



镧系离子掺杂的近红外复合光催化剂的合成研究进展

李耀武¹ 黄辰曦¹ 陶 伟^{*1} 钱海生^{*1,2}

(¹ 合肥工业大学生物与医学工程学院, 合肥 230009)

(² 合肥工业大学纳米医学与环境化学实验室, 合肥 230009)

摘要: 近红外光能量占太阳能的 44%, 但是传统半导体光催化剂难以利用近红外光, 因此制备近红外光催化剂是近年来的研究热点。本文阐述了镧系离子掺杂的近红外光催化剂催化的基本原理, 综述了镧系离子掺杂上转换纳米材料/半导体复合近红外光催化剂的合成方法及特点, 重点介绍了外延生长法, 静电纺丝法与化学组装法。并对这些近红外光催化材料在光降解污染物和光解水领域的应用进行了总结并对其应用前景进行了展望。

关键词: 近红外光催化剂; 镧系离子掺杂; 复合材料; 合成方法

中图分类号: O614.33; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0361-16

DOI: 10.11862/CJIC.2017.038

Synthetic Progress of Compositd Photocatalysts Doped by Lanthanide Ions and Driven by Near Infrared Light

LI Yao-Wu¹ HUANG Chen-Xi¹ TAO Wei^{*1} QIAN Hai-Sheng^{*1,2}

(¹School of Biological and Medical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(²Laboratory of Nanomedicine and Environmental Catalysis, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

Abstract: Traditional semiconductor photocatalysts are not activated by near infrared light but ultraviolet (UV) light. Owing to 44% of the incoming solar energy for near infrared (NIR) light, it's one of the hottest research topics for fabricating the photocatalysts driven by NIR light in the past few decades. In this paper, we have demonstrated the photocatalytic principle and reviewed the synthetic techniques for the fabrication of the lanthanide ions doped upconversion nanomaterials/semiconductors compositd photocatalysts. The synthetic techniques including epitaxial growth, electrospinning and chemical assembly have been discussed carefully. We also have highlighted the important applications in photodegradation of wastewater and photoelectrochemical (PEC) water splitting for these photocatalysts. Furthermore, the applications of this kind of photocatalysts driven by NIR light in the future are prospected.

Keywords: near-infrared light-driven photocatalysts; lanthanide ions doping; composite materials; synthetic methods

0 引 言

煤炭、石油、天然气等化石燃料的存贮量已不能满足人类社会长期发展的需求, 而且在使用这些

化石燃料的过程中, 产生的有害物质会导致严重的环境污染, 因此开发绿色的能源技术和环保技术已经迫在眉睫^[1-2]。半导体光催化技术是一种可以充分地利用太阳能的绿色技术, 可以将太阳能转化为化

收稿日期: 2016-08-29。收修改稿日期: 2016-11-02。

国家自然科学基金(No.21471043, 21304028)资助项目。

*通信联系人。E-mail: taow@hfut.edu.cn, shqian@hfut.edu.cn

学能,例如光解水制氢,也可以将污水中的有机污染物完全催化分解为无害的二氧化碳(CO_2)和水(H_2O),被认为是解决能源危机和环境污染的有效途径之一。

目前,光催化技术常用的半导体材料如 TiO_2 ^[3]、 ZnO ^[4]、 CdS ^[5]、 Bi_2WO_6 ^[6]等,然而这些半导体催化剂吸收太阳光谱中的紫外光或者可见光,太阳能利用效率较低。近几十年来,国内外研究者通过离子掺杂法^[7]、半导体复合法^[8]、贵金属沉积法^[9]、染料敏化法^[10]和利用上转换荧光材料^[11]等对半导体催化剂进行改性,用以拓展半导体光催化剂的光响应范围。其中,将半导体材料与上转换荧光材料结合的方法引起了研究者的广泛关注。该方法是将镧系离子(例如 Eu^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等)掺杂的上转换荧光纳米结构材料与半导体材料结合在一起形成复合材料,复合材料中的镧系离子会将近红外光转换为半导体催化剂可以吸收的紫外光或可见光,继而产生光催化活性。半导体材料与上转换荧光材料复合光催化剂近红外光催化的原理,如图 1 所示:(1) 镧系离子吸收多个近红外低能光子;(2) 吸收多个近红外低能光子后,经能量共振转移过程转换为高能光子(紫外光或可见光);(3) 这些高能光子将半导体价带(VB)上的电子激发到导带(CB),产生光生电子(e^-)和空穴(h^+);(4) 光生 e^- 和 h^+ 迁移至半导体表面,与表面吸附物种进行氧化还原反应,从而实现对近红外光的利用,拓宽半导体催化剂的光响应范围^[12]。

上述步骤(1)和(2)涉及到上转换发光性能。镧系离子掺杂的上转换发光材料由基质和掺杂离子组成。基质本身无发光特性,但其可以为镧系离子地

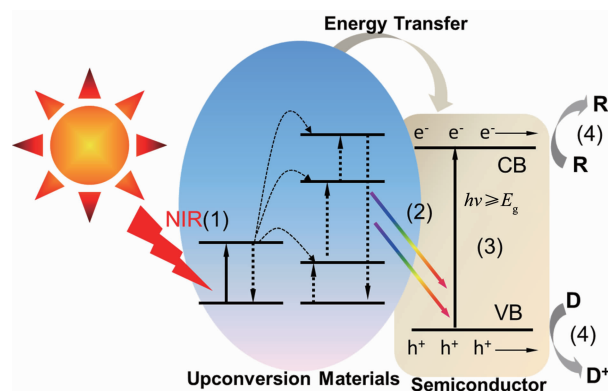


图 1 镧系离子掺杂近红外光复合催化剂光催化过程的基本原理

Fig.1 Photocatalytic principle of lanthanide ions doped near-infrared light-driven photocatalysts

发光提供晶体场,晶体场决定着掺杂的镧系离子之间的距离、相对空间位置、配位数、和周围阴离子的种类,对上转换发光过程有很大的影响。目前,基质材料包括金属氧化物(例如 Y_2O_3 、 Bi_2WO_6 、 TiO_2 等)和氟化物(例如 SrF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 NaYF_4 等)。其中氟化物具有较低的声子能量,这类材料可以有效降低发光中心的多声子弛豫,减弱无辐射跃迁,有利于提高上转换荧光效率。相比单掺杂镧系荧光离子,共掺杂(Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 等对近红外光有大吸收截面的镧系离子)敏化离子和激活离子(Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 等镧系荧光离子,它们主要的发光波长和相应的能级跃迁,如表 1 所示)会更有利于增强上转换荧光,其中敏化离子负责吸收红外光,并将所吸收的能量通过能量共振转移过程传递给激活离子,继而产生多样的上转换荧光,该过程叫做敏化发光过程,如

表 1 不同镧系发光离子的发光波长及相应的能级跃迁

Table 1 Major emissions and corresponding energy transitions for making multicolored upconversion luminescent nanoparticles by using different dopant ions

Activators	Major emissions / nm	Energy transitions	Ref.
Pr^{3+}	489, 526, 548, 618, 652, 670, 732, 860	$^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_4$, $^1\text{I}_6\text{-}^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_1\text{-}^3\text{F}_3$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{F}_4$, $^1\text{I}_6\text{-}^1\text{G}_4$	[15]
Nd^{3+}	430, 482, 525, 535, 580, 600, 664, 766	$^2\text{P}_{1/2}\text{-}^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{P}_{1/2}\text{-}^4\text{I}_{11/2}$, $^2\text{P}_{1/2}\text{-}^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{G}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{P}_{1/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{G}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{11/2}$, $^2\text{G}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{G}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{G}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$	[16]
Sm^{3+}	555, 590	$^4\text{G}_{5/2}\text{-}^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\text{-}^6\text{H}_{7/2}$	[17]
Eu^{3+}	590, 615, 690	$^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$	[18]
Gd^{3+}	204, 254, 278, 306, 312	$^6\text{G}_{7/2}\text{-}^8\text{S}_{7/2}$, $^6\text{D}_{9/2}\text{-}^8\text{S}_{7/2}$, $^6\text{I}_7\text{-}^8\text{S}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}\text{-}^8\text{S}_{7/2}$, $^6\text{P}_{7/2}\text{-}^8\text{S}_{7/2}$	[18]
Tb^{3+}	490, 540, 580, 615	$^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$	[19]
Dy^{3+}	570	$^4\text{F}_{9/2}\text{-}^6\text{H}_{13/2}$	[20]
Ho^{3+}	542, 645, 658	$^5\text{S}_2\text{-}^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5\text{-}^5\text{I}_8$	[20]
Er^{3+}	411, 523, 542, 656	$^2\text{H}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$	[21]
Tm^{3+}	294, 345, 368, 450, 475, 650, 700, 800	$^1\text{I}_6\text{-}^3\text{H}_6$, $^1\text{I}_6\text{-}^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3\text{-}^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{H}_6$	[22]

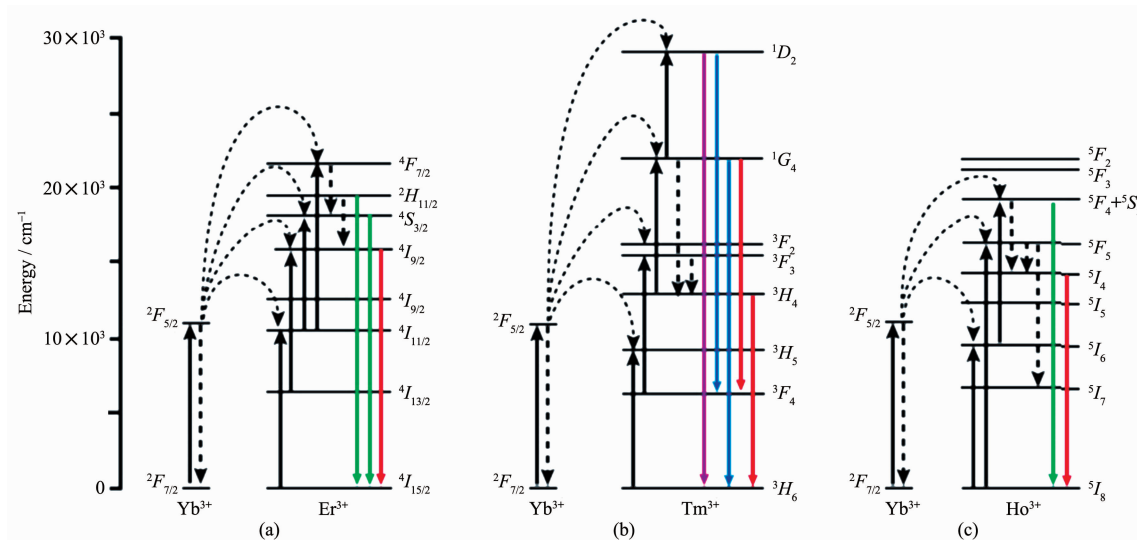


图2 共掺镧系离子(a) Yb³⁺和Er³⁺, (b) Yb³⁺和Er³⁺或者(c) Yb³⁺和Er³⁺的上转换发光机制^[13]

Fig.2 Upconversion Mechanism of the upconversionluminescent nanoparticles Codoped with (a) Yb³⁺ and Er³⁺, (b) Yb³⁺ and Tm³⁺, or (c) Yb³⁺ and Ho³⁺^[13]

图2所示^[13]。表面缺陷也会影响上转换材料的发光性能,促进发光离子的非辐射跃迁过程,造成荧光淬灭或者荧光效率降低的结果。为弥补此缺陷,研究者通过设计核壳结构的方法消除表面缺陷以达到增强上转换荧光的目的。例如本课题组在纳米颗粒NaYF₄:Yb/Er/Nd外延生长了一层NaYF₄:Nd壳,使得荧光强度提高60倍^[14]。

步骤(3)涉及半导体与上转换材料的能带匹配与复合方式。为提高上转换发光材料的荧光与半导体带隙之间的匹配度。研究者会测试上转换材料的发射光谱、上转换荧光寿命、量子产率和紫外可见吸收光谱。由这些数据中得到上转换荧光的波长范围、荧光寿命和激发波长等信息。分析得到的荧光波长与半导体的特征吸收波长,若上转换的荧光波长小于或等于半导体的特征吸收波长,则上转换过程产生荧光能量($h\nu$)大于或等于半导体禁带能量(E_g),上转换的荧光能通过荧光共振能量转移过程被半导体吸收。为满足不同半导体材料的带隙宽度匹配的问题,研究者通过改变掺杂的镧系离子种类和上转换基质材料等条件,使得上转换发光材料的荧光波长匹配不同带隙宽度的半导体材料,如图3所示^[23]。

由于半导体氧化物或者硫化物存在较严重的多声子弛豫现象,而在半导体晶格里掺杂镧系离子后,不仅给光生e⁻和h⁺提供复合场所且镧系离子的上转换发光效率会降低。而上转换荧光材料与半导体无机氧化物或硫化物形成核壳结构则解决了这

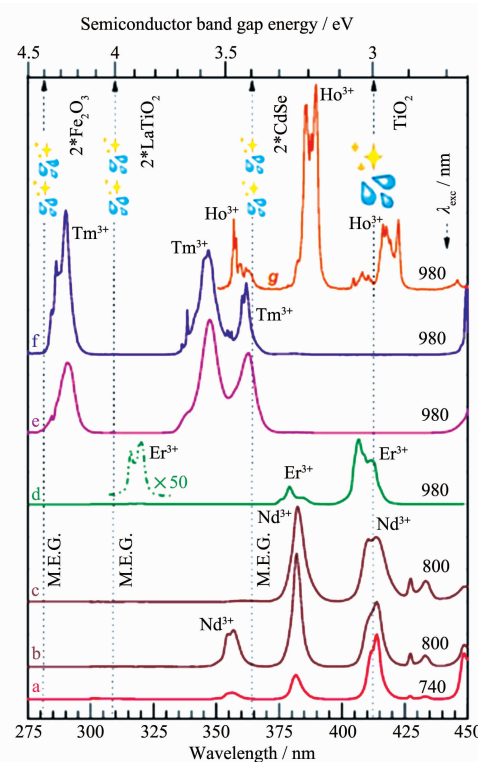


图3 镧系离子掺杂的PbF₂ (a~c), NaYF₄ (d), YF₃ (e)和KYF₄ (f, g)纳米晶体在紫外蓝光区的上转换荧光光谱及不同半导体(TiO₂, CdSe, LaTiO₂和Fe₂O₃)的带隙宽度^[23]

Fig.3 Upconversion n spectra in the UV-blue region of Ln-doped oxyfluoride nano-glass-ceramics comprising PbF₂ (a~c), NaYF₄ (d), YF₃ (e) and KYF₄ (f, g) nanocrystals, under red and NIR excitation; Different semiconductors with different band gap widths^[23]

些问题。用合适厚度的半导体壳(近红外光难以穿透太厚的半导体壳层)包覆上转换荧光材料后,既可以提高上转换与半导体之间的能量传递效率,又可为光催化反应提供活性位点,并有利于反应物的吸附和产物的脱附。虽然完整的核壳结构有利于上转换发光材料与半导体之间的能量传递,但是由于半导体的光生 e^- 和 h^+ 容易复合且受半导体壳层较低吸附能力的影响,限制了核壳结构催化能力的有效提高。如果在上转换材料与半导体复合材料里引入介孔二氧化硅或者石墨烯,则在保持较高的能量传递效率同时,提高了吸附能力且抑制光生 e^- 和 h^+ 的复合过程。例如本课题组^[24]和 Tou 等^[25]制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{mSiO}_2/\text{CdS}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{C}/\text{CdS}$ 近红外光催化剂,虽然没有形成完整的半导体壳层,但是介孔二氧化硅和碳层的存在提高了材料的吸附能力,并且抑制了半导体光生 e^- 和 h^+ 的复合,有效地提高了光催化能力。

步骤(4)主要涉及半导体表面光生 e^- 和 h^+ 分别与表面吸附物种之间的相互作用。因此,上转换材料在上述过程中起至关重要的作用,是近红外光催化过程的基础。本文综述了近几年来近红外光催化剂的制备方法和应用情况,并对其进行了总结和分析。

1 镧系离子掺杂上转换材料/半导体复合近红外光催化剂的合成进展

镧系离子掺杂的上转换材料/半导体复合结构是充分利用可再生能源-太阳能,同时提高半导体光催化效率的一种重要策略。由于在复合结构里,上转换材料能吸收太阳光谱中近红外部分,且能将太阳光能中的红外部分转换成可见光或者紫外光,这部分能量通过荧光共振能量转移或者辐射跃迁过程,激发半导体材料,提高半导体的光催化效率。

同时半导体材料作为壳层也会吸收太阳光谱中的紫外光或者可见光。因此,这种协同效应,会显著增强对太阳能的吸收,提高太阳能的利用效率。近几年,研究者通过静电纺丝法,化学组装法,外延生长法等方法合成了一系列的镧系离子掺杂的上转换材料/半导体复合近红外光催化剂。

1.1 外延生长法

外延生长法是指在核纳米颗粒表面生长壳纳米晶体的一种方法。相比静电纺丝法和组装法,外延生长半导体晶体需要考虑上转换纳米材料的晶体结构与外延生长的半导体纳米晶体之间的晶格匹配问题,如果核材料和壳材料的晶格匹配度大于 98%,则倾向形成核壳结构。但是上转换纳米晶体(NaYF_4 、 YF_3 、 Y_2O_3 等)与半导体晶体(CdSe 、 CdS 、 ZnO 等)之间存在较低的晶格匹配度,难以形成核壳结构^[26]。然而,即使晶格匹配度低,在某些合适的反应条件下,核表面也会生成多晶的半导体壳或者壳材料在某些特定的连接面与核材料连接。Yan 等^[27]通过溶剂热法,在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶体表面生长了 CdSe 量子点,核材料 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 在十八烯和油酸混合溶液里合成,用水和环己烷清洗后,将之分散在油胺和甲苯的混合溶液中,然后在高温下注射镉的硬脂酸复合物和硒的三丁基膦溶液,反应 5 min,得到异质结 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ 近红外光催化剂。图 4 是 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶体和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ 的透射电镜图片,从图中可以看出, CdSe 没有包覆 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$,只在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 一些特定的晶面外延生长。Guo 等^[28]和 Dou 等^[29]也分别在二苄醚和二辛醚溶液里制备了多晶壳 ZnO 包覆的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 近红外光催化剂。

晶体和非晶体之间不存在晶格匹配的问题,非晶的壳材料容易包覆在核材料上。在常温下,某些钛酸盐(例如钛酸四丁酯,钛酸四乙酯,二异丙氧基

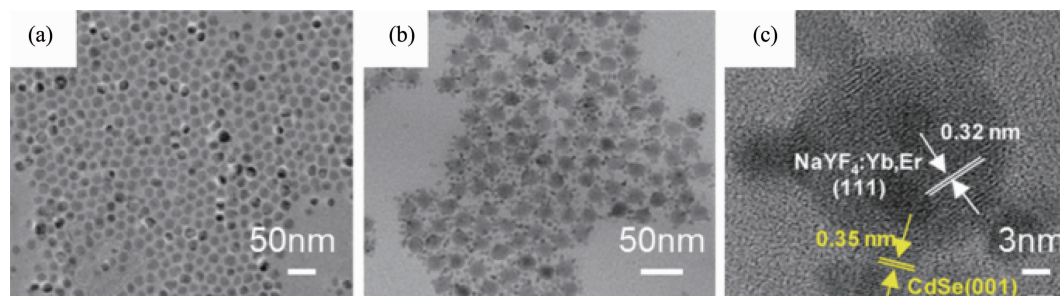


图 4 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶体和(b,c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ 透射电镜图片^[27]

Fig.4 TEM images of (a) the original $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ nanocrystals and (b, c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ nanoheterostructures^[27]

双乙酰丙酮钛)在乙醇或者异丙醇溶液里水解后,容易在上转换纳米晶表面外延生长一层生成非晶的 TiO_2 。Su等^[30]用十六烷基溴化铵(CTAB)改性油溶性的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$,并将其分散在含有微量氨水的异丙醇溶液里,缓慢滴加钛源(二异丙氧基双乙酰丙酮钛),在室温下二异丙氧基双乙酰丙酮钛缓慢水解生成非晶的 TiO_2 ,最终非晶的 TiO_2 会包覆在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米颗粒表面。为了使非晶的 TiO_2 转变为晶体,对其进行 500°C 煅烧,最终制备了核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ 近红外光催化剂,合成过程及形貌如图5。利用相同的原理,其他课题组制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{C}-\text{TiO}_2$ ^[31]、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}/\text{多孔}-\text{TiO}_2/\text{Au}$ ^[32]、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ^[33]近红外光催化剂。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种非离子表面活性剂,可以调节不同晶体之间的界面能,有利于核壳结构的形成。Zhang等^[34]利用PVP制备了核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ 近红外光催化剂,由于钛源 TiF_4 对水敏感,在水溶液里水解的速率很快,而快的水解速率不利于 TiO_2 包覆在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 的表面上,会造成均相成核,难以形成核壳结构。为了抑制均相成核,选择在乙醇体系里合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ 。首先将水热法制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 分散在包含 TiF_4 乙醇溶液里,通过调节乙醇溶液里 TiF_4 和水的浓度比例,从而控制 TiO_2 的成核生长速率。为进一步抑制均相成核,实验中利用偶联剂PVP

吸附 TiF_4 ,PVP被吸附在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 的表面,继而之后的 TiF_4 水解过程就发生在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 的表面。该实验通过调节 TiF_4 的量来控制 TiO_2 的厚度,合成过程及形貌如图6所示。其他课题组也使用PVP制备了核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ ^[35]、花生形状的 $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ ^[36]和菱形形状的 $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ ^[37]、 $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ ^[38]近红外光催化剂。

1.2 静电纺丝法

静电纺丝法是在静电场作用下,使带电荷的聚合物溶液流动变形,其溶剂挥发而形成一维纳米纤维的一种方法。与其他合成方法比较,电纺丝法具有制造设备简单,纺丝成本低,普适性强,后处理简单等优点。通过电纺丝技术,可以简单高效的制备出不同种类的一维纳米纤维功能复合材料,包括有机、有机/无机复合纳米纤维。本课题组制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2$ ^[39]和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ^[40]纳米复合纤维,其中 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 纳米纤维使用 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒,CdS纳米颗粒,钛酸丁酯(TBT)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为原料,首先通过电纺丝过程制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TBT}/\text{CdS}$ 纳米复合纤维,然后将之烘干、煅烧后制备出了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 纳米纤维,形貌和元素分布如图7所示。这种三元复合光催化剂由于 TiO_2 可以吸收太阳光中的紫外光,CdS吸收可见光,上转换荧光纳米结

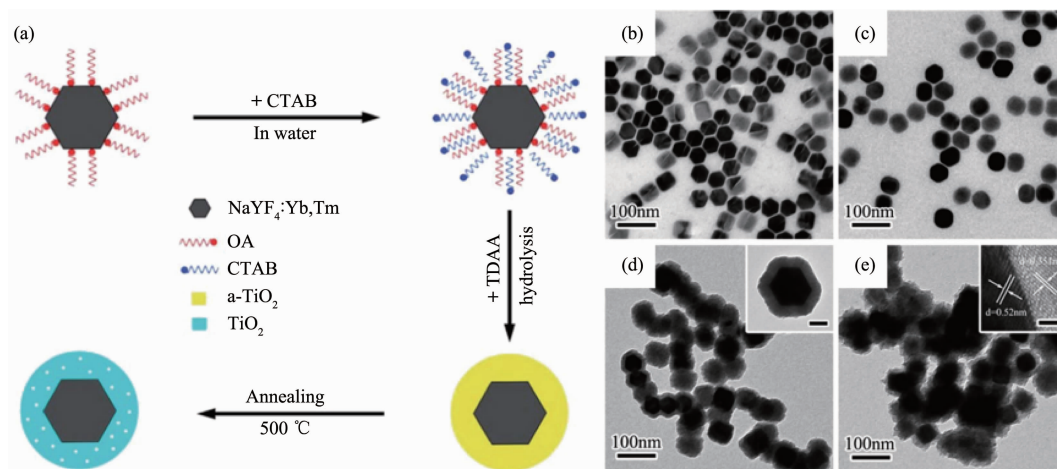


图5 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ 的合成示意图, (b) 油酸修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$, (c) CTAB修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$, (d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{amorphous TiO}_2$ 和(e) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ 的透射电镜图片^[30]

Fig.5 (a) Illustration of the synthetic procedure for the preparation of $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ core/shell NPs (a- TiO_2 : amorphous TiO_2); TEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ nanoplates at different synthetic stages: (b) Oleic acid-modified $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$; (c) CTAB-modified; (d) covered with an amorphous TiO_2 shell; (e) after annealing. Insets are magnified TEM images of corresponding samples^[30]

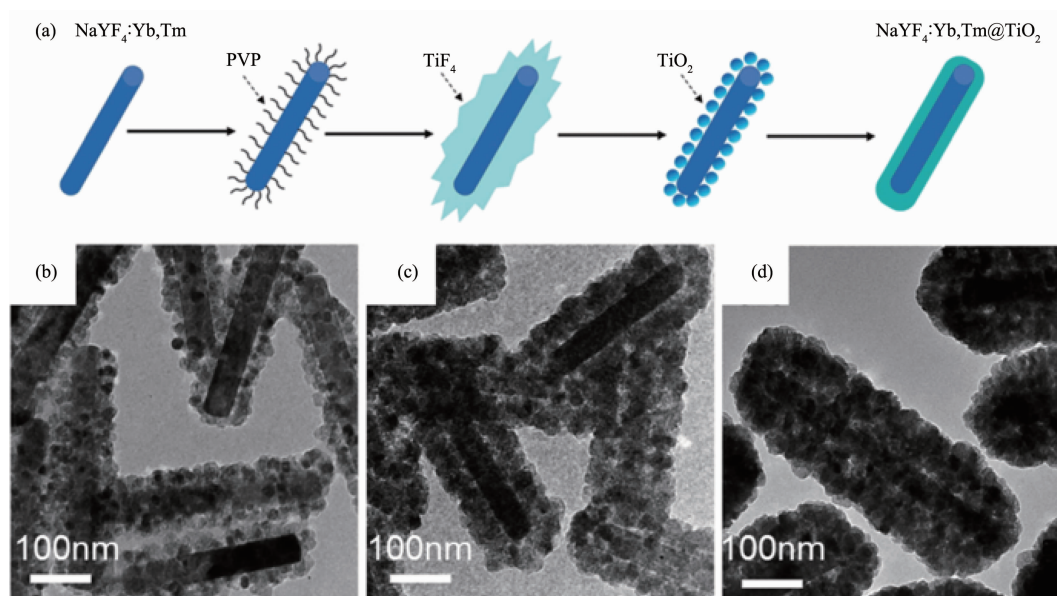


图 6 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ 合成示意图, (b~d) 不同厚度 TiO_2 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ 透射电镜图片^[34]
Fig.6 (a) Synthesis of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ core/shell composites, TEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2$ nanocomposites with different thickness^[34]

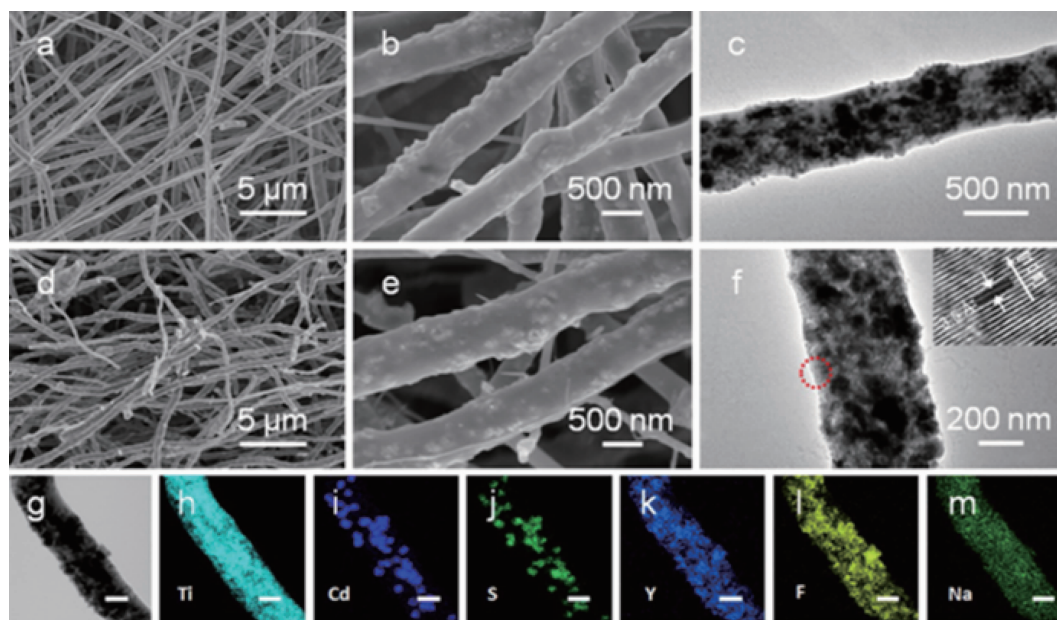


图 7 (a~c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{PVP}/\text{TBT}/\text{CdS}$ 纳米纤维的扫描电镜图片和透射电镜图片, (d~f) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 纳米纤维的扫描电镜, 透射电镜图片和扫描透射电镜图片, (h~m) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 的元素分布地图^[40]

Fig.7 (a, b) SEM and TEM (c) images of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{PVP}/\text{TBT}/\text{CdS}$ nanofibers obtained. (d, e) SEM images of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ nanofibers. (f) TEM image of a single $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ nanofiber; (g) STEM image of an as-prepared single $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ nanofiber; (h~m) Elemental mapping images of Ti, Cd, S, Y, F, and Na; All the scale bars are 300 nm^[40]

构吸收近红外光,这种全光谱设计,显著的提高催化剂的催化效率,特别是在近红外光辐射的条件下。同时,本课题组将制备好的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{PVP}/\text{TBT}/\text{CdS}$ 纳米纤维浸泡在 45 °C 蒸馏水

里 12 h,使 TBT 缓慢水解成非晶的 TiO_2 ,不仅在水热条件下去除 PVP,同时也提高了 TiO_2 的结晶度,在水热条件下制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}/\text{NaYF}_4/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ 近红外催化剂^[41]。

1.3 化学组装法

化学组装法是将基本结构单元(例如分子,纳米材料,微米或更大尺度的物质)在一定条件下自发形成有序结构的一种方法。自组装过程中需要对基本结构单元的表面形貌、形状、表面功能团和表面电势等进行改善,组装完成后系统具有最低的自由能。通过自组装技术,能有效地构建纳米或微米尺度上的功能复合材料。Li 等^[42]使用巯基乙醇处理的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米棒和巯基乙酸处理的 CdS 纳米颗粒,在水热条件下两种带巯基的有机分子的羧基和羟基发生酯化反应,自组装形成核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}$ 红外光催化剂,合成步骤及形貌

如图8。其他课题组也使用巯基乙醇和巯基乙酸自组装制备了核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{TiO}_2$ ^[43]、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ^[44]和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{CdSe}$ ^[45]红外光催化剂。Cheng 等^[46]利用静电相吸的原理将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米颗粒组装在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上。首先用阳离子表面活性剂十六烷甲基溴化铵(CTAB)将油相的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 改性为亲水性的颗粒,然后将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CTAB}$ 分散在包含 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的水溶液里,常温下搅拌,由于制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片带负电荷,带正电荷的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米颗粒就被 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片吸引,继而组装在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上,制备了近红外光催化剂 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

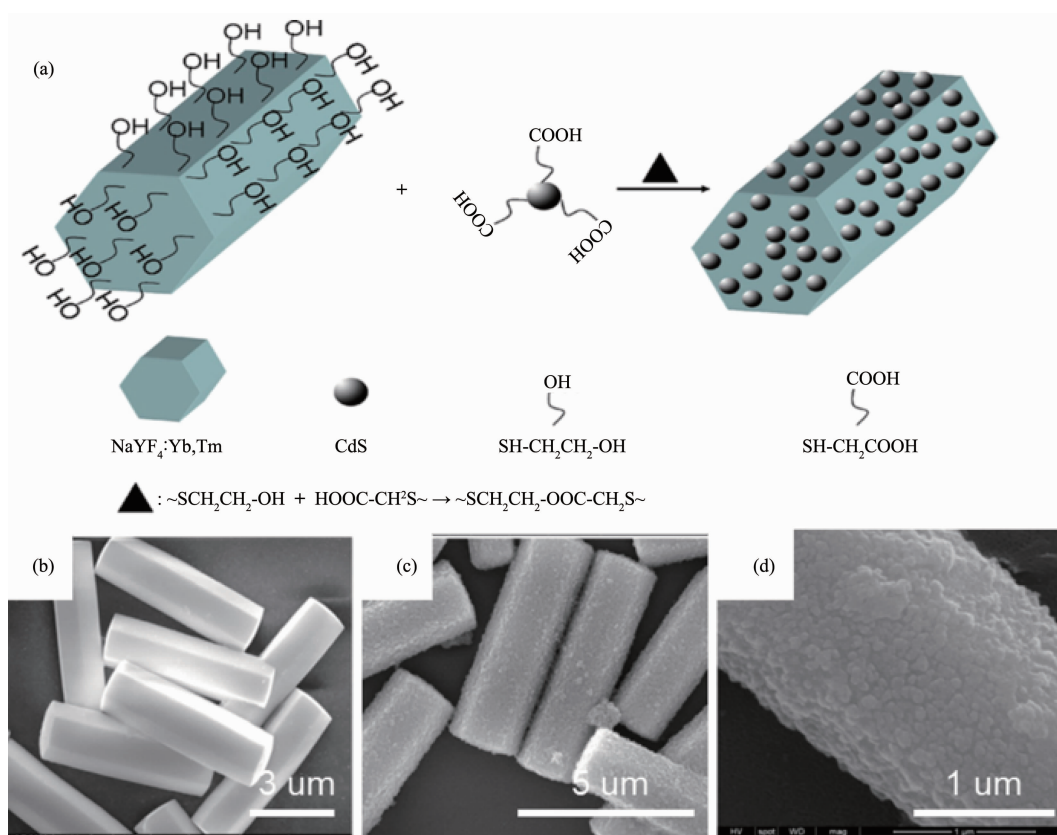


图8 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}$ 的合成步骤(b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 和(c, d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}$ 的扫描电镜图片^[42]

Fig.8 (a) Strategy for the preparation of $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}$ composite; SEM of (b) pure $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ and (c, d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{CdS}$ composite^[42]

1.4 其他方法

纳米晶体在溶液里成核生长需要突破较高的能量壁垒,而溶液里如果含有非晶的固体,则纳米晶体会倾向在其表面成核生长,不会在溶液里成核生长。半导体晶体如 CdS 、 TiO_2 、 ZnO 等,能容易地在非晶的 SiO_2 表面成核生长,而且 SiO_2 能容易地包覆在上转换颗粒表面上,避免上转换材料与半导体

之间的晶格匹配低的问题。Wang 等^[47]将溶剂热法制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{Er}$ 颗粒分散在含有氨水的异丙醇溶液里,缓慢滴加正硅酸乙酯(TEOS), TEOS 会在氨水的碱性环境下水解生成 SiO_2 , SiO_2 能容易地包覆在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{Er}$ 表面上,形成核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{Er}/\text{SiO}_2$,用水和乙醇将之洗干净后,将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}/\text{Er}/\text{SiO}_2$ 分散在含有微量水分的乙

醇溶液里,加入钛酸四丁酯,使其在室温下慢慢水解生成非晶的 TiO_2 , 生成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{非晶 TiO}_2$ 核壳结构。为了提高结晶度和催化活性,将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{非晶 TiO}_2$ 的水溶液放在含有一定量 NH_4F 反应釜里面,升温,在水热环境下 NH_4F 会影响 TiO_2 晶面的生长情况,生成高催化活性的 $\{001\}$ 晶面,制备出 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\{001\} \text{TiO}_2$ 近红外光催化剂。合成机理和形貌如图 9 所示。本课题组也使用非晶的 SiO_2 缓冲层制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/NaYF}_4/\text{mSiO}_2/\text{CdS}^{[24]}$ 近红外光催化剂。

非晶的碳层作为缓冲层,也可以避免晶格匹配低的问题。Tou 等^[25]在水热环境下使用葡萄糖作为碳的前驱体,在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ 纳米颗粒的表面包覆了碳层。随后在室温下,将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 CH_3CSNH_2 (硫代乙酰胺)分散在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm@C}$ 的水溶液中,然后溶液温度升到 80°C ,促使 CH_3CSNH_2 释放 S^{2-} 。由于碳层具有吸附能力,并且有很多活性基团 (例如羧基、羟基、醛基),会吸附溶液中的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 CH_3CSNH_2 释放的 Cd^{2+} 和 S^{2-} ,随后的 CdS 晶体的成核生长过程将被限制在碳层表面上,最后使用微波

辐射技术改善 CdS 晶体的结晶度,良好的结晶度会提升 CdS 的光催化能力。制备出了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm@C@CdS}$ 近红外光催化剂,合成步骤和形貌如图 10。

除 YF_3 和 NaYF_4 之外, CaF_2 也被用作上转换基质材料。Zhu 等^[48]在室温下,将 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 分散在含有钛酸异丙酯(TTIP)的水溶液里,边搅拌边加入氟化氢(HF)。 $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 晶体会首先在溶液里成核生长,反应 30 min 后,将反应溶液置于反应釜里升温,水热环境下溶液中剩余的 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子会在 TiO_2 成核生长过程中进入其晶格里,制备出核壳结构的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}-(\text{CaF}_2/\text{TiO}_2)$ 近红外光催化剂。合成过程和形貌如图 11。同时,该组使用水热法制备了 $\text{BiVO}_4/\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ^[49]、 Yb^{3+} 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}-(\text{CaTiO}_3/\text{CaF}_2/\text{TiO}_2)^{[50]}$ 近红外催化剂。另外,该组使用化学沉淀法制备了 $\text{BiOI}/\text{ZnWO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 近红外光催化剂^[51],首先在包含 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液里慢慢滴加 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,滴加完毕后,加热到 80°C 搅拌 6 h,形成低结晶度的 $\text{ZnWO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$,用纯水和乙醇将之洗涤 3 次,放在 60°C 的烘箱里

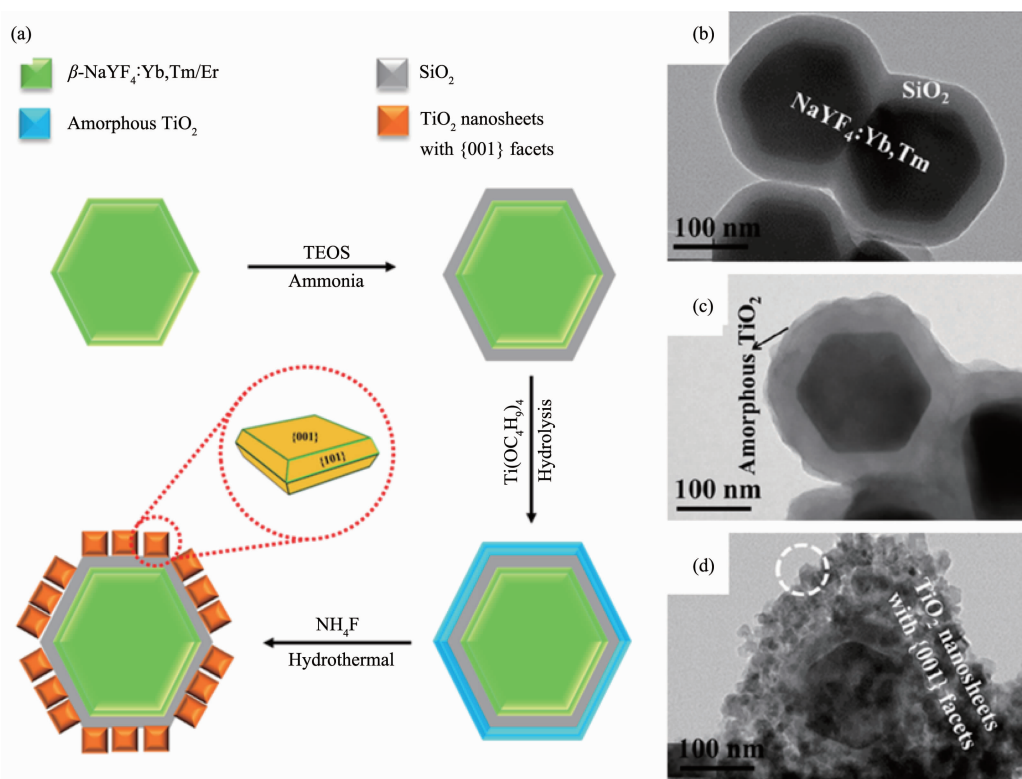


图 9 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{TiO}_2$ 的合成机理图, (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2$, (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{非晶的 TiO}_2$ 和 (d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{TiO}_2$ 的透射电镜图片^[47]

Fig.9 (a) Schematic Illustration for the Preparation of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{TiO}_2$ Photocatalysts; TEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2$ (b), $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{amorphous TiO}_2$ (c) and $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm/Er/SiO}_2/\text{TiO}_2$ (d)^[47]

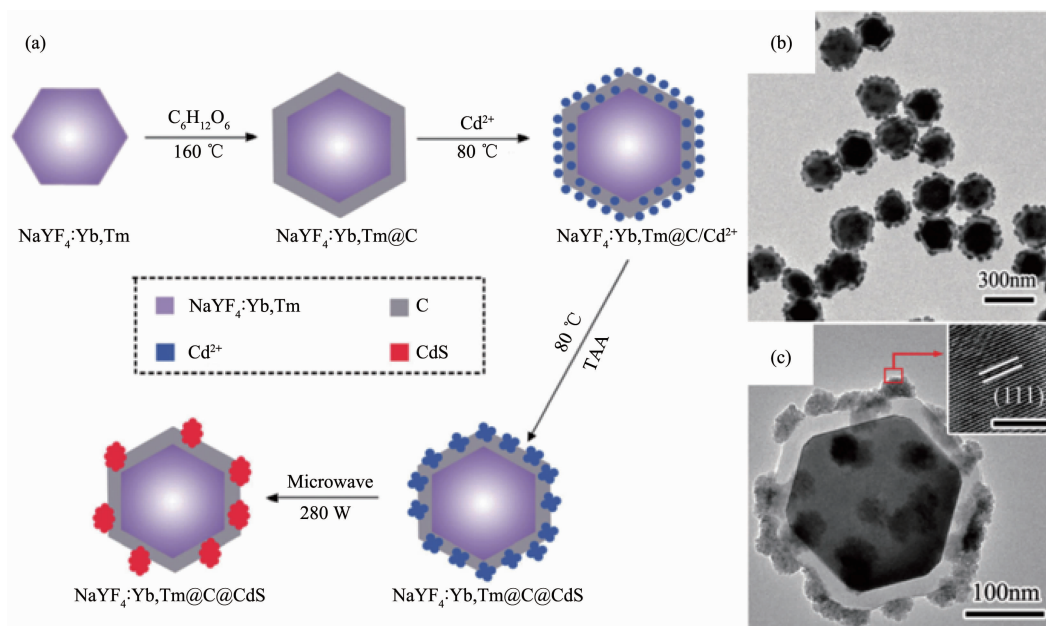


图 10 (a) NaYF₄:Yb,Tm@C@CdS 的合成示意图, (b, c) NaYF₄:Yb,Tm@C@CdS 透射电镜图片^[25]

Fig.10 (a) Illustration of the synthetic strategy for preparing the core/shell NaYF₄:Yb,Tm@C@CdS, (b) and (c) are TEM images of the prepared NaYF₄:Yb,Tm@C@CdS at different magnifications^[25]

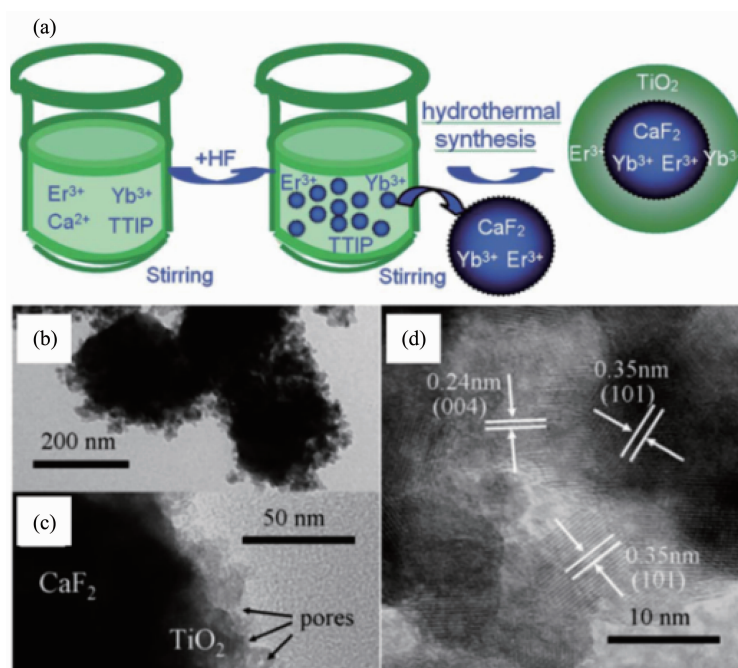


图 11 (a) Er³⁺/Yb³⁺-(CaF₂/TiO₂)的合成示意图, (b~c) Er³⁺/Yb³⁺-(CaF₂/TiO₂)的电镜图片^[48]

Fig.11 (a) Schematic illustration for the preparation of Er³⁺/Yb³⁺-(CaF₂/TiO₂) nanoparticles TEM images (b and c) and (d) HRTEM image of Er³⁺/Yb³⁺-(CaF₂, TiO₂)^[48]

面干燥 12 h, 然后在 500 °C 下煅烧, 提高 ZnWO₄:Er³⁺,Tm³⁺,Yb³⁺的结晶度, 最后将 ZnWO₄:Er³⁺,Tm³⁺,Yb³⁺分散在包含 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 KI 的水溶液里, 80 °C 反应 6 h, 得到核壳结构的 BiOI/ZnWO₄:Er³⁺,Tm³⁺,Yb³⁺近红外光催化剂。

连续离子层吸附与反应技术(SILAR)被广泛应用于半导体超薄膜和纳米叠层复合材料的制备。SILAR 法制膜属于液相化学沉积成膜。在常温常压下,SILAR 可合成连续致密、厚度可控的薄膜。Jia 等^[52]将 Y(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃ 和 Er(NO₃)₃ 中的稀土阳离

子通过静电作用沉积在钢锡氧化物玻璃基底(ITO)上。静电沉积完毕后,用纯水洗涤含有稀土元素的钢锡氧化物玻璃基底,随后干燥,在高温下煅烧形成 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{ITO}$, 最后将 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{ITO}$ 分散在

含有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2S 的水溶液里,通过 SILAR 技术镀一层 Bi_2S_3 , 制备出 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合薄膜材料,不同厚度的 Bi_2S_3 , 可以多次循环 SILAR 过程实现,合成过程及形貌如图 12 所示。

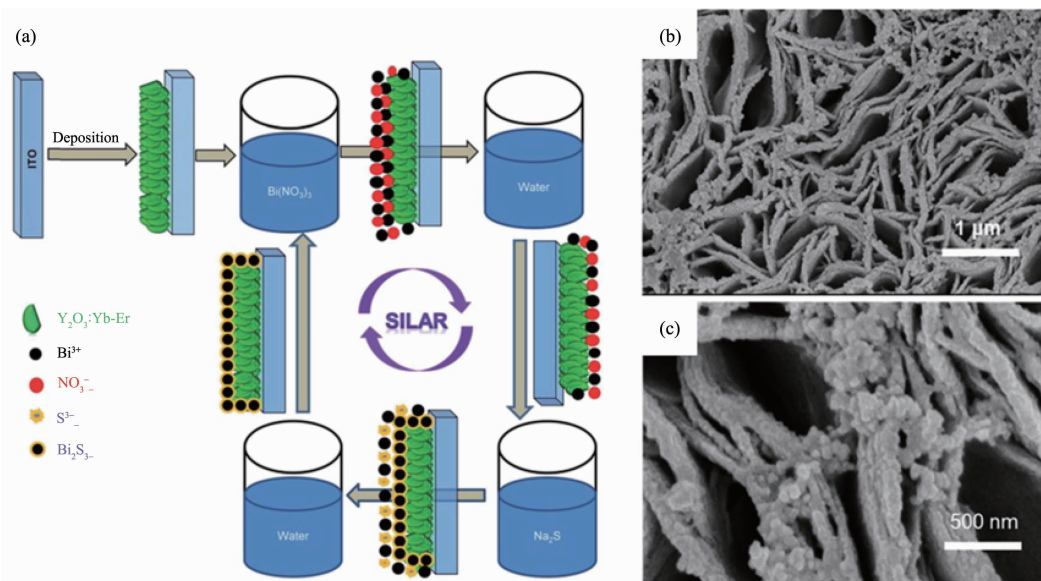


图 12 (a) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 合成示意图, (b, c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的扫描电镜图片^[52]

Fig.12 (a) Schematic illustration for the preparation of the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ composite film; SEM images of (b and c) the composite film of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ^[52]

2 镧系离子掺杂的无机半导体近红外催化剂合成进展

三价镧系离子(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 等)未满的 $4f$ 亚电子层结构受到外电子层 $5s$ 和 $5p$ 全满电子层的保护,具有优异的上转换发光性质。近年来,研究者大多数使用 TiO_2 作为镧系离子掺杂改性的对象。在一系列镧系离子掺杂的 TiO_2 材料中, Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 材料能吸收近红外光产生光催化活性,这是因为 Er^{3+} 能吸收近红外光并将其转换为 TiO_2 可以吸收的紫外光,拓宽了 TiO_2 的光吸收范围,提高了光催化效率^[53]。镧系离子掺杂的 TiO_2 的合成方法有:溶剂热法^[54],静电纺丝法^[55],微乳液法^[56],浸渍法^[57],溶胶凝胶法^[58]等。其中溶胶凝胶法由于其简单高效的特点成为最广泛制备镧系离子掺杂 TiO_2 光催化剂的方法^[59]。溶胶凝胶法是指将原料均匀分散在一定的溶剂中,然后加入其它组分原料,在一定温度下经过水解反应形成活性单体,活性单体聚合形成溶胶,继而形成一定空间结构的凝胶,经过干燥和高温热处理得到所需要的产品的一种技术。Wang 等^[60]通过溶胶凝胶法,在室温下,将钛酸丁酯均匀分散

在乙醇溶液里,然后加入乙酸的水溶液,搅拌均匀后,加入 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇溶液,搅拌 90 min, 然后室温下保存 7 d, 真空干燥,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 4 h 制备了 $\text{TiO}_2:\text{Er},\text{Yb},\text{Fe}$ 近红外光催化剂, TiO_2 晶格里掺杂着 Fe^{3+} , 会在 TiO_2 的禁带里形成中间能级,而 TiO_2 的价带在受到上转换辐射的激发下,光生电子会首先跃迁到这个中间能级,然后跃迁到 TiO_2 的导带上产生光催化活性。其他课题组也使用溶胶凝胶法制备了 $\text{TiO}_2:\text{Er}$ ^[61], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb},\text{Er}/\text{TiO}_2$ ^[62], $\text{YAlO}_3:\text{Er}/\text{Co}-\text{TiO}_2$ ^[63] 等红外光催化剂。

3 镧系离子掺杂的近红外光催化剂的应用进展

3.1 近红外光催化降解污染物

红外光能量占太阳能的 44% 左右,将其用于光催化降解有机污染物具有重大的现实意义。Wang 等^[60]将镧系离子与 TiO_2 复合制备了基于上转换的近红外光催化剂 $\text{TiO}_2:\text{Er},\text{Yb},\text{Fe}$, 考察了其在近红外光下杀伤的细菌性能。该研究不仅拓展了上转换发光材料的应用领域,而且为近红外光催化探索了一

条有效途径,即上转换发光材料对入射光波长进行有效调控,从而实现半导体对光能的间接利用。此后将上转换发光材料应用于近红外光催化降解污染物逐渐成为研究热点之一。研究主要其中在使用镧系离子掺杂的半导体在近红外光下降解亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、罗丹明 6G(Rh6G)、罗丹明 B(RhB)、石炭酸等有机污染物。但是将镧系离子掺杂在半导体晶格里会给光生 e^- 和 h^+ 的复合提供新的场所,光催化性能得不到有效提高,为解决此问题, Qin 等^[38]将 $YF_3:Yb,Tm$ 与 TiO_2 复合制备了核壳结构的近红外光催化剂 $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ 。镧系离子 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 掺在 YF_3 晶格里,不会给光生 e^- 和 h^+ 的复合提供新的场所且氟化物具有较低的声子能量,有利于上转换发光过程。由图 13 所示,在近红外光(980 nm)照射下, $YF_3:Yb,Tm$ 产生了 $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ (291 nm)、 $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ (347 nm)、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (362 nm) 的紫外辐射,这些紫外光在异质结构的界面传递,被 TiO_2 吸收,能降解 61% 的亚甲基蓝,而在相同条件下,纯 TiO_2 却无法降解亚甲基蓝,证明 $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ 是一种近红外光响应的光催化剂。为进一步提升核壳近红外光催化剂的催化性能,该组用 $NaYF_4:Yb,Tm$ 代替 $YF_3:Yb,Tm$,制备了核壳结构 $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ 近红外光材料并研究了其能量传递机理。如图 14 所示,通过比较 $NaYF_4:Yb,Tm$ 、 $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ 、 $NaYF_4:Yb,Tm$ 和 TiO_2 混合物的荧光寿命。发现 $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ 的能量传递过程是荧光共振能量转移过程,而 $NaYF_4:Yb,Tm$ 和 TiO_2 的混合物能量传递方式是辐射再吸收过程。相比此过程,荧光共振能量转移过程

使得 Tm^{3+} 跃迁产生的能量能被 TiO_2 更有效地吸收。光催化实验也证实 $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ 比 $NaYF_4:Yb,Tm$ 和 TiO_2 的混合物有更高的光催化降解能力,并且通过自由基捕捉剂对苯二甲酸,发现 $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ 对污染物的降解主要是 TiO_2 空穴产生的羟基自由基($\cdot OH$)分解有机污染物的过程^[64]。

由于宽带隙的 TiO_2 只对紫外光有响应,难以利用上转换荧光中的可见光部分,为解决此问题,研究者用窄带隙的 Bi_2MoO_6 、 $CdSe$ 和 CdS 代替 TiO_2 ,制备了 $NaYF_4:Yb,Er/Bi_2MoO_6$ ^[65]、 $NaYF_4:Yb,Er/CdSe$ ^[45] 和 $NaYF_4:Yb,Tm/CdS$ ^[42] 近红外光催化剂。虽然将上转换发光材料用于半导体改性可有效拓展半导体的光响应范围,但仍然不能有效抑制 e^- 和 h^+ 的复合,因此必须考虑引入 e^- 和 h^+ “复合抑制剂”。

Xu 等^[32]使用贵金属沉积法,制备了 $NaYF_4:Yb,Er,Tm$ /多孔 TiO_2/Au 近红外光催化剂。 TiO_2 产生的光生 e^- 会被 Au 纳米颗粒的电子陷阱 Schottky 势垒所俘获,同时 h^+ 向 TiO_2 其他位置移动,能有效阻止 TiO_2 上的光生 e^- 和 h^+ 复合^[66]。同时该组使用造孔剂二亚乙基三胺,构造了含有高催化活性晶面{001}的多孔 TiO_2 结构,极大地改善了材料的光催化性能。如图 15 所示,发现在紫外光、可见光、近红外光和自然光下, $NaYF_4:Yb,Er,Tm$ /多孔 TiO_2/Au 比 $NaYF_4:Yb,Er,Tm$ /多孔- TiO_2 有更高的光催化能力,并且发现 Au 纳米颗粒的含量会影响材料的光催化性能,当掺杂 1% 的 Au 纳米颗粒时, $NaYF_4:Yb,Er,Tm$ /多孔 TiO_2/Au 在紫外光、近红外光、自然光下光催化降解能力最强,而掺杂量为 2%(质量百分数)时,在可

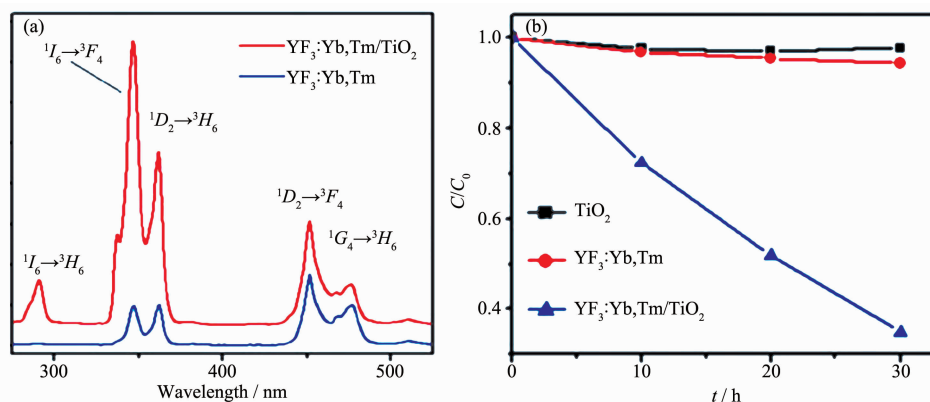


图 13 (a) 在 980 nm 近红外光下的 $YF_3:Yb,Tm$ 和 $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ 的荧光光谱, (b) TiO_2 、 $YF_3:Yb,Tm$ 和 $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ 在 980 nm 近红外光下降解甲基橙^[38]

Fig.13 (a) Fluorescence spectrum of $YF_3:Yb,Tm$ and $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ NPs under 980 nm NIR excitation, (b) Comparison of the normalized concentration of MB decomposed by TiO_2 , $YF_3:Yb,Tm$ and $YF_3:Yb,Tm/TiO_2$ NPs under 980 nm laser excitation^[38]

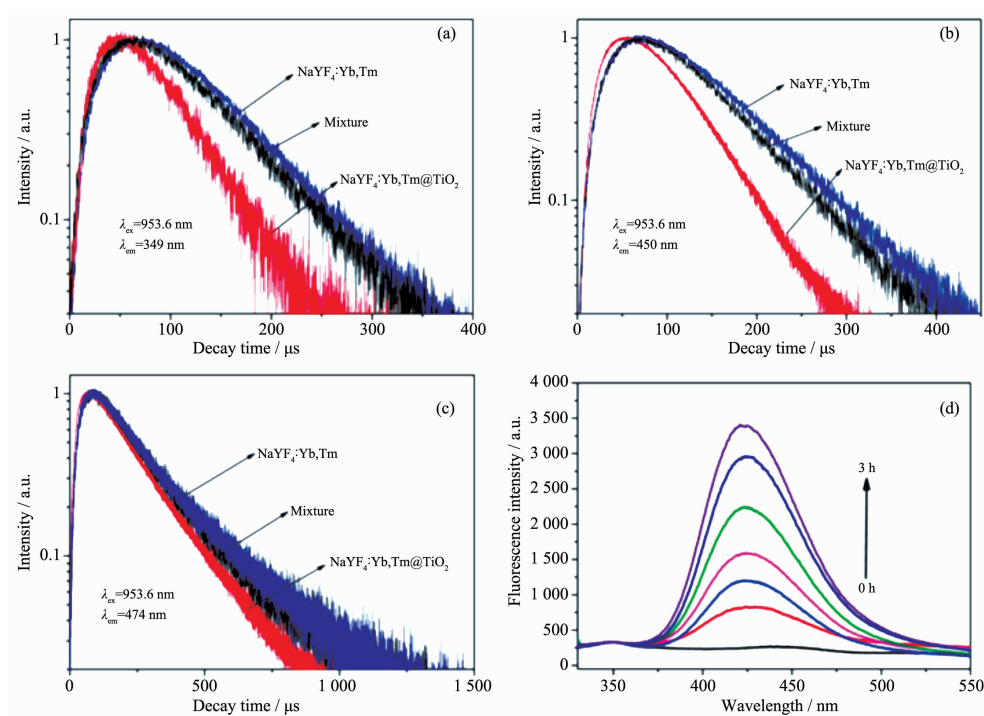


图 14 (a~c) 在 953.6 nm 近红外光下, $NaYF_4:Yb,Tm$, $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$, $NaYF_4:Yb,Tm$ 和 TiO_2 的混合物荧光动态曲线, (d) 在近红外光下的对苯二甲基测试羟基自由基曲线^[64]

Fig.14 Luminescence dynamic curves of the (a) 1I_6 level, (b) 1D_2 level, and (c) 1G_4 level of Tm^{3+} in $NaYF_4:Yb,Tm$, $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ core/shell composite and $NaYF_4:Yb,Tm/TiO_2$ physical mixture at the excitation wavelength of 953.6 nm, (d) Time-dependent fluorescence spectra of the terephthalic acid solution containing $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ core/shell composite upon NIR irradiation^[64]

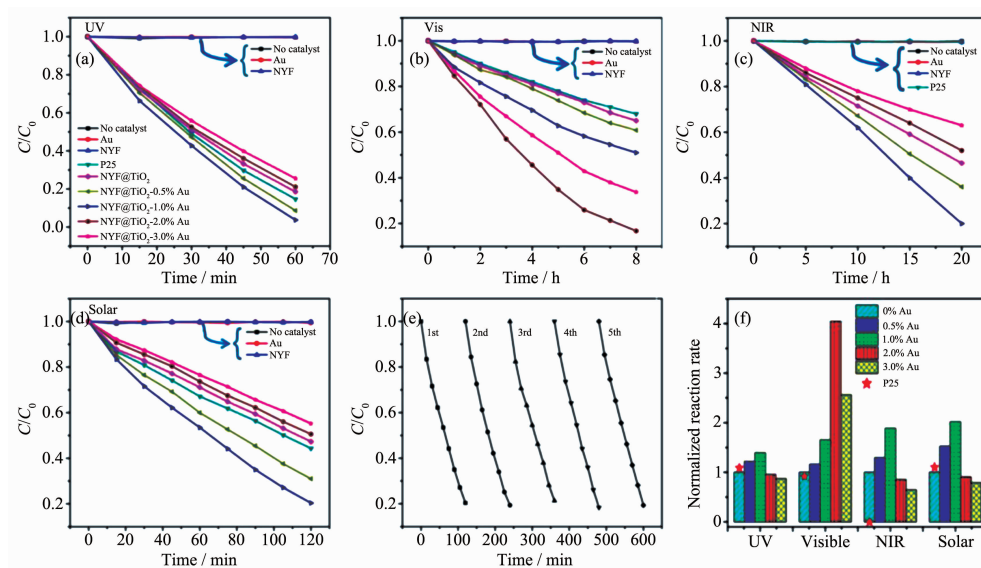


图 15 不同材料在不同光下的光降解甲基橙曲线:(a) 紫外光; (b) 可见光; (c) 近红外光; (d) 自然光; (e) 光催化降解甲基橙循环实验; (f) 不同金含量的 $NaYF_4:Yb,Er,Tm(NYF)/TiO_2$ 多孔 TiO_2/Au 在不同光照下光降解甲基橙对比图^[32]

Fig.15 Photocatalytic degradation of MO aqueous solution in the presence of various samples under (a) UV, (b) visible, (c) NIR, and (d) simulated sunlight irradiation; (e) Photocatalytic degradation of MO aqueous solution under simulated sunlight irradiation from the first to fifth cycles; (f) Comparison of normalized photocatalytic degradation rate of MO in the presence of the $NaYF_4:Yb,Er,Tm(NYF)/TiO_2$ core/shell samples loaded with varying Au content from 0 to 3% (w/w) under UV, visible, NIR, and simulated sunlight irradiation^[32]

见光下光催化降解能力最强。Wu 等^[31]使用非金属元素掺杂法, 制备了碳掺杂的 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er/C-TiO}_2$ 近红外光催化剂。碳元素掺在 TiO_2 的晶格里会在 TiO_2 的导带和价带之间引入杂质能级, 会使 TiO_2 禁带窄化, 扩大 TiO_2 光响应范围, 对 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 的可见光部分也能进行有效吸收^[67]。光催化实验发现 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er/C-TiO}_2$ 在紫外光、可见光、近红外光下降解氮氧化物(NO_x)并且比 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er/TiO}_2$ 的光催化能力更强。Guo 等^[44]使用半导体复合法, 制备了 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/CdS/TiO}_2$ 近红外光催化剂。将 CdS 和 TiO_2 复合在一起, 在 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$ 上转换能量激发下, 窄禁带的 CdS 产生的光生 e^- 能迁移到 TiO_2 导带, 而 h^+ 停留于 CdS 价带, 光生 e^- 和 h^+ 得以有效分

离^[68]。近红外光下的光催化实验也证实了 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/CdS/TiO}_2$ 比 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/CdS}$ 和 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2$ 有更高的光催化降解能力。Tou 等^[35]在 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$ 纳米颗粒表面包覆碳层, 制备了 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm@C@CdS}$ 近红外光催化剂。碳层不仅改善了对污染物的吸附性能, 而且碳层作为 CdS 纳米粒子的支撑材料, 能够起到电子通道的作用, 有效抑制 CdS 的光生 e^- 和 h^+ 的复合^[69]。光催化实验表明 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm@C@CdS}$ 比 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/CdS}$ 有更高的光催化能力。同理, Ren 等^[70]在 $\text{YF}_3\text{:Yb,Tm}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 中掺入了石墨烯(GR)用来降解水中的有机污染物。表 2 是作者收集的近年来具有代表性的上转换材料/半导体复合近红外光催化剂, 展示了它们降解有机

表 2 上转换荧光材料/半导体近红外光催化剂降解有机污染物

Table 2 Up-converting phosphor material/semiconductor near-infrared-driven photocatalysts or the degradation of organic pollutants

Photocatalyst	Dosage	Organic pollutant	Light source	Removal percentae	Ref.
$\text{YF}_3\text{:Yb,Tm/TiO}_2$	0.5 mg	0.5 mL 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MB aqueous solution	980 nm diode laser (1 W)	30 h, 61%	[38]
$\text{YF}_3\text{:Yb,Tm/TiO}_2$	20 mg	20 mL 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MO aqueous solution	Xe Lamp (50 W) (780~2 500 nm)	70 min, 20%	[37]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2$	10 mg	1 mL 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MB aqueous solution	980 nm diode laser (1.5 W)	12 h, 90%	[34]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2$	0.5 mg	0.5 mL 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MB aqueous solution	980 nm diode laser (10 W)	14 h, 65%	[60]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2$	20 mg	10 mL $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of RhB aqueous solution	980 nm diode laser (0.5 A)	60 min, 25%	[43]
$\text{YF}_3\text{:Yb,Tm/P25/graphene}$	30 mg	100 mL 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MO aqueous solution	980 nm diode laser (4 W)	3 h, 10%	[70]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er/C-TiO}_2$	—	NOX gas (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 $\text{cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)	NIR laser (4 W)	10 min, 10%	[31]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2/\text{Ag}$	—	50 mL $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of Rh6G aqueous solution	Xe Lamp (50 W) (420~2 000 nm)	4.5 h, 40%	[33]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er,Tm/porous-TiO}_2/\text{Au}$	10 mg	10 mL 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MO aqueous solution	980 nm diode laser (2 W)	20 h, 80%	[32]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/SiO}_2/\text{TiO}_2$	10 mg	10 mL $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of RhB aqueous solution	980 nm diode laser (3 W)	6 h, 90%	[47]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/ZnO}$	0.5 mg	0.5 mL 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of RhB aqueous solution	980 nm diode laser (2 W)	30 h, 65%	[28]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/CdS}$	20 mg	10 mL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of RhB aqueous solution	976 nm diode laser (2 W)	3 h, 25%	[42]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/TiO}_2/\text{CdS}$	0.5 mg	0.5 mL 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of MB aqueous solution	980nm diode laser (2 W)	50 h, 96%	[44]
$\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm/C/CdS}$	10 mg	50 mL $5\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of RhB aqueous solution	Xe Lamp (50 W) (780~2 500 nm)	70 min, 55%	[25]

续表 2

Er/Yb-(CaF ₂ /TiO ₂)	50 mg	50 mL 10 mg·L ⁻¹ of MO aqueous solution	Xe Lamp (50 W) (720~1 100 nm)	12 h, 65%	[46]
BiVO ₄ /CaF ₂ :Er,Tm,Yb	20 mg	10 mL 10 mg·L ⁻¹ of MO aqueous solution	980 nm diode laser (2 A)	6 h, 10%	[47]
NaYF ₄ :Yb,Er/CdSe	0.5 mg	0.5 mL 15 mg·L ⁻¹ of MB aqueous solution	980 nm diode laser (2 W)	30 h, 70%	[45]
NaYF ₄ :Yb,Tm/g-C ₃ N ₄	1 mg	0.5 mL 15 mg·L ⁻¹ of MB aqueous solution	980 nm diode laser (1 W)	6 h, 80%	[71]

污染物的情况,包括催化剂用量、污染物、光源、降解效率。

3.2 近红外光解水制氢

氢能是一种绿色能源,通过半导体光催化水解制氢技术将太阳能转换为氢能,是解决能源问题的有效途径之一。为了充分利用太阳能中的近红外光,Chen 等^[72]制备了一种近红外光催化材料 Au-NaYF₄:Yb,Er-CdTe-ZnO。如图 16 所示,Au 纳米颗粒带来的表面等离子共振效应会提高 NaYF₄:Yb,Er 的上转换荧光强度^[73]。NaYF₄:Yb,Er 吸收近红外光

子后,转换为 CdTe 半导体可吸收的可见光光子,在其导带和价带分别产生光生 e⁻和 h⁺,CdTe 的导带电子将迁移到 ZnO 的导带上,并通过外接的电线将电子导入到 Pt 薄片上,这些电子会和水反应产生 H₂,CdTe 半导体产生的 h⁺将与水作用生成 O₂。同时通过调节 Au 纳米颗粒的含量,发现含有合适数量的 Au 纳米颗粒的 Au-NaYF₄:Yb,Er-CdTe-ZnO 时的光电流值比 ZnO 纳米棒的电流值高 40 倍,并且在近红外光(980 nm)照射下 H₂ 和 O₂ 有较高的生成速率,分别是 0.18 和 0.08 mmol·h⁻¹。

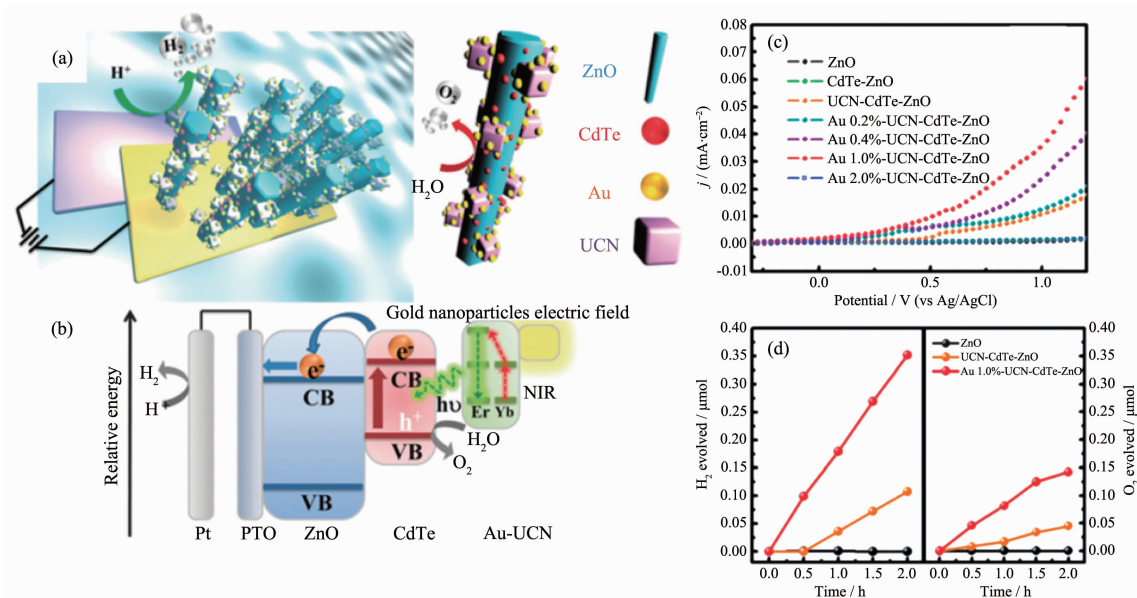


图 16 Au-(UCN)NaYF₄:Yb,Er-CdTe-ZnO 的(a) 材料示意图, (b) 能量转移机理示意图, (c) 不同材料的线性扫描电压曲线图, (d) 对比不同材料的 H₂ 和 O₂ 产生速率曲线图^[72]

Fig.16 Sketch of the (a) Au-(UCN) NaYF₄:Yb, Er-CdTe-ZnO photoelectrode and (b) the mechanism of energy conversion from NIR to chemical fuel; (c) Linear-sweep voltammograms and (d) gas evolution of the Au_x-NaYF₄:Yb,Er-CdTe-ZnO ($x=0, 0.2, 0.4, 1.0$ and 2.0%) and ZnO as a photoanode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution^[72]

4 结论与展望

镧系离子掺杂的近红外光催化剂作为一种新型光催化材料,在能量转换,环境治理等领域取得

了重要的进展。目前,镧系离子掺杂不同基质实现的上转换荧光效率还较低,这极大地限制了上转换荧光纳米材料在太阳能捕获和光催化领域方面的应用前景。未来,研究的重点集中在上转换荧光纳

米材料的荧光效率以及复合纳米结构之间的能量转换效率;以及探索全光谱吸收的复合纳米结构材料。同时,如果要大规模的应用还需要解决宏量制备的技术瓶颈。另一方面,如何抑制复合材料中半导体光生电子和空穴的复合,也是关注的重点。值得一提的是,这些复合纳米结构在肿瘤光动力治疗领域也将得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**: 6503-6570
- [2] Konstantinou I K, Albanis T A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**49**:1-14
- [3] Wu N, Wang J, Tafen D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:6679-6685
- [4] Xu T G, Zhang L W, Cheng H Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**101**:382-387
- [5] Yang T T, Chen W T, Hsu Y J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:11414-11420
- [6] Tian J, Sang Y, Yu G, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:5075-5080
- [7] Fan J, Liu E Z, Tian L, et al. *J. Environ. Eng.*, **2010**,**137**:171-176
- [8] Hensel J, Wang G, Li Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**:478-483
- [9] Wang S L, Qian H H, Hu Y, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**: 1122-1128
- [10] Zhang M, Chen C, Ma W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**120**:9876-9879
- [11] Feng G, Liu S, Xiu Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**: 13692-13699
- [12] Fan W Q, Bai H Y, Shi W D. *CrystEngComm*, **2014**,**16**:3059-3067
- [13] Li X M, Zhang F, Zhao D Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**: 1346-1378
- [14] Ding B B, Peng H Y, Qian H S, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**,**3**:1500649-1500655
- [15] Naccache R, Vetrone F, Speghini A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:7750-7756
- [16] Ramakrishna P V, Pammi S V N, Samatha K. *Solid State Commun.*, **2013**,**155**:21-24
- [17] Wang F, Deng R, Wang J, et al. *Nat. Mater.*, **2011**,**10**:968-973
- [18] Wang L, Lan M, Liu Z, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1**: 2485-2490
- [19] Su Q, Han S, Xie X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**: 20849-20857
- [20] Liu C, Chen D. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3875-3880
- [21] Yi G S, Chow G M. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**:2324-2329
- [22] Mahalingam V, Vetrone F, Naccache R, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:4025-4028
- [23] Méndez-Ramos J, Ruiz-Morales J C, Acosta-Mora P, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**238**:313-317
- [24] Li Y W, Dong L, Huang C H, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:54241-54248
- [25] Tou M J, Mei Y Y, Bai S, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**:553-562
- [26] Zhang J T, Tang Y, Lee K, et al. *Science*, **2010**,**327**:1634-1638
- [27] Yan C L, Dadvand A, Rosei F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:8868-8869
- [28] Guo X Y, Song W Y, Qin W P, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,**15**:14681-14688
- [29] Dou Q Q, Rengaramchandran A, Selvan S T, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:8252
- [30] Su W K, Zheng M M, Lei L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:13486-13491
- [31] Wu X Y, Shu Y S, Dong Q, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:2918
- [32] Xu Z H, Quintanilla M, Ma D L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**,**25**:2950-2960
- [33] Ma Y M, Liu H L, Han Z Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:14642-14650
- [34] Zhang Y W, Hong Z L. *Nanoscale*, **2013**,**5**:8930-8933
- [35] Xu D X, Lian Z W, Fu M L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**142**:377-386
- [36] Ye Q L, Yang X X, Li C L, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**106**: 238-241
- [37] Li Z Q, Li C L, Mei Y Y, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:3030-3036
- [38] Qin W P, Zhang D S, Zhao D, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:2304-2306
- [39] Zhang F, Zhang C L, Peng H Y, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2016**,**33**:248-253
- [40] Zhang F, Zhang C L, Wang W N, et al. *ChemSusChem*, **2016**,**9**:1449-1454
- [41] Zhang F, Hao L N, Wang Y, et al. *CrystEngComm*, **2016**,**18**: 6013-6018
- [42] Li C H, Wang F, Zhua J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**,**100**:433-439
- [43] Wang W, Ding M Y, Lu C H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**144**:379-385
- [44] Guo X Y, Di W H, Chen C F, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**: 1048-1054
- [45] Guo X Y, Chen C F, Zhang D Q, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**: 8127-8133
- [46] Cheng E J, Yin W J, Bai S, et al. *Mater. Lett.*, **2015**,**146**:87-90

- [47]Wang W, Huang W J, Ni Y R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:340-348
- [48]Huang S Q, Gu L, Miao C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**: 7874-7879
- [49]Huang S Q, Zhu N W, Lou Z Y, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**: 1362-1368
- [50]Huang S Q, Guo S J, Wang Q J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:20170-20178
- [51]Huang S Q, Feng Y M, Han L H, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**: 61679-61686
- [52]Jia H, Ping C, Xu C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:5917-5922
- [53]Obregon S, Colon G. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:7865-7867
- [54]Li J H, Yang X, Yu X D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**: 3731-3738
- [55]Lee D Y, Kim B, Cho N, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2011**,**11**: 324-327
- [56]Jian Z C, Pu Y Y, Fang J Z, et al. *Photochem. Photobiol.*, **2010**,**86**:1016-1021
- [57]Du P, Buenolopez A, Verbaas M, et al. *J. Catal.*, **2008**,**260**: 75-80
- [58]Zhou W, Zheng Y H, Wu G H. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**,**253**: 1387-1392
- [59]Bingham S, Daoud W A. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:2041-2050
- [60]Wang W L, Shang Q K, Zheng W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:13663-13669
- [61]Patra A, Friend S C, Kapoor R, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:3650-3655
- [62]Yin L N, Li Y, Wang J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2012**, **363**:265-272
- [63]Xu R, Li J, Wang J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**,**94**:1157-1165
- [64]Tang Y N, Di W H, Qin W P, et al. *ACS Catal.*, **2013**,**3**: 405-412
- [65]Sun Y Y, Wang W Z, Sun S M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, **52**:50-55
- [66]MIN Yu-Lin(闵宇霖), WAN Yong(万勇), LIU Rong(刘蓉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(7): 1172-1176
- [67]YU Yang-Yang(于洋洋), YU Mei-Yan(于美燕). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(8):1657-1662
- [68]ZHOU Qiang(周强), YUAN Bao-Ling(苑宝玲), XU Dong-Xing(许东兴), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33** (5):850-856
- [69]ZHANG Xin(张新), CHEN Lin(陈琳), WANG Hai-Fang(王海芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(8):1675-1679
- [70]Ren L, Qi X, Liu Y D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:11765-11771
- [71]Huang M Z, Yuan B L, Dai L Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**460**:264-272
- [72]Chen C K, Chen H M, Chen C J, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:7917-7919
- [73]Lü R C, Yang P P, Dai Y L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**:15550-15563