

基于纤维素纳米晶的绿色多维光学标签(特邀)

瞿文雨¹, 汪书杰¹, 汪涛¹, 闵书强¹, 王瑜^{1*}, 乔文^{2**}, 陆延青^{1***}¹南京大学现代工程与应用科学学院, 江苏 南京 210023;²苏州大学光电信息科学与工程学院, 江苏 苏州 215006

摘要 为应对现有光学标签对石化资源依赖及制备工艺复杂等挑战,开发了一种基于生物质材料的绿色、多维信息光学标签体系。通过耦合深度氧化与超声解离策略,制备出2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化的纤维素纳米晶(TEMPO-CNCs),并以其作为绿色构筑基元,有效克服了传统纤维素纳米纤维(CNF)因网络缠结而难以微纳加工的局限。在此基础上,采用软光刻技术,在常温常压下实现了对亚微米级光栅与全息结构的高精度、低成本转印。所构建的光学标签集成了角度依赖的近场结构色与远场全息投影功能,实现了多维光学响应。在应用层面,展示了该标签在信息防伪加密方面的应用潜力。通过与二维码技术耦合实现了初级的安全认证;进一步创新性地引入数独逻辑加密机制,构建了视觉识别-逻辑解密-信息提取的三级加密体系。本研究不仅证实了TEMPO-CNCs作为高精度光学基元材料的可行性,还为新一代绿色智能光学标签的开发提供了新思路。

关键词 结构色; 全息; 微纳压印; 纤维素纳米晶; 光学标签

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS252252

1 引言

随着光子技术的飞速发展,基于微纳结构与光相互作用(如衍射、干涉、散射)的光学标签技术,因其多维操控、快速读取、易于编码的特性^[1-3],在高端商品包装与信息安全领域占据重要地位。其中,结构色^[4-6]与全息技术^[7-9]作为两类最具代表性的光学成像手段,已广泛应用于商业化光学标签。然而,这些光学标签通常采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[10]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[11-12]、聚酰亚胺(PI)^[13]等石化基聚合物作为基底材料,不仅环境兼容性差,且其加工过程往往依赖光刻或电子束刻蚀技术^[14-16],导致高昂的制造成本与能源消耗^[17-18]。因此,探索绿色可持续的光学基元材料,并通过低成本、高效率的手段实现其表面微纳结构构筑,已成为推动新一代绿色环保光学标签走向实际应用的关键。

纤维素作为地球上储量最丰富的可再生物质,因其优异的生物相容性与可降解性,被认为是替代石油基聚合物的理想材料之一^[19-21]。然而,现有纤维素基光学材料的实际应用仍面临显著挑战。传统的纤维素纳米晶(CNC)主要依赖强酸水解法制备^[22],不仅会产生大量酸性废液,且其手性向列液晶的形成通常

依赖蒸发诱导自组装机理,该过程耗时长且易受咖啡环效应及分子取向不均的影响,导致结构色的大面积均匀性较差^[23]。此外,为实现复杂光栅或全息图案,往往需要引入不可降解的聚合物辅助层或使用高精度的微纳加工设备。已有研究表明,尽管可以通过共组装^[24-26]或软光刻技术^[27]在纤维素基薄膜表面构筑光子结构,但这些方法通常局限于简单的周期性阵列或大面积均匀结构,难以实现高分辨图案的按需定制,从而限制了其在复杂光学信息与高级防伪中的应用。

值得注意的是,利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)介导的氧化反应将带负电的羧基基团引入纤维素,能够实现从微米至纳米尺度基元材料的连续制备^[28]。该方法具有绿色、无污染且产物表面电荷丰富(高稳定性)的显著优势。然而,典型的TEMPO氧化纤维素纳米纤维(TEMPO-CNF)保留了较大的长径比,在其悬浮液中极易形成高度缠结的柔性网络^[29]。这种物理缠结虽然赋予了薄膜良好的宏观力学性能,但严重阻碍了其在微纳压印过程中的结构填充与保形能力,导致纳米结构的复制精度大幅下降。尽管已有研究尝试利用蒸汽辅助或水合驱动压印等方法改善这一问题^[30-34],但通常需要高温、高压或复杂的

收稿日期: 2025-12-15; 修回日期: 2026-03-10; 录用日期: 2026-03-19; 网络首发日期: 2026-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFA1203702, 2022YFA1405000)、国家自然科学基金(62175102, T2488302)、江苏省自然科学基金(BK20243067)

通信作者: *yuwang87@nju.edu.cn; **wqiao@suda.edu.cn; ***yqlu@nju.edu.cn

辅助工艺,难以满足低成本、简易制造的需求。因此,如何在保持 TEMPO 氧化体系绿色化学优势的同时,调控纤维素基元的尺寸与形貌以适应高精度微纳加工,仍是当前亟待突破的关键挑战。

基于以上背景,本文优化了 TEMPO 氧化的化学过程及提取策略,有效改善了纤维素纳米纤维的尺寸分布。该方法在保留 TEMPO 氧化体系绿色环保、表面电荷丰富等优势的同时,成功制备了具有类传统 CNC 刚性与尺寸特性的短棒状纳米纤维素(TEMPO-CNCs),极大地提升了其在软光刻工艺中的微纳结构复制精度与加工性能。在此基础上,系统评估了基于 TEMPO-CNCs 光学薄膜的光学性能及其微纳压印适用性,进一步展示了其在多级光学防伪与信息加密领域中的应用潜力。本研究为高性能纤维素基光学防伪材料的低成本、绿色制造提供了新思路。

2 实验

2.1 材料与试剂

脱脂棉(医用级)购自市场。TEMPO(纯度 > 99%)、次氯酸钠(NaClO,有效氯 $\geq 30\%$)、溴化钠(NaBr,分析纯)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。聚乙烯醇(PVA,黏度:45.0~55.0 mPa·s)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。去离子水(H_2O ,电阻率为 18.25 $M\Omega\cdot cm$)由实验室自制。所有试剂均直接使用,未进一步纯化。

2.2 TEMPO-CNCs 悬浮液的制备

采用改进的 TEMPO/NaBr/NaClO 体系对纤维素进行深度氧化处理^[35]。将 1 g 脱脂棉分散于含有 0.3 g NaBr 和 0.048 g TEMPO 的 100 mL 水溶液中。在 20 °C 下磁力搅拌,缓慢滴加 NaClO 溶液引发反应,并通过滴加 0.5 mol/L NaOH 溶液维持体系 pH 值为 10.0。为确保纤维素微纤丝中无定形区的充分氧化降解及长链的有效断裂,本实验严格控制氧化终点,直至 NaOH 消耗速率趋近 0。反应结束后,加入乙醇猝灭,经酸洗、离心洗涤至中性。将所得沉淀配制成质量分数为 1% 的悬浮液,并对其进行高强度超声处理(200 W, 30 min)。超声波产生的空化剪切力将弱化的纤维网络物理打断,获得分散性良好的短棒状 TEMPO-CNCs 悬浮液。

2.3 微纳结构软模板的制备

基于本课题组前期报道的制备方法进行二次翻模,以制备聚二甲基硅氧烷(PDMS)软模板^[36]。首先,将具有特定周期光栅或图案的衍射光学元件(DOE)母版压覆于湿润的丝蛋白膜表面,并施加恒定压力,待其自然干燥后移除母版,从而得到具有反向微纳结构的丝膜阴模。将该丝膜阴模(微纳结构面朝上)贴附于直径 6 cm 的圆形亚克力板基底上,并置于培养皿中。随后,倒入按质量比 10:1 配置并充分脱泡的 PDMS 预聚物(含固化剂),浇铸成型,经固化后小心脱模,即可

获得具有微纳光学结构的 PDMS 软模板。所使用的光栅母版购自市场,尺寸为 4 cm \times 4 cm,光栅条纹周期有 300 line/mm、600 line/mm、1200 line/mm 等 3 种。DOE 母版结构的相位与振幅分布由 GS 算法计算得到。

2.4 TEMPO-CNCs 复合光学防伪标签的构筑

采用溶液流延法制备光学防伪薄膜。将适量的 PVA 溶液混入上述 TEMPO-CNCs 悬浮液中,TEMPO-CNCs 与 PVA 的质量比为 7:3,超声脱泡后,将其定量均匀浇铸于 PDMS 软模板表面,确保悬浮液完全覆盖模板的图案区域,随后将其置于水平台面上于室温下静置干燥。待水分完全蒸发后,即可得到自支撑的 TEMPO-CNCs 复合光学薄膜,其表面精确复制了模板的周期光栅与全息结构。该薄膜在不同光学模式下可呈现多重信息:在反射模式下,随视角变化可显示彩色二维码、数字等动态结构色图案;在透射模式下,经特定波长的激光照射可呈现定制的全息投影图案。通过将全息结构巧妙地隐藏于宏观光栅图案之中,可实现信息的加密存储,从而制得可用于多维防伪的光学标签。

2.5 测试与表征

采用 3D 激光扫描共聚焦显微镜(VKX1000, Keyence, USA)对薄膜表面复制的光栅及 DOE 结构的表面形貌进行三维表征与轮廓分析。使用波长为 532 nm 的绿色激光笔(诺为 N75,功率 < 5 mW)作为光源,照射不同周期的光栅区域,观察并记录其衍射光斑;照射 DOE 结构区域,在约 10 cm 的投影距离下观察其产生的全息图案。采用数码单反相机(佳能)在样品位置与相机参数固定的条件下,通过系统改变光源的入射角度,拍摄并记录样品在不同光照条件下的光学响应与色彩变化。在生物降解性测试中,尺寸为 3 cm \times 4 cm 的样品被埋入天然土壤中(中国南京),深度为 3 cm。定期将样本取出观察,并用数码相机记录其形貌演变过程。

3 分析与讨论

3.1 氧化纤维素纳米晶多维光学标签的构筑

本研究以 TEMPO-CNCs 为绿色构筑基元,成功构建了多维光学标签。图 1 展示了这种多维光学防伪标签的制备流程与宏观光学特性。该制备工艺全程在常温常压下进行,无需依赖高温高压等苛刻条件,具有良好的绿色制造特性。具体而言,先采用课题组已发展的水蒸气辅助丝蛋白压印技术^[36]制备出兼具结构色与全息图案的复合薄膜,并以其为模板复制得到 PDMS 软模具。为便于后续无损脱模,对 PDMS 模具表面进行了短暂(3 min)的硅烷化处理(真空条件下),有效降低其表面能,从而减少了与纤维素基薄膜之间的界面黏附。将 TEMPO-CNCs 悬浮液注入模具中,干燥成膜后即可实现完整、无损的脱模,并高保

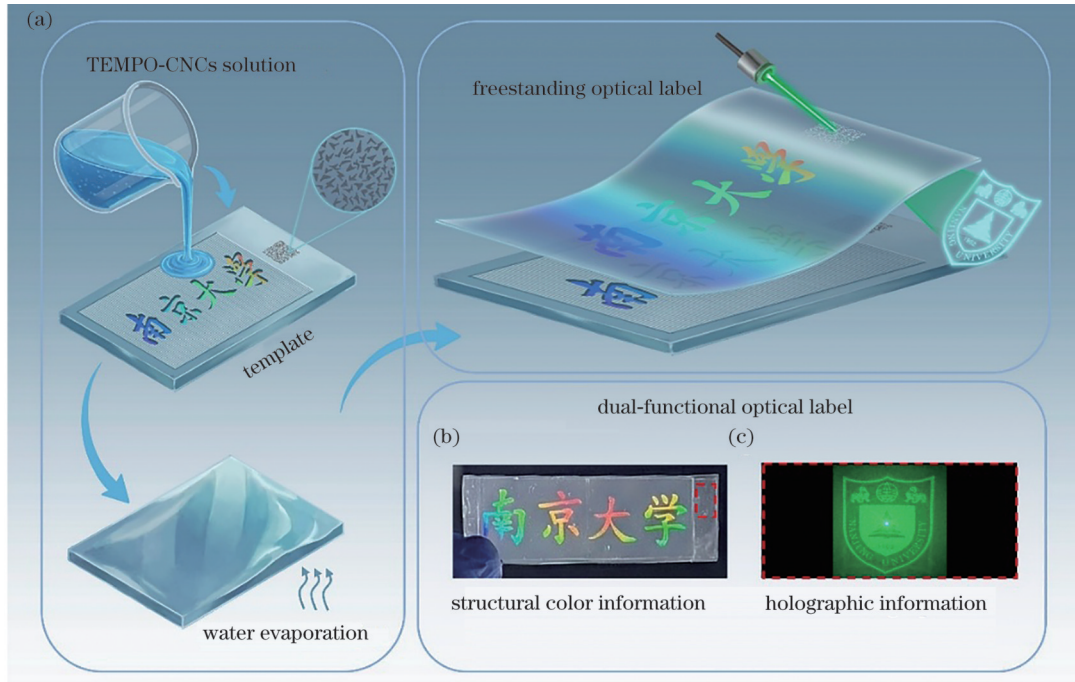


图1 纤维素基光学标签的制备流程与光学表现。(a)利用图案化PDMS模板在TEMPO-CNCs薄膜上集成衍射光栅与全息结构的示意图;(b)携带“南京大学”光栅图案与定制全息结构的自支撑TEMPO-CNCs标签光学照片;(c)激光照射下显示的南京大学校徽全息图像

Fig. 1 Fabrication process and optical performance of cellulose-based optical labels. (a) Schematic illustration of integrating diffraction gratings and holographic structures onto a TEMPO-CNCs film using a patterned PDMS template; (b) optical photograph of a free-standing TEMPO-CNCs label carrying a grating pattern of the Chinese character “Nanjing University” and a customized holographic structure; (c) holographic image of the Nanjing University emblem displayed under laser illumination

真地复制出模板中的微纳结构,最终获得宏观平整度高、自支撑的兼具结构色与全息信息的光学薄膜(图1(a))。

双重光学响应的实现,得益于在单一薄膜平面内集成具有不同光学特性的微纳结构,从而构建了彼此独立的光学信息通道。如图1(b)所示,在自然光反射模式下,薄膜表面的周期性光栅结构基于布拉格衍射效应显示出角度依赖的结构色^[37],清晰呈现“南京大学”字样;而在绿色激光照射特定区域时,则可在远场接收屏上投射出清晰的南京大学校徽全息图像(图1(c))。这种将一维光栅(结构色)与二维全息(透射投影)集成于单一生物基材料的策略,不仅提升了光学标签的信息存储密度,还增强了防伪系统的复杂性与破译难度,在高端防伪包装、信息加密及光学动态显示等领域具有广阔的应用前景。

3.2 多维光学标签构筑基元分析

为使光学标签取得良好的微纳结构复制效果,同时贯彻绿色标签的理念,基于优化的TEMPO氧化与超声解离工艺,成功制备了尺寸均一、分散性良好的TEMPO-CNCs悬浮液,制备产率约为70%。图2(a)为原子力显微镜(AFM)拍摄的TEMPO-CNCs形貌,其纳米颗粒结构统一,均呈短棒状,平均长度为176 nm,直径为44 nm(图2(b)、(c))。如图2(d)测

试结果所示,悬浮液的zeta电位为-58 mV,表明TEMPO-CNCs纳米颗粒在水中具有良好的分散性与稳定性。

以这种TEMPO-CNCs为构筑绿色光学标签的基元材料,不仅可以有效减轻成膜干燥过程中因柔性网络高度缠结及各向同性收缩而引起的宏观形变,还能帮助高保真地复制模板表面微纳结构,从而实现光学标签表面精细化图案的显示。

3.3 微纳压印形貌与复制精度分析

实现高保真的图案复制是确保光学标签优良性能的关键。激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)的表征结果证实了本工艺的有效性。如图3(a)所示,不同周期(300、600、1200 line/mm)的一维闪耀光栅均被成功压印于TEMPO-CNCs薄膜表面。LSCM二维图像(图3(a)中间图)显示:所有光栅结构边缘锐利、连续,无明显塌陷或缺陷;各周期光栅对应的截面轮廓曲线(图3(a)底部图)表明,从左往右光栅的压印结构间距分别为3.341、1.661、0.827 μm ,这与理论周期基本一致,进一步证实了压印的周期条纹具有高的形状保真度与均匀性。

此外,各光栅产生的激光衍射图样(图3(a)上方图)均显示出清晰的零级与 ± 1 级衍射斑,且 ± 1 级衍射斑的间距随光栅空间频率的增加而增大。基于光栅

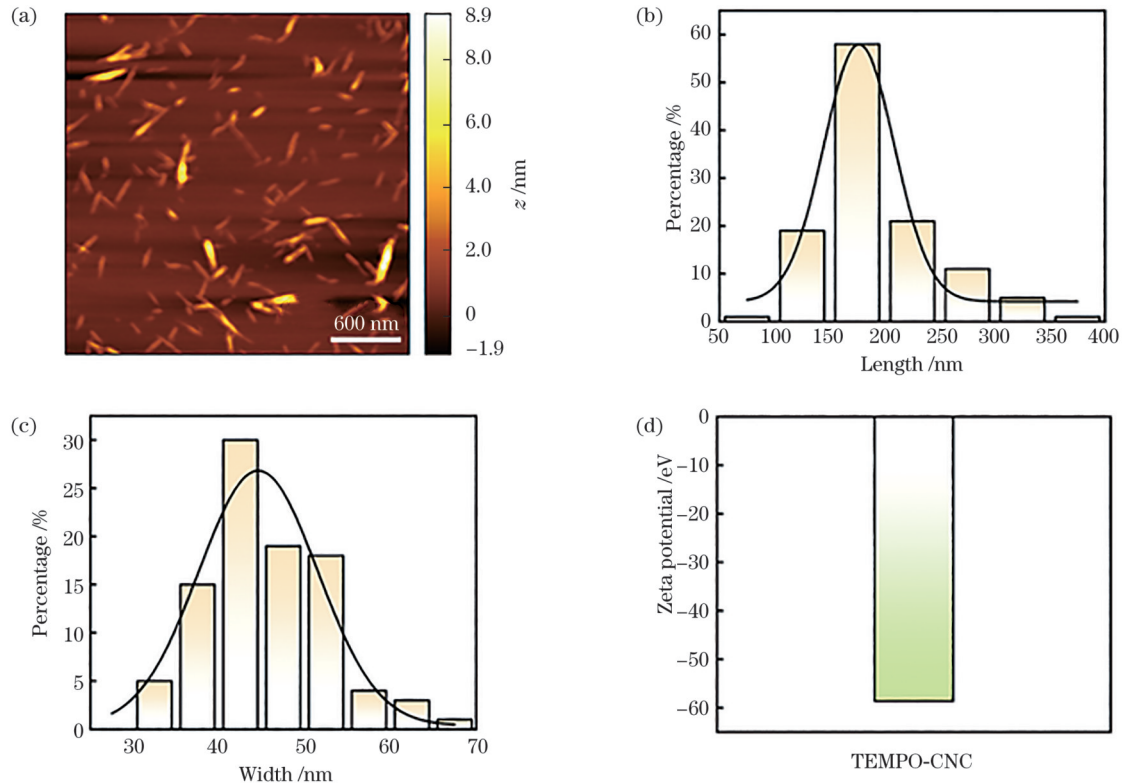


图2 TEMPO-CNCs的基础表征。(a) AFM下拍摄的表面形貌图；(b) TEMPO-CNCs的长度统计；(c) TEMPO-CNCs的直径统计；(d) TEMPO-CNCs的zeta电位

Fig. 2 Characterization of TEMPO-CNCs. (a) AFM topography image; (b) length distribution of TEMPO-CNCs; (c) diameter distribution of TEMPO-CNCs; (d) zeta potential of TEMPO-CNCs

衍射与相长干涉原理,两束平行光束入射到槽间距为 d 的光栅上,当两光束的光程差 Δ 为波长 λ 的整数倍时,光栅方程为

$$d(\sin \theta \pm \sin i) = k\lambda \quad (1)$$

式中: i 为入射角; θ 为衍射角; k 为衍射阶数。当入射光束和反射光束在同一侧时,光栅方程中取正,入射光束和反射光束在不同侧时,方程中取负。考虑入射光垂直于光栅入射到光栅反面,此时由于 $i=0$,光栅方程可以写为 $d \sin \theta = k\lambda$ 。因此,对于同一单色光,光栅常数 d 越小,即光栅空间频率增大,相邻级衍射斑间的间距越大。图 3(a) 中的衍射光斑与光栅方程的理论预期相符,共同证明了复制结构的周期具有优异的均一性与精确性。

进一步地,该工艺对于复杂微纳结构同样展现出良好的复制能力。得益于制备过程中所采用的超声处理方法,制备标签的原溶液中 TEMPO-CNCs 分散均匀,减少了粒子团聚、静电吸附等作用,干燥后形成的薄膜可良好地复制上各种光学结构。图 3(b) 展示了压印在薄膜上的多阶梯状 DOE 的 LSCM 图像,其离散的微结构特征得到了清晰呈现。图 3(c) 显示了英文“Cellulose and Silk Optics”的全息图像,这表明此类相位型全息结构^[38]可以高精度地转移到 TEMPO-CNCs 基光学平台上。这些结果综合表明,无论对于

规则的周期性格栅还是复杂的自定义图案,所提工艺均能实现高精度的结构复制,这也为后续光学防伪加密平台的搭建提供了应用基础。

3.4 角度依赖结构色与动态结构色显示

一维周期性光栅最显著的光学特征在于其角度依赖的结构色。为量化这一特性,选取印有大象图案的光栅区域进行观察。如图 4(a) 所示,在准直白光以不同入射角 θ 照射薄膜时:随着入射角逐渐增大,布拉格衍射条件发生改变,薄膜呈现的颜色由蓝至红连续红移,色彩鲜艳、清晰且易于区分;当光栅条纹方向与入射平面平行时,衍射效应消失,薄膜在该模式下透明。以上结果表明,所复制的光栅结构具有优异的形貌保真度与周期均匀性。

基于此,利用不同周期光栅衍射角范围的差异,设计并实现了一种动态可逆的图案切换效果。如图 4(b) 所示,以赏月主题为例,在薄膜上分别压印了月亮 (300 line/mm)、星星 (600 line/mm) 及兔子 (1200 line/mm) 等 3 种图案。由于不同周期的光栅结构对特定波长光的入射角度响应不同,观察者只需改变光源入射角度,即可在视觉上实现 3 种图案之间的动态、可逆切换。在实际应用场景中,通过轻微旋转或弯折薄膜、调整光照角度或改变观察位置,即可触发上述响应。这种基于视角的瞬时交互特性,赋予了防伪

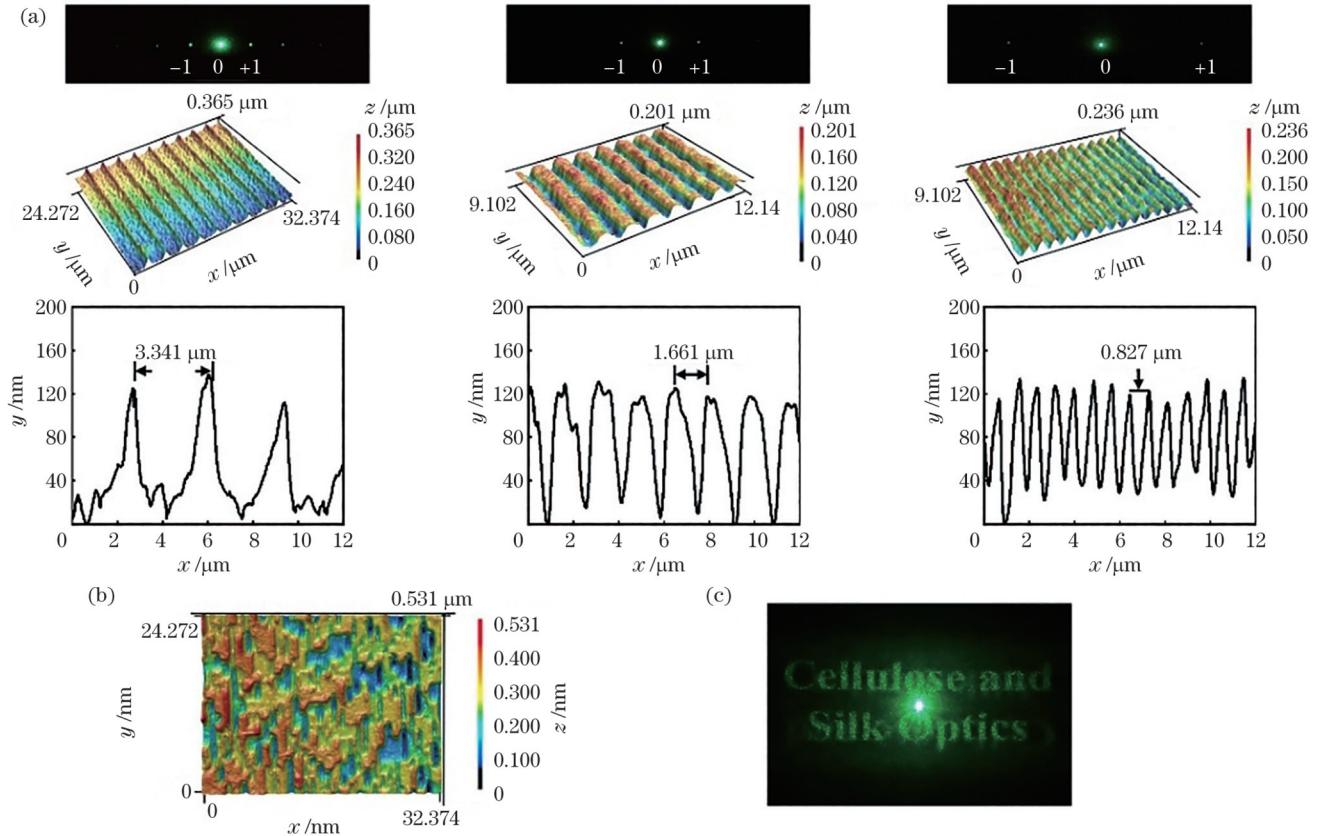


图3 光学微纳结构形貌表征。(a)压印在 TEMPO-CNCs 薄膜上的不同周期(从左至右依次为 300、600、1200 line/mm)闪耀光栅的激光扫描共聚焦显微镜图(中)、截面轮廓(下)及其对应的远场衍射图案(上);(b)压印在 TEMPO-CNCs 薄膜上的 DOE 的激光扫描共聚焦显微镜图;(c)“Cellulose and Silk Optics”全息图像的显示照片

Fig. 3 Morphological characterization of optical micro/nanostructures. (a) Laser scanning confocal microscopy images (middle), cross-sectional profiles (bottom), and corresponding far-field diffraction patterns (top) of blazed gratings with different periods (from left to right: 300, 600, and 1200 lines/mm) imprinted on TEMPO-CNCs films; (b) laser scanning confocal microscopy image of a DOE imprinted on a TEMPO-CNCs film; (c) photograph showing the displayed holographic image “Cellulose and Silk Optics”

标签独特的动态体验,显著提升了其辨识度与防伪性能。

3.5 绿色多维光学标签性能分析

所构建的基于 TEMPO-CNCs 的绿色多维光学标签,其表面压印的微米级结构在复杂环境中的稳定性如图 5 所示。尽管 PVA 具有亲水性,但向 TEMPO-CNCs 中添加 PVA 会降低其湿度敏感性^[39]。为评估标签在高湿环境下的性能,将已在 25% 相对湿度 (RH) 下放置 2 个月的样品分别置于 57% RH (2 周) 和 75% RH (2 周) 的条件下,其光栅图案清晰可见 (图 5(a)),且光学周期基本不发生改变 (图 5(b))。

考虑到实际使用时标签可能弯曲,在 TEMPO-CNCs 中加入 PVA 在一定程度上降低了薄膜脆性,但为保证标签可多次循环折叠使用,在溶液中加入极少量的甘油以改善其柔韧性,并对其进行了动态弯折实验(弯折角度接近 90°)。在轻微(弯折 45° , 图 5(c))与中度弯折(弯折 70° , 图 5(d))过程中,弯折程度相同的区域呈现相同的结构色。由于光源对曲面不同区域的入射角相对不同,标签呈现出动态变化的绚丽结构色,

这恰好体现了其角度依赖的光学特性。更重要的是,在经过多次弯折与严重弯折(接近 90° , 图 5(e))并恢复平整后,标签结构完整,且光栅颜色与初始状态基本一致 (图 5(f)),说明该薄膜具有良好的机械韧性和光学恢复性。

此外,将标签置于波长为 365 nm、功率为 40 W 的紫外光下持续照射 48 h,未见褪色。这证实了标签的颜色来源于表面微纳光栅的物理衍射效应,而非化学色素,因此具备优异的抗紫外光照稳定性。压印的光栅结构在各种复杂环境下均能保持良好的稳定性,这将更便于其在实际生活场景中的应用。

这种多维光学标签除了制备过程体现绿色制造理念,标签本身也同样具有对环境友好的特性。将样品埋入 3 cm 深的湿润土壤中,保持室温,对其形态变化进行监测。如图 5(g) 所示,随着时间推移,完整的标签逐渐变成碎片,60 d 后完全降解。这主要归因于土壤中微生物的作用。土壤中部分微生物能够产生纤维素酶,促使纤维素结构裂解并持续分解。

这种光学标签的绿色可持续性与环境稳定性,使

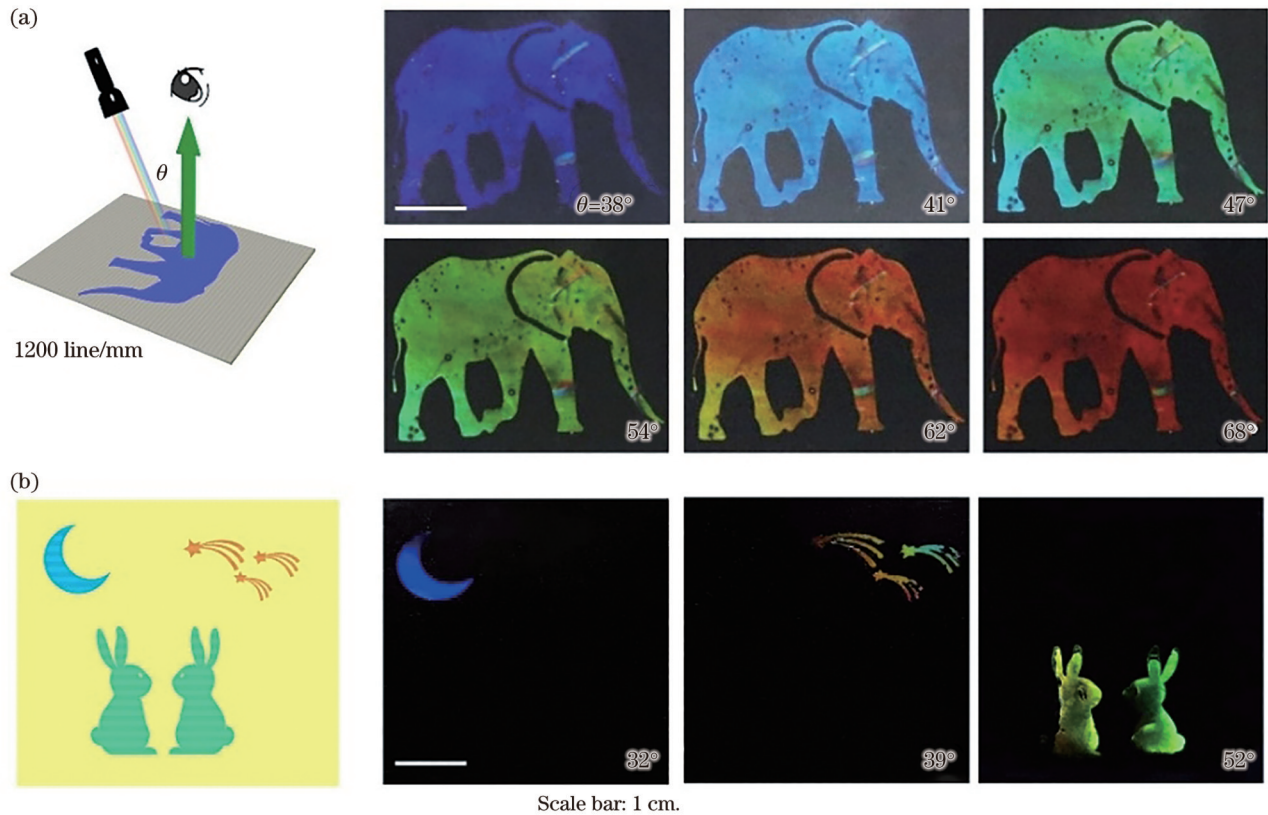


图 4 图案化结构色及其角度依赖光学效应。(a)不同光照角度下大象图案的光学照片;(b)(左图)赏月设计示意图,(右图)不同光源入射角度下对应的赏月效果照片

Fig. 4 Grating patterns with structural color and the angle-dependent optical effects. (a) Photographs of the elephant pattern observed with different lighting angles; (b) (left) schematic of the admiring the moon pattern and (right) corresponding photographs observed with different lighting angles

其有可能替代目前的石油基聚合物基底标签,获得更广泛的应用。

3.6 多维逻辑加密防伪体系应用

基于上述优异的光学性能,进一步构建了从简易的隐形物理密钥到视觉识别-逻辑解密-信息提取的三级加密体系,以扩展其在高级防伪加密领域的应用。

首先,针对传统二维码信息被复制或篡改的风险,设计了简易的隐形物理密钥。如图 6(a)所示,在外观看似普通的二维码微观结构中,巧妙嵌入了隐藏的 DOE。当使用常规设备扫描该二维码时,仅显示乱码或加密锁定提示。唯有内部人员用激光照射二维码内的隐形密钥区时,激发全息投影并获取解锁密码(如 1025),输入后方可读取二维码内储存的真实信息,即南京大学液晶与光子技术研究中心官网。这一设计在不改变二维码宏观外观的前提下,为其赋予了物理层面的二级密钥保护,展示了该纤维素基光学材料在信息安全与防伪领域的巨大潜力。

在实现了基础的物理层防护后,为进一步提升防伪的复杂性与交互性,引入逻辑运算机制,构建一种视觉识别-逻辑解密-信息提取的三级加密体系。如图 6(b)所示,该标签包含两层信息:第一层为特定角

度下可见的光栅结构色提供的索引坐标;第二层为激光照射下的全息待解数独。用户需先根据六宫格数独解法解出完整的数独谜题(逻辑层),即令每行、每列,以及每个 2×3 的子网格(即每个宫)中都恰好包含数字 1~6,从而获得完整的 6×6 的数字矩阵作为密码本,再结合光栅提供的坐标索引(视觉层),将光栅图案中的两行数字分别作为行、列的索引,如行 3 列 2,则对应正确密码数字 2,即可依次序在密码簿中一一对应得到真正密钥,最终解密获得真正的六位验证密码——215163。基于此密钥,即可打开保险箱获取最终的文件,完成闭环运行。这种设计将防伪验证过程从单一的视觉辨识提升到逻辑解密的维度,通过物理特征与逻辑运算的深度融合,显著提高了伪造的门槛。

4 结 论

提出一种将深度氧化与超声解离结合的绿色材料制备方法,成功获得了兼具环境友好性与优异加工性能的 TEMPO-CNCs。该材料有效克服了传统纤维素纳米纤维因强缠结网络难以实现高精度微纳结构复制的技术瓶颈。基于所得 TEMPO-CNCs 水性悬浮液,通过软光刻技术,在温和条件下成功构筑了具有亚微

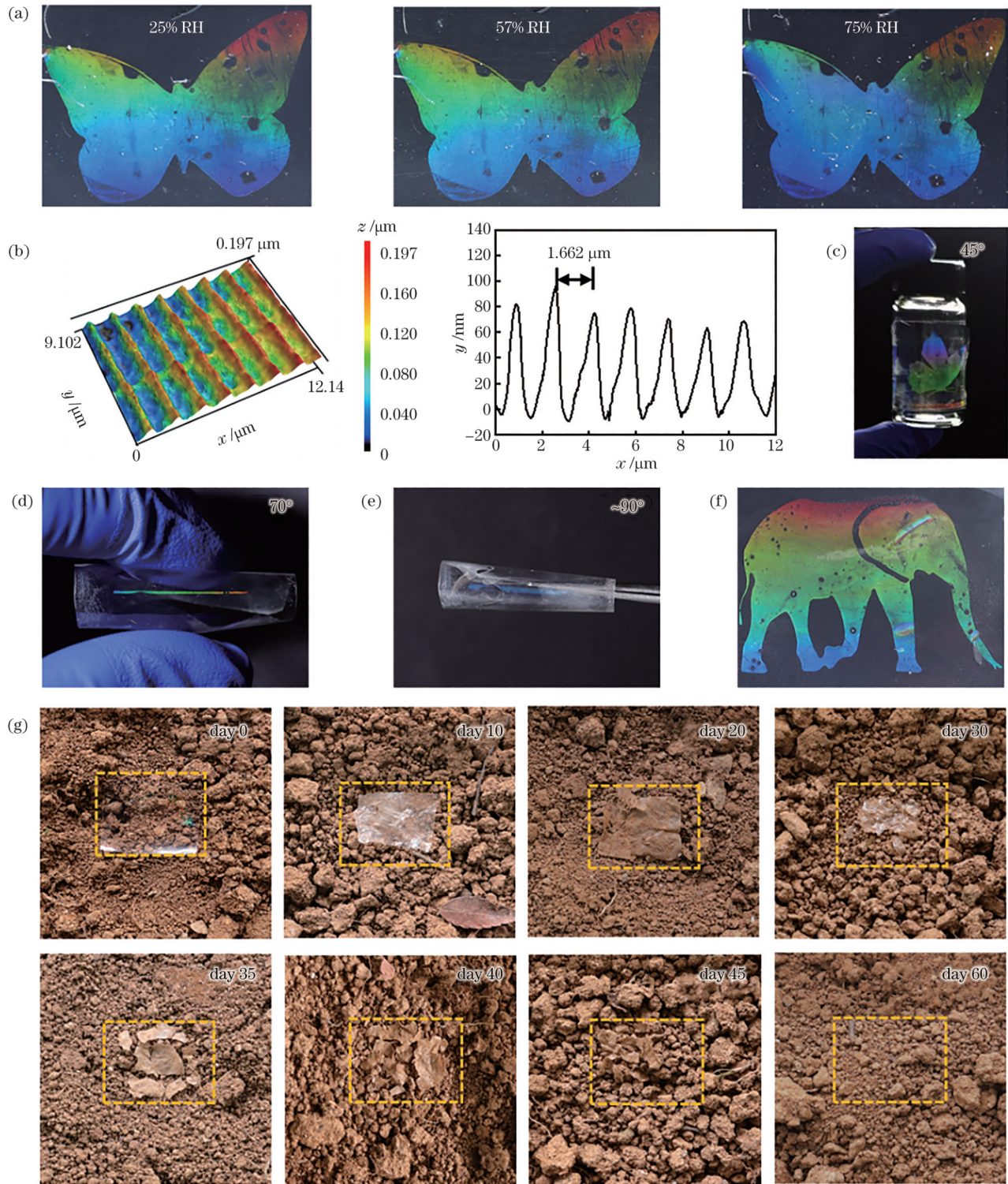


图5 光学标签性能测试。(a)不同湿度条件下拍摄的光栅图案;(b)在75% RH湿度条件下放置14 d的周期为600 line/mm的闪耀光栅的激光扫描共聚焦显微镜图;(c)附着在圆柱形小瓶的轻度弯折(弯折角度45°)的标签实物图;(d)中度弯折(弯折角度70°)的标签照片;(e)严重弯折(接近90°)的标签照片;(f)反复弯折后恢复平整的标签照片;(g)印有光栅的光学标签土壤降解过程,分别在降解前、10 d、20 d、30 d、35 d、40 d、45 d、60 d拍摄的照片

Fig. 5 Performance testing of optical labels. (a) Grating patterns photographed under different humidity conditions; (b) laser scanning confocal microscopy image of a 600 lines/mm blazed grating after 14 days of storage at 75% RH; (c) photograph of a label attached to the surface of a cylindrical vial and subjected to slight bending (45°); (d) photograph of a label under moderate bending (70°); (e) photograph of a label under severe bending (approaching 90°); (f) photograph of a label flattened again after repeated bending; (g) appearance photographs of an optical label imprinted with a grating pattern during degradation in soil at 0, 10, 20, 30, 35, 40, 45, and 60 days

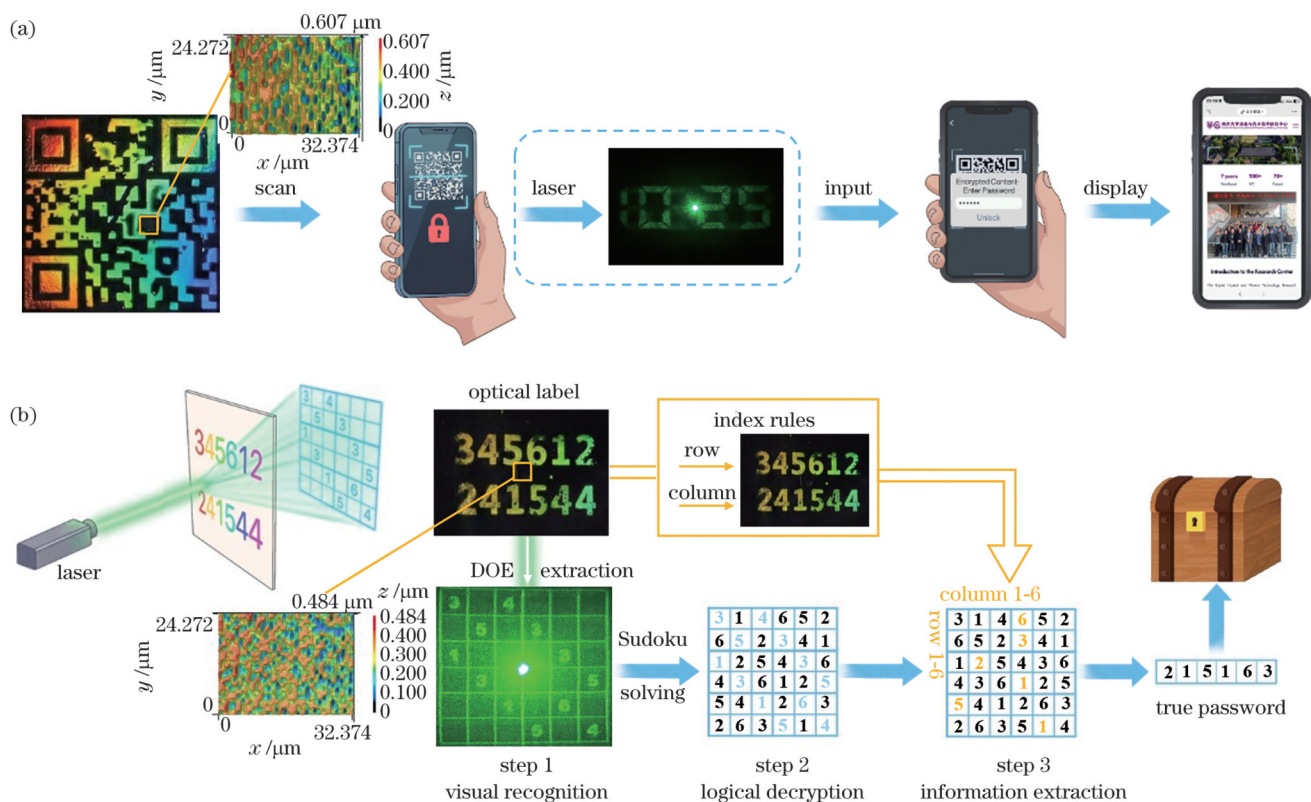


图6 基于 TEMPO-CNCs 光学标签的多级防伪加密。(a)集成隐形全息密钥的加密二维码标签;(b)基于数独索引解密的三级加密标签

Fig. 6 Multistage anti-counterfeiting encryption based on the TEMPO-CNCs photonic labels. (a) QR code labels integrated with invisible holographic keys for encryption; (b) three-level encrypted label based on Sudoku-indexed decryption mechanism

米分辨率的光学薄膜,该薄膜完整保留了模板的光栅及全息微结构,并展现出明显的角度依赖性结构色与高清晰度的全息投影功能。这种集成了近场结构色与远场全息的跨尺度光学调控能力,为复杂光学信息的编码与加密提供了新的物理载体。本研究不仅证实了 TEMPO-CNCs 作为高精度光学结构基元的可行性,还为全生物基材料替代石油基光学塑料提供了可靠的实验依据,为新一代绿色智能光子器件的设计与制备奠定了理论和技术基础。

参 考 文 献

- [1] Zhang F S, Li Q Y, Wang C L, et al. Multimodal, convertible, and chiral optical films for anti-counterfeiting labels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(33): 2204487.
- [2] Hong W, Yuan Z K, Chen X D. Structural color materials for optical anticounterfeiting[J]. *Small*, 2020, 16(16): 1907626.
- [3] Wang Z T, Li M, Fu Y H, et al. Robust and versatile biodegradable unclonable anti-counterfeiting labels with multi-mode optical encoding using protein-mediated luminescent calcite signatures[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(3): 2409170.
- [4] Zhu L, Liu S J, Zhang Y H, et al. Light-addressable polychromatic holographic display via multi-encoded chiral superstructures[J]. *Advanced Functional Materials*,

2025, 35(47): 2507884.

- [5] Zhao Y J, Xie Z Y, Gu H C, et al. Bio-inspired variable structural color materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3297-3317.
- [6] Zhang D, Zhang W, Gu J J, et al. Inspiration from butterfly and moth wing scales: Characterization, modeling, and fabrication[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 68: 67-96.
- [7] Yao M, Wei W, Qiao W G, et al. High-security plastic with integrated holographic and phosphorescent images [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(12): 2414894.
- [8] Lim K T P, Liu H L, Liu Y J, et al. Holographic colour prints for enhanced optical security by combined phase and amplitude control[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 25.
- [9] Gong J T, Xiong L X, Zhang F, et al. Integrated quad-color nanoprinting and tri-channel holographic encryption meta-marks with printable metasurfaces[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2025, 19(2): 2401045.
- [10] Yang Y L, Tan J, Jin L M, et al. Functional upcycling discarded poly (ethylene terephthalate) bottles for ultralong organic phosphorescence polymer elements [J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(8): e14653.
- [11] Olikagu C, Khoshsorour S, Dulam S D, et al. Photopolymer resins from sulfenyl chloride commodity chemicals for plastic optics, photopatterning and 3D-printing[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(14): 2418149.
- [12] Zhang X Y, Gao N W, He Y L, et al. Control of

- polymer phase separation by roughness transfer printing for 2D microlens arrays[J]. *Small*, 2016, 12(28): 3788-3793.
- [13] Xiao C W, Shi H X, Zhong H, et al. Holographic, traceable, and switchable anti-counterfeiting using temperature-tolerant relief gratings on polyimide substrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520: 166339.
- [14] He S K, Tian Y, Zhou H M, et al. Review for micro-nano processing technology of microstructures and metadevices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(24): 2420369.
- [15] Zhong S L, Zhu Z X, Huo Q Z, et al. Designed wrinkles for optical encryption and flexible integrated circuit carrier board[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 5616.
- [16] Yoo B, Ryu C, Lee S, et al. High-throughput multiplexed plasmonic color encryption of microgel architectures via programmable dithering-mask flow microlithography[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(16): 2405388.
- [17] Singh N, Hui D, Singh R, et al. Recycling of plastic solid waste: a state of art review and future applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 115: 409-422.
- [18] Chen T L, Pang Z Q, He S M, et al. Machine intelligence-accelerated discovery of all-natural plastic substitutes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2024, 19(6): 782-791.
- [19] Qin Q, Zeng S Y, Duan G G, et al. "Bottom-up" and "top-down" strategies toward strong cellulose-based materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(18): 9306-9343.
- [20] Zhao X H, Bhagia S, Gomez-Maldonado D, et al. Bioinspired design toward nanocellulose-based materials[J]. *Materials Today*, 2023, 66: 409-430.
- [21] Xiao L, Liu X Y, Xia Y B, et al. Leveraging intrinsic hemicellulose in cellulose nanopaper for enhanced nanoplastic collection[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(29): 26624-26637.
- [22] Zou X Y, Xue R, An Z W, et al. Recent advances in flexible CNC-based chiral nematic film materials[J]. *Small*, 2024, 20(5): 2303778.
- [23] Frka-Petesic B, Parton T G, Honorato-Rios C, et al. Structural color from cellulose nanocrystals or chitin nanocrystals: self-assembly, optics, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(23): 12595-12756.
- [24] Xiong R, Yu S T, Kang S, et al. Integration of optical surface structures with chiral nanocellulose for enhanced chiroptical properties[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1905600.
- [25] Chu G, Camposeo A, Vilensky R, et al. Printing flowers? Custom-tailored photonic cellulose films with engineered surface topography[J]. *Matter*, 2019, 1(4): 988-1000.
- [26] Chu G, Qu D, Camposeo A, et al. When nanocellulose meets diffraction grating: freestanding photonic paper with programmable optical coupling[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(2): 511-519.
- [27] Espinha A, Dore C, Matricardi C, et al. Hydroxypropyl cellulose photonic architectures by soft nanoimprinting lithography[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(6): 343-348.
- [28] Zhou M, Chen D Z, Chen Q Q, et al. Reversible surface engineering of cellulose elementary fibrils: from ultralong nanocelluloses to advanced cellulosic materials[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(21): 2312220.
- [29] Isogai A, Zhou Y X. Diverse nanocelluloses prepared from TEMPO-oxidized wood cellulose fibers: Nanonetworks, nanofibers, and nanocrystals[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2019, 23(2): 101-106.
- [30] Zhu J Y, Zhu P H, Wan Z M, et al. Hydration-driven surface engineering of nanocellulose films for iridescent structural colors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(35): 14551-14560.
- [31] Hu Y C, Gan M X, Xie Y M, et al. Facile fabrication of biometric cellulose-based films with superhydrophobicity and tunable optical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157924.
- [32] Mäkelä T, Hokkanen A, Sneek A, et al. Vapour-assisted roll-to-roll nanoimprinting of micropillars on nanocellulose films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 225: 111258.
- [33] Khakalo A, Mäkelä T, Johansson L S, et al. High-throughput tailoring of nanocellulose films: from complex bio-based materials to defined multifunctional architectures[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(11): 7428-7438.
- [34] Mäkelä T, Kainlahti M, Willberg-Keyriläinen P, et al. Fabrication of micropillars on nanocellulose films using a roll-to-roll nanoimprinting method[J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 163: 1-6.
- [35] Wang S J, Liu Y N, Tao Z K, et al. Mechanical motion and color change of humidity-responsive cellulose nanocrystal films from sunflower pith[J]. *Polymers*, 2024, 16(22): 3199.
- [36] Jiang C, Wang T, Fu Y H, et al. All-protein-based rewritable and reprogrammable multifunctional optical imaging platforms via multi-strategy imprinting and multimode 3D morphing[J]. *Matter*, 2024, 7(4): 1591-1611.
- [37] 胡芳燕, 王海龙, 吴尚, 等. 液晶偏振光栅在入射方位角内的衍射均匀性分析[J/OL]. *中国激光*: 1-15 [2026-01-19]. <https://link.cnki.net/urlid/31.1339.TN.20260123.1523.074>.
- Hu F Y, Wang H L, Wu S, et al. Analysis of the diffraction uniformity of liquid crystal polarization gratings within the incident azimuth angle[J/OL]. *Chinese Journal of Lasers*: 1-15 [2026-01-19]. <https://link.cnki.net/urlid/31.1339.TN.20260123.1523.074>.
- [38] 吴泽晖, 滕智琳, 许可, 等. 超表面全息术: 动态显示、加密、成像及其他[J]. *中国激光*, 2024, 51(17): 1700003.
- Wu Z H, Teng Z L, Xu K, et al. Meta-holography: dynamic display, encryption, imaging, and others[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2024, 51(17): 1700003.
- [39] Ghosh A, Parit M, Jiang Z H. Investigating cellulose nanocrystal and polyvinyl alcohol composite film in moisture sensing application[J]. *Polysaccharides*, 2024, 5(3): 288-304.

Green Multi-Dimensional Optical Labels Based on Cellulose Nanocrystals (Invited)

Qu Wenyu¹, Wang Shujie¹, Wang Tao¹, Min Shuqiang¹, Wang Yu^{1*}, Qiao Wen^{2**}, Lu Yanqing^{1***}

¹College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China;

²School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China

Abstract

Objective Optical labels play an important role in product packaging and anti-counterfeiting due to their advantages in multi-dimensional light modulation, instant response, and flexible encoding. However, most current optical labels are fabricated using petroleum-based polymers such as polyethylene terephthalate (PET), polymethyl methacrylate (PMMA), and polyimide (PI) as substrate materials, which exhibit poor environmental compatibility and involve high processing costs. Therefore, developing green and sustainable optical materials and constructing micro/nano-structures on their surfaces is crucial for promoting the practical application of a new generation of eco-friendly optical labels. Cellulose, as an abundant renewable biomass resource, is an ideal alternative material. However, conventional methods for preparing cellulose nanocrystals (CNC) generate large amounts of acidic waste, while cellulose nanofibers (CNF) prepared by 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) oxidation hinder micro/nano-structure replication because their entangled network severely impedes structural filling and shape retention during nanoimprinting, leading to significantly reduced replication fidelity. Achieving the green preparation of cellulose-based materials is a fundamental goal, while regulating the dimensions of cellulose building blocks to meet the processing requirements for micro/nano optical structures is also critical. Balancing these two aspects remains a key challenge in developing cellulose-based optical labels. This work aims to develop a green, multi-dimensional optical label system based on biomass materials, demonstrate the feasibility of TEMPO-oxidized cellulose nanocrystals (TEMPO-CNCs) as building blocks, and explore their application potential in advanced anti-counterfeiting and information encryption.

Methods This study combined optimized TEMPO-mediated oxidation with ultrasonic dissociation. While retaining the green and high surface charge advantages of the TEMPO oxidation system, this method effectively improved the size distribution of cellulose nanofibers, successfully producing short rod-like TEMPO-CNCs. Using soft lithography, sub-micron grating and holographic structures were accurately and cost-effectively transferred onto TEMPO-CNC films under ambient conditions. The constructed optical labels integrated angle-dependent near-field structural colors with far-field holographic projection functions, achieving multi-dimensional optical responses. The feasibility for micro/nano-imprinting and optical performance were systematically evaluated. Furthermore, application demonstrations in multi-level anti-counterfeiting and information encryption were conducted, including coupling with QR codes and innovatively introducing a Sudoku-based logical encryption mechanism.

Results and Discussions The obtained TEMPO-CNCs exhibit rigidity and dimensional characteristics similar to conventional CNC. Microscopic characterization confirmed the successful replication of periodically arranged gratings and complex diffractive optical element (DOE) structures on the TEMPO-CNC film surface with high fidelity. The grating structures displayed vivid angle-dependent structural colors, and dynamic, reversible pattern switching was achieved by utilizing the different diffraction angle ranges of gratings with varying periods. The labels demonstrated good stability under varying humidity conditions, mechanical bending, and UV irradiation. Furthermore, they exhibited complete biodegradation in soil within 60 days. Based on these optical labels, a multi-level encryption system was constructed. First, an “invisible physical key” was designed by embedding a holographic DOE within a QR code pattern, providing secondary protection. Subsequently, a three-level encryption system involving “visual recognition-logical decryption-information extraction” was established by integrating grating-based coordinate indexes with a holographic Sudoku puzzle, significantly enhancing anti-counterfeiting complexity through the fusion of physical features and logical operations.

Conclusions In this study, TEMPO-CNCs with both environmental friendliness and excellent processability were successfully prepared by combining deep oxidation with ultrasonic dissociation. This material effectively overcomes the technical bottleneck associated with traditional cellulose nanofibers, namely the difficulty in replicating high-precision micro/nano-structures due to their strongly entangled network. Using soft lithography, biomass-based optical labels were fabricated under mild conditions. These labels exhibit clear angle-dependent structural colors and high-quality holographic images, demonstrating the integration of near-field structural colors with far-field holography for cross-scale optical modulation. This work not only confirms the feasibility of using TEMPO-CNCs as building blocks for high-precision optical structures but also provides reliable experimental evidence for replacing petroleum-based optical plastics with fully bio-based materials. It lays a theoretical and technical foundation for the design and fabrication of a new generation of green intelligent photonic devices.

Key words structural color; holography; micro/nano-imprinting; cellulose nanocrystal; optical label