

Synthèse et caractérisation d'un luminophore

Patrick LEGHIE, David MARSEAULT
 Département Chimie et Génie Chimique
 Hautes Etudes d'Ingénieur
 13 rue de Toul
 59046 Lille



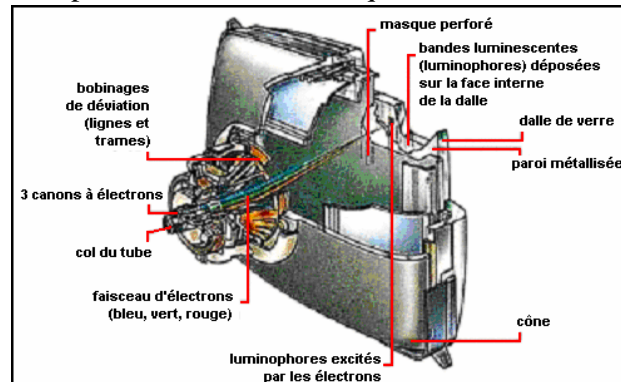
Plan

- Contexte : recyclage d'écrans cathodiques
- Luminophore : principe
 - ↳ Matières premières utilisées
 - ↳ Déroulement
 - ↳ Caractérisation
- Résultats
- Conclusion



Contexte

→ 1998-2001 : travaux de recherche d'étudiants HEI pour recycler les luminophores d'écrans cathodiques



→ Taux de recyclage d'un écran cathodique : 90 %
 ↳ Luminophores non recyclés : mis en décharge de classe 1



Luminophore : principe

→ Théorie des bandes : Semi-conducteur (Ex : ZnS)

Semi-conducteur parfait, sans défaut

Semi-conducteur avec défaut (Ex. dopage Zn → Mn)

1. Absorption d'énergie : Formation d'une paire électron/trou
2. Relaxation (vibration du réseau), non radiatif
3. Recombinaison de la paire électron/trou : Emission d'énergie



Luminophores : principaux types

→ 3 luminophores différents dans un écran :

↳ rouge : $(\text{Cd,Zn})\text{S}:\text{Ag}^+$; $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$; $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

↳ vert : $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+},\text{Al}^{3+}$; $(\text{Cd,Zn})\text{S}:\text{Cu}^{2+},\text{Al}^{3+}$

↳ bleu : $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$

→ Le travail consistait à récupérer le luminophore rouge, plus cher.
Méthode retenue : lixiviation acide pour dissoudre les ZnS.

→ Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes procurés

↳ un mélange de luminophores issu de la récupération d'écrans comme matière première (Varray-Parisi, *Castelau-le-Lez*, 34)

↳ un luminophore rouge $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ comme référence (Philips, *Dreux*, 28)

Manipulation : description

→ Préparation de luminophores $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ et $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ et comparaison avec 2 références (mélange de récupération d'écran et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$)

→ Objectif de la manipulation

↳ Synthèse à haute température, en four tubulaire

↳ Travail sous atmosphère inerte (absence d' O_2) et sèche

↳ Manipulation de bouteille de gaz

↳ Mesure et interprétation d'un spectre de fluorescence

→ Niveau : Manipulation proposée aux étudiants de L3 Physique/Chimie (FLST) et d'HEI4 (2^{ème} année de cycle ingénieur)

→ Durée : 2 h pour la synthèse, 1 h pour la caractérisation

Synthèse : réactifs et matériel

Réactifs

→ Matrice : ZnS (99,99 %, ACROS)

→ Dopants : **qualité électronique**

↳ $\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (99,999 %, Alfa)

↳ $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (99,999 %, Alfa)

→ NaCl 99,9 % (fondant)

→ AcOEt et acétone anhydres (séchage des produits)

→ N_2 sec (inertage)

Matériel

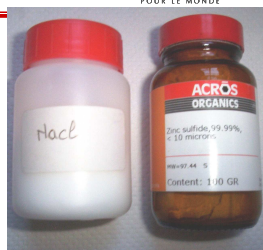
→ Dessiccateur

→ Mortier/pilon

→ Réacteur : tube de silice + nacelle

→ Four tubulaire (930°C), étuve (110°C)

→ Lampe UV 365 nm, spectrofluorimètre

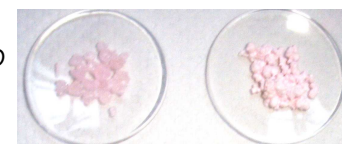


Synthèse : préparation

Préparatifs avant la séance

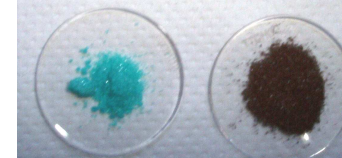
→ Deshydrater les dopants et le ZnS par séchage à l'étuve (110°C, 1 nuit). Conserver au dessiccateur.

$\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$
(rose)



MnCl_2 anhydre
(rose pâle)

$\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$
(bleu)



CuCl_2 , anhydre
(brun)



Synthèse : déroulement (1)

- Chauffer le réacteur dans le four à 930°C en inertant sous N₂ sec.
- Laver de 1g NaCl avec 10 mL AcOEt (pour éliminer l'eau), puis sécher à l'étuve 110°C (pour éliminer AcOEt).
- Peser exactement ~30 mg de dopant (MnCl₂ ou CuCl₂), conserver au dessiccateur
- Calculer la quantité de ZnS pour avoir un dopage à 2 %. Peser cette quantité.
- Dans un mortier propre et sec, broyer le ZnS, le dopant et NaCl.



Suib SL, Tanaka J, *J. Chem. Educ.*, **61**(12):1099-1101 (1984)

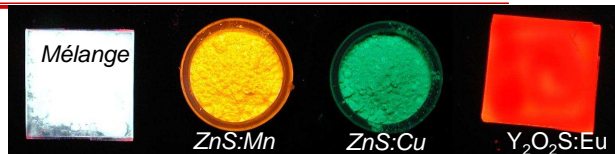
Synthèse : déroulement (2)

- Transférer le mélange dans une nacelle en quartz 
- Introduire la nacelle dans le réacteur à 930°C pendant 45 minutes.
- Sortir le réacteur du four, laisser refroidir sous N₂ sec. 
- ↳ Le contenu de la nacelle a pris en masse.
- Observer le contenu de la nacelle sous lampe UV (365 nm).
- Broyer le solide obtenu. Laver à l'eau pour éliminer NaCl. Rincer à l'acétone et sécher à l'étuve 110°C.
- Observer de nouveau sous lampe UV (365 nm).
- Enregistrer un spectre de fluorescence ($\lambda_{\text{excitation}} = 342 \text{ nm}$).
- Comparer avec les spectres du mélange de luminophore récupéré, et de la référence Philips (Y₂O₂S:Eu).

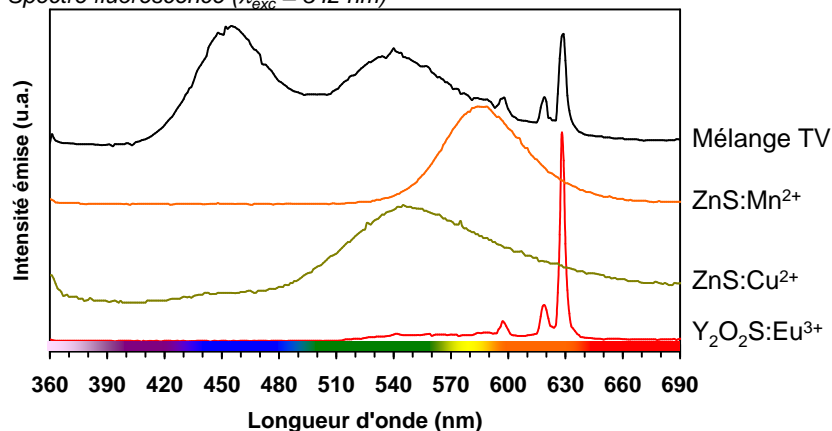
Suib SL, Tanaka J, *J. Chem. Educ.*, **61**(12):1099-1101 (1984)

Résultats

Observation sous lampe UV 365 nm



Spectre fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 342 \text{ nm}$)

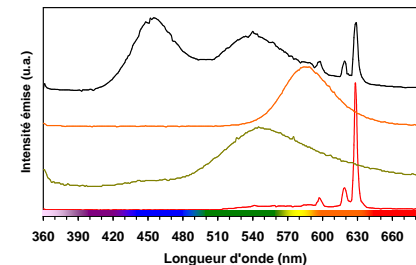


Observations et interprétation

- Pendant la synthèse : le mélange prend en masse
↳ NaCl est un fondant qui permet une meilleure incorporation du dopant



- Les luminophores à ZnS ont un spectre large
- Le rouge Y₂O₂S:Eu présente des bandes fines : couleur pure, qui justifie le remplacement des ZnS dans les écrans de haute qualité, malgré son prix plus élevé
- Le spectre du mélange (blanc) permet de bien distinguer les 3 types de luminophores : bleu et vert de type ZnS, et rouge de type Y₂O₂S.



→ Points limitants

- ↳ Les sels doivent être anhydres, et le séchage soigné
- ↳ Lors du refroidissement, laisser l'inertage sous N_2
 - ◇ Sinon, en présence d' O_2 ou d'eau, ZnS peut s'oxyder ou s'hydrolyser en ZnO qui n'est pas une matrice de luminophore.
- ↳ La température de chauffage ne doit pas être trop élevée
 - ◇ sinon, transformation de la blende (cubique) en wurtzite (hexagonale), qui n'est pas une matrice de luminophore ($T > 1000\text{ °C}$)

→ Sécurité

- ↳ Produits peu toxiques
 - ◇ Ne pas mettre ZnS au contact d'acide (H_2S)
- ↳ Risque de brûlure (manipulation du réacteur en fin de chauffage) : utiliser des gants "thermiques"
- ↳ Risque de blessure lors du retrait du produit pris en masse dans la nacelle

- Manipulation simple, qui ne nécessite pas de compétences particulières (peser, broyer, chauffer)
- Manipulation sensible à H_2O et O_2 , mais qui ne nécessite pas de travailler en boîte à gant
- Utilise un matériel particulier (four tubulaire, spectrofluorimètre)
- Manipulation ludique, résultat facile à autoévaluer par l'étudiant (intensité de la couleur sous lampe UV)
 - ↳ Un peu plus difficile à évaluer par l'enseignant (intensité de la fluorescence par spectrofluorimétrie)