ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.1.4

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОСИЛИКАТА ЦИНКА И ДИСИЛИКАТА БАРИЯ

Дж. П. ЕГИАЗАРЯН, Г. Т. МИРЗОЯН,
А. П. ГЮНАШЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1995

Методом соосаждения получены силикатные люминофоры марок К-35 Zn_2SiO_4·Mn и Л-33 $BaSi_2O_5$·Pl, используя при этом щелочно-кремнеземистый раствор с различным кремневым модулем и растворы хлоридов цинка и бария с одновременной активацией марганцем и свинцом.

Показано, что синтезированные люминофоры по своим функциональным качествам не уступают серийно выпускаемым люминофорам, полученным на основе смесей окислов металлов и двуокиси кремня.

Рис.3, табл.2, библ. ссылок 8

Достоинством люминофоров на силикатной основе является сравнительно высокая химическая стойкость, стабильность при действии электронного пучка, отсутствие окраски и способность к образованию широких областей твердых растворов между собой [1]. Люминисцирующие силикаты традиционно получают в результате твердофазных реакций, используя при этом различные окислы, карбонаты и активаторы [1-4].

Получение силикатных люминофоров известным методом затруднено из-за необходимости высокой температуры синтеза, длительного времени обжига, необходимого для завершения

твердофазных реакций синтеза, а также неравномерное распределение окислов или карбонатов и активатора по всей массе.

Цель настоящей работы заключается в получении силикатных люминофоров методов соосаждения из водных растворов, используя при этом щелочно-силикатные растворы с различным кремневым модулем (SiO_2:Na_2O), хлориды цинка и бария в присутствии соответствующих активаторов. При этом метод получения люминофоров предельно прост и процесс формирования структуры люминофоров протекает при более низких температурах [5].

Из силикатов в производстве люминофоров наибольшее значение имеет ортосиликат цинка, активированный марганцем, используемый, главный образом, в качестве основы некоторых катодолюминофоров (при активации марганцем). Яркость люминесценции зависит от концентрации Mn^{2+} и достигает максимума при его содержании 1% по массе.

Экспериментальная часть

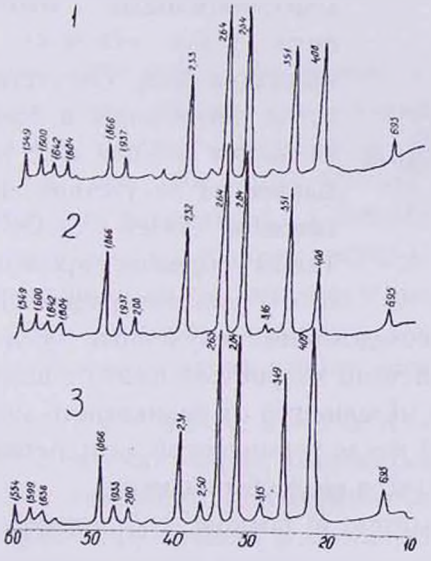

Рис. 1. Дифрактограммы продуктов прокаливания гидратированных силикатов цинка: 1 – $ZnO:SiO_2$=2:1; 2 – $ZnO:SiO_2$=1:1; 3 – $ZnO:SiO_2$=1:2.

Для получения люминофоров ортосиликата цинка, активированного марганцем, и дисиликата бария, активированного свинцом, изучено взаимодействие щелочно-кремнеземистого раствора различным кремневым модулем с хлористым цинком и хлористым барием.

Исходными материалами служили: щелочно-кремнеземистый раствор с кремневым модулем 0,5÷2, изготовленный растворением кремневой кислоты марки "ч.д.а." в двухнормальном растворе гидроокиси натрия, хлориды цинка и бария марки "х.ч.", а в качестве

активатора использованы растворы хлористого марганца (Mn^{2+}) и азотнокислого свинца.

Рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами проведена идентификация полученных после термической обработки при 1000°С осадков. Из рис.1 видно, что дифрактограммы всех фаз соответствуют ортосиликату цинка, рассчитанные параметры гексагональной элементарной ячейки соответствуют виллемиту, для которого а = 9,34 Å, в = 13,95 Å.

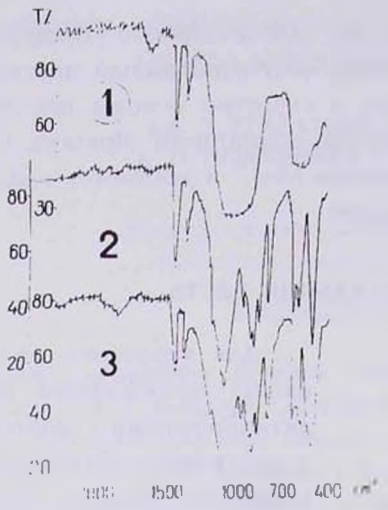

Рис.2. ИК спектры продуктов прокаливания гидратированных силикатов цинка: 1 – $ZnO:SiO_2$=2:1; 2 – $ZnO:SiO_2$=1:1; 3 – $ZnO:SiO_2$=1:2.

ИК спектроскопическим исследованием (рис.2) показано, что на наличие мономерного аниона $(SiO_4)^{4-}$ указывают полосы поглощения в области частот 800-1000 $см^{-1}$, которые приписаны асимметричным валентным колебаниям ν_{as} (–O–Si–O–), полоса с частотой 520 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям углов –O–Si–O– в тетраэдре SiO_4. Отсутствие полос поглощения в области частот 550-800 $см^{-1}$ указывает на отсутствие мостиковых связей –Si–O–Si–. Таким образом, проведенные рентгенографические и ИК спектроскопические исследования полученных осадков показывают, что при взаимодействии хлористого цинка с щелочно-кремнеземистым раствором независимо от силикатного модуля (в данном случае от 0,5 до 2) после термической дегидратации при 1000°С цинк находится только в виде ортосиликата.

Полученные данные находятся в полном соответствии с результатами работ [6].

Люминофор К-35 на основе ортосиликата цинка, активированного марганцем, люминесцирует зеленым светом под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения или

электронного пучка, имеет максимум на кривой спектрального распределения при 525∓5ммк (рис.3).

Дисиликат бария, активизированный свинцом, получен взаимодействием щелочно-силикатного раствора с кремневым модулем, равным двум с хлористым барием и с одновременной активацией свинцом. Синтез завершается прокаливанием при 1000-1100°С в открытых кварцевых стаканах. Содержание свинца составляет 0,005 *моля* на 1 *моль* основания.

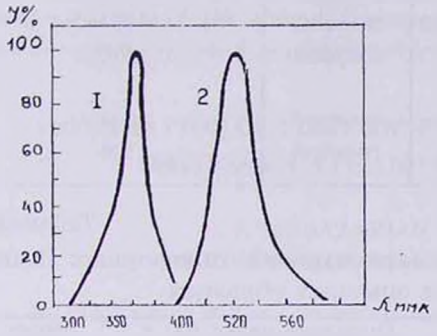

Рис.3. Распределение относительной спектральной плотности потока излучения люминофоров: 1 – Л-33; 2 – К-35.

Рентгенографическое исследование полученного после прокаливания осадка показало, что синтезированный силикат бария имеет структуру санборнита $BaSi_2O_5$ [7]. Этот вывод согласуется и с характером ИК спектров соединения: на полимерное строение силикатного аниона $Si_2O_5^{2-}$ в структуре данного соединения указывает наличие не менее пяти полос поглощения в области 600-800 $см^{-1}$, которые характерны только для силикатов, содержащих мостиковые связи ν_s(–Si–O–Si–) при 610, 640, 680, 710, 790 $см^{-1}$. Полосы поглощения при 800, 929, 950 $см^{-1}$ соответствуют асимметричным валентным колебаниям ν_{as}(–O–Si–O–), а при 550 и 460 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям $\sigma(SiO_3)$, что указывает на сложную, вероятно, слоистую структуру дисиликата бария [8].

Рассчитанные параметры близки к параметрам орторомбической элементарной ячейки дисиликата бария (санборнита), для которого а = 4,63 Å, в = 7,68 Å, е = 13,53 Å.

Дисиликат бария, активированный свинцом (люминофор Л-33), имеющий ультрафиолетовую люминесценцию, находит широкое применение в люминесцентных лампах низкого давления, максимум на кривой спектрального распределения соответствует 254 *ммк* (рис.3).

Измерения световых и электрических параметров экспериментальных образцов люминофоров марки К-35 и Л-33 в лампах

мощностью 15 *Вт*, а также яркости их свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом, проводимые измерительной лабораторией НПО "Луйс", представлены в табл.1,2 .

Таблица 1

Параметры относительной яркости свечения люминофоров в зависимости от способа получения

Люминофор, марка	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %
Типовые образцы:			
Zn_2SiO_4:Mn К-35	Твердофазный	зеленый	100
$BaSi_2O_5$:Pl Л-33	– " –	голубой	102
Опытные образцы:			
Zn_2SiO_4:Mn К-35	Соосаждение	зеленый	104
$BaSi_2O_5$:Pl Л-33	– " –	голубой	106

Таблица 2

Световые и электрические параметры люминофорных ламп, изготовленных на опытных образцах

№ ламп	Проверка после 0,25 *ч*				Проверка после 100 *ч*				Марка люминофора
	Напряжение, *В*	Ток, *А*	Световой поток, *Лм/Вт*	Мощность, *Вт*	Напряжение, *В*	Ток, *А*	Световой поток, *Лм/Вт*	Мощность, *Вт*	
1	56	0,30	161	13,5	56	0,30	130	14	Л-33 (ЛУФ-15)
2	55	0,31	161	13,5	60	0,30	138	14	
3	56	0,30	169	14,0	60	0,30	123	14,5	
4	56	0,30	169	14,0	60	0,30	123	14,5	
5	58	0,30	154	13,5	58	0,30	130	14,0	
Ср.зн.	56,2	0,30	164	13,7	58,8	0,30	127	14,1	
1	58	0,30	572	14	60	0,20	466	14	К-35 (ЛЗ-15)
2	54	0,30	572	14	54	0,31	413	13	
3	54	0,31	572	13,5	58	0,30	424	14	
4	57	0,30	551	14	57	0,30	414	13,5	
5	57	0,30	572	14	58	0,30	431	14	
6	58	0,30	572	14	60	0,29	432	13,7	
Ср.зн.	56,3	0,30	566	13,9	58	0,30	432	13,7	

Результаты предварительных испытаний дают основания заключить, что люминофоры марки К-35 и Л-33 по своим функциональным качествам не уступают серийно выпускаемым люминофорам.

ԼՅՈՒՄԻՆԱՖՈՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՑԻՆԿԻ ՕՐԹՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ԲԱՐԻՈՒՄԻ ԴԻՍԻԼԻԿԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ջ. Պ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,
Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Տարբեր սիլիկատային մոդուլով հիմնասիլիկատային լուծույթների, ցինկի, բարիումի, ինչպես նաև մանգանի և կապարի քլորիդների լուծույթների փոխազդեցության և համատեղ նստեցման եղանակով ստացվել են K-35 և Ա-33 մակնիշների լյումինոֆորներ:

Յույց է տրված, որ սինթեզված Zn_2SiO_4·Mn և $BaSi_2O_5$·Pl իրենց ֆունկցիոնալ հատկություններով չեն զիջում համապատասխան տարրերի, օքսիդների հիման վրա ստացված սերիական լյումինոֆորներին:

PREPARATION OF LUMINOPHORES ON THE BASIS OF ZINC ORTHOSILICATE AND BARIUM DISILICATE

D. P. EGUIAZARIAN, G. T. MIRZOYAN,
A. P. GUNASHIAN and S. S. KARAKHANIAN

By precipitating method the silicate luminophores of the hollowing marks K-35 Zn_2SiO_4·Mn and Ʌ-33 $BaSi_2O_5$·Pl. Pl have been obtained using alkaline-silica solutions of different modules of silicon and the silutions of zinc and barium chlorides activating with manganese and lead.

It has been shown that the functional properties of the obtained luminophores do not concede of such the commercially available luminophores on the basis of metal oxides and silica.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Казанкин О.Н., Маковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петрошина Л.Н.* — Неорганические люминофоры, Л., Химия, 1975.
2. *Колпакова А.А., Марковский Л.Я.* — Химия и технология люминофоров, Л., Химия, 1964, вып.543, с.102.
3. *Бундель А.А., Пантелеева Е.П.* — Сборник трудов ГИПХ, Л., Госхимиздат, 1960, вып.43, с.11.
4. *Христов Ц.И., Попович Н.П., Галактионов С.С., Сощин Н.П.* — Неорг. материалы, 1966, т.32, №1, с.98.
5. Авт. свид. 15774622 (1990), СССР/*Караханян С.С., Саямян Э.А., Егиазарян Дж.П., Мирзоян Г.Т., Гюнашян А.П., Каралетян Т.И., Манширов О.Я., Мхитарян В.Б.* — Бюлл. изобр., 1990, №24.
6. *Осико В.В.* — ЖНХ, 1960, вып.2, с.297 .
7. *Михеев В.И.* — Рентгенометрический определитель минералов, М., Госхимиздат, 1957.
8. *Лазарев А.Н.* — Колебательные спектры и строение силикатов, М., Наука, 1968.