

文章编号: 1000-7032(2024)11-1904-09

## Mn<sup>4+</sup>激活氟化物荧光粉水解劣化评价方法

张文睿, 刘玉森, 王 宇, 张丽莹, 姬海鹏\*

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 水解劣化是限制 Mn<sup>4+</sup>激活氟化物红光荧光粉广泛应用的主要障碍之一。科学表征 Mn<sup>4+</sup>激活氟化物荧光粉的水解劣化行为, 对于深入理解其劣化机制、开发耐水解劣化性更优的氟化物荧光粉具有重要意义。本文对 Mn<sup>4+</sup>激活氟化物荧光粉水解劣化的评价方法进行了总结, 分为荧光强度/荧光量子效率方面的表征(浸水劣化、双 85 劣化、水煮劣化或水热劣化前后的荧光强度或荧光量子效率测试)、颗粒表面 Mn 价态方面的表征(漫反射光谱测试、XPS 测试)、荧光粉溶解特性方面的表征(水解后溶液的 pH 测试、溶液电导率测试)等方面。结合具体研究实例, 介绍各种评价方法的特点并分析其优缺点, 最后对如何科学评价氟化物荧光粉水解劣化行为进行展望。

**关键词:** Mn<sup>4+</sup>; 氟化物; 水解劣化; 荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240214

## Methods for Evaluating Hydrolytic Degradation of Mn<sup>4+</sup>-activated Fluoride Phosphors

ZHANG Wenrui, LIU Yusen, WANG Yu, ZHANG Liying, JI Haipeng\*

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

\* Corresponding Author, E-mail: jihp@zzu.edu.cn

**Abstract:** Hydrolytic degradation is one of the main obstacles limiting the widespread application of Mn<sup>4+</sup>-activated fluoride red phosphors. Accurate characterization of the hydrolytic degradation behavior of Mn<sup>4+</sup>-activated fluoride phosphors is crucial for a deeper understanding of their degradation mechanisms and for developing fluoride phosphors with superior hydrolytic resistance. This review summarizes the methods for evaluating the hydrolytic degradation of Mn<sup>4+</sup>-activated fluoride phosphors, which are categorized into characterization of luminescence intensity/quantum efficiency (testing the luminescence intensity and quantum efficiency before and after treatment such as immersing in water, treating under 85 °C/85% relative humidity condition, treating in boiling water, or treating in hydrothermal condition), characterization of Mn valance on the particle surface (diffuse reflectance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy), and characterization of the dissolution properties of the phosphor (pH testing and conductivity testing of the solution after hydrolysis). By presenting specific examples, this review introduces the characteristics of various evaluation methods, analyzes their advantages and disadvantages of each method, and finally provides a perspective on how to scientifically evaluate the hydrolytic degradation behavior of fluoride phosphors.

**Key words:** Mn<sup>4+</sup>; fluoride; hydrolytic degradation; phosphor

收稿日期: 2024-09-19; 修订日期: 2024-10-05

基金项目: 河南省自然科学基金(242300421227); 郑州大学基础研究培育基金(JC23560029); 河南省留学人员科研择优资助项目(22180038)

Supported by National Natural Science Foundation of Henan Province (242300421227); Basic Research Cultivation Fund of Zhengzhou University (JC23560029); Henan Province Program for Selective Funding of Scientific Research by Overseas Scholars (22180038)

## 1 引 言

近年来,白光发光二极管(LED)已成为液晶显示屏的主流背光源。以  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  为代表的  $Mn^{4+}$  激活氟化物荧光粉,其发光峰来自于  $\nu_6/\nu_4/\nu_3$  振动模式,以 630 nm 为主峰,包含 6 个斯托克斯和反斯托克斯发光峰,每个峰的半高宽都很窄,应用于液晶显示白光 LED 背光源时可实现广色域显示<sup>[1-3]</sup>;但其极易水解劣化,严重影响使用寿命<sup>[4]</sup>。

2022 年,我们对表面包覆等多种可有效提高氟化物红粉耐水解劣化性能的方法进行了总结<sup>[5]</sup>,同时注意到,在证明其耐水解劣化性能提高时,不同文献分别采取了不同的测试评价手段。那么,具体有哪些评价方法?其可靠性与优缺点怎么样?本文对比综述这些方法,将其归纳为荧光强度/荧光量子效率方面的评价、颗粒表面 Mn 价态方面的评价、荧光粉溶解特性方面的评价;结合具体研究实例,分析其优缺点,最后对如何科学准确地评价氟化物荧光粉的水解劣化行为进行展望。

## 2 氟化物荧光粉水解劣化评价方法

### 2.1 荧光强度/荧光量子效率方面的表征

#### 2.1.1 浸水劣化后测试荧光强度变化

测试荧光粉浸水后荧光强度的变化这一方法被很多论文采用,可以直观地表现荧光粉的水解劣化进程,比较其耐水解劣化性的优劣。如图 1(a)、(b)所示,Huang 等<sup>[6]</sup>将 0.15 g  $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  和  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  荧光粉 ( $Mn^{4+}$  掺杂量均为 7.00%) 分别浸入 3 mL 水中,可以看到  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  在浸入水中 5 min 后迅速从淡黄色转变为棕色,而具有核壳结构的  $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  在浸水 300 min 后体色仍保持黄色。图 1(c) 给出了样品浸水不同时间后荧光强度的变化,可以看到由于颗粒表面不含  $Mn^{4+}$  的  $K_2TiF_6$  包覆层的存在, $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  的发光强度保持得更好。2019 年,Jiang 等<sup>[7]</sup>在  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  表面生长了一层基质自包覆层,得到  $K_2SiF_6:Mn^{4+}@K_2SiF_6$  荧光粉,将其与未包覆处理的荧光粉浸入水中观察体色和荧光强度的变化。如图 2(a)、(b)所示, $K_2SiF_6:Mn^{4+}@K_2SiF_6$  在浸水 4 h 后几乎没有颜色变化,而  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  则迅速由黄色变为浅棕色,4 h 后变为深棕色。同时,测量浸水后荧光粉的荧光强度(图

2(c)),未包覆的荧光粉在浸水 4 h 后保持 38% 的初始发射强度,而包覆后的荧光粉保持了 82%。

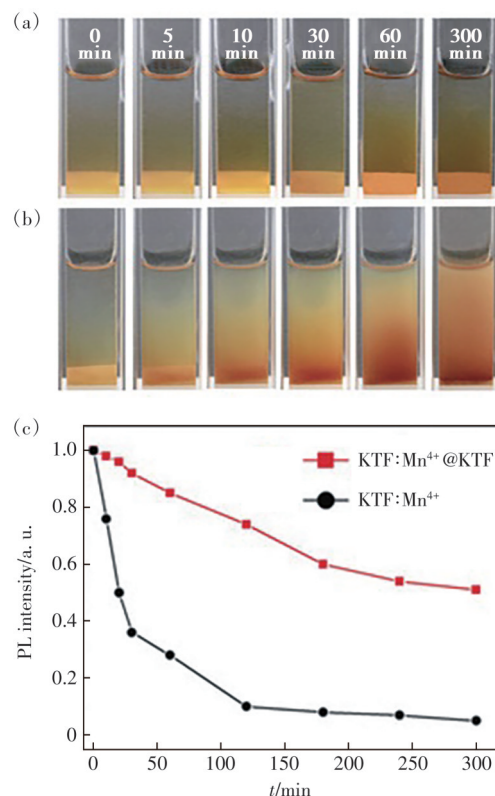


图 1  $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  (KTF: $Mn^{4+}@KTF$ ) (a) 和  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (KTF: $Mn^{4+}$ ) (b) 浸水后不同时间的照片; (c) 两者浸水后发光强度随时间的变化<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Photographs of  $K_2TiF_6:Mn^{4+}@K_2TiF_6$  (KTF: $Mn^{4+}@KTF$ ) (a) and  $K_2TiF_6:Mn^{4+}$  (KTF: $Mn^{4+}$ ) (b) immersed in deionized water (3 mL) for various durations. (c) Photoluminescence intensity of KTF: $Mn^{4+}$  and KTF: $Mn^{4+}@KTF$  as a function of time in water<sup>[6]</sup>

#### 2.1.2 高温高湿处理后测试荧光强度变化

采用高温高湿处理来表征水解劣化性能是将荧光粉置于高温高湿试验箱中,在双 85 (85 °C 高温以及 85% 相对湿度) 条件下进行劣化。2015 年,Nguyen 等<sup>[8]</sup>报道了用烷基磷酸酯包覆氟化物荧光粉,采用双 85 实验来表征其耐水解劣化性能。图 3(a) 为双 85 试验箱,将包覆前后的  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  置于该试验箱老化一个月,期间间隔记录其量子效率的变化(测试装置见图 3(b))。图 3(c)、(d) 分别给出劣化实验中荧光粉的相对内量子效率和相对外量子效率随时间的变化,可见在双 85 条件下,包覆烷基磷酸酯后荧光粉的耐水解劣化性能明显提升。

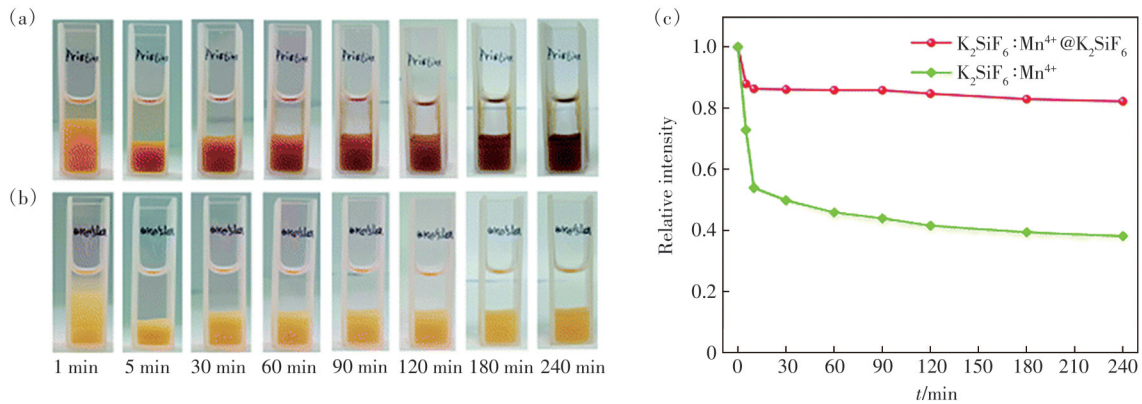


图2  $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ (a)和  $K_2SiF_6:Mn^{2+}@K_2SiF_6$ (b)浸水不同时间的照片及两者浸水后的发光强度变化(c)<sup>[7]</sup>  
 Fig. 2 Photographs of  $K_2SiF_6:Mn^{2+}$ (a) and  $K_2SiF_6:Mn^{2+}@K_2SiF_6$ (b) after immersing in water for different time. (c)Traces of the luminescence intensity of  $K_2SiF_6:Mn^{2+}$  and  $K_2SiF_6:Mn^{2+}@K_2SiF_6$  after immersing in water<sup>[7]</sup>

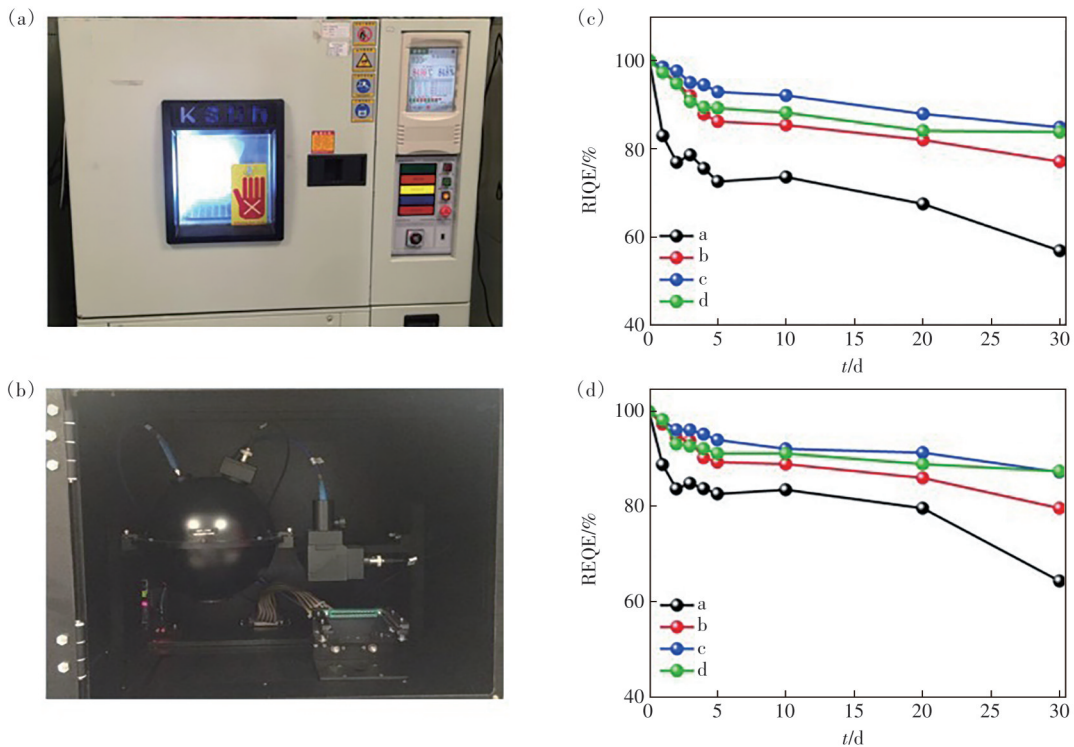


图3 (a)在85 °C和85%相对湿度条件下进行劣化测试的试验箱;(b)用于测量荧光量子效率的积分球和光谱仪;460 nm激发下测量劣化过程中样品的内量子效率(c)和外量子效率(d)变化。(c)、(d)中的样品a~d表示包覆不同有机磷酸酯浓度的样品:0.00 m、0.01 m、0.05 m和0.10 m<sup>[8]</sup>

Fig. 3 (a)The equipment for the aging tests at 85 °C and 85% humidity conditions. (b)The integrating sphere and spectroradiometer used for measuring the quantum efficiency. The variations of the internal(c) and external(d) quantum efficiency (IQE and EQE) values of the samples measured after aging under 460 nm light irradiation. The samples a to d in (c)–(d) indicate those coated with various organophosphate concentrations: 0.00 m, 0.01 m, 0.05 m and 0.10 m<sup>[8]</sup>

### 2.1.3 高温水煮处理后测试荧光强度变化

2019年, Jiang等<sup>[9]</sup>采用水煮方式进行劣化评价。将经  $H_2C_2O_4$  处理过的  $Rb_2SnF_6:Mn^{2+}$  荧光粉与硅胶混合得到的荧光粉片水煮不同时间(0, 30, 60, 120, 180 min), 水煮劣化后, 将样品冷却至室温测试荧光强度。如图4所示, 水煮劣化 180 min

后, 复合样品仍能保持初始发光强度的98%, 这是因为  $H_2C_2O_4$  处理后在荧光粉表面形成了一层无  $Mn^{2+}$  的  $Rb_2SnF_6$  保护层<sup>[9]</sup>。2021年, Wan等<sup>[10]</sup>报道采用表面再结晶策略制备表面不含  $Mn^{2+}$  的  $K_2SiF_6:Mn^{2+}$  荧光粉, 也采用水煮方式进行加速劣化评价且直接将荧光粉粉体置于沸水中进行劣化。水煮



20 min 后, 未处理的  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  的荧光强度降低至初始荧光强度的 25%, 而经过优化处理的样品

因在其表面再结晶形成了表面减 Mn 层而可保持初始荧光强度的 96%。

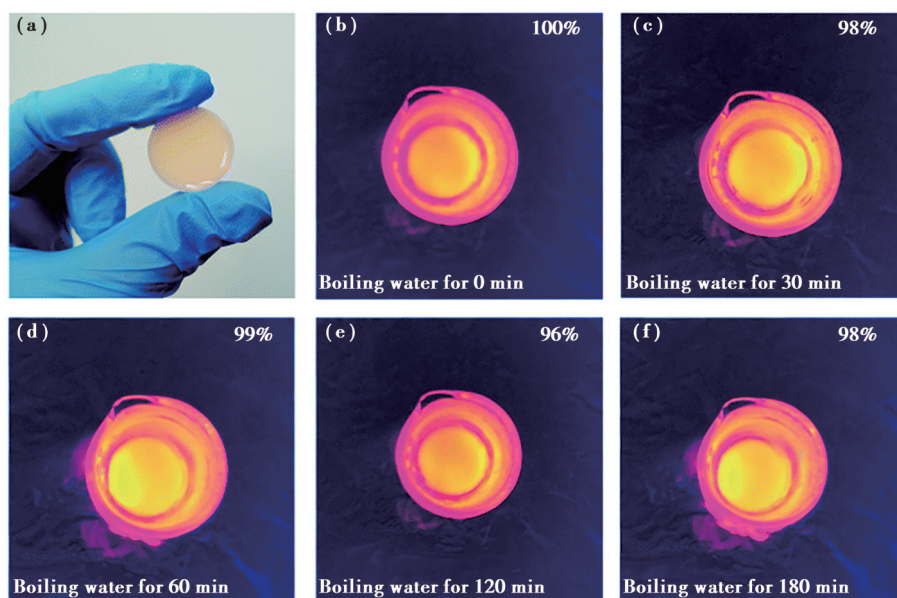


图 4 (a) 日光下  $Rb_2SnF_6:Mn^{4+}$ /硅胶复合材料的照片; (b)~(f) 其水煮劣化 0, 30, 60, 120, 180 min 后在紫外光照射下的照片, 每个图右上方所列百分比表示老化相应时间后发光强度的保持比例<sup>[9]</sup>

Fig. 4 (a) Photographs of the  $Rb_2SnF_6:Mn^{4+}$ /silicone composite under daylight. (b)~(f)  $Rb_2SnF_6:Mn^{4+}$ /silicone composite aging in boiling water for 0, 30, 60, 120, 180 min under UV illumination. The luminescence intensity as a percentage is listed at the top of each figure<sup>[9]</sup>

#### 2.1.4 水热反应老化实验测试荧光量子效率变化

2020 年, Zhou 等<sup>[11]</sup>制备了  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光单晶, 为评价其耐水解劣化性, 参考 Zhu 等<sup>[12]</sup>用水热反应评价  $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$  水解劣化行为的方法, 也用水热反应评价所制备单晶的水解劣化性能。将 0.4 g 样品加入到 5 mL 玻璃瓶中, 然后放进含 5 mL 水的反应釜内在 160 °C 进行水热反应劣化。如图 5 所示, 12 h 水热劣化后,  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (3 d) 晶体 (生长了 3 d) 和  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (1 d) 晶体 (生长了 1 d) 的荧光强度虽有下降, 但仍能保持初始强度的 79.7% 和 63.5%; 与之相反,  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  商业粉体 (KSFM-CP) 和  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  自制粉体 (KSFM-P) 几乎完全劣化而呈深棕色。这表明,  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  荧光晶体相比于其粉体具有更优的耐水解劣化性能, 这得益于大尺寸晶体比粉体的缺陷浓度降低、比表面积减小。

## 2.2 颗粒表面 Mn 价态方面的表征

### 2.2.1 漫反射光谱测试

当荧光粉发生水解劣化时, 其所含  $Mn^{4+}$  离子将发生价态改变, 这种价态改变可用漫反射光谱和 X 射线光电子能谱表征。2021 年, Zhou 等<sup>[13]</sup>报道  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  具有比商业  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  更好的耐湿性。将两者浸水不同时间后测试漫反射光

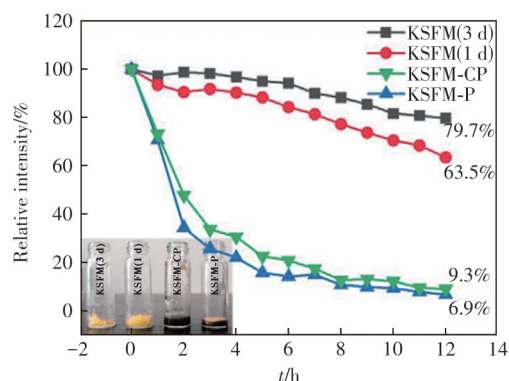


图 5 KSFM-3 d 晶体、KSFM-1 d 晶体、KSFM-CP 荧光粉、KSFM-P 荧光粉在 160 °C 水热釜中老化 12 h 的荧光强度变化, 插图为老化 12 h 后的照片<sup>[11]</sup>

Fig. 5 Photoluminescence intensity of KSFM-3 d ( $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  crystals growth for 3 d), KSFM-1 d ( $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  crystals growth for 1 d), KSFM-CP ( $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  commercial powder) and KSFM-P (self-prepared  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  phosphor) after aging in hydrothermal autoclave with a temperature of 160 °C for cumulative time of 12 h. The insets show the phosphor images after being aged in autoclave for 12 h<sup>[11]</sup>

谱, 如图 6。  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$  的漫反射光谱随浸水时间延长几乎未变; 而  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  浸水前后的漫反射光谱发生了显著变化, 浸水 30 min 后  $Mn^{4+}$  的特

征吸收带(位于紫外光区和蓝光区的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1/^4T_2$ 跃迁吸收带)即消失,只可见对应于其他价态锰离子(如 $Mn^{3+}$ )的一条宽吸收带,表明其所含锰离子

发生了价态改变。因这种改变是荧光粉中 $[MnF_6]^{2-}$ 基团发生了水解反应使 $Mn^{4+}$ 发生不可逆的价态改变所致,因此可反映荧光粉耐水解劣化的能力。

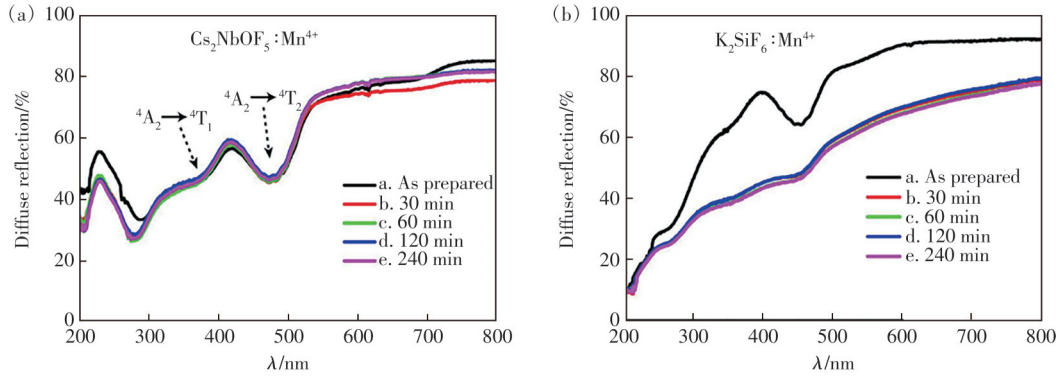


图 6  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ (a)和 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (b)浸水不同时间后的漫反射光谱<sup>[13]</sup>

Fig. 6 Diffuse reflection spectra of  $Cs_2NbOF_5:Mn^{4+}$ (a) and  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (b) phosphors before and after immersion in deionized water for different time<sup>[13]</sup>

2. 2. 2 XPS 测试

X射线光电子能谱(XPS)可提供材料表面几纳米范围内元素的组成、化学状态等信息。2020年, Liu等<sup>[14]</sup>将 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 在草酸溶液中浸泡,在其表面

形成一层无Mn层来提升耐水解劣化性能。采用XPS测试颗粒表面的元素分布,如图7所示,劣化后的荧光粉(D-KSFM)表面因存在含Mn氧化物和羟基氧化物而检测到比原始荧光粉(O-KSFM)更强的

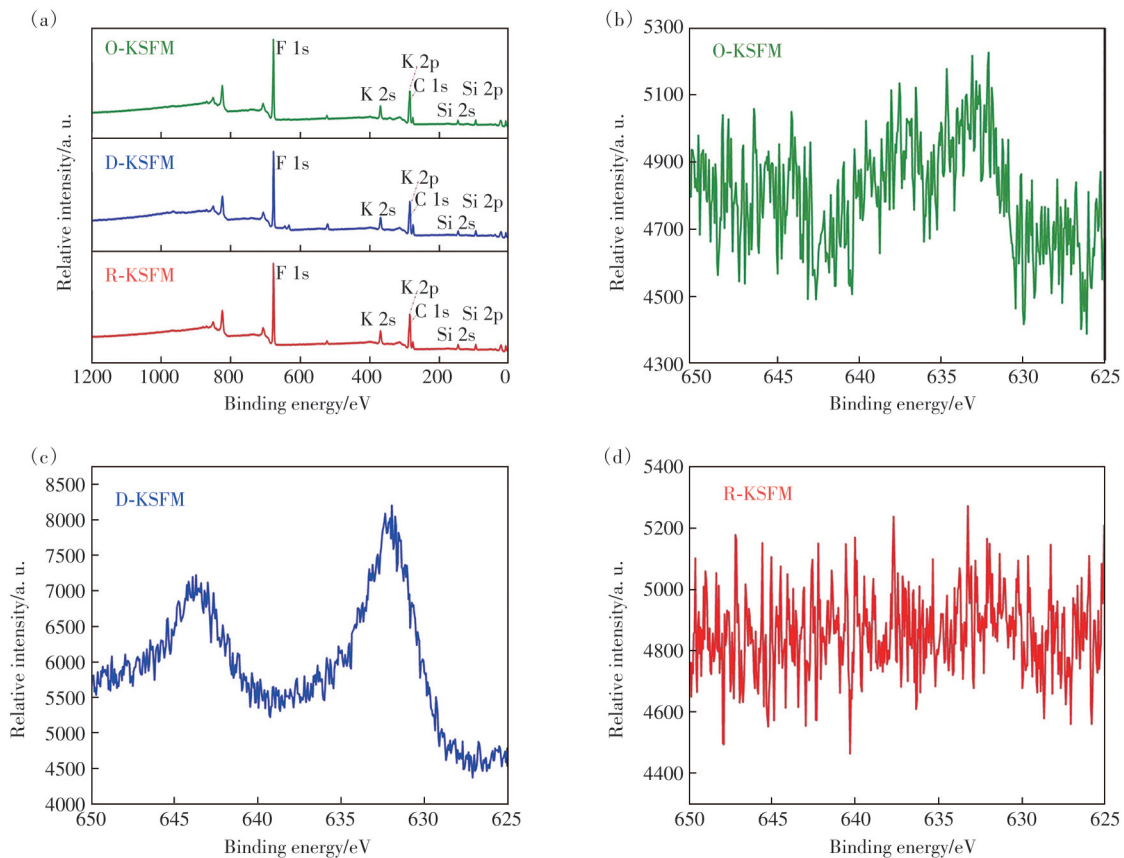


图 7 (a)O-KSFM、D-KSFM 和 R-KSFM 的 XPS 图谱;各图谱在 Mn 2p 处的区域放大图:(b)O-KSFM, (c)D-KSFM, (d)R-KSFM<sup>[14]</sup>  
Fig. 7 X-ray photoelectron spectra(a) and enlarged Mn 2p spectra of O-KSFM(original  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ )(b), D-KSFM(degraded  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ )(c) and R-KSFM(restored  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ )(d)<sup>[14]</sup>

Mn 信号;而草酸浸泡后的样品(R-KSFM)表面几乎未检测到 Mn 的信号,证实了 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>防水层的形成。在诸多采用还原性溶液浸泡荧光粉处理以提高其耐水解性能的报道<sup>[15-16]</sup>中,均采用 XPS 表征来证明少 Mn 表层的形成;因水解时的劣化主要来自于 Mn<sup>4+</sup>离子的还原变价,所以荧光粉颗粒表层 Mn 含量减少或完全去除将预期显著提高其耐水解劣化性能,而 XPS 对颗粒表面 Mn 含量的检测可间接反映该荧光粉耐水解劣化能力。

### 2.3 荧光粉溶解特性方面的表征

#### 2.3.1 水解后溶液的 pH 测试

2019 年, Zhou 等<sup>[17]</sup>测试 K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> (X=Ti/Si/

Ge)、K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>以及 K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>基质浸水后溶液 pH 的变化来评价其耐水解性。如图 8(a),待测荧光粉、K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>及基质浸入水中 30 min 后,将 pH 试纸浸入溶液,可见所有样品的试纸颜色皆变为红色,这是因为上述氟化物在水中溶解导致溶液偏酸性。进一步,发现不同氟化物基质和荧光粉的 pH 变化速率存在差异。如图 8(b)、(c),K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> (X=Ti/Si/Ge)和 K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>浸水后均需 15 min 来达成水解平衡(此时 pH=3~4),时间都长于 K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>达到水解平衡所需时间。pH 变化速率从侧面反映了其水解速率,而具有较低溶解度的基质材料其水解速率也相对较慢,也常常表现出更加优异的耐潮解劣化性能。

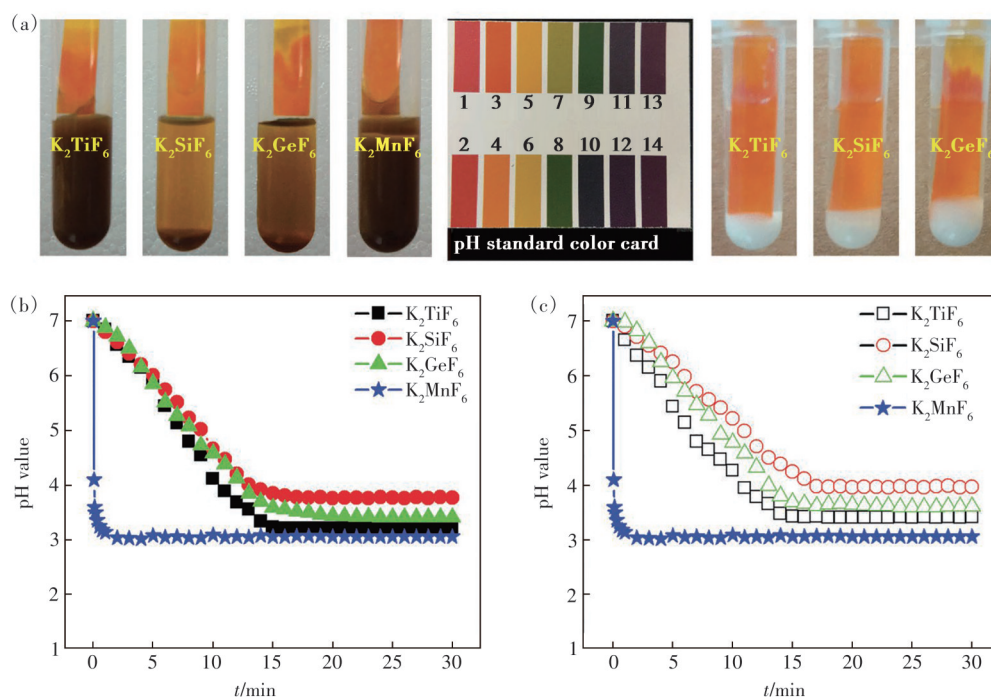


图 8 (a)K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> (X=Ti/Si/Ge)、K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>和 K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>浸水 30 min 后的照片;(b)K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>和 K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>浸水后所得溶液 pH 的变化;(c)K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>和 K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>浸水后所得溶液 pH 的变化<sup>[17]</sup>

Fig. 8 (a)Photographs of K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> (X = Ti, Si, Ge), K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> and K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> after being soaked in water for 30 min. The time dependence of pH values of K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> and K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>(b), and K<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> and K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> related solutions(c)<sup>[17]</sup>

#### 2.3.2 水解后溶液的电导率测试

2017 年, Arunkumar 等<sup>[18]</sup>对比测试了 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>与 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>-OA 荧光粉在浸入水中后所得溶液的离子电导率随时间的变化。如表 1 所示,浸水 14 d 后, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>-OA 对应溶液的离

子电导率值增加了约 1%,增幅几乎可忽略,而未处理的 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>对应溶液的离子电导率大幅增加(增加了约 28%),表明疏水 OA 层包覆可有效钝化 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>从而提高耐潮解劣化性能。

表 1 KSF 与 KSF-OA 样品的离子电导率<sup>[18]</sup>

Tab. 1 Ionic conductivity of KSF and KSF-OA samples<sup>[18]</sup>

样品	浸泡 1 d 后的离子电导率/(mS·m <sup>-1</sup> )	浸泡 14 d 后的离子电导率/(mS·m <sup>-1</sup> )	增幅/%
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> : Mn <sup>4+</sup>	140	180	28.5
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> : Mn <sup>4+</sup> -OA	160	162	1.2

注:去离子水的离子电导率为 0.2 mS/m。



### 3 总结与展望

表2对上述评价氟化物荧光粉水解劣化的方法进行对比总结。浸水劣化测试简单易行,是文献中采用最多的评价方法,双85、水煮和水热处理等是浸水劣化的加速劣化形式。浸水劣化时,不但可以直观记录荧光粉劣化过程中发光强度的变化,还可以表征水溶液物化性质的改变,如pH、离子电导率等。但采用浸水劣化评价时,不同文献中的测试设备和测试参数(如水固比)差异很大。荧光粉在浸水劣化实验中沉在水底,荧光粉

与水接触的上表面先劣化变棕,因此激发光照射荧光粉的位置(如底部或中间位置)以及光谱仪探测器(如光纤探头)相对于荧光粉的位置不同时,将得到不同的测试结果。Zhou等<sup>[17]</sup>推荐如图9所示装置测试荧光粉劣化过程中荧光强度的变化,激发光源用稳压电源供电,可解决长时间测试时激发光源强度的稳定性问题;激发光源相对于比色皿、光纤相对于积分球的位置都予以固定,可解决前述主观误差问题;再采用相同的水固比和室内温度,所得不同荧光粉在浸水劣化时荧光强度随时间的变化的可比性将大大提高。

表2 Mn<sup>4+</sup>激活氟化物荧光粉水解劣化的评价方法

Tab. 2 Methods for evaluating the hydrolytic degradation of Mn<sup>4+</sup>-activated fluoride phosphors

分类	方法	具体参数	优点	缺点
劣化前后荧光强度/荧光量子效率方面的表征	(1)浸水处理	水固比不定	直观,操作简单	无标准可参考;与水接触面首先劣化;测试结果受人为因素影响大
	(2)高温高湿处理	85 °C/85% RH	直观,操作相对简单	荧光粉表层首先劣化;需要恒温恒湿试验箱
	(3)高温水煮处理	100 °C水煮	可加速劣化过程;不同荧光粉颗粒间劣化相对均匀	对于普通氟化物荧光粉来说,劣化过快
	(4)水热处理	100~200 °C水热	可加速劣化过程	
颗粒表面 Mn 价态方面的表征	(1)漫反射光谱	200~800 nm 范围	可反映劣化后产物全貌;对颗粒表面锰离子价态变化敏感	作为辅助评价方法;劣化过程的定性评价
	(2)XPS测试	Mn 2p 信号在 625~650 eV 范围	可反映 Mn 离子 2p 轨道结合能变化;对颗粒表面锰离子含量变化敏感	反映耐水解劣化能力的间接表征;只能评估颗粒表面 4~6 nm 深度信息,且有 0.1% 的检测限
荧光粉溶解特性方面的表征	(1)测试水解后溶液的 pH	测试溶液 pH	操作简单	作为辅助评价方法
	(2)测试水解后溶液的电导率	测试溶液电导率	操作相对简单	

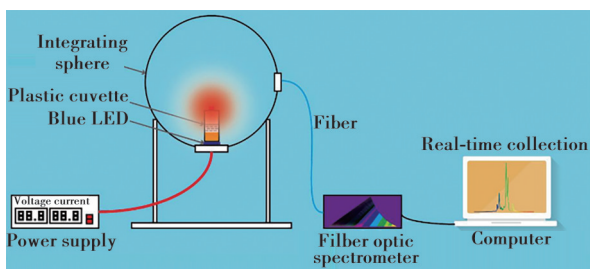


图9 建议将积分球和光纤光谱仪组合来记录 Mn<sup>4+</sup>掺杂氟化物荧光粉劣化时发光强度变化<sup>[17]</sup>

Fig. 9 Schematic of an apparatus including an integrating sphere and a fiber optic spectrometer that is recommended for use to record the photoluminescence intensity when evaluating the deterioration on of Mn<sup>4+</sup>-doped fluoride phosphors<sup>[17]</sup>

有研稀土新材料股份有限公司等单位起草的、自2022年5月1日起实施的GB/T 40563—

2021《氟化物红色荧光粉》对氟化物荧光粉的高温高湿测试做出如下规定,即85 °C、相对湿度85%和60 °C、相对湿度90%两种测试,分别要求亮度变化率小于8%和5%。尽管该标准并非国际标准,但将一定量荧光粉在表面皿中铺开、在高温高湿烘箱中劣化后测试亮度的评价方法,可直观对比样品整体的劣化程度;与浸水测试相比,主观误差更小,同时考虑了湿度和温度的影响,相关研究可采用该评价方法。

### 4 结 论

目前常用浸水处理、高温高湿处理、水煮处理、水热处理、漫反射光谱与XPS测试、水解后溶液pH与电导率测试等八种方法,直接或间接地评价氟化物荧光粉水解劣化行为。各方法评价

过程中所需设备和操作的难易程度差异很大。多种方法的人为操作影响所致主观误差相对较大。也需进一步推广国标中所述评价方法的使用。

本文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.20240214>

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] MURPHY J E, GARCIA-SANTAMARIA F, SETLUR A A, *et al.* 62. 4: PFS,  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ : the red-line emitting LED phosphor behind GE's TriGain technology™ platform [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2015, 46(1): 927-930.
- [ 2 ] 姬海鹏.  $\text{Mn}^{4+}$  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  $\text{Mn}^{4+}$  ion [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1175-1187. (in Chinese)
- [ 3 ] 王兆武, 屈巧, 姬海鹏, 等.  $\text{Mn}^{4+}$  激活荧光粉可用锰源与制备方法 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 662-675.  
WANG Z W, QU Q, JI H P, *et al.* Available manganese-containing chemicals and synthesis methods for  $\text{Mn}^{4+}$ -activated phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 662-675. (in Chinese)
- [ 4 ] 杨晨, 叶梦琳, 周文理.  $\text{Mn}^{4+}$  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 [J]. *发光学报*, 2024, 45(2): 299-307.  
YANG C, YE M L, ZHOU W L. Surface passivation of  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride red light-emitting particles for white light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(2): 299-307. (in Chinese)
- [ 5 ] QU Q, WANG Z W, JI H P. Towards improved waterproofness of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluoride phosphors [J]. *Mater. Adv.*, 2022, 3(7): 3089-3100.
- [ 6 ] HUANG D C, ZHU H M, DENG Z H, *et al.* Moisture-resistant  $\text{Mn}^{4+}$ -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.
- [ 7 ] JIANG C Y, LI L H, BRIK M G, *et al.* Epitaxial growth *via* anti-solvent-induced deposition towards a highly efficient and stable  $\text{Mn}^{4+}$  doped fluoride red phosphor for application in warm WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(20): 6077-6084.
- [ 8 ] NGUYEN H D, LIN C C, LIU R S. Waterproof alkyl phosphate coated fluoride phosphors for optoelectronic materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(37): 10862-10866.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] WAN P P, LIANG Z J, LUO P L, *et al.* Reconstruction of  $\text{Mn}^{4+}$ -free shell achieving highly stable red-emitting fluoride phosphors for light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 131350.
- [ 11 ] ZHOU Y Y, YU C K, SONG E H, *et al.* Three birds with one stone:  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  single crystal phosphors for high-power and laser-driven lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(23): 200976.
- [ 12 ] ZHU J, WANG L, ZHOU T L, *et al.* Moisture-induced degradation and its mechanism of  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ , a red-color-converter for solid state lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(13): 3181-3188.
- [ 13 ] ZHOU J B, CHEN Y Y, JIANG C Y, *et al.* High moisture resistance of an efficient  $\text{Mn}^{4+}$ -activated red phosphor  $\text{Cs}_2\text{NbOF}_5:\text{Mn}^{4+}$  for WLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 405: 126678.
- [ 14 ] LIU L L, WU D, HE S A, *et al.* A reverse strategy to restore the moisture-deteriorated luminescence properties and improve the humidity resistance of  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride phosphors [J]. *Chem. -Asian J.*, 2020, 15(20): 3326-3337.
- [ 15 ] 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.
- [ 16 ] LEI J, WANG L, WANG T M, *et al.* Rapidly constructed water-resistant composite shell of fluoride red phosphors



- $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  by *in-situ* passivation [J]. *J. Lumin.*, 2024, 268: 120409.
- [ 17 ] ZHOU Y Y, SONG E H, DENG T T, *et al.* Surface passivation toward highly stable  $\text{Mn}^{4+}$ -activated red-emitting fluoride phosphors and enhanced photostability for white LEDs [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, 6 (9) : 1802006.
- [ 18 ] 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.



张文睿(1999-),男,江苏南京人,硕士研究生,2022年于南京工业大学获得学士学位,主要从事  $\text{Mn}^{4+}$  激活荧光材料的研究。

E-mail: WenruiZAG@163.com



姬海鹏(1989-),男,河南南阳人,博士,副教授,硕士生导师,2017年于中国地质大学(北京)获得博士学位,主要从事  $\text{Mn}^{4+}$  激活荧光材料的研究。

E-mail: jihp@zzu.edu.cn