

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.3.032.35.546.4

СИНТЕЗ ВИЛЛЕМИТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Դ. Ս. ԵԳԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԴՅՈՆԱՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱՅԱՆ

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна

НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10

Факс: (37410) 23-12-75 E-mail: ionx@sci.am

Поступило 5 III 2012

Синтезирован люминофор на силикатной основе $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ золь-гель методом, используя тетраэтилортосиликат (ТЭОС). В процессе синтеза проведена активация виллемита марганцем (Mn^{2+}). Определены оптимальные параметры системы для гелеобразования.

Рис. 2, библи. ссылок 7.

Люминесцентные материалы на силикатной основе получают все более широкое распространение в качестве катодолюминофоров для электронно-лучевых приборов.

$Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ – это один из первых фото-, катодо- и рентгенолюминофоров, объект многочисленных исследований, характеризующихся высокой насыщенностью цвета, стабильностью технологических свойств.

Цинк-силикатный люминофор, легированный марганцем (II), дает излучение в зеленой области спектра. На его основе разработаны промышленные фото- и катодолюминофоры [1].

Обычно синтез цинк-силикатного люминофора проводится твердофазным методом – спеканием смеси соответствующих оксидов с кремнеземом при температурах 1200-1350°C. Поскольку формирование матрицы и однородность распределения активатора лимитируются в основном диффузией, то процесс получения цинк-силикатного люминофора является очень длительным (выдержка около 10 ч) и требует больших энергозатрат. Поэтому увеличение продолжительности выдержки при

максимальной температуре способствует более полному протеканию реакции образования виллемита и более равномерному распределению активатора в объеме зерен люминофора. Концентрация активатора (Mn^{2+}) влияет на эффективность как прямым (число центров), так и косвенным образом (число дефектов структуры). Применение минерализаторов позволяет снизить температуру синтеза, однако равномерного распределения активатора в объеме цинк-силикатной матрицы не достигается.

Зависимость люминесцентных свойств люминофоров от степени совершенства их кристаллической структуры является определяющим фактором. В неравновесной (деформированной) матрице многие из центров люминесценции дают безизлучительные переходы, уменьшая яркость люминесценции [1-3].

Очевидна необходимость разработки таких методов синтеза, которые обеспечивали бы полное и контролируемое смешивание компонентов на предварительной стадии и, как следствие, упорядочение возникающей структуры в относительно мягких условиях.

Имеются работы по получению люминесцентных материалов золь-гель методом в некоторых бинарных системах. В этих работах изучены поведение гелей при термической обработке и их кристаллизационная способность в пределах изменения химического состава [4-6].

Целью данной работы является получение виллемита и люминофора на его основе золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Получение люминофоров данным методом основано на свойстве алкоксидов некоторых металлов подвергаться гидролизу с последующей конденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. На стадии гелеобразования происходят гидролиз алкоколятов и поликонденсация продуктов реакции, приводящие к образованию золя, а затем и твердого геля. Этот переход является необратимым и фиксируется по резкому возрастанию вязкости системы, дальнейшая термообработка которой приводит к получению люминофора.

В качестве исходных веществ для приготовления гомогенного водно-спиртового раствора использованы нитрат цинка $Zn(NO)_2 \cdot 6H_2O$ ("ч.д.а."), тетраэтилортосиликат – $(C_2H_5O)_4Si$ ("ос.ч."), этиловый спирт 96% (водный) и активатор (Mn^{2+}).

Рентгенографический анализ проводился на дифрактометре "ДРОН 2.0" с $SiK\alpha$ излучением [7]. Измерение люминесцентных характеристик – относительной яркости свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетом, люминофоров на основе виллемита проводилось на фотометре "FM-58".

Водно-спиртовые исходные растворы солей цинка, активатора и тетраэтилортосиликата сливались в реактор при 25°C при непрерывном перемешивании и нагревании с добавлением азотной кислоты, необходимой для кислого гидролиза. Перемешивание продолжалось до начала гелеобразования с последующей термообработкой гелей вначале при 150-300°C (для удаления части летучих компонентов из состава геля) и при 1150-1200°C окончательным формированием структуры люминофора – ортосиликата цинка, активированного марганцем ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$).

Исследована зависимость яркости свечения синтезированного люминофора от температуры (25-80°C), концентрации исходных веществ, содержания воды (мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС} = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$) и pH среды.

При $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС} = 25$, pH 0-1 и температуре 70°C продолжительность гелеобразования составляет 3-4 ч, при этом концентрация исходных веществ не влияет на продолжительность гелеобразования и люминесцентные характеристики полученного люминофора. Люминофоры, синтезированные с применением оптимальных параметров гелеобразования, отличаются высокой яркостью свечения. При фото- или катодовозбуждении они имеют максимум на кривой спектрального распределения при 525-5 нм (рис. 1).

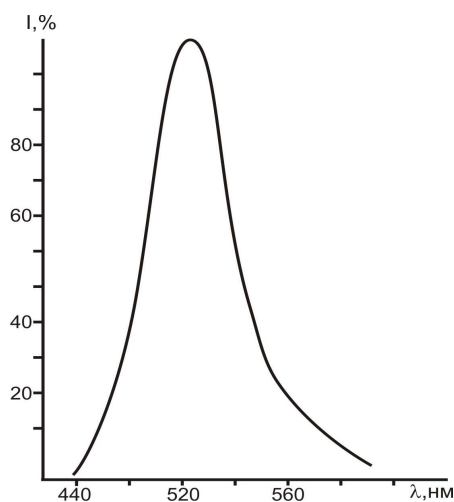


Рис. 1. Спектр излучения синтезированного цинк-силикатного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$.

При исследовании рентгенографическим методом [7] полученные дифракционные картины по положению максимумов и их интенсивности совпадают с набором межплоскостных расстояний, характерных для ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4) (рис. 2). Рассчитанные параметры гексагональной элементарной ячейки соответствуют виллемиту, для которого $a = 9,34 \text{ \AA}$, $b = 13,95 \text{ \AA}$ [7].

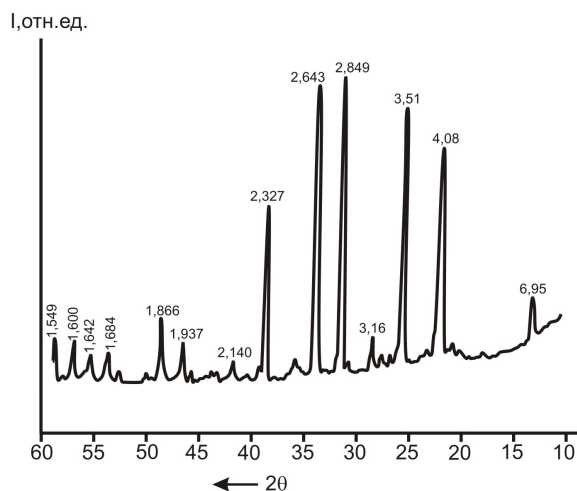


Рис. 2. Диффрактограмма синтезированного Zn_2SiO_4 .

Отмечены преимущества золь-гель метода в сравнении с традиционной технологией синтеза люминофоров – упрощение технологической схемы синтеза, снижение энергозатрат, равномерное распределение активатора и возможность перехода из аморфного состояния в кристаллическую без введения добавок кристаллизаторов.

ՎԻԼԵՄԻՏԻ ՄԻՆԵՐԱԸ ՋՈՒԺԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ջ. Պ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Ջոլ-ժել եղանակով սինթեզված է սիլիկատային լյումինաֆոր Zn_2SiO_4 և Mn , օգտագործելով տետրաէթիլօրթոսիլիկատ: Մինթեզի ընթացքում կատարվել է վիլեմիտի ակտիվացում մանգանով (Mn^{2+}): Որոշված են համակարգի օպտիմալ պայմանները ժելեզոյացման համար:

SOL–GEL METHOD FOR VILLEMITE SYNTHESIS

J. P. EGHIAZARYAN, A. P. GYUNASHYAN and N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (37410) 23–12–75 E-mail: mail@sci.am

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$ luminophore has been synthesized by sol-gel method. Zinc nitrate / $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /, tetraethyl orthosilicate / $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (TEOS) and ethyl alcohol were used as initial compounds for preparation of homogeneous water-alcohol solution.

Nitric acid (to provide acidic hydrolysis) was added to the mix of water-alcohol solutions of zinc salts and tetraethyl orthosilicate under constant stirring at 25°C .

The stirring was continued up to gelation of reaction mix followed by heat treatment of gels. The optimal parameters of the system gelation were determined. Villemite - Zn_2SiO_4 was activated with manganese (Mn^{2+}) in the course of synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Пикерман Л.Н. Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, 190 с.
- [2] Левшин В.Л., Левшин Л.В. Люминесценция и ее применение. М., Наука, 1972, 184 с.
- [3] Манаширов О.Я., Гаврилов В.В., Мхитарян В.Б. //в кн: Люминофоры. Синтез и исследование. Ставрополь, Изд.ВНИИЛюминофор, 1990, вып. 38, с.50.
- [4] Попович Н.В. //Стекло и керамика, 1993, N 9-10, с.19.
- [5] Христов Ц.И., Попович Н. В., Галактионов С.С., Социн Н.Т. // Стекло и керамика, 1994, 19-10, с. 7.
- [6] Саркисов П.Д., Попович Н.В., Желнин А.Г. // Стекло и керамика, 2003, 110, с. 6.
- [7] Ito, E., Matsui, Y. High – Pressure Res.: *Applied Geophysics*, [Pap. U.S.-Jpn. It. Semin.], Honolulu, Hawaii, July 6-9, 1976, p. 193.