



Nghiên cứu tổng hợp chất phát quang kẽm silicat kích hoạt bởi mangan theo phương pháp sol - gel  
 Synthesis of manganese activated zinc silicate phosphor by the sol - gel method

Bùi Thị Vân Anh<sup>1,\*</sup>, Huỳnh Thu Sương<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

*\*Email: anh.buithivan@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 07/3/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

*Keywords:*

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, sol - gel method, zinc silicate, phosphor, luminescence

ABSTRACT

The green emitting phosphor based on manganese activated zinc silicate was successfully synthesized by the sol - gel method. This paper reports the synthesis and investigation of how the annealing temperature and concentration affect the photoluminescence properties of the Mn<sup>2+</sup> ions in Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystals. The paper also discusses the effect of alkaline ions on the luminous intensity of obtained Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phosphor. The luminescence intensity is strongly dependent on the manganese doping concentrations; the optimal doping concentration is 1 mol% and the product when calcining the obtained gel at 1100 °C for 60 minutes has highest luminescence intensity. Alkali metal ions added to the composition of raw materials show the effect of enhancing the luminescence intensity of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn. Samples after the addition of potassium have the highest luminescence intensity; the luminescence intensity has increased by 30% compared to that of the original sample. The synthesized phosphor consists of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> with rhombohedral structure and emits a green light at the 525 nm wavelength when excited by the 325 nm UV radiation.

**Giới thiệu chung**

Các chất phát quang vô cơ là một trong những chất ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật và đời sống. Trong các chất phát quang vô cơ đó, kẽm silicat kích hoạt bởi mangan (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn) đóng một vai trò quan trọng [1]. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn được sử dụng trong việc chế tạo các ống tia catot, đèn huỳnh quang, chế tạo màn hình plasma tấm (PDP), màn hình phẳng (FPD), màn hình tinh thể lỏng (LCD), màn hình điốt phát quang (LED), màn hình hiển thị plasma (PDP)... [2, 3]. Ngoài ra, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn còn được sử dụng để làm sơn phát quang, mực phát

quang, trong việc tạo mã vạch, trong việc đánh dấu sản phẩm cũng như đặt biểu tượng sản phẩm. Ưu điểm của chất phát quang kẽm silicat kích hoạt bởi mangan là độ bền cơ, bền hóa cao, cường độ phát quang mạnh và được sử dụng cho nhiều hệ vật liệu khác nhau như gốm sứ, thủy tinh, chất dẻo, giấy... [4-6].

Hiện nay ở Việt Nam và trên thế giới đã có rất nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan với mục đích nâng cao chất lượng sản phẩm và hoàn thiện quy trình công nghệ. Để tổng hợp Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn có nhiều phương pháp như: đồng kết tủa, thủy nhiệt, phản ứng pha rắn, sol - gel... [7, 8]. Phương

pháp đồng kết tủa thường có nhược điểm là thành phần tỷ lệ lượng của các kết tủa có thể không chính xác do một vài ion vẫn còn sót lại trong dung dịch. Phương pháp thủy nhiệt cần thực hiện ở nhiệt độ, áp suất khá cao. Với phương pháp phản ứng pha rắn, các phản ứng xảy ra với tốc độ rất chậm, thậm chí ngay cả khi nghiền chất phản ứng thật mịn rồi nung ở nhiệt độ cao, phương pháp này yêu cầu năng lượng điện và nhiệt lớn, sản phẩm thu được có kết khối, phân bố hạt không đồng đều, kích thước hạt cỡ vài micron. Phương pháp sol - gel được quan tâm hơn cả vì phương pháp này tạo sản phẩm dạng bột mịn, có hiệu suất phát quang cao và ổn định [9, 10].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung, hàm lượng của chất kích hoạt và hàm lượng của các kim loại kiềm đến cấu trúc pha và tính chất phát quang của  $Zn_2SiO_4:Mn$ .

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất thí nghiệm bao gồm:  $Zn(CH_3COO)_2$  tinh khiết của Trung Quốc,  $MnSO_4$  tinh khiết của Merk (Đức), TEOS  $[(C_2H_5O)_4Si]$  tinh khiết của Trung Quốc, HCl tinh khiết của Trung Quốc và etanol  $C_2H_5OH$  tinh khiết của Trung Quốc.

Các chất được lấy theo tỷ lệ mol của chất cần tổng hợp  $Zn_2SiO_4$  với % số mol  $Mn^{2+}$  theo tổng số mol của  $Zn^{2+}$  và  $Mn^{2+}$  là x%. Tỷ lệ mol giữa các cấu tử do vậy được biểu diễn như sau:  $Zn(CH_3COO)_2 : MnSO_4 : TEOS = (2-x) : x : 1$ . Hỗn hợp dung dịch gồm:  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $MnSO_4$  và TEOS được khuấy đến trong suốt, thêm tiếp dung dịch HCl để điều chỉnh pH = 3. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ thu được một khối như gel, sấy khô gel ở 80°C trong 12 giờ. Gel sau sấy được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 900 đến 1200°C với tốc độ nâng nhiệt 10°C/1 phút, thời gian lưu nhiệt là 60 phút, sau nung để nguội tự nhiên trong lò. Với việc nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại kiềm, ta tiến hành thêm vào hỗn hợp ban đầu một lượng nhỏ các muối kim loại kiềm  $M^+$  ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ). Các thí nghiệm được tiến hành với việc thay đổi hàm lượng  $Zn^{2+}$  và bổ sung thêm các muối kim loại kiềm với tỷ lệ thay đổi.

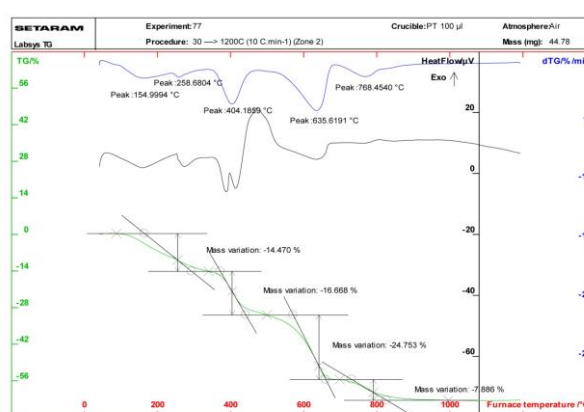
Phổ phát quang của các mẫu được đo ở bước sóng ánh sáng kích thích 325nm trên hệ đo quang phổ tại phòng thí nghiệm trọng điểm Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 - Advance của hãng Bruker tại Đại học Khoa học Tự Nhiên. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của chất phát quang được chụp

bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Hà Nội.

## Kết quả và thảo luận

### Nghiên cứu ảnh hưởng sự biến đổi gel theo nhiệt độ

Chuẩn bị mẫu gel theo quy trình tổng hợp chỉ ra ở mục 2 với tỷ lệ mol  $Zn(CH_3COO)_2 : MnSO_4 : TEOS = 1,98 : 0,02 : 1$  (tương ứng với tỷ lệ mol mangan bằng 1% so với số mol của kẽm và mangan). Khuấy hỗn hợp thu được ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ thu được một khối như gel, sấy khô gel ở 80°C trong 12 giờ. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel được chỉ ra ở hình 1.

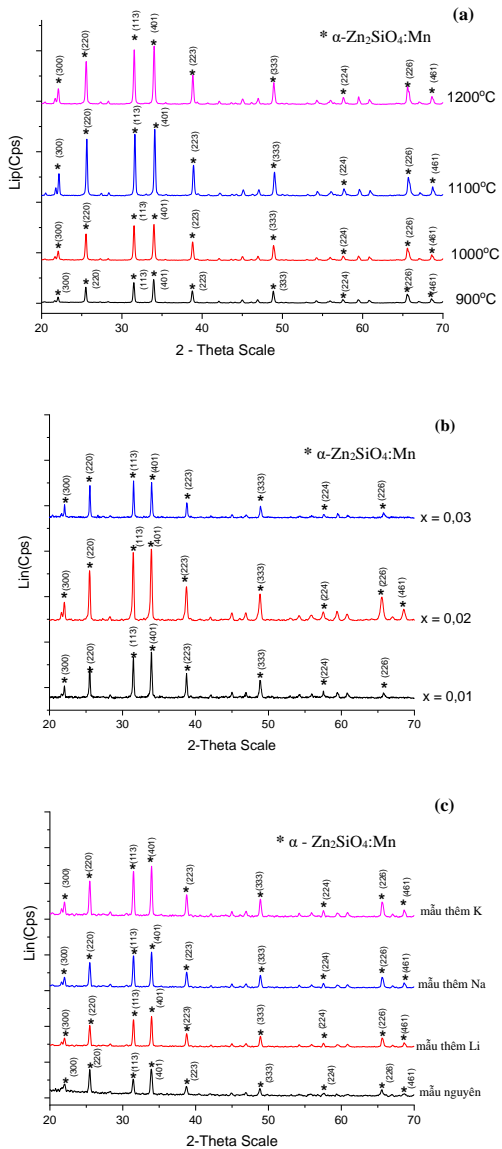


Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt mẫu gel

Theo hình 1, ở đường DTG (đường trên cùng) và đường DTA (đường giữa), có 5 hiệu ứng giảm khối lượng thu nhiệt ở các nhiệt độ 154, 258, 404, 635 và 768°C. Các hiệu ứng thu nhiệt ở 154 và 258°C với độ giảm khối lượng là 14,4% có lẽ ứng với quá trình mất nước hay rượu vẫn còn bị giữ lại trong gel. Các hiệu ứng tiếp theo có lẽ ứng với sự mất lần lượt nước cấu trúc còn lại ở mẫu. Từ 900 - 1200°C, khối lượng của mẫu không thay đổi. Độ giảm khối lượng tổng cộng 63% là khá lớn, nói lên rằng gel tạo thành chứa một lượng lớn nước và rượu. Theo giản đồ phân tích nhiệt, có thể dự đoán phản ứng tạo kẽm silicat xảy ra ở nhiệt độ cao hơn 800°C.

### Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Mẫu gel được tạo ra tương tự như ở mục 1 được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 900 đến 1200°C với tốc độ nâng nhiệt 10°C/1 phút, thời gian lưu nhiệt là 60 phút, sau nung để nguội tự nhiên trong lò. Giản đồ XRD và phổ phát quang PL của các mẫu sau nung được chỉ ra ở các hình 2a và hình 3a.

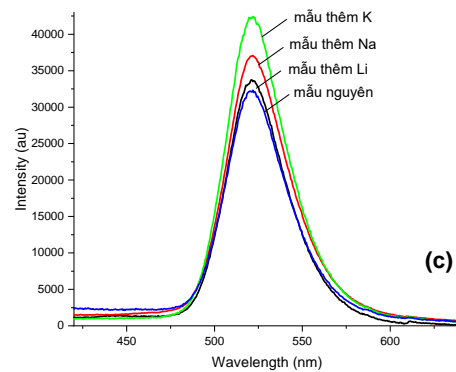
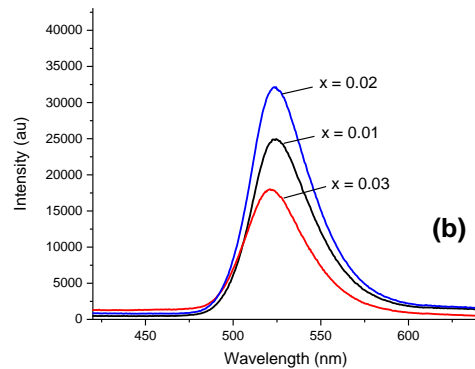
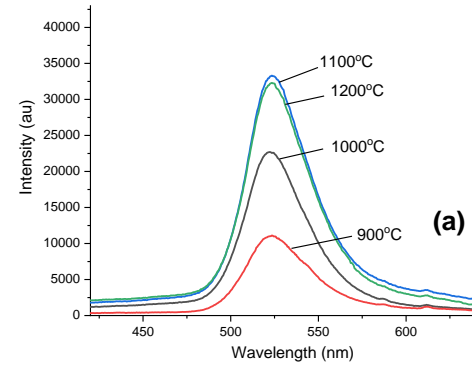


Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu  
 (a) thay đổi nhiệt độ nung  
 (b) thay đổi hàm lượng mangan  
 (c) thêm kim loại kiềm

Theo kết quả chụp XRD hình 2a, các mẫu sau nung ở các nhiệt độ 900 - 1200°C chỉ chứa một pha duy nhất kẽm silicat  $Zn_2SiO_4$  có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral). Các pic đặc trưng của sản phẩm nung ở nhiệt độ 1100°C và 1200°C có cường độ tương tự nhau và cao hơn hai mẫu nung ở nhiệt độ 900°C, 1000°C. Mẫu nung ở nhiệt độ 900°C có cường độ pic thấp hơn hẳn. Từ đây có thể dự đoán được sản phẩm nung ở nhiệt độ 900°C có cường độ phát quang thấp nhất và các mẫu nung ở nhiệt độ 1100°C, 1200°C có cường độ phát quang cao hơn.

Theo hình 3a, các mẫu phát ra ánh sáng màu lục có bước sóng cực đại 525 nm khi bị kích thích bởi ánh

sáng UV 325nm. Các mẫu nung ở 1100°C, 1200°C có giản đồ XRD tương tự và cho cường độ phát quang cao cũng tương tự nhau. Các mẫu sản phẩm ứng với nhiệt độ nung 900°C, 1000°C có cường độ phát quang yếu hơn. Điều này khá phù hợp với kết quả XRD chỉ ra ở hình 2a. Do đó, chọn 1100°C là nhiệt độ nung thích hợp để tổng hợp  $Zn_2SiO_4 : Mn$ .



Hình 3: Phổ phát quang PL của các mẫu khi kích thích bởi tia UV bước sóng 325nm

- (a) thay đổi nhiệt độ nung
- (b) thay đổi hàm lượng mangan
- (c) thêm kim loại kiềm

### Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng mangan

Hàm lượng mangan thay thế kẽm trong tinh thể  $Zn_2SiO_4$  là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng đến cường độ phát quang của sản phẩm. Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng mangan, tiến hành tổng hợp các mẫu với tỷ lệ số mol các thành phần là  $Zn : Si : Mn = (2-x) : 1 : x$  (ứng với chất cần tổng hợp là  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ ), giá trị  $x$  thay đổi từ 0 ÷ 0,03. Giảm đồ XRD, phổ phát quang PL của các mẫu thay đổi hàm lượng mangan sau nung được chỉ ra ở hình 2b và hình 3b.

Dựa vào giảm đồ XRD hình 2b, dạng tinh thể thu được duy nhất ở đây là dạng kẽm silicat  $Zn_2SiO_4$  có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral). So sánh 2 mẫu ứng với  $x = 0,01$  và  $x = 0,02$  trong hình 4, ta thấy mẫu  $x = 0,02$  có các pic nhiễu xạ với cường độ cao hơn và sắc nét hơn (độ rộng của pic nhỏ hơn). Với giảm đồ XRD của mẫu  $x = 0,03$ , ta thấy các pic nhiễu xạ có cường độ thấp hơn nhiều so với mẫu  $x = 0,01$  và  $x = 0,02$ . Nguyên nhân là do ứng với mỗi cấu trúc, số vị trí lỗ hổng và số khuyết tật lỗ trống là cố định nên khi hàm lượng mangan lớn, lượng mangan dư sẽ tồn tại ở dưới dạng tạp chất. Khi tăng tiếp hàm lượng mangan ứng với  $x > 0,02$ , sản phẩm thu được có màu vàng nâu, có thể do mangan đã bị oxi hóa lên mức oxi hóa cao hơn. Điều này có thể được giải thích khi tăng hàm lượng mangan quá giá trị tới hạn ( $x > 0,02$ ),  $Mn^{2+}$  không đi vào mạng lưới của tinh thể nền  $Zn_2SiO_4$ , không ở vị trí thay thế  $Zn^{2+}$  nên dễ dàng bị oxi hoá lên mức oxi hoá cao hơn, tồn tại dạng tạp chất làm cho sản phẩm có màu vàng nâu. Từ đây có thể dự đoán, mẫu sản phẩm ứng với hàm lượng mangan cao ( $x = 0,03$ ) cường độ phát quang yếu hơn các mẫu còn lại.

Dựa vào phổ phát quang ở hình 3b, các mẫu phát ra ánh sáng màu lục có bước sóng cực đại 525 nm khi bị kích thích bởi ánh sáng UV 325nm. Cường độ phát quang tăng dần và đạt lớn nhất ở mẫu sản phẩm với  $x = 0,02$  sau đó giảm dần. Mẫu sản phẩm ứng với  $x = 0,03$  cho cường độ phát quang rất yếu. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả chụp XRD ở trên. Do đó, hàm lượng chất kích hoạt mangan ứng với  $x = 0,02$  (tỷ lệ mol mangan bằng 1% so với số mol của kẽm và mangan) là tốt nhất cho quá trình tổng hợp  $Zn_2SiO_4:Mn$ .

### Nghiên cứu ảnh hưởng của các ion kim loại kiềm

Với việc nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại kiềm, thêm vào hỗn hợp ban đầu một lượng nhỏ các muối kim loại kiềm  $M^+$  ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ). Các thí nghiệm được tiến hành với việc thay đổi hàm lượng  $Zn^{2+}$  và bổ sung

thêm các muối kim loại kiềm với tỷ lệ thay đổi. Các chất ban đầu được lấy theo tỷ lệ mol các cấu tử như sau:  $Zn : Mn : M : Si = (1,98-0,5y) : 0,02 : y : 1$  với  $M$  là  $Li$ ,  $Na$  hoặc  $K$  và có  $y$  thay đổi từ 0 đến 0,05. Các mẫu tổng hợp ở điều kiện tương tự như các mẫu không thêm kim loại kiềm chỉ ra ở mục 2. Gel sau sấy được nung ở  $1100^\circ C$  trong 60 phút, sau nung để nguội tự nhiên trong lò. Để đánh giá sản phẩm phát quang của các mẫu này, tiến hành chụp giảm đồ XRD, phổ phát quang PL. Kết quả thu được cho thấy, khi thêm vào mẫu nguyên liệu một lượng nhỏ các muối kim loại kiềm, cường độ phát quang tăng dần theo sự tăng hàm lượng ion kim loại kiềm  $M^+$ , đạt cực đại khi  $y = 0,03$ , sau đó giảm. Điều này là do khi  $y > 0,03$  lượng kim loại kiềm  $M$  dư ra đã không đi vào mạng lưới tinh thể mà tồn tại dưới dạng tạp chất làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

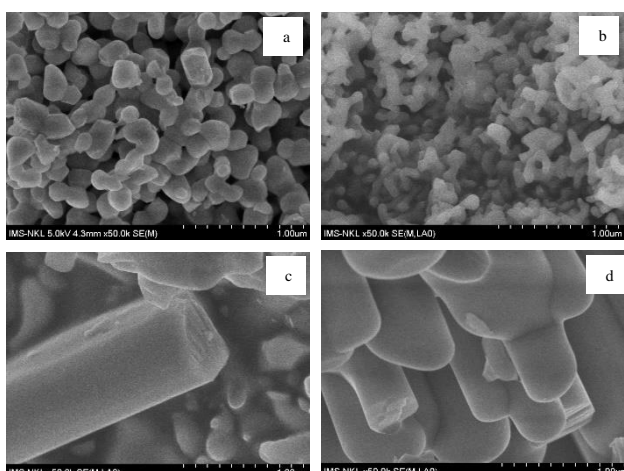
Để chỉ ra ảnh hưởng của các kim loại kiềm  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$  có tác dụng làm tăng cường độ phát quang của sản phẩm, tiến hành so sánh giảm đồ XRD, phổ phát quang PL và ảnh hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu tốt nhất khi thêm  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$  (ứng với  $y = 0,03$  ở trên) và mẫu không thêm kim loại kiềm. Kết quả được chỉ ra ở hình 2c, hình 3c và hình 4.

Theo kết quả chụp XRD ở hình 2c, với các mẫu nghiên cứu thêm kim loại kiềm, sản phẩm tạo thành chủ yếu là kẽm silicat  $Zn_2SiO_4$  có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral) và có lẫn  $SiO_2$  dạng quartz ( $2\theta = 26,7^\circ$ ). Cường độ các pic đặc trưng của  $Zn_2SiO_4$  thêm kim loại kiềm cao hơn so với sản phẩm không thêm. So sánh giảm đồ XRD của sản phẩm thêm kim loại kiềm, mẫu sản phẩm thêm kim loại kiềm  $K$  có cường độ pic cao nhất, tiếp theo đó là  $Na$  và kém hơn cả là  $Li$ .

Từ hình 3c phổ phát quang PL, các mẫu phát ra ánh sáng màu lục có bước sóng cực đại 525 nm khi bị kích thích bởi ánh sáng UV 325nm. Cường độ phát quang của các mẫu có thêm kim loại kiềm cao hơn so với mẫu ban đầu không có thêm kim loại kiềm. So sánh 3 sản phẩm thêm kim loại kiềm, mẫu khi thêm  $K$  cho cường độ phát quang cao nhất, cường độ phát quang tăng thêm 30% so với mẫu không thêm kim loại kiềm.

Theo kết quả ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở hình 4a, sản phẩm không thêm kim loại kiềm có dạng hình cầu và đường kính khoảng 100nm. Khi thêm kim loại kiềm, hình dáng hạt có xu hướng chuyển về dạng que. Kết quả chụp hiển vi SEM của mẫu thêm  $Li$  hình 4b cho thấy sản phẩm bị kết khối nhiều, hình dáng và cỡ hạt không xác định. Kết quả chụp hiển vi SEM hình 4c của mẫu thêm  $Na$  cho thấy sản phẩm thu được có dạng

hình que độ rộng khoảng 0,7  $\mu\text{m}$ . Kết quả chụp hiển vi SEM của mẫu thêm K hình 4d cho thấy sản phẩm thu được có hình que độ rộng khoảng 0,3 đến 0,4  $\mu\text{m}$ .



Hình 4: Ảnh hiển vi điện tử quét SEM

- (a) Mẫu không thêm kim loại kiềm
- (b) Mẫu thêm Li
- (c) Mẫu thêm Na
- (d) Mẫu thêm K

## Kết luận

Dựa trên kết quả nghiên cứu có thể rút ra một số kết luận như sau : Chất phát quang  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$  đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol - gel. Hàm lượng chất kích hoạt mangan thích hợp cho quá trình tổng hợp  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$  là 1% so với tổng số mol của kẽm và mangan. Gel tạo thành nung ở điều kiện  $1100^\circ\text{C}$  trong 60 phút cho cường độ phát quang cao nhất. Các ion kim loại kiềm thêm vào trong thành phần nguyên liệu có tác dụng làm tăng cường độ phát quang của sản phẩm. Mẫu sản phẩm khi thêm kali với hàm lượng 1,5% mol cho cường độ phát quang cao nhất, tăng 30% so với mẫu đối chứng. Sản phẩm tạo thành chủ yếu là kẽm silicat  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  cấu trúc mặt thoi (rhombohedral) phát ra ánh sáng màu lục ở bước sóng  $\lambda_{\text{max}} = 525\text{nm}$  khi bị kích thích bởi tia UV có bước sóng  $\lambda_{\text{max}} = 325\text{nm}$ .

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2020-PC-219.

## Tài liệu tham khảo

1. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr., Progress in Crystal Growth and Characterization of Material 55 (2009) 98-124. <https://10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001>
2. S. Lee, B. Joen, T. Kang, W. Lee, A. M. Malik, S. Park, J. Lim, B. Park, Y. Joeng, J. Kim., Journal of Luminescence 196 (2018) 290-293. <https://10.1016/J.JLUMIN.2017.12.034>
3. K. Omri, J. El Ghoul, A. Alyamani, C. Barthou, L. El Mir., Physica E 53 (2013) 48-54. <https://10.1016/j.physe.2013.04.020>
4. J. El Ghoul, K. Omri, A. Alyamani, C. Barthou, L. El Mir., Journal of Luminescence 138 (2013) 218-222. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.009>
5. P. Dai, Z. Xu, X. Yu, Y. Wang, L. Zhang, G. Li, Z. Sun, X. Liu, M. Wu., Materials Research Bulletin, 2014, 61, 76 – 82. <https://dx.doi.org/10.1016/j.materesbull.2014.10.002>
6. M.T. Tsai, Y.F. Lu, Y.K. Wang., Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505, 818-823. <https://10.1016/J.JALLCOM.2010.06.147>
7. P.S. Mbule, O.M. Ntwaeaborwa, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini., Journal of Luminescence 179 (2016) 74-82. <https://10.1016/j.jlumin.2017.08.020>
8. L.T.T.Vien, Nguyen Tu, T.T.Phuong, N.T.Tuan, N.V.Quang, H.Van Bui, Anh-Tuan Duong, D.Q.Trung, P.T.Huy., Journal of Luminescence 215 (2019) 116612. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116612>
9. Bùi Thị Vân Anh, Lê Xuân Thành., Journal of Chemistry, 2008, 46(2A), 291-294.
10. B.C. Babu, B.V. Rao, M. Ravi, S. Babu., Journal of Molecular Structure 1127 (2017) 6-14. <https://10.1016/j.molstruc.2016.07.074>