

纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换材料的合成及防伪应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.006

王辉 宋娅
童超 杜晶晶

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用水溶性聚合物聚乙烯亚胺 (PEI) 调介下的水热法, 一步合成了具有纤维状中空结构的六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料, 并将其作为荧光填料, 通过流延成膜法制备了具有上转换荧光性能的壳聚糖/聚乙烯醇 (CS/PVA) 荧光复合薄膜。探究了 PEI 配体含量和反应体系 pH 值对合成的上转换材料的形貌、晶型和荧光性能的影响, 以及壳聚糖/聚乙烯醇荧光复合薄膜中荧光填料的最佳掺杂量。研究表明, 在 PEI 含量为 0.3 g 且反应体系 pH=5 的条件下, 合成的产物为具有纤维状中空结构的六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 。荧光光谱表明, 合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换材料在 980 nm 激光激发下具有优异的荧光性能。当荧光填料的掺杂质量分数为 3.0% 时, 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜具有最佳的透明度和上转换荧光特性。

关键词: 纤维状中空结构; $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; 上转换荧光; 聚乙烯亚胺; 壳聚糖/聚乙烯醇

中图分类号: O734

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)02-0046-08

引文格式: 王辉, 宋娅, 童超, 等. 纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换材料的合成及防伪应用 [J]. 包装学报, 2021, 13(2): 46-53.

1 研究背景

假冒伪劣商品对国民经济和人类健康造成了严重威胁。随着商品贸易全球化以及互联网经济的高速发展, 市场对防伪技术的需求日益增大^[1-3]。自 1852 年斯托克斯发现荧光材料以来, 荧光材料由于独特的荧光性质, 在防伪领域倍受青睐^[4]。例如有机荧光染料、量子点、稀土配体物等, 它们在不同波长的光激

发下, 能发出可见光。它们存在复制简单、容易被光漂白及激发频带宽等的缺点, 在一定程度上限制了其在包装防伪领域中的应用。相较于下转换荧光材料, 能够将长波长激发光 (近红外光) 转换为短波长发射光 (可见光) 的稀土掺杂上转换荧光材料具有无毒、隐蔽性好、耐光漂白、发射峰窄、难仿制易识别的特点, 因而适宜用作荧光防伪材料^[5-8]。上转换发光材料类别丰富, 其中的六方相态 (β 相) NaYF_4 本身

收稿日期: 2021-01-12

作者简介: 王辉 (1988-), 男, 湖南张家界人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为绿色包装材料,
E-mail: 1308785840@qq.com

通信作者: 杜晶晶 (1982-), 女, 陕西城固人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事纳米功能材料方面的教学与研究,
E-mail: djj19820923@126.com

具有光学性能好、生物毒性较低、稳定性好等优点, 在近年来的研究中大放异彩^[9]。由于中空管状稀土掺杂 $\beta\text{-NaYF}_4$ 上转换荧光材料的比表面积更大, 同等条件下吸收截面积变大, 荧光效率更高, 发光强度得到有效增强, 这一特性引起了研究者的广泛关注^[10-11]。

水(溶剂)热法是一种液相合成方法。该方法的优点是可以在低温下制备具有高结晶度的产物, 且产物分散性好, 反应条件易控制, 反应体系稳定^[12]。

Li D. D. 等^[13]分别采用水热法合成了一系列 Li^+ 掺杂含量不同的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换微米颗粒(upconversion micro particles, UCMPs)。X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)的结果表明, UCMPs 具有良好的结晶度。进一步对 UCMPs 在 980 nm 激光照射下的荧光光谱进行分析, 结果表明, 掺杂摩尔分数为 2% Li^+ 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光强度最强, 是未掺杂 Li^+ 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光强度的 2 倍。合成的 UCMPs 在丝网印刷防伪领域具有广阔的应用前景。

Xu J. X. 等^[14]以聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)为配体, 采用水热法制备了一种具有中空管状结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 上转换荧光颗粒(upconversion hollow microtubes, UCHMs)。由于亲水性聚乙烯亚胺配体的作用, 合成的 UCHMs 具有优良的亲水性。此外, 他们以合成的 UCHMs 为荧光填料制备了上转换荧光油墨, 并研究了其在丝网印刷荧光防伪领域中的应用可行性。聚乙烯亚胺的结构中含有大量氨基($-\text{NH}_2$)官能团, 因而能够与稀土离子发生配位作用, 影响稀土掺杂 NaYF_4 材料的合成^[15]。

本文通过水溶性聚合物聚乙烯亚胺调介下的水热法, 合成 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料。进一步研究配体含量和反应体系的 pH 值, 对所合成的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料晶体形貌、晶型及荧光性能的影响。将该上转换荧光材料作为填料, 壳聚糖/聚乙烯醇作为基材, 采用流延成膜法, 制备了具有荧光性能的复合薄膜, 探究荧光复合薄膜的最佳荧光填料掺杂浓度, 并探讨该荧光复合薄膜在防伪包装中的应用。

2 实验

2.1 实验材料与仪器

1) 材料

$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.9%)、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.9%)、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.9%)、 NaCl

(纯度为 99.0%)、 NH_4F (纯度为 98.0%)、壳聚糖(纯度为 95.0%)、冰醋酸(质量分数为 36% 的水溶液)、聚乙烯亚胺(重均分子量约为 60 000, 质量分数为 50% 的水溶液)均购于阿拉丁生化试剂有限公司; 分子水, 实验室自制。

2) 仪器

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), S-3000N, 日本 Hitachi 公司;

X-射线衍射仪, D/max-2500, Rigaku 公司, 测试条件为 Cu K_α 辐射, 扫描步长为 0.02° , 扫描区间为 $10^\circ \sim 80^\circ$;

荧光光谱仪, F-4500, 日本 Hitachi 公司, 外接 980 nm 红外光纤激光器(长春新产业光电技术有限公司);

数码相机, D7000, Nikon 公司, 装配 UV/IR 滤光片。

2.2 纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的合成

称取 236.6 mg (0.78 mmol) $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 77.5 mg (0.20 mmol) $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7.6 mg (0.02 mmol) $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 置于 50 mL 烧瓶中, 加入 5 mL 蒸馏水, 搅拌直至完全溶解。然后往烧瓶中依次加入 6 mL 含有 0.3 g 聚乙烯亚胺的水溶液和 15 mL 无水乙醇, 在 25°C 下搅拌 40 min。再依次逐滴加入 0.2 mol/L 的 NaCl 水溶液 5 mL, 2 mol/L 的 NH_4F 水溶液 8 mL, 调节体系使 $\text{pH}=5$, 搅拌 30 min 后转移到 100 mL 反应釜中, 置于 180°C 的恒温箱中反应 24 h。降温, 取出反应釜, 在 12 000 r/min 转速下离心分离 10 min, 用体积比为 1:1 的无水乙醇和蒸馏水的混合溶液洗涤 3 次, 将产物于 50°C 下真空干燥 15 h, 最后制得白色粉末状 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料。

2.3 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜的制备

以制备掺杂质量分数为 3.0% 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光复合薄膜为例: 称取 0.228 g 按 2.2 节所述步骤制得的稀土掺杂 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料, 超声分散在 5 mL 冰醋酸中, 命名为溶液 1。

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 6 g 聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA) 粉末和 60 mL 冰醋酸, 90°C 水浴搅拌至完全溶胀, 命名为溶液 2。

在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 1.6 g 壳聚糖(chitosan, CS) 粉末和 40 mL 冰醋酸, 45°C 水浴搅

拌至完全溶胀,命名为溶液3。

将溶液1和溶液2同时加入至溶液3中,搅拌均匀,得到复合薄膜原液;将静置一段时间的原液倒入模具中,60℃下恒温箱中干燥24h获得 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜。

2.4 材料和薄膜制备方案探究

为了获得具有优良荧光性能和特殊形貌的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料,首先探究不同PEI配体含量和反应pH值对合成产物形貌、晶型和荧光性能的影响。

在保持其他条件不变的情况下,按2.2节的实验步骤改变PEI的含量分别为0,0.3,0.6,0.9g;同样,按2.2节的实验步骤改变反应体系的pH值分别为5,7,9,11,研究PEI的不同含量以及反应体系不同pH值对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料性能的影响。在确定 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料的合成条件后,再探究 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 掺杂质量分数不同(0.5%,1.0%,3.0%,5.0%),对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜透明度和上转换荧光性能的影响。

3 结果与讨论

3.1 PEI不同含量对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料性能的影响

一般地,稀土掺杂上转换荧光材料的晶型、形貌、尺寸和荧光性能与表面配体极其相关,因此先研究PEI含量不同对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒晶型的影响。

当反应体系中配体PEI含量不同时,所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的XRD图谱如图1所示。

由图1可知,当PEI含量为0,0.3,0.6g时,所合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的各个衍射峰的位置与标准卡片(JCPDS 28-1192)一一对应,无其他杂峰存在,表明所合成产物均为纯的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 。此外,从XRD图可明显观察到,3个样品在(100),(110)和(101)3个晶面的衍射峰强度有明显差别,表明PEI含量对 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的晶面择优取向生长产生了较大影响,从而产物的形貌也受到影响了。当配体PEI含量为0.3g时,(100)晶面的衍射峰相对强度最高,该峰相对强度的增加有利于合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒具备优先纵向生长的趋势^[10]。当PEI含量为0.9g时,出现了对应于 $\alpha\text{-NaYF}_4$ (四

方相 NaYF_4) (JCPDS 77-2042)的峰,可知产物中出现了 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 。上述结果表明,PEI含量相对较低(不超过0.6g)时,合成的产物是纯 $\beta\text{-NaYF}_4$,且随着PEI含量的增大,合成产物不同晶面择优取向生长趋势不同,当配体含量增加到一定量(0.9g)时,合成产物中出现了 $\alpha\text{-NaYF}_4$,说明过量的PEI对 NaYF_4 晶体由 α 相向 β 相的相转变过程有一定的抑制作用。

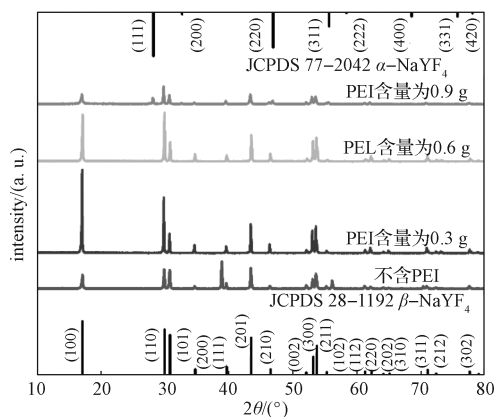


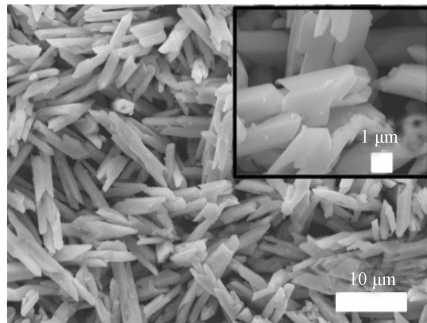
图1 PEI不同含量时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different amounts of PEI ligand

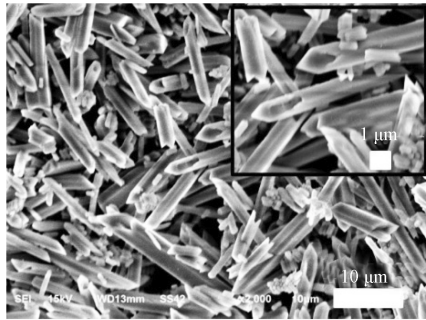
当反应体系中配体PEI含量不同时,所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的SEM图如图2所示。由图2a可以看出,当反应体系中未添加配体,即PEI含量为0时,合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒呈不规则棒状形貌。由图2b可知,当PEI含量为0.3g时,合成的产物呈现纤维状,单个产物尺寸长约为16~20 μm ,宽约1 μm 。由高倍率扫描电子显微镜图像可知,产物端部是具有开口的中空结构。由图2c可知,当PEI含量为0.6g时,合成的产物呈粗细不一的棒状,长度约10 μm 。其高倍率扫描电子显微镜图像显示,产物为端部向外凸起的锥形长棒状。由图2d可知,当PEI含量增大至0.9g时,产物为形貌均匀的短柱状,其尺寸约为2 $\mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$,呈蜂巢状堆积;而且产物中明显混杂有球状的纳米颗粒。

由上述合成产物的XRD与SEM的结果可知,产物中短柱状、长棒状和中空纤维状的晶体主要归属于 $\beta\text{-NaYF}_4$ 晶体,而具有球状形貌的晶体主要归属于 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 晶体。这种形貌的差别主要是由于 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 晶体的各向同性生长,以及 $\beta\text{-NaYF}_4$ 晶体的

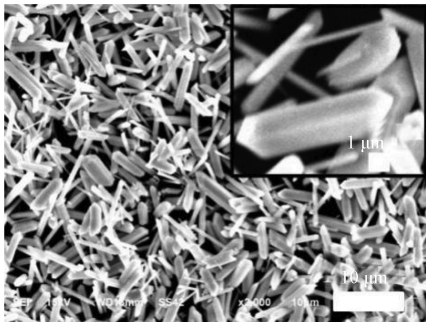
各向异性生长。



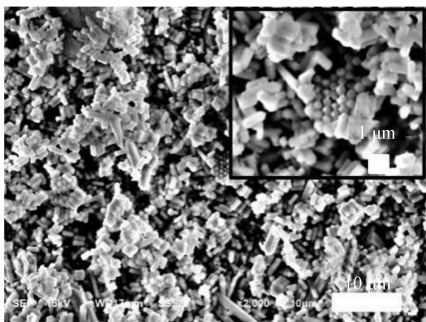
a) PEI 含量为 0 时



b) PEI 含量为 0.3 g 时



c) PEI 含量为 0.6 g 时



d) PEI 含量为 0.9 g 时

图 2 PEI 不同含量时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different amounts of PEI ligand

当反应体系中配体 PEI 含量不同时, 所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒, 在 980 nm 近红外光激发下的荧光光谱图如图 3 所示。由图可知, 所合成的 4 个样品在 980 nm 近红外光激发下, 在 408, 525, 546, 656 nm 处均出现明显的发射峰, 分别对应于 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁。当 PEI 含量为 0 时, 所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的荧光强度最高, 这是由于高分子聚合物 PEI 的链上存在许多功能基团, 增加了能级跃迁过程中的非弛豫辐射几率, 因此当加入 PEI 后, 产物荧光强度有所下降。而且随着配体 PEI 含量的增加, 上转换荧光颗粒的荧光强度逐渐降低。由图 1 的 SEM 图可知, 不同 PEI 含量下, 所制备产物形貌有所不同; 而图 3 的荧光图谱中, 对应于纤维状中空结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 具有最高的荧光强度。这可能是因为具有纤维状中空结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒, 相较其他块状材料 (锥形棒状、短柱状) 来说, 具有内/外表面, 比表面积大, 在相同的激发条件下吸收截面增加, 荧光效率提高, 从而能产生更高的发光强度。

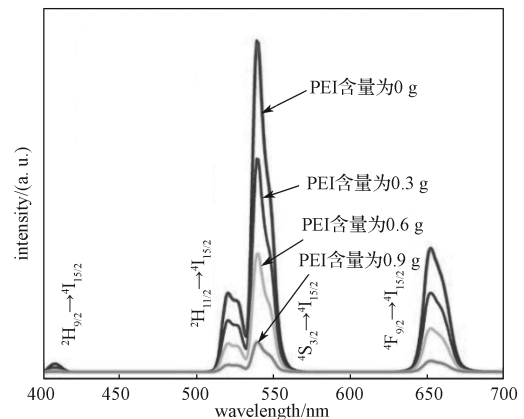


图 3 PEI 不同含量时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different amounts of PEI ligand

3.2 不同 pH 值对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料性能的影响

当反应体系中的 pH 值不同时, 所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的 XRD 图谱如图 4 所示。由图可知, 合成的所有产物各个衍射峰的位置, 均与标准卡片 (JCPDS 28-1192) 一一对应, 这表明所制备产物均为纯 $\beta\text{-NaYF}_4$; 且所有样品的衍射峰型

尖锐,这说明所制备样品均具有高的结晶度。另外,从 XRD 图还可明显看出,4 个样品分别对应于(100), (110)和(101)晶面的衍射峰相对强度存在一定差异,这说明 pH 值影响了 β - NaYF_4 不同晶面择优取向生长趋势,进而影响了产物的形貌。其中 pH=5 时,(100)晶面的衍射峰相对强度最大,说明该条件下所制备产物,具有最明显的纵向生长趋势。随着 pH 值的逐渐增大,(100)晶面的衍射峰相对强度有下降趋势,说明产物的纵向生长趋势随着 pH 值的增大而逐渐被抑制。

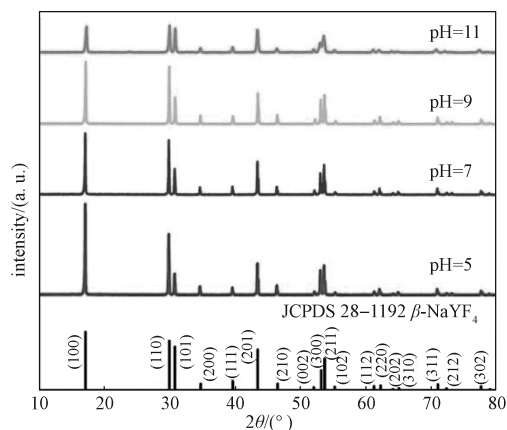


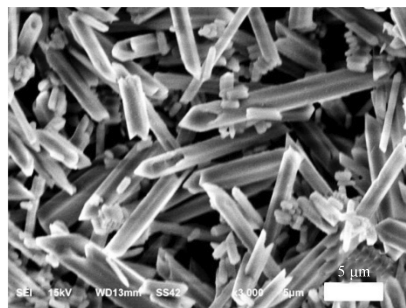
图 4 不同 pH 值时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different pH values of reaction system

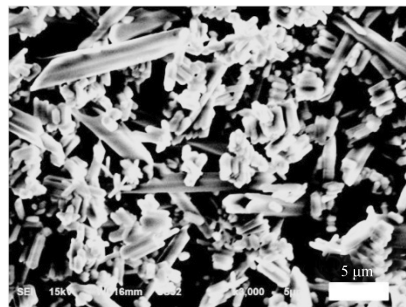
当反应体系中的 pH 值不同时,所合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的 SEM 图如图 5 所示。由图 5a 可知,当 pH=5 时,合成产物呈现纤维状,单个产物尺寸为 $16\sim 20\ \mu\text{m}$,宽约为 $1\ \mu\text{m}$,且产物端部具有开口的中空结构。由图 5b 可知,当 pH=7 时,合成产物呈现纤维管状颗粒与短棒状颗粒的混杂形貌。其中纤维管状颗粒长为 $16\sim 18\ \mu\text{m}$,宽约为 $1\ \mu\text{m}$;短棒状颗粒长为 $2\ \mu\text{m}$,宽约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。由图 5c 可知,当 pH=9 时,合成产物呈现纤维管状颗粒与短棒状颗粒的混杂形貌,与 pH=7 时相比,短棒状颗粒明显增多。其中纤维管状颗粒长为 $16\sim 18\ \mu\text{m}$,宽约为 $1\ \mu\text{m}$,短棒状颗粒长为 $2\ \mu\text{m}$,宽约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。由图 5d 可知,当 pH=11 时,合成产物呈现不规则的形貌。

通过对 XRD 与 SEM 结果分析可知,合成产物中表现为短柱状、长棒状和中空纤维状的晶体主要为 β - NaYF_4 晶体;pH 值可以控制晶体形貌以及尺寸,随着 pH 值的增大,合成颗粒的晶体形貌由规则向不

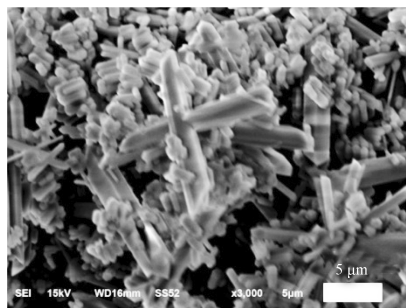
规则转变,晶体的尺寸也逐渐减小。



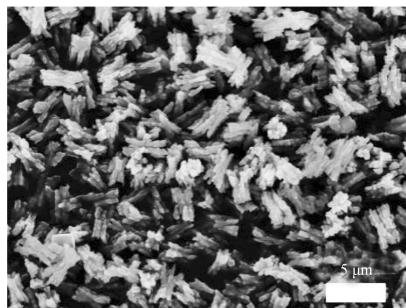
a) 反应体系 pH=5 时



b) 反应体系 pH=7 时



c) 反应体系 pH=9 时



d) 反应体系 pH=11 时

图 5 不同 pH 值时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different pH values of reaction system

反应体系 pH 值不同时,合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

上转换荧光颗粒, 在 980 nm 近红外光激发下的荧光光谱图如图 6 所示。由图 6 可知, 所合成的 4 个样品在 980 nm 近红外光的激发下, 在 408, 525, 546, 656 nm 都出现了明显的发射峰。当 pH=5 时, 上转换荧光材料具有最高的荧光强度, 随着 pH 值的增大, 荧光强度逐渐降低。由 SEM 图可知, 不同 pH 值下, 所制备产物形貌有所不同, 而荧光图谱中对应于纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 具有最高的荧光强度, 这可能是因为具有纤维状中空结构的稀土掺杂上转换 $\beta\text{-NaYF}_4$ 荧光材料, 其比表面积更大, 同等激发条件下吸收面积增加, 荧光效率得到了有效提高, 进一步增强了上转换荧光强度。

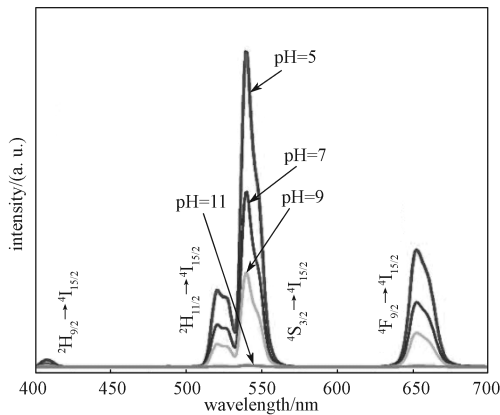


图 6 不同 pH 时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的荧光光谱图

Fig. 6 Fluorescence spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles synthesized under different pH values of reaction system

3.3 不同掺杂量对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜性能的影响

所合成的 PEI 修饰 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒, 具有亲水性好和荧光性能优良等特点。以合成的纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒作为功能填料, 壳聚糖 / 聚乙烯醇为基材, 采用流延法制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的引入赋予了复合薄膜荧光特性, 然而填料引入聚合物基体中, 会引起复合荧光薄膜的透明度降低, 因此本节进一步探究 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换颗粒的掺杂量, 对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜荧光性能和透明度的影响规律。

图 7 为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒不同掺杂量时, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 复合薄膜的荧光

光谱图。由图 7 可知, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 复合薄膜, 在 980 nm 近红外光激发下发射明亮绿光。随着掺杂量的增加, 上转换荧光强度明显增强, 当掺杂质量分数为 3.0% 与 5.0% 时, 所制备的复合薄膜具有较高的荧光强度。当掺杂质量分数由 0.5% 增加至 1.0% 时, 所制备复合薄膜的荧光强度只有少量增强; 由插图可明显看出, 当掺杂质量分数为 3.0% 和 5.0% 时, 薄膜荧光强度接近。但当掺杂质量分数为 5.0% 时, 荧光复合薄膜具有明显的明暗差别, 即复合薄膜的透过率降低, 可能是由于荧光填料分布不均匀, 颗粒在薄膜中有明显的团聚现象, 从而导致薄膜透明度降低。因此, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的最佳掺杂质量分数为 3.0%。

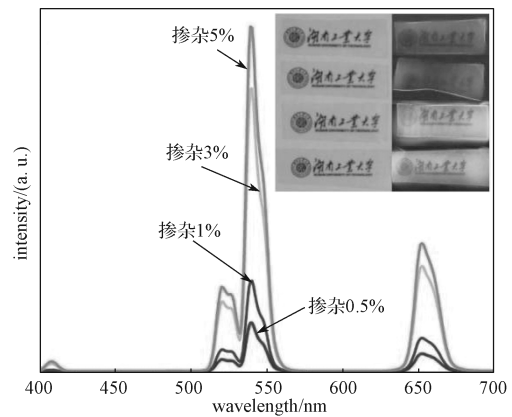


图 7 掺杂量不同时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 复合薄膜的荧光光谱图

Fig. 7 Fluorescence spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ composite films with different adding amounts of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent particles



彩图

4 结论

本课题组以 PEI 为配体, 通过水热法制备了高荧光强度、良好水分散性的纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒; 进一步以制备的纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒为填料, 采用流延成膜法制备了具有上转换荧光性能的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ 荧光复合薄膜。研究了反应条件对合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒形貌、晶型和荧光性能的影响, 以及 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光颗粒的掺杂量对荧光复合薄膜性能的影响。所得结论如下:

1) 纤维状中空结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换荧光

颗粒的最优合成条件是：温度为 180 ℃，PEI 配体加入量为 0.3 g，反应体系 pH=5。

2) 当 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光颗粒的掺杂质量分数为 3.0% 时，NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺/(CS/PVA) 荧光复合薄膜具有良好的透明性和明亮的上转换荧光。

所制备的 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺/(CS/PVA) 荧光复合薄膜预期在防伪包装领域具有较好的应用前景。

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] 张若桦. 稀土元素化学 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1987: 38.
ZHANG Ruohua. Rare Earth Element Chemistry[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1987: 38.
- [5] 谭海湖, 谢少文, 李娜, 等. 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 [J]. *包装学报*, 2018, 10(3): 16-24.
TAN Haihu, XIE Shaowen, LI Na, et al. Synthesis of Yb, Er Co-Doped NaYF₄ with Tunable Up-Conversion Emission for Anti-Counterfeiting Application[J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(3): 16-24.
- [6] 蒋威, 石爱平, 陈小勇, 等. 双通道激发稀土上转换发光材料用于荧光成像 [J]. *化学试剂*, 2018, 40(7): 629-632.
JIANG Wei, SHI Aiping, CHEN Xiaoyong, et al. Luminescence Imaging of Dual-Channel Excited Upconversion Nanoparticles[J]. *Chemical Reagents*, 2018, 40(7): 629-632.
- [7] 吴靓, 肖双喜, 许剑平, 等. 稀土掺杂上转换发光纳米材料及其在生物分析化学的应用 [J]. *功能材料*, 2017, 48(5): 5028-5036.
WU Jing, XIAO Shuangxi, XU Jianping, et al. Rare-Earth Upconversion Nanoparticles and Their Applications in Bioanalytical Chemistry[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(5): 5028-5036.
- [8] 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.
- [9] LIN M, ZHAO Y, LIU M, et al. Synthesis of Upconversion NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Particles with Enhanced Luminescent Intensity Through Control of Morphology and Phase[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(19): 3671-3676.
- [10] ZHANG L M, MAO L L, LU Z X, et al. One-Step Hydrothermal Synthesis of Butanetetracarboxylic Acid-Coated NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ Upconversion Phosphors with Enhancement Upconversion Luminescence[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(1): 1220-1224.
- [11] 童超, 谢少文, 谭海湖, 等. PAA 修饰稀土掺杂 NaYF₄ 上转换发光中空微管的合成及表征 [J]. *离子交换与吸附*, 2019, 35(2): 97-106.
TONG Chao, XIE Shaowen, TAN Haihu, et al. Synthesis and Characterization of PAA Modified Rare Earth Doped Upconversion Hollow Microtubes[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2019, 35(2): 97-106.
- [12] ZENG S J, REN G Z, LI W, et al. Highly Uniform Tm³⁺-Doped NaYbF₄ Microtubes: Controlled Synthesis and Intense Ultraviolet Photoluminescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(24): 10750-10754.
- [13] LI D D, MO J Y, WANG C, et al. Screen Printing of Upconversion NaYF₄: Yb³⁺/Eu³⁺ with Li⁺ Doped for Anti-Counterfeiting Application[J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(11): 110501.
- [14] XU J X, DU G, TONG C, et al. Controlled Synthesis and Panchromatic Printing of Highly Luminescent NaYF₄: Ln³⁺ Upconversion Hollow Microtubes for Information Encryption on Various Packaging Substrates[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 396: 112518.
- [15] 钟诚, 罗然, 李桃, 等. Sr₂YF₇: Yb, Tm 纳米晶的水热制备及上转换发光性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(7): 159-162, 168.
ZHONG Cheng, LUO Ran, LI Tao, et al. Study on Hydrothermal Preparation and Upconversion Luminescence Property of Sr₂YF₇: Yb, Tm Nanocrystal[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(7): 159-162, 168.

(责任编辑: 邓光辉)

Synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Upconversion Material with Fibrous Hollow Structure for Anti-Counterfeiting Application

WANG Hui, SONG Ya, TONG Chao, DU Jingjing

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion fluorescent materials with fibrous hollow structure were synthesized by one-pot hydrothermal method with water-soluble poly(ethylene imine) (PEI) as ligand. The as-prepared $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion materials were used as fillers which incorporated into chitosan/polyvinyl alcohol (CS/PVA) matrix to develop a novel luminescent composite film. The effects of PEI ligand amounts and pH values of reaction system on the crystal phase, morphology and fluorescent properties were investigated in detail. The doping concentration of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ filler in CS/PVA fluorescent composite film was also optimized. It was found that the resulting hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion materials possessed fibrous hollow structure and exhibited excellent upconversion luminescence under 980 nm laser excitation when the PEI contents was 0.3 g at pH=5. When the doping mass fraction of the fluorescent filler was 3.0%, the prepared $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/(\text{CS}/\text{PVA})$ fluorescent composite film had the best transparency and up-conversion fluorescent properties.

Keywords: fibrous hollow structure; $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; upconversion luminescence; polyethyleneimine; chitosan/polyvinyl alcohol

.....

(上接第 36 页)

Parameter Design Optimization and Coupling Simulation of Dense Section of Screw Feeding Device

LI Yongxiang, WANG Zhenmin, XU Xuemeng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the problems of dust pollution and low conveying efficiency in the screw conveying process of powder materials, in order to achieve the effect of degassing and dense conveying of powder materials, the method of powder conveying dense screw combined with micro negative pressure vacuum chamber was adopted, and the dense section of the screw feeding device was designed for structure with parameter optimization. By establishing a three-dimensional model of the spiral feeding device and selecting genetic algorithm for parameter optimization, combined with EDEM-Fluent coupling simulation, the compacting effect of the designed device was analyzed. The results showed that the average mass flow rate of the material was about 0.831 kg/s, the maximum conveying density was 889.299 kg/m³, the maximum density percentage was 20.51%, the mass flow rate fluctuated within the range of 0.783~0.883 kg/s, the fluctuation percentage was within $\pm 6.26\%$, it had a good compacting degassing effect. While ensuring the increase in material mass flow, it reduced flow fluctuations and improved feeding accuracy.

Keywords: screw feeding; compaction; parameter design; genetic algorithm