

## 激光与光电子学进展

Tm<sup>3+</sup>掺杂 NaYbF<sub>4</sub>微晶在近红外光聚合中的应用徐航<sup>1</sup>, 胡鹏<sup>1</sup>, 桑欣欣<sup>1</sup>, 石峰<sup>2</sup>, 刘仁<sup>1\*</sup><sup>1</sup>江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122;<sup>2</sup>陕西师范大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710119

**摘要** 上转换粒子(UCPs)辅助近红外光聚合(UCAP)作为一种新型光聚合方法在聚合化学中显示出潜在的应用价值,UCPs的上转换发光效率是影响其光聚合效率的关键因素。利用乙二胺四乙酸(EDTA)辅助的水热法合成了一系列 NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>微晶体,探究了氟化钠(NaF)和 EDTA 含量、敏化剂掺杂比例以及水热温度对 UCPs 的形貌以及上转换发光强度的影响,并进一步研究了 UCPs 对近红外光聚合行为的影响。研究表明:氟源的加入会促进产物的相变并使长径比增大,适量的氟源可以增强上转换发光;此外,降低敏化剂掺杂浓度、提高反应温度以及降低配体的含量都可以在一定程度上增强 UCPs 的荧光强度。研究发现,增加近红外光光强可以有效提升粒子的荧光强度和紫外发射波段的占比,从而获得更快的聚合速率以及更高的官能团转化效率。最后,将最优条件下合成的 UCPs 应用于近红外光固化墨水直写 3D 打印,展现了其在 3D 打印领域的应用潜力。

**关键词** 上转换发光; 水热法; 光聚合; 近红外光; 3D 打印

中图分类号 TQ316.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP222779

## Application of NaYbF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup> Upconversion Microcrystals in Near-Infrared-Induced Photopolymerization

Xu Hang<sup>1</sup>, Hu Peng<sup>1</sup>, Sang Xinxin<sup>1</sup>, Shi Feng<sup>2</sup>, Liu Ren<sup>1\*</sup><sup>1</sup>School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;<sup>2</sup>School of Materials and Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, Shaanxi, China

**Abstract** Upconverting particle (UCP)-assisted near-infrared (NIR) photopolymerization (UCAP) is a novel photopolymerization method, in which the upconversion luminescence efficiency of UCPs is the key factor that affects the photopolymerization efficiency. In this study, a series of NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> microcrystals are synthesized by an ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)-assisted hydrothermal method, and the effects of adding sodium fluoride (NaF) and EDTA, the doping ratio of the sensitizer, and the hydrothermal temperature on the morphology and upconversion luminescence intensity of UCPs are investigated. Furthermore, the effects of UCPs on near-infrared photopolymerization are studied. The results indicate that the addition of the fluorine source promotes the phase transition and increases the aspect ratio of the crystals, and that a moderate amount of the fluorine source can enhance the upconversion luminescence of the product. In addition, decreasing the doped amount of the sensitizer, elevating the temperature, and decreasing the amount of ligand could each enhance the fluorescence intensity of UCPs to some extent. Moreover, increasing the intensity of NIR light could enhance the fluorescence intensity and the contribution of the UV emission band of the particles, resulting in a faster polymerization rate as well as a higher functional group conversion rate. Finally, the UCPs synthesized under optimal conditions could be successfully applied in direct 3D printing of NIR light-curable inks, demonstrating their application potential in 3D printing.

**Key words** upconversion luminescence; hydrothermal method; photopolymerization; near-infrared light; 3D printing

## 1 引言

光聚合相比其他聚合方式具有高效、可控性强等

优势,使其在涂料、油墨、胶黏剂以及 3D 打印等领域显示出广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。传统光聚合由紫外光-可见光引发,作为高能量的短波光,紫外光-可见光的穿透

收稿日期: 2022-10-17; 修回日期: 2022-11-14; 录用日期: 2022-11-30; 网络首发日期: 2023-01-04

基金项目: 江苏省科技计划重点研发计划产业前瞻与关键核心技术(BE2022087)、江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX20\_1773)

通信作者: \*liuren@jiangnan.edu.cn

性较差,使得高填料、有色体系厚层材料的光固化变得较为困难<sup>[4-5]</sup>。上转换粒子(UCPs)辅助近红外光聚合(UCAP)作为一种新型的光聚合方式在深层光聚合领域展现出了独特的优势,近红外光(大于 780 nm)相较于短波紫外光-可见光具有更强的穿透能力,在近红外光(一般为 980 nm 或 808 nm)激发下,镧系掺杂的 UCPs 发出紫外光-可见光从而引发光聚合<sup>[6-9]</sup>。

UCAP 体系主要由树脂/活性单体、光引发剂、UCPs 3 个部分组成,其中 UCPs 吸收近红外光并将其转换成紫外光-可见光,这是 UCAP 区别于传统光聚合体系的重要因素。UCPs 本质上是三价镧系稀土离子掺杂在基质晶格所形成的发光晶体,掺杂离子主要分为敏化剂离子和激活剂离子,Yb<sup>3+</sup>作为较常使用的敏化剂在 980 nm 波段附近具有较大的吸收截面,且由于其特殊的能级结构,通常具有较长的发光寿命,可以将能量传递给附近的 Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>等激活剂离子,激活剂离子的能级十分丰富,具有较多的上转换发光路径。目前,大多 UCPs 选用的基质材料是 NaYF<sub>4</sub> (Yb<sup>3+</sup><20%),因为其具有较低的声子能量以及较高的物理、化学稳定性<sup>[10]</sup>。然而,UCPs 的上转换效率十分低下,因此具有极高 Yb<sup>3+</sup>掺杂比例的 NaYbF<sub>4</sub>被认为有望替代 NaYF<sub>4</sub>来提高上转换粒子的发光强度,极高含量的敏化剂可以最大化利用入射光并加快其向激活剂离子的能量转移,并且 Yb<sup>3+</sup>本身的猝灭浓度较高<sup>[11]</sup>。UCPs 的上转换发光效率很大程度上也受粒子的表面效应决定,对小粒子尤其纳米尺寸的粒子而言,较高的比表面积带来严重的表面缺陷,由此带来的荧光猝灭效应会使得小粒子的上转换发光效率明显低于大尺寸的上转换微晶<sup>[12]</sup>。由于近红外激光的热效应,UCAP 会发生相比传统紫外光聚合更严重的氧阻聚效应,而目前普遍应用于 UCAP 研究中的 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>掺杂的 NaYF<sub>4</sub>纳米晶体发出的紫外光-可见光光强较弱,很难实现快速、完全的固化,因此具有较高上转换发光效率的 NaYbF<sub>4</sub>上转换微晶更加适合 UCAP 体系,但目前关于 NaYbF<sub>4</sub>微晶的研究还十分有限<sup>[13]</sup>。

本文以 NaYbF<sub>4</sub>为基质,以乙二胺四乙酸(EDTA)为配体,通过水热法合成一系列 Tm<sup>3+</sup>掺杂的 NaYbF<sub>4</sub>微晶,开展了 UCPs 粒子形貌和上转换发光强度的影响因素探究,深入研究了 UCPs 类型及掺杂浓度、光引发剂浓度和激光功率等对 UCAP 光聚合速率、双键转换率的影响,并验证了该类材料在 3D 打印领域的应用。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

四氧化双酚 A 二丙烯酸酯(EM2261):工业级,长兴化学材料(苏州)有限公司;光引发剂双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(BAPO):工业级,湖北固

润科技有限公司;乙二胺四乙酸(EDTA):98%,TCI;氟化钠(NaF):99.99%,Sigma-Aldrich;氯化镱(III)六水合物(YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O):99.9%,Sigma-Aldrich;氯化铥(III)六水合物(TmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O):99.99%,Sigma-Aldrich;气相二氧化硅 A200,工业级,赢创特种化学(上海)有限公司;百丽晶 L0086,工业级,BASF;钛白粉 R-103(300 nm),工业级,美国杜邦公司。

### 2.2 样品的表征方法

使用 X 射线粉末衍射仪(XRD)(D8,德国布鲁克 AXS 有限公司)来测定产物的晶型,该晶型的扫描速度为 8(°)/min,CuK<sub>α</sub>射线的 λ=1.5405 Å(1 Å=0.1 nm)。采用场发射扫描电子显微镜(SEM)(S-4800,日本日立株式会社)观察样品的形貌和粒径大小。使用 X 射线光电子能谱仪(Axis Supra,英国 Kratos 公司)对产物的主要元素成分进行分析。采用荧光光谱仪(FS5,英国爱丁堡仪器公司)记录 UCPs 的上转换发射光谱。使用波长为 980 nm 的连续激光作为辐照光源(FC-W-980H-50W,长春新产业光电技术有限公司)。

使用全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet iS10 series, ThermoFisher)-流变仪联用平台(HAAKE MARS60)进行实时红外表征,实时监测双键特征吸收峰面积的变化,表征树脂固化过程中双键的转化率。转化率 C 可表示为

$$C=(1-A_t/A_0) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:A<sub>0</sub>为光照前双键吸收峰面积/参比峰面积比值;A<sub>t</sub>为光照 t 时刻双键特征吸收峰面积/参比峰面积比值。选用的双键特征峰区间为 1424~1393 cm<sup>-1</sup>,参比峰区间为 1758~1686 cm<sup>-1</sup>。

### 2.3 样品的制备方法

水热法制备 NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup>:在装有 20 mL 去离子水的 100 mL 的烧杯中加入 1.99 mL 的 YbCl<sub>3</sub>溶液(1 mol·L<sup>-1</sup>)以及 0.5 mL 的 TmCl<sub>3</sub>溶液(0.02 mol·L<sup>-1</sup>),搅拌 10 min 至均匀;随后再加入 2 mmol 的乙二胺四乙酸以及 10 mL 去离子水,搅拌 30 min;配制浓度为 1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaF 溶液并将其加入上述溶液,搅拌 1 h 至体系呈现乳白色后整体转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中,随后装入水热反应釜(上述过程均在室温下进行)。放入烘箱在 180 °C 反应 24 h,产物用乙醇、水各洗涤 3 次,3000 r 离心后放入 70 °C 烘箱干燥 12 h。

近红墨水直写配方:在 EM2261 中加入质量分数为 2% 的 BAPO,搅拌均匀,放入 65 °C 的烘箱 30 min 至引发剂完全溶解;加入质量分数为 3% 的 UCPs 及质量分数为 7% 的气硅 A200,通过高速分散机(SpeedMixer™ DAC 330-100 SE, FlackTek Limited, USA)分散均匀;样品分为两份,分别与质量分数为 0.3% 百丽晶和质量分数为 1% 钛白粉混合均匀备用(质量分数以 EM2261 的质量为标准)。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 UCPs 结构和性能调控

##### 3.1.1 NaF 浓度对 UCPs 性质的影响

控制  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂比例为 0.5%, EDTA 的浓度为 0.014 mmol/mL, 反应温度为 180 °C。改变体系中 NaF 的浓度, 由图 1(a) 可知, 当 NaF 的浓度为 0.057 mmol/mL 时, UCPs 的形貌是纳米球状粒子(直径约 100 nm); 当 NaF 的浓度为 0.114 mmol/mL 时, UCPs 的形貌转变为扁平的棒状六棱柱, 长约为 5.58  $\mu\text{m}$ , 直径约为 9.78  $\mu\text{m}$ ; 浓度增加到 0.171 mmol/mL 时, 六棱柱微晶的长约为 11.15  $\mu\text{m}$ , 直径约为 4.36  $\mu\text{m}$ , 长径比明显增大; 浓度进一步增至 0.228 mmol/mL 时, 粒子长约为 8.92  $\mu\text{m}$ , 直径约为 2.82  $\mu\text{m}$ , 长径比进一步增大; 由此可见 NaF 会使得粒子的形貌发生改变, 并且

随着 NaF 浓度的增加, UCPs 的长径比明显增大。对样品进行了 XRD 检测, 结果如图 1(b) 所示, 当 NaF 的浓度为 0.057 mmol/mL 时, 衍射峰与  $\alpha\text{-NaYbF}_4$  的标准卡片 PDF#27-1426 相一致; 当 NaF 的浓度为 0.114 mmol/mL 时, 物相分析显示产物是  $\alpha$  相与  $\beta$  相的共混物; 当浓度为 0.171 mmol/mL 时, 产物已经完全转变为  $\beta\text{-NaYbF}_4$  粒子, 衍射峰与  $\beta\text{-NaYbF}_4$  的标准卡片 PDF#27-1427 相一致; 继续增大浓度至 0.228 mmol/mL 时, 产物的晶型没有发生明显改变, 上述结果证明 NaF 浓度的升高促进晶体的相变过程。图 1(c) 为在波长为 980 nm 的近红外激光激发下, 不同粒子的上转换发射光谱。由图 1(c) 可知, 其整体的发光强度随着 NaF 浓度的增加呈先上升后下降的趋势, 当 NaF 浓度为 0.171 mmol/mL 时, 具有最佳的上转换发光强度, 图 1(c) 中:  $\theta$  为衍射谱仪扫描的角度。

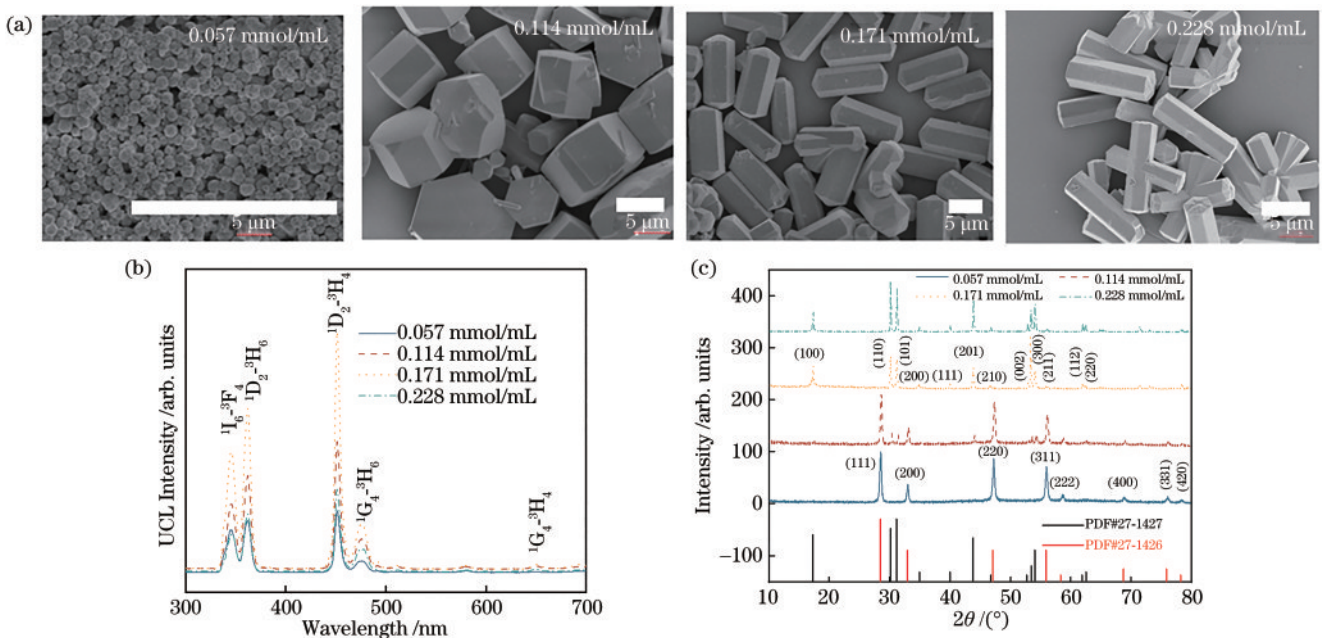


图 1 不同 NaF 浓度下得到的上转换粒子性质表征。(a) 水热法合成  $\text{NaYbF}_4$  微晶的 SEM; (b)  $\text{NaYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$  的 X 射线粉末衍射图; (c) 980 nm 激发下的  $\text{NaYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$  上转换发射光谱

Fig. 1 Characterization of upconversion particle properties obtained with varying NaF molalities. (a) SEM photo of  $\text{NaYbF}_4$  microcrystals synthesized by hydrothermal method; (b) XRD patterns of  $\text{NaYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ ; (c) upconversion emission spectra of  $\text{NaYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$  under 980 nm laser excitation

##### 3.1.2 EDTA 浓度对 UCPs 性质的影响

控制 NaF 的浓度为 0.228 mmol/mL,  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂比例为 0.5%, 反应温度为 180 °C, 探究不同含量的 EDTA 对产物 UCPs 的影响。如图 2(a) 所示, 当 EDTA 的浓度为 0.014 mmol/mL 时, UCPs 长约为 11.27  $\mu\text{m}$ , 直径约为 4.39  $\mu\text{m}$ , 随着浓度增大, 粒子的尺寸不断减小, 直到 EDTA 的浓度为 0.043 mmol/mL 时, 粒子的长仅为 2.19  $\mu\text{m}$ , 直径仅为 0.54  $\mu\text{m}$ 。图 2(b) 的 XRD 谱图中不同 EDTA 浓度下合成的粒子衍射峰的位置基本相同, 均与标准卡片 PDF#27-1427 相吻合, 表明产物为  $\beta\text{-NaYbF}_4$ 。图 2(c) 的上转换发

射光谱说明随着 EDTA 的浓度增大, 粒子的上转换发光强度不断降低, 这可能是随着 EDTA 的浓度增大, 粒子尺寸减小所导致的。一方面尺寸减小使得粒子的比表面积增大, 晶体的表面缺陷(猝灭位点)增多<sup>[14]</sup>; 另一方面表面能更高、比表面积更大的小粒子表面会吸附更多的配体, 增强非辐射弛豫过程, 这都会降低 UCPs 的上转换发光强度<sup>[15]</sup>。此外, EDTA 浓度升高会使得离子周围配位结合的配体数目增多, 增大了离子之间的间距, 使得晶体整体的结构不紧密, 从而影响上转换发光的强度。

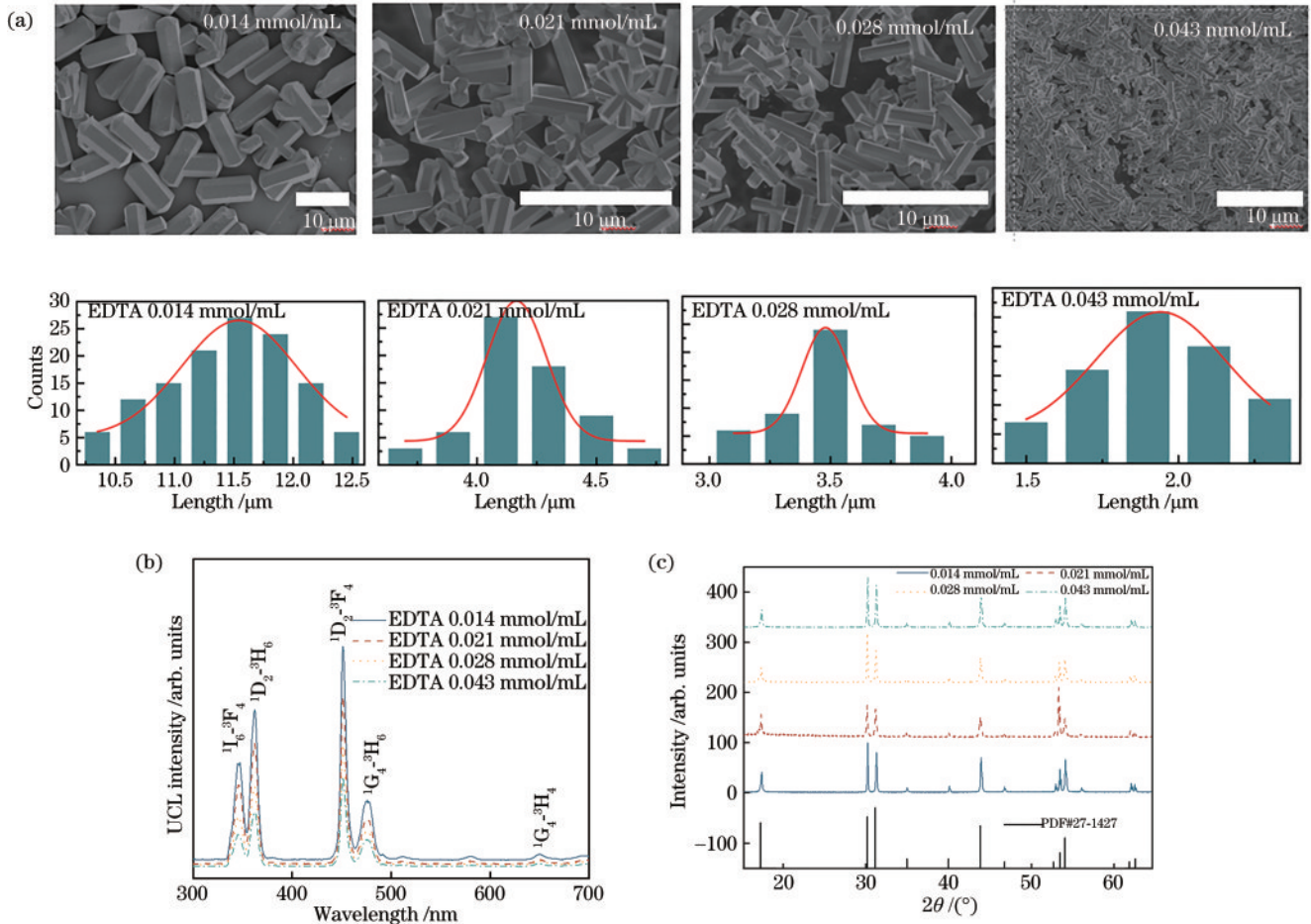


图2 不同EDTA浓度下得到上转换粒子性质的表征。(a) 水热法合成 $\text{NaYbF}_4$ 微晶的SEM图以及相应的粒径分布图;

(b) $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ 的X射线粉末衍射图;(c) 980 nm激发下的 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ 上转换发射光谱

Fig. 2 Characterization of upconversion particle properties obtained with varying EDTA molalities. (a) SEM photo of  $\text{NaYbF}_4$  microcrystals synthesized by hydrothermal method and corresponding particle size distribution diagram; (b) XRD patterns of  $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ ; (c) upconversion emission spectra of  $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$  under 980 nm laser excitation

### 3.1.3 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂比例对UCPs性质的影响

控制NaF的浓度为0.171 mmol/mL, EDTA的浓度为0.014 mmol/mL, 反应温度为180 °C, 改变 $\text{Tm}^{3+}$ 相对于 $\text{Yb}^{3+}$ 的掺杂比例。如图3(a)、图3(b)所示, 粒子的形貌与晶型并没有明显改变, 粒子的长度均约为11  $\mu\text{m}$ , 直径均约为4.5  $\mu\text{m}$ , 物相定性分析发现晶型均为纯净的 $\beta\text{-NaYbF}_4$ 。图3(c)的上转换发射光谱表明随着 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂比例增大, 粒子的上转换发光强度会出现明显下降, 这可能是激活剂离子掺杂比例过高所引起的“浓度猝灭”。

### 3.1.4 水热反应温度对UCPs性质的影响

控制NaF的浓度为0.171 mmol/mL, EDTA的浓度为0.014 mmol/mL,  $\text{Tm}^{3+}$ 的掺杂比例为0.5%, 改变水热反应温度。如图4(a)、图4(b)所示, 材料的形貌与晶型并没有明显区别。图4(c)表明随着温度升高粒子的发光强度会增加, 这可能是因为温度的提高会促进产物的相变, 产物中一些热力学不稳定的 $\alpha\text{-NaYbF}_4$ 逐渐转变为的 $\beta\text{-NaYbF}_4$ , 而与 $\alpha\text{-NaYbF}_4$ 相比,  $\beta\text{-NaYbF}_4$ 声

子能量更低, 发生非辐射弛豫的概率更低, 因此会出现发光强度的增强<sup>[16]</sup>。

综上所述, 筛选出具有最佳上转换发光强度的UCPs, 其合成条件为: NaF的浓度为0.171 mmol/mL, EDTA的浓度为0.014 mmol/mL,  $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂比例为0.5%, 水热反应温度为220 °C。如图5所示, 在色度坐标图(CIE)中, 对不同合成条件下的 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ 微晶的坐标进行对比, 发现其展现出不同的色彩分布, 这是不同条件下合成的UCPs(如表1所示)位于不同波段的上转换发光之间的强度比值发生了变化, 即通过反应条件的改变实现了上转换荧光强度的调节, 还实现了发光色彩的调节。

### 3.2 UCPs对UCAP聚合行为的影响

UCAP指通过UCPs吸收近红外光转化成紫外光-可见光, 诱导光引发剂产生活性种引发树脂单体交联聚合。因此, 影响UCAP效率的重要因素是UCPs, 其次是光引发剂和单体。筛选出发光强度最好的UCPs进行后续实验, 图6(a)对其进行X射线能谱

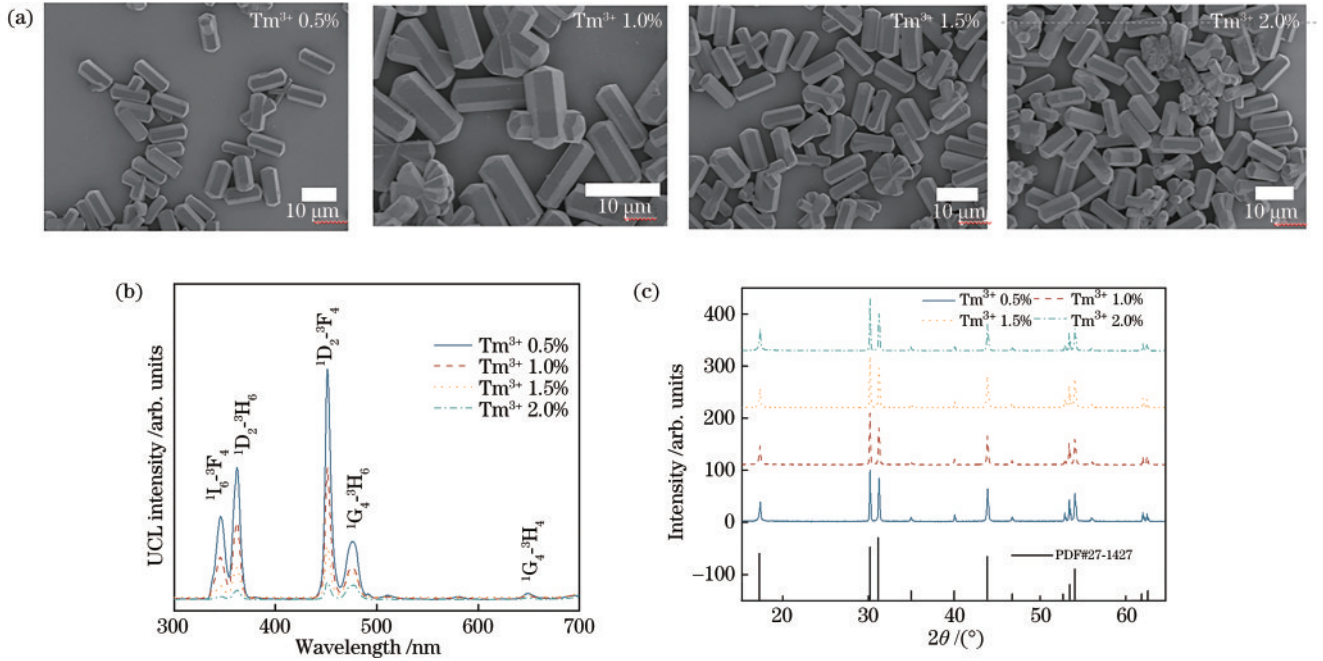


图 3 不同  $Tm^{3+}$  掺杂比例下得到上转换粒子性质的表征。(a) 水热法合成  $NaYbF_4$  微晶的 SEM 照片；(b)  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  的 X 射线粉末衍射图；(c) 980 nm 激发下的  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  上转换发射光谱  
 Fig. 3 Characterization of the properties of upconversion particles obtained with varying  $Tm^{3+}$  doping concentrations. (a) SEM photo of  $NaYbF_4$  microcrystals synthesized by hydrothermal method; (b) XRD patterns of  $NaYbF_4: Tm^{3+}$ ; (c) upconversion emission spectra of  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  under 980 nm laser excitation

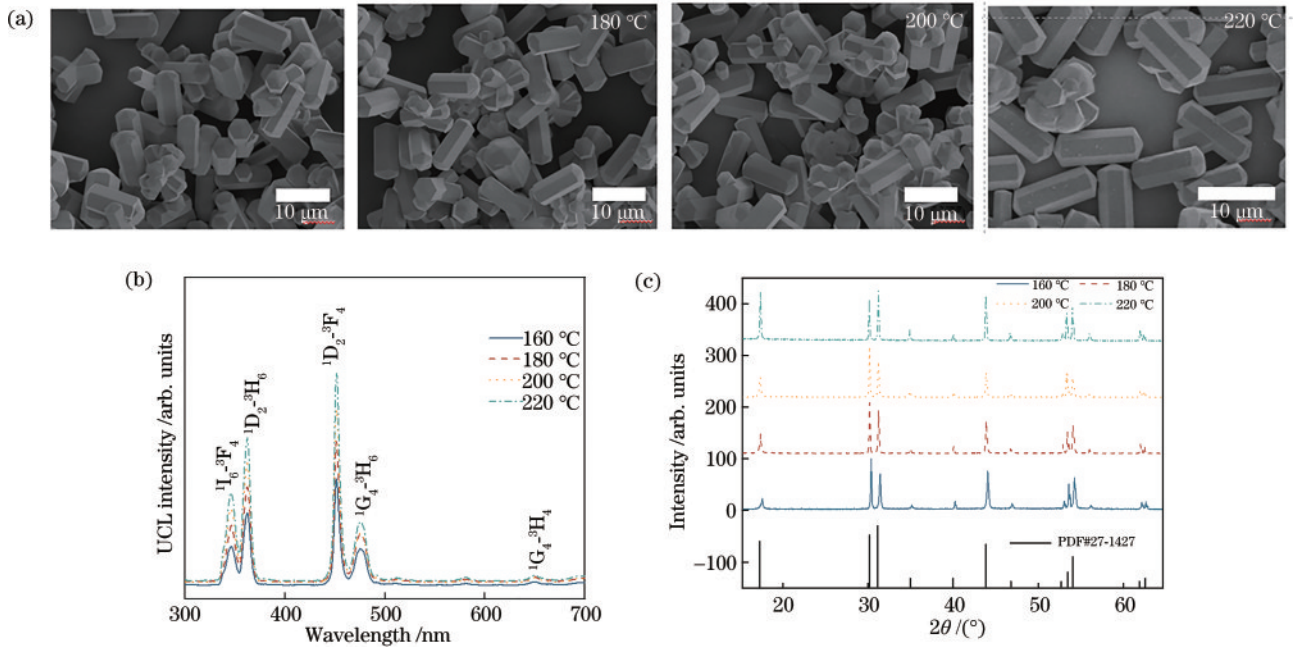


图 4 不同反应温度下得到上转换粒子性质的表征。(a) 水热法合成  $NaYbF_4$  微晶的 SEM 图；(b)  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  的 X 射线粉末衍射图；(c) 980 nm 激发下的  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  上转换发射光谱  
 Fig. 4 Characterization of the properties of upconversion particles obtained at different reaction temperatures. (a) SEM photo of  $NaYbF_4$  microcrystals synthesized by hydrothermal method; (b) XRD patterns of  $NaYbF_4: Tm^{3+}$ ; (c) upconversion emission spectra of  $NaYbF_4: Tm^{3+}$  under 980 nm laser excitation

分析,由计算元素比例可知  $Yb^{3+}: Tm^{3+}$  为 20.85:0.38,大致符合材料制备的投料比例。

此外,还需要考虑光引发剂吸收与 UCPs 发射的匹配性,选用光引发剂 BAPO,如图 6(b)所示,可以看

出 UCPs 在紫外波段的发射峰与 BAPO 有较好的匹配性。因此,该引发剂适合 UCAP 的体系,且 365 nm 处发射峰的强弱将很大程度上影响 BAPO 的光解速率。

选用 EM2261 作为模型单体,探究 UCPs 对

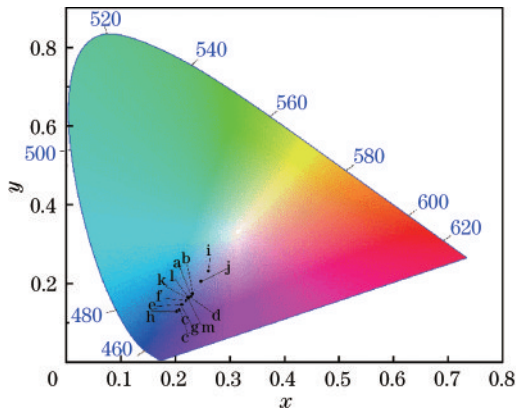


图 5 不同合成条件下 UCPs 的 CIE

Fig. 5 CIE of UCPs under different synthesis conditions

UCAP 体系聚合行为的影响。图 7(a) 为不同含量的 BAPO 对双键转化率曲线的影响, 近红外激光的辐照功率为 25 W/cm<sup>2</sup>, 可以发现随着 BAPO 的质量分数从 0.5% 增加至 4%, 聚合速率先上升后下降。初期含量较低时, 增加 BAPO 的含量会使裂解产生的活性种增多, 更快地引发单体聚合; 但当含量太高时, 笼蔽效应

和自由基猝灭效应带来的副作用, 使得引发剂效率降低, 从而降低聚合速率。接着探究 UCPs 含量对 UCAP 聚合行为的影响, 图 7(b) 为不同 UCPs 掺杂浓度对应的双键转化率曲线, 可以看出随着 UCPs 的质量分数从 1% 增加至 4%, 体系的聚合速率显著增快, 而聚合诱导期也从 1% 时的 53 s 降低至 4% 时的 19 s, 最终转化率从 87% 增加至 99%, 而这种现象在体系 UCPs 含量较低时尤为明显。这是因为随着 UCPs 含量的提高, 体系内部的紫外光-可见光源数量增加, 光强的增大导致初期产生更多的活性种, 聚合速率变快; 但当 UCPs 含量较大时, 聚合体系中 UCPs 由单一、稀疏的分布转变为多个粒子团聚, 由于分布在周围 UCPs 的消光作用, 近红外光很难传递至处于中心的粒子, UCPs 对近红外光的利用效率会明显降低。

对 UCAP 过程而言, 激光功率也是十分重要的影响因素, 会显著影响 UCPs 的上转换发光特性, 从而影响光聚合行为。如图 8(a) 所示, 随着激光功率的提高, 双键转化率明显变快, 最终转化率也有所提高, 当功率增加到 30 W/cm<sup>2</sup> 后, 继续增加功率聚合速率和

表 1 水热法合成 UCPs 的实验条件

Table 1 Experimental conditions for the synthesis of UCPs by hydrothermal method

Group	Concentration of NaF / (mmol·mL <sup>-1</sup> )	Concentration of EDTA / (mmol·mL <sup>-1</sup> )	Doping ratio of Tm <sup>3+</sup> / %	Reaction temperature / °C
a	0.057	0.014	0.5	180
b	0.114	0.014	0.5	180
c	0.171	0.014	0.5	180
d	0.228	0.014	0.5	180
e	0.171	0.021	0.5	180
f	0.171	0.028	0.5	180
g	0.171	0.043	0.5	180
h	0.171	0.014	1.0	180
i	0.171	0.014	1.5	180
j	0.171	0.014	2.0	180
k	0.171	0.014	0.5	160
l	0.171	0.014	0.5	200
m	0.171	0.014	0.5	220

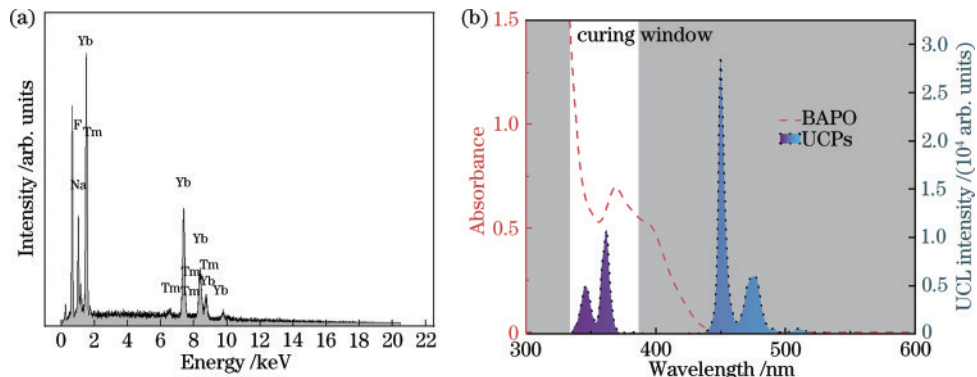


图 6 上转换粒子的基本性质表征。(a) NaYbF<sub>4</sub> : Tm<sup>3+</sup> 的 X 射线能谱分析图; (b) BAPO 的紫外光-可见吸收光谱及 UCPs 的上转换发射光谱

Fig. 6 Characterization of properties of upconversion particles. (a) Energy dispersive X-Ray spectroscopy of NaYbF<sub>4</sub> : Tm<sup>3+</sup>; (b) UV-Vis absorption spectra of BAPO and upconversion emission spectra of UCPs

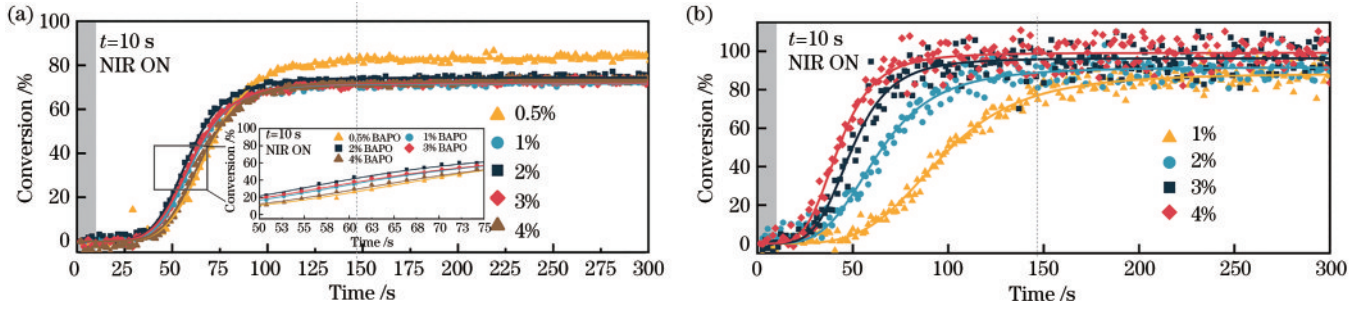


图7 引发剂以及UCPs的含量对聚合过程的影响。(a)不同BAPO含量对体系C=C转化率曲线的影响(25 W/cm<sup>2</sup>);(b)不同UCPs含量对体系C=C转化率曲线的影响(25 W/cm<sup>2</sup>)  
Fig. 7 Influence of initiator and UCPs content on the polymerisation process. (a) Effect of BAPO content on the C=C conversion curve of the system; (b) effect of UCPs content on the C=C conversion curve of the system (25 W/cm<sup>2</sup>)

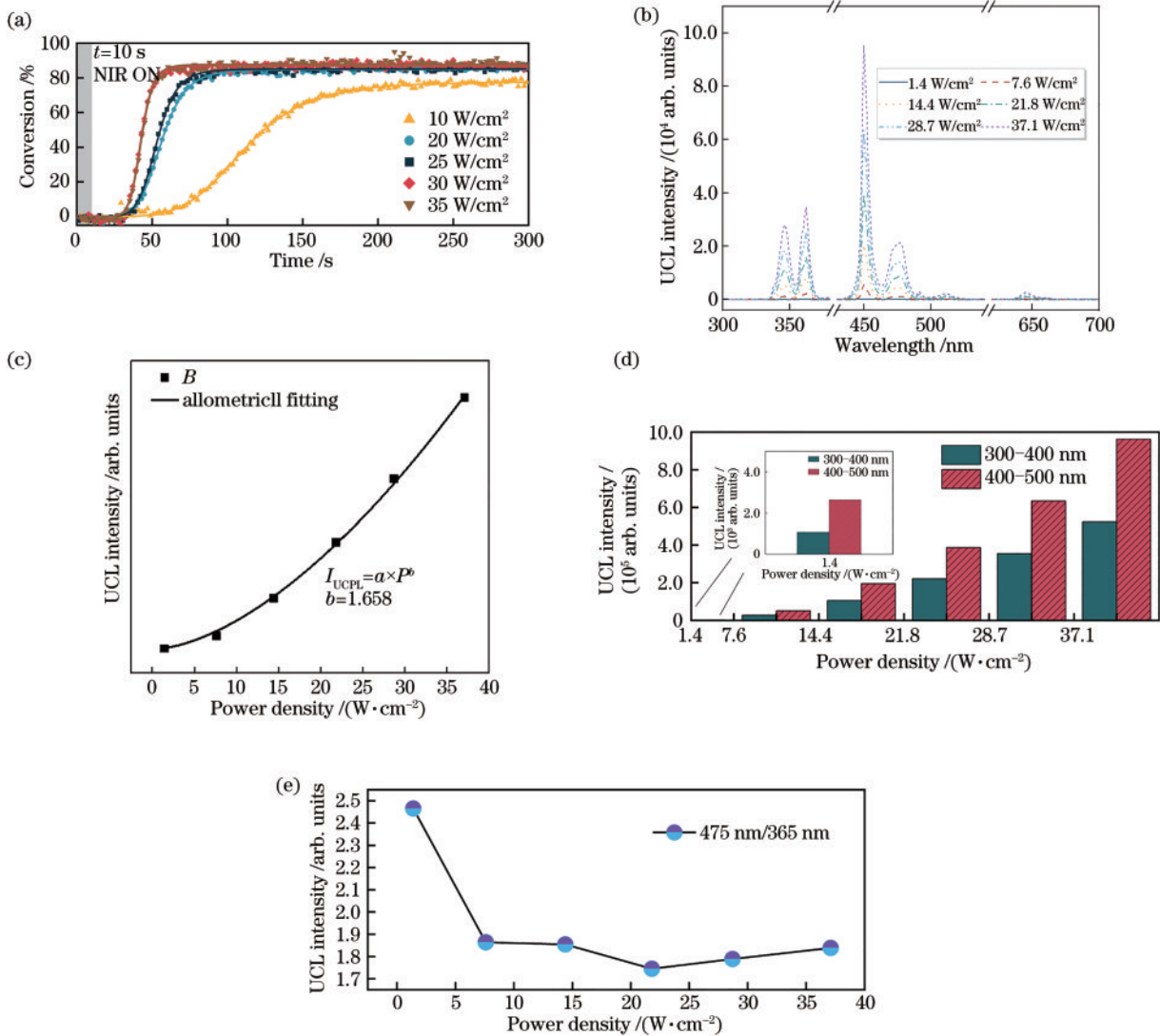


图8 激光功率对UCPs发光性质以及聚合行为的影响。(a)不同激光功率的近红外光辐照下的双键转化率曲线;(b)不同功率下UCPs的上转换发射光谱;(c)UCPs在365 nm附近波段的发射峰的积分强度对激发功率的依赖性曲线;(d)不同激光功率下300~400 nm波段和400~500 nm波段的积分强度对比;(e)300~400 nm波段和400~500 nm波段的积分强度比值的功率依赖曲线  
Fig. 8 Effect of laser power on the luminescence properties of UCPs and polymerisation behaviour. (a) Double bond conversion curves under NIR light irradiation of various laser powers; (b) upconversion emission spectra of UCPs at different powers; (c) dependence curve of the integrated intensity of the emission peak of UCPs in the band near 365 nm on the excitation power; (d) comparison of integrated intensity at 300-400 nm band and 400-500 nm band under different laser powers; (e) dependence curve of the ratio of the integrated intensity in the 300-400 nm band and the 400-500 nm band on the power

最终转化率均没有明显变化。图 8(b)为 UCPs 在不同激发功率下的上转换发射光谱,可以看出随着激发功率的增大整体的上转换发光强度也随之增大,图 8(c)为该 UCPs 在 365 nm 附近波段的发射峰积分强度对激发功率的依赖性曲线,可以看出在低功率范围内( $<100 \text{ W/cm}^2$ ),发光强度随着功率的上升呈现指数增长的趋势。因此,随着激光功率的增加,与 BAPO 所匹配的 300~400 nm 波段的发光强度会急剧上升,在  $30 \text{ W/cm}^2$  后继续增加激光功率,体系的聚合速率不会出现明显变化,此时对 UCAP 的引发体系而言光强已经几乎饱和。图 8(d)以及图 8(e)分别为不同激光功率下 300~400 nm 波段和 400~500 nm 波段发射峰的强度对比以及其强度比率随着功率密度的变化,随着功率的增大,365 nm 或 475 nm 附近的发射峰强度都有所增大,但二者的增长速率却不尽相同。由图 8(e)可知,随着功率增大,475 nm/365 nm 的比值先减小,说明紫外波段的发光强度增长要比可见波段更加迅速,但当激光功率增大到  $20 \text{ W/cm}^2$  以上时,475 nm/365 nm 的比值随着激光功率的增加而增大,这说明紫外波段的增长趋势有所减缓,当激发功率继续增大,紫外波段的发光强度会到达一个“平台期”,再继续加大功率将主要增强的是可见光波段

(475 nm)的发光强度。综上所述,选用  $30 \text{ W/cm}^2$  的激光功率最为合适。

最后,研究了 UCPs 类型对聚合行为的影响。图 9(a)~图 9(d)为不同条件下合成的 UCPs 在 EM2261 中的双键转化率曲线,对比其上转换发射光谱可以发现体系的聚合速率及最终转化率,与粒子的上转换发光强度以及其在体系中的分散性有关,图 9(b)~图 9(d)说明在 UCPs 形貌、大小差距不大的情况下,相同质量分数 UCPs 的上转换发光强度越高,体系的诱导期越短、最终转化率越高;而在粒子整体上转换发光强度相近的情况下,如图 9(a)所示的 NaF 的浓度为  $0.228 \text{ mmol/mL}$  组别以及 NaF 的浓度为  $0.057 \text{ mmol/mL}$  组别,这两组上转换发光的强度差别较小,但通过双键转化率曲线可以看出 NaF 的浓度为  $0.057 \text{ mmol/mL}$  的组别在 300 s 的辐照时间内几乎没有发生聚合行为,而浓度为 NaF  $0.228 \text{ mmol/mL}$  的组别则经历 100 s 左右的诱导期后转化率开始快速上升,实现较为完全的固化,最终转化率约为 53%。该情况的原因可能为 NaF 浓度为  $0.057 \text{ mmol/mL}$  的组别的粒子尺寸较小,较高的表面能使其倾向于在体系中团聚,难以实现在树脂中均匀分散,该现象不利于后续聚合行为。

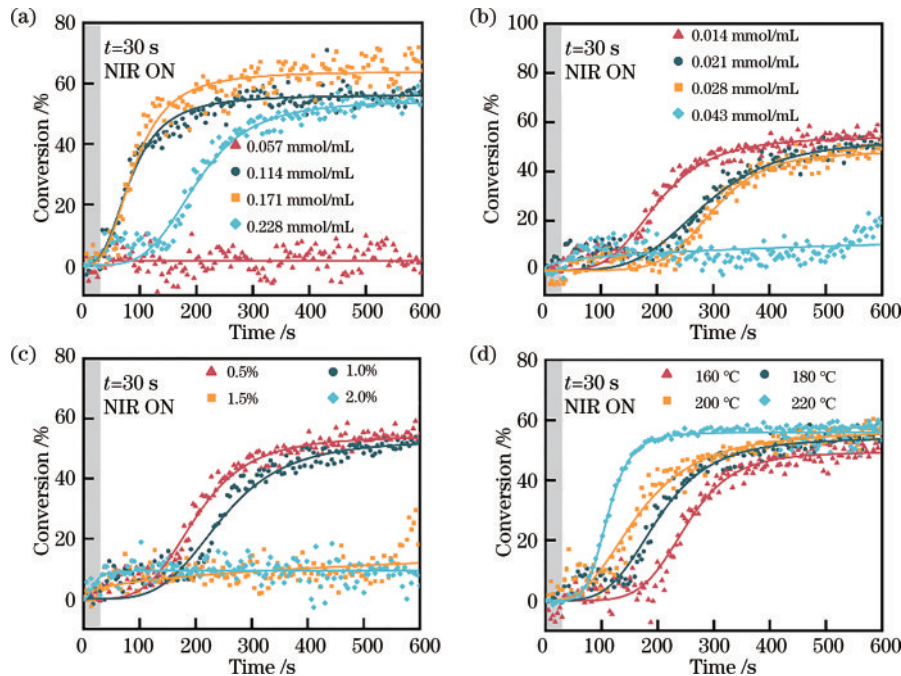


图 9 不同条件下制备的 UCPs 的双键转化率曲线。(a) NaF 浓度;(b) EDTA 浓度;(c)  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂比例;(d) 反应温度

Fig. 9 Double bond conversion curves of UCPs prepared under different conditions. (a) NaF concentration; (b) EDTA concentration; (c) doping ratio of  $\text{Tm}^{3+}$ ; (d) reaction temperature

为了验证  $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$  在 3D 打印领域应用的可行性,分别选用百丽晶和钛白粉作为填料配制两组近红外墨水直写的配方。如图 10(a)、图 10(b)所示,通过近红外激光实时辅助墨水直写成功打印出黑色与白色两种棋子模型,可以看出不论黑子还是白子都没有

明显的塌陷,这归功于合成的  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂  $\text{NaYbF}_4$  具有较高的上转换发光强度,如图 10(c)所示,其在快速打印过程中实现了实时原位固化作用,从而具有良好的保真度。



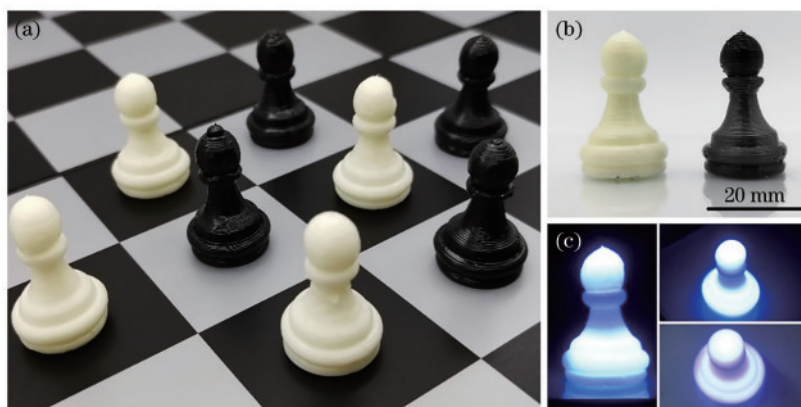


图 10 3D 打印展示图片。(a) 3D 打印棋子的实物图像；(b) 棋子局部图；(c) 980 nm 近红外激光照射下的棋子

Fig. 10 3D printed products display images. (a) Chess pieces obtained by 3D printing; (b) partial detail picture; (c) chess pieces under 980 nm NIR laser radiation

## 4 结 论

采用 EDTA 辅助水热法制备了一系列  $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$  上转换微晶体。研究发现 NaF 的浓度为 0.171 mmol/mL、EDTA 的浓度为 0.014 mmol/mL、 $\text{Tm}^{3+}$  掺杂比例为 0.5%、温度为 220°C 时得到微晶的荧光强度最强。在聚合实验的过程中发现 UCPs 的添加量对 UCAP 光聚合过程有着较大的影响，在低含量时体系的聚合速率随 UCPs 含量增加而加快，直至体系的 UCPs 数量饱和后(质量分数为 4%)继续增加含量聚合速率不会有明显改变。随着激光功率密度的增加整体 UCPs 的荧光强度随之增强，发射峰强度呈现指数上升的趋势；但 400~500 nm 波段与 300~400 nm 波段发射峰强度的比值随着功率密度增大呈先下降后上升的趋势，说明随着功率的增加 300~400 nm 波段的发光趋于饱和。研究了不同水热条件下合成的 UCPs 对双键转化率的影响，发现体系的聚合速率与最终转化率与单位质量分数 UCPs 的上转换荧光强度呈正相关，并且当 UCPs 在活性单体中分散性不足导致粒子团聚时，聚合速率大大降低。最后，使用 UCPs 完成了近红外光聚合辅助墨水直写打印。

### 参 考 文 献

- [1] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15): 6245-6260.
- [2] Zhu J Z, Zhang Q, Yang T Q, et al. 3D printing of multi-scalable structures via high penetration near-infrared photopolymerization[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3462.
- [3] Zhang X M, Xue P, Yang X, et al. Near-infrared light-driven shape-programmable hydrogel actuators loaded with metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11834-11841.
- [4] Mariani A, Bidali S, Fiori S, et al. UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(9): 2066-2072.
- [5] Zou X C, Zhao Y Q, Zhu Y, et al. Filling aggregation-induced extinction mechanism in near-infrared photopolymerization for gradient and highly filled bulk materials[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(6): 2075-2084.
- [6] Xiao Q B, Ji Y T, Xiao Z H, et al. Novel multifunctional  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{PEGDA}$  hybrid microspheres: NIR-light-activated photopolymerization and drug delivery[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(15): 1527-1529.
- [7] Liu R, Chen H, Li Z Q, et al. Extremely deep photopolymerization using upconversion particles as internal lamps[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(14): 2457-2463.
- [8] Zou X C, Zhu J Z, Zhu Y, et al. Photopolymerization of macroscale black 3D objects using near-infrared photochemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 58287-58294.
- [9] Li Z Q, Zou X C, Shi F, et al. Highly efficient dandelion-like near-infrared light photoinitiator for free radical and thiol-ene photopolymerizations[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3560.
- [10] Zhang F, Li J, Shan J, et al. Shape, size, and phase-controlled rare-Earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties[J]. *Chemistry*, 2009, 15(41): 11010-11019.
- [11] 刘博林, 王华宇, 孙雪亮, 等. 可控合成自组装  $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$  的研究[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 38(6): 80-82, 86. Liu B L, Wang H Y, Sun X L, et al. Self-assemble micron  $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$  via controllable synthesis[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2015, 38(6): 80-82, 86.
- [12] Würth C, Fischer S, Grauel B, et al. Quantum yields, surface quenching, and passivation efficiency for ultrasmall core/shell upconverting nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(14): 4922-4928.
- [13] Hu P, Xu H, Pan Y, et al. Laser induced thermal effect on the polymerization behavior in upconversion particle assisted near-infrared photopolymerization[J]. *Chemphyschem*,

- 2022, 23(1): 202100670.
- [14] Wei Y, Lu F Q, Zhang X R, et al. Synthesis of oil-dispersible hexagonal-phase and hexagonal-shaped NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er nanoplates[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(24): 5733-5737.
- [15] Zhuang J L, Liang L F, Sung H H Y, et al. Controlled hydrothermal growth and up-conversion emission of NaLnF<sub>4</sub> (Ln=Y, Dy-Yb) [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(13): 5404-5410.
- [16] Chen B, Kong W, Wang N, et al. Oleylamine-mediated synthesis of small NaYbF<sub>4</sub> nanoparticles with tunable size [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(13): 4779-4786.