

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНОГО ЛЮМИНОФОРА

Д. П. ЕГИАЗАРЯН, А. П. ГЮНАШЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 2003

Используя щелочно-силикатный раствор с различным кремневым модулем ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), водный раствор хлорида кальция с одновременной активацией марганцем и свинцом, методом соосаждения получен кальций-силикатный люминофор. Установлены оптимальные условия синтеза, способствующие более интенсивному излучению люминофора.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылка 9

Традиционная технология получения люминофоров для производства люминесцентных ламп и экранов цветных кинескопов заключается в спекании при температурах 1150-1350°C шихты из механически смешанных люминофорно-чистых солей или оксидов металлов, диоксида кремния с любой активацией. Продолжительность термообработки длится от нескольких часов до неоднократного повторения процесса термообработки с использованием минерализующих добавок [1-3]. Недостатками традиционного метода получения силикатных люминофоров является высокая температура и большая продолжительность термической обработки шихты, необходимые для завершения твердофазных реакций синтеза, неравномерное распределение в получаемом продукте активаторов, а также создание восстановительной атмосферы [2-5]. Гомогенизации химического состава и структуры препаратов мешают большая вязкость и малая реакционная способность образующихся силикатов [1].

Известны способы получения силикатных люминофоров золь-гель методом [4,5], однако они применяются для получения небольших количеств продукта из-за сложности технологического режима и высокой стоимости образующегося люминофора.

Наибольшее промышленное применение в люминесцентных лампах низкого давления и электронно-лучевых трубках специального назначения получил кальций-силикатный люминофор состава $\text{CaSiO}_3\cdot\text{Pb}\cdot\text{Mn}$, обладающий высокой эффективностью преобразования УФ-излучения ртутного разряда в видимое.

Известно, что увеличению яркости свечения люминофора способствует равномерное распределение в нем активаторов и установление максимального равновесия между ним и кристаллической решеткой матрицы [1,2].

Целью данной работы являлось получение кальций-силикатного люминофора методом соосаждения [3,6,7] из смеси щелочно-силикатных растворов, водных растворов хлорида кальция в присутствии соответствующих активаторов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных растворов для получения кальций-силикатного люминофора были приготовлены: щелочно-силикатные растворы с кремневым модулем $N = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0-1,3$; одномолярный раствор CaCl_2 ; водные растворы активаторов $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержащие соответственно 0,04-0,13 моля Mn^{2+} и 0,003-0,008 моля Pb^{2+} на моль CaO . Опыты проводились при 25°C в реакторе емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой (240 об/мин¹).

Расчетные количества исходных растворов при непрерывном перемешивании сливались в реактор. Образовавшаяся пульпа перемешивалась в течение 0,5 ч, после чего фильтровалась. Осадок на фильтре промывался дистиллированной водой ($20-25^\circ\text{C}$) при масс. отн. Ж:Т=6:1 до отсутствия Cl^- -иона в промывных водах. Промытый и высушенный при $110-115^\circ\text{C}$ осадок подвергался термической обработке при 1000°C в течение 1 ч.

Полученные образцы исследовались рентгенографическим и термическим методами на дифрактографе "ДРОН-3" с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучением и на дериватографе марки "Q-1500D", соответственно. Полученные дифракционные картины по положению максимумов и по их интенсивности сравнивались с набором межплоскостных расстояний, характерных для метасиликатов кальция [8]. Измерение люминесцентных характеристик — относительной яркости свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом люминофоров на основе метасиликата кальция — проводилось на фотометре "ФМ-58". Исследовалось влияние концентрации SiO_2 в щелочно-силикатных растворах ($N = 1,0-1,3$) на свойства получаемого люминофора, т. к. известно, что избыток SiO_2 в исходных смесях по сравнению с их стехиометрическим составом способствует более интенсивному излучению люминофора [1].

Дифрактограммы свидетельствуют об образовании волластонита (β - CaSiO_3) ($I=100$, $d/n=2,979\text{\AA}$) и незначительного количества (~5-6%) псевдоволластонита (α - CaSiO_3) ($I=20$, $d/n=3,22\text{\AA}$) в образцах, полученных из щелочно-силикатных растворов с кремневым модулем $N=1,0$ (рис.1, а), и α -кristобалита (SiO_2) ($I=29$, $d/n=4,06\text{\AA}$) в образцах, полученных из растворов с кремневым модулем $N=1,3$ (рис.1, б).

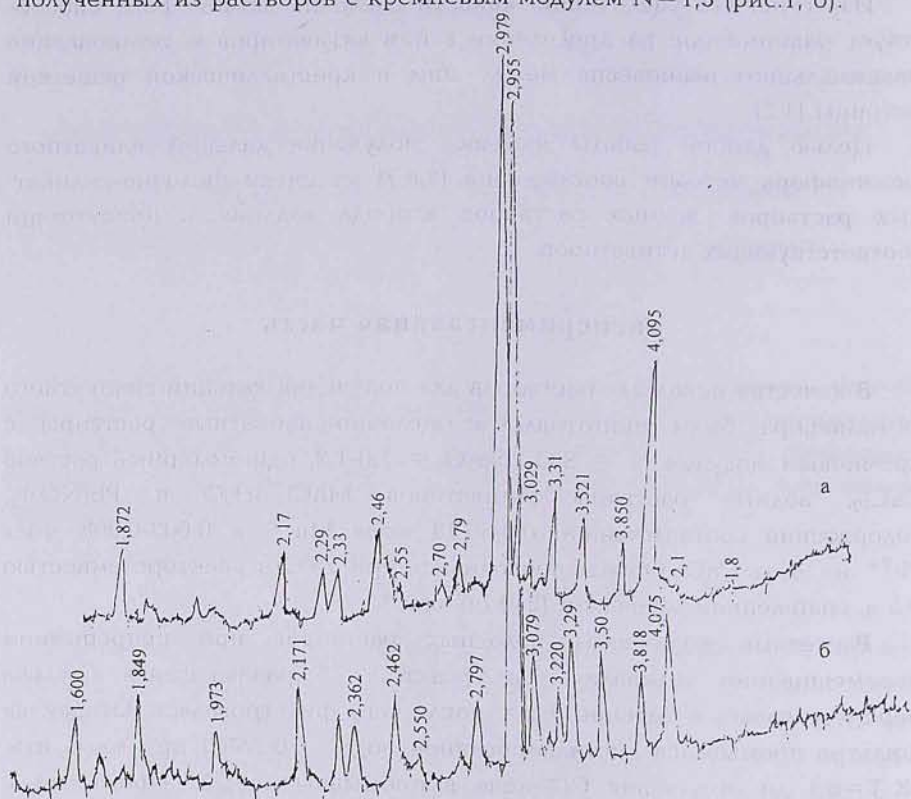


Рис. 1. Дифрактограмма кальций-силикатного люминофора [с кремневым модулем исходного щелочно-силикатного раствора $N=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ (а) и $N=1,3$ (б)].

Данные термического анализа изученных образцов представлены на рис. 2. На кривой ДТА наблюдаются растянутые экзоэффекты с максимумом при 420 (рис. 2а) и 320°C (рис. 2б), характерные для кристаллизующего кальций-силикатного люминофора. Эндоэффекты с минимумом при 350 , 640 (рис. 2а) и 200 , 765°C (рис.2б) относятся к процессу его дегидратации, экзоэффекты с максимумом при 910 (рис. 2а) и 940°C (рис. 2б) соответствуют кристаллизации люминофора. Несколько более высокая температура кристаллизации объясняется внедрением активаторов (Mn^{2+} , Pb^{2+}) в кристаллическую решетку волластонита [1,5]. Ход кривых ТГ показывает отсутствие фазовых превращений.

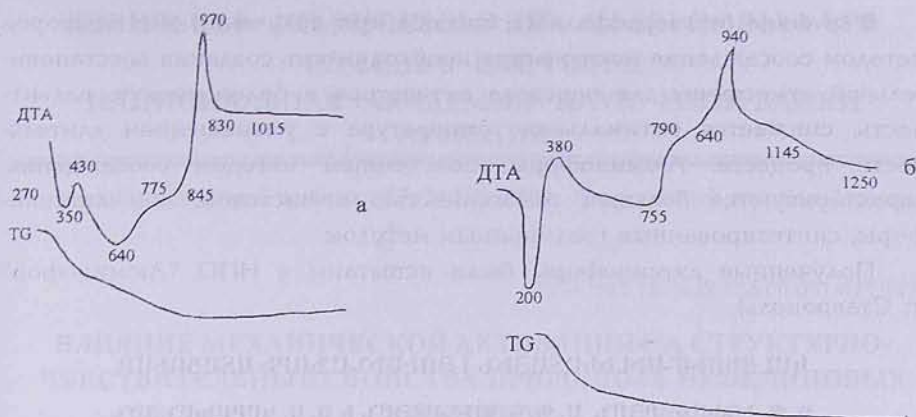


Рис. 2. Кривые ДТА кальций-силикатного люминофора [с кремневым модулем исходного щелочно-силикатного раствора $N=SiO_2/Na_2O=1$ (а) и $N=1,3$ (б)].

На рис.3 представлен спектр люминесценции кальций-силикатного люминофора. Он состоит из двух полос, одна из которых расположена в ультрафиолетовой области с максимумом излучения около 350 nm и обусловлена активизирующим действием свинца, а другая имеет максимум при 610 nm и определена наличием марганца [1].

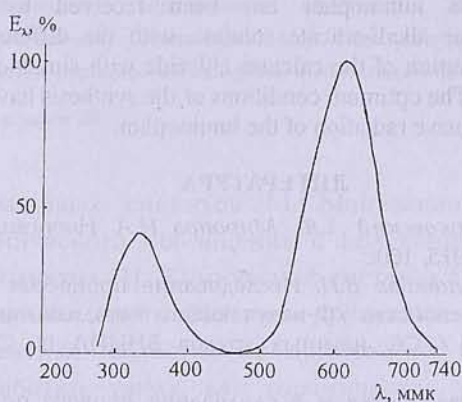


Рис. 3. Спектр излучения кальций-силикатного люминофора.

Таблица

Параметры относительной яркости свечения в зависимости от способа получения

Люминофоры	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %
$CaSiO_3 \cdot Mn^{2+} \cdot Pb^{2+}$ типовой образец	твердофазный	розовый	102
$CaSiO_3 \cdot Mn^{2+} \cdot Pb^{2+}$ $SiO_2/CaO = 1,3$ опытный образец	соосаждение	розовый	104

В отличие от твердофазного способа при получении люминофоров методом соосаждения исключается необходимость создания восстановительной атмосферы для перевода активатора в более низкую валентность, снижается оптимальная температура с уменьшением длительности процесса. Люминофоры, полученным методом соосаждения, характеризуются большей гомогенностью и чистотой, чем люминофоры, синтезированные традиционным методом.

Полученные люминофоры были испытаны в НПО "Люминофор" (г. Ставрополь).

ԿԱԼՑԻՈՒՄ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՅՈՒՄԻՆՓՈՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ջ. Պ. ԵԳԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Հարստացման եղանակով ստացվել է կալցիում-սիլիկատային լյումինաֆոր՝ օգտագործելով հիմնա-սիլիկատային տարրեր մոդուլով ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) և կալցիումի քլորիդի լուծույթներ՝ միաժամանակ ակտիվացնելով մանգանով և կապարով: Որոշված են սինթեզի օպտիմալ պայմանները, որոնք նպաստում են լյումինաֆորի ինտենսիվ լուսարձակմանը:

THE RECEPTION OF THE CALCIUM-SILICATE LUMINOPHOR

D. P. EGIASARYAN, A. P. GUNASHYAN and S. S. KARAKHANYAN

The calcium-silicate luminophor has been received by the method of co-precipitation, using the alkali-silicate solution with the different silicic modulus ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), aqueous solution of the calcium chloride with simultaneous activation of the manganese and lead. The optimum conditions of the synthesis have been determined, which promote more intensive radiation of the luminophor.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казакин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, 190с.
- [2] Гаврилов В.В., Винникова В.И. Исследование процессов формирования и эксплуатационные свойства УФ-излучающего катодолюминофора на основе дисиликата бария. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1978, вып.17, с. 22.
- [3] Манамиров О.Я. Разработка и исследование первого поколения люминофоров для газоразрядных матричных индикаторов. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1990, вып.38, с. 91.
- [4] Кораблев Н.М., Гаврилов В.В. Влияние примесных дефектов на люминесценцию метасиликата кальция. / Сб. научных трудов ВНИИЛ (г. Ставрополь), 1984, вып.47, с. 33.
- [5] Христов Ц.И., Попович С.С., Галактионов С.С., Социн Н.П. // Стекло и керамика, 1994, №9-10, с.7.
- [6] Пат. РА №000635 (1995) // Бюлл. изобр., 1996, №2.
- [7] Егиазарян Дж.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 36.
- [8] Пашкевич Л.А., Бронева В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, 129с.
- [9] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госхимиздат, 1987, 860с.