

荧光“变色龙” ——基于动态发光的科普实验方案

衣梓硕, 刘鹏, 徐燕*

东北大学理学院化学系, 沈阳 110819

摘要: 制备无毒的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 荧光材料, 其同时具备可调多色荧光、动态光致变色及热致变色的三模式发光性质。我们利用这种类似“变色龙”的荧光特性设计了三种信息安全实施方案, 实验互动性强且具有趣味性, 有良好的科普实践展示效果, 有助于激发学生对化学学科的学习热情, 进而帮助青少年体会“美丽化学”的丰富内涵。

关键词: 动态荧光; 光致变色; 热致变色; 科普实验; 防伪

中图分类号: G64; O6

Fluorescent “Chameleon”: A Popular Science Experiment Based on Dynamic Luminescence

Zishuo Yi, Peng Liu, Yan Xu *

Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Abstract: In this popular science experiment, the non-toxic $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ fluorescent material was prepared which has three mode luminescence properties including tunable multicolor emission, dynamic photochromic and thermochromic fluorescence properties. By utilizing the “chameleon-like” fluorescence characteristics of the material, we designed three kinds of display schemes for information security application. The experiment is not only interactive and interesting, but also has a good effect on popular science practice, which is helpful to stimulate students' enthusiasm for learning chemistry, and help adolescents experience the rich connotation of “beautiful chemistry”.

Key Words: Dynamic luminescence; Photochromism; Thermochromism;
Experiments of popularization of science; Anti-counterfeiting

变色龙是自然界中当之无愧的“伪装高手”, 它的肤色可以随着环境、温度和心情的变化而改变。研究发现, 这种独特的变色能力不仅能够帮助其躲避天敌, 还便于同伴之间的信息交流。近年来, 类似于变色龙的动态发光材料以其及时性、简单性、多编码维度和低成本等优势在信息安全领域显示出巨大的潜力^[1-3]。它们在日常生活中也广泛存在, 例如, 钞票和商标上的防伪标识, OPPO手机上的“夜光”装饰, “价值连城”的夜明珠等, 其本质都是发光材料特殊的荧光性质。动态发光材料不仅使信息安全得到了保障, 还能够扩大生活用品的艺术表现力, 使我们的生活变得多彩而又妙趣横生。

为了更好地向学生科普动态发光性质及其在信息安全领域的应用, 本实验通过简单的高温固相法合成了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 动态荧光材料。基于该材料的可调多色荧光, 动态光致变色和热致变色发光性

收稿: 2023-11-23; 录用: 2024-01-05; 网络发表: 2024-05-29

*通讯作者, Email: xuyan@mail.neu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22171040)

质,设计了一系列科普实验方案。具体如下:(1)可调多色荧光性质科普:以不同 Bi^{3+} 掺杂量的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 样品为原料,使用丝网印刷工艺制备“五彩大熊猫”防伪图案,“大熊猫”在紫外灯的辐照下显示不同颜色的荧光;(2)光致变色性质科普:基于摩斯密码设计好加密图案,根据不同样品的动态荧光解密出隐藏的真实信息;(3)热致变色性质科普:利用样品的动态热致变色以及光致变色性质设计了对真实信息“2024”的三层加密。

本实验方法简单,现象明显,科普内容简单易懂,彰显了化学学科的独特魅力,不仅锻炼了学生的观察和动手能力,还鼓励了大家善于用发现美的眼睛探索世界,对于培养学生从宏观现象到微观本质的化学思考方法、激发社会大众对化学的学习兴趣具有重大意义。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 可调多色荧光原理

ZnGa_2O_4 是一种典型的尖晶石结构的复合氧化物。得益于其内部丰富的缺陷,在 ZnGa_2O_4 中掺杂特定的金属离子激活剂可有效地调节其光学性质^[4,5]。其次,本实验选择的 Bi^{3+} 在不同的基质环境中可以发射出400–700 nm波长的可见光,是目前使用最广泛的激活剂之一^[6]。基于上述理论基础, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 材料可以通过调节掺杂 Bi^{3+} 的含量来调节荧光性质。

图1显示了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$)样品的荧光(PL)光谱,PL光谱可以分为两个部分,以468 nm为中心的蓝光发射(归因于 Bi^{3+})和708 nm处的红光发射(来源于材料中的缺陷)。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 样品的蓝光和红光部分随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加而发生相应的变化,最终导致了样品分别呈现青色、红色、橙色、黄色和蓝色的荧光(图1b)。

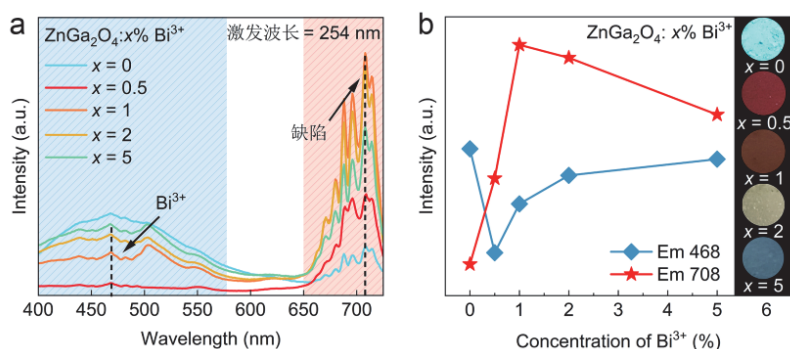


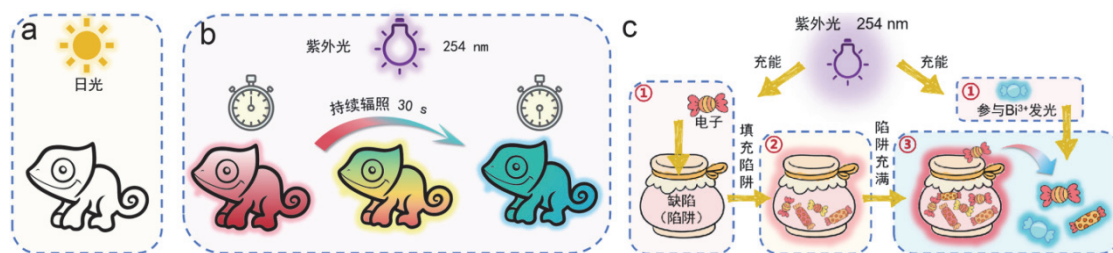
图1 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 可调多色荧光原理图

(a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 的PL光谱图; (b) 不同样品在468和708 nm处的PL强度随 Bi^{3+} 浓度的变化及荧光照片

1.1.2 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 动态光致变色原理

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 也表现出了独特的动态光致发光性能。如图2a所示,所有的样品在日光下均呈现为白色,而在254 nm的紫外光辐照下,样品起初发射出红色荧光,在辐照30 s的时间里,样品会显示出不同的颜色变化。以 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品为例,荧光颜色会随辐照时间的推移而发生转变,逐渐由起始的红色、橙色、黄色转变为最终的蓝色(图2b)。

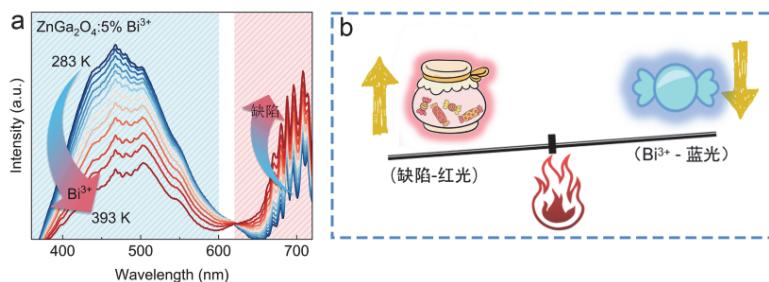
如图2c所示,为了便于学生理解 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 材料的动态光致变色原理,我们将电子和缺陷(陷阱)形象地分别用糖果和糖罐进行表示。首先,在254 nm的紫外光照射充能下,一部分电子(糖果)参与 Bi^{3+} 的发光过程,另一部分电子(糖果)开始填充陷阱(糖罐)(过程①)。在辐照时间30 s内, Bi^{3+} 发蓝光,而缺陷发红光(过程②)。糖罐不断被填充直至填满之后,多余的电子(糖果)开始参与 Bi^{3+} 的发光,此时蓝色荧光强度开始增加(过程③),最终覆盖红色发光。整个填充过程大约为30 s左右,也因此使样品呈现出动态的由红到蓝的光致变色荧光。


 图2 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 动态光致变色原理示意图

(a) 样品在日光下的示意图; (b) 样品在紫外光辐照下的示意图; (c) 光致变色荧光原理图

1.1.3 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 动态热致变色原理

除上述特性之外, 多个发光中心也使 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 材料具备了有趣的动态热致变色性能。热致变色是指材料的荧光颜色随温度改变而变化的性质。如图3所示, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 材料中的 Bi^{3+} 发光中心和缺陷发光中心对于升高温度时的表现不同, 蓝色发光随温度升高而降低, 而红色发光则相反, 因此 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 材料在283 K升温到393 K的过程中显示出由蓝变红的热致变色现象。


 图3 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 动态热致变色原理示意图

(a) 样品在加热过程中的PL光谱; (b) 热致变色荧光原理图

1.2 实验试剂

实验所需的试剂如表1所示。

表1 实验所用主要试剂

试剂	规格/型号	生产厂家
氧化镓	质量分数 $\geq 99.8\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氧化锌	质量分数 $\geq 99.8\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氧化铋	质量分数 $\geq 99.8\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
聚二甲基硅氧烷	SYLGARD 184	美国道康宁有限公司

1.3 实验仪器

实验所涉及的仪器如表2所示。

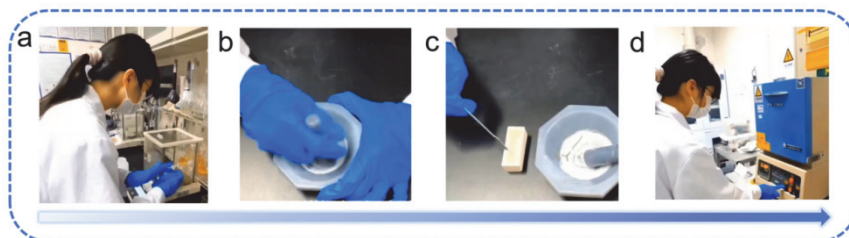
1.4 实验步骤

1.4.1 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光材料的制备

本实验采用传统的高温固相法制备样品。首先, 将原料1 mmol ZnO 、1 mmol Ga_2O_3 和 $x\%$ mmol Bi_2O_3 ($x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$)与乙醇滴在研钵中充分研磨20 min直至混合均匀, 然后在马弗炉中以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 1350°C 并煅烧1–2小时。最后将冷却之后获得的固体研磨均匀, 即制得 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$)样品。将制备所得样品分类、标号, 分别在254 nm固定紫外波长下照射, 记录其动态发光特性, 以便后续科普实验方案的设计与使用(图4)。

表2 实验所用主要仪器

仪器	型号	公司
电子天平	GBT/26497	上海奥豪斯仪器有限公司
马弗炉	SRJX-4-13A	合肥康帕因设备技术有限
智能恒温加热	STC803-II	格美电热科技有限公司
台式三用紫外	WAS106	郑州纳仕德企业
分子稳态荧光	FluoroMax-4	Horiba Scientific


 图4 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光材料的制备流程图

(a) 称量药品原料; (b) 充分研磨药品; (c) 转移至刚玉方舟; (d) 在马弗炉内煅烧

1.4.2 “五彩大熊猫”防伪图案的设计

首先, 将1.0 g $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 粉末、1.0 g 聚二甲基硅氧烷(PDMS, Sylgard 184)和0.1 g 固化剂的混合物加入烧杯中, 然后将其充分搅拌2 min, 再通过丝网印刷法将混合物印刷在滤纸上即可获得“大熊猫”图案, 用于可调多色荧光的科普实验(图5)。

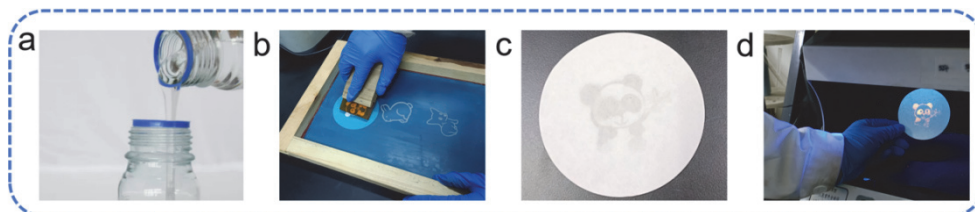


图5 “五彩大熊猫”图案的制备流程图

(a) 混合原料; (b) 丝网印刷; (c) 获得图案; (d) 图案在紫外光下的荧光

1.4.3 摩斯密码加密图案的设计

首先, 将国际摩斯密码的字母对照表发放给学生, 学生自己设计加密图案: 以黑色PC卡纸为底板(以获得最佳的实验现象), 再用方格纸剪裁摩斯密码图案对应位置后作为模板。模板放于黑色底板之上, 将选择好的不同的荧光样品填入模板的对应位置中, 压实后撤去模板, 即形成加密图案(图6)。



图6 摩斯密码图案的制备流程图

(a) 国际摩斯密码的字母对照表; (b) 在制好的模板中填入样品; (c) 最终制得的图案

1.4.4 数字加密图案的设计

制作带有数字信息的镂空不锈钢板作为模板，将选择好的含量不同的样品填入模板的对应位置中，压实后撤去模板，形成数字加密图案的基本形状(图7)。

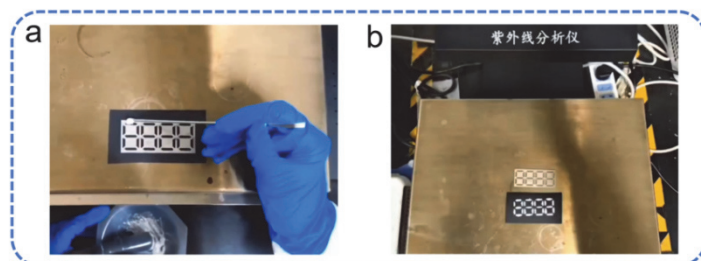


图7 加密数字图案的制备流程图

(a) 在制好的模板中填入样品；(b) 最终制得的图案

2 科普展示与互动方案

在上述原理学习的基础之上，我们设计了三组关于荧光性质用于信息安全应用的科普互动方案，由浅入深，层层递进地依次向学生们展示 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 材料的可调多色荧光、动态光致变色和动态热致变色性质。

展示对象：在校大学生(有仪器分析课程基础)。

展示地点：科普实验可以在关灯和关闭窗帘的室内进行，以方便观察发光现象。

展示形式：讲述实验操作步骤与材料的光学性质，随后学生亲自操作实验并观察现象。

展示内容：本实验包括三个子实验，分别为实验A、B和C。

2.1 实验前的准备

样品制备实验按照1.4.1节的方法进行操作。

由于实验药品无毒无害且及所用仪器安全易操作，实验可以由学生独立完成。在煅烧的过程中向学生讲述本实验的理论部分和摩斯密码的破解规则，由学生自己动手制备实验B的摩斯密码模板。样品的化学性质稳定，可以重复利用。

2.2 实验A——“五彩大熊猫”：可调多色荧光展示

实验A按照1.4.2节的方法进行操作。

如图5c所示，“五彩大熊猫”防伪图案，在日光下显示为白色，在无紫外光照射条件下不易被观察到。而在254 nm的紫外灯的充分照射下(即辐照30 s)，防伪图案分别显示出青色、红色、橙色、黄色和蓝色的荧光，与 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$)样品一一对应(图8)。

除了“大熊猫”模板外，可以定制多种丝网印刷模板供学生挑选，学生在实验的过程中既可以观察到类似于钞票上多彩的荧光防伪现象，又可以了解到丝网印刷这一项技术的操作过程，寓教于乐，寓学于趣。

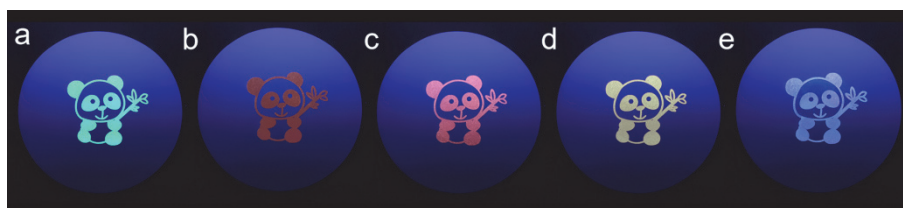


图8 基于 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 样品制备的“五彩大熊猫”图案在紫外光下的照片

(a) $x = 0$; (b) $x = 0.5$; (c) $x = 1.0$; (d) $x = 2.0$; (e) $x = 5.0$

2.3 实验B——摩斯密码加密图案：光致变色荧光展示

实验B按照1.4.3节的方法进行操作。

Bi^{3+} 掺杂含量不同的样品具有不同的动态光致变色性质。如图9a所示，在紫外灯辐照瞬间， ZnGa_2O_4 样品显示为暗青色，而其他样品均为暗红色荧光。随着辐照时间逐渐增加到30 s时， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 样品分别动态地变化成亮青色、亮红色、橙色、黄色和亮蓝色，这与2.2防伪图案颜色变化是一致的。

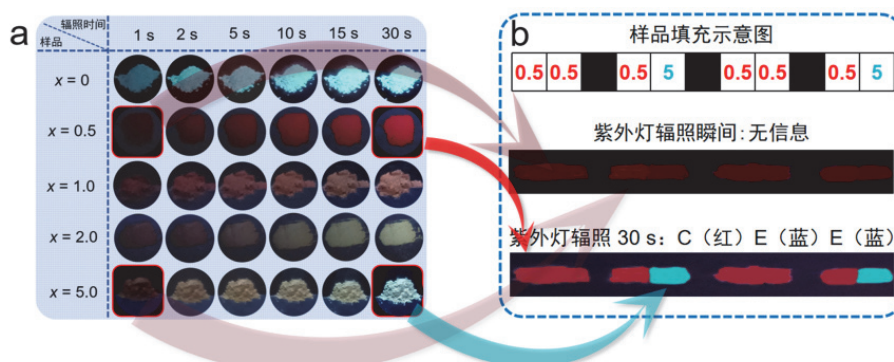


图9 摩斯密码加密图案：光致变色荧光展示示意图

(a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:x\%\text{Bi}^{3+}$ 样品在紫外灯下随辐照时间变化的荧光照片；(b) 光致变色荧光展示方案

在展示环节，将学生分为两人一组，一人按照1.4.3部分制作摩斯密码加密图案，另一人则负责解密。以图9b的样品填充示意图为例，在紫外灯辐照瞬间， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品均显示暗红色荧光，此时没有对应的信息。但是在紫外灯下辐照30 s后，我们可以清晰地观察到，由 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品呈现的亮红色部分可以解密出字母信息C，而 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品呈现的亮蓝色部分则解密出字母信息EE，组合后即可获得“CEE”这一隐藏的真实信息。

该实验方案以日常生活中影视作品中的“密报电码”为灵感进行设计，既能够使学生直观地观察到动态光致变色荧光现象，又可以帮助大家了解摩斯密码的破译规则，操作简单安全，现象新颖有趣。

2.4 实验C——“消失的数字”：热致变色荧光展示

实验C按照1.4.4节的方法进行操作。

首先，向学生展示制作动态加密数字图案所需的模板，同时鼓励学生使用现有材料设计新模板，并向学生讲解向模板中填充粉末状固体样品的步骤和应遵循的注意事项。然后，让学生在模板中填充药品，并且在254 nm紫外光照射下进行操作实验，用手机录视频截图的方式捕捉到荧光图像，解读出由于光致变色所暴露出来的数字，随后通过热致变色荧光性质再次将数字加密。

如图10，我们以 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品填充的加密数字图案为例介绍具体展示方案。图10a中展示了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品的热致变色荧光照片，类似地，在从室温加热到393 K的温度范围内，所有的样品均可以由其在2.2部分展示的荧光转变为亮红色。基于此，我们设计了一个对“2024”这一真实信息的三层加密：图10b为加密设计示意图和加密图案在日光下的照片，可以清晰地观察到“8888”数字，无法获取真实信息，此为第一层加密；在紫外灯辐照瞬间，两种样品的暗红色荧光依旧显示的是“8888”数字，这是第二层加密；只有了解动态光致变色荧光“秘密”的人，会使用长时间辐照的方式进行对真实信息的解密，此时， $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:0.5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品仍是红色荧光，而 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品则已经赫然显露出了真实信息“2024”。读取信息之后，我们将图案进行加热直至达到393 K，真实的信息被再次隐藏，“8888”再次显示出来，最后一层加密完成。由于样品具有良好的稳定性和重复利用性，充分冷却后的加密图案仍可以使用。

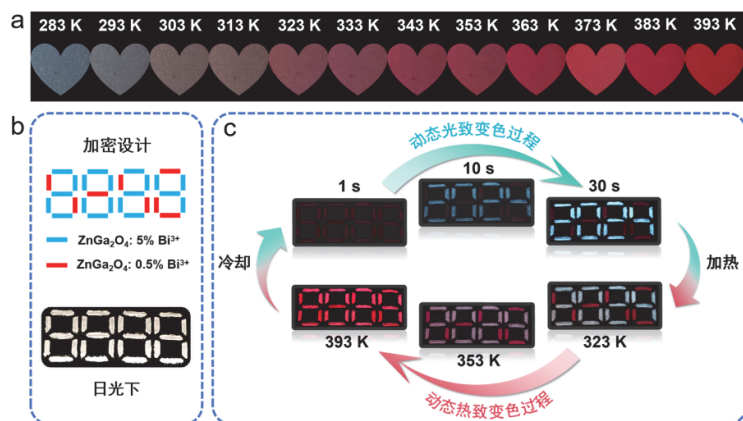


图10 “消失的数字”加密数字图案：热致变色荧光展示示意图

(a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品的热致变色荧光照片；(b) 加密设计示意图；(c) 热致变色展示方案

本实验参考日常生活的热敏材料进行设计，可以充分调动学生的想象力与动手能力，将独特的动态发光性质与生活中的特殊材料联系到一起，具有较好的科普性和观赏性。

3 结语

本实验以同时具备可调多色荧光、动态光致变色及热致变色发光性质的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉作为基础材料，针对信息安全应用设计了三种科普实验方案。结合日常生活中常见的丝网印刷技术、摩斯密码破解技术和热敏技术，分别将荧光材料制备成特定的防伪或加密图案，实验现象新颖独特，能够较好地达到预期效果。在提升学生实验技能的同时，帮助学生体会化学学科在生活中的重要性，感受化学学科之美。

4 特色/特点/创新性声明

(1) 实验操作简单，发光现象绚丽多彩，具有较好的推广性。

(2) 实验利用具有独特荧光特性的材料结合丝网印刷、摩斯密码破解和热敏技术，实现了防伪和信息加密应用。以科学的浓厚氛围，激发创新的热情与活力，让学生亲身感受化学学科在生活中的重要意义。

(3) 实验以扎实理论为基础，创新性思维为指导，具备科学性的同时不乏趣味性与观赏性，使更多学生能够了解可爱的科学、走进迷人的科学、享受科学的神奇魅力。

参 考 文 献

- [1] Liu, L.; Shi, J. P.; Li, Y.; Peng, S. S.; Zhong, H. Y.; Song, L.; Zhang, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132884.
- [2] Wang, Q.; Qi, Z.; Wang, Q. M.; Chen, M.; Lin, B. Y.; Qu, D. H. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2208865.
- [3] Xu, M. D.; Qiu, X. X.; Liang, S. M.; Huang, W.; Zhang, L. D. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2201737.
- [4] 贾洪帅, 朱琦, 孙旭东. *陶瓷学报*, **2021**, *42* (6), 1036.
- [5] 刘素琴, 李朝建, 黄可龙, 张学英, 全玉. *应用化学*, **2005**, No. 3, 300.
- [6] 温一诺, 陈彦伶, 付杰, 林健华, 周柳艳, 李杰, 韩明晓, 陈书阳, 邓德刚, 陈亮. *发光学报*, **2023**, *44* (4), 615.