

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 сульфидных, борных и алюминатных
люминофоров в условиях школьной
лаборатории»**

Выполнила:

Мельникова Ксения Владимировна

учащаяся 10 класса

Научный руководитель:

Астафьев Сергей Владимирович,

учитель химии

2020/21 УЧЕБНЫЙ ГОД

Оглавление

1. Введение.....	3-4
2. Теоретическая часть.....	4-5
3. Экспериментальная часть.....	5-15
4. Выводы.....	16-17
5. Дополнительные источники.....	19
6. Приложения	20-23

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;
- 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.

Введение

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 и тд [2]

Люминофоры в технике используются как люминесцентные источники света.

В телевизионных трубках люминофоры дают свечение близкое к белому. В медицине позволяет делать рентген и флюорографию. Способность люминофоров к длительному послесвечению находит 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; синтезировать люминофоры с максимально длительным и ярким послесвечением.

Теоретическая часть

Люминофоры, возбуждаемые от дневного или ультрафиолетового света, относятся к фотолюминофорам. Это самая большая группа люминофоров. Они различаются как по составу, так и по способам синтеза. В своей работе мы подробно изучаем именно фотолюминофоры, которые возможно синтезировать в условиях школьной лаборатории.

Практически все фотолюминофоры состоят из матрицы-основного вещества и активатора.

По длительности свечения фотолюминофоры делят на флуоресценцирующие (явление флуоресценция) и фосфоресценцирующие вещества (явление фосфоресценция). Флуоресценция длится менее секунды, в том время фосфоресценция от нескольких секунд до 10 и более часов [3].

В настоящее время выделяют следующие группы люминофоров:

1. Органические люминофоры на основе лимонной кислоты и карбамида.
2. Витридалные люминофоры Люминофоры на основе продуктов разложения борной кислоты.
3. Фосфаты металлов второй группы
4. Силикаты
5. Органосульфаты
6. Кристаллические цемент –люминофоры.
7. Кристаллофоры на основе сульфидов кальция, стронция активированные редкоземельными элементами.
8. Щелочноземельные сульфиды, активированные ионами тяжелых металлов: Cu^{2+} , Bi^{3+}
9. Люминофоры на основе оксидов щелочноземельных металлов.
10. Цинкосульфидный люминофор длительного послесвечения.
11. Вольфраматные люминофоры
12. Люминофоры на основе алюмината стронция

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В течение нескольких лет я изучала практически все группы люминофоров. В этой работе я остановлюсь на 3 наиболее известных группах светящихся составов: борные люминофоры, сульфидные люминофоры, люминофоры на основе алюмината стронция.

Серия экспериментов №1 «ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ»

На основе борной кислоты H_3BO_3 можно легко приготовить простейшие люминофоры с непродолжительной фосфоресценцией.

Эти люминофоры представляют собой аморфную стекловидную массу, продукт частичного обезвоживания борной кислоты при температуре 250 - 300°C, приблизительного состава отвечающего формулам HBO_2 и $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавками небольшого количества активирующих органических веществ. В качестве органических веществ можно использовать следующие вещества: флуоресцеин, люминол, лимонную, салициловую, терефталевую кислоты и другие органические вещества [7]. Наилучшие активаторы – флуоресцеин, α -оксинафтоиновые кислоты [7].

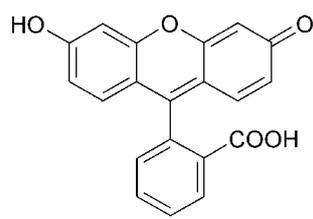
Приготовление люминофоров

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. 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 [4].

За время исследования мы создали различные люминофоры на основе продуктов разложения борной кислоты. Лучше всего оказались люминофоры на основе активатора флуоресцеина, поэтому их и рассматриваем в основной части работы.

Опыт №1. Люминофор на основе борной кислоты с активатором флуоресцеин



С активатором флуоресцеин (его синтезировали самостоятельно) 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.

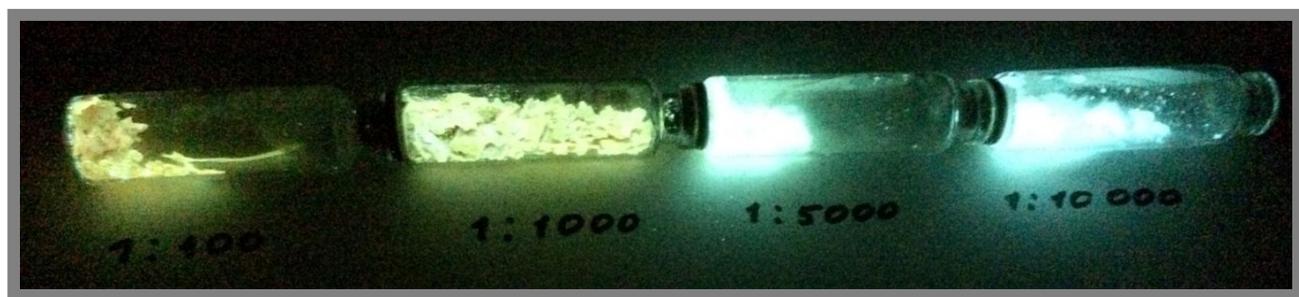


Фото.5 Люминофоры борная кислота/флуоресцеин

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

Серия экспериментов №2 «ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ»

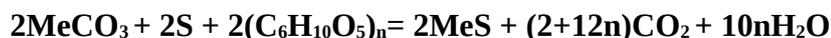
Технология изготовления таких фосфоров довольно проста и вполне доступна для изготовления в лабораторных и даже домашних условиях, если есть возможность обеспечить температуру обжига 950-1100°C. Для этой цели необходимы муфельные печи, так же возможна огневая обработка. Ещё нужны будут весы с точностью 0,01 г или выше [8]. Необходимы тигли, выдерживающие температуру до 1000° С.

Все реактивы должны быть марки – ХЧ (химически чистые). Соединения «легких металлы» – щелочных, щелочноземельных не будут сказываться на качестве составов. Их соли, наоборот, зачастую вводят в виде плавней в шихту [8].

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

Все плавни мы готовили из имеющихся реактивов, очищая их от примесей перекристаллизацией. В качестве активаторов применяют растворы солей тяжелых металлов, таких как висмут, медь, редкоземельные элементы и некоторые другие. Концентрацию растворов активаторов подбирали таким образом, чтобы на массу шихты в 10-15 г пошёл объём основного активатора в пределах от 0,2 – 3,0 мл. Поэтому, готовили обычно растворы с концентрацией порядка 0,001 г ионов металла/мл (Приложение.5), [8].

- 1. Сульфид бария, активированный ионами меди(II) (с высокой концентрацией ионов меди).** Прокаливание смеси вели сначала при температуре 800°C (20 минут), затем при 960°C 40 минут. Послесвечение длительное (5 минут) с высокой начальной яркостью.

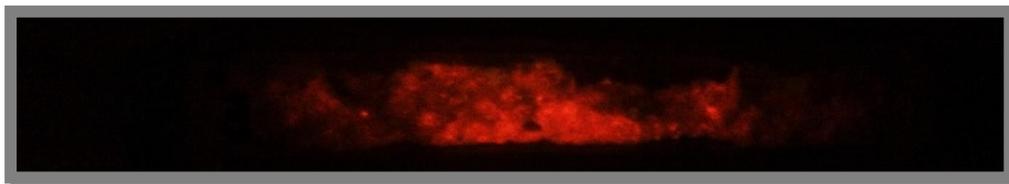


Фото.6 Люминофор сульфид бария/ионы меди (высокая концентрация)

- 2. Сульфид бария, активированный ионами меди(II) (с низкой концентрацией ионов меди), синтезированный из карбоната бария.** Прокаливание смеси вели аналогично. Послесвечение оранжевое длительностью 3 минуты.

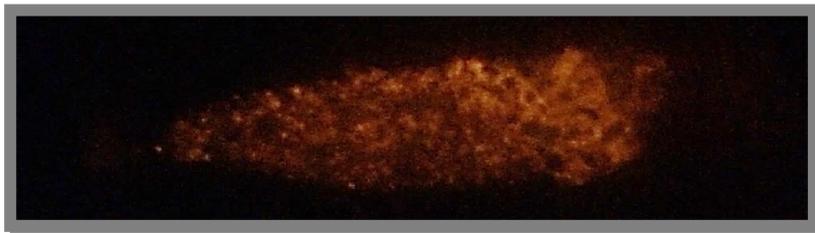


Фото.7 Люминофор сульфид бария/ионы меди (низкая концентрация)

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.** 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).

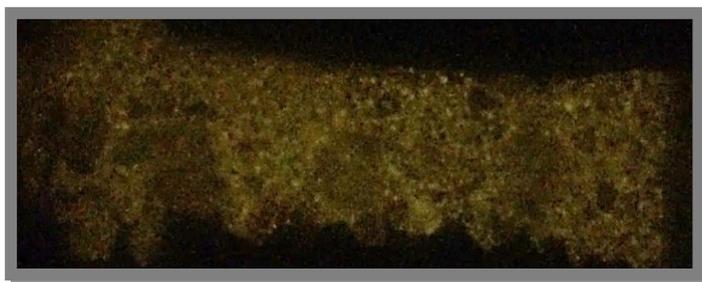
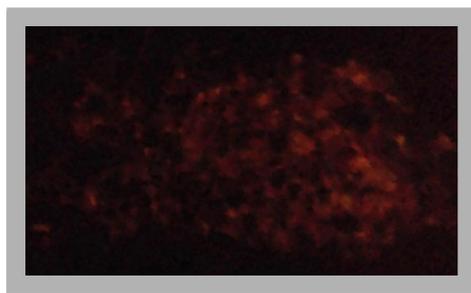


Фото.8

Люминофоры сульфид бария/ионы висмута

- 4. Люминофор на основе сульфида стронция, активированный ионами висмута (III).**

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).

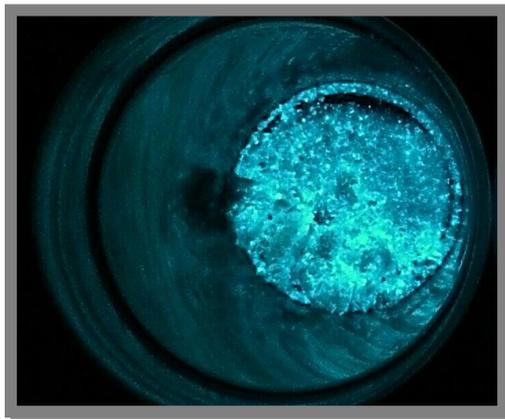


Фото.9 Люминофор сульфид стронция/ионы висмута

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

5. Люминофор на основе сульфида стронция и кальция активированный ионами висмута (III). 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: $m(\text{CaO}) = 1,4 \text{ г}$

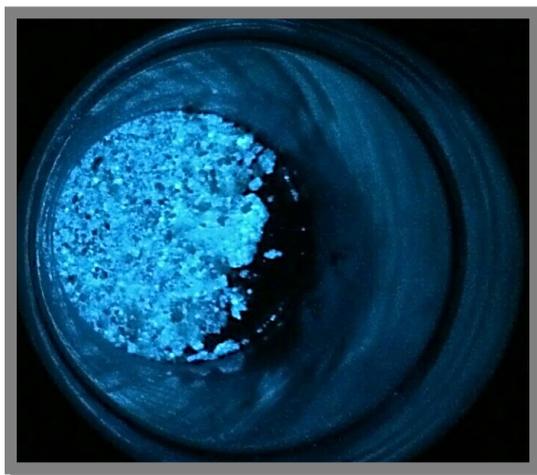


Фото.10 Люминофор оксид кальция, сульфид стронция/ионы висмута

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.

Оригинальные методы синтеза сульфидных люминофоров

- 1. Синтез сульфидных люминофоров с применением тиомочевины или роданида аммония**

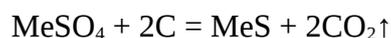
Во время синтеза сульфидов из карбонатов щелочноземельных металлов в качестве побочных продуктов образуются сульфаты, сильно загрязняющие люминофоры. Особенно это наблюдается в центральной части королька после сплавления. Отечественный ученый из Северо - Кавказского Федерального университета Селезнев 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: $\text{NH}_4\text{SCN} \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Для синтеза мы выбрали люминофоры на основе сульфида бария (справа на фото 11), активированного ионами висмута (которые у нас плохо получались) и на основе сульфида стронция (слева на фото 11), как и предлагает автор методики (Приложение. 6).



Фото.11 Люминофоры синтезируемые с роданидом аммония и без него

Люминофоры, синтезируемые с добавкой роданида аммония вместо серы (нижние на фото 11) светятся ярче и дольше, в 1,3-1.4 раза по времени.

Серия экспериментов №3 «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: $6\text{SrO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SrO}$



Суммарно процесс образования алюмината стронция будет иметь следующий вид: $3\text{SrO}_2 + 2\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ или $3\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Q}$

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. 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, мочевины, гидразин). Так, мочевины, сгорая, увеличивает температуру реакции и окисляет ионы европия(III) до ионов европия(II): $3Sr(NO_3)_2 + 6Al(NO_3)_3 + 20(NH_2)_2CO \rightarrow 3SrAl_2O_4 + 32N_2 + 20CO_2 + 40H_2O$

Мы провели несколько синтезов алюмината стронция различного состава по данной технологии с активаторами: ионами европия(II) и диспрозия(III).

Наиболее популярный состав $SrAl_2O_4:Eu_{0,01}^{2+}:Dy_{0,02}^{3+}$ мы готовили следующим образом:

1. Рассчитывали количества вещества для синтеза: $m(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 1$ г, $m(Sr(NO_3)_2) = 0,28$ г, $m(Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 6$ мг, $m(Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 12$ мг, $m(\text{мочевины}) = 1,5$ г.
2. Растворяли нитраты в 10 мл воды, затем добавляли мочевины.
3. Инициацию горения проводили в нагретой до $500^\circ C$ муфельной печи.

К сожалению, все попытки получить светящиеся составы подобным способом оказались неудачными. Помимо основного состава, пробовали так же и другие смеси: $Sr_2Al_2O_5:Eu_{0,01}^{2+}:Dy_{0,02}^{3+}$, $Sr_3Al_2O_5:Eu_{0,01}^{2+}:Dy_{0,02}^{3+}$, $SrAl_4O_7:Eu_{0,01}^{2+}:Dy_{0,02}^{3+}$.

4. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

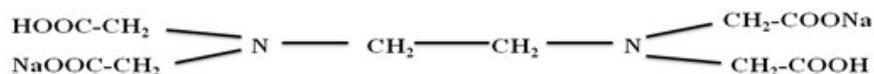
В последнее время наибольшее распространение для получения данных соединений получила золь-гель технология, основанная на реакции полимеризации, приводящей к образованию геля с гомогенно-распределенными атомами металлов, при термической обработке которого формируется целевой продукт. Данные разработки 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 $900-1000^\circ C$ [1]. Второй способ сводился к получению золя нитрата кальция и нитрата алюминия с дальнейшей сушкой и прокалкой при температуре $900 - 1000^\circ C$ [13]. Мы полагаем, что подобным способом можно синтезировать и алюминат стронция, из которого получают более качественные люминофоры: $2Sr(NO_3)_2 = 2SrO + 2NO_2 + 3O_2$ $4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$



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 кислоты [13]. Мы решили использовать динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [16].

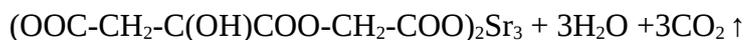


У этой соли есть особенность растворять даже нерастворимые соли металлов. Поэтому, мы полагаем, она будет являться более качественным полимеризующим агентом, по сравнению с вышеперечисленными органическими кислотами. Данная соль органической кислоты, обугливаясь, как мы полагаем, будет также восстановителем ионов европия(III) до (II). Суммарно уравнение с применением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты будет выглядеть следующим образом: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 = \text{SrAl}_2\text{O}_4 + 5\text{N}_2 + 9\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

В качестве активатора выбрали соли редкоземельных металлов: растворы нитрата европия(III) и нитрата диспрозия(III). К сожалению, опыт не удался. И мы заменили динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты на лимонную кислоту.

ЭТАПЫ СИНТЕЗА

1. Образование золя из веществ (гидроксида алюминия, карбоната стронция, нитрата европия(3), нитрата диспрозия и лимонной кислоты):



2. Получение геля при температуре 120°C



Фото.12 Получение геля

3. Прокаливание при температуре 950 – 1000°C 2 часа.

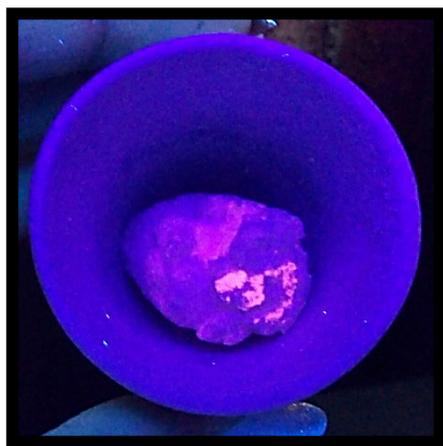


Фото.13 Люминофор алюмината стронция

Получился люминофор со слабым розовым свечением. Мы полагаем, что не произошло восстановление европия до 2-х валентного. Мы не достигли необходимого результата, тем не менее, продолжаем изучать и исследовать данный метод на практике.

Применение и стабилизация полученных люминофоров

Большое внимание мы уделяли стабилизации и безопасности полученных люминофоров, что позволило бы их применить в быту. Используя различные вещества, мы пришли к выводу, что оптимальным является прозрачная эпоксидная смола. Залитые ей люминофоры защищены от влаги. При этом свечение не ухудшается и подобные образцы можно применять для различных целей.

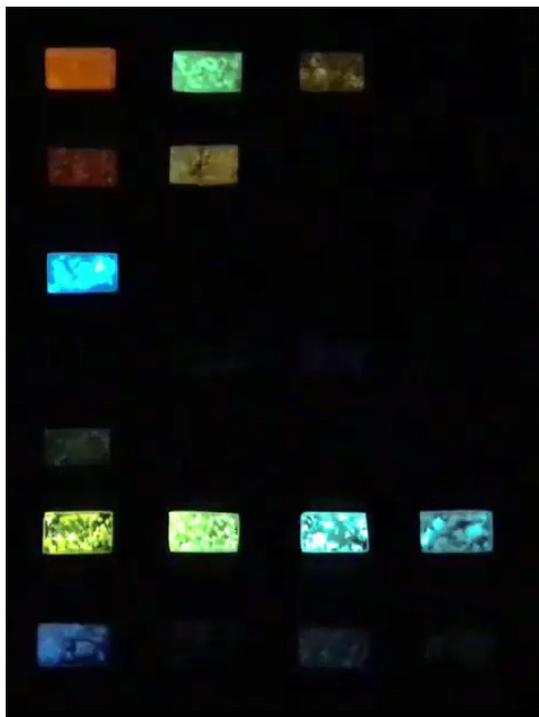


Фото.14 Свечение различных люминофора в эпоксидной смоле

Далее я решила сделать из глины лампадку. Обожгла ее в школьной муфельной печи, раскрасила люминофорами, залила эпоксидной смолой. Получилась лампадка, раскрашенная люминофорами:





Фото.15 Лампадка покрытая люминофорами

Выводы. Результаты работы

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

В первую очередь это люминофоров на основе борной кислоты. Считается, что они не устойчивые, быстро разрушаются. Однако, без доступа воздуха подобные люминофоров 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.

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. 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.

Также мы продолжаем исследовать варианты синтеза люминофоров на основе сульфидов щелочноземельных металлов с частичной заменой серы на роданид аммония.

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, которую мы не можем создать в нашей муфельной печи, а также использовании солей редкоземельных металлов (европия и диспрозия). Последние у нас есть в наличии, а проблему высокой температуры мы пытаемся решить с помощью передовых технологий синтеза алюмината стронция. В первую очередь это технология золь-гель синтеза алюмината стронция. Мы пытаемся соединить эту технологию с технологией самопроизвольного высокотемпературного синтеза, что позволит решить проблему восстановления европия с 3-х валентного до 2-х валентного.

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/nanochasticity-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.](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

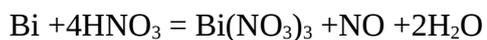
Синтез нитрата висмута



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.



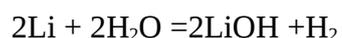
Упариваем раствор на плитке.

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

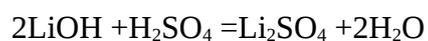
Приложение. 2

Синтез сульфата лития

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



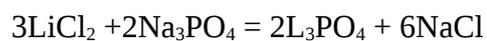
Затем гидроксид лития нейтрализовали серной кислотой до нейтральной реакции среды (определяли индикаторной бумагой).



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 0,00444г.

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:Bi³⁺

m(SrCO₃) = 5 г

m(Bi³⁺) = 0,0004 г/мл оранжевый

m(S) = 1,1 г, m(NH₄SCN) = 0, 25 г

m(MgCO₃) = 0,5 г

m(крахмал) = 0,46 г

Применяемые плавни:

m(Na₂B₄O₇) = 0,0495 г или m Na₂B₄O₇ * 10H₂O = 0,0938 г

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

Состав смеси для получения люминофора: BaS:Bi³⁺

m(BaCO₃) = 5 г

m(Bi³⁺) = 0,0005 г/мл сине-зеленый

m(S) = 0,81 г, m(NH₄SCN) = 0, 19 г

m(MgCO₃) = 0,75 г

m(крахмал) = 0,335 г

Применяемые плавни:

m(Na₂B₄O₇) = 0,026 г или m(Na₂B₄O₇*10H₂O) = 0,049г

РЕЦЕНЗИЯ

на работу ученицы 10 класса Мельниковой Ксении Владимировны

Исследовательская работа учащейся 10 класса Мельниковой Ксении Владимировны посвящена актуальным вопросам изучения синтеза люминофоров на основе продуктов разложения борной кислоты, сульфидов щелочноземельных металлов, алюмината стронция в условиях школьной лаборатории.

В процессе исследования, которое велось с 2018 года, синтезировано большое число различных светящихся составов. В том числе и с применением новейших технологий, реализуемых отечественными и зарубежными учеными. Так, повторяются методики синтеза алюмината стронция по золь-гель технологии, описываемые учеными Томского Государственного Университета.

Помимо этого Ксения применяет в работе и свои, авторские нововведения, реализуемые в процессе синтеза и анализа некоторых люминофоров. Например, применение более доступного вещества в школьной лаборатории роданида аммония вместо тиомочевины, как предлагает ученый из Северо - Кавказского Федерального университета Селезнев Сергей Анатольевич в своей кандидатской диссертации.

В результате исследований автором было выявлено, что спектр свечения люминофоров зависит от концентрации применяемого активатора; на качество люминофоров оказывает влияние чистота химических реактивов; у всех борных люминофоров выявлено явление термолюминесценции, то есть свечения от нагревания.

Большое внимание в работе уделено принципам стабилизации полученных люминофоров: приводятся различные авторские материалы, покрытые созданными люминофорами: пластины из эпоксидной смолы, брошь-Аксолотль, светящаяся глиняная лампадка.

В настоящее время проводятся по своему уникальные в научной среде эксперименты по совмещению различных технологий синтеза алюмината стронция (золь-гель-технология и самопроизвольный высокотемпературный синтез).

Полагаем, что объемное и всестороннее исследование с применением большого количества авторских разработок заслуживает достойной оценки.

Рецензент:

Астафьев С.В.

учитель химии МБОУ СОШ №17 г.Кузнецка им Ю. Гагарина

Директор школы

Гаранина Н.В.