

Aleksander Zawada

Otrzymywanie niektórych luminoforów siarczkowych
w domowym laboratorium

Warszawa 2005

Spis treści

treść	Str.
1. Część teoretyczna	3
1.1. Luminescencja	3
1.2 Luminofory	3
1.3 Luminofory siarczkowe	4
2. Wprowadzenie i cel pracy	5
3. Część doświadczalna	5
3.1 Stosowane odczynniki i otrzymywanie siarczków	5
3.1.1. Roztwór amoniaku $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5
3.1.2. Roztwór kwasu solnego HCl	5
3.1.3. Roztwór chlorku cynku ZnCl_2	6
3.1.4. Roztwór siarczanu kadmu CdSO_4	6
3.1.5. Roztwór fluorku sodu NaF	6
3.1.6. Roztwór chlorku miedzi CuCl_2	6
3.1.7. Siarczek amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	6
3.1.8. Siarczek cynku	7
3.1.9. Siarczek kadmu	7
3.1.10. Siarczki kadmu i cynku	7
3.2. Otrzymywanie luminoforu zielonego	8
3.3. Sporządzanie luminoforu czerwonego	12
3.4 Sporządzanie luminoforu pomarańczowego	12
4. Omówienie wyników i wnioski	12
Literatura	13

1. Część teoretyczna

1.1. Luminescencja

Zjawisko to, zwane jarzeniem lub niekiedy zimnym świeceniem jest zjawiskiem polegającym na emitowaniu światła, które powstaje kosztem innych rodzajów energii niż energia cieplna. Światło to jest wysyłane przy przejściu atomów ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Z tego względu luminescencję wykazują gazy (np. neon), niektóre substancje organiczne i nieorganiczne zwane luminoforami.

Ze względu na rodzaj wzbudzenia luminescencji rozróżnia się:

- a) Fotoluminescencję (wzbudzenie promieniowaniem UV lub widzialnym VIS). Fotoluminescencję dzieli się na fluorescencję i fosforescencję. Fluorescencja jest świeceniem krótkotrwałym, trwającym nie dłużej niż 10^{-8} s, zaś fosforescencja to świecenie długotrwałe, dochodzące do kilku godzin a nawet dni.
- b) Termoluminescencję –luminescencja następuje po uprzednim naświetleniu substancji i jej ogrzaniu. Termoluminescencję wykazuje fluorek wapnia, dzięki czemu znalazł on zastosowanie w dozymetrii.
- c) Katodoluminescencję- luminescencję wywołaną przez bombardowanie luminoforu elektronami.
- d) Rentgenoluminescencję- wywołaną przez promieniowanie rentgenowskie. Wykazuje ją na przykład wolframian wapnia, który znalazł zastosowanie przy produkcji ekranów wzmacniających.
- e) Radioluminescencję- luminescencję wywołaną przez promieniowanie α, β, γ lub promieniowanie kosmiczne czy fragmenty rozszczepień jąder atomowych.
- f) Chemiluminescencję, wywołaną reakcjami chemicznymi, np. podczas utleniania fosforu białego lub luminolu.
- g) Tryboluminescencję- świecenie kosztem energii mechanicznej. Powstaje np. przy zgniataniu kostki cukru lub potrząsaniu słoika z kryształami kwasu antranilowego.
- h) Elektroluminescencję –świecenie pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego (np. arsenek galu, fosforek indu w diodach elektroluminescencyjnych LED)

1.2 Luminofory

Luminofory są to substancje syntetyczne, wykazujące luminescencję. Luminofory można podzielić na:

1. organiczne (np. fluoresceina, rodamina B, eozyna, uranina, trypaflawina)
2. nieorganiczne.

Tej pierwszej grupy nie będziemy tu szerzej rozpatrywać.

Wśród związków, będących luminoforami nieorganicznymi można wyróżnić przede wszystkim:

- a) wolframiany (np. wapnia CaWO_4 , który aktywowany srebrem jest rentgenoluminoforem, magnezu MgWO_4 stosowany dawniej jako składnik luminoforu zbliżonego barwą świecenia do światła dziennego)
- b) krzemiany (np. cynku i berylu $\text{ZnSiO}_4 + \text{BeSiO}_4$, które aktywowane manganem dają żółtoczerwoną luminescencję, stosowane jako składnik luminoforu o barwie świecenia zbliżonej do światła dziennego) a także do ekranów kineskopów telewizji czarno-białej
- c) siarczki (np. wapnia CaS , strontu SrS , które aktywowane miedzią, bizmutem lub ołowiem charakteryzują się długim czasem gaśnięcia, dawniej szeroko stosowane jako składniki farb świecących; cynku ZnS , który aktywowany najczęściej srebrem, miedzią lub niekiedy kobaltem jest również luminoforem wolno gasnącym, niebieskiej

lub zielonej luminescencji; kadmu CdS, najczęściej aktywowanego miedzią, charakteryzującego się czerwoną barwą świecenia-dawniej stosowany jako czerwony luminofor kineskopów kolorowych)

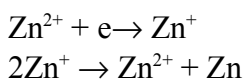
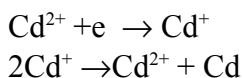
- d) selenki, np. cynku ZnSe
- e) tellurki, np. ZnTe
- f) tlenki, np. ZnO (dość odporny na bombardowanie elektronowe)
- g) halofosforany wapnia, będące związkami o stechiometrii $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$ lub $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCl}_2$, które aktywowane antymonem i manganem dają luminescencję zbliżoną do światła dziennego. Znajdują one zastosowanie po dziś dzień przy produkcji świetlówek.
- h) Inne, np. platynocyjanek baru $\text{BaPt}(\text{CN})_6$, tantalanian itru

1.3 Luminofory siarczkowe

Luminofory takie, na bazie siarczków metali otrzymuje się spiekając odpowiedni siarczek z topnikiem i aktywatorem. Zawartość aktywatora jest bardzo mała i zawiera się w granicach 0,01%...0,0001% wagowych.

Luminofory siarczkowe charakteryzują się dużą wydajnością świetlną, jednakże nie są zbyt odporne na bombardowanie elektronowe. Z biegiem czasu ciemnieją, niekiedy nawet pod wpływem silnego oświetlenia.

Mechanizm degradacji luminoforów siarczkowych, pracujących jako katodoluminofory tłumaczy się zachodzącą elektrolizą. Dla siarczków kadmu i cynku reakcje te przebiegają w myśl równań:



Ciemnienie tych luminoforów tłumaczy się przeto uwalnianiem wolnego metalu, tu kadmu lub cynku. Ciemnienie siarczku cynku ZnS zachodzi wolniej niż mieszaniny siarczków cynku i kadmu ZnS/CdS. Zaleca on obrobienie ziarna luminoforu w roztworach chlorku wapnia CaCl_2 i fosforanu (V) sodu Na_3PO_4 jako sposobu zapobiegającego w pewnym stopniu ciemnieniu luminoforu.

Inną wadą luminoforów siarczkowych jest to, że są one nadzwyczaj czułe na zanieczyszczenia. Już niewielkie ilości niektórych zanieczyszczeń mogą zupełnie wygasić luminescencję, czyniąc luminofor niezdatnym do użytku. Już dodatek 0,01% niklu lub kobaltu całkowicie wygasza świecenie siarczku cynku. Z kolei w mniejszych stężeniach, rzędu 0,0001% nikiel i kobalt działają na luminofor ZnS aktywująco.

Luminofory na bazie siarczku cynku mogą być rentgenoluminoforami, katodoluminoforami, fotoluminoforami jednocześnie przy takim samym dodatku aktywatora. Zatem obserwując zachowanie luminoforu pod wpływem promieniowania UV można częściowo wnioskować, czy będzie świecił pod wpływem pobudzenia elektronami.

2. Wprowadzenie i cel pracy

Siarczek cynku i kadmu odpowiednio aktywowane są luminoforami o zielonej i czerwonej barwie świecenia. Handlowy luminofor czerwony, zapewne na bazie tlenosiarczku itru Y_2O_2S , aktywowanego europem jest kosztowny- 1kg takiego luminoforu kosztuje około 5000 zł. Do dalszych prób, mających doprowadzić do otrzymania czerwonego elektronowego wskaźnika wysterowania (magiczne oko) względnie wskaźnika wielobarwnego wydaje się celowe otrzymanie luminoforów przede wszystkim tanich. Wydajność świetlna z konieczności musi mieć tu znaczenie drugorzędne.

W niniejszej pracy postanowiono zbadać, czy możliwe jest otrzymanie luminoforu zielonego, czerwonego oraz żółtego i pomarańczowego w warunkach domowego laboratorium wychodząc z możliwie dostępnych odczynników.

Postanowiono także zbadać dla siarczku cynku, jakie aktywatory będą powodować najsilniejszą luminescencję przy oświetlaniu luminoforu promieniowaniem UV.

3. Część doświadczalna

Strącanie siarczków cynku i kadmu wykonano roztworem siarczku amonu. Dzięki temu dysponując technicznym siarczkiem żelaza można mieć nadzieję, że tylko w niewielkim stopniu otrzymane siarczki cynku i kadmu są zanieczyszczone arsenem.

3.1. Stosowane odczynniki i otrzymywanie siarczków

Amoniak $NH_3 \cdot H_2O$, roztwór wodny 25-27 % cz.d.a¹

Kwas solny HCl, roztwór wodny 36-38 % cz.²

Woda demineralizowana

Siarczek żelaza (II) FeS bryły, techniczny

Chlorek cynku $ZnCl_2$, cz.d.a

Siarczan (VI) kadmu $CdSO_4$, cz.

Fluorek sodu NaF, cz.

Azotan (V) srebra $AgNO_3$ cz.d.a

Chlorek miedzi (II) $CuCl_2$ cz.

3.1.1. Roztwór amoniaku $NH_3 \cdot H_2O$

W cylindrze miarowym 50ml odmierzone 2 porcje wody demineralizowanej po 50ml, po czym zawartość przelano do kolby stożkowej o pojemności 200ml. Następnie odmierzone 50 ml amoniaku 25%, po czym zawartość przelano do kolby stożkowej o pojemności 200ml i zmieszano.

3.1.2. Roztwór kwasu solnego HCl

W cylindrze miarowym 50ml odmierzone 2 porcje wody demineralizowanej po 50ml, po czym zawartość przelano do kolby stożkowej o pojemności 200ml. Następnie odmierzone 2x50 ml stężonego kwasu solnego, po czym zawartość przelano do kolby stożkowej o pojemności 200ml i zmieszano.

¹ Czysty do analiz

² czysty

3.1.3. Roztwór chlorku cynku $ZnCl_2$

Do kolby stożkowej wiano 2x50 ml wody demineralizowanej, odmierzanej uprzednio cylindrem miarowym.

20 ml zawilgoconego chlorku cynku, który całkowicie się rozpuścił pobrano do cylindra miarowego i połączono z wodą. Aby zapobiec hydrolizie, roztwór zakwaszono 3 kroplami stężonego kwasu solnego.

3.1.4. Roztwór siarczanu kadmu $CdSO_4$

Do kolby stożkowej wsypano 10 g siarczanu (VI) kadmu, odważonego na wadze szalkowej, po czym zalano 3x 50 ml wody demineralizowanej. Całość podgrzewano celem przyspieszenia rozpuszczania się soli.

3.1.5. Roztwór fluorku sodu NaF

1 g fluorku sodu, odważonego na wadze szalkowej przeniesiono do kolby stożkowej 200ml i rozpuszczono w 2x50ml wody, uzyskując roztwór ok. 1%.

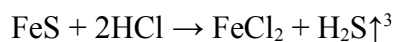
3.1.6. Roztwór chlorku miedzi $CuCl_2$

1g chlorku miedzi rozpuszczono w 2 x 50 ml wody, uzyskując roztwór ok.1%.

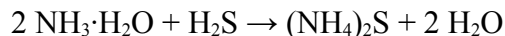
3.1.7. Siarczek amonu $(NH_4)_2S$

Aparaturę do otrzymywania siarczku amonu ustawiono na świeżym powietrzu ze względu na powstawanie w reakcji trującego siarkowodoru.

Do kolby destylacyjnej o pojemności 150ml wsypano ok. 50g drobno tłuczonego siarczku żelaza. W płuczce Zajcewa umieszczono 75ml roztworu amoniaku, po czym do kolby destylacyjnej wiano ok. 60ml roztworu kwasu solnego, po czym kolbę zatkało. Powstającym siarkowodorem, w myśl reakcji:



nasycano roztwór amoniaku, otrzymując roztwór siarczku amonu:



starając się od czasu do czasu lekko potrząsnąć płuczką celem wymieszania roztworu.

Aby zapobiec ewentualnemu zasaniu roztworu amoniaku do kolby destylacyjnej zastosowano naczynie zabezpieczające.

Po ok. 30 minutach reakcja wywiązywania siarkowodoru ustała, wobec czego konieczna była wymiana kwasu w kolbie.

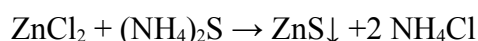
Po kolejnych 10 minutach roztwór siarczku amonu w płuczce stał się wyraźnie gęsty i postanowiono nasycić kolejną, 30 ml porcję roztworu amoniaku. Po kolejnych 30 minutach połączono obie porcje otrzymanego roztworu siarczku amonu i przeniesiono do kolby ze

³ niektóre równania reakcji w niniejszym opracowaniu powinno się zapisywać jonowo. Jednak ze względu na to, że opracowanie niniejsze będzie zapewne czytane przez laików postanowiono użyć zapisu cząsteczkowego.

szlifem. Roztwór siarczku amonu z czasem nieco żółknie, co widoczne było już po ok.30 minutach. Dlatego ważne jest, ażeby strącanie siarczków za pomocą siarczku amonu wykonać możliwie szybko.

3.1.8. Siarczek cynku

50 ml roztworu chlorku cynku przeniesiono do zlewki 250 ml i mieszając szklaną pałeczką wlewano stopniowo roztwór siarczku amonu. Ze względu na przykrą woń siarczku amonu reakcję przeprowadzano na świeżym powietrzu. Siarczku amonu dodawano aż do momentu, gdy była wyczuwalna woń siarkowodoru z zawiesiny w zlewce. Dodano wówczas wówczas 20 ml roztworu chlorku cynku. Zaszła reakcja strącenia białego siarczku cynku:

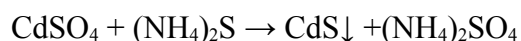


Otrzymaną zawiesinę siarczku cynku odsączono na lejku sitowym Buchnera pod zmniejszonym ciśnieniem ok. 30 mmHg. Do wytworzenia podciśnienia użyto kompresora od lodówki. Następnie osad siarczku cynku przemywano pięciokrotnie wodą demineralizowaną i sączono, celem możliwie dobrego usunięcia pozostających w roztworze jonów chlorkowych i amonowych. Uzyskane wszystkie przesącze zlano do jednego naczynia i połączono razem, po czym odstawiono na półkę.

Następnie osad przeniesiono na szalkę Petriego i suszono na kaloryferze przez noc.

3.1.9. Siarczek kadmu

75 ml roztworu siarczanu (VI) kadmu przeniesiono do zlewki 250 ml i mieszając szklaną pałeczką wlewano stopniowo roztwór siarczku amonu. Reakcję przeprowadzano na świeżym powietrzu. Siarczku amonu dodawano aż do momentu, gdy była wyczuwalna woń siarkowodoru z zawiesiny w zlewce. Dodano wówczas wówczas 40 ml roztworu siarczanu kadmu. Zaszła reakcja strącenia żółtego siarczku kadmu:



Otrzymaną zawiesinę siarczku kadmu odsączono na lejku sitowym Buchnera pod zmniejszonym ciśnieniem ok. 30 mmHg. Do wytworzenia podciśnienia użyto kompresora od lodówki. Następnie osad siarczku kadmu przemywano pięciokrotnie wodą demineralizowaną i sączono, celem możliwie dobrego usunięcia pozostających w roztworze jonów siarczanowych i amonowych.

Uzyskane wszystkie przesącze zlano do jednego naczynia i połączono razem, po czym odstawiono na półkę.

Następnie osad przeniesiono na szalkę Petriego i suszono na kaloryferze przez noc.

3.1.10. Siarczki kadmu i cynku

Postępowano podobnie, jak poprzednio w p.3.1.7 i 3.1.8 z tą różnicą, że strącano siarczki cynku i kadmu z połączonych przesączy z dodatkiem starych zlewek jonów Zn^{2+} (chlorku cynku cz.d.a). Uzyskany osad siarczków przemyto pięciokrotnie wodą, odsączono i suszono przez noc na kaloryferze. Skład procentowy tak uzyskanego osadu nie był bliżej znany. Nie wiadomo przeto jaką część osadu stanowił ZnS a jaką CdS .

3.2. Otrzymywanie luminoforu zielonego

Niewielką ilość siarczku cynku (ok. ½ łyżeczki od herbaty) umieszczono w tyglu kwarcowym.



Następnie dodano kilkanaście kropli roztworu fluorku sodu (fluorek sodu stanowi topnik).



Jako aktywatora użyto jednej kropli roztworu azotanu srebra.



Całość dokładnie wymieszano szklanym pręcikiem.



Następnie odparowano wodę i zaczęto prażyć luminofor pod przykryciem za pomocą palnika do szkła.



Próbowano stosować różne czasy i temperatury wyprężania. Najkorzystniejsze okazało się wyprężanie w czasie 10 minut w temperaturze ciemnoczerwonego żaru.



Po ostudzeniu, w świetle lampy UV (emitującej tzw. ultrafiolet banknotowy) doskonale widać zielone świecenie otrzymanego luminoforu.



Okazało się także, że tak sporządzony siarczek cynku świeci przez kilka minut w ciemności a także wykazuje dość silną rentgenoluminescencję.

Próby zastosowania zamiast srebra miedzi jako aktywatora nie dały dobrego efektu. Tak otrzymany siarczek cynku charakteryzował się słabym świeceniem. Dobrego efektu nie dały też próby aktywowania tego luminoforu glinem i manganem. Nie należy także stosować większych stężeń azotanu srebra, gdyż luminescencja wygasa.

3.3. Sporządzanie luminoforu czerwonego

Prażeniu poddano siarczek kadmu, przy czym nie stosowano żadnego aktywatora. Po ostudzeniu uzyskano luminofor czerwony, o wydajności świetlnej dużo mniejszej od luminoforu z siarczku cynku (ocena subiektywna).

W przypadku siarczku kadmu należy stosować niższe temperatury prażenia niż przy siarczku cynku. Przegrzanie może zupełnie wygasić luminescencję. Najlepsze wyniki uzyskano prażąc siarczek kadmu przez 10 minut pod przykryciem, w takiej temperaturze, że żółtawe płomienie muskały tygiel kwarcowy.

Dodatek jako aktywatora azotanu srebra nie powoduje istotnego zwiększenia wydajności świetlnej. Nie próbowano dotychczas aktywacji miedzią. Doniesienia literaturowe mówią o dodatnim działaniu dodatku 0,02% miedzi, toteż warto będzie to sprawdzić.

Nie dostrzeżono świecenia tego luminoforu w ciemności.

3.4 Sporządzanie luminoforu pomarańczowego

Do otrzymania tego luminoforu użyto mieszaniny ZnS/CdS strąconej ze zlewek jonów cynku i kadmu. Luminofor aktywowano azotanem srebra i prażono w identycznych warunkach jak luminofor z siarczku kadmu. Barwa prawidłowo wyprażonego ostudzonego luminoforu (nie pobudzonego) jest żółtawa.

4. Omówienie wyników i wnioski

Badanie luminoforów w świetle UV wykazuje, że nawet w bardzo prymitywnych warunkach i przy stosowaniu niezbyt czystych odczynników można uzyskać luminofory siarczkowe. Kwestią otwartą pozostaje pytanie, czy są to luminofory odpowiednie do wskaźników wysterowania typu „magiczne oko” a także jaka jest ich trwałość.

Szczególnie korzystny wydaje się luminofor z siarczku cynku a także luminofor mieszany ZnS/CdS. Zmieniając wzajemne proporcje ZnS i CdS powinno być możliwe uzyskanie różnych odcieni koloru żółtego i pomarańczowego.

Podczas sporządzania tego luminoforu dostrzeżono, że przegrzanie powoduje zmianę barwy prażonej mieszaniny z żółtej na brunatnopomarańczową a nawet wręcz brunatną, do czego dopuszczać nie wolno. Następuje bowiem zupełna i nieodwracalna utrata luminescencji.

Nie dostrzeżono świecenia tego luminoforu w ciemności. Luminofor świeci silnie w świetle UV. Barwa luminoforu nie pobudzonego jest żółtawa. Oznacza to, że na właściwości tego luminoforu bardzo silnie wpływa zawartość siarczku kadmu.

W przyszłości należałoby wykonać próby z luminoforami powstałymi przez zmieszanie różnych ilości ZnS i CdS, kładąc szczególny nacisk na ich wydajność świetlną.

Nie obrabiano także ziaren luminoforu ani roztworem cyjanku potasu (jak sugerują niektóre opracowania) ani roztworami chlorku wapnia czy fosforanu trójsodowego. W przyszłości warto zastosować takie obrabianie dwoma ostatnio wymienionymi odczynnikami i porównać wydajności świetlne tak otrzymanych luminoforów z tymi, których nie obrobiono.

Literatura:

Lucjan Berson -Zarys fizyki lamp elektrycznych, PWSZ 1953
Encyklopedia popularna PWN 1967r.
Zeszyty PIE 1956-1963