TiO₂纳米胶囊包覆的三重态湮灭上转换发光材料的研究

王至上, 邢龙江, 贺琴, 籍少敏*, 霍延平

广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: smji@gdut.edu.cn

收稿日期: 2020-06-05; 接受日期: 2020-07-27; 网络版发表日期: 2020-10-15

国家自然科学基金(编号: 21975053, 21975055)资助项目

摘要 三重态-三重态湮灭(triplet-triplet-annihilation, TTA)上转换, 是一种能够实现低能量光波向高能量光波转换的技术, 该体系主要由三重态敏化剂和能量受体两部分组成, 此类机制的上转换主要在溶液中发生, 很难作为一个分子整体使用, 这将大大限制其应用领域. 本文通过使用胶束软模板法将敏化剂和能量受体包覆到二氧化钛(TiO₂)壳内, 成功制备了基于TTA上转换的高效上转换纳米胶囊(TTA-UCNP). 本研究选用双碘代氟硼二吡咯(BODIPY)作为三重态敏化剂, 花作为能量受体, 大豆油作为溶剂. 这些新合成的纳米胶囊不仅可以保持上转换体系处于溶液环境, 并且可以有效阻隔氧气对三重态的猝灭, 在水相中成功实现了高效的上转换发光. 在该上转换纳米胶囊的制备过程中, 我们研究了表面活性剂的种类、乙酸用量和钛酸丁酯用量对纳米胶囊上转换发光强度的影响, 并通过透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)等对纳米胶囊结构进行表征和分析, 成功制备了高效的TiO₂纳米胶囊包覆的TTA上转换发光材料.

关键词 三重态-三重态湮灭, 上转换, TiO₂纳米胶囊, 胶束软模板法

1 引言

基于三重态-三重态湮灭(triplet-triplet-annihilation, TTA)光子上转换是一种通过多光子机制将长波长、低能量光波转换为短波长、高能量光波的技术. TTA上转换材料是目前非常有潜力的光子上转换材料, 近几年在太阳能电池^[1-3]、光解水制氢^[4,5]、光催化^[6-10]、生物成像^[11-15]、防伪^[16]等方面均有应用. 相比于稀土上转换, TTA上转换具有上转换效率高、所需激发光能量低、激发与发射波长方便可调等优点^[17,18].

基于TTA的上转换主要由三部分组成: 能量供体

(三重态敏化剂)、能量受体以及基质. 三重态光敏剂主要选用容易产生三重激发态的光敏剂, 如过渡金属配合物、重原子修饰的纯有机光敏剂以及其他新型光敏剂等^[1], 我们前期通过调控过渡金属配合物以及纯有机三重态敏化剂的激发态, 获得了高效的上转换效率^[9,17,19]; 能量受体多选用具有较高荧光量子产率的稠环芳烃^[1], 如花、9,10-二苯基蒽(DPA); 基质选择方面, 三重态敏化剂与受体分子之间的能量传递(triplet-triplet energy transfer, TTET)以及受体分子间的TTA过程是影响上转换发光效率的主要因素, 在三重态敏化剂与受体分子能级匹配的前提下, 基质的选择对这两个

引用格式: Wang Z, Xing L, He Q, Ji S, Huo Y. Triplet-triplet annihilation photon upconversion materials coated with TiO₂ nanocapsules. *Sci Sin Chim*, 2020, 63: 1836-1843, doi: 10.1360/SSC-2020-0099

能量传递过程影响巨大, TTET与TTA过程属于Dexter传递机制^[20,21], 要求分子间距小于1 nm, 以使分子轨道有重叠, 从而发生电子交换过程. 另外, 由于氧气会猝灭三重激发态, 因此绝大多数TTA上转换体系的基质多选择低黏度的无氧有机溶剂^[22], 这是因为低黏度有机溶剂中三重态激子的扩散速度快, 分子碰撞几率高, 易实现高效上转换. 但溶液环境对上转换的应用带来了严重的局限性, 因此三重态湮灭上转换发光材料的封装是拓宽其应用领域的主要途径.

目前, 上转换体系封装与固载化的方式主要有三种: 纳米胶囊包覆、超分子自组装、聚合物固载^[22-25]. 尽管目前的上转换固载技术已经取得了一定的进展, 但还存在很多问题. 例如, 这些包覆或固载技术获得的上转换材料所需的激发光能量比较高($>1 \text{ W/cm}^2$), 上转换发光效率大幅度降低, 这些缺陷制约了该类上转换材料的实际应用. 在纳米胶囊包覆方面, 主要选用聚合物或者硅胶纳米胶囊对TTA上转换体系进行包覆^[26-32]. 以二氧化钛(TiO_2)纳米胶囊包覆层的TTA上转换材料还未见报道, TiO_2 在光催化和太阳能电池领域具有广泛应用, 如果采用 TiO_2 纳米胶囊包覆TTA上转换体系将有利于推进其在该领域的应用.

本研究中, 我们采用胶束软模板法将敏化剂和湮灭剂包覆到 TiO_2 壳内, 成功制备了基于TTA上转换的高效上转换纳米胶囊(TTA-UCNP). 我们开发了一种将敏化剂和能量受体混合溶液包覆在 TiO_2 纳米胶囊中的策略, 用来制备基于TTA的水溶性上转换纳米胶囊, 从而可以在富氧水相中实现高效上转换. 这个新的TTA上转换系统与过去的设计有许多不同之处和进步. 首先, 由于溶剂的流动性质, 包覆在 TiO_2 纳米胶囊中的敏化剂和能量受体可以保持在液相中较大的迁移率; 第二, 将 TiO_2 作为纳米胶囊壳可提供结构坚固性; 第三, 将纳米胶囊的纳米级尺寸和 TiO_2 表面的亲水性结合起来使其均匀分散在水中. 这是一种制作步骤简单且可扩展的纳米胶囊工艺.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

大豆油(90%)购自上海麦克林生化科技有限公司(中国); 阳离子乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)、阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS, 99%)、乙

酸(Ac, 99.5%)、钛酸四丁酯(TBOT, 98%)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(ATES, 99.5%)、苝(98%)均购自萨恩化学技术(上海)有限公司(中国); 二氯甲烷(DCM, 99.7%)、乙醇(99.5%)购自天津市大茂化学试剂厂(中国). 三重态敏化剂双碘代BODIPY (BDP-I_2)根据之前报道的步骤^[28]合成. 材料制备与性能测试过程均使用去离子水. 所有试剂和药品除特别注明外, 未经进一步处理.

紫外-可见吸收光谱使用Shimadzu2700型分光光度仪器(Japan)测得. 荧光光谱使用海洋光学高性能光谱仪QE Pro (USA)测定. 上转换发光光谱使用爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪FLS980 (UK)测定, 532 nm激光器采用长春飞秒公司MW-GL-532/300 mW (China)功率连续可调的固态激光器. 超声破碎仪使用Branson SFX550 (USA) (40 kHz). TTA上转换纳米胶囊的大小和形貌使用120 kV的Hitachi HT-7700 (Japan)高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)下测定, 将制备的样品分散在乙醇溶液中, 取少量混合溶液滴在铜网和锡箔纸的表面, 烘干后分别用于TEM和SEM测试. TTA上转换纳米胶囊的表面元素分析使用Escalab 250Xi (USA) X射线光电子能谱(XPS)仪测定, 将样品干燥并压片用于XPS测试.

2.2 实验方法

分别配备三重态敏化剂 BDP-I_2 (20 mM)和受体苝(20 mM)的二氯甲烷母液, 并避光保存. 取300 μL BDP-I_2 母液和3000 μL 苝母液与30 mL大豆油混合, 并在50℃的真空干燥中储存过夜12 h以除去二氯甲烷. 在充满氩气的气氛下, 取上述溶液3 mL和表面活性剂50 mg加入30 mL去离子水中剧烈搅拌(1500 r/min) 2 h预乳化, 然后进行超声(40 kHz)处理5 min制得微乳液. 然后在氩气氛围和慢速搅拌下, 将乙酸溶液和2.2 mL ATES滴加到微乳液中, 然后将10 mL乙醇和TBOT混合液匀速滴加(1 mL/min)到上述微乳液中25℃下搅拌15 h以获得纳米悬浮液. 反应结束后用去离子水和乙醇分别洗涤, 用于进一步表征和测试.

3 结果与讨论

3.1 TTA上转换纳米胶囊的制备

图1为胶束软模板法制备TTA上转换纳米胶囊的流程. 第一步在剧烈搅拌下将光敏剂与能量受体的大

图 1 TTA上转换纳米胶囊(TTA-UCNP)制备流程图及三重态敏化剂、能量受体和表面活性剂化学结构式(网络版彩图)

Figure 1 Fabrication process of TTA-UCNP. Chemical structures of the sensitizer, acceptor and surfactants (color online).

大豆油混合溶液与表面活性剂加入去离子水中预乳化, 随后进行超声处理形成胶束软模板, 然后加入钛酸四丁酯通过水解在胶束表面形成一层TiO₂外壳。本文选择之前已经报道的BDP-I₂和芘分别作为三重态光敏剂和受体^[32], 大豆油作为溶剂是出于其对光敏剂和能量受体的溶解能力, 并且小分子在大豆油中具有较高的迁移率, 可以实现高效的能量转移, 更重要的是, 大豆油中的不饱和脂肪酸可以消耗氧气发生氧化反应, 从而可以阻止氧气对光敏剂和能量受体的三重态淬灭。在制备过程中, 我们分别研究了表面活性剂的选择、

乙酸用量以及钛酸丁酯用量对TiO₂纳米胶囊的形成和上转换发光性能的影响, 后续将分别展开讨论。

图2(a)为BDP-I₂和芘在大豆油中的吸收与发射图谱, 芘的吸收在355~450 nm, 发射在450~540 nm处; BDP-I₂最强吸收在530~540 nm, 发射在550~650 nm处。BDP-I₂的吸收谱与芘的发射谱只有比较小的区域重合, 对上转换量子产率影响比较小, 本文选用BDP-I₂最强吸收位置532 nm激光激发上转换体系, 并获得了较高的上转换效率(9%)。图2(b)为BDP-I₂和芘上转换体系在大豆油中上转换发光强度与激发光强度之间的关系, 从图中可以看到, 随着激发功率的增加, 上转换发光强度逐渐增强, 并呈一次线性关系。研究表明, 在光敏剂与受体之间的TTET过程中, 线性关系比二次指数关系具有更高的能量传递效率, 可获得较高的上转换发光效率^[33]。

在制备过程中, 我们研究了表面活性剂种类对钛酸丁酯水解包覆在胶束软模板上的影响。我们分别选用阳离子表面活性剂CTAB和阴离子表面活性剂SDS作为胶束软模板, 研究发现, 以阳离子表面活性剂CTAB形成的胶束为软模板, 生产的TiO₂纳米胶囊包覆的TTA上转换体系获得较高的上转换强度(图3)。通过调研文献发现, 钛酸丁酯水解和缩合过程中会生成带负电的Ti-OH基团^[34,35], 因此阳离子表面活性剂CTAB形成的表面带有正电荷的胶束软模板会有助于通过静电吸附TiO₂形成纳米胶囊外壳, 而阴离子表面活性剂SDS形成的表面带有负电荷的胶束软模板由于静电排斥不利于钛酸丁酯水解生成TiO₂包覆在其表面。

图 2 (a) 大豆油中BDP-I₂ (红色)和芘(蓝色)的归一化吸收图谱(实线)和发光图谱(虚线)。 (b) 532 nm激发下, 大豆油中BDP-I₂/芘的上转换发光强度随入射光强度的变化。插图为上转换发光强度与激发光功率的关系(网络版彩图)

Figure 2 (a) Normalized absorption (solid lines) and emission (dashed line) spectra of BDP-I₂ (magenta) and perylene (blue) in soybean oil. (b) Excitation power dependency of the upconverted emission of perylene with BDP-I₂ as the triplet sensitizer in soybean oil. Inset: the integrated emission intensity was plotted as a function of incident light power (532 nm laser) (color online).

图3 不同表面活性剂SDS和CTAB制备的TTA-UCNP上转换发光强度($\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, 538 mW/cm^2) (网络版彩图)

Figure 3 Upconversion luminescence intensity profile of the TTA-UCNP as a function of different surfactants SDS and CTAB ($\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, 538 mW/cm^2) (color online).

由于TBOT的化学活性很高, 很容易水解不易控制. 为了将TBOT水解生成的 TiO_2 均匀包覆在微乳液

的表面, 本研究一方面加入缓释剂乙醇, 通过形成空间位阻, 在一定程度上延缓TBOT的水解反应速率, 另一方面, 加入乙酸调控pH值, 通过抑制水分子的电离, 进一步延缓TBOT的水解. 本文研究了乙酸用量对TTA上转换纳米胶囊的发射强度的影响(图4(a, b)), 固定TBOT的用量为1 mL, 如图4(a, b)所示, 乙酸用量在0.5 mL以下, 由于对TBOT的水解抑制作用有限, 导致 TiO_2 包覆的微乳液纳米胶囊结构不完整, 上转换发光强度较低. 当乙酸用量为0.5 mL时, 形成了稳定的纳米胶囊结构, 从而制得的TTA上转换纳米胶囊的发射最强. 随着乙酸用量的进一步增加, 较低的pH值影响了微乳液的稳定性, 导致破乳, 进而导致纳米胶囊的发光强度降低.

选择上述乙酸用量最优条件, 我们进一步研究了钛酸丁酯用量对TTA上转换纳米胶囊发射强度的影响(图4(c, d)), 当钛酸丁酯的用量较低时, TTA-UCNP的上转换发射很弱, 这是因为在胶束外面生成的 TiO_2 包覆层较薄而且不够致密(补充材料), 而导致氧气容易

图4 在不同的乙酸(a)和TBOT(c)用量下TTA-UCNP上转换发射图谱; TTA-UCNP的归一化发射强度积分随乙酸(b)和TBOT(d)用量的关系($\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, 538 mW/cm^2) (网络版彩图)

Figure 4 Upconversion luminescence intensity profile of the TTA-UCNP as a function of acetic acid (a) and TBOT (c) dosage; normalized integrated emission intensity of TTA-UCNP as a function of the acetic acid (b) and TBOT (d) dosage ($\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$, 538 mW/cm^2) (color online).

图5 最优条件下制备的TTA-UCNP的TEM (a)和SEM (b)图像; TTA-UCNP的XPS (c)和Ti 2p (d)能谱

Figure 5 TEM (a) and SEM (b) images of TTA-UCNP prepared under optimum condition; XPS (c) and Ti 2p spectra (d) of TTA-UCNP.

进入胶囊内部, 进而对上转换发光猝灭. 研究发现, 钛酸丁酯用量为1 mL时, TTA上转换纳米胶囊的上转换发光最强, 此时胶束的表面可以形成稳定并且较完整的TiO₂层. 继续增加钛酸丁酯的用量, 由于微乳液表面包覆的TiO₂层增厚(补充材料), 降低了TTA-UCN的透光率, 因此削弱了纳米胶囊的上转换发光强度.

3.2 纳米胶囊形貌表征

鉴于TiO₂材料出色的水溶性和稳定性, 选用TiO₂纳米胶囊包覆TTA上转换体系. 本研究采用胶束软模板法, 将以大豆油为溶剂的BDP-I₂/花上转换体系固载到TiO₂纳米胶囊中. 通过TEM和SEM对制备的TTA上转换纳米胶囊的形貌进行表征, 并通过XPS对纳米胶囊的外层组成进行表征(图5).

图5(a)为最优条件下制备的TTA-UCNP的TEM照片, 从图中可以明显看到所合成的纳米胶囊为轮廓分明的中空结构, 外层为厚度均匀的TiO₂致密壳组成,

TTA-UCNP的核心直径约为200 nm, 外壳厚度约为15 nm. 图5(b)为TTA-UCNP的SEM图像, 图中可以看出, TTA-UCNP大小不太均一, 我们推断是在形成胶束时, 由于条件控制问题导致形成的胶束大小不均一, 进而导致生成的纳米胶囊大小不太均一. 形貌和大小的控制实验我们还在进一步的优化中. TTA-UCNP的XPS谱图显示有Ti 2p和O 1s峰, 没有F和B原子的迹象, 这表明发色团仅存在于纳米胶囊内部(图5(c)). Ti 2p光谱在458.8和464.5 eV处显示出尖锐的峰, 分别表示Ti⁴⁺的Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}状态, 这与TiO₂的标准能谱一致(图5(b)), 证明纳米胶囊的外层组成主要为TiO₂. 而C 1s峰和N 1s峰分别是由碳带(黏合剂)和CTAB引起的.

3.3 TTA-UCNP上转换发光性质研究

如图6所示, 在532 nm激光照射下, 分散在水中的BDP-I₂/花纳米胶囊发射出较强的上转换蓝光. 值得注意的是, 即使没有除氧, 在水相中也可以获得有效的上

图 6 532 nm 激光激发下不同纳米胶囊的发光图. 1, 包覆了 BDP-I₂/芘的纳米胶囊; 2, 仅包覆了 BDP-I₂ 的纳米胶囊; 3, 仅包覆了芘的纳米胶囊(网络版彩图)

Figure 6 Photographs of the emission of the BDP-I₂/perylene (1), BDP-I₂ (2), perylene (3) inside nanocapsules under 532 nm laser excitation in water (color online).

图 7 (a) TTA-UCNP 在水中的上转换发光强度随激发功率变化的光谱图; (b) 上转换发射强度与激发功率的函数关系图(网络版彩图)

Figure 7 (a) Excitation power dependency of the upconverted emission of TTA-UCNP, excited with 532 nm laser in water; (b) integrated emission intensity plotted as a function of incident power (color online).

转换发光, 而只含有 BDP-I₂ 的纳米胶囊仅发射光敏剂本身的橙色荧光, 只含有芘的纳米胶囊由于散射呈现激发光的颜色而未获得芘本身的蓝色发光。

图 7(a) 为不同激发功率下 BDP-I₂/芘纳米胶囊的上转换发光图谱, 如图所示, 540~650 nm 处为 BDP-I₂ 的荧光发射, 430~510 nm 处为上转换发射, 随着激发功率增加, 上转换发光强度逐渐增强, 其中激发功率在 538 mW/cm² 条件下上转换量子效率为 4.7%, 通过将上转换发光强度与激发功率拟合, 上转换发光强度与激发功率呈二次线性关系(图 7(b)), 从而证明 TiO₂ 纳米胶囊包覆的上转换体系发光符合 TTA 机制。

补充材料

本文的补充材料见网络版 <http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

4 结论

本文选用双碘代 BODIPY 作为三重态敏化剂, 芘作为能量受体, 大豆油作为溶剂, 通过使用胶束软模板法将敏化剂和湮灭剂包覆到 TiO₂ 壳内, 成功制备了三重态湮灭上转换 TiO₂ 纳米胶囊, 其在 532 nm 激光激发下, 在水相中实现了有效的上转换发光, 上转换量子效率高达 4.7%。由于 TiO₂ 良好的生物学相容性和特殊的光电性质, 我们制备的 TiO₂ 纳米胶囊上转换发光材料在生物成像、光催化等领域具有很好的应用前景。

参考文献

- 1 Wu W, Guo S, Zhao J. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 1381–1398 (in Chinese) [伍晚花, 郭颂, 赵建章. 中国科学: 化学, 2012, 42: 1381–1398]
- 2 Schulze TF, Schmidt TW. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 103–125
- 3 Li C, Koenigsmann C, Deng F, Hagstrom A, Schmittenmaer CA, Kim JH. *ACS Photonics*, 2016, 3: 784–790
- 4 Chen Y, Zhao J, Xie L, Guo H, Li Q. *RSC Adv*, 2012, 2: 3942–3953
- 5 Monguzzi A, Oertel A, Braga D, Riedinger A, Kim DK, Knüsel PN, Bianchi A, Mauri M, Simonutti R, Norris DJ, Meinardi F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40180–40186
- 6 Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, Lian S, Tsang CHA, Yang X, Lee ST. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4430–4434
- 7 Zhuo S, Shao M, Lee ST. *ACS Nano*, 2012, 6: 1059–1064
- 8 Hagstrom AL, Weon S, Choi W, Kim JH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 13304–13318
- 9 Ji S, Guo H, Wu W, Wu W, Zhao J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8283–8286
- 10 Kim HI, Weon S, Kang H, Hagstrom AL, Kwon OS, Lee YS, Choi W, Kim JH. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 11184–11192
- 11 Kwon OS, Song HS, Conde J, Kim HI, Artzi N, Kim JH. *ACS Nano*, 2016, 10: 1512–1521
- 12 Lee HL, Park JH, Choe HS, Lee MS, Park JM, Harada N, Sasaki Y, Yanai N, Kimizuka N, Zhu J, Bhang SH, Kim JH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 26571–26580
- 13 Sasaki Y, Oshikawa M, Bharmoria P, Kouno H, Hayashi-Takagi A, Sato M, Ajioka I, Yanai N, Kimizuka N. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17827–17833
- 14 Zhao J, Jin D, Schartner EP, Lu Y, Liu Y, Zvyagin AV, Zhang L, Dawes JM, Xi P, Piper JA, Goldys EM, Monro TM. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 729–734
- 15 Ni D, Zhang J, Bu W, Xing H, Han F, Xiao Q, Yao Z, Chen F, He Q, Liu J, Zhang S, Fan W, Zhou L, Peng W, Shi J. *ACS Nano*, 2014, 8: 1231–1242
- 16 Hagstrom AL, Lee HL, Lee MS, Choe HS, Jung J, Park BG, Han WS, Ko JS, Kim JH, Kim JH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8985–8992
- 17 Zhao J, Ji S, Guo H. *RSC Adv*, 2011, 1: 937–950
- 18 Singh-Rachford TN, Castellano FN. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2560–2573
- 19 Lou Z, Hou Y, Chen K, Zhao J, Ji S, Zhong F, Dede Y, Dick B. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 185–193
- 20 Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. *Phys Rev B*, 2008, 77: 155122
- 21 Simon YC, Weder C. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20817–20830
- 22 Yanai N, Kimizuka N. *Chem Commun*, 2016, 52: 5354–5370
- 23 McCusker CE, Castellano FN. *Top Curr Chem (Z)*, 2016, 374: 19
- 24 Fan C, Wu W, Yang C. *Chin J Org Chem*, 2018, 38: 1377–1393 (in Chinese) [范春英, 伍晚花, 杨成. 有机化学, 2018, 38: 1377–1393]
- 25 Fang H, Yang D, Duan P. *Prog Chem*, 2018, 30: 879–887 (in Chinese) [范鸿川, 杨东, 段鹏飞. 化学进展, 2018, 30: 879–887]
- 26 Kim JH, Kim JH. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17478–17481
- 27 Liu Q, Yin B, Yang T, Yang Y, Shen Z, Yao P, Li F. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5029–5037
- 28 Xu M, Zou X, Su Q, Yuan W, Cao C, Wang Q, Zhu X, Feng W, Li F. *Nat Commun*, 2018, 9: 2698
- 29 Monguzzi A, Frigoli M, Larpent C, Tubino R, Meinardi F. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 139–143
- 30 Huang L, Zhao Y, Zhang H, Huang K, Yang J, Han G. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14400–14404
- 31 Askes SHC, Bahreman A, Bonnet S. *Angew Chem*, 2014, 126: 1047–1051
- 32 He T, Yang X, Cheng Y, Tong Z, Wu L. *Acta Chim Sin*, 2019, 77: 41–46 (in Chinese) [何通, 杨晓峰, 陈玉哲, 佟振合, 吴骊珠. 化学学报, 2019, 77: 41–46]
- 33 Cheng YY, Khoury T, Clady RGCR, Tayebjee MJY, Ekins-Daukes NJ, Crossley MJ, Schmidt TW. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 66–71
- 34 Zhou J, Chen M, Qiao X, Wu L. *Langmuir*, 2006, 22: 10175–10179
- 35 Wang J, Yu J, Xu Y, Kong X. *Acta Poly Sin*, 2011, 7: 778–783 (in Chinese) [王金刚, 于洁玫, 徐云剑, 孔祥正, 高分子学报, 2011, 7: 778–783]

Triplet-triplet annihilation photon upconversion materials coated with TiO₂ nanocapsules

Zhishang Wang, Longjiang Xing, Qin He, Shaomin Ji^{*}, Yanping Huo

School of Chemicals Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Corresponding author (email: smji@gdut.edu.cn)*

Abstract: Triplet-triplet annihilation (TTA) upconversion is a technology that can convert low-energy light waves to high-energy light waves. The system is mainly composed of triplet sensitizers and energy receptors. The conversion mainly takes place in solution and is difficult to use as a whole molecule, which will greatly limit its application field. In this paper, by using the micelle soft template method to encapsulate the sensitizer and annihilant into the titanium dioxide shell, a highly efficient upconversion nanocapsule (TTA-UCNP) based on triplet-triplet annihilation upconversion was successfully prepared. In this study, BDP-I₂ was used as the triplet sensitizer, perylene as the energy receptor, and soybean oil as the solvent. These newly synthesized nanocapsules can not only keep the upconversion system in a solution environment, but also effectively block the quenching of triplet states by oxygen, and successfully achieve efficient upconversion luminescence in the aqueous phase. In the preparation process of the upconversion nanocapsules, we studied the effects of the type of surfactant, the amount of acid and the amount of butyl titanate on the upconversion luminescence intensity of the nanocapsules. The structure of nanocapsules was characterized by transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and a highly efficient TTA upconversion luminescent material coated with titanium dioxide nanocapsules was successfully prepared.

Keywords: triplet-triplet annihilation, upconversion, nanocapsules, micellar soft template method

doi: [10.1360/SSC-2020-0099](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0099)