参赛队员姓名:	刘垚蓥 叶俊霖
中学:	广州市第六中学
	1/- 0/6
省份:	广东省
国家/地区:	中国人
指导教师姓名:	宋建陵 匡代彬
	2/10/1
指导教师单位:	广州市第六中学、中山大学化学学院
论文题目:	<u>[卤化物长余辉材料的合成及时空分辨防伪应用</u>

锌基金属卤化物长余辉材料的合成及时空分辨防伪应用

摘要

发光防伪技术在生活中应用广泛,成本十分低廉,信息载量高,在产品防伪,文件加密,信息存储等领域深受青睐。传统的发光防伪技术依赖于紫外光激发下对防伪图案轮廓和颜色的识别,然而,这种空间分辨型的发光防伪技术容易被伪造,无法满足更高级别防伪领域的应用需求。基于长余辉材料的时间分辨型发光防伪技术防伪级别更高,能够满足高端产品的防伪需求。

有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿及其衍生物材料因具有带隙可调、消光系数高、以及缺陷容忍度高等优点,是一类新兴的光电材料。特别地,低维结构金属卤化物材料在发光材料领域展现了非常巨大的潜力。

(1) 合成了新材料:本项目设计并合成了一种新型、非铅、有超长室温磷光的有机-无机杂化金属卤化物材料,借助这种有机-无机杂化金属卤化物的结构框架,以带有共轭大分子的长余辉有机磷盐为阳离子组分,合成了一种新型的锌基金属卤化物长余辉材料。并通过 X 射线单晶衍射技术解析了该材料的单晶结构。

我们结合光谱表征技术对材料的发光机制进行了探究,发现锌基金属卤化物单晶的长余辉来源于有机鳞盐,金属卤化物的衰减时间明显长于单独的有机鳞盐。

- (2) 构建了新系统:该金属卤化物材料的室温磷光寿命可以通过卤素组分进行调节,当 用溴代替原有的氯元素时,发光寿命逐渐缩短,为构建时间分辨型防伪系统提供了先决条件。 结合该系列化合物中不同卤素组分的材料,在空间分辨型的发光防伪技术基础上,构建了新型时间分辨型发光防伪系统。
- (3) 应用于新领域: 这是国内外首次合成该种金属卤化物发光材料,并将其应用于时间分辨型发光防伪系统,信息载量高,成本低,在高级别发光防伪领域展现了巨大的应用潜力。

该系列材料可在低温下进行合成,无毒,低成本,所含元素在地球中储量丰富,有助于开发高级别、低成本的发光防伪材料。

关键词

金属卤化物;发光材料;长余辉;室温磷光;发光防伪

目 录

一、选题背景	1
二、研究思路	2
三、研究过程	4
实验一: 尝试生长 Zn-Cl 基金属卤化物单晶	5
实验二:测试 X 射线粉末衍射	8
实验三:探究发光机制	9
实验四: 尝试 Br 基和 Cl-Br 混卤卤化物合成	11
实验五:测试不同卤素比例样品的磷光光谱	12
实验六:时间分辨型发光防伪应用	13
实验七: 制备 3D 结构的 PDMS 复合物	14
四、实验结果	15
(一) 完成了实验目标	15
(二)取得了创新成果	15
(三)完成了创新实践	15
1. 材料创新	15
2. 成果创新	16
3. 应用创新	16
五、项目特色	16
(一)新颖性	16
(二) 先进性	16
(三)实用性	17
六、后续研究	17
七、参考文献	17
致谢	18
14, 1.	

一、选题背景

近年来,新闻中时常报道有假币制造窝点被查获。在惊叹之余我们也不禁在想,到底如何分辨真假人民币?带着这个问题,我们查阅了相关的资料,发现人民币防伪中非常重要的一项技术叫做发光防伪技术。我们了解到,中国所发行的纸币从第四版开始就使用了荧光油墨。另外,大部分国家和地区的纸币上都印刷有荧光油墨,在紫外光下能够发出特定颜色的光。例如,欧元上印有基于稀土发光材料的荧光油墨,在紫外光激发下能够呈现出多个不同颜色的图案。除此之外,在身份证,护照,以及宝石鉴定证书上都会印刷有发光防伪图案。由此可见,发光防伪技术已普及于我们的日常生活中。



图 1. 人民币在紫外光激发下的照片

怎么样才能提高发光防伪的防伪级别呢?

带着这个问题,我们暑假来到了中山大学化学学院,与化学学院光电能源材料课题组的老师和研究生讨论交流后知道,目前发光防伪技术由于成本低廉,信息载重高,已经被广泛运用到产品的防伪,文件加密等领域。常见的发光防伪技术依赖于紫外光激发下对发光图案轮廓和颜色的识别,我们也把这种防伪技术称作空间分辨型发光防伪技术。然而,这些空间分辨型的发光防伪技术容易被伪造,防伪级别较低,随着如今高尖端技术的发展和市场需求的不断扩大,空间分辨型的荧光防伪技术已经不能满足当前的应用需求。[1-3]时间分辨型的防伪技术依赖于对多层次防伪体系中不同发光寿命组分的识别。对于不同发光寿命的防伪体系,需要用到不同的解密设备。简例如,当材料的发光寿命在纳秒到微秒级别,此时,需要用到共聚焦激光扫描寿命成像系统对防伪图案进行识别。[5-6]能够满足高级别发光防伪的需求,但设备要求高,导致技术成本较高。长余辉材料的发光衰减过程通常大于100毫秒,人眼能够进行识别,可以大大降低成本。[7]发展简便的时间分辨型发光防伪技术的根本在于寻找一些具有超长磷光发射且寿命可调节的长余辉材料。但目前大多数的长余辉发光材料是基于稀土发光材料。一方面,稀土资源储量有限,在开发的过程中会带来环境污染。另一方面,稀土发光材料的制备需要在高

温下进行,设备要求高,能耗大,需要寻找替代型发光材料。近年来,金属卤化物钙钛矿及其衍生物由于具有优异的光电性能,丰富的化学结构,以及低的制备成本,成为一代新兴的光电材料。特别地,在发光材料领域展现出了非常大的应用潜力。

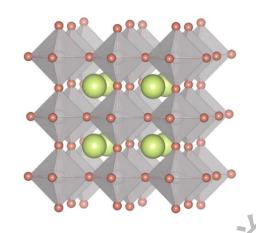


图 2. 三维卤化物钙钛矿结构

如图 2 所示,为三维卤化物钙钛矿结构框架,其化学通式为 ABX₃。其中,A 和 B 分别代表不同尺寸半径的阳离子,X 通常为卤素阴离子。^[8]A 位离子通常为 Cs⁺、CH₃NH₃⁺等;B 位原子一般为 Pb²⁺,Sn²⁺,Mn²⁺,Zn²⁺等;X 位通常为卤族元素。一个 B 位离子通常与多个阴离子配位形成多面体结构,A 位离子嵌在多面体之间,构建出钙钛矿以及钙钛矿衍生物的结构框架。因此,我们希望能借助金属卤化物材料的框架,引入带有长余辉的有机分子作为 A 位离子,设计合成一些具有超长室温磷光的材料,将其应用于时间-空间分辨型发光防伪。金属卤化物团簇种类的选择也至关重要,Mn 基和 Sb 基金属卤化物带隙较窄,往往导致有机分子向金属中心发生能量转移,而使得有机组分的发光猝灭。Pb 和 Bi 等元素,重原子效应明显,往往导致磷光衰减显著加快,带来较短的磷光寿命。因此,光学带隙较宽、无毒的 Zn 基金属卤化物就成为了非常好的选择。

在本项目中,我们希望设计合成得到一种具有超长室温磷光、无毒、且发光寿命可调的长 余辉材料。在空间分辨型的发光防伪技术基础上,如何构建新型时间分辨型发光防伪系统,并 探讨其在时间-空间分辨发光防伪领域的商业化应用潜力。

二、研究思路

首先,查阅文献,了解金属卤化物发光材料在防伪技术方面的研究背景,并发现文献报道 所存在的不足。

其次,用带有大共轭基团的长余辉有机分子作为 A 位离子,采用挥发溶剂法生长氯基单晶, 并测试材料的单晶结构。 然后,观察发光现象,对比阳离子发光行为,并测试材料的发光光谱,对发光机理进行探究。

Br 元素的引入往往会引起磷光衰减过程的加快,因此尝试合成不同卤素比例的单晶材料,对比其长余辉光谱。

不同卤素比例的单晶材料长余辉寿命随着 Br 组分的加入而逐渐缩短,因此将不同卤素比例的长余辉发光材料应用于时间分辨发光防伪体系。



图 3. 研究过程示意图

根据图 3 的研究过程示意图,设计出以下实验(表 1)。

表 1 实验设计

实验内容	实验目的
实验一:挥发溶剂法生长单晶	利用缓慢挥发溶剂的方法生长 C1 基单晶, 结合 X 射线单
	晶衍射技术解析材料的晶体结构
	对比阳离子和金属卤化物的粉末衍射图谱,并与 X 射线单
实验二: X 射线粉末衍射测试	晶衍射的结果进行对比,验证所合成样品的纯度
实验三: 瞬态/稳态光谱测试	探究 Zn-Cl 基单晶的发光机理
实验四: 合成不同卤素比例的	采用与 C1 基材料相似的合成方案,改变卤素组分
金属卤化物材料	术用与 CI 基构 杆相 队的 G 成 月 采, 以 文 凶 条 组 为
实验五:测试不同卤素组分的	对不同卤素比例的磷光寿命进行测试,寻找其中的规律
余辉光谱	N个问图系比例的赞几分明近11 则成, 寸孔夹干的光件
实验六:时间-空间分辨发光防	将不同发光寿命的化合物进行合理设计,构建防伪体系
伪体系构建	何小四久几分·明的几百初处刊行生及月,将是的份件示
实验七:制备 3D 结构的 PDMS	将 Zn-Cl 基金属卤化物与商用的 PDMS 进行复合,构建 3D
复合物	结构的复合物

三、研究过程

1. 材料

硅胶模具 (直径 4 cm) 聚甲基丙烯酸甲酯板 (20×20 cm²).

2. 试剂

丁基三苯基溴化鳞(98%,阿拉丁试剂),丁基三苯基溴化鳞(98%,阿拉丁试剂),氯化锌(98%,阿拉丁试剂),溴化锌(98%,阿拉丁试剂),PDMS(聚二甲基硅氧烷,Dow DOWSILTM EI-1184),N,N-二甲基甲酰胺(A.R.,上海泰坦试剂),二氯甲烷(A.R.,广州牌试剂)

3. 仪器

烘箱(德国美墨尔特UF55 Plus),万分之一分析天平(梅特勒,ME204),Miniflex600(日本理学),FLS980荧光光谱仪(爱丁堡)。

实验一: 尝试生长 Zn-C1 基金属卤化物单晶

1. 研究思路

在金属卤化物钙钛矿以及钙钛矿衍生物的结构框架中,A 位离子可以是一些有机分子,称之为有机-无机杂化金属卤化物。因此,我们希望借助有机-无机杂化金属卤化物的结构框架,选择一种带有长余辉的有机阳离子,构建长余辉材料。而 Zn 卤化物的带隙合适,无毒,地球储量丰富,是一种非常合适的金属中心。

因此,选择了丁基三苯基氯化鳞(简称 BuTPP-C1)作为有机阳离子,采用挥发溶剂法缓慢生长晶体。

2. 实验步骤

(1) **称量原料:** 用万分之一天平称取 1.4192 g 丁基三苯基氯化磷, 装入一个 25 mL 烧杯中。 另外用万分之一天平称取 0.2720 g ZnCl₂, 装入样品管中。

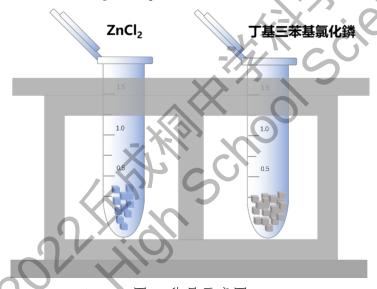


图 4. 称量示意图

- (2) 配置单晶生长前驱液: 在丁基三苯基氯化鳞中加入 10 mL 二氯甲烷, 使得丁基三苯基氯化鳞完全溶解; 在装有 ZnCl₂的离心管中加入 2 mL DMF, 利用超声波辅助溶解。随后将两份溶液混合,得到清澈的晶体生长前驱液。
- (3) 生长单晶: 将上述单晶生长前驱液置于通风橱中, 静置, 观察单晶的生长过程。如图 5 所示, 静置 3.5 h后, 在烧杯底部析出细小的晶核, 24h后, 晶体明显变大, 48h之后, 大量晶体沉淀在烧杯底部。
- (4) 晶体观察:对所合成的晶体采用体视荧光显微镜进行观察。将上一步中合成得到的单晶 从溶液中取出,用滤纸吸去表面残留溶剂。将晶体放置在载玻片上,置于体视荧光显微镜的镜 头之下,调节粗准焦和细准焦螺旋,对画面清晰度进行调节,采集得到晶体照片。



图 5. 单晶生长流程示意图



图 6. 单晶生长过程实物图



图 7. 采用体视荧光显微镜对晶体进行观察

3. 结果分析

我们初步采用挥发溶剂法生长得到了 Zn-C1 基单晶,如图 7. 所示,对晶体采用体视荧光显微镜进行观察,在可见光下为透明晶体,紫外光激发下发射蓝白光。非常有趣的是,所合成的晶体在紫外光激发下呈现出蓝白光发射,而关闭紫外光之后存在绿色余辉(图 8)。

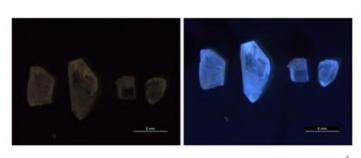


图 8. 体视荧光显微镜的观察结果

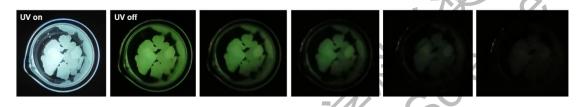


图 9. 观察 Zn-Cl 基产物的余辉

随后,通过 X 射线单晶衍射技术对材料的晶体结构进行了测试,结果发现产物的化学组成为 $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 。其晶体结构如图 9 所示,一个 Zn 金属中心与 4 个卤素阴离子配位形成四面体结构,阳离子 BuTPP+填充在四面体之间,构成零维结构。

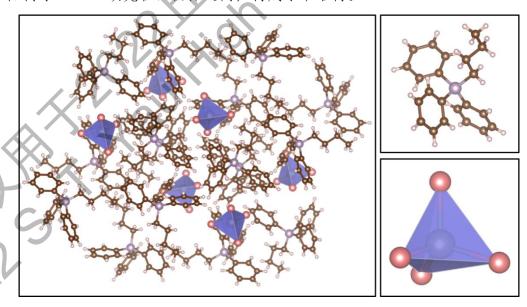


图 10. (BuTPP)。ZnCl4的单晶结构示意图

实验二: 测试 X 射线粉末衍射

1. 研究思路

在实验一中得到了所合成单晶的标准结构和晶体数据文件,为了探究所合成样品的均一性和纯度,我们测试样品的 X 射线粉末衍射,将 X-射线粉末衍射结果得到的图谱与单晶衍射模拟的结果对比,检验合成的样品的纯度。

2. 实验步骤

- (1) X-射线粉末衍射测试样品准备:取少量所合成的单晶样品,充分研磨,随后将研磨后的粉末置于硅板上,用药匙铺平。
- (2) X 射线粉末衍射图谱测试:将硅板与药品放入 X 射线粉末衍射仪中,运行程序,测试范围为 5-50°,扫描速度为 10°/min,测试得到样品的 X 射线粉末衍射图谱。

3. 结果分析

首先利用 Mercury 软件对实验一中 X 射线单晶衍射得到的晶体数据文件进行标准图谱模拟,如图 11 所示,将实测的图谱与单晶衍射模拟的结构进行比较,实测的衍射图谱与模拟的结果一致,并且没有出现原料 BuTPP-C1 的物相,说明所得到的物相较纯。

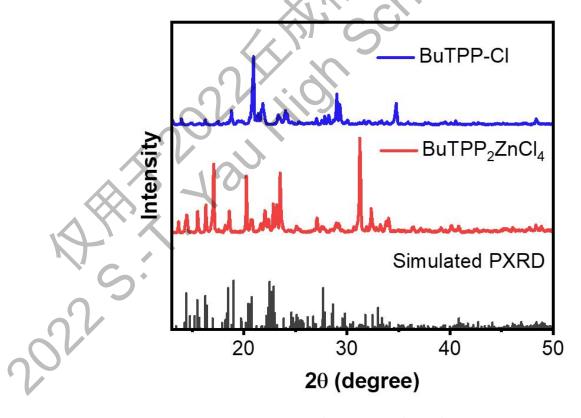


图 11. X 射线粉末衍射图谱

实验三: 探究发光机制

1. 研究思路

我们选择的是一种带有长余辉的有机阳离子——丁基三苯基氯化鳞,为了探究所形成的 Zn 基卤化物的发光机制,要将(BuTPP)₂ZnCl₄与原料丁基三苯基氯化鳞的发光光谱进行对比。

2. 实验步骤

- (1) 发光光谱测试样品准备: 用镊子夹取 (BuTPP) ₂ZnCl₄单晶, 用无荧光干扰的双面胶将单晶粘于石英片凹槽位置。随后将石英片放置到 FLS980 荧光光谱仪的样品仓中, 在检测器端加上截止边为 395 nm 的短波滤光片。
- (2) 稳态/瞬态荧光光谱扫描: 稳态荧光光谱: 用 Xe 灯作为激发光源,设置波长为 365 nm,设置稳态光谱扫描范围为 390-800 nm,步长为 1 nm,积分时间为 0.2s;瞬态荧光光谱:用纳秒激光器作为光源,设置测试范围为 100 ns,收集瞬态荧光数据。
- (3) 稳态/瞬态磷光光谱扫描: 稳态磷光光谱: 用微秒脉冲闪光灯作为光源, 结合仪器自带的门控装置,设置 delay 时间为 10 ms, 激发波长为 365 nm,设置稳态磷光光谱扫描范围为 390-800 nm, 步长为 1 nm, 积分时间为 0.8s; 瞬态磷光光谱: 设置微秒灯的脉冲频率为 0.5 hz, 寿命收集范围为 2 s, 数据点数为 1000 个点。

3. 结果分析

首先,比较有机阳离子与 $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 的荧光和磷光光谱,如图 12 所示, $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 的即时发光光谱呈现出双峰发射,发射峰位于 435 nm 和 525 nm。有机阳离子的即时发光光谱发射峰位于 435 nm,在 525 nm 附近有明显拖尾。 $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 和 BuTPP-C1都有余辉,延迟发光光谱(磷光光谱)的发射峰均位于 525 nm,光谱一致,说明 Zn 卤化物发光来自于有机组分,435 nm 和 525 nm 的发射分别来自于荧光和磷光组分。

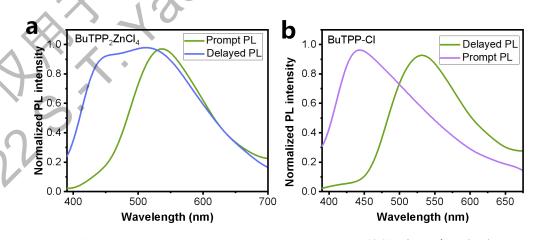


图 12. (a) (BuTPP) ₂ZnCl₄和(b)BuTPPCl 的即时和延迟光谱

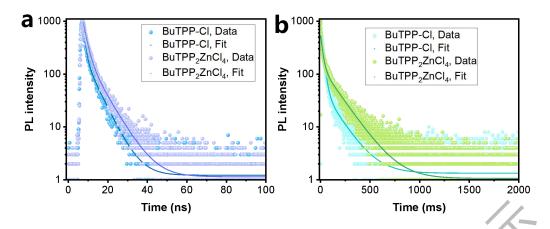


图 13. (BuTPP)₂ZnCl₄和 BuTPPCl 的: (a) 瞬态荧光光谱; (b) 瞬态磷光光谱

图 13 给出了(BuTPP)₂ZnCl₄和 BuTPPCl 的瞬态荧光和瞬态磷光光谱,用双指数拟合公式对衰减曲线进行拟合,表 2 和表 3 列出了相应的拟合参数。

表 2. (BuTPP)₂ZnCl₄和 BuTPPCl 的瞬态荧光拟合结果

	τ 1	A_1	-/t ₂ /	A_2	$ au_{ m ave}$
(BuTPP) ₂ ZnC1 ₄	1.84 ns	46. 30%	6.72 ns	53. 70%	4.46 ns
BuTPPC1	1.14 ns	40. 93%	5. 53 ns	59. 07%	3.73 ns

表 3. (BuTPP)₂ZnCl₄和 BuTPPCl 的瞬态磷光拟合结果

	τ,	A ₁	τ₂	A_2	$ au_{ m ave}$
(BuTPP) ₂ ZnC1 ₄	20.84 ms	27. 81%	160.15 ms	72. 19%	121.41ms
BuTPPC1	23.05 ms	66.94%	146.41 ms	33. 06%	63.83 ms

$$I(t) = B_1 e^{(-\frac{t}{\tau_1})} + B_2 e^{(-\frac{t}{\tau_2})}$$

 $A_1 = (B_1 * \tau_1) / (B_1 * \tau_1 + B_2 * \tau_2)$, $A_2 = (B_2 * \tau_2) / (B_1 * \tau_1 + B_2 * \tau_2)$

$$\tau_{ave} = A_1 * \tau_1 + A_2 * \tau_2$$

从图 13a 中可以看出,435 nm 处的发光过程衰减发生在 100 ns 尺度范围内, $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 和 BuTPPC1 分别给出了 4.46 ns 和 3.73 ns 的平均寿命,寿命极短,验证了前述 435 nm 为荧光发射的推理。

从图 13b 来看, (BuTPP)₂ZnCl₄的衰减过程明显长于 BuTPPCl,表 3 中, (BuTPP)₂ZnCl₄和 BuTPPCl 分别给出 121.41 ms 和 63.83 ms 的平均寿命。可以看出, (BuTPP)₂ZnCl₄的平均磷光寿命显著长于单独阳离子,说明 Zn 的引入是有协同作用的,可以有效增长有机物的余辉。

实验四:尝试 Br 基和 C1-Br 混卤卤化物合成

1. 研究思路

在前面的实验中,我们发现,Zn-C1基卤化物有着较长的余辉发光现象,但对于高级别的时间分辨型发光防伪应用来说,我们需要将具有不同余辉时间的样品进行合理的多层次图案化,其中关键问题是合成得到不同余辉时间的化合物。改变卤化物中的卤素种类和比例可以改变卤化物的重原子效应,从而改变磷光强度和长度。

因此,在本实验中,我们希望能够通过引入 Br 元素,改变材料的磷光长度,设计合成得到一系列具有不同余辉时间的发光材料。

2. 实验步骤

- (1) 合成 (BuTPP) $_2$ ZnBr $_4$: 与 (BuTPP) $_2$ ZnCl $_4$ 类似,首先用万分之一天平称取 1.604g 丁基三苯基溴化磷 (BuTPPBr),装入烧杯中,加入 15mL 二氯甲烷完全溶解;用万分之一天平称取 0.45g ZnBr $_2$,装入 5mL 的离心管中,加入 2ml DMF,超声,使 ZnBr $_2$ 充分溶解,静置烧杯并观察单晶生长过程。
- (2) 合成 (BuTPP) ${}_{2}$ ZnCl ${}_{3.5}$ Br ${}_{0.5}$: 用万分之一天平称取 1. 4192g BuTPPC1,装入烧杯中,加入 10mL 二氯甲烷完全溶解;用万分之一天平称取 0. 204g ZnCl ${}_{2}$ 和 0. 1125g ZnBr ${}_{2}$,装入 5ml 的离心管中,加入 2ml DMF,超声,使 ZnBr ${}_{2}$ 充分溶解,静置烧杯并观察单晶生长过程。

3. 结果分析

我们尝试合成了纯 Br 基和 C1-Br 混卤的样品,采用挥发溶剂法,C1-Br 混卤的样品是通过改变原料的比例实现的。如图 14 所示,生长得到的单晶在可见光下为无色晶体,在紫外光照射下发蓝白光,关闭紫外光后余辉为绿色。肉眼观察余辉长度按照如下规律变化: $(BuTPP)_2ZnC1_4>(BuTPP)_2ZnC1_3_8Br_{0.5}>(BuTPP)_2ZnBr_4$ 。





图 14. (BuTPP)₂ZnCl_{3.5}Br_{0.5}和(BuTPP)₂ZnBr₄在可见光和紫外光照下的照片

实验五:测试不同卤素比例样品的磷光光谱

1. 研究思路

实验四中,我们合成得到了不同卤素比例的样品,肉眼观察其余辉长度随着 Br 比例的增加而逐渐缩短,为我们实现时间分辨型发光防伪系统提供了基础。

在本实验中, 我们将用光谱仪对其衰减时间进行测定, 以验证肉眼观察的结果。

2. 实验步骤

- (1) 测试样品准备:与实验三中的测试流程一致。
- (2) 磷光光谱和瞬态磷光光谱测试:采用微秒脉冲闪光灯作为光源,对(BuTPP)₂ZnCl_{3,5}Br_{0.5}和(BuTPP)₂ZnBr₄的磷光光谱和瞬态磷光光谱进行测试。

3. 结果分析

如图 15a 所示,为 $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 、 $(BuTPP)_2ZnC1_{3.5}Br_{0.5}$ 、 $(BuTPP)_2ZnBr_4$ 的磷光光谱。三种不同卤素样品的磷光发射峰均位于 525 nm 附近。

图 15b 给出了三种样品的磷光衰減曲线,可以看出,三种样品的衰減时间顺序为 $(BuTPP)_2ZnC1_4>(BuTPP)_2ZnC1_3.5Br_0.5>(BuTPP)_2ZnBr_4$ 。用双指数拟合公式对衰减曲线进行拟合,表 4 列出了相应的拟合参数。 $(BuTPP)_2ZnC1_4$ 、 $(BuTPP)_2ZnC1_3.5Br_0.5$ 、 $(BuTPP)_2ZnBr_4$ 的平均寿命分别为 121. 41 ms、62. 53 ms、28. 47 ms。随着 Br 的引入,平均寿命逐渐缩短,这是由于 Br 的重原子效应,使得磷光的衰减过程加快,呈现出短的磷光寿命。

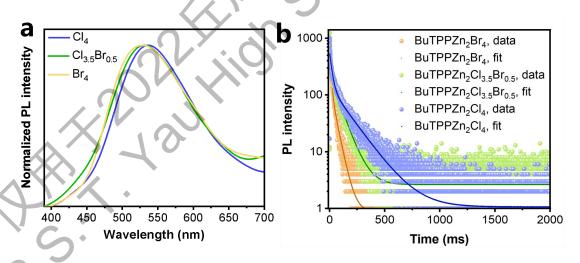


图 15. 三种不同卤素样品的(a)磷光光谱和(b)瞬态磷光光谱

表 4. 三种不同卤素样品的瞬态磷光光谱拟合结果

	τ 1	A_1	τ 2	A_2	τ _{ave}
(BuTPP) ₂ ZnC1 ₄	20.84 ms	27. 81%	160.15 ms	72. 19%	121.41 ms
$(BuTPP)_2ZnC1_{3.5}Br_{0.5}$	9.08 ms	22. 68%	78.22 ms	77. 32%	62.53 ms
(BuTPP) ₂ ZnBr ₄	10.00 ms	46. 81%	44.72 ms	53. 19%	28.47 ms

实验六: 时间分辨型发光防伪应用

1. 研究思路

实验四和实验五可知:随着 Br 组分的增加,余辉长度逐渐变短,其中(BuTPP) $_2$ ZnCl $_4$ >(BuTPP) $_2$ ZnCl $_3$ $_5$ Br $_0$ $_5$ >(BuTPP) $_2$ ZnBr $_4$,因此,可应用于时间分辨发光防伪。需要将这三种样品进行合理的图案化设计,得到多层次的防伪图案。

2. 实验步骤

(1) 填入样品:将不发光的 KBr、(BuTPP)₂ZnCl₄、(BuTPP)₂ZnCl_{3.5}Br_{0.5}、(BuTPP)₂ZnBr₄按照图 16 填入由有机玻璃制成的模具中。

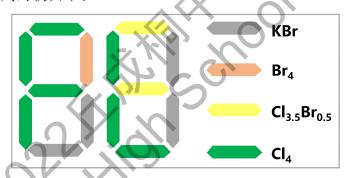


图 16. 多层次防伪图案设计示意图

(2) 拍摄图案动态变化过程: 如图 17 的示意图所示,样品在白光照射下字样为 88,在紫外线照射下字样为 PE,关掉紫外灯后余辉字样依次为 FE、FL。

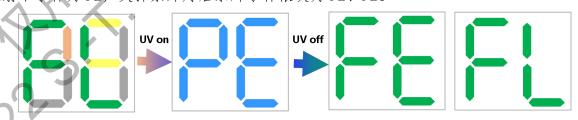


图 17. 防伪图案变化示意图

3. 实验结果

如图 18. 所示,是设计得到的防伪图案在不同时刻下的动态变化实物图。图案在白光照射下字样为 88;在紫外线照射下,由于 KBr 不发光,呈现出来的字样为 PE,这一步说明该防伪第 13 页 共 21 页

系统具备了空间分辨型发光防伪的应用需求;关掉紫外灯后,随着时间延长,Br 组分的余辉最先衰减完毕,呈现出来的图案为 FE;紧接着,寿命长度居中的 C1-Br 混卤样品余辉衰减完毕,仅剩下余辉时间最长的纯 C1 组分,呈现出来的图案为 FL。以上的动态变化过程说明,该防伪系统可以应用于空间-时间分辨型发光防伪。









图 18. 防伪图案的动态变化实物图

实验七: 制备 3D 结构的 PDMS 复合物

1. 研究思路

长余辉材料在安全加密、室内装饰、警示牌等方面有着广泛应用,因此,我们尝试将所合成的(BuTPP)。ZnC14与聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合,应用于3D结构的图案化。

2. 实验步骤

- (1) **制备前驱体:** 称取 0.8 g(BuTPP)₂ZnCl₄晶体, 放入烘箱烘干, 用玛瑙研钵研杵将 (BuTPP)₂ZnCl₄研磨成粉末。称取 51g PDMS A 组分与 5.1 g PDMS B 组分, 将上述三者充分混合均匀, 得到前驱体。
- (2) 固化:将第一步中得到的前驱体倒入球形模具中,放入烘箱,70℃加热3h。脱模。

3. 结果分析

经过加热之后,前驱体在模具中变成略带弹性的固体,脱模得到一个弹性球体。得到的PDMS 复合物在白光照射下白色不透明,在紫外光照射下发蓝光,关闭紫外光后余辉为绿色,证明(BuTPP)。ZnC1。可以用于三维图案化、室内装置等领域。

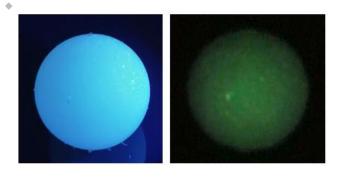


图 19. (BuTPP)。ZnCl₄@PDMS 复合物弹性球在紫外光下和关闭紫外光之后的照片

四、实验结果

(一) 完成了实验目标

我们小组利用暑假时间,在中山大学化学学院光电能源材料课题组的老师和研究生的指导下,完成了以下7个实验,实现了预定的实验目标。

实验内容	实验结果
	利用缓慢挥发溶剂的方法生长 C1 基单晶, 结合 X 射
挥发溶剂法生长单晶	线单晶衍射技术解析材料的晶体结构,确定化学式为
	(BuTPP) ₂ ZnC1 ₄
X射线粉末衍射测试	合成样品的纯度较高
照大/投大火流测计	Zn-Cl 单晶的发光是来自于有机阳离子,并且加入 Zn
呀 怂/	卤化物之后,寿命变长
合成不同卤素比例的金属卤	采用与 C1 基材料相似的合成方案,改变卤素组分,
化物材料	得到了具有不同余辉时间的样品
测试不同卤素组分的余辉光实验五	随着 Br 组分的增加, 余辉长度逐渐变短, 其中
谱	$(BuTPP)_{2}ZnC1_{4} > (BuTPP)_{2}ZnC1_{3.5}Br_{0.5} > (BuTPP)_{2}ZnBr_{4}$
时间-空间分辨发光防伪体系	将不同发光寿命的化合物进行合理设计,构建了空间
构建	-时间分辨型防伪体系
组名 2D 针构的 DDMC 与 A 编	将 Zn-Cl 基金属卤化物与商用的 PDMS 进行复合,构
刺角 SD 结构的 PDMS 复合物	建了 3D 结构的复合物,拓宽应用范围
	挥发溶剂法生长单晶 X 射线粉末衍射测试 瞬态/稳态光谱测试 合成不同卤素比例的金属卤 化物材料 测试不同卤素组分的余辉光 谱 时间-空间分辨发光防伪体系

(二)取得了创新成果

- 1. 用挥发溶剂法合成了 Zn-Cl 基卤化物,在紫外光激发下有蓝白光发射,关闭紫外灯之后存在较长的绿色余辉。
- 2. 通过改变卤素组分对余辉的长度进行调控,得到一系列不同磷光寿命的材料。
- 3. 将不同发光寿命的化合物进行合理设计,构建得到空间-时间分辨多层次防伪体系,在高级别发光防伪领域有着潜在的应用价值。

(三) 完成了创新实践

1. 材料创新

查阅国内外文献可知,我们所合成的该系列 Zn 基金属卤化物材料在国内外均未见报道。本项目中合成的 Zn 基金属卤化物长余辉材料无毒,所含元素廉价,地球储量丰富。相比目前市场上的稀土发光长余辉材料,合成方法更简便,能耗更低。

2. 成果创新

- (1) **合成方法简便:** 本项目中,采用室温下挥发溶剂生长单晶,方法简便,能耗低,可以应用于大批量合成。
- (2) 符合绿色化学: 所用到的原料价格低廉, 无毒, 对环境无污染。合成过程能耗低, 有助于节约资源。

3. 应用创新

- (1) 应用于新领域:通过改变材料中的卤素种类和比例改变磷光寿命,应用于时间分辨型发光防伪。并且,该系列材料的发光衰减过程可以通过人眼直接观察,不需要借助复杂的设备,成本低廉。相较于常见的空间分辨型发光防伪技术的防伪级别更高。将所合成的长余辉材料与聚合物进行复合,可以得到 3D 结构的复合物,用于室内装饰、安全警示等领域。
- (2) 潜在价值较高:本项目中通过改变卤素组分,合成一系列不同磷光寿命的发光材料,方法简便,具有时间空间分辨发光防伪功能,防伪系数高,比传统的这种空间型的加密程度更高,信息载量更大,成本低,还可以通过简单的印刷方式印刷到产品的外包装上,在高端产品的防伪领域有着非常大的潜在应用价值。例如,在生物传感和成像领域,利用长余辉材料可以避免激发光带来的背景干扰,减少激发光对生物体的损伤。另外,长余辉材料可应用于仪表显示、夜间应急指示、及国防军事(例如夜行地图)等诸多领域。

五、项目特色

(一)新颖性

本项目所合成的材料是一种新型的发光材料,在国内外文献中均未有报道。

- 1. 常见的铅基卤化物在空气中易氧化分解,铅的高毒性也限制了其商业化应用。本项目中所合成材料无铅无毒,空气中稳定性较好,对环境友好,拥有商业化应用前景。
- 2. 合成过程简单,采用蒸发有机溶剂的方式合成,材料和合成实验仪器简单,便于操作,且节省能耗,绿色环保。
- 3. 通过简便的改变卤素比例的方法对材料的余辉长度进行调节,应用于高级别发光防伪。制备成本低廉,信息载量高,在发光防伪、信息存储、安全警示等领域都有着潜在应用价值。

(二) 先进性

在项目实施过程中,用到了众多高端设备和精密仪器,实验结果更准确。例如稳态/瞬态 荧光光谱仪、X 射线粉末衍射仪,体视荧光显微镜等。

1. 用 X 射线单晶衍射仪和粉末衍射仪确定晶体结构和所合成材料的物相纯度。

- 2. 利用爱丁堡公司生产的 FLS980 荧光光谱仪,结合仪器自带的时间门控模组,对所合成材料的荧光和磷光光谱进行了测试。
- 3. 利用体视荧光显微镜对所合成的晶体进行观察,得到单晶的外观照片。

(三) 实用性

假冒伪劣产品的存在,会大大损害消费者、知识产权所有人的利益,据统计,全球每年因为假冒伪劣产品造成的经济损失高达 5300 亿欧元。^[9]发光防伪材料可以说是广泛应用于各行各业,我们每天都需要使用到,而目前商用的稀土发光材料储量有限,稀土发光材料制备过程能耗较高,工序复杂。本材料所包含元素的自然储量丰富,价格廉价,制备过程能耗较低,为社会和国家节省了能源消耗,工序较为简单且制备时危险性较低,有希望进行大规模生产。本项目所合成的材料可以应用于时间空间分辨型防伪,相较于普通发光防伪材料防伪能力更强,有更大的商业应用价值。

六、后续研究

我们利用暑假期间,初步完成了发光材料的基础合成,并且能进一步地确定其材料的结构,测定其荧光和磷光光谱。然而,在实验的过程中仍然存在一些问题,例如合成样品的过程中,在药品的称量,转移,混合时会存在浪费而导致误差的出现,可能会导致材料出现一些缺陷。

我们后续将优化样品的合成方法,减小称量误差,并且尝试寻找更好的合成方法。本项目中是以丁基三苯基氯化鳞作为阳离子,在后续的研究研究中,我们也将尝试更多有机阳离子,使其余辉的寿命更长,从而达到替代稀上材料的目的。

目前,我们将该系列材料应用于了空间分辨型发光防伪,发光材料的应用范围并不止于此,我们后续将拓宽材料的应用范围,可将该材料应用于固态照明、显示设备、光学测温、生物成像等领域。

七、参考文献

- [1] Wei, J.-H.; Yu, Y.-W.; Luo, J.-B.; Zhang, Z.-Z.; Kuang, D.-B., Bright Cyan-Emissive Copper(I)-Halide Single Crystals for Multi-Functional Applications. *Adv. Optical Mater.* 2022, *10*, 2200724.
- [2] Wei, J.-H.; Ou, W.-T.; Luo, J.-B.; Kuang, D.-B., Zero-Dimensional Zn-Based Halides with Ultra-Long Room-Temperature Phosphorescence for Time-Resolved Anti-Counterfeiting. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, *61*, e202207985.

- [3] Wei, J.-H.; Liao, J.-F.; Zhou, L.; Luo, J.-B.; Wang, X.-D.; Kuang, D.-B., Indium-antimony-halide single crystals for high-efficiency white-light emission and anti-counterfeiting. *Sci. Adv.* 2021, 7, eabg3989.
- [4] She, P.; Ma, Y.; Qin, Y.; Xie, M.; Li, F.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q., Dynamic Luminescence Manipulation for Rewritable and Multi-level Security Printing.

 Matter 2019, 1, 1644-1655.
- [5] Ou, Y.; Zhou, W.; Zhu, Z.; Ma, F.; Zhou, R.; Su, F.; Zheng, L.; Ma, L.; Liang, H., Host Differential Sensitization toward Color/Lifetime-Tuned Lanthanide Coordination Polymers for Optical Multiplexing. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 23810-23816.
- [6] Lu, Y.; Zhao, J.; Zhang, R.; Liu, Y.; Liu, D.; Goldys, E. M.; Yang, X.; Xi, P.; Sunna, A.; Lu, J.; Shi, Y.; Leif, R. C.; Huo, Y.; Shen, J.; Piper, J. A.; Robinson, J. P.; Jin, D., Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals. Nature Photon. 2013, 8, 32-36.
- [7] Xu, S.; Chen, R.; Zheng, C.; Huang, W., Excited State Modulation for Organic Afterglow: Materials and Applications. *Adv. Mater.* 2016, *28*, 9920-9940.
- [8] Lin, H.; Zhou, C.; Tian, Y.; Siegrist, T.; Ma, B., Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* 2017, *3*, 54-62.
- [9] Yakunin, S.; Chaaban, J.; Benin, B. M.; Cherniukh, I.; Bernasconi, C.; Landuyt, A.; Shynkarenko, Y.; Bolat, S.; Hofer, C.; Romanyuk, Y. E.; Cattaneo, S.; Pokutnyi, S. I.; Schaller, R. D.; Bodnarchuk, M. I.; Poulikakos, D.; Kovalenko, M. V., Radiative lifetime-encoded unicolour security tags using perovskite nanocrystals. Nat. Commun. 2021, 12, 981.

致谢

1. 选题来源

近年来,中山大学化学学院光电能源材料课题组的老师和研究生,尝试设计合成得到一种 具有超长室温磷光、无毒、且发光寿命可调的长余辉材料,在空间分辨型的发光防伪技术基础 上,如何构建新型时间分辨型发光防伪系统,并探讨其在时间-空间分辨发光防伪领域的商业 化应用潜力。 我们在老师的带领下, 加入了这个课题组, 踏上了科技创新之旅。

2. 研究背景

新闻中时常报道有假币制造窝点被查获。在惊叹之余我们也不禁在想,到底如何分辨真假人民币?带着这个问题,我们查阅了相关的资料,发现人民币防伪中非常重要的一项技术叫做发光防伪技术。常见的发光防伪技术依赖于紫外光激发下对发光图案轮廓和颜色的识别,我们也把这种防伪技术称作**空间分辨型发光防伪**技术。发展简便的**时间分辨型发光防伪技术**的根本在于寻找一些具有超长磷光发射且寿命可调节的长余辉材料。近年来,金属卤化物钙钛矿及其衍生物由于具有优异的光电性能,丰富的化学结构,以及低的制备成本,成为一代新兴的光电材料。特别地,在发光材料领域展现出了非常大的应用潜力。

3. 指导老师

(1) 宋建陵

广州市六中,中学生物高级教师,华南师大生科院硕士生导师。三位同学是广州市六中的高一、高二学生,这是直接的师生关系。指导学生阅读研究生论文以及科技前沿文章,确定科研选题方向,传授生物学科知识及培养创新实践能力;常规实验仪器、器材的使用,实验数据及现象的记录与分析;论文框架的确定,论文内容的修改完善。

广州市优秀教师、科技教育首席教师、广州市科技骨干教师培训班导师及班主任。多次评为"十佳优秀科技教师"、"全国优秀园丁",兼任广州市青科教协会创造发明专委会副主任、广州市科普作家协会党支部书记。

致力于科技创新与学科教学的渗透与整合、特色学校与特色课程的策划与实施、学科特长 为特色发展服务,为学校特色的形成以及评为"全国科技教育十佳创新学校"做出了贡献。带 领团队多次策划和组织了省市科技教育竞赛活动,均取得圆满成功。

在国内核心刊物发表生物教学论文 26 篇,出版专著 8 部。指导学生参加"科技创新大赛"、"明小奖励活动"获得 68 项省及全国一、二等奖;指导学生参加过五届"丘成桐中学科学奖",获得优胜奖两次、入围奖两次。

(2) 匡代彬

中山大学化学学院教授,博士生导师。六中科创营期间,承担对六中学生创新研学项目的专家指导,主要在协助确定选题、实验方案设计、提供专用实验室 (含实验仪器设备、实验材料试剂等),指导这三位同学分析实验数据和现象,帮助他们修改完善论文。

2011 年入选教育部新世纪优秀人支持计划,2016 年入选广东省"珠江学者" 特聘教授。 2014-2017 连续 4 年均入选 Elsevier 中国高被引学者名单,2019 年 获广东省自然科 学一等奖(第一完成人),入选科技部中青年科技创新领军人才。 2020 年入选国家高层次人才特殊支持计划科技创新领军人才。 主持了国家重点研发计划项目(课题负责人)、国家自然科学基金(国家基金 委-广东联合基金重点项目、重大研究计划培育项目、面上项目)、教育部新世纪 优秀人才支持计划、广东省基础与应用基础研究重点项目、广东省自然科学基金 团队(核心成员)等项目。 主要围绕新能源材料与光电应用开展研究,从事微纳结构材料的设计、合成 与光电性能研究,包括钙钛矿太阳电池、发光、光/电催化分解水和 CO2 还原、以 及可见光/X 射线探测等方面的应用研究。在 Chem,Nat. Commun.,Sci. Adv., J. Am. Chem. Soc, Angew. Chem. Int. Ed, Adv. Mater.等国内外学术期刊上发表 SCI 收录论文 190 多篇,被引用 15000 多次,有 20 多篇论文入选 ESI 高引用论文。

4. 研究分工

(1) 刘垚蓥

高一(4)班学生,在这项科研中,主要负责文献综述、实验方案的设计、实验操作、实验数据处理,现象记录、论文的撰写与修改。

(2) 叶俊霖

高一(4)班学生,喜欢理科,对科学前沿知识情有独钟。敢于探究未知,常看《自然奥秘》。在这项科研中,主要负责实验过程的操作、实验现象的记录、总结,实验改进、问题的发现、撰写论文的一部分以及论文修改。

感谢宋建陵老师和匡代彬教授的悉心指导!

感谢中山大学化学学院光电能源材料课题组老师及研究生的协助!

使我们锻炼了如何发现科学问题及解决科学问题的能力!

丘成桐中学科学奖-学术诚信声明

本参赛团队郑重声明:

- 1. 参赛团队提交的参赛队员和指导老师信息完整且属实无误。
- 2. 所提交的研究报告是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。
- 3. 尽本团队所知,除文中加以标注和致谢中所罗列的内容外,研究中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,不存在代写或其他违规行为。

以上,若有不实之处,本人愿意承担一切相关责任,并服从丘成桐中学科学奖组织委员会的裁决。

参赛学生(签字),一种整个对极要

本校指导老师(在字):

学校名称 加盖学校或教务处公章):

水水指导者(化金字): 3 2008

单位名称(加盖单位公章):