

燐光體에 관한 研究

韓 寬 燮

Kwan-sub Han : Studies on the Preparation of Phosphorescent Materials

(College of pharmacy, Seoul National University)

Three systems such as CaS, BaS and ZnS are used as ground materials and transition elements such as Bi, Cu, Ag and Ni are used as activators to prepare phosphorescent materials of strong after-grow intensity.

These three systems in which we have 31 kinds of different composition samples are heated at given temperatures in the electrical furnace and are cooled in the air in order to crystallize them.

In the case of BaS system, the mixture of CaO and purified S is better than the other kinds of calcium compound as the ground materials to crystallize phosphors.

In BaS system, the mixture of BaCO₃ and purified S, in ZnS system ZnS respectively is the most proper ground material to prepare such a strong after-grow intensified phosphors.

In a given range, the higher in temperature and the longer time of heating, the better phosphors we obtain.

(Received December 30, 1962)

緒 論

燐光體에 關하여 가장 오래前부터 알려진 것은 10世紀末 宋나라의 太宗皇帝時代に 굴껍질(牡蠣貝)로부터 夜光物質을 만드려 繪畫에 使用했다는 記錄이 있으며 西歐에서는 17世紀初 伊太利의 鍊金術者 “Vincentius Casciorolus”가 石塊를 炭火로 灼熱하여 Bologna 石¹⁾이라는 赤色發光石을 얻었던 것이 最初로 其後 若干 體系化한 燐光體의 製造가 始作되어 18世紀中葉의 “Canton 氏 燐”, 19世紀初의 “Sidot 氏 石”等 여러 燐光體合成的 報告가 있으나 이에 關한 體系있는 研究가 1889年 以來 Lenard 氏의 貢獻으로 確立되었다.

近來에는 이의 製造技術, 特性의 測定方法等과 함께 發光機構研究에 關하여 量子理論으로부터 展開되는 固體論으로부터 어느 程度 合理的인 說明이 可能하지만 光電說이나 光化學說等으로서의 納得이 가지 아는 點도 있는듯하다.

現今 合成燐光體라는 總稱으로 불리는 物質에는 夜光塗料(光學發光만을 利用하는것), 發光塗料(放射線 등으로 勵起하는 것)과 螢光塗料(非可視光線을 可視化하는 것)으로 大別한다.

著者は 特히 燐光體合成的의 中心이 되는 夜光塗料로서 alkali 土類金屬의 硫化物系에 轉移金屬이 附活劑로 되는 것을 擇하여 合成에 關한 各種條件을 捕着할 目的으로 實驗하였다.

實 驗 및 結 果

燐光體의 主要組成은 主體(Ground material)와 發光中心을 形成시키는 附活劑(Activator)와 結晶化를 促進시키는 融劑(Flux)의 三者로서 構成되며 이들을 適當量 混合하여 高溫으로 燒成하여 結晶化 시켰다.

(1) 原料의 精製

原料의 純粹度는 磷光體發光度의 큰 因子가 되는 것으로 原料의 精製는 極히 留意 하였다.

實驗室의 雰圍氣, 使用容器, 用水等に 格別한 留意를 하였으며 精製方法에도 큰 影響을 주는 故로 本實驗에서 採擇한 精製方法은 다음과 같이 하였다. 精製에 使用한 用水는 Pyrex 容器로서 二回蒸溜한 蒸溜水를 使用하였다.

CaO: U.S.P. CaCO₃ 를 dil. HNO₃ 에 溶解하여 끓이고 CO₂ gas 가 發生치 않을때까지 返復한 後 Ca(OH)₂ 를 加하여 透明液을 濾過하였다. 濾液은 끓을 때까지 加熱하여 CO₂ gas 를 通하여서 液이 中性이 되게 하였다. 濾過하여 얻은 Ca(NO₃)₂ 溶液에 過剩의 conc. (NH₄)₂CO₃ 溶液을 加하여 CaCO₃ 의 沈澱을 取하여 洗滌하고 이 操作을 返復하여 얻은 Ca(NO₃)₂ 溶液에 精製硫化水素를 通하여 끓인 다음 濾過後 再次 CaCO₃ 沈澱을 얻어 充分히 洗滌乾燥하였다.

이 精製 CaCO₃ 를 도가니에 넣고 約 900°C 로 2時間 灼熱하여 純粹 CaO 를 얻었다.

BaCO₃: U.S.P. Ba(OH)₂ 를 蒸溜水에 溶解하고 여기에 精製 CO₂ gas 를 飽和시켜 沈澱된 BaCO₃ 를 濾過하여 上記한 操作과 같이 하였다.

ZnS⁹⁾: U.S.P. ZnCl₂ 를 蒸溜水에 溶解한 後 NH₄Cl 을 加하고 다시 conc. NH₄OH 를 加한 다음 充分히 洗滌된 硫化水素 gas 를 通하여 ZnS 沈澱을 얻어 濾過後 充分히 洗滌하고 100°C 以下에서 乾燥하였다.

S: 沈降硫黃(日製)에 dil. NH₄OH 로 濕潤시켜 매때로 攪拌하여 1日間 放置後 물을 注加하여 濾過後 充分히 洗滌하여 乾燥시킨後 精溜한 CS₂ 에 溶解하여 濾過하여 再結晶하고 乾燥後 粉碎하였다.

附活劑: 가장 活性이 強하다고 認定되는 金屬元素中에서 Bi, Cu, Ag, Ni 를 擇하였으며 이들의 硝酸鹽의 結晶을 數次 精製 再結晶하여 約 1 ml 中에 金屬元素 1 mg 程度 含有하도록 調製한後 이 溶液들을 各各 Bi 는 KMnO₄ 法, Cu 는 沃化法, Ag 는 Volhard 氏 法, Ni 는 Dimethyl-glyoxime 等으로 定量하여 正確한 濃度既知 溶液으로 하였다.

融劑: Na₂SO₄, Na₂B₄O₇, NaCl, KCl 等を 數次 再結晶하여 精製後 乾燥 粉碎하였으며 CaF₂ 는 CaCl₂ 溶液에 HF 를 注加하여 生成된 沈澱을 濾過後 洗滌하여 乾燥하였다.

Table 1 CaS-System

| No | Ground Material(g) | Flux(g) | Activator (mg) | Ign. temp. | Ign. time. | After-glow color | After glow intensity | Remarks |
|----|----------------------------------|---|-------------------|------------|------------|------------------|----------------------|---------|
| 1 | CaS 2.5 | Na ₂ SO ₄ 0.12 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.06 CaF ₂ 0.06 | Bi 6.0 | Dark red | 20(min.) | — | — | |
| 2 | CaCO ₃ 1.25 S 0.43 | Na ₂ SO ₄ 0.05 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.02 CaF ₂ 0.02 | Bi 0.2 | Dark red | 23 | — | — | |
| 3 | CaO 1.0 S 0.7 | Na ₂ SO ₄ 0.05 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.02 CaF ₂ 0.02 | Bi 0.3 | 890~905°C | 22.5 | Redish violet | Shine | |
| 4 | CaO 5.0 S 3.5 | Na ₂ SO ₄ 0.22 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.11 CaF ₂ 0.11 | Bi 1.2 | 890~905°C | 16.5 | " | Bright | |
| 5 | CaO 1.0 S 0.7 | CaF ₂ 0.08 | Ni 0.02 | 890°C | 30 | Yellow | Gloom | |
| 6 | CaO 1.0 S 0.7 | Na ₂ SO ₄ 0.03 | Cu 0.12 | 800~950°C | 15 | Pale green | Shine | |
| 7 | CaO 1.0 S 0.7 | CaF ₂ 0.03 | Ag 0.01 | 900~945°C | 16.5 | Pale yellow | Gloom | |
| 8 | CaO 5.0 S 3.5 | Na ₂ SO ₄ 0.22 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.11 CaF ₂ 0.11 | U 0.10 Bi 1.15 | 900~1020°C | 17 | Blueish violet | Bright | |

Table 2 BaS-System

| No. | Ground Materials(g) | Flux(g) | Activator (mg) | Ign. temp. | Ign. time | After-glow color | After-glow intensity | Remarks |
|-----|------------------------|------------|---|------------|-------------|------------------|----------------------|---------|
| 1 | BaCO ₃ S | 4.0 4.0 | Na ₂ SO ₄ 0.15 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.08 CaF ₂ 0.08 | Bi 0.32 | 800~900°C | 15 | — | — |
| 2 | BaCO ₃ S | 4.0 0.6 | Li ₂ CO ₃ 1.0 | Bi 0.32 | 900~1100°C | 16 | — | — |
| 3 | BaCO ₃ S | 5.0 1.5 | Na ₂ HPO ₄ 0.3 | Bi 2.0 | 1000~1100° | 14 | — | — |
| 4 | BaCO ₃ S | 4.0 1.4 | Na ₂ B ₄ O ₇ 0.03 Li ₂ CO ₃ 0.02 | Cu 0.3 | 900~1000°C | 16.5 | — | — |
| 5 | BaCO ₃ S | 4.0 1.4 | Na ₂ S ₂ O ₃ 0.03 | Cu 0.3 | 900°C | 15.5 | — | — |
| 6 | BaCO ₃ S | 4.0 1.4 | Na ₂ B ₄ O ₇ 0.12 | Bi 0.32 | 900°C | 15 | Yellowish green | Shine |
| 7 | BaCO ₃ S | 8.0 1.2 | Na ₂ CO ₃ 0.21 | Cu 0.8 | 1000~1160°C | 15 | Yellow | Shine |

Table 3 ZnS-System

| No. | Ground Materials (g) | Flux(g) | Activator (mg) | Ign. temp | Ign. time | After-glow color | After-glow intensity | Remarks |
|-----|------------------------|------------|---|-------------------|-------------|------------------|----------------------|---------|
| 1 | ZnCO ₃ S | 4.0 1.6 | Na ₂ SO ₄ 0.2 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.1 CaF ₂ 0.1 | Bi 1.2 | 900~950°C | 18 min. | — | — |
| 2 | ZnS | 2.5 | Na ₂ SO ₄ 0.12 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.06 CaF ₂ 0.06 | Bi 2.0 | 890~905°C | 20 | — | — |
| 3 | ZnS | 2.5 | Na ₂ SO ₄ 0.12 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.06 CaF ₂ 0.06 | Bi 0.7 | 890~905°C | 32 | — | — |
| 4 | ZnS | 5.0 | Na ₂ SO ₄ 0.23 Na ₂ B ₄ O ₇ 0.12 CaF ₂ 0.12 | Bi 1.2 | 900~920°C | 25 | — | — |
| 5 | ZnS | 5.0 | Na ₂ SO ₄ 0.25 CaF ₂ 0.25 | Bi 0.02 | 1000~1100°C | 8.5 | — | — |
| 6 | ZnS | 10.0 | Na ₂ B ₄ O ₇ 0.5 Na ₂ SO ₄ 0.5 | Bi 0.04 | " | 23.5 | Yellowish green | Shine |
| 7 | ZnS | 3.0 | NaCl 0.45 | Cu 0.3 | " | 20 | Green | Bright |
| 8 | ZnS | 2.7 | NaCl 0.15 CaF ₂ 0.15 | Cu 0.3 | " | 15 | — | — |
| 9 | ZnS S | 6.0 0.5 | KCl 0.25 NaCl 0.25 | Cu 1.2 | " | 20 | — | — |
| 10 | ZnS | 10.0 | KCl 0.08 CaF ₂ 0.08 | Cu 10.0 | 1000°C | 20 | — | — |
| 11 | ZnS | 5.0 | NaCl 0.25 CaF ₂ 0.25 | Cu 0.5 | 1000~1160°C | 21.5 | — | — |
| 12 | ZnS | 5.0 | Na ₂ SO ₄ 0.25 CaF ₂ 0.25 | Cu 0.5 | " | 23 | — | — |
| 13 | ZnS | 5.0 | KCl 0.25 CaF ₂ 0.25 | Cu 0.5 | 1000~1100°C | 20.5 | — | — |
| 14 | ZnS | 5.0 | KCl 0.25 CaF ₂ 0.25 | Ag 0.1 | " | 12 | Yellowish green | Shine |
| 15 | ZnS | 5.0 | KCl 0.25 CaF ₂ 0.25 | Ni 0.1 | " | 19 | — | — |
| 16 | ZnS | 5.0 | Na ₂ SO ₄ 0.25 CaF ₂ 0.25 | Bi 0.04 U 0.01 | " | 23.5 | Yellowish green | Bright |

(2) 合 成

上記 精製原料를 Lenard 氏⁴⁾ 등의 實驗例를 參考로하여 主體, 融劑를 精秤하고 motar 中에서 充分히 磨碎 混合한 다음 pipet 로서 附活劑溶液을 一定量 取하여 滴加하고 充分히 混合한 乳液을 乾燥하여 注意하여 粉碎하여서 磁製도가니에 넣고 200°C 程度로 豫熱한 다음 一定溫度의 爐內에서 一定時間 灼熱 熔融한 다음 冷風에서 急冷하여 結晶化시켰다.

灼熱溫度가 一定치 낮은 것은 融劑의 종류에 따라서 結晶이 生成하는 溫度가 다르므로 融劑에 依한 結晶生成에 要求되는 特정한 溫度에 依하여서 實驗하였다.

以上の 操作에 依한 實驗結果를 綜合하여 表示하면 다음과 같다.

考 察

上述한 實驗結果로서 미루어 보면 CaS⁵⁾系에 있어서는 酸化物和 精製硫黃을 出發物質로 擇한 것이 그 結晶 形成이 順調로웠으며 BaS 系에서는 炭酸鹽과 精製硫黃을 出發物質로 하였을 때, ZnS⁶⁾系에 있어서는 硫化物을 出發物質로 하였을 때가 殘光度가 強한 것을 알 수 있다.

灼熱溫度⁷⁾는 實驗範圍內에서 高溫度일수록 長時間 處理하는 것이 良好한 結果를 얻었으며 熱灼後에 急冷한 것의 發光狀態를 보면 도가니 內部에 있는 試料의 中心部가 特히 發光을 하는 것으로 보아 熱灼雰圍氣의 條件이 큰 影響을 준다는 것으로 思料되며 도가니의 器壁으로부터의 釉藥으로 因한 發光抑制도 생각되어 Alumina 도가니의 使用이 有利하다는 것도 짐작이 간다. 殘光強度, 殘光時間 등의 測定⁸⁾ 등을 韓國內에서 施設 未備 등으로 實驗하지 못한 것을 遺憾으로 생각한다.

(서울大學校 藥學大學)

文 獻

1. M. Schofield; Pharm. J. 156, 384(1946)
2. A. Neviana; Chem. Zentr. 1941. II. 1750~6
3. Erich Tiede and Werner Schikore; Z. Elektrochem. Soc. 44. 586(1938)
4. Erich Tiede and Werner Schikore; Ber. 75 B. 586~9(1942)
5. V.A. Yastrebov; Compt. rend. acad. Sci. 28, 697~701(1940)
6. Ernst Streck; Z. Physik. Chem. A 186, 19~26(1940)
7. M. Schön; Naturwissenschaften 31, 203~4(1943)
8. Maurice Roulleau; Documentation Sci. 7. 173~8(1938)