

006防伪救国记

郑甜甜, 王慧一, 黎慧敏, 刘焯赫*, 商虹

中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

摘要: 近年来, 国家及有关部门大力打击假冒伪劣产品。因为假冒伪劣产品不仅严重影响着国家的经济发展, 还危害着品牌企业及消费者的切身利益, 而防伪材料的发展无疑为科学防伪技术提供了有力的支持。本文通过一个小故事对部分重要的防伪材料进行了分类, 并分别介绍了几种防伪材料尤其是光学防伪材料的防伪原理和应用前景等。

关键词: 防伪材料; 防伪机理; 分类; 应用

中图分类号: G64; O6

Anti-Counterfeiting National Salvation Chronicle of 006

Tiantian Zheng, Huiyi Wang, Huimin Li, Xuanhe Liu*, Hong Shang

School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China.

Abstract: In recent years, national authorities and associated departments have intensified their efforts to combat the proliferation of counterfeit and substandard products. Such products not only hinder the nation's economic growth but also pose significant risks to the interests of brands and consumers. The emergence of anti-counterfeiting materials has become a cornerstone in advancing scientific anti-counterfeiting measures. Through a brief narrative, this paper categorizes pivotal anti-counterfeiting materials, delves into their underlying principles, and discusses their potential applications, with a special emphasis on optical anti-counterfeiting materials.

Key Words: Anti-counterfeiting materials; Anti-counterfeiting mechanism; Classification; Application

在激烈情报战的材料界, 南国和北国是相互对立的两个国家, 他们之间已经维持了长达十年的冷战, 双方都在暗地里进行着对对方国家的军事渗入与情报获取。而在某一年, 南国正在策划着一场引起两国交战的阴谋, 北国情报局对策科一名代号为006的优秀间谍为了阻止南国的阴谋得逞, 维护两国的和平, 被上级组织委派去窃取敌方一份重要情报, 但是敌方为了妥善安放机密文件, 设置了重重复杂的机关, 因此006必须搞清楚机关暗藏的玄机, 保证自己不被识别出身份, 才能躲过陷阱, 进而完成任务, 防止战争的发生。

1 第一关: 光致变色判真伪

006收拾好装备, 只身前往了第一关的关口, 只见关口前挤满了许许多多蠢蠢欲动的化合物, 南国的官员接连不断地跳进关卡。006听见他们讨论道: “这关卡据说是咱们国家为了排查北国特务最近才设置的, 必须有足够的稳定性和较高的耐疲劳性, 才有可能在里面生存下来, 进而保证不被特警逮捕。”谨慎的006不敢贸然前行, 于是他拿出了组织交予他的两块镜牌碎片, 将两块碎片拼接在

收稿: 2023-07-12; 录用: 2023-08-18; 网络发表: 2023-08-30

*通讯作者, Email: liuxh@cugb.edu.cn

基金资助: 中国地质大学(北京)2022年度本科教育质量提升计划建设项目(XXKC202206); 中国地质大学(北京)2023年大学生创新创业训练项目

一起，接着他的视角就切换到了一个密室内，此时有各种各样的光源，它们一直在源源不断地发出不同波长的光，照射在进入的化合物身上。一个看不出属性的化合物A恰好被他的最大吸收波长为 λ_A 的光照射到，转眼间他的身体结构开始迅速地发生变化，变成了另一个化合物B，而后大屏幕上会显示它们的紫外可见光谱，变身前的A的吸收明显逐渐减弱，变身后的B的吸收逐渐增强，在外观上表现为A换了肤色。这还没完，变身后的B又被吸入另一个同样充满光源的密室内，当他被 λ_B 波长的光照射或经热作用后，一切仿佛回到了初始的模样，他又变回了带有自己颜色的A^[1](图1)。身份得到验证后，A顺利地放行。观察完毕，006对关卡的排查方式已了然于心，于是他收起碎片，毅然跳进关卡。风驰电掣间，他降落在了一个分叉口。分叉口前出现两个路标，一个指向无机通道，另一个指向有机通道。

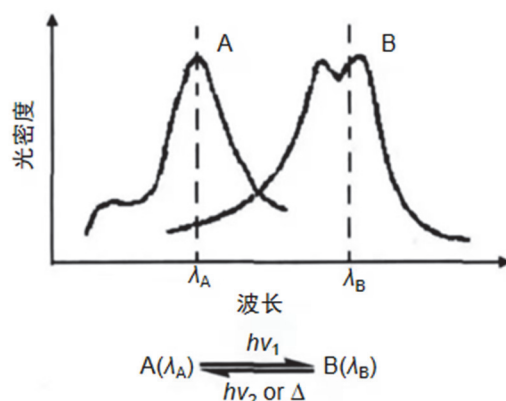


图1 光致变色反应原理

$h\nu$: 光照或紫外线; Δ : 加热^[2]

前路未卜，006须步步小心。鉴于黄色金属化合物 WO_3 定性好、成本低^[3]，机智的006乔装成他，跟随一群过渡金属氧化物、金属卤化物和稀土配合物走进了无机通道。006的易容术非常的成熟，因而这些化合物没能发现他的真实身份，但是当他接受光致验证时，由于 WO_3 的变色效率太低，006在短时间内迟迟不变色，引起了几个南国小兵的注意。“不好！如果他们强制带走我做结构分析的话，肯定会被发现的，得赶紧想个办法。”006心想。006趁小兵观察光谱的功夫，立即佩戴好提前准备好的碳链，然后向他们示意自己走错了通道，这才侥幸逃脱，却也只能硬着头皮进入有机通道。

有机通道相比于无机通道就显得颇为复杂混乱，因为有机物的种类实在是太多了，006不禁眼花缭乱。然而北国最优秀的间谍怎会被此区区困难打倒，他开始动用全材料界最新且独一份的科技——分子识别仪，而后他发现凡是能通过排查的，无非是三种分子。第一种分子是开环-闭环型分子，主要包括若干杂环和芳环组成的螺环化合物和桥环化合物。006瞥见螺环化合物家族的螺吡喃分子，闭环的他在生色时面目狰狞，因为体内C—O键的异裂让他感到格外痛苦，最后竟然变身成同分异构的双胞胎兄弟——开环部花菁结构(图2)。与螺吡喃类似经历的还有螺恶嗪化合物，这些小分子与热塑性材料有很好的相容性，易于合成且工作执行力强，但缺点是变色疲劳度差，工作加班太频繁往往容易猝死(图3)。

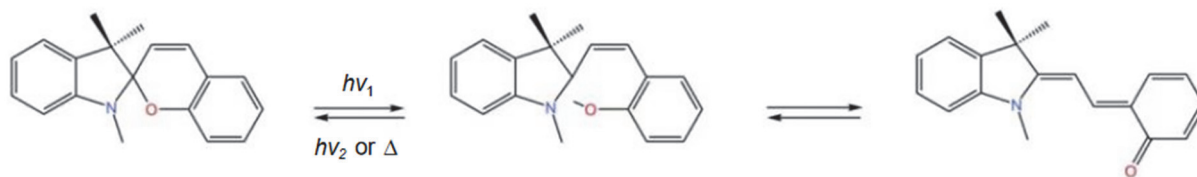


图2 螺吡喃分子结构及变色反应式

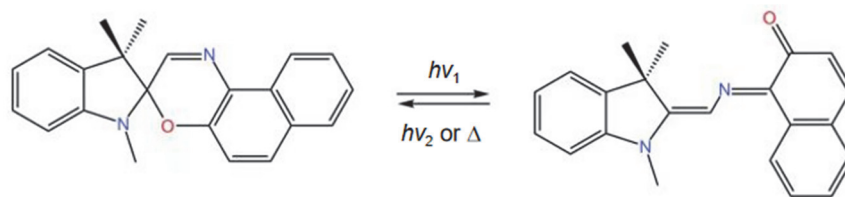


图3 螺恶嗪类化合物分子结构及变色反应式

第二种分子是结构异构型分子，其中偶氮类和席夫碱类化合物是典型代表。虽然偶氮类化合物不用遭受键异裂的痛苦，但是他通过键的顺反异构化而变色，就如同骨折一样，也是实打实的疼(图4)。006不得不感叹：“南国严防间谍特务，受苦的还是这些无辜的小兵小将们啊。”水杨醛缩苯胺类席夫碱分子表面风轻云淡，其实内里的质子在转移，使得他的脸色由黄变成了橘红色。而且啊，人家抗疲劳性好，工作勤勤恳恳，可以循环到百万次，光响应速度也快(图5)。第三种分子是氧化还原型变色分子，其中有一类分子叫 N,N' -双取代-4,4'-联盐类，被称为取代紫精。尽管名字带有紫色，但其实是无色的。“紫精灵”活泼极了，在光照下体内的单电子可转移，从而发生还原反应，生成相应的阳离子自由基，这些自由基因其吸收光谱位于可见光区域而显色，而由于“紫精灵”来去自如，在逆过程中阳离子自由基再被氧化为原来的紫精化合物。“紫精灵”灵活多变，有三种氧化还原态^[4]。006经过仔细观察和深思熟虑，最终决定乔装成水杨醛缩苯胺类席夫碱分子，巧妙应对了第一关的排查。

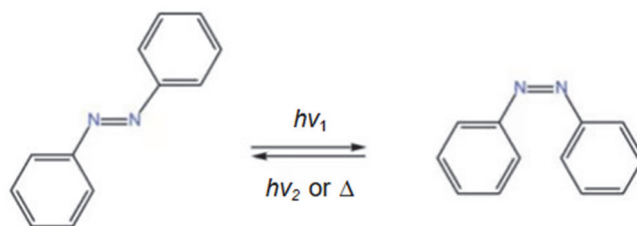


图4 偶氮类化合物分子结构及变色反应式

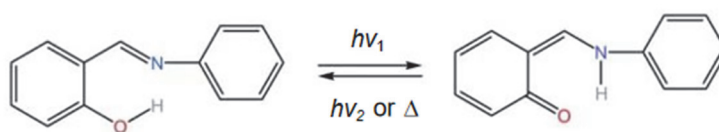


图5 水杨醛缩苯胺类席夫碱分子结构及变色反应式

2 第二关：水溶性碳量子点“分身”查真伪

经过第一关惊险刺激的伪装和成功的逃离，虽然元气有些许的损伤，但依旧充满信心的006很快就来到敌国的第二个关卡。到达目的地后，他首先远距离观察了敌方的军队情况，发现敌方的士兵竟然是以水分子组成的水军，其规模之庞大令人咋舌，006心里想：“这是算准了我难溶于水啊，想利用水军将我排在外面难以进入，就算是我侥幸进入，我的身份也将立刻暴露，真是奸邪狡诈啊！”因此，聪明的006并没有硬闯进敌营，而是冷静想到：先回国想想办法升级一下自己的技能，特别是能与水分子有密切关系的方法，也能顺便休养生息一下。

回国后006夜以继日地做大量的实验，试错数百次，后来在一次他和水分子的交谈中偶然发现，水经受高温高压可以使得一些在大气中难溶或不溶的物质溶解，于是他开始寻找一些有机物进行实验。最初科学家对其想法表示怀疑，并且斥责这种方法需要极其苛刻的条件才能使有机物的溶度积

发生改变，而如今以北国的能力要想达到如此高的标准是十分困难的。006深知此想法的困难，但他依旧选择尝试。

凭借多年来在南国当间谍的经验，006发现可以使用美丽的木兰花为有机原料，根据原理，先将其烘干，然后研磨成粉体，以水为溶剂，再将其放入反应釜并密封，006根据自己计算出的木兰花中有机物质在不同温度和不同压强下的溶度积大小对应的溶解度，小心翼翼地调节反应釜的温度和压强。时间过去了许久，在所有人都觉得无望时，突然间006大喊：“我的实验成功了！”此次实验他选择简单的原料，制造出了中级分身——N-CQDs (含氮碳量子点)。迫不及待的006又以甜萆荠为碳源，以水为溶剂，在120 °C下进行反应后获得具有蓝色荧光的N、P元素共掺杂的高级分身N,P-CQDs (含氮，磷碳量子点)。高级分身N,P-CQDs的成功代表着006在其间谍之路再添上了辉煌的一笔。看见天才间谍006取得如此大的成就，北国的科学家们深感惭愧，于是下定决心成为006的最强辅助，并给予了006实验使用方法的专属名称——水热法。在水热法的启发下，科学家们利用廉价易获得的壳聚糖为原料，获得了又一拥有“隐身”技能的高级分身——水溶性荧光CQDs^[5]。这个高级分身结合了所有的智慧思想于一体，既包含了在光照下006荧光变色的技能，更是解决了006的难溶于水的一大难题，大大提高了他在水军中伪装的能力。

就这样，006再次潜入敌国的第二个关卡。他先是找了一个离敌营大门较远且水军较少的一个区域隐蔽了一段时间，忽然瞧见了一个水军往该区域走来，刚开始006还以为是暴露了，不料却是水军到这边来补充水分，006恍然大悟，原来他所隐蔽的这个区域是水军们补水的地方，而储水地就在前方大树下的一口深井里。006突然想到自己具有优秀的水溶性技能，于是他趁着这个水军埋头喝水的空隙靠近并溶于他，现在这个水军就完全由006控制了。并且以这个水军的身体成功伪装混入了敌营。006明白，白天水军多不宜动手，于是他在晚上的时候伺机而动。正当其准备前往敌营核心区时，一个身体庞大的水军忽然叫住他，并询问他的名字。006心颤了一下，有点不知所措，正当他觉得自己快要暴露时，突然间有个身材娇小的水军来报，称营地外补水处着火了。一听他们的“粮食补给站”有难，这个庞大的水军瞬间急红了眼，因为水军的身体越庞大所需水的补给就越多，于是它匆匆召集各部分水军前往灭火。006得此幸免，此刻他笑了，因为安排在井边纵火的不是其他人，正是006的国人，因为他早就料到会有人查水军的数量，而他破坏重地，借此引开水军，成功破坏敌营核心区，这次006便悄无声息地通过了第二关。

3 第三关：稀土上转换发光辨真伪

前路艰险，006深知越向前走越困难，他联系上级希望可以拥有其他躲避敌方巡查的装置，上级给了他一个变身装置和拥有镧系元素Ln³⁺ (Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺)的保护膜，006了解了其中的功能和使用方法后，准备着向第三关前进。在即将出发时，上级又给了他一个锦囊，让他在危急关头时打开，并让他巧妙利用。

006刚进入第三关就发现背景荧光在巡逻。他拿出上级给的变身装置将自己变成了光子上转换发光材料，利用周围的近红外光让自己产生了紫外和可见光，成功地躲过了背景荧光的巡逻。

通过了层层巡逻，006终于看到了南国设置的最后两道验证身份的关卡，只要自己通过了身份验证就能够拿到南国的绝密文件，进而可以阻止南国的阴谋，006露出了欣慰的笑容。006找到一处掩体观察南国官员如何通过身份验证。他看到南国的官员通过这个机器时，身上会发出不同颜色的光，成功验证身份。并且006还发现这些官员身上发射出的光是通过解读机器发出的信号。006了解了其中的原理后，穿上了带有镧系元素Ln³⁺的保护膜，这层保护膜可以让006更好地发挥变成光子上转换发光材料的优势，并且可以让006也发射出不同颜色的光^[6]。006混入了即将要验证身份的南国官员的队伍里。当006通过机器时，利用保护膜解读机器发射出的信号，但是他发现这层保护膜解读信号的时间太长了，就连守在机器旁边的士兵都奇怪地看了他一眼，006有些着急，希望保护膜可以加快解读机器的信号。终于，带有镧系元素Ln³⁺的保护膜解读完成，006立即发射出对应的颜色，有惊无

险地通过了第一层身份验证。006快速混入了南国官员的队伍中。

006非常着急，在他通过第一道验证身份的关卡时，由于解读机器信号时间过慢，可能已经引起了怀疑，如果下一处关卡不能顺利通过的话，就会暴露身份。与此同时，他还发现身上这层保护膜有些破损，只怕不能顺利通过下一道关卡。006迅速地溜到一旁，观察着下一道关卡如何验证身份。只见南国官员通过机器时，他们不仅通过识别机器发出的信号迅速地发射出不同的颜色，还要让发射出的光停留一段时间。006想：让发射出的光停留一段时间，带有镧系元素 Ln^{3+} 的保护膜就可以做到，只是这层保护膜需要冗长的解码过程和时间，会暴露身份，并且这层保护膜也有些破损了。

这时，他想到了上级在他临走时给他的锦囊，006急忙打开，发现里面是一些过渡金属元素 Mn^{2+} 。他冷静下来思考这些过渡金属元素 Mn^{2+} 对光子上转换发光材料的作用，发现刚好可以弥补镧系元素 Ln^{3+} 保护膜的不足。他通过使用简易的溶剂热法制备的 KCdF_3 (双掺杂晶体)成功地实现了过渡元素与带有镧系元素 Ln^{3+} 保护膜的融合，也恰巧修补了保护膜的破损。006眼含热泪，十分感谢上级赠送的锦囊。他重新穿上已被修补过的保护膜，顺利地通过了这最后一道验证身份的关卡，成功闯过了第三关。

经历了重重的考验，006锲而不舍，无坚不摧，最终潜入了南国军事秘密基地，窃取到南国终极绝密情报文件，凭一己之力阻拦了一场毁灭性的战争，拯救了材料界的两国子民。

参 考 文 献

- [1] 孙家跃, 纪毅东, 杜海燕, 周威. 化工新型材料, **2009**, *37* (8), 4.
- [2] 马先锋. 广东科技, **2010**, *19* (14), 69.
- [3] 陈港, 谢国辉, 武书彬. 中国造纸, **2001**, No. 4, 53.
- [4] 李锡正, 龙章文, 杨勇, 王齐, 周大成, 邱建备. 中国稀土学报, **2023**, *41* (4), 641.
- [5] 张文官, 江和金. 北京印刷学院学报, **2000**, No. 2, 33.
- [6] 陈良哲, 江欣怡, 张强, 熊泽宇, 蔡少勇, 黎厚斌. 精细化工, **2021**, *38* (2), 317.