

ЦИНК-СИЛИКАТНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ,
ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ СООСЖДЕНИЯ

Д. П. ЕГИАЗАРЯН и А. П. ГЮНАШЯН

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

Поступило 26 V 2005

Методом соосаждения получен цинк-силикатный люминесцентный материал из смеси щелочно-силикатных растворов с различным кремневым модулем ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$) и водных растворов хлорида цинка с одновременной активацией.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 11.

Разработка силикатных люминофоров актуальна для создания высокоэффективных люминесцентных ламп, газоразрядных знаковинтезирующих индикаторов, используемых в производстве телевизионных экранов.

Традиционная технология производства этих материалов заключается в спекании шихты из предварительно подготовленных люминофорно-чистых солей (или оксидов) и диоксида кремния при температурах 1200-1350°C. Продолжительность одной термообработки составляет несколько часов при неоднократном повторении процесса термообработки с использованием минерализирующих добавок [1-3]. Недостатками традиционного метода получения силикатных люминофоров являются высокая температура и большая продолжительность термической обработки шихты, неравномерное распределение активаторов, а также создание восстановительной атмосферы. Кроме того, большая вязкость и малая реакционная способность силикатов чрезвычайно мешают получению гомогенного химического состава образующихся силикатов. Известны способы образования силикатных люминофоров золь-гель методом [4,5]. Однако они применяются для получения небольших количеств продукта из-за сложности технологического режима и высокой себестоимости полученных люминофоров.

Ортосиликат цинка, активированный марганцем Mn^{2+} (виллемит), рассматривается как наиболее перспективный люминесцентный материал

зеленого цвета свечения благодаря высокому квантовому выходу при возбуждении, высокой насыщенности цвета, стабильности технологических свойств, устойчивости к химическим и тепловым воздействиям.

Целью данной работы является получение цинк-силикатного люминесцентного материала (люминофора) методом соосаждения [6-8] из смеси щелочно-силикатных растворов с различным кремневым модулем ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Получение люминофоров указанным способом отличается простотой, а процесс формирования структуры люминофора протекает при низких температурах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исходных растворов для получения цинк-силикатного люминофора были использованы: щелочно-силикатные растворы с кремневым модулем $N=(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 0,5-2,0$; одномолярный раствор ZnCl_2 ; водный раствор $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Опыты проводились при температуре 25°C в реакторе емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой (240 об.мин^{-1}).

Расчетные количества исходных растворов сливались в реактор при непрерывном перемешивании. 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 температуре $110-115^\circ\text{C}$ осадок подвергался термической обработке при 1100°C в течение 2 ч.

Полученные образцы исследовались рентгенографическим методом на дифрактометре «ДРОН-3» с $\text{CuK}\alpha$ -излучением [9] и ИК спектроскопическим методом на спектрофотометре «SPECORD», регистрирующем спектры поглощения в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ [10].

Для идентификации фазового состава продуктов термической дегидратации силикатов, отличающихся соотношением компонентов $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$, была приготовлена серия осадков, в которых соотношение компонентов $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ составляло 1:2, 1:1, 2:1.

Дифрактограммы и ИК спектры всех дегидратированных образцов идентичны и соответствуют ортосиликату цинка Zn_2SiO_4 .

На наличие мономерного аниона $(\text{SiO}_4)^{4-}$ указывают полосы поглощения в области частот $800-1000 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть приписаны асимметричным валентным колебаниям – $\nu_{\text{as}}(-\text{O}-\text{Si}-\text{O})$, полоса с частотой 520 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям углов $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ в тетраэдре SiO_4 . Отсутствие полос поглощения в области $550-800 \text{ см}^{-1}$ указывает на отсутствие мостиковых связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Некоторое перераспределение интенсивностей полос поглощения обусловлено присутствием аморфного SiO_2 в исследуемых образцах (рис. 1).

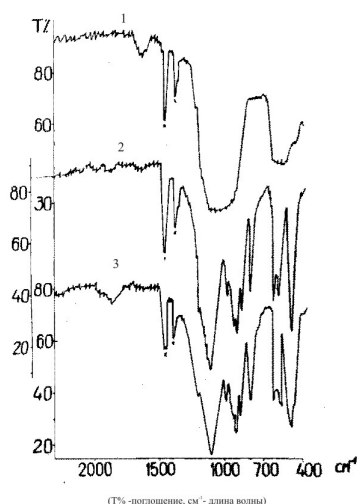


Рис. 1 ИК спектры поглощения цинк-силикатов: 1 – $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=2:1$; 2 – $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=1:1$; 3 – $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=1:2$

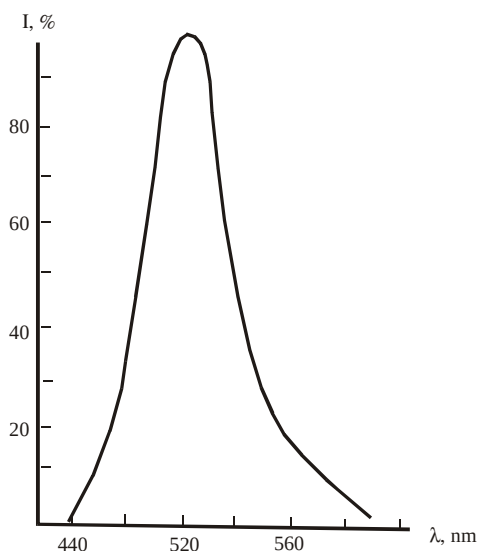


Рис. 2. Спектр излучения люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$.

Рассчитанные параметры исследуемых образцов силиката цинка близки к параметрам гексагональной элементарной ячейки ортосиликата цинка (виллемита), для которого $a=9,34 \text{ \AA}$, $b=13,95 \text{ \AA}$ (рис. 2). Проведенные рентгенографические и ИК спектроскопические исследования полученных осадков показали, что при взаимодействии хлористого цинка с щелочно-кремнеземистым раствором, независимо от кремневого модуля исходного раствора (в данном случае в пределах 0,5-2,0), после термической обработки при 1100°C и дегидратации цинк находится только в виде ортосиликата, что соответствует фазовой диаграмме [11].

Ортосиликат цинка, активированный марганцем, имеет спектр излучения с максимумом при 525 нм (рис. 2), люминесцирует зеленым светом при фотовозбуждении.

Измерения световых и электрических параметров экспериментальных образцов люминофоров марки К-35 в лампах мощностью 15 Вт , а также яркости их свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением, проведенные в измерительной лаборатории электролампового завода (г. Ереван) и НИИ «Люминофор» (г. Ставрополь), показали пригодность и эффективность использования синтезированного люминофора (табл. 1,2, рис. 2).

Таблица 1

**Световые и электрические параметры люминофорных ламп,
изготовленных на опытных образцах люминофоров**

N ламп	Проверка после 0,25 ч				Проверка после 100 ч				Марка люмино- фора, (типы ламп)
	напря- жение, <i>B</i>	ток, <i>E</i>	свето- вой поток, <i>лм/Вт</i>	мощ- ность, <i>Вт</i>	напря- жение, <i>B</i>	ток, <i>A</i>	свето- вой поток, <i>лм/Вт</i>	мощ- ность, <i>Вт</i>	
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	

Таблица 2

**Параметры люминесцентных характеристик люминофоров
в зависимости от способа получения**

Марка люмино- фора	Химический состав	Способ получения	Относит. яркость свечения, %	Координаты цветности		Цвет свечения
				X	Y	
типовой образец, К-35	$Zn_2SiO_4:Mn$	твёрдофазный	100	0,185	0,745	зеленый
опытный образец, К-35	$Zn_2SiO_4:Mn$	соосаждение	102	0,170	0,745	зеленый

Из вышеизложенного следует, что использование метода соосаждения позволяет снизить температуру термообработки и уменьшить продолжительность процесса получения цинк-силикатного люминофора. Полученные люминофоры удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к этому классу материалов.

**ՀԱՄԱՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՑԻՆԿ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ
ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏԱՑԻՆ ԼՅՈՒԹԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

Ջ. Պ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ Ի Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ

Հիմնա-սիլիկատային և ցինկի քլորիդի լուծույթներից համանստեցման եղանակով սինթեզված է ցինկ-սիլիկատային լյումինաֆոր համապատասխան ակտիվատորով: Ստացված լյումինաֆոր նյութը իր հատկություններով չի զիջում արդյունաբերական նմուշներին:

ZINK-SILIKATE LUMINESCENT MATERIAL OBTAINED BY THE METOD OF CO -PRECIPITATION

D. P. EGAZARYAN and A. P. GYUNASHYAN

Silicate crystal luminophores are widely used in different branches of industry, in particular, in luminescent lamps and in color displays. Traditional technology of their production is done from prepared in advance luminophore – clean sodium (or oxides) and silica dioxides. Production of silicate luminophores using traditional technology has some difficulties due to a necessity of long time baking for completing of its synthesis. This work is devoted to a possibility of luminophores production(zinc –silicate) on a base of silicate using method of precipitation of water solutions using alkaline-silica solutions of module of silicon $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ with different sodium's and aqueous solutions of the zinc's salts with any activation. The light and electrical measurements of synthesized experimental samples of silicate luminophores in the lamps with the power of 15 watts, as well as testing of their luminescence brightness at vacuum ultra-violet radiation performed in industrial environment have shown their suitability and high efficiency.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, с. 184.
- [2] Новикова А.И., Девятых Э.В., Бендерская Л.П. // Сб. науч. трудов “Методы получения и исследования люминофоров и особо чистых веществ”. ВНИИЛ, Ставрополь, 1979, вып. 18, с. 33.
- [3] Головкин А.Г., Греков Ф.Ф., Черновец Б.В. // Журнал прикладной химии, 2004, т. 77, вып. 10, с. 1605.
- [4] Попович Н.В., Христов Ц.И., Галактионов С.С. // Стекло и керамика, 1993, №9-10, с. 19.
- [5] Христов Ц.И., Попович Н.П., Галактионов С.С., Сосцин Н.П. // Неорганические материалы, 1996, т.32, №1, с.89.
- [6] А.с. 15774622 СССР, МПК С 09 К 11/54,11/59 // Б.и. 1990, №24.
- [7] Егиазарян Д.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С. // Тезисы докл. VII Межд. конф. по высокотемп. химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург, 1998, с. 37.
- [8] Егиазарян Д.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С. // Тезисы докл. VIII Межд. конф. по высокотемп. химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург, 2002, с. 214.
- [9] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госхимиздат, 1957, с. 867.
- [10] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, с.163.
- [11] Торопов А.А., Барзаковский В.П., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. М.-Л., Наука, 1965, с. 535.