

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 621.3.032.35.546.1

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ДИСИЛИКАТА БАРИЯ

Д. П. ЕГИАЗАРЯН и А. П. ГЮНАШЯН

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

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер., 10
Факс: (374 10) 23-12-75 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 5 IX 2008

Синтезирован люминесцентный материал $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{-Pb}$ на основе дисиликата бария методом соосаждения с использованием щелочно-кремнеземистых растворов с различными силикатными модулями ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) и водного раствора хлорида бария с одновременной активацией свинцом. Установлены оптимальные условия синтеза. Показано, что синтезированный люминофор по своим функциональным качествам не уступает серийно выпускаемому люминофору, полученному твердофазным синтезом.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Одной из наиболее актуальных проблем технологии функциональных материалов является синтез и улучшение служебных характеристик люминофоров различного назначения.

Активированный свинцом дисиликат бария $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{-Pb}$ является одним из наиболее эффективных УФ излучающих катодолюминофоров, используемых в люминесцентных лампах низкого давления, для изготовления экранов высокоинтенсивных ЭЛТ, применяемых в современных системах отображения и оптической обработки информации. Люминофоры для люминесцентных ламп занимают ведущее место в производстве люминесцентных материалов. Их удельный вес в общем мировом выпуске составляет более 70% и обеспечивает производство одного миллиарда таких ламп [1,2].

Используемый люминофор синтезируется по традиционной технологии твердофазным спеканием карбоната бария с диоксидом кремния в присутствии соединений свинца и фторидов. Синтез дисиликата бария завершается прокаливанием шихты при 1250-1300°C и длительной выдержке.

Так как формирование матрицы и однородность распределения активатора лимитируются в основном диффузией, процесс получения катодолюминофоров является очень длительным и требует больших энергозатрат [1-3]. Известны работы, посвященные вопросам получения силикатных люминофоров золь-гель методом в некоторых бинарных системах [4]. Однако они мало приемлемы из-за сложности технологического режима и высокой себестоимости получаемых люминофоров.

Целью данной работы является получение барий-силикатного люминофора методом соосаждения из смеси щелочно-кремнеземистых и водных растворов хлористого бария в присутствии активатора.

Экспериментальная часть

В качестве исходных растворов для получения барий-силикатного люминофора были приготовлены щелочно-кремнеземистые растворы с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2-2,3$; одномолярный раствор хлорида бария и водный раствор нитрата свинца (содержание свинца 0,005 *моля* на 1 *моль* основания). Берется избыток SiO_2 (оксида кремния), т.к. известно, что он в исходной смеси по сравнению со стехиометрическим составом обеспечивает более полное протекание реакции образования дисиликата бария и способствует более интенсивному излучению люминофора [1,5].

Расчетные количества щелочно-кремнеземистого раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} - 62,0$, $\text{SiO}_2 - 138$ г/л ($\text{SiO}/\text{Na}_2\text{O}=2,3$), раствора хлорида бария с концентрацией 208,3 г/л и водного раствора нитрата свинца при непрерывном перемешивании сливались в реактор при 25°C. Мгновенно образующийся осадок перемешивался в течение 30 мин, отстаивался 3-5 ч с дальнейшей фильтрацией и промывкой дистиллированной водой (25°C) при масс.соотн. Ж:Т = 5:1 до исчезновения хлор-иона. Синтез завершался прокаливанием полученного осадка при 900-1000°C в течение 1 ч.

Полученные образцы исследовались рентгенографическим методом на дифрактометре “ДРОН-4” с $\text{CuK}\alpha$ излучением и ИК-спектроскопическим методом на спектрофотометре «Spekord». Измерение люминесцентных характеристик (относительной яркости свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом люминофоров на основе дисиликата бария) проводилось на фотометре “FM-58”. Рентгенографическое исследование полученного после прокаливания при 900-1000°C осадка показало (рис. 1), что синтезированный силикат бария имеет структуру самборнита – BaSi_2O_5 ($I=100$, $d/n=3.97\text{\AA}$; $I=60$, $d/n=3.34\text{\AA}$; $I=45$, $d/n=3.10\text{\AA}$) с примесью незначительного количества α -кристобалита (SiO_2). Полученные дифракционные картины по положению максимумов и их

интенсивности сравнивались с набором межплоскостных расстояний, характерных для самборнита [6].

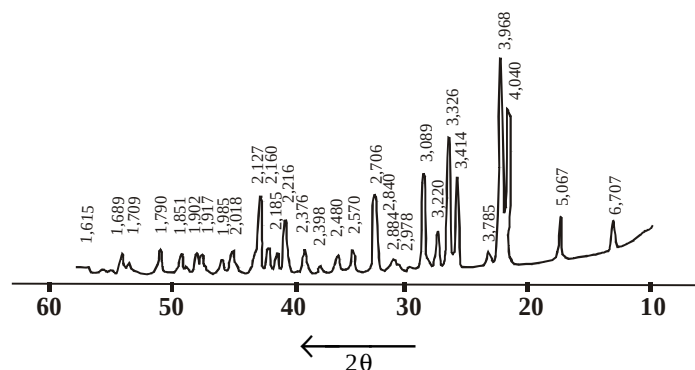


Рис. 1. Дифрактограмма BaSi_2O_5

Получение дисиликата бария подтверждается и ИК-спектроскопическими измерениями (рис. 2). На полимерное строение силикатного аниона $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ в структуре данного соединения указывает наличие в ИК-спектрах не менее 5 полос поглощения в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, которые характерны только для силикатов, содержащих мостиковые связи $\nu(\text{--Si--O--Si--})$ при $610, 640, 680, 710$ и 790 см^{-1} . Полосы поглощения при $800, 929, 950\text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным валентным колебаниям $\gamma_{\text{as}}(\text{--O--Si--O--})$, а при 550 и 460 см^{-1} – деформационным колебаниям $\sigma(\text{SiO}_3)$, что указывает, вероятно, на сложную, слоистую структуру дисиликата бария [7]. Рассчитанные параметры близки к параметрам орторомбической элементарной ячейки дисиликата бария (самборнита), для которого $a = 4.63$; $b = 7.68$; $c = 13.53\text{ Å}$.

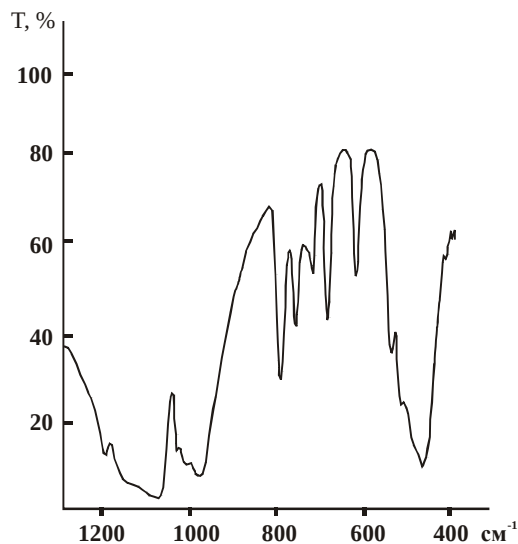


Рис. 2. ИК-спектр BaSi_2O_5 .

Дисиликат бария, активированный свинцом – $\text{BaSi}_2\text{O}_5\cdot\text{Pb}$, имеет ультрафиолетовую люминесценцию и находит широкое применение в люминесцентных лампах низкого давления: они возбуждаются в области 254 *ммк*, т.е. поглощают энергию в этой области и излучают ее в ультрафиолетовой области; максимум на кривой спектрального распределения соответствует 254 *ммк* (рис. 3).

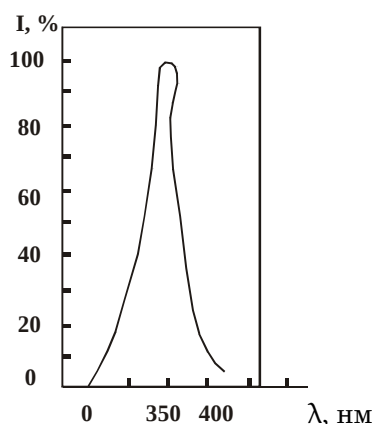


Рис. 3. Спектр излучения барий-силикатного люминофора.

Результаты измерений световых и электрических параметров экспериментальных образцов (люминофор марки «Л-33» – $\text{BaSi}_2\text{O}_5\cdot\text{Pb}$) в лампах мощностью 15 Вт, а также яркости их свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением, проведенных в измерительной лаборатории электролампового завода (г.Ереван) и НПО "Люминофор" (г.Ставрополь), представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

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

NN ламп	Проверка после 0,25 ч				Проверка после 100 ч			
	напря- жение, В	ток, А	свето- вой поток, Лм/Вт	мощ- ность, Вт	напря- жение, В	ток, А	свето- вой поток, Лм/Вт	мощ- ность, Вт
1	56	0,30	161	13,5	56	0,30	130	14,0
2	55	0,31	161	13,5	60	0,30	138	14,0
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

**Параметры относительной яркости свечения люминофоров
в зависимости от способа их получения**

Люминофор, марка	Способ получения	Цвет свечения	Относительная яркость свечения, %
типовой образец $\text{BaSi}_2\text{O}_5\cdot\text{Pb}$, Л - 33	твердофазный	голубой	102
опытный образец $\text{BaSi}_2\text{O}_5\cdot\text{Pb}$, Л-33	соосаждение	голубой	106

Результаты испытаний дают основание заключить, что предлагаемый люминофор по своим функциональным качествам не уступает серийно выпускаемым. По сравнению с традиционным способом получения силикатных люминофоров метод соосаждения отличается энергоэкономичностью, позволяет исключить длительные и трудоемкие операции по очистке и подготовке сырья, обеспечивает возможность равномерного распределения активирующих добавок в структуре материала.

ԲԱՐԻՈՒՄԻ ԵՐԿՍԻԼԻԿԱՏԻ ՀԻՍՔՈՎ ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ջ. Պ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ

Համանստեցման եղանակով սինթեզվել է բարիումի երկսիլիկատի ($\text{BaSi}_2\text{O}_5\cdot\text{Pb}$) լյումինեսցենսային նյութ, օգտագործելով տարբեր սիլիկատային մոդուլով ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) հիմնա-սիլիկատային և բարիումի քլորիդի ջրային լուծույթներ միաժամանակ ակտիվացնելով կապարով: Որոշված են սինթեզի օպտիմալ պայմանները: Ցույց է տրված, որ սինթեզված լյումինաֆորը իր ֆունկցիոնալ հատկություններով չի զիջում ավանդական մեթոդներով ստացված սերիական թողարկվող լյումինաֆորներին:

PREPARATION OF LUMINESCENT COMPOSITION ON THE BASE OF BARIUM DISILICATE

D. P. EGUIAZARYAN and A. P. GUNASHYAN

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Armenia, 0051, District 2, Argutyan str., 10
e – mail: ionx @ armline.am

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 – pure sodium (or metal oxides) and silicon dioxides. Production of silicate luminophores using traditional technology has some

difficulties connecting with high temperature and a long time of baking necessary for completing the solid state synthesis. This work is devoted to the possibility of luminophores production (barium – silicate $\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{Pb}$) on a base of silicate by means of the method of precipitation of water solutions using alkaline-silica solution of module of silicon $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ with different sodium's and aqueous solutions of the barium's salts with any activator. Lead is taken as a activator.

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., Марковский Л.Я., Миронов И.Я., Пикерман Л.Н. Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, 190 с.
- [2] Новикова П.Н., Постолов В.С., Гаврилов В.В., Винникова В.И. / В кн.: Люминесцентные материалы и полупродукты для них. Ставрополь, Изд. ВНИИЛюминофор, 1978, вып.17, с. 22.
- [3] Манаширов О.Я., Гаврилов В.В., Мхитарьян В.Б. / В кн: Люминофоры. Синтез и исследование. Ставрополь. Изд.ВНИИЛюминофор, 1990, вып. 38, с. 50.
- [4] Саркисов П.Д., Попович Н.В., Желанин А.Г. / Стекло и керамика, 2003, №10, с. 6.
- [5] Егиазарян Д.П., Гюнашян А.П. // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №1-2, с. 24.
- [6] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госхимиздат, 1957, 867 с.
- [7] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, 163 с.