

Управление образования города Кузнецка

Пензенской области

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение

средняя общеобразовательная школа №17

города Кузнецка имени Героя Советского Союза Юрия Гагарина

Научно-практическая конференция школьников

«Старт в науку»

Секция химии

«Синтез различных люминофоров в условиях школьной лаборатории»

Выполнила:

Мельникова Ксения Владимировна

учащаяся 9Б класса

Научный руководитель:

Астафьев Сергей Владимирович,

учитель химии

2019/20 УЧЕБНЫЙ ГОД

Оглавление

1. Введение.....	3-6
2. Теоретическая часть.....	6-15
3. Экспериментальная часть.....	15-44
4. Выводы.....	45-47
5. Дополнительные источники.....	48
6. Приложения.....	49-53

Введение

Проблема: в настоящее время в интернете и других средствах массовой информации существует много различных способов синтеза люминофоров. Многие описания, характеристики люминофоров, зачастую носят рекламный характер, поэтому, как мы полагаем, они могут быть преувеличены авторами.

В связи с этим, мы поставили цель осуществить синтез люминофоров в условиях нашей школьной лаборатории с применением высокотемпературного оборудования (муфельная печь) и дать трезвую оценку полученным продуктам.

Гипотеза: мы полагаем, что в условиях школьной лаборатории с использованием высокотемпературного оборудования (муфельная печь) и доступных реактивов, возможно, осуществить синтез люминофоров, обладающих улучшенными характеристиками.

Цель работы – осуществить синтез различных люминофоров с длительным послесвечением с различным спектром цветового излучения в условиях школьной лаборатории.

Задачи:

- провести анализ дополнительных источников по теме исследования;
- установить оптимальную методику синтеза люминофоров на основе борной кислоты, сульфидов щелочноземельных металлов, их оксидов, сульфида цинка, алюмината стронция и некоторых других люминофоров;
- синтезировать образцы борнокислотных люминофоров с применением различных, в том числе и самостоятельно приготовленных активаторов;
- синтезировать образцы люминофоров на основе сульфидов щелочноземельных металлов с применением различных, в том числе и самостоятельно синтезированных веществ;
- синтезировать образцы люминофоров основе оксидов щелочноземельных металлов с применением различных, в том числе и самостоятельно синтезированных веществ;

- синтезировать люминофоры, редко встречающиеся в дополнительных источниках, на основе ацетата свинца и оксида магния (в смеси с хлоридом магния);
- определить свойства полученных люминофоров, в первую очередь, длительность послесвечения;
- проанализировать полученные характеристики люминофоров с теми данными, которые встречаются в дополнительных источниках;
- выбрать люминофоры с оптимальными характеристиками, которые возможно применять в различных областях деятельности человека.

Методы и приемы работы – проектная деятельность, эксперимент, синтез, анализ результатов.

Люминофор – вещество, способное поглощать световую, тепловую и механическую энергию и отдавать ее (светиться) на протяжении нескольких часов без подзарядки. Люминофор был разработан 30 лет назад и вытеснил фосфор из тех областей, где он раньше использовался.[2]

В настоящее время люминофоры применяются в различных сферах деятельности человека. Это могут быть светящиеся лаки, краски, картины, циферблаты часов, принадлежности для рыбалки и охоты, дорожная разметка, специальная одежда и обувь, украшения, типографская краска, краска для обоев, подсветка для театрализованных и цирковых представлений, ночные светильники, уличная подсветка.[2]



Фото.1 Люминофоры

Использование люминофоров в технике позволяет нам экономить на электроэнергии, так как развитие полупроводниковой техники стимулировало работы по созданию инъекционных электролюминесцентных источников освещения.

Возможность смотреть телевизор предоставляется благодаря люминофорам, ведь для экранов приемных телевизионных трубок практикуется использование смесей люминофоров для получения высокой яркости свечения близкого к белому. Применение люминофоров в медицинской отрасли позволяет делать рентген и флюорографию. А также способность люминофоров светиться без электрического источника энергии нашла применение в системах эвакуации и пожарной безопасности.[6]

Неорганические люминофоры применяют в люминесцентных лампах, электронно-лучевых трубках, для изготовления рентгеновских экранов, служат индикаторами радиации и др.[6]

Люминофоры применяются в технике для выявления микротрещин и дефекта в деталях.

В химии, биологии и медицине используется люминесцентный анализ с применением люминофоров.

Таким образом, можно сделать вывод, что люминофоры встречается в самых различных областях человеческой деятельности.

Однако, характеристики люминофоров, куда входят продолжительность свечения, безопасность, способы синтеза сильно различаются между собой.

В интернете много дынных о методах получения и характеристиках различных люминофоров. Но, как мы полагаем, не вся информация является правдоподобной. Наша задача подтвердить или опровергнуть те или иные сведения на практике в условиях школьной лаборатории.

Теоретическая часть

Все группы люминофоров, возбуждаемые от дневного или ультрафиолетового света, относятся к фотолюминофорам. Последние различаются не только по химическому составу, но и по физическим свойствам, присущим разным составам, а также способами синтеза, обработки и применения таких составов на практике.

Люминофоры состоят из матрицы - основного вещества и активатора.

Принцип действия люминофоров заключается в следующем:

Происходит поглощение световой энергии, на уровне активатора сопровождающееся переходом электрона с основного уровня активатора на возбужденный, а излучение света происходит при обратном перемещении электрона. Возникает явление **флуоресценции**.

Электроны, вырванные возбуждающим светом, могут перейти в зону проводимости и локализоваться на ловушках. Освободиться из ловушек электроны могут лишь в том случае, если им сообщить необходимое количество энергии. При этом электроны либо переходят в зону, либо будут повторно захвачены ловушками. В этом случае возникает явление **фосфоресценции** (длительное свечение)[3].

При поглощении света на уровне основного вещества электроны переходят в зону проводимости из валентной зоны. В валентной зоне образуются дырки, которые переходят и могут локализоваться в зоне активатора. Помимо образования электронно-дырочных пар, в решетке могут образоваться **экситоны** (квазичастицы, представляющие собой электронное возбуждение в кристалле), которые способны ионизировать центры свечения. Возникает явление люминесценции[3].

В настоящее время выделяют следующие группы люминофоров.

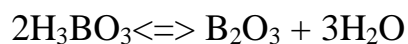
1. Органические люминофоры на основе лимонной кислоты и карбамида.

Это самые простые люминофоры по способам получения. Группа ученых из России и Украины в 2017 году стали применять их в медицине в качестве подсветки лекарственных препаратов.

Для их получения нужно расплавить мочевины, ввести в нее лимонную кислоту при температуре 120-200 °С и поставить эту смесь сушиться. В ходе опытов удалось выяснить, что нано точки люминофоров легко проникают в клетки, не вызывают раздражения и негативных последствий даже при длительном пребывании внутри. По словам авторов изыскания, «благодаря «многоцветности», такие точки можно использовать для подсветки разных органов или даже других наночастиц, за движением которых по организму и клеткам можно наблюдать, «обстреливая» их ультрафиолетовыми лучами. Эта технология уже позволила проследить за тем, как работает несколько видов «наноконтейнеров» для лекарств, и обнаружить, что не все из них хорошо проникают в клетки».[9]

2. Витроидальные люминофоры Люминофоры на основе продуктов разложения борной кислоты.

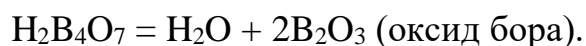
Борная кислота H_3BO_3 , или $B(OH)_3$, аналогично многим кислородосодержащим кислотам, разлагается при нагревании, на воду и соответствующий ангидрид (оксид бора B_2O_3). [14]



Обезвоживание борной кислоты проходит через множество стадий, которые протекают, не только последовательно, но и параллельно (одновременно). В качестве промежуточных продуктов образуются многочисленные борные кислоты, которые дают сложную смесь. [14]

В результате при нагревании кислота превращается в стеклообразную массу, пенится, постепенно выделяя пары воды. При этом образуются все более и более конденсированные борные кислоты. [14]

В упрощенном виде это можно описать уравнениями:



На самом деле, "метаборная кислота" - не индивидуальное вещество, а сложная смесь полимерных борных кислот.[14]

В качестве активаторов для витроидальных люминофоров применяются различные органические вещества, имеющие в своем составе ароматическую структуру и содержащие карбоксильные или гидроксильные группы.

Это могут быть: фталевая, салициловая, лимонная, ацетисалициловая кислоты, флуоресцеин и других вещества.

Борные люминофоры достаточно легко возбуждаются от дневного света. Однако, продолжительность свечения у них небольшая, составляет порядка 5-10 секунд.

Кроме того, борные люминофоры легко разрушаются водой, что ограничивает возможности их применения.

3. Фосфаты металлов второй группы

Среди фосфатов наиболее широкое применение в производстве люминофоров находит фосфат кальция, который используется для люминесцентных источников света.

Разнообразие люминесцентных свойств фосфатов заключается в наличии у них большого количества полиморфных модификаций, относительной рыхлостью решеток, которые создают благоприятные условия для формирования люминофора.[3], [6]

4. Силикаты

Самое большое распространение в производстве силикатных люминофоров получил силикат цинка, использующийся как основа для катодолюминофоров с зелёным свечением. Силикат цинка готовят прокаливанием смеси ZnO с SiO_2 при 1200° . [3], [6]

Силикат кальция, активированный Pb и Mn может быть получен путем прокаливании смеси карбонатов или окислов соответствующих металлов с SiO_2 .

Для этого требуется температура в 1150° и атмосфера водяного пара, который оказывает минерализующее действие (превращение в твердое состояние). [3], [6]

5. Органосульфаты

Группа люминофоров с сульфатами Be, Zr, Th, Al. В качестве активаторов при органосульфатных люминофорах применяются флуоресцеин, терефталевая кислота, фталевый ангидрид, родамин, эскулин, фенантрен. [4] Сплавление проводится при 130-140°C до частичного обезвоживания и застывания в стекло или твёрдую пену.

Активаторы подбираются в соотношении в среднем 1:20000. Из-за очень низкой концентрации активатора сложно подготовить такие составы подобных люминофоров. [7]

6. Кристаллические цемент-люминофоры.

Оксиды

В 1937 году Травничеком была опубликована работа по открытию новой группы люминофоров. Основой в этой группе люминофоров являются основные соли оксидов Mg, Ca, Zn, галогениды бериллия, а так же сульфаты, нитраты, фосфаты, формиаты и др. Эти основные соли получают смешиванием тонко измельчённых порошков оксидов металлов с концентрированными растворами соответствующих солей с небольшой добавкой активатора в соотношении 1:1000. При этом образуются цементоподобные массы – например, цемент Сореля из смеси $MgO + MgCl_2$ и др. Для ускорения процесса схватывания массы, смесь подвергается нагреванию. [7]

Затвердевание смеси происходит при медленном нагреве на водяной бане. Наилучшее свечение дает $MgOCl$.

Карбонаты

В 1938 году Хомзе (H.Chomse) и Лютценбергер (Lützenberger) нашли ещё одну группу органолюминофоров на базе неорганических соединений. В качестве последних были испытаны карбонаты кальция, стронция и бария. [7]

Наилучшие результаты были получены с CaCO_3 . SrCO_3 дал почти тождественные люминофоры по качеству, но с BaCO_3 были получены люминофоры лишь со слабой фосфоресценцией.[4]

С повышением температуры свечение ухудшается. Наилучшее возбуждение – от ультрафиолета высокой интенсивности.[7]

Ацетаты

Класс органолюминофоров на основе ацетатов Pb, Ba, Cd, был открыт в конце 30-х годов Рэндаллом. Оригинальной особенностью этих люминофоров является избирательность активации кристалла по граням.[7]

Для получения этих люминофоров добавляют в горячий концентрированный раствор ацетата свинца краситель в отношении 1:1000. Раствор фильтруют горячим и медленно кристаллизуют. Флуоресцеин дает яркую жёлтую люминесценцию. Родамин 6G даёт жёлто-красную и жёлтую люминесценцию. [7]

Аналогично ацетату свинца ведёт себя ацетат кадмия.

7. Кристаллофоры на основе сульфидов кальция, стронция активированные редкоземельными элементами.

Данные кристаллофоры с различным цветом свечения в видимой области спектра синтезируются на основе сульфидов кальция и стронция. Исходным сырьём служат оксид или карбонат кальция и стронция. В качестве активаторов выступают редкоземельные элементы из группы лантаноидов: иттербий, самарий, тербий, европий, церий и празеодим. [7] Некоторые кристаллофосфоры обеспечивают собственное послесвечение в темноте от незначительного до 2-х часов. Радиоактивные металлы здесь не указаны.

Прокаливание ведут в течении часа в сероводородной атмосфере при температуре выше $900 - 950^\circ\text{C}$, или атмосфере CO и CS_2 .

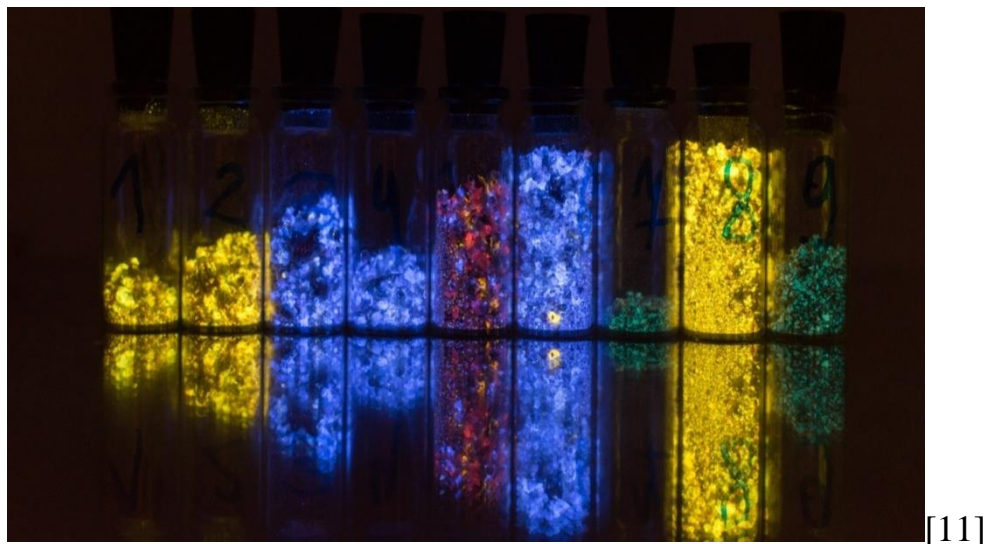


Фото. 2 Сульфидные люминофоры

8. Щелочноземельные сульфиды, активированные ионами тяжелых металлов: Cu^{2+} , Bi^{3+} и др.

Это одни из самых оптимальных люминофоров по качеству, светоотдаче и условиям их получения. Принцип свечения данных люминофоров объясняется следующими факторами.

Люминофоры на основе сульфидов щелочноземельных металлов являются классическими фосфорами, способными к длительной фосфоресценции в темноте, будучи предварительно подвергнутыми освещению. На этих составах впервые и было обнаружено явление фосфоресценции ещё во времена алхимии. Так легендарный болонский фосфор представляет собой сульфид бария, который был получен восстановлением сульфата бария (болонского камня). В XVIII столетии было открыто много таких самосветящихся тел (фосфоров) и в числе их фосфор Кантона (по имени англ. физика Кантона), получаемый из устричных раковин и серы.[8]

Сульфиды кальция CaS , стронция SrS и бария BaS — представляют собой белые порошкообразные кристаллические вещества, с температурой плавления/разложения более 2000°C . В воде и на воздухе, за счёт углекислого газа и влаги они подвергаются постепенному гидролизу, в связи, с чем они приобретают немного неприятный запах сероводорода.

Поэтому их приходится хорошо изолировать от влаги и работать с ними желательнее в проветриваемых помещениях. [8]

На основе сульфидов щелочноземельных металлов могут быть приготовлены разнообразные фосфоры, обладающие достаточно продолжительной фосфоресценцией самых разнообразных оттенков, начиная от ярко-красных до фиолетово-синих. Цвет фосфоресценции таких люминофоров можно легко изменять путем изменения состава основы (меняя например соотношение CaS/SrS), либо меняя активатор и его концентрацию.

Данные люминофоры изготавливают 2 способами:

1 способ. Создание щелочноземельных люминофоров на чистых сульфидах, активированных ионами тяжелых металлов.

2 способ. Синтез щелочноземельных люминофоров из карбонатов щелочноземельных металлов, смешанных с восстановителем - источником углерода (например, крахмалом), серой плавнями, активированных ионами тяжелых металлов.

Температура и время прокаливания составляет 900-1200 °С с длительностью 30 – 80 минут.

Среди недостатков этих фосфоров стоит отметить их невысокую химическую стойкость и недостаточную яркость люминесценции и фосфоресценции. Хотя в целом, качество этих кристаллофосфоров достаточно высокое при правильном приготовлении. [8]

9. Люминофоры на основе оксидов щелочноземельных металлов.

Не только сульфиды щелочноземельных металлов могут являться основным веществом-матрицей для люминофоров. Близкие по значениям и свойствам к ним являются люминофоры на основе оксидов щелочноземельных металлов.

Преимущество этих люминофоров в более низкой температуре спекания. Она составляет 700-800°C.

10. Цинкосульфидный люминофор длительного послесвечения.

Цинкосульфидные люминофоры, совместно с Cd, активированные медью, прокаленные при 1200°C обладают способностью при фотовозбуждении запасать большую светосумму и высвечивать ее после прекращения возбуждения. Длительность послесвечения подобных люминофоров оказывается достаточной для практического использования. [7]

Данный люминофор имеет зелёный спектр светового излучения, предназначен для электронной, лакокрасочной и полиграфической промышленности и может быть использован при получении средств отображения информации.[7]

11. Вольфраматные люминофоры

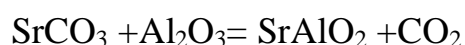
Люминофоры на основе вольфраматов, например вольфрамата кальция (CaWO₄). Данные люминофоры интересны тем, что они обладают способностью к послесвечению от подзарядки без наличия ионов активатора.

12. Люминофоры на основе алюмината стронция

На сегодняшний день самый лучший люминофор с ярким и длительным послесвечением зеленого цвета. Достаточно устойчив к влаге, в отличие от сульфидных люминофоров и тем более борных.

Основой или матрицей люминофора служит алюминат стронция (SrAlO₂). В качестве активаторов выступают соединения редкоземельных элементов: европия, диспрозия, самария и другие.

Обычно люминофор получают прокаливанием оксида алюминия с карбонатом стронция при температуре 1200°C в течении нескольких часов:



На сегодняшний день разработаны и внедряются другие технологии синтеза алюмината стронция (самопроизвольный высокотемпературный синтез, золь-гель технология).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт №1 «Органосульфаты. Получение люминофора на основе сульфата алюминия, активированного флуоресцеином»

Данный люминофор относится к группе органосульфатов.

Оптimum активации наступает для флуоресцеина при отношении 0,003:1 $Al_2(SO_4)_3$.

Раствор сульфата алюминия с активаторов флуоресцеином упариваем на плитке до стеклообразной массы.

Получился неплохой люминофор сине-зеленого цвета с длительностью послесвечения 10-12 секунд.

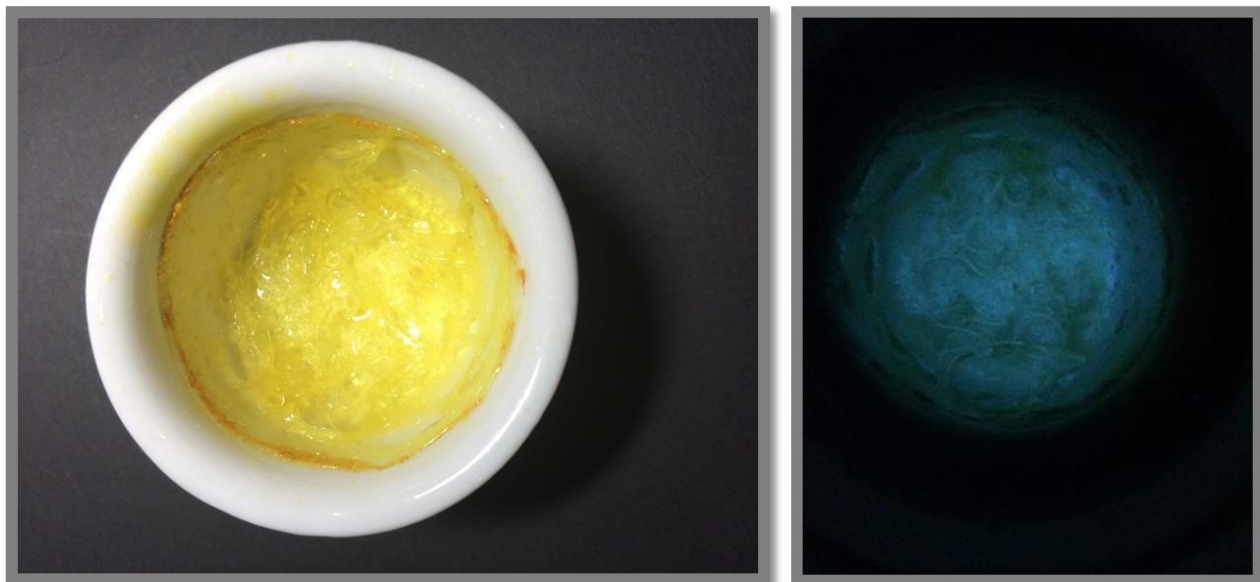


Фото. 3 Сульфат алюминия, активированный флуоресцеином

Опыт №2 «Органические люминофоры на основе лимонной кислоты и карбамида»



Фото. 4 Люминофоры лимонной кислоты и карбамида

Мы создали 3 расплавленных смеси лимонной кислоты и карбамида в отношении (слева направо): 1:1, 1:2, 1:3. Затем, растворили их в воде.

Данные люминофоры обладают слабой флуоресценцией.

Серия экспериментов №2 «Получение кристаллических цемент - люминофоров»

1. Получение кристаллического цемент - люминофора из оксида магния

Основой в этой группе люминофоров являются основные соли окислов Mg, Ca, Zn, галогениды бериллия, а так же сульфаты, нитраты, фосфаты, формиаты и др. Эти основные соли получают смешиванием тонко измельчённых порошков вышеуказанных окислов металлов с концентрированными растворами соответствующих солей. При этом образуются цементоподобные массы – например, цемент Сореля из смеси $MgO + MgCl_2$ и др. Для ускорения процесса схватывания массы, смесь нагревали.

MgOCl-флуоресцеин получается смешиванием в ступке 1,0 г MgO + 0,5 мл MgCl₂. (MgCl₂ = 0,129 г) + 0,04 мг уранина в 0,2 мл воды. Смесь медленно нагревали до 160°C в муфельной печи.



Фото. 5 Люминофор из оксида и хлорида магния

Люминофор получается с ярким зеленым свечением, но, увы, не продолжительным: 3-4 секунды.

2. Получение люминофора на основе ацетата свинца с активатором флуоресцеин

Для получения этих люминофоров добавляем в горячий концентрированный раствор ацетата свинца краситель в отношении 1:1000. Мы использовали флуоресцеин.



Фото. 6 Ацетат свинца с активатором флуоресцеин

Затем фильтруем смесь, выпариваем воду на плитке и оставляем раствор на некоторое время для кристаллизации. Получается люминофор со слабой флуоресценцией, что мы и наблюдаем на последней фотографии.

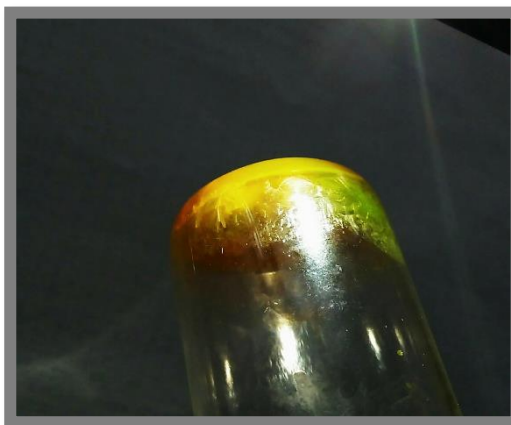
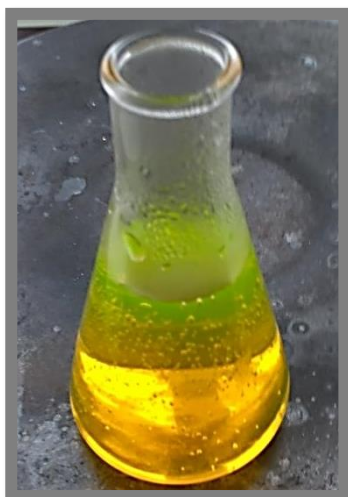


Фото. 7 Фильтрация и выпаривание раствора

Серия экспериментов №3

«ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ»



Фото.8 Борная кислота

На основе борной кислоты H_3BO_3 можно легко приготовить простейшие люминофоры, способные некоторое время светиться в темноте после облучения светом. Эти люминофоры представляют собой аморфную стекловидную массу, продукт частичного обезвоживания борной кислоты при температуре 250 - 300°C, приблизительного состава отвечающего формулам HBO_2 и $H_2B_4O_7$ с добавками небольшого количества активирующих органических веществ. В качестве органических веществ можно использовать следующие вещества: флуоресцеин, люминол, мочевины, лимонную, салициловую, терефталевую кислоты и другие органические вещества. [7]

Наилучшие активаторы – флуоресцеин, α -оксинафтойные кислоты.[7]

Приготовление люминофоров

Для изготовления борных люминофоров можно использовать аптечную борную кислоту. Готовится смесь борной кислоты с органическим веществом. Количество органического вещества может быть различно, но в основном добавка органического вещества составляет 1-3% по массе от борной кислоты. Полученную смесь хорошо перемешивают до однородности.

Если хорошо перемешать не удастся, то смесь необходимо смочить небольшим количеством воды или спирта. Полученную смесь нагревают до 300°C при постоянном перемешивании.

Нагревание ведут до сплавления всей массы и загустевания. После остывания, полученный люминофор аккуратно разламывают, и при необходимости перетирают в ступке. Время послесвечения борных люминофоров зависит от применяемой органики в качестве активатора, и условий приготовления, но в среднем это порядка десяти секунд. [4]

Борные люминофоры довольно гигроскопичны, их необходимо хранить герметичной таре, не допуская контакта с водой. Иначе они, поглощая воду, тускнеют и превращаются в исходную борную кислоту, теряя способность к люминесценции. [4]

Опыт №1 «Борный люминофор с активатором лимонная кислота»

Соотношение матрица (борная кислота) - активатор 1:1000.

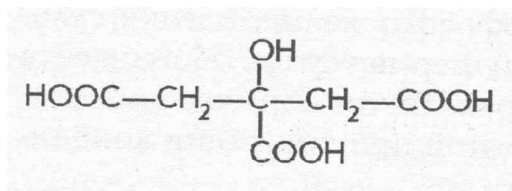


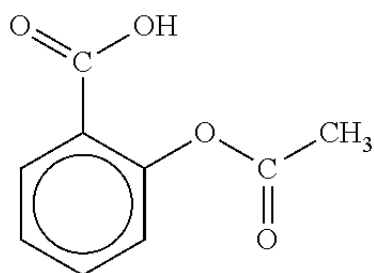
Фото. 9 Люминофор борная кислота/активатор лимонная кислота

Свечение люминофора бледно-желтое. Длится 3 секунды. Люминофор не устойчив к действию влаги.

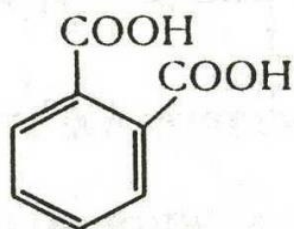
Опыт №2 «Борные люминофоры с активаторами - ароматическими кислотами: салициловая, ацетилсалициловая, фталевая кислоты»

Из дополнительных источников, мы знали, что хорошие результаты дают ароматические кислоты, нередко ароматические гидроксокислоты.

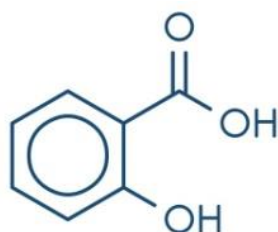
Поэтому, на следующем этапе мы стали создавать люминофоры с фталевой, салициловой и ацетилсалициловой кислотами.



Ацетилсалициловая кислота



Фталевая кислота



Салициловая кислота

1. Борный люминофор с активатором фталевой кислотой.

Соотношение матрица-активатор 1:1000.

0.05 г фталевой кислоты растворили в 50 мл воды при нагревании, затем 1 мл полученного раствора добавили к 1 г борной кислоты в фарфоровой чашечке (соотношение компонентов по массе 1000:1), нагрели на плитке.[14]

При нагревании фталевая кислота обезвоживается, превращаясь во фталевый ангидрид:

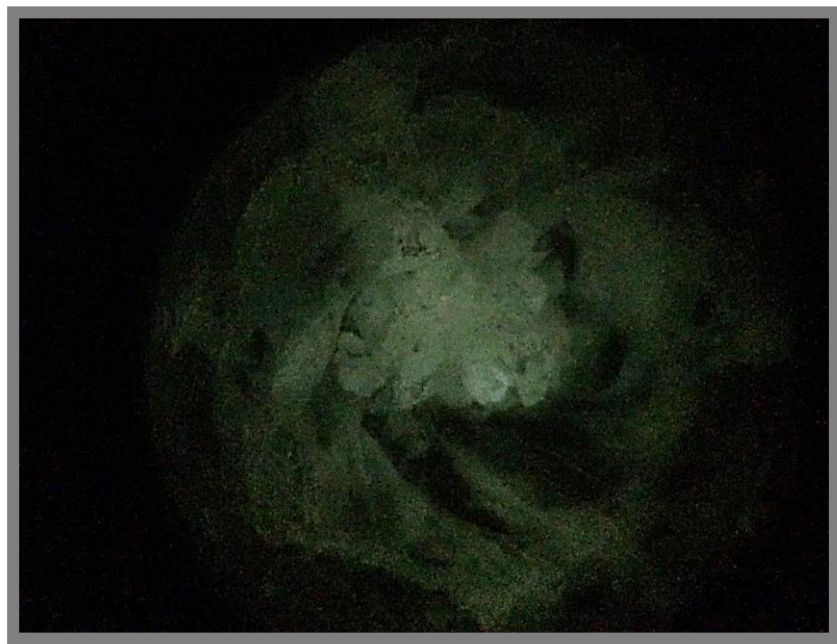
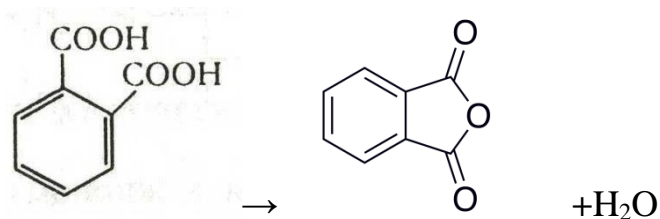


Фото.10 Люминофор борная кислота/активатор фталевая кислота

Нам едва удалось зафиксировать послесвечение так, как оно длилось всего 3-4 секунды. Люминофор оказался не устойчив к действию влаги.

2. Люминофор из борной кислоты с активатором салициловой кислотой

Данный люминофор делали аналогично предыдущим образцам.

Соотношение матрица (борная кислота) - активатор 1:1000.

0.05 г салициловой кислоты растворили в 50 мл воды при нагревании [7], 1 мл полученного раствора добавили к 1 г борной кислоты в фарфоровой чашечке (соотношение компонентов по массе 1000:1). Приготовили люминофор, как описано выше.

На 1 г борной кислоты нужно взять 15 мл раствора салициловой кислоты (соотношение компонентов 1000:15 или 1.5% салициловой кислоты в смеси). Однако при такой концентрации есть опасность выделения фенола, поэтому сплавление с борной кислотой мы проводили короткое время, постепенно добавляя порции салициловой кислоты.

Работу проводили осторожно, не сильно нагревая смесь, чтобы предотвратить декарбонизацию салициловой кислоты и образование фенола.

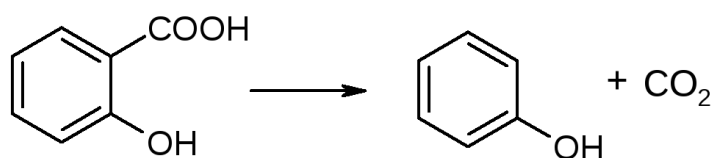


Фото.11 Люминофор борная кислота/активатор ацетилсалициловая кислота

Свечение люминофора длится 10 секунд. Цвет бледно-голубой. Как и все борные люминофоры, данный люминофор не устойчив к действию влаги.

3. Борный люминофор с активатором ацетилсалициловая кислота.

Соотношение матрица-активатор 1:1000.

0.05 г ацетилсалициловой кислоты растворили в 50 мл воды при нагревании, затем 1 мл полученного раствора добавили к 1 г борной кислоты в фарфоровой чашечке (соотношение компонентов по массе 1000:1), нагрели на плитке.

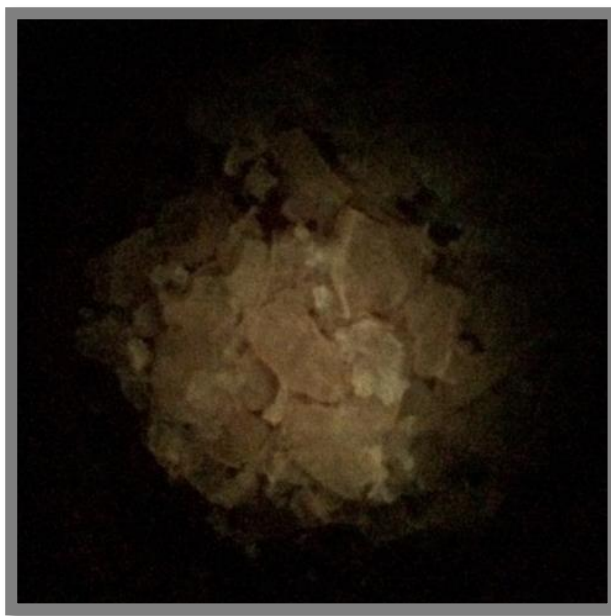


Фото.12 Люминофор борная кислота/салициловая кислота

Свечение не яркое, длится максимум 5 секунд.

Опыт №3. Люминофор на основе борной кислоты с активатором флуоресцеин

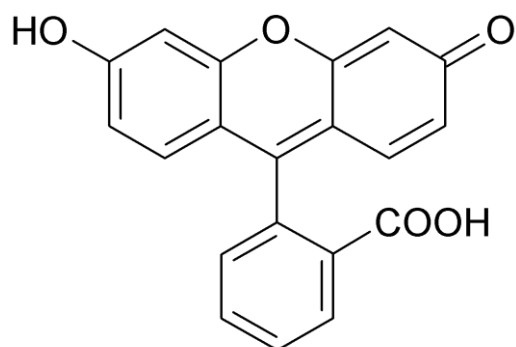


Фото.13 Флуоресцеин

С активатором флуоресцеин получаются самые интересные люминофоры с длительным послесвечением. Обычно, применяется отношение борная кислота - флуоресцеин 1000:1.

Мы же решили приготовить люминофоры с разным отношением матрица - активатор:

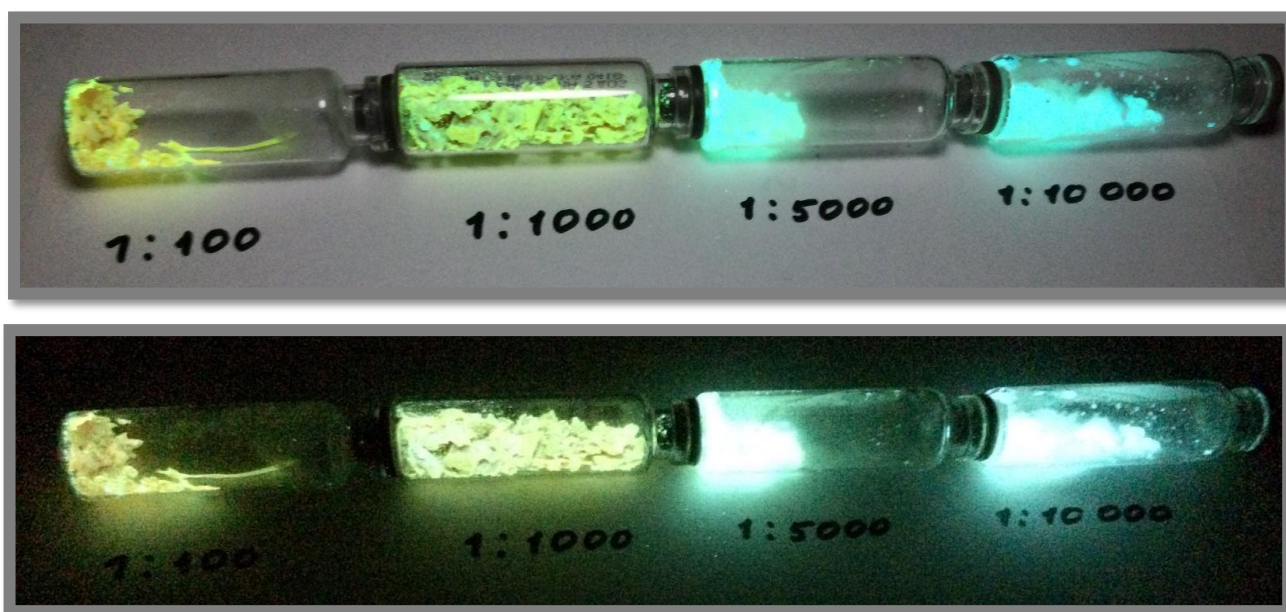


Фото.14 Люминофоры борная кислота/флуоресцеин

Длительность свечения в зависимости от отношения матрица (борная кислота) активатор (флуоресцеин): 1: 5000 - 15 секунд; 1: 10000 -14 секунд; 1:100 - 17 секунд.

«ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ»

Люминофоры на основе щелочноземельных сульфидов, активированные ионами тяжелых металлов: Cu^{2+} , Bi^{3+} и др.

Технология изготовления таких фосфоров довольно проста и вполне доступна для изготовления в лабораторных и даже домашних условиях, если есть возможность обеспечить температуру обжига 950-1100°C.

Для этой цели необходимы муфельные печи, так же возможна огневая обработка. Ещё нужны будут весы с точностью 0,01 г или выше.[8]

Технология изготовления люминофоров на основе сульфидов щелочноземельных металлов включает в себя подготовку реактивов, составление шихты, обжиг и обработку обожженного состава.

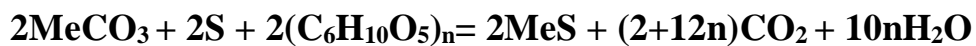
Чистота реактивов применяемых в синтезе люминофоров играет важную роль, так как она влияет на цвет и длительность флуоресценции. Существенное влияние оказывают именно примеси тяжелых металлов. А что касается так называемых "легких металлов" – щелочных, щелочноземельных и некоторых других, то небольшие примеси их не будут сказываться на качестве составов, тем более что соединения щелочных и щелочноземельных металлов и так вводятся в составы в качестве плавней и других добавок. [8]

Исходными веществами для синтеза люминофоров являются карбонаты щелочноземельных металлов, сера, крахмал, плавни и растворы активаторов. Наибольшие требования по чистоте предъявляются к карбонатам и к сере, так как эти вещества являются основой для шихты будущего люминофора. [8]

Для синтеза щелочноземельных люминофоров существует простая реакция, основанная на восстановлении углём соответствующих карбонатов с серой при высоких температурах:



Вместо угля применяется крахмал, который при высоких температурах разлагается на углерод, участвующий в выше приведенной реакции.[8]



Карбонат магния вводят в шихту в качестве разрыхлителя, наполнителя и добавки, способствующей увеличению светоотдачи.

Так же, в шихту вводят плавни в виде растворов или в твёрдом виде, которые образуют жидкую фазу, являются поставщиком ионов активаторов, способствуют кристаллизации сульфидов. В качестве плавней применяют тетраборат натрия, сульфат натрия, фторид магния и некоторые другие.[8]



Фото.15 Смеси для синтеза люминофоров перед обжигом в печи

Все плавни мы готовили из имеющихся реактивов, очищая их от примесей перекристаллизацией.

Приготовление растворов активаторов.

В качестве активаторов применяют растворы солей тяжелых металлов, таких как висмут, медь, редкоземельные элементы и некоторые другие. Растворы активаторов готовят путём растворения солей соответствующих металлов в воде, как правило, нитратов или сульфатов. [8]

Можно так же растворять соответствующие оксиды металлов в азотной кислоте и доводить водой до нужного объёма. Для предотвращения гидролиза, с возможным осаждением активирующих металлов, растворы активаторов необходимо подкислять азотной кислотой (по минимуму), особенно это касается висмута. [8]

Концентрацию растворов подбирают таким образом, чтобы на массу шихты в 10-15 г пошёл объём основного активатора в пределах от 0,2 – 3,0 мл. Поэтому, готовят обычно растворы с концентрацией порядка 0,001 г ионов металла/мл (Приложение.5). [8]

Опыты №1 «Люминофоры на основе сульфида бария, синтезированные из карбоната бария»

1. Сульфид бария, активированный ионами меди(II) (с высокой концентрацией ионов меди)

Состав смеси для получения люминофора: BaS:Cu²⁺

$m(\text{BaCO}_3) = 5 \text{ г}$

$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,000073 \text{ г/мл}$

$m(\text{S}) = 1,1 \text{ г}$

$m(\text{MgCO}_3) = 0,75 \text{ г}$

$m(\text{Крахмала}) = 0,335 \text{ г}$

Применяемые плавни: $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,35 \text{ г}$

Прокаливание смеси вели сначала при температуре 800°C (20 минут), затем при 960°C 40 минут. Послесвечение длительное (5 минут) с высокой начальной яркостью.

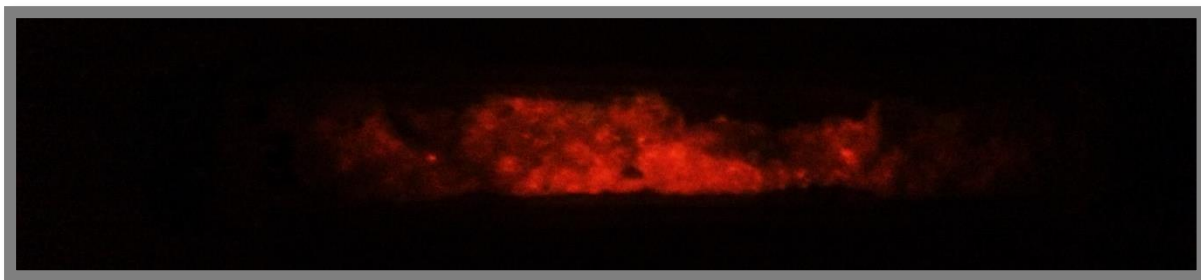


Фото.16 Люминофор сульфид бария/ионы меди (высокая концентрация)

2. Сульфид бария, активированный ионами меди(II) (с низкой концентрацией ионов меди), синтезированный из карбоната бария.

Состав смеси для получения люминофора: BaS:Cu²⁺

$m(\text{BaCO}_3) = 5 \text{ г}$

$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,000375 \text{ г/мл}$ оранжево-красный

$m(\text{S}) = 1 \text{ г}$

$m(\text{MgCO}_3) = 0,75 \text{ г}$

$m(\text{крахмала}) = 0,335 \text{ г}$

Применяемые плавни:

$m(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ г}$ (Приложение . 2 «Синтез сульфата лития»)

Прокаливание смеси вели аналогично. Послесвечение оранжевое длительностью 3 минуты.



Фото.17 Люминофор сульфид бария/ионы меди (низкая концентрация)

С уменьшением количества ионов меди свечение становится менее интенсивным. Меняется и цвет: от насыщенно – красного до оранжевого.

3. Сульфид бария, активированный ионами висмута(III)(с разной концентрацией), синтезированный из карбоната бария.

Состав смеси для получения люминофора: BaS:Bi³⁺

$m(\text{BaCO}_3) = 5 \text{ г}$

$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0006 \text{ г/мл}$ **оранжевый**

$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0005 \text{ г/мл}$ **желтый**

$m(\text{S}) = 1 \text{ г}$

$m(\text{MgCO}_3) = 0,75 \text{ г}$

$m(\text{крахмал}) = 0,335 \text{ г}$

Применяемые плавни:

$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,026 \text{ г}$ или $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,049 \text{ г}$

Прокаливали аналогично предыдущим люминофорам при температуре 960°C 40 минут. Длительного послесвечения с очень высокой начальной яркостью мы не наблюдали. Свечение длилось 2 минуты 45 секунд и достаточно слабо. Как и с люминофорами на основе продуктов разложения борной кислоты, сульфидом бария, активированного ионами меди, мы наблюдали смещение цвета в коротковолновую область спектра в зависимости от концентрации ионов висмута: от оранжевого (при более высокой концентрации) до желтого (при низкой).

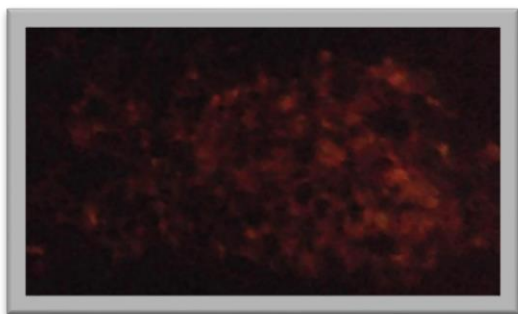


Фото.18 Люминофоры сульфид бария/ионы висмута

Опыты №2 «Люминофоры на основе сульфида стронция, синтезированные из карбоната стронция»

1. Люминофор на основе сульфида стронция, активированный ионами висмута (III).



$$m(\text{SrCO}_3) = 5 \text{ г}$$

$$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0004 \text{ г/мл голубовато-зелёный}$$

$$m(\text{S}) = 1,35 \text{ г}$$

$$m(\text{MgCO}_3) = 0,5 \text{ г}$$

$$m(\text{крахмал}) = 0,46 \text{ г}$$

Применяемые плавни:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,0495 \text{ г}$$

$$\text{или } m \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 0,0938 \text{ г}$$

Прокаливали аналогично предыдущим люминофорам при температуре 960°C 40 минут.

Данный люминофор получился со второго раза, так как первый раз мы использовали вместо нитрата висмута - его основную соль и неочищенный карбонат стронция.

Вместо основной соли мы получили нитрат висмута растворением висмута в азотной кислоте (Приложение. 1), а карбонат стронция промыли дистиллированной водой (Приложение. 4).

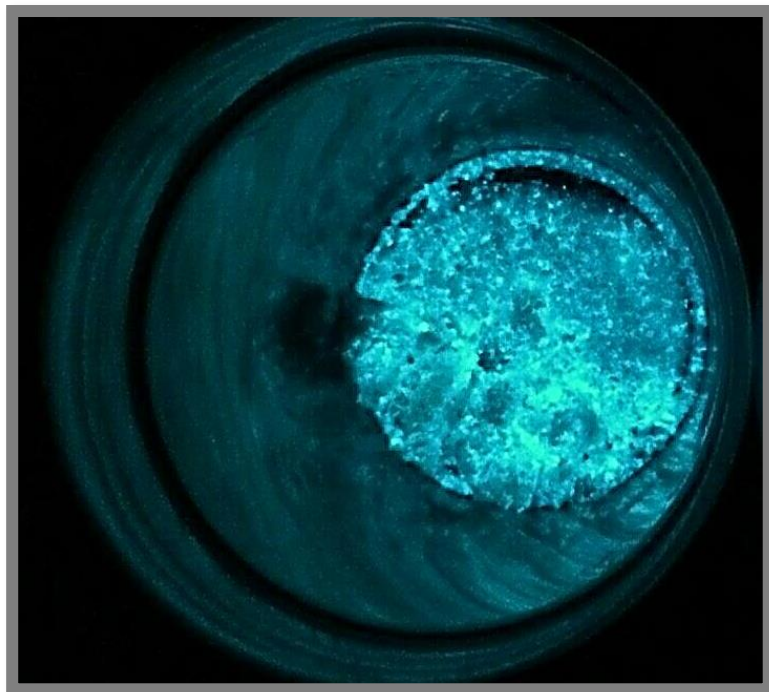


Фото.19 Люминофор сульфид стронция/ионы висмута

В итоге нам удалось синтезировать люминофор с длительным послесвечением синезеленого цвета до 27 минут. Это один из самых лучших люминофоров, синтезированных нами.

2. Люминофор на основе сульфида стронция и кальция активированный ионами висмута (III).

CaS/SrS:Bi^{3+}

$\text{CaCO}_3/\text{SrCO}_3 = 5 \text{ г}$

$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0005 \text{ г/мл}$

$m(\text{CaCO}_3) = 2,5 \text{ г}$

$m(\text{SrCO}_3) = 2,5 \text{ г}$

$m(\text{S}) = 1,9 \text{ г}$

Остальные необходимые агенты:

$m(\text{MgCO}_3) = 0,75 \text{ г}$

$m(\text{крахмал}) = 0,675 \text{ г}$

Эффективные применяемые плавни, не влияющие на начальную яркость:

$$m(\text{MgF}_2) = 0,088 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,131 \text{ г}$$

$$\text{или } m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,2482319 \text{ г}$$

Карбонат кальция мы заменили в этом эксперименте оксидом кальция, так как полагали, что карбонат кальция, имеющийся у нас в наличии, содержит большое количество примесей.

Проведя необходимые расчеты, масса оксида кальция составила:

$$100 \text{ г/моль } (\text{CaCO}_3) \text{ соответствует } 2,5 \text{ г}$$

$$56 \text{ г/моль } (\text{CaO}) \text{ соответствует } x \text{ г}$$

$$m(\text{CaO}) = 1,4 \text{ г}$$

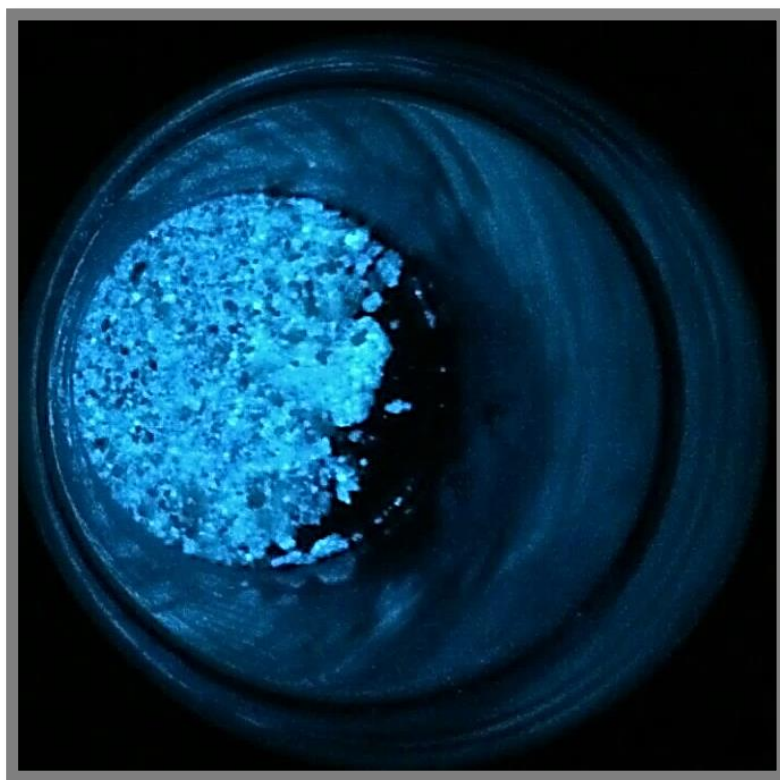


Фото.20 Люминофор оксид кальция, сульфид стронция/ионы висмута

Как и в предыдущем случае, нам удалось синтезировать люминофор с длительным послесвечением сине-зеленого цвета до 27 минут. Это были лучшие образцы люминофоров, синтезированных нами на тот момент времени.

3. Люминофор на основе сульфида стронция, активированный ионами цинка

$$m(\text{SrCO}_3) = 5 \text{ г}$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) = 0,00075 \text{ г/мл желтовато-зелёное светлое (салатовый) (7)}$$

$$m(\text{S}) = 1,35$$

$$m(\text{MgCO}_3) = 0,6 \text{ г}$$

$$m(\text{крахмал}) = 0,46 \text{ г}$$

Применяемые плавни:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1 \text{ г}$$

$$\text{или } m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,189 \text{ г}$$

К сожалению, данный люминофор не получилось синтезировать.

Опыты №3 «Люминофоры на основе оксидов бария, кальция, стронция»

Оксиды щелочноземельных металлов, как и сульфиды, также являются люминофорами. Достоинства их синтеза в том, что не требуется очень высокая температура, как это наблюдалось в случае с карбонатами щелочноземельных металлов. Прокалка ведется при температуре 700-800 °C в течение 40-50 минут. В опытах не используется крахмал, как в случае с карбонатами щелочноземельных металлов.

1. Оксид бария, активированный ионами меди(II)

$$m(\text{BaO}) = 5 \text{ г}$$

$$m(\text{S}) = 1,125 \text{ г}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,0005 \text{ г/мл}$$

Плавни: $m(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 0,0875 \text{ г}$. (Приложение . 3 «Синтез фосфата лития»)

Данный люминофор не получился. Как мы полагаем, причина заключается в том, что мы использовали синтезированный нами оксид бария разложением нитрита бария, который, наверняка, был загрязнен остатками нитрита.

2. Оксид кальция с гидроксидом бария, активированный ионами висмута(III)

$$m(\text{CaO}) = 5\text{ г}$$

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 5\text{ г}$$

$$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,00125\text{ г/мл}$$

$$m(\text{S}) = 2\text{ г}$$

$$\text{Плавни: } m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,25\text{ г}, m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,25\text{ г}, m(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0,5\text{ г}$$

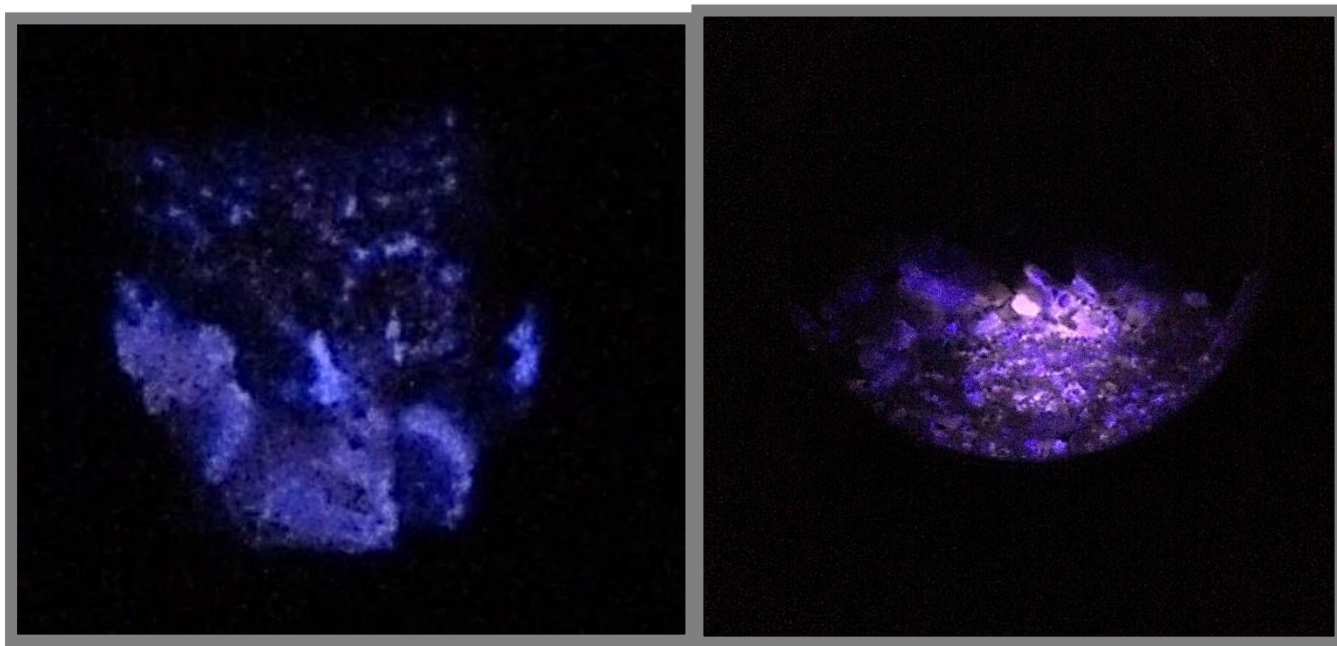


Фото.21 Люминофор: оксид кальция, гидроксид бария /ионы висмута

Люминофор получился с хорошим послесвечением длительностью 23 минуты.

3. Оксид кальция, активированный ионами висмута(III)

$$m(\text{CaO}) = 5\text{г}$$

$$m(\text{S}) = 1,5\text{г}$$

$$m(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 0,4\text{г}$$

$$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,00125 \text{ г/мл}$$

Люминофор получился со слабым фиолетовым послесвечением длительностью 80 секунд.

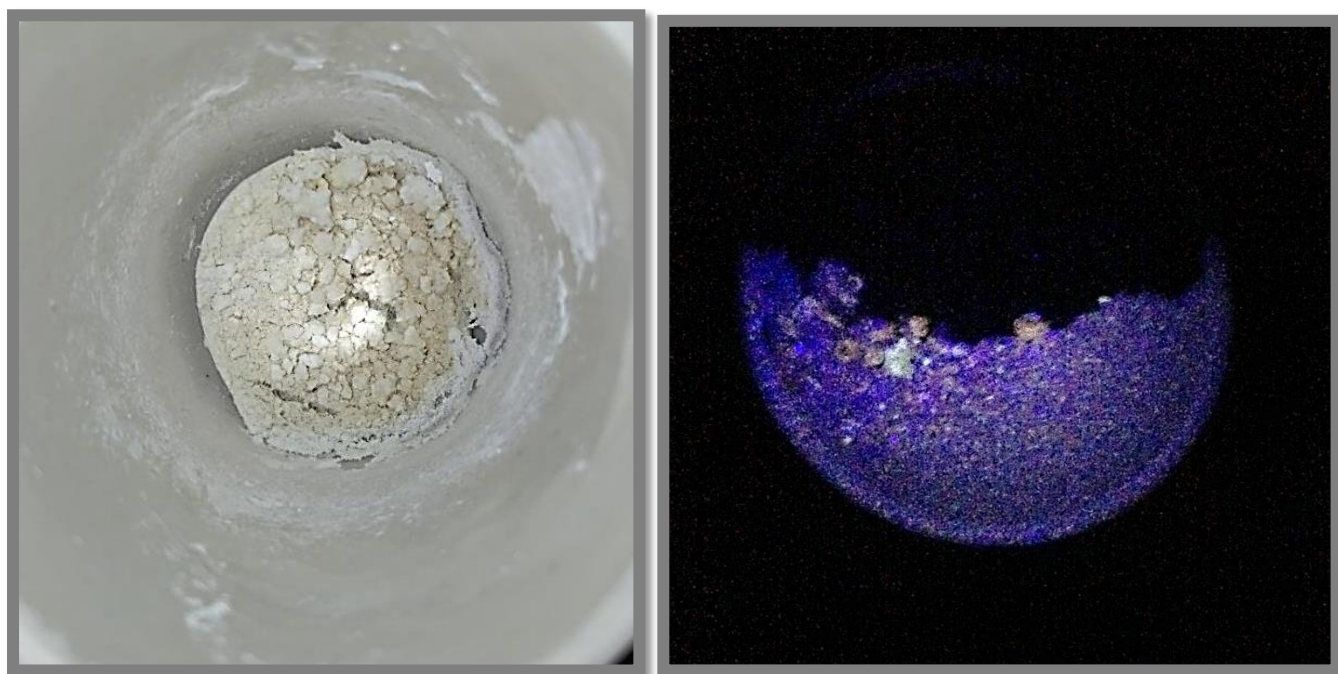


Фото.22 Люминофор оксид кальция /ионы висмута

Все люминофоры на основе сульфидов и оксидов щелочноземельных металлов обладают трибоэффектом. Суть, которого заключается в уменьшении яркости и длительности свечения после измельчения люминофора. По этой причине, мы не растирали полученные люминофоры, стараясь сохранить структуру кристаллов. Восстановить же люминофоры можно прокалкой при температуре 700°C.

Серия экспериментов №5

«ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА»

Сульфид цинка и кадмия являются одними из самых лучших люминофоров с продолжительным послесвечением. Сульфида кадмия, как и его соединений у нас не было, поэтому мы работали с сульфидом цинка, соединения которого были в наличии в школьной лаборатории. Люминофор на основе сульфида цинка более устойчив к воздействию влаги по сравнению с сульфидами щелочноземельных металлов. Синтез люминофора ведется при высокой температуре 1200 -1300 °С.

Именно при этой температуре происходит образование кристаллов вюрцита, которые обладают хорошей светимостью при действии определенных активаторов.

Свежеосаждённый сульфид цинка является сфалеритом. Сфалерит имеет плохую светимость. Но при температурах выше 1100°С, начинается более менее умеренное образование кристаллов вюрцита, обладающего после активации длительным послесвечением. И чем выше температура, тем больше по размеру образуются вюрцитовые кристаллы, тем выше светимость получаемого люминофора. Вот почему ZnS составы прокаливают при t 1200 – 1300°С. [7]

Кроме этого важна и методика получения сульфида цинка. Он должен иметь квалификацию - х.ч. для люминофоров. Если сульфид цинка имеет другую классификацию, то люминофор из него не получится. Дело в том, что сульфид цинка чаще всего получают из аммиачных растворов. В результате образуется кристаллогидрат $ZnS \cdot H_2O$, который является плохой матрицей для люминофоров.

По этой причине, сульфид цинка осаждают только из кислых растворов солей. Самым предпочтительным реактивом для осаждения является сульфат цинка в паре, с каким либо буферным раствором для поддержания определённой pH. [7]

Технология изготовления люминофора на основе сульфида цинка

Сульфид цинка помещают в чашечку. Туда же вносят в растворах рассчитанные количества растворов активатора и плавней. Вносят нерастворимые плавни, заранее перетёртые в порошок, добавляют дистиллированную воду доводя до сметанообразной массы. Все тщательно растирается до однородности и отсутствия комочков. Затем, шихту сушат на водяной бане.[7] После, досушивают её при t до 120°C , для удаления кристаллогидратной влаги, при этом её периодически растирают. Порошок должен пылить при растирке, в отличие от щелочноземельных сульфидов. Готовую шихту помещают в тигель, уплотняя её постукиванием тигля о стол. Закрывают крышкой и замазывают каолиновой глиной. После просушки замазки помещают в печь уже нагретую до 700°C . После закрытия дверцы печи, температуру повышают до 1200°C . По достижении нужной температуры тигель выдерживают необходимое время, затем медленно понижают температуру. [7]

Опыт №1 «Люминофор на основе сульфида цинка с активатором – ионы марганца(II)»

№1.

$\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$

$m(\text{ZnS}) = 1 \text{ г}$

$m(\text{Mn}^{2+}) = 0,0013 - 0,0015 \text{ г}$

$m(\text{NaCl}) = 0,04 \text{ г}$

$m(\text{CaCl}_2) = 0,05 \text{ г}$ (добавить рекомендовано).

Прокалка при $900 - 1300^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут.

Цвет эмиссии желтый. Длительность послесвечения зависит от температуры.

Оценка яркости 8 из 8.

Опыт №2 « Люминофор на основе сульфида цинка с активатором – ионы меди(II)»

$\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$

$m(\text{ZnS}) = 1 \text{ г}$

$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,000075 - 0,00008 \text{ г}$

$m(\text{KCl}) = 0,04 \text{ г}$

$m(\text{MgCl}_2) = 0,03 \text{ г}$ (добавить рекомендовано)

Прокалка при $1200 - 1250^\circ\text{C}$ в течение 90 минут. Цвет эмиссии зелёный.

Послесвечение длительное, зелёное.

Оценка яркости 8 из 8



Фото.23 Сульфиды цинка с активаторами

К сожалению, люминофоры не получилось синтезировать. Мы полагаем здесь 2 причины: сульфид цинка, имеющийся в школе, содержит примеси. К тому же недостаточна была температура прокалки.

Оригинальные методы синтеза сульфидных люминофоров

1. Синтез люминофоров с применением гидрида кальция без использования муфельной печи. [12]

Данная технология относится к реакциям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Для подобного синтеза не нужна муфельная печь и длительное время температурной обработки смеси.

Реакция идет самопроизвольно за счет восстановления сульфатов щелочноземельных металлов (или цинка, кадмия) гидридом кальция:



В результате образуется сульфид и оксид кальция, который сам по себе также является люминофором.

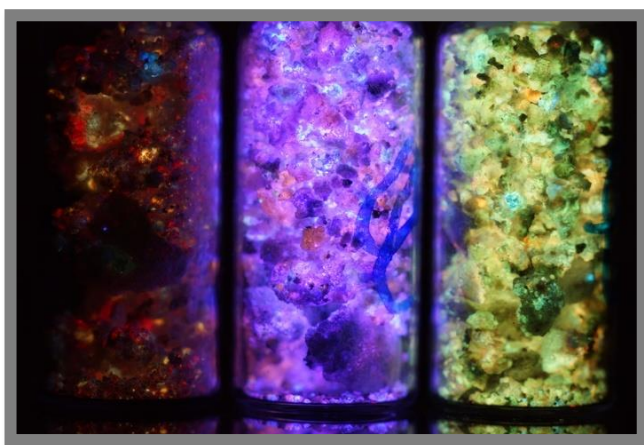


Фото.24,25

Реакция экзотермическая и протекает с большим выделением теплоты, что может являться и недостатком такой реакции, так как необходимы специальные условия ее проведения.

В связи с тем, что у нас отсутствовал гидрид кальция и чрезвычайно опасно проводить подобную реакцию не в специализированном кабинете, мы не использовали этот метод в синтезе люминофоров.

1. Синтез сульфидных люминофоров с применением тиомочевины или роданида аммония

Во время синтеза сульфидов из карбонатов щелочноземельных металлов в качестве побочных продуктов образуются сульфаты, сильно загрязняющие люминофоры. Особенно это наблюдается в центральной части королька после сплавления.

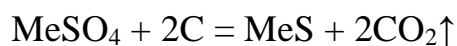
Отечественный ученый из Северо - Кавказского Федерального университета Селезнев Сергей Анатольевич в своей кандидатской диссертации предлагает решить эту проблему частичной заменой серы в шихте на тиомочевину.

В процессе нагревания тиомочевина будет разлагаться по уравнению реакции:



Образующиеся газообразные продукты и углерод, являясь восстановителями, будут непосредственно взаимодействовать с компонентами шихты во всем образце.

Селезнев С.А описывает эти процессы следующими уравнениями реакций [18]:



Автор данного синтеза предлагает заменить часть серы на тиомочевину. Самым оптимальным вариантом, согласно проведенным исследованиям ученого, является вариант с отношением сера : тиомочевина 8:1 или 81 : 19 (массовых %).

Мы заменили тиомочевину на роданид аммония, который изомеризуется при нагревании как раз в тиомочевину:



Для синтеза мы выбрали люминофоры на основе сульфида бария, активированного ионами висмута (которые у нас плохо получались) и на основе сульфида стронция, как и предлагает автор методики. (Приложение. 6).

ЛЮМИНОФОРЫ С ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Существует несколько технологий синтеза одного из самых лучших люминофоров - алюмината стронция, активированного ионами редкоземельных металлов.

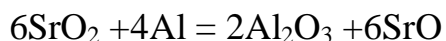
1. Традиционный способ

Этот способ предполагает прокаливание карбоната стронция с оксидом алюминия и солью редкоземельного металла (например, европия) при температуре 1200 °С в течение нескольких часов: $2\text{SrCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{SrAlO}_2 + 2\text{CO}_2$

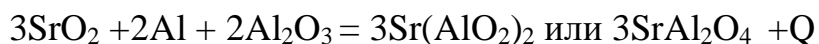
Данный способ нам изначально не подходил ввиду чрезвычайно высокой температуры, которую не поддерживает наша муфельная печь и долгого времени прокалики.

2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез с применением пероксида стронция

В данной технологии карбонат стронция заменяется пероксидом стронция, а оксид алюминия частично заменен на порошкообразный алюминий:



Суммарно процесс образования алюмината стронция будет иметь следующий вид:



Кроме матрицы-алюмината стронция в данном синтезе применяется в качестве активатора мелкоизмельченный оксид европия(III).

Сложность технологии обуславливается применением редкого реактива – пероксида стронция, высокой температурой реакции, трудоемким процессом измельчения

реагентов реакции для создания однородной сухой смеси. Есть патент, описывающий эти разработки.[10] Но, мы не применяли подобную методику ввиду сложности синтеза и использования редких реактивов.

3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

В последнее время наибольшее распространение для получения данных соединений получила золь-гель технология, основанная на реакции полимеризации, приводящей к образованию геля с гомогенно-распределенными атомами металлов, при термической обработке которого формируется целевой продукт. Данные разработки проводились нашими учеными: Акуловой Е.В, Мишениной Л. Н канд. хим. наук, Селюниной Л. А, канд. хим. наук, в Национальном исследовательском Томском государственном университете. [1], [13]

В монографиях очень мало информации о синтезе данных люминофоров. Суть сводилось к следующему: получали золь комплексных солей, с последующей прокалкой при температуре 900-1000°C. [1]

Второй способ сводился к получению золя нитрата кальция и нитрата алюминия с дальнейшей сушкой и прокалкой при температуре 900 - 1000°C. [13]

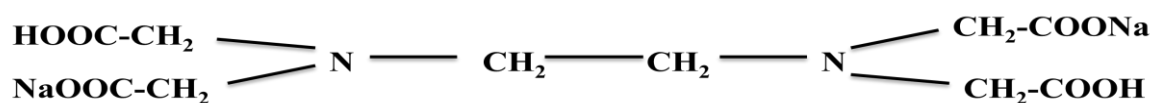
Мы полагаем, что подобным способом можно синтезировать и алюминат стронция, из которого получают более качественные люминофоры:



В обоих исследованиях авторы не применяли активаторы, но использовали полимеризующие агенты вместо плавней, для снижения температуры синтеза.

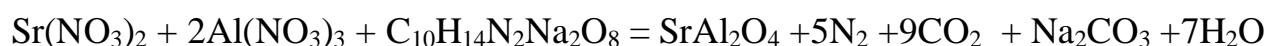
В качестве полимеризующих агентов авторы применяли: винную, лимонную и яблочную кислоту. [13]

Мы решили использовать динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.
[16]



У этой соли есть особенность растворять даже нерастворимые соли металлов. Поэтому, мы полагаем, она будет являться более качественным полимеризующим агентом, по сравнению с вышеназванными органическими кислотами.

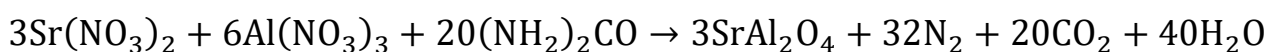
Данная соль органической кислоты, обугливаясь, как мы полагаем, будет также восстановителем ионов европия(III) до (II). Суммарно уравнение с применением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты будет выглядеть следующим образом:



В качестве активатора выбрали соли редкоземельных металлов: растворы нитрата европия(III) и нитрата диспрозия(III).

4. Высокотемпературный синтез с использованием карбамида (мочевины)

В процессе подготовки работы мы нашли исследование учеников Московской школы № 1568 им. Пабло Неруды Трунова Никиты Сергеевича и Белова Ярослава Сергеевича.[17] Они, ссылаясь на иностранные источники, предлагают получать алюминат стронция самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). В его основе лежит протекание очень экзотермичной окислительно-восстановительной реакции между предшественниками активного компонента (нитратами металлов) и «топливом» - восстановителем (глицин, мочевина, гидразин). Так, мочевина, сгорая, увеличивает температуру реакции и окисляет ионы европия(III) до ионов европия(II).



В настоящее время мы ведем синтез люминофоров по данной технологии на основе алюмината стронция с активаторами: ионами европия(II) и диспрозия(III).

Выводы. Результаты работы

В результате длительных экспериментов нам удалось синтезировать большое количество различных люминофоров.

В первую очередь это люминофоры на основе борной кислоты. Считается, что они не устойчивые, быстро разрушаются.

Однако, без доступа воздуха подобные люминофоры у нас хранились до года, почти 10 месяцев.

Также мы установили, что уменьшение концентрации активатора не ухудшает качества люминофора. Оптимальным считается отношение активатор – матрица 1:1000. Мы же создали люминофоры с отношением 1:100 1: 5000 и 1:10000. Данные образцы обладали таким же свечением по времени, но спектр отличался. При большей разнице матрица-активатор свечение смещается в коротковолновую область спектра. Преобладают голубоватые оттенки цвета. В случае высокой концентрации флуоресцеина – желтые оттенки; идет смещение в длинноволновую область спектра.

Подобные свойства мы наблюдали и у других люминофоров.

Так, люминофоры на основе сульфида бария, активированные ионами меди с относительно высокой концентрацией дают красное свечение, при понижении концентрации свечение становится желто-оранжевое. То есть идет смещение в коротковолновую область спектра. Подобное наблюдали у сульфида бария, активированного ионами висмута(III).

Поэтому, варьируя концентрации активаторов можно создавать люминофоры с необходимым цветом и оттенком, что мы и делали в своей работе.

Люминофоры сульфида стронция, активированные ионами висмута(III), могут давать свечение от голубовато-зеленого до синего, в зависимости от концентрации активатора. Кроме этого добавка оксида кальция в шихту в равном отношении не ухудшают качества люминофора.

Наоборот, смесь сульфида стронция в равном отношении к оксиду кальция является более предпочтительным, чем люминофор, созданный на основе только одного оксида кальция.

Люминофоры на основе оксида кальция дают синее свечение коротковолновой области спектра, причем не достаточно длительное и яркое по сравнению со смесью сульфида стронция и оксида кальция.

У всех борных люминофоров мы впоследствии наблюдали явление термолюминесценции, то есть свечения от нагревания.



Фото.26 Свечение сульфидного люминофора от нагревания

Для синтеза люминофоров чрезвычайно важна чистота исходных веществ, особенно матрицы и активатора. По этой причине, у нас не сразу получились люминофоры на основе сульфидов стронция.

Первые попытки оказались неудачными, так как использовали неочищенный карбонат стронция, который в дальнейшем мы несколько раз промывали дистиллированной водой.

Думаем, из-за примесей не получился люминофор на основе сульфида цинка, где мы использовали неочищенный технический сульфид цинка.

Долго не получались люминофоры на основе приобретенного нитрата висмута (или получались некачественные люминофоры). В итоге, нам пришлось самим синтезировать нитрат висмута, что значительно изменило результаты.

В результате исследований, мы обнаружили интересную группу люминофоров-органосульфаты. Об этих люминофорах очень мало информации. Нам удалось синтезировать сульфат алюминия с активаторами флуоресцеин. Полагаем, что эти люминофоры ни чуть не хуже борных. К тому же они устойчивее последних.

Также мы продолжаем исследовать варианты синтеза люминофоров на основе сульфидов щелочноземельных металлов с частичной заменой серы на роданид аммония; изучаем различные технологии получения цинкосульфидных люминофоров.

Самые интересные люминофоры с длительным послесвечением – это люминофоры на основе алюмината стронция, активированные ионами редкоземельных металлов. Их разработками мы занимаемся в настоящее время. Трудности заключаются в синтезе при очень высокой температуре в пределах 1200 -1300 °С, а также использовании солей редкоземельных металлов (европия и диспрозия). Последние у нас есть в наличии, а проблему высокой температуры мы пытаемся решить с помощью новых технологий синтеза алюмината стронция.

Дополнительные источники

1. Акулова Е. В, Мишенина Л. Н, канд. хим. наук, Селюнина Н. А, канд. хим. наук. Золь – гель синтез алюмината стронция. Издательский Дом Томского государственного университета. 2016
2. Все о люминофорах и их применении. <https://luminofor.info/apply.html>
3. Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры. Химия. 1975
4. Левшин В.Л. Свечение активированных кристаллов // УФН. 1951. Т. Люминофор инфо.
5. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, Москва-Ленинград, Гостехиздат, 1951.
6. [Люминофор. Википедия.](#)
7. Люминофоры для частных мастеров. <http://chemlight.ucoz.ru/load/>
8. Люминофоры на сульфидах щелочноземельных металлов. http://www.elements.dp.ua/chemistry/articles/a.e.s_phosphors/index.html
9. Наночастицы из мочевины и лимонной кислоты помогут в борьбе с опасными заболеваниями. <https://hi-news.ru/research-development/nanochasticy-iz-mocheviny-i-limonnoj-kisloty-pomogut-v-borbe-s-opasnymi-zabolevaniyami.html>
10. Патент. Авторы: Щипакин С.Ю, Томилин О. Б, Мурюмин Е.Е, Фадин М. В. Способ получения люминофора с длительным послесвечением.
11. Самодельные люминофоры на основе сульфидов кальция и бария. https://pikabu.ru/story/samodelnyie_lyuminoforyi_na_osnove_sulfidov_kaltsiyabariya_i_tsinka_s_poslesvecheniem1_chas_3996815
12. Синтез сульфидных люминофоров из гидрида кальция без использования муфельной печи. https://pikabu.ru/story/originalnaya_metodika_polucheniya_lyuminoforov_dlitelnogo_svecheniya1_chasneskolko_chasov_5729722
13. Т.В. Белянинова, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина. Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов. Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 4 (6). С. 65–72
14. Фридман С.А. «Светящиеся составы постоянного и временного действия.» (изд. АН СССР, М.— Л., 1945)43. Вып. 3. С. 426–484.
15. [Химия и Химики № 1 2017 . Журнал Химиков-Энтузиастов .](#)
16. https://ru.wikipedia.org/wiki/Динатриевая_ЭДТА.
17. [Исследовательская работа «Люминесцентные материалы на основе алюмината стронция.](#)
18. Селезнев С.А «Люминесценция кристаллофосфоров на основе систем сульфидов щелочноземельных элементов». ФГАОУ ВПО «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», 2015 г

Приложение.1

Синтез нитрата висмута



Металл висмут



Растворяем висмут в 10% азотной кислоте.



В 40% азотной кислоте реакция идет значительно быстрее, но выделяется достаточно активно диоксид азота (бурый газ). С 10% азотной кислотой висмут

взаимодействует медленнее, но при этом нет бурного выделения «бурого газа», что безопаснее. 2 г висмута растворяются в течение нескольких часов.



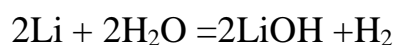
Упариваем раствор на плитке.

Образуется кристаллогидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

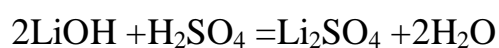
Приложение. 2

Синтез сульфата лития

Сульфат лития нам был необходим в качестве плавней одно из люминофоров. Мы получали его взаимодействием лития с водой:



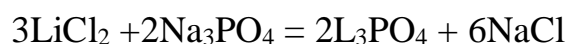
Затем гидроксид лития нейтрализовали серной кислотой до нейтральной реакции среды (определяли индикаторной бумагой).



Приложение. 3

Синтез фосфата лития

Фосфат лития нам был необходим в качестве плавней одно из люминофоров. Мы получали его взаимодействием фосфата натрия с хлоридом лития:



Образовавшийся осадок ортофосфата лития профильтровали и промыли дистиллированной водой.

Приложение. 4

Очистка карбоната стронция

Карбонат стронция мы несколько раз использовали для синтеза сульфидных люминофоров, однако, все попытки оказывались неудачными. Проанализировав, мы пришли к выводу, что дело в карбонате стронция.

У нас был марки «Ч». Для синтеза люминофоров же необходим марки «ХЧ», еще лучше «ОХЧ» - особо химически чистый.

Мы промыли несколько раз карбонат стронция, чтобы избавиться от возможных растворимых солей, содержащихся в продукте.

Те же опыты с промытым карбонатом стронция оказались вполне удачными. Люминофоры получились из очищенного карбоната стронция.

Приложение. 5

Приготовление растворов активаторов (на примере спиртового раствора нитрата висмута(III))

В качестве активатора мы готовили раствор нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Взвесили на весах 10 мг кристаллогидрата. Содержание безводной соли составляет: 8,4 мг. Растворили в 80 мл воды. Затем добавили этанол (17 мл) и азотную кислоту 40% 3 мл для предотвращения гидролиза нитрата висмута. Таким образом, довели объем раствора до 100 мл.

Теперь рассчитаем, содержание ионов висмута(III) в 1 мл раствора.

Массовая доля висмута в нитрате составляет: 52,9%

Следовательно, содержание ионов висмута в 100 мл раствора составляет 4,44 мг или 0,00444 г.

В 1 мл – 0,000444 г/мл

Если нам необходима концентрация активатора 0,0004 г/мл, то мы используем 0,9 мл раствора нитрата висмута. Если же нужна концентрация 0,0005 г/мл, то применяем 1,1 мл раствора.

Таким образом, можно подобрать нужную концентрацию активатора.

Приложение. 6

Люминофор на основе сульфидов щелочноземельных металлов с частичной заменой серы на роданид аммония.

Люминофор на основе сульфида стронция, активированный ионами висмута.

SrS:Bi^{3+}

$m(\text{SrCO}_3) = 5 \text{ г}$

$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0004 \text{ г/мл}$ оранжевый

$m(\text{S}) = 1,1 \text{ г}, m(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,25 \text{ г}$

$m(\text{MgCO}_3) = 0,5 \text{ г}$

$m(\text{крахмал}) = 0,46 \text{ г}$

Применяемые плавни:

$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,0495 \text{ г}$ или $m \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 0,0938 \text{ г}$

Сульфид бария, активированный ионами висмута(III)(с разной концентрацией), синтезированный из карбоната бария.

Состав смеси для получения люминофора: BaS:Bi^{3+}

$m(\text{BaCO}_3) = 5 \text{ г}$

$m(\text{Bi}^{3+}) = 0,0005 \text{ г/мл}$ сине-зеленый

$m(\text{S}) = 0,81 \text{ г}, m(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,19 \text{ г}$

$m(\text{MgCO}_3) = 0,75 \text{ г}$

$m(\text{крахмал}) = 0,335 \text{ г}$

Применяемые плавни:

$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,026 \text{ г}$ или $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,049 \text{ г}$

