

文章编号: 1000-7032(2022)08-1300-09

## 利用乳糖酸的钝化效应提升 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的耐湿性

万萍萍<sup>1</sup>, 杨 静<sup>1</sup>, 刘红秀<sup>2</sup>, 刘德权<sup>2\*</sup>, 周文理<sup>1\*</sup>

(1. 湖南师范大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410081;

2. 湖南普斯赛特光电科技有限公司, 湖南 长沙 410116)

**摘要:** 耐湿性差是掺  $Mn^{4+}$  氟化物红色荧光粉在高稳定性器件应用中面临的一个瓶颈问题。本工作提出利用乳糖酸的钝化效应清除  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  表面的  $Mn^{4+}$ , 重构无  $Mn^{4+}$  的氟化物惰性壳层, 以提升其耐湿性。结果表明, 经乳糖酸钝化后的氟化物的晶相、形貌及发光强度几乎不变。水浸 360 h 后, 钝化的氟化物的内量子效率为 96.9%, 远高于未处理的氟化物的 59.8%。经乳糖酸处理, 水解后的氟化物的内量子产率可以恢复到 98.8%。在 60 mA 驱动电流下, 将钝化后的氟化物作为红光成分, 封装了相关色温为 3 518 K、显色指数为 88.5、发光效率为  $130.61 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  的暖白光 LED。在高温 (85 °C) 高湿 (85%) 环境中老化 500 h 后, 该 LED 器件具有较高稳定性, 光效可维持为初始值的 90.5%, 高于未经处理的氟化物所封装的白光器件 (82.3%)。因此, 简单的乳糖酸处理可以有效提升掺  $Mn^{4+}$  氟化物的耐湿性。本工作可为高稳定性氟化物红色荧光粉的工业化生产提供借鉴。

**关键词:**  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ ; 耐湿性; 惰性壳层; 白光 LED; 乳糖酸

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220127

## Improving Moisture Resistance of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ via Passivation Effect of Lactobionic Acid

WAN Ping-ping<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>1</sup>, LIU Hong-xiu<sup>2</sup>, LIU De-quan<sup>2\*</sup>, ZHOU Wen-li<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. Hunan Pusiasat Opto Technology Co., LTD., Changsha 410116, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: chemulzhou@hunnu.edu.cn; 13507392440@163.com

**Abstract:** Poor moisture resistance is a bottleneck for the application of  $Mn^{4+}$ -doped fluoride red phosphors in high-stability devices. This work proposes to use the passivation effect of lactobionic acid to remove  $Mn^{4+}$  on the surface of  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ , and reconstruct the  $Mn^{4+}$ -free fluoride inert shell to improve its moisture resistance. The results show that the crystal phase, morphology and luminescence intensity of the passivated fluoride are almost unchanged. After 360 h of water immersion, the internal quantum efficiency of the passivated fluoride is 96.9%, which is much higher than that (59.8%) of the untreated fluoride. After treatment with lactobionic acid, the internal quantum yield of hydrolyzed fluoride can be recovered to 98.8%. At a driving current of 60 mA, a warm white LED with a correlated color temperature of 3 518 K, a color rendering index of 88.5, and a luminous efficiency of  $130.61 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  was encapsulated by using the passivated fluoride as the red-light component. After aging in a high temperature (85 °C) and high humidity (85%) environment for 500 h, the LED device has high stability, and the luminous efficiency can maintain at 90.5% of the initial value, which is higher than that (82.3%) of white LED encapsulated with the untreated

收稿日期: 2022-04-09; 修订日期: 2022-04-23

基金项目: 长沙市自然科学基金(kq2202235); 化学生物学及中药分析教育部重点实验室开放基金(KLCBTCMR20-23)资助项目 Supported by Natural Science Foundation of Changsha(kq2202235); The Opening Fund of Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research(Hunan Normal University), Ministry of Education(KLCBTCMR20-23)

fluoride. Therefore, the simple lactobionic acid treatment can effectively improve the moisture resistance of  $Mn^{4+}$ -doped fluorides. This work can provide a reference for the industrial production of highly stable fluoride red phosphors.

**Key words:**  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ ; moisture resistance; inert shell; white LED; lactobionic acid

## 1 引 言

$Mn^{4+}$ 掺杂的氟化物红色荧光粉可被蓝光高效激发、红光发射带超窄、量子效率高以及发光热猝灭温度高,已成为当前半导体照明(WLED)和广色域液晶显示LED背光用核心发光材料之一<sup>[1-4]</sup>。国内外学者在氟化物的控制合成、发光性质、化学/热/光稳定性、理论模拟、器件封装等方面开展了系列理论和实践工作,为氟化物红粉的开发和应用奠定了坚实的基础<sup>[5-11]</sup>。然而,氟化物的研究与应用仍然存在一些亟待解决的问题,主要包括:合成方法不环保、衰减寿命长、形貌控制难、耐湿性差。其中,耐湿性差易导致器件的发光颜色不稳定。因此,耐湿性差是氟化物荧光粉在高稳定性器件应用的一个瓶颈问题。

氟化物红粉耐湿性差的关键原因在于表面的  $Mn^{4+}$  易被水解成不发光的氧化物和氢氧化物,体色变成棕色,量子效率显著降低<sup>[12-13]</sup>。沸水浸泡导致氟化物表面出现大量的细孔,归因于  $[MnF_6]^{2-}$  溶出所致<sup>[2]</sup>。比利时根特大学 Smet 教授课题组深入研究了  $K_2MnF_6$  受温度和水解的影响<sup>[14-15]</sup>。由于  $Mn^{4+}$  的强氧化性,  $K_2MnF_6$  易还原成  $KMnF_4$  和  $K_2MnF_5$ 。  $Mn^{3+}$  在 400~620 nm 有较强的吸收,严重影响氟化物的发光效率。张勤远课题组研究发现,结构刚性高和溶解度低的氟化物基质具有更高的耐水性<sup>[16]</sup>。显然,这些研究对理解氟化物耐湿性与组分及结构的关系具有重要的科学意义。此外, Wang 等利用室温生长法制备了  $Cs_2XF_6:Mn^{4+}$  ( $X=Ge, Si, Ti$ ) 单晶。相对于粉末材料,单晶荧光粉具有更高的外量子产率以及稳定性<sup>[7]</sup>。然而,没有经过后处理的氟化物均有严重的耐湿性问题。

提高氟化物耐湿性的传统策略是表面包覆一层防水壳以抵御湿气的侵蚀。陈学元课题组通过反向阳离子交换法构筑了  $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  核壳结构<sup>[17]</sup>,将其作为红色荧光粉封装的 WLED 具有出色的稳定性。但是由于离子交换具有双向性,  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  表面的  $Mn^{4+}$  并不能被溶液中的  $Ti^{4+}$

完全替代,说明阳离子交换法只能形成一定厚度的低  $Mn^{4+}$  浓度壳层的氟化物。通过在氟化物表面涂覆一些疏水材料,例如烷基磷酸酯、油酸、 $Al_2O_3$  等<sup>[18-21]</sup>,可以有效隔离水分子对荧光粉的水解作用。最近, Li 等通过石墨烯量子点和  $K_2TiF_6$  双涂层策略来制备高稳定性的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$ <sup>[22]</sup>。然而,非同质壳层容易脱落,无法维持荧光粉在器件中的长期稳定性。

提高氟化物耐湿性的根本措施是防止表面  $Mn^{4+}$  的水解。还原剂可以有效去除氟化物表面的  $Mn^{4+}$ ,从而形成一层无  $Mn^{4+}$  基质惰性壳层。目前,  $H_2O_2$ 、 $H_2C_2O_4$  等还原剂已经被用于改良  $Mn^{4+}$  掺杂氟化物的耐湿性<sup>[13,23-24]</sup>,而还原剂的还原能力强弱、浓度、反应时间等因素直接影响氟化物耐湿性改良的程度。叶信宇课题组利用  $H_2C_2O_4$  的还原性用于劣化氟化物的荧光恢复,为改良氟化物的耐湿性提供了一种新思路<sup>[25]</sup>。因此,寻找一种合适的还原剂是制备高耐湿性红色氟化物的关键。从分子结构上看,乳糖酸( $C_{12}H_{22}O_{12}$ , LA)具有八组羟基和一组羧基,由于  $\alpha$ -羧基的强吸电子性,乳糖酸具有较强的还原性。本工作中,通过简单的乳糖酸处理,可以将氟化物表面的  $Mn^{4+}$  还原成  $Mn^{2+}$ ,在荧光粉表面重构一层无  $Mn^{4+}$  的惰性壳层,以隔绝水分子与内部  $Mn^{4+}$ 。与未处理的  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (KSFM)相比,经过乳糖酸溶液钝化的氟化物的晶相、形貌以及光致发光强度几乎不变,耐湿性得到显著提升。此外,乳糖酸溶液还可以恢复水解后的氟化物的荧光强度至初始值。在高温高湿的苛刻条件下,将乳糖酸钝化的氟化物作为红光组分封装的 WLED 具有优异的光色稳定性。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

$K_2MnF_6$ : 参考 Bode 的方法<sup>[26]</sup>。首先,称量 45.00 g  $KHF_2$  (99%) 和 2.25 g  $KMnO_4$  (99.9%) 置于 250 mL 塑料烧杯中,再取 150 mL HF 倒入塑料烧杯中,将塑料烧杯置于冰水浴下搅拌 60 min 后,再将  $H_2O_2$  (30%) 缓慢地滴入紫色溶液中,直到紫

色溶液颜色变成浅褐色则停止滴定,再离心倒去上层液体,用丙酮数次洗涤剩余的黄色粉末,再在 70 °C 下干燥 2 h 即可得到  $K_2MnF_6$  粉末。

**$K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉:**按照文献[27-28]的共沉淀法合成。首先,向 35 mL 的 49% HF 溶液中加入 1.60 g  $SiO_2$  (99.9%) 搅拌并溶解制备溶液 A,同时向 15 mL 的 49% HF 溶液中加入 6.25 g  $KHF_2$  (99%) 制备溶液 B。然后将 0.65 g 的  $K_2MnF_6$  溶解到溶液 A 中得到溶液 C,再将溶液 B 缓慢滴入溶液 C,将得到的沉淀物离心并用乙醇多次洗涤得到  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉。

**乳糖酸钝化的氟化物:**首先,将 0.1 g 乳糖酸溶解于 5 mL 去离子水中。然后,加入 0.5 g  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉,搅拌 4 h。最后,通过离心分离,用水洗涤 2 次和乙醇洗涤 1 次,70 °C 干燥 12 h,得到乳糖酸钝化的氟化物产物,记作 KSFM-LA。

**WLED 的封装:**将  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>, YAG04) 黄粉、氟化物红粉和环氧树脂 (8820A/B) 按照 1:3.6:7.6 的质量比混合均匀,再将其涂覆在蓝光芯片 (450 nm) 上封装制备 WLED。

## 2.2 样品表征

采用型号为 Ultima IV 的 X 射线衍射仪分析样品的晶相,通过型号为 Zeiss Sigma 300 的扫描电镜 (SEM) 分析样品的形貌,使用 F-4500 日式荧光分光光度计记录样品的激发光谱 (PLE) 和发射 (PL) 光谱,利用爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪测试样品的荧光寿命和光致发光量子产率。通过型号为 TENSOR27 的傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 以及型号为 EscaLab Xi+ 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品的结构与表面成分进行分析。封装的 WLED 在恒温恒湿老化箱 (HYK-TH-80) 中进行老化,使用光谱辐射计 (HAAS-1200) 测量了所制备器件的光电性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相与形貌

图 1(a) 给出了 KSFM 和 KSFM-LA 的 XRD 图谱。从图中可知,经过 LA 的处理,荧光粉仍为纯相,衍射峰的位置与标准卡号为 75-0694 的  $K_2SiF_6$  物相一致。如图 1(b) 所示,通过室温共沉淀法合成的 KSFM 粒径分布均匀 (~30  $\mu m$ ),形貌为类立方体,具有光滑的表面以及规整的棱角。LA 处理对其形貌无明显影响。

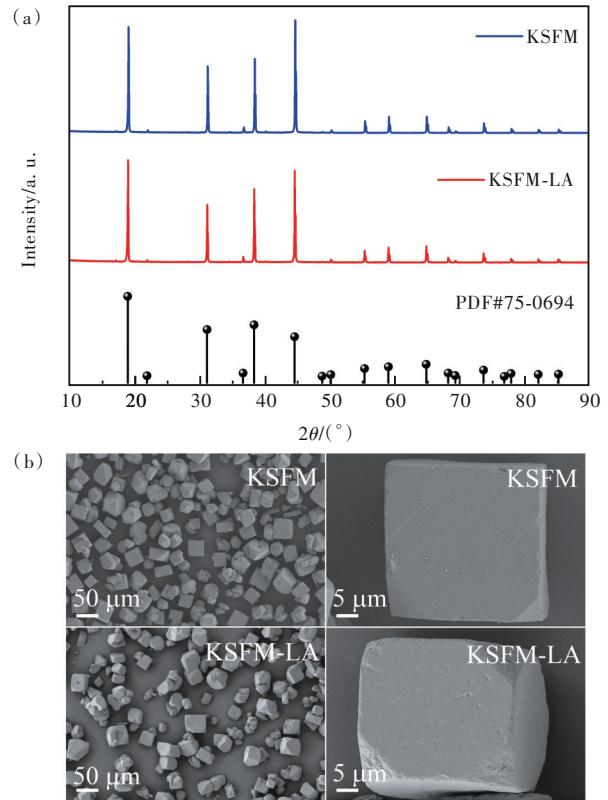


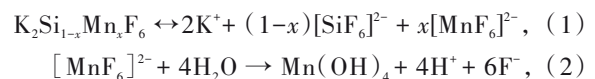
图 1 KSFM 和 KSFM-LA 的 XRD 图谱 (a) 和 SEM 图 (b)  
Fig.1 XRD patterns (a), SEM images (b) of KSFM and KSFM-LA.

### 3.2 发光性质

图 2(a) 显示了 KSFM 和 KSFM-LA 的光致发光图。KSFM-LA 和 KSFM 荧光粉的光谱形状与强度几乎保持不变。365 nm 和 469 nm 处具有双宽带激发峰,分别来自  $Mn^{4+}$  自旋允许的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  和  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  跃迁,在 631 nm 处的窄带发射峰属于  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$  宇称-自旋禁阻跃迁。图 2(b) 显示,  $Mn^{4+}$  掺杂氟化物的发光强度呈现单指数衰减趋势。KSFM 和 KSFM-LA 的荧光寿命分别为 8.54 ms 和 8.51 ms,说明 LA 处理只是钝化了氟化物表面的  $Mn^{4+}$ ,不影响  $Mn^{4+}$  的衰减性质。

### 3.3 耐湿性和热稳定性

氟化物荧光粉在潮湿环境中的不稳定性是由于表面  $Mn^{4+}$  的水解,而不是氟化物基质的分解。虽然  $K_2SiF_6$  的溶度积常数 ( $K_{sp}$ ) 非常小 ( $8.7 \times 10^{-7}$ ),但  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  仍然缓慢溶解在水中 (方程式 (1)),释放出  $[MnF_6]^{2-}$ ,与水分子进一步反应形成固体  $Mn(OH)_4$  (方程式 (2)),最后变成棕黑色的  $MnO_2$  (方程式 (3)):



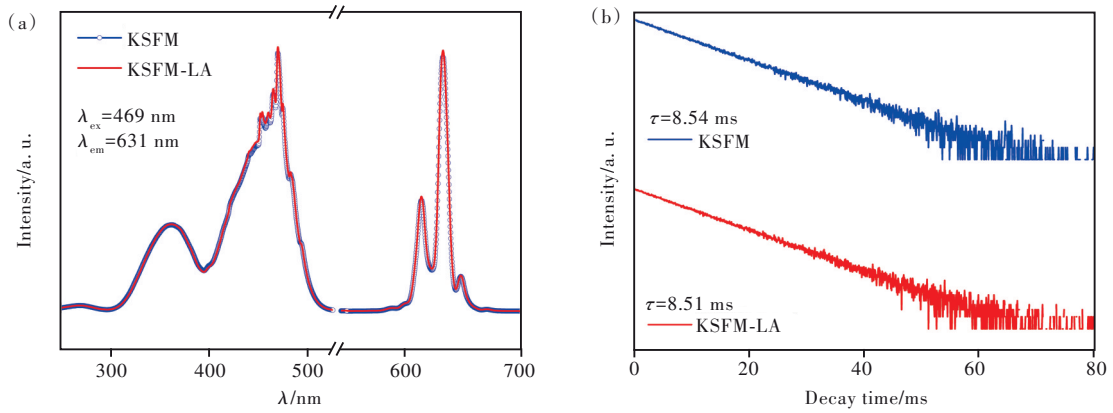
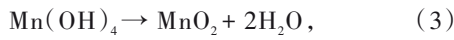


图 2 KSFM 和 KSFM-LA 的 PLE 光谱和 PL 光谱(a) 及衰减曲线(b)

Fig.2 PLE and PL spectrum(a), decay curves(b) of KSFM and KSFM-LA



这些锰氧化物吸附在氟化物表面, 导致 PL 强度降低。

水浸实验结果表明, 随着水浸时间延长, 未经处理的 KSFM 荧光粉的发光强度迅速降低(图 3(a)), 而 KSFM-LA 荧光粉发光强度缓慢下降(图

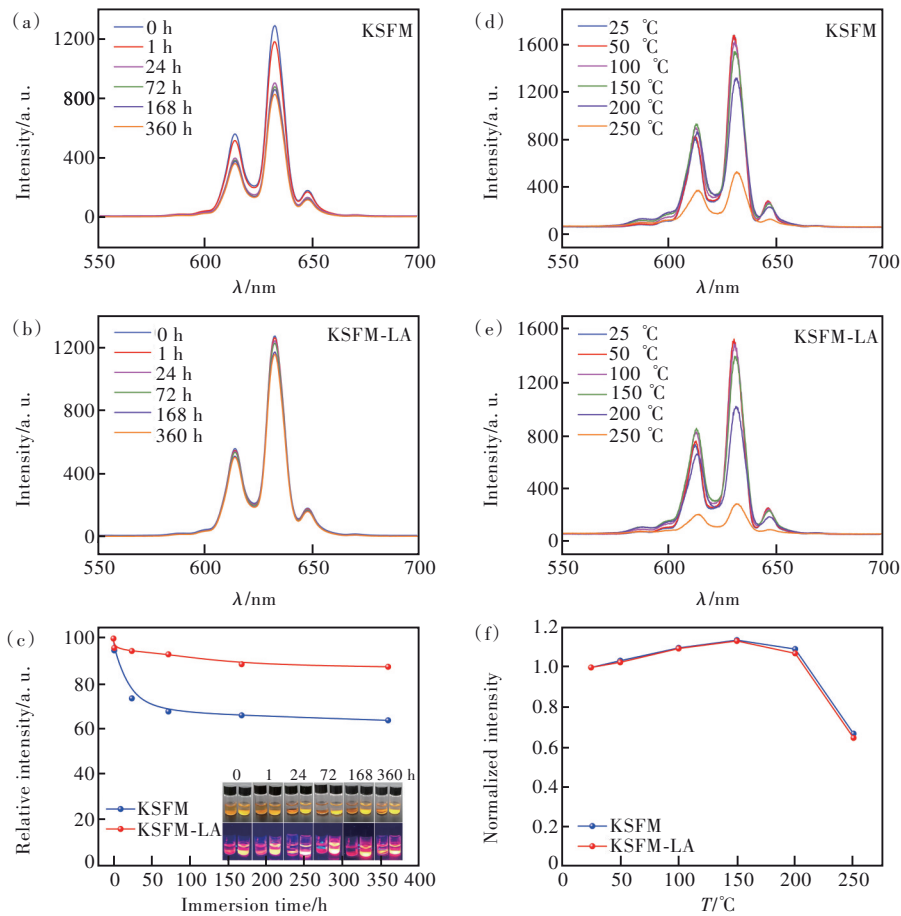


图 3 不同水浸时间的 KSFM(a) 和 KSFM-LA(b) 的发光光谱; (c) KSFM 和 KSFM-LA 的相对发光强度与水浸时间的关系, 插图: 水中 KSFM(左边) 和 KSFM-LA(右边) 在日光和蓝光灯下的照片; KSFM(d) 和 KSFM-LA(e) 发光光谱的热稳定性; (f) KSFM 和 KSFM-LA 相对发光强度随温度的变化。

Fig.3 PL spectra of KSFM(a) and KSFM-LA(b) under different water immersion time. (c) Relative luminescence intensity of KSFM and KSFM-LA versus water immersion time, insert: photos of KSFM(left) and KSFM-LA(right) in water under natural and blue light. Thermal stability of PL spectra of KSFM(d) and KSFM-LA(e). (f) Relative luminescence intensity of KSFM and KSFM-LA as a function of temperature.

3(b))。水中浸泡 360 h 后, KSFM-LA 的体色仍然保持亮黄色(图 3(c)插图), 发光强度维持为初始值的 87.5%, 未经改性的 KSFM 变成棕褐色(锰的氧化物), 发光强度仅维持初始值的 63%(图 3(c))。

KSFM 和 KSFM-LA 的量子效率(表 S1, 补充文件)也进一步支撑了上述结果。KSFM 的内、外量子产率(IQE 和 EQE)分别为 94.7% 和 57%。水浸 360 h 后, KSFM 的 IQE 和 EQE 分别降到 59.8% 和 37.9%, 吸收率(AE)从 60.0% 升高到 63.4%, 这归因于氟化物表面的  $Mn^{4+}$  水解为强可见光吸收的黑色  $MnO_2$ <sup>[29]</sup>。然而, 经表面钝化的 KSFM-LA 的 AE、IQE 和 EQE 水浸前后几乎没有差异, 这一现象暗示了氟化物表面可形成耐湿的保护层。

图 3(d)、(e)分别展示了 KSFM 和 KSFM-LA 温度依赖的发光光谱。随着温度升高, 两种氟化物的发光强度都出现了缓慢降低的趋势。150 °C 以后, 热猝灭效应显著。从归一化的积分发光强度变化来看(图 3(f)), 两种氟化物显示了相同的高热稳定性。

### 3.4 耐湿性改善机理

红外光谱用来验证 KSFM-LA 表面是否存在 LA。图 4 显示, LA 分子在 3 100 ~ 3 700  $cm^{-1}$  范围内有一个宽带吸收, 属于分子中 O—H 键的伸缩振动, 1 743  $cm^{-1}$  处的吸收带归因于 LA 分子中 C=O 键引起的振动<sup>[30]</sup>。KSFM 和 KSFM-LA 的吸收峰强度一致, 483  $cm^{-1}$  和 745  $cm^{-1}$  处的尖峰是 Si—F 键的振动所致<sup>[31]</sup>, 3 438  $cm^{-1}$  和 1 629  $cm^{-1}$  的吸收峰分别来自氟化物表面 O—H 的拉伸和弯曲振动。红外光谱中无 C=O 特征峰, 说明 KSFM-LA 表面无 LA 包覆层。

图 5(a)描述了 20%  $Mn^{4+}$  掺杂的 KSFM 以及经过表面改性的 KSFM-LA 的 XPS 全谱图。结合能为 686, 293, 531, 104 eV 处的吸收峰分别归属于 F1s、K2p、O1s 和 Si2p 的特征峰。相对而言, 在 KSFM 的 XPS 全谱上能观察到明显的 Mn2p 信号。图 5(b)中 Mn2p 的精细 XPS 谱清晰地表明了氟化物表面 Mn 元素的相对含量。相对于未处理的 KSFM, KSFM-LA 的 Mn2p 的吸收强度明显更低, 表面 Mn 的含量从 0.7% 降低到 0.34%(表 S2, 补充文件), 说明强还原能力的 LA 可以有效清除表面  $Mn^{4+}$ , 形成惰性壳层。

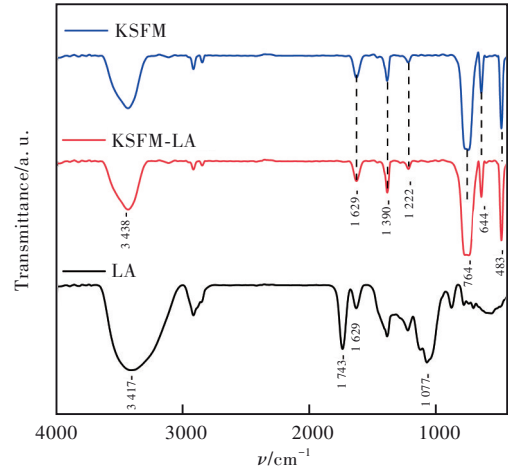


图 4 KSFM、KSFM-LA 和 LA 的红外光谱。

Fig.4 Infrared spectra of KSFM, KSFM-LA and LA.

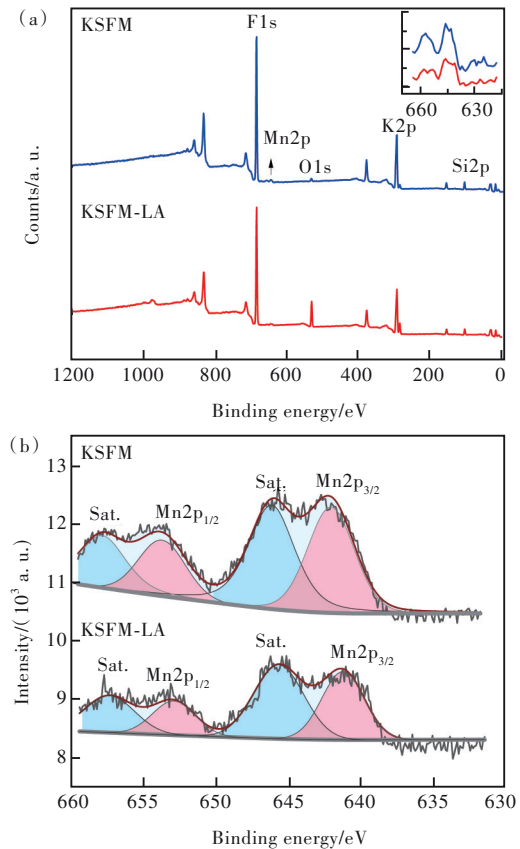
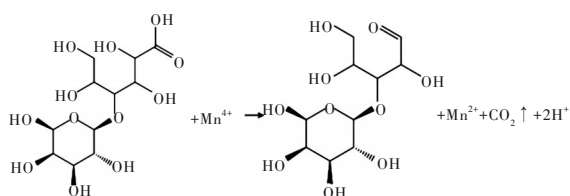


图 5 (a) KSFM 和 KSFM-LA 的全谱 XPS 图, 插图为 670 ~ 615 eV 范围内的 Mn2p 信号; (b) Mn2p 谱图。

Fig.5 (a) Full XPS spectra, the inset is the Mn2p signal in the 670–615 eV range. (b) Mn2p spectra of KSFM and KSFM-LA.

LA 分子因其—COOH 较为活泼表现出较强的还原性<sup>[32]</sup>。当遇到氧化剂时, LA 分子会被氧化成醛和  $CO_2$ 。  $Mn^{4+}$  还原为  $Mn^{2+}$  的标准电极电位( $\varphi^\ominus$ )为 1.64 eV, 表明  $Mn^{4+}$  很容易还原。在此, GA 和表面  $Mn^{4+}$  之间可能发生的氧化还原反应如下式所示:



为了进一步说明 LA 的还原性,我们设计了一个验证实验。首先,将氟化物加入到水中,使其充分水解,得到体色为暗棕色的氟化物(KSFM-W);然后在水溶液中加入少量 LA,30 min 后观察到 KSFM-W 荧光粉的体色从暗棕色变为亮黄色,在蓝光照射下发出明亮的

红光。如图 6(a) 的量子产率数据所示,经 LA 处理的 KSFM-W (KSFM-W-LA) 的 AE 从 66.7% 下降到 54.7%,IQE 从 35.8% 上升到 98.8%,这表明 LA 能有效清除表面暗棕色的锰氧化物,形成一层无  $Mn^{4+}$  的惰性层。该验证实验过程中涉及的氟化物的物相保持不变(图 6(b))。KSFM-W 荧光粉的 XRD 图中也未观察到锰氧化物(如  $MnO_2$ )的存在,说明 KSFM 荧光粉只有表面的  $Mn^{4+}$  发生水解。从 KSFM-W 的 SEM 图(图 6(c))来看,水解后的氟化物表面出现一些坑洼,而 KSFM-W-LA 表面变得更加粗糙(图 6(d))。

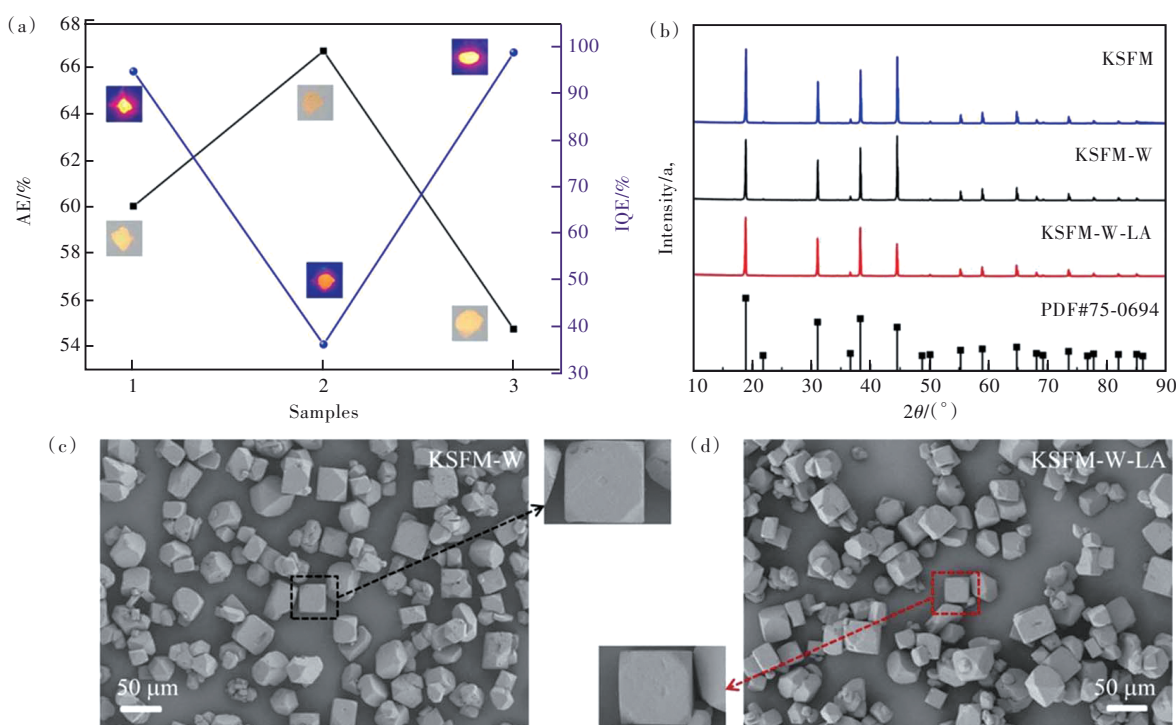


图 6 (a) 样品 1(KSFM)、2(KSFM-W)、3(KSFM-W-LA) 的吸收率(AE)和内量子产率(IQE);(b)KSFM、KSFM-W 和 KSFM-W-LA 的 XRD 图;KSFM-W(c)和 KSFM-W-LA(d) 的 SEM 图。

Fig.6 (a) Absorptivity (AE) and internal quantum yield (IQE) of samples 1 (KSFM), 2 (KSFM-W), 3 (KSFM-W-LA). (b) XRD patterns of KSFM, KSFM-W and KSFM-W-LA. SEM images of KSFM-W (c) and KSFM-W-LA (d).

LA 钝化 KSFM 表面  $Mn^{4+}$  的过程如图 7 所示。无  $Mn^{4+}$  惰性壳层的重构有两种途径。一种是 LA 直接将 KSFM 氟化物表面的  $Mn^{4+}$  还原成可溶的  $Mn^{2+}$ , 由于  $K_2SiF_6$  晶体在水中溶解度很低,在去除  $Mn^{4+}$  后氟化物表面的  $K_2SiF_6$  可作为防水层保护内部的  $Mn^{4+}$ 。另一种是 KSFM 表面的  $Mn^{4+}$  首先水解成  $MnO_2$ , LA 将黑色的  $MnO_2$  还原成  $Mn^{2+}$ , 剩下的  $K_2SiF_6$  壳同样可以阻止内部  $Mn^{4+}$  的水解。在乳糖酸水溶液钝化 KSFM 的制备过程中,由于酸性环境抑制了 KSFM 的水解,KSFM 表面的  $Mn^{4+}$  以  $[MnF_6]^{2-}$  形式存在,无  $Mn^{4+}$  惰性壳层的重构将以途

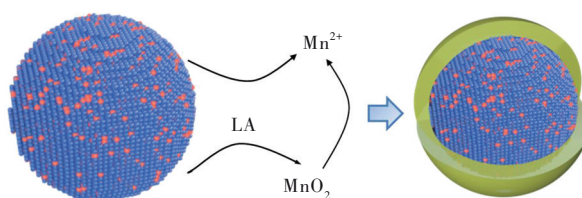


图 7 乳糖酸的钝化效应以及氟化物表面惰性壳层重构示意图

Fig.7 Schematic illustration of the passivation effect of lactonic acid and the reconstruction of the inert shell on the surface of fluoride

径一进行;当氟化物的表面被完全水解并形成  $MnO_2$ , 乳糖酸主要还原其表面的  $MnO_2$ , 此时无

$Mn^{4+}$ 惰性壳层的重构将以途径二方式进行。

### 3.5 WLED 性能

为了评估改性后的 KSFM-LA 可被应用于 WLED 照明,我们将  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG: $Ce^{3+}$ ) 黄粉、氟化物红粉和环氧树脂按照 1:3.6:7.6 的质量比混合均匀,再将其涂覆在蓝光芯片上封装制备 WLED。分别将 KSFM 和 KSFM-LA 作红光成分封装的 WLED 记为 LED1 和 LED2。如图 8(a) 所示,在 60 mA 驱动电流下,制备的 LED1 和 LED2 所对应的电致发光谱(EL)形状与峰位一致,并发出耀眼的暖白光(图 8(a)的内插图)。LED1 的光效为 126.14 lm/W (CCT=3 092 K,  $R_a=89.8$ ),而 LED2 的光效高达 130.61 lm/W (CCT=3 518 K,  $R_a=88.5$ )。图 8(b) 展示了 LED2

在不同驱动电流下的 EL 图,随着驱动电流从 20 mA 增加到 120 mA,EL 谱图的形状与位置没有显著差异,发光强度逐渐增加。为了验证 KSFM-LA 的稳定性,我们将封装的 LED1 和 LED2 放置在高温(85 °C)高湿(85%)老化箱点亮 500 h,每隔 100 h 将 WLED 装置在 60 mA 下测试其光色性能。随着老化时间延长,LED2 对应的色坐标比 LED1 分布更集中(图 8(c)),LED2 的光效比 LED1 下降得更缓慢(图 8(d)),当老化时间为 500 h 时,LED2 和 LED1 的光效分别维持为初始值的 90.5% 和 82.3%。这些老化数据进一步表明 KSFM-LA 比 KSFM 具有更高的稳定性。表 S3(补充文件)给出了 LED1 和 LED2 在 60 mA 驱动电流下测试的光电参数。

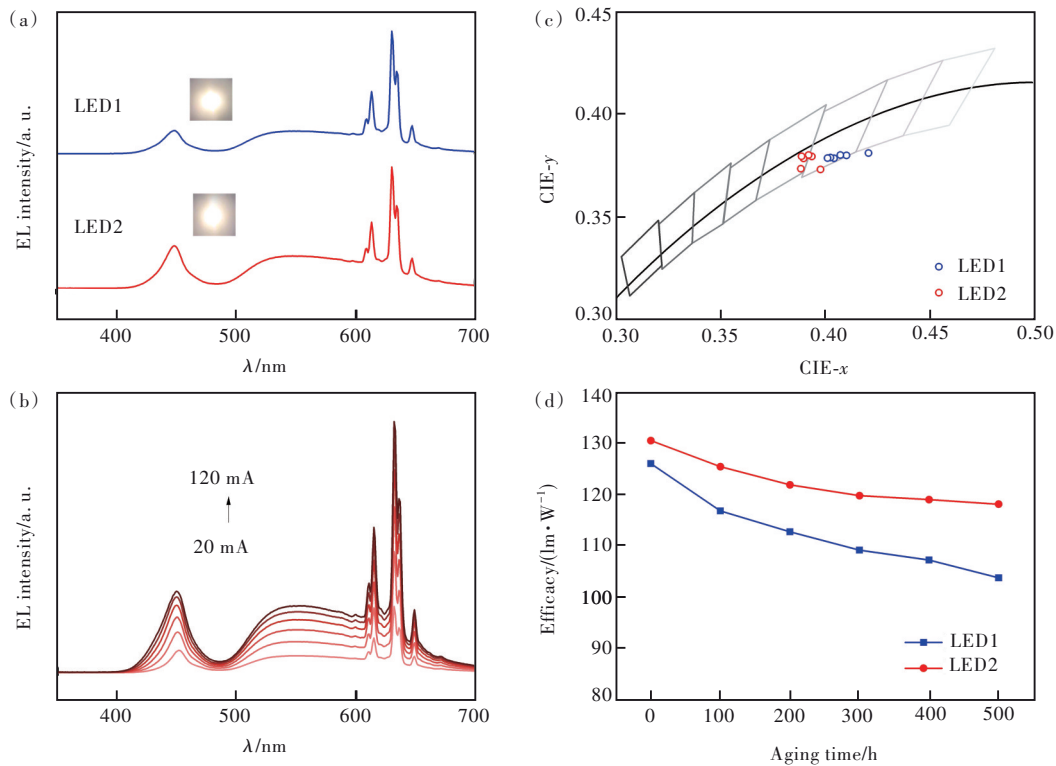


图 8 (a)LED1 和 LED2 的电致发光光谱;(b)LED2 在不同驱动电流(20~120 mA)下的电致发光光谱;(c)色坐标图;(d) LED1 和 LED2 的发光效率随老化时间的变化。

Fig.8 (a)EL spectra of LED1 and LED2. (b)EL spectra of LED2 under different driving currents(20~120 mA). (c)CIE. (d) Luminous efficiency of LED1 and LED2 with aging time.

## 4 结 论

通过乳酸对  $Mn^{4+}$  的钝化效应,本工作在 KSFM 表面重构了无  $Mn^{4+}$  惰性壳层。经水浸 360 h 后,KSFM-LA 的发光强度仍维持为初始值的 87.5%,远高于 KSFM 的 63%。经 LA 处理,水解

的氟化物的体色可由棕褐色恢复为亮黄色,量子产率从 35.8% 恢复到 98.8%。在高温高湿条件下老化 500 h 后,分别用 KSFM-LA 和 KSFM 作为红光组分封装的 WLED 的流明效率维持为初始值的 90.5% 和 82.3%。由此可见,KSFM-LA 封装的 WLED 比 KSFM 具有更高的稳定性。因此,简单

的乳糖酸处理可以有效提升掺 $Mn^{2+}$ 氟化物的耐湿性。本工作可为高稳定性氟化物红色荧光粉的工业化生产提供借鉴。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220127>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LIN C C, MEIJERINK A, LIU R S. Critical red components for next-generation white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(3): 495-503.
- [ 2 ] MOON J W, MIN B G, KIM J S, *et al.* Optical characteristics and longevity of the line-emitting  $K_2SiF_6:Mn^{2+}$  phosphor for LED application [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(3): 782-792.
- [ 3 ] 章伟, 何梦婷, 乔旭升, 等.  $Mn^{2+}$ 激活的典型LED红色荧光粉研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1345-1364. ZHANG W, HE M T, QIAO X S, *et al.* Research progress of  $Mn^{2+}$  activated typical LED red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1345-1364. (in Chinese)
- [ 4 ] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.* Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in  $Mn^{2+}$ -activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57(7): 1797-1801.
- [ 5 ] 周亚运, 王玲燕, 邓婷婷, 等.  $Mn^{2+}$ 掺杂氟化物窄带发射红色荧光粉的研究进展 [J]. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47(11): 1111-1125. ZHOU Y Y, WANG L Y, DENG T T, *et al.* Recent advances in  $Mn^{2+}$ -doped fluoride narrow-band red-emitting phosphors [J]. *Sci. Sinica Technol.*, 2017, 47(11): 1111-1125. (in Chinese)
- [ 6 ] CHEN D Q, ZHOU Y, ZHONG J S. A review on  $Mn^{2+}$  activators in solids for warm white light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(89): 86285-86296.
- [ 7 ] WANG Z L, YANG Z Y, WANG N, *et al.* Single-crystal red phosphors: enhanced optical efficiency and improved chemical stability for wLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901512-1-5.
- [ 8 ] LIAN H Z, HUANG Q M, CHEN Y Q, *et al.* Resonance emission enhancement (REE) for narrow band red-emitting  $A_2GeF_6:Mn^{2+}$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ) phosphors synthesized *via* a precipitation-cation exchange route [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(19): 11900-11910.
- [ 9 ] ZHANG J F, LIU L L, HE S G, *et al.*  $Cs_2MnF_6$  red phosphor with ultrahigh absorption efficiency [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(22): 15207-15215.
- [ 10 ] LUO X F, HOU Z Y, ZHOU T L, *et al.* A universal HF-free synthetic method to highly efficient narrow-band red-emitting  $A_2XF_6:Mn^{2+}$  ( $A=K, Na, Rb, Cs; X=Si, Ge, Ti$ ) phosphors [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(2): 1018-1026.
- [ 11 ] HONG F, XU H P, PANG G, *et al.* Moisture resistance, luminescence enhancement, energy transfer and tunable color of novel core-shell structure  $BaGeF_6:Mn^{2+}$  phosphor [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 390: 124579-1-12.
- [ 12 ] HUANG L, LIU Y, SI S C, *et al.* A new reductive DL-mandelic acid loading approach for moisture-stable  $Mn^{2+}$  doped fluorides [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(84): 11857-11860.
- [ 13 ] ZHOU Y Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Surface passivation toward highly stable  $Mn^{2+}$ -activated red-emitting fluoride phosphors and enhanced photostability for white LEDs [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(9): 1802006-1-15.
- [ 14 ] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, KORTHOOT K, *et al.*  $K_2MnF_6$  as a precursor for saturated red fluoride phosphors: the struggle for structural stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(41): 10761-10769.
- [ 15 ] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, *et al.* Red  $Mn^{2+}$ -doped fluoride phosphors: why purity matters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(22): 18845-18856.
- [ 16 ] DENG T T, SONG E H, ZHOU Y Y, *et al.* Stable narrowband red phosphor  $K_3GaF_6:Mn^{2+}$  derived from hydrous  $K_2GaF_5(H_2O)$  and  $K_2MnF_6$  [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(37): 9588-9596.
- [ 17 ] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant  $Mn^{2+}$ -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, 58(12): 3843-3847.
- [ 18 ] NGUYEN H D, LIN C C, LIU R S. Waterproof alkyl phosphate coated fluoride phosphors for optoelectronic materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, 54(37): 10862-10866.
- [ 19 ] VERSTRAETE R, RAMPELBERG G, RIJCKAERT H, *et al.* Stabilizing fluoride phosphors: surface modification by



- atomic layer deposition [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(18): 7192-7202.
- [ 20 ] ARUNKUMAR P, KIM Y H, KIM H J, *et al.* Hydrophobic organic skin as a protective shield for moisture-sensitive phosphor-based optoelectronic devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8): 7232-7240.
- [ 21 ] FANG M H, HSU C S, SU C, *et al.* Integrated surface modification to enhance the luminescence properties of  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  phosphor and its application in white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(35): 29233-29237.
- [ 22 ] LI Y L, YU Y, ZHONG X, *et al.* Water resistance, thermal stability, luminescence enhancement of core-double shell structure  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2022, 244: 118728.
- [ 23 ] HUANG L, LIU Y, YU J B, *et al.* Highly stable  $K_2SiF_6:Mn^{4+}@K_2SiF_6$  composite phosphor with narrow red emission for white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(21): 18082-18092.
- [ 24 ] JIANG C Y, BRIK M G, SRIVASTAVA A M, *et al.* Significantly conquering moisture-induced luminescence quenching of red line-emitting phosphor  $Rb_2SnF_6:Mn^{4+}$  through  $H_2C_2O_4$  triggered particle surface reduction for blue converted warm white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(2): 247-255.
- [ 25 ] LIU L L, WU D, HE S G, *et al.* A reverse strategy to restore the moisture-deteriorated luminescence properties and improve the humidity resistance of  $Mn^{4+}$ -doped fluoride phosphors [J]. *Chem. Asian J.*, 2020, 15(20): 3326-3337.
- [ 26 ] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue darstellung des kalium-hexafluoromanganats( IV ) [J]. *Angew. Chem.*, 1953, 65: 304.
- [ 27 ] LIAO C X, CAO R P, MA Z J, *et al.* Synthesis of  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphor from  $SiO_2$  powders *via* redox reaction in HF/ $KMnO_4$  solution and their application in warm-white LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(11): 3552-3556.
- [ 28 ] QIU S J, WEI H W, WANG X M, *et al.* Red emitting phosphor  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ : controlled synthesis, growth mechanism, and shape-dependent luminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2020, 226: 117426.
- [ 29 ] YANG J, LUO P L, WAN P P, *et al.* Surface engineered environment-stable red-emitting fluorides for white light emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(4): 5009-5016.
- [ 30 ] BISINELLA R Z B, RIBEIRO J C B, DE OLIVEIRA C S, *et al.* Some instrumental methods applied in food chemistry to characterise lactulose and lactobionic acid [J]. *Food Chem.*, 2017, 220: 295-298.
- [ 31 ] KUMAR V, POTDEVIN A, BOUTINAUD P, *et al.* HF-free synthesis of  $K_2SiF_6$  and  $BaSiF_6$  nanoparticles by thermal decomposition [J]. *Mater. Lett.*, 2020, 261: 127123-1-3.
- [ 32 ] WAN P P, LIANG Z J, LUO P L, *et al.* Reconstruction of  $Mn^{4+}$ -free shell achieving highly stable red-emitting fluoride phosphors for light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 131350.



万萍萍(1996-),女,安徽桐城人,硕士研究生,2019年于安庆师范大学获得学士学位,主要从事氟化物红色荧光粉的研究。

E-mail: 2950167037@qq.com



周文理(1982-),男,湖南邵东人,博士,副教授,2012年于中山大学获得博士学位,主要从事照明与显示用无机发光材料的研究。

E-mail: chemwlzhou@hunnu.edu.cn



刘德权(1968-),男,湖南新化人,硕士,工程师,2020年于湖南大学获得硕士学位,主要从事半导体发光器件封装与应用的研究。

E-mail: 19526166@qq.com