

基于喷墨印刷的碳量子点纳米荧光墨水的制备与性能研究

胡勋超

(武汉信息传播职业技术学院 湖北 武汉 430223)

[摘要]碳量子点是一类新型碳基纳米材料,直径在1~10 nm,具有高度的光物理可调节性。碳量子点具有低毒、生物相容性、优良的光学性能等优点,因其可作为一种可替代重金属半导体量子点的材料而被广泛地研究。碳量子点最初是在合成单线碳纳米管时作为副产物而被发现的^[1]。经过十几年的发展,目前碳量子点合成方法多样。主要分为自上而下法和自下而上法。自上而下法包括电弧放电法、激光刻蚀法和电化学法;自下而上法主要包括燃烧法、有机碳化法、支持合成法、微波法、超声波法以及水热合成法^[2]。

[关键词]喷墨印刷;碳量子点;纳米荧光墨水

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.03.1442

微波合成方法是通过微波照射物质主体来合成新的物质,具有低成本、反应时间短、对设备要求低、过程简单等特点,并且得到的碳量子点分散性好,粒径大小均匀,荧光强度和量子产率也较高,是比较受欢迎的合成方式,可是微波法的反应条件难以控制,这也是目前亟待解决的问题之一。

喷墨打印技术是一项非接触、无印版的数字化控制的材料直接图形化技术,具有绿色环保、工艺简捷、成本低廉、图案设计灵活、承印基底兼容性强等显著优势,目前基于喷印的荧光水性墨水的制备与性能研究已经成为研发热点^[3]。目前国内使用的荧光墨水大多为稀有有机络合物,可是耐光性和耐老化性差,一旦内部结构受到破坏,荧光量子产率和荧光强度会骤减,防伪效果较差。碳量子点墨水有很强的抗紫外线性能,墨水体系更稳定,现有的碳量子点墨水研究中,是将碳量子点溶液代替普通的墨水,打印在基底上。对于墨水配方和性质的探究较少,这也是碳量子点在印刷领域应用的一个热点。

喷墨打印作为一种数字化的非打击式点阵图案化技术,是一种非常有吸引力的技术,具有很多的优点,譬如成本低、生产快、环境友好。目前喷墨打印对于基底和图案化控制的研究较多,剑桥大学的Sirringhaus课题组从物理限域作用的角度出发,在预设表面能图案的基材上沉积功能墨水,引导墨滴至所需位置,成功喷墨打印了通道长为5 μm的聚合物场效应晶体管源漏电极,降低了表面能图案至亚微米尺寸优化了器件的性能。荷兰埃因霍温理工大学U Schubert课题组采用具有温度相转变特性的聚合物为墨水,将较低温度的液体墨滴打印与较高温度的基材上,液滴温度升高,发生相转变,产生凝胶化和絮凝现象,导致快速的固化,抑制不良去浸润,获得了可控的打印结果^[4]。

由于碳量子点是近年来才被科学家关注起来,基于碳量子点的制备和喷墨打印相关研究都相对较新,可是目前还没有碳量子点荧光墨水商业化报道。为保证良好碳量子点的打印效果,在打印碳量子点荧光墨水时,既要保证墨水的荧光性,还有保证喷墨打印时,墨水能够分散均匀,不堵塞墨头,这是目前碳量子点墨水面临的主要问题。本文重点研究适合喷墨打印的水性碳量子点荧光墨水的制备与性能的改善,最终发明出性能优良的适合喷墨打印的水性碳量子点荧光墨水。基于喷墨打印在纳米粒子和薄膜晶体管的应用研究较多,然而对于CQDs的喷墨打印应用研究较少。因此,将喷墨打印与CQDs进行结合,探究不同基底对喷墨打印适性的影响具有重大的研究应用价值。由于CQDs是近年来才被研究者关注,基于CQDs点的制备和喷墨打印相关研究都相对较新,并且目前还没有关于CQDs荧光墨水相关商业化的消息。为保证CQDs良好的打印效果,对CQDs荧光墨水进行打印过程中,既要确保荧光墨水的荧光强度,还要确保喷墨打印过程中,墨水可以分散均匀,不堵塞墨头,这是目前CQDs荧光墨水应用面临的主要问题。

由于CQDs荧光强度高、无毒、获取简单等特点,本文选择微波法制备CQDs和喷墨打印技术为研究对象,探究喷墨打印性能。采用绿色环保的一步微波合成法作为制备方法,通过改变制备方法中的条件,探究影响CQDs荧光性能的因素和荧光机理;将得到的CQDs与其他溶剂结合,得到符合喷墨打印条件的

CQDs荧光墨水,研究CQDs荧光墨水的性质,实现墨水优化,探究影响墨水打印性能的因素和喷墨打印墨滴形成机理;将CQDs墨水打印在不同的基底上,探究墨水在不同基底上的打印适性,实现图案化控制,对喷墨打印品印刷质量进行评估,探究影响墨水转移的因素和纸基图案化控制。

本文主要围绕着CQDs和喷墨打印技术两个研究热点,对CQDs的制备条件和CQDs荧光墨水性能以及喷墨打印的印刷适性进行了探究。以柠檬酸和尿素分别作为碳源和氮源,用微波法合成CQDs,对微波法实验条件进行优化,通过改变反应的时间、反应功率、反应溶剂、pH值和浓度等条件,合成得到不同的CQDs,进一步利用透射电镜、紫外光谱仪、荧光光谱仪对CQDs微观结构和光学特性进行研究,确定最佳制备条件。探究影响CQDs光学性能的因素和发光机理,在此最优制备条件下合成CQDs进行后续实验。

以柠檬酸和尿素为原料制备碳量子点。具体做法如下:称取3g柠檬酸和3g尿素,加入20ml去离子水中,在家用微波炉微波,得到黑色的固体,加入去离子水定容到40ml,将得到的溶液放入离心机里面以8000rpm的速率离心处理5min,分离杂质颗粒,去上层清液。将清液使用3500Da的透析袋进行透析2天,外液留用即可,制备完成的碳量子点,部分放入冷冻干燥箱中干燥2天,得到碳量子点固体。进行碳量子点的测试和表征。

通过加入不同比例的乙二醇得到不同Z值的CQDs荧光墨水,探究墨水的浓度、粘度、表面张力对荧光性能的影响,通过观测不同Z值墨滴下落形态,得到符合喷墨打印要求的CQDs荧光墨水。为了进一步提高CQDs荧光墨水在承印基底的润湿性,向墨水中加入不同浓度的表面活性剂,优化CQDs荧光墨水性能,最后对墨水的稳定性进行测试。将得到的CQDs荧光墨水用惠普喷墨打印机在不同的基底上打印图案和线条,观察荧光效果。探究基底处理后对打印效果的影响,实现喷墨打印图案化控制,并以打印至证券纸上的线条为研究对象进行印刷质量评价,观测纸基上叠印次数和不同浓度的荧光效果,探究影响墨水转移的因素和纸基图案化控制。

本文通过微波合成法调控制备了符合喷墨打印墨水要求的CQDs荧光墨水,探索了不同制备条件对CQDs荧光效果和形貌的影响,分析了其发光机理。将CQDs与喷墨打印技术相结合,从墨水本身和基底两个方面对墨水进行性能的优化,最后将CQDs荧光墨水应用于喷墨打印中,探究了纳米尺寸的CQDs荧光墨水特性和喷墨打印性能影响,同时探究了CQDs在纸基上的固态应用。

参考文献

- [1] 袁年春. 碳量子点的制备及其在荧光传感器中的应用[D]. 湖南大学, 2016.
- [2] 崔筱琳, 王凤山. 谷胱甘肽防治疾病的研究进展[J]. 中国现代应用药学, 2017, 34(04): 631-636.
- [3] 邓萌萌. 基于喷墨打印制备的化学传感器研究[D]. 中国科学院研究生院 中国科学院大学, 2012.
- [4] 李盼盼. 碳基水凝胶纳米油墨的合成及其荧光性能[D]. 上海师范大学, 2014.