

文章编号: 1000-7032(2025)10-1907-09

氟化稀土钠与金属氧化物纳米团簇高效光催化

孔德祺^{1,2}, 覃 凤^{1,2}, 杨 卓^{1,2}, 刘德明^{1,2*}, 刘 雷¹, 申德振^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 特种发光科学与技术全国重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

摘要: 通过稀土掺杂上转换纳米颗粒(NaREF_4)与金属氧化物(MO)复合,成功制备了高效光催化纳米团簇材料。通过壳层外延引入高浓度 Yb^{3+} 掺杂策略,增强了紫外光的发射。进一步构建核壳结构,利用惰性壳层的物理隔离作用有效抑制了表面缺陷引起的发光中心离子荧光猝灭现象。基于水包油微乳液自组装技术,制备了具有分级结构的 NaREF_4/MO 纳米团簇。该复合体系通过界面能量传递机制,成功实现了宽禁带半导体氧化物在近红外波段的敏化激发。在氙灯的照射下,通过亚甲基蓝染料的降解验证纳米团簇的光催化性能。实验结果证明, NaREF_4/MO 纳米团簇结构显示出良好的催化性能,通过调整 NaREF_4/MO 二者的比例(1:2)实现了对催化效果的精确调控,辐照 20 min 的降解率为 100%,比单纯 ZnO 纳米颗粒在相同条件下对亚甲基蓝溶液的降解效率提高了 40%。

关键词: 氟化稀土钠; 宽禁带金属氧化物; 光催化; 上转换荧光纳米材料; 纳米团簇

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250076 CSTR: 32170.14.CJL.20250076

Efficient Photocatalysis of Sodium Rare Earth Fluoride and Metal Oxide Nanoclusters

KONG Deqi^{1,2}, QIN Feng^{1,2}, YANG Zhuo^{1,2}, LIU Deming^{1,2*}, LIU Lei¹, SHEN Dezhen^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence Science and Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liudeming@ciomp.ac.cn; shendz@ciomp.ac.cn

Abstract: This study successfully prepared efficient photocatalytic nanocluster materials by combining rare earth-doped upconversion nanoparticles (NaREF_4) with metal oxides (TiO_2 , ZnO). By employing a high-concentration Yb^{3+} doping strategy through shell layer epitaxy, the emission of ultraviolet light was enhanced. Furthermore, a core-shell structure was constructed, utilizing the physical isolation effect of the inert shell layer to effectively suppress the fluorescence quenching phenomenon caused by surface defects in the luminescent centers. Using a water-in-oil microemulsion self-assembly technique, NaREF_4/MO nanoclusters with a hierarchical structure were fabricated. This composite system successfully achieved sensitized excitation of wide bandgap semiconductor oxides in the near-infrared region through an interfacial energy transfer mechanism. Under the irradiation of a xenon lamp, the photocatalytic performance of the nanoclusters was verified by the degradation of methylene blue dye. Experimental results demonstrated that the NaREF_4/MO nanocluster structure exhibited excellent catalytic performance, with precise control over the catalytic effect achieved by adjusting the ratio of NaREF_4 to MO (1:2), resulting in a degradation rate of 100% after 20 min of irradiation. This performance was 40% higher than that of pure ZnO nanoparticles under the same conditions for the degradation of methylene blue solution.

Key words: sodium rare earth fluoride; wide-bandgap metal oxides; photocatalysis; upconversion nanoparticle; nanoclusters

收稿日期: 2025-03-15; 修订日期: 2025-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(61975204)

Supported by National Natural Science Foundation of China (61975204)

1 引 言

随着全球能源危机和环境污染问题的日益严峻,开发高效、可持续的光催化材料已成为材料科学和环境科学领域的重要研究热点^[1-3]。光催化技术利用光能驱动化学反应,能够有效降解有机污染物、分解水制氢以及还原二氧化碳^[4-6]等,具有广泛的应用前景。在众多光催化材料中,金属氧化物^[7-9]因其优良的光学性质、化学稳定性和相对低廉的成本而受到广泛关注。然而,传统金属氧化物(如二氧化钛、氧化锌等)在光催化过程中仍然面临一些挑战,如光吸收范围有限、光生载流子复合速率高等,这些问题严重制约了其光催化效率的提升。

为了解决上述问题,研究者们尝试通过掺杂其他金属离子(如铁、铬、钴等)或非金属元素(如氮、硫、磷等)^[10-12]来调节金属氧化物的能带结构,增强其对可见光的吸收能力,降低光生载流子的复合率。然而,部分贵金属氧化流失的问题导致其循环使用次数极低,大大降低催化效率。另一种常用方法是将金属氧化物与其他半导体材料复合,形成异质结结构^[13-15]。异质结可以通过界面电场有效促进光生载流子的分离,减少复合率,提高光催化活性。

然而,异质结构在长时间光照下可能发生腐蚀,尤其是强氧化环境下。同时,异质结构的制备通常需要精确控制界面结构和能带匹配,这会大大限制高效催化材料的可选择范围。此外,异质结构的复杂制备工艺和高合成成本也制约了其广泛应用。

四氟化稀土钠(如 NaYF_4 、 NaGdF_4 等)作为一类

高效的上转换发光基质材料,可以将低能量的近红外光(如太阳能中的长波光)转换为高能量的可见光或紫外光,Chen和Wang团队通过设计异质壳层结构,调整发光层厚度实现能量迁移的精细调节,继而实现对高阶上转换的发光增强^[16]。将其与传统的金属氧化物光催化剂结合,不仅可以扩展光催化材料的光吸收范围,还能通过形成异质结来促进光生载流子的分离,降低复合率,从而有效提高光催化反应效率^[17-18]。在以往的研究中,已经证明了四氟稀土钠与金属氧化物复合这一策略的可行性^[19-20]。例如,四氟稀土钠与金属氧化物的复合材料在自然光照射下表现出显著的光催化活性,能够有效降解水中有机污染物。此外,四氟稀土钠的引入还可以提高金属氧化物的光稳定性,延长催化剂的使用寿命。但是,四氟稀土钠紫外发射的效率通常比较低,复合材料的制备工艺复杂,不利于低成本生成,这些现实问题限制了这种复合光催化材料的发展。

为克服上述问题,我们提出了一种更为简单有效的纳米团簇制备工艺,将氟化稀土钠与金属氧化物纳米颗粒结合成具有团簇结构的高效复合光催化材料(如图1所示)。该工艺采用水包油微乳液法,在常温常压下仅需超声搅拌即可完成,具有良好的可重复性、较低的成本和环境友好性,适合大规模生产。纳米团簇结构紧实,且分散性好,能够有效抵抗光腐蚀和团聚现象。同时,相比于传统的异质结构材料会因制备过程复杂导致整体性能具有较大的不确定性,这种团簇的构成材料之间具有更高的兼容性,可以通过选择高质量的纳米材料以及合适的构成比例,来提高整体性能。

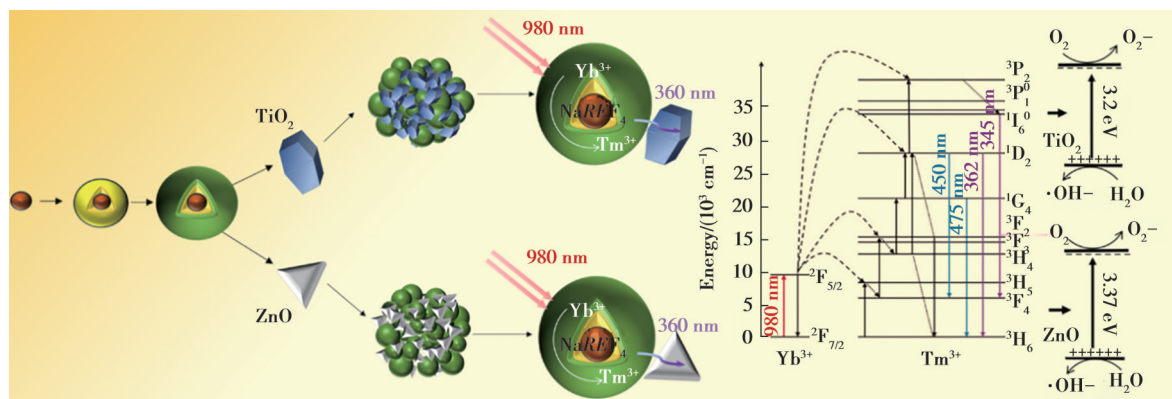


图1 氟化稀土钠-金属氧化物纳米团簇合成及团簇能量传递示意图

Fig.1 Schematic diagram of the synthesis and energy transfer within sodium rare earth fluoride-metal oxide nanoclusters

2 实 验

2.1 氟化钆钠(NaGdF_4)核壳纳米晶制备

(1) 8 nm NaGdF_4 纳米晶种的制备

采用高温共沉淀法^[21],将 1.0 mmol GdCl_3 (溶于 1 mL 甲醇)与 6 mL 油酸(OA)、15 mL 十八烯(ODE)加入 100 mL 三颈烧瓶。体系经 Ar 气保护下持续升温:150 °C 脱气 30 min→自然冷却至室温→注入含 4 mmol NH_4F 与 2.5 mmol NaOH 的甲醇溶液(10 mL),持续搅拌 60 min→梯度升温至 110 °C 保温 30 min(去除溶剂)→快速升温至 275 °C 反应 1.5 h。产物经环己烷/乙醇/甲醇(2:3:2, *v/v*)离心洗涤 4 次(11 000 r/min×10 min),最终分散于环己烷(浓度 0.1 mmol/mL)。

(2) 15 nm NaGdF_4 @ NaYbF_4 (氟化镱钠):Tm 核壳结构制备^[22]

将 1.99 mmol YbCl_3 与 0.1 mmol TmCl_3 (甲醇溶解,1 mL)与 OA(10 mL)、ODE(10 mL)混合于反应体系。Ar 气保护下升温至 160 °C 脱气 30 min→降温至 100 °C→加入 8 nm NaGdF_4 核层溶液(1 mmol)→注入含 4 mmol NH_4F 与 2.5 mmol NaOH 的甲醇溶液(10 mL)。梯度升温程序:120 °C 保温 30 min(去除环己烷)→300 °C 反应 1 h。产物经乙醇离心纯化后分散于环己烷(浓度 0.5 mmol/mL)。

(3) 21 nm NaGdF_4 @ NaYbF_4 :Tm@ NaYF_4 (氟化钇钠)三壳层结构制备

参照步骤(2),将壳层前驱体替换为 2 mmol YCl_3 甲醇溶液(1 mL),以 15 nm NaGdF_4 @ NaYbF_4 为核层进行外延生长。最终产物离心后分散于环己烷(浓度 0.5 mmol/mL)用于后续实验。

2.2 金属氧化物纳米晶合成

(1) ZnO 纳米晶

将 1 mmol 乙酸锌(甲醇溶解)与 3 mL OA、10 mL ODE 混合,Ar 气下 150 °C 脱气 30 min→加入 15 mmol 油胺(OAM)与 15 mmol 十八醇→240 °C 反应 30 min。产物经乙醇/环己烷(2:1, *v/v*)离心洗涤 3 次,分散于环己烷(浓度 0.1 mmol/mL)。

(2) TiO_2 纳米晶

参考文献[23]改进水热法:配制 0.1 mol/L 氟化钛(TiF_4)与 0.1 mol/L 氯化钛(TiCl_4)前驱液(量比 1:1)。将 10.2 mL ODE 与 1.5 mmol OLAC 加入反应体系→120 °C 脱气 1 h→注入 1.5 mL 前驱液(60 °C)→快速升温至 290 °C 成核 10 min→通过

注射泵(0.3 mL/min)连续注入 8.5 mL 前驱液。产物经乙醇/环己烷(2:1, *v/v*)离心纯化后分散待用(浓度 0.1 mmol/mL)。

2.3 团簇合成

制备 $\text{NaREF}_4/\text{ZnO}$ 团簇与 $\text{NaREF}_4/\text{TiO}_2$ 团簇使用 CTAB 作为乳化剂合成 NPCs(Nanoparticle Clusters)。将 NaREF_4 和 MO 纳米颗粒(各 0.1 mmol)混合超声 10 min。再将混合溶液加入到 4 mL 的 0.1 mol/L CTAB 水溶液中,超声搅拌 5 min 以形成稳定的胶束悬浮液。纳米颗粒最初分散在油相溶液中,它们在乳化后仍会留在油滴内。环己烷通过蒸发去除,使 NPs 在胶束内凝结,将形成一个数百纳米的团簇。用 10 mL 乙醇离心洗涤 4 次后,得到的纳米晶体重新分散在 2 mL 的去离子水中。选择不同种类纳米颗粒重复上述操作可以得到相应的团簇样品。

2.4 团簇光催化实验

取团簇分散液(NaREF_4 与 MO 各 0.1 mmol)与 5 mL 亚甲基蓝(MB, 15 mg/L)混合→暗反应 20 min(25 °C, 磁力搅拌)达到吸附平衡→取样离心(12 000 r/min×5 min)获取初始吸光度(A_0)。使用 CEL-HXUV300 型氙灯光源(AM 1.5G 滤光片,单位面积功率 0.3 W/cm² 氙灯光谱范围 250~2 000 nm)辐照反应体系,间隔 10 min 取样→离心去除催化剂→采用 Hitachi F-7000 分光光度计测定 664 nm 处吸光度(A_t),计算降解率($\eta=(1-A_t/A_0)\times 100\%$)。

2.5 催化性能调控实验

固定纳米晶总摩尔数(0.2 mmol),调控 NaREF_4 与 MO 量比(1:1、1:2、1:3),通过 60 min 降解率对比确定最优比例。

2.6 样品表征

样品形貌及晶体结构表征:使用 FEI Talos F200S 型高分辨透射电子显微镜(TEM);DMAX-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)。光学性质表征:采用 FSL-1000 型荧光光谱仪;Hitachi F-7000 分光光度计。

3 结果与讨论

3.1 核壳结构四氟稀土钠及纳米团簇的形貌结构表征结果分析

为了提高上转换纳米颗粒的紫外发射效率,设计了“惰性内核-发光层-惰性外壳”的核-壳-壳结构。与传统设计的“发光核-惰性壳”的核壳结构不同,这种结构使大量的 Yb 和微量的 Tm 均匀分布在一个薄层空间内。Yb-Yb 非辐射跃迁的

能量被限制在一个含有 Tm^{3+} 的狭小空间内,有利于 Tm^{3+} 得到更多来自于 Yb^{3+} 的能量,从而提高 Tm 的高阶紫外光的发射。由 8 nm NaGdF_4 纳米晶作为种子,分别外延生长了 $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 发光层,以及 NaYF_4 惰性层。样品制备的各个阶段的形貌表征如图 2 所示。图 2(a) 为通过高温共沉淀法合成的 8 nm NaGdF_4 纳米晶。图 2(b) 为用 8 nm NaGdF_4 为种子进行第一层壳生长的 15 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 。图 2(c) 为以 15 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 为种子继续生长惰性壳后得到的 21 nm $\text{NaGdF}_4@$

$\text{NaYbF}_4:\text{Tm}@\text{NaYF}_4$ 核壳纳米颗粒。图 2(d) 显示这 3 个样品都是六方相的晶体结构。通过最终样品的元素分析表征,我们可以明确 Gd、Y 和 Yb 三种元素在纳米颗粒中的分布。图 2(e) 为最终样品的 STEM 高角环形暗场成像(HAADF)图,可以明显地看到由 NaYF_4 形成的惰性壳。图 2(f)、(g)、(h) 为与图 2(e) 相对应的 EDS 元素分析图。结果显示, Gd 元素主要分布在内部, Y 元素分布在最外层, 而 Yb 元素主要分布在 Gd 元素与 Y 元素的中间区域, 这与设计的三层核壳结构一致。

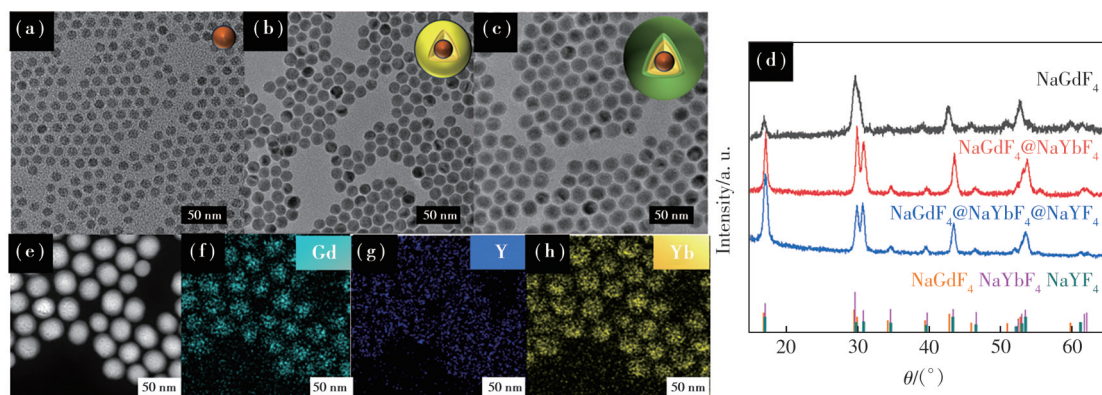


图 2 样品形貌与晶体结构表征。(a) 8 nm NaGdF_4 TEM 图; (b) 15 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4$ TEM; (c) 21 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ TEM; (d) NaGdF_4 、 $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4$ 、 $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ XRD; (e) $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$ HAADF 图, 以及其对应的元素分析扫描图; (f) Gd 元素分布图; (g) Y 元素分布图; (h) Yb 元素分布图

Fig.2 Morphology and crystal structure characterization of the samples. (a) TEM image of 8 nm NaGdF_4 . (b) TEM image of 15 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4$. (c) TEM image of 21 nm $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$. (d) XRD patterns of NaGdF_4 , $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4$, and $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$. (e) HAADF image of $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$, and the corresponding elemental mapping images. (f) Gd element distribution. (g) Y element distribution. (h) Yb element distribution

图 3(a)、(b) 分别为 18 nm ZnO 纳米晶的 XRD 和 TEM 图, ZnO 为典型的六方晶系, 且尺寸均匀。图 3(c)、(d) 为 50.8 mg/mL 的 NaREF_4 和 8 mg/mL 的 ZnO 纳米晶各 0.1 mmol 制备的团簇 TEM 图。经过离心清洗后, 团簇大小均匀, 单体团簇尺寸为 500 nm 左右。在图 3(d) 中, 球形的 NaREF_4 与锥形的 ZnO 形成紧密接触, 这为两者间的能量传递提供了有利条件。

图 3(e)、(f) 为 TiCl_4 原液制备的棒状 TiO_2 纳米晶 XRD 图像和 TEM 图, 棒状 TiO_2 尺寸均匀, 长约 20 nm, 宽 3 nm。图 3(g)、(h) 为 0.5 mmol/mL 的 NaREF_4 和 0.1 mmol/mL 的 TiO_2 纳米晶各 0.1 mmol 制备的团簇 TEM 图。圈中的球形纳米晶为 NaREF_4 , 条状纳米晶为 TiO_2 。条状 TiO_2 由于形状与 NaREF_4 相差较大, 只能包覆在 NaREF_4 团簇的外面, 不利于二者间的能量传递。

为此, 我们尝试了调整原液类型从而改变

TiO_2 形貌以适配 NaREF_4 。图 3(i)、(j) 为 TiCl_4 和 TiF_4 等比例混合原液制备的 18 nm 块状 TiO_2 , 尺寸均匀。图 3(k)、(l) 为 0.5 mmol/mL 的 NaREF_4 和 0.1 mmol/mL 的 TiO_2 纳米晶各 0.1 mmol 制备的团簇 TEM 图。圈中的球形纳米晶为 NaREF_4 , 块状纳米晶为 TiO_2 。 NaREF_4 和块状 TiO_2 组成的团簇尺寸也在 500 nm 左右。

3.2 NaREF_4 荧光光谱和金属氧化物的吸收光谱分析

如图 4(a) 所示为块状和条状 TiO_2 及 ZnO 的吸收光谱。三者对小于 380 nm 的紫外光均有明显的吸收, 这与 Yb-Tm 共掺的上转换纳米晶体的紫外发光 345 nm ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$)、362 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 完全匹配。提高上转换纳米颗粒的紫外发光有助于直接提高光催化效率。图 4(b) 为 $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 与 $\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}@\text{NaYF}_4$ 在 980 nm 激光激发下的发射谱对比。在不同激发功率下,

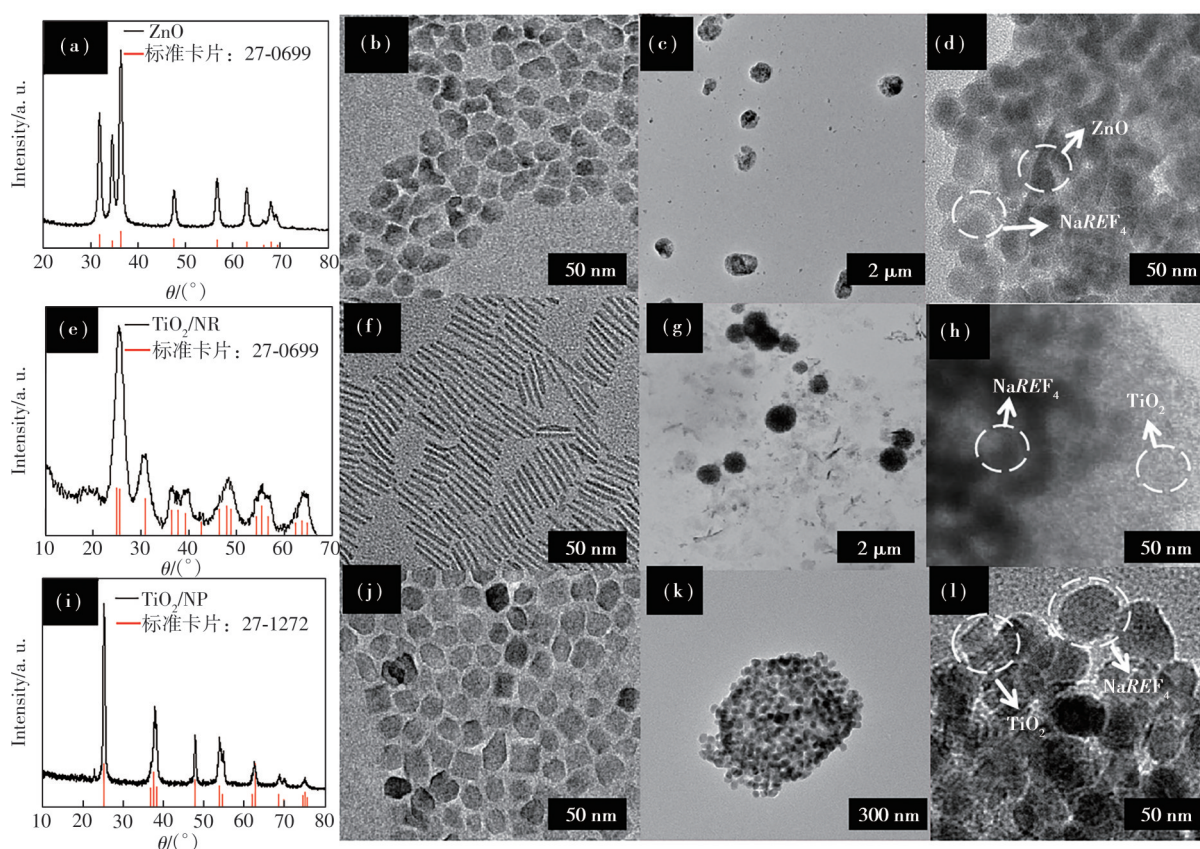


图3 金属氧化物与团簇样品晶体结构与形貌表征: ZnO的XRD图(a)和TEM图(b), NaREF₄/ZnO团簇的低倍TEM图(c)与高倍TEM图(d); 棒状TiO₂的XRD图(e)和TEM图(f), 用其制备的NaREF₄/TiO₂团簇的低倍TEM图(g)与高倍TEM图(h); 块状TiO₂的XRD图(i)和TEM图(j), 用其制备的NaREF₄/TiO₂团簇低倍TEM图(k)与高倍TEM图(l)

Fig.3 Characterization of crystal structure and morphology of metal oxides and cluster samples: XRD pattern of ZnO (a) and TEM image (b), low-magnification TEM image (c) and high-magnification TEM image (d) of NaREF₄/ZnO clusters. XRD pattern of rod-shaped TiO₂ (e) and TEM image (f), low-magnification TEM image (g) and high-magnification TEM image (h) of NaREF₄/TiO₂ clusters prepared from it. XRD pattern of bulk TiO₂ (i) and TEM image (j), low-magnification TEM image (k) and high-magnification TEM image (l) of NaREF₄/TiO₂ clusters prepared from it

在最外层惰性壳层生长后, NaGdF₄@NaYbF₄:Tm@NaYF₄高阶上转换的各个发射峰的强度都得到了600倍以上提升。这说明, 我们设计的“惰性核-发光壳-惰性壳”结构可以明显增强紫外光的发射。将NaYbF₄:Tm以核壳结构的方式外延生长在NaGdF₄惰性核外, 不但可以实现Yb³⁺的高浓度掺杂, 提升整体能量的吸收效率, 而且改善了Yb³⁺、Tm³⁺的掺杂均匀性, 避免Tm-Tm交叉弛豫。NaYF₄惰性壳层可以有效减小表面悬空键和缺陷并物理隔离发光中心与外部环境, 防止表面吸附物质或声子振动耗散对发光中心离子的荧光猝灭效应。Wang和Chen团队也分别证明了这种结构对紫外射增强有重要作用。

为了进一步提升发光性能, 我们对惰性壳层的厚度以及发光层中Tm的掺杂浓度进行了优化。通过调整Gd:Yb:Y的量比为1:2:1时, 最外

层壳层厚度为1 nm。Gd:Yb:Y为1:2:2时, 最外层壳层厚度为2 nm。Gd:Yb:Y为1:2:3时, 最外层壳层厚度为2.5 nm。分别对三种不同壳层厚度NaREF₄进行荧光光谱测试。如图4(c)、(d)所示, 随着壳层厚度的增加, 荧光强度显著增强, 生长2 nm惰性壳的样品要比1 nm惰性壳样品增强6倍; 而生长了2.5 nm惰性壳的样品则增强了15倍。由此可见, 生长比较厚的惰性壳层对增强紫外发射至关重要。

同时, 不同Tm³⁺掺杂浓度对紫外发射的影响也不可忽视。如图4(e)、(f)所示, 以362 nm为例, 当掺杂浓度在0.3%~0.7%区间时荧光强度随掺杂浓度升高而增强; 高于0.7%时荧光强度逐渐减弱。然而, 对于具有更高阶上转换过程的345 nm的发射, 荧光强度在Tm³⁺掺杂大于1%后明显减弱。这是由于提高Tm³⁺掺杂浓度会使发光层中的

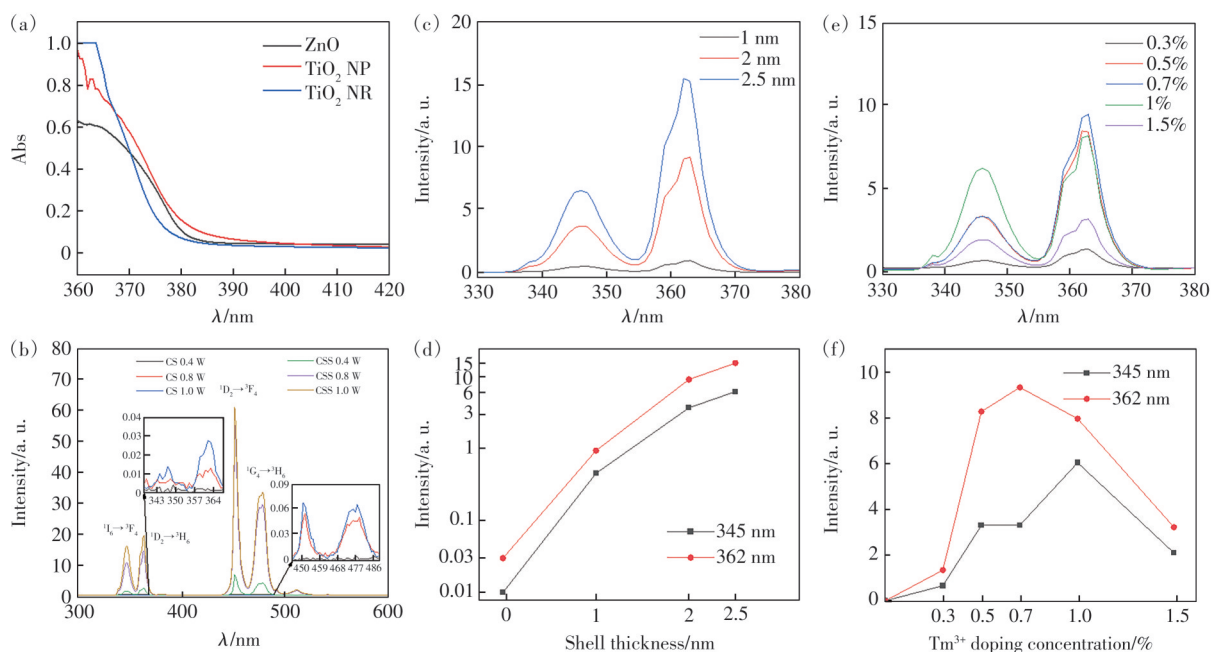


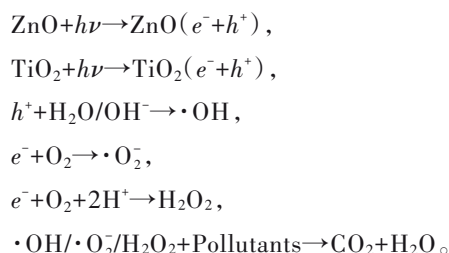
图 4 (a) ZnO, 块状、棒状 TiO_2 吸收光谱; (b) $\text{NaGdF}_4@NaYbF_4$ 与 $\text{NaGdF}_4@NaYbF_4@NaYF_4$ 荧光光谱对比; (c) 固定 1% Tm 掺杂, 不同 NaYF_4 壳层厚度 NaREF_4 345 nm、362 nm 荧光光谱; (d) 荧光光谱点线对比; (e) 固定 2 nm 惰性壳层厚度, 不同 Tm^{3+} 掺杂浓度, NaREF_4 在 345 nm、362 nm 处的荧光光谱; (f) 荧光光谱点线对比

Fig.4 (a) Absorption spectra of bulk and rod-shaped TiO_2 . (b) Comparison of fluorescence spectra of $\text{NaGdF}_4@NaYbF_4$ and $\text{NaGdF}_4@NaYbF_4@NaYF_4$. (c) Fluorescence spectra of NaREF_4 at 345 nm and 362 nm with a fixed 1% Tm doping and varying NaYF_4 shell thicknesses. (d) Comparison of fluorescence spectra in point and line formats. (e) Fluorescence spectra of NaREF_4 at 345 nm and 362 nm with a fixed 2 nm inert shell thickness and varying Tm^{3+} doping concentrations. (f) Comparison of fluorescence spectra in point and line formats

Tm^{3+} 与 Tm^{3+} 的平均距离逐渐减小, 当距离小到一定值后, 会发生 Tm^{3+} - Tm^{3+} 的交叉弛豫现象, 这将抑制高阶上转换能量传递发光过程。因此, 为了避免交叉弛豫引起的紫外发光效率下降, Tm^{3+} 浓度不能大于 1%。

3.3 光催化原理分析

当 ZnO 或 TiO_2 吸收能量大于其带隙的光子 (通常为紫外光, 包括太阳光自身的紫外波段以及 NaREF_4 红外激发上转换发射的紫外光) 时, 价带 (VB) 中的电子被激发到导带 (CB), 同时在价带中留下空穴 (h^+)。光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 在半导体内部迁移, 部分电子和空穴会复合, 而另一部分则迁移到表面参与氧化还原反应。空穴 (h^+) 与吸附在催化剂表面的水分子 (H_2O) 或羟基 (OH^-) 反应, 生成强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。电子 (e^-) 与吸附在催化剂表面的氧气 (O_2) 反应, 生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 或过氧化氢 (H_2O_2)。生成的活性氧物种 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2) 具有强氧化性, 能够降解有机污染物 (如亚甲基蓝 MB) 为小分子或矿化为 CO_2 和 H_2O 。原理公式如下:



3.4 团簇荧光光谱和催化效果分析

图 5(a)、(b) 展示了 NaREF_4 -ZnO、 NaREF_4 - TiO_2 两种团簇与 NaREF_4 的荧光光谱。为了便于对比, 在 447 nm 处进行了归一化处理。两种团簇在 980 nm 激光激发下, 345 nm ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 和 362 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$) 的发射强度明显降低。 NaREF_4 -ZnO 团簇的紫外发射衰减得明显比 NaREF_4 - TiO_2 团簇的更彻底。说明经过 980 nm 激光激发后, NaREF_4 发射的紫外光大部分被 ZnO 以及 TiO_2 所吸收, 而且 ZnO 的吸收明显强于 TiO_2 。随后, 我们分别测试了 NaREF_4 与 NaREF_4 -MO 纳米团簇的荧光寿命, 结果如图 5(c) 所示。纳米团簇的荧光寿命短于 NaREF_4 , 说明激发的紫外光以能量的形式传递出去, 结合二者的荧光光谱, 进一步说明 NaREF_4 的紫外发射被金属氧化物吸收。

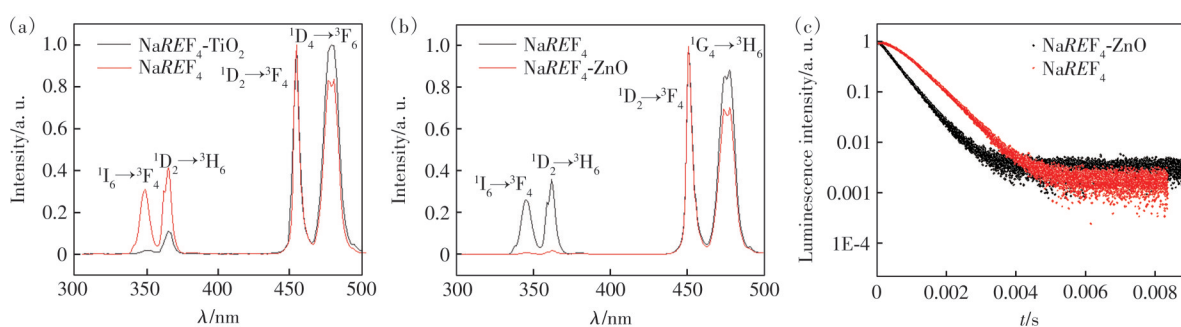


图5 (a) NaREF₄与 NaREF₄-TiO₂ 荧光光谱归一化对比; (b) NaREF₄与 NaREF₄-ZnO 荧光光谱归一化对比; (c) 纳米团簇与 NaREF₄ 荧光寿命对比

Fig.5 (a) Normalized comparison of the fluorescence spectra of NaREF₄ and NaREF₄-TiO₂. (b) Normalized comparison of the fluorescence spectra of NaREF₄ and NaREF₄-ZnO. (c) Comparison of the fluorescence lifetime between the nanoclusters and NaREF₄

我们制备了五组催化剂, 分别是 NaREF₄、TiO₂、ZnO、NaREF₄-ZnO 团簇以及 NaREF₄-TiO₂ 团簇。如图 6(a) 所示, 经过 20 min 暗光吸附, 纯 MB 溶液浓度没有发生变化, 四组催化剂分别有 5%~10% 左右吸附作用带来的 MB 浓度变化。

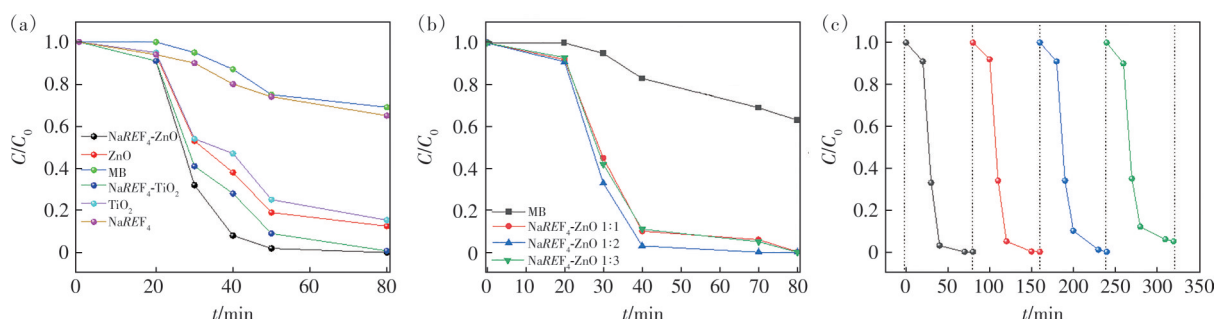


图6 (a) MB、TiO₂、ZnO、NaREF₄、NaREF₄-ZnO、NaREF₄-TiO₂ 20 min 暗光吸附及 60 min 催化测试效果图(氙灯单位面积功率 0.3 W/cm²); (b) MB、不同比例 NaREF₄ 与 ZnO 20 min 暗光吸附及 60 min 催化效果图(氙灯单位面积功率 0.3 W/cm²); (c) 纳米团簇循环催化降解图

Fig.6 (a) Photocatalytic performance test results of MB, TiO₂, ZnO, NaREF₄, NaREF₄-ZnO, and NaREF₄-TiO₂ under 20 min of dark adsorption and 60 min of catalytic reaction (xenon lamp power: 0.3 W/cm²). (b) Photocatalytic performance test results of MB with different NaREF₄/ZnO ratios under 20 min of dark adsorption and 60 min of catalytic reaction (xenon lamp power: 0.3 W/cm²). (c) Cyclic catalytic degradation of the nanoclusters

随后进行了 60 min 氙灯模拟催化实验。我们发现, 单独 ZnO 60 min (总时长 80 min) 的降解率为 83%, 单独 NaREF₄ 降解率为 35%, NaREF₄-ZnO 为 100%。单独 TiO₂ 降解率为 80%, NaREF₄-TiO₂ 为 98%。因此, 我们发现相同物质的量的 NaREF₄-MO 团簇的催化效果优于单独的 ZnO 和 TiO₂。由于 ZnO 的六方闪锌矿结构相较于二氧化钛的锐钛矿或金红石结构不同, 有助于电子跃迁行为的发生, 另外, 二氧化钛相对较薄的表面会有更多的表面缺陷阻碍内部电子跃迁的发生, 这使得 ZnO 的电子跃迁速度较快。NaREF₄-ZnO 团簇结构在催化时间 30 min (总时长 50 min) 时降解率就接近 100%, 而在 30 min (总时长 50 min) 时 NaREF₄-TiO₂ 催化率为 90%。可见 NaREF₄-ZnO 团簇催化

效率略高于 NaREF₄-TiO₂。所以我们选择用 NaREF₄-ZnO 团簇结构进行下一步的比例优化实验。

在确定样品浓度的前提下定量选取样品, 固定 NaREF₄ 与 MO 的总摩尔数。我们选择三种相同质量 (0.2 mmol) 下不同比例的 NaREF₄ 与 ZnO (1:1, 1:2, 1:3) 形成对照组, 探究不同组分的团簇结构的光催化效果是否有变化。结果如图 6(b) 所示, 首先经过 20 min 暗光吸附, 纯 MB 溶液浓度依旧没有变化, NaREF₄-ZnO 团簇组同样有 10% 左右的 MB 浓度变化。NaREF₄/ZnO 为 1:1 时, 20 min (总时长 40 min) 的降解率为 90%; NaREF₄/ZnO 为 1:3 时, 20 min (总时长 40 min) 降解率为 91%。NaREF₄/ZnO 为 1:2 时, 催化效果最佳, 辐照 20 min 的降解率为 100%。ZnO 表面氧空

位较多,可作为电子捕获中心进一步增强电荷分离效率。在相同物质的量下,NaREF₄/ZnO 为 1:2 是催化效果最佳的比例,其表面氧空位的利用率最高。

后续我们还可以进一步设计 NaREF₄的结构提高紫外发射强度,优化团簇结构,以继续提高催化效率。循环催化实验结果如图 6(c)所示,4 次连续催化试验后,催化性能没有明显变化。以上结果与已报道的光催化研究结果相比,表现出更高效的光催化效果^[24-25]。

4 结 论

本文提出了一种更为简单有效的光催化纳米团簇制备工艺,使氟化稀土钠与金属氧化物纳米颗粒结合成为具有团簇结构的高效复合光催化材料。为提高上转换紫外发光效率,设计并制备了惰性核-发光壳-惰性壳的核壳结构 NaREF₄,并对

相关参数进行了优化。显著增强了紫外光的高阶上转换发射,同时利用惰性壳层结构的保护作用,在有效控制氟化稀土钠纳米晶体积的同时,进一步提升了紫外发光强度。通过 TEM、荧光光谱等表征手段,证实了团簇结构能够通过能量传递机制实现对宽禁带半导体金属氧化物的红外激发,从而有效解决了金属氧化物太阳光利用率不足的问题。光催化实验结果表明,NaREF₄-ZnO 团簇催化剂展现出优异的催化降解活性。在 20 min 内,比单纯 ZnO 纳米颗粒在相同条件下对亚甲基蓝溶液的降解效率提高了 40%。通过改变纳米团簇内部 NaREF₄与 MO 的构成比例,可以对团簇光催化性能进一步提升。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250076>

参 考 文 献:

- [1] ZHOU Z L, LI B, LIU X M, *et al.* Recent progress in photocatalytic antibacterial [J]. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2021, 4(5): 3909-3936.
- [2] SHANG W K, LI Y G, HUANG H W, *et al.* Synergistic redox reaction for value-added organic transformation *via* dual-functional photocatalytic systems [J]. *ACS Catal.*, 2021, 11(8): 4613-4632.
- [3] LIU Z, XU B Y, JIANG Y J, *et al.* Photocatalytic conversion of methane: current state of the art, challenges, and future perspectives [J]. *ACS Environ. Au*, 2023, 3(5): 252-276.
- [4] 杨悦,叶明婧,吴子钦,等. S型异质结在光催化还原二氧化碳中的研究进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(S2): 24090151. YANG Y, YE M J, WU Z Q, *et al.* Research progress of S-scheme heterojunction in photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Mater. Rep.*, 2024, 38(S2): 24090151. (in Chinese)
- [5] 赵炎,郝雪薇,时海南,等. 铜掺杂 TiO₂/PCN 异质结光催化还原二氧化碳性能研究 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 21-27. ZHAO Y, HAO X W, SHI H N, *et al.* Study on photocatalytic CO₂ reduction performance of Cu-doped TiO₂/PCN heterojunction [J]. *Inorg. Chem. Ind.*, 2023, 55(8): 21-27. (in Chinese)
- [6] 郭鹏宇,张栢宁,游传绪,等. 光催化剂分解水制取氢气的研究进展 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2025, 63(1): 160-172. GUO P Y, ZHANG B N, YOU C X, *et al.* Research advance of photocatalysts for water splitting to generate hydrogen [J]. *J. Jilin Univ. (Sci. Ed.)*, 2025, 63(1): 160-172. (in Chinese)
- [7] HAN M J, WANG S F, CHEN X Y, *et al.* Spinel CuB₂O₄ (B=Fe, Cr, and Al) oxides for selective adsorption of Congo red and photocatalytic removal of antibiotics [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(8): 11194-11207.
- [8] JUNG H, SNYDER C, XU W Q, *et al.* Photocatalytic oxidation of dissolved Mn²⁺ by TiO₂ and the formation of tunnel structured manganese oxides [J]. *ACS Earth Space Chem.*, 2021, 5(8): 2105-2114.
- [9] WANG R, LU S Y, JIANG P F, *et al.* First-principles calculations on narrow-band Gap d¹⁰ metal oxides for photocatalytic H₂ production: role of unusual In²⁺ cations in band engineering [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(14): 5872-5879.
- [10] HOSSAIN R, UDDIN A, KHAN M A. Mechanistic understanding in manipulating energetics of TiO₂ for photocatalysis [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(23): 10897-10912.
- [11] 刘洋,李恩田. 过渡金属离子掺杂 TiO₂ 光催化降解汽油气的性能研究 [J]. 现代化工, 2024, 44(5): 200-205.

- LIU Y, LI E T. Study on photocatalytic degradation of gasoline gas by transition metal ions doped TiO_2 [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2024, 44(5): 200-205. (in Chinese)
- [12] 刘方园, 徐鲁艺, 修阳, 等. 非金属元素掺杂纳米二氧化钛 [J]. *化学通报*, 2021, 84(2): 108-119.
- LIU F Y, XU L Y, XIU Y, *et al.* Non-metallic element doped titanium dioxide [J]. *Chemistry*, 2021, 84(2): 108-119. (in Chinese)
- [13] TONG T Z, FANG K Q, THOMAS S A, *et al.* Chemical interactions between nano-ZnO and nano- TiO_2 in a natural aqueous medium [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(14): 7924-7932.
- [14] CAO Y A, ZHANG X T, YANG W S, *et al.* A bicomponent $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ particulate film for photocatalysis [J]. *Chem Mater.*, 2000, 12(11): 3445-3448.
- [15] CHEN Z H, LI D P, CHEN C J. Urchin-like TiO_2/CdS nanoparticles forming an S-scheme heterojunction for photocatalytic hydrogen production and CO_2 reduction [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(23): 21897-21908.
- [16] CHEN X, JIN L M, KONG W, *et al.* Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 10304.
- [17] LUO Q, YU J, DENG X S, *et al.* Preparation of $\text{NaYF}_4:\text{Tm}$, Yb , and Gd luminescent nanorods/ SiO_2 nanospheres composite thin film and its application in perovskite solar cells [J]. *Materials*, 2023, 16(21): 6917.
- [18] BURIKOV S, FILIPPOVA E, PROYDAKOVA V, *et al.* The influence of concentrations of sensitizers and activators on luminescence kinetics parameters of up-conversion nanocomplexes $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [J]. *Photonics*, 2024, 11(3): 228.
- [19] SU Y X, LIU L, WEN S P. Broadband $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, $\text{Tm}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Nd/TiO_2 nanoparticles anchored on SiO_2 /carbon electrospun fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(11): 12576-12587.
- [20] POLIUKHOVA V, KANG M S, HONG A R, *et al.* ZnO/Zns nanoparticles on $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ Tm for near-infrared-activated photocatalytic Cr(VI) reduction [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(10): 14478-14491.
- [21] LIU D M, XU X X, WANG F, *et al.* Emission stability and reversibility of upconversion nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(39): 9227-9234.
- [22] LIU D M, JIN Y, DONG X T, *et al.* Low-temperature-induced controllable transversal shell growth of NaLnF_4 nanocrystals [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 654.
- [23] GORDON T R, CARGNELLO M, PAIK T, *et al.* Nonaqueous synthesis of TiO_2 nanocrystals using TiF_4 to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(15): 6751-6761.
- [24] 杨晓林, 张进康, 李春荣, 等. Al、Li 共掺杂 ZnO 制备及其表面结构对光催化性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2025, 44: 1-17.
- YANG X L, ZHANG J K, LI C R, *et al.* Preparation of Al and Li co-doped ZnO and the effect of its surface structure on photocatalytic performance [J]. *Acta Mater. Compos. Sinica*, 2025, 44: 1-17. (in Chinese)
- [25] 贾哲, 方向明, 高世勇, 等. PbSe/TiO_2 同轴异质结纳米管的制备及光催化性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 181-187.
- JIA Z, FANG X M, GAO S Y, *et al.* Fabrication and photocatalytic properties of PbSe/TiO_2 coaxial heterojunction nanotubes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2): 181-187. (in Chinese)



孔德祺(2000-),男,吉林省吉林市人,硕士研究生,2022年于长春理工大学获得学士学位,主要从事异质复合纳米材料的研究。

E-mail: kongdeqi22@mails.ucas.ac.cn



申德振(1959-),男,辽宁铁岭人,博士,研究员,1993年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事宽禁带 II-VI 族半导体光电子材料、器件及物理方面的研究。

E-mail: shendz@ciomp.ac.cn



刘德明(1986-),男,吉林省吉林市人,博士,研究员,2016年于麦考瑞大学获得博士学位,主要从事纳米晶体可控合成及稀土发光纳米材料方面的研究。

E-mail: liudeming@ciomp.ac.cn