

SiO₂ 对 Tb³⁺ 掺杂 ZnO_{1-x}S_x 发光材料性能的影响

张 岚^{1,2} 王喜贵²

(1. 乌兰察布医学高等专科学校, 乌兰察布 012000; 2. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院,
功能材料物理与化学自治区重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘 要 采用溶胶凝胶-沉淀法, 制备以 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂ 为基质掺杂 Tb³⁺ 发光材料, 并通过激发光谱、发射光谱以及红外光谱、X 射线衍射等手段研究了材料的发光性质和结构, 重点研究了 SiO₂ 掺入对发光材料发光性能的影响。结果表明: SiO₂ 的掺入能显著提高 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂: Tb³⁺ 发光材料的发光性能, 并确定其最佳激发波长为 377nm, 最佳退火温度为 800℃。结构研究确定了 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂: Tb³⁺ 发光材料中主要存在 Si—O—Si 键、Zn—S 键和 Si—O₄ 基团, 属于晶态。最后依据结构对材料发光机理进行了推测。

关键词 溶胶-凝胶法, 沉淀法, ZnO_{1-x}S_x-SiO₂: Tb³⁺, 发光材料

Influence of SiO₂ on property of Tb³⁺: ZnO_{1-x}S_x luminescent material

Zhang Lan^{1,2} Wang Xigui²

(1. Wulanchabu Medical College, Wulanchabu 012000; 2. Key Laboratory for Physics and
Chemistry of Functional Materials, College of Chemistry and Environment Science,
Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022)

Abstract The ZnO_{1-x}S_x-SiO₂ doped by Tb³⁺ luminescent materials were prepared by sol-gel precipitation method. The luminescence properties and structure of the materials were studied by excitation spectroscopy, emission spectroscopy, IR and XRD. The focus was the effect of SiO₂ incorporation on the luminescence properties of the materials. The results shown that the incorporation of SiO₂ can significantly improve the luminescence properties of the materials, and determined the optimum excitation wavelength of the materials was 377nm, the optimum annealing temperature 800℃. Structural studies determined that Si—O—Si bonds, Zn—S bonds and Si—O₄ groups were mainly present in the materials, which belonged to crystalline. Finally, the luminescence mechanism of the materials was presumed based on the structure.

Key words sol-gel method, precipitation method, ZnO_{1-x}S_x-SiO₂: Tb³⁺, luminescent material

随着新型灯源的不断发展, 传统的荧光灯逐步被白光 LED 灯所代替。与传统荧光灯相比, 白光 LED 灯具有优异的性能, 例如高发光效率和环境友好等^[1]。白光 LED 灯所用的发光材料主要是红/绿/蓝三基色荧光粉, 所以制备红/绿/蓝色发光材料就成为发光材料研究的热点之一。稀土离子 Tb³⁺ 是发光性能优越的发光离子, 其发射的 480nm 以下蓝色光归于 ⁵D₃→⁷F_J 跃迁, 480nm 以上绿色光归于 ⁵D₄→⁷F_J 跃迁, 因此 Tb³⁺ 被经常掺杂于各种基质材料中^[2], 制备性能优良的发光材料, 并广泛应用在光电子材料、各种平板显示器和 LED 器件中^[3]。

ZnO 和 ZnS 材料属于半导体化合物, 具有良好的荧光效应和电致发光功能, 其禁带宽度分别为 3.37eV 和 3.54eV; SiO₂ 具有良好的物理性质和化学稳定性, 因此成为发光材料基质选择研究的热点。本研究在 Tb³⁺ 掺杂 ZnO_{1-x}S_x 发光材料中引入 SiO₂, 讨论 SiO₂ 引入对材料发光性能的影响以及与材料结构的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (分析纯, SiO₂ 含量不低于

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZY13046); 内蒙古师范大学“十百千”人才工程第二层次人 (学科带头人) 研究基金 (RCPY-2-2012-K-046); 国家自然科学基金 (21261010)

作者简介: 张岚 (1987-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为稀土发光材料。

28.0%)、硫代乙酰胺,国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸锌(分析纯),天津市天大化工实验厂;Tb₄O₇(含量不少于99.999%),包头稀土院。

荧光光谱仪(F-4600型),日本日立公司,入射狭缝均为5.0nm,激发源为150W的Xe灯,扫描速度1200nm/min,光电倍增管电压为400V;X射线粉末衍射仪(XRD,Rigaku Ultima VI型),日本理学株式会社,射线源CuK_α,辐射波长1.54Å,管电流为40mA,管电压为40kV,扫描范围20~75°;红外光谱仪(FT-IR,6700型),美国Nicolet公司,KBr压片,分辨率为4cm⁻¹,扫描次数32次。

1.2 样品的制备

根据实验中各组分的物质的量比为 $n(\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x):n(\text{SiO}_2)=1:n$ ($n=1,2,3,4,5$),掺杂 Tb³⁺ 10% (摩尔分数),依次加入 0.5mol/L 硝酸锌、0.5mol/L 硫代乙酰胺、正硅酸乙酯、无水乙醇、0.2mol/L TbCl₃ 溶液,采用 NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液控制混合溶液的 pH 约为 9,溶液的总体积控制在 15mL。通过控制 pH,调节正硅酸乙酯的水解速率和 Zn(OH)₂ 或 ZnS 的生成速率基本一致,制成溶胶。移至培养皿中,在室温条件下放置 2~3 天,然后进行退火处理,退火温度分别为 200℃、400℃、600℃、800℃ 和 1000℃。所得样品记作记做 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-T,其中 T 为退火温度。同样方法制得 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-T。

2 结果与讨论

2.1 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-T 发光材料的发光性质分析

2.1.1 SiO₂ 对 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-T 发光材料发光性能的影响

图1为以544nm为发射波长($\lambda_{\text{EM}}=544\text{nm}$), ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-T 和 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-T 发光材料经过 800℃ 退火温度后的激发光谱图。由图可见,ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料的激发性能明显优于 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-800;其原因可能是在 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-800 中,Tb³⁺ 处于晶体颗粒的表面附近、低结晶度环境中^[4],其 Tb³⁺ 的激发主要以非辐射的形式损耗;引入正硅酸乙酯后,离子半径较小的 Si⁴⁺ 进入材料中,晶体的晶胞发生收缩,其结构的对称性发生变化,使 Tb³⁺ 处于晶体颗粒内部、高结晶环境中,导致非辐射跃迁几率减小,提高了辐射复合几率,改善了 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料的

激发性能。另外,两种材料的最佳激发波长不同,其中 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-800 的最佳激发波长为 219nm,而 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料的最佳激发波长为 377nm,这是因为 SiO₂ 属于宽带隙半导体,其发光峰位于紫外光区^[5],导致最佳激发峰变为 377nm。

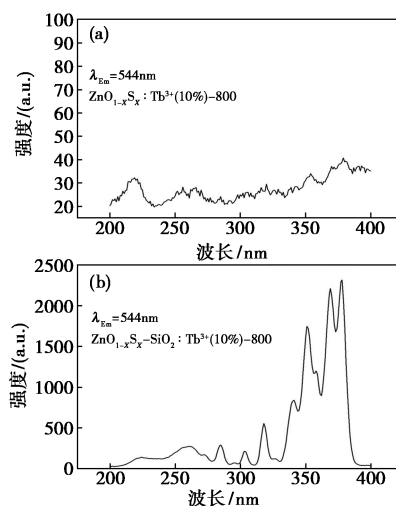


图1 ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺ (10%)-800(a)和 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料(b)的激发光谱图

2.1.2 $n(\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x):n(\text{SiO}_2)$ 对 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料发光性能的影响

以 377nm 为激发波长 ($\lambda_{\text{EX}}=377\text{nm}$), $n(\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x):n(\text{SiO}_2)$ 对 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料发光性能的影响见图2。由图可见,随着正硅酸乙酯含量的增加,Tb³⁺ 特征发射峰的强度逐渐减弱,这是因为 Zn²⁺、Tb³⁺ 和 Si⁴⁺ 的价态和离子半径差别较大所致,造成晶格畸变^[5],导致 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料产生缺陷,随着正硅酸乙酯含量的增加,其产生的缺陷也在不断的增加,导致耗散更多的热量,从而不利于发光。

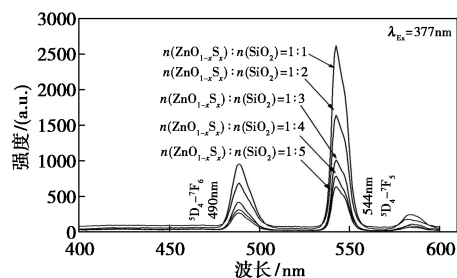


图2 $n(\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x):n(\text{SiO}_2)$ 对 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺ (10%)-800 发光材料发光性能的影响

2.1.3 退火温度对 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料发光性能的影响

以 377nm 为激发波长 ($\lambda_{\text{ex}}=377\text{nm}$), 退火温度对 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) 发光材料发光性能的影响见图 3。由图可知, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料在 200~600℃ 退火处理时, 其发光强度逐渐增强, 这是由于 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料颗粒内部 Tb^{3+} 增加, 导致其发光强度增强。同时在此退火处理过程中, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料仍处于非晶态, 所以在 450nm 处有较宽强发射峰。当温度达到 800℃ 时, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料由非晶态转为晶态致使 450nm 处较宽强发射峰消失, 同时在此温度下, 其颗粒粒径不断增大, 内部缺陷逐渐减小, 有利于发光中心 Tb^{3+} 的发光^[6], 使其发光强度达到最强。1000℃ 退火处理时, Tb^{3+} 的特征发射峰强度迅速降低, 因为 Tb^{3+} 获得了更高的能量, 使 Tb^{3+} 间距离减小, 部分离子发生团聚, 加剧了 Tb^{3+} 间的能量传递^[7], 使得部分能量通过非辐射形式消耗导致温度猝灭。因此 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料的最佳退火温度为 800℃。

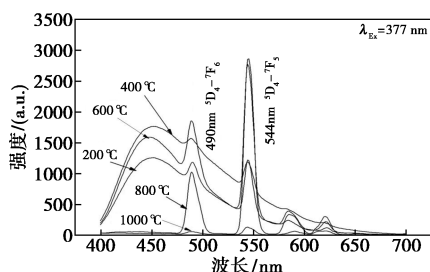


图 3 退火温度对 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料发光性能的影响

2.2 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料的结构分析

2.2.1 XRD 分析

图 4 为 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料的 XRD 谱图。由图可知, 在 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料中, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 主要以 ZnO 和 ZnS 形式存在。随着正硅酸乙酯的加入, 正硅酸乙酯在无水乙醇溶液中发生水解和聚合, 形成 SiO_2 三维网络结构, 并与锌离子结合形成硅酸锌(硅锌矿型的晶体结构); 由于 Si^{4+} 离子半径 (0.4 Å) 小于 Tb^{3+} (0.923 Å) 和 Zn^{2+} (0.74 Å), Si^{4+} 的引入必然使晶体的晶胞发生收缩, ZnO 晶体和 ZnS 晶体的晶胞常数减小^[8]。同

时, 加入正硅酸乙酯后, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料的 XRD 衍射峰宽化, 其颗粒粒径减小, 有利于 Tb^{3+} 的发光, 从而改善了 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料的发光性能。

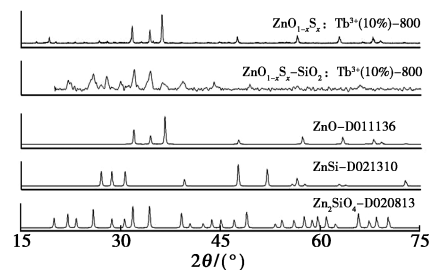


图 4 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 和 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -800 发光材料的 XRD 谱图

2.2.2 FT-IR 分析

图 5 为 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料的 FT-IR 谱图。由图可见, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料经过 200℃ 退火处理后, 主要有 6 个吸收峰, 它们分别是 O—H 弯曲振动 (1698cm^{-1})、C—H 的弯曲振动 (1384cm^{-1})^[9]、 NO_3^- 吸收峰 (822cm^{-1})^[10]、Si—O—Si 反对称伸缩振动 (1096cm^{-1})、Si—O—Si 弯曲振动 (459cm^{-1})^[11-12] 和 ZnS 振动吸收峰 (608cm^{-1})^[13]。400℃ 退火处理后, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料中的水、有机物以及硝酸盐基本被消除, 但 Si—O—Si 反对称伸缩振动和弯曲振动发生蓝移, 即 1096cm^{-1} 蓝移至 1101cm^{-1} 、 459cm^{-1} 蓝移至 466cm^{-1} 。600℃ 退火处理后, 在 1101cm^{-1} 和 466cm^{-1} 处的 Si—O—Si 反对称伸缩振动和弯曲振动继续蓝移, 出现 Si—O₄ 基团不对称伸缩振动 (949cm^{-1})^[14], 同时 ZnS 振动吸收峰宽化并发生红移 (608cm^{-1} 移至 601cm^{-1}), 由于 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料的尺寸减小至纳米级, 此变化会产生一个宽频带强吸收谱, 导致出现宽化现象^[15]。800℃ 退火处理后, 1113cm^{-1} 处的 Si—O—Si 反对称伸缩振动继续蓝移至 1114cm^{-1} , Si—O—Si 弯曲振动 (476cm^{-1}) 红移至 470cm^{-1} , ZnS 振动吸收峰变强且红移至 594cm^{-1} , 949cm^{-1} 处 Si—O₄ 基团的不对称伸缩振动出现分裂现象 (即分裂为 904cm^{-1} 、 935cm^{-1} 、 985cm^{-1}), 呈晶体结构的特征吸收峰^[16], 说明 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x\text{-SiO}_2\text{:Tb}^{3+}$ (10%) -T 发光材料在此温度处于由非晶态向晶态结构转变。1000℃ 退火处理后, Si—O—Si 反对称伸缩振动和 ZnS 振动吸收峰发生红移, 同时温度的升高, 破坏了硅氧四面体的三维网络结构, 使 ZnS 振动吸收峰和

Si—O₄基团的不对称伸缩振动吸收峰变尖,因此影响ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的发光性能。

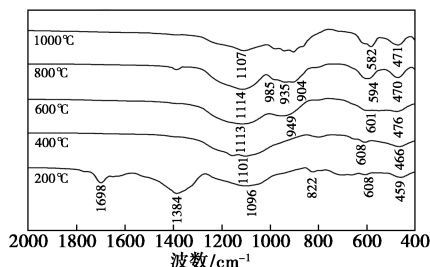


图5 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的FT-IR谱图

2.3 ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的机理分析

牛喜平等^[17]报道ZnO和ZnS由于光生电子从导带辐射跃迁到V₀(O缺陷能级)或光生电子从导带无辐射跃迁浅能级Zn_i(Zn填隙),然后由Zn_i辐射跃迁到V₀,从而导致材料发光。SiO₂、ZnO和ZnS均是半导体材料,其带宽分别为9eV、3.37eV和3.54eV。图6为ZnO、ZnS和SiO₂的能级结构图^[17]。ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料在最佳激发波长377nm的发光峰是因为SiO₂的V₀被纳米ZnO和ZnS吸收之后,使其价带电子跃迁到能级Zn_i,从而提高了V₀的电子密度,导致ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的发光强度增强。但是随着SiO₂含量的增大,其发光强度减弱,这是因为随着硅含量的增加,ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料产生了更多的缺陷,可能导致热耗散较大,从而不利于ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的发光。

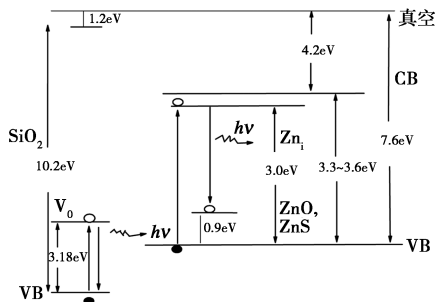


图6 ZnO、ZnS和SiO₂的能级结构图

ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺(10%)-T中存在ZnO和ZnS,其表面存在部分未成键的Zn²⁺,见图7。由图可见,ZnO_{1-x}S_x·Zn²⁺为无辐射复合中心。当引入正硅酸乙酯后,ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发

光材料处于SiO₂网络的环境下,相应的结构见图8。图9为ZnO_{1-x}S_x结合SiO₂后的结构图。由图可见,ZnO_{1-x}S_x表面存在部分未成键的Zn²⁺与SiO₂表面的O²⁻结合,降低了ZnO_{1-x}S_x表面Zn²⁺的浓度,使得无辐射跃迁的几率减小。同时,引入正硅酸乙酯后,ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的颗粒粒径减小,提高了辐射复合几率,改善ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的发光性能。

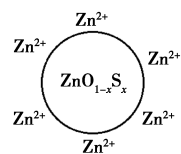


图7 ZnO_{1-x}S_x的结构图

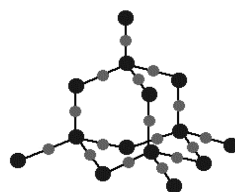


图8 SiO₂的结构图

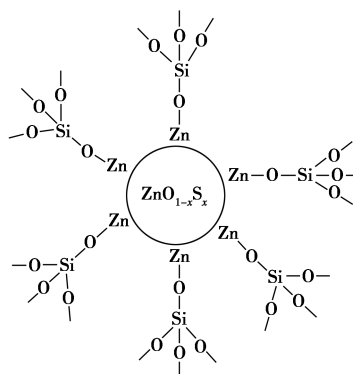


图9 结合SiO₂的ZnO_{1-x}S_x结构图

3 结论

采用溶胶凝胶-沉淀法,在室温条件下分别制备了ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺(10%)-T和ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料,并对比两者的发光性能,重点研究了SiO₂掺入对两者发光性能的影响。结果发现ZnO_{1-x}S_x-SiO₂:Tb³⁺(10%)-T发光材料的发光性能明显优于ZnO_{1-x}S_x:Tb³⁺(10%)-T,即SiO₂的引入可以显著地改善材料的发光性能。

参考文献

- [1] Zhang Y,Zhang X J,Zhang H R,et al.Tunable emission from

- green to red in the $\text{GdSr}_2\text{AlO}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor via efficient energy transfer[J]. Royal Society of Chemistry, 2018, 8: 3530.
- [2] Wang Xiaoxian, Wang Xigui, Na Mila, et al. Preparation and luminescence properties of the nano-composite material $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ [J]. Materials Letters, 2013, 90: 131-133.
- [3] Lu Wei, Guo Ning, Jia Yongchao, et al. Tunable color of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -coactivated CaScAlSiO_6 via energy transfer: a single-component red/white-emitting phosphor[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52: 3007-3012.
- [4] 孟庆裕, 陈宝玖, 赵晓霞, 等. Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米材料紫外激发光谱[J]. 发光学报, 2008, 29(1): 107-112.
- [5] 牛喜平, 徐建萍, 张晓松, 等. 无定型 SiO_2 对纳米 ZnO 缺陷发光的辅助增强效应研究[J]. 光电子·激光, 2012, 23(8): 1509-1512.
- [6] 张超. 稀土 Eu^{3+} 纳米发光材料的制备与性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2007.
- [7] Jiang Dong, Hu Xiaoyun, Zhang Dekai, et al. The luminescent properties of Eu doped SiO_2 nano-matrix[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2009, 30(2): 247-251.
- [8] 鞠雅娜, 沈志虹, 赵佳, 等. 杂原子(B, Ti, Fe)进入 Y 型分子筛骨架的表征[J]. 物理化学学报, 2006, 22(1): 28-32.
- [9] Phaomei G, Singh W R, Ningthoujam R S. Solvent effect in monoclinic to hexagonal phase transformation in $\text{LaPO}_4:\text{RE}$ ($\text{RE}=\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) nanoparticles: photoluminescence study [J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(6): 1164-1171.
- [10] Peng Chong, Li Guogang, Geng Dongling, et al. Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl_2O_4 and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Cr}, \text{Eu}, \text{Tb}$) [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 3592-3599.
- [11] Rodrigues L C V, Brito H F, Hölsä J, et al. Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ [J]. Physical Chemistry, 2012, 26: 11232-11240.
- [12] Shang Yibo, Liu Enzhou, Hu Xiaoyun, et al. Preparation and luminescence properties of Tb^{3+} doped SiO_2 film on TiO_2 nanotube arrays[J]. Applied surface Science, 2013, 273: 273-277.
- [13] Gong Xuchun, Liu Bao, Yu Li, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of monodispersed ZnS microspheres[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2011, 41(1): 110-113.
- [14] Wang Huan, Yu Min, Lin Cuikun, et al. Synthesis and luminescence properties of monodisperse spherical $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ particles with core-shell structure[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 11223-11230.
- [15] Qi Xia, Wang Xigui, Bo Suling, et al. Preparation and luminescent properties of monodisperse $\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles materials[J]. Journal of Inner Mongolia Normal University (Natural Science Edition), 2009, 38(6): 689-693.
- [16] Guang Shanyi, Zhang Chao, Xu Hongyao, et al. Nano $\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$; preparation, structure effect on emitting properties, emitting mechanism [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 123(6): 999-1004.
- [17] 牛喜平, 徐建萍, 张晓松, 等. 无定型 SiO_2 对纳米 ZnO 缺陷发光的辅助增强效应研究[J]. 光电子·激光, 2012, 23(6): 1509-1512.

收稿日期: 2019-09-05

(上接第 79 页)

- [12] Deng Y, Li J, Qian T, et al. Thermal conductivity enhancement of polyethylene glycol/expanded vermiculite shape-stabilized composite phase change materials with silver nanowire for thermal energy storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 427-435.
- [13] Qian T, Li J, Min X, et al. Radial-like mesoporous silica sphere: a promising new candidate of supporting material for storage of low-, middle-, and high-temperature heat[J]. Energy, 2016, 112: 1074-1083.
- [14] Liu Z, Wei H, Tang B, et al. Novel light-driven CF/PEG/ SiO_2 composite phase change materials with high thermal conductivity[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2018, 174: 538-544.
- [15] Zhang Y, Wang L, Tang B, et al. Form-stable phase change materials with high phase change enthalpy from the composite of paraffin and cross-linking phase change structure[J]. Applied Energy, 2016, 184: 241-246.
- [16] Chen C, Liu W, Wang H, et al. Synthesis and performances of novel solid-solid phase change materials with hexahydroxy compounds for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2015, 152: 198-206.
- [17] 栗劲苍, 刘朋生. 聚乙二醇型聚氨酯软硬段对其相变储热性能的影响[J]. 高分子学报, 2007(2): 97-102.
- [18] Andriamitantsoa R S, Dong W, Gao H, et al. PEG encapsulated by porous triamide-linked polymers as support for solid-liquid phase change materials for energy storage[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 671: 165-173.
- [19] Rajabalee F, Mondieig D, Haget Y, et al. New insights on the crystalline forms in binary systems of n-alkanes: characterization of the solid ordered phases in the phase diagram tricosane + pentacosane [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(6): 2644-2654.
- [20] Peng K, Chen C, Pan W, et al. Preparation and properties of β -cyclodextrin/4,4'-diphenylmethane diisocyanate/polyethylene glycol (β -CD/MDI/PEG) crosslinking copolymers as polymeric solid-solid phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 145: 238-247.

收稿日期: 2018-11-01