



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102311732 A

(43) 申请公布日 2012.01.11

(21) 申请号 201010220949.4

(22) 申请日 2010.07.08

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710129 陕西省西安市长安区东大村东
祥路

(72) 发明人 赵晓鹏 高琳锋 安国斐 罗春荣

(51) Int. Cl.

C09K 11/54 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

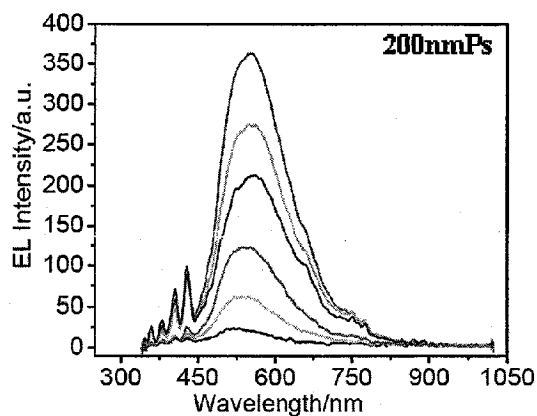
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种多孔氧化锌电致发光材料

(57) 摘要

本发明涉及一种多孔氧化锌电致发光材料，特别是涉及氧化锌多孔结构的制备。本发明采用双模板高温煅烧的方法制备了孔径可控的多孔氧化锌电致发光材料。通过改变模板剂聚苯乙烯小球的粒径实现多孔氧化锌孔径可控制备，从而得到多孔氧化锌电致发光性能的最佳实验方案。本发明使氧化锌发光性能有了很大提高，且具有工艺简单、成本低廉、结构周期调节方便等优点。



1. 一种多孔氧化锌电致发光材料,所使用的单体是三嵌段聚合物单体、聚苯乙烯单体、氢氧化物单体;引发剂是过硫酸类引发剂;其主要特征是:将单体、引发剂混合生成的模板剂均匀分散到氧化锌醇相中,通过共沉积法和高温煅烧去除模板剂制备多孔氧化锌材料。

2. 根据权利要求1所述的一种多孔氧化锌电致发光材料,其特征是模板剂聚苯乙烯小球是通过无皂乳液聚合法和分步乳液聚合法来制备,调节引发剂 0.03 ~ 0.15g、稳定剂 0.00 ~ 1.50g、乳化剂 0.03 ~ 1.00g,制备粒径范围为 10 ~ 1000nm 的聚苯乙烯小球。

3. 根据权利要求1所述的一种多孔氧化锌电致发光材料,其特征是通过高速离心得到聚苯乙烯沉淀,将其均匀分散到包含制孔剂 P123 的氧化锌溶胶中,40 ~ 50℃ 恒温干燥得到含制孔剂聚苯乙烯和 P123 的氧化锌凝胶。

4. 根据权利要求1所述的一种多孔氧化锌电致发光材料,其特征是 500 ~ 700℃ 恒温煅烧去除模板剂得到多孔结构的氧化锌,其电致发光性能较未使用聚苯乙烯模板剂有数倍提高。

5. 根据权利要求1所述的一种多孔氧化锌电致发光材料,其特征在于制备包括如下步骤:

- (1) 苯乙烯单体、引发剂、乳化剂、稳定剂在 70 ~ 80℃ 反应 5 ~ 24h 制的聚苯乙烯;
- (2) 采用剧烈搅拌,冰浴等方法,氢氧化锂、醋酸锌在乙醇溶液中反应得到 ZnO 溶胶;
- (3) 将聚苯乙烯分散到氧化锌溶胶中,40 ~ 50℃ 恒温干燥,得到氧化锌凝胶;
- (4) 在空气气氛下,以 2 ~ 10℃ 升温速率升温,500 ~ 700℃ 煅烧 1 ~ 3h 得到多孔氧化锌。

一种多孔氧化锌电致发光材料

[0001] 技术领域：本发明涉及一种多孔氧化锌电致发光材料，特别是涉及一种基于双模板剂的孔径可控的多孔氧化锌电致发光材料的制备。

[0002] 技术背景：ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料，在室温下的带隙能为 3.37eV，有着优异的光电特性。1996 年报道了 ZnO 薄膜室温下的近紫外光泵浦受激发射以来，关于 ZnO 受激发射行为的研究已成为国际前沿课题。相对于光泵浦而言，电泵浦激励的光电装置因其结构简单、发光均匀、耗电量小等优点而更具实用性，因此实现 ZnO 各波段的电泵浦受激发射具有很大研究价值。ZnO 发射光谱主要包括紫外区域的本征发射和可见光区域的缺陷发射两部分，而可见光波段的缺陷发光特性与材料结构及表面状态密切相关。氧化锌缺陷可通过高能激光在溶液中烧蚀锌片等一些方法制备，这些方法需要极端物理条件或复杂的化学方法。苛刻的实验条件限制了发光材料的批量生产。另外这些方法制备的缺陷很不规整，限制了发光机制等一系列研究的深入进行。规整的多孔氧化锌由于分级存在的微孔、介孔或大孔结构可以表现出不同的作用，多孔 ZnO 材料的整体性能得到显著提高。

[0003] 在制备多孔氧化锌的过程中，我们采用双模板法，制备了模板剂均匀分布的氧化锌凝胶，通过高温煅烧去除有机模板剂，从而制备了多孔结构 ZnO 材料。通过控制模板剂粒径得到可控孔径的氧化锌多孔材料。本方法制备的多孔氧化锌电致发光性能显著提高。另外，该方法具有工艺简单，成本低廉，结构可控等优点。

[0004] 发明内容：本发明的目的是提供一种电致发光材料的制备及其发光性能改进的方法。该材料具有规整的多孔结构。由于该材料具有特殊的结构特性使得氧化锌电致发光性能得到大幅度提高。该材料的制备方法是通过共沉积法将氧化锌溶胶和双模板剂 P123 与聚苯乙烯小球均匀混合，恒温干燥得到氧化锌干凝胶。将氧化锌干凝胶在空气气氛下高温煅烧，除去模板剂 P123 与聚苯乙烯小球，从而制备了具有规整孔结构的多孔氧化锌。通过调节模板剂聚苯乙烯小球的粒径，实现了多孔氧化锌孔径的可控制备。由于其独特的多孔结构，使得该材料在电致发光性能上较单一介孔模板剂制备的氧化锌结构有较大的提高。该材料的制备工艺简单，成本较低，无毒无害，对设备无特殊的要求。利用双模板的特殊结构，从分发挥了多孔材料的特长，产生了较佳的协同作用，是一种综合性能优良的电致发光材料

附图说明：

- [0005] 图 1 为实施例一制得的粒径为 200nm 聚苯乙烯小球扫描电镜照片
- [0006] 图 2 为实施例一制得的以 200nm 聚苯乙烯小球为模板的多孔氧化锌扫描电镜照片
- [0007] 图 3 为实施例一制得的以 200nm 聚苯乙烯小球为模板的多孔氧化锌发光图谱
- [0008] 图 4 为实施例二制得的粒径为 600nm 聚苯乙烯小球扫描电镜照片
- [0009] 图 5 为实施例二制得的以 600nm 聚苯乙烯小球为模板的多孔氧化锌扫描电镜照片
- [0010] 图 6 为实施例二制得的以 600nm 聚苯乙烯小球为模板的多孔氧化锌发光图谱
- [0011] 图 7 为实施例三制得的聚苯乙烯各粒径分布图
- [0012] 图 8 为实施例三制得的各粒径聚苯乙烯小球模板所制备的多孔氧化锌发光图谱

具体实施方式：

[0013] 1. 聚苯乙烯模板的制备：5.00 ~ 10.00g 苯乙烯单体在 90ml 水溶液中聚合，引发剂为 0.03 ~ 0.15g 过硫酸钾，乳化剂为 0.03 ~ 1.00g 十二烷基硫酸钠，适量稳定剂聚乙烯吡咯烷酮，即得到粒径范围为 10 ~ 1000nm 的聚苯乙烯小球。

[0014] 2. 氧化锌溶胶的制备：冰浴条件下将超声分散好的 100mL 氢氧化锂乙醇液滴加到 150ml 溶有 P123 的醋酸锌乙醇溶液中，高速搅拌，反应 3 ~ 4h 得到蓝色透明的 ZnO 溶胶。

[0015] 3. 氧化锌凝胶的制备：将 2.00 ~ 3.00g 离心好的聚苯乙烯小球均匀分散到 150 ~ 250ml 氧化锌溶胶中，50℃恒温干燥，得到氧化锌凝胶。

[0016] 4. 氧化锌凝胶煅烧：在空气气氛下，以 2 ~ 10℃升温速率升温，在 500 ~ 700℃煅烧 1 ~ 3h 即得到多孔氧化锌。

[0017] 5. 本发明通过下列实施例和附图说明。

[0018] 实施例一：

[0019] 称取 10.00g 苯乙烯单体，0.80g 聚乙烯吡咯烷酮，80mL 超纯水转置与 250ml 三口烧瓶，以 300r/min 的转速搅拌，通氮气使实验处于氮气保护气氛下。水浴加热到 70℃后，滴加 20mL 引发剂 KPS (0.15g)，15min 内滴完。恒温反应 24h，制得粒径为 200nm 聚苯乙烯小球。高速离心，得到了聚苯乙烯小球沉淀。

[0020] 称取 0.87g P123，搅拌溶解于 150ml 无水乙醇，加热溶液至沸腾后加入 3.29g 醋酸锌。待醋酸锌完全溶解后立即转入 500ml 三口烧瓶，冰浴冷却。在高速搅拌的条件下缓慢滴加 100mL 超声分散好的氢氧化锂 (0.88g) 乙醇液。滴加完毕后，继续冰浴反应 3 ~ 4h，得到蓝色透明的 ZnO 溶胶。

[0021] 采用共沉积法，将离心得到的 2.50g 聚苯乙烯小球沉淀均匀分散与 250ml ZnO 溶胶中，50℃干燥得到 P123-PS-ZnO 干凝胶。将得到的干凝胶在空气气氛下煅烧。升温过程为：室温到 200℃以 10℃/min 的速率升温，200℃到 300℃以 1℃/min 的速率升温。升温到 300℃后恒温 5h，然后以 10℃/min 的速率升温到 600℃。600℃恒温煅烧 1h，得到了多孔结构的白色氧化锌。聚苯乙烯扫描电镜照片见附图 1，多孔氧化锌扫描电镜照片见图 2，发光图谱见附图 3。

[0022] 实施例二：

[0023] 步骤同实施例一，条件略有变化，如下。

[0024] 称取 10.00g 苯乙烯单体，80mL 超纯水，0.15g 过硫酸钾，制得粒径 600nm 的聚苯乙烯小球。高速离心得到聚苯乙烯沉淀，将其均匀分散到氧化锌溶胶中，恒温干燥，高温煅烧得到多孔结构的白色氧化锌。聚苯乙烯扫描电镜照片见附图 4，多孔氧化锌扫描电镜照片见图 5，发光图谱见附图 6。

[0025] 实施例三：

[0026] 步骤同实施例一，条件略有变化，如下。

[0027] 称取 10.00g 苯乙烯单体，80mL 超纯水，0.60g 聚乙烯吡咯烷酮，0.15g 过硫酸钾制得粒径 600nm 的聚苯乙烯小球。调整聚乙烯吡咯烷酮为 0.70g 时，制得粒径 400nm 的聚苯乙烯小球。

[0028] 称取 0.10g 十二烷基磺酸钠溶液，90mL 超纯水转置与 250ml 三口烧瓶，以 200r/

min 速度搅拌,通氮气使实验处于氮气保护气氛下。水浴升温到 80℃,加入 10mL 过硫酸钾 (0.15g) 溶液,10min 后逐滴加入苯乙烯单体 St1(0.15g) 与助乳化剂正丁醇 (0.10g) 的混合物。反应 1h 后加入第二批苯乙烯单体 St2(4.85g),恒温反应 1h。然后升温至 85℃继续反应 1h,冰浴冷却,得到粒径为 30nm 的聚苯乙烯小球。通过调整引发剂 KPS 为 0.06g 时,得到的粒径为 70nm 聚苯乙烯小球。调整引发剂 KPS 为 0.03g 时,得到的粒径为 100nm 聚苯乙烯小球。

[0029] 高速离心得到聚苯乙烯沉淀,将其均匀分散到氧化锌溶胶中,恒温干燥,高温煅烧得到多孔结构的白色氧化锌。聚苯乙烯各粒径分布图见附图 7,各粒径聚苯乙烯小球模板所制备的多孔氧化锌发光图谱见附图 8。

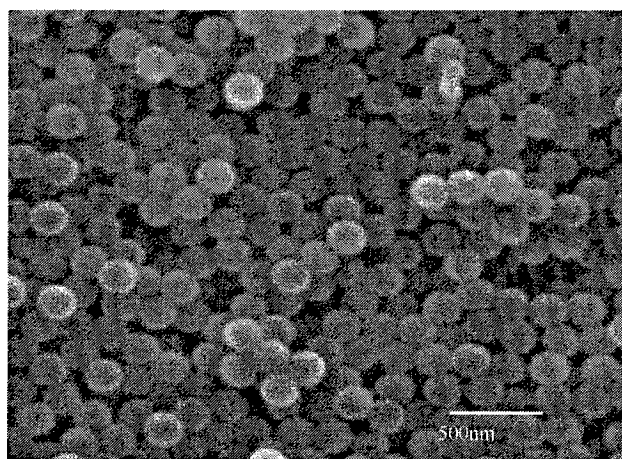


图 1

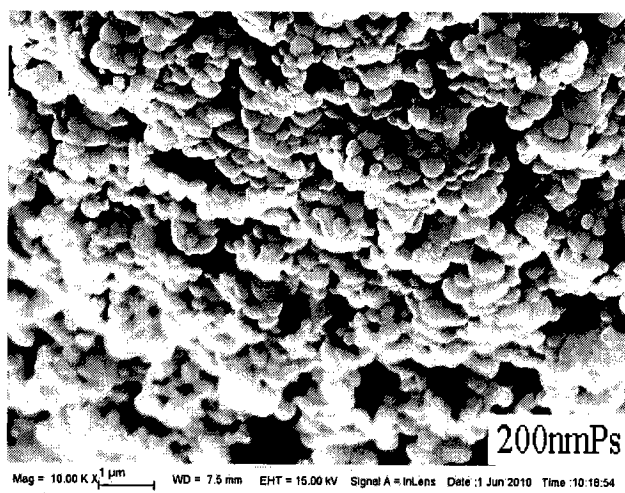


图 2

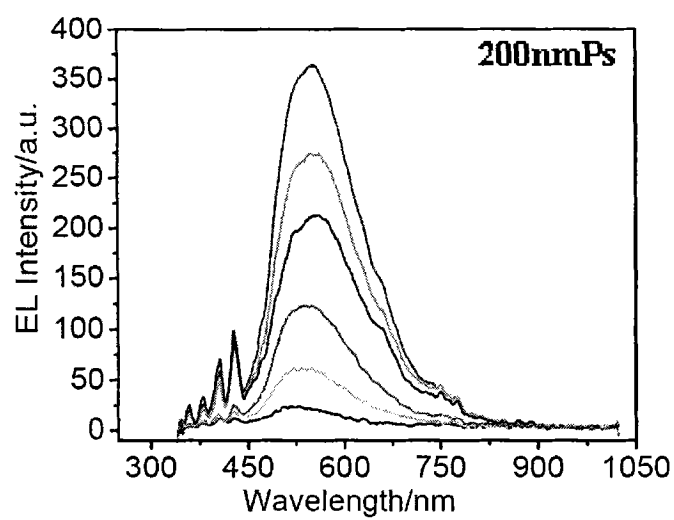


图 3

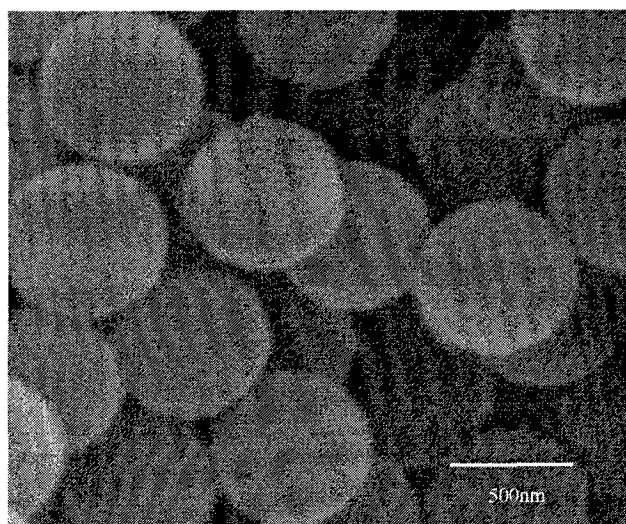


图 4

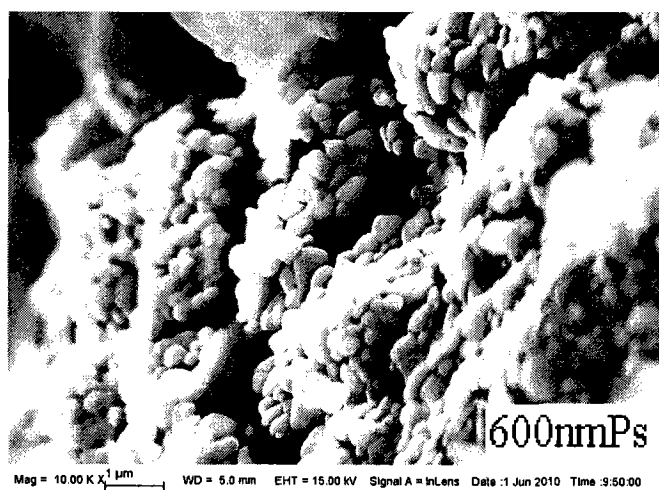


图 5

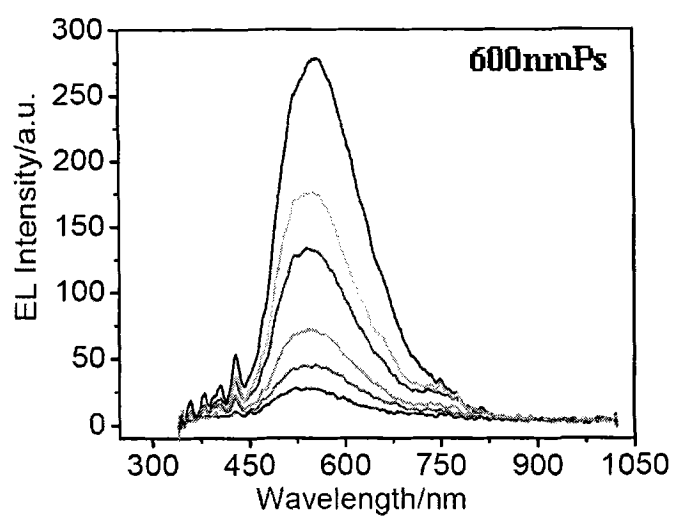


图 6

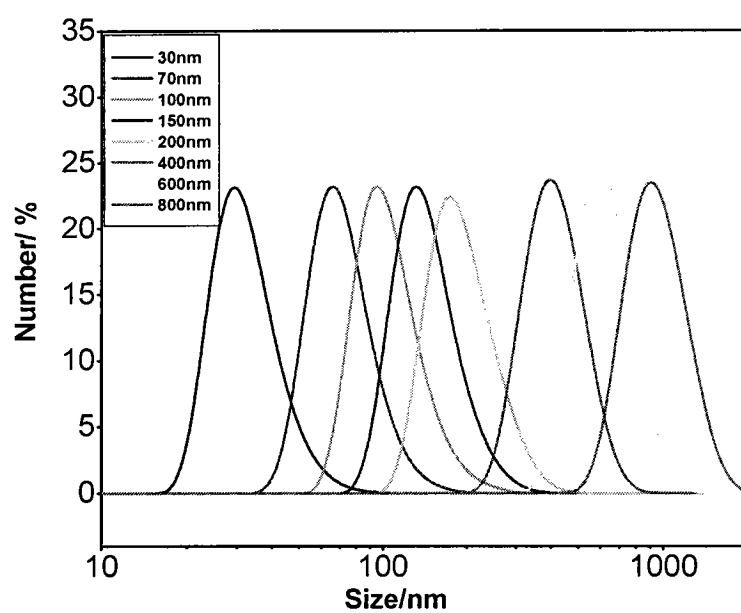


图 7

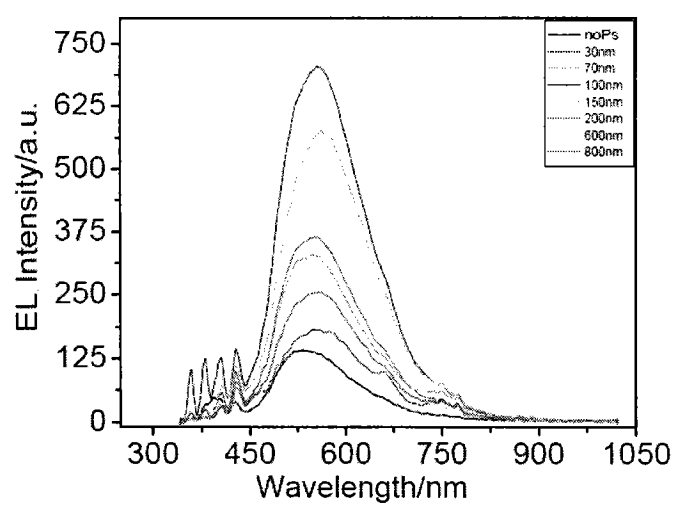


图 8

专利名称(译)	一种多孔氧化锌电致发光材料		
公开(公告)号	CN102311732A	公开(公告)日	2012-01-11
申请号	CN201010220949.4	申请日	2010-07-08
[标]申请(专利权)人(译)	西北工业大学		
申请(专利权)人(译)	西北工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	西北工业大学		
[标]发明人	赵晓鹏 高琳锋 安国斐 罗春荣		
发明人	赵晓鹏 高琳锋 安国斐 罗春荣		
IPC分类号	C09K11/54 C01G9/02		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种多孔氧化锌电致发光材料，特别是涉及氧化锌多孔结构的制备。本发明采用双模板高温煅烧的方法制备了孔径可控的多孔氧化锌电致发光材料。通过改变模板剂聚苯乙烯小球的粒径实现多孔氧化锌孔径可控制备，从而得到多孔氧化锌电致发光性能的最佳实验方案。本发明使氧化锌发光性能有了很大提高，且具有工艺简单、成本低廉、结构周期调节方便等优点。

