

Cs₂ZrCl₆:20%Tb 量子点的制备及荧光防伪研究

侯悦^{1*}, 边哲¹, 张子甜¹, 杨仪¹, 郝海悦¹, 赵钱², 赵小伟², 次立杰¹

¹ 石家庄学院, 石家庄市绿色装饰板技术材料创新中心 河北石家庄

² 河北妹龙科技有限公司 河北沧州

【摘要】解决静态光学防伪材料信号显示单一、且极易被解密的问题, 本文提出一种基于 Cs₂ZrCl₆:20% Tb 量子点与光致变色分子 TINS 的光控能量转移体系, 通过紫外光调控实现动态荧光防伪。通过热注射法合成 Cs₂ZrCl₆量子点, 系统研究 Tb³⁺在 Cs₂ZrCl₆量子点中的掺杂浓度, 确定 20%为最佳掺杂比例。此时荧光强度达到最高, 荧光量子产率达 8.35%。进一步将 Cs₂ZrCl₆:20%Tb 量子点与 TINS 分子复合制备光响应荧光墨水, 验证二者之间高效的能量转移过程, 经过 5 次循环实验荧光强度无明显衰减。利用荧光墨水在特定紫外光激发下实现信号可逆切换的特点, 设计动态光学编码。本工作的创新在于构建了一种具有高稳定性和良好可逆性的光控荧光防伪体系, 为动态信息加密与高级防伪技术提供了新材料与新思路, 显著提升了光学加密的安全等级与实用潜力。

【关键词】无铅钙钛矿量子点; 能量转移; 离子掺杂; 光学防伪

【基金项目】石家庄市科技计划项目(231070191); 石家庄学院博士科研启动基金资助项目(22BS004); 石家庄学院大学生创新训练计划项目(2SCXM0110)

【收稿日期】2025 年 11 月 25 日

【出刊日期】2025 年 12 月 20 日

【DOI】10.12208/j.ijms.20250002

Preparation and fluorescence anti-counterfeiting research of Cs₂ZrCl₆:20%Tb quantum dots

Yue Hou^{1*}, Zhe Bian¹, Zitian Zhang¹, Yi Yang¹, Haiyue Hao¹, Qian Zhao², Xiaowei Zhao², Lijie Ci¹

¹Shijiazhuang University, Shijiazhuang Green Decorative Board Technology Materials Innovation Center, Shijiazhuang, HeBei

²Hebei Shulong Technology Co., Ltd., Cangzhou, Hebei

【Abstract】To address the issues of single signal display and easy decryption of static optical anti-counterfeiting materials, this paper proposes a light-controlled energy transfer system based on Cs₂ZrCl₆:20%Tb quantum dots and photochromic molecules TINS, achieving dynamic fluorescence anti-counterfeiting through ultraviolet light regulation. Cs₂ZrCl₆ quantum dots were synthesized by hot injection method. The doping concentration of Tb³⁺ in Cs₂ZrCl₆ quantum dots was systematically studied, and 20% was determined as the optimal doping ratio. At this point, the fluorescence intensity reaches its peak, and the fluorescence quantum yield reaches 8.35%. The photoresponsive fluorescent ink was further prepared by combining Cs₂ZrCl₆:20%Tb quantum dots with TINS molecules to verify the efficient energy transfer process between them. After five cycles of experiments, there was no significant attenuation of fluorescence intensity. Dynamic optical coding is designed by taking advantage of the feature that fluorescent ink can achieve reversible signal switching under specific ultraviolet light excitation. The innovation of this work lies in the construction of a light-controlled fluorescent anti-counterfeiting system with high stability and good reversibility, providing new materials and new ideas for dynamic information encryption and advanced anti-counterfeiting technology, and significantly enhancing the security level and practical potential of optical encryption.

【Keywords】Lead-free perovskite quantum dots; Energy transfer; Ion doping; Optical anti-counterfeiting

*通讯作者: 侯悦

1 引言

假冒产品的猖獗对全球商品安全 and 经济安全造成严重威胁, 因此高科技安全战略布局成为各国关心的问题。防伪技术需求量巨大, 仅 2017 年全球防伪技术市场规模已达 518 亿美元, 预计到 2025 年复合年增长率为 11.7%^[1]。假冒产品的泛滥不仅关系国家经济安全, 尤其涉及药品和食品等假冒产品的泛滥已经严重威胁人们的健康和生命安全。世卫组织的一项调查显示全球近十分之一的药品为假冒产品^[2], 假冒药品的泛滥主要集中在发展中国家, 这严重威胁人们的生命健康。中国作为全球第二大药品消费市场, 面临巨大的药品防伪安全压力。因此发展高性能防伪材料和构建高性能不易复制的防伪材料是十分必要的。

荧光防伪技术因具有无创、可视化读取及特定激发波长解密的优势, 提高了存储数据的有效性与安全性而备受瞩目。目前已开发出基于量子点^[3]、有机染料^[4]、上转换纳米颗粒^[5]等各种光致发光材料的光学防伪技术。然而, 目前报道的大多数发光防伪技术都是基于静态发光信号输出, 在紫外光照射下只能显示单个光信号, 极易被解密。

为解决这一问题, 具有外界刺激响应(如热、光、力、电等)的智能响应型发光材料被广泛研究^[6-7], 通过外界刺激改变化学分子结构或超分子结构来影响分子的跃迁能级^[8-9], 进而产生不同的发光态, 实现动态信号输出, 增强了信息的安全性。例如李等人^[10]通过铈离子、双配体和阳离子二芳基乙烯衍生物的层级自组装构建光响应的超分子配位电解质, 通过二芳基乙烯单元的光致变色异构化调节与铈离子间的荧光共振能量转移过程(FRET), 从而实现发光可逆开关。唐等人^[11]设计并合成了一种新型的聚集诱导发光分子, 该分子在光照射下可以发生氧化裂解, 伴随着从橙色到蓝色的可调谐多色发射。通过改变聚合物基质, 实现了对该分子光反应的微环境控制, 进而制造出动态荧光图像和 4D 信息代码。智能响应型发光材料在提升信息安全方面展现出巨大潜力, 但目前仍面临一些挑战和限制。传统有机荧光材料存在光漂白、发射光谱谱峰宽且易重叠、发光强度不稳定和背景噪声干扰等问题^[12], 其编码容量通常较低, 限制其进一步实际应用。

量子点具有激发波长选择性广、发射峰波长可调以及较窄的发射峰等优势, 可以很好的解决传统有机

荧光材料的问题。无铅钙钛矿纳米材料具有优异的光电性能、良好的溶液相容性以及绿色环保的优势, 引起科研人员的广泛关注。其中稀土离子与无铅钙钛矿材料的掺杂可以进一步提升无铅钙钛矿量子点的光学性能。宋宏伟课题组将铈离子掺杂进 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米晶实现多重发射, 并且材料的光致发光效率有了明显的提高, 荧光量子产率从 18% 增加至 42.4%^[13]。

基于此我们改进实验方法^[14]合成一种 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆ 量子点, 将其与光致变色分子复合构建荧光墨水。通过光控二者之间的能量转移过程, 实现荧光信号的可控切换。利用透射电镜分析无铅钙钛矿纳米材料的形貌特征, 通过荧光分光光度计、紫外-可见分光光度计及稳态/瞬态荧光光谱仪研究无铅钙钛矿纳米材料的光学性能及复合材料的能量转移过程, 并根据能量转移过程设计光学编码。

2 实验部分

2.1 材料和设备

冰乙酸(CH₃COOH)(分析纯)、1-十八烯(ODE)(分析纯)、油酸(OA)(分析纯)、油胺(OAm)(分析纯)、乙酸铈(CsOAc)购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 正己烷(分析纯)购自天津市永大化学试剂有限公司; 三甲基氯硅烷(TMCS)(C₃H₉ClSi)购自罗恩试剂; 碳酸锆(Zr(CO₃)₂)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙酸铈水合物(Tb(CH₃CO₂)₃·xH₂O)、1, 3, 3-三甲基二氢吲哚螺[2,3'-蔡并[2,1-B][1,4]恶嗪](TINS)购自天津希恩思生化科技有限公司。

SHT 型数显搅拌恒温电热套, 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司; H1650-W 高速台式离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; F-4500 荧光分光光度计, 株式会社日立制作所(日本日立); 透射电镜委托外单位测试, 型号日本 JEOL JEM-F200; 稳态/瞬态荧光光谱仪(PL), 英国 Edinburgh FS5。

2.2 材料制备

2.2.1 Cs₂ZrCl₆量子点及 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点制备

(1) CsOAc 预处理: CsOAc 易吸水严重影响称量的准确性, 因此 CsOAc 在使用前应先取适量样品于烧瓶, 抽真空并在 60℃ 下干燥 1h, 之后转移到分析天平上进行准确称量。

(2) Zr(CH₃CO₂)₄的制备: 在分析天平上准确称 1.42 mmol 的 Zr(CO₃)₂ 装入含有 10 mL ODE 和 500 μL CH₃COOH 的两颈烧瓶中, 将混合物缓慢搅拌加热至 60°C 约 5 min, 最终形成澄清透明的溶液。

(3) 量子点合成: 依次向烧瓶中加入 0.709 mmol CsOAc、3.8 mL OA、1.615 mL OAm, 缓慢加热至 110°C, 加热期间保持脱气状态, 真空干燥 1.5 h。然后升温至 180°C, 快速注入 800 μL TMCS, 反应 20 s 后, 将所得粗溶液在冰水浴中快速冷却, 得到 Cs₂ZrCl₆量子点。相应的 Tb 掺杂的量子点则按 4%、8%、12%、16%、20% 的比例等物质量替换 Zr(Ac)₂, 其他步骤同上分别得到 Tb³⁺ 掺杂 4%、8%、12%、16%、20% 的 Cs₂ZrCl₆量子点。

(4) 分离提纯: 将粗溶液、正己烷按体积比 1:1 混合, 在 9000 rpm (≈5433×g) 下离心 10 min, 弃去上清液。将沉淀分散于 10 mL 正己烷中, 在 8000 rpm (≈4293×g) 下离心 5 min。收集上清液密封, 于 4°C 储存。

2.2.2 荧光墨水的制备

(1) 分析天平称取 0.0320 g 的 1, 3, 3-三甲基二氢吡啶螺[2,3'-萘并[2,1-B][1,4]恶嗪](简称 TINS), 加入 10 mL 正己烷混合搅拌均匀。将上述混合液与 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点溶液按体积比 2: 3 混合均匀, 得到混合荧光墨水标记为 F1。

(2) 另取 10 mL 正己烷与 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点溶液按相同的体积比混合均匀, 得到混合荧光墨水标记为 F2。

2.3 材料表征

量子点的形貌通过透射电镜进行表征, 取适量量子点溶液置于铜网上, 待溶剂挥发后进行委托外单位进行测试。

材料的光学性能通过紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪等进行测试。使用紫外-可见分光光度计分别对其进行吸光度的测定, 先移取相同体积的正己烷分别放入两个两通的石英比色皿中, 设置采集波长为 200-800 nm, 进行基线校正。随后将一支石英比色皿中放入被正己烷稀释的相同浓度的无铅钙钛矿量子点的溶液, 在相同的波长采集范围内进行 Abs 的测定。之后根据测得的最强吸收峰的位置确定荧光的激发波长, 移取相同体积的量子点的溶液加入四通的石英比色皿中, 设置激发波长为 276 nm, 在 300-700 nm 范围内采集量子点的荧光发射光谱, 并用相同的方法测试 TINS 与量子点的混合溶液进行能量转移研究。荧光量子产率采用稳态/瞬态荧光光谱仪进行测定。

3 结果与讨论

3.1 不同 Tb³⁺掺杂浓度的 Cs₂ZrCl₆量子点光学性能分析

采用紫外-可见分光光度计对 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点进行紫外吸收测定, 如图 1 所示为 Tb³⁺掺杂 4%、8%、12%、16%、20% 的 Cs₂ZrCl₆量子点的紫外吸收光谱。根据紫外吸收光谱可以发现, 20%Tb³⁺掺杂的无铅钙钛矿量子点的紫外吸收曲线在 276 nm 左右有最强吸收峰, 这与未掺杂的无铅钙钛矿量子点的紫外最强吸收峰的位置有些许差异。因为 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点中的 [ZrCl₆]³⁻ 八面体部分变为 [TbCl₆]³⁻ 八面体, 由于 Tb³⁺ 具有比 Zr³⁺ 更大的离子半径, 所以会导致八面体的体积变大, 引起晶格的微应变导致无铅钙钛矿量子点带隙窄化, 产生吸收红移。通过吸收光谱图的对比也可以看出, Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点与未掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点的紫外吸收曲线的趋势相似, 由此可以认为二者的晶体结构非常相似。

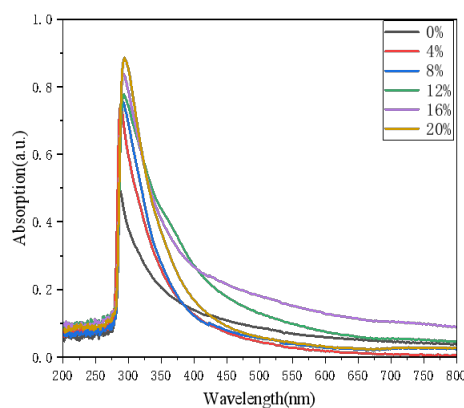


图 1 Tb³⁺掺杂 4%、8%、12%、16%、20% 的 Cs₂ZrCl₆ 量子点的紫外吸收光谱

后续将五种不同浓度的 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点在黑暗环境中用紫外手电进行照射(如图 2a 所示), 从左到右依次为 0%、4%、8%、12%、16%、20%的 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点溶液的荧光照片。在紫外光照射下, 未掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点发射蓝光, Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点发射绿光, 且随着 Tb³⁺浓度的增加, 绿光逐渐加深。

如图 2b 所示的荧光发射光谱可以发现, 在相同的测试条件下, 未掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点发光在 450 nm, 且发光较弱。Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点荧光峰在 550 nm, 且随着 Tb³⁺掺杂量在增加其荧光强度逐渐加强。其中 20%的 Tb³⁺掺杂的 Cs₂ZrCl₆量子点荧

光强度最高, 其荧光量子产率可达 8.35%。这是由于 Tb³⁺离子本身具有⁵D₄→⁷F₅(约 546 nm)的本征 4f-4f 跃迁, 在 Cs₂ZrCl₆宿主中, [ZrCl₆]²⁻形成的自陷激子(STE)可在 276 nm 激发下将能量高效传递给 Tb³⁺, 激发其⁵D₄态, 从而产生绿色发光; 随着 Tb³⁺掺杂浓度增加, 能量传递效率提高, 绿光发射显著增强。因此我们选择发光强度最好的 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点制备荧光墨水。

3.2 透射电镜分析

Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点的透射电镜照片如图 3 所示, 从图中可以看出合成的 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点为球形, 颗粒尺寸在 20-30 nm 左右, 且较为均匀。

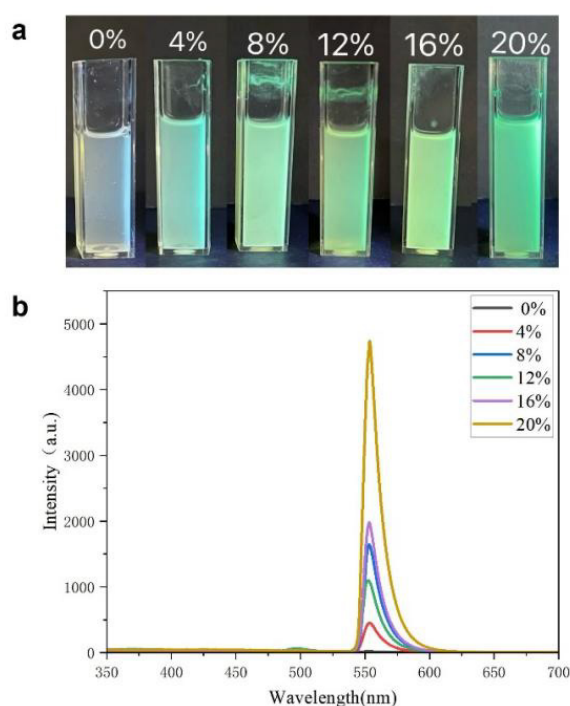


图 2 a. Tb³⁺掺杂浓度为 0%、4%、8%、12%、16%、20%的 Cs₂ZrCl₆量子点在 254nm 紫外手电激发下发光照片; b. 相应的荧光发射光谱

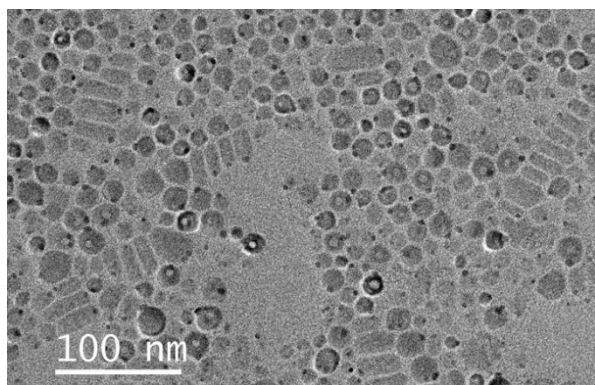


图 3 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点透射电镜

3.3 能量转移研究

之后将合成的 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点与光致变色分子 TINS 复合, 研究其中的能量转移过程。选择 TINS 分子作为受体, 无铅钙钛矿作为能量给体。TINS 分子在可见光下以螺噁嗪的形式存在, 样品的结构色为透明色, 在紫外区处有强吸收峰。当紫光照射后螺噁嗪分子发生开环反应变为部花青形式, 样品的结构色变为紫色, 在绿光区出现新的吸收峰。根据能量转移的机理, 当给体的发射和受体的吸收重叠时, 有可能发生能量转移。因此发射绿光的 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点可以与 TINS 发生能量转移。如图 4a 所示 Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点与光致变色分子 TINS 的复合体系在 254 nm 紫外光照射前呈现绿色荧光, 紫外光照射一段时间以后

绿色荧光消失, 变为 TINS 分子的结构色, 可以初步证明其中发生能量转移。

当将不同量的 TINS 溶液加入到无铅钙钛矿量子点内, 用紫外光照射一分钟后测其发光波长的变化, 如图 4b 所示。Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点发射波长在 546 nm, 随着 TINS 溶液加入量的增加其荧光强度由 1700 逐渐降低至 0。可以证实随着受体量的增加, 能量转移程度增加, 作为给体的钙钛矿量子点发光强度逐渐降低, 这符合能量转移变化的规律。图 5 为量子点与 TINS 分子的部花青形式的能量转移过程机理图, 当量子点被紫外光激发后, 从基态跃迁至激发态。此时能量传递给 TINS 分子, TINS 分子吸收能量回到基态, 因此量子点发光猝灭。

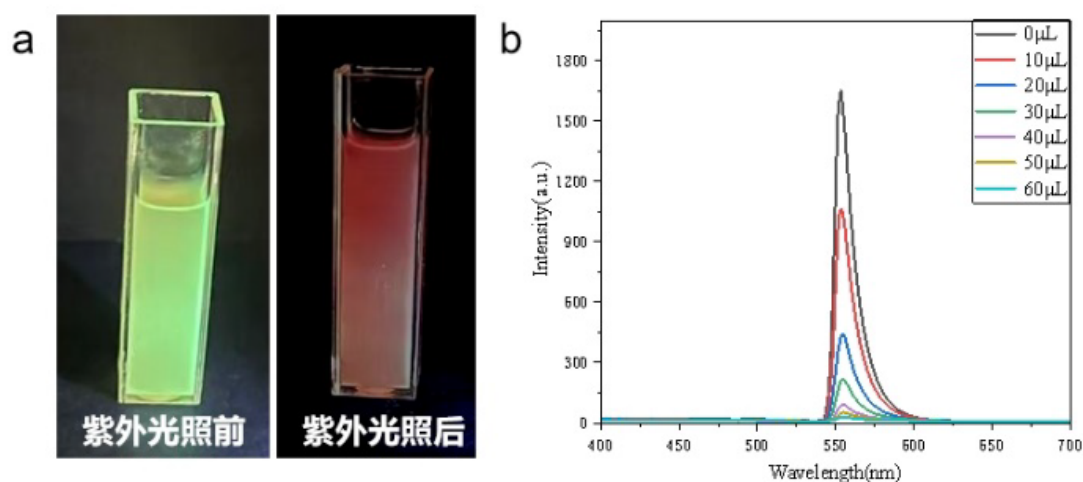


图 4 a. Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点与光致变色分子混合溶液紫外光照前后照片; b. Cs₂ZrCl₆: 20%Tb 量子点中加入不同体积 TINS 分子, 用紫外光照射 1min 后其荧光光谱变化

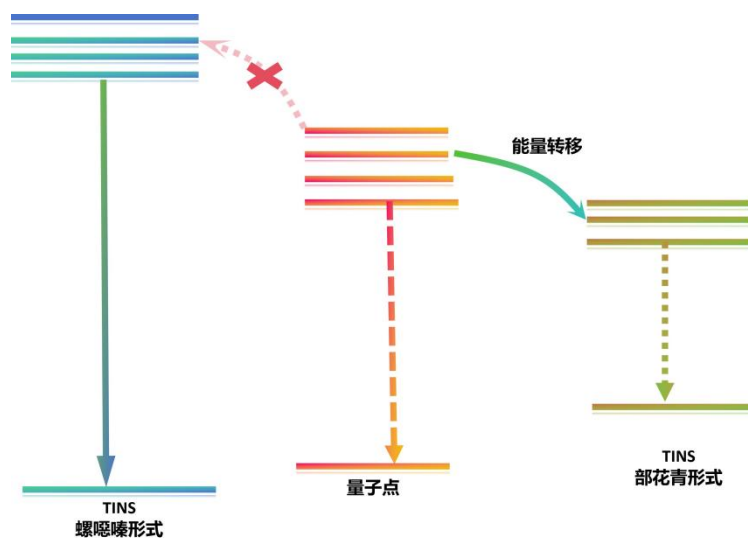


图 5 能量转移机理图

为了测试该复合荧光墨水在实际应用中的可行性, 将复合样品先用紫外光照射 1min 后, 再将其放在紫外光下恢复一段时间, 之后测试其荧光光谱。

如此往复 5 次, 其荧光强度变化不大 (如图 6 所示), 证实样品在实际应用中的可行性。

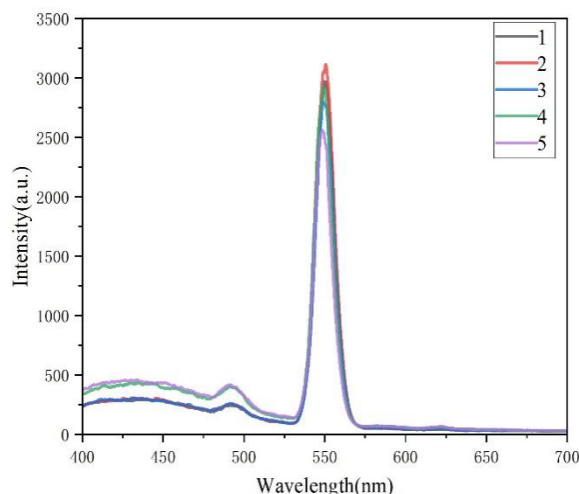


图 6 往复实验图

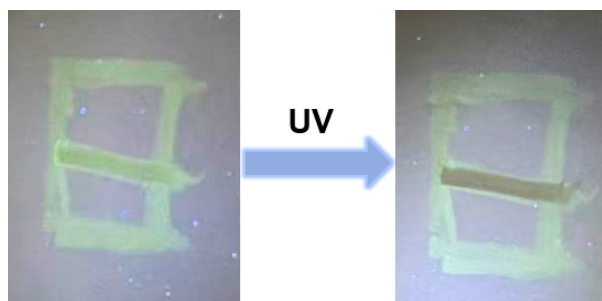


图 7 动态荧光编码照片

3 总结

本文优化实验方法, 通过热注射法合成 Cs₂ZrCl₆:20%Tb 量子点, 发射波长为 546nm, 荧光亮度较高, 荧光量子产率为 8.35%。将 Cs₂ZrCl₆:20%Tb 量子点与光致变色分子 TINS 复合制备荧光墨水, 通过紫外光控制实现动态光学编码。本实验开发一种新型荧光墨水, 为提高光学编码安全性提供借鉴。

参考文献

[1] Ren W, Lin G, Clarke C, et al. Optical Nanomaterials and Enabling Technologies for High-Security-Level Anticounterfeiting[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1901430.

3.4 荧光编码

图 7 为动态荧光编码照片, 选择荧光墨水 F2 书写 0, 复合荧光墨水 F1 书写横杠, 共同组成 8 字。紫外光刚刚照射时呈现出数字 8, 照射一段时间以后中间横杠荧光消失, 绿色荧光部分呈现出数字 0, 由此达到信息隐藏的目的。

[2] Andres J, Hersch R D, Moser J E, et al. A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Luminescent Full Color Images Printed with Lanthanide - Based Inks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 24(32): 5029-5036.

[3] Li F, Wang X, Xia Z, et al. Photoluminescence tuning in stretchable PDMS film grafted doped core/multishell quantum dots for anticounterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(17): 1700051.

[4] Huang G, Xia Q, Huang W, et al. Multiple anti-counterfeiting guarantees from a simple tetraphenylethylene derivative-high-contrasted and multi-state mechanochromism and photochromism[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(49):

- 17978-17983.
- [5] Huang K, Idris N M, Zhang Y. Engineering of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for optical encoding[J]. *Small*, 2016, 12(7): 836-852.
- [6] Jiang K, Wang Y, Cai C, et al. Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800783.
- [7] Khazi M I, Jeong W, Kim J M. Functional materials and systems for rewritable paper[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): 1705310.
- [8] Huang Y, Ning L, Zhang X, et al. Stimuli-fluorochromic smart organic materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(3): 1090-1166.
- [9] Tang J, Tian Y, Lin Z, et al. Supramolecular polymers with photoswitchable multistate fluorescence for anti-counterfeiting and encryption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 15(1): 2237-2245.
- [10] Li Z, Liu X, Wang G, et al. Photoresponsive supramolecular coordination polyelectrolyte as smart anticounterfeiting inks[J]. *Nature communications*, 2021, 12(1): 1363.
- [11] Lu L, Wu B, He X, et al. Multiple photofluorochromic luminogens via catalyst-free alkene oxidative cleavage photoreaction for dynamic 4D codes encryption[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 4647.
- [12] Zhang C, Li X, Liu M, et al. Dual-wavelength stimuli and green emission response in lanthanide doped nanoparticles for anti-counterfeiting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 836: 155487.
- [13] Ding N, Zhou D, Pan G, et al. Europium-Doped Lead-Free Cs₃Bi₂Br₉ Perovskite Quantum Dots and Ultrasensitive Cu²⁺ Detection. [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (9): 8397-8404.
- [14] Liu Y, Yun R, Yang H, et al. Lattice doping of lanthanide ions in Cs₂ZrCl₆ nanocrystals enabling phase transition and tunable photoluminescence[J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(21): 5341-5351.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS