

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128253.0

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306067A

[22]申请日 2000.12.14 [21]申请号 00128253.0

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 陈延明 姬相玲 蒋世春
孙琦 姜炳政

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法

[57]摘要

本发明提供一种含有纳米微粒的有机/无机纳米杂化材料的合成方法,采用 Sol-gel 前体化合物 I 及硫脲,乙酸镉为原料,在 Sol-gel 前体化合物 I 存在下,硫脲与乙酸镉反应形成硫化镉纳米微粒,且稳定的存在于前体化合物之中,然后经过 Sol-gel 过程,可获得光学透明的有机/无机纳米硫化镉杂化发光固体薄膜,并可实现较强的绿色发光。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

专利要求书

1.一种有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法,其特征在于选用的 Sol-gel 前体化合物的结构式如下:



合成硫化镉纳米微粒所用的原料为硫脲与乙酸镉;选择马来酸酐及 γ -氨丙基-三乙氧基硅烷(KH550)为原料制备前体化合物 I,然后加入 0.05-0.5g 硫脲与 0.1-2.5g 乙酸镉于上述体系中,在 60-120°C 条件下反应 4-8 小时,得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶,将该溶胶于室温下旋涂制膜,并在 60-120°C 的真空烘箱中凝胶 12-36 小时,得到光学透明的有机/无机纳米杂化固体发光薄膜,该薄膜在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

2.如权利要求 1 所述的有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法,其特征在于选用马来酸酐 0.5-5g。

3.如权利要求 1 所述的有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法,其特征在于选用 γ -氨丙基-三乙氧基硅烷(KH550)1-15 g。

说 明 书

有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法

本发明属于含有硫化镉纳米微粒的有机/无机纳米杂化发光材料的合成方法。

纳米半导体材料是近二十年来材料科学研究的热点,由于同传统的体相半导体材料比较起来,纳米半导体可以产生量子尺寸效应,使得人们可以控制一定的反应条件而制备不同尺寸的纳米粒子,产生不同频率的光发射,从而达到调控发光颜色的目的。另外,由于其纳米尺度的特点,使得纳米半导体材料易与同有机高分子材料进行复合,通过旋涂等方法制备薄膜发光样品。硫化镉,硒化镉纳米半导体在光电转换中有着十分诱人的应用前景。目前在电致发光及光电池等材料研究领域,已经取得了突破性的进展.A.P.Alivisatos 在 Phys.Rev.B,1996,24,17628. 报到了硒化镉纳米微粒与 MEH-PPV 复合体系的光电转换行为,结果表明随着硒化镉纳米微粒浓度的提高,光电转换的效率提高,最大可达 12%.M.G.Bawendi 在 J.Appl.Phys,1998,12,7965. 报到了壳/核结构硒化镉/硫化镉纳米微粒与 PPV 制成的双层器件,以 PPV 为空穴传输材料,纳米微粒发光层的量子效率可达 0.1%,寿命 50-100 小时.到目前为止,可以采取许多种方

法合成硫化镉纳米微粒,其中主要包括反相微乳液,金属有机化学,水溶液等方法。反相微乳液方法可以制备尺寸分布均匀的硫化镉纳米微粒,但是由于其表面及内部的缺陷较多,只能得到较弱的红色发光,且发光效率较低。金属有机化学方法的合成条件苛刻,要求无氧无水的反应操作,且反应所用试剂毒性较大,价格昂贵。

本发明的目的是提供一种有机/无机纳米硫化镉杂化发光材料的合成方法,该方法的主要过程是采用 Sol-gel 前体化合物 I 及硫脲,乙酸镉为原料,在 Sol-gel 前体化合物 I 存在下,硫脲与乙酸镉反应形成硫化镉纳米微粒,且稳定的存在于前体化合物之中,然后经过 Sol-gel 过程,可获得光学透明的有机/无机纳米硫化镉杂化发光固体薄膜,并可实现较强的绿色发光。

本发明的合成技术路线是采用硫脲与乙酸镉为原料,在前体化合物 I 的存在下,硫化镉纳米微粒经晶核形成,晶核长大,最后形成硫化镉纳米微粒。由于前体化合物的作用,使硫化镉纳米微粒的尺寸得以控制,然后采用传统的无机反应机理,通过 Sol-gel 过程制备含有硫化镉纳米微粒的有机/无机纳米杂化发光薄膜。

本发明选用的 Sol-gel 前体化合物的结构式如下:



合成硫化镉纳米微粒所用的原料为硫脲与乙酸镉;选择马来酸酐及 γ -氨丙基-三乙氧基硅烷(KH550)为原料制备前体化合物 I,然后加入 0.05-0.5g 硫脲与 0.1-2.5g 乙酸镉于上述体系中,在 60-120℃条

件下反应 4-8 小时,得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶;将该溶胶于室温下旋涂制膜,并在 60-120℃的真空烘箱中凝胶 12-36 小时,得到光学透明的有机/无机纳米杂化固体发光薄膜,该薄膜在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

本发明的特点是利用了 Sol-gel 方法的优势,在前体化合物存在下,使硫化镉纳米微粒原位反应且稳定的存在于溶胶之中。然后使该溶胶经凝胶化而成膜,从而将硫化镉纳米微粒限制在杂化体系的网络之中。使硫化镉纳米微粒保持原有的尺寸且能稳定的存在,并且能产生较强的绿色发光,这一方面解决了无机材料加工性差,成膜难的问题,另一方面又有效地控制了硫化镉纳米微粒的尺寸,整个材料的制备过程具有反应条件温和,方法简便易行的特点,且制备周期短,因而易于实现工业化。

本发明的具体实施例如下:

实施例 1:

含有硫化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 0.25g 马来酸酐与 0.6g γ -氨丙基-三乙氧基硅烷溶于 20ml N,N-二甲基甲酰胺中,室温条件下反应 3 小时形成前体化合物 I,然后在上述体系中加入 49mg 硫脲与 143mg 乙酸镉,在 60℃条件下反应 3 小时,可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶,该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰,可产生量子尺寸效应,在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 2:

含有硫化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 1.0g 马来酸酐与 2.4g γ -氨丙基-三乙氧基硅烷溶于 40ml N,N-二甲基甲酰胺中,室温条件下反应 3 小时形成前体化合物 I,然后在上述体系中加入 188mg 硫脲与 470mg 乙酸镉,在 100℃条件下反应 6 小时,可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶.该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰,可产生量子尺寸效应,在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 3:

含有硫化镉纳米微粒溶胶的制备:

将 7.5g 马来酸酐与 18g γ -氨丙基-三乙氧基硅烷溶于 60ml N,N-二甲基甲酰胺中,室温条件下反应 3 小时形成前体化合物 I,然后在上述体系中加入 1.40g 硫脲与 3.53g 乙酸镉,在 120℃条件下反应 8 小时,可得到含有硫化镉纳米微粒的黄色透明溶胶.该溶胶具有硫化镉纳米微粒的典型激子吸收峰,可产生量子尺寸效应,在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 4:

含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜的制备:

取实施例 1 所制得的含有硫化镉纳米微粒溶胶 5ml,加入 0.1N 盐酸水溶液 0.2ml,室温条件下搅拌 3 小时,取少量滴于洁净的石英片上,通过匀搅机旋涂制成薄膜,将此薄膜置于 40℃的真空烘箱中烘干 10

小时,在将其转移至 100℃的真空烘箱中烘干 10 小时,即可以得到光学透明的含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜,该薄膜在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 5:

含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜的制备:

取实施例 2 所制得的含有硫化镉纳米微粒溶胶 5ml,加入 0.1N 盐酸水溶液 0.2ml,室温条件下搅拌 3 小时,取少量滴于洁净的石英片上,通过匀搅机旋涂制成薄膜,将此薄膜置于 60℃的真空烘箱中烘干 20 小时,在将其转移至 120℃的真空烘箱中烘干 20 小时,即可以得到光学透明的含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜,该薄膜在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。

实施例 6:

含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜的制备:

取实施例 2 所制得的含有硫化镉纳米微粒溶胶 5ml,加入 0.1N 盐酸水溶液 0.2ml,室温条件下搅拌 3 小时,取少量滴于洁净的石英片上,通过匀搅机旋涂制成薄膜,将此薄膜置于 60℃的真空烘箱中烘干 36 小时,在将其转移至 120℃的真空烘箱中烘干 36 小时,即可以得到光学透明的含硫化镉纳米微粒的有机/无机杂化发光薄膜,该薄膜在紫外灯的照射下可发出较强的绿光。