

Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến độ phát quang của $Zn_2SiO_4:Mn$ tổng hợp theo phương pháp sol-gel sử dụng axit clohidric

The Influence of the Compositions of Reactants on the Luminescence Intensity of $Zn_2SiO_4:Mn$ Synthesized by Sol-Gel Method Using Hydrochloric Acid

Bùi Thị Vân Anh*, Ngô Việt Anh

Viện Kỹ thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

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

Tóm tắt

Chất phát quang kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan phát ra ánh sáng màu xanh lục được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học sol-gel sử dụng axit clohidric. Tỷ lệ mol thích hợp của các thành phần ban đầu $Zn(CH_3COO)_2:MnSO_4:TEOS = 1.98:0.02:1$ tương ứng với công thức của sản phẩm $Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO_4$. Giá trị pH thích hợp cho quá trình tạo gel là 3, tỷ lệ pha nước: pha ethanol = 1:1 và sản phẩm khi nung gel thu được ở 1000 °C trong 60 phút có cường độ phát quang cao nhất. Chất phát quang được tổng hợp bao gồm Zn_2SiO_4 với cấu trúc hình thoi và phát ra ánh sáng màu xanh lục ở bước sóng 525 nm khi bị kích thích bởi bức xạ UV 325 nm. Mẫu được tổng hợp có dạng hình cầu với kích thước hạt là 100 nm.

Từ khóa: Zn_2SiO_4 , phương pháp sol-gel, chất phát quang kẽm silicat, phát quang.

Abstract

The green emitting phosphor based on manganese activated zinc silicate was successfully synthesized by the sol-gel method using hydrochloric acid. The suitable molar ratio of the initial components is $Zn(CH_3COO)_2:MnSO_4:TEOS = 1.98:0.02:1$ corresponding to the product formula $Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO_4$. The suitable pH value for the gelation is 3, ratio of water phase: ethanol phase = 1:1 and the product when calcining the obtained gel at 1000 °C for 60 minutes has highest luminescence intensity. The synthesized phosphor consists of Zn_2SiO_4 with rhombohedral structure and emits a green light at the 525 nm wavelength when excited by the 325 nm UV radiation. The produced sample has spherical form with the particles size being 100 nm.

Keywords: Zn_2SiO_4 , sol-gel method, zinc silicate phosphor, luminescence.

1. Mở đầu

Các chất phát quang vô cơ ngày nay đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực vật liệu công nghệ cao. Bắt đầu từ giữa thế kỉ 19 đến đầu thế kỉ 20, các nhà khoa học đã nghiên cứu và tiến hành tổng hợp chất phát quang vô cơ có độ phát quang rất tốt và ổn định như: $ZnS:Mn$, $ZnS:Cu$, $ZnS:Ag$, $CaS:SrBi$, $Zn_2SiO_4:Mn$, $Y_2SiO_5:Ce$, $SrAl_2O_4:Eu$, $CaAl_2O_4:Cu$, $BaSi_2O_5:Pb$, $Y_2O_3:Eu$, $ZnO:Zn$, $Ga_2O_3:Dy$,...[1]. Trong đó, chất phát quang kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan ($Zn_2SiO_4:Mn$) là một trong những vật liệu có tính ứng dụng cao do độ bền cơ, bền hóa cao, cường độ phát quang mạnh. $Zn_2SiO_4:Mn$ được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như: trong màn hình plasma tấm (PDP), chế tạo ống tia âm cực và dùng trong thiết bị màn hình phẳng (FPD), màn hình tinh thể lỏng (LCD), màn hình điốt phát quang (LED), màn hình hiển thị plasma (PDP), đèn huỳnh quang... [2,3].

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 $Zn_2SiO_4:Mn$ có nhiều phương pháp như: đồng kết tủa, thủy nhiệt, phản ứng pha rắn, sol-gel [4]... 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 được mẫu sản phẩm dạng bột mịn có hiệu suất phát quang cao và ổn định. Chất phát quang kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan có thể được tổng hợp từ các dung dịch muối và các chất hóa học khác bằng phương pháp sol-gel. Thành phần nguyên liệu ban đầu là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sản phẩm. Các nguyên liệu chính để tổng hợp kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan

được sử dụng ở đây bao gồm: $Zn(CH_3COO)_2$, $MnSO_4$, TEOS $[(C_2H_5O)_4Si]$, HCl và etanol C_2H_5OH . Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến sản phẩm kẽm silicat hoạt hóa bởi mangan.

2. Phương pháp thực nghiệm

Tất cả các thí nghiệm đều được tiến hành như sau: 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 đều trong suốt, thêm tiếp dung dịch HCl để điều chỉnh pH. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ $60^\circ C$ trong 6 giờ thu được một khối như gel, sấy khô gel ở $80^\circ C$ trong 12 giờ. Gel sau sấy được nung ở $1000^\circ C$ với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/1$ phút, thời gian lưu nhiệt là 60 phút, sau nung để nguội tự nhiên trong lò. Phổ phát quang của các mẫu được đo ở bước sóng ánh sáng kích thích 325 nm trên hệ đo quang phổ và phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng tia X - EDX được đo trên thiết bị JEOL - 6490 JED 2300, JEOL, Japan của phòng thí nghiệm trọng điểm Viện Khoa học vật liệu. Giảm độ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 - Advance của hãng Bruker thuộc 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.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

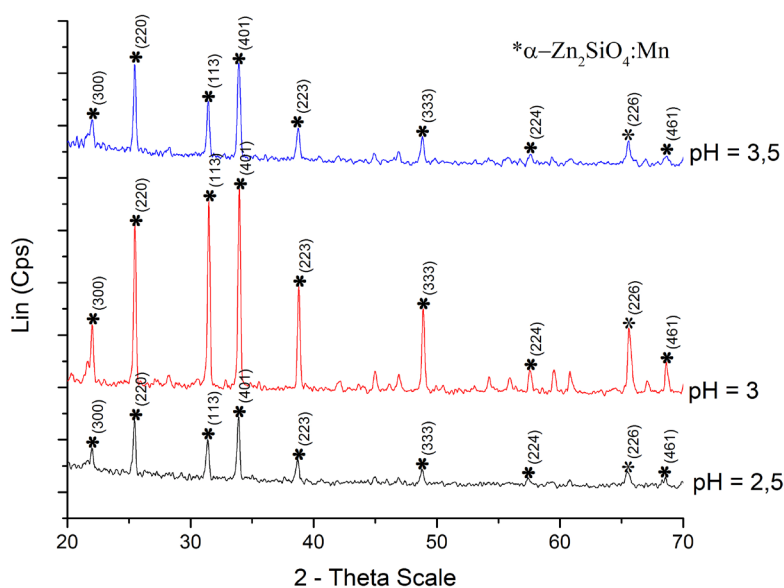
Sự tạo gel sử dụng TEOS liên quan đến phản ứng thủy phân các nhóm $Si-OC_2H_5$ với nước tạo thành các nhóm $Si-OH$ và rượu, sau đó là sự trùng ngưng giữa các nhóm $Si-OH$ tạo thành gel có cấu trúc

polime [5,6,7]. Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch khi tạo gel và nghiên cứu việc điều chỉnh pH để tránh thủy phân ion kim loại, tiến hành thực nghiệm như được mô tả ở mục 2 với tỷ lệ mol $Zn(CH_3COO)_2 : MnSO_4 : TEOS = 1,98 : 0,02 : 1$, tỷ lệ thể tích pha nước và pha etanol = 1,5 : 1; dung dịch có hàm lượng HCl thay đổi. Sau khi sấy khô, nung bán thành phẩm thu được ở $1000^\circ C$ với thời gian lưu nhiệt 60 phút. Sau khi nung, sản phẩm thu được với $pH < 2$, $pH > 4$ ta thấy có màu xám, khi soi dưới đèn UV cho độ phát quang rất yếu. Các mẫu sản phẩm tổng hợp ở $pH = 2,5; 3; 3,5$ có màu trắng, phát ra ánh sáng xanh lục khi soi đèn UV. Để đánh giá sản phẩm phát quang, ta tiến hành đo giảm độ XRD và chụp phổ phát quang PL. Các kết quả được chỉ ra ở các Hình 1 và Hình 3a.

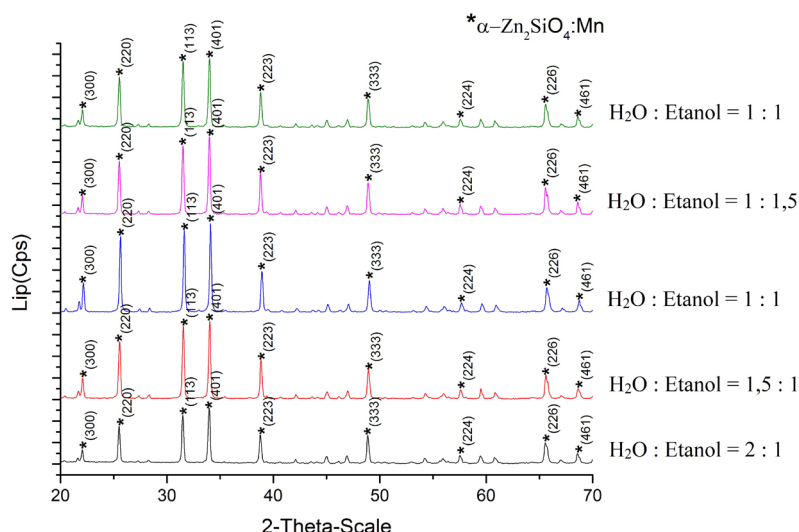
Theo kết quả chụp XRD ta thấy các mẫu $pH = 2,5; 3; 3,5$ đều có dạng hoàn toàn tương tự, chỉ chứa các peak đặc trưng cho một dạng tinh thể duy nhất kẽm silicat Zn_2SiO_4 có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral). Peak đặc trưng của sản phẩm với $pH=3$ có cường độ cao nhất. Từ đây có thể dự đoán được sản phẩm với $pH = 3$ có khả năng phát quang cao hơn.

Kết quả đo phổ phát quang của các mẫu thu được sau nung, kích thích bởi ánh sáng có bước sóng 325nm, được chỉ ra ở Hình 3a. Dựa vào Hình 3a ta thấy các mẫu phát ra ánh sáng màu lục có bước sóng cực đại 525 nm khi bị kích thích bởi ánh sáng UV 325 nm. Mẫu ứng với $pH = 3$ có cường độ phát quang cao nhất và điều này phù hợp với kết quả XRD, mẫu $pH = 3$ có độ tinh thể cao hơn cả.

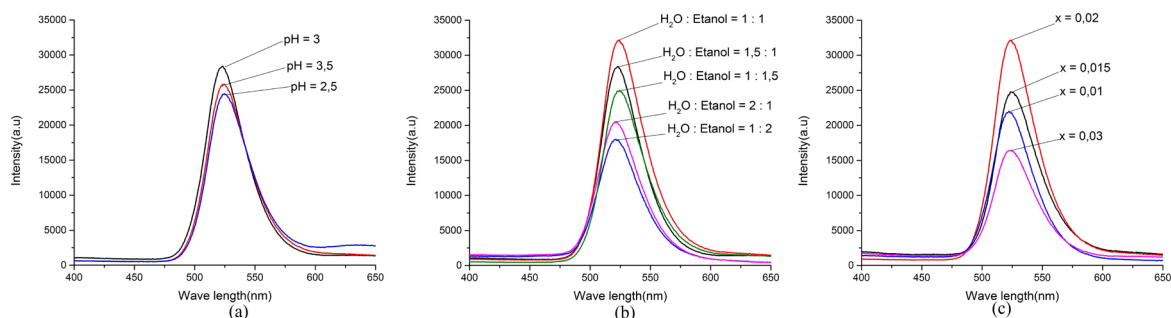
Sản phẩm kẽm silicat với tỷ lệ số mol các chất ban đầu $Zn(CH_3COO)_2 : MnSO_4 : TEOS = 1,98 : 0,02 : 1$ tổng hợp bằng phương pháp sol - gel thêm HCl để dung dịch đạt $pH = 3$ có cường độ phát quang cao nhất.



Hình 1. Giảm độ XRD của mẫu thay đổi pH



Hình 2. Giảm đồ XRD của mẫu thay đổi tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol



Hình 3. Phổ phát quang PL của các mẫu khi kích thích bởi tia UV bước sóng 325nm (a) mẫu thay đổi pH, (b) mẫu thay đổi tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha Etanol, (c) mẫu thay đổi tỷ lệ Zn : Mn

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ H₂O : Etanol

Etanol là sản phẩm của quá trình thủy phân TEOS, đồng thời etanol có ảnh hưởng tới mức độ phân tán của các ion trong toàn bộ dung dịch [3, 6]. Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol tới khả năng phát quang kèm silicat, tiến hành tổng hợp chất phát quang Zn_{1,98}Mn_{0,02}SiO₄ ở pH = 3 và thay đổi hàm lượng etanol thêm vào dung dịch [3,6]. Tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol được nghiên cứu trong khoảng 2 : 1 ÷ 1 : 2. Để đánh giá sản phẩm phát quang, ta tiến hành đo giảm đồ XRD và chụp phổ phát quang PL. Các kết quả được chỉ ra ở các Hình 2 và Hình 3b.

Theo kết quả chụp XRD ở Hình 2 ta thấy các mẫu thay đổi tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol đều có dạng hoàn toàn tương tự, chỉ chứa các peak đặc trưng cho một dạng tinh thể duy nhất kèm silicat Zn₂SiO₄ có cấu trúc mặt thoi (rhombohedral). Peak đặc trưng tại tỷ lệ 1 : 1 của giảm đồ XRD có cường độ cao nhất so với các giảm đồ còn lại. Các mẫu sản phẩm ứng với tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha Etanol = 2 : 1 và 1 : 2 phát quang rất yếu. Từ phổ phát quang Hình 3b, các mẫu thay đổi tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol, khi bị kích thích bằng bước sóng

325 nm đều phát ra ánh sáng màu lục với $\lambda_{max} = 525$ nm. Cường độ phát quang tăng dần khi thay đổi tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol từ 2 : 1, đạt cực đại tại tỷ lệ 1 : 1, sau đó giảm dần khi tăng tiếp tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol. Kết quả trên có thể được giải thích do etanol ảnh hưởng tới mức độ phân tán của các ion trong dung dịch nên hàm lượng etanol tăng thì mức độ phân tán tăng. Mặt khác, etanol là sản phẩm của quá trình thủy phân TEOS nên hàm lượng etanol càng lớn càng ngăn cản tới sự thủy phân hoàn toàn của TEOS. Do đó, tỷ lệ thể tích pha nước: pha etanol thích hợp cho tổng hợp chất phát quang Zn₂SiO₄ : Mn là 1:1.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng mangan

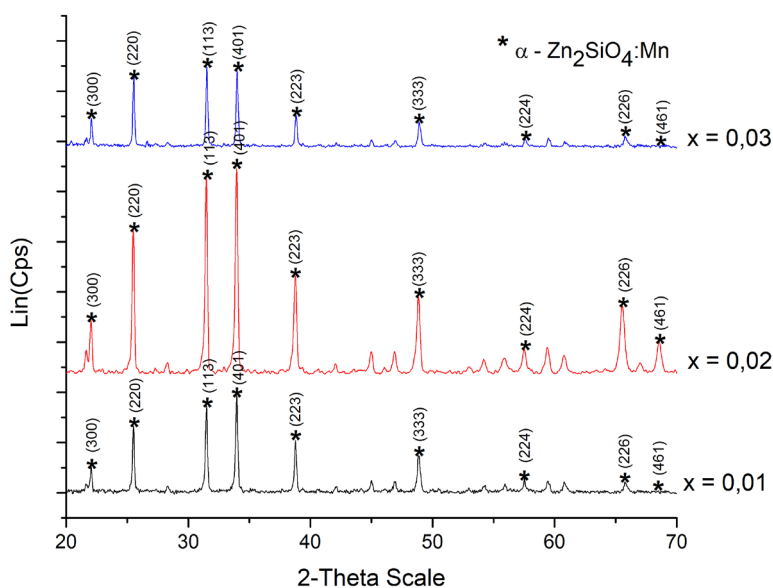
Ion Mn²⁺ thay thế ion Zn²⁺ trở thành tâm phát quang trong tinh thể Zn₂SiO₄ đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [8,9]. Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng mangan, tiến hành tổng hợp mẫu như đã chỉ ra ở mục 3.2 với tỷ lệ số mol các thành phần là Zn : Si : Mn = (2-x) : 1 : x (ứng với chất cần tổng hợp là Zn_{2-x}Mn_xSiO₄), giá trị x thay đổi từ 0 ÷ 0,03. Để đánh giá sản phẩm phát quang, ta tiến hành đo giảm đồ XRD, chụp phổ phát quang PL, ảnh

hiển vi điện tử quét SEM và đo phổ tán sắc năng lượng EDX.

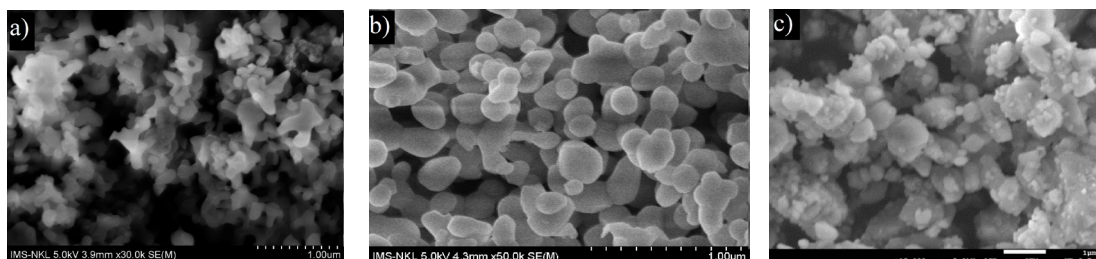
Dựa vào phổ phát quang ở Hình 3c, khi tăng hàm lượng mangan, ta thấy cường độ phát quang tăng dần và đạt lớn nhất ở mẫu sản phẩm với $x = 0,02$ sau đó giảm dần. Mẫu sản phẩm ứng với $x = 0,03$ cho cường độ phát quang rất yếu. Nguyên nhân là do ứng với mỗi cấu trúc, số vị trí lỗ hổng và số khuyết tật 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, do đó giảm cường độ phát quang. Các kết quả trên có thể được giải thích rõ hơn dựa vào kết quả chụp giản đồ XRD chỉ ra ở Hình 4.

Dựa vào giản đồ XRD ở trên, ta thấy 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 $x = 0,01$ 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 giản đồ XRD của mẫu $x = 0,03$, ta thấy các peak nhiễu xạ có cường độ thấp hơn nhiều so với mẫu $x = 0,01$ và $x = 0,02$. Như giải thích ở trên là do hàm lượng Mn^{2+} cao ($x > 0,02$), mangan tạo thành có thể ở dạng tạp chất làm cho sản phẩm có cường độ phát quang yếu hơn hai mẫu còn lại.

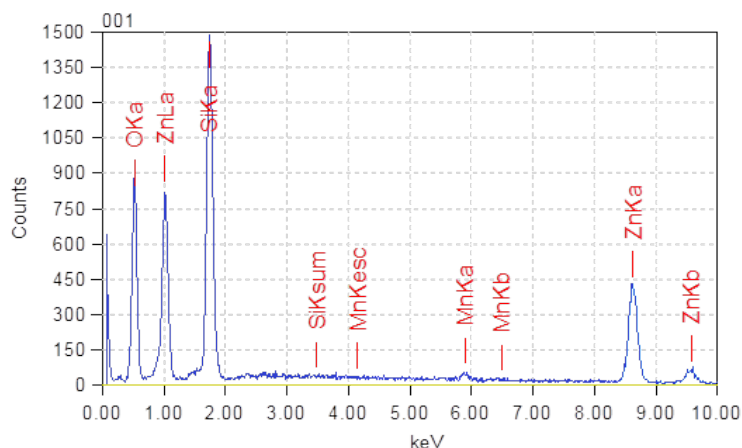
Theo kết quả SEM ở Hình 5, sản phẩm thu được với các hàm lượng mangan khác nhau dẫn đến sự phân bố hình dạng và kích thước của hạt là khác nhau. Sản phẩm bị kết khối, cỡ hạt không xác định. Sản phẩm với $x = 0,02$ có dạng hình cầu và đường kính khoảng 100nm. Theo kết quả EDX ở Hình 6 của sản phẩm ứng với $x = 0,02$ ta thấy được phần trăm nguyên tố và phần trăm khối lượng nguyên tố của mẫu đã tổng hợp phù hợp với công thức $Zn_{1,98}Mn_{0,02}SiO_4$.



Hình 4. Giản đồ XRD của mẫu thay đổi tỷ lệ Zn :Mn



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ tương ứng với a) $x = 0,01$; b) $x = 0,02$; c) $x = 0,03$



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient:0.4062

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
O K	0.525	28.85	0.29	57.14				29.4681
Si K	1.739	12.62	0.27	14.29				13.9383
Mn K	5.894	0.496	0.51	0.286				1.3828
Zn K	8.630	58.03	1.44	28.28				55.2108
Total		100.00		100.00				

Hình 6. Kết quả EDX của mẫu Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO₄

4. Kết luận

Dựa trên kết quả nghiên cứu có thể rút ra một số kết luận như sau: Chất phát quang Zn₂SiO₄: Mn đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel sử dụng axit clohidric. Thành phần phối liệu theo tỷ lệ mol của các chất ban đầu tốt nhất là Zn(CH₃COO)₂: MnSO₄: TEOS = 1,98 : 0,02 : 1. Điều kiện thích hợp để tổng hợp Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO₄ là pH = 3; tỷ lệ thể tích pha H₂O : pha etanol = 1 : 1 cho cường độ phát quang cao nhất. Sản phẩm Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO₄ tổng hợp được có dạng hình cầu và đường kính khoảng 100nm chỉ chứa một dạng tinh thể duy nhất là kẽm silicat có cấu trúc mặt thoi phát ra ánh sáng màu lục ở bước sóng λ_{max} = 525 nm khi bị kích thích bởi tia UV có bước sóng λ_{max} = 325 nm.

Tài liệu tham khảo

- [1]. P.F. Smet, K.V.den Eeckhout, O.Q. De Clercq, D. Poelman, Persistent Phosphors, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 48, 2015.
- [2]. K. Omri, J. El Ghoul, A. Alyamani, C. Barthou, L. El Mir, Luminescence properties of green emission of SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn nanocomposite prepared by sol-gel method, Physica E, no. 53, pp 48-54, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.020>
- [3]. J. El Ghoul, K. Omri, A. Alyamani, C. Barthou, L. El Mir, Synthesis and luminescence of SiO₂/Zn₂SiO₄ and SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn composite with sol-gel methods, Journal of Luminescence, no. 138, pp 218-222, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.009>
- [4]. 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, Facile synthesis of single phase α-Zn₂SiO₄:Mn²⁺ phosphor via high-energy planetary ball milling and post-annealing method, Journal of Luminescence 116612, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116612>
- [5]. P. Sharma, H.S. Bhatti, Laser induced down conversion optical characterizations of synthesized Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ (0.5 ≤ x ≤ 5 mol%) nanophosphors, Journal of Alloys and Compounds 473, 483-489, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.034>
- [6]. P. Dai, Z. Xu, X. Yu, Y. Wang, L. Zhang, G. Li, Z. Sun, X. Liu, M. Wu, Mesoporous hollow Zn₂SiO₄:Mn²⁺ nanospheres: The study of photoluminescence and adsorption properties, Materials Research Bulletin 61, 76-82, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.002>
- [7]. Bùi Thị Vân Anh, Lê Xuân Thành, Preparation of manganese doped zinc orthosilicate phosphor by the sol-gel method, Tạp chí Hóa Học, 46(2A) 291-294, 2008.
- [8]. B.C. Babu, B.V. Rao, M. Ravi, S. Babu, Structural microstructural, optical, and dielectric properties of Mn²⁺: Willemite Zn₂SiO₄ nanocomposites obtained by a sol-gel method, Journal of Molecular Structure, 1127, 6-14, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.074>
- [9]. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith Jr, Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willimite): A Review, Progress in Crystal Growth and Characterization of Material, 55, 98-124, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2009.09.001>
- [10]. M.T. Tsai, Y.F. Lu, Y.K. Wang, Synthesis and characterization of manganese-doped zinc orthosilicate phosphor powders, Journal of Alloys and Compounds, 505, 818-823, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.147>