

# 上转换荧光光子晶体薄膜的制备及包装防伪应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.007

卢裕能 黎哲祺 谭海湖  
谢少文 许建雄

湖南工业大学  
生命科学与化学学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:**以热分解法制备的蓝色荧光  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  上转换纳米颗粒为核, 外延生长一层具有钝化表面缺陷、增强荧光效果的  $\text{NaYF}_4$  壳层, 制备得到核壳上转换纳米颗粒 (CSNPs)。利用反相微乳液法在 CSNPs 上包覆一层修饰 3-(三甲氧基甲硅基) 甲基丙烯酸丙酯 (MPS) 的  $\text{SiO}_2$ , 实现上转换纳米颗粒亲水改性的同时, 赋予其可参与加成聚合的双键。将  $\text{CSNPs}@ \text{SiO}_2\text{-MPS}$  与苯乙烯单体通过乳液聚合共聚形成铜系掺杂  $\text{NaYF}_4/\text{PS}$  复合微球。通过垂直沉积法, 利用铜系掺杂  $\text{NaYF}_4/\text{PS}$  复合微球自组装构建上转换荧光光子晶体 (UCPC) 薄膜, 并探讨其在包装防伪中的应用。结果表明: 该上转换荧光光子晶体薄膜, 在可见光下从特定角度可以观察到明显的粉色结构色, 在 980 nm 激光照射下可观察到蓝色荧光, 这两种模态下的光学特性可隐藏信息, 预期在信息保护、包装防伪等领域有广阔的应用前景。

**关键词:** 包装防伪; 上转换荧光; 光子晶体; 垂直沉积法

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)02-0054-08

**引文格式:** 卢裕能, 黎哲祺, 谭海湖, 等. 上转换荧光光子晶体薄膜的制备及包装防伪应用 [J]. 包装学报, 2021, 13(2): 54-61.

## 1 研究背景

现代商品经济竞争激烈, 品牌价值日益显著。造假者通过仿制品牌商品可以实现快速盈利, 因而假冒、伪劣商品屡禁不止<sup>[1-3]</sup>。造假商品遍及多领域, 阻碍经济健康发展, 尤其是在医药、食品、化妆品行业中, 造假商品已经危害人们的健康安全, 遏制假冒、伪劣商品泛滥, 刻不容缓<sup>[4]</sup>。科研人员经过广泛探索,

将多种技术应用于商品防伪<sup>[5-7]</sup>, 如射频识别 (radio frequency identification, RFID)<sup>[8-9]</sup>、激光全息<sup>[10]</sup>、光学防伪技术等。其中光学防伪技术历史悠久<sup>[11]</sup>, 随着材料科学技术的发展, 新型光学材料不断被开发<sup>[12]</sup>, 光学防伪依然是不可或缺的防伪手段。近年来, 已有多种新型光学材料的标签应用于防伪领域, 包括基于稀土掺杂纳米颗粒的近红外光学防伪标签<sup>[13-14]</sup>、基于半导体量子点<sup>[15-16]</sup>或有机染料<sup>[17]</sup>的紫外光学防

收稿日期: 2020-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51874129)

作者简介: 卢裕能 (1994-), 男, 广东惠州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为仿生材料,

E-mail: 960469688@qq.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, 主要从事功能纳米材料方面的研究,

E-mail: xujianxiong8411@163.com

伪标签、基于光子晶体<sup>[18]</sup>的角度依赖光学标签等。为了进一步提高标签的防伪级别,将多模态光学特征进行集成是近期光学防伪领域的研究热点。

光子晶体 (photonic crystals) 是指折射率不同的介质材料在空间有序性排列的一种结构<sup>[18]</sup>。光子晶体因其独特的光子禁带效应,在全色显示<sup>[19]</sup>、防伪<sup>[20]</sup>、荧光调制<sup>[21]</sup>等方面有广泛的应用。稀土掺杂上转换荧光材料因为具有发射峰窄、耐光漂白、荧光色彩可调、稳定性高等优点有望替代量子点及稀土配合物等下转换荧光材料,成为新一代荧光防伪材料<sup>[22]</sup>。将光子晶体结构色与上转换荧光这两种光学模态进行结合,有望开发出更高安全特性的光学防伪材料。Zhang H. B. 等人<sup>[23]</sup>制备了镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub> 上转换荧光材料,并涂覆于光子晶体膜上,利用光子晶体光子禁带效应实现荧光增强,应用于信息加密中。但这一材料中上转换荧光材料与光子晶体结构的结合不稳固,材料稳定性不佳。Yin Z. 等人<sup>[24]</sup>通过将 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米晶体填充进聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 蛋白石结构中的空隙,构建了上转换荧光光子晶体 (upconversion fluorescence photonic crystal, UCPC) 薄膜。虽然这一方法能有效增强上转换荧光发射强度,但是上转换材料的填充降低了光子晶体的有序排列,导致结构色不均匀。Zhu C. 等人<sup>[25]</sup>通过垂直沉积法自组装 SiO<sub>2</sub> 包覆 NaYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup> 的复合微球,构建了荧光光子晶体薄膜,并利用 SiO<sub>2</sub> 壳层较强的热辐射能力提高了薄膜的荧光发射稳定性。虽然这一方法制备的薄膜具有较好的结构稳定性和排列有序度,但是 SiO<sub>2</sub> 材料的折射率较低,使得薄膜的结构色较为暗淡。综上所述,现有的制备方法还无法构建结构稳定、结构色均匀且色彩明亮的 UCPC 薄膜,阻碍了其在包装防伪领域的实际应用。

针对目前单模式光学防伪材料易被替代,防伪级别低的问题,本研究拟开发一种结构稳定、色彩明亮的新型荧光光子晶体材料,结合镧系掺杂上转换荧光材料近红外光响应特性与结构色角度依赖特性,实现高安全性、难以复制的双模式光学特征防伪材料的制备。以镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub> 上转换荧光纳米材料为荧光发射体,将其包裹在聚苯乙烯中形成构筑蛋白石光子晶体的微球结构单元,通过垂直沉积法构建 UCPC 薄膜,并探究其在包装防伪中的应用。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂及设备仪器

#### 1) 实验试剂

YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (纯度 99.9%)、YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (纯度 99.9%)、TmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (纯度 99.9%)、过硫酸钾 (potassium persulfate, KPS, 纯度 99.9%)、氟化铵 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、正己烷 (分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP, 重均分子量  $M_w \approx 12\ 000$ )、氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 质量分数为 25~28%, GR)、CO-520 ( $M_w \approx 441$ )、3-(三甲氧基甲硅基)甲基丙烯酸丙酯 (3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, MPS, 纯度 98%), 以上试剂均购置于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 无水乙醇、甲醇、环己烷、丙酮, 均为分析纯, 购置于湖南汇虹试剂有限公司; 油酸、十八烯, 纯度均为 90%, 购置于 Sigma-Aldrich 试剂公司; 油酸钠, 纯度不低于 97%, 购置于 TCI 试剂公司; 正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS), 分析纯, 购置于北京伊诺凯科技有限公司; 二乙烯基苯 (divinylbenzene, DVB), 纯度 80%, 购置于 Adamas Reagent 有限公司; 苯乙烯 (styrene, St, 纯度 98%)、过氧化氢 (质量分数 30%, GR)、浓硫酸 (纯度 96%) 购置于天津永大化学试剂有限公司。

#### 2) 实验设备与仪器

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Hitachi S-3000N 型, 日本日立 Hitachi 公司; 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), JEM-1011 型, 日本电子株式会社; 傅里叶变换红外光谱仪 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Nicolet 380, 美国尼高力仪器公司; 光纤光谱仪 (fiber optic spectrometer), USB6500-Pro 型, 广州金豪光电科技有限公司; 荧光光谱仪 (fluorescence spectrophotometer), F-4500 型, 日本日立 Hitachi 公司; 980 nm 激光器, 功率为 5 W, 长春新产业光电技术有限公司; 数码相机, D7000 型, 尼康株式会社; 生化培养箱, LRH-250A, 韶关泰宏医疗器械有限公司。

### 2.2 实验方法

镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜的制备示意图如图 1 所示。

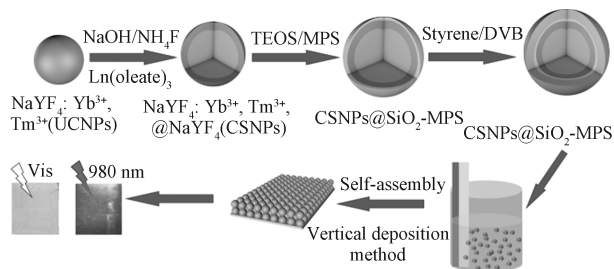


图1 UCPC薄膜制备示意图

Fig. 1 Schematic representation of the synthesis of UCPC film

首先,以油酸为配体,通过热分解法合成 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 上转换纳米颗粒(upconversion nanoparticles, UCNPs),然后在其表面外延生长一层 $\text{NaYF}_4$ 壳层,增强上转换荧光,合成 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4$  CSNPs。随后,通过反相微乳液法,在疏水的CSNPs表面包覆一层 $\text{SiO}_2$ ,以提高纳米粒子在水溶液中分散性和稳定性,并使用硅烷偶联剂MPS在 $\text{SiO}_2$ 层上引入可聚合的双键,从而获得 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS纳米颗粒。在 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS纳米颗粒的存在下,通过苯乙烯的乳液聚合,合成镧系掺杂 $\text{NaYF}_4/$ 聚苯乙烯复合微球( $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS);在毛细管作用力下利用 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS的垂直沉积法,制备镧系掺杂 $\text{NaYF}_4/$ PS上转换荧光光子晶体薄膜。该薄膜在可见光下呈现粉色结构色,在980 nm激光照射下薄膜发出蓝色荧光,在防伪包装领域具有广阔的应用前景。

### 2.2.1 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ CSNPs的制备

$\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4$  CSNPs是以 $\text{Ln}(\text{oleate})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ )复合物为前驱体,油酸为配体,经两步热分解法制备获得,具体实验步骤参见本课题组的前期论文<sup>[26]</sup>。

### 2.2.2 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS纳米颗粒的制备

$\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS核壳颗粒采用改进后的反相微乳液法制备获得。具体步骤如下:取上述制备的60 mg CSNPs与1 g CO-520分散在22 mL环己烷溶液,置于圆底烧瓶中,搅拌1 h后,将0.12 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入上述混合溶液中,形成胶体溶液,并持续搅拌1 h;随后,将0.1 mL的TEOS加入到胶体溶液中,搅拌24 h后加入0.2 mL MPS,继续搅拌24 h;反应完成后,加入丙酮(20 mL)以沉淀纳米颗粒,产物经离心分离(转速13 000 r/min, 20 min),用丙酮与乙醇(体积比为1:1)的混合液洗涤产物3次,再用 $\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇(体积比为1:1)的混

合液洗涤2次,得到最终产物。

### 2.2.3 镧系掺杂 $\text{NaYF}_4/$ 聚苯乙烯( $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS)复合微球的制备

将 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS纳米颗粒通过乳液聚合包裹在聚苯乙烯中形成 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS复合微球。具体步骤如下:将50 mg PVP溶解在含有24.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 和15 mL乙醇的混合溶液中,加入40 mg 2.2.2节中制备的 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2$ -MPS纳米颗粒混合超声30 min,再将0.95 g St(9.12 mmol)和0.05 g DVB加入上述混合溶液中,通氮气30 min置换反应体系中的空气;将反应体系转移至水浴锅中,加热至70  $^{\circ}\text{C}$ ,然后加入0.5 mL质量浓度为0.02 g/mL的KPS溶液,引发聚合反应;反应体系在70  $^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下,搅拌反应10 h;反应完成后,产物再经离心分离(转速12 000 r/min, 10 min),用 $\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇(体积比为1:4)的混合液洗涤产物3次,获得直径约为290 nm的 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS复合微球。

### 2.2.4 复合微球的垂直沉积自组装

将载玻片放入浓硫酸和过氧化氢(体积比为7:3)的混合溶液中,在90  $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热30 min后,浸泡过夜;使用前将载玻片依次放入丙酮、无水乙醇、去离子水中进行超声清洗,每次清洗时间为10 min,以确保载玻片清洁。

镧系掺杂 $\text{NaYF}_4/$ PS上转换荧光光子晶体薄膜通过垂直沉积法制备。先将 $\text{CSNPs} @ \text{SiO}_2/$ PS复合微球悬浮液重新超声分散10 min,然后将载玻片垂直插入在质量浓度为1 mg/mL的胶体悬浮液中,在温度为60  $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度为40%~60%的生化培养箱中恒温恒湿静置72 h。

## 2.3 表征与测定

### 1) FTIR 表征

利用傅里叶变换红外光谱仪对复合微球制备过程中的4种产物进行表征。采用溴化钾压片制样,扫描32次,频率收集范围为500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2) SEM 表征

将待测样品固定在基片上,并对其表面进行喷金处理,再将制好的试样置于扫描电镜下观察。

### 3) TEM 表征

将复合微球制备过程中的4种产物分别分散于无水乙醇中,超声分散5 min,滴于铜网上,干燥后用透射电镜观察,测试电压为100 kV。

#### 4) 上转换荧光光谱测定

将 UCNPs 和 CSNPs 样品分散于环己烷中、CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 和 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 分散于水中, 固定样品质量浓度为 1 mg/mL, 置于比色皿中, 以外接 980 nm 激光器作为激发光源在荧光光谱仪上测试。

#### 5) 反射光谱测定

将光纤光谱仪的光纤探头垂直于待测样品薄膜上, 测试样品在 400~750 nm 波长范围内的反射峰。

## 3 结果与讨论

### 3.1 镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 复合微球的表征

#### 3.1.1 FTIR 分析

图 2 为复合微球制备过程中各个阶段产物的 FTIR 图, 其中 a、b、c、d 分别代表 CSNPs、CSNPs@SiO<sub>2</sub>、CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS、CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS, 通过比对产物的表面官能团变化可追踪反应过程。

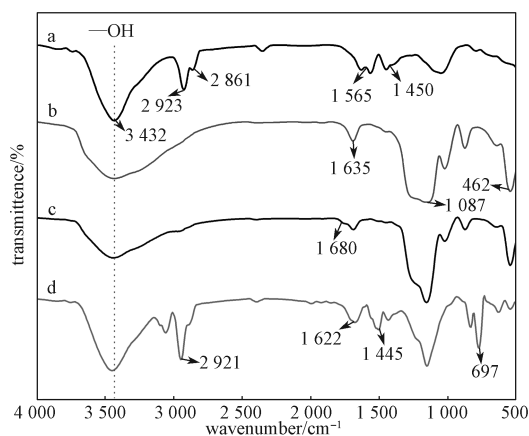


图 2 样品的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of samples

由图 2 可知, 在 CSNPs 的红外光谱曲线中, 在 3 432, 2 923, 2 861, 1 565, 1 450 cm<sup>-1</sup> 处出现特征吸收峰, 其中, 在 3 432 cm<sup>-1</sup> 处为羟基 (—OH) 的振动吸收峰, 2 923, 2 861 cm<sup>-1</sup> 两处的吸收峰分别来源于油酸的亚甲基 (—CH<sub>2</sub>—) 长链的非对称和对称伸缩振动峰, 1 565, 1 450 cm<sup>-1</sup> 两处的吸收峰为羧基 (—COOH) 的非对称和对称伸缩振动峰。这些结果表明, CSNPs 表面包裹了油酸分子。这是由于 CSNPs 是以油酸为配体经热分解法制备而来的。对 CSNPs 进行 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆后, 从 CSNPs@SiO<sub>2</sub> 的红外光谱图中可观察到, 分别在 1 087, 462 cm<sup>-1</sup> 两处出现了 Si—O—Si 键、Si—O 键的特征吸收峰。在反应体系中加入 MPS, 与 TEOS 共水解, 从产物

CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 的红外光谱曲线中, 可观察到在 1 680 cm<sup>-1</sup> 处出现了来源于 C=C 键的伸缩振动峰, 表明硅烷偶联剂 MPS 的加入, 成功在 SiO<sub>2</sub> 的表面修饰了双键。聚合反应后, 在 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 的红外光谱曲线中, 2 921, 1 622, 1 445, 697 cm<sup>-1</sup> 处出现特征吸收峰, 其中在 2 921 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 的 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 在 1 622 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由与苯环相连的 C—H 键的弯曲振动引起的, 在 1 445 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 的弯曲振动吸收峰, 在 697 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的吸收峰, 这些特征峰均来源于聚苯乙烯。

#### 3.1.2 TEM 分析

利用 TEM 对复合微球制备过程中各个阶段产物的形貌进行了表征, 结果如图 3 所示。

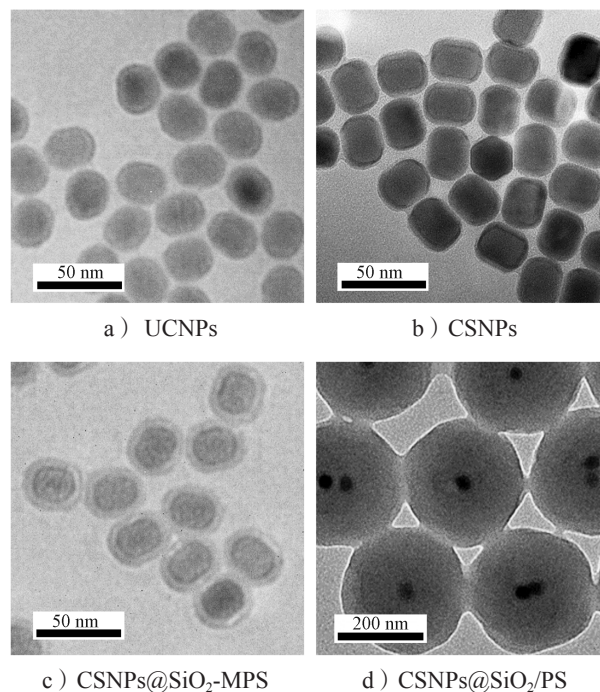


图 3 复合微球制备过程中各个阶段产物的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of products obtained at various stages during the preparation of composite microspheres

从图 3a 可以看出, 以油酸为配体经热分解法制备的 UCNPs, 颗粒呈椭球形, 尺寸均一, 颗粒平均尺寸约为 26 nm × 17 nm。为了降低非辐射跃迁衰减及抑制 UCNPs 表面的发光中心猝灭, 在 UCNPs 上外延生长了 NaYF<sub>4</sub> 壳层。从图 3b 可看出, 进行了壳层生长的纳米颗粒, 尺寸有所增大, 约为 34 nm × 23 nm, 颗粒仍保持良好的单分散性。形貌的变化和粒径的增大表明 NaYF<sub>4</sub> 壳层成功包覆在了 UCNPs 核表面。此时 CSNPs 表面的配体为油酸, 难以在水中

分散,也无法与苯乙烯进行聚合。通过水解 TEOS 和 MPS 在 CSNPs 表面形成带双键的 SiO<sub>2</sub> 壳层。图 3c 为反相乳液法制备的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 纳米颗粒的 TEM 图,颗粒粒径约为 46 nm,可以清楚地观察到明显的核壳结构, SiO<sub>2</sub> 壳的厚度约为 5 nm。图 3d 为乳液聚合反应制备的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 复合微球,粒径均一且球形度较高,平均粒径约为 290 nm,微球中有数量不等的黑点,是相比 PS 具有更高衬度的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS,聚苯乙烯包裹在单个或多个 CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 纳米颗粒的外层。这种包覆的形成是因为当引发聚合时,苯乙烯单体与位于 SiO<sub>2</sub> 层表面上的 C=C 键聚合, PS 短链以聚合物晶种的形式沉积在 SiO<sub>2</sub> 层表面上,随着聚合时间的延长,聚合物种子在交联剂 DVB 存在的条件下倾向于融合在一起并收缩,以降低它们的界面张力,导致 PS 的各向同性生长,形成球形形貌。

### 3.1.3 上转换荧光光谱图分析

图 4 分别为 UCNPs、CSNPs、CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 及 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 4 种产物相同浓度的溶液在 980 nm 近红外激光激发下,从 400 nm 到 750 nm 的上转换荧光光谱图。

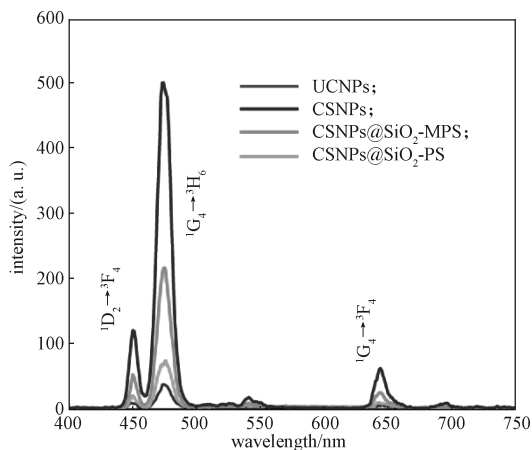


图 4 4 种产物的上转换荧光光谱

Fig. 4 Upconversion fluorescence spectra of four products

如图 4 所示,在 450, 475, 644 nm 处的发射峰,分别归属于 Tm<sup>3+</sup> 的 <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 跃迁;其中位于蓝光区域 450 nm 和 475 nm 处的荧光强度较大,因而这些荧光纳米颗粒均为蓝色荧光发射。CSNPs 的发光强度明显高于核 UCNPs,这是由于在 UCNPs 外延生长一层 NaYF<sub>4</sub> 壳层,有效抑制了表面缺陷对发光中心的淬灭,实现了上转换荧

光增强。但是与 CSNPs 相比,CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS 的荧光强度明显降低,主要是因为 SiO<sub>2</sub> 壳层对发射光的屏蔽以及荧光颗粒表面的水对上转换荧光的淬灭作用<sup>[27]</sup>。经过聚合反应后的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 复合微球荧光强度进一步降低,主要是由于 PS 对激发光吸收与荧光发光都具有一定的屏蔽,且由于复合微球中 PS 层厚度相对较大,在单位质量材料中的发光颗粒的数量较少,使得复合微球荧光强度进一步减弱。

## 3.2 UCPC 薄膜的表征

### 3.2.1 不同光学状态下的实物图与 SEM 分析

将单分散的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 复合微球通过垂直沉积法制备光滑平整的荧光光子晶体薄膜。在不同光学状态下,UCPC 薄膜的图片如图 5 所示。

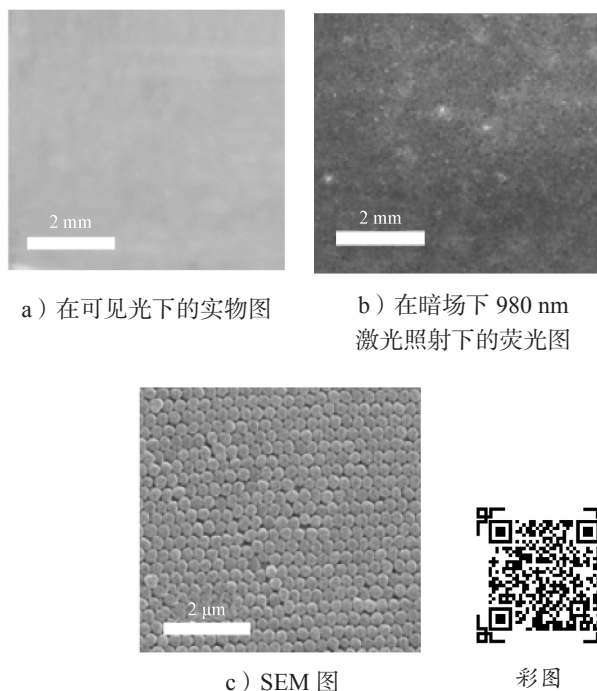


图 5 镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜在不同光学状态下照片及 SEM

Fig. 5 The photograph and SEM of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>/PS UCPC film under different optical states

如图 5a 所示,薄膜在可见光下呈现鲜艳的粉色结构色,表明薄膜的微球排列有序度较高。仔细观察,在薄膜上端有细微的条状缺陷存在,可能是由自组装过程中的起始阶段毛细驱动力与蒸发速率不一致造成的。图 5b 为薄膜在暗场下经 980 nm 激光照射的照片,可观察到明亮的蓝色发光。这一蓝色荧光来源于复合微球中包覆的 UCNPs。图 5c 为 UCPC 薄膜表

面的 SEM 图片, 可见微球大小均匀, 粒径约为 290 nm, 微球规整排列, 因此薄膜可以呈现出色彩均匀且鲜艳的结构色。

### 3.2.2 反射光谱分析

当光照射在光子晶体上时, 根据光子晶体的禁带波长不同, 特定波长的光会被禁带阻挡而不能传播, 进而该波长的光反射形成对应的结构色。光子晶体的禁带位置可依据布拉格方程进行计算:

$$\lambda = 1.633d\sqrt{n_{\text{spheres}}^2 f + n_{\text{void}}^2 (1-f)}, \quad (1)$$

其中:  $\lambda$  是反射峰的波长;  $d$  是复合微球的粒径;  $n_{\text{spheres}}=1.59$  为聚苯乙烯微球的折射率;  $n_{\text{void}}=1$  为光子晶体空隙中空气介质的折射率。对于面心立方结构的密排光子晶体, 体积分数  $f=0.74$ , 将微球粒径  $d=290$  nm 代入方程, 得出反射峰的波长  $\lambda$  为 691 nm。

光子晶体的结构色也可通过反射光谱进行表征, 镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜的反射光谱如图 6 所示。

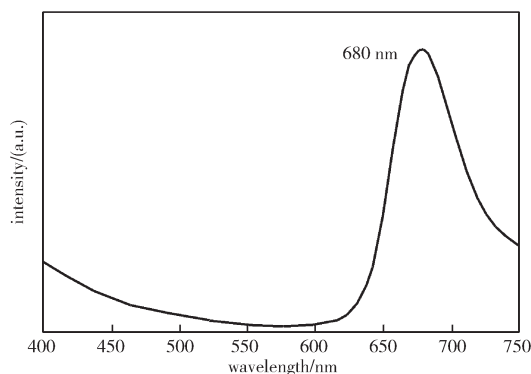


图 6 镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜的反射光谱

Fig. 6 The reflectance spectrum of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>/PS UCPC film

由图 6 可知, 入射光垂直照射在晶体的 (111) 晶面上, 薄膜的反射峰波长为 680 nm, 与薄膜反射的粉色结构色相对应, 也与理论计算结果相近。理论计算值与实测值存在偏差的原因是, 在自组装的过程中, 复合微球并不能形成完全理想的紧密堆积, 薄膜中的空隙较理论值大, 空气填充率变大, 综合折射率降低, 使得反射峰蓝移<sup>[28]</sup>。

### 3.3 UCPC 薄膜的包装防伪应用

图 7 为将镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜应用于某药品包装上, 从不同角度拍摄的可见光下的照片以及在 980 nm 近红外光激发下荧光照片。

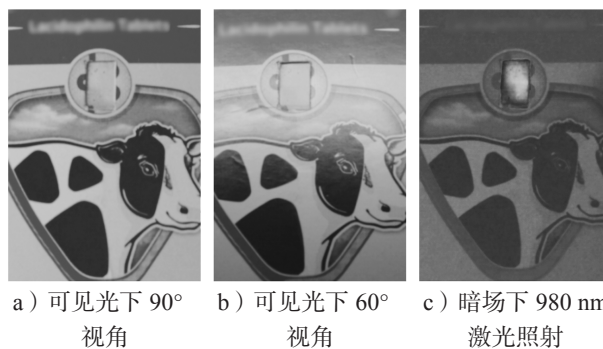


图 7 镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜构建的包装防伪标签在不同视角及光学状态下的照片

Fig. 7 Photographs of packaging anti-counterfeiting labels constructed from lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>/PS upconversion fluorescence photonic crystal films under different viewing angles and optical states



彩图

从图 7 中可看出, 标签在可见光下以垂直角度观察时呈现白色, 而在可见光下以 60° 角度观察时标签呈粉色。在暗场下, 经 980 nm 激光照射, 可观察到蓝色荧光。在不同光学状态下, 呈现出不同色彩信息的防伪标签, 能有效提高防伪信息的安全性。结构色防伪信息的获取不需要额外的设备仪器, 可以通过观察角度变换进行初步的防伪识别。另一方面, 借助 980 nm 激光可对上转换荧光防伪信息进行提取, 这两种模态的光学信息可实现双重防伪机制, 应用于包装领域可以取得更好的防伪效果。

## 4 结论

本文首先通过热分解法制备蓝色上转换荧光发射的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> UCNPs, 外延生长一层具有钝化表面缺陷、增强荧光效果的 NaYF<sub>4</sub> 壳层, 得到荧光增强的 CSNPs。利用反相乳液法在 CSNPs 上包覆一层修饰 MPS 的 SiO<sub>2</sub>, 使荧光颗粒具备水分散性和稳定性的同时, 并赋予其可参与聚合的双键, 然后通过乳液聚合反应与苯乙烯单体聚合, 形成粒径约为 290 nm 的 CSNPs@SiO<sub>2</sub>/PS 复合微球。最后, 将制备得到的球形度高、尺寸均一的复合微球通过垂直沉积自组装构建出具有结构色与上转换荧光的双模式光学特性的镧系掺杂 NaYF<sub>4</sub>/PS 上转换荧光光子晶体薄膜。该薄膜在可见光下从特定角度观察, 可呈现出鲜艳的粉色结构色, 在 980 nm 激光下, 薄膜呈现 CSNPs 的蓝色荧光。薄膜与产品外包装可以很好

地结合,形成双模态的光学防伪标签,可为包装防伪提供新的可行性方案。此外,本研究提出 UCPC 薄膜的制备方法还具有上转换荧光与结构色的可调性,可为双模式光学信息加密提供新的思路。

#### 参考文献:

- [1] TAN H H, GONG G, XIE S W, et al. Upconversion Nanoparticles@Carbon Dots@Meso-SiO<sub>2</sub> Sandwiched Core-Shell Nanohybrids with Tunable Dual-Mode Luminescence for 3D Anti-Counterfeiting Barcodes[J]. *Langmuir*, 2019, 35(35): 11503-11511.
- [2] XIE S W, REN B P, GONG G, et al. Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticle-Cross-Linked Double-Network Hydrogels with Strong Bulk/Interfacial Toughness and Tunable Full-Color Fluorescence for Bioimaging and Biosensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2774-2786.
- [3] 刘红,董华.信息防伪技术分析[J].*中国包装*, 2002, 22(2): 92-93.  
LIU Hong, DONG Hua. Analysis of Information Counterfeiting Technology[J]. *China Packaging*, 2002, 22(2): 92-93.
- [4] LAMALLE C, MARINI R D, DEBRUS B, et al. Development of a Generic Micellar Electrokinetic Chromatography Method for the Separation of 15 Antimalarial Drugs as a Tool to Detect Medicine Counterfeiting[J]. *Electrophoresis*, 2012, 33(11): 1669-1678.
- [5] GONG G, XIE S W, SONG Y, et al. Synthesis of Lanthanide-Ion-Doped NaYF<sub>4</sub> RGB Up-Conversion Nanoparticles for Anti-Counterfeiting Application[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(12): 8207-8215.
- [6] BIAN F, SUN L, CAI L, et al. Bioinspired MXene-Integrated Colloidal Crystal Arrays for Multichannel Bioinformation Coding[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(37): 22736-22742.
- [7] CHEN J Y, XU L R, LIN X F, et al. Self-Healing Responsive Chiral Photonic Films for Sensing and Encoding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(29): 7767-7775.
- [8] 何飞,马纪丰,梁浩,等.基于RFID技术的酒类溯源防伪系统研究与应用[J].*现代电子技术*, 2015, 38(8): 99-102.  
HE Fei, MA Jifeng, LIANG Hao, et al. Research and Application of RFID-Based Anti-Counterfeiting System Tracing to Source of Liquor Merchandise[J]. *Modern Electronics Technique*, 2015, 38(8): 99-102.
- [9] 刘丽,杨文杰,汪雅婷,等.信息技术在印刷包装防伪上的应用研究进展[J].*包装工程*, 2019, 40(9): 216-223.  
LIU Li, YANG Wenjie, WANG Yating, et al. Application and Research Progress of Information Technology in Printing and Packaging Anti-Counterfeiting[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(9): 216-223.
- [10] KE Q H, ZHOU Y M, ZHOU Y M, et al. Two-Dimensional Photoelectron Holography in Strong-Field Tunneling Ionization by Counter Rotating Two-Color Circularly Polarized Laser Pulses[J]. *Optics Express*, 2019, 27(22): 32193-32209.
- [11] GAO Z W, HUANG C, YANG D, et al. Dual-Mode Multicolored Photonic Crystal Patterns Enabled by Ultraviolet-Responsive Core-Shell Colloidal Spheres[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 148: 108-117.
- [12] QIN L, LIU X J, HE K Y, et al. Geminate Labels Programmed by Two-Tone Microdroplets Combining Structural and Fluorescent Color[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 699.
- [13] LIN X D, CHEN X, ZHANG W C, et al. Core-Shell-Shell Upconversion Nanoparticles with Enhanced Emission for Wireless Optogenetic Inhibition[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 948-956.
- [14] YOU M, LIN M, WANG S, et al. Three-Dimensional Quick Response Code Based on Inkjet Printing of Upconversion Fluorescent Nanoparticles for Drug Anti-Counterfeiting[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10096-10104.
- [15] BAO B, LI M Z, LI Y, et al. Patterning Fluorescent Quantum Dot Nanocomposites by Reactive Inkjet Printing[J]. *Small*, 2015, 11(14): 1649-1654.
- [16] LIU Y S, ZHAO Y N, ZHANG Y Y. One-Step Green Synthesized Fluorescent Carbon Nanodots from Bamboo Leaves for Copper(II) Ion Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 196: 647-652.
- [17] YAVUZ G, FELGUEIRAS H P, RIBEIRO A I, et al. Dyed Poly(Styrene-Methyl Methacrylate-Acrylic Acid) Photonic Nanocrystals for Enhanced Structural Color[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(27): 23285-23294.
- [18] ARMSTRONG E, O'DWYER C. Artificial Opal Photonic Crystals and Inverse Opal Structures-Fundamentals and Applications from Optics to Energy Storage[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry C, 2015, 3(24): 6109–6143.
- [19] ZHANG J, ZHU Z J, YU Z Y, et al. Large-Scale Colloidal Films with Robust Structural Colors[J]. Materials Horizons, 2019, 6(1): 90–96.
- [20] LI H, WANG J X, LIN H, et al. Amplification of Fluorescent Contrast by Photonic Crystals in Optical Storage[J]. Advanced Materials, 2010, 22(11): 1237–1241.
- [21] TIAN Y, CHEN M, ZHANG J, et al. Highly Enhanced Luminescence Performance of LEDs via Controllable Layer-Structured 3D Photonic Crystals and Photonic Crystal Beads[J]. Small Methods, 2018, 2(7): 1800104–1800112.
- [22] YOU M L, ZHONG J J, HONG Y, et al. Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles for Anti-Counterfeit Applications[J]. Nanoscale, 2015, 7(10): 4423–4431.
- [23] ZHANG H B, XU L L, LIU F C, et al. Multi-Mode Optical Coded Patterns Enabled by Upconversion Nanoparticles and Photonic Crystals[J]. Nanotechnology, 2019, 30(50): 505706–505716.
- [24] YIN Z, ZHU Y S, XU W, et al. Remarkable Enhancement of Upconversion Fluorescence and Confocal Imaging of PMMA Opal/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2013, 49(36): 3781–3783.
- [25] ZHU C, ZHOU W Y, FANG J J, et al. Improved Upconversion Efficiency and Thermal Stability of NaYF<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Photonic Crystal Film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 337–347.
- [26] SONG Y, GONG G, DU J J, et al. Synthesis and Inkjet Printing of NaYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub> Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Upconversion Fluorescence for Anti-Counterfeiting Applications[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(3): 1511–1519.
- [27] WANG F, WANG J, LIU X G. Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(41): 7456–7460.
- [28] LAI C F, LI J S. Self-Assembly of Colloidal Poly(St-MMA-AA) Core/Shell Photonic Crystals with Tunable Structural Colors of the Full Visible Spectrum[J]. Optical Materials, 2019, 88: 128–133.

(责任编辑: 李玉华)

## Synthesis of Upconversion Fluorescence Photonic Crystal Film for Packaging Anti-Counterfeiting Application

LU Yuneng, LI Zheqi, TAN Haihu, XIE Shaowen, XU Jianxiong

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** The NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> upconversion nanoparticles (UCNPs) with blue fluorescence emission were prepared by thermal decomposition method. Then, the core-shell nanoparticles (CSNPs) with enhanced upconversion fluorescence were obtained by epitaxially growing a NaYF<sub>4</sub> shell on UCNPs core. In order to realize hydrophilic modification of CSNPs and endow them with pendent polymerizable double bonds, a layer of SiO<sub>2</sub> modified with 3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) were coated on CSNPs by reverse microemulsion method. Finally, lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>/PS composite microspheres were prepared via the emulsion polymerization of styrene in the presence of CSNPs@SiO<sub>2</sub>-MPS. The upconversion fluorescence photonic crystal (UCPC) film was constructed via the self-assemble of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub>/PS microspheres through the vertical deposition method. The result showed that the UCPC film could be observed not only in obvious pink structural color at specific angle of daylight, but also the blue fluorescence under 980 nm laser irradiation. The UCPC films with dual-mode optical characteristic could be used to in information encryption, which have broad application prospects in the fields of information protection and packaging anti-counterfeiting.

**Keywords:** packaging anti-counterfeiting; upconversion fluorescence; photonic crystal; vertical deposition method