

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F120/18

C08F 2/44 C09K 11/56

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138747.5

[43] 公开日 2002 年 6 月 5 日

[11] 公开号 CN 1352207A

[22] 申请日 2001.11.30 [21] 申请号 01138747.5
 [71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
 [72] 发明人 张海明 王之建 元金山

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 梁爱荣

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种适于批量生产掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法

[57] 摘要

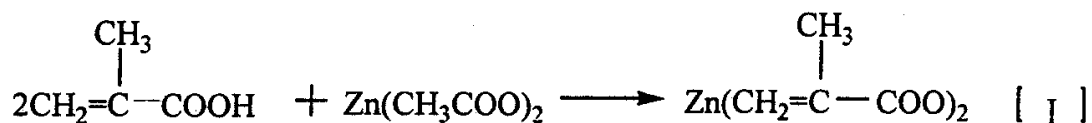
本发明是一种适于批量生产掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法,通过甲基丙烯酸与乙酸锌的反应来制备甲基丙烯酸锌;使甲基丙烯酸锌在链转移剂与引发剂的作用下发生聚合反应,调节链转移剂与甲基丙烯酸的摩尔比控制聚合度则控制纳米粒子的粒径;使聚甲基丙烯酸锌与 Na₂S 反应,所得产物经离心分离、洗涤、干燥后得到表面包敷的 ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉,使其具有较高的发光效率,而且延长了纳米荧光粉的使用寿命。实现了 ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉的批量生产。本发明成本低、操作简单、无毒性,ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉可用于电致发光、平板显示、阴极射线管等,此外它还可用于传感器,纳米材料激光的制作。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

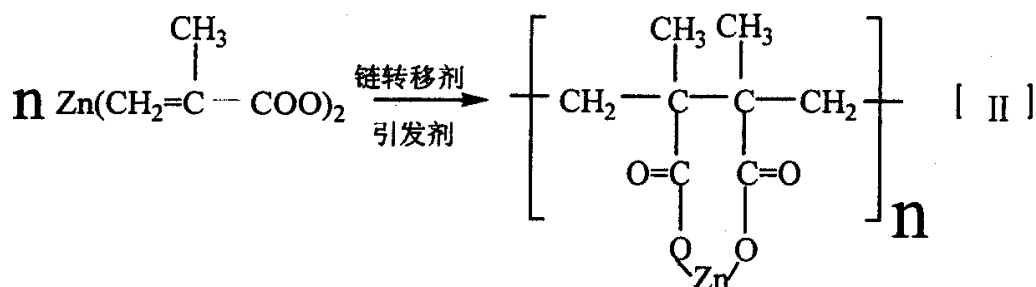
1、一种适于批量生产掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法，其特征在于：采用甲基丙烯酸与乙酸锌作为反应起始物，然后在一定的温度进行聚合和硫化反应：

(1) 甲基丙烯酸锌的制备：按照反应式[I]，



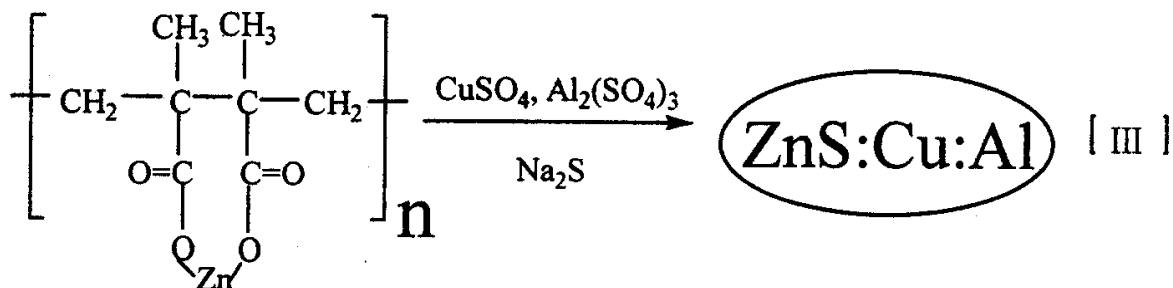
通过甲基丙烯酸与乙酸锌的反应来制备甲基丙烯酸锌；

(2) 聚甲基丙烯酸锌盐的制备：按照反应式[II]，



使甲基丙烯酸锌在链转移剂与引发剂的作用下发生聚合反应，通过调节链转移剂与甲基丙烯酸的摩尔比，来控制调节聚合度，从而对纳米粒径进行控制；

(3) 按照反应式[III]，使聚甲基丙烯酸锌与 Na₂S、



CuSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应，所得产物经离心分离、洗涤、干燥后，即可得到 ZnS: Cu:Al 纳米荧光粉；

2、根据权利要求 1 所述的掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法，其特征在于：根据反应式[I]和 反应式[III]，乙酸锌与硫酸铜的摩尔比为 100: 0.4-2。

3、根据权利要求 1 所述的掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法，其特征在于：根据反应式[II] 中的引发剂采用过硫酸钾或过硫酸铵或过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈；链转移剂采用巯基乙酸或巯基丙酸等。



说 明 书

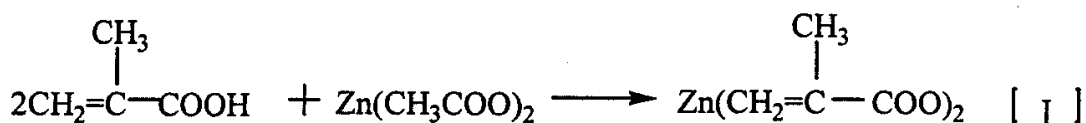
一种适于批量生产掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法

一、技术领域：本发明属于半导体发光材料技术领域，涉及一种金属掺杂的 ZnS 基纳米发光材料的制备方法。

二、背景技术：众所周知，ZnS 是一种性能独特的发光材料基质，通过改变其中的掺杂剂可以得到不同波段的高效可见辐射，实现真正意义上的全色发光。因此，ZnS 材料得到了极其广泛的应用。几十年来，人们为实现 ZnS 基发光材料的全色化，提高其发光效率，改进其光电性能，开拓其应用进行了很多努力，取得了巨大成功。特别是 1994 年，Bhargava 报导了在纳米 ZnS 基质中掺入 Mn^{2+} 后发现其量子效率有大幅度提高，这大大引发了人们研究 ZnS 基纳米发光材料的热情。近年来，人们采用了多种方法用于制备金属掺杂的 ZnS 基纳米发光材料，取得了很大进展。如上海大学金炎等人用络合转换法在壳聚糖有机介质中制得了 ZnS: Cu 纳米微晶，北京大学孙聆东等人采用水溶胶合成法制备了 ZnS: Cu 水溶胶，天津大学李振钢等人以聚氧化乙烯作介质，在 ZnS 纳米微晶中成功地掺入了镉、锰、铜等多种元素。但是这些探索均未能实现金属掺杂的 ZnS 基纳米荧光粉的批量制备，所得产品需依赖溶液或薄膜等载体而不能以微晶状独立存在，从而使其应用受到限制。金属掺杂的 ZnS 基纳米荧光粉批量制备尚有很大空间等待人们去探索。

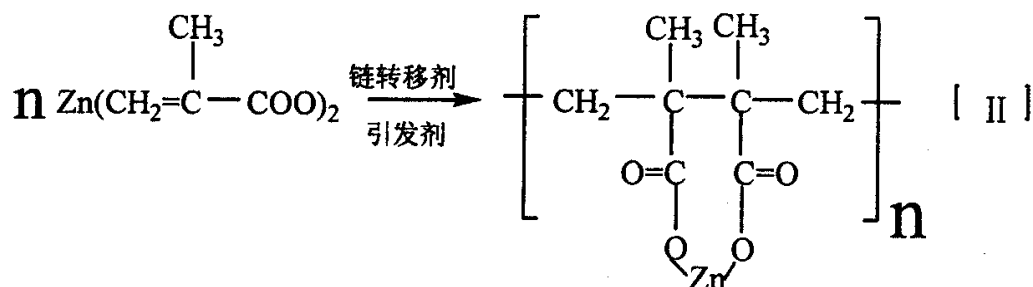
三、发明内容：本发明的目的是建立一种设备简单、操作方便、成本低、产品发光效率高、可批量生产 ZnS: Cu:Al 纳米荧光粉的制备方法。本发明的反应步骤和条件如下：采用甲基丙烯酸与乙酸锌作为反应起始物，然后在一定的温度进行聚合和硫化反应：

(1) 甲基丙烯酸锌的制备：按照反应式[I]，



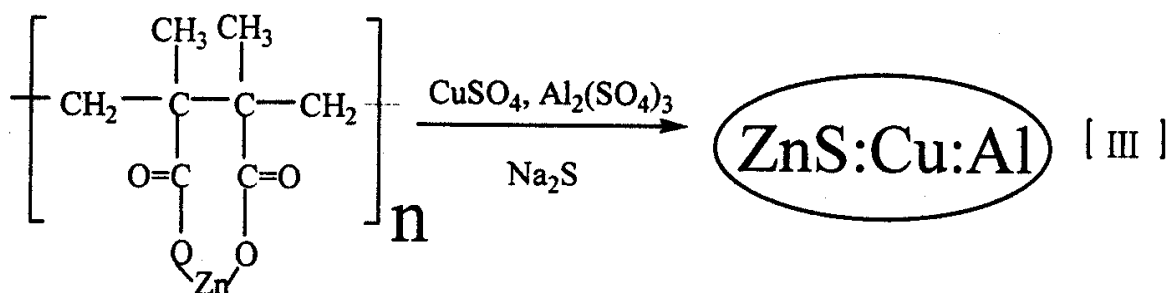
通过甲基丙烯酸与乙酸锌的反应来制备甲基丙烯酸锌；

(2) 聚甲基丙烯酸锌的制备：按照反应式[II]，



使步骤 (1) 的甲基丙烯酸锌在链转移剂与引发剂的作用下发生聚合反应，通过调节链转移剂与甲基丙烯酸的摩尔比，来控制调节聚合度，从而对纳米粒径进行控制，n 为聚合度；

(3) 按照反应式[III]，使步骤 (2) 的聚甲基丙烯酸锌与 Na₂S、



CuSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应，反应后所得产物经离心分离、洗涤、干燥后，即可得到 ZnS: Cu:Al 纳米荧光粉；

根据反应式[I]和 反应式[III]，乙酸锌与硫酸铜的摩尔比为 100: 0.4-2。根据反应式[II] 中的引发剂采用过硫酸钾或过硫酸铵或过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈；链转移剂采用巯基乙酸或巯基丙酸等。

本发明的优点是：本发明选择甲基丙烯酸与巯基乙酸的摩尔比来控制纳米粒子的粒径，如摩尔比为 1: 200 或 1: 250 时，分别可得粒径为 2nm 或 2.2nm 的荧光粉。在纳米粒子形成过程中，聚甲基丙烯酸将纳米粒子包敷起来，从而钝化了纳米粒子表面，提高了发光效率，且延长了纳米荧光粉的使用寿命，实现了 ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉的批量生产。本发明提供的一种适于批量生产掺铜铝硫化锌纳米荧光粉的制备方法成本低、操作简单、无毒性。ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉可用于电致发光、平板显示、阴极射线管等，此外它还可用于传感器，纳米材料激光的制作。

四、具体实施方式：

根据反应式[I] 、反应式[II]和 反应式[III] 实现本发明的具体实施例：

实施例 1：

将 40ml 水，0.03mol 的乙酸锌和 5.5ml 的甲基丙烯酸加到带有冷凝管的三口烧瓶中，升温搅拌。当温度升至 60℃时，向烧瓶中加入 40 ml 0.05M 的引发剂过硫酸钾水溶液，搅拌 5 分钟后，

向三口烧瓶中加入 20 ml 0.017 M 的链转移剂巯基乙酸（甲基丙烯酸与巯基乙酸的摩尔比为 1: 200），在 80°C 下反应 1 小时。待温度冷却至 50°C，向反应物中加入 20 ml 0.006 M 的 CuSO_4 和 20ml 0.03M 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液，然后滴加 40ml 0.8M 的 Na_2S 水溶液。滴加完毕后，使反应混合物在 80°C 继续反应 30 分钟。在室温下将反应混合物进行离心分离，用甲醇洗涤所得产物，真空干燥后，即可得到 6.5g ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉，其粒径为 2nm。

实施例 2：当改变实施例 1 中所述的链转移剂巯基乙酸与甲基丙烯酸的摩尔数量，使其摩尔比为 1: 250, 1: 500，其它具体操作如实施例 1 所述，可得粒径分别为 2.2nm, 2.7nm 的 ZnS: Cu: Al 纳米荧光粉。