

文章编号: 1000-7032(2021)12-1882-09

β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/纤维素纳米晶胆甾型复合膜制备及光学性能

董娅慧¹, 于佳铭¹, 王士鹏¹, 赵浩然¹, 李 玉², 程 倩^{1*}

(1. 东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 东北林业大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以稀土氯化物为原料、油酸和十八烯为溶剂, 采用溶剂热法合成粒径为 4.4 nm 的 β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光纳米粒子, 并将其分散于纤维素纳米晶(CNC)的悬浮液中, 随后通过蒸发诱导自组制备了 β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)和荧光光谱等分析手段对制备样品的结构、形貌和性能进行分析。结果表明, 制备的 NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光纳米粒子的形貌为球形, 结构为纯六方相, 有良好的分散性, 其分散液在 980 nm 激光激发下发出肉眼可见的明亮绿光。与纳米纤维素溶液自组装后获得同时具有上转换发光和结构色的 β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜, 少量 β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 的引入不改变纳米纤维素膜的胆甾型液晶结构。此外, 纳米纤维素膜作为一维光子晶体在一定程度上可实现对 β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 荧光性能的调控, 使其禁带边缘的荧光强度增强 2.7 倍。

关键词: 纤维素纳米晶; 自组装; 胆甾型液晶; 上转换荧光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210273

Preparation and Optical Properties of β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/Cellulose Nanocrystalline Cholesteric Composite Films

DONG Ya-hui¹, YU Jia-ming¹, WANG Shi-peng¹, ZHAO Hao-ran¹, LI Yu², CHENG Qian^{1*}

(1. Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

* Corresponding Author, E-mail: chengqian66@163.com

Abstract: β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion fluorescent nanoparticles with the particle size of 4.4 nm were synthesized by solvothermal method using rare earth chlorides as raw material and oleic acid and octadecene as solvent. And then β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺/CNC cholesteric composite films were prepared by evaporation-induced self-assembly of cellulose nanocrystalline(CNC) suspension with β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals. The structure, morphology and properties of the prepared samples were analyzed by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and fluorescence spectroscopy. The results show that the prepared NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion material with a spherical morphology has a pure hexagonal phase and good dispersivity. And the solution can emit the bright green light under the excitation of a 980 nm laser. β -NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺/CNC cholesteric composite films with both

收稿日期: 2021-08-25; 修订日期: 2021-09-22

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572019BB06); 黑龙江省自然科学基金(HL2019E002)资助项目

Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities(2572019BB06); Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation(HL2019E002)

upconversion luminescence and structural colors were obtained after self-assembly with nanocellulose solution. The structure of the cholesteric liquid crystal of the nanocellulose was not changed with adding a small amount of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles. Meanwhile, it was found that the assembled chiral film, as a one-dimensional photonic crystal, could regulate the optical properties of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ to some extent, and the fluorescence intensity at the bandgap edge of the nanocellulose was enhanced by 2.7 times.

Key words: cellulose nanocrystalline; self assembly; cholesteric liquid crystal; upconversion fluorescence

1 引 言

近年来, 镧系掺杂的上转换纳米粒子 (UCNPs) 因其独特的低能光子向高能光子转换的反 Stokes 发射特性而受到越来越多关注^[1-5]。该类材料具有良好的光学稳定性、低毒性、发射峰窄、发光性能好, 荧光寿命长^[6]等优势, 因而在生物成像、防伪与信息安全领域具有广阔的应用前景^[7-9]。然而, 目前具有防伪功能的稀土发光材料由于其传统的单模发光、荧光强度低等缺点, 很容易被技术高超的造假者模仿, 从而限制了其在实际中的应用^[8]。因此, 拓宽该材料的发光性能, 探索提高上转换发光强度的新方法, 发展多模式复合发光材料, 对于推进上转换发光材料在信息数据存储及荧光防伪技术领域的实际应用具有十分重要的意义。

纤维素纳米晶 (Cellulose nanocrystalline, CNC) 作为传统纤维素的重要衍生物具有储量大、可再生、易制备等特点, 同时还具有高杨氏模量、高透光率、高稳定性、高生物相容性等优势^[10-14]。大量的研究证实, 棒状的 CNC 在蒸发诱导自组装过程中可形成具有双折射性的胆甾型纤维素液晶薄膜 (手性膜), 该胆甾型液晶薄膜由于纤维素纳米棒螺旋状排列, 将自然光通过折射、衍射、反射等呈现出具有虹彩的手性膜^[15-17]。纤维素手性膜的螺旋结构可选择性地反射左旋圆偏振光, 同时允许右旋圆偏振光通过光子带隙 (PBG)。选择性反射波长遵循布拉格衍射方程, 反射光波长和螺旋结构之间的关系可由方程 $\lambda_{\max} = n_{\text{avg}} p \sin \theta$ 解释, 其中 n_{avg} 是膜的平均折射率, θ 是相对于膜表面的反射角, p 是手性向列螺旋间距^[18-22]。能够响应圆偏振光选择性反射的手性光子材料因其广泛的光学信息和无角度依赖性等显著优点在防伪应用中具有广泛的

应用价值^[23-24]。近年来, 科研工作者通过调节螺距来调控手性膜的结构色并用于防伪方面^[25]。然而, 由于外界环境影响手性膜的螺距, 使得结构色重复性差、防伪精确度低等不足限制了其实际应用。

本文采用溶剂热法制备 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ UCNPs, 将其与所制备的 CNC 溶液混合均匀, 然后通过蒸发诱导自组装过程将 UCNPs 封装在纳米纤维素手性膜中, 制备 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜, 并对其形貌、结构与性能进行系统的探索。发现制备的 NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ UCNPs 为纯六方相结构的球形颗粒, 有良好的分散性, 在 980 nm 激光激发下, 发出肉眼可见的明亮绿光。 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜同时具有上转换发光和结构色, 少量 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ UCNPs 的引入不改变 CNC 自组装膜的螺旋结构。有趣的是, CNC 手性膜在不同的禁带宽度处对上转换的发光性能有所影响, 禁带边缘更靠近发射峰处的发光强度高于禁带边缘远离发射峰处的发光强度。此外, 将特定图案粘贴于 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜, 制备了动态双模防伪器件。本研究为胆甾型复合膜在防伪领域的应用提供了理论依据, 具有一定的研究价值。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

氯化钆 (GdCl₃ · 6H₂O)、氯化铒 (ErCl₃ · 6H₂O)、氯化镱 (YbCl₃ · 6H₂O) 均为分析纯, 购于曲阜市镧系化工有限公司; 油酸 (OA, 97%) 和十八烯 (ODE, 90%) 购自美国 Aldrich 公司; 无水甲醇、无水乙醇均为分析纯, 购于天津罗密欧化学试剂有限公司; 氟化铵、氢氧化钠均为分析纯, 购自天津市光复精细化工研究所; 医用脱脂棉购于哈尔滨

卫生敷料总厂有限公司;浓硫酸,分析纯,购自西陇化工有限公司;NdFeB 磁铁(10 mm × 5 mm × 3 mm),购于深圳磁匠科技有限公司。

采用 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL)在 200 kV 工作电压下对所制备的样品进行形貌表征;采用 Max-2200VPC X 射线衍射仪(XRD,日本 JEOL)对固体样品进行结构表征;采用 TV1900 红外光谱仪(FT-IR,美国 PE)对制备样品进行结构表征。采用 FluoMax-4 荧光分光光度计(FL)和 TU-1950 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对样品的光学性能进行测试;采用 JSM-7500F 扫描电镜(SEM,日本电子公司)对薄膜样品断面形貌进行分析;采用 Axio Scope A1 型偏光显微镜(POM,卡尔·蔡司股份公司)进行样品观测;采用 DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)对纤维素悬浮液进行真空干燥。

2.2 样品制备

2.2.1 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ 制备

分别取 1.56 mmol GdCl₃ · 6H₂O、0.4 mmol YbCl₃ · 6H₂O、0.04 mmol ErCl₃ · 6H₂O 于三口瓶中,向其中加入 12 mL OA 与 30 mL ODE,在不断搅拌下通氩气保护气,然后加热混合液至 160 °C,待瓶内固体完全溶解后,停止加热,使其自然冷却至 80 °C。同时,取 20 mL 甲醇于烧杯中,向其中加入 0.2 g NaOH 与 8 mmol NH₄F,使其完全溶解。将甲醇溶液逐滴滴加至上述三口瓶中,滴加完毕搅拌 30 min,随后加热至 160 °C 以除去甲醇,继续升温至 300 °C 并保持 1 h。停止加热,待其冷却至 80 °C 时向其中加入 20 mL 无水乙醇。离心并用热稀 NaOH 溶液清洗所得产物,离心然后干燥,即得到的白色固体为产物。

2.2.2 CNC 制备

称取 10 g 脱脂棉,剪碎后置于烧杯中,然后向烧杯中加入 200 mL 64% 的浓硫酸,在室温环境下浸润 15 min,之后将盛有碎棉花及酸液的烧杯置于 45 °C 恒温水浴锅中,在 450 r/min 搅拌浆搅拌下水解 1.5 h,加入 10 倍去离子水终止反应。将所得混合溶液离心处理,倒掉上清液保留下层沉淀,向沉淀中加水混合后再离心,多次重复该操作,直至上层溶液变为胶体。收集上层悬浮液,将所得悬浮液透析直至其 pH 接近中性,再将制备的 CNC 悬浮液浓缩至纤维素的含量达到 3%。

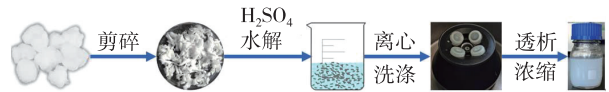


图 1 CNC 制备流程图

Fig. 1 Scheme of CNC preparation

2.2.3 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜制备

取 10 mg 制备的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 于烧杯中,向其中加入 10 mL CNC 悬浮液,然后充分搅拌 24 h,使所制备的 UCNPs 与 CNC 充分混匀,即得 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 悬浮液。

取 3 mL 上述悬浮液于烧杯中,超声分散 1 min,然后将其倒入直径为 30 mm 的聚苯乙烯培养皿中,置于干燥箱中恒温 40 °C 干燥,即得 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜。

2.2.4 磁场-真空协同局部调控胆甾型复合膜的制备

取 6 mL 上述悬浮液于烧杯中,超声分散 5 min,倒入直径为 30 mm 的聚苯乙烯培养皿中,置于具有一定摆放形状的磁铁上,在 40 °C、20 kPa 条件下的真空干燥箱恒温缓慢蒸发,直至获得具有局部螺距调控的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜。

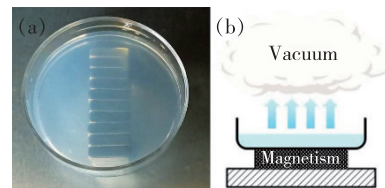


图 2 磁场-真空协同作用:(a) 磁场构建实物图,(b) 示意图。

Fig. 2 Magnetic-vacuum synergy: (a) magnetic field image, (b) schematic diagram.

3 结果与讨论

3.1 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 表征

图 3(a)为制备 UCNPs 的 TEM 图像,从图中可以看出,UCNPs 呈均匀的球形形貌,有良好的分散性,从粒径分布图中(图 3(a)插图)可以看出其平均粒径约 4.4 nm。图 3(d)为 UCNPs 的 XRD 图谱,从图中不难发现,测试样品的图谱存在多个尖锐的衍射峰,所有衍射峰的位置和强度都与标准六方相的 NaGdF₄(JCPDS27-0699)完全吻合。且未有任何杂峰出现,说明制备的样品为

纯六方相结构, 有较好的结晶性。此外, 图中还显示所得样品图谱毛刺较多, 说明所制备的纳米颗粒粒径较小, 该结果与 TEM 所得到的结果一致。此外, 通过 HRTEM (图 3(b))、选区电子衍射 (SAED) (图 3(c)) 进一步证实了制备样品为纯六方相结构。为了进一步分析样品的表面成分, 对样品进行 FT-IR 分析, 结果如图 3(e) 所示, 在 3 613 cm⁻¹ 和 3 396 cm⁻¹ 存在弱的吸收峰, 该峰

对应于 O—H 伸缩振动, 在 2 922 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ 存在的吸收峰对应于 C—H 伸缩振动。1 539 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 C=C 的伸缩振动。1 464 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 C—H 弯曲振动。1 035 cm⁻¹、720 cm⁻¹ 处的吸收峰则分别对应于 C—O 伸缩振动和 C—H 面内摇摆振动吸收。由此可以推测所制备的 UCNP 表面存在羧基和 OA 分子。

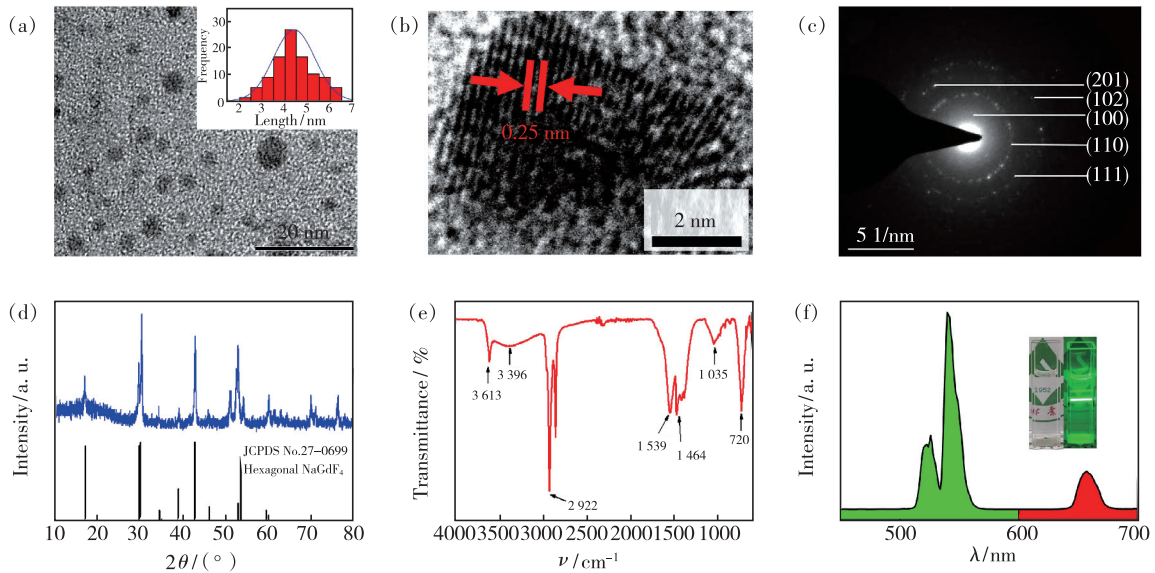


图 3 UCNP: (a) TEM 图 (插图为粒径分布图), (b) HRTEM 图, (c) 电子衍射图, (d) XRD, (e) FT-IR, (f) 上转换荧光光谱 (插图为样品在太阳光和 980 nm 激光激发下的图片)。

Fig. 3 UCNP: (a) TEM (Illustrated as particle size distribution diagram), (b) high resolution TEM diagram, (c) electron diffraction diagram, (d) XRD, (e) FT-IR, (f) upconversion fluorescence spectra (The inset is the picture of UCNP solution under sunlight and excitation of a 980 nm laser).

图 3(f) 为制备的 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 在 980 nm 激光激发下的荧光光谱。图中在 521, 541, 655 nm 存在 3 个显著的发射峰, 它们分别对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁所发射的绿光和红光, 且绿光峰强度及积分面积明显高于红光峰。图 3(f) 插图显示 UCNP 在环己烷等非极性溶剂中具有良好的分散性, 在 980 nm 激光激发下可观察到肉眼可见的强绿色荧光。

3.2 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的形貌与结构

图 4 为硫酸水解脱脂棉制备 CNC 与 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 复合前后悬浮液的 TEM 图像, 其中 (a) 为纯 CNC, (b) 为 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 混合物。从图中可以看出, CNC 为棒状形貌, 长度约为 171.4 nm, 直径约为 9.4 nm, 长径比 18,

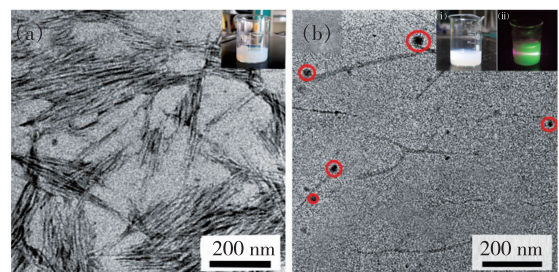


图 4 样品的 TEM 图。(a) CNC (插图为纯 CNC 悬浮液在自然光下的照片); (b) β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC (插图为 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 混合物: (i) 悬浮液自然光下照片, (ii) 悬浮液荧光照片)。

Fig. 4 TEM images of the samples. (a) CNC (Inset: the photo of pure CNC suspension under natural light). (b) β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC (Inset: the photo of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC suspension: (i) under natural light, (ii) under the excitation of a 980 nm laser).

有较高长径比。图 4(a)插图显示纯 CNC 的悬浮液为乳白色,具有较好的稳定性。加入 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 后,能明显看到在棒状 CNC 上有小粒径的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs(红色圈内)存在(图 4(b)所示)。且混合后的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 悬浮液放置 3 d 未发现底部有沉淀颗粒出现,说明混合后悬浮液有较好的稳定性,该悬浮液在 980 nm 激光激发下发出强烈、均一的绿色荧光(图 4(b)中插图)。

图 5 为制备 CNC 和 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 悬浮液经自组装成膜的 XRD 图谱。从图 5 可以看出,所制备的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 复合膜与纯 CNC 膜的衍射峰相似,其衍射峰的位置和强度都与标准纤维素 I 型 XRD 卡片(PDF# 50-2241)相一致,说明所制备的 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 复合膜材料仍然保持了良好的纤维素 I 型结构。此外,在 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 复合膜 XRD 图中红色虚线框标注区域存在一个极其微弱的衍射峰,该峰所在位置与标准六方相的 NaGdF₄(JCPDS27-0699)(101)面的峰相吻合,与立方相的 NaGdF₄(JCPDS27-0697)不相符,由此可以证实 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 与 CNC 的有效结合。由于 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 在复合膜中含量较少,因而该峰较微弱。

为了解析 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型

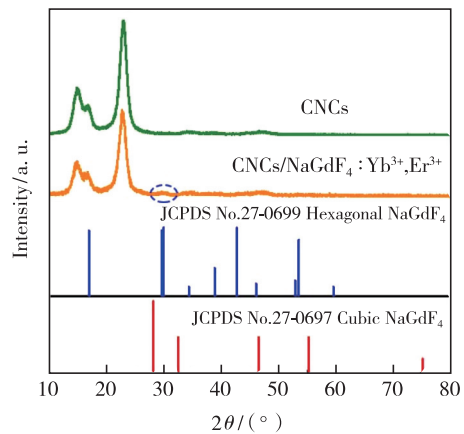


图 5 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC cholesteric composite film

复合膜的微观结构,并进一步分析该复合膜的成分,对 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 复合膜进行了 SEM 和 mapping 元素分析,其结果如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,该复合膜材料表现出显著的层状结构,不同区域的螺距大小不同,进而呈现出虹彩膜,这与纯 CNC 自组装胆甾型膜结构相似^[26-27],说明少量 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 的加入并不影响 CNC 自组装手性膜的结构,可实现 CNC 对上转换 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNPs 发光材料的封装。该复合膜的 mapping 分析结果表明, β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 复合膜主

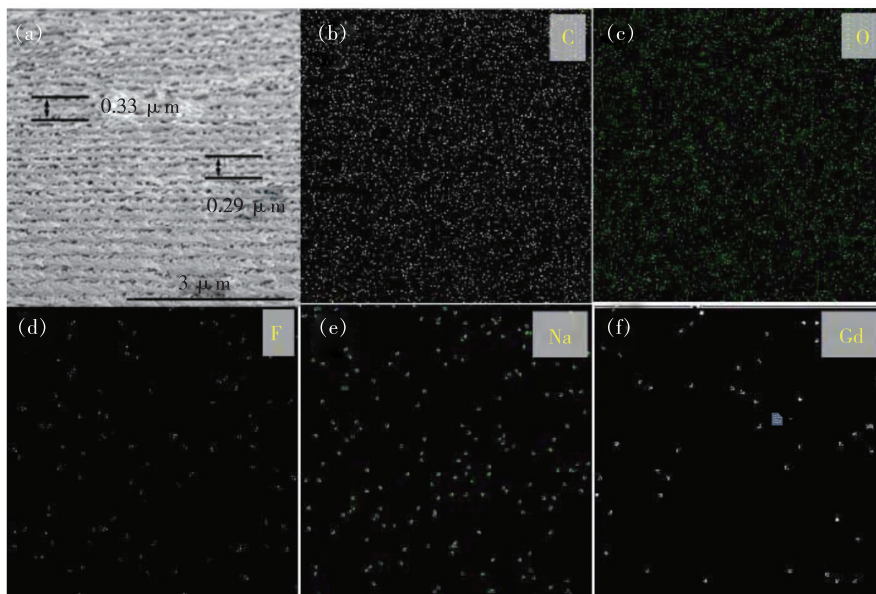


图 6 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜截面:(a)磁控区 SEM 图;(b)~(f)磁控区的元素映射图。

Fig. 6 Truncation surface of β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC cholesteric composite film: (a) SEM image of magnetic affected area, (b)~(f) elemental mappings of magnetic affected area.

要由 C、O、Na、Gd、F 元素组成, 因 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 含量较低, 在此并未测出。此外, 图中展示的元素均表现出了均匀的分散性, 说明 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 均匀分散到 UCNP 与纳米纤维素所制备的复合膜之中。

3.3 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的光学性质

胆甾型纤维素膜自组装过程中形成的螺旋型结构会使薄膜展现一定的虹彩色, 为进一步确定所制备 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的光学性质, 本研究分别采用 POM、紫外-可见光谱及荧光光谱对其光学性能进行分析。图 7(a) 为复合膜的 POM 观测结果, β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜在偏光显微镜下表现出斑斓的色彩, 其主色彩为蓝色, 说明所制备的纤维

素具有显著的双折射性以及相应的法向螺旋微观结构。图 7(b) 为胆甾型纤维素膜光透过率测量结果, 在 292 nm 处存在一个明显的波谷, 说明制备的胆甾型复合膜选择性反射波长为 292 nm, 可反射蓝紫色荧光(图 7(b)插图所示)。图 7(c) 为该复合膜的圆二色性(CD)图谱, 从图中可以看出该复合膜的左旋手性特征。图 7(d) 为该复合膜在 980 nm 激光激发下的荧光光谱, 从图中可以观察到 3 个明显的发射峰, 分别为 521 nm 和 541 nm 的绿色荧光发射峰和 655 nm 的红色发射峰。上述 POM、光透过率、荧光性能分析说明所制备的 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜不仅具有传统纤维素胆甾型液晶相所具有的结构色光学特点, 同时兼具稀土上转换纳米颗粒的上转换荧光特性, 实现了双重响应的光功能膜材料。

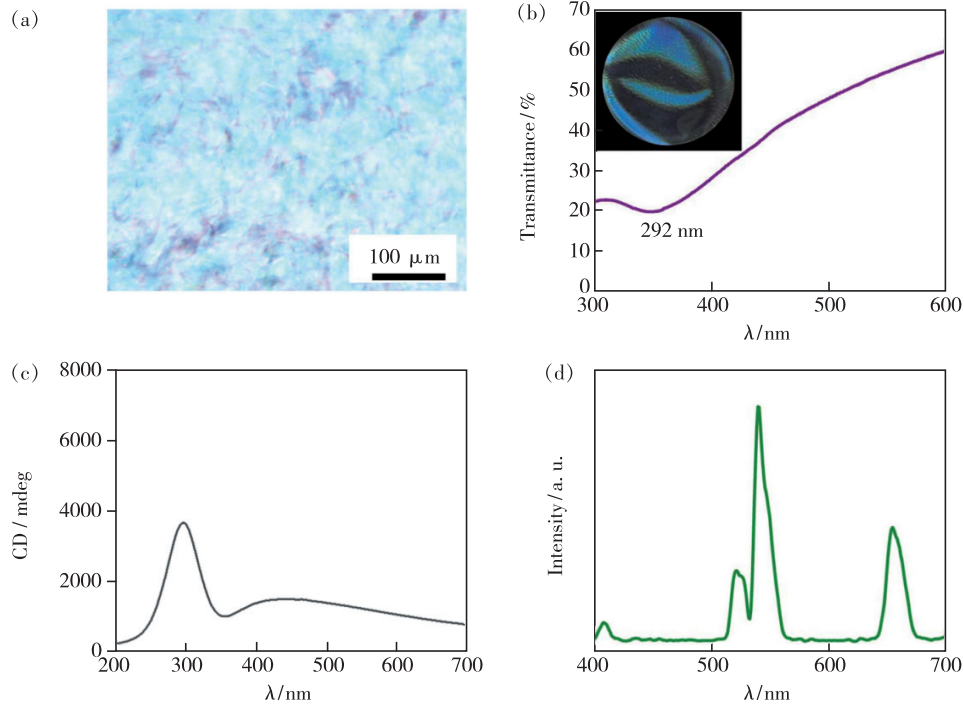


图 7 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜: (a) POM 图, (b) 光透过率图(插图为 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜光照图片), (c) 圆二色性图, (d) 荧光光谱。

Fig. 7 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC cholesteric composite film: (a) POM images, (b) light transmittance spectrum (Inset: the photo of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC cholesteric composite film under sunlight), (c) circular dichroism graph, (d) luminescence spectrum.

β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 悬浮液在自组装过程中通过磁场-真空协同作用对胆甾型复合膜的螺距可进行局部调控, 得到具有不同禁带位置的胆甾型复合膜, 实现其局部 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ UCNP 的荧光增强。图 8(a) 和 (c)

为胆甾型复合膜在非磁控区与磁控区两个位置测试的光透过率图, 从图 8(a) 中可以看出, 在 292 nm 和 350 nm 分别出现两个波谷, 它们分别对应于复合膜在非磁控区与磁控区位置的禁带宽度位置。这两处位置在 980 nm 激光激发下的

荧光性能测试结果如图 8(b) 所示,350 nm 禁带宽度处的发光强度明显高于 292 nm 禁带宽度处,前者为后者发光强度的 2.7 倍。图 8(c) 在 400 nm 和 610 nm 出现两个波谷,分别对应于复合膜在非磁控区与磁控区位置的禁带宽度位置。这两处位置在 980 nm 激光激发下表现出在 610 nm 禁带宽度处的发光强度高于 400 nm 禁带宽度处,前者是后者的 1.3 倍(图 8(d))。

基于上述分析,充分证明了纤维素自组装膜作为一种一维光子晶体(PCs),其 PBG 对 UCNP 自发辐射的调控作用。推测发生该现象的原因为

PCs 可选择性允许或禁止光子通过,波长位于 PBG 内的光不能透过 PCs,而位于 PBG 边缘的光强度将会增强^[28]。当光照射到负载 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNP 的胆甾型复合膜上时,其 520 nm 和 540 nm 的绿色发射通道在光谱上会与 PCs 的带隙发生交错或重叠。当 PBG 位于绿色波长范围附近时,将抑制上转换的绿色发光在 PCs 内或沿着带隙方向传播;而 PBG 位于绿色带隙边缘时,上转换发光则会透过 PCs 传播出去,从而导致 PCs 边缘的光子态密度增强,促进相应波长的光传播,进而使得上转换发光强度增强。

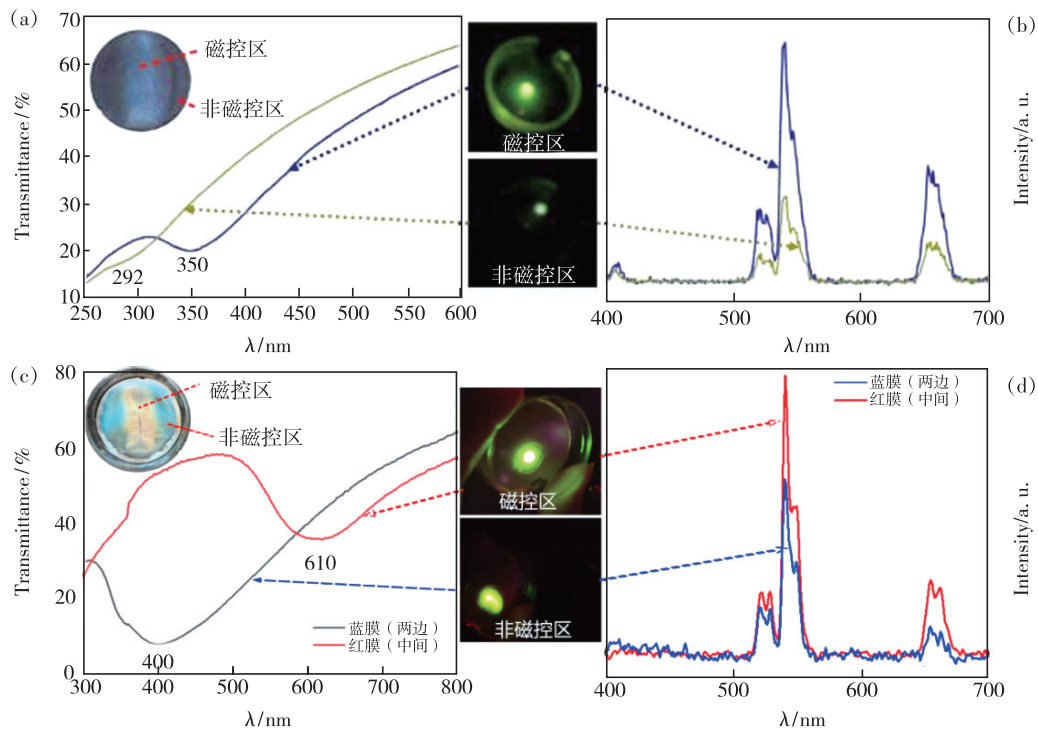


图 8 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜在不同区域的光学性能图:(a),(c)光透过率;(b),(d)荧光光谱(插图在 980 nm 激光激发下的照片)。

Fig. 8 Optical properties of β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC cholesteric composite film in different regions. (a),(c)Transmission spectra. (b),(d)Luminescence spectra(Insets: the photos under the excitation of a 980 nm laser).

3.4 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的防伪应用

将 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜与特定图案通过胶黏剂结合,制备了独特的防伪器件,如图 9 所示。图 9(a)、(b) 为所粘贴的 CNC 复合膜在太阳光下不同角度的照片。图中显示 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜贴附于图案表面后,仍能清晰地观察到膜下方的图案,这主要归因于少量 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ UCNP 的引入并未影响 CNC 自组装膜的透明度。

且在不同角度表现出不同的结构色,这主要归因于胆甾型液晶结构的双折射性能,从而形成了一种动态的光学响应。与传统染料相比,该性能由 CNC 胆甾型液晶相结构产生,这种动态响应具有较强的特征性和稳定性,故而不易被简单模仿,可用于动态防伪。此外,该组合器件可在 980 nm 激光激发下,发出显著的绿色荧光,如图 9(c) 所示。 β -NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的双模动态防伪功能使得该类复合材料在防伪领域具有广泛的应用潜力。

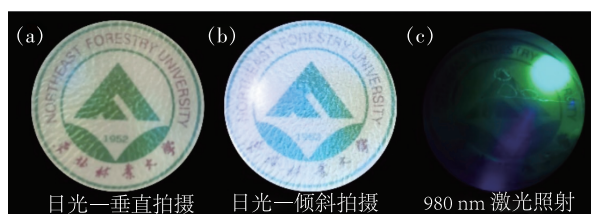


图 9 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜。(a) 日光垂直拍摄; (b) 日光倾斜拍摄; (c) 980 nm 激光激发。

Fig. 9 Photos of NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC cholesteric composite films. (a) Vertical observation under daylight, (b) Tilt observation under daylight. (c) Under the excitation of a 980 nm laser.

4 结 论

本文采用溶剂热法制备了粒径为 4.4 nm 的球形 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换荧光纳米粒子, 该纳米粒子在 980 nm 激光激发下发射较强的绿色荧光。采用热 NaOH 碱液对 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺

纳米颗粒洗涤, 实现其在 CNC 悬浮液中的分散稳定性, 并通过蒸发诱导自组装成功制备出具有双折射性和上转换发光性能的 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜。在磁场-真空协同作用下对 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺/CNC 胆甾型复合膜的螺距进行局部调控, 得到了具有不同禁带宽度的虹彩膜。研究表明, 胆甾型纤维素复合膜不同螺距处上转换纳米粒子的发光强度不同, 复合膜的禁带边缘更靠近发射峰处 (350 nm) 所得到的荧光强度为离发射峰较远处 (292 nm) 的 2.7 倍。将其复合膜与特定图案结合制备出具有双模动态防伪功能的器件, 有效地提高和改善了防伪功能材料在防伪以及信息安全领域的的能力, 使得该类复合材料在防伪领域具有广泛的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210273>.

参 考 文 献:

- [1] ZHOU B, YAN L, HUANG J S, *et al.* NIR II -responsive photon upconversion through energy migration in an ytterbium sublattice [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(12):760-766.
- [2] BI J Q, WEI T, SHEN L H, *et al.* Tunable upconversion luminescence in new Ho³⁺/Yb³⁺-doped SrBi₄Ti₄O₁₅ photochromic ceramics for switching application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(4):1785-1796.
- [3] HUANG J S, YAN L, LIU S B, *et al.* Dynamic control of orthogonal upconversion in migratory core-shell nanostructure toward information security [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(14):2009796-1-7.
- [4] YANG G L, KAZES M, RAANAN D, *et al.* Bright near-infrared to visible upconversion double quantum dots based on a type-II/type-I heterostructure [J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(7):1909-1916.
- [5] ZHOU B, HUANG J S, YAN L, *et al.* Probing energy migration through precise control of interfacial energy transfer in nanostructure [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(6):1806308-1-6.
- [6] XU J T, GULZAR A, YANG P P, *et al.* Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: mechanism, design and application for bioimaging [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 381:104-134.
- [7] LIU Y Z, LIANG S F, YUAN C R, *et al.* Fabrication of anticounterfeiting nanocomposites with multiple security features via integration of a photoresponsive polymer and upconverting nanoparticles [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(37):2103908-1-7.
- [8] DING M Y, DONG B, LU Y, *et al.* Energy manipulation in lanthanide-doped core-shell nanoparticles for tunable dual-mode luminescence toward advanced anti-counterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(45):2002121-1-10.
- [9] WU Y F S, WU W. Combinations of superior inorganic phosphors for level-tunable information hiding and encoding [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17):2100281.
- [10] LI M C, WU Q L, MOON R J, *et al.* Rheological aspects of cellulose nanomaterials: governing factors and emerging applications [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(21):2006052-1-38.
- [11] XU C L, HUANG C X, HUANG H H. Recent advances in structural color display of cellulose nanocrystal materials [J]. *Appl. Mater. Today*, 2021, 22:100912.
- [12] GUAN Q F, YANG H B, HAN Z M, *et al.* Sustainable cellulose-nanofiber-based hydrogels [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5):

7889-7898.

- [13] HARON G A S, MAHMOOD H, NOH M H, *et al.* Ionic liquids as a sustainable platform for nanocellulose processing from bioresources: overview and current status [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(3):1008-1034.
- [14] LV P F, LU X M, WANG L, *et al.* Nanocellulose-based functional materials: from chiral photonics to soft actuator and energy storage [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, doi:10.1002/adfm.202104991.
- [15] CHAGAS R, SILVA P E S, FERNANDES S N, *et al.* Playing the blues, the greens and the reds with cellulose-based structural colours [J]. *Faraday Discuss.*, 2020, 223:247-260.
- [16] HUANG H Q, WANG X J, YU J C, *et al.* Liquid-behaviors-assisted fabrication of multidimensional birefringent materials from dynamic hybrid hydrogels [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4):3867-3874.
- [17] ZHANG Z L, DONG X, FAN Y N, *et al.* Chameleon-inspired variable coloration enabled by a highly flexible photonic cellulose film [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(41):46710-46718.
- [18] TAO J W, ZOU C, JIANG H J, *et al.* Optically ambidextrous reflection and luminescence in self-organized left-handed chiral nematic cellulose nanocrystal films [J]. *CCS Chem.*, 2021, 3(3):932-945.
- [19] YU H L, ZHAO B, GUO J B, *et al.* Stimuli-responsive circularly polarized luminescent films with tunable emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(4):1459-1465.
- [20] ZHENG H Z, LI W R, LI W, *et al.* Uncovering the circular polarization potential of chiral photonic cellulose films for photonic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(13):1705948-1-7.
- [21] PARKER R M, GUIDETTI G, WILLIAMS C A, *et al.* The self-assembly of cellulose nanocrystals: hierarchical design of visual appearance [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(19):1704477-1-13.
- [22] TAO J W, LI J Q, YU X, *et al.* Lateral gradient ambidextrous optical reflection in self-organized left-handed chiral nematic cellulose nanocrystals films [J]. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2021, 9:608965-1-8.
- [23] YANG X F, HAN J L, WANG Y F, *et al.* Photon-upconverting chiral liquid crystal: significantly amplified upconverted circularly polarized luminescence [J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(1):172-178.
- [24] QU D, ZHENG H Z, JIANG H J, *et al.* Chiral photonic cellulose films enabling mechano/chemo responsive selective reflection of circularly polarized light [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(7):1801395-1-7.
- [25] CHEN R L, FENG D C, CHEN G J, *et al.* Re-printable chiral photonic paper with invisible patterns and tunable wettability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(16):2009916-1-9.
- [26] ADSTEDT K, POPENOV E A, PIERCE K J, *et al.* Chiral cellulose nanocrystals with intercalated amorphous polysaccharides for controlled iridescence and enhanced mechanics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(49):2003597-1-15.
- [27] XIONG R, YU S T, KANG S, *et al.* Integration of optical surface structures with chiral nanocellulose for enhanced chiroptical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 32(2):1905600-1-7.
- [28] 孟志鹏, 武素丽. 光子晶体对稀土上转换发光的调控 [J]. *发光学报*, 2020, 41(8):913-925.
MENG Z P, WU S L. Manipulating upconversion luminescence of rare earth by photonic crystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(8):913-925. (in Chinese)



董娅慧(1996-),女,山西晋城人,硕士研究生,2019年于太原工业学院获得学士学位,主要从事纳米纤维素荧光材料的研究。

E-mail: dongyahui224921@163.com



程倩(1976-),女,河南周口人,博士,副教授,硕士研究生导师,2013年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料与生物医用材料方面的研究。

E-mail: chengqian66@163.com