功能材料

固态上转换材料制备及其性能

戚守善，于 雪，黄苏琴，叶常青，王筱梅*
（苏州科技大学 化学生物与材料工程学院 江苏省环境功能材料重点实验室，江苏 苏州 215009）

摘要：以聚二甲基硅氧烷（PDMS）为固态介质，将 PDMS 浸泡于光敏剂四苯基卟啉钯（PdTPP）和发光剂 9,10-二苯基蒽（DPA）的甲苯溶液中，干燥后得到上转换固态树脂（PdTPP/DPA/PDMS）。利用紫外吸收光谱仪、稳态-瞬态荧光光谱仪和半导体激光器考察了液态（PdTPP/DPA/甲苯）和固态（PdTPP/DPA/PDMS）两种体系的上转换效率（Φ_{uc}）及在空气中的稳定性。结果表明，在相同条件下（半导体激光器发射波长 532 nm，功率密度 60 mW/cm^2），固态上转换效率最高可达 26.3%，固态树脂在空气中保持 22%的上转换效率可持续在 10 h 以上，而液态二元体系在空气中保持 22%的上转换效率只能持续 2 min。

关键词：三线态-三线态湮灭；弱光上转换；固态上转换；上转换效率；稳定性；功能材料
中图分类号：TQ314 **文献标识码**：A **文章编号**：1003-5214 (2018) 07-1097-06

Preparation and Properties of Solid Upconversion Materials

QI Shou-shan, YU Xue, HUANG Su-qin, YE Chang-qing, WANG Xiao-mei*
（*Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou* 215009, Jiangsu, China）

Abstract: Pb (Ⅱ) tetraphenylporphyrin (PdTPP) and 9,10-diphenylanthracene (DPA) were dispersed into polydimethylsiloxane (PDMS) polymer matrix to form solid upconversion materials (PdTPP/DPA/PDMS) after drying. The upconversion efficiency (Φ_{uc}) and stability in air atmosphere of PdTPP and DPA in toluene and PDMS were investigated by ultraviolet absorption spectrometer, steady/transient fluorescence spectrometer and semiconductor laser. Under the 532 nm laser excitation with a power of 60 mW/cm^2, the solid system PdTPP/DPA/PDMS exhibited an upconversion efficiency of 26.3%. Furthermore, when the conversion efficiency was maintained 22%, the stability time of the solid system in air atmosphere was more than 10 h, while that of the solution system PdTPP/DPA/toluene was only 2 min.

Key words:, **t**riplet-triplet annihilation;low-power upconversion;solid upconversion;upconversion efficiency;stability;functional materials
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51673143)

有机上转换（UC）通过双光子机制将低能量（长波长）的光转换为高能量（短波长）的光，包括强光激发下的双光子吸收机制上转换（TPA-UC）和弱光激发下的三线态-三线态湮灭机制上转换（TTA-UC），由于后者在太阳能领域具有潜在的应用前景而备受关注。基于 TTA-UC 的体系主要由三线态能量给体（光敏剂）与三线态能量受体（发光剂）两部分构成[1-4]。光敏剂受光激发到达激发单线态，通过系间窜越达到三线态，处于三线态的光敏剂将其能量传递给发光剂的三线态，当三线激发态的发光剂浓度达到一定程度后，两个处于三线激发态的发光剂分子相互碰撞，以一定的几率产生单线态的发光剂，此时，处于单线态的发光剂发射出荧光回到基态[5]。

目前，报道的 TTA-UC 材料大多为液态，由光敏剂与发光剂分散在溶液中构成（即光敏剂/发光剂/有机溶剂）。由于空气中的氧能猝灭光敏剂与发光剂的三线态，因而，欲提高上转换效率必须在绝对

收稿日期：2017-02-27; **定用日期**：2017-10-17; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20170158
基金项目：国家自然科学基金项目（51673143）
作者简介：戚守善（1991—），男，硕士生。**联系人**：王筱梅，教授，电话：0512-68326615，E-mail：wangxiaomei@mail.usts.edu.cn。

无氧条件下进行，另外，现有的上转换体系大多使用有机溶剂，对环境危害较大。这些均使上转换材料的应用受到限制。为了解决这些问题，固态上转换的研究已经成为热点课题。2009 年， Merkel 和 Dinnocenzo 首次报道，将光敏剂八乙基卟啉钯（PdOEP）与发光剂 9,10-二苯基蒽（DPA）包裹在刚性的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）薄膜中，制得绿转蓝固态上转换材料，可有效屏蔽空气中氧对三线态的猝灭，但该固态上转换材料的上转换效率很低：在激光照射下（激发光波长为 532 nm，功率密度为 70 mW/cm^2），上转换效率仅为 0.02%[6]。2011 年，Wohnhaas 等人报道了一种制备固态上转换材料的新方法。先将光敏剂 PdOEP 与发光剂二萘嵌苯（Perylene）溶解于萘烷溶剂中，再用聚苯乙烯（PS）、PMMA 或聚苯乙烯酸制得纳米固态聚合物，然后将上转换双组分溶液封装在纳米固态聚合物中。这种方法制备的上转换材料可明显提高上转换效率，但制备方法较为复杂[7]。2012 年，Monguzzi 将 PdOEP 与 DPA 的二氯甲烷溶液通过浸渍法渗透到 PS 纳米粒子中，制得的固态上转换材料在激光照射下（激发光波长 532 nm，功率密度 70 mW/cm^2）上转换效率为 3.7%[8]。由于 PMMA 和 PS 类聚合物刚性大、孔隙率低，使得光敏剂与发光剂分子的渗透性较差，所以，制备的固态上转换效率较低。Castellano 团队将光敏剂和发光剂分子包裹进有机纳米球，获得的固态上转换材料在激光照射下（激发光波长 532 nm，功率密度 70 mW/cm^2），上转换效率提高至 22%[9]。上述这些固态上转换材料，虽可解决隔绝氧气问题，但由于这些固态基质刚性过大，使得光敏剂与发光剂分子之间的扩散和有效碰撞受阻，降低了分子间能量转移，导致目前绿转蓝固态上转换效率不超过 10%[10-11]，远远小于相应溶液态材料的上转换效率（约 25%）[12-13]。

鉴于此，本文选用柔韧性好、吸水性强、具有空间网状结构的含硅聚合物—聚二甲基硅氧烷（PDMS）为基质，将其置于 PdTPP 和 DPA 的甲苯溶液中浸泡 24 h，取出干燥后得到高透明的固态上转换树脂（PdTPP/ DPA/PDMS）。通过紫外吸收光谱仪、稳态-瞬态荧光光谱仪和半导体激光器测试了固态上转换树脂的上转换性能和在空气中的稳定性。由于 PDMS 树脂中主链以 Si—O 结合，分子链可以围绕单键内旋转，玻璃化转变温度（T_g）低、柔韧性较好。特别是 PDMS 聚合物具有空间网状结构，对 PdTPP 与 DPA 的渗透性较好，这种稳定结构和高透明性使 PDMS 每个空隙内的 PdTPP/DPA 分子均可独立产生上转换荧光。期望借助聚合物基的空间网状结构促进分子之间的有效碰撞，遏制发光剂的扭曲转动，提高其荧光量子产率。另外，PDMS 聚合物基可有效隔绝空气中氧气对三线态的淬灭，从而可获得效率高和稳定性好的上转换固态材料。利用弱光上转化固态膜将太阳光转变成短波长的光，继而被太阳能电池活性层材料所吸收，将有效增强太阳能电池的光电转换效率[14]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

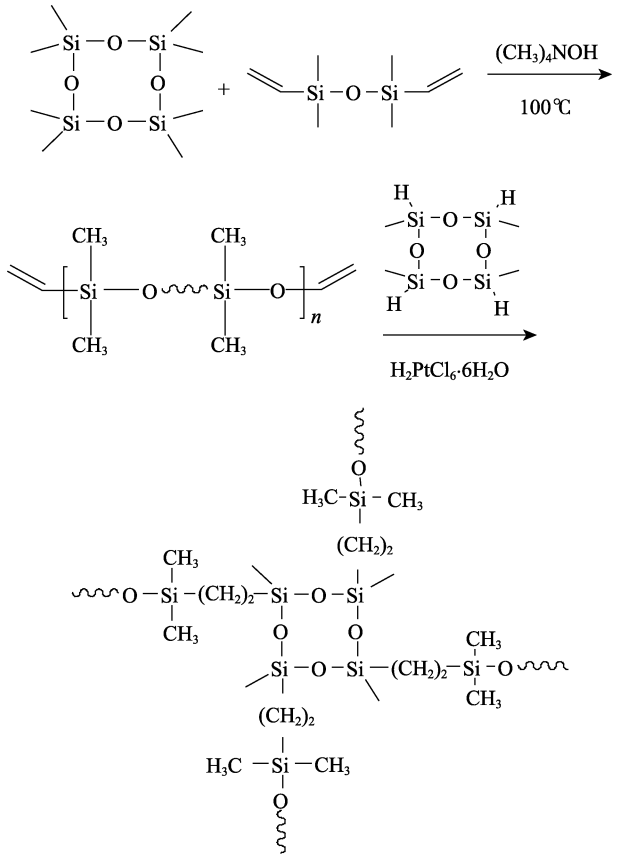
INOVA400（EI）质谱仪和 AVANCE Ⅲ核磁共振波谱仪（瑞士 Bruker 公司），SGW X-5 显微熔点仪（上海予华公司），U-3500 紫外分光光度计（日本 Hitachi 公司），FLS-920 稳态-瞬态荧光光谱仪（英国 Edingburgh 公司）。

$PdCl_2$ 购于新兴化工试剂研究所，无水 $MgSO_4$ 和硼酸三甲酯购于上海润捷化学试剂有限公司，聚二甲基硅氧烷（PDMS）预聚体 A 组分〔含单体八甲基四硅氧烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷和 $(CH_3)_4NOH$〕与 B 组分（含氯铂酸 $H_2PtCl_6·6H_2O$ 和含氢环四硅氧烷）购于上海道康宁有限公司，正丁基锂购于上海埃彼化学试剂有限公司，9,10-二溴蒽和三苯基膦钯购于百灵威化学技术有限公司，苯甲腈、乙醇、氯仿、石油醚、THF、乙酸乙酯和乙酸均购于上海试剂总厂。所用试剂均为 AR。

1.2 材料合成

光敏剂四苯基卟啉钯（PdTPP）[15-16]和发光剂 9,10-二苯基蒽（DPA）[17]参考文献合成，并经过热重测试和核磁共振氢谱表征。

PDMS 聚合物基制备[18]：单体八甲基四硅氧烷与适量的四甲基二乙烯基二硅氧烷混合，在 $(CH_3)_4NOH$ 催化下发生开环聚合反应；然后在氯铂酸($H_2PtCl_6·6H_2O$)催化下，与适量的含氢环四硅氧烷发生 Speier 硅氢化反应形成具有三维网状交联结构的 PDMS 聚合物。具体步骤如下：首先，在洁净烧杯中，将 PDMS 预聚体 A 组分与 B 组分按照 20∶1 的质量比混合，倒入石英比色皿中，超声搅拌均匀，然后将其置于真空箱内，抽真空（~13.3 kPa）10 min，取出静置 1 h，以除去比色皿内少量的气泡。随后，在 N_2 保护下，加热台上加热至 100 ℃(时间 2 h)，自然冷却形成透明三维网状结构的 PDMS 固体。合成路线如下所示。



上转换溶液配制[19-20]：分别配制光敏剂（PdTPP）甲苯溶液（浓度为 1.6×10^{-5} mol/L）和发光剂（DPA）甲苯溶液（浓度为 4.8×10^{-3} mol/L），然后，按照光敏剂溶液和发光剂溶液 1∶1 的体积比混合，得到双组分混合溶液为液态上转换溶液 PdTPP/DPA/甲苯。通氮气 30 min，以除去溶液中氧气。

固态上转换树脂制备：参照文献[21-22]使用渗透法制备。将盛有上转换溶液的烧杯移入手套箱，将 PDMS 聚合物基放置于该上转换双组分母液中浸泡 24 h，使得上转换溶液充分浸入 PDMS 树脂内，取出树脂，氮气吹干，即得到透明的 PDMS 型固态上转换树脂 PdTPP/DPA/PDMS。

1.3　性能测试

紫外-可见吸收光谱：使用紫外-可见分光光度计在光程规格为 1 cm 的石英比色皿中加入待测液体，测试物质的紫外吸收光谱。荧光光谱和磷光光谱以及磷光衰减曲线在稳态-瞬态荧光光谱仪上测定。稳态荧光光谱测定时所有狭缝宽度固定为 1 mm。所得磷光衰减曲线进行多指数过程拟合（以方差≤1.3 为标准）。荧光量子产率（Φ_{fluo}）和磷光量子产率（Φ_p）参照文献[23]方法计算。

固态上转换光谱测试：使用的激发光源为半导体激光器（发射波长 532 nm，功率密度 60 mW/cm^2），通过衰减片改变不同的激发光强度，激发光的功率密度使用功率计检测。上转换光谱信号的采集使用 spectrascan-PR655 型色度仪。上转换效率（Φ_{UC}）采用相对量子效率计算，选择罗丹明 6G（Rh6G）为参比物[24-25]，通过公式（1）计算得到。

$$\Phi_{UC}/\% = 2\Phi_0\left(\frac{A_0}{A_s}\right)\left(\frac{F_s}{F_0}\right)\left(\frac{\eta_s}{\eta_0}\right)^2\times100 \quad (1)$$

式中：Φ_0 为 Rh6G 的荧光量子产率（Φ_0=88%），A_0 和 A_s 分别为 Rh6G 和光敏剂在 532 nm 处的吸光度，F_0 和 F_s 分别为 Rh6G 和发光剂的荧光发射峰面积，η_0 和 η_s 分别为溶剂和溶液的折射率，系数 2 是指获得一个上转换光子需要吸收两个光子。

三线态-三线态能量转移效率（Φ_{TTT}）可通过 Stern-Volmer 方程（公式 2）[26-27]来估算。式中：P_0 和 P 分别表示无发光剂和有发光剂时，光敏剂的磷光积分强度；K_{sv} 为 Stern-Volmer 常数；[DPA]为发光剂 DPA 的浓度（单位 mol/L）；τ_P 为光敏剂的磷光寿命；k_q 为猝灭常数（此数值可表示三线态-三线态能量传递的效率，k_q 越大，Φ_{TTT} 越大）。

$$P_0/P=K_{sv}[DPA]+1=k_q\tau_P[DPA]+1 \quad (2)$$

2　结果与讨论

2.1　紫外和荧光光谱

光敏剂（PdTPP）在甲苯和固态聚合物基质中的紫外吸收和荧光发射光谱见图 1，双指数拟合的磷光衰减曲线见图 2（图 2 中括号内的百分数代表拟合的寿命所占比例）；发光剂 DPA 在甲苯溶液和固态基质中的 Stern-Volmer 曲线见图 3，光敏剂 PdTPP 在甲苯溶剂和固态基质中的紫外吸收光谱和荧光发射光谱性质见表 1。

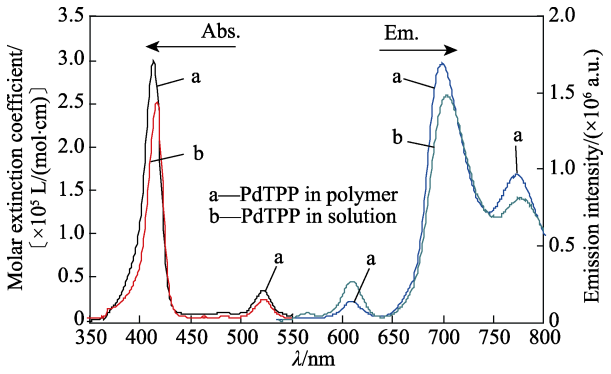


图 1　在浓度为 1.0×10^{-6} mol/L 时，光敏剂 PdTPP 在甲苯溶液和固态基质中的紫外吸收和荧光发射光谱

Fig. 1　UV absorption and fluorescence emission spectra of sensitizer PdTPP in toluene and polymer matrix (1.0×10^{-6} mol/L)

由图 1 可以看出，在固态基质中，PdTPP 的 Soret 带（415 nm）和 Q 带（522 nm）都高于其在溶液中

表 1　光敏剂 PdTPP 在甲苯溶剂和固态基质中的紫外吸收光谱和荧光光谱性质〔c(PdTPP)=1.0×10^{-6} mol/L〕

Table 1　Absorption and fluorescence of sensitizer (PdTPP) in toluene and polymer matrix 〔c(PdTPP)=1.0×10^{-6} mol/L〕

介质	Soret 带/nm	Q 带/nm	ε/〔L/(mol·cm)〕	λ_{phos}/nm	Φ_p/%	τ_p/μs
甲苯溶剂	417	523	1.3×10^4	704, 777	0.99	18.1
PDMS 聚合物基	414	523	1.6×10^4	699, 769	1.24	23.8

相应的吸收，表明在固态基质中 PdTPP 具有更大吸光度。与液态体系相比，光敏剂在固态基质中的荧光（625 nm）强度有所降低而磷光（699 nm、769 nm）却有所升高。同时，由表 1 可知，PdTPP 在固态基质中的磷光量子产率（Φ_p=1.24%）大于其在溶液中的 Φ_p（0.99%），这表明 PdTPP 在固态基质中更易于发生系间窜越。

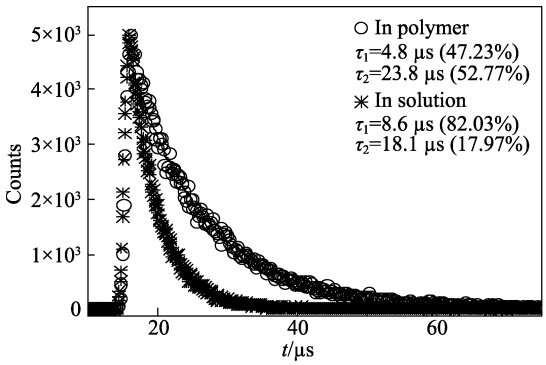


图 2　室温和氮气氛下，光敏剂 PdTPP 在甲苯溶液和固态基质中双指数拟合的磷光衰减曲线

Fig. 2　Phosphorescence decay curves associated with dual exponential fitting for sensitizer (PdTPP) in toluene and polymer matrix at room temperature in N_2 atmosphere

由图 2 可知，无论是在固态基质中还是在甲苯溶剂中，PdTPP 的磷光衰减寿命均拟合得到两个磷光寿命（τ_1 和 τ_2），表明 PdTPP 存在两个不同的能量驰豫通道。进一步比较发现，PdTPP 在固态基质中长的磷光寿命（τ_2=23.8 μs）高于液态中长的磷光寿命（τ_2=18.1 μs），说明在固态基质中有利于三线态寿命延长，PdTPP 具有更长的时间将三线态能量转移至发光剂分子，有利于三线态-三线态能量转移（TTT），可提高上转换效率。由图 3 可知，在固态基质中 DPA 的猝灭常数 k_q 为 1.475×10^9 L/(mol·s)，高于溶液中 DPA 的猝灭常数〔1.018×10^9 L/(mol·s)〕。综合以上结果可知，光敏剂与发光剂在固态基质比在液体中更有利于三线态-三线态能量传递[28-30]。

发光剂 DPA 在甲苯溶液和固态基质中的紫外吸收和荧光发射光谱见图 4，光谱性质见表 2。

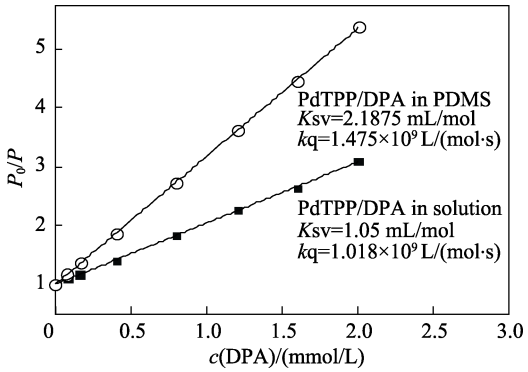


图 3　在 532 nm 激光器（60 mW/cm^2）激发下，DPA 分别在甲苯和固态基质中的 Stern-Volmer 曲线

Fig. 3　Stem-Volmer plots of phosphorescence of PdTPP quenched by DPA in toluene and polymer matrix under 532 nm laser excitation with a power of 60 mW/cm^2

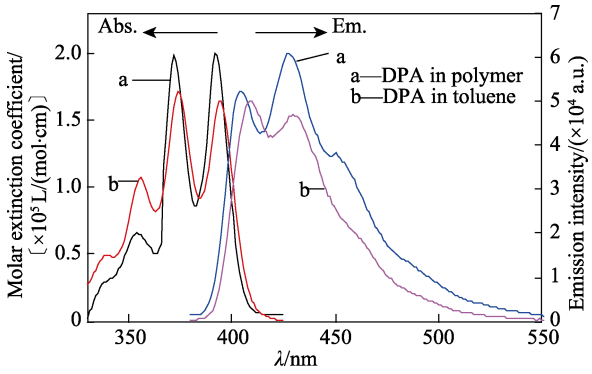


图 4　发光剂 DPA（1.0×10^{-6} mol/L）在甲苯溶液和固态基质中的紫外吸收和荧光发射光谱

Fig. 4　UV absorption and fluorescence emission spectra of emitter DPA (1.0×10^{-6} mol/L) in toluene and polymer matrix

表 2　发光剂 DPA（1.0×10^{-6} mol/L）在甲苯溶液和固态基质中的吸收光谱和荧光光谱性质

Table 2　Absorption and fluorescence of DPA (1.0×10^{-6} mol/L) in toluene and polymer matrix

	λ_{abs}/nm	$\lambda_{max}^{fluo.}$/nm	Φ_{fluo}/%
DPA in toluene	338，356, 374, 395	410, 430	92.5
DPA in PDMS	338，356, 372, 392	404, 428	95.3

由图 4 和表 2 可见，发光剂（DPA）分别在 338、356、374、395 nm 处有 4 个明显吸收峰，这是 DPA 中蒽基团电子振动所产生的特征峰。从 DPA 的发射光谱上可以看出，DPA 在 400 ~450 nm 处产生较强的荧光，表明其是一个很好的绿转蓝上转换材料。测得 DPA 在固态基质中的 Φ_{fluo} 为 95.3%，在溶液中的 Φ_{fluo} 为 92.5%，这说明固态基质能限制 DPA 分子的扭曲转动构象，有利于辐射衰变通道[31-35]，所以，DPA 在固态基质中的 Φ_{fluo} 相对于溶液中的 Φ_{fluo} 有所提高。

2.2　固态上转换性能测定

2.2.1　功率密度对上转换效率的影响

固态上转换树脂网状结构见图 5a，固态上转换树脂实物照片见图 5b。单体八甲基四硅氧烷与四甲基二乙烯基二硅氧烷混合发生开环聚合反应、再与含氢环四硅氧烷发生 Speier 硅氢化反应，最后形成的 PDMS 树脂具有三维网状交联结构。该空间网状结构有利于 PdTPP 和 DPA 分子的填充，使得每个空隙内二元 PdTPP/DPA 组分均可独立产生上转换荧光。同时，固态树脂具有隔绝空气中氧气的功能，因而提高了上转换的稳定性。从图 5b 可看出，在绿色激光器（波长为 532 nm，功率密度为 60 mW/cm^2）的激发下，产生了很强的蓝色上转换发光。研究中发现，随着激发光功率密度增加，PdTPP/DPA/甲苯上转换的荧光强度也随之增强。

PdTPP/DPA/甲苯的上转换强度与激发光源功率密度关系曲线见图 6，其中，PdTPP 和 DPA 浓度分别为 8.0×10^{-6} 和 2.4×10^{-3} mol/L。暴露在空气中，PdTPP/DPA/PDMS 的上转换强度与激发光源功率密度关系曲线见图 7，其中，PdTPP 和 DPA 在 PDMS 基质中的浓度分别为 8.0×10^{-6} 和 2.4×10^{-3} mol/L。

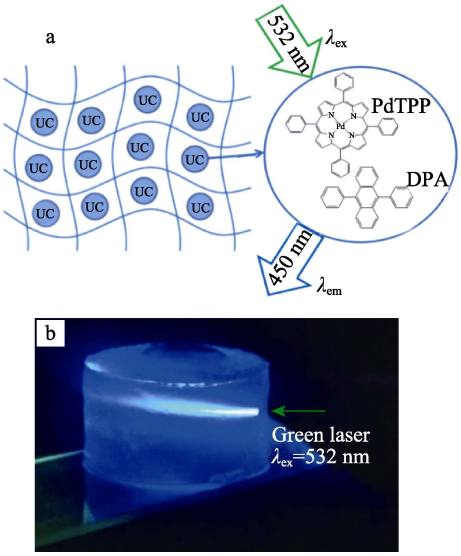


图 5　固态上转换树脂网状结构（a）和实物照片（b）

Fig. 5　Reticular structure of solid upconversion resin (a) and photograph of green-to-blue upconversion (b)

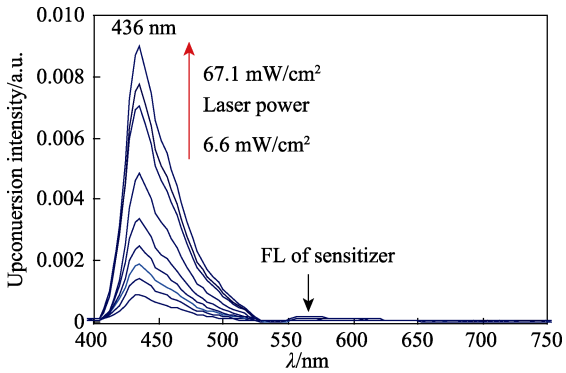


图 6　PdTPP/DPA/甲苯的上转换强度与激发光源功率密度关系曲线

Fig. 6　Power-dependent upconversion of PdTPP/DPA in degassing toluene

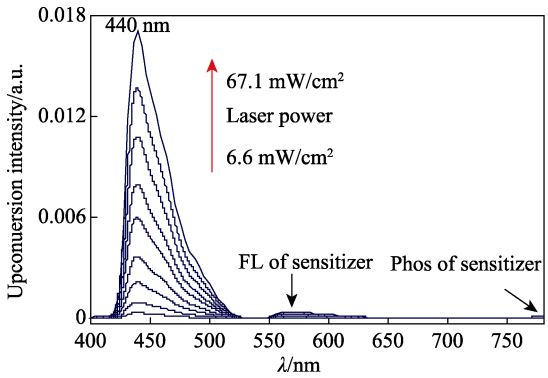


图 7　空气中，固态 PdTPP/DPA/PDMS 的上转换强度与激发光源功率密度关系曲线

Fig. 7　Power-dependent upconversion of PdTPP/DPA in PDMS polymer matrix in air atmosphere

如图 6 和图 7 所示，在激发光的光能量密度从 6.6 mW/cm^2 增强至 67.1 mW/cm^2 下，得到的绿转蓝上转换强度也在依次增强。其中，溶液上转换体系的上转换强度与初始相比提高了 10.7 倍（图 6），而固态上转换体系的上转换强度与初始相比提高了 58.0 倍（图 7）。这充分证实了聚合物基的空间网状结构一方面促进光敏剂与发光剂之间的三线态-三线态能量转移；另一方面使得 DPA 的 Φ_{fluo} 有所提高，导致上转换强度急剧增大。计算结果表明，PdTPP/DPA/PDMS 上转换效率（Φ_{UC}）最高可达 26.3%，这是目前文献报道的最高值。

2.2.2　固态上转换树脂的稳定性测试

在 532 nm 半导体激光器（60 mW/cm^2）激发下，PdTPP/DPA/甲苯和 PdTPP/DPA 树脂的上转换效率在空气中的稳定曲线见图 8，其中，PdTPP 和 DPA 浓度分别为 8.0×10^{-6} 和 2.4×10^{-3} mol/L。

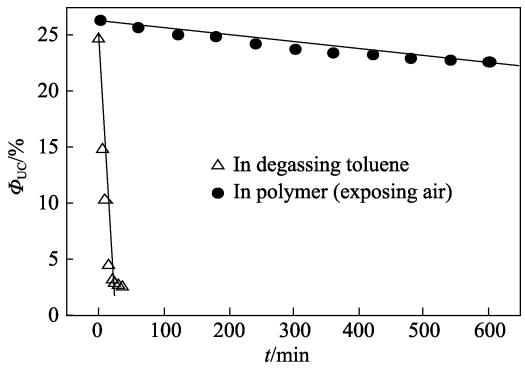


图 8　在空气中，PdTPP/DPA/脱气甲苯(a)和 PdTPP/ DPA 树脂（b）的稳定性曲线

Fig. 8　Stability of PdTPP/DPA in degassing toluene (a) and polymer matrix (b)

由图 8 可见，PdTPP/DPA/PDMS 暴露在空气下，上转换效率的稳定性明显优于溶液态上转换效率。将 PdTPP/DPA 双组分体系的固态基质和甲苯溶液放置于同样的大气环境中（未除氧），在初始 30 min 内每隔 5 min 测试一次上转换效率，然后再每隔 60 min 测试一次上转换效率。结果表明，溶液态的上转换效率最高达 25%，随后则迅速下降，在 20 min 内上转换效率从 24%降为 3%，保持 22%的上转换效率只能持续 2 min。而固态上转换效率最高可达 26.3%，且该固态树脂在空气氛中保持 22%的上转换效率可持续在 10 h 以上。这主要是由于在固态基质中，PdTPP 和 DPA 分子被包裹进 PDMS 树脂结构中，隔绝了与氧气的接触，从而提高了上转换效率的稳定性。

3 结论

发光剂（DPA）的荧光量子产率在 PDMS 固态基质中（Φ_{fluo}=95.3%）比溶液态中（Φ_{fluo}= 92.5%）高；光敏剂（PdTPP）的磷光寿命在固态中（23.8 μs）比在溶液态中（18.1 μs）明显延长。Stern-Volmer 方程证实，固态中 DPA 对 PdTPP 的猝灭效率由液态的 1.018×10^9 L/(mol·s)提高至 1.475×10^9 L/(mol·s)，表明聚合物基质中光敏剂与发光剂之间的三线态-三线态能量转移效率较高，从而使固态上转换效率提高至 26.3%，这是目前文献报道的最高值。

由于 PDMS 树脂可有效隔绝空气，使得固态上转换树脂在空气中暴露 10 h 保持上转换效率基本不变，这表明固态上转换树脂有较好的稳定性，具有潜在的应用前景。

参考文献：

[1] Ye C Q, Zhou L W, Wang X M, *et al*. Photon upconversion: from two-photon absorption (TPA) to triplet-triplet annihilation (TTA)[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(16): 10818-10835.

[2] Wang B, Sun B, Wang X M, *et al*. Efficient triplet sensitizers of palladium (Ⅱ) tetraphenylporphyrins for upconversion-powered photoelectrochemistry [J]. J Phys Chem C, 2014, 118(3): 1417-1425.

[3] Ye C Q, Wang J J, Wang X M, *et al*. A new medium for triplet-triplet annihilated upconversion and photocatalytic application[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 18(5): 3430-3438.

[4] Ye C Q, Wang B, Wang X M, *et al*. Oil-in-water microemulsion: an effective medium for triplet–triplet annihilated upconversion with efficient triplet acceptors[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(40): 8507-8514.

[5] C A Parker, C G Hatchard,T A Joyce. Selective and mutual sensitization of delayed fluorescence[J]. Nature, 1965, 205(4978): 1282-1284.

[6] P B Merkel,J P Dinnocenzo. Low-power green-to-blue and blue-to-UV upconversion in rigid polymer films[J]. J Lumin, 2009, 129(3): 303-306.

[7] C Wohnhaas, A Turshatov, V Mailander, *et al*. Annihilation upconversion in cells by embedding the dye system in polymeric nanocapsules[J]. Macromol Biosci, 2011, 11(6): 772-778.

[8] A Monguzzi, M Frigoli, C Larpent, *et al*. Low-power-photon up-conversion in dual-dye-loaded polymer nanoparticles[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(1): 139-143.

[9] Kim J H, Deng F, Castellano F N,*et al*. High efficiency low-power upconverting soft materials[J]. Chem Mater, 2012, 24(12): 2250-2252.

[10] P Mahato, A Monguzzi, N Yanai, *et al*. Fast and long-range triplet exciton diffusion in metal-organic frameworks for photon upconversion at ultralow excitation power[J]. Nature Materials, 2015, 14(9):924-930.

[11] V Gray, D Dzebo, M Abrahamsson, *et al*. Triplet-triplet annihilation photon-upconversion: Towards solar energy applications[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(22):10345-10352.

[12] Liang Z Q, Ye C Q, Wang X M, *et al*. New anthracene derivatives as triplet acceptors for efficient green-to-blue low-power upconversion[J]. Chem Phys Chem, 2013, 14(15): 3517-3525.

[13] V Gray, K Börjesson, D Dzebo, *et al*. Porphyrin-anthracene complexes: Potential in triplet-triplet annihilation upconversion [J]. J Phys Chem C, 2016, 120: 19018-19026.

[14] T F Schulze, J Czolk, T W Schmidt. Efficiency enhancement of organic and thin-film silicon solar cells with photochemical upconversion[J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 22794-22801.

[15] Shen L, Wang X M, Li B, *et al*. Two-photon absorption properties of substituted porphyrins[J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2006, 10(3): 160-166.

[16] S Shanmugathasan, C Edwards, R W Boyle. Advances in modern synthetic porphyrin chemistry[J]. Tetrahedron, 2000, 56(8): 1025-1046.

[17] K H So, H T Park, S C Shin, *et al*. Synthesis and characterization of new anthracene-based blue host material[J]. Bull Korean Chem Soc, 2009, 30(7): 1611-1615.

[18] Zhang L P (张利萍), Liu S M (刘述梅), Liang G C (梁广才), *et al*. Synthesis and study on reaction kinetics of vinyl polydimethylsiloxane [J]. Silicone Material (有机硅材料), 2005, 19(3): 17-20.

[19] A Turshatov, D Busko, Y Avlasevich, *et al*. Synergetic effect in triplet-tripet annihilation upconversion: highly efficient multi-chromophore emitter[J]. Chem Phys Chem, 2012, 13(13): 3112-3115.

[20] T N Singh-Rachford, J Lott, C Weder, *et al*. Influence of temperature on low-power upconversion in rubbery polymer blends[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(33): 12007-12014.

[21] Guo T,Deng Q, Fang G, *et al*. Upconversion fluorescence metal-organic frameworks thermo-sensitive imprinted polymer for enrichment and sensing protein[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 79: 341-346.

[22] R R Islangulov, J Lott J, C Weder, *et al*. Noncoherent low-power upconversion in solid polymer films[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(42): 12652-12653.

[23] O J Achadu, M Managa,T Nyokong. Fluorescence behaviour of supramolecular hybrids containing graphene quantum dots and pyrene-derivatized phthalocyanines and porphyrins[J]. Photochemistry and Photobiology, 2017, 333: 174-185.

[24] J Olmsted. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields[J]. J Phys Chem, 1979, 83(20): 2581-2584.

[25] M Fischer, J Georges. Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry[J]. J Chem Phys Lett, 1996, 260(1/2): 115-118.

[26] J Kang, Y Liu, M X Xie, *et al*. Interactions of humanserum albumin with chlorogenic acid and ferulic acid [J]. Biochimicaet Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2004, 1674(2): 205-214.

[27] Ye C Q, Sun B, Wang X M, *et al*. Synthesis and two-photon up-conversion sensing property of pyridinylbenzothiadiazole-based chromophores[J]. Dyes and Pigments, 2014, 102(3): 133-141.

[28] Wu W, Guo S,Zhao J Z. The development of triplet-triplet annihilation upconversion[J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(10): 1381-1398.

[29] Zhao J, Ji S, Guo H. Triplet-triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields[J]. RSC Advances, 2011, 1(6): 937-950.

[30] Guo H, Li Q, Ma L, *et al*. Fluorene as π-conjugation linker in N^N Pt(Ⅱ) bisacetylide complexes and their applications for triplet-triplet annihilation based upconversion[J]. J Phys Chem, 2012, 22(31): 15757-15768.

[31] J S Lissau, D Nauroozi, M P Santoni, *et al*. Anchoring energy acceptors to nanostructured ZrO_2 enhances photon upconversion by sensitized triplet-triplet annihilation under simulated solar flux[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(28): 14493-14501.

[32] Ma C, Bian T, Yang S, *et al*. Fabrication of versatile cyclodextrin-functionalized upconversion luminescence nanoplatform for biomedical imaging[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(13): 6508-6515.

[33] Yang D, Ma P A, Hou Z, *et al*. Current advances in lanthanide ion (Ln^{3+})-based upconversion nanomaterials for drug delivery[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(6): 1416-1448.

[34] Liu Q, Sun Y, Li F Y, *et al*. 18F-labeled magnetic-upconversion nanophosphors *via* rare-earth cation-assisted ligand assembly[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3146-3157.

[35] G Massaro, J Hernando, D Ruiz-Molina, *et al*. Thermally switchable molecular upconversion emission[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(3): 738-745.