

О ВЛИЯНИИ ПЛАВНЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЦИНК-СИЛИКАТНОЙ ЛЮМИНОФОРНОЙ МАТРИЦЫ

© Т. С. Волкова^{1,2}, Е. Ю. Тагауров¹, Е. С. Шабурова¹, В. В. Рудских¹

¹ Производственное объединение «Маяк»,
456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31
² Озерский технологический институт НИЯУ (МИФИ),
456783, г. Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48
E-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в Редакцию 4 августа 2022 г.
После доработки 18 ноября 2022 г.
Принята к публикации 16 декабря 2022 г.

Исследовано влияние плавней различных групп химических соединений (NaCl, KCl, CaCl₂, Li₂CO₃, H₃BO₃), их количества и температуры прокаливания шихты на выход целевого компонента (Zn₂SiO₄). Проведена проковка шихты в интервале температур 600–1100°C (шаг 100°C) с отбором проб, фазовый состав которых определен методом рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: радиолуминофор; плавень; тритий; бета-частицы; люминесценция

DOI: 10.31857/S0044461822080060; EDN: NXMCRJ

Силикат цинка, допированный марганцем (Zn₂SiO₄:Mn), со структурой виллемита широко используется в качестве люминофора зеленого свечения в различных областях промышленности [1, 2]. Большинство силикатных люминофоров, выпускаемых промышленностью, синтезируют в твердой фазе путем спекания смесей оксидов или чаще карбонатов цинка и элемента-активатора с оксидом кремния, взятых в стехиометрическом соотношении [3]. Скорость процесса, протекающего в твердой фазе, зависит от степени дисперсности взаимодействующих частиц.

Основными преимуществами твердофазного метода получения люминофорных составов на основе силиката цинка являются простота реализации и доступность используемых химических реактивов (пригодны представленные на рынке реактивы без дополнительной очистки). Следует отметить и недостатки, присущие получению этим методом: сравнительно высокие температуры синтеза, спекание люминофорных составов с материалом стенок тигля.

Высокая температура синтеза люминофора обусловлена высокой температурой плавления Zn₂SiO₄ — 1509°C и, как следствие, высокой температурой разрыхления кристаллической решетки. Для

понижения температуры синтеза и увеличения кристалличности получаемого продукта в люминофорную шихту, содержащую компоненты люминофорной матрицы и активатор, вводят плавень-кристаллизатор. Применение плавней позволяет снизить температуру образования центров кристаллизации в силикатных люминофорах до 1000°C [3].

В температурном интервале 600–1000°C образование ортосиликата идет очень медленно, при 800°C требуется несколько суток для достижения массовой доли Zn₂SiO₄ в продукте около нескольких процентов. Заметное влияние плавни начинают оказывать в интервале температур 800–1200°C. Роль плавня — массоперенос через жидкую фазу. Количество плавня, вводимого в люминофорную шихту, колеблется от 1 до 10 мас%. После перехода люминофорного состава в кристаллическое состояние плавень может быть удален из состава путем отмывки без потери качества получаемого люминофора.

В качестве плавней применяют бесцветные соли легких металлов первой и второй группы. Плавни могут быть разделены на две группы — соли кислотосодержащих кислот (сульфаты, фосфаты, карбонаты, бораты, реже вольфраматы и арсенаты) и гало-

гениды. Для силикатных люминофоров характерно применение галогенидных плавней (NaCl, KCl, LiCl), реже используются борная кислота (H₃BO₃) или бура (Na₂B₄O₇).

Цель работы — исследование влияния введения плавней различных групп в люминофорную матрицу на температуру образования цинк-силикатной люминофорной матрицы.

Экспериментальная часть

Синтез образцов осуществляли в соответствии с уравнением реакции



Для синтеза образцов использованы следующие реактивы: ZnO (ч., ООО «Лонсдейлит»), SiO₂ (ч.д.а., ООО «ПКФ «Химические товары»), MnO₂ (ч., ООО «Снабтехпром»), NaCl (ч.д.а., ООО «ХлоренХима»), KCl (ч., ООО «АО Реахим»), CaCl₂·2H₂O (ч., АО «Химзавод им. Л. Я. Карпова»), Li₂CO₃ (х.ч., ЗАО «Завод редких металлов»), H₃BO₃ (ч., ОАО «Уральская база химреактивов»).

Перед использованием исходные реактивы ZnO и SiO₂ сушили в сушильном шкафу при температуре 250°C до постоянной массы. Люминофорную шихту готовили смешением ZnO и SiO₂, взятых в стехиометрическом соотношении, и навески MnO₂, содержание Mn в которой составляло 1 мас% относительно содержания Zn. К полученной люминофорной шихте добавляли плавень в количестве 1 или 3 мас% относительно массы шихты, после чего полученную смесь тщательно перемешивали путем перетирания компонентов при помощи пестика в фарфоровой ступке.

Полученный состав прокаливали в керамических тиглях в муфельной печи в воздушной атмосфере в интервале температур 600–1100°C с шагом 100°C. Скорость подъема температуры 10 град·мин⁻¹, выдержка при каждой температуре составляла 2 ч. После высокотемпературной выдержки образцы охлаждали до температуры рабочего помещения (около 20 ± 3°C), извлекали из тигля, перетирали в фарфоровой ступке при помощи пестика и отбирали пробу для выполнения рентгенофазового анализа. Оставшуюся часть образца подвергали следующему этапу прокалики.

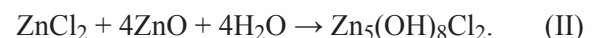
Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance (фокусировка по Брэггу–Брентано) в диапазоне углов отражения 2θ 5°–80°, длина волны рентгеновского излучения — 1.54060 Å (CuK_α), шаг 0.02° по 2θ, время экспозиции

0.5 с в каждой точке. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета Diffrac.suite, Diffrac.eva и базы данных порошковой дифрактометрии PDF2 (версия 2014 г.).

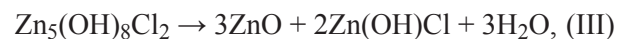
Обсуждение результатов

Все исследуемые образцы шихты после приготовления имели серый цвет, обусловленный внесением активатора в оксидной форме (MnO₂). С увеличением температуры прокалики цвет шихты изменялся на желтый или оранжевый, что связано с образованием промежуточного соединения Mn — аллеганита [Mn₅(OH)₂(SiO₄)₂], имеющего красно-оранжевый цвет (см. таблицу). Дальнейшее изменение цвета шихты на белый объясняется встраиванием Mn в кристаллическую решетку Zn₂SiO₄.

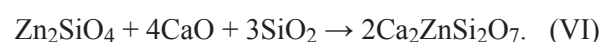
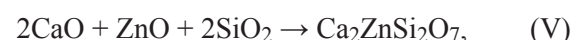
Массовая доля целевой фазы в отсутствие плавня после проведения ступенчатой прокалики в интервале температур 600–1100°C не превысила 30 мас% (см. рисунок). Введение плавня способствует протеканию реакции (I) и увеличению выхода целевой фазы при температурах прокалики шихты выше 800°C. При введении в качестве плавня NaCl в количестве 1 и 3 мас% массовая доля целевой фазы увеличивается в 1.5 и 2.5 раза соответственно (46.3 и 75.7 мас%), однако доля непрореагировавшего ZnO высока (40.8 и 13.6 мас% соответственно). Образования посторонних примесных фаз не обнаружено. Введение в качестве плавня KCl и CaCl₂ менее эффективно (массовая доля целевой фазы не превышает 50 мас%), кроме того, в интервале низких температур прокалики шихты (600–700°C) в образцах обнаружено образование фазы Zn₅(OH)₈Cl₂ в соответствии с уравнением реакции



При увеличении температуры прокалики шихты данное соединение ступенчато распадается в соответствии с уравнениями реакций



При использовании CaCl₂ в количестве 3 мас% обнаружено наличие смешанного силиката цинка-кальция Ca₂ZnSi₂O₇ (хардистонит), образующегося по реакциям



Изменение цвета образцов с повышением температуры прокалишки шихты

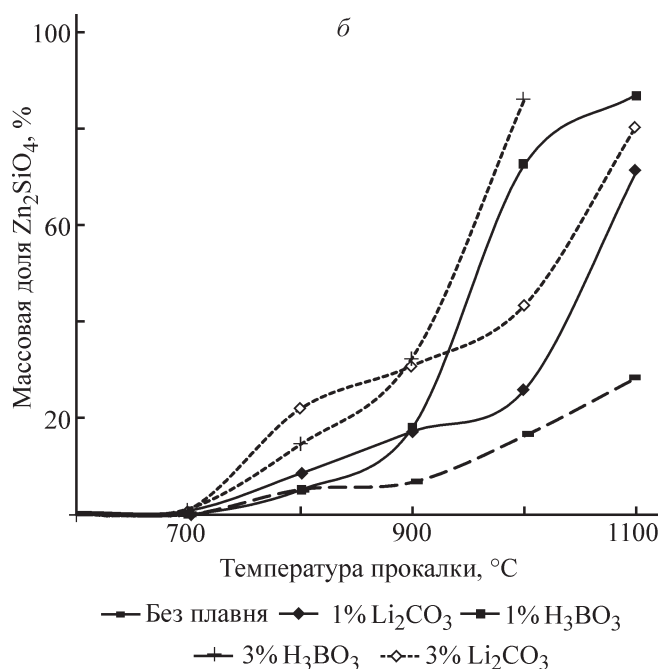
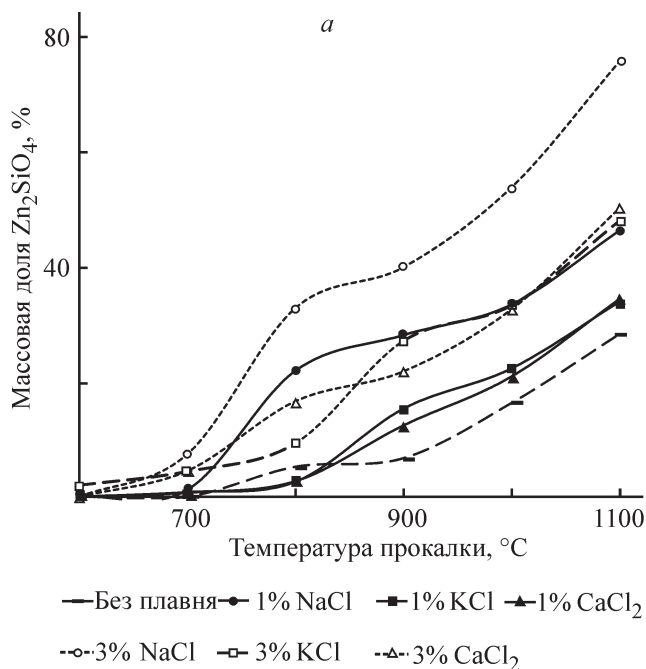
Плавень	Массовая доля плавня, %	Температура прокалишки, °C					
		600	700	800	900	1000	1100
Отсутствует	Отсутствует	Серый		Серый	Желтый	Желтый	Оранжевый
NaCl	1		»	»	Серый	»	»
KCl	1		»	»	Желтый	Оранжевый	»
CaCl ₂	1		»	»	»	Желтый	»
Li ₂ CO ₃	1		»	»	Серый	»	Желтый
H ₃ BO ₃	1		»	»	Желтый	Серый	Белый
NaCl	3		»	»	»	Оранжевый	Оранжевый
KCl	3		»	»	Оранжевый	»	Желтый
CaCl ₂	3		»	»	Желтый	»	Оранжевый
Li ₂ CO ₃	3		»	»	Серый	Желтый	Белый
H ₃ BO ₃	3		»	Желтый	»	Белый	—

Примечание. «—» — образец спекся в неизвлекаемый из тигля конгломерат коричневого цвета.

По расчетным данным, CaO, образовавшийся в результате термического разложения CaCl₂, полностью расходуется на образование Ca₂ZnSi₂O₇ по реакциям (V) и (VI). Ca₂ZnSi₂O₇ имеет стекловидную структуру, весьма хрупок, характеризуется цветом от белого до серого или светло-розового, при возбуждении электромагнитным излучением с длиной волны 245 нм флуоресцирует фиолетовым светом. Гашение люминесценции Zn₂SiO₄ вследствие обра-

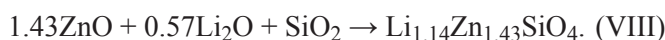
зования Ca₂ZnSi₂O₇ на данном этапе исследований не установлено.

Массовая доля целевой фазы при использовании в качестве плавня Li₂CO₃ в количестве 1 мас% высока (до 71 мас%) при прокалишке при температуре 1100°C, однако активатор формирует собственные индивидуальные фазы (Mn₂SiO₄ и Mn₂O₃) и, следовательно, не встраивается в кристаллическую решетку Zn₂SiO₄. При увеличении доли Li₂CO₃ в шихте до 3 мас%



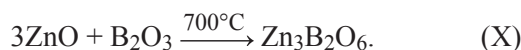
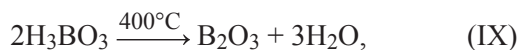
Влияние типа плавня, его количества и температуры прокалишки шихты на массовую долю Zn₂SiO₄ в образцах, содержащих плавень в количестве: а — 1, б — 3%.

индивидуальных фаз активатора не обнаружено, однако образуется смешанный силикат цинка-лития $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$ в соответствии с уравнениями реакций



По расчетным данным, 34% Li_2O , образовавшегося по реакции (VII), расходуется на образование $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$ [реакция (VIII)], а оставшийся непрореагировавший Li_2O (66%) может быть удален при отмывке. Гашение люминесценции Zn_2SiO_4 вследствие образования $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$ на данном этапе исследований не установлено.

Влияние H_3BO_3 на количество образующейся фазы особенно заметно при температуре прокали шихты выше 1000°C , максимум содержания Zn_2SiO_4 (около 90 мас%) достигается при температуре прокали 1100°C . Следует отметить, что температура прокали, равная 1100°C , является критической для образцов с данным типом плавня, поскольку может происходить спекание образца в трудноразделимый конгломерат, особенно при увеличении массовой доли активатора. Кроме того, при использовании H_3BO_3 наблюдается образование фазы $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в соответствии с уравнениями реакций



Массовая доля образовавшегося $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ после прокали при 800°C , по данным рентгенофазового анализа, составляла 4.5 и 13.2 мас% соответственно (расчетные значения 4.2 и 10.2 мас% соответственно). При дальнейшем повышении температуры прокали массовая доля $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ сокращается, что вызвано его плавлением и переходом в рентгеноаморфное состояние. Однако наличие $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в люминофорном образце может положительно сказаться на люминесцентных свойствах образцов, так как $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, активированный Mn, люминесцирует под действием электронов, испускаемых тритием (оранжевый цвет свечения), что может усилить свечение образца люминофора [или сместить цвет свечения в более длинноволновую часть спектра (от зеленого к желтому)].

Следует отметить, что в процессе ступенчатой прокали при температуре 800°C плавни (или соединения, образующиеся при их термическом разложении) перестают обнаруживаться методом рентгенофазового анализа, что объясняется их расплавлением и

переходом в рентгеноаморфное состояние. Тем не менее после синтеза образцов люминофоров необходимо проводить промывку от плавней.

Выводы

Введение плавня в шихту при получении Zn_2SiO_4 твердофазным методом позволяет снизить температуру его синтеза, тем самым увеличить выход целевого продукта. В частности, добавка NaCl в количестве 3 мас% увеличивает выход целевого продукта в 2.5 раза. Ионы Na^+ и Cl^- не встраиваются в кристаллическую решетку люминофора, и по окончании синтеза избыточное количество плавня может быть удалено при помощи водных промывок. Преимуществом использования H_3BO_3 является образование фазы $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, которая усиливает люминесценцию Zn_2SiO_4 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. С. Волкова — осуществление выбора объектов исследований, подбор условий синтеза образцов; Е. Ю. Татауров — приготовление шихты для прокали образцов, синтез образцов; В. В. Рудских — постановка задачи, выбор метода синтеза и температурного диапазона прокали шихты для исследования изменений в фазовом составе образцов; Е. С. Шабурова — исследование образцов методом рентгенофазового анализа.

Информация об авторах

Волкова Татьяна Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0560-3041>.

Татауров Евгений Юрьевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5806-5187>.

Шабурова Елена Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4147-3560>.

Рудских Вячеслав Васильевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1797-5950>.

Список литературы

- [1] Онуфриева Т. А., Будакова Л. Ю., Янченко М. Ю., Зайцева Н. А., Красненко Т. И. Кристаллохимическая вольтамперометрическая характеристика люмино-

- фора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ // ЖФХ. 2018. Т. 92. Вып. 7. С. 1172–1175 [Onufrieva T. A., Buldakova L. Y., Yanchenko M. Y., Zaitseva N. A., Krasnenko T. I. Crystallochemical and voltammetric characterization of the $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ luminophor // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. N 7. P. 1413–1416. <https://doi.org/10.7868/S004445371807021X>].
- [2] Гурецкая З. И. Технология материалов и изделий электронной техники. Технология люминофоров и люминесцентных экранов / Под ред. В. Н. Зубковской. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. С. 3–5.
- [3] Петровых К. А., Ремпель А. А., Кортков В. С., Бунтов Е. А. Золь-гель синтез и фотолюминесценция наноразмерного $ZnSiO_4:Mn$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 193–198 [Petrovykh K. A., Rempel A. A., Kortov V. S., Buntov E. A. Sol-gel synthesis and photoluminescence of $ZnSiO_4:Mn$ nanoparticles // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 2. P. 152–157. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020153>].
-