

色彩可调 Yb, Er 共掺杂 NaYF₄ 上转换荧光材料的合成及包装防伪应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.003

谭海湖^{1, 2} 谢少文¹

李娜¹ 杜晶晶¹

许利剑¹ 许建雄¹

张昌凡^{1, 2}

1. 湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

2. 东莞市汇林包装有限公司

广东 东莞 523000

摘要: 采用阴离子表面活性剂柠檬酸三钠和阳离子表面活性剂氯代十六烷基吡啶共同调介下的水热法, 合成 Yb, Er 共掺杂 NaYF₄ 上转换荧光材料 (NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺); 研究敏化剂 Yb³⁺ 和激活剂 Er³⁺ 在 NaYF₄ 中的掺杂原子百分数 (掺杂量) 对 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换材料荧光性能的影响; 以合成的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 为荧光填料, 聚乙烯醇 (PVA) 为基材, 通过流延法, 制备了一系列不同荧光特性的复合薄膜。研究表明: 随着 Yb³⁺ 含量的提高, NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换材料发光强度先增大后减小, 当 Yb³⁺ 掺杂量为 30% 时, 荧光强度达到最大; 另外, 随着 Yb³⁺ 掺杂量从 10% 提高到 98%, 绿色荧光与红色荧光强度的比值 (绿红比) 逐渐减小, 上转换材料发光颜色由绿色变为黄色再变为橙色。随着 Er³⁺ 掺杂量的增加, 荧光强度同样先增大后减小, 当 Er³⁺ 掺杂量为 1% 时, 荧光强度达到最大; 且 Er³⁺ 掺杂量的增加同样会使绿红比降低。所制备的复合薄膜透明性好, 且具有易调控、易识别、难察觉的上转换荧光特性, 预期在包装防伪领域有很好的应用前景。

关键词: 上转换荧光材料; 荧光性能; 聚乙烯醇; 复合薄膜; 包装防伪

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)03-0016-09

0 引言

近年来, 随着商品贸易全球化以及互联网经济的高速发展, 假冒、伪劣商品对经济健康发展甚至人民生命安全的危害越来越严重, 市场对防伪技术的需求也日益增大^[1-3]。荧光防伪作为防伪技术的重要分支, 一直都是防伪领域的研究热点, 并已广泛应用于票据、证件、货币等方面^[4-6]。因此, 开发先进荧光功能材料并实现其在包装中的应用^[7-8], 是抵制假冒、伪劣商品的有效途径。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 由于具有良好的成膜性、柔韧性、透明性、气体阻隔性以及环境友好性, 已经被广泛应用于包装领域^[9-12]。近年来, 基于 PVA 的防伪包装薄膜引起了研究人员的广泛关注。多种荧光材料如: 有机荧光染料、量子点、稀土配体物被成功用于 PVA 防伪包装薄膜的制备^[13-15]。最近, Liu Y. 等人^[16]以氮掺杂碳点 (nitrogen-doped carbon dots, NCDs) 为填料, PVA 为基材, 制备了 NCDs/PVA 复合薄膜并应用于包装防伪。这些材料均是在短波长的激发光照射下, 发出长波长的荧光, 属

收稿日期: 2018-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21501056, 51501062, 51574121)

作者简介: 谭海湖 (1991-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学博士生, 主要研究方向为防伪包装材料,

E-mail: haihutan@163.com

通信作者: 许建雄 (1984-), 男, 湖北黄冈人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为先进光学材料,

E-mail: xujianxiong8411@163.com

于典型的下转换材料。其较高的生物毒性、易复制、发射频带宽、易光漂白等问题,极大地限制了其在包装防伪中的应用^[17]。相比于下转换材料,上转换发光材料具有无毒、隐蔽性好、耐光漂白、发射峰窄、荧光特性易调控的特点,因而更适合用于荧光防伪。在众多上转换材料中,以 NaYF₄ 为基质的稀土掺杂上转换荧光材料被认为是上转换发光效率最高的材料之一^[18]。但目前利用稀土掺杂氟化物上转换荧光材料改性 PVA 薄膜的文献报道较少。

本文以柠檬酸三钠与氯代十六烷基吡啶双表面活性剂调介下的水热法^[19],合成具有支化结构的稀土掺杂 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料,并研究敏化剂 Yb³⁺ 和激活剂 Er³⁺ 掺杂量对 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料荧光性能的影响。通过调节敏化剂 Yb³⁺ 和激活剂 Er³⁺ 掺杂量,合成一系列不同荧光性能的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换发光材料。以合成的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换材料为荧光填料, PVA 为基材,通过流延法制备出一系列具有不同荧光特性的复合薄膜,并探讨复合薄膜在防伪包装中的应用。

1 试验

1.1 试剂及设备

1) 试剂

YCl₃·6H₂O (纯度 99.9%)、YbCl₃·6H₂O (纯度 99.9%)、ErCl₃·6H₂O (纯度 99.9%)、氯代十六烷基吡啶一水合物 (纯度 98%)、聚乙烯醇 (PVA-117, 重均分子量 $M_w \approx 145\ 000$), 阿拉丁生化试剂有限公司;

柠檬酸三钠、无水乙醇,均为分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;

分子水,实验室自制。

2) 仪器

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), S-2000N 型, 日本 Hitachi 公司; X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), Model D/max-2500 型, 日本 Rigaku 公司; 荧光光谱仪, F-4500 型, 日本 Hitachi 公司, 装配长春新产业光电技术有限公司生产的 980 nm 红外光纤激光系统; 数码相机, D7000 型, Nikon 公司。

1.2 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料制备

称取 x mmol YbCl₃·6H₂O、 y mmol ErCl₃·6H₂O、 $(1-x-y)$ mmol YCl₃·6H₂O, 置于 100 mL 圆底烧瓶中

(其中 $x=0, 0.10, 0.30, 0.60, 0.98$, $y=0.02$; $x=0.100$, $y=0.005, 0.010, 0.050, 0.100$), 加入 10 mL 分子水溶解。往烧瓶中依次加入 7.5 mL (0.10 mol/L) 柠檬酸三钠水溶液, 20 mL (0.03 mol/L) 氯代十六烷基吡啶一水合物无水乙醇溶液, 室温下搅拌 30 min, 得到乳白色悬浊液。随后, 往该乳白色悬浊液中逐滴加入 12 mL (1.0 mol/L) NaF 水溶液, 室温下搅拌 1 h。将所得的悬浊液转移到 100 mL 水热反应釜中, 调节体系的 pH 值为 3, 于 180 °C 的烘箱中静置反应 12 h。反应完毕后, 反应体系自然冷却至室温, 离心分离 (12 000 r/min, 10 min), 并用无水乙醇洗涤 3 次, 再 60 °C 真空干燥 6 h, 得到白色粉末状的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料。

1.3 稀土掺杂 NaYF₄/PVA 复合薄膜制备

在 250 mL 的圆底烧瓶中, 加入 90 mL 分子水和 0.2 g 按 1.2 节方法制得的稀土掺杂 NaYF₄ 上转换荧光材料, 超声 20 min 后, 加入 10 g PVA, 缓慢搅拌, 待 PVA 完全溶胀后, 升温至 90 °C 并加快搅拌速度, 继续搅拌 2.5 h, 生成复合薄膜原液, 静置冷却后再将薄膜原液在模具上流延均匀, 50 °C 下真空干燥 12 h 即得稀土掺杂 NaYF₄/PVA 复合薄膜。

2 结果与讨论

2.1 Yb³⁺ 掺杂量对上转换荧光性能的影响

由于 Yb³⁺ 对 950~1 000 nm 的近红外光有较大的吸收截面, 且能级简单, 具有非常高的量子效率, 因而是一种非常有效的敏化剂^[20]。保持稀土离子 (Y³⁺、Yb³⁺ 和 Er³⁺) 总量不变, 控制 Er³⁺ 掺杂量恒定为稀土离子总量的 2%, 通过调节 Yb³⁺ 的引入量, 合成了一系列不同 Yb³⁺ 掺杂量的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料, 并通过荧光光谱表征其荧光性能。图 1 为 Yb³⁺ 掺杂量分别占稀土离子总量的 0%、10%、30%、60%、98% 时的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料在 980 nm 激光激发下的荧光光谱图。

从图 1 可以看出未掺杂 Yb³⁺ 的样品, 荧光强度非常弱, 几乎看不到荧光发射峰。掺杂 Yb³⁺ 后, 所有的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换材料均在 522 nm 和 541 nm 以及 654 nm 处出现荧光发射峰。其中, 522 nm 和 541 nm 处的绿光发射峰对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁; 654 nm 处的红光发射峰对应 Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁。而且, 随着 Yb³⁺ 掺杂量的增加, 上转换材料的荧光强度先

增大后减小。当 Yb^{3+} 掺杂量为 30% 时, 荧光强度达到最大; 而当 Yb^{3+} 掺杂量超过 30% 时, 荧光强度显著降低。另外, 观察发现随着 Yb^{3+} 含量的提高, 绿色荧光与红色荧光峰强度的比值(绿红比)逐渐减小, 如图 2 所示。

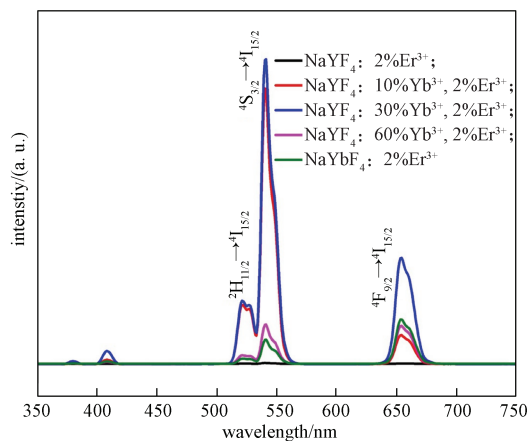


图 1 Yb^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的荧光光谱图

Fig. 1 Up-conversion fluorescent spectra of UCPs with different doping amount of Yb^{3+}

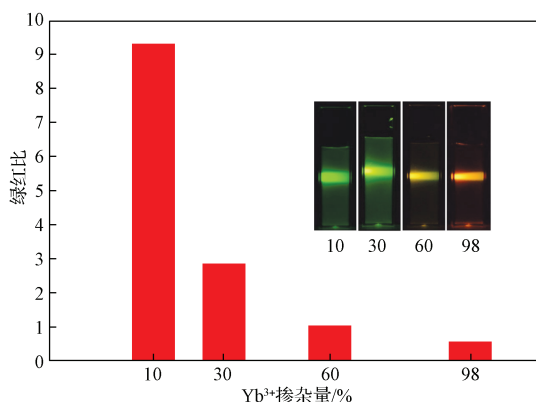


图 2 Yb^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的绿红比

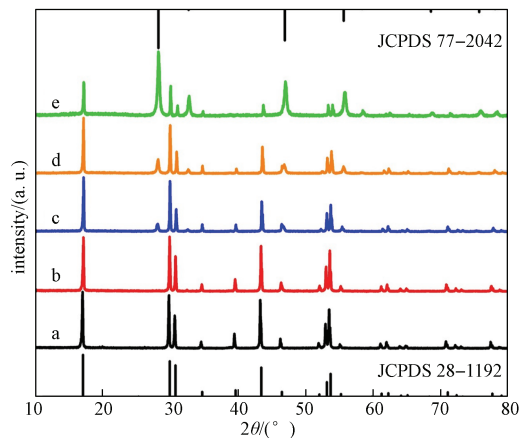
Fig. 2 Up-conversion fluorescent green to red emission ratios of UCPs with different doping amount of Yb^{3+}

从图 2 可以看出, 随着 Yb^{3+} 掺杂量由 10% 增加到 98%, 绿红比由 9.29 降低到了 0.55。

将 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料样品分散在水中, 在 980 nm 激光照射下观察其荧光颜色, 见图 2 中插图。从插图可以看出, 随着 Yb^{3+} 掺杂量由 10% 增加到 98%, 样品的荧光颜色由绿色 ($\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$) 变为黄绿色 ($\text{NaYF}_4: 30\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$) 再变为黄色 ($\text{NaYF}_4: 60\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$), 最后变为橙色 ($\text{NaYbF}_4: 2\%\text{Er}^{3+}$)。由于 $\text{NaYF}_4: 2\%\text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光强度非常微弱, 在同样的激发光强度与拍摄条件下未获取到发光照片。

上述结果表明, 改变 Yb^{3+} 掺杂量可实现稀土掺杂 NaYF_4 上转换荧光材料荧光强度及色彩的调控。

一般地, 稀土掺杂上转换荧光材料的发光效率与其形貌、尺寸以及晶型极其相关。通常, 六方相 (β) 的稀土掺杂 NaYF_4 上转换荧光材料比四方相 (α) 的上转换荧光材料荧光效率高十几倍^[21]。为了解释 Yb^{3+} 掺杂量对荧光性能的影响, 对合成的 Yb^{3+} 不同掺杂量的上转换荧光材料晶体结构及形貌进行表征。上转换荧光材料样品的 XRD 图如图 3 所示, SEM 图如图 4 所示。

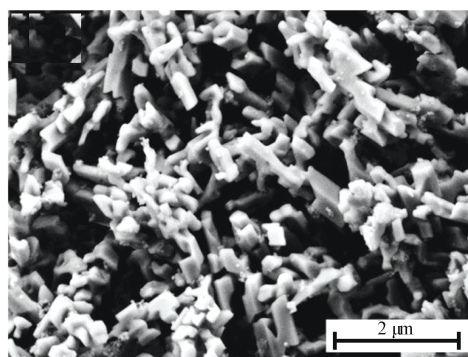


a- $\text{NaYF}_4: 2\%\text{Er}^{3+}$; b- $\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$;
c- $\text{NaYF}_4: 30\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$; d- $\text{NaYF}_4: 60\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$;
e- $\text{NaYbF}_4: 2\%\text{Er}^{3+}$

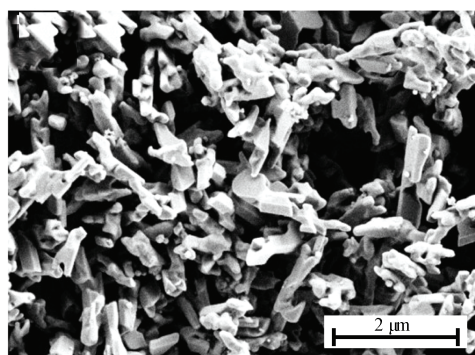
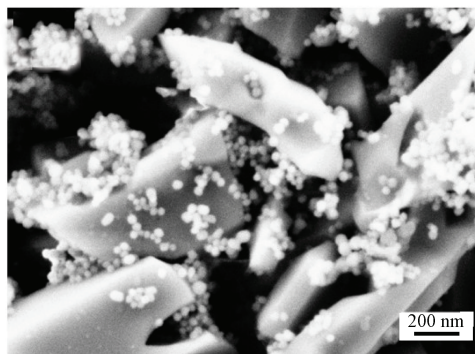
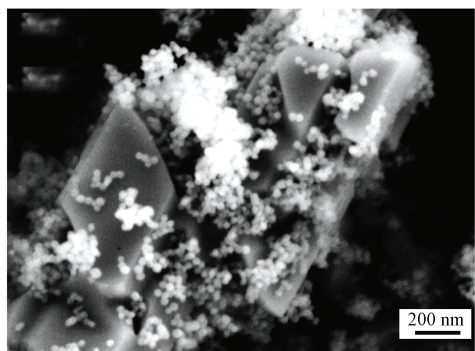
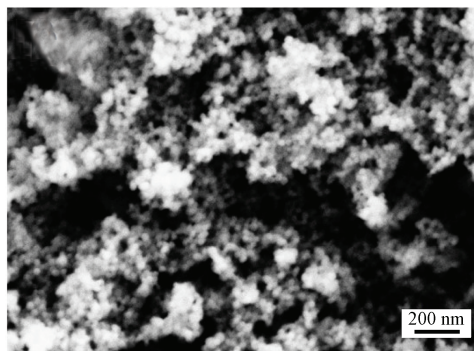
图 3 Yb^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of UCPs with different doping amount of Yb^{3+}

当 Yb^{3+} 掺杂量不超过 10% 时, 由图 3a, b 可以看出, 所合成样品的 XRD 谱图上的衍射峰尖锐, 而且所有的峰位置与六方相 NaYF_4 标准卡片 JCPDS 28-1192 对应良好, 表明合成的产物为纯六方相态 NaYF_4 晶体; 由图 4a, b 的 SEM 图片可以看出, 合成的产物具有树枝状结构。



a) $\text{NaYF}_4: 2\%\text{Er}^{3+}$

b) NaYF₄: 10%Yb³⁺, 2%Er³⁺c) NaYF₄: 30%Yb³⁺, 2%Er³⁺d) NaYF₄: 60%Yb³⁺, 2%Er³⁺e) NaYbF₄: 2%Er³⁺图 4 Yb³⁺ 不同掺杂量上转换荧光材料的 SEM 图Fig. 4 SEM of UCPS with different doping amount of Yb³⁺

当 Yb³⁺ 掺杂量超过 10% 时, 样品的 XRD 谱图

中 (图 3c, d, e) 出现四方相态的 NaYF₄ 晶体 (标准卡片 JCPDS 77-2042); 而且随着 Yb³⁺ 掺杂量的增加, 四方相态的 NaYF₄ 晶体的比例逐渐增加。样品的 SEM 图片 (图 4c, d, e) 显示, 当 Yb³⁺ 掺杂量超过 10% 时, 产物中出现 40 nm 左右的微球; 而且随着 Yb³⁺ 掺杂量的增加, 样品中具有微球形貌的晶体比例逐渐增加。

以上结果表明, 产物中树枝状结构的晶体主要归属于六方相态 NaYF₄ 晶体, 而具有微球形貌的晶体主要归属于四方相态的 NaYF₄ 晶体。这种形貌的差别主要是由于四方相态的 NaYF₄ 晶体的各向同性生长, 以及六方相态 NaYF₄ 晶体的各向异性生长^[22]。当 Yb³⁺ 掺杂量超过 10%, Yb³⁺ 掺杂量的增加会抑制水热过程中产物由四方相向六方相的转变, 产物中四方相 NaYF₄ 晶体的比例增多从而导致产物的荧光强度减弱。

Yb³⁺ 离子可以极大地增大能量吸收截面, 并将能量传递给激活离子, 从而获得高上转换发光效率。当 Yb³⁺ 掺杂量低于 30% 时, 随着 Yb³⁺ 掺杂量的增加, 上转换荧光材料的荧光强度逐渐增加; 而当 Yb³⁺ 掺杂量高于 30% 并逐步增加时, 上转换荧光材料的荧光强度显著降低。这主要是由于 Yb³⁺ 掺杂量过多, 导致 Yb³⁺ 离子间间距减小, 能量会以无辐射跃迁形式迅速损耗, 不能有效将能量传递给 Er³⁺, 产生浓度淬灭^[23]。

Yb³⁺ 掺杂量除了影响上转换荧光强度外, 还引起了绿红比的变化, 造成了荧光材料发光颜色的改变。这是因为 Yb³⁺ 的增多, Yb³⁺ 和 Er³⁺ 之间的距离减小, 使得能量从 Er³⁺ 回传到 Yb³⁺ 的概率增大, 进而在 ⁴F_{9/2} 能级上的电子数增加, 而红光的产生就是由于能级 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 的跃迁, 因而红光强度得到了增强。相应地, ⁴S_{3/2} 和 ²H_{11/2} 能级上的电子数会减少, 而绿光的产生就是由于 (⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}) → ⁴I_{15/2} 的跃迁, 因而绿光强度减弱。考虑到合成样品的纯六方相态以及高的荧光强度, 因此确定 10% 的 Yb³⁺ 掺杂量为最佳条件。

2.2 Er³⁺ 掺杂量对上转换荧光性能的影响

在常见的激活剂中, Er³⁺ 因具有能量差相近的两组能级 (⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}, ⁴I_{11/2} → ⁴F_{7/2}), 所以上转换效率最高。保持稀土离子 (Y³⁺, Yb³⁺ 和 Er³⁺) 总量不变, 控制 Yb³⁺ 掺杂量恒定为稀土离子总量的 10%, 通过调节 Er³⁺ 的引入量, 合成了一系列 Er³⁺ 不同掺杂量的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料, 并通过荧光光

谱表征其荧光性能。图5为 Er^{3+} 掺杂量分别占稀土离子总量的0.5%、1%、2%、5%、10%的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光光谱图。

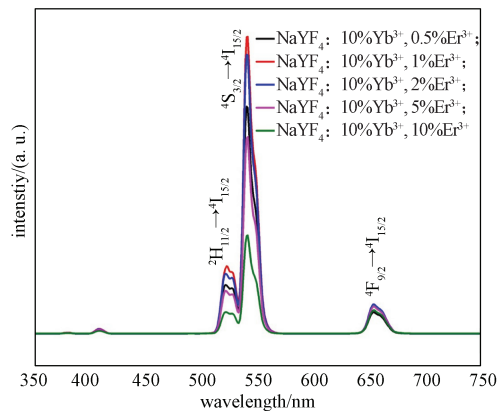


图5 Er^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的荧光光谱图
Fig. 5 Up-conversion fluorescent spectra of UCPs with different doping amount of Er^{3+}

从图5可以看出, Er^{3+} 掺杂量的改变并未改变荧光发射峰位置; 上转换荧光材料的荧光强度随着 Er^{3+} 掺杂量增加会出现先增大后减小的现象, 当 Er^{3+} 掺杂量为1%时荧光强度最大。当 Er^{3+} 掺杂量从0.5%增加到1%, 荧光的绿红比基本不变; 当 Er^{3+} 掺杂量从1%增加到10%, 绿红比从10.64降低到了4.09, 绿光强度始终远大于红光, 结果如图6所示。

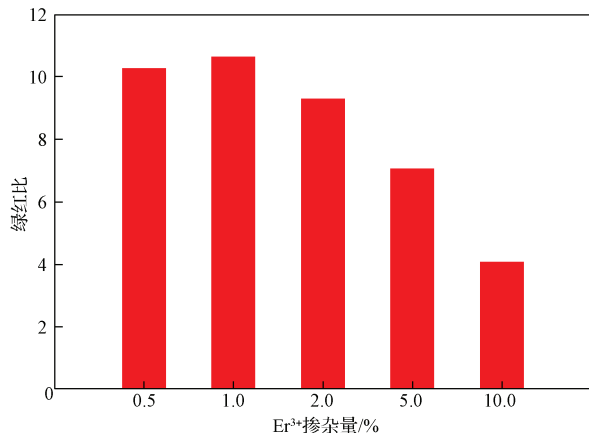
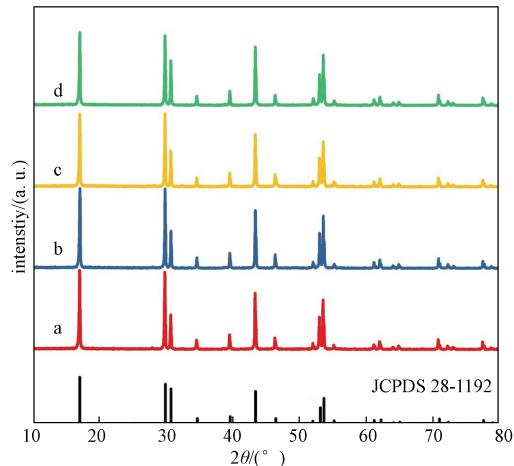


图6 Er^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的绿红比
Fig. 6 Up-conversion fluorescent green to red emission ratios of UCPs with different doping amount of Er^{3+}

Er^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的 XRD 图谱如图7所示。

由图7可知, 所合成的 Er^{3+} 不同掺杂量的上转换荧光材料均呈现出纯六方相 NaYF_4 晶体结构, 它们的 XRD 图谱衍射峰位置及相对强度均与六方相 NaYF_4 标准卡片 JCPDS 28-1192 相匹配。这一结果

表明 Er^{3+} 掺杂量的改变并没有显著改变 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换材料的晶体结构和形貌。



a- $\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 0.5\%\text{Er}^{3+}$; b- $\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$;
c- $\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 5\%\text{Er}^{3+}$; d- $\text{NaYF}_4: 10\%\text{Yb}^{3+}, 10\%\text{Er}^{3+}$

图7 Er^{3+} 不同掺杂量上转换荧光材料的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of UCPs with different doping amount of Er^{3+}

文献[23]的报道表明, 上转换发光效率除与晶体结构相关外, 还受到相邻激活离子间的距离和激活离子的吸收截面影响。适量增加激活离子 Er^{3+} 的掺杂量(由0.5%增大到1%或2%)可以增大吸收截面, 提高上转换荧光效率; 但掺杂量过大时(超过5%), 离子间间距减小, 导致相邻 Er^{3+} 离子间出现交叉弛豫现象, 出现明显的浓度淬灭效应, 使得荧光强度大幅下降。因此, 随着 Er^{3+} 掺杂量的增加, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的荧光强度出现先增大后减小的现象。 Er^{3+} 的增多与 Yb^{3+} 的增多一样, 会使 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的距离减小, 增大了能量从 Er^{3+} 回传到 Yb^{3+} 的概率, 进而使 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级上的电子数增加, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级上的电子数减少, 从而增强了红光发射减弱了绿光发射, 使绿红比降低。

2.3 荧光 PVA 复合薄膜的性能

基于合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料具有良好的亲水性、利于与基材复合的支化结构以及荧光性能可调控等优点, 以合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料为荧光功能填料, 将其与水溶性的 PVA 基材共混, 通过流延成膜法制备了复合荧光薄膜。一方面, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料的引入赋予了复合薄膜荧光特性; 另一方面, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料的引入会降低复合荧光薄膜的透明度。文献[19]的研究表明: 当上转换荧光材料与 PVA 质量比为2%时, 可获得 PVA 复合薄膜

荧光强度与透明性之间的平衡。控制稀土掺杂上转换荧光材料与 PVA 质量比为 2% 不变, 通过改变稀土掺杂上转换荧光材料的种类, 按 1.3 节的方法可以制得掺杂不同种类荧光材料的 PVA 复合薄膜。图 8 为分别掺杂 NaYF₄: 10%Yb³⁺, 2%Er³⁺、NaYF₄: 60%Yb³⁺, 2%Er³⁺、NaYbF₄: 2%Er³⁺ 的 3 种 PVA 复合薄膜, 在 980 nm 激光激发下的荧光光谱图, 其中插图分别为相应薄膜在 980 nm 激光照射下的暗场数码照片。

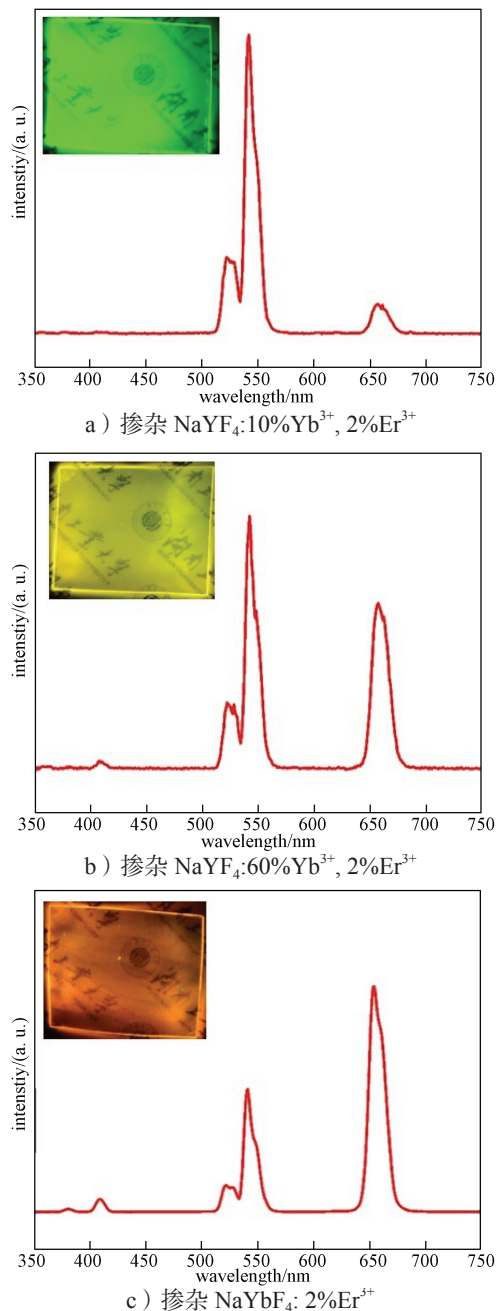


图 8 3 种复合薄膜的荧光光谱图

Fig. 8 Up-conversion fluorescent spectra of three composite films

由图 8 可知, 将 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光材料复合在 PVA 薄膜中, 不会改变其荧光发射峰位置。

3 种复合薄膜与纯 PVA 薄膜在自然光照下的数码照片如图 9 所示, 其中 a、b、c、d 分别为掺杂 NaYF₄: 10%Yb³⁺, 2%Er³⁺、NaYF₄: 60%Yb³⁺, 2%Er³⁺、NaYbF₄: 2%Er³⁺ 的 PVA 复合薄膜和纯 PVA 薄膜。

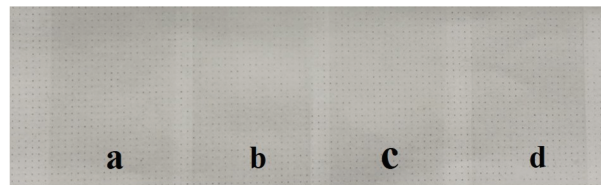


图 9 3 种复合薄膜与纯 PVA 薄膜在自然光照下的数码照片

Fig. 9 Digital camera photographs of three composite films and pure PVA film in ambient light

由图 9 可以看出, 3 种复合薄膜 (图 9a、b、c) 在自然光下与纯 PVA 薄膜 (图 9d) 外观上无明显差别。但从 980 nm 激光照射下的暗场照片 (图 8 a、b、c 中的插图) 可以看到, 复合薄膜发出的均匀荧光颜色分别为绿色, 黄色和橙色。3 种复合薄膜的荧光颜色在 CIE 色度表中的坐标如图 10 所示。

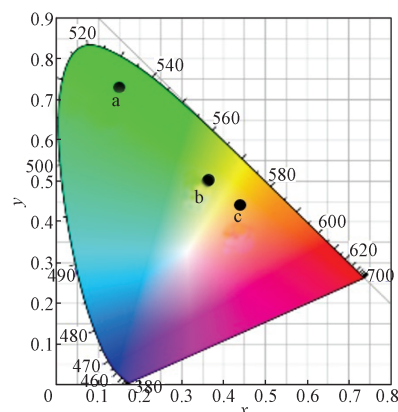


图 10 3 种复合薄膜荧光颜色在 CIE 色度坐标中的位置

Fig. 10 The positions in CIE chromaticity coordinate of fluorescence colors for three composite films

上述复合薄膜具有透明以及难察觉、特殊的上转换荧光特性, 能够满足一些产品防伪的要求, 且可用于开窗包装。图 11 为荧光 PVA 复合薄膜用于一类 U 盘包装的应用示例。

这种透明的荧光 PVA 复合薄膜可很好地展示内装物, 在 980 nm 激光照射下又可发射出上转换荧光。一方面可通过肉眼判别荧光颜色进行真伪辨别; 另一方面, 对于颜色相近的防伪产品可通过光谱分析仪器以光谱特性进行鉴别, 从而实现双重防伪机制。

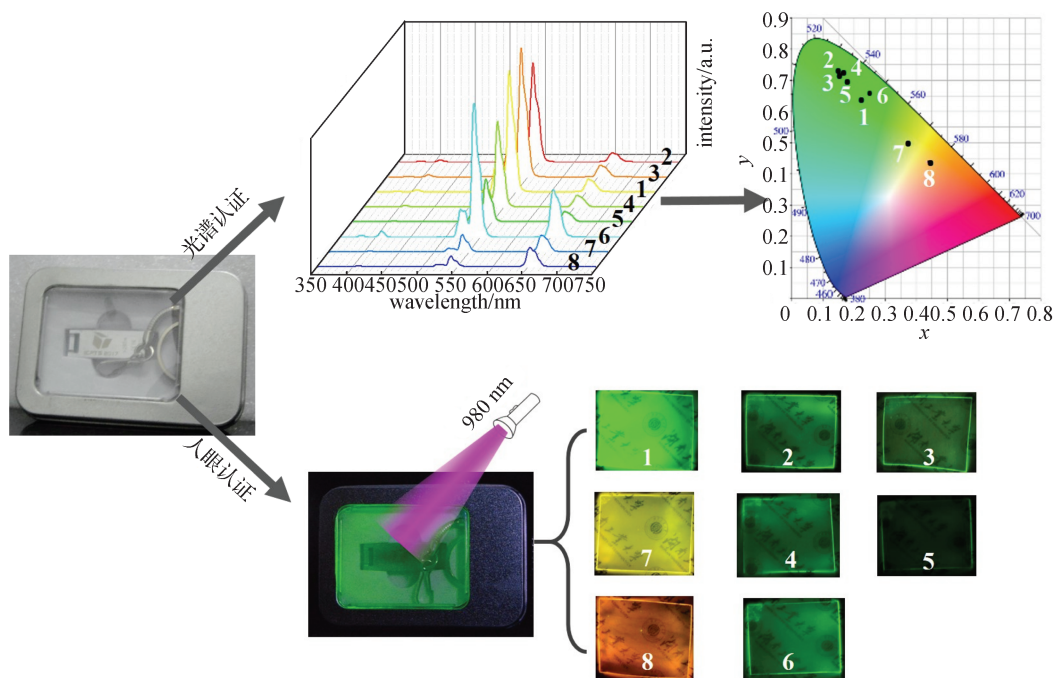


图 11 复合薄膜包装防伪应用示例

Fig. 11 Example for applying the composite films in anti-counterfeiting packaging

3 结论

本文通过阴/阳离子表面活性剂共同调介下的水热法制备了一系列稀土离子掺杂上转换荧光材料,研究了 Yb^{3+} , Er^{3+} 掺杂量对上转换荧光性能的影响,并探讨了将其作为荧光填料制备 PVA 荧光包装防伪薄膜的应用,可得如下结论:

1) 当 Yb^{3+} 掺杂量不超过 30% 时, Yb^{3+} 的掺杂量增加可以增大上转换荧光材料的能量吸收截面,极大地增强上转换发光;当 Yb^{3+} 掺杂量超过 30% 时, Yb^{3+} 的掺杂量增加会抑制上转换材料由四方相晶体向六方相晶体的转变,降低上转换效率,同时引起浓度淬灭效应,减弱上转换发光。 Yb^{3+} 掺杂量从 10% 增大到 98%,降低了上转换材料荧光发射的绿红比,上转换荧光颜色发生了从绿色到黄色再到橙色的转变。

2) 当 Yb^{3+} 掺杂量固定为稀土离子总量的 10% 时,1% 的 Er^{3+} 掺杂 NaYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} 可以获得最强的上转换发光; Er^{3+} 掺杂量超过 5% 会出现明显的浓度淬灭效应, Er^{3+} 掺杂量的增加同样会降低荧光发射的绿红比。

3) 上转换荧光特性隐蔽性好,易调控、易识别的稀土掺杂 NaYF_4 /PVA 复合薄膜在包装防伪领域有

很好的应用前景。

参考文献:

- [1] SMITH A F, SKRABALAK S E. Metal Nanomaterials for Optical Anti-Counterfeit Labels[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13): 3207-3215.
- [2] FEI J, LIU R. Drug-Laden 3D Biodegradable Label Using QR Code for Anti-Counterfeiting of Drugs[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 63: 657-662.
- [3] SHAH R Y, PRAJAPATI P N, AGRAWAL Y K. Anticounterfeit Packaging Technologies[J]. Journal of Advanced Pharmaceutical Technology and Research, 2010, 1(4): 368-373.
- [4] YOON B, LEE J, PARK I S, et al. Recent Functional Material Based Approaches to Prevent and Detect Counterfeiting[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(13): 2388-2403.
- [5] LI D Y, TANG L H, WANG J J, et al. Multidimensional SERS Barcodes on Flexible Patterned Plasmonic Metafilm for Anticounterfeiting Applications[J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(10): 1475-1480.
- [6] 苏绮钿, 向 华, 蔡 绵, 等. 一种透明荧光防伪印油的研制 [J]. 包装工程, 2017, 38(15): 207-212.

SU Qitian, XIANG Hua, CAI Mian, et al. Development

- of Transparent Fluorescent Anti-Counterfeiting Stamp-Ink[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 207–212.
- [7] 李 祥. 刺激响应型镧系智能荧光材料的设计合成及其在光学信息存储和防伪中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- LI Xiang. Design and Synthesis of Stimuli-Responsive Lanthanide Complexes-Based Smart Luminescent Materials for Information Storage and Security[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.
- [8] 孟 婕, 孙 诚, 王建清, 等. 钕配合物对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 21–23, 117.
- MENG Jie, SUN Cheng, WANG Jianqing, et al. Effect of Europium Complex on Fluorescence Property of Fluorescence Anti-Forgery Offset Ink[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 21–23, 117.
- [9] 杨 伟, 刘跃军. PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的制备及其性能研究[J]. 包装学报, 2017, 9(3): 43–49.
- YANG Wei, LIU Yuejun. Preparation and Performance Study of PVA/LDH-aCNTs Hybrid Film[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 43–49.
- [10] 于彦凤, 周大仕, 丛永宁. PVA 水溶纤维在水印防伪纸中的应用[J]. 中华纸业, 2017, 38(16): 64–66.
- YU Yanfeng, ZHOU Dashi, CONG Yongning. Application of PVA Water Soluble Fiber in the Watermark Security Paper[J]. China Pulp & Paper Industry, 2017, 38(16): 64–66.
- [11] 彭 笑. 阻燃型聚乙烯醇(PVA)包装薄膜的制备与研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2017.
- PENG Xiao. Preparation and Study for Flame Retardant PVA Packaging Film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2017.
- [12] 何 维. 完全醇解型 PVA 包装薄膜的耐水性研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
- HE Wei. Study on Water Resistance of Complete Alcoholysis Polyvinyl Alcohol Packaging Films[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2015.
- [13] YAHIA I S, KESHK S M A S. Preparation and Characterization of PVA/Congo Red Polymeric Composite Films for a Wide Scale Laser Filters[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 90: 197–200.
- [14] JIANG K, SUN S, ZHANG L, et al. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(18): 5360–5363.
- [15] HE J L, HE Y L, ZHUANG J L, et al. Luminescence Properties of Eu³⁺/CDs/PVA Composite Applied in Light Conversion Film[J]. Optical Materials, 2016, 62: 458–464.
- [16] LIU Y, ZHOU L, LI Y, et al. Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots with Excellent Thermal and Photo Stability Applied as Invisible Ink for Loading Important Information and Anti-Counterfeiting[J]. Nanoscale, 2017, 9(2): 491–496.
- [17] YAO W J, TIAN Q Y, LIU J, et al. Large-Scale Synthesis and Screen Printing of Upconversion Hexagonal-Phase NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺/Eu³⁺ Plates for Security Applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(26): 6327–6335.
- [18] 李玲玲, 魏清荷, 董 斌, 等. Yb³⁺ 掺杂对 Er³⁺: NaYF₄ 上转换发光的调制作用[J]. 光子学报, 2011, 40(增刊 1): 46–49.
- LI Lingling, WEI Qinghe, DONG Bin, et al. Upconversion Multicolor Tuning of Er³⁺: NaYF₄ with Yb³⁺ Doping[J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(S1): 46–49.
- [19] TAN H H, XIE S W, XU J X, et al. Branched NaYF₄: Yb, Er Up-Conversion Phosphors with Luminescent Properties for Anti-Counterfeiting Application[J]. Science of Advanced Materials, 2017, 9(12): 2223–2233.
- [20] DONG H, SUN L D, YAN C H. Energy Transfer in Lanthanide Upconversion Studies for Extended Optical Applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(6): 1608–1634.
- [21] 陈 冰. 镧系掺杂 NaYF₄ 的制备、发光性能及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- CHEN Bing. Preparation, Photoluminescent Properties, and Applications of Lanthanide Doped NaYF₄[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [22] PADHYE P, PODDAR P. Static and Dynamic Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Uniform, Monodispersed Up/Down-Converting, Highly Luminescent, Lanthanide-Ion-Doped β -NaYF₄ Phosphor Microcrystals with Controlled Multiform Morphologies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(45): 19189–19200.
- [23] 祁亚平. 稀土离子掺杂氟化物上转换发光材料制备及其性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
- QI Yaping. Preparation and Properties of Rare Earth Ion Doped Fluoride Upconversion Luminescence Materials[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2013.

Synthesis of Yb, Er Co-Doped NaYF₄ with Tunable Up-Conversion Emission for Anti-Counterfeiting Application

TAN Haihu^{1,2}, XIE Shaowen¹, LI Na¹, DU Jingjing¹, XU Lijian¹, XU Jianxiong¹, ZHANG Changfan^{1,2}

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Huilin Packing Dongguan Co., Ltd., Dongguan Guangdong 523000, China)

Abstract: Yb, Er co-doped NaYF₄ (NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺) up-conversion phosphors (UCPs) were synthesized through hexadecylpyridinium chloride and tri-sodium citrate binary cationic/anionic capping agent assisted hydrothermal reaction. The effects of doping amount of sensitizer (Yb³⁺) and activator (Er³⁺) on luminescence properties of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ were systematically investigated. A series of luminescent polymer composite films were prepared by aqueous solution casting method employing poly(vinyl alcohol) (PVA) as a matrix polymer and different kind of UCPs as the filler. It was found that the fluorescent intensity of the UCPs was firstly increased and then decreased with the increasing of Yb³⁺ doping amount. With the doping amount of Yb³⁺ kept at 30%, the resultant UCPs showed the strongest fluorescent intensity. Besides, the increasing of Yb³⁺ doping amount from 10% to 98% led to the decrease of the green to red emission ratios and the resultant UCPs exhibited different emission colors ranging from green to yellow and then to orange. The effect of Er³⁺ doping amount on the fluorescent property of UCPs was also examined. The tendency was similar to that of Yb³⁺ doping amount effect. With the increasing of Er³⁺ doping amount, the fluorescent intensity of the UCPs was firstly increased and then decreased. With the doping amount of Er³⁺ kept at 1%, the resultant UCPs showed the strongest fluorescent intensity. The doping amount of Er³⁺ also affected the green to red emission ratios, which endowed the UCPs with different up-conversion emission. The transparent PVA composite films with tunable up-conversion emission may find practical application in the field of anti-counterfeiting packaging.

Keywords: up-conversion phosphor; luminescence property; poly(vinyl alcohol); composite film; anti-counterfeiting packaging