

## 上转换复合材料在光催化中的应用研究进展

孙诗书 张妍 刘金瑞 李邦森 孙天一 史载锋

### Progress in the application of upconversion composite materials in photocatalysis

SUN Shishu, ZHANG Yan, LIU Jinrui, LI Bangsen, SUN Tianyi, SHI Zaifeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 量子点/TiO<sub>2</sub>复合光催化材料的研究进展

Research advances on quantum dots/TiO<sub>2</sub> composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>

#### 细菌纤维素及其复合材料在环境领域应用的研究进展

Research progress on the application of bacterial cellulose and its composites in environmental field

复合材料学报. 2021, 38(8): 2418–2427 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210402.002>

#### Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-CdS复合材料的制备及其在光催化制氢中的应用

Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-CdS composite and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2019, 36(9): 2169–2175 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181201.001>

#### ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite

复合材料学报. 2019, 36(1): 207–212 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180509.001>

#### CeO<sub>2</sub>/石墨烯的合成及其在光催化制氢中的应用

Synthesis of CeO<sub>2</sub>/graphene and its application in photocatalytic hydrogen production

复合材料学报. 2018, 35(3): 684–689 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.005>

#### TiO<sub>2</sub>/静电纺PAN基碳复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/electrospinning PAN-based carbon composite material

复合材料学报. 2020, 37(12): 3177–3183 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200429.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.004

## 上转换复合材料在光催化中的应用研究进展



分享本文

孙诗书, 张妍, 刘金瑞, 李邦森, 孙天一\*, 史载锋\*

(海南师范大学 化学与化工学院, 海南省水污染治理与资源化重点实验室, 海口 570100)

**摘要:** 本文综述了上转换复合材料在光催化中的应用研究进展。由于传统光催化半导体材料对太阳辐射利用率低, 限制了其在环境治理和能源转化方面的实际应用。上转换复合材料可以将低能量辐射转化为高能量发射, 提高光催化剂对红外-可见光的响应性, 从而提高太阳光利用率。本文首先阐述了光催化反应的基本原理和应用前景, 接着重点分析了稀土、量子点、三重态-三重态湮灭等 3 种类型的上转换复合光催化剂的制备方法、性能特点和优缺点, 并举例介绍了利用贵金属或合金增强上转换效果和电荷分离效率的优化策略。本文旨在为光催化研究提供新思路 and 参考, 促进上转换复合材料在光催化领域中的应用和发展。

**关键词:** 上转换; 复合材料; 光催化; 稀土; 量子点; 能源; 环境治理

**中图分类号:** TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)12-6516-12

## Progress in the application of upconversion composite materials in photocatalysis

SUN Shishu, ZHANG Yan, LIU Jinrui, LI Bangsen, SUN Tianyi\*, SHI Zaifeng\*

(Hainan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 570100, China)

**Abstract:** This article provides an overview of the research progress of upconversion composite materials in photocatalysis. Due to the low utilization rate of solar radiation by traditional photocatalytic semiconductor materials, their practical application in environmental governance and energy conversion is limited. Upconversion composite materials can convert low-energy radiation into high-energy emission, improve the responsiveness of photocatalysts to infrared-visible light, and thus improve the utilization rate of solar energy. This article first elaborates on the basic principles and application prospects of photocatalytic reactions and then focuses on the preparation methods, performance characteristics, advantages, and disadvantages of three types of upconversion composite photocatalysts: Rare earth, quantum dots, and triplet-triplet annihilation. It also introduces optimization strategies that use precious metals or alloys to enhance upconversion effects and charge separation efficiency with examples. The purpose of this article is to provide new ideas and references for photocatalysis research and promote the application and development of upconversion composite materials in the field of photocatalysis.

**Keywords:** upconversion; composite materials; photocatalysis; rare earths; quantum dots; energy conversion; environmental governance

在近几十年中, 光催化技术作为一种高效、环保和可再生的能源转化和污染治理方法, 受到了广泛的关注和研究<sup>[1-3]</sup>。光催化反应是指在光照条件下, 半导体材料能够激活化学转化, 从而实

现有有机物的降解或水的分解等过程<sup>[4-5]</sup>。

单组分半导体作为催化剂, 在溶液或空气中发生多相光催化机制大致包括以下步骤: 半导体在光的照射下, 价带 (VB) 中的电子被能量大于或

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-05-31; 录用日期: 2023-06-11; 网络首发时间: 2023-06-14 16:59:41

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (22168017); 海南省自然科学基金 (420QN259; 222CXTD513; 420QN251)

National Natural Science Foundation of China (22168017); Hainan Provincial Natural Science Foundation of China (420QN259; 222CXTD513; 420QN251)

通信作者: 孙天一, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为光催化 E-mail: [tianyi870328@163.com](mailto:tianyi870328@163.com);

史载锋, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料化学 E-mail: [zaifengshi@163.com](mailto:zaifengshi@163.com)

引用格式: 孙诗书, 张妍, 刘金瑞, 等. 上转换复合材料在光催化中的应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6516-6527.

SUN Shishu, ZHANG Yan, LIU Jinrui, et al. Progress in the application of upconversion composite materials in photocatalysis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6516-6527(in Chinese).

等于其禁带宽度的光子所激发跃迁到导带(CB)上,并在VB中留下相应的空穴。光生电子和空穴在半导体颗粒的内部及界面之间发生转移或失活。随着电荷浓度的增加,这些电荷扩散到半导体表面。半导体表面或附近的光生电子和空穴会与其表面吸附物质或溶剂中的物质发生相互作用,即发生氧化还原反应,从而产生一些具有强氧化性的自由基和具有一定氧化能力的物质。在光催化降解污染物的过程中,产生的光生电子和空穴分别被溶解氧和水捕获,随后形成超氧化物( $\bullet\text{O}_2^-$ )和羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )等活性氧物种,上述产生的具有强氧化性的自由基和氧化性物质与有机污染物充分作用,并迅速将其氧化降解为二氧化碳和水<sup>[6]</sup>。

然而,传统的半导体光催化剂通常具有较大的带隙能,只能吸收紫外光(仅占太阳辐射的4%~5%),导致其太阳能利用率较低<sup>[7-10]</sup>。因此,如何提高半导体光催化剂的全光谱响应性,是当前光催化领域面临的一个重要挑战。

上转换(Upconversion, UC)是一种非线性光学过程,其中两个或更多较低能量的光子被转换为较高能量的光子。通过UC,近红外光可以转化为可见光或者可见光可以转化为紫外光,从而扩展了半导体材料的光吸收范围,并提高了其对太阳辐射的利用率。近年来,在传统半导体材料中引入上转换材料作为敏化剂或助剂来实现全光谱响应性已成为一种有效且实用的策略,并取得了显著进展<sup>[9, 11-12]</sup>。

本文旨在综述上转换复合材料在光催化领域中的应用研究进展,并探讨其优化方法和应用前景。本文首先阐述了上转换复合材料在提高半导体全光谱响应性方面所起到的作用机制,并介绍了稀土、量子点和三重态-三重态湮灭(Triplet-triplet annihilation upconversion, TTA-UC)型等3种主要类型的上转换复合材料的性能特点和优缺点。最后讨论了利用贵金属或合金等具有表面等离子共振(Surface plasmon resonance, SPR)效应的纳米粒子对于优化上转换复合材料上转换效果和电荷分离效率等方面所起到的作用。

1 上转换复合材料在光催化中的应用

1.1 稀土离子掺杂上转换材料的光催化应用

掺杂稀土离子可以增加材料的光催化上转换效率。具体来说,稀土离子的内层电子具有较高

的激发态寿命,这可以使材料在吸收光能后可以保持在较高的激发态时间较长,增加了材料上转换的机会。另外,稀土离子的能级结构和能带结构与材料基体相似,掺杂稀土离子不会改变材料的晶体结构和化学成分,从而保持了材料的原始性能。稀土离子由于其独特的电子构型,被广泛作为半导体上转换材料,以改善其光学性能。然而,在实际应用中,稀土离子的吸收较弱。其低吸收效率导致了局限性,如整体效率低、对高光强度的依赖及对复杂材料设计策略的需求等。

稀土离子掺杂上转换光催化材料的制备方法有多种,如水热法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD)、离子注入和微波辅助合成法<sup>[13]</sup>等。其中,水热法作为最常用的方法之一,主要涉及使用水热反应器合成上转换材料。即将稀土离子和其他前体溶解在溶剂中,在高温高压下进行水热反应后,收集并纯化产生的上转换材料<sup>[14]</sup>。另外,溶胶-凝胶法也是较常见的稀土上转换复合材料的制备方法。该方法涉及通过前体化合物的水解和缩合来合成主体材料。在这种方法中,稀土离子通常在溶胶-凝胶合成过程中添加到前体溶液中。含有稀土离子的前体溶液与适当的醇盐或其他前体混合,反应进行形成凝胶。然后将凝胶干燥并热处理以获得所需的上转换材料。溶胶-凝胶法可以很好地控制掺杂浓度,还可以用于制备稀土上转换复合材料的薄膜和涂层<sup>[15]</sup>。

这些方法为稀土离子掺杂上转换材料的制备提供了多种选择,每种方法都有其自身的优势和考虑因素。方法的选择取决于所需的材料结构、薄膜沉积要求、掺杂浓度控制及主体材料与掺杂方法的相容性等因素。

稀土离子的单掺杂和共掺杂对上转换过程有不同的影响。稀土单掺杂是提高稀土上转换光催化剂上转换效率的常用方法。在稀土离子单掺杂上转换材料中,将少量稀土离子掺杂到主晶格中,引入与入射光子能级相匹配的能级,从而提高上转换发光效率。从主晶格到稀土离子的能量转移是上转换过程中的关键步骤,稀土离子的掺杂浓度和类型对上转换过程的效率有显著影响。稀土离子的掺杂浓度越高,上转换发光强度就越大,但是当浓度过高时,会出现自吸收和能量传递的问题,从而导致上转换效率下降。例如,在 $\text{Yb}^{3+}$

掺杂的  $\text{NaYF}_4$  晶体中,  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂浓度越高, 其上转换发光强度就越大, 但是在  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4$  晶体中, 随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 其上转换发光强度先增加后减小<sup>[16]</sup>。

稀土离子共掺杂是提高稀土上转换光催化剂上转换效率的另一种有效方法。在共掺杂中, 将多种稀土离子掺杂到主晶格中, 可以增加能量传输路径的数量, 提高上转换效率。稀土共掺杂可以通过不同稀土离子之间的能量传递, 促进激发态的布居, 减少非辐射过程造成的能量损失。不同的稀土离子共掺杂可以改变主晶格的局部晶场和能级结构, 从而提高上转换效率。

普遍来说,  $\text{Yb}^{3+}$  作为敏化剂可以吸收近红外光, 并将能量传递给其他发光中心, 如  $\text{Tm}$  或  $\text{Er}$ 。 $\text{Tm}$  或  $\text{Er}$  离子则作为发射剂通过多步能量传递和受激态吸收实现上转换发光, 发出紫外、蓝色、绿色或红色的光。其他稀土离子如  $\text{Nd}$ 、 $\text{Ho}$  或  $\text{Pr}$ , 也可以作为敏化剂或发射剂参与上转换过程, 但效率相对较低。

可见, 共掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子可以显著提高基质的上转换效率。 $\text{Shen}$  等<sup>[17]</sup> 合成了具有高光催化活性的  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  共掺杂  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上转换光催化剂。由于  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  之间存在有效能量转移,  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$  实现了近红外 (980 nm) 到可见光的上转换过程, 其上转换光催化过程如图 1(a) 所示。在此基础上,  $\text{Tai}$  等<sup>[18]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  上转换材料和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{ZnO}$  (Y/Z) 复合光催化剂, 其上转换光催化过程如图 1(b) 所示。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  可以将近红外光 (NIR) 转换为三组紫外光 (290、320 和 360 nm)。可见, 将  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  添加到  $\text{ZnO}$  中显著提高了对红外光的吸收能力, 从而增强了光催化活性。

共掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  同样可以显著提高基质的上转换效率, 其中,  $\text{Yb}^{3+}$  能够吸收 980 nm 的近红外光, 并将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$ , 使  $\text{Er}^{3+}$  从基态跃迁到高能级激发态, 处于激发态的  $\text{Er}^{3+}$  会通过多种跃迁途径释放出不同波长的绿光 (523 nm 和 546 nm) 和红光 (655 nm), 从而实现上转换过程。 $\text{Zhang}$  等<sup>[19]</sup> 制备了一种具有窄带隙和高效上转换发光性能的  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺杂  $\text{Bi}_{1.95}\text{Yb}_{0.04}\text{Er}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_8$  上转换玻璃陶瓷 (GC) 光催化剂, 使 GC 光催化剂的吸收带延伸到 620 nm, 其能够利用 980 nm 激发下产生的绿

色和红色发射, 其能量转移机制如图 1(c) 所示。在此基础上, 构建异质结也是一种有效提升光催化效率的手段。 $\text{Yao}$  等<sup>[20]</sup> 通过微波辅助水热法制备了  $\text{BiOI}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Bi}_2\text{O}_4\text{Z}$  型异质结。稀土离子  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  在 980 nm 的近红外光下协同作用, 产生了上转换效应。由此扩展了  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_4$  异质结的光吸收范围, 并促进了载流子的分离。其高光催化效率是由于上转换跃迁和异质结的协同作用,  $\text{BiOI}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Bi}_2\text{O}_4$  复合材料在光催化应用中可能的机制如图 1(d) 所示。

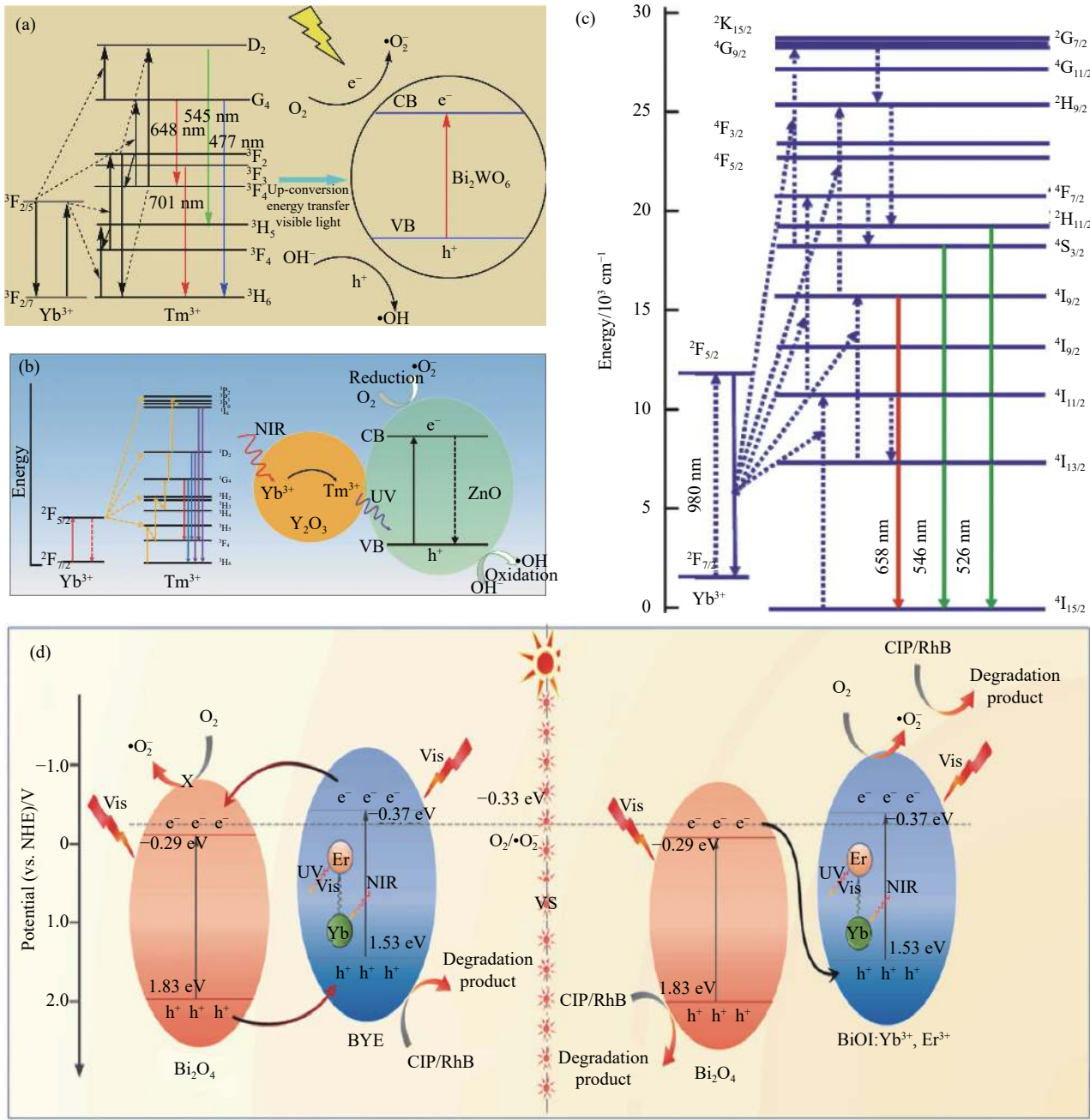
稀土离子掺杂上转换光催化剂是一种能够将低能量光转化为高能量光的材料。然而, 这种材料的上转换效率受多种因素影响, 其中一个重要因素是稀土离子的掺杂情况。稀土离子不仅可以参与上转换过程, 还可以影响主晶格与其他稀土离子之间的能量转移和相互作用。因此, 在设计稀土上转换光催化剂时, 需要精确控制稀土离子的类型和浓度。除此之外, 还需要考虑晶体结构和粒径等其他因素对上转换效率的影响。一般来说, 稀土离子的弱吸收需要复杂的材料设计策略来增强吸收性能。研究人员通常将稀土离子掺杂到合适的主体材料中或使用敏化剂来扩大吸收范围。然而, 这些方法可能会在材料合成、稳定性和成本方面带来额外的挑战, 进一步阻碍上转换光催化的实际实施和效率。综上所述, 在利用稀土离子掺杂提高上转换效率时, 也必须平衡晶体结构和粒径等方面的优化。

## 1.2 量子点掺杂上转换材料的光催化应用

量子点独特的上转换光致发光 (Upconversion photoluminescence, UCPL) 和电子储层特性使其成为一种非常有前途的上转换材料。量子点对半导体光催化剂的改性具有低毒、水稳定性好、比表面积增大、经济可行性好、生物相容性好、化学惰性好等优点, 使量子点 (QDs) 掺杂的上转换材料在光催化领域中具有广泛的应用前景。

制备量子点掺杂的上转换光催化剂具有多种方法, 包括水热法<sup>[21]</sup>、溶剂热法<sup>[22]</sup>、沉淀法<sup>[23]</sup>、煅烧法<sup>[24]</sup> 和溶胶-凝胶法<sup>[25]</sup> 等。大量现有实例表明, 量子点修饰的光催化剂比原始材料具有更好的光催化性能。此外, 不同合成方法生产的复合光催化剂会表现出不同的理化性质, 从而影响光催化性能。采用水热法合成的产品具有高结晶度、粒径小、分布均匀和水溶性好等优点, 但其对专





CIP—Ciprofloxacin; NIR—Near-infrared light; NHE—Normal hydrogen electrode; RhB—Rhodamine B  
图1 (a)  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$  上转换光催化剂的光催化机制<sup>[17]</sup>; (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{ZnO}$  复合光催化剂的光催化机制示意图<sup>[18]</sup>; (c) SBBV-GC600 的能量转移机制<sup>[19]</sup>; (d)  $\text{BiOI}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{Bi}_2\text{O}_4$  复合材料在光催化应用中 II 型、Z 型异质结的可能的机制<sup>[20]</sup>

Fig. 1 (a) Photocatalytic mechanism of upconversion photocatalyst  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[17]</sup>; (b) Schematic diagram of photocatalytic mechanism of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{ZnO}$  composite photocatalyst<sup>[18]</sup>; (c) Energy transfer mechanism of SBBV-GC600<sup>[19]</sup>; (d) Possible mechanisms of type II and Z-type heterojunctions in photocatalytic applications of  $\text{BiOI}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{Bi}_2\text{O}_4$  composite materials<sup>[20]</sup>

用设备的依赖性强且不易于直接观察反应过程以确定是否调整各种反应参数。因此，以水热法为基础，以有机溶剂为介质，并开发了能够实现产品形貌和粒径可控、能耗低、分散度高的溶剂热法。然而，该方法收率低且产品的均匀性仍有待提高。煅烧法可通过强化化学键连接前驱体化合物，

形成紧密的接触界面，得到性能稳定、形貌理想的复合材料，但挥发性有机物产生会导致一定程度的废气污染<sup>[26]</sup>。沉淀法是一种简便的室温合成方法，但探索合适的沉淀条件来控制形貌和晶粒尺寸具有挑战性。采用溶胶-凝胶法得到的量子点掺杂上转换光催化剂通常具有高纯度和良好的晶

体结构,但其仍然存在原料成本较高的问题,而且凝胶中存在大量微孔,在干燥过程中可能会导致较大的收缩,导致其中的有机溶剂对人体有一定的危害<sup>[27]</sup>。可见,每种制备方法都有自己的优势和不足,因此,在实际的复合材料合成中,往往需要将两种或两种以上的方法结合起来,才能得到理想的量子点掺杂上转换光催化剂。

由于 QDs 具有更广泛的光谱响应和更高的吸收截面,可以扩展催化剂的光吸收范围并增强光捕获。因此,将 QDs 嵌入到光催化剂表面或将其与催化剂纳米粒子偶联可以有效提高催化剂的光吸收率和载流子分离效率。Xu 等<sup>[28]</sup>利用上转换发光纳米晶体  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$  和 CdS QDs 敏化效应的协同作用,提高了  $\text{TiO}_2$  在可见光和红外光下的光催化活性。其中,利用  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$  的上转换效应使其能够吸收近红外光并发射紫外 (348 nm 和 366 nm) 和蓝色 (476 nm) 可见光,进而分别被  $\text{TiO}_2$  和 CdS 量子点吸收并激发电子空穴对。同时量子点的敏化效应可以使  $\text{TiO}_2$  复合催化剂的光吸收带延伸到 490 nm,增加其对可见光的利用率,并通过电荷传递机制将激发的电子注入到  $\text{TiO}_2$  中。

量子点掺杂也可以制备具有上转换性质的复合半导体光催化剂,这种复合材料可以利用量子点扩大光响应范围,提升光催化效率。例如,将碳量子点和可见光响应的半导体复合制备了含氮石墨烯量子点 (NGQDs)/ $\text{BiVO}_4$  复合光催化剂,并证实 NGQDs 的引入显著增强了  $\text{BiVO}_4$  的光催化性能。如图 2(a) 所示,可以看出 NGQDs 可以吸收可见光并产生高能级的电子和空穴,然后通过非辐射复合过程将能量传递给低能级的电子和空穴,从而实现上转换效应;同时,NGQDs 也可以作为电子受体与  $\text{BiVO}_4$  纳米颗粒形成异质结,促进光生载流子的分离和迁移,从而增强上转换发光的效率。

在复合的半导体中,三元半导体也十分常见。Huang 等<sup>[30]</sup>制备了如在碳量子点 (CQDs)@ $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$  复合材料中,CQDs 作为光谱转换器、电子传输介质和受体,可以提高  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$  复合材料的光催化性能和量子效率,其光催化机制如图 2(b) 所示。

将量子点与薄膜复合,也是一种简单快速并可大规模制备材料的方法。Huang 等<sup>[31]</sup>制备了一种上转换光催化薄膜,由四层结构组成,分别是

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基底、Tm/Yb 掺杂  $\text{NaYF}_4$  (TYN) 层、P25 层和 QDs 层。其中, TYN 能够将近红外光转化为紫外光和可见光; P25 具有较高的光催化活性; QDs 带隙能小,通过上转换作用增加了光催化剂的可见光响应范围;同时 QDs 能够与 P25 形成异质结构,可以促进电子从 QDs 转移至 P25,并阻止电子回传至 QDs,从而提高了电子-空穴对的分离效率和抑制了复合损失,其能量传递机制和光催化降解甲苯机制如图 3 所示。

综上所述,量子点掺杂可以影响上转换过程,其有效性与主晶格与量子点之间的能量转移过程及不同类型量子点之间的相互作用密切相关。调整量子点的掺杂浓度和类型可以提高材料的上转换效率。然而,量子点掺杂光催化剂还具有一些不足之处,例如:量子点本身缺陷和表面缺陷会降低上转换效率;量子点在水溶液中的稳定性和生物相容性还有待提高等。因此,量子点掺杂上转换光催化材料的上转换效率不仅取决于量子点的掺杂浓度和类型,还受到其他因素的制约,要达到最佳效果,需要综合考虑各种因素。

### 1.3 三重态-三重态湮灭上转换

基于 TTA 的上转换材料因其低激发功率要求(例如,环境阳光)和易于可调的激发和发射波长而备受关注。尽管在过去十年中在 TTA-UC 方面取得了进展,但 NIR 响应的 TTA-UC 仍然存在一些挑战,包括上转换量子产率低、反斯托克斯位移小及与氧不相容等问题。近期的研究工作致力于解决这些挑战,并发现了一些新的应用。

TTA-UC 材料的制备包括溶液混合法<sup>[32]</sup>、原位生长法<sup>[33]</sup>和逐层沉积法<sup>[34]</sup>等。其中,溶液混合法是一种制备 TTA-UC 光催化材料的简单且经济高效的方法,其能够灵活控制敏化剂和发射器生色团的相对浓度。然而,如何实现发色团的均匀分布和基质内的精确定位仍具有挑战性,影响能量转移效率。原位生长法提供了更均匀的发色团分布,并实现了与基质的紧密相互作用,从而提高了能量转移效率,但其合成步骤较复杂且仅限于某些基质材料的制备。逐层沉积法能够精确控制发色团分布并促进多层结构,但它需要专门的设备,耗时,并且可能导致较低的发色团负载。因此,在选择 TTA-UC 上转换材料制备的掺杂方法时应考虑这些因素。

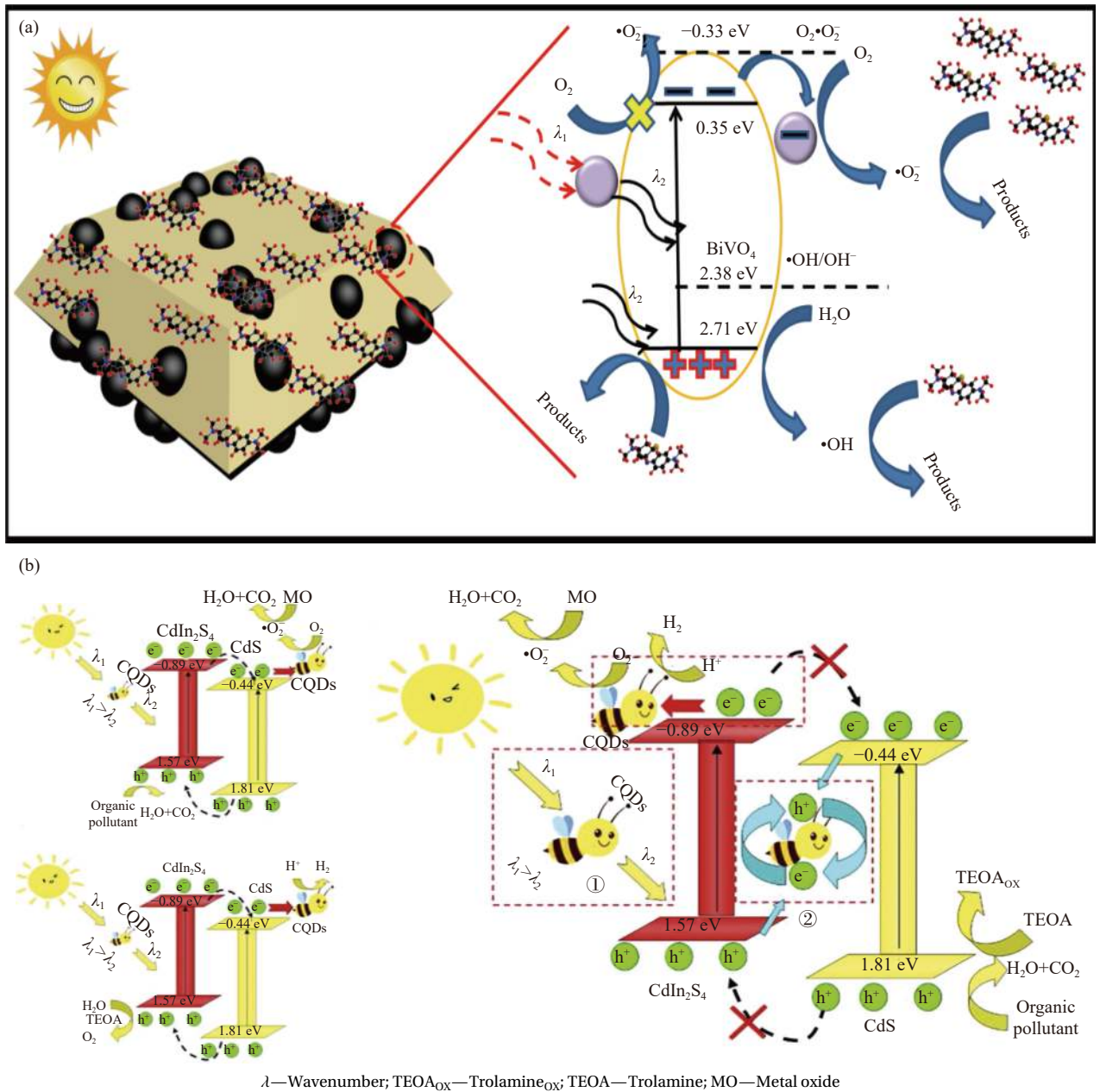


图 2 (a) 含氮石墨烯量子点 (NGQDs)/BiVO<sub>4</sub> 复合材料可能的光催化机制<sup>[29]</sup>; (b) 1% 碳量子点 (CQDs)@CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdS 可能的光催化反应机制<sup>[30]</sup>

Fig. 2 (a) Possible photocatalytic mechanism of nitrogen-doped graphene quantum dots (NGQDs)/BiVO<sub>4</sub> composite<sup>[29]</sup>; (b) Possible photocatalytic reaction mechanism of 1% carbon quantum dots (CQDs)@CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdS<sup>[30]</sup>

基于 TTA-UC 过程，可以对光催化剂的光响应范围进行一定的扩展，但部分研究仅能实现光子由绿光向蓝光的转换。例如，在层状粘土化合物蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 的二维层间空间中嵌入了发射体和敏化剂，包括大分子的烷基铵盐 (DMDOA<sup>+</sup>)、9,10-二苯基蒽 (DPA) 和 Ru(dmb)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (dmb=4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶)，制备了基于 TTA 相互作用的 UC 系统，该系统可以将长波长的绿光 (514 nm) 转换为蓝光 (400~450 nm)。该光子上

转换系统的机制如图 4(a) 所示，能够看出 TTA 在 UC 过程中起到了关键作用，它使两个低能量的三重态激发态分子通过碰撞产生一个高能量的单重态激发态分子，并释放出一个高能量的光子，这样就可以实现对于光响应范围的提升。其中入射光波长 (λ>440 nm) 比 WO<sub>3</sub> 光催化剂的吸收边缘更长，进一步证实了 TTA 过程对于 UC 效应的促进效果。

为了提高半导体光催化剂的光催化效率，一



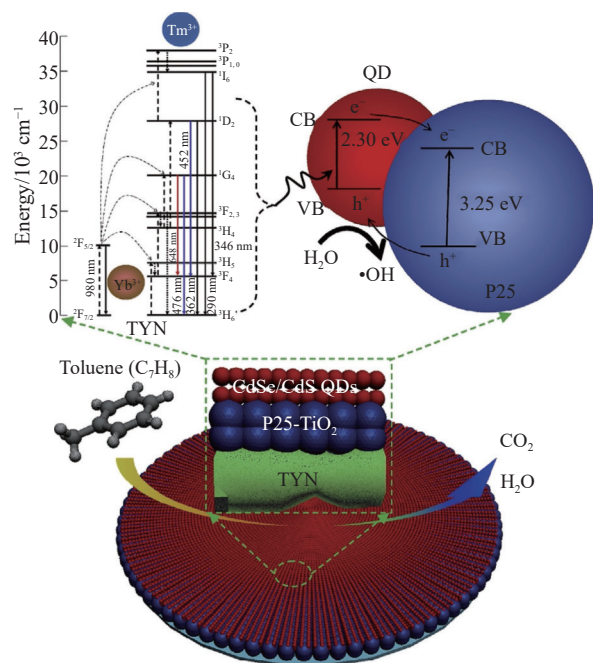


图3  $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子在980 nm NIR 激发下的能量转移机制示意图及甲苯在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/Tm/Yb 掺杂  $\text{NaYF}_4$ (TYN)/纳米级二氧化钛(P25)/QDs 薄膜上的光催化降解过程<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the energy transfer mechanism of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions under 980 nm NIR excitation and the photocatalytic degradation process of toluene on polyethylene terephthalate (PET)/Tm/Yb doped with  $\text{NaYF}_4$  (TYN)/ $\text{TiO}_2$  (P25)/QDs film<sup>[31]</sup>

种有效的策略是将其与 TTA-UC 材料复合, 利用 TTA-UC 将低能量光子转换为高能量光子, 从而激发半导体光催化剂。Yu 等<sup>[38]</sup> 开发了一种基于双苯基四苯基铂(PdTPTBP) 和用 4-氨基-1,8 萘酰亚胺荧光团偶联对(2-氨基乙基)二(2-吡啶甲基)胺(NBPEA) 的上转换胶束, 该胶束可以吸收红光(629 nm) 并发射青色光(480 nm), 后者可以被半导体  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  吸收。这种方法虽然可以提高可见光的利用率, 但是催化效率仍然不高。因此, 研究人员又开发了另一种具有更高上转换效率的 TTA-UC 光催化材料: Liu 等<sup>[36]</sup> 将含有三重态敏化剂(铂卟啉(PtOEP)/PdTPPTBP/二乙基氨基三苯基铂(PdTPNEt2P)) 和苝作为发射剂的 TTA-UC 对与  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  复合。该 TTA-UC 对可以吸收 510 nm 以上的可见光, 并发射 420 nm 左右的蓝光, 从而激发  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 。该材料用于可见光( $\lambda > 420$  nm) 下的光催化效率是纯  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  的两倍, 其机制如图 4(b) 所示。该集成光催化体系之所以能显著提高催化性能, 主要归功于复合半导体催化剂具有高效的上转换效率和上转换发射光的高利用率。

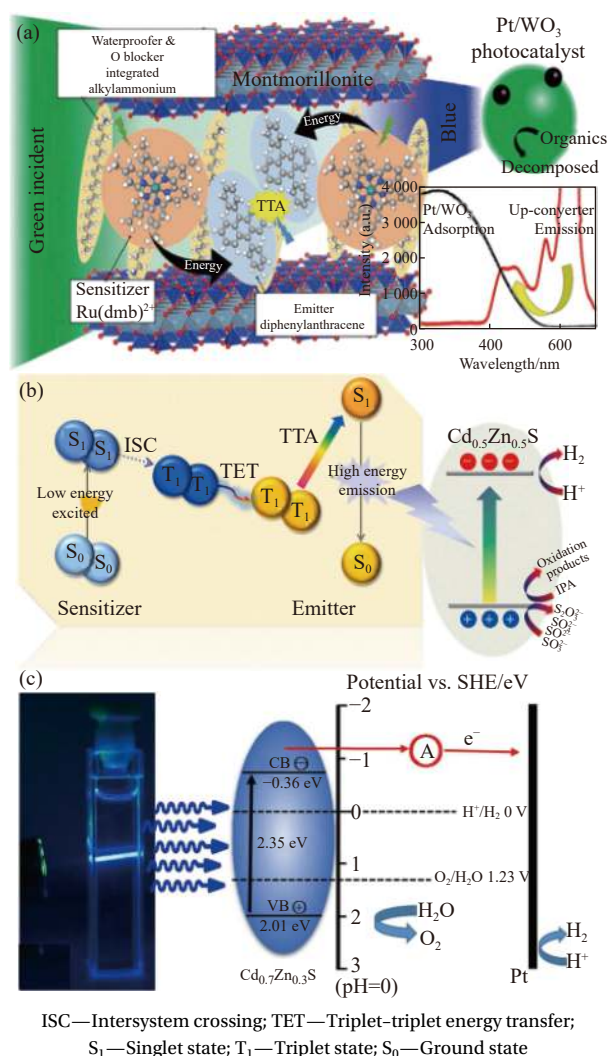


图4 (a) 由  $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$  (dmb=4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶) 和 9,10-二苯基基(DPA) 分子组成的光子上转换体系被引入蒙脱土疏水的层间空间及其光催化机制<sup>[35]</sup>; (b)  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  与三重态-三重态湮灭(TTA-UC) 复合体系光催化机制示意图<sup>[36]</sup>; (c) 绿到蓝上转换照射下所提出的光催化制氢的机制<sup>[37]</sup>

Fig. 4 (a) Photon upconversion system composed of  $\text{Ru}(\text{dmb})_3^{2+}$  (dmb=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) and 9,10-diphenylphenanthrene (DPA) molecules was introducing the hydrophobic interlayer space of montmorillonite (MMT) and its photocatalytic mechanism<sup>[35]</sup>; (b) Schematic diagram of the photocatalytic mechanism of  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  and triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) composite system<sup>[36]</sup>; (c) Green to blue proposed mechanism for photocatalytic hydrogen production under conversion irradiation<sup>[37]</sup>

为了利用含 OH 基团的介质作为 TTA-UC 光催化剂的溶剂, Ye 等<sup>[37]</sup> 采用了醇溶剂和  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD) 作为敏化剂钯(II) 四苯基卟啉(PdTPP) 和受体 9,10-二苯基蒽(DPA) 的载体。这种 TTA-UC 分子系统可以实现绿光到蓝光的上转换, 具有无毒性、无挥发性、经济和环保等优点。其上转换过

程如下: 敏化剂 PdTPP 吸收 532 nm 的绿光激发, 并通过内转换 (Internal conversion, IC) 形成三重态激发态; 受体 DPA 从敏化剂 PdTPP 接收三重态能量, 并通过三重态-三重态湮灭 (TTA) 产生单重态激发态; 单重态激发态的受体 DPA 发射 436 nm 的蓝光, 并回到基态。该上转换过程的效率高达 36%, 其机制如图 4(c) 所示。

总的来说, TTA-UC 光催化系统是一种通过 TTA 机制, 把可见光提升为紫外光的技术。这种技术具有高太阳能利用率、低激发强度和可调上转换波长等优点。但它也存在一些问题, 比如需要有机溶剂作为载体、上转换效率易受多种因素干扰及难以找到合适的敏化剂和受体对等。

2 表面等离子共振 (SPR) 增强上转换光催化剂

由于上转换纳米粒子的发光性能不高, 限制了它们在各个领域的广泛应用。一种改善这一问题的有效途径是利用贵金属或合金表面产生的 SPR 效应来增强发射体周围的局部电场。SPR 效应产生的电场可以抑制光生载流子的复合, 提高其分离概率; 还能促进光生载流子的隧穿转移, 形成活性氧物种或者参与催化反应; 也可以增加光吸收范围和强度, 提高光能量利用率。这样可以显著提升上转换纳米粒子的发光效率, 并拓展它们在生物成像、光催化、光电子学等方面的应用潜力。

2.1 贵金属 SPR 增强上转换光催化剂

目前, 上转换效率低是限制 UC 光致发光应用的主要障碍。为了增强 UCL 发射强度, 人们广泛采用了引入等离子体纳米结构的方法<sup>[39]</sup>。实现等离子体增强 UC 有两种主要方式: 与吸收或发射波长匹配的共振方式和非共振方式。但这两种方式都受到极化、共振和吸收/发射频率之间的光谱重叠、场重叠和泵浦功率的影响。因此, 具有可调 SPR 特性的等离子体纳米结构被认为是最佳选择<sup>[40]</sup>。利用这种可调 SPR 特性, 电场耦合可以增强敏化剂吸收、激活剂辐射衰减率和敏化剂到激活剂能量传递, 从而有效提高上转换发光。此外, SPR 还能提高光生电子/空穴对的产率和分离效率, 显著改善半导体光催化剂性能。因此, 贵金属纳米粒子 SPR 能够促进上转换材料上转换效率。有趣的是, 在重掺杂半导体纳米粒子、量子点和非晶态二维纳米材料中也发现了局域 SPR (LSPR)。

2.1.1 贵金属 SPR 增强 TTA-UC 光催化

贵金属 SPR 增强 TTA-UC 光催化是一种新型的上转换-光催化系统, 它通过在 TTA-UC 纳米颗粒中引入贵金属纳米颗粒, 实现了 SPR 增强的 TTA-UC 效果。

Fang 等<sup>[41]</sup>利用金纳米粒子增强了 TTA-UC 纳米粒子的表面 SPR 效应, 制备了一种新型的基于 Au 增强 TTA-UC 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CdS 光催化系统, 从而提高了绿光到蓝光的上转换效率。该系统可以利用低能量的绿光激发高能量的蓝光, 从而扩展了光催化材料的吸收光谱范围, 并实现高效的光能转换和利用, 在绿光照射下, 表观量子效率为 1.439%。

为了利用低强度室内光并提高光催化活性, Kim 等<sup>[42]</sup>设计了一种等离子体增强亚带隙光催化剂装置。该装置由两个部分组成: (1) 含有宽带等离子体粒子 (Ag-SiO<sub>2</sub>) 的 TTA-UC 橡胶聚合物薄膜, 能够将亚带隙光子上转换; (2) 纳米金刚石 (ND) 负载的 WO<sub>3</sub> 作为可见光光催化剂复合物。通过将 ND/WO<sub>3</sub> (禁带宽度  $E_g=2.8\text{ eV}$ ) 与 TTA-UC 薄膜耦合, 能够将从绿色光子 (荧光激发波长  $\lambda E_x=532\text{ nm}$ , 2.33 eV) 上转换而来的蓝色光子 (荧光发射波长  $\lambda E_m=425\text{ nm}$ , 2.92 eV), 用于激发 WO<sub>3</sub>。AgNP-SiO<sub>2</sub> 粒子在 TTA-UC 薄膜中起到三方面作用: 增强绿光吸收; 增强蓝光发射; 产生局域电场增强效应。这些效果使 WO<sub>3</sub> 与银纳米粒子之间形成 Schottky 结, 并提高 WO<sub>3</sub> 载流子分离和传输效率。

2.1.2 贵金属 SPR 增强稀土离子掺杂上转换光催化

贵金属 SPR 增强稀土离子掺杂上转换光催化是一种新型的光催化方法。它利用贵金属纳米粒子的 LSPR 效应和稀土离子的上转换发光 (UCL) 特性, 来提高光催化剂对太阳能的宽谱吸收和光生电子空穴对的分离效率。这样可以提高全光谱光催化反应的效率和选择性。然而, 由于贵金属纳米粒子的成本较高及 SPR 增强光催化机制较复杂, 这种方法在实际应用中还面临着一些挑战。

Chilkalwar 等<sup>[43]</sup>利用 SPR 纳米粒子 Au 和上转换发光材料 (Yb,Er)NYF 的协同效应, 设计了一种能够吸收宽波段太阳光的异质结构 (Yb,Er)NYF-TiO<sub>2</sub>/Au。如图 5 所示, Au 纳米粒子通过 SPR 效应增强了 (Yb,Er)NYF 的红光和绿光发射强度, 从而提高了低能量的近红外光转换为高能量的可见光的效率, 并与 TiO<sub>2</sub> 半导体形成异质结构, 促进了光生电荷的分离和迁移, 从而提高了催化剂的活性和稳定性。



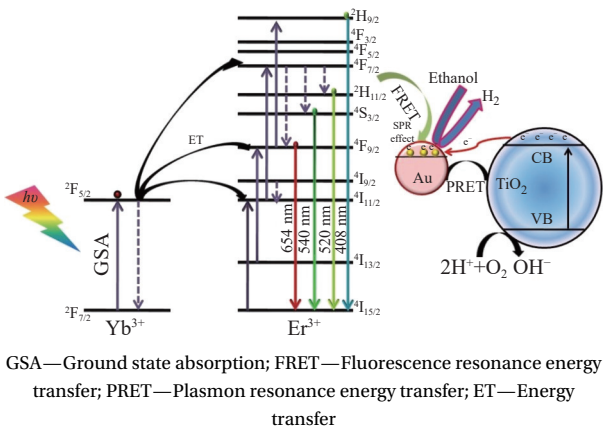


图 5 (Yb,Er)NYF-TiO<sub>2</sub>/1%Au 的上转换发光和光催化产氢机制示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of upconversion luminescence and photocatalytic hydrogen production mechanism of (Yb,Er)NYF-TiO<sub>2</sub>/1%Au<sup>[43]</sup>

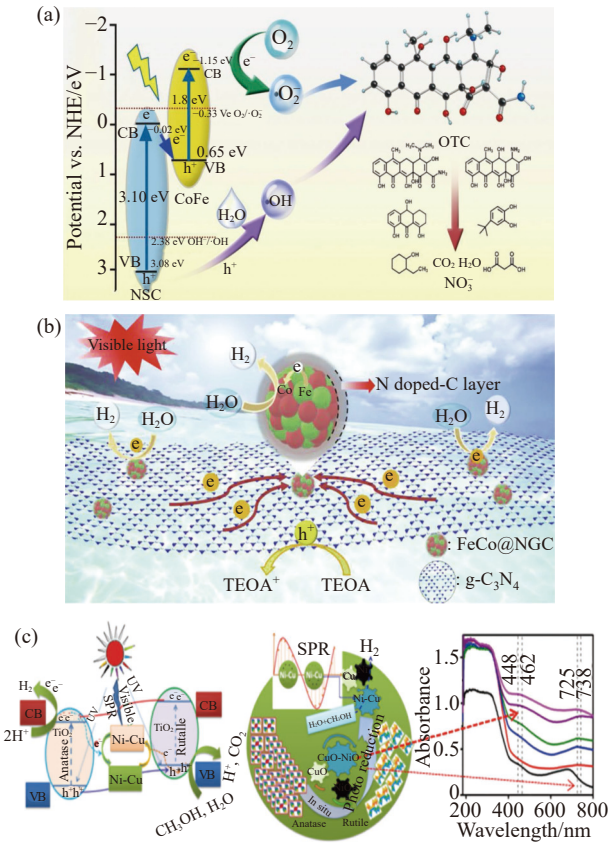
2.2 合金的 SPR 效应及其在光催化方面的应用

贵金属在光催化体系中的应用受到其高昂的成本和有限的资源的制约。然而，一些合金也能产生 SPR 效应，这为使用低成本的纳米合金替代贵金属提供了可能性。合金中的双金属通过合金化效应引起的 SPR 效应，可以更有效地利用可见光光子，从而增强光催化活性。此外，双金属催化剂中的合金物种在光激发过程中具有较强的电子捕获能力，从而显著提高了光催化的量子产率。

如图 6(a) 所示，Zhang 等<sup>[44]</sup>研制了一种由 CoFe 合金和 N/S 共掺杂介孔碳杂化而成的 CoFe@NSC-1000 催化剂，CoFe 合金纳米粒子具有 SPR 特性，可以在可见光照射下产生强电磁场，促进电子-空穴对的产生和分离。部分电子转移到 N/S 共掺杂的介孔碳基质上，形成了 CoFe/NSC 异质结，提高了电荷载流子的迁移和利用效率。与此类似，Khazaee 等<sup>[45]</sup>通过一种简单的化学还原法，在 c-CNTs 上制备了具有高比表面积和强光吸收性能的 CuBi 合金纳米片。CuBi 纳米合金由于具有等离子体效应，能够吸收可见光和近红外光，并产生热载流子(电子和空穴)；热载流子通过金属-半导体结(肖特基结)转移至具有高氧化活性的 Bi 纳米晶；CuBi 合金与 c-CNTs 之间形成紧密接触，使 Schottky 结处热电子通量增强及氧化活性提高。

上述复合光催化剂都利用了金属纳米合金的 SPR 效应和异质结界面效应，提高了光吸收能力和电荷载流子的产生和利用效率。同时，通过与

碳基材料或氧化物材料的复合，增强了催化剂的稳定性和活性氧物种的生成能力。这些研究为开发新型高效环境友好型光催化剂提供了有益的参考和启示。



SPR—Surface plasmon resonance; OTC—Oxytetracycline; In Fig.7(c), UV-DR spectra of the 2Cu<sub>9</sub>Ni/TiO<sub>2</sub> photocatalyst and 2Cu<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst irradiated for 1 h, 2 h, 3 h and 4 h are respectively shown from bottom to top

图 6 (a) 可见光照射下 CoFe@N/S 共掺杂介孔碳 (NSC) 催化剂中可能的电荷分离和转移示意图<sup>[44]</sup>；(b) FeCo@N 掺杂石墨化碳 (NGC)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体系的光生载流子分离和光催化析氢过程<sup>[46]</sup>；(c) CuNi-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在阳光下的光催化过程<sup>[47]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of possible charge separation and transfer in CoFe@N/S-codoped mesoporous carbon (NSC) catalyst under visible light irradiation<sup>[44]</sup>；(b) Photogenerated carrier separation and photocatalytic hydrogen evolution process of FeCo@N-doped graphitized carbon (NGC)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system<sup>[46]</sup>；(c) Photocatalytic process of CuNi-TiO<sub>2</sub> photocatalyst under sunlight<sup>[47]</sup>

合金共催化剂与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料在光催化应用方面同样具有潜力。通过高温热解法制备的无贵金属的 FeCo@NGC 双金属合金共催化剂与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后，其可见光驱动的光催化活性和稳定性显著提高，甚至超过了贵金属 Pt 修饰的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化剂。如图 6(b) 所示，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光下产生电子-空穴对；FeCo@NGC 作为共催化剂，可以

有效地接收和传输光生电子或空穴, 并提供更多的反应活性位点; 进而在 FeCo 合金纳米颗粒表面发生了光生电子二次转移行为, 即部分电子从 Fe 转移到 Co, 从而加快了电荷转移过程。该研究证实了开发无贵金属双金属纳米合金作为廉价高效共催化剂在太阳能应用中的巨大潜力。

此外, 为了比较单金属和双金属纳米粒子的 SPR 效应对于光催化的促进作用, 开发了铜-镍合金纳米颗粒修饰的二氧化钛光催化剂。如图 6(c) 所示, 与单金属相比, 双金属铜和镍之间的合金化效应导致其具有 SPR 效应, 能够吸收更宽波长范围 (400~800 nm) 的可见光, 可以使电子-空穴对进行有效分离和传输, 从而提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。

贵金属如金、银等具有 SPR 效应, 可以增强光催化剂对可见光的吸收和利用, 从而提高光催化水分解、二氧化碳转化和有机污染物降解等反应的效率。然而, 贵金属的成本较高, 限制了其在实际应用中的推广。此外, 尽管贵金属纳米粒子具有优异的 SPR 效应, 但由于其高昂的成本问题, 寻找新型低成本合金替代品已成为一种理想选择。这些合金不仅价格低廉、易于制备, 并且具有良好的稳定性和可调节性, 符合未来发展趋势。

3 总结与展望

综述了上转换复合材料在光催化中的应用研究进展。上转换光催化材料具有将低能辐射转化为高能发射的能力, 在红外-可见光驱动光催化方面具有相当的潜力。本文首先阐述了光催化反应的基本原理和传统光催化剂的局限性, 接着举例分析了稀土、量子点、三重态-三重态湮灭 (TTA-UC) 等不同类型的上转换光催化剂, 并提出利用贵金属或合金等表面等离子共振 (SPR) 效应材料对其进行优化改性的案例和前景。

目前, 上转换光催化剂领域的重点和难点主要包括以下几个方面:

(1) 上转换光催化剂的设计和制备: 上转换光催化剂的制备方法、材料组成、结构形貌等方面需要进行深入研究, 以提高其光吸收率和光催化效率;

(2) 光催化机制: 上转换复合材料与半导体之间存在界面电荷复合损失, 需要进一步研究其电子传输、能量传递等过程, 来达到优化界面结构和电荷传输路径的目的;

(3) 光催化效率: 上转换光催化目前的低效率

主要归因于有限的光吸收、低效的能量转移过程、高能量输入要求和材料降解等限制。上转换光催化需要高能光子来驱动上转换过程, 这会导致高能量输入并限制系统的整体效率。此外, 上转换材料在长时间照射下通常表现出稳定性差和降解, 导致效率随时间降低。合适的上转换材料的有限可用性和高成本也对实际实施提出了挑战;

(4) 稳定性问题: 上转换光催化剂在长时间使用过程中容易发生失活, 需要解决其稳定性问题。

参考文献:

[1] WANG Q, DOMEN K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 919-985.

[2] VIER P V, THI C M, HIEU L V. The high photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 1-8.

[3] ZHOU Y, WU S J, WANG F, et al. Assessing the toxicity in vitro of degradation products from deoxynivalenol photocatalytic degradation by using upconversion nanoparticles@TiO<sub>2</sub> composite[J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124648.

[4] TAKATA T, DOMEN K. Particulate photocatalysts for water splitting: Recent advances and future prospects[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(2): 542-549.

[5] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.

[6] LIU J, MA N K, WU W, et al. Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124719.

[7] MANASSEN J, CAHEN D, HODES G, et al. Electrochemical, solid state, photochemical and technological aspects of photoelectrochemical energy converters[J]. *Nature*, 1976, 263(5573): 97-100.

[8] WANG J, WEN F Y, ZHANG Z H, et al. Degradation of dyestuff wastewater using visible light in the presence of a novel nano TiO<sub>2</sub> catalyst doped with upconversion luminescence agent[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(5): 727-730.

[9] TIAN Q Y, YAO W J, WU W, et al. NIR light-activated upconversion semiconductor photocatalysts[J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(1): 10-25.

[10] BYRNE C, SUBRAMANIAN G, PILLAI S C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(3): 3531-3555.



- [11] ZHANG Q Z, YANG F, XU Z H, et al. Are lanthanide-doped upconversion materials good candidates for photocatalysis? [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(3): 579-591.
- [12] YANG M Q, GAO M M, HONG M H, et al. Visible-to-NIR photon harvesting: Progressive engineering of catalysts for solar-powered environmental purification and fuel production [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802894.
- [13] SHAH S A A, SAYYAD M H, SUN J H, et al. Recent advances and emerging trends of rare-earth-ion doped spectral conversion nanomaterials in perovskite solar cells [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(11): 1651-1667.
- [14] WANG H Q, BATENTSCHUK M, OSVET A, et al. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(22-23): 2675-2680.
- [15] KUMARI R, VINAYAK K S, KUMAR D. Synthesis techniques for rare earth doped up-conversion nano-materials for solar cells—A brief review [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 889(1): 012057.
- [16] ZHENG B Z, FAN J Y, CHEN B, et al. Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(6): 5519-5603.
- [17] SHEN Z, LI H, HAO H S, et al. Novel  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped bismuth tungstate up-conversion photocatalyst with greatly improved photocatalytic properties [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 380: 111864.
- [18] TAI Y H, ZHANG Y, SUN J L, et al.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}/\text{ZnO}$  composite with a heterojunction structure and upconversion function for the photocatalytic degradation of organic dyes [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(39): 24044-24053.
- [19] ZHANG Z H, ZHAO B F, WANG D, et al. A  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{Bi}_{1.95}\text{Yb}_{0.04}\text{Er}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_8$  efficient upconversion glass-ceramic photocatalyst for antibiotic degradation driven by UV-Vis-NIR broad spectrum light [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583: 152565.
- [20] YAO X T, ZHEN H R, ZHANG D F, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of broadband  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{O}_4$  photocatalysts with synergistic effects of upconversion and direct Z-scheme heterojunction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129276.
- [21] HUANG X M, ZHANG H T, ZHAO J Q, et al. Carbon quantum dot (CQD)-modified  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$  nanosheets possessing excellent photocatalytic activity under simulated sunlight [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 122: 105489.
- [22] REN Z X, LIU X J, CHU H P, et al. Carbon quantum dots decorated  $\text{MoSe}_2$  photocatalyst for  $\text{Cr(VI)}$  reduction in the UV-vis-NIR photon energy range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 488: 190-195.
- [23] KAUR S, SHARMA S, KANSAL S K. Synthesis of  $\text{ZnS}/\text{CQDs}$  nanocomposite and its application as a photocatalyst for the degradation of an anionic dye, ARS [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 98: 86-95.
- [24] XU L, BAI X, GUO L K, et al. Facial fabrication of carbon quantum dots (CDs)-modified  $\text{N-TiO}_{2-x}$  nanocomposite for the efficient photoreduction of  $\text{Cr(VI)}$  under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 473-486.
- [25] CHEN J, SHU J, ANQI Z, et al. Synthesis of carbon quantum dots/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite for photo-degradation of Rhodamine B and cefradine [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 70: 137-144.
- [26] MAHMOOD A, SHI G S, WANG Z, et al. Carbon quantum dots- $\text{TiO}_2$  nanocomposite as an efficient photocatalyst for the photodegradation of aromatic ring-containing mixed VOCs: An experimental and DFT studies of adsorption and electronic structure of the interface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123402.
- [27] KE J, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496: 425-433.
- [28] XU J A, SHI Y H, CHEN Y F, et al. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  in visible and infrared light through the synergistic effect of upconversion nanocrystals and quantum dots [J]. *Materials Research Express*, 2018, 6(2): 025055.
- [29] WU C X, CHEN R R, MA C C, et al. Construction of upconversion nitrogen doped graphene quantum dots modified  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2088-2096.
- [30] HUANG J W, LI L, CHEN J Q, et al. Broad spectrum response flower spherical-like composites  $\text{CQDs}/\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{CdS}$  modified by CQDs with up-conversion property for photocatalytic degradation and water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(3): 1822-1836.
- [31] HUANG S Q, ZHOU P, LOU Z Y, et al. Large-scale fabrication of upconversion/quantum dots photocatalyst film by a facile spin-coating method [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 282: 121092.
- [32] HOU L L, OLESUND A, THURAKKAL S, et al. Efficient visible-to-UV photon upconversion systems based on  $\text{CdS}$  nanocrystals modified with triplet energy mediators [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2106198.

- [33] MU C X, LYU C Y, MENG X C, et al. In situ characterization techniques applied in photocatalysis: A review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(3): 2201842.
- [34] RONGÉ J, BETS J, PATTANAIK S, et al. Tailoring preparation, structure and photocatalytic activity of layer-by-layer films for degradation of different target molecules[J]. *Catalysis Today*, 2015, 246: 28-34.
- [35] KISHIMOTO F, WAKIHARA T, OKUBO T. Water-dispersible triplet-triplet annihilation photon upconversion particle: Molecules integrated in hydrophobized two-dimensional interlayer space of montmorillonite and their application for photocatalysis in the aqueous phase[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7021-7029.
- [36] LIU S S, LIU H Y, HU Y J, et al. Boosting photocatalytic hydrogen evolution via triplet-triplet annihilation upconversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139203.
- [37] YE C Q, WANG J J, WANG X M, et al. A new medium for triplet-triplet annihilated upconversion and photocatalytic application[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(5): 3430-3437.
- [38] YU T J, LIU Y P, ZENG Y, et al. Triplet-triplet annihilation upconversion for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemistry –A European Journal*, 2019, 25(71): 16270-16276.
- [39] WU D M, GARCIA-ETXARRI A, SALLEO A, et al. Plasmon-enhanced upconversion[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(22): 4020-4031.
- [40] CAMDEN J P, DIERINGER J A, ZHAO J, et al. Controlled plasmonic nanostructures for surface-enhanced spectroscopy and sensing[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1653-1661.
- [41] FANG J J, CHEN Y K, WANG W, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen generation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CdS sheets based on plasmon-enhanced triplet-triplet annihilation upconversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 117762.
- [42] KIM H, WEON S, KANG H, et al. Plasmon-enhanced sub-bandgap photocatalysis via triplet-triplet annihilation upconversion for volatile organic compound degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11184-11192.
- [43] CHILKALWAR A A, RAYALU S S. Synergistic plasmonic and upconversion effect of the (Yb, Er)NYF-TiO<sub>2</sub>/Au composite for photocatalytic hydrogen generation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(46): 26307-26314.
- [44] ZHANG S, ZHAO S R, HUANG S J, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light by nano-hybrids of CoFe alloy nanoparticles and nitrogen-/sulfur-codoped mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130516.
- [45] KHAZAEI Z, MAHJOUR A R, CHESHME KHAVAR A H. One-pot synthesis of CuBi bimetallic alloy nanosheets-supported functionalized multiwalled carbon nanotubes as efficient photocatalyst for oxidation of fluoroquinolones[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120480.
- [46] CHEN S B, HAUNG Y, LIAO J H, et al. FeCo alloy@N-doped graphitized carbon as an efficient cocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution by inducing accelerated charge transfer[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52: 92-101.
- [47] NARESH G, KUAMR V, SASIKUMAR B, et al. Improved H<sub>2</sub> yields over Cu-Ni-TiO<sub>2</sub> under solar light irradiation: Behaviour of alloy nano particles on photocatalytic H<sub>2</sub>O splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120654.