

文章编号: 1000-7032(2024)02-0299-09

Mn⁴⁺掺杂氟化物红色发光粒子的表面钝化和白色发光二极管应用

杨 晨^{1,2}, 叶梦琳^{1,2}, 周文理^{1,2*}

(1. 光能转换材料湖南省高校重点实验室, 湖南长沙 410081;

2. 湖南师范大学 化学化工学院, 湖南长沙 410081)

摘要: Mn⁴⁺掺杂的氟化物红色荧光粉的耐湿性差, 严重影响了白色发光二极管(WLEDs)的光色稳定性。本工作基于绿矾溶液的还原性, 将K₂SiF₆:Mn⁴⁺颗粒表面的Mn⁴⁺还原成可溶的低价态Mn²⁺, 实现了氟化物粒子的表面钝化及高耐湿性。在水浸360 h后, 表面钝化的K₂SiF₆:Mn⁴⁺粒子的发光强度仍保持初始强度的95%, 而未处理的K₂SiF₆:Mn⁴⁺颗粒发光强度迅速降为初始值的46%。此外, 采用绿矾溶液对表面已水解的氟化物荧光粉进行简单的浸泡, 可使其完全恢复原来的发光强度。电感耦合等离子体-原子发射光谱、X射线光电子谱、元素能谱等表征结果显示, 经绿矾溶液处理的K₂SiF₆:Mn⁴⁺粒子表面的Mn⁴⁺浓度显著减小, 证实了惰性壳层K₂SiF₆的形成, 揭示了氟化物粒子耐湿性显著提升的原因。此外, 经高温(85 °C)高湿(85%)的条件老化1 000 h后, WLEDs器件中表面钝化的K₂SiF₆:Mn⁴⁺粒子仍保持着100%的红色发光强度, 明显高于未钝化的氟化物的59%, 进一步证实了绿矾溶液钝化的K₂SiF₆:Mn⁴⁺红色荧光粉具有非常优异的环境稳定性。

关键词: Mn⁴⁺掺杂; 红色荧光粉; 耐湿性; 绿矾溶液; 表面钝化

中图分类号: O482.31; TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230268

Surface Passivation of Mn⁴⁺-doped Fluoride Red Light-emitting Particles for White Light-emitting Diodes

YANG Chen^{1,2}, YE Menglin^{1,2}, ZHOU Wenli^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Light Energy Conversion Materials of Hunan Province College, Changsha 410081, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

* Corresponding Author, E-mail: chemwzhou@hunnu.edu.cn

Abstract: The poor moisture resistance of Mn⁴⁺ doped fluoride red fluorescent powder significantly impacts the photochromic stability of white light-emitting diodes (WLEDs). This study focuses on the reducibility of green alum solution to reduce Mn⁴⁺ on the surface of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ particles, converting it to soluble low-valent Mn²⁺. This process achieves surface passivation and enhances the humidity resistance of the fluoride particles. After a 360-h immersion in water, the luminescence intensity of the surface-passivated K₂SiF₆:Mn⁴⁺ particles remained at 95% of the initial intensity, whereas the untreated K₂SiF₆:Mn⁴⁺ phosphors experienced a rapid decrease to only 46% of their initial value. Additionally, simply soaking the surface-hydrolyzed fluoride fluorescent powder in green alum solution fully restored its original luminescence intensity. Characterization techniques such as Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and elemental spectroscopy confirmed a significant reduction in Mn⁴⁺ concentration on the surface of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ particles treated with green alum solution, indicating the formation of an inert shell K₂SiF₆. This finding elucidates the reason behind the notable improvement in moisture resistance of the fluoride particles. Moreover, even after aging under harsh conditions of high temperature (85 °C) and

收稿日期: 2023-10-31; 修订日期: 2023-11-14

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)

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)

high humidity (85%) for 1 000 h, the surface-passivated $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ particles in the WLEDs devices still maintained 100% of the red luminescence intensity, which was significantly higher than that of the unpassivated fluoride (59%), further validating the exceptional environmental stability achieved by the green alum solution-passivated $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors.

Key words: Mn^{4+} doping; red phosphor; moisture resistance; green alum solution; surface passivation

1 引 言

Mn^{4+} 掺杂的氟化物红色荧光粉具有无毒、蓝光激发、发射带窄(3 nm)^[1]、发光效率高(>90%)^[2]、波长(631 nm)符合 Rec. 2020 标准(630 nm)^[3]、无重吸收等优势,在固态照明和广色域液晶显示 LED 背光等领域受到广泛关注^[4-5]。氟化物荧光粉结构中, Mn^{4+} 与 6 个 F^- 配位形成八面体构型的 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ ^[6]。在潮湿环境中, $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 易水解成棕色的氧化物和氢氧化物^[7-8],严重影响了该类荧光粉的发光效率和白色发光二极管(WLEDs)的光色稳定性^[9]。因此,有效提升 Mn^{4+} 掺杂氟化物荧光粉的耐湿性及其 WLEDs 器件稳定性是目前亟需解决的重要科技问题^[10]。

防止表面裸露的 Mn^{4+} 水解是提升氟化物荧光粉耐湿性的关键^[11-13]。迄今,研究者们已尝试采用多种方法解决该问题^[14-16]。刘如熹教授课题组使用表面包覆的方法将油酸和 SiO_2 作为双壳层包覆于 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的表面,将所合成的荧光粉在水中浸泡 2 h 后仍保持着较强的发光强度^[17]。随着水浸时间的延长,所构筑的双壳层易脱离,难以实现长期的高稳定性,且采用的包覆材料通常与氟化物基底不同,由于晶格失配,在界面处易出现晶体缺陷,导致荧光强度下降^[18]。刘碧桃教授课题组在 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 中引入 Si^{4+} ,采用离子掺杂的方法合成了 $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ 固溶体荧光粉^[19],稳定性有所提升,但仍然难以完全阻挡水分子对表面 Mn^{4+} 的侵蚀^[20],并且该方法不具有普适性,难以适用于所有氟化物荧光粉。表面钝化法,即有效地清除氟化物粒子表面的 Mn^{4+} ,在表面重构一层无 Mn^{4+} 的惰性壳层,以阻挡水分子对内部 Mn^{4+} 的侵蚀^[21],是一种提升氟化物荧光粉耐湿性的简单而有效方法。通常,选择还原剂将氟化物表面的 Mn^{4+} 还原成可溶解的 Mn^{2+} ,形成钝化层^[22]。王静教授课题组通过苦杏仁酸处理,水浸 168 h 的 $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的荧光强度保持为初始强度的 98%^[23]。林君教授团队使用草酸、柠檬酸等弱还

原剂钝化处理, $\text{K}_3\text{RbGe}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在水中的发光亮度可保持 90 天以上^[24]。目前,已报道的钝化剂多为有机物,易残留于氟化物表面,导致氟化物团聚和因蓝光芯片高工作温度而引起氟化物表面的颜色变化(可能是由于有机物碳化)^[25]。相对而言,无机还原剂可以避免有机还原剂钝化处理后所带来的问题^[26]。

绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)易溶解,其水溶液具有还原性和酸性。在本工作中,我们通过绿矾溶液(GV)对 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉进行表面钝化处理^[27],成功地在氟化物荧光粉表面构建了少 Mn^{4+} 的防水壳层。结果表明,表面钝化后的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的耐湿性得到显著提高。在水浸 360 h 后,荧光粉的发光强度仍保持初始强度的 95%。采用该氟化物荧光粉封装的 WLEDs 器件在高温高湿环境下工作 1 000 h 后,其红光光谱维持了 100% 的发射强度,表现出优异的稳定性。

2 实 验

2.1 样品制备

分别采用改进的 Bode 法^[28]和共沉淀法合成^[29] K_2MnF_6 (KMF)和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSFM)荧光粉。

KSFM 的表面钝化:称量 2.0 g 绿矾粉末搅拌溶解于 10 mL 去离子水中得绿矾溶液。量取 4 mL 绿矾溶液,加入 0.5 g KSFM 荧光粉,搅拌反应 30 min 后,离心收集底部沉淀,制得表面钝化的氟化物(命名为 KSFM-GV)。

水浸实验:称量 0.3 g 氟化物荧光粉,加入 4 mL 去离子水,水浸不同时间后,分别离心分离,乙醇洗涤三遍,70 °C 干燥。

器件封装:将 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG, YAG04)黄粉、氟化物红粉和环氧树脂(8820A/B)以 1:3.6:7.6 的质量比混合均匀,涂覆于 450 nm 蓝光芯片上封装制备 WLEDs。

2.2 样品表征

使用 Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射

仪(XRD)分析样品的晶相,蔡司 Sigma 300 分析样品形貌,EscaLab Xi+ X射线光电子能谱(XPS)表征样品表面元素信号,电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测试 Mn 元素的浓度。使用 F-4500 荧光分光光度计测试样品的激发和发射光谱,FLS1000 测试量子效率和衰减曲线,岛津 UV-2600i 测试吸收光谱。利用 HYK-TH-80 恒温恒湿试验箱对样品进行老化实验,HAAS-1200 光谱辐射计测试光电性能。

3 结果与讨论

3.1 物相与形貌

经过绿矾溶液常温处理不同时间,所得 KSFM 荧光粉的 XRD 图谱如图 1(a)所示,衍射峰都与立方相 K_2SiF_6 的标准卡片 PDF#00-007-0217 匹配,无杂相,表明绿矾溶液的处理不会改变该氟化物的物相。由于氟化物对蓝光的吸收逐渐减弱(图 S1,补充文件),从图 1(a)的插图中可观察到荧光粉的体色随着反应时间延长而逐渐变浅。经 ICP-AES 测量,未处理的 KSFM 样品中 Mn^{4+} 浓度为

8.04%;经绿矾溶液处理 0.5 h 后样品中 Mn^{4+} 浓度下降为 7.15%;随着处理时间延长至 4 h, Mn^{4+} 浓度为 6.31%。由此表明氟化物颗粒表面的 Mn^{4+} 离子浓度逐渐减小,体色变浅^[30]。

SEM 图显示,未处理的 KSFM 粒子表面覆盖着大量亚微米的颗粒(图 1(b)),经绿矾溶液处理 30 min 的 KSFM-GV 颗粒表面变得光滑(图 1(c)),难以观察到微小颗粒,这可能是由于绿矾水解形成的酸性溶液导致表面的微小颗粒溶解。

3.2 发光性质

通过优化 Mn^{4+} 掺杂浓度, KSFM 荧光粉的最佳 Mn^{4+} 掺杂浓度为 8%(图 S2)。图 2 为 KSFM-GV 荧光粉经绿矾溶液处理不同时间后的光致发光(PL)谱。随着绿矾处理时间的延长, KSFM-GV 的发射光谱形状保持不变;然而,因氟化物中 Mn^{4+} 离子浓度逐渐降低,发射强度呈现减弱的趋势。未经绿矾溶液处理的 KSFM 的量子效率为 96.5%,绿矾处理 0.5 h 的 KSFM-GV 的量子效率为 93.1%,略有下降(图 S3)。此外,我们还测试了 KSFM、KSFM-GV-0.5 h 和 KSFM-GV-4 h 样品的衰减曲线(图 S4)。未处理的 KSFM 的荧光寿命为 8.30 ms, KSFM-GV-0.5 h 的荧光寿命为 8.53 ms,寿命的延长表明氟化物粒子表面的缺陷被钝化,减少了 Mn^{4+} 到表面缺陷的非辐射能量传递通道;而 4 h 处理的样品的荧光寿命缩短到 8.27 ms,可能是由于长时间在绿矾溶液中浸泡,导致表面吸

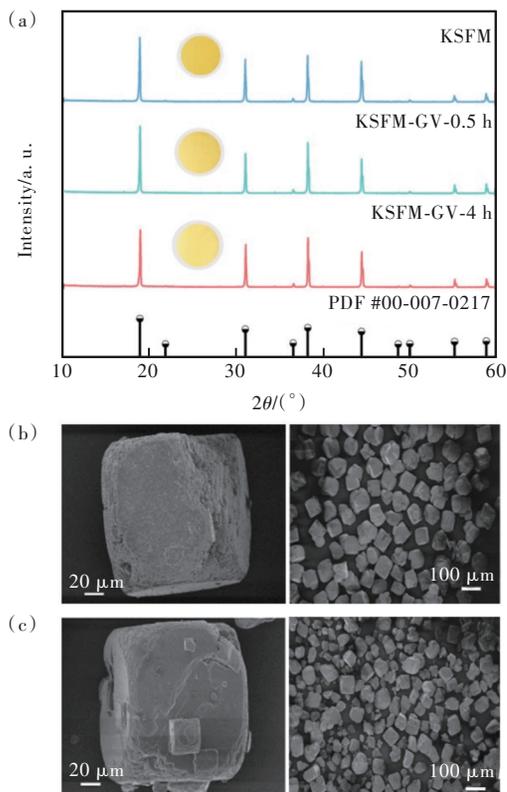


图 1 (a)绿矾溶液处理不同时间的氟化物荧光粉的 XRD 谱; KSFM(b)和 KSFM-GV(c)颗粒的 SEM 图

Fig.1 (a) XRD patterns of fluoride phosphors treated by GV solution for various time. SEM images of KSFM (b) and KSFM-GV (c) particles

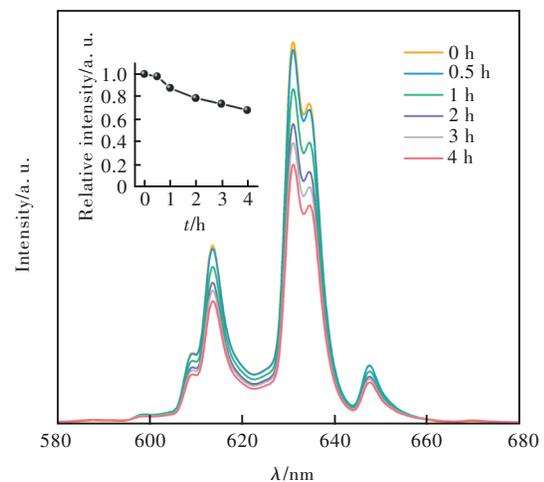


图 2 经绿矾处理不同时间的 KSFM-GV 荧光粉的发射光谱,插图为相对发光强度随处理时间的变化曲线

Fig.2 Emission spectra of $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ -GV phosphors treated by GV solution for different time. The inset shows the curve of relative luminescence intensity as a function of treatment time

附较多的 Fe^{2+} 离子(图 S5), Fe^{2+} 作为猝灭中心, 构建了新的非辐射通道。

图 3(a)、(b) 分别为 KSFM 荧光粉和经绿矾处理 0.5 h 后的 KSFM-GV 荧光粉随温度变化的发光谱。随着温度升高, KSFM 和 KSFM-GV 的发射光谱形状几乎不变(图 3(a)、(b))。由于温度升高促进了 KSFM 荧光粉对激发光的吸收^[2], 发光强度

呈现了先升高后下降的负热猝灭特性(图 3(c)、(d))。若温度高于 473 K, 非辐射衰减的概率迅速增加, 两种荧光粉的发射强度快速下降^[31]。无论从积分发光强度还是发射峰强度来看, KSFM-GV 仍然具有良好的热稳定性。然而, 相对于 KSFM, 在高温情况下, KSFM-GV 的热猝灭更快, 可能因表面存在的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 所致。

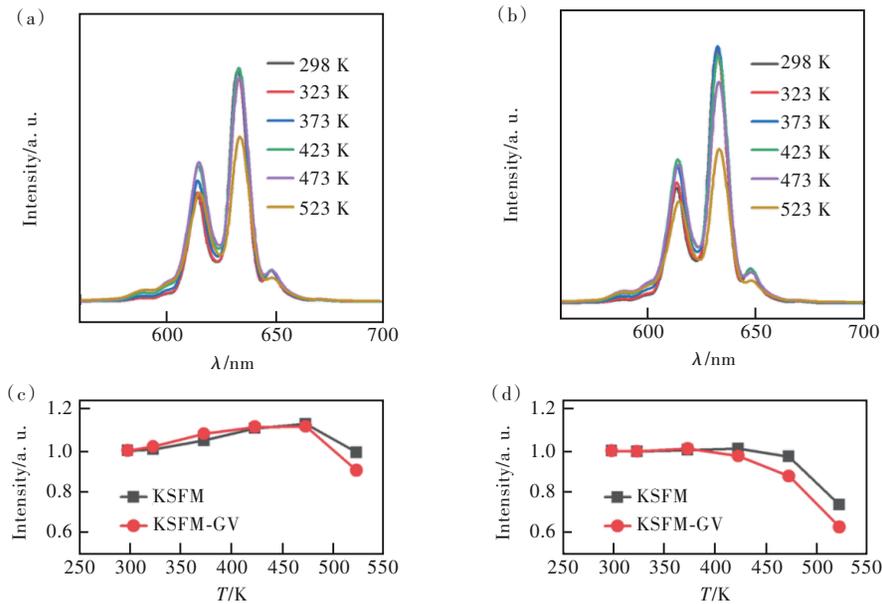


图 3 不同温度下 KSFM(a) 和 KSFM-GV(b) 的发射光谱; 积分强度(c) 和发射峰强度(d) 随温度的变化曲线

Fig.3 Emission spectra of KSFM(a) and KSFM-GV(b) at different temperatures. Integral area intensity(c) and emission peak intensity(d) as a function of temperature

3.3 耐湿性提升机理

水浸实验证实了 KSFM-GV 荧光粉的高耐湿性。如图 4 中插图所示, 未经绿矾溶液处理过的 KSFM 荧光粉在水中浸泡 1 min 后, 体色变为黑色, 水浸 360 h 后在蓝光照射下仅发出微弱的红光。而 KSFM-GV 荧光粉水浸 360 h 后, 体色仍为亮黄色, 且在蓝光照射下发出强烈的红光。图 4 展示了两种氟化物荧光粉的发射强度随水浸时间变化的关系曲线。在水浸 360 h 后, KSFM-GV 荧光粉的发射强度仍保持在原始强度的 95%, 而未处理的 KSFM 荧光粉仅能保持 46% 的相对强度。

KSFM 粒子的耐湿性与表面的 Mn^{4+} 浓度相关。为了证实绿矾溶液能有效钝化氟化物粒子的表面, 我们通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析了氟化物粒子被处理前后表面的 Mn^{4+} 含量, 结果如图 5 所示。未处理样品 KSFM 的 XPS 谱中显示出位于 637~650 eV 和 650~660 eV 两个较强的信号峰(图 5(a)), 分别归属于 $\text{Mn} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn} 2p_{1/2}$, 表明

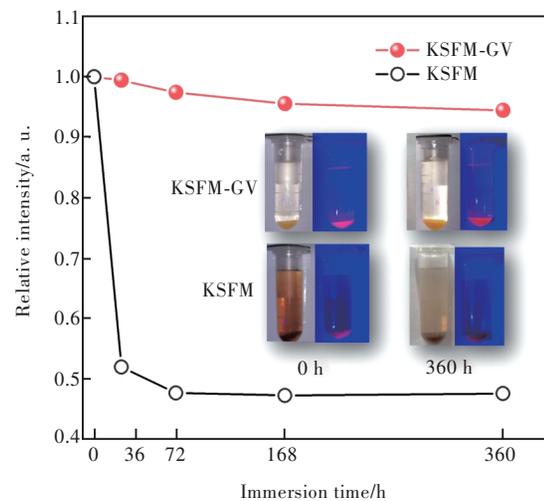


图 4 KSFM 和 KSFM-GV 的相对发光强度随水浸时间变化曲线, 插图为两种氟化物在水中的体色和发光照片

Fig.4 Curves of relative luminescence intensity of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}\text{-GV}$ versus water immersion time, with inset photographs of body colour and luminescence of the two fluoride phosphors in water

该样品表面 Mn⁴⁺含量较高^[32]。相对而言,KSFM-GV样品的 Mn 2p XPS 信号显著减弱(图 5(b)),证明经绿矾处理后氟化物粒子表面 Mn⁴⁺含量显著降低。此外,SEM 配备的元素能谱分析也呈现相同结果。K、Si、F 三种元素都大量均匀分布于 KSFM 和 KSFM-GV 颗粒,而 KSFM-GV 颗粒表面的 Mn 元素信号明显弱于 KSFM(图 S6)。这进一步证明了荧光粉表面 Mn 含量因绿矾溶液处理而显著减少。

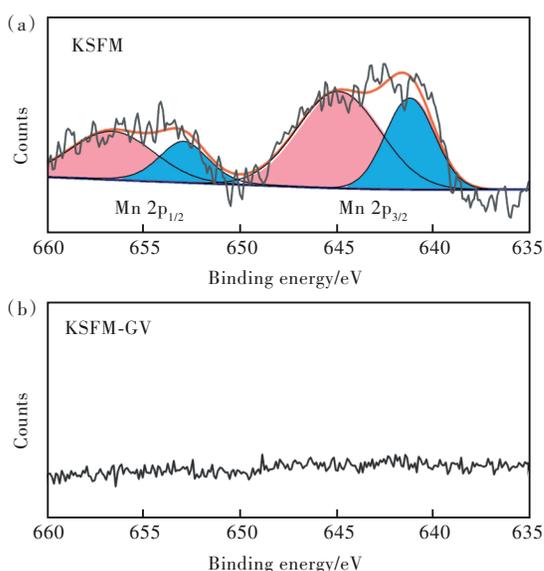
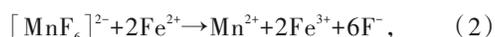


图5 KSFM(a)和KSFM-GV(b)的 Mn 2p XPS 精细谱
Fig.5 Mn 2p XPS fine spectrum of fluoride particles: (a) KSFM, (b)KSFM-GV

绿矾溶液钝化 KSFM 表面的过程中,主要涉及如下反应:



反应溶液中 $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_6$ 荧光粉部分溶解,电离出 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 和 K^+ 离子(反应 1)。引入具有还原性的 Fe^{2+} 后,游离的 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 被还原为 Mn^{2+} (反应 2),无法再掺杂到荧光粉表面,使得氟化物颗粒表面形成一层少 Mn^{4+} 甚至不含 Mn^{4+} 的 K_2SiF_6 钝化层,从而保护内部 Mn^{4+} 不受水分子影响。在绿矾水溶液中 KSFM 表面钝化的过程可由图 6 简单表示。

为研究钝化处理是否受掺杂浓度的影响,我们选择了三个 Mn⁴⁺ 掺杂浓度(4%、8% 和 12%)的样品经绿矾钝化处理并水浸 24 h 后,探索其发光强度的变化。如图 S7 所示,掺杂浓度越高的氟化物荧光粉,受水浸影响越明显,发光强度降低幅度

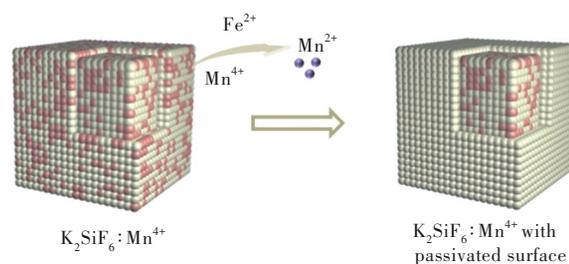


图6 绿矾钝化 KSFM 发光粒子表面示意图

Fig.6 Schematic of surface passivation of KSFM particles by GV solution

越大。经绿矾溶液钝化处理,三个样品均维持了 97% 发光强度。由此可知,绿矾钝化处理后的发光强度受 Mn⁴⁺ 掺杂浓度影响有限。

为验证绿矾溶液处理在提高氟化物红色荧光粉耐湿性方面的通用性,我们选择耐湿性更差的 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉进行绿矾溶液钝化处理。如图 S8 所示,经绿矾溶液处理后, $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的发射强度逐渐减弱(图 S8(a))。水浸 24 h 后, $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的耐水性能随绿矾处理时间的延长得到显著提升(图 S8(b))。未经绿矾处理的 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在水浸 24 h 后发光强度仅为初始强度的 7%;而当绿矾处理时间延长至 3 h 时,水浸后样品的发光强度仍能维持对应初始强度的 97%(图 S8(c))。上述结果表明,绿矾溶液处理可有效提升 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子的耐水性能,该方法具有较好的通用性。

绿矾溶液的还原性不仅体现在钝化 KSFM 表面 Mn⁴⁺,还能将表面因水解而形成的锰的氧化物有效去除,以恢复氟化物的发光效率。如图 7(a) 所示,将一定量 KSFM 荧光粉浸入水中,由于 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ 被水解成 MnO_2 ,可观察到荧光粉的体色由黄色快速变至黑。向该水溶液中加入少量绿矾粉末,搅拌溶解后,观察到该氟化物荧光粉的体色又变回黄色(将恢复黄色的荧光粉命名为 KSFM-W-GV)。图 7(b) 给出了 KSFM、KSFM-W、KSFM-W-GV 三种荧光粉的光致发光光谱。发光光谱的形状无变化,但是强度出现了先降低(水解)后升高(修复)的变化。图 7(c) 显示,KSFM-W 荧光粉的积分发射强度仅为初始 KSFM 样品发光强度的 57%,经绿矾溶液处理后,发射强度可恢复至 98.9%。由此表明,绿矾水溶液不仅可以钝化氟化物粒子表面,增强耐湿性,还可以有效恢复已水解氟化物的发光强度。

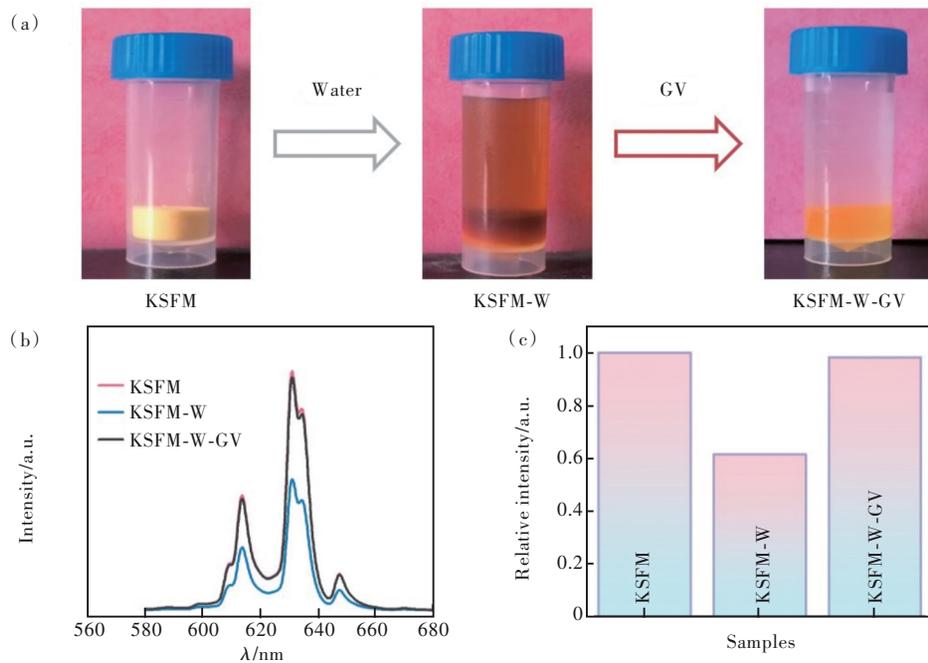


图7 三种氟化物荧光粉的体色照片(a)、发射光谱(b)、发射强度柱状图(c)

Fig.7 (a)Body colour photos of three fluoride phosphors. (b)PL spectra. (c)PL intensity histogram

3.4 WLED 性能

经绿矾钝化的氟化物粒子的高耐湿性还可以通过封装成 WLEDs 进一步验证。将 KSFM、KSFM-GV 两种红色荧光粉分别与 YAG 黄色荧光粉

及环氧树脂按照 1:3.6:7.6 的质量比均匀混合,涂覆在蓝光芯片上制成 WLEDs 器件,命名为 WLED1 和 WLED2。将 WLEDs 器件置于温度为 85 °C、湿度为 85%(双 85)的箱体中老化,在 60 mA

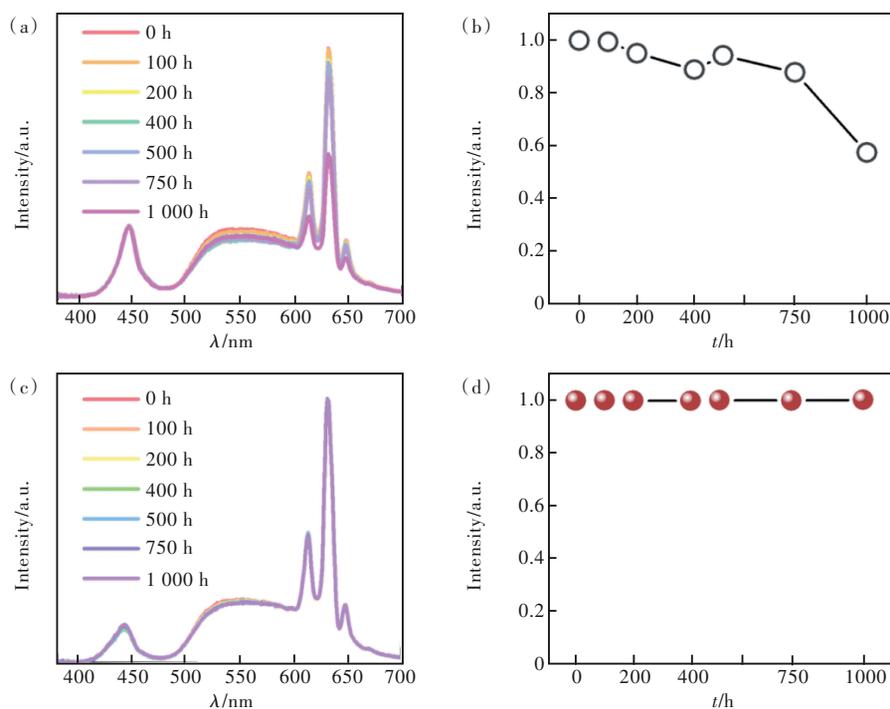


图8 WLEDs 器件的电致发光(EL)随老化时间(0~1 000 h)的变化关系。WLED1(a)和 WLED2(c)的 EL 光谱; WLED1 (b)和 WLED2(d)的电致发光光谱中 632 nm 处发射峰高度随老化时间变化的关系曲线

Fig.8 Electroluminescence (EL) of WLEDs devices as function of aging time (0~1 000 h). EL spectra of WLED1 (a) and WLED2(c) with aging time. Height of the emission peak at 632 nm in the EL spectra of WLED1(b) and WLED2(d) as a function of aging time

的驱动电流下测试其光电性能,结果如图8所示。为了观察WLEDs器件的电致发光光谱中红色光谱成分随老化时间的变化,我们将不同老化时间的芯片蓝光强度设置为1。图8(a)显示,随着老化时间的延长,器件WLED1的红光发射强度逐渐减弱。老化1000 h后,发射波长632 nm处的强度降为原始强度的59%(图8(b))。相对而言,不同老化时间测得的器件WLED2的电致发光光谱中红色光谱变化幅度显著减小(图8(c)),红色光谱区域的发射峰高度仍维持初始值的100%(图8(d)),表明该器件在双85条件下表现出极高的色稳定性。

表1列出了器件WLED2在不同老化时间的光电参数。老化前,该器件的流明效率(LE)为124.6 lm/W,相关色温接近3000 K,位于暖白光

表1 不同老化阶段WLED2器件的光电参数

Tab. 1 Photoelectric parameters of WLED2 device at different aging time

Time/h	LE/ (lm·W ⁻¹)	CCT/K	Ra	CIE-x	CIE-y
0	124.6	2967	88.8	0.4428	0.4120
100	116.24	2952	89.2	0.4409	0.4062
200	115.09	2931	89.3	0.4412	0.4049
400	113.42	2927	89.4	0.4414	0.4041
500	109.98	2906	89.6	0.4419	0.4027
750	109.23	2913	89.5	0.4418	0.4032
1000	103.79	2917	89.5	0.4402	0.4006

区域。老化1000 h后,其流明效率仍保持了初始流明效率的83%,显色指数从88.8略微升高至89.5,色度坐标几乎不发生偏移,显示出良好的色稳定性。以上光电参数表明,K₂SiF₆:Mn⁺-GV荧光粉具有良好的稳定性,适用于暖白光器件的封装。

4 结 论

基于绿矾溶液的还原性,本工作对K₂SiF₆:Mn⁺进行表面钝化处理,制备了高耐湿性的K₂SiF₆:Mn⁺-GV荧光粉。经水浸360 h后,表面钝化K₂SiF₆:Mn⁺粒子的发光强度仍维持初始强度的95%,而未经处理的氟化物粒子水浸后发光强度仅为初始强度的46%。此外,采用绿矾溶液还可以修复已劣化(水解)的氟化物荧光粉,发光强度可恢复至初始值的98.9%。采用钝化后的K₂SiF₆:Mn⁺荧光粉作为红光组分和黄色荧光粉YAG封装成WLEDs,在高温高湿条件下老化1000 h后,流明效率维持为初始值的83%,红色发光强度维持100%。因此,简单的绿矾溶液处理实现了Mn⁺掺杂氟化物表面钝化和高耐湿性。本工作对高耐湿性的氟化物红色荧光粉的制备以及表面钝化机制的理解具有参考意义。

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://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230268>.

参 考 文 献:

- [1] FANG M H, WU W L, JIN Y, *et al.* Control of luminescence by tuning of crystal symmetry and local structure in Mn⁺-activated narrow band fluoride phosphors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(7): 1797-1801.
- [2] WANG Y J, ZHOU Y Y, MING H, *et al.* Toward ultra-broadband absorption and high quantum efficiency red emission via fluoride single crystals with heavy Mn⁺ doping [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(8): 2300012.
- [3] 陈孔岚, 张学亮, 宋恩海, 等. CaTiF₆·2H₂O:Mn⁺窄带红色荧光粉的发光性能及其高显指暖白光LED应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 259-270.
CHEN K L, ZHANG X L, SONG E H, *et al.* Luminescence properties of narrow-band red phosphor CaTiF₆·2H₂O:Mn⁺ for warm white light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 259-270. (in Chinese)
- [4] MURPHY J E, GARCIA-SANTAMARIA F, SETLUR A A, *et al.* 62.4: PFS, K₂SiF₆:Mn⁺: the red-line emitting LED phosphor behind GE's TriGain technology™ platform [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2015, 46(1): 927-930.
- [5] ZHU R D, LUO Z Y, CHEN H W, *et al.* Realizing Rec. 2020 color gamut with quantum dot displays [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(18): 23680-23693.
- [6] ZHOU Y Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Surface passivation toward highly stable Mn⁺-activated red-emitting fluoride phosphors and enhanced photostability for white LEDs [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6(9): 1802006.

- [7] LIU Y X, HU J X, JU L C, *et al.* Hydrophobic surface modification toward highly stable $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(7): 8811-8818.
- [8] 姬海鹏. Mn^{4+} 离子光谱学基础 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1175-1187.
JI H P. Basic knowledge for understanding spectroscopic property of Mn^{4+} ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [9] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant Mn^{4+} -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(12): 3843-3847.
- [10] WANG J Y, LANG T C, FANG S Q, *et al.* Discovery of an environmentally friendly water-soluble luminous material with interstitial site occupancy [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, 9(7): 2717-2726.
- [11] LIU F L, CHEN Y Y, MILIĆEVIĆ B, *et al.* Hydroquinone-modified Mn^{4+} -activated fluoride red phosphors with improved water-resistance [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2023, 661: 130954.
- [12] WANG Y F, ZHU Q J, LI J H, *et al.* Key role of Nb^{5+} in achieving water-resistant red emission in $\text{K}_2\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{F}_7:\text{Mn}^{4+}$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(16): 27024-27029.
- [13] 周亚运, 明红, 赵逸飞, 等. 高效高稳定 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 红光单晶 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1559-1568.
ZHOU Y Y, MING H, ZHAO Y F, *et al.* Preparation and luminescent properties of $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ single crystal for laser lighting [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1559-1568. (in Chinese)
- [14] YE M L, YANG C, WANG A L, *et al.* Advancing red-emitting fluoride phosphors for highly stable white light-emitting diodes: crystal reconstruction and covalence enhancement strategy [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(30): 12130-12137.
- [15] TONG J Z, LI L, SU H Q, *et al.* Novel Mn^{4+} -activated fluoride red phosphors induced by alkaline metal ions replacement: Green synthesis, luminescence enhancement, high stability and application in warm WLED [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(22): 36162-36172.
- [16] DONG X L, PAN Y X, JIA Y J, *et al.* Improved luminescence properties of a novel red dodec-fluoride phosphor $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ with extraordinary thermal stability for WLED application [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(18): 6299-6305.
- [17] FANG M H, HSU C S, SU C, *et al.* Integrated surface modification to enhance the luminescence properties of $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor and its application in white-light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(35): 29233-29237.
- [18] QIANG J W, DENG D S, YU Y, *et al.* Reductant-optimized exchange strategy to construct the water-resistant shell of Mn^{4+} -doped phosphors [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 604: 154461.
- [19] LANG T C, HAN T, FANG S Q, *et al.* Improved phase stability of the metastable $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors with high thermal stability and water-proof property by cation substitution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 380: 122429.
- [20] JIA Y J, PENG C D, GAO M, *et al.* Optimization of the luminescence efficiency and moisture stability of a red phosphor $\text{KRb}_3\text{Ge}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ for indoor plant growth LED applications [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(3): 4208-4215.
- [21] JIANG C Y, BRIK M G, SRIVASTAVA A M, *et al.* Significantly conquering moisture-induced luminescence quenching of red line-emitting phosphor $\text{Rb}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}^{4+}$ through $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ triggered particle surface reduction for blue converted warm white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(2): 247-255.
- [22] 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.
- [23] HUANG L, LIU Y, SI S C, *et al.* A new reductive DL-mandelic acid loading approach for moisture-stable Mn^{4+} doped fluorides [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(84): 11857-11860.
- [24] JIA Y J, PAN Y X, LI Y Q, *et al.* Improved moisture-resistant and luminescence properties of a red phosphor based on dodec-fluoride $\text{K}_3\text{RbGe}_2\text{F}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ through surface modification [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(1): 231-238.
- [25] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 4312.
- [26] 董建华, 卢璐, 金旭东, 等. 葡萄糖作钝化剂的绿光多晶薄膜钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 328-336.
DONG J H, LU L, JIN X D, *et al.* Green polycrystalline perovskite films with glucose as passivator for light-emitting

- diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(2): 328-336. (in Chinese)
- [27] VERSTRAETE R, SIJBOM H F, JOOS J J, *et al.* Red Mn⁴⁺-doped fluoride phosphors: why purity matters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(22): 18845-18856.
- [28] BODE H, JENSSEN H, BANDTE F. Über eine neue darstellung des kalium-hexafluoromanganats (IV) [J]. *Angew. Chem.*, 1953, 65(11): 304.
- [29] 万萍萍, 杨静, 刘红秀, 等. 利用乳糖酸的钝化效应提升 K₂SiF₆:Mn⁴⁺的耐湿性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(8): 1300-1308.
- WAN P P, YANG J, LIU H X, *et al.* Improving moisture resistance of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ via passivation effect of lactobionic acid [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1300-1308. (in Chinese)
- [30] KIM Y H, HA J, IM W B. Towards green synthesis of Mn⁴⁺-doped fluoride phosphors: a review [J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, 11: 181-195.
- [31] SENDEN T, VAN DIJK-MOES R J A, MEIJERINK A. Quenching of the red Mn⁴⁺ luminescence in Mn⁴⁺-doped fluoride LED phosphors [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7(4): 74-86.
- [32] BAGUS P S, ILTON E, NELIN C J. Extracting chemical information from XPS spectra: a perspective [J]. *Catal. Lett.*, 2018, 148(7): 1785-1802.



杨晨(1999-),女,湖南益阳人,硕士研究生,2021年于湖南文理学院获得学士学位,主要从事氟化物红色荧光粉的研究。

E-mail: 1317057479@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应用基础研究。

E-mail: chemwlzhou@hunnu.edu.cn