

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ВЛАГОСТОЙКОСТИ ЛЮМИНОФОРА $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

© 2016 г. О.Б. ТОМИЛИН, Е.Е. МУРЮМИН, С.Ю. ЩИПАКИН,
М.В. ФАДИН, Г.С. КУПРИЯНОВ

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск
e-mail: mur_ee@mail.ru

Введение

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ является люминофором с длительным зеленым послесвечением [1]. Благодаря очень яркой и длительной люминесценции после облучения в видимой области электромагнитного спектра этот люминофор широко применяется в качестве основы светящихся красок, наполнителей при производстве пластмасс, керамики и других материалов, при изготовлении различных наружных знаков и указателей [2]. Однако, люминофор $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ подвержен гидролизу в воде или влажном воздухе [3], что приводит к уменьшению яркости и длительности послесвечения при эксплуатации. Повышение влагостойкости люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ с сохранением основных светотехнических характеристик позволит расширить область его применения.

Цель работы

Целью работы являлась модификация люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ путем получения на поверхности частиц защитного покрытия, также исследование влагостойкости и светотехнических характеристик модифицированного люминофора.

Методы исследования

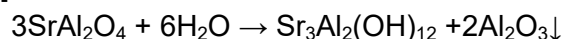
В данной работе мы использовали метод защиты люминофора, который состоял в нанесении на поверхность частиц легкоплавких стекол [4]. В зависимости от состава стекла оно имеет различную температуру размягчения (табл. 1). В качестве исходных компонентов шихты стекла использовались ZnO , Li_2CO_3 , H_3BO_3 , массы которых для составов № 1 - № 3 также приведены в табл. 1.

Для нанесения на поверхность частиц легкоплавких стекол люминофор смешивали с компонентами стекла в количестве 3-16 масс. % шихты стекла от навески люминофора и выдерживали 10 минут в электропечи при соответствующих температурах размягчения стекла составов №1-№3.

Исходный образец люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ был получен методом СВС [5]. Для исследования влагостойкости защищенных образцов люминофора измеряли рН суспензии, содержащей 3 г люминофора и 100 мл воды, с помощью рН-метра. Измерения светотехнических характеристик осуществляли на пленках люминофора, модифицированного стеклами различных составов. Спектры излучения люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ измерялись с помощью спектрофлуориметра RF-5301 PC Shimadzu в диапазоне 350-600 нм.

Обсуждение результатов исследования

Процесс гидролиза люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ в воде можно представить следующим образом [3]:



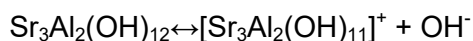


Таблица 1

Составы, температуры размягчения и компоненты шихты легкоплавких стекол

Номер состава	Содержание оксидов, мол. %			Температура размягчения, °С	Содержание компонентов, г на 100 г стекла		
	ZnO	Li ₂ O	B ₂ O ₃		ZnO	Li ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃
1	17	3	80	450	17	7,4	141,7
2	34	6	60	550	34	14,8	106,28
3	51	9	40	770	51	22,2	70,86

В ходе гидролиза люминофора в водной среде возрастает концентрация гидроксидионов, которая быстро достигает своего максимального значения при pH=12.8 (рис. 1). В процессе гидролиза происходит разрушение кристаллической структуры люминофора, что приводит к ухудшению его светотехнических характеристик. После гидролиза интенсивность свечения люминофора значительно снижается (рис. 2).

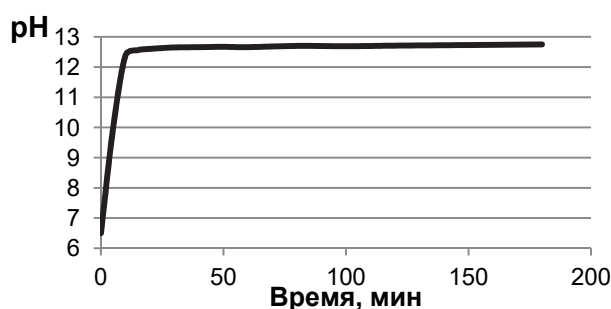


Рис. 1. Изменение значений pH в процессе гидролиза люминофора SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

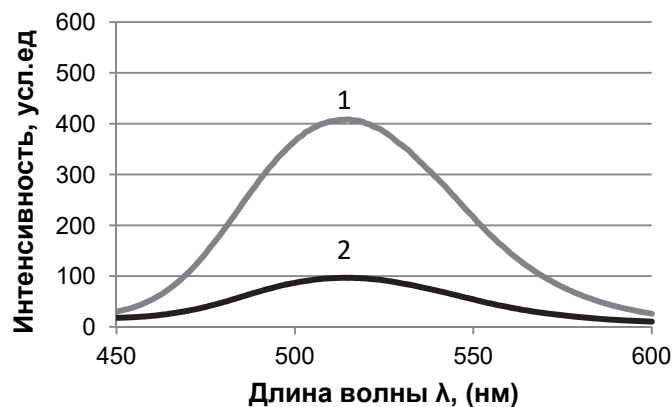


Рис. 2. Спектры излучения люминофора SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ до (1) и после (2) гидролиза.

В табл. 2 представлены значения относительной интенсивности свечения $I_{\text{отн.}} = I/I_0$, где I – интенсивность свечения образцов капсулированного люминофора, I_0 – интенсивность свечения незащищенного люминофора SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ до гидролиза. Лучшие значения $I_{\text{отн.}}$ наблюдались при применении состава №1 легкоплавкого стекла в количестве 3 % и 7 %, а также состава № 2 в количестве 3 %. Во всех остальных случаях наблюдается снижение интенсивности свечения люминофора после капсулирования.

При измерении pH суспензии люминофора, капсулированного легкоплавкими стеклами с температурами размягчения 450 °С, 550 °С и 770 °С, в воде минимальное изменение значений pH наблюдалось при использовании состава № 1 с содержанием 7 масс.% стекла в люминофоре. На рис. 3 представлены зависимости значений pH суспензии люминофора, капсулированного легкоплавкими стеклами с температурами размягчения 450 °С, 550 °С и 770 °С при содержании стекла 7%, во времени.

Таблица 2

Влияние легкоплавких стекол на относительную интенсивность свечения люминофора, модифицированных составами № 1 - № 3

Номер состава	Количество Добавленного стекла, масс. %	Температура отжига, °С	Относительная интенсивность свечения, $I/I_0 \cdot 100\%$
1	3	450	22
1	5	450	40
1	7	450	88
1	10	450	37
1	13	450	49
1	16	450	34
2	3	550	29
2	5	550	38
2	7	550	43
3	3	770	11
3	5	770	13
3	7	770	33

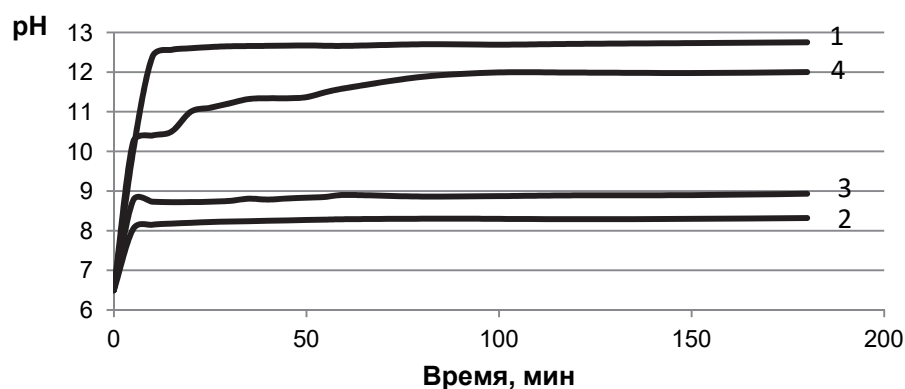


Рис. 3. Изменение значений pH суспензии люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ в воде: 1 – незащищенный люминофор; 2 – люминофор, капсулированный составом № 1; 3 – люминофор, капсулированный составом № 2; 4 – люминофор, капсулированный составом № 3.

Таблица 3

Значения $I'_{\text{отн}}$ люминофора, капсулированного составами №1-№3, после гидролиза

Номер состава	Количество Добавленного стекла, масс. %	Температура отжига, °С	Относительная интенсивность свечения, $I/I_0 \cdot 100\%$
1	3	450	108
1	5	450	62
1	7	450	99
1	10	450	46
1	13	450	50
1	16	450	33
2	3	550	104
2	5	550	60
2	7	550	80
3	3	770	38
3	5	770	18
3	7	770	10

Максимальная устойчивость к гидролизу (влагостойкость) люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ капсулировании частиц люминофора легкоплавким стеклом с температурой размягчения $450\text{ }^\circ\text{C}$ и 7 %-ным содержанием стекла в люминофоре.

В табл. 3 представлены значения $I'_{\text{отн.}} = I(\tau) / I_0$, где $I(\tau)$ - интенсивность свечения капсулированных образцов люминофора после гидролиза, I_0 - интенсивность свечения незащищенного люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ до гидролиза. Наибольшее значение $I'_{\text{отн.}}$ наблюдалась у образца люминофора, капсулированного легкоплавким стеклом состава № 1, при содержании 7 масс.% от навески люминофора.

Выводы

При использовании в качестве защитного покрытия легкоплавких стекол, наилучшие показатели повышения влагостойкости наблюдались при использовании состава №1 в количестве 7 масс.% от навески люминофора. При этом не наблюдалось значительного ухудшение светотехнических характеристик модифицированного люминофора после гидролиза.

Публикация выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания, проект № 1384.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsuzawa T., Aoki Y., Takeuchi N., Murayama Y.* A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ // *J. Electrochem. Soc.*, 1996. – Vo. 143. – Issue 8. – P. 2670-2673.
2. *Большухин В.А., Булычев Н.А., Васильева Н.Н., Гарелина С.А., Гусев А.Л., Казарян М.А., Красовский В.И., Пляка П.С., Собко А.А., Сачков В.И.* Люминофоры длительного послесвечения – возможность применения для целей МЧС // *Альтернативная энергетика и экология*, 2013. – №6. – С. 97-104.
3. *Zhang J. Y., Zhang Z. T., Tang Z. L., Wang T. M.* Hydrolysis Mechanism and Method to Improve Water Resistance of Long-After-Glow Phosphor // *Materials Science Forum*, 2003. – Vols. 423-425. P. 147-150.
4. *Селезнев С.А.* Люминесценция кристаллофосфоров на основе систем сульфидов щелочноземельных элементов // *Дисс. ... канд. хим. наук.* Ставрополь, 2015.
5. *Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Фадин М.В., Щипакин С.Ю.* Получение люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Dy}^{+3}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Естественные и математические науки в современном мире / Сб. ст. по материалам XXXVIII междунар. науч.-практ. конф.* Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2016, № 1 (36), с. 111-117.