

稀土多色发光纳米材料的合成与防伪应用的初步研究

殷 岳 / 北京师范大学附属实验中学

指导教师 严纯华 刚永运

◎ 简介

荧光油墨防伪是目前普遍使用的防伪技术之一，目前应用的多为紫外荧光油墨，但其原理简单，单一材料的发光色彩相对单一，不易人为调控其发光颜色，容易被仿制；而大部分红外油墨也仅仅利用到了材料的红外吸收性质，若使用红外吸收的上转换荧光材料作为荧光油墨添加剂，添加在已有的紫外荧光发光材料上，则可成为新一类的双重防伪荧光油墨材料。光材料，作为荧光油墨添加剂，则可成为新一类的双重防伪荧光油墨材料。本人采用 Yb^{3+} 离子敏化的 NaYF_4 基质，通过加入不同浓度的 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 或 Ho^{3+} 等离子作为激活剂的上转换材料为基础，试验其作为防伪材料的潜力。由于上转换材料本身所具有的特性，以及本试验合成后对其颗粒性质的分析，有理由相信这种新型防伪材料将在一定方面优于传统的防伪材料。

◎ 研究方法

◆ 合成方法

本研究采用共沉淀和金属有机复合物高温热分解两种方法，分别用 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 以及 Ho^{3+} 掺杂 NaYF_4 来合成上转换材料。

◆ 共沉淀法。利用稀土元素 (Rare Earth, RE, 实验中用到的包括 Y, Yb, Er, Tm, Ho) 和 Na 的氟化物复盐 (NaREF_4) 所具有的较小的溶解

度，通过向一定配比的稀土元素盐酸盐的水溶液中加入过量 NaF 水溶液的方法，即可得到大量掺杂有其他稀土离子的 NaYF_4 颗粒沉淀。经过倾析、过滤等方法，即可得到立方相的 NaYF_4 颗粒。

◆ 金属有机复合物高温热分解法。采用稀土三氟乙酸盐作为前驱体，油酸、油胺和十八烯作为溶剂及表面活性剂，在高温下，通过金属-有机前驱体的分解，得到大小为数十纳米到数百纳米的、尺寸可调、且分布均匀的 NaYF_4 纳米颗粒。

在研究过程中，作者发现采用简便的高温热分解法可以实现将上转换纳米颗粒和下转换材料进行复合，得到同时具有上转换和下转换发光性质的复合纳米材料。

◆ 表征方法

对已合成的产物，利用以下方法进行表征。

◆ 利用电子显微镜和高分辨电子显微镜对纳米尺度的样品形貌、尺寸、与精细结构进行表征。

◆ 利用粉末 X-射线衍射对合成所得样品的相态及其纯度进行表征。

◆ 利用激光拉曼光谱仪对所得荧光材料的上转换性质进行表征。

◎ 实验结果

◆ 上转换材料的合成

通过上述合成方法，作者得到了一系列的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er/Tm/Ho}$ 颗粒，

由于合成方法以及其他控制条件的不同，它们具有不同的形貌与尺寸，尤其重要的是，它们的上转换发光性质有着明显的不同。合成所得样品有 12 种。

◆ 上转换发光材料与普通下转换材料的复合纳米颗粒的合成

合成采用前述的热分解方法，采用如下步骤：

◆ 称量试剂；连接实验装置；抽真空 30 分钟，同时进行加热搅拌 ($\leq 120^\circ\text{C}$)；通氮气；加热至 320°C ，保温 30 分钟；降温，分装 2 支离心管进行离心；离心后倒掉液体，留固体备用。

◆ 称量试剂；连接实验装置、加入步骤一所得固体；抽真空 30 分钟，同时进行加热搅拌 ($\leq 120^\circ\text{C}$)；通氮气；加热至 280°C ，保温 60 分钟；降温；分装 4 支离心管进行离心；离心后倒掉液体，所得固体为目标复合材料。

通过上述两个步骤，制得 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ce, Tb}$ 、 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Eu}$ 、 $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb, Er@NaYF}_4$ (在 $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ 样品外部包覆有一层 NaYF_4 的复合结构)、 $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb, Er@NaYF}_4:\text{Ce, Tb}$ 等 4 种样品。

这四种样品的发光性质各有不同。 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ce, Tb}$ 样品在 255nm 的紫外光激发下能够产生 Tb^{3+} 的特征绿色发射，而 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Eu}$ 则能产生 Eu^{3+} 的红色发射。在 255nm 的紫外灯照射下，这两种样品的环己烷溶液能发出

明亮的绿色或红色发光。但是,这两种样品在红外光的照射下不会发光。 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@NaYF}_4$ 在波长为980nm的红外激光照射下,能够产生绿色和红色发光,复合为人眼可见的黄色荧光。可是,这种样品在紫外光的照射下并不会发光。

作者合成所得的 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 样品则兼具了前面所述的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 和 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@NaYF}_4$ 样品的特点——它既能在紫外光的照射下产生明亮的绿色荧光(Tb^{3+} 的发光),又能在980nm红外激光的照射下产生黄色发光(Er^{3+} 的发光);从而将下转换与上转换很好地结合在一起,形成了双功能的复合材料。

通过几种下转换/上转换发光材料的对比,作者发现所合成的 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 材料同时具有下转换/上转换发光的性质,它能够在紫外和红外光的同时照射下发射出两种不同颜色的荧光。这乃是一种新型的、多功能的发光材料。

❶ 双功能发光颗粒的简单防伪应用

❖ 为了验证所得的双功能发光纳米颗粒在防伪领域的潜在应用价值,作者设计了如下的简单实验:在一张洁净的分析滤纸上,用蘸有发光纳米颗粒溶液的毛细管,书写3个英文字母“Y”“i”“n”,其中字母“Y”采用 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 溶液写成;字母“i”采用 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Eu}$ 写成;而字母

“n”则用双功能的 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 溶液写成。待溶剂(环己烷)挥发后,纳米颗粒将被滤纸吸附并留在滤纸上。由于合成的纳米颗粒本身都是白色颗粒,所以它们不会在滤纸上留下任何可见的痕迹,写过字的滤纸与其他普通滤纸在通常条件下并不能被肉眼区分。但是,可以预见的是,在紫外或红外照射下,这张滤纸上的标记能够被很容易地识别。

如图1所示,实验很好地证明了作者的预想。在日光灯下看似普通的白色滤纸,在紫外灯的照射下,清晰地显现出作者书写的3个字母,“Y”“i”“n”分别发出绿色、红色、绿色的荧光;而且,由于其中的字母“n”是用双功能发光纳米颗粒写成的,这使得它在红外激光的照射下,能够发出明亮的光芒。

❖ 为了检测双功能发光颗粒应用于防伪的稳定性,作者又设计了简单的检测小实验,分别对样品的防水性、耐光照性、耐酸碱性进行了测试。

用5张分析滤纸和5块玻璃片,一张滤纸与一块玻璃片为一组,共分为5组。分别在上面标记所检测的条件。第一组为正常情况下,作为对比的“空白”组;第二组为在太阳光照下的“SUN”组;第三组为用水洗涤的“WATER”组;第四组为用稀硫酸洗涤的“酸”组;第五组为用氢氧化钠洗涤的“碱”组。

首先用蘸有双功能的 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}_4\text{Er@NaYF}_4\text{:Ce}_4\text{Tb}$ 溶

液的毛细管分别在4张分析滤纸上各滴3~4滴,再分别在4个玻璃片上各滴3~4滴;随后将标记不同的每组样品分别对应放置于所设计的环境下,观察并记录。

作者发现在24小时后,4组样品亮度在肉眼观察下与空白组对比没有减弱,在红外及紫外光照射下均有荧光反应;36小时后,4组样品亮度在肉眼观察下与空白组对比依旧没有变化,在红外及紫外光照射下均有荧光反应;48小时后,“SUN”组样品亮度与空白组对比有一定程度的减弱,其他3组均没有变化,4组样品在红外及紫外光照射下仍有荧光反应。

此实验与作者预计结果基本吻合,说明作者所得到的双功能发光颗粒作为防伪材料的质量基本过关。

◎ 讨论

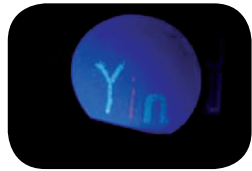
基于对已有实验的总结,作者创造性地将具有上转换发光性质的 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 纳米颗粒和 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Ce,Tb}$ 这种具有下转换发光性质的颗粒很好地复合在一起,从而形成了同时兼具上转换性质与下转换性质的双功能材料。这种材料在多色标记,荧光防伪等领域具有潜在的应用价值。

与现在传统防伪应用相比,此新型防伪材料有以下几大特性:

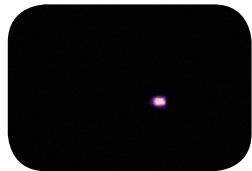
❶ 由于上转换荧光所独有的多光子过程,使得其发光过程更为复杂,所具有



(a) 日光灯下观察写有字的滤纸



(b) 紫外灯照射下观察该滤纸



(c) 红外照射其中的“n”字母



(d) 同时使用紫外和红外照射

图1 β -NaYF₄:Ce,Tb,
 β -NaYF₄:Eu 和
 α -NaYF₄:Yb,Er@
 NaYF₄:Ce,Tb 用于同一张
 滤纸的“防伪”模型

的调制因素也就更多，相应地，所得材料的合成也就变得更加复杂而不易被复制；

③ 其所用的半导体红外激光器早已实现商业化，这使得防伪材料的检验变得更加方便而简单；

④ 通过简单的改变掺杂离子浓度，材料相态以及其他合成条件等因素，即可在单一波长（980nm）激发下，发出不同颜色的荧光，也就是此种上转换材料具有单一材料、单一激发波长、多种波长发射的特性；

⑤ 通过不同的合成方法，能够得到不同尺寸、不同形貌、不同表面状态的上转换荧光材料；

⑥ 通过将上转换材料与下转换材料很好地复合在一起，实现了双功能的荧光防伪标记，大大提高了材料的防伪性能；

⑦ 通过简单的检测，证实双功能发光颗粒作为新型防伪材料基本稳定。

◎ 结论与展望

通过本研究发现，利用共沉淀法和高温热分解法这两种合成技术，可以得到具有上转换发光性质的稀土掺杂发光材料。在NaYF₄:Yb,Tm体系里，通过改变Tm³⁺的掺杂比例，即可实现上转换发光颜色的调整。不同的是，高温热分解法所得的颗粒尺度更小，均在纳米尺度（数十到数百纳米），且可以很好地溶解在环己烷中，形成澄清透明的胶体溶液。

利用高温热分解法，可以得到具有上转换发光性质的稀土掺杂发光纳米材料。将发光体系由NaYF₄:Yb,Tm，拓展到NaYF₄:Yb,Er和NaYF₄:Yb,Ho，同样可以实现上转换发光颜色的调整。

与掺杂Tm³⁺体系不同的是，掺杂Er³⁺的上转换发光体系的发光

颜色主要为绿色到橙色的转变，其调控方法主要为调节颗粒的相态和尺寸等。

通过将上转换和下转换性质的复合，作者得到同时具有上转换发光性质和下转换发光性质的多功能纳米颗粒。将上转换、下转换进行很好的结合。通过改变反应前驱体，优化反应条件等，作者可对不同上转换材料与下转换材料的复合，得到更多的样品，它们具有不同的尺寸与形貌，并且具有从蓝色到红色的各种可见发光甚至紫外发光，从而大大拓宽其在标记、防伪、编码等方面的应用前景。

稀土掺杂上转换纳米材料的发光颜色可以从蓝色逐渐变化为绿色、黄色、乃至红色等各种颜色。利用同一材料，多种发光的性质，若将这些多色发光材料按一定比例进行混合，可以在同一个体系内即可实现多色编码，多色防伪等复杂的组合功能。而这些材料发光所需要的精细调节技术，也使得其具备了较高的防仿造性能。

该项目获得第25届全国青少年科技创新大赛创新成果竞赛项目中学组化学一等奖。

专家评语

本项目创造性的将转移荧光性质应用于防伪技术之中，并初步合成出来具有上述两种特性的稀土发光材料。本项目的创新性和科学性较强，项目设计合理，数据真实可信，结论可靠，具有推广价值。■