

**Ставицкая С.С., Викарчук В.М.,
Петренко Т.П., Гоба В.Е.**

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Структурные, физико-химические характеристики и сорбционные свойства люминофоров, полученных при разных условиях обработки

Изучены структурные, поверхностные, некоторые физико-химические характеристики и сорбционные свойства разных типов люминофоров, полученных при разных температурах прокаливания, обработанных модифицирующими агентами, подвергнутых химической обработке поверхностно-активными веществами в разных условиях. Проверен эффект изменения яркости люминесценции люминофоров в результате воздействия на них гамма- и электронно-лучевого облучения.

Ключевые слова: люминофоры, сорбция, обработка поверхностно-активными веществами, структурные свойства.

Вивчено структурні, поверхневі, деякі фізико-хімічні характеристики та сорбційні властивості різних типів люмінофорів, отриманих при різних температурах прожарювання, оброблених модифікуючими агентами, підданих хімічній обробці поверхнево-активними речовинами у різних умовах. Перевірено ефект зміни яскравості люмінесценції люмінофорів у результаті впливу на них гамма- та електронно-променевого опромінювання.

Ключові слова: люмінофори, сорбція, обробка поверхнево-активними речовинами, структурні властивості.

Люминофоры (ЛФ) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства [1–3]. К ним относятся ламповые ЛФ на основе галофосфата кальция, катодолюминофоры для цветного телевидения, электролюминоцентные конденсаторы, рентгенолюминофоры для производства рентгенографической пленки, элементы подсветки дисплеев, плоские автоэмиссионные экраны, светофоры и семафоры, сигналы спасения на воде и в горах и т.п. С помощью ЛФ можно значительно улучшить визуальный эффект любого предмета, обработанного люминесцентным пигментом, создать массу дополнительных элементов дизайна (светимость в темноте, светящиеся элементы в строительстве, тротуарная плитка) и т.д. Актуально применение ЛФ с длительным послесвечением для обеспечения безопасности ночного движения транспорта, аварийного освещения станций и тоннелей метро, учебных, спортивных учреждений.

ЛФ производятся только в нескольких странах. В России люминесцентный пигмент производят на Ставропольском заводе люминофоров, есть небольшое производство ЛФ в Москве. Выпускаемый в Японии из самых чистых компонентов ЛФ имеет приемлемую однородность свечения. В Украине производством ЛФ

занимается компания Noxton Technologies (г. Николаев). Исследованию физико-химических свойств ЛФ и способов улучшения их люминесцентных характеристик уделяется большое внимание [1–8].

Для приготовления ЛФ используются вещества с полупроводниковыми свойствами, например, сульфиды цинка, кадмия, ртути с последующей термообработкой их при высокой температуре (1000–1100 °С). Свечение люминесцентных материалов происходит на дефектах, появляющихся при введении в строго определенных количествах в полупроводниковую фазу определенных металлических добавок, называемых активаторами. Они вводятся индивидуально или вместе с сопутствующими элементами, называемыми коактиваторами. В качестве активаторов наиболее часто используют медь, серебро, сурьму, европий, а коактиваторов – хлор, бром, иод [6–8].

Качество ЛФ во многом зависит от чистоты исходных веществ, применения тех или иных активирующих добавок, способов защиты люминофоров от окисления при прокаливании шихты с ЛФ и др.

Однако в литературе мало сведений об исследовании поверхности и тем более сорбцион-

ных свойств ЛФ, направленное изменение которых может внести существенный вклад в повышение их качества. Действительно, явление адсорбции различных веществ на ЛФ до настоящего времени недостаточно хорошо изучено. Сорбционные процессы так же, как и явление адгезии на ЛФ, могут играть существенную роль в технологии их получения и в областях применения. Иногда сорбция некоторых веществ, например, ионов тяжелых металлов может ухудшать качество ЛФ, снижать их люминесцентные характеристики. Так, избыток легирующих добавок в полупроводниковой фазе приводит к образованию поверхностно-активного слоя, который ухудшает гранулометрический состав и приводит к быстрому старению ЛФ. Повышенное содержание воды может оказывать существенное влияние на физико-химические свойства ЛФ. В [9] показано, что содержание влаги в электролюминесцентных конденсаторах, содержащих цинксulfидные ЛФ с желтым свечением, ухудшает их качество, происходит их быстрое старение; при этом осуществляется уплотнение и сглаживание поверхности частиц.

Цель настоящей работы — изучение структурных, поверхностных характеристик, сорбционных свойств разных типов ЛФ, их шихты и ЛФ, полученных при разных температурах прокаливания, обработанных модифицирующими агентами (ПАВ — поверхностно-активными веществами), полученных разными способами обработки (цинк-силикатными, цирконил-фосфатными, дисиликатными).

В процессе работы были выполнены следующие исследования: определены истинная плотность ЛФ, величины их удельной поверхности, изучена сорбционная способность ЛФ по отношению к ионам хрома, меди и железа, рассчитаны величины дифференциальной работы адсорбции паров воды в системе, теплоты смачивания, проверен эффект яркости люминесценции ЛФ в зависимости от способов их обработки.

Экспериментальная часть

Для исследования в рамках совместного договора (ВНИИлюминофоров, г. Ставрополь) были выбраны заводские образцы цинксulfидных катодолюминофоров различного состава: КЛФ-1 (ZnS; Cu, Cl, зеленого свечения) и КЛФ-2 (ZnS; Cu, I, синего свечения) — исходные и после всевозможных температурных и химических обработок, выполненных для улучшения или регулирования люминесцентных и других свойств ЛФ. В табл.1 приведены сведения о химическом составе катодолюминофоров, шихты для их изготовления, используемых ПАВ и др.

Определение истинной плотности ЛФ. Одной из характеристик ЛФ является его истинная плотность, которая характеризует компактный материал, из которого он состоит.

Как видно из табл.1, значения истинной плотности, например, для образцов люминофора КЛФ-1 незначительно отличаются друг от друга в зависимости от температуры прокаливания и способа обработки. Большие различия в величинах плотности наблюдаются для шихты и полученного из нее ЛФ. Примерно такие же зависимости значений плотности были получены для КЛФ-2.

Определение удельной поверхности ЛФ. Для определения используемых для исследования ЛФ величин удельной поверхности $S_{уд}$ (см. табл.1) исходных и подвергнутых различным видам обработки неорганическими и органическими (ПВА, акриловая дисперсия) веществами применяли газохроматографический метод тепловой десорбции азота [10].

Определение теплоты смачивания ЛФ. Теплота смачивания тонко диспергированного вещества, к каковым относятся ЛФ, приобретает особое значение. Определение краевого угла смачивания порошков затруднительно, а в некоторых случаях практически не-

Таблица 1. Люминофоры, выбранные для исследования величины их истинной плотности d и удельной поверхности $S_{уд}$

Люминофор	d , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г
КЛФ-1		
Исходный	4,1	0,2
Шихта	3,7	4,4
Прокаленный:		
при 800 °С	4,5	1,3
при 900 °С	3,8	1,1
при 1000 °С	4,1	0,4
при 1100 °С	4,3	0,3
при 1200 °С	4,3	0,02
Обработанный KI + ZnI	0,4	0,4
После обработки силикатом цинка	4,4	0,3
После обработки фосфатом кальция	4,1	0,3
После обработки фосфатом циркония	3,9	0,3
Обработанный акриловой дисперсией	4,3	0,2
Обработанный 1 % ПАВ	4,0	0,2
Обработанный 4 % ПАВ	4,1	0,4
КЛФ-2		
Исходный	4,1	0,2
Шихта	4,4	4,0
После обработки силикатом цинка	4,0	0,4
После обработки фосфатом кальция	3,7	0,7

возможно. Тогда теплота смачивания является единственной характеристикой оценки смачивания порошков.

Согласно [11], теплоту смачивания (H_i) можно сравнить с интегральной работой адгезии, отнесенной на 1 см² поверхности, а согласно [12], теплота смачивания равна или почти равна теплоте адсорбции. На практике теплоту смачивания обычно измеряют с помощью калориметра. В данной работе был применен дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-1М, предназначенный для непосредственной автоматической регистрации физико-химических, биологических и других процессов в течение практически неограниченного времени и в диапазоне температур 30–200 °С. Методика определения H_i приведена в [7].

Сорбция ионов металлов на ЛФ.

Изучение сорбционной способности по отношению к ионам металлов исходных и модифицированных образцов проводили в статических условиях, снимая изотермы растворов их солей: хрома (VI) из раствора бихромата аммония; хрома (III), меди и железа из растворов азотнокислых солей — в интервале концентраций от 1 до 1500 мг/л, с навеской ЛФ 2 г и объемом раствора соли 25 мл. Содержание ионов металлов до и после контакта с ЛФ при больших концентрациях определяли титрованием хрома перманганатом калия [13], медь и железо — комплексометрически [14]; при малом содержании концентрацию ионов металлов определяли колориметрически [15]: хром по реакции с дифенилкарбазидом, медь — с диэтилдитиокарбаматом, железо — с сульфосалициловой кислотой.

Исследование радиационной устойчивости ЛФ. С целью повышения основных характеристик ЛФ выше пределов, достигаемых оптимизацией химического состава, использовали современный метод воздействия на люминофорную матрицу — радиационное модифицирование, как и в [7].

Для выяснения радиационной устойчивости ЛФ синего и зеленого свечения была проведена первая поисковая радиационная обработка гамма- и электронным облучением на опытной кобальтовой установке («пушке») в Институте физической химии НАН Украины. Исследования по устойчивости проводили с исходным и модифицированными образцами, которые облучали в запаянных ампулах с 5 г ЛФ в поле гамма-излучения кобальтовой установки дозами облучения 5, 15, 25 и 50 Мрад, а при электронном облучении на ускорителе — дозой 10,8 Мрад.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл.1, величины $S_{уд}$ ЛФ были незначительны и не превышали 4–4,5 м²/г, то есть исследуемые образцы обладали слабо развитой поверхностью.

Как и следовало ожидать, наибольшие величины удельной поверхности наблюдаются для шихты всех видов исследованных ЛФ, а также для ЛФ, полученных при относительно низких температурах (< 1000 °С). При увеличении температуры прокаливания шихты ЛФ КЛФ-1 величина $S_{уд}$ снижается примерно на 2 порядка (ср. образцы, полученные при 800 и 1200 °С).

Процессы уменьшения поверхности нагреванием твердых тел различны. В данном случае причиной уменьшения поверхности, по-видимому, является рост размеров частиц за счет спекания, то есть при высокой температуре маленькие частицы сплавляются в более крупные — агрегаты.

Для некоторых образцов при соответствующей обработке, например, смесью KI + ZnI (плавка) характерно увеличение $S_{уд}$ почти в 2 раза по сравнению с исходным ЛФ. В большинстве случаев модифицирование неорганическими агентами не приводит к заметному увеличению $S_{уд}$. Действие поверхностно-активного вещества определенного состава, именуемого далее как ПАВ, при обработке люминофора увеличивает удельную поверхность КЛФ-1, причем величина $S_{уд}$ обработанного ПАВ образца зависит от концентрации модифицирующего агента.

Опыты показали, что сорбционная способность ЛФ по отношению к парам воды определяется величиной удельной поверхности и их химической природой, обусловленной характером модифицирующего вещества и условиями обработки. Исследуемые образцы ЛФ поглощали пары воды в разной степени.

Опыты по адсорбции паров воды на ЛФ показали, что, используя термообработку ЛФ и некоторые приемы модифицирования, например, фосфатом циркония, можно придавать ЛФ гидрофобные свойства и тем самым предохранять их от ухудшения люминесцентных свойств.

Ниже приведены результаты опытов по определению теплоты смачивания (ΔH_i , кДж/г) образцов КЛФ-1:

Исходный образец	–	42,5
Обработка силикатом цинка	–	23,5
Силикатная обработка плавки KI + ZnI	–	26,9
Обработка 0,02 % ПАВ	–	–7,5
Обработка 4 % ПАВ	–	–20,2

Обработка КЛФ-1 силикатом цинка приводит к уменьшению теплоты смачивания по сравнению с исходным образцом, а при силикатной обработке величина ΔH^i растет (при этом на кривой появляются два пика). Модифицирование ЛФ 0,02 и 4 %-м ПАВ настолько влияет на гидрофильные свойства ЛФ, что величина ΔH^i изменяет знак.

Обычно при погружении твердого тела в жидкость выделяется тепло, поскольку смачивание — экзотермический процесс. В случае обработки ЛФ ПАВ при смачивании их водой наблюдается противоположный эндотермический эффект.

Присутствие примесей ионов тяжелых металлов (хрома, меди, железа и др.) в процессе получения ЛФ и при адсорбции их на готовом продукте может отрицательно влиять на качество ЛФ [2, 3], поэтому исследование сорбции Cr (III), Cr (VI), Cu (II) и Fe (III) на ЛФ с различной природой поверхности представляет интерес.

Опыты (навеска ЛФ — 2 г, объем раствора — 25 мл) показали, что сорбируемость хромат-иона существенно зависит от способа обработки ЛФ. Cr (VI) лучше всего сорбируется на исходном образце КЛФ-1 (рис.1). При изучении сорбционных свойств ЛФ, модифицированных поверхностно-активными веществами, было найдено, что при концентрации ПАВ свыше 0,01 % наблюдается рост сорбции хрома почти в 2 раза (до 0,86 мг/г). Существенно уменьшается поглощение Cr (VI) на ЛФ после цинк-сульфатной обработки с последующей его отмывкой — примерно на порядок. На всех исследованных образцах при низких значениях исходных концентраций (10 мг/л) ионы Cr (VI) поглощались практически полностью.

Совершенно иная картина наблюдается при изучении поглощения ионов Cr (III). Напри-

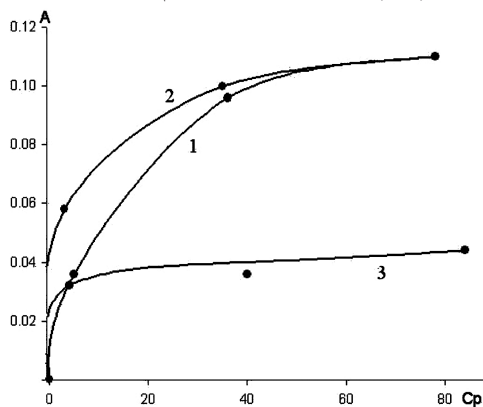


Рис.1. Изотермы сорбции (А, мг/г) ионов Cr (VI) из растворов бихромата аммония люминофорами КЛФ-1: 1 — обработанный ПАВ; 2 — необработанный; 3 — после обработки силикатом цинка. C_p — равновесная концентрация раствора, мг/л.

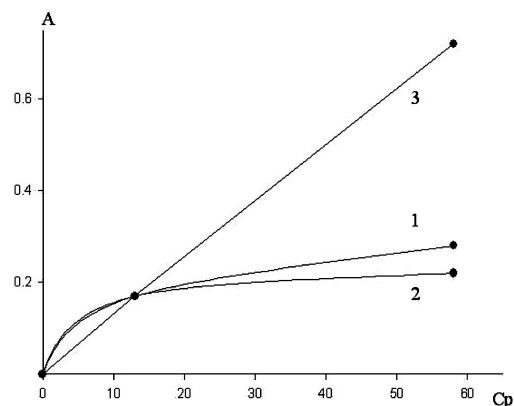


Рис.2. Изотермы сорбции (А, мг/г) ионов Cr (III) из растворов нитрата хрома люминофорами КЛФ-1: 1 — обработанный ПАВ; 2 — необработанный; 3 — после обработки силикатом цинка.

мер, величина сорбции этого иона для ЛФ после обработки силикатом цинка значительно больше, чем для других образцов (рис.2). Такое увеличение может быть объяснено образованием поверхностных соединений хрома с модифицирующими добавками — силикатами. В остальных случаях сорбционная емкость одних и тех же образцов по отношению к ионам Cr (III) ниже, чем для Cr (VI). Для исходного и модифицированного ПАВ образцов сорбция ионов Cr (III) примерно одинакова.

На рис.3 видно, что ионы меди и железа хуже поглощаются модифицированными образцами. Сорбция ионов меди на необработанном ЛФ при довольно высоких концентрациях (500–1000 мг/л) была примерно в 4 раза выше, чем на модифицированном, и достигала 12,5 мг/г. В значительно меньшей мере наблюдается различие в величинах сорбции ионов железа на исходном и обработанном образцах. Как и в случае с медью, ионы железа хуже по-

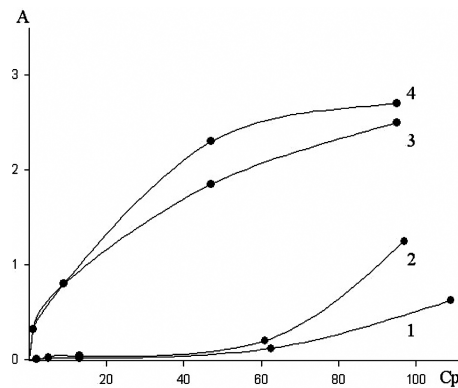


Рис.3. Изотермы сорбции (А, мг/г) ионов Fe (III) (1, 2) и Cu (II) (3, 4) из азотнокислых растворов их солей люминофором КЛФ-1: 1, 3 — модифицированный; 2, 4 — необработанный.

Таблица 2. Люминесцентные характеристики КЛФ-1 и КЛФ-2 до и после электронного и гамма-облучения

Номер образца	Исходный образец		После электронного облучения		После гамма-облучения	
	Яркость относительно типового образца	Координаты цветности X/Y	Яркость относительно типового образца	Координаты цветности X/Y	Яркость относительно типового образца	Координаты цветности X/Y
1	97	0,356/0,599	102	0,367/0,598	102	0,357/0,596
2	100	0,351/0,594	100	0,351/0,596	100	0,348/0,597
3	98	0,347/0,600	100	0,346/0,601	100	0,348/0,597
4	100	0,354/0,590	97	0,353/0,593	97	0,355/0,590
5	100	0,340/0,598	101	0,339/0,599	100	0,348/0,597
6	100	0,148/0,060	96	0,150/0,066	98	0,153/0,063
7	83	0,149/0,054	86	0,151/0,058	86	0,150/0,055
8	101	0,149/0,061	96	0,151/0,066	98	0,149/0,064

Примечание. Образцы КЛФ-1 (№№ 1–5) и КЛФ-2 (№№ 6–8) после обработок: 1, 6 – исходный образец; 2 – дисиликатной дисперсией; 3 – акриловой дисперсией; 4, 7 – силикатом цинка; 5, 8 – фосфатом циркония.

глощаются на модифицированном ЛФ. При больших концентрациях ионов железа в растворе сорбируется Fe (III) до 10,6 мг/г. Такие аномально большие значения сорбции ионов меди и железа по сравнению с Cr (III) можно объяснить образованием поверхностных соединений, аналогичных сульфидам меди и железа, за счет взаимодействия координационно ненасыщенных связей серы с ионами металлов на гранях или дефектах кристаллической решетки ЛФ.

Таким образом, найдено, что изменение природы поверхности ЛФ способствует исключению или уменьшению нежелательного явления адсорбции вредных примесей.

После радиационной и электронной обработки ЛФ (первые пробные опыты) были определены люминесцентные характеристики исходных и облученных образцов. Как видно из табл.2, образцы зеленого свечения КЛФ-1 практически не изменяют свои показатели, а для образцов синего свечения КЛФ-2 наблюдается заметное ухудшение люминесцентных характеристик. Например, для образца № 7 яркость свечения уменьшается до 86 % относительно типового образца. Эффект незначительного повышения яркости люминесценции практически одинаков и для гамма-лучевого модифицирования КЛФ-2, и при электронно-лучевом воздействии. Подобный результат был получен и в [4, 7]. Так, в [4] был обнаружен эффект повышения яркости электролюминесценции в результате гамма-лучевого модифицирования ЛФ разных составов (подобного исследуемому в данной работе), причем яркость возрастала в большей степени, чем при электронно-лучевом воздействии.

Выводы

Определены значения истинной плотности люминофоров, которые незначительно отлича-

лись друг от друга в зависимости от температуры прокаливания и способа обработки. Большие различия в величинах плотности наблюдались для шихты и полученного из нее ЛФ.

Найдены величины удельной поверхности $S_{уд}$ исследуемых образцов люминофоров, которые зависели от способа получения ЛФ: их обработки модифицирующими агентами, температуры прокаливания шихты. Все образцы имели слабо развитую поверхность ($S_{уд} \approx 0,2-0,4 \text{ м}^2/\text{г}$).

Определена теплота смачивания (ΔH^i) некоторых модифицированных образцов ЛФ. Установлено, что ЛФ, модифицированные неорганическими веществами, характеризуются положительными значениями ΔH^i , а модифицирование поверхностно-активными агентами приводит к значительному усилению гидрофобных свойств поверхности, о чем свидетельствовала перемена знака при ΔH^i . Это может способствовать сохранению светотехнических характеристик ЛФ.

Изучена сорбционная способность исходных и модифицированных ЛФ по отношению к ионам Cr (III), Cr (VI), Cu (II) и Fe (III) в интервале концентраций их солей 1–1500 мг/л. Установлено, что величины их сорбции определяются способом модифицирования поверхности ЛФ. Меняя природу поверхности ЛФ, можно исключить или уменьшить нежелательное явление адсорбции вредных примесей (ионов тяжелых металлов).

Проверен эффект изменения яркости люминесценции исходных и модифицированных ЛФ в зависимости от способов их обработки в результате гамма- и электронно-лучевого воздействия на них дозами облучения 5–50 Мрад. Установлено, что радиационное и электронное облучение снижает показатели цветности ЛФ синего свечения и не изменяет показатели ЛФ зеленого свечения.

Список литературы

1. Георгобиани А.Н., Пипинис П.А. Туннельные явления в люминесценции полупроводников. — М. : Мир, 1994. — 344 с.
2. Исследования, производство люминофоров и изделий с ними на мировом рынке // Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. — 1991. — Вып. 40.
3. Девярых Э.В., Дадонов В.Ф. Люминесцентные лампы. Люминофоры и люминофорные покрытия. — Саранск : Изд-во Мордов. ин-та, 2007. — 345 с.
4. Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. — СПб. : Петербург. гос. ун-т путей сообщения, 2006. — 104 с.
5. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г. и др. Рост кристаллов. Галогениды щелочных металлов. — Харьков : Ин-т монокристаллов, 2002. — 536 с.
6. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журн. прикл. химии. — 2010. — Т. 83, № 11. — С. 1770–1778.
7. Комаров Е.В. Влияние состава и радиационного модифицирования на свойства цинксульфидных люминофоров : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — СПб., 2007. — 25 с.
8. Семендяев С.В. Свойства кристаллофосфоров на основе стронциевых алюминатов и иттриевых оксисульфидов : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2009. — 29 с.
9. Хмель Д.Н., Камуз А.М., Олексенко П.Ф. и др. Экспресс-метод определения перспективности люминофоров для изготовления белых светодиодов // Нові технології. Наук. вісн. Кременчук. ун-ту економіки, інформ. технологій і управління. — 2010. — № 1. — С. 95–98.
10. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли : Справ. — М. : Химия, 1972. — 190 с.
11. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М. : Мир, 1975. — 320 с.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М. : Мир, 1970. — 406 с.
13. Мухина З.С., Никитина Е.И., Володарская Р.С. и др. Методы анализа металлов и сплавов. — М. : Оборонгиз, 1959. — 527 с.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М. : Химия, 1964. — 360 с.
15. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. — М. : Металлургия, 1977. — 400 с.

Поступила в редакцию 09.01.12

***Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M.,
Petrenko T.P., Goba V.E.***

The Institute of Sorption and Endoecology Problems of NASU, Kiev

The Structural, Physical and Chemical Characteristics and Sorption Properties of Luminophors Obtained by Various Treatment Conditions

The structural, surface, some physical and chemical characteristics and sorption properties of different types of luminophors obtained at different heat treatment temperatures processed by modifying agents, subjected to different conditions of chemical treatment of surface-active substances are investigated. The effect of luminophors luminescence exposure by gamma-and electron-rays radiation influence change is verified.

Key words: phosphors, sorption, processing by surface-active substances, structural properties.

Received January 9, 2012