

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09C 3/08

C09C 1/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01104425. X

[43]公开日 2001年11月7日

[11]公开号 CN 1320662A

[22]申请日 2001.2.26 [21]申请号 01104425. X

[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 洪广言 王丽萍 孙小琳

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 掺杂硫化锌纳米粉的制备方法

[57]摘要

本发明提供一种掺杂硫化锌纳米粉的制备方法,即将无水醋酸 锌、钆、钆、镧、铈、铉等稀土醋酸盐或醋酸锰和硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2) 分别放入研钵中研磨,充分均匀,然后将混合物放入坩埚中,在 100°C 下反应4小时,得到纳米级的掺杂硫化锌。操作简单,易于工业化生产,该工艺过程不产生 H_2S 等污染物。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种掺杂硫化锌纳米粉的制备方法，其特征在于将无水醋酸锌、稀土醋酸盐或醋酸锰和硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)分别放入研钵中研细，准确称取研细的等摩尔的醋酸锌、醋酸锌中含有0-5%摩尔的稀土醋酸盐或醋酸锰和等摩尔的硫代乙酰胺粉末，研磨，然后将混合物放入坩埚中，在 100°C — 150°C 下反应2—4小时制得纳米级掺杂硫化锌。

2. 如权利要求1所述的掺杂硫化锌纳米粉的制备方法，其特征在于稀土醋酸盐为醋酸钹、醋酸钆、醋酸铈、醋酸铩、醋酸铊。

说 明 书

掺杂硫化锌纳米粉的制备方法

本发明涉及纳米级掺杂硫化锌及其低温制备方法。

掺杂硫化锌已广泛用于阴极射线发光材料，如彩色电视用绿色荧光粉 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ ，蓝色荧光粉 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ ；电致发光材料，如 $\text{ZnS}:\text{Mn}, \text{ZnS}:\text{TbF}_3$ ；光致发光材料，如 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Er}$ ，以及传感器等方面。掺杂硫化锌粒度对其光电特性有很大的影响。制备掺杂 ZnS 纳米粉将有助于提高材料性能，具有重要的实用价值。

掺杂硫化锌纳米粉的合成有胶体化学法、气液相沉淀法、均相沉淀法、模板法、水热法、微乳液法、元素直接反应法、热分解反应法等等，其中大多数方法可用于实验室的少量制备，而不适宜大规模生产，有一些方法中采用有毒的 H_2S 气体，会给制备带来麻烦。更困难的是合成掺稀土的硫化锌，由于在水溶液中稀土元素首先生成氢氧化物沉淀，而不形成硫化物。因此，掺稀土的硫化锌往往只能用高温固相反应合成，而一般高温固相反应合成的灼烧温度 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 。在高温下合成是难以获得纳米级掺杂硫化锌。

忻新泉等人在中国专利 92107282 “一步法低热固相反应合成金属盐及配合物的方法”中提出了采用低热固相反应法合成金属盐和配合物，该方法是一种节能、高效、绿色的新合成方法，将推动合

成化学的进展，但对掺杂硫化锌纳米粒子却无涉及。

本发明的目的是提供一种掺杂硫化锌纳米粉的制备方法，即将无水醋酸锌、钕、钐、铈、铽、铪等稀土醋酸盐或醋酸锰和硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2) 分别放入研钵中研磨，充分均匀，然后将混合物放入坩埚中，在 100°C 下反应 4 小时，得到纳米级的掺杂硫化锌。

本发明利用金属醋酸盐和确定的硫源，利用硫化物的低分解温度，使之在低温反应中合成纳米粉末。

本发明将无水醋酸锌、稀土醋酸盐或醋酸锰和硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2) 分别放入研钵中研细，准确称取研细的等摩尔的醋酸锌、醋酸铈中含有 0-5% 摩尔的稀土醋酸盐或醋酸锰和等摩尔的硫代乙酰胺粉末，研磨使其达到充分均匀的混合，然后将混合物放入坩埚中，在 100°C — 150°C 下反应 2—4 小时即可得到纳米级掺杂硫化锌，稀土醋酸盐为醋酸钕、醋酸钐、醋酸铈、醋酸铽、醋酸铪。

经 x 射线衍射分析表明，所制得的纳米粉末属于立方晶系、闪锌矿 ZnS 结构。透射电镜测得结果表明平均粒径为 40nm。观察到纳米粒子有团聚现象，这表明原生粒子小于 40nm。

本发明的制备方法能在较低温度下合成掺杂 ZnS 纳米粉末；操作简单，易于工业化生产，该工艺过程不产生 H_2S 等污染物。

本发明提供的实施例如下：

实例 1：掺杂 5% 摩尔铈的硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌和 0.37 克醋酸铈，先研细，再加入 1.58

克研细的硫代乙酰胺，混合，并充分研磨。然后将混合物置于坩埚中，100°C 左右灼烧 4 小时，即成 ZnS:0.05molEu。平均粒径为 40nm。该粉末在紫外光辐照下发红光。

实例 2：掺杂 1%摩尔锰的硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌和 0.035 克醋酸锰，先研细，再加入 1.52 克研细的硫代乙酰胺，混合、并充分研磨，然后将混合物置于坩埚中，100°C 左右灼烧 4 小时，即制成 ZnS:0.01molEu。其颗粒平均尺寸为 40nm。在紫外光激发下该粉末发橙色光。

实例 3：掺杂 5%摩尔铈和锰的硫化锌

称取 1.83 克无水醋酸锌，0.18 克醋酸铈和 0.12 克醋酸锰混合研细，再加入 0.83 克研细的硫代乙酰胺，混合、并充分研磨，然后将混合物置于坩埚中于 100°C 左右灼烧 4 小时，即制成纳米 ZnS:Mn, Eu。平均粒径为 40nm。在紫外光激发下该粉末发橙红光。

实例 4：硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌，加入 1.50 克研细的硫代乙酰胺，混合，并充分研磨，然后将混合物置于坩埚中，于 100°C 左右灼烧 4 小时，即制成纳米硫化锌粉末。

实例 5：掺杂 5%摩尔钕的硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌，加入 0.36 克醋酸钕，混合研细，再加入 1.58 克研细的硫代乙酰胺，混合，不充分研磨，然后将混合物置于坩埚中，于 150°C 左右灼烧 2 小时，即制成纳米 ZnS:Nd 粉末。

实例 6：掺杂 5% 摩尔铥的硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌，加入 0.38 克醋酸铥，混合研细，再加入 1.58 研细的硫代乙酰胺，混合，不充分研磨，然后将混合物置于坩埚中，于 120°C 左右灼烧 3 小时，即制成纳米 ZnS:Tm 粉末。

实例 7：掺杂 5% 摩尔铽的硫化锌

称取 3.67 克无水醋酸锌，加入 0.36 克醋酸铽，混合研细，再加入 1.58 研细的硫代乙酰胺，混合，不充分研磨，然后将混合物置于坩埚中，于 100°C 左右灼烧 4 小时，即制成纳米 ZnS:Tb 粉末。该粉末在紫外光激发下发绿光。