

红色稀土荧光材料的制备及其在喷墨打印领域的应用研究

汤森进 周 剑 邹 文*

(江西省核工业地质局测试研究中心,南昌 330096)

摘 要 对红色稀土荧光材料的制备及应用进行了研究。发现荧光材料的相对荧光亮度和产率受掺杂浓度、搅拌速率、pH 和反应温度的影响。当掺杂浓度为 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$ (质量比), 搅拌速率为 240r/min, pH=7, 反应温度为 35℃ 时, 红色稀土荧光材料的产率较高, 相对荧光亮度最好。此外, 还提供了一种红色纳米荧光打印墨水的制备方法及其主要物化性能参数, 并展示了其打印后的效果。

关键词 荧光材料, 稀土, 荧光打印墨水

Preparation of red rare earth fluorescent material and its application in inkjet printing

Tang Senjin Zhou Jian Zou Wen

(Testing Center of Jiangxi Nuclear Industry Geological Bureau, Nanchang 330096)

Abstract The preparation and application of red rare earth fluorescent material were studied. It is found that the relative fluorescence intensity and yield of material were affected by the doping concentration, stirring rate, pH and reaction temperature. The yield was relatively high and relative fluorescence intensity was best when $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$, stirring speed was 240r/min, pH = 7, reaction temperature was 35℃. In addition, it was also provided that a preparation method and the main physical and chemical performance parameters of a red nanometer fluorescent printing ink, and showed its effect when the ink was printed.

Key words fluorescent material, rare earth, fluorescent printing ink

稀土荧光材料属于一种功能性材料, 在特定波长激发光照射下能够发射出肉眼可见的荧光, 给人以醒目的印象, 添加溶剂后能做成油墨或者墨水, 可广泛用于防伪包装、纺织品装饰等领域, 应用前景广阔^[1-4]。目前关于红色稀土荧光材料的文献报道有很多^[5-10], 但发光好的产品尚不多见, 因而研发高亮度的红色稀土荧光材料很有必要。

数字喷墨技术是近些年兴起的一门新技术。相比于传统的印刷技术而言, 具有可以灵活地设计印刷图形、无需制版和批量灵活等诸多优点^[11]。此外, 数字喷墨过程中几乎无废液、无噪音, 有利于环保。因此, 数字喷墨技术被誉为 21 世纪印刷工业实现革命的关键技术之一^[12]。目前, 有关荧光材料在数字喷墨领域应用研究的相关报道比

较少^[13-15]。

本研究通过将稀土离子与改性配体的配位反应, 合成了高亮度的红色荧光材料, 研究了不同掺杂浓度、搅拌速率、pH 和反应温度对材料相对荧光亮度和产率的影响。并将该荧光材料分散于水中, 配合其他助剂一起高速分散, 研磨后配制成荧光墨水, 测试了该荧光墨水的打印效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钕(4N)、氧化铽(4N), 镧系化工有限公司; 浓盐酸(AR)、苯甲酸钠(AR)、三乙醇胺(AR)、丙三醇(AR)、聚乙二醇 400(PEG400, AR), 国药化学试剂有限公司; 无水乙酸钠(AR), 西陇科学股份

有限公司;改性噻吩甲酰三氟丙酮,自制;去离子水,自制。

分析天平;恒温水浴锅;荧光光谱仪;爱普生打印机(ME-10 型),爱普生公司;纳米粒径电位分析仪(Zetasizer Nano ZS90 型),马尔文公司;表面张力测定仪(DMPY-2C 型),南京南大万和科技有限公司;智能电导率仪(DDS-12A 型),上海康仪仪器有限公司;pH 计,上海雷磁仪器厂;旋转黏度计(NDJ-79 型),上海昌吉地质仪器有限公司。

1.2 红色稀土荧光材料的制备

将氧化铕作为主相,氧化铽作为掺杂相,在浓盐酸中溶解完全后,将溶液蒸干,得到稀土氯化物,再将稀土氯化物用去离子水溶解,依次加入苯甲酸钠作为第一配体,改性甲基苯骈三氮唑(TTA)作为第二配体,然后用无水乙酸钠调节 pH,水浴加热到一定温度后,保温反应 2h,其后过滤、烘干、粉碎得到红色稀土荧光材料。

1.3 红色荧光墨水的配制

将制得的红色稀土荧光材料混合水和分散剂配成色浆后,倒入砂磨机中,高速研磨 2h,出料。后经特殊工艺处理后,制成红色荧光墨水。

1.4 荧光材料和墨水的测试

红色稀土荧光材料的产率采用实际产量并与理论产量进行对比计算得到;相对荧光强度和发射光谱采用荧光光谱仪测定;荧光墨水中颜料的粒径采用电位分析仪测试;荧光墨水的表面张力、电导率、pH 和黏度分别采用表面张力测定仪、电导率仪、pH 计和旋转黏度计进行测试;荧光墨水的打印性能通过常规打印机进行测试。

2 结果与讨论

本实验制得的红色稀土荧光材料常态下接近白色,在 365nm 的紫外光照射下能发出红色荧光。

2.1 掺杂浓度对红色稀土荧光材料的合成影响

在氧化铕作为主相,氧化铽作为掺杂相,苯甲酸钠作为第一配体,改性 TTA 作为第二配体,机械搅拌速率设为 240r/min,无水乙酸钠作为 pH 调节剂,反应时 pH=7,在 35℃ 下,研究了不同掺杂浓度对红色稀土荧光材料合成的影响,结果如表 1 所示。

由表可知,不同的掺杂浓度下所制得的红色稀土荧光材料的荧光强度各不相同,当 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$ 时,产物的荧光强度最亮,随着掺杂浓度的增加,产物的荧光颜色出现了轻微的变化,但

外观颜色基本一致。掺杂浓度的不同,对红色稀土荧光材料的产率影响不大,无明显的规律可循,产物的产率都保持在 80% 以上。

表 1 不同掺杂浓度对红色稀土荧光材料合成的影响

$n(\text{Eu}^{3+}):$ $n(\text{Tb}^{3+})$	产物外观	相对荧光 亮度/%	产率/ %
15:1	白色,紫外灯下呈粉红色荧光	81	84.9
12:1	白色,紫外灯下呈红色荧光	85	82.7
10:1	白色,紫外灯下呈红色荧光	100	83.7
8:1	白色,紫外灯下呈红色荧光	77	81.5
5:1	白色,紫外灯下呈橙红色荧光	65	80.3

注:产率=实际获得荧光材料的总质量/按化学计量换算得出的理论质量 $\times 100\%$,下同。

2.2 搅拌速率对红色稀土荧光材料合成的影响

在氧化铕作为主相,氧化铽作为掺杂相,掺杂比例为 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$,苯甲酸钠作为第一配体,改性 TTA 作为第二配体,乙酸钠作为 pH 调节剂,pH=7,在 35℃ 下,研究了不同搅拌速率对红色稀土荧光材料合成的影响,结果如表 2 所示。

表 2 不同搅拌速率对红色稀土荧光材料合成的影响

搅拌速率/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	产物外观	相对荧光 亮度/%	产率/ %
0	白色,紫外灯下呈红色荧光	97	76.5
120	白色,紫外灯下呈红色荧光	100	80.1
240	白色,紫外灯下呈红色荧光	100	84.7
480	白色,紫外灯下呈红色荧光	100	85.2
960	白色,紫外灯下呈红色荧光	99	85.6

由表可知,不同的搅拌速率下所制得的红色稀土荧光材料的外观基本一致,但产率各不相同。不加搅拌时,合成产物的产率较低,为 76.5%,随着搅拌速率的加快,产物的产率逐渐升高,并且在 0~240r/min 之间,产率增加较明显,而在 240~960 r/min 之间,产率变化不大,趋于稳定。因此搅拌速率设定在 240r/min 即可。

2.3 pH 对红色稀土荧光材料合成的影响

采用氧化铕作为主相,氧化铽作为掺杂相,掺杂比例为 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$,苯甲酸钠作为第一配体,改性 TTA 作为第二配体,搅拌速率设定为 240r/min,在 35℃ 下,以乙酸钠作为 pH 调节剂,研究了不同 pH 对红色稀土荧光材料合成的影响,结果如表 3 所示。

表 3 不同 pH 对红色稀土荧光材料合成的影响

pH	产物外观	相对荧光亮度/%	产率/%
3	白色,在紫外灯下无荧光	—	—
4	白色,在紫外灯下有无荧光	—	—
5	白色,紫外灯下呈红色荧光	67	70.7
6	白色,紫外灯下呈红色荧光	74	80.3
7	白色,紫外灯下呈红色荧光	100	84.8

由表可知,反应过程中,pH 对红色稀土荧光材料的合成具有较大影响。当 pH 过低时,合成的产物在紫外光照射下,未呈现出荧光效果,说明配合反应在较低的 pH 下不能正常进行;随着 pH 的增大,产物在紫外光照射下逐渐呈现出微弱的红光,但所得产物产率低,在 pH=5 时,产率为 70.7%,随着 pH 的进一步增大,产率逐步上升,荧光强度也随之增强,在 pH=7 时,荧光强度最好,此时产率为 84.8%。

2.4 反应温度对红色稀土荧光材料合成的影响

采用氧化铈作为主相,氧化铽作为掺杂相,掺杂比例为 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$,苯甲酸钠作为第一配体,改性 TTA 作为第二配体,乙酸钠作为 pH 调节剂,pH=7,搅拌速率设定为 240r/min,研究了不同反应温度对红色稀土荧光材料的合成影响,实验结果如表 4 所示。

表 4 不同反应温度对红色稀土荧光材料合成的影响

反应温度/℃	产物外观	相对荧光亮度/%	产率/%
25	白色,在紫外灯下有较强红荧光	97	76.8
35	白色,在紫外灯下有较强红荧光	100	84.7
55	白色,在紫外灯下有较强红荧光	99	83.1
75	白色,在紫外灯下有较强红荧光	95	76.3
95	白色,在紫外灯下有较强红荧光	90	60.3

由表可知,反应温度的变化只对红色稀土荧光材料的产率有较大影响,对产物的外观并无影响,在不同温度下均能得到荧光效果较好的荧光产物。随着温度从室温升高到 95℃,红色稀土荧光材料的产率呈现先增高后降低的趋势,最佳的反应温度在 35℃ 左右。

2.5 红色稀土荧光材料的应用

图 1 为所制得的红色稀土荧光材料以及其中一个样品的荧光发射光谱图(光源为 365nm 的紫外光)。由图可知,有铈和铽的特征光谱线,其中最

发射峰为中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 617nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 特征跃迁谱线,次强峰为中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 593nm($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 的特征跃迁谱线,掺杂离子 $\text{Tb}(\text{III})$ 只在 545nm 位置处显示出了 545nm($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 的特征发射谱线。

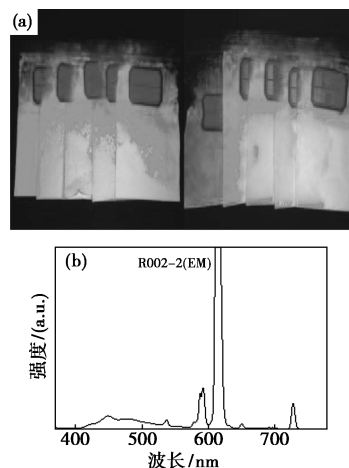


图 1 红色稀土荧光材料(a)及其荧光发射光谱图(b)

表 5 为荧光材料配合各类助剂制备得到的荧光墨水的物化性质。由表可知,该荧光墨水的表面张力值为 38.60mN/m,电导率为 3.67ms/cm,pH=7.79,黏度为 2.35mPa·s。

表 5 红色荧光打印墨水的物化性质

墨水种类	测试项目			
	表面张力/ (mN·m ⁻¹)	电导率/ (ms·cm ⁻¹)	pH	黏度/ (mPa·s)
打印墨水国家标准	25~65	1~10	5~10	1.5~4.0
红色荧光墨水	38.60	3.67	7.79	2.35

图 2 显示了该荧光墨水的粒度测试结果。由图可见,红色稀土荧光材料经过特殊工艺处理后,墨水中的功能颗粒的平均粒径(D50)为 55.77nm,累计 90% 的粒径(D90)小于 100nm,可以满足喷墨打印机的打印需求。

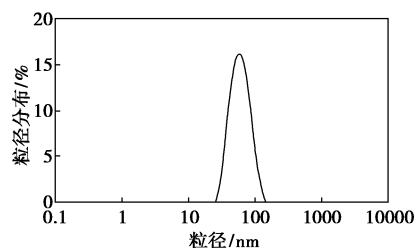


图 2 红色荧光打印墨水的粒度测试结果示意图

图 3 显示了该荧光墨水样品以及打印的实际效

果。由图可见,在 365nm 的紫外光激发下,墨水的颜色明亮艳丽,打印出来的文字饱满清晰,分辨率高,常态下打印出来的文字是不可见的,具有良好的防伪性能,因此该荧光墨水搭配数字喷墨印刷打印技术,可应用于防伪包装、纺织品装饰等领域,应用前景广阔。

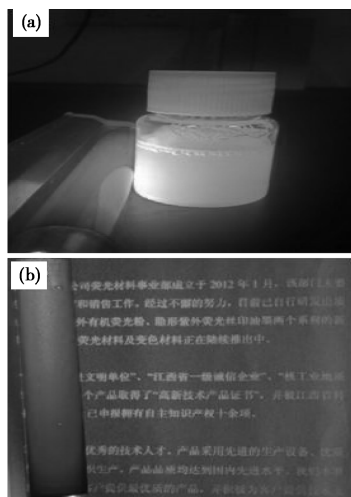


图3 红色荧光打印墨水样品和打印后的效果
[(a)红色荧光墨水样品;(b)红色荧光墨水打印后的效果]

3 结论

(1)采用水浴法合成了铈为发光中心离子、铽为掺杂离子的红色荧光材料。并获得了不同合成条件下,该荧光材料的外观颜色、相对荧光亮度以及产率。结果表明:最佳合成条件为掺杂浓度 $n(\text{Eu}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=10:1$,搅拌速率 240r/min, $\text{pH}=7$,反应温度 35°C ,此条件下的产率比较高,相对荧光亮度最佳。

(2)样品的荧光发射光谱测试结果显示该材料的最强荧光发射峰为中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 617nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 特征跃迁谱线,次强峰为中心离子 $\text{Eu}(\text{III})$ 的 593nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 的特征跃迁谱线,掺杂离子 $\text{Tb}(\text{III})$ 只在 545nm 位置处显示出了 545nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 的特征发射谱线。

(3)将合成的红色稀土荧光材料配合其他助剂制备成荧光墨水的物化性质均符合打印墨水国家标准。该荧光墨水中颗粒的平均粒径 (D_{50}) 为 55.77nm,符合打印机的打印要求。通过打印测试,获得了常态下不可见,长波紫外光激发下,颜色清晰艳丽的红色文字。

参考文献

- [1] 裴娟.光致发光稀土(铈、铽)配合物的合成、荧光性能及理论研究[D].天津:南开大学,2006.
- [2] 杜洪.一种发黄光的铽配合物的合成、表征及其发光机理的初步探讨[D].太原:太原理工大学,2008.
- [3] 赵永霞,聂志文,石孟孟,等. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 空心球的合成及其发光性能研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2015,39(4):415-419.
- [4] 张美丽,王敏.稀土配合物 $[\text{Pr}(1,3\text{-pda})_{0.5}(\text{nba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的合成及结构研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2013,37(6):599-602.
- [5] 王正祥,陈洪,舒万良,等.紫外光固化掺 $\text{Eu}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 水性荧光防伪油墨的制备与性能[J].稀有金属,2004,28(1):210-213.
- [6] 张曦倩.铈三元配合物及红色荧光油墨树脂的制备及性能研究[D].长沙:湖南大学,2006.
- [7] 梁波.铈配合物红色电致发光材料的合成及其电致发光器件的研究[D].湘潭:湘潭大学,2003.
- [8] Rocha G B, Alves S, Brito H F, et al. Emission quantum yield of europium(III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2000, 303-304: 364-370.
- [9] Gong M L, An B L, Cheah K W. Synthesis and bright luminescence of lanthanide ($\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$) complexes sensitized with a novel organic ligand[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 385(5): 345-350.
- [10] Nakamura K, Hasegawa Y, Wada Y, et al. Novel luminescent $\text{Eu}(\text{III})$ complex with remarkably narrow emission band[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 398(4): 500-504.
- [11] Kim D, Jeong S, Lee S, et al. Organic thin film transistor using silver electrodes by the ink-jet printing technology[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(19): 7692-7696.
- [12] 刘其红.喷墨印刷技术原理与应用[J].印刷工业, 2009, 12(4): 43-45.
- [13] 卜广玖,王潮霞.二元醇对分散荧光染料墨水性能的影响[J].精细化工, 2011, 28(5): 505-509.
- [14] Zhang W, Wei X F, Huang B Q, et al. Study on the luminescent property of fluorescent inkjet ink based on additive color imaging[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 469(11): 55-58.
- [15] Tekin E, Holder E, Marin V, et al. Ink-jet printing of luminescent ruthenium- and iridium-containing polymers for applications in light-emitting devices[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26(26): 293-297.

收稿日期:2016-11-09