Eu-CDs/ 聚苯乙烯微球双模式光学标签的制备与性能研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.0007

葛 超 李 汀 刘综香
杨 玲 谭海湖

湖南工业大学
包装工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要：为实现更高效、快捷的双模式光学标签制备，提出一步喷涂碳点与聚苯乙烯（PS）微球混合溶液制备结构色 / 荧光双模式光学标签的方法，并探讨了这一方法的包装适用性。以柠檬酸为碳源、N, N’- 二苯基硫脲为氮源、硝酸铕为掺杂剂，采用水热法制备蓝色荧光碳点（Eu-CDs），并通过透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、荧光光谱仪系统表征碳点的形貌、组成及光学性能。采用乳液聚合法制备 4 种不同粒径（145, 162, 183, 214 nm）的 PS 微球。通过优化喷涂工艺参数，实现在喷涂距离为 15 cm、喷涂角度为 90° 、喷嘴间隙为 0.8 mm 的条件下，制备红、绿、蓝 3 色结构色。最后，通过喷涂 Eu-CDs/PS 微球混合溶液，实现结构色 / 荧光双模式光学标签的快速制备。实验结果表明，所提方法可快速实现可调的结构色、具有隐蔽性的荧光特性及图案化效果；所制备的防伪标签，通过直接视觉观察结构色图案可达成一级防伪，利用仪器对荧光图案和光谱特征信号进行核验则可实现二级防伪。双模式光学标签在包装防伪、信息存储方面具有广阔的应用前景。

关键词：双模式光学标签；结构色；光子晶体；荧光；Eu 掺杂碳点；喷涂法
中图分类号：TB484；TS206.4 **文献标志码**：A
文章编号：1674-7100(2026)03-0105-13
引文格式：葛 超，李 汀，刘综香，等 . Eu-CDs/ 聚苯乙烯微球双模式光学标签的制备与性能研究 [J]. 包装学报，2026，18(3)：105-117.

1 研究背景

在全球贸易一体化与信息传播加速的背景下，商品防伪、信息加密存储已成为保障市场秩序与数据安全的核心需求。光学标签凭借响应快速、识别便捷、成本可控等优势，在食品包装、药品溯源、高端消费品防伪等领域得到广泛应用[1-2]。结构色作为一种基于光子晶体有序排列产生的物理颜色，具有无色素污染、颜色可调、耐光耐候性强等特点[3]。聚苯乙烯（PS）微球因制备工艺成熟、粒径均一性好、表面易功能化，成为构建结构色光子晶体的理想基材[4]。通过调控 PS 微球的粒径，可实现其在可见光波段内颜色精

收稿日期：2025-11-16
基金项目：湖南省自然科学基金资助项目（2024JJ7140，2025JJ70051）；湖南省教育厅科学研究基金资助项目（24A0388，24C0283）
作者简介：葛 超，男，湖南益阳人，硕士生，主要研究方向为功能包装材料，E-mail：1622361030@qq.com
通信作者：谭海湖，男，副教授，博士，主要从事荧光功能材料制备及智能包装应用研究，E-mail：haihutan@163.com

准调控，但单一结构色标签的防伪信息易被人眼识别与模仿，隐蔽性不足。相比之下，荧光标签凭借激发－发射的响应机制，在信息加密领域具有显著的隐蔽性优势。碳点（carbon dots，CDs）作为新型荧光纳米材料，具有荧光量子产率高、生物相容性好、制备成本低等优点，而稀土元素 Eu^{3+} 的掺杂可进一步优化碳点的荧光稳定性与发射特异性[5-7]。但单一荧光标签在实际应用中易受环境荧光干扰，且缺乏直观的视觉识别信号[8]。可见，传统单模式光学标签（如单一结构色标签、单一荧光标签[9]等）难以满足复杂场景下对高安全等级的防伪需求。因此，研发兼具多重识别信号、制备高效且性能可调的双模式光学标签，已成为防伪材料领域的重要研究方向与技术突破点[10-11]。

将结构色的直观视觉特性与荧光的隐蔽识别特性相结合，构建双模式光学标签，可实现“裸眼视觉识别＋隐蔽荧光验证”的双重防伪功能，显著提升标签的防伪安全性。纸、塑料作为常用的包装材料，也是常用的防伪标签基材。因此，光学标签制备方法需与常用基材相适配。此外，所用基材应未添加荧光增白剂且未进行特殊表面处理，以使其既不干扰特征光学信息的提取，又能与喷涂材料实现稳定结合[12-13]。目前，双模式光学标签的制备多采用自组装、旋涂、滴涂等方法，存在制备周期长、工艺复杂、难以实现大面积图案化等局限性[14]。喷涂法作为一种高效的表面加工处理方法，具有操作简便、制备速度快、适用于复杂基材、可规模化生产等优势，为双模式光学标签的高效制备提供了新思路[15]。相较于印刷、涂布等加工方法，喷涂法的非接触式工艺具有更好的非规则基材形态适应性，并可避免辊压对自组装造成的干扰，因而更适用于结构色标签的制备[16]。如何通过优化喷涂工艺参数，实现结构色的精准调控与荧光信号的稳定负载，同时保证双模式信号的协同性与可靠性，仍是亟待解决的技术难题。Liu W. J. 等[17]通过顺序喷涂 PVA@CDs 水溶液和 SiO_2 水悬浮液，快速制备了多色双模防伪标签，但两次喷涂操作步骤烦琐，且对图案叠加的精细控制提出了更高要求。因此，如何实现更高效、快捷的双模式标签制备仍面临挑战。

为此，本研究提出以 Eu 掺杂碳点（Eu-CDs）与 PS 微球的混合溶液用一步喷涂法构建结构色 / 荧光双模式光学标签。首先，通过水热法制备具有蓝色荧光的 Eu-CDs，并利用乳液聚合法制备不同粒径的 PS 微球；然后，系统优化喷涂工艺参数，实现红、绿、蓝 3 色结构色的精准调控；最终，通过喷涂混合溶液实现双模式标签的快速制备。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

材料：柠檬酸一水合物（citric acid monohydrate，CAM，99.5%）、1, 3- 二乙基 -2- 硫脲（1, 3-diethyl-2-thiourea，DT，97%），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；硝酸铕六水合物（$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，99.9%）、苯乙烯（styrene，ST，99.5%）、甲基丙烯酸（methylacrylic acid，MA，99%）、十二烷基硫酸钠（sodium dodecyl sulfate，SDS，99.5%）、过硫酸钾（potassium persulfate，PPS，99%）、氢氧化钠（96%），北京伊凯诺科技有限公司。所有实验试剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

仪器：透射电子显微镜（TEM），JEM-F200 型，日本 JEOL 公司；扫描电子显微镜（SEM），Sigma 300 型，德国 ZEISS 公司；X 射线光电子能谱仪（XPS），K-Alpha 型，美国 Thermo Scientific 公司；傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），Nicolet 380 型，美国 Thermo Scientific 公司；荧光光谱仪，F-4500 型，日本 Hitachi 公司；紫外分光光度计，TU-1801 型，北京普析通用仪器有限责任公司；365 nm 紫外线照射灯，ZLUVLAMP 型，深圳市中联建超科技有限公司；喷枪，HP-CP 型，日本岩田株式会社；摩擦试验机，MCJ-01A 型，济南兰光机电技术有限公司；荧光紫外老化箱，BGD 853 型，广州标格达精密仪器有限公司。

2.2 实验步骤

2.2.1 碳点的制备

采用水热法制备 Eu-CDs。将 1.338 g（3 mmol）的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、1.050 g（5 mmol）的 CAM 与 1.980 g（15 mmol）的 DT 溶于 40 mL 的去离子水中，将混合溶液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中，再置于高温反应釜并放入鼓风干燥箱中，在 170 ℃的恒温条件下反应 12 h；然后，将冷却后的 Eu-CDs 溶液以 10 000 r/min 的速度离心 10 min，之后用 22 μm 微孔膜进行过滤，以除去大的或团聚的颗粒；经 24 h 透析后，冷冻干燥得到的淡黄色 Eu-CDs 粉末，放入冰箱 4 ℃下保存。

未掺杂 Eu^{3+} 的 CDs 的制备流程与上述一致，仅不添加 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_3O$。

2.2.2　PS 微球的制备

采用乳液聚合法制备 PS 微球。首先，将 60 mL 去离子水、0.045 mL 甲基丙烯酸、15 mg 十二烷基硫酸钠混合搅拌均匀，缓慢升温至 60 ℃；然后，在氮气的保护下，逐滴地加入 10 mL 苯乙烯单体，升温至 80 ℃，缓慢地加入 9 mL 质量浓度为 0.02 g/mL 的过硫酸钾水溶液，持续反应 8 h；待反应液自然冷却之后，以 8000 r/min 的速度离心 10 min，获取产物，用乙醇洗涤 3 次，最终得到 PS 微球，并分散于乙醇中进行保存。

所得 PS 微球经 SEM 测试得出，其平均粒径为 162 nm。为获得其他粒径的 PS 微球，保持上述反应的步骤不变，将加入的苯乙烯单体量分别改为 5, 15, 20 mL，对应得到粒径为 145, 183, 214 nm 的 PS 微球。

2.3　PS 微球光子晶体和双模式防伪标签的制备

采用喷涂法制备 PS 光子晶体和结构色 / 荧光双模式防伪标签。将 PS 微球分散在去离子水中，配置成质量分数为 15% 的均匀悬浮液，装入喷枪，通过调节喷涂参数（如喷涂距离、喷涂角度、喷嘴间隙等），在清洁基底表面均匀喷涂，待溶剂挥发（约 5 min），微球自组装形成 PS 微球光子晶体。将去离子水改为质量浓度不同（0.01, 0.10, 1.00 mg/mL）的 Eu-CDs 水溶液，混合溶液中保持 PS 微球的质量分数为 15%（相对于整个混合溶液的质量分数），在最佳工艺条件下喷涂得到结构色 / 荧光双模式防伪标签。

3　结果与讨论

3.1　Eu-CDs 的组成、形貌及光学性能

采用 FTIR 分析 Eu-CDs 的组成，表征结果如图 1 所示。3423 cm^{-1} 处的宽峰为 N—H 和 O—H 拉伸振动峰 [18]；2985 cm^{-1} 处的特征峰归属于 C—H 的拉伸振动峰；1384 cm^{-1} 处的特征峰为 C—O 的弯曲振动峰；1649, 1562, 1252, 1124 cm^{-1} 处的特征峰分别为 C=O、—COO、C—N 和 C—O 的拉伸振动峰。这表明制备的 Eu-CDs 表面具有丰富的—OH、C=O、—COOH 和—NH_2 官能团 [19–21]。

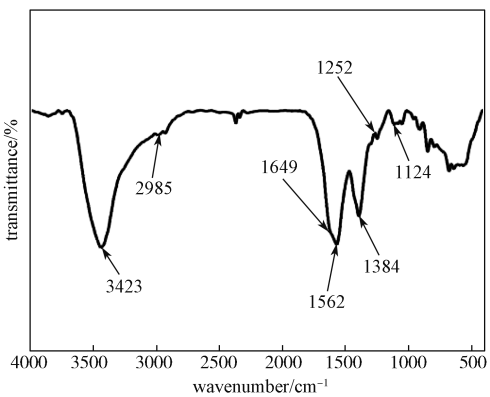
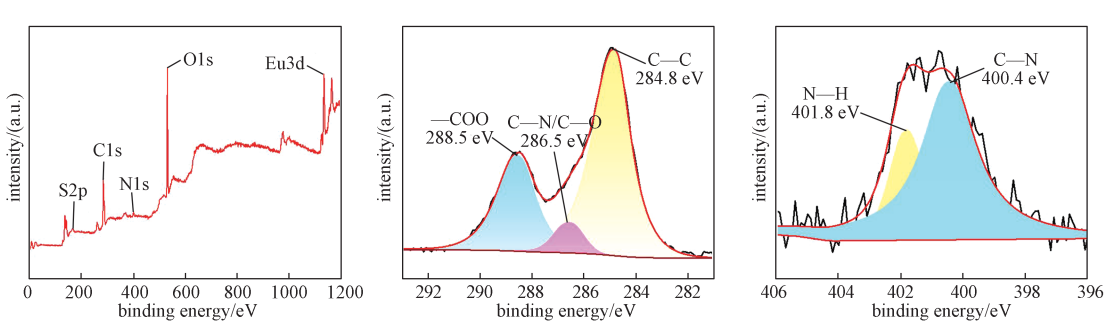


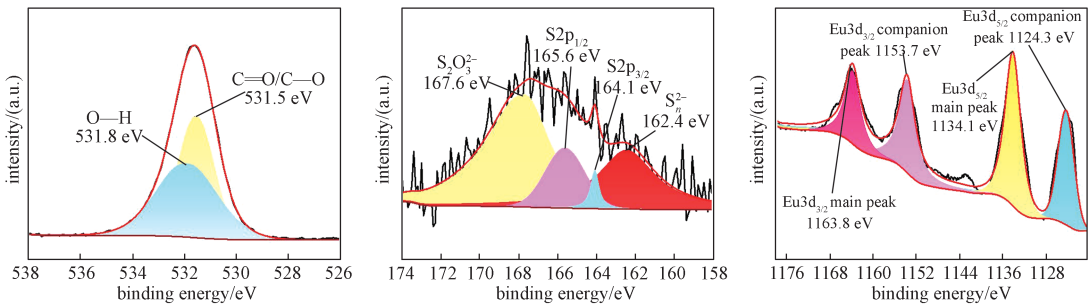
图 1　Eu-CDs 的 FTIR 图

Fig. 1　FTIR spectrum of Eu-CDs

进一步用 XPS 分析 Eu-CDs 的组成，结果如图 2 所示。Eu-CDs 由 C、N、O、S 和 Eu 元素组成，对应的结合能分别为 283.2, 398.4, 530.3, 161.8, 1133.4 eV（见图 2a）。从 C1s 精细谱（见图 2b）可知，Eu-CDs 表面具有 C—C（284.8 eV）、C—N / C—O（286.5 eV）和 —COO（288.5 eV）[21]。N1s 精细谱（见图 2c）表明，Eu-CDs 表面具有 C—N（400.4 eV）、N—H（401.8 eV）[22]。O1s 精细谱（见图 2d）显示，Eu-CDs 表面存在 C=O/C—O（531.5 eV）和 O—H（531.8 eV）[23]。S2p 精细谱（见图 2e）显示，Eu-CDs 表面存在 S_n^{2-}（162.4 eV）、$S2p_{3/2}$（164.1 eV）、$S2p_{1/2}$（165.6 eV）和 $S_2O_3^{2-}$（167.6 eV）[24]。Eu3d 精细谱（见图 2f）显示，Eu-CDs 表面存在 $Eu3d_{3/2}$ 的主峰（1163.8 eV）与伴峰（1153.7 eV）、$Eu3d_{5/2}$ 的主峰（1134.1 eV）与伴峰 (1124.3 eV)，独特的“主峰 – 伴峰”双峰结构确定了 Eu^{3+} 的存在。此结果同样表明 Eu-CDs 表面具有大量的—OH、—C=O、—COOH 和—NH 官能团。可见，Eu-CDs 合成成功。



a）全谱　　b）Cls 精细谱　　c）Nls 精细谱

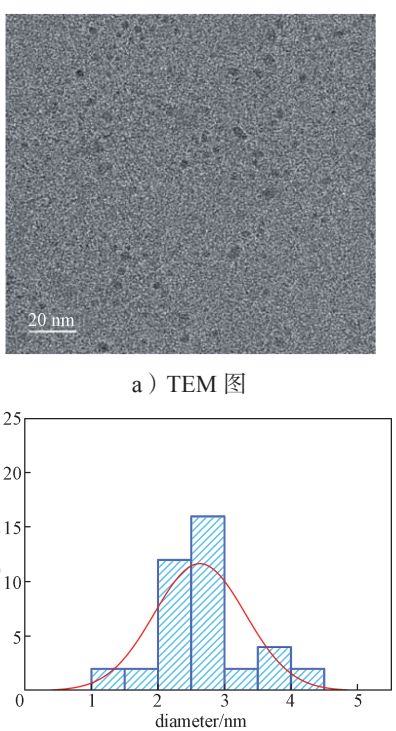


d）Ols 精细谱　　e）S2p 精细谱　　f）Eu3d 精细谱

图 2　Eu-CDs 的 XPS 谱图

Fig. 2　XPS spectrum of Eu-CDs

通过 TEM 对 Eu-CDs 形貌进行表征，结果如图 3 所示。从图可知，Eu-CDs 为分散良好的球形纳米颗粒。选取 100 个纳米颗粒进行统计分析，得到其平均粒径为 2.75 nm。

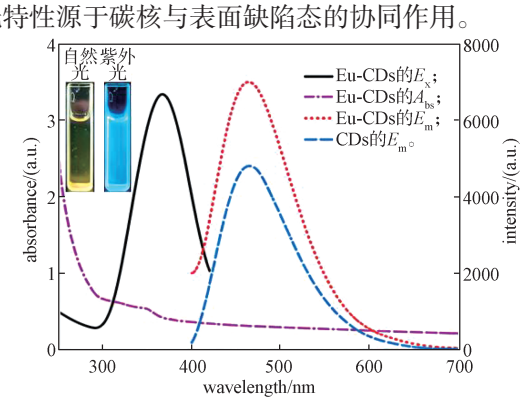


a）TEM 图　　b）粒径分布图

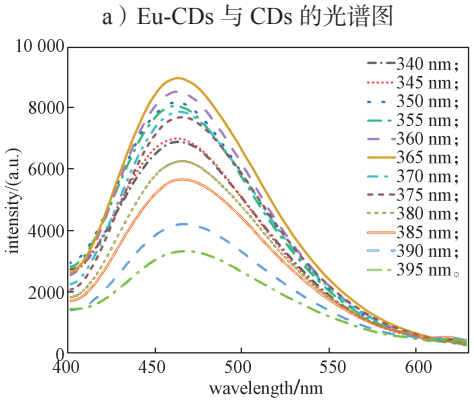
图 3　Eu-CDs 的 TEM 和粒径分布图

Fig. 3　TEM image and particle size distribution diagram of Eu-CDs

Eu-CDs 的光学特性如图 4 所示。由图 4 可知：1）Eu-CDs 在 367 nm 处有一个明显的吸收峰，可归因于 C=O 键的 n-π^* 跃迁 [25]。Eu-CDs 的最佳激发波长为 365 nm，与吸收峰位置对应。在最佳激发波长激发下，Eu-CDs 的最佳发射峰位于 465 nm，属于蓝色发光区域。2）图 4a 中的插图显示，Eu-CDs 在自然光照射下呈澄清透明的淡黄色，在 365 nm 紫外光激发下发出明亮的蓝色荧光。3）通过对比 Eu-CDs 与未掺杂 Eu^{3+} 的 CDs 的荧光发射光谱可知，Eu^{3+} 的掺杂显著增强了 CDs 的荧光发射强度。该增强效应可归因于 Eu^{3+} 与碳点表面—COOH、—OH 等官能团的配位作用，该配位作用有效抑制了非辐射跃迁路径，降低了能量损耗，从而提高了体系的荧光量子产率 [26]。4）Eu-CDs 具有较强的激发波长依赖性，其发射峰随激发波长的增加而红移。该现象可归因于 Eu-CDs 的发光特性源于碳核与表面缺陷态的协同作用。



a）Eu-CDs 与 CDs 的光谱图



b）不同激发波长下 Eu-CDs 荧光光谱

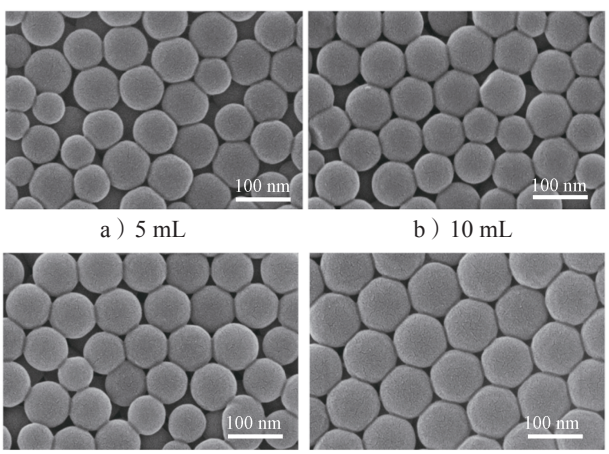
图 4　Eu-CDs 的光学特性曲线

Fig. 4　Optical property curves of Eu-CDs

3.2　PS 微球形貌

图 5 为反应体系中苯乙烯单体添加量分别为 5,

10, 15, 20 mL 时所制备的 PS 微球 SEM 图。随着苯乙烯单体添加量的增加，微球的粒径逐渐增大，对应的平均粒径分别为 145, 162, 183, 214 nm。单体含量的增加意味着反应体系中可供聚合的物质增多，即在相同的反应条件下，更多的单体可以聚合到微球中，从而导致微球粒径增大。同时，单体含量的增加也会使反应体系的黏度有所增加，影响粒子间的扩散和碰撞，一定程度上也促进了微球粒径的增长。



a）5 mL　　b）10 mL

c）15 mL　　d）20 mL

图 5　不同单体添加量下制备的 PS 微球 SEM 图

Fig. 5　SEM images of PS microspheres prepared with different monomer dosages

根据布拉格衍射定律[27]（见式 1），由除 145 nm 粒径外的其余 PS 微球所组装的光子晶体，其禁带波长均位于可见光波段，因而可制备出具有不同结构色的光子晶体薄膜。

$$\lambda=2d\left[n_{\mathrm{PS}}^2 f+n_{\mathrm{air}}^2\left(1-f\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (1)$$

式中：λ 为光子禁带波长；d 为晶格间距；n_{PS}、n_{air} 分别为 PS 微球与空气的折射率，取值分别为 1.59, 1.00；f 为微球在光子晶体中的体积分数，在面心立方体光子晶体中取值为 0.74。

3.3　PS 微球光子晶体的制备工艺优化

在喷涂 PS 微球构建光子晶体的过程中，喷嘴间隙、喷涂角度、喷涂距离等参数会决定沉积在基体上的初始液滴的聚集状态，进而影响微球自组装的进程（如图 6 所示）。合适的工艺参数会在基体表面形成液滴大小、固含量、铺展面积适宜的预组装微球。随着溶剂蒸发与液体及微球间表面张力的共同作用，微球实现规整排列，进而形成可产生结构色的光子晶体。因此，本研究对喷涂工艺参数进行优化。

3.3.1　喷嘴间隙

在喷涂过程中，分别采用粒径为 162, 183, 214 nm 的 PS 微球分散液，将喷涂距离固定为 15 cm、喷涂角度设定为 90° ，通过改变喷嘴间隙（0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mm）来制备不同的 PS 微球光子晶体样品。不同样品的喷涂效果与反射光谱如图 7~9 所示。

从图 7 可以看出，由粒径为 162 nm 的 PS 微球自组装的光子晶体呈现蓝色；当喷嘴间隙为 0.6 mm 时，基底表面形成了结构色，但结构色呈断续状态。此现象归因于喷嘴间隙较小，致使分散液喷出时流量较低，单位面积沉积的微球数量较少，难以形成连续的光子晶体。当喷嘴间隙为 0.8 mm 时，结构色均匀。此时，微球分散液喷出流量适中，有利于微球组装形成光子晶体。继续增大喷嘴间隙，1.0 mm 时的样品出现局部发白（见图 7c），1.2 mm 时的样品出现液滴的流痕（见图 7d）。此现象归因于增大喷嘴间隙后，喷出的微球分散液液滴尺寸较大，颗粒堆叠难以形成周期性有序结构，进而引发发白现象，或使液滴难以维持稳定状态而发生流动。粒径为 183, 214 nm 的 PS 微球喷涂效果与粒径为 162 nm 的 PS 微球喷涂效果相似，均在喷嘴间隙为 0.8 mm 时样品的反射强度最高，结构色最为均匀。

3.3.2　喷涂角度

在喷涂过程中，分别采用粒径为 162, 183, 214 nm 的 PS 微球分散液，将喷涂距离固定为 15 cm、喷嘴间隙设为 0.8 mm，通过改变喷涂角度（30°、45°、60°、90°）来制备不同的 PS 微球光子晶体。不同样

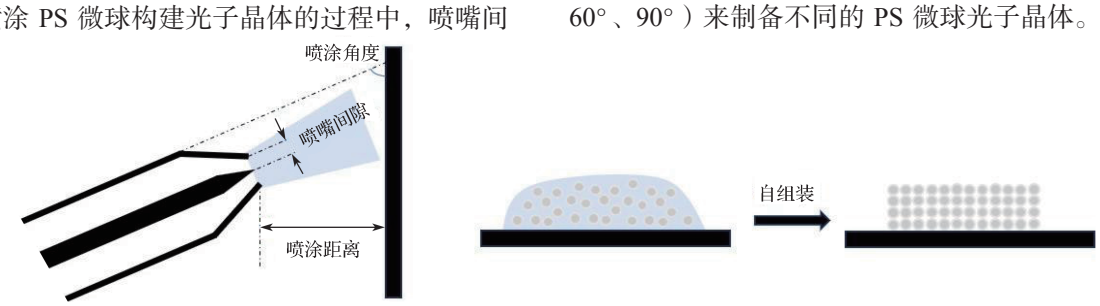
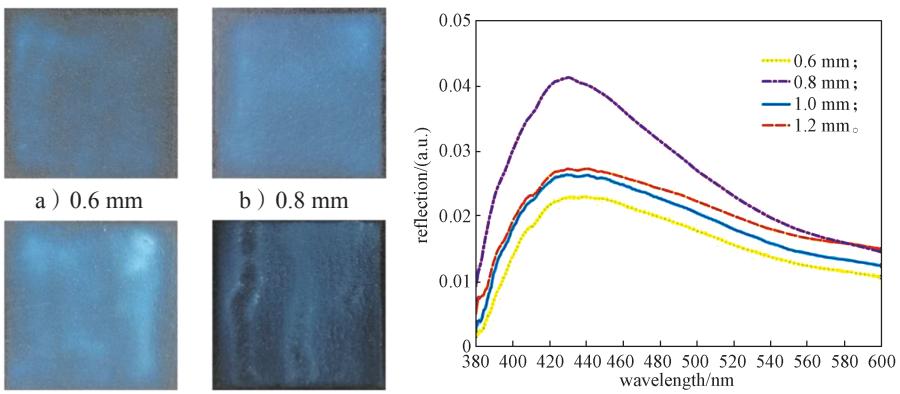


图 6　PS 微球自组装示意图

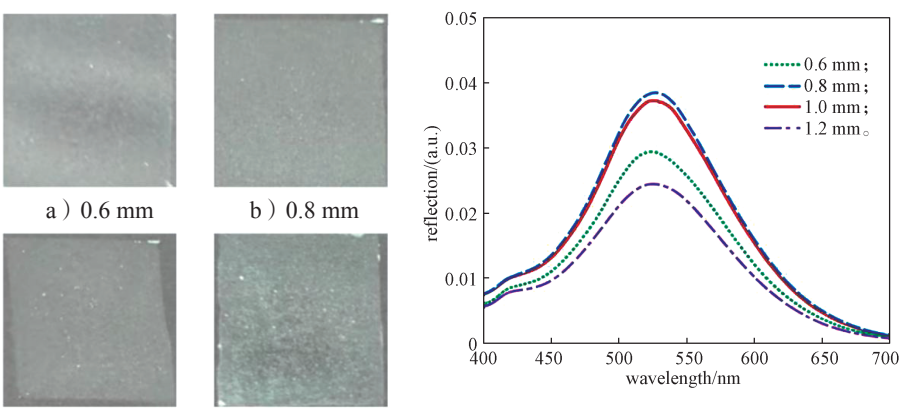
Fig. 6　Schematic diagram of self-assembly process of PS microspheres



a）0.6 mm　b）0.8 mm　c）1.0 mm　d）1.2 mm　e）不同喷嘴间隙下喷涂样品的反射光谱

图 7　不同喷嘴间隙下粒径为 162 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

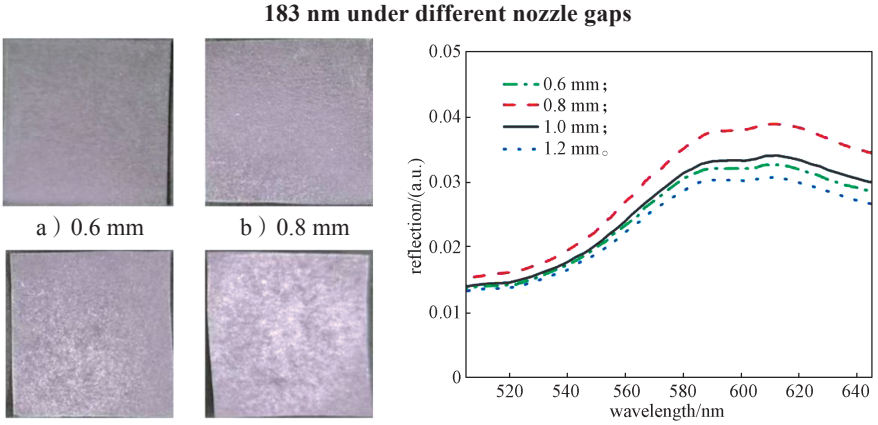
Fig. 7　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 162 nm under different nozzle gaps



a）0.6 mm　b）0.8 mm　c）1.0 mm　d）1.2 mm　e）不同喷嘴间隙下喷涂样品的反射光谱

图 8　不同喷嘴间隙下粒径为 183 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 8　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 183 nm under different nozzle gaps



a）0.6 mm　b）0.8 mm　c）1.0 mm　d）1.2 mm　e）不同喷嘴间隙下喷涂样品的反射光谱

图 9　不同喷嘴间隙下粒径为 214 nm 的聚苯乙烯微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 9　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 214 nm under different nozzle gaps

品的喷涂效果与反射光谱如图 10~12 所示。

从图 10 可知，当喷涂角度为 30°时，样品表面呈现明显条纹，且颜色分布不均匀。这是由于较大的倾斜角会使喷涂液雾化距离的差距增大，进而造成喷雾在基材上沉积时液滴厚度分布不均。喷涂液的上沿因雾化距离长，颗粒沉积密度较小；而下沿因雾化距离短，颗粒沉积密度较大。随着喷涂角度增加到 45°，方向性条纹有所减轻，但颜色分布均匀性仍有待提高。此时

微球分散液的雾化距离差距减少，微球的分布相对更均匀，但仍未达到最佳状态。当喷涂角度达到 60°时，光子晶体的颜色均匀性明显提高，基本看不到明显的方向性条纹。此角度下，微球分散液能够较均匀地覆盖在基材表面，有利于微球的自组装，从而形成相对有序的光子晶体结构。当喷涂角度为 90°（垂直喷涂）时，光子晶体的颜色最为均匀，呈现出良好的光学效果。同理，当喷涂角度为 90° 时，粒径分别为 183, 214 nm 的 PS 微球喷涂样品均展现出较高的色彩饱和度与较大的光谱反射强度，结构色效果最佳。

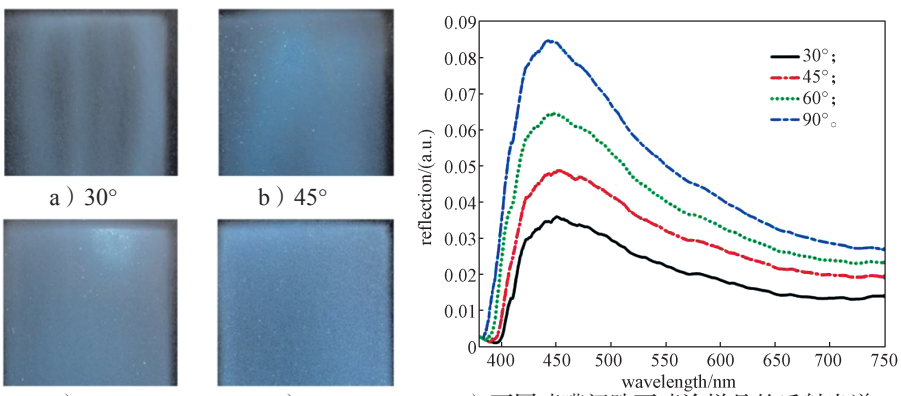


图 10　不同喷涂角度下粒径为 162 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 10　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 162 nm at different spraying angles

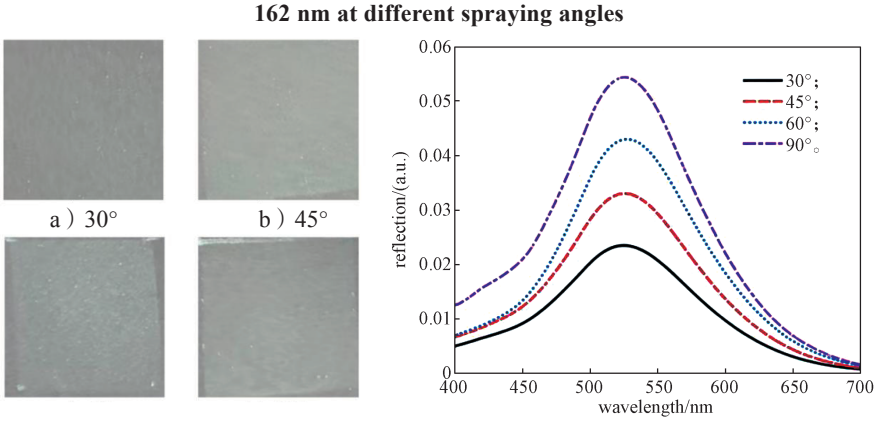


图 11　不同喷涂角度下粒径为 183 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 11　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 183 nm at different spraying angles

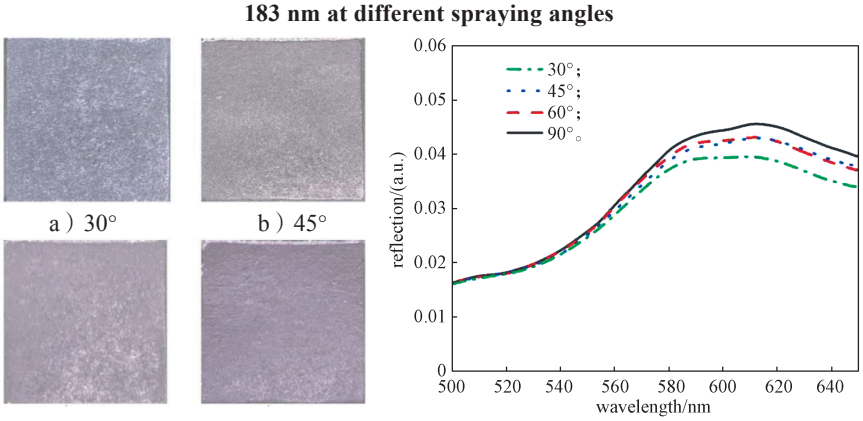


图 12　不同喷涂角度下粒径为 214 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 12　Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 214 nm at different spraying angles

3.3.3 喷涂距离

在喷涂过程中，分别采用粒径为 162, 183, 214 nm 的 PS 微球分散液，将喷涂角度固定为 90°、喷嘴间隙设为 0.8 mm，通过改变喷涂距离（5, 10, 15, 20, 25 cm）来制备不同的 PS 微球光子晶体。不同样品的喷涂效果与反射光谱如图 13~15 所示。

由图 13 可知，当喷涂距离小于 10 cm 时，基材表面出现液滴集聚现象，进而出现明显的流痕及因

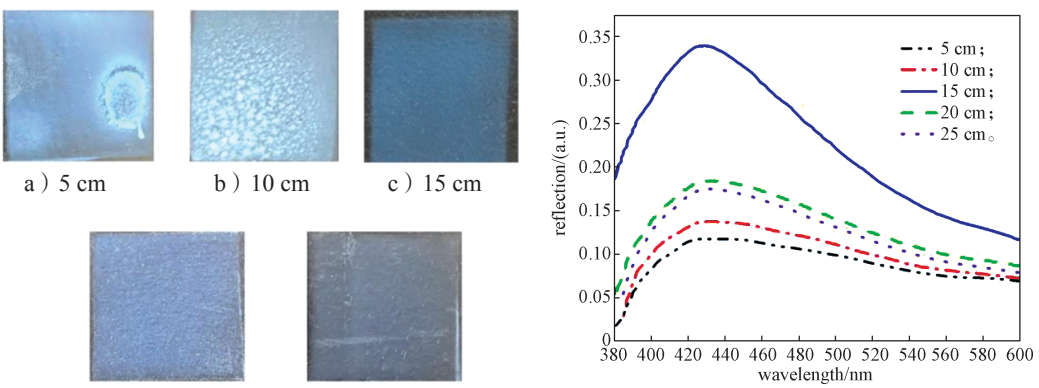


图 13 不同喷涂距离下粒径为 162 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 13 Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 162 nm at different spraying distances

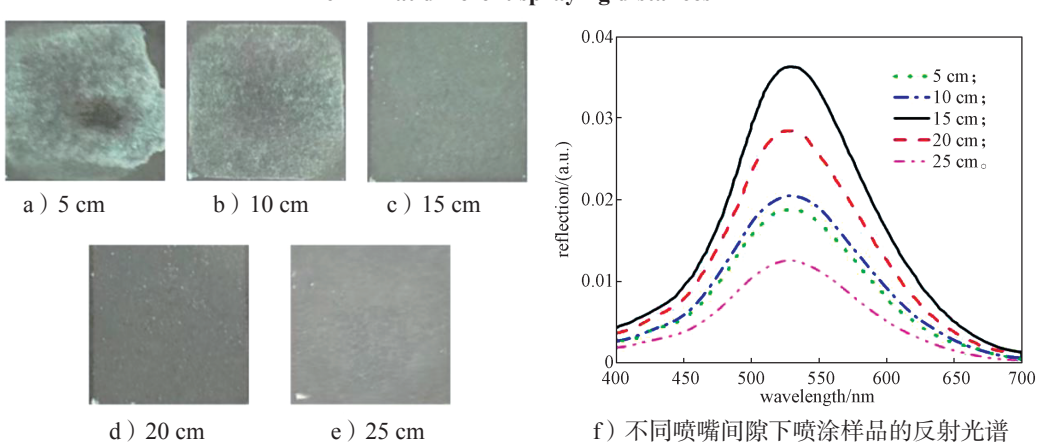


图 14 不同喷涂距离下粒径为 183 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与反射光谱

Fig. 14 Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 183 nm at different spraying distances

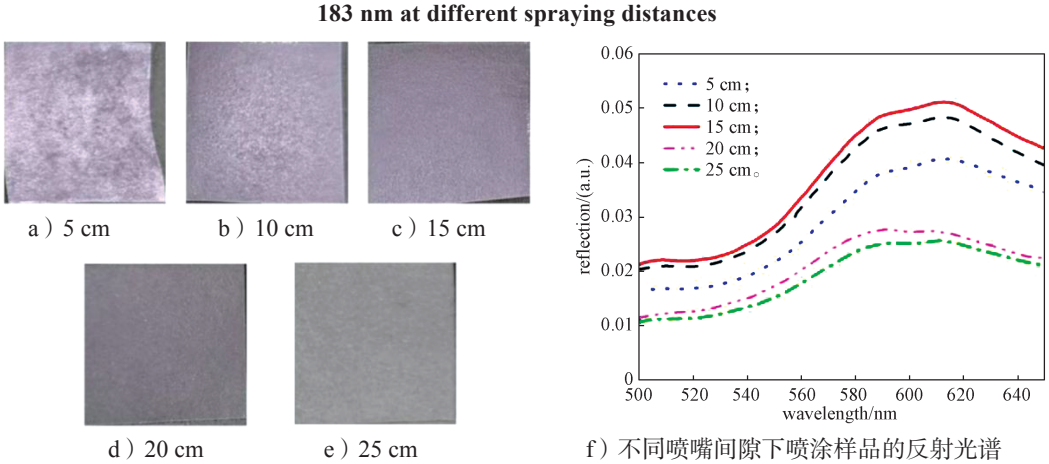


图 15 不同喷涂距离下粒径为 214 nm 的 PS 微球喷涂样品照片与射光谱

Fig. 15 Photographs and reflection spectra of sprayed samples of PS microspheres with a particle size of 214 nm at different spraying distances

PS 微球堆积产生的白块。此现象可归因于喷涂距离过短，致使喷涂液无法实现均匀雾化，而是以粗液滴的形态聚集于基体之上。当喷涂距离为 15 cm 时，样品呈现出均匀的结构色，色彩饱和度高。此时，喷涂液雾化距离适中，沉积在基体上的微球密度适中，在干燥过程中可以实现紧密堆积，从而形成高质量的光子晶体。继续增加喷涂距离，样品表面难以形成均匀的结构色。这是因为喷涂距离太远，喷涂液雾化后，在基材上沉积的微球密度过低，难以形成周期性的光子晶体。当喷涂距离为 15 cm 时，样品的结构色饱和度最高。同理，当喷涂距离为 15 cm 时，粒径分别为 183, 214 nm 的 PS 微球喷涂样品的结构色呈色效果最佳。

综上可知，3 种微球的粒径参数相差较小，故粒径参数对组装过程的影响弱于喷涂工艺。因此，制备 PS 微球光子晶体的最佳喷涂工艺参数如下：喷涂距离 15 cm、喷涂角度 90°、喷嘴间隙 0.8 mm。在该工艺参数下，再用 3 种不同粒径（162, 183, 214 nm）的 PS 微球进行喷涂，样品照片及其 SEM 图如图 16 所示。3 个样品分别呈现蓝、绿、红 3 种不同的结构色，其 SEM 图均显示微球呈密集有序排列。根据式（1）计算可知，3 种不同粒径微球组装的面心立方体光子晶体的禁带波长分别位于 487, 547, 639 nm，即分别位于蓝色、绿色与红色区域内，与实际样品的表观颜色对应。

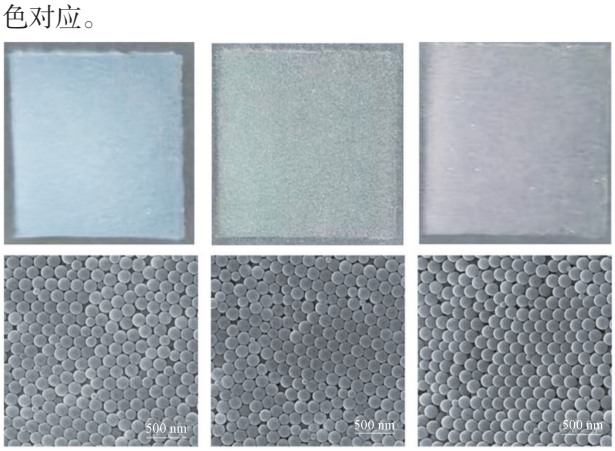


图 16　优化工艺后制备的 PS 光子晶体照片和 SEM 图

Fig. 16　Photographs and SEM images of PS photonic crystals prepared under optimized process conditions

3.4　荧光 / 结构色双模式光学标签的光学性能测试

3.4.1　Eu-CDs 水溶液浓度对光学性能的影响

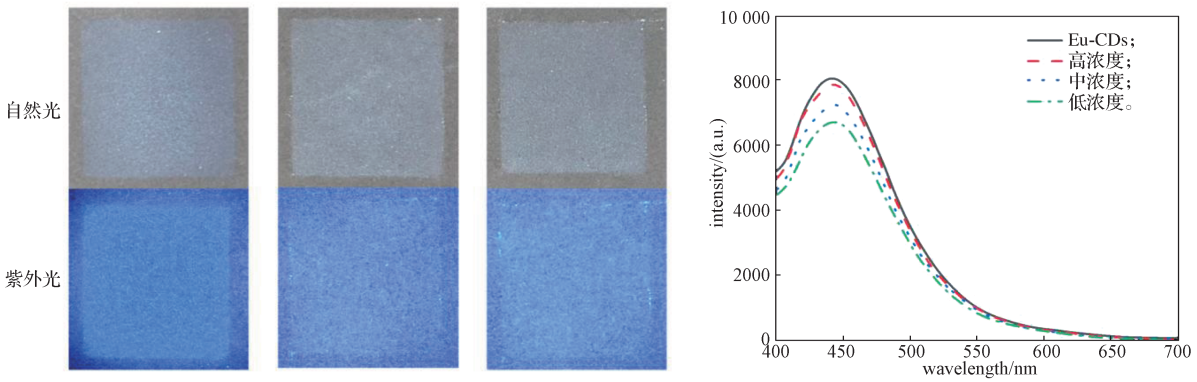
为探究 Eu-CDs 在 PS 微球间隙中的分布均匀性及其对荧光稳定性的影响，在优化的喷涂工艺参数下，将不同质量浓度（0.01, 0.10, 1.00 mg/mL）的 Eu-CDs 水溶液与 162 nm 的 PS 微球共混后进行喷涂，制得的荧光 / 结构色双模式光学标签在自然光和紫外灯下的荧光效果与荧光发射光谱如图 17 所示。由图 17 可知，随着 Eu-CDs 浓度的提升，标签的荧光强度逐渐升高，在紫外灯下的荧光愈发明亮。由于 PS 与 Eu-CDs 均具有良好的水分散性，从标签的荧光分布看，碳点在 PS 微球中分散均匀。对比双模式标签、Eu-CDs 喷涂标签的荧光光谱可知，碳点在 PS 微球中的分散并未影响其发光特性。但在黑色卡纸上干燥后的样品，其发射光谱有一定蓝移，这可能是碳点表面态与水的相互作用减弱，从而引起发射峰蓝移。此外，由于 Eu-CDs 溶液为淡黄色，高浓度的 Eu-CDs 溶液会使得 PS 微球着色，从而对光子晶体结构色产生一定的影响。因此，Eu-CDs 水溶液质量浓度宜保持在 0.10 mg/mL。

为进一步探究结构色与荧光的相互影响，将浓度为 0.10 mg/mL 的 Eu-CDs 水溶液与质量分数为 15% 的不同粒径 PS 微球进行共混，在优化的喷涂工艺参数下，将其喷涂于基材表面，得到双模式标签。双模式标签的荧光光谱与反射光谱如图 18 所示。

由图 18g 可知，Eu-CDs 嵌入不同粒径光子晶体中所产生的荧光强度未呈现显著差异，且这一结果与紫外光下实物照片的视觉效果相一致。理论上，蓝色荧光碳点与蓝色结构色光子晶体复合后，因光子禁带效应会引发共振能量转移，进而提高荧光强度。然而，在现有的制备方法及测试条件下，当蓝色荧光碳点发射峰位置（465 nm）与光子禁带（430 nm）处于不同波段的特定组合时，并未观测到明显的能量转移或吸收效应。此外，采用共混制备方法可使碳点在光子晶体结构中实现均匀分布，然而，大部分碳点的发光中心并未经过光子晶体结构的光学调制。从图 18h 的反射光谱能够看出，双模式标签未呈现出具有规律性的反射强度增强或减弱现象，对比自然光条件下的实物图，也未观察到显著的结构色效果差异。

3.4.2　多色荧光 / 结构色双模式光学标签的光学性能

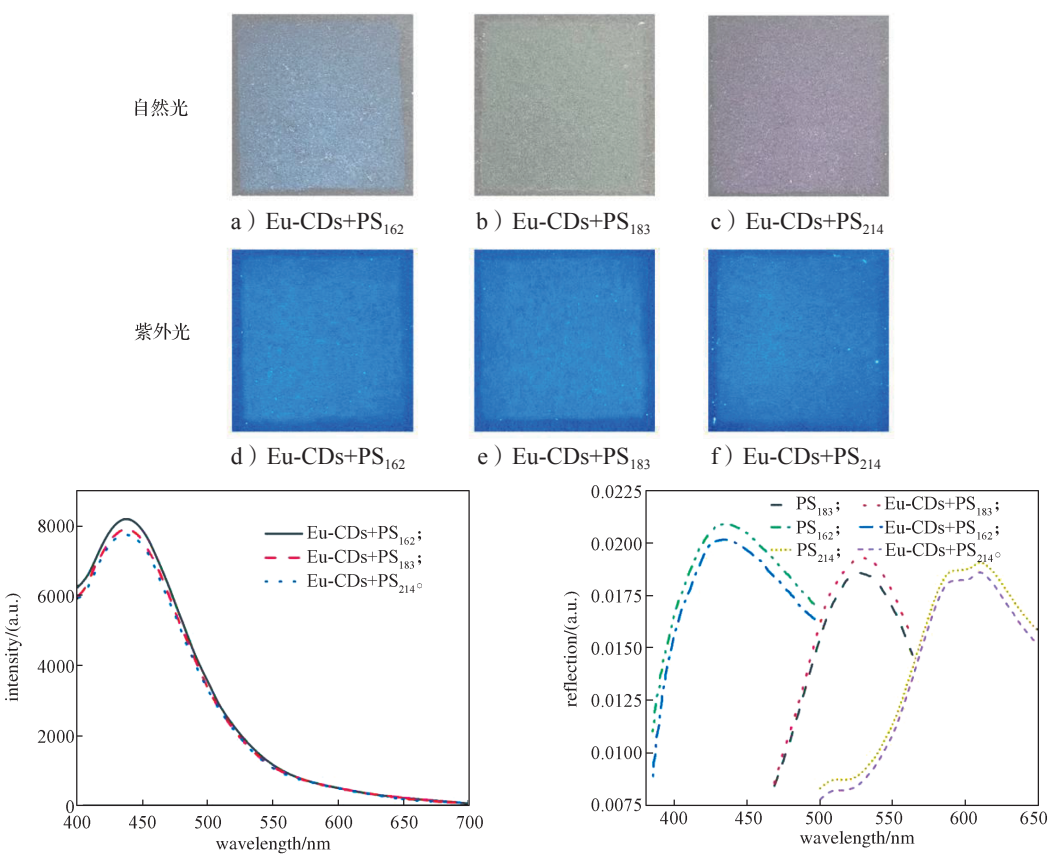
进一步用喷涂法制备多色的荧光 / 结构色双模式光学标签，其制备过程如图 19 所示。首先，将 3 种不同粒径的 PS 微球悬浮液与浓度为质量 0.10 mg/mL 的 Eu-CDs 水溶液按等体积比混合，注入喷枪后，按优化的工艺参数，在叠加了“HUT”掩模的黑色卡纸上进行喷涂。水分蒸发后，完成自组装，Eu-CDs 均匀分布在 PS 微球间隙中。所形成的双模式光学



a）高浓度　b）中浓度　c）低浓度　d）不同浓度 Eu-CDs 对应标签的荧光发射光谱

图 17　不同浓度 Eu-CDs 的喷涂样品在自然光、紫外光下的照片与荧光光谱

Fig. 17　Photographs and fluorescence spectra of sprayed samples with different concentrations of Eu-CDs under natural light and ultraviolet lamp



g）不同粒径 PS 微球与 Eu-CDs 混合后的荧光光谱　h）不同粒径 PS 微球与 Eu-CDs 混合前后的反射光谱

图 18　结构色与荧光的影响相关图

Fig. 18　Correlation diagram of structural color and fluorescence effects

标签在自然光下呈现红、绿、蓝 3 色结构色，而在 365 nm 紫外灯下呈现明亮的蓝色荧光“HUT”字样。这种颜色可调、制备流程简单，并且结合了结构色和荧光 2 种光学模态的标签，既可用于防伪领域，也可用于信息存储。

为检测双模式光学标签的包装适用性，测试黑卡色纸、瓦楞纸板、玻璃板及 PP 塑料板 4 种不同包装材料上的双模式标签图案的附着力、耐磨性与耐老化性。

使用百格法对标签进行附着力测试，效果如图 20 所示。经单次胶带粘附测试发现，以黑色卡纸与瓦楞纸板为基底的双模式光学标签脱落率均超 40%，而以玻璃板与 PP 塑料板为基底的双模式光学

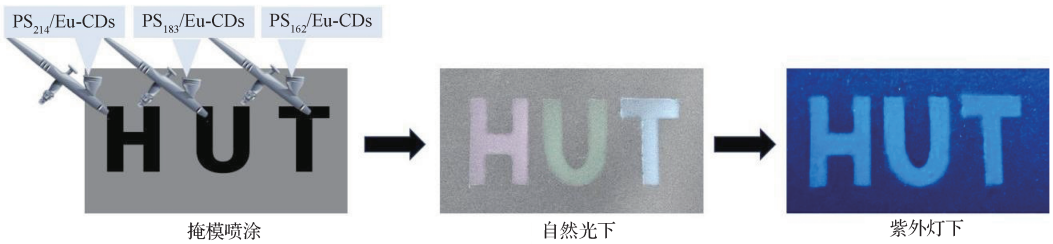
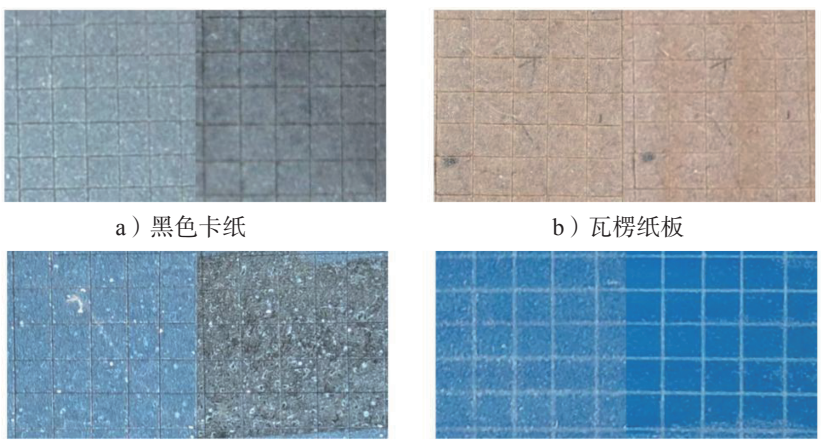


图 19　以“HUT”为例的双模式光学标签制备与不同光照条件下的光学效果

Fig. 19　Preparation method of dual-mode optical label (taking “HUT” as an example) and optical effects under different light conditions



a）黑色卡纸　　b）瓦楞纸板

c）玻璃板　　d）PP 塑料板

图 20　不同基材下双模式光学标签的附着力测试效果图

Fig. 20　Adhesion test of dual-mode labels on different substrates

标签脱落率均超 90%。这说明双模式光学标签在各种基材上的附着力都较差，且存在显著差异。该现象可归因于各类基材在表面能、极性与微观形貌的不同，导致涂层与基底之间的浸润性、机械咬合作用与化学键合能力出现明显不同。尤其是，PP 塑料因表面能低、非极性强，需通过电晕、等离子体等处理提升其表面能与极性，才能实现稳定附着。

在耐磨测试中，将样本固定在水平桌面上，使用摩擦试验机以恒定的压力（2 N）和均匀的速度（30 次 /min）用纯棉布在标签表面进行擦拭。双模式光学标签在黑色卡纸与瓦楞纸板上附着相对牢固，经过 50 次摩擦后仍有模糊图案存在；而在玻璃板上经过 50 次摩擦后，图案基本消失。

参考 IEC 60068-2-78—2025 *Environmental testing-Part* 2-78: *Tests-Test Cab*: *Damp heat, steady state*，将样品放入紫外老化箱（温度为 50 ℃、湿度为 85% ± 5%）72 h，测定标签的耐老化性。由于普通纸易受潮，在老化条件下基材已发生变色、变形，因此标签会伴随变形和变色。玻璃表面集聚的水蒸气及塑料板的变形均导致了标签上的复合微球从基材表面脱落。此现象归因于标签仅由 PS 微球与 Eu-CDs 自组装形成，未引入黏结剂、耐老化剂等功能助剂，且未施加保护层，尚不具备良好的环境适应性。为使双模式光学标签能适应复杂包装外环境，仍需用复合防护层或辅助工艺进行进一步优化。

4　结论

本研究设计了喷涂 Eu-CDs/PS 微球混合溶液的荧光 / 结构色双模式光学标签制备方法。通过水热法制备了粒径约为 2.75 nm、高蓝色荧光发光的 EuCDs。通过乳液聚合法调控苯乙烯单体用量，制备出分散性良好、不同粒径（145, 162, 183, 214 nm）的 PS 微球。通过优化喷涂工艺参数（喷嘴间隙为 0.8 mm、喷涂角度为 90°、喷涂距离为 15 cm），形成具有高质量的蓝、绿、红 3 色结构色的双模式光学标签。通过掩模喷涂 Eu-CDs/PS 微球混合溶液，可实现图案化荧光 / 结构色双模式光学标签的快速制备。该方法不仅简化了双模式光学标签的制备流程，缩短了制备周期，还可通过调控 PS 微球粒径与 Eu-CDs 负载量，实现标签光学性能的灵活可调。

所制备的双模式光学标签兼具直观结构色识别与隐蔽荧光验证功能，且具有良好的图案化能力，在包装防伪、信息存储等领域展现出广阔的应用前景，为高效、高安全等级光学防伪材料的开发提供了新的技术路径。但由于标签材料组分简单，自组装结合力较弱，无法适应复杂的环境变化，实际应用中仍需配合其他加工工艺进行综合性能提升，如增加黏结剂、光稳定剂，涂布或复合耐磨、防水层等。此外，在喷涂液中添加环保型水性黏结剂（改性 PVA、壳聚糖等）或紫外光固化树脂作为保护层时，需关注黏结剂对微球自组装过程的影响及有机质的渗入可能引发的结构色色彩饱和度下降、微球与微球孔隙间的折射率差异缩小等问题。

参考文献：

[1] 赵 兵，茹晶晶，彭 丹，等 . 用于高显色性 WLED 和防伪油墨的 $CdLa_4(SiO_4)_3O$：Eu^{3+} 红色荧光粉的制备及发光性能研究 [J]. 中国稀土学报，2026(1)：1−15.

[2] LÜ H L，ZHENG W，WANG Y H，et al. Opal Photonic Crystal Double-Network Hydrogel for Visual Detection Through Structural Color and Fluorescent Responsiveness[J]. Journal of Applied Polymer Science，2024，141(19)：e55339.

[3] LU Y M，XIA X，GUO Y X，et al. Carbon Dots/SiO_2 Fluorescent Photonic Crystals for Anti-Counterfeiting[J]. ACS Applied Nano Materials，2024，7(6)：6547−6555.

[4] KUO W K，WENG H P，HSU J J，et al. A Bioinspired Color-Changing Polystyrene Microarray as a Rapid Qualitative Sensor for Methanol and Ethanol[J]. Materials Chemistry and Physics，2016，173：285−290.

[5] 杨佳怡，马超慧，靳高岭，等 . PA6 基碳点的水热法制备及其在 pH 检测和荧光防伪中的应用 [J]. 精细化工，2025，42(11)：2449−2455，2492.

[6] 朱锋利，杨 玲，杨 沛，等 . 雪莲果皮衍生多模式碳量子点的制备及其防伪应用 [J]. 包装学报，2022，14(5)：57−65.

[7] 朱锋利，杨 玲，王亚虎，等 . 掺杂型碳量子点的制备及其在重金属离子检测中的应用 [J]. 分析化学，2023，51(1)：22−33.

[8] SIMÕES R，RODRIGUES J，NETO V，et al. Carbon Dots: A Bright Future as Anticounterfeiting Encoding Agents[J]. Small，2024，20(28)：e2311526.

[9] 杨 玲，朱锋利，谭海湖，等 . 高性能水性上转换荧光油墨的制备及包装防伪应用 [J]. 包装学报，2021，13(5)：16−26.

[10] SUN Y，LE X X，SHANG H，et al. Dual-Mode Hydrogels with Structural and Fluorescent Colors Toward Multistage Secure Information Encryption[J]. Advanced Materials，2024，36(28)：e2401589.

[11] 杨 玲，王亚虎，龚 果，等 . 稀土上转换荧光材料的多模态发光调控及包装防伪应用 [J]. 包装学报，2023，15(5)：78−94.

[12] 谭旭东，陈思涛，许 馨，等 . 单色碳点的制备及其在油墨中的应用与性能研究 [J]. 包装工程，2025，46(5)：50−56.

[13] 马超慧，崔童然，邴琳涵，等 . 聚对苯二甲酸乙二醇酯废弃物基碳点制备工艺优化及其在聚酰胺 66 中的应用 [J]. 纺织学报，2025，46(8)：28−36.

[14] YU T，WANG B，YU L P. Dual-Mode Color-Changing pH Sensor Based on Fluorescent MOF Embedded Photonic Crystal Hydrogel[J]. Journal of the Chinese Chemical Society，2022，69(5)：831−839.

[15] WANG C，LIN X，SCHÄFER C G，et al. Spray Synthesis of Photonic Crystal Based Automotive Coatings with Bright and Angular-Dependent Structural Colors[J]. Advanced Functional Materials，2021，31(9)：2008601.

[16] MAYRHOFER A，BAUER W. Impact of Surface Tension and Surface Energy on Spray Coating Paper with Polysaccharide-Based Biopolymers[J]. Coatings，2025，15(3)：335.

[17] LIU W J，YANG L，LI T，et al. Rapid Construction of PVA@CDs/SiO_2 Fluorescent/Structural Color Dual-Mode Anti-Counterfeiting Labels via Spray-Coating Method[J]. Polymers，2024，16(15)：2211.

[18] ZHAO C X，JIAO Y，GAO Z，et al. N, S Co-Doped Carbon Dots for Temperature Probe and the Detection of Tetracycline Based on the Inner Filter Effect[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry，2018，367：137−144.

[19] 杨 健，雷 辰，刘 祥，等 . 碳量子点阳离子表面活性剂的多功能性 [J]. 物理化学学报，2022，38(12)：215−223.

[20] LAKSHMI B A，SANGUBOTLA R，KIM J，et al. Lanthanum Mediated Rutin Yellow-Fluorescent Carbon Dots as Multifaceted Sensing Probes for the Detection of Calcium Ions in Melanoma and Plant Cells[J]. Materials Science and Engineering: C，2021，120：111644.

[21] GAN Z Y，HU X T，HUANG X W，et al. A Dual-Emission Fluorescence Sensor for Ultrasensitive Sensing Mercury in Milk Based on Carbon Quantum Dots Modified with Europium (III) Complexes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical，2021，328：128997.

[22] ZHANG L N，WANG Y L，JIA L，et al. Ultrasensitive and Visual Detection of Tetracycline Based on Dual-Recognition Units Constructed Multicolor Fluorescent Nano-Probe[J]. Journal of Hazardous Materials，2021，409：124935.
[23] TI M R，LI Y S，LI Z Q，et al. A Ratiometric Nanoprobe Based on Carboxylated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets and Eu(3+) for the Detection of Tetracyclines[J]. The Analyst，2021，146(3)：1065-1073.
[24] ZHANG M，WANG W T，YUAN P，et al. Synthesis of Lanthanum Doped Carbon Dots for Detection of Mercury Ion, Multi-Color Imaging of Cells and Tissue, and Bacteriostasis[J]. Chemical Engineering Journal，2017，330：1137-1147.
[25] NEMATI F，HOSSEINI M，ZARE-DORABEI R，et al. Fluorescent Turn on Sensing of Caffeine in Food Sample Based on Sulfur-Doped Carbon Quantum Dots and Optimization of Process Parameters Through Response Surface Methodology[J]. Sensors and Actuators B: Chemical，2018，273：25-34.
[26] DESAI M L，JHA S，BASU H，et al. Microwave-Assisted Synthesis of Water-Soluble Eu^{3+} Hybrid Carbon Dots with Enhanced Fluorescence for the Sensing of Hg^{2+} Ions and Imaging of Fungal Cells[J]. New Journal of Chemistry，2018，42(8)：6125-6133.
[27] SHIMODA Y，OZAKI H，YOSHINO K. Electric Field Tuning of a Stop Band in a Reflection Spectrum of Synthetic Opal Infiltrated with Nematic Liquid Crystal[J]. Applied Physics Letters，2001，79(22)：3627-3629.
[28] 张 威，甘文森，杜联学，等 . 玻璃瓶标签附着牢固度分析研究 [J]. 绿色包装，2024(2)：20-23.

（责任编辑：邓 彬）

Preparation and Performance Evaluation of Eu-CDs/Polystyrene Microsphere-Based Dual-Mode Optical Labels

GE Chao，LI Ting，LIU Zongxiang，YANG Ling，TAN Haihu

（School of Packaging Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China）

Abstract：To achieve a more efficient and rapid preparation of dual-mode optical labels, a one-step method was proposed to fabricate structural color/fluorescence dual-mode optical labels by spraying a mixed solution of carbon dots and polystyrene microspheres (PSMs), and the applicability of this method in packaging was also discussed. Firstly, blue fluorescent Eu-doped carbon dots (Eu-CDs) were fabricated via a hydrothermal approach using citric acid as the carbon source, N, N’-diphenylthiourea as the nitrogen source, and europium nitrate as the dopant. The morphology, composition, and optical properties of the CDs were characterized by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. Four PSMs samples with different particle sizes (145, 162, 183, 214 nm) were prepared via emulsion polymerization. By optimizing the spraying process parameters, the three structural colors of red, green, and blue were achieved under the conditions of a spraying distance of 15 cm, a spraying angle of 90° , and a nozzle gap of 0.8 mm. Furthermore, the rapid preparation of structural-color/fluorescence dual-mode optical labels was realized by spraying the mixed solution of CDs and PSMs. The experimental results show that the proposed method can rapidly achieve tunable structural colors, concealed fluorescence properties, and patterning effects. The prepared anti-counterfeiting labels can realize primary-level anti-counterfeiting by direct visual observation of structural color patterns, while achieve secondary-level anti-counterfeiting through instrument-based verification of fluorescence patterns and spectral characteristic signals. The dual-mode optical labels exhibit broad application prospects in packaging anticounterfeiting and information storage.

Keywords：dual-mode optical label；structural color；photonic crystal；fluorescence；Eu-doped carbon dots；spraying method