄片, 产率为 84.33%, 产品中锌含量为 31.29%。该产品在紫外光照后, 移走光源后, 可产生蓝绿色长余辉发光效果, 最高峰对应波长为 415 ~ 530 nm。

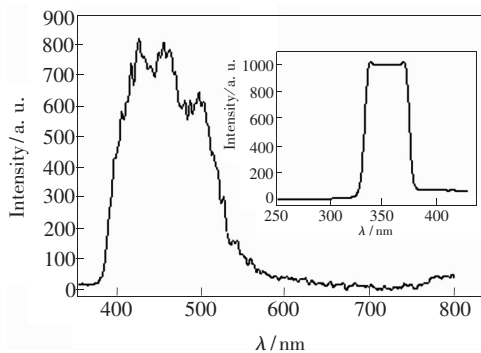


图7 KZnPO_4 的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$ 。

Fig. 7 Emission spectrum of KZnPO_4 , $\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$.

参 考 文 献:

- [1] Palilla F C, Al here A K, Tomkus M R. Fluorescence properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium [J]. *Electrochem. Soc.*, 1968, 115(6):642-644.
- [2] Song Y H, Gan S C, Deng Y F, et al. Preparation and spectral properties of $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, 27(4):484-488 (in Chinese).
- [3] Le S N, Navrotsky A. Energetics of phosphate frameworks containing zinc and cobalt: NaZnPO_4 , $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$, $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaZnPO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NaCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2007, 180(9):2443-2451.
- [4] Harrison W T A, Gier T E, Stucky G D, et al. $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an open-framework sodium zincophosphate with a new chiral tetrahedral framework topology [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(1):145-151.
- [5] Bu X H, Thurman E G, Galen D S. A new polymorph of lithium zinc phosphate with the gristobalite-type framework topology [J]. *J. Solid State Chem.*, 1998, 138(1):126-130.
- [6] Anandalakshmi H, Sougandi I, Velavan K, et al. Single crystal EPR studies of paramagnetic ions doped zinc potassium phosphate hexahydrate: Part III: $\text{Mn}(\text{II})$ —a case of rhombic distortion [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2004, 60(11):2661-2666.
- [7] Ravikumar R V, Madhu N, Chandrasekhar A V, et al. Single crystal EPR and optical studies of paramagnetic ions doped zinc potassium phosphate hexahydrate—Part II: $\text{VO}(\text{II})$ —a case of substitutional site [J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2001, 57(14):2789-2794.
- [8] Chen X, Liao S, Wang T S, et al. Knoevenagel condensation catalyzed by potassium zinc phosphate [J]. *Technol. & Dev. Chem. Ind.*, 2008, 37(1):1-3.
- [9] Zhou L, Zhou Y H, Zheng Y X, et al. Long lasting phosphorescent properties of $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}, \text{B}^{3+}$ materials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(6):1008-1012 (in Chinese).
- [10] Liao S. *Experiment Design and Data Mining Technology* [M]. Beijing: Chinese Education Culture Press, 2006:11-29.
- [11] Wallez G, Lucas F, Souron J P, et al. Potassium-zinc monophosphate: an original polymorphic tridymite dervate [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1999, 34(2):1251-1261.
- [12] Garces N Y, Wang L, Bai L, et al. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(4):622-624.