



自然科学基金项目进展专栏

评述

物理有机化学进展专题

三重态-三重态湮灭上转换的研究进展

伍晚花, 郭颂, 赵建章*

精细化工国家重点实验室; 大连理工大学化工学院, 大连 116024

*通讯作者, E-mail: zhaojzh@dlut.edu.cn

收稿日期: 2012-04-23; 接受日期: 2012-05-21; 网络版发表日期: 2012-07-17

doi: 10.1360/032011-241

摘要 三重态-三重态湮灭(TTA)上转换具有所需激发光能量低(地表太阳光光强即可激发)、上转换量子效率高、吸光能力强、激发发射波长可调等优点, 在光电器件与光反应等领域具有重要的潜在应用价值, 近年来受到了广泛关注. 本文介绍了 TTA 上转换产生的机理与上转换量子效率的测定方法, 着重对 TTA 上转换三重态光敏剂的分子设计原则及目前该类化合物的结构类型进行了综述, 介绍了聚合物中的固态上转换现象及目前 TTA 上转换在光解水制氢、太阳能电池与细胞成像等方面的最新应用研究进展.

关键词三重态-三重态湮灭
上转换
三重态光敏剂
上转换

1 引言

上转换是一种通过多光子机制将低能量(长波长)的光转换为高能量(短波长)光的一项技术, 因其在太阳能电池、人工光合作用、光催化以及光电器件等领域的潜在应用价值而受到广泛关注^[1-5]. 目前实现上转换的技术有很多, 例如利用具有较大双光子吸收截面的染料实现双光子上转换, 或者利用稀土材料等实现光波频率的上转换等^[1-8]. 但是这些上转换技术存在诸多缺陷, 如, 所需激发光能量高, 一般需要 10^6 W/cm², 远远高于太阳光在地表的辐射能量(100 mW/cm², 地面上太阳能标准采用 AM1.5G), 另外, 上转换量子效率低, 光敏剂性能不易调节等, 都使得这些技术很难实用化.

近年来, 基于三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation, 简称 TTA)的上转换技术因其能解决上述上转换技术的缺陷而受到科学家的广泛关注^[9-15]. 这类上转换技术所需激发光能量低(地表太阳光能量便能实现)^[16], 上转换量子效率高, 通过独立选择能量给体与受体(考虑能级匹配)而实现激发波长与发射波长的可调, 即实现将不同波段的光转换为高能量的光.

基于 TTA 的上转换最早由 Parker 和 Hatchard 在 20 世纪 60 年代提出^[17, 18], 他们在菲和萘的混合溶液中通过选择性的激发菲而观察到萘的反斯托克斯延迟荧光(P-型延迟荧光), 即延迟荧光的发射波长比激发波长短. 他们提出这种延迟荧光的产生机理是: 能量给体(菲)的三重态将能量传递给受体(萘)的三重态, 两个受体的三重态交互作用而产生一个激发态的二聚体, 最后产生一个处于激发单重态的分子和一个回到基态的分子(三重态-三重态湮灭过程), 这种延迟荧光的强度与激发光强度呈二次方关系. 随后, 他们又在普罗黄素与葱的混合溶液中观察到葱的 P-型延迟荧光^[19]. 此后 Parker 和 Hatchard 及其他研究者利用不同的芳香碳氢化合物做受体, 观察它们的延迟荧光^[19-22]. 这个领域的发展一直很缓慢, 因为当时研究者们所选用的光敏剂的系间窜越能力弱, 直到 21 世纪, 美国的 Castellano 课题组选用系间窜越效率近乎 1 的过渡金属络合物作为三重态能量给体, 观察到了肉眼可见的上转换现象^[23], 这个领域的发展才开始活跃起来.

结合我们课题组的相关系统工作, 本文将对这种新出现的上转换方法进行综述, 重点介绍三重态光敏剂的发展历程以及三重态光敏剂的分子结构设

计理念, 并对 TTA 上转换的实用价值进行展望。

2 TTA 上转换发光机理与上转换量子效率

2.1 TTA 上转换发光机理

基于 TTA 机理的上转换体系主要由两部分组成, 三重态能量给体(光敏剂)与三重态能量受体(湮灭剂)。图 1 是其 Jablonski 能级分布图, 三重态光敏剂受光激发到达其激发单重态, 通过系间窜越(一般需要重元素参与)达到三重态, 处于三重态的光敏剂分子将其能量传递给受体分子(通常是通过 Dexter 机制传递能量^[24], 即给体与受体分子需要碰撞传递能量), 处于三重激发态的受体浓度达到一定程度后, 两个处于三重激发态的受体分子相互碰撞, 以一定的几率产生一个单重激发态的受体, 另一个受体则回到基态, 此时处于单重激发态的受体发射出荧光而回到基态。由于产生荧光发射需要两个三重态分子参与反应, 因此, 上转换的荧光强度通常与入射光强度呈现二次方关系。

通过能级图, 我们可以看出, 选择合适的能量给体(即三重态光敏剂)与三重态受体形成上转换体系时, 我们需要考虑一些因素: 首先光敏剂分子需要其在可见到近红外区域有光吸收能力, 这样才能保证用更低能量光激发得到高能量光发射(反斯托克斯位移较大); 其次, 光敏剂的三重态寿命要足够长(通常

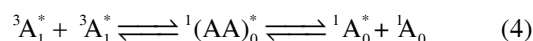
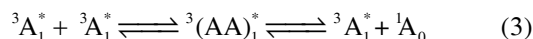
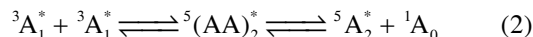
需要微秒级别或更长)且其三重态能量要高于受体的三重态能量(能量差别越大, 能量传递的驱动力越大), 从而保证有效的三重态-三重态能量传递(triplet-triplet-energy-transfer, TTET); 另外, 在选择受体分子时, 通常选择荧光量子效率较高(近乎 100%)的分子以提高上转换的量子效率; 最后, 光敏剂的单重激发态能量要低于受体的单重激发态, 而三重激发态能量要高于受体分子的重三重激发态能量, 受体的第一激发单重态能量要小于或等于其三重激发态能量的两倍。

2.2 TTA 上转换量子效率

上转换量子效率是评价上转换性能的一个重要参数, 由 TTA 上转换的机理可以看出, TTA 上转换量子效率与许多因素有关, 如光敏剂分子的系间窜越效率, 光敏剂与受体之间的三重态能量传递效率以及通过三重态-三重态湮灭产生单线态的效率等。另外光敏剂、三重态受体的浓度、激发光功率等, 也对量子效率有影响, 这一点和染料的荧光量子效率不同。由于目前的光敏剂大多是金属络合物, 有着近乎 100%的系间窜越效率, 因此上转换效率可近似用方程(1)表示:

$$\Phi_{UC} = \Phi_q \times \Phi_{TTA} \times \Phi_F \quad (1)$$

式中, Φ_q 是三重态能量传递效率(TTET), Φ_{TTA} 是三重态湮灭效率(TTA), Φ_F 是受体分子的荧光量子效率。根据自旋统计学规律, 当激发三重态分子碰撞时将同等几率地形成 9 种遭遇对(encounter)自旋态, 5/9 处于自旋五重态($^5A_2^*$, $S = 2$)(方程(2)), 3/9 处于自旋三重态($^3A_1^*$, $S = 1$)(方程(3)), 1/9 处于自旋单重态($^1A_0^*$, $S = 0$)(方程(4)), 因而根据自旋统计学的预测, 如果自旋五重态和自旋三重态能保持它们的自旋多重度, 那么将只有处于自旋单重态的遭遇对分子能形成上转换的荧光, 即 Φ_{TTA} 的极限效率将是 1/9(11.1%)^[25], 也就是说上转换量子效率的极限值也是 11.1%。



式中 A 代表受体(acceptor)。

2010 年澳大利亚 Schmidt 课题组与美国的 Castellano 课题组相继报道了高于这个极限值的上转

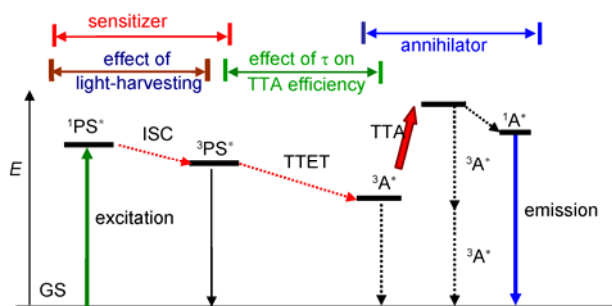


图 1 基于 TTA 上转换的三重态光敏剂与能量受体之间的 Jablonski 能级分布图及能量传递过程。图中 GS 代表基态; E 代表能量; $^1PS^*$ 代表三重态光敏剂的单重激发态; ISC 代表系间窜越; $^3PS^*$ 代表光敏剂的三重激发态; TTET 代表三重态-三重态能量传递(triplet-triplet energy transfer); TTA 代表三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation); $^3A^*$ 代表能量受体的三重激发态; $^1A^*$ 代表能量受体的单重激发态; 实线代表辐射跃迁, 虚线代表非辐射跃迁

换量子效率^[12, 13], 我们课题组也发现很多上转换体系的上转换量子效率远远高出了这个原来预测的极限值^[15, 26~29]. Schmidt 在其报道中提出^[13], 自旋五重遭遇络合物不能经历自旋允许的非辐射失活到低能态, 而是可能解离回三重态重新参与三重态-三重态湮灭的反应; 处于自旋三重态的遭遇对, 在 T_2 态(第二三重激发态)能级低于 T_1 态(第一三重激发态)能级的两倍时, 则可能通过内转换到 T_2 态, 进而失活到 T_1 态. 这样, 一个自旋三重态遭遇对将损失一个 T_1 态能量. 因此, 到目前为止, 上转换量子效率的上限值将明显高于 1/9, 但这种情况下的理论最高值没有明确报道.

影响 TTA 上转换量子效率的另外一个重要参数是三重态-三重态能量传递(TTET)效率, 在实验上, 能量传递效率可以通过三重态受体对三重态给体的磷光强度或三重态寿命的猝灭来测得. 所测得的结果用 Stern-Volmer 公式进行拟合, 得到 Stern-Volmer 猝灭常数 K_{SV} 与双分子猝灭常数 k_q , 详见方程(5):

$$I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + K_{SV}[Q], K_{SV} = k_q \times \tau \quad (5)$$

式中 I_0 与 τ_0 分别表示在无猝灭剂(受体)时光敏剂分子的发光强度与寿命, I 与 τ 表示在猝灭剂存在时光敏剂的发光强度与寿命, $[Q]$ 表示猝灭剂浓度. 猝灭常数反应了三重态能量传递效率, 一般光敏剂的三重态寿命越长, TTET 效率越高.

前面提到上转换量子效率的影响因素很多, 实验上一般得到的是相对量子效率, 用以下方程求得^[12]:

$$\Phi_{UC} = 2\Phi_{std} \left(\frac{A_{std}}{A_{unk}} \right) \left(\frac{I_{unk}}{I_{std}} \right) \left(\frac{\eta_{unk}}{\eta_{std}} \right)^2 \quad (6)$$

式中, Φ_{UC} 代表待测样品的上转换量子产率; Φ_{std} 代表所选用标准物的发光量子产率; A 代表激发波长处的吸光度; I 代表发射光谱的积分面积; η 代表溶液中溶剂的折射率; unk 代表待测样品; std 代表标准样品. 因为在上转换体系中, 要得到一个上转换光子至少需要光敏剂吸收两个光子, 因此在式(6)中乘以 2 以使上转换量子效率最大值为 1.

根据上转换的机理图(图 1)及上转换量子效率的讨论, 我们能看出, 上转换量子效率值并不能完全反映一个上转换体系的优劣, 因为上转换量子效率并没有反映出光敏剂在可见光区的光吸收能力, 一个上转换体系尽管上转换量子效率很高, 若在可见光

区的光吸收能力很弱, 也是没有实用价值的. 最近我们提出用方程(7)来评价一个体系的整体上转换能力^[15]:

$$\eta = \varepsilon \times \Phi_{UC} \quad (7)$$

式中 ε 为上转换光敏剂在激发波长处的摩尔消光系数, Φ_{UC} 是由方程(6)得到的上转换量子效率.

3 溶液中常见的上转换发光体系

自 1962 年提出 TTA 上转换至今, 主要研究方向是如何合理选择三重态给体与受体的能级以增大反斯托克斯位移与如何提高上转换量子效率. 相比于三重态受体, 三重态光敏剂的发展更受到研究者的关注. 目前的三重态光敏剂主要分为两类: 金属络合物三重态光敏剂与有机三重态光敏剂. 金属络合物三重态光敏剂因有金属参与, 分子的系间窜越效率高(几乎为 100%), 易到达三重态, 因而, 这类光敏剂目前用的比较多. 主要有多联吡啶钌(Ru(II))络合物^[29~32]、Pt(II)/Pd(II)卟啉/酞菁络合物^[33~35]、Pt(II)乙炔类络合物^[36~39]和环金属 Pt(II)/Ir(III)络合物^[28, 40, 41]等. 有机三重态光敏剂因受到有机化合物分子 ISC 效率低的影响, 其分子设计更具挑战性. 我们课题组率先制备并使用具有强可见光吸收、长寿命三重激发态的 Pt(II)、Ru(II)和 Ir(III)配合物做为三重态光敏剂用于 TTA 上转换, 并设计合成了一系列基于氟化硼络合二吡咯甲川(Bodipy)荧光团的有机三重态光敏剂^[42], 这些有机三重态光敏剂在可见光区具有强吸收, 且具有较长的三重态寿命, 因而具有较高的上转换量子效率(Φ_{UC} 以及 η 值). 下面分别对这些光敏剂在上转换中的应用及其设计理念进行详细介绍.

3.1 多联吡啶钌(Ru(II))络合物

多联吡啶钌络合物由于其优良的光物理与光化学性质而在光电转化、太阳能电池、氧传感和生物等领域有着广泛的用途. 这类化合物由于钌的重原子效应具有高的系间窜越效率(接近 100%), 因而易达到三重激发态, 其发光机理一般是 MLCT(金属到配体电荷转移)三重态的发光, 三重态寿命较长, 并在可见光区有一定的光吸收能力, 因而符合 TTA 上转换对光敏剂的要求.

2004 年, Castellano 课题组将联吡啶钌络合物用来敏化 TTA 过程^[23]. 他们将三重态受体蒽通过共价

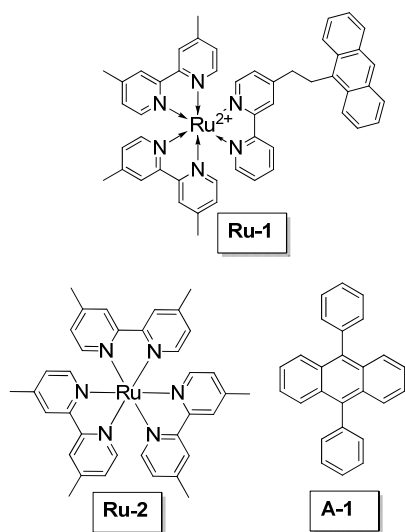


图2 金属钌络合物 **Ru-1**, **Ru-2** 及 **A-1** 分子结构图, 图中 Ru(II)络合物均带两个正电荷, 阴离子为 PF_6^- [23]

键连到给体分子上, 合成了给体/受体一体化的分子 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{bpy}-\text{An})]$ (**Ru-1**), 以增大 TTET 效率, 但是由于受体分子蒽的荧光量子效率较低 ($\Phi = 0.27$), 而没有观察到较高的上转换量子效率 [23]. 在其后续报道中, 他们选用了量子效率较高的 9,10-二苯基蒽 (DPA) (**A-1**) 做受体, $\text{Ru}(\text{dmb})_3$ (**Ru-2**) 为光敏剂, 观察到具有较高量子效率的绿光到蓝光的上转换 [30]. 在此体系中, 光敏剂的吸收峰值在 450 nm 左右, 第一激发三重态 (T_1) 能级为 600 nm 左右 (2.07 eV), 受体 DPA 的 T_1 能级为 1.77 eV (700 nm). 用绿光激光器 (514.5 nm, 24 mW) 和绿光激光笔 (532 nm, < 5 mW) 激发给体和受体的混合溶液, 观察到上转换的 DPA 荧光, 发射峰值为 430 nm, 反斯托克斯位移为 100 nm 左右. 此结果表明, 用低功率激发光便可实现 TTA 上转换过程. 但此报道中没有 TTET 效率与上转换量子效率的详细报道.

用 $\text{Ru}(\text{dmb})_3$ 作为三重态光敏剂存在一定的缺陷, 如可见光吸收能力弱、三重态寿命不长 ($\tau = 0.87 \mu\text{s}$) 等. 前面提到, 光敏剂的较长的三重态寿命可提高 TTET 的效率, 因而可提高上转换效率; 而光敏剂在可见光区的光吸收能力 (ϵ) 可提高一个体系的整体上转换能力 η , 为上转换的实用化铺平道路. 鉴于此, 我们课题组分别就光敏剂这两方的性质做了改进.

基于配体的三重态 (intraligand, ^3IL) 寿命一般要长于 $^3\text{MLCT}$ [43], 我们通过配体修饰方法在钌络合物

中分别引入蒽 (**Ru-5**) 和蒽乙炔 (**Ru-6**) 基团 (图 3), 建立 ^3IL 与 $^3\text{MLCT}$ 之间的平衡或直接达到配体的三重态 (^3IL) 来延长钌络合物的寿命, 其中络合物 **Ru-6** 的寿命到达 108 μs , 通过不同浓度的受体对光敏剂磷光的猝灭实验, 我们发现具有长寿命三重激发态的光敏剂分子 **Ru-6** 的猝灭常数 ($K_{\text{SV}} = 9.93 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) 要远远大于母体分子 **Ru-3** ($K_{\text{SV}} = 4.59 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) 和 $\text{Ru}(\text{dmb})_3$ (**Ru-2**) ($K_{\text{SV}} = 4.59 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) 如图 4 所示 [31].

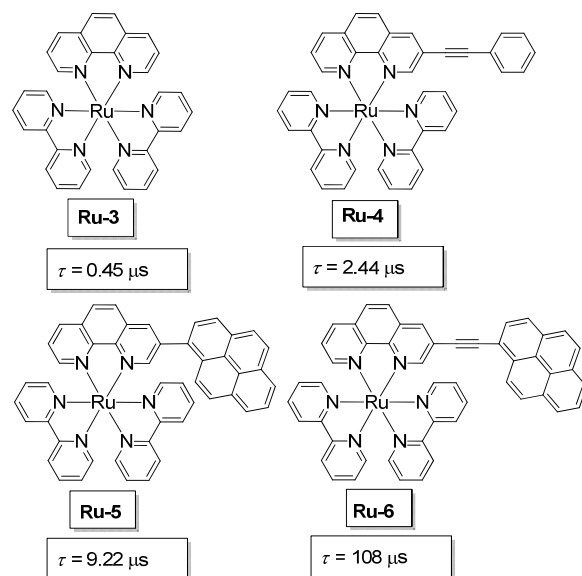


图3 光敏剂 **Ru-3**~**Ru-6** 分子结构图. 图中 Ru(II)络合物均带两个正电荷, 阴离子为 PF_6^- [31]

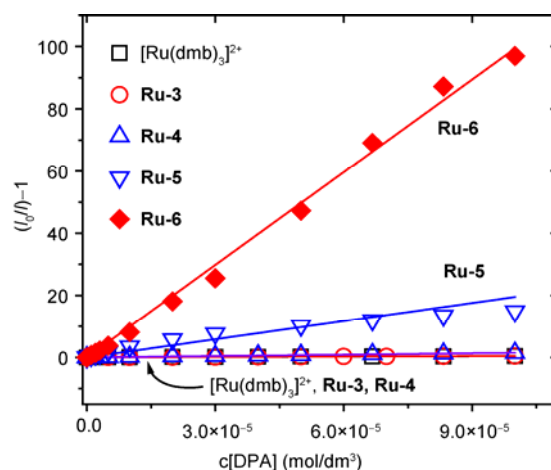


图4 DPA 对 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$), **Ru-1** ($\lambda_{\text{ex}} = 446 \text{ nm}$), **Ru-2** ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$), **Ru-3** ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$), **Ru-4** ($\lambda_{\text{ex}} = 418 \text{ nm}$) 的 Stern-Volmer 猝灭曲线. Ru(II)配合物的浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ [31]

分别用 **Ru-3~Ru-6** 及 Ru(dmb)_3 作为三重态光敏剂, DPA 作为能量受体, 来敏化 TTA 上转换过程(473 nm 激光器, 5 mW), 我们发现, 长寿命的 **Ru-5** 和 **Ru-6** 作为光敏剂时, 上转换量子效率较高, 分别为 9.8% 与 9.6%, 而在同样的实验条件下, 寿命较短的 **Ru-3** 及 Ru(dmb)_3 上转换量子效率却不高, 分别为 0.9% 和 1.0%, 证实了长寿命三重态光敏剂对 TTA 上转换的影响, 能大大提高上转换量子效率^[31].

值得注意的是, 尽管在 **Ru(II)** 络合物配体上通过引入茈萸能大大延长寿命, 但是由于茈萸及钌络合物的 ¹MLCT 在可见光区的吸收较弱, 体系的整体上转换能力(η)还有待改进. 提高钌络合物在可见光区的光吸收能力也是一个重要课题^[44]. 我们课题组通过在钌络合物中引入香豆素配体而大大提高了钌络合物在可见光区的光吸收能力^[29].

如图 5 所示, 我们设计合成了 **Ru-8~Ru-10** 四个钌的络合物, 利用香豆素在可见光区的强吸收能力, 将香豆素吸收的光子能量有效地传递给钌的 ¹MLCT 态, 利用钌的重原子效应, 达到其 ³MLCT 态, 从而有效提高钌络合物在可见光区的吸收能力^[29]. 应该指出, 不能无限制的延长钌络合物的吸收波长, 而必须遵循一定的能量传递规则, 如引入配体的单重态能级应高于或接近于钌络合物的 ¹MLCT 态能级, 以保证有效的单重态能量传递. Ziessel 课题组^[44b]曾报道将 Bodipy 连接到三联吡啶钌络合物上, 结果发现此络合物 Bodipy 的荧光与钌络合物 ³MLCT 态的磷光均被猝灭, 即未能将 Bodipy 吸收的光子能量有效地传递给钌络合物的 ³MLCT. 我们分析认为, 由于 Bodipy 的单线态能级要远低于钌络合物的 ¹MLCT 态, 因而其吸收的光子能量不能有效传递给 ¹MLCT 激发态, 而其采用的 Bodipy 与钌金属中心的连接方式又不能使其有效形成 Bodipy 的配体三重态, 因而以非辐射跃迁形式损失了能量, 所以该配合物的强吸收, 并不能导致配合物三重激发态的有效布居^[29].

我们合成的强吸光 **Ru(II)** 配合物 **Ru-8** 克服了这些缺点^[29]. 利用在可见光区具有强吸收能力的钌配合物 **Ru-8~Ru-10** 作为光敏剂敏化 TTA 上转换过程, 同样以 DPA 作为能量受体, 用 473 nm 激光器激发 **Ru-8** 与 DPA 的混合溶液时, 我们观察到 400 nm 处 DPA 的荧光, 而单独激发光敏剂 **Ru-8** 或 DPA 却没有观察到此发光(所用激发光功率为 5 mW, 70 mW/cm²), 证实了 400 nm 处发光为上转换发光. 如图 6 所示, 同

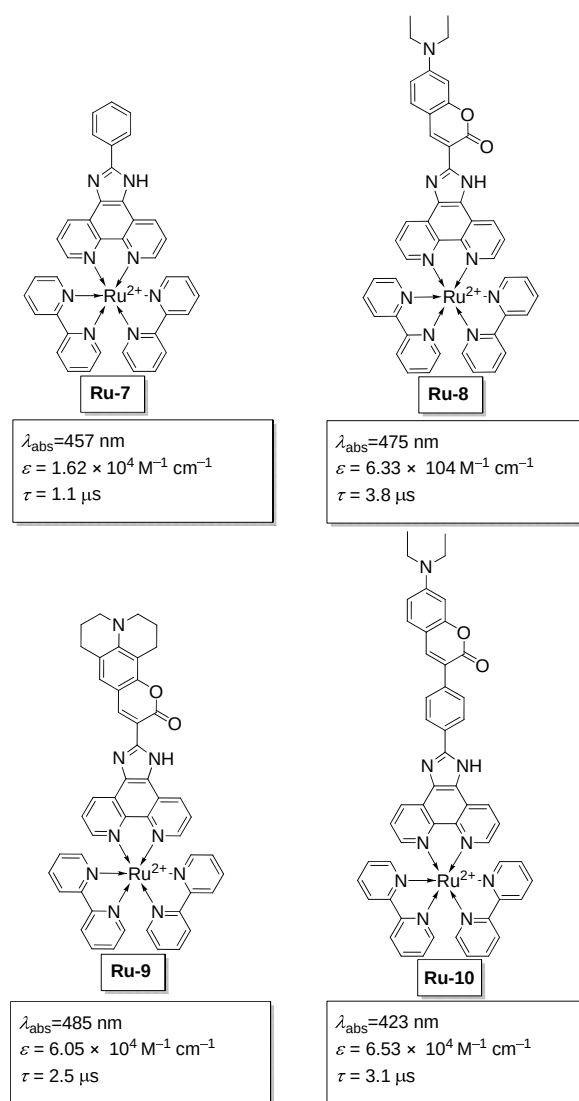


图 5 光敏剂 **Ru-7~Ru-10** 分子结构图, 图中 **Ru(II)** 络合物均带两个正电荷, 阴离子为 PF_6^- ^[29]

样条件下(包括激发光功率、光敏剂与受体浓度等)激发 **Ru-7** 与 DPA 的混合溶液时, 我们只观察到很弱的上转换发光强度, 上转换量子效率为 0.95%, 远远小于具有强吸收能力的 **Ru-8** 络合物($\Phi_{\text{UC}} = 15.2\%$)^[29].

利用 **Ru-10** 作为三重态光敏剂, 同样得到了较高的上转换量子效率值($\Phi_{\text{UC}} = 11.3\%$), 然而, 尽管 **Ru-9** 在可见光区的吸收能力很强, 却不能有效地敏化 TTA 上转换过程, 上转换量子效率较低($\Phi_{\text{UC}} = 2.7\%$), 通过对其光物理性质进行研究, 我们发现其配体的单重态能级要略低于钌配合物的 ¹MLCT 态,

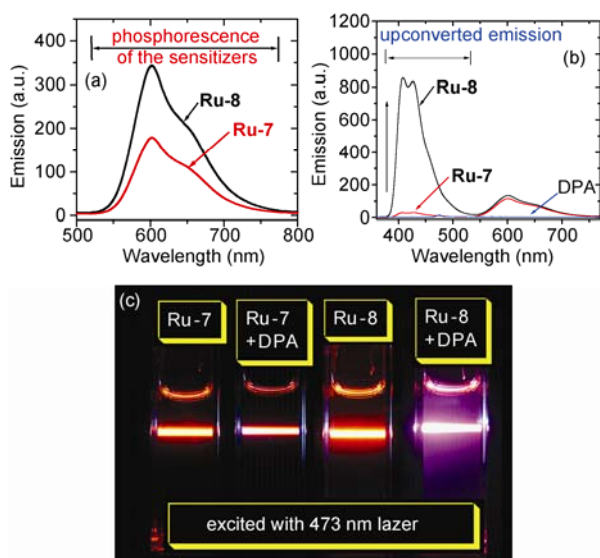


图6 用473 nm(5 mW)激光激发得到的发射谱图。(a) **Ru-7**, **Ru-8**(1.0×10^{-5} mol/L)的无氧乙醇溶液的发射谱图; (b) **Ru-7**, **Ru-8**(1.0×10^{-5} mol/L)分别与 **DPA**(4.3×10^{-5} mol/L)混合后的无氧乙醇溶液的上转换发射谱图; (c)上转换照片, 样品来源于(a)与(b)的样品^[29]

因而不能将香豆素吸收的能量有效地传递给钌配合物的¹MLCT态, 即在分子**Ru-9**中, 香豆素吸收的能量不能得到有效利用。

3.2 Pt(II)芳基乙炔基络合物

Pt(II)芳基乙炔基络合物是一类性能优越的室温磷光材料, 一般磷光量子效率高(高达40%), 最重要的是, 通过改变乙炔配体的结构, 可以调节络合物的吸收波长、三重态能级与寿命等重要光物理性能。

2010年, Eisenberg课题组将N[^]N[^]N[^]-三齿铂配合物(**Pt-1**, 结构见图7)用作三重态光敏剂敏化TTA上转换^[36]。这个分子在可见光区有一定光吸收能力(400~550 nm), 磷光寿命为4.6 μs, 三重态能级为2.02 eV(613 nm)。同样选用**DPA**(**A-1**)作为能量受体, 分别用500和514.5 nm激光器选择性地激发三齿配体铂(**Pt-1**)而观察到一定强度的上转换荧光(400~500 nm), 上转换量子效率为0.2%~1.1%。

与钌络合物同样的设计理念, 我们认为具有强吸收与长三重态寿命铂络合物作为光敏剂能有效改善TTA上转换性能。首先我们设计合成了**Pt-3**^[37], **Pt-4**^[45], **Pt-5**^[27], **Pt-6**^[45](结构见图8)。

这些络合物的最低三重态(T_1 态)能级均在1.77

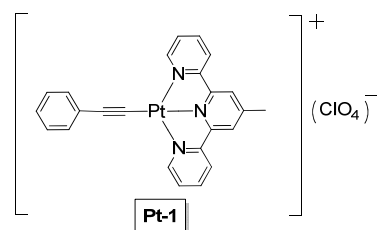


图7 光敏剂**Pt-1**分子结构^[36]

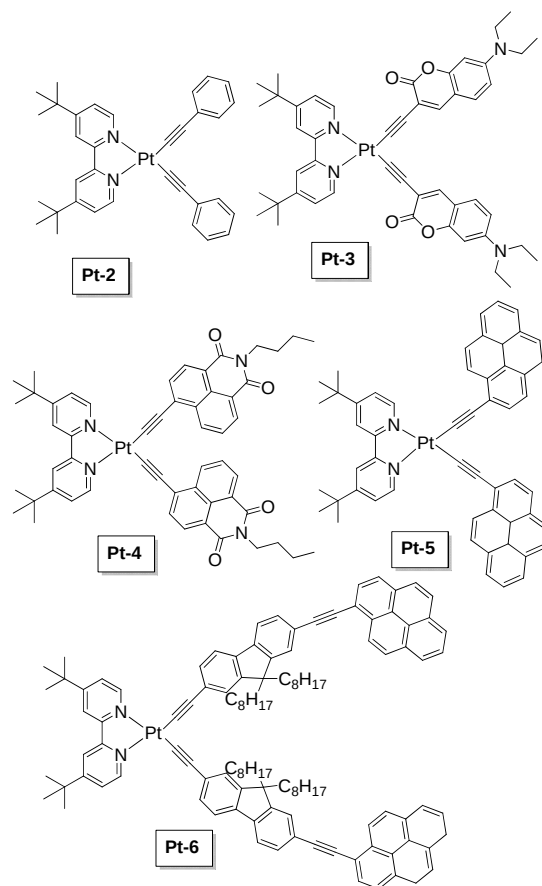


图8 光敏剂**Pt-2**~**Pt-6**分子结构图

eV以上, 即三重态能级高于**DPA**的三重态能级, 均可选用**DPA**作为三重态能量受体。**Pt-3**将强吸光荧光团香豆素连接到N[^]N[^]联吡啶铂上, 增强了母体化合物**Pt-2**在可见光区的吸收能力, 在受体**DPA**存在下, 用473 nm激光选择性激发**Pt-3**, 观察到较强的**DPA**的上转换荧光, 上转换量子效率为14.1%, 同样条件下母体化合物**Pt-2**做光敏剂时, 上转换量子效率为8.9%, 由于**Pt-3**在可见光区的摩尔消光系数远大于母体化合物**Pt-2**, 因此体系的整体上转换能力

(η)提高了7.3倍^[37]. 但是, 需要指出的是, **Pt-3** 的三重态寿命较短($\tau = 2.5 \mu\text{s}$), 将萘酰亚胺炔连接到 N^N 联吡啶铂上(**Pt-4**), 可形成萘酰亚胺配体三重态(³IL), 观察到萘酰亚胺的磷光, 寿命延长至 $124.0 \mu\text{s}$. **Pt-4** 做光敏剂, DPA 做受体, 445 nm 激光器激发 **Pt-4** 得到 18.1% 的上转换量子效率^[45]. **Pt-6** 通过苄炔将苣炔连接到 N^N 联吡啶铂, 相比 **Pt-5**, 其可见光吸收能力大大增强, 420 nm 处的摩尔消光系数为 $9.74 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 上转换量子效率提高到 22.4%^[27].

Pt-2~Pt-6 尽管在可见光区的摩尔消光系数(ϵ)较大, 但其吸收波长较短(500 nm 以下), 因此反斯托克斯位移小.

未进行衍生化的萘酰二亚胺(NDI)在可见光区的吸收很弱, 但是在此荧光团的港湾位进行衍生化后可大大延长其吸收波长. 我们将港湾位衍生化的 NDI 连接到 N^N 联吡啶铂上(**Pt-7**, 结构见图 9)^[38], 其吸收波长延长至 583 nm, 摩尔消光系数为 $3.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 三重态寿命为 $22.3 \mu\text{s}$, 这些光物理性质满足 TTA 上转换对光敏剂的要求.

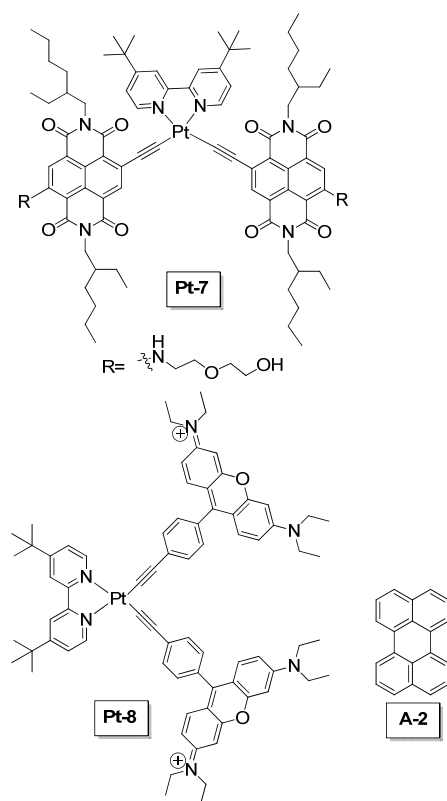


图 9 光敏剂 **Pt-7~Pt-8** 及受体 **A-2** 分子结构^[38, 39]

由于 **Pt-7** 的三重态能级为 1.58 eV, 低于 DPA 的三重态能级 1.77 eV, 因此我们选用苣(A-2)作为能量受体, 其三重态能级为 1.53 eV (810 nm), 上转换量子效率为 9.5%. 而相同实验条件下, 在可见光区没有光吸收能力的母体分子 **Pt-2** 作为光敏剂时, 没有观察到苣的上转换荧光.

罗丹明也是一个在可见光区有强吸收的荧光团, 且光稳定性好, 荧光量子产率高. 我们将罗丹明连接到 N^N 联吡啶铂上(**Pt-8**, 结构见图 9)^[39], 发现罗丹明的荧光并没有完全猝灭, 但瞬态吸收谱表明有三重态. **Pt-8** 在 556 nm 处有强吸收($\epsilon = 1.86 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 将 **Pt-8** 作为光敏剂敏化 TTA 上转换, 苣做受体, 观察到 11.2% 的上转换量子效率. 考虑到这个分子在可见光区的强吸收能力, 这个体系的整体上转换能力(η)还是很显著的.

3.3 环金属 Pt(II)/Ir(III)络合物

环金属 Pt(II)/Ir(III)配合物也是一类潜在的三重态光敏剂. 通过调节 C^N 配体可以调节这类络合物的一些光物理性质, 如吸收波长、磷光发射波长(即三重态能级)、三重态(³T₁)寿命等. 环金属 Ir(III)络合物在 OLED 领域有着广泛应用^[46], 但是这类络合物普遍寿命较短(一般几个微秒), 吸收波长短(在紫外区吸收较强).

2006 年, Castellano 课题组利用 Ir(ppy)₃ (**Ir-1**, 结构见图 10)作为光敏剂敏化 TTA 上转换, 该化合物的三重态寿命为 $1.55 \mu\text{s}$, T₁ 态能级为 2.48 eV(500 nm), 分别选用苣(A-3)和苣的衍生物(A-4)做受体, 用 450 nm 激光器激发 **Ir-1**, 观察到了受体的上转换荧光^[40].

与钌络合物的设计理念相近, 我们将 Ir(ppy)₃ 的一个配体替换为在可见光区有强吸收的香豆素配体, 合成了络合物 **Ir-3** 和 **Ir-4**(图 11), 分别用其做光敏剂敏化 TTA 上转换, DPA(A-1)做受体, 观察到 21.3% 与 23.4% 的上转换量子效率^[28]. 而在同样的实验条件下, 用可见光吸收能力较弱的 **Ir-2** 做光敏剂却没有观察到上转换发光. 需要指出的是, 上转换量子效率的影响因素有很多, 包括溶液中光敏剂与受体的浓度, 激发光功率等, **Ir-2** 在我们实验条件下没有上转换, 是由于我们所用光敏剂与受体浓度、激发光功率等条件不足以使 **Ir-2** 产生上转换.

通过将萘酰亚胺、香豆素、NDI 等荧光团连接到 N^N 联吡啶铂上, 观察到相应发色团的磷光发射, 我

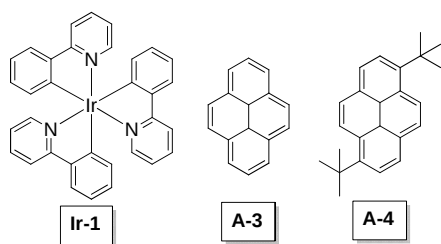


图 10 光敏剂 Ir-1 及受体 A-3 与 A-4 分子结构图

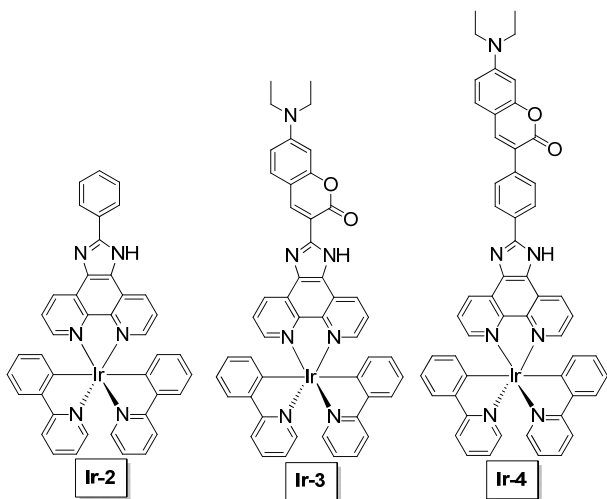
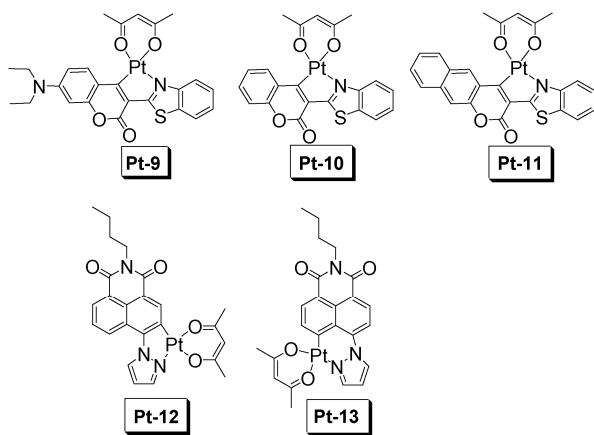
图 11 光敏剂 Ir-2 ~ Ir-4 分子结构图^[28]

图 12 光敏剂 Pt-9 ~ Pt-13 分子结构图

们认为, 将荧光团直接金属化(即将发色团的 π -共轭体系与配位中心相连)是到达 ^3IL 态的一个有效途径^[37, 38, 45]. 遵循这一规则, 最近我们将香豆素与萘酰亚胺作为 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 环铂络合物 Pt-C 键的 C 供体, 合成了环铂络合物 Pt-9~Pt-13(图 12 所示)^[47, 48], 相比 Pt-10

与 Pt-11, Pt-9 做三重态光敏剂敏化 TTA 上转换时, 上转换量子效率较高(15.4%), 因其在可见光区具有更强的吸收($\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$, $\varepsilon = 4.98 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)和更长的寿命($\tau = 20.3 \mu\text{s}$)^[47]. 当萘酰亚胺作为 Pt-C 键的 C 给体时, 得到了含五元环和六元环的两个同分异构体 Pt-12 和 Pt-13. Pt-13 由于更小的空间张力而具有更长的三重态寿命($\tau = 61.9 \mu\text{s}$), 用其做光敏剂, DPA 做受体时, 445 nm 激光器激发 Pt-12/DPA 的混合溶液得到 14.1% 的上转换量子效率^[48].

氟硼吡咯(Bodipy)是一个在可见光区有强吸收的荧光团, 摩尔消光系数超过 $8.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 且光稳定性好, 化学修饰位点多, 因此 Bodipy 通常被用来做光吸收天线提高功能性化合物的可见光吸收能力^[49]. 例如, Bodipy 连接到 Pt(II)、Ir(III)、Ru(II) 络合物上, 通常这些络合物表现出令人捉摸不定的光物理性质^[44, 50]. 比如室温下, 这些络合物配体 Bodipy 的荧光和 $^3\text{MLCT}$ 的发光均被猝灭, 且未能观察到 Bodipy 的室温磷光. 通过对这些分子结构的审视, 结合密度泛函理论计算, 我们将 Bodipy 的共轭中心直接连接到 $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 环金属铂上(Pt-14, 图 13), 观察到了 Bodipy 的室温磷光, 磷光量子效率 $\phi_{\text{p}} = 3.5\%$ ^[41].

如图 13 所示, Pt-14 在可见光区具有较强吸收($\lambda_{\text{abs}} = 574 \text{ nm}$, $\varepsilon = 53800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 三重态寿命到达 $128.4 \mu\text{s}$, 这在环金属铂络合物中是非常少见的, 目前环金属铂络合物的吸收通常在紫外和蓝光区域(500 nm 以下). 利用 Pt-14 做三重态光敏剂, 茚做受体敏化 TTA 上转换过程, 上转换量子效率为 5.2%. 由于 Pt-14 的吸收波长较长, 我们可选用 635 nm 红光激光器作为激发光源, 因而反斯托克斯位移较大, 达到 0.83 eV. 2011 年 Schmidt 研究组用 655 nm 的激光激发卟啉的 Q 带获得了 0.94 eV 的反斯托克斯位移, 这是目前获得的最大的反斯托克斯位移, 但其上转换量子效率不高, 为 0.59%^[51].

图 14 给出了 Pt-14 做光敏剂, 茚(A-2)做受体的上转换光谱, 及其肉眼可见的上转换照片^[41]. 从光谱图中, 我们可以看出单独激发光敏剂 Pt-14 或受体茚, 均没有观察到 400~550 nm 波段的发光. 而激发光敏剂 Pt-14 与受体茚的混合溶液则观察到较强的上转换发光, 从上转换照片, 我们也能看到较强的蓝光发射. 在同样条件下, 无可见光吸收能力 Pt-15 则没有观察到上转换的蓝光发射.

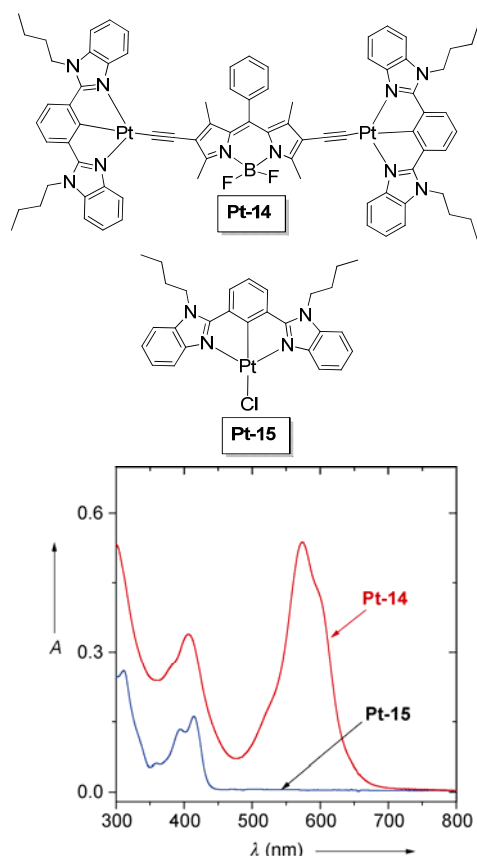


图 13 光敏剂 Pt-14、Pt-15 分子结构图及其在甲苯中的紫外吸收谱图(1.0×10^{-5} mol/L)^[41]

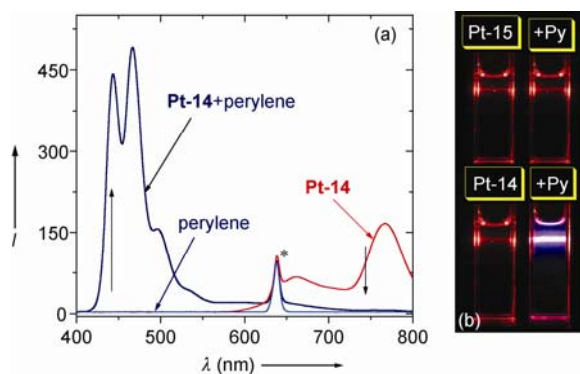


图 14 Pt-14 做光敏剂的上转换荧光光谱及上转换照片。(a) 发射光谱; (b) Pt-14 与 Pt-15 (1.0×10^{-5} mol/L) 在无氧甲醇溶液中的发射照片及与芘(4.0×10^{-5} mol/L) 混合后的上转换照片. $\lambda_{\text{ex}} = 635$ nm, 20 mW, 20 °C^[41]

3.4 Schiff 碱 Pt(II) 络合物

2010 年, 支志明课题组报道了一类新的磷光材料西氟碱(Schiff base)铂络合物^[52], 在 417~546 nm

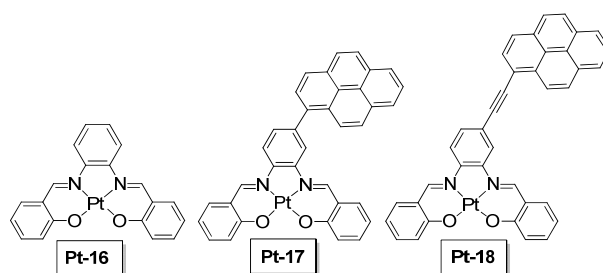


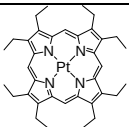
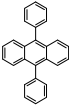
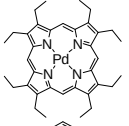
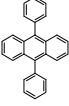
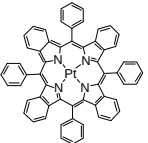
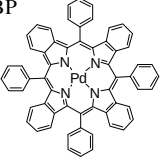
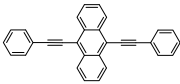
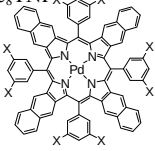
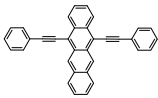
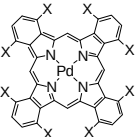
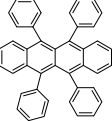
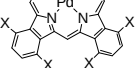
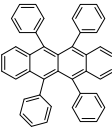
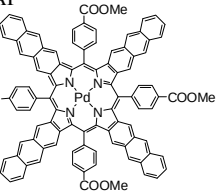
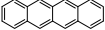
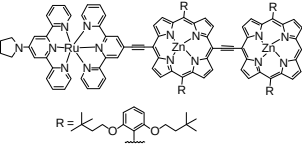
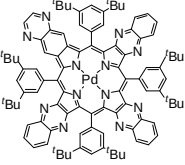
图 15 光敏剂 Pt-16 ~ Pt-18 分子结构图^[26]

有着较强吸收, 这在 Pt(II)配合物中较少见. 这类络合物的合成很简单, 且易于进行化学结构的修饰来调节其光物理性质, 如三重态寿命等. 我们在络合物中引入蒽和蒽炔基团, 通过建立 $^3\text{MLCT}$ 与 ^3IL 的平衡或直接到达蒽炔的三重态(^3IL)来调节这类络合物的寿命, 分别合成了络合物 Pt-17 和 Pt-18(图 15). Pt-18 的寿命相比母体 Pt-16($\tau = 4.4 \mu\text{s}$)延长至 $21.0 \mu\text{s}$, Pt-17 寿命为 $13.4 \mu\text{s}$ ^[26]. 我们将这类络合物作为光敏剂应用于 TTA 上转换中, 获得了较高的上转换量子效率(Pt-18, $\Phi_{\text{UC}} = 17.7\%$)^[26]. 值得指出的是, 用这类配合物做光敏剂时, 在较低的光敏剂浓度下观察到强的上转换发射, 而同样浓度的 $\text{Ru}(\text{dmb})_3$ 却不能敏化 TTA 上转换过程.

3.5 金属卟啉/酞菁络合物

金属卟啉/酞菁化合物通常具有较强的可见光与近红外光吸收能力, 及较长的三重态寿命(一般在 $50 \mu\text{s}$ 以上), 因而适合作为 TTA 上转换的光敏剂. 金属酞菁络合物的 Q 带吸收可延长至太阳光谱的红光及近红外区域, 因而应用金属酞菁络合物作为光敏剂可将近红外光上转换为可见光而在染料敏化太阳能电池(DSCs)上有潜在的应用价值. 因为一般的染料分子在这个区域没有吸收, 因而金属卟啉/酞菁作为三重态光敏剂敏化 TTA 上转换是许多研究者的研究重点, 特别是金属 Pt/Pd 络合物^[10, 51, 53-58]. Balushev 等分别利用 PdOEP、PdPh₄TBP 及 PdPh₄MeO₈-TNP 做光敏剂, 选用能级合适且荧光量子效率高的芳香化合物为受体, 得到上转换的蓝光、绿光和橙光发射, 激发波长分别为 532、635 和 695 nm, 反斯托克斯位移分别为 0.51、0.58 和 0.43 eV(表 1)^[10]. 美国的 Castellano 研究组与澳大利亚的 Schmidt 研究组分别利用卟啉与酞菁络合物作为光敏剂并在上转换的研究中开展了大量有价值的工作^[12, 35, 51, 58].

表1 目前所研究的卟啉/酞菁三重态光敏剂与相应受体的能级

光敏剂	受体	λ_{ex} (nm)	E_{ex} (eV)	λ_{obs} (nm)	E_{obs} (eV)	$E_{\text{obs}}-E_{\text{ex}}$ (eV)	文献
PtOEP 	DPA 	533	2.33	440	2.82	0.49	53
PdOEP 	DPA 	544	2.28	445	2.79	0.51	10, 54
PtTPBP 	perylene 	635	1.95	451	2.75	0.80	55
PdPh ₄ TBP 	BPEA 	635	1.95	490	2.53	0.58	10, 56
PdPh ₄ OMe ₈ TNP _X 	BPEN 	695	1.78	560	2.21	0.43	10
PdPc(OBu) ₈ 	Rubrene 	725	1.71	560	2.21	0.50	35
X=OC ₄ H ₉ 	rubrene 	780	1.59	560	2.21	0.62	57
PdTAP 	tetracene 	780	1.59	506	2.45	0.86	58
Pyr ₁ RuPZn ₂ 	perylene 	655	1.81	451	2.75	0.94	51
PQ4Pd 							

2010 年 Castellano 选用多联吡啶钌与卟啉锌组成的超分子系统作为三重态光敏剂, 并四苯作为能量受体获得了 0.86 eV 的反斯托克斯位移^[58]. Schmidt 研究组以钌卟啉为三重态光敏剂以二萘嵌苯为能量受体, 利用 655 nm 的激光激发卟啉钌的 Q 带获得了 0.94 eV 的反斯托克斯位移, 这是目前获得的最大的反斯托克斯位移, 同时在能量为 10 W/cm² 的激光激发下的上转换效率为 0.59 %^[51]. 值得注意的是, 由于不同的光敏剂可以选用不同能级的受体以得到反斯托克斯不同的上转换发射, 表 1 中所总结的受体均为反斯托克斯位移最大时所用受体.

2006 年, Balushev 等将太阳光通过长波通滤光片及中心波长在 550 nm 的宽带干涉滤光片, 将太阳光中的绿光部分进行分离, 并用透镜聚焦成光斑(光斑直径为 1 mm 左右); 以此作为激发光源激发光敏剂 PdOEP, 以 DPA 为三重态受体, 观察到 DPA 的上转换的蓝光, 上转换量子效率为 1% 左右, 实现了地表太阳光做为激发光源的光子上转换^[9]. 为了提高光敏剂吸收太阳光的能力, 他们将两种络合物 PdPh₄TBP 与 PdPh₄MeO₈TNP 同时作为光敏剂, 红荧烯(Rubrene)作为三重态受体, 可将太阳光中的近红外光上转换为可见光^[59].

值得指出的是, 尽管这些 Pt/Pd 的卟啉或酞菁络合物作为光敏剂已成功应用于 TTA 上转换, 但是这些光敏剂很难通过化学结构的修饰来调节其光物理性能, 如: 光敏剂的吸收波长与三重态能级等来优化上转换性能. 另外过渡金属 Ru、Ir、Pt、Pd 等都是贵金属, 用这些络合物做三重态光敏剂不但不经济, 对环境也不友好. 而且, 用这些络合物做光敏剂时, 通过化学修饰的方法调节光物理性能受到各种限制. 而有机三重态光敏剂(无重金属但能有效到达三重激发态)的出现可解决以上问题.

3.6 有机三重态光敏剂

分子被光激发后需要有效的系间窜越才能到达分子三重态, 这个过程通常需要重原子(通常是过渡金属)的参与, 这使得有机三重态光敏剂(无重金属)的设计与应用存在一定的挑战. 有些荧光团, 如, 2,3-丁二酮、吡啶酮、二苯酮等, 在无重金属参与条件下也能进行有效的 S_m→T_n(m, n > 0)系间串跃, 这种系间窜越通常被认为是由于分子内存在 n-π* 跃迁. 2009

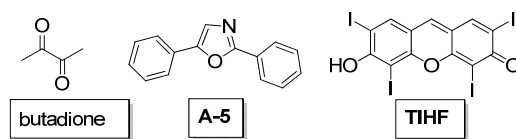


图 16 光敏剂丁二酮、TIHF 及受体 A-5 分子结构图

年, Castellano 课题组用丁二酮作为敏化剂^[60], 2,5-二苯基 1,3-氧氮杂茂(PPO)(图 16)为受体, 442 nm 激光器选择性地激发光敏剂, 将可见光上转换为紫外光, 反斯托克斯位移为 0.64 eV. 另外, 含非金属重元素碘的染料 TIHF 具有较高的三重态量子效率 87% (由 $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ 计算得出), 且在可见光具有较强吸收(在 536 nm 处 $\epsilon = 91200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 三重态寿命为 25 μs .

用 TIHF 做 TTA 上转换的光敏剂, 选用 DPA 为受体, 观察到 DPA 的上转换蓝光, 上转换量子效率为 0.6%, 由于光敏剂分子本身 TIHF 发黄绿色荧光 ($\Phi_F = 13\%$), 加入受体 DPA 除氧后, 上转换的延迟荧光与光敏剂的瞬时荧光同时发射而组合成白光发射^[61].

但是像 TIHF 这样的分子结构很难对其结构进行衍生化、调节其吸收波长、三重态能级及寿命等. 最近我们课题组设计了基于 Bodipy 的一系列有机三重态光敏剂 B-1~B-7, 其吸收波长覆盖了太阳光谱的绿光到红光区域(510~629 nm)(图 17)^[42], 摩尔消光系数 (ϵ) 最高达到 $180000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 三重激发态寿命最长到达 66.3 μs . 值得指出的是, 碘的连接位置对光敏剂的光物理性能影响很大. 如 B-8, 将碘连接到中位苯环上时, 在纳秒瞬态闪光光解的测试中没有观察到三重态信号, 也不能有效敏化 TTA 上转换. 通过 DFT 计算指导, 我们认为重元素碘应该连接到 Bodipy 的 π 共轭体系上(中位苯环不参与 π 共轭体系)以使其重原子效应最大化.

将 B-1~B-7 作为三重态光敏剂敏化 TTA 上转换过程, 茈 A-2 作为三重态受体, 在除氧的乙腈溶液中观察到最高 6.1% 的上转换量子效率, 反斯托克斯位移为 0.56 eV. DFT 理论计算预测光敏剂 B-3 具有较低的单重态能级, 因此我们选用另一种三重态受体 A-6.

对于光敏剂 B-5、B-6 与 B-7, 我们近期的研究证明其三重态能级相比 B-2 和 B-4 并没有降低, 即用茈做受体时获得了更高的上转换量子效率与更大的反斯托克斯位移(0.84 eV).

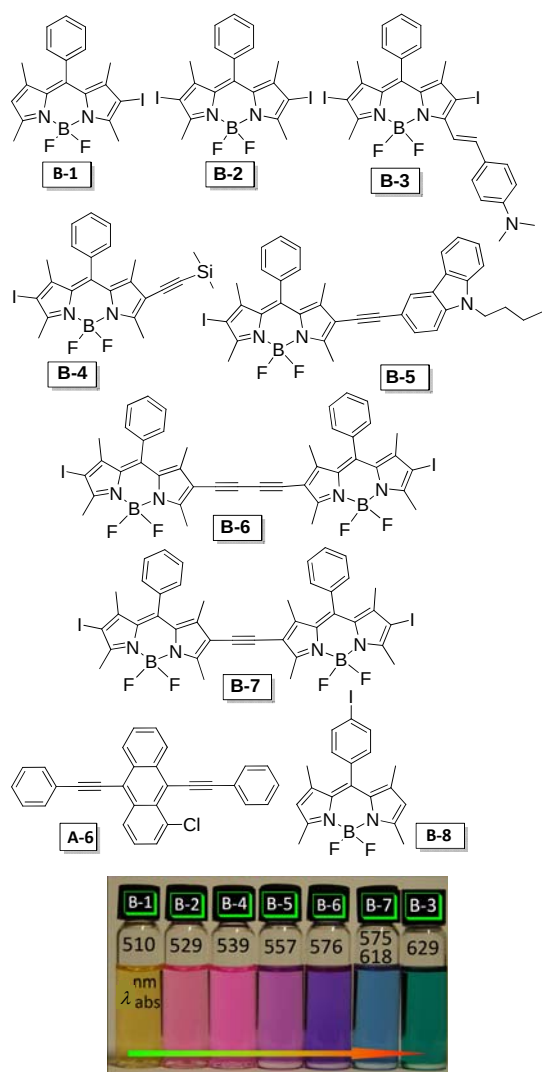


图 17 光敏剂 Pt-2~Pt-5 分子结构图及其在乙腈溶液在日光下的照片, 溶液浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ [42]

图 18 是 B-1、B-2 与 B-4 的上转换照片图, 因为这些光敏剂的瞬时荧光的存在, 对于上转换量子效率较高的 B-2 与 B-4 我们观察到白光发射, CIE 坐标分别为 (0.25, 0.32) 和 (0.36, 0.41)。

但是荧光团 Bodipy 存在一些缺陷, 斯托克斯位移小 (15 nm 左右), 溶液中存在较严重的自吸收现象。我们将噻吩连接在 Bodipy 的 2, 6 位, 将其斯托克斯位移扩大至 96 nm, 结合理论计算解释了斯托克斯位移增大的原因是由于分子在激发态经历了显著的构型弛豫 [62]。在此基础上我们引入碘, 设计合成了光敏剂 B-9 和 B-10 (图 19)。相比于 B-2, 引入噻吩后, 分子的三重态寿命延长至 95.2 μs , 上转换量子效率最

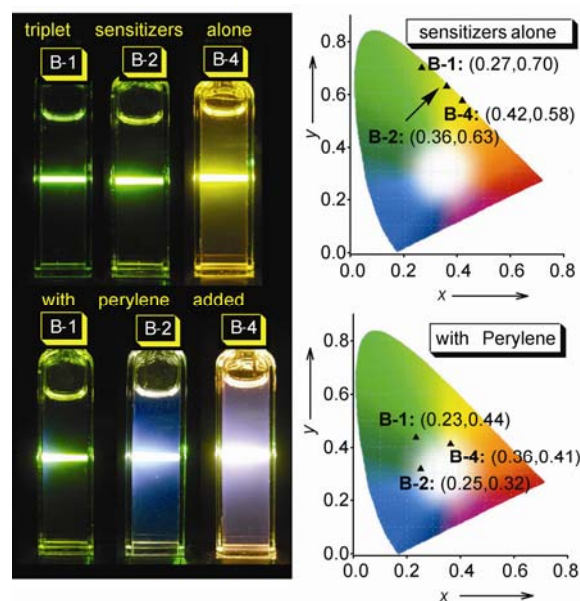


图 18 光敏剂 B-1、B-2 和 B-4 的上转换照片图及 CIE 坐标值 [42]

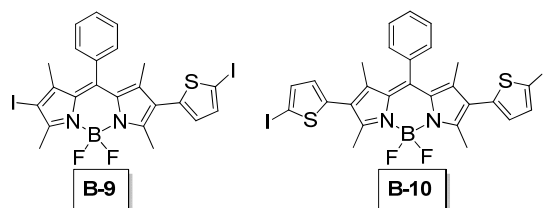


图 19 光敏剂 B-9 和 B-10 的分子结构图

高到达 16.5% [63]。

蔡二酰亚胺 NDI 也是一个多功能荧光团, 在荧光染料、分子探针、超分子自组装及光诱导电荷转移等领域都有广泛应用, NDI 的荧光性质已被详细研究, 但其三重态性质很少研究。我们曾将港湾位用胺链衍生的 NDI 连接到 N[^]N 铂(II)配合物上(Pt-6), 观察到 NDI 的室温近红外磷光发射, 并将其作为三重态光敏剂应用于 TTA 上转换中 [38]。最近的研究结果发现, 将重元素溴连接在 NDI 的港湾位, 可观察到有机小分子 P-1 的室温磷光发射。我们将其中两个溴用胺链取代后, 可延长吸收波长至可见光区域, 合成了化合物 P-2 (图 20)。P-2 在 526 nm 的 ϵ 值为 $21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 相比于分子 P-1 有了较大提高, 尽管分子 P-2 并没有观察到其室温磷光, 但是通过纳秒闪光光解技术观察到了三重态信号。将 P-2 作为三重态光敏剂敏化 TTA 上转换过程, 花做受体, 在除氧的甲苯溶液中观察到较

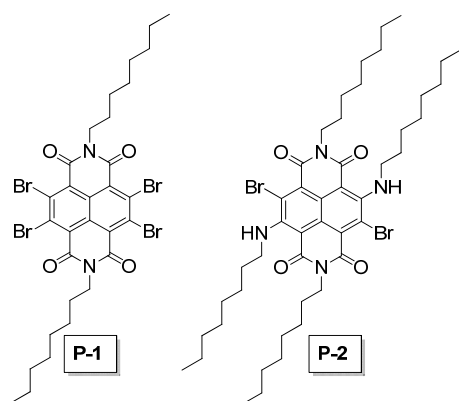


图 20 光敏剂 P-1 和 P-2 的分子结构

高的上转换量子效率($\Phi_{UC} = 18.5\%$)^[64].

考虑到有机荧光团种类的多样性, 及有机三重态光敏剂相比于过渡金属配合物光敏剂的优越性, 我们相信有机三重态光敏剂将不仅仅局限在 Bodipy 与 NDI 这两种荧光团, 其发展还存在广阔的空间, 目前, 我们课题组正积极地研究新的纯有机三重态光敏剂.

4 三重态受体

与三重态敏化剂的发展相比, 三重态受体的发展受到较少关注. 选择受体要遵循的一个重要原则是受体 $2E_{T1} > E_{S1}$, 即受体的三重态能级的二倍要高于单重态能级. 另外受体的荧光量子效率应较高, 光稳定性好. 目前所选用的受体一般为稠环芳香碳氢化合物, 这类化合物通常存在着较大的三重态单重态能级差, 如蒽及其衍生物(A-1)、茈(A-2)、芘及其衍生物(A-3, A-4)等. 2008 年, Castellano 课题组曾提出用高荧光量子产率的 Bodipy 及其衍生物作为受体, 用实验证实了三重态受体不一定局限为稠环芳香碳氢化合物^[65], 之后并没有对三重态受体研究的详细报道.

5 聚合物中的 TTA 上转换现象

氧气能猝灭光敏剂的三重激发态, 因而上转换通常在无氧溶液中进行, 这使得上转换在实际应用中受到一定的限制. 由于这个原因, 研究者把目光投向将上转换的三重态光敏剂和三重态受体分散在固体聚合物中, 实现在空气气氛下的上转换. 由上转换

产生的机理, 光敏剂将三重态能量传递给受体及受体三重态与三重态湮灭过程都是通过分子碰撞完成的, 因此将光敏剂分子包裹进聚合物后应当保证分子的自由扩散. 研究者们选用具有低玻璃化转变温度(T_g)的聚合物如 EO-EPI^[66]、PF2/6^[67]和 Teconflex EG-80A^[35]包裹光敏剂与受体, 观察到固态上转换. Castellano 等^[66]将光敏剂 PtOEP 与受体 DPA 包裹在聚合物 EO-EPI 中, 详细研究了温度对这种上转换体系的影响. 他们指出, 在一定温度范围内(200~400 K), 温度越高, 由于分子扩散速率与碰撞速率的加快, 所观察到的上转换强度越强. 当温度冷却到 77 K 时观察不到上转换现象, 从实验上证明了上转换的发生需要给体与受体分子相互接触, 验证了所提出机理的正确性.

上转换除了在以上提到的这些具有低玻璃态转变温度的聚合物中发生外, 也可将光敏剂 PdOEP 与受体 DPA 包裹进更刚性的 PMMA 膜中^[53]. 由于受到分子扩散的限制, 他们将高浓度的受体(0.4 M)分散到 PMMA 膜中, 以保证有效的分子碰撞, 获得了 0.02% 的上转换效率, 相比在溶液中, 其上转换量子效率降低了很多.

姚建年课题组将光敏剂(BT)₂Ir(acac)(Ir-5)(图 21)与受体茈制成核壳微球(BT)₂Ir(acac)@perylene^[68], 通过水解茈的高氯酸盐 $Pe^+ClO_4^-$ 生成疏水的茈而均匀地分散在 Ir 络合物的纳米粒子周围, 形成核壳微球实现上转换. 将这些微球制成较密集膜时可以有效阻挡氧气及另外一些三重态猝灭剂的影响.

为了保证固态上转换的高量子效率, 意大利科学家 Monguzzi^[69]将光敏剂与受体包裹在聚合物纳米粒子中. 他们将光敏剂 PdOEP 与 DPA 的二氯甲烷溶液(摩尔比为 50:1)通过浸渍法包裹进聚苯乙烯纳米粒

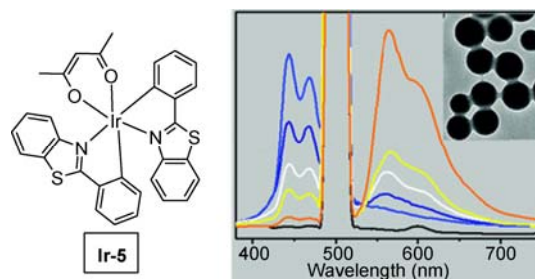


图 21 光敏剂(BT)₂Ir(acac)(Ir-5)的分子结构图(左)及其在核壳微球中的上转换图(右)^[69]

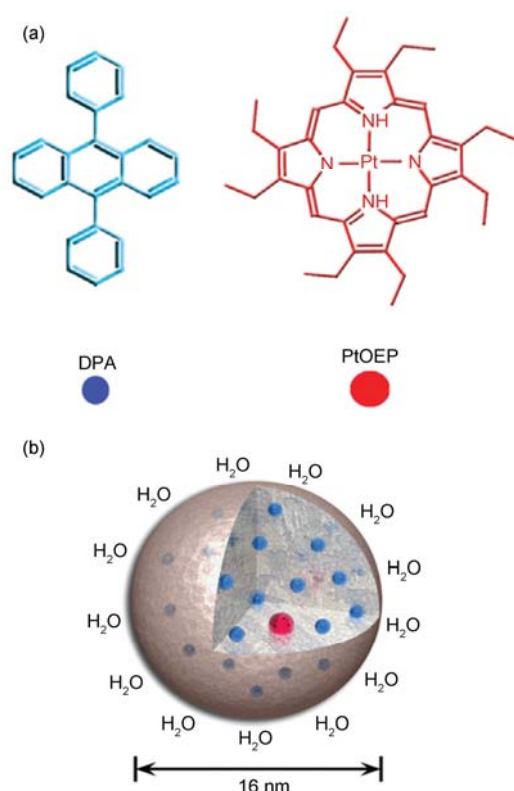


图 22 (a)光敏剂与受体的分子结构; (b)包裹了光敏剂与受体的纳米粒子的示意图. 红色小球表示光敏剂, 蓝色小球表示受体^[69]

子, 纳米粒子外围增加 1,4,8,11-四氮杂环十四烷(Cyclam)功能基团以增加纳米粒子在溶液中的稳定性, 防止聚集, 纳米颗粒的平均粒径为 16 nm. 该报道指出, 每个纳米粒子可作为一个独立的高效的上转换小单元, 无论分散到水溶液中(无需除氧)还是掺杂在聚合物基体中或做成膜, 都保存了溶液中高效上转换的性质. 这里纳米粒子将光敏剂与周围环境隔绝(图 22(b)), 防止了氧气对上转换过程的猝灭, 从而无需对在隔绝氧气的环境中实现上转换, 为上转换的实用化铺平了道路.

6 TTA 上转换的实际应用

TTA 上转换因其独特的发光性质(即长波长激发得到短波长发射)在许多领域存在应用价值, 如在生物细胞成像中, 长波长激发可以有效减小及消除生物样品的自身荧光, 可以减小高能激光对生物样品的破坏以及增加穿透深度等^[5, 70]. 复旦大学李富友课

题组实现了 PdOEP 与 DPA 在硅胶纳米颗粒中的高效上转换, 并成功应用于生物细胞成像^[71], 展示这种上转换技术在生物成像中的应用价值.

能源是人类永恒的主题, 太阳能作为取之不尽用之不竭的安全环保型能源越来越受到人类的关注. 但是目前人类对太阳能的利用主要集中在短波段, 例如染料敏化太阳能电池由于受半导体 TiO_2 能级的限制, 光敏染料对于太阳光利用仅局限于 800 nm 以下的范围, 对于长波段的太阳光还未得到有效的利用. 上转换技术的出现为这个难题的解决带来了希望. 美国的 Castellano 教授率先利用 PdOEP/DPA 上转换体系产生的蓝光用于敏化 WO_3 电极, 进行光解水制氢^[72]. Schmidt 课题组则研究了如何将上转换现象应用到非晶硅太阳能电池器件中, 以提高光电转换效率^[73]. 他们将一个上转换器件置于非晶硅电池后面用以吸收非晶硅不能吸收的部分长波长太阳光, 经过上转换后的高能光反射至非晶硅太阳能电池被吸收, 从而提高光电转换效率. 将一个低能量的激光二极管模拟太阳光的长波段光, 用 PQ_4Pd (结构见表 1)做光敏剂, 红荧烯做三重态受体制成上转换器件, 上转换器件的存在可以提高一定的光电转换效率(0.1%~0.07%). 同时他们指出, 将上转换技术真正实用化依然需要对光敏剂进行改进, 特别是光敏剂的光吸收能力. 他们提出, 可以将多种光敏剂组合以拓宽吸收范围. 另外 TTA 上转换技术要实用化还需要上转换体系在未聚焦太阳光照射下能产生上转换, 这对上转换量子效率提出了更高要求.

7 结论与展望

本文介绍了一种基于三重态-三重态湮灭的光子能量上转换, 这种上转换与传统的双光子吸收的上转换和稀土离子的上转换等相比, 具有所需激光功率低、激发/发射波长可调(通过选择合适的给体与受体)以及上转换量子效率高等优点. 目前所研究的三重态光敏剂的吸收波长覆盖了太阳光谱中的可见到近红外区域, 通过选择合适的受体可将太阳光谱中的可见到近红外光上转换为高能量光. 本文结合本课题组的工作对光敏剂的设计理念做了详细综述, 明确了光敏剂的光吸收能力及三重态寿命对 TTA 上转换量子效率的影响. 尽管目前这个领域已经取得很多进展, 但还存在很多问题, 如目前三重态光敏剂

还主要是金属络合物, 光敏剂不经济、不环保且不易调节激发发射波长等. 如何设计更多强可见光吸收长寿命有机三重态光敏剂并提高上转换量子效率仍然存在挑战, 延长光敏剂的吸收波长至近红外区域也是目前三重态光敏剂的发展方向. 另外, 三重态受

体 TTA 湮灭效率对上转换的影响很大, 而目前对三重态受体的研究也是较少的, 若在三重态受体上引入特定的识别基团将有助于发展特定的分子探针. 总之, 上转换的发展还存在较大的空间, 相信会有更多的化学工作者加入到该领域的研究中来.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20972024, 21073028)、中央高校基本科研业务费专项资金(DUT10ZD212)、教育部博士点基金(NCET-08-0077)的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- de Wild J, Meijerink A, Rath JK, van Sark WGJHM, Schropp REI. Upconverter solar cells: Materials and applications. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4835–4848
- Li T, Liu S, Zhang H, Wang E, Song L, Wang P. Ultraviolet upconversion luminescence in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals and its application in photocatalysis. *J Mater Sci*, 2011, 46: 2882–2886
- Khan AF, Yadav R, Mukhopadhyaya PK, Singh S, Dwivedi C, Dutta V, Chawla S. Core-shell nanophosphor with enhanced NIR-visible upconversion as spectrum modifier for enhancement of solar cell efficiency. *J Nanopart Res*, 2011, 13: 6837–6846
- Li ZQ, Li XD, Liu QQ, Chen XH, Sun Z, Liu C, Ye XJ, Huang SM. Core/shell structured $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_3\text{C}/\text{Er}_3\text{C}/\text{GdC}_3$ nanorods with Au nanoparticles or shells for flexible amorphous silicon solar cells. *Nanotechnology* 2012, 23: 025402–025409
- Haase M, Schäfer H. Upconverting nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5808 – 5829
- Xu G, Hu D, Zhao X, Shao Z, Liu H, Tian Y. Fluorescence upconversion properties of a class of improved pyridinium dyes induced by two-photon absorption. *Opt Laser Technol*, 2007, 39: 690 – 695
- Niu W, Wu S, Zhang S, Li L. Synthesis of colour tunable lanthanide-ion doped NaYF_4 upconversion nanoparticles by controlling temperature. *Chem Commun*, 2010, (46): 3908 – 3910
- Etchart I, Bérard M, Laroche M, Huignard A, Hernández I, Gillin WP, Curry RJ, Cheetham AK. Efficient white light emission by upconversion in Yb^{3+} -, Er^{3+} - and Tm^{3+} -doped Y_2BaZnO_5 . *Chem Commun*, 2011, (47): 6263 – 6265
- Balushev S, Miteva T, Yakutkin V, Nelles G, Yasuda A, Wegner G. Up-conversion fluorescence: noncoherent excitation by sunlight. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 143903/1 – 143903/1
- Balushev S, Yakutkin V, Miteva T, Wegner G, Roberts T, Nelles G, Yasuda A, Chernov S, Aleshchenkov S, Cheprakov A. A general approach for non-coherently excited annihilation up-conversion: Transforming the solar-spectrum. *New J Phys*, 2008, 10: 013007/1–013007/10
- Monguzzi A, Mezyk J, Scotognella F, Tubino R, Meinardi F. Upconversion-induced fluorescence in multicomponent systems: Steady-state excitation power threshold. *Phys Rev B*, 2008, 78: 195112/1–195112/5
- Singh-Rachford TN, Castellano FN. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2560–2573
- Cheng YY, Khoury T, Clady RGCR, Tayebjee MJY, Ekins-Daukes NJ, Crossley MJ, Schmidt TW. On the efficiency limit of triplet-triplet annihilation for photochemical upconversion. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 66–71
- Singh-Rachford TN, Islangulov RR, Castellano FN. Photochemical upconversion approach to broad-band visible light generation. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 3906–3910
- Zhao J, Ji S, Guo H. Triplet–triplet annihilation based upconversion: From triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields. *RSC Adv*, 2011, 1: 937–950
- Balushev S, Miteva T, Yakutkin V, Nelles G, Yasuda A, Wegner G. Up-conversion fluorescence: Noncoherent excitation by sunlight. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 143903/1–143903/3
- Parker CA, Hatchard CG. Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene. *Proc R Soc Lond A*, 1962, 269: 574–584
- Parker CA. Sensitized P-type delayed fluorescence. *Proc R Soc Lond A*, 1963, 276: 125–135
- Parker CA, Hatchard CG, Joyce TA. Selective and mutual sensitization of delayed fluorescence. *Nature*, 1965, 205: 1282–1284
- Parker CA. Phosphorescence and delayed fluorescence from solutions. *Adv photochem*, 1964, 2: 305–383
- Birks JB. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, 1970

- 22 Parker CA, Joyce TA. Phosphorescence of benzophenone in fluid solution. *Chem Commun*, 1968, 749–750
- 23 Kozlov DV, Castellano FN. Anti-Stokes delayed fluorescence from metal-organic bichromophores. *Chem Commun*, 2004, 2860–2861
- 24 Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems: Role of Dexter energy transfer. *Phys Rev B*, 2008, 77: 155122/1–155122/4
- 25 Birks JB. The quintet state of the pyrene excimer. *Phys Lett A*, 1967, 24: 479 – 480
- 26 Wu W, Sun J, Ji S, Wu W, Zhao J, Guo H. Tuning the emissive triplet excited states of platinum(II) Schiff base complexes with pyrene, and application for luminescent oxygen sensing and triplet-triplet-annihilation based upconversions. *Dalton Trans*, 2011, 40, 11550–11561
- 27 Li Q, Guo H, Ma L, Wu W, Liu Y, Zhao J. Tuning the photophysical properties of N[^]N Pt(II) bisacetylides complexes with fluorene moiety and its applications for triplet-triplet-annihilation based upconversion. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5319–5329
- 28 Sun J, Wu W, Guo H, Zhao J. Visible-light harvesting with cyclometalated iridium(III) complexes having long-lived ³IL excited states and their application in triplet-triplet-annihilation based upconversion. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 3165–3173
- 29 Wu W, Ji S, Wu W, Shao J, Guo H, James TD, Zhao J. Ruthenium(II)-polyimine-coumarin light-harvesting molecular arrays: Design rationale and application for triplet-triplet-annihilation-based upconversion. *Chem Eur J*, 2012, 18: 4953–4964
- 30 Islangulov RR, Kozlov DV, Castellano FN. Low power upconversion using MLCT sensitizers. *Chem Commun*, 2005, 3776–3778
- 31 Ji S, Wu W, Wu W, Guo H, Zhao J. Ruthenium(II) polyimine complexes with a long-lived ³IL excited state or a ³MLCT/³IL equilibrium: Efficient triplet sensitizers for low-power upconversion. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1626–1629
- 32 Ji S, Guo H, Wu W, Wu W, Zhao J. Ruthenium(II) polyimine-coumarin dyad with non-emissive ³IL excited state as sensitizer for triplet-triplet annihilation based upconversion. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8283–8286
- 33 Balushev S, Yakutkin V, Miteva T, Avlasevich Y, Chernov S, Aleshchenkov S, Nelles G, Cheprakov A, Yasuda A, Müllen K, Wegner G. Blue-green up-conversion: Noncoherent excitation by NIR light. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7693–7696
- 34 Singh-Rachford TN, Castellano FN. Supra-nanosecond dynamics of a red-to-blue photon upconversion system. *Inorg Chem*, 2009, 48: 2541–2548
- 35 Singh-Rachford TN, Castellano FN. Pd(II) phthalocyanine-sensitized triplet-triplet annihilation from rubrene. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 3550–3556
- 36 Du P, Eisenberg R. Energy upconversion sensitized by a platinum(II) terpyridyl acetylide complex. *Chem Sci*, 2010, 1: 502–506
- 37 Sun H, Guo H, Wu W, Liu X, Zhao J. Coumarin phosphorescence observed with N[^]N Pt(II) bisacetylides complex and its applications for luminescent oxygen sensing and triplet-triplet-annihilation based upconversion. *Dalton Trans*, 2011, 40: 7834–7841
- 38 Liu Y, Wu W, Zhao J, Zhang X, Guo H. Accessing the long-lived near-IR-emissive triplet excited state in naphthalenediimide with light-harvesting diimine platinum(II) bisacetylides complex and its application for upconversion. *Dalton Trans*, 2011, 40: 9085–9089
- 39 Huang L, Zeng L, Guo H, Wu W, Wu W, Ji S, Zhao J. Room-temperature long-lived ³IL excited state of rhodamine in an N[^]N Pt^{II} bis(acetylides) complex with intense visible-light absorption, *Eur J Inorg Chem*, 2011, 4527–4533
- 40 Zhao W, Castellano FN. Upconverted emission from pyrene and di-tert-butylpyrene using Ir(ppy)₃ as triplet sensitizer. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 11440–11445
- 41 Wu W, Zhao J, Guo H, Sun J, Ji S, Wang Z. Long-lived room-temperature near-IR phosphorescence of Bodipy in a visible-light-harvesting N[^]C[^]N Pt^{II}-acetylides complex with a directly metalated Bodipy chromophore. *Chem Eur J*, 2012, 18: 1961–1968
- 42 Wu W, Guo H, Wu W, Ji S, Zhao J. Organic triplet sensitizer library derived from a single chromophore (Bodipy) with long-lived triplet excited state for triplet-triplet annihilation based upconversion. *J Org Chem*, 2011, 76: 7056–7064
- 43 Ji S, Wu W, Wu W, Song P, Han K, Wang Z, Liu S, Guo H, Zhao J. Tuning the luminescence lifetimes of ruthenium(II) polypyridine complexes and its application in luminescent oxygen sensing. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1953–1963
- 44 (a) Liu B, Zhu W, Wu W, Ri KM, Tian H. Hybridized ruthenium(II) complexes with high molar extinction coefficient unit: Effect of energy band and adsorption on photovoltaic performances. *J Photochem Photobiol A*, 2008, 194: 268–274; (b) Galletta M, Campagna S, Quesada M, Ulrich G, Ziessel R. The elusive phosphorescence of pyromethene–BF₂ dyes revealed in new multicomponent species containing Ru(II)-terpyridine subunits. *Chem Commun*, 2005, 4222–4224
- 45 Ji S, Wu W, Zhao J, Guo H, Wu W. Efficient triplet-triplet annihilation upconversion with platinum (II) bis(arylacetylides) complexes that show long-lived triplet excited states. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 3183–3190
- 46 Flamigni L, Barbieri A, Sabatini C, Ventura B, Barigelli F. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Iridium. *Top Curr Chem*, 2007, 281: 143–203
- 47 Wu W, Wu W, Ji S, Guo H, Zhao J. Accessing the long-lived emissive ³IL triplet excited states of coumarin fluorophores by direct cyclometallation and its application for oxygen sensing and upconversion. *Dalton Trans*, 2011, 40: 5953–5963

- 48 Wu W, Guo H, Wu W, Ji S, Zhao J. Long-lived room temperature deep-red/near-IR emissive intraligand triplet excited state (^3IL) of naphthalimide in cyclometalated platinum(II) complexes and its application in upconversion. *Inorg Chem*, 2011, 50: 11446–11460
- 49 (a) Shao J, Guo H, Ji S, Zhao J. Styryl-Bodipy based red-emitting fluorescent OFF-ON molecular probe for specific detection of cysteine. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 3012–3017; (b) Guo H, Jing Y, Yuan X, Ji S, Zhao J, Li X, Kan Y. Highly selective fluorescent OFF-ON thiol probes based on dyads of Bodipy and potent intramolecular electron sink 2,4-dinitrobenzenesulfonyl subunits. *Org Biomol Chem*, 2011, 9: 3844–3853; (c) Shao J, Sun H, Guo H, Ji S, Zhao J, Wu W, Yuan X, Zhang C, James TD. A highly selective red-emitting FRET fluorescent molecular probe derived from Bodipy for the detection of cysteine and homocysteine: an experimental and theoretical study. *Chem Sci*, 2012, 3: 1049–1061; (d) Ulrich G, Ziessel R, Harriman A. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: Versatility unsurpassed. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1184–1201; (e) Lu H, Shimizu S, Mack J, Shen Z, Kobayashi N. Synthesis and spectroscopic properties of fused-ring-expanded aza-boradiazaindacenes. *Chem Asian J*, 2011, 6: 1026–1037; (f) Wang D, Fan J, Gao X, Wang B, Sun S, Peng X. Carboxyl Bodipy dyes from bicarboxylic anhydrides: One-pot preparation, spectral properties, photostability, and biolabeling. *J Org Chem*, 2009, 74: 7675–7683; (g) Cheng T, Wang T, Zhu W, Chen X, Yang Y, Xu Y, Qian X. Red-emission fluorescent probe sensing cadmium and pyrophosphate selectively in aqueous solution. *Org Lett*, 2011, 13: 3656–3659; (h) Zhang X, Xiao Y, Qian X. Highly efficient energy transfer in the light harvesting system composed of three kinds of boron-dipyrromethene derivatives. *Org Lett*, 2008, 10: 29–32
- 50 (a) Rachford AA, Ziessel R, Bura T, Retailleau P, Castellano FN. Boron dipyrromethene (Bodipy) phosphorescence revealed in $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bodipy})]$. *Inorg Chem*, 2010, 49: 3730–3736; (b) Nastasi F, Puntoriero F, Campagna S, Diring S, Ziessel R. Photoinduced intercomponent processes in multichromophoric species made of Pt(II)-terpyridine-acetylide and dipyrromethene- BF_2 subunits. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 3982–3986
- 51 Cheng YY, Fückel B, Khoury T, Clady RGCR, Ekins-Daukes NJ, Crossley MJ, Schmidt TW. Entropically driven photochemical upconversion. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 1047–1053
- 52 Che C-M, Kwok C-C, Lai S-W, Rausch AF, Finkenzeller WJ, Zhu N, Yersin H. Photophysical properties and OLED applications of phosphorescent platinum(II) Schiff base complexes. *Chem Eur J*, 2010, 16: 233–247
- 53 Merkel PB, Dinnocenzo JP. Low-power green-to-blue and blue-to-UV upconversion in rigid polymer films. *J Lumin*, 2009, 129: 303–306
- 54 Islangulov RR, Lott J, Weder C, Castellano FN. Noncoherent low-power upconversion in solid polymer films. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12652–12653
- 55 Singh-Rachford TN, Castellano FN. Triplet sensitized red-to-blue photon upconversion. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 195–200.
- 56 Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. Multicomponent polymeric film for red to green low power sensitized up-conversion. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 1171–1174
- 57 Yakutkin V, Aleshchenkov S, Chernov S, Miteva T, Nelles G, Cheprakov A, Balushev S. Towards the IR limit of the triplet-triplet annihilation-supported up-conversion: Tetraanthraporphyrin. *Chem Eur J*, 2008, 14: 9846–9850
- 58 Singh-Rachford TN, Nayak A, Muro-Small ML, Goeb S, Therien Michael J, Castellano FN. Supramolecular-chromophore-sensitized near-infrared-to-visible photon upconversion. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14203–14211
- 59 Balushev S, Yakutkin V, Wegner G, Miteva T, Nelles G, Yasuda A, Chernov S, Aleshchenkov S, Cheprakov A. Upconversion with ultrabroad excitation band: Simultaneous use of two sensitizers. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 181103/1–181103/3
- 60 Singh-Rachford TN, Castellano FN. Low power visible-to-UV upconversion. *J Phys Chem A* 2009, 113: 5912–5917
- 61 Chen H-C, Hung C-Y, Wang K-H, Chen H-L, Fann WS, Chien F-C, Chen P, Chow TJ, Hsu C-P, Sun S-S. White-light emission from an upconverted emission with an organic triplet sensitizer. *Chem Commun*, 2009, 4064–4066
- 62 Chen Y, Zhao J, Guo H, Xie L. Geometry relaxation-induced large stokes shift in red-emitting borondipyrromethenes (Bodipy) and applications in fluorescent thiol probes. *J Org Chem*, 2012, 77: 2192–2206
- 63 Chen Y, Zhao J, Xie L, Guo H, Li Q. Thienyl-substituted Bodipys with strong visible light-absorption and long-lived triplet excited states as organic triplet sensitizers for triplet-triplet annihilation upconversion. *RSC Adv*, 2012, 2: 3942–3953
- 64 Guo S, Wu W, Guo H, Zhao J. Room temperature long-lived triplet excited states of naphthalenediimides and their applications as organic triplet photosensitizers for photooxidation and triplet-triplet annihilation upconversions. *J Org Chem*, 2012, 77: 3933–3943
- 65 Singh-Rachford TN, Haefele A, Ziessel R, Castellano FN. Boron dipyrromethene chromophores: Next generation triplet acceptors/annihilators for low power upconversion schemes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16164–16165
- 66 Singh-Rachford TN, Lott J, Weder C, Castellano FN. Influence of temperature on low-power upconversion in rubbery polymer blends. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12007–12014
- 67 Balushev S, Keivanidis PE, Wegner G, Jacob J, Grimsdale AC, Müllen K, Miteva T, Yasuda A, Nelles G. Upconversion photoluminescence in poly.ladder-type-pentaphenylene doped with metal. II. Octaethyl porphyrins. *Appl Phys Lett*, 2005, 86:

061904/1–061904/3

- 68 Zhang C, Zheng JY, Zhao YS, Yao J. Organic core-shell nanostructures: Microemulsion synthesis and upconverted emission. *Chem Commun*, 2010, (46): 4959–4961
- 69 Monguzzi A, Frigoli M, Larpent C, Tubino R, Meinardi F. Low-power-photon up-conversion in dual-dye-loaded polymer nanoparticles. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 139–143
- 70 Liu Q, Sun Y, Yang T, Feng W, Li C, Li F. Sub-10 nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF₄ upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging *in vivo*. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17122–17125
- 71 Liu Q, Yang T, Feng W, Li F. Blue-emissive upconversion nanoparticles for low-power-excited bioimaging *in vivo*. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5390–5397
- 72 Khnayzer RS, Blumhoffer J, Harrington JA, Haeefe A, Deng F, Castellano FN. Upconversion-powered photoelectrochemistry. *Chem Commun*, 2012, (48): 209–211
- 73 Cheng YY, Fückel B, MacQueen RW, Khoury T, Clady RGCR, Schulze TF, Ekins-Daukes NJ, Crossley MJ, Stannowski B, Lips K, Schmidt TW. Improving the light-harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion. *Energy Environ Sci*, 2012, DOI: 10.1039/c2ee21136j

The development of triplet-triplet annihilation upconversion

WU WanHua, GUO Song, ZHAO JianZhang^{*}

State Key Laboratory of Fine Chemicals; School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^{*}Corresponding author (email: zhaojzh@dlut.edu.cn)

Abstract: Triplet-triplet annihilation (TTA) has attracted much attention due to its requirement of low excitation power density (solar light is sufficient), high upconversion quantum yield, readily tunable excitation/emission wavelength and potential applications in photovoltaics and photocatalysis, etc. This review introduced the mechanism of TTA upconversion and method for calculation of upconversion quantum yield, as well as the design rationales of the reported sensitizers were reviewed in detail. Photo upconversions in rubbery polymeric materials and polymer nanoparticles and applications in fields like photoelectrochemistry, solar cells, bioimaging *in vivo* were also reviewed.

Keywords: triplet-triplet annihilation upconversion, triplet sensitizer, upconversion