

基于富氧空位 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 长余辉光催化剂的 自激活余辉驱动有机污染物芬顿降解

范小暄, 郑永炅, 徐丽荣, 姚子敏, 曹 硕, 王可心, 王绩伟

(辽宁大学 物理学院, 沈阳 110036)

摘 要: 自激活长余辉光催化剂在全天候污水处理方面表现出巨大的潜力, 即使在黑暗条件下也具有持续的光催化活性。然而, 由于余辉发光的辐射复合与光催化降解反应对光生载流子的竞争性利用会降低余辉持续时间, 并引起空穴过量积累, 这极大地限制了长余辉驱动的光催化降解反应。本研究制备了一种基于氧空位(V_O) $\text{LiYGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 的长余辉光催化剂($\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$), 该催化剂被紫外光辐照激活后, 能够在无光照环境中持续释放紫外余辉, 并在自身释放余辉激活下光催化降解有机污染物。结果表明, 利用氧空位工程和晶体场工程可增大 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 陷阱浓度, 进而延长余辉衰减时间并增强余辉发光强度。通过构建芬顿反应体系, 增大了活性物种浓度, 进一步提升了 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 在余辉持续时间内的光降解效率。经过 10 min 光辐照激活后, $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 在无光照环境中能持续释放紫外余辉 1 h 并光催化降解罗丹明 B(RhB), 在芬顿环境中的最大降解率可达 63%。相较于无芬顿环境中的 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$, 芬顿环境中的 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 对 RhB 的降解率提升了 3.5 倍。本工作为长余辉光催化剂的设计及其在污水处理领域中的应用提供了新的思路。

关 键 词: 光催化; 光芬顿; 氧空位; 长余辉; 荧光粉

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0481-08

Organic Pollutant Fenton Degradation Driven by Self-activated Afterglow from Oxygen-vacancy-rich $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ Long Afterglow Phosphor

FAN Xiaoxuan, ZHENG Yonggui, XU Lirong, YAO Zimin, CAO Shuo, WANG Kexin, WANG Jiwei

(College of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: Self-activated long afterglow photocatalysts show great potential for all-weather wastewater treatment, with sustained photocatalytic activity even under dark conditions. However, the radiative combination of afterglow luminescence and photocatalytic degradation reaction has competitive utilization for photogenerated carriers, reducing afterglow duration and generating excessive hole accumulation, which significantly limits the efficiency of long afterglow driven photocatalytic degradation. Here, a long afterglow photocatalyst $\text{LiYGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ based on oxygen vacancy (V_O) was prepared, which released ultraviolet afterglow after activation by ultraviolet light irradiation and

收稿日期: 2024-11-27; 收到修改稿日期: 2025-01-24; 网络出版日期: 2025-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(12374181); 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(LJ212410140035); 沈阳市自然科学基金(基础研究)专项项目(22-315-6-06); 辽宁大学青年科研基金(LDYBJC2401)
National Natural Science Foundation of China (12374181); Fundamental Research Funds for Public Universities in Liaoning (LJ212410140035); Natural Science Foundation of Shenyang (22-315-6-06); Youth Research Fund in Liaoning University (LDYBJC2401)

作者简介: 范小暄(1997-), 女, 博士研究生. E-mail: fanxiaoxuan0314@163.com

FAN Xiaoxuan (1997-), female, PhD candidate. E-mail: fanxiaoxuan0314@163.com

通信作者: 王可心, 讲师. E-mail: wyf93jl@163.com; 王绩伟, 教授. E-mail: wangjiwei@lnu.edu.cn

WANG Kexin, lecturer. E-mail: wyf93jl@163.com; WANG Jiwei, professor. E-mail: wangjiwei@lnu.edu.cn

degraded organic pollutants *via* photocatalytic degradation driven by its own afterglow in dark condition. The trap concentration was improved by engineering oxygen vacancies and crystal fields, significantly enhancing the afterglow duration and intensity of $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$. A Fenton reaction system was constructed to further increase the concentration of active species, which maximized the photocatalytic degradation efficiency of $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ during the afterglow duration. After 10 min UV irradiation to activate $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ continuously released ultraviolet afterglow for photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB), reaching a degradation efficiency of 63% within 1 h in Fenton environment, which increased by 3.5 folds when compared to that of $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ in the initial environment. This work provides a new approach for the design of afterglow photocatalysts and their application in wastewater treatment.

Key words: photocatalysis; photo-Fenton; oxygen vacancy; long afterglow; phosphor

快速的工业化进程往往会伴随着一定的水污染问题。光催化技术能够无害化降解水中污染物,作为新一代绿色治理技术,具有高效、环保、可持续等特点,为治理水污染提供了新的方案^[1-5]。但该过程依赖于持续的太阳光或特定光源辐照,这意味着光催化效率会受到天气、昼夜交替和光源设备条件的制约。长余辉材料光催化剂能够在光激发下产生光发射并吸收能量,而且在停止光照后持续产生光发射,从而在一定时间内维持光催化降解反应的进行,减少对天气和光源设备的依赖^[6-9]。然而,长余辉驱动的光催化反应与长余辉发光过程之间存在对光生载流子的竞争利用。光催化降解反应和辐射复合发光过程都将消耗光生电子,这既缩短了余辉的持续时间,又会引起空穴的积累,进一步导致光子电子与空穴的过快复合,对光催化反应效率产生负面影响^[10-11]。改善余辉驱动的光催化过程中的载流子利用率对提升长余辉光催化剂的性能至关重要,有利于推进长余辉光催化剂的实际应用。

光芬顿(Photo-Fenton)技术是一种高级氧化技术,在光催化体系中引入 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , 反应生成 Fe^{3+} 和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), Fe^{3+} 被光生电子还原为 Fe^{2+} 使反应能循环进行。该过程产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 可以氧化有机污染物,将其分解为 CO_2 、 H_2O 以及一些无害的小分子物质^[12-15]。将长余辉光催化剂与光芬顿反应结合,有望借助光芬顿反应过程中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环,降低催化过程中空穴的快速积累,避免光生载流子的过快复合,提高光生载流子的分离效率。此外,高效的光催化芬顿反应能在余辉持续时间内快速降解污染物,从而简化实际应用场景下对设备和天气条件的复杂需求。

本工作采用高温固相法制备了能够产生紫外余辉的 $\text{LiYGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 荧光粉,进一步引入 Sc 部分占据基质中 Y 的晶格点位,并通过 H_2 退火生成氧空位(V_0),增加陷阱浓度,进而提升 $\text{LiYGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 的余

辉发光强度,延长余辉持续时间。将 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 作为长余辉光催化剂,经光辐照激活后,在黑暗条件下借助延迟释放的紫外余辉结合芬顿反应对模型污染物进行降解。系统研究了余辉驱动的光芬顿反应机理,并评估了其性能。本研究为全天候光催化剂的开发和性能优化提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 的制备

采用高温固相法制备 $\text{LiY}_{0.997-x}\text{Sc}_x\text{GeO}_4\text{: 0.003Bi}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 长余辉光催化剂。将 Li_2CO_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 原料按一定的化学计量比称量,然后在玛瑙研钵中研磨 30 min 至混合均匀;将研磨好的粉末置于 800 °C 马弗炉中烧结 2 h,待冷却至室温后取出样品,研磨均匀,继续在 1250 °C 马弗炉中烧结 5 h;待保温结束后自然冷却至室温,再次进行研磨,得到的粉末即为 $\text{LiY}_{0.997-x}\text{Sc}_x\text{GeO}_4\text{: 0.003Bi}^{3+}$ 长余辉光催化剂。为表示方便,将余辉性能最好的样品 $\text{LiY}_{0.797}\text{Sc}_{0.2}\text{GeO}_4\text{: 0.003Bi}^{3+}$ 记作 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 。

1.2 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 的制备

将 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 样品放入管式炉中,以 5 °C/min 的速率升温至 550 °C,然后在 550 °C 的 H_2 环境中退火 2 h,待管式炉冷却至室温后取出样品,放入玛瑙研钵中研磨均匀,得到 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 长余辉光催化剂。

本研究所涉及的实验试剂、表征方法以及光催化降解实验步骤见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

图 1(a)为 $\text{LiYGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 、 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 、

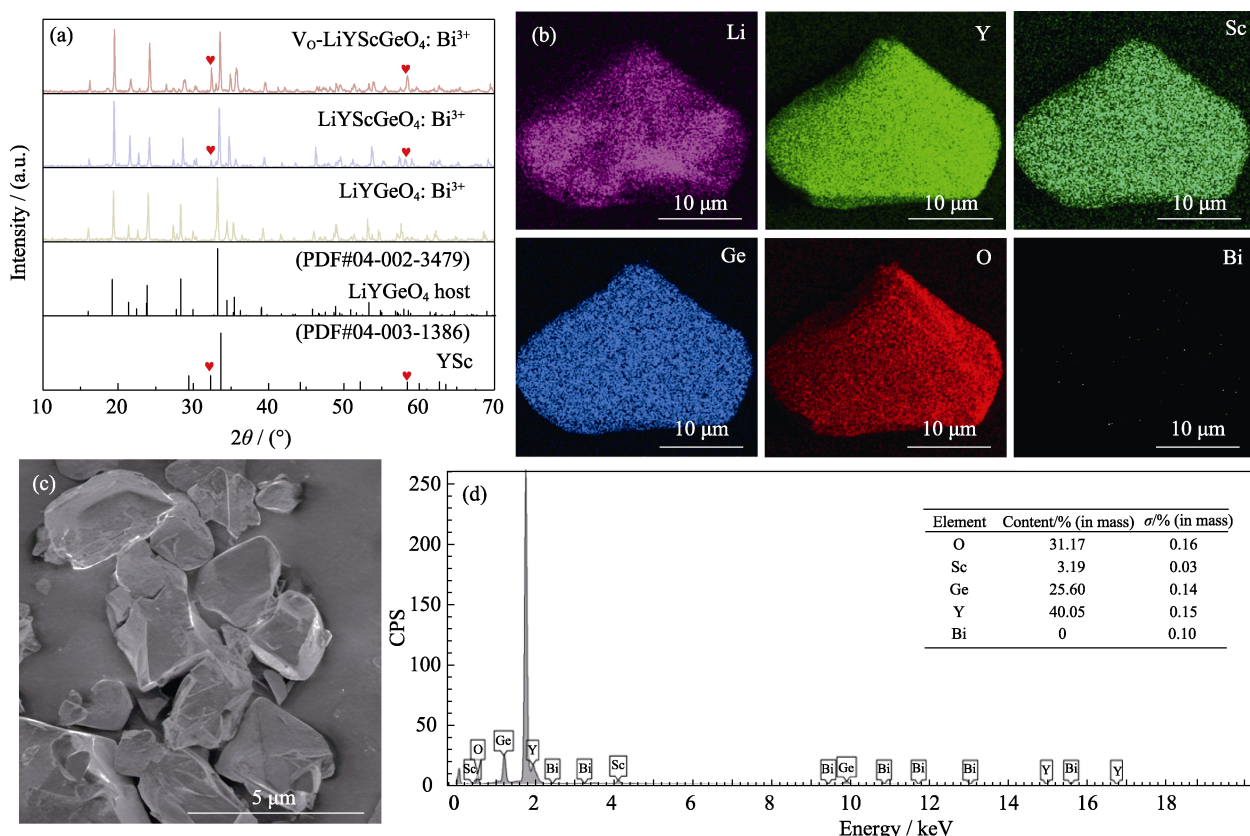


图 1 催化剂的物相与形貌分析

Fig. 1 Phase and morphology analyses of catalysts

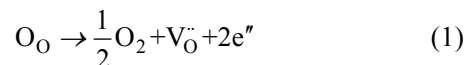
(a) XRD patterns of $\text{LiYGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$, $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$, and $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$; (b) EDS elemental mappings of $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$; (c) SEM image of $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$; (d) EDS spectrum of $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$

$\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的 X 射线衍射(XRD)图谱, 所得到的衍射峰与标准卡片(PDF#04-002-3479)一致。Sc 取代 Y 和 H_2 退火之后在 $2\theta=32^\circ$ 、 58° 位置出现少量的杂相峰, 这来源于 Sc 取代后生成的 YSc。 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 比 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的杂相峰强度更高, 可能是因为 H_2 退火时缺氧环境更容易造成晶格畸变, 生成更多的 YSc。 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 元素分布图(图 1(b))显示 Li、Y、Ge、Sc、O、Bi 元素均匀分布于微观颗粒上, 进一步证明了 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的成功制备。从 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的扫描电子显微镜(SEM)照片(图 1(c))中可以看出, 所制备的 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 荧光粉呈现不规则块状形貌, 粒径为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 。从 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的能量色散 X 射线(EDS)图谱(图 1(d))中观察到, $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 中存在 Y、Ge、Sc、O、Bi 元素, 且 Y、Ge、Sc、O、Bi 元素含量总和接近 100%(质量分数), 没有其它杂质元素。EDS 元素分析范围为 Be~Cf, 因此未检出 Li 元素。

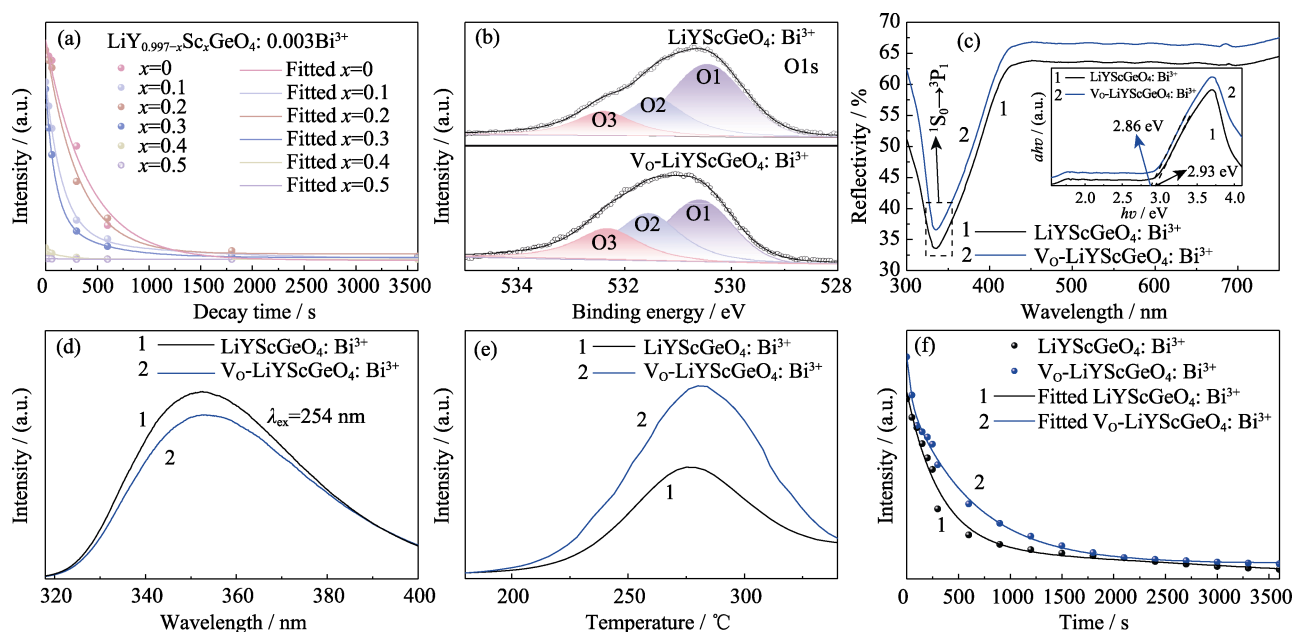
2.2 氧空位和光学性质分析

图 2(a)为不同含量 Sc 取代 Y 之后的 $\text{LiY}_{0.997-x}\text{Sc}_x\text{GeO}_4: 0.003\text{Bi}^{3+}$ 的余辉衰减曲线。当 Sc

摩尔分数为 0.2 时, $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的余辉衰减时间最长, 这是由于部分 Sc 取代 Y 之后晶体缺陷浓度增加, 通过 H_2 退火进一步增加了 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 氧空位的浓度^[16]。 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的 O1s 的 X 射线光电子能谱(XPS)可以拟合成位于 530.5 eV(O1)、531.3 eV(O2)和 532.6 eV(O3)处的三个子峰(图 2(b)), 分别归因于配位环境中的晶格氧原子、 V_O 附近的晶格氧原子和表面吸附的 M-OH 物种^[17-19]。 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 中 O2 与 O1 峰积分面积比分别为 0.58 和 0.93, 表明 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 比 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 中的氧空位浓度更高。在高温缺氧环境中, 由于内部原子向表面发生迁移, H_2 促进 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 内部或表面的氧气逃逸, 从而形成氧空位。根据 Kröger-Vink 表示法, 氧空位的形成可以用以下缺陷平衡方程表示:



H_2 还原气氛会促使反应向右进行, 导致产物中氧空位缺陷浓度增加^[20]。图 2(c)为 $\text{LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{V}_\text{O}\text{-LiYScGeO}_4: \text{Bi}^{3+}$ 的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱图, 在 350 nm 附近出现的吸收带对应于

图 2 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的光学性质分析Fig. 2 Optical properties of LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺

(a) Long afterglow decay curves of LiY_{0.997-x}Sc_xGeO₄: 0.003Bi³⁺ phosphors recorded at 355 nm after irradiation with 254 nm UV lamp for 10 min; (b) Fitted O1s XPS spectra; (c) UV-Vis DRS spectra with inset showing Tauc plots; (d) Emission spectra under 254 nm excitation; (e) TL spectra; (f) Afterglow decay curves

Colorful figures are available on website

Bi³⁺的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 能级跃迁^[21]。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的光学带隙 E_g 可通过 Kubelka-Munk 理论公式计算^[22]:

$$[F(R)hv]^n = C(hv - E_g) \quad (2)$$

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (3)$$

式中, $F(R)$ 为 Kubelka-Munk 函数; R 为反射系数; h 为普朗克常数; ν 为频率; C 为常数; E_g 为光学带隙; n 为 1/2 代表间接带隙, n 为 2 代表直接带隙。计算得到 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的光学带隙分别为 2.86 和 2.93 eV。图 2(d)为 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺长余辉荧光粉在 254 nm 激发下的发射光谱, 以 355 nm 为中心的宽带发射归因于 Bi³⁺的 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 允许跃迁^[23]。LiYScGeO₄: Bi³⁺的发光强度超过 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺, 这可能是由于氧空位作为缺陷位点增加了非辐射跃迁的概率^[19]。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺长余辉光催化剂的热释光(TL)曲线如图 2(e)所示。与 LiYScGeO₄: Bi³⁺相比, V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的峰形几乎没有变化, 这说明 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺有相同的发光中心, 但 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺具有更高的发射强度, 说明氧空位引入了更多缺陷态^[15]。图 2(f)为 355 nm 处 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的余辉衰减曲线。观察到的余辉衰减曲线呈指数衰减, 可用下列方程进行拟合^[24]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

其中, $I(t)$ 代表 t 时刻的发光强度; I_0 为初始发光强度; τ_1 和 τ_2 分别为快、慢速过程的时间衰减常数, 分别对应浅能级陷阱和深能级陷阱的余辉释放; A_1 和 A_2 是浅能级陷阱和深能级陷阱的振幅。表 S1 为 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的余辉衰减参数。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的振幅比(A_1/A_2)分别为 0.0001 和 0.2432。振幅比增大说明在余辉释放过程中浅层陷阱和深层陷阱的贡献占比发生了改变。引入氧空位提升了浅能级陷阱的浓度, 延长了余辉的持续时间。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的有效寿命 τ^* 可用下式估算^[25]:

$$\tau^* = (A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2) / (A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2) \quad (5)$$

LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 τ^* 分别为 283 和 563 s。与 LiYScGeO₄: Bi³⁺相比, V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的长余辉时间显著延长。图 S1 为 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺光催化剂的余辉发光示意图: 在紫外光激发下, 一些电子从价带(VB)激发到导带(CB)(①), 电子激发后被俘获并储存在电子陷阱(深层陷阱、浅层陷阱和氧空位陷阱)中(②); 激发停止后, 被捕获的电子在室温下从电子陷阱中热脱陷到 CB 中(③), 然后与 Bi³⁺的激发态重新结合(④); Bi³⁺中电子和空穴的复合导致紫外余辉发光(⑤)。V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺具有丰富的氧空位和更多的陷阱能级。因此, V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺具有更好的

电子捕获和存储性能,可以产生更长的余辉发光时间。

2.3 光电化学性质

对 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺进行了光电化学测试以进一步评估它们的光催化性能。通过余辉光电流测试进一步研究了暗环境中的载流子释放过程(图 3(a))。在 1 h 内, LiYScGeO₄: Bi³⁺的余辉光电流从 2194 nA 衰减至 47 nA, V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的余辉光电流从 4731 nA 衰减至 74 nA,表明 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺在无光照条件下能持续释放载流子并用于光催化反应。用稳态光电流评估光生载流子分离效率(图 3(b)),发现 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的光电流强度(125 nA)较 LiYScGeO₄: Bi³⁺(25 nA)提高了 5 倍,说明 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺具有更高的光生载流子分离效率^[26]。图 3(c)为 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的电化学阻抗谱。V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 Nyquist 圆半径比 LiYScGeO₄: Bi³⁺小,表明 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的电荷转移电阻较低^[27]。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正值(图 3(d)),说明它们均为 n 型半导体^[25],其平带电位(E_{fb})可根据以下公式转换为标准氢电极(NHE)电位^[6, 28]:

$$E_{fb}(\text{vs. NHE}) = E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl}) + E_{Ag/AgCl} \quad (6)$$

式中, $E_{Ag/AgCl}$ 为 Ag/AgCl 电极的电位。Mott-Schottky

曲线斜率与 x 轴的交点为 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 $E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 。V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 $E_{fb}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 和 $E_{Ag/AgCl}$ 分别为 -0.67 和 0.197 V, 计算得到 $E_{fb}(\text{vs. NHE})$ 为 -0.47 V。对于 n 型半导体,其 $E_{fb}(\text{vs. NHE})$ 通常比导带电位 E_{CB} 高出约 0.3 V, 因此 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 E_{CB} 约为 -0.77 V。

2.4 光催化性能

以 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺长余辉荧光粉作为光催化剂, LiYScGeO₄: Bi³⁺作为对比, 通过研究其对模型污染物 RhB 的降解过程来评估长余辉光催化剂的降解性能。首先在光催化剂无光照和未激活余辉的条件下进行了光催化降解实验。在暗环境下, LiYScGeO₄: Bi³⁺几乎未降解 RhB; 经 254 nm 紫外灯辐照激活余辉后, LiYScGeO₄: Bi³⁺对 RhB 的光催化降解率为 18%, V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺对 RhB 的降解率可达 30%(图 4(a))。长余辉光催化剂的降解效率与衰减时间相关, 随着时间的推移, 降解效率逐渐降低, 这是由于光催化剂的光生载流子逐渐减少。用双指数降解方程(公式(S2))拟合(图 4(b)), LiYScGeO₄: Bi³⁺在无光照, LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺经紫外灯辐照后的相关系数 R^2 分别为 0.9601、0.9948 和 0.9967。经紫外灯辐照后的 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺表现出对 RhB 更好的光催化

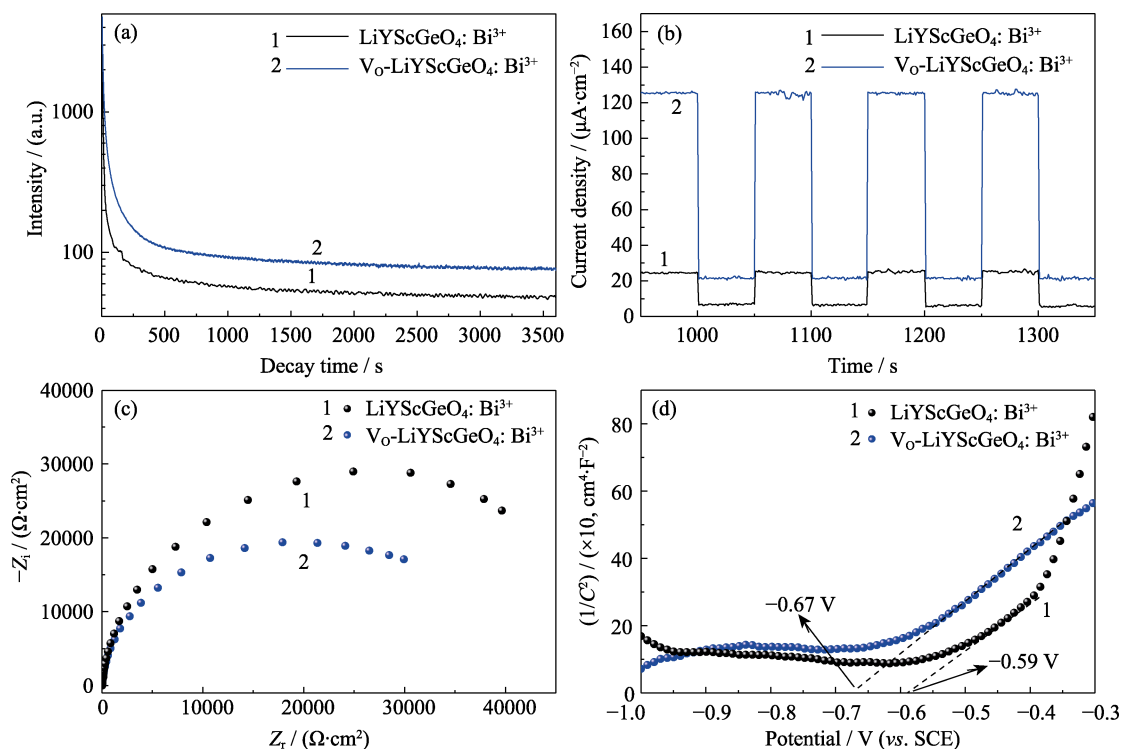
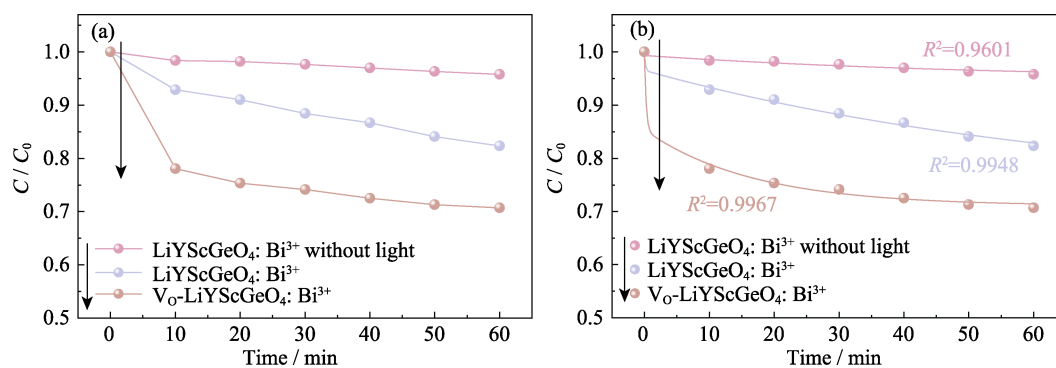


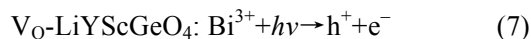
图3 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performance of LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺

(a) Afterglow photocurrent; (b) Steady-state photocurrent response; (c) Electrochemical impedance spectra; (d) Mott-Schottky plots

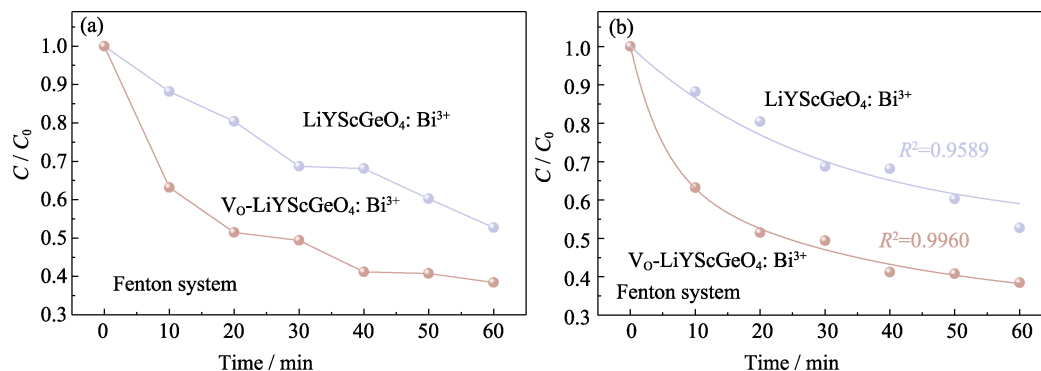
图 4 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺对 RhB 的(a)光催化降解率和(b)动力学曲线Fig. 4 (a) Photocatalytic degradation efficiency and (b) kinetic curves of LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺ on RhB

降解效率, 这归因于氧空位浓度的增加带来的大量活性位点。V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺在紫外光激发下产生电子和空穴(式(7)), 停止激发后, 电子和空穴迁移至催化剂表面, 参与 RhB 的降解过程。V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 E_{CB} (-0.77 V (vs. NHE))比 O₂/•O²⁻标准氧化还原电位 E^0 (-0.46 V (vs. NHE))更负, 因此光生电子能与 O₂ 反应生成 •O²⁻(式(8))^[29]。V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的价带电位(+2.16 V (vs. NHE))比 •OH/H₂O 标准氧化还原电位 E^0 (+2.7 V (vs. NHE))更负, 但高于 •OH/OH⁻标准氧化还原电位 E^0 (+1.99 V (vs. NHE)), 因此光生空穴不能直接氧化 H₂O 形成 •OH, 而是与 OH⁻发生反应生成高活性的 •OH(式(9))^[30]。



V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺经紫外光辐照后, 在黑暗环境下能自发释放余辉并激活光催化反应降解 RhB。然而, V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的降解效果不够理想, 这主要归因于长余辉发光过程与光催化降解过程之间对载流子的竞争性利用。光催化过程中光生

电子的消耗使 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺表面积过多的光生空穴, 导致光生电子-空穴对快速重组, 从而降低了光催化效率。因此, 本研究进一步构建了芬顿反应体系, 借助芬顿反应对空穴的循环利用, 避免光催化降解过程中空穴快速积累引起的光生载流子过快复合, 并通过芬顿反应产生的大量活性物种, 提升光催化降解性能。在 RhB 降解实验中构建了由 FeCl₃、H₂O₂ 和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺组成的芬顿体系^[31], 结果表明 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺对 RhB 的降解率分别为 48%和 63%, 后者较前者提升了 1.3 倍(图 5(a))。相较于无芬顿环境中的 LiYScGeO₄: Bi³⁺, 芬顿环境中的 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺在 1 h 内对 RhB 的降解率提升了 3.5 倍。用双指数衰减曲线拟合, LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺的 R^2 分别为 0.9589 和 0.9960(图 5(b)), 进一步表明芬顿环境中 RhB 的降解动力学符合双指数衰减过程。V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺在芬顿体系中可能发生的反应如式 10~式 14 所示。Fe²⁺、Fe³⁺离子和 H₂O₂ 在芬顿体系中反应生成 •OH 和 •O²⁻, 用于氧化分解 RhB。光生空穴和水中的 OH⁻反应生成 •OH, 光生电子还原 Fe³⁺生成 Fe²⁺, 使芬顿反应可以循环进行。

图 5 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺在芬顿环境下对 RhB 的(a)光催化降解率和(b)动力学曲线Fig. 5 (a) Photocatalytic degradation efficiency and (b) kinetic curves of LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V₀-LiYScGeO₄: Bi³⁺ on RhB in Fenton environment

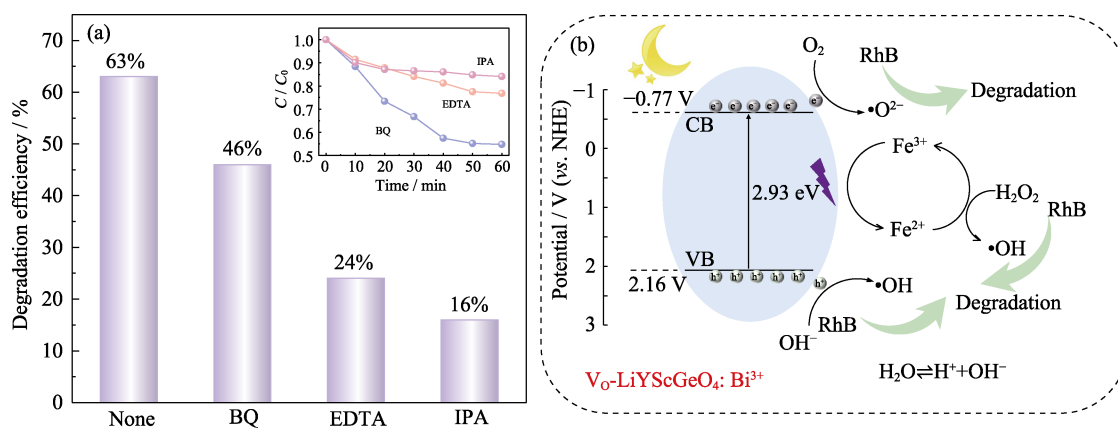


图6 光催化降解机制分析

Fig. 6 Analysis of photocatalytic degradation mechanism

(a) Degradation efficiency of $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ on RhB with addition of reactive species scavengers BQ, EDTA and IPA, with inset showing degradation curves; (b) Schematic diagram of degradation process of long afterglow luminescence photocatalyst $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ in dark environment



2.5 光降解机制

为了探究光芬顿体系中活性物质对 RhB 降解的贡献,进行了捕获实验。苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和乙二胺四乙酸(EDTA)分别用于捕获超氧自由基($\cdot\text{O}^{2-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)^[32-33]。图 6(a)为添加 BQ、EDTA 和 IPA 后 RhB 的降解效率。在未添加捕获剂的情况下,30 min 内 RhB 降解率可达到 63%。添加 BQ、EDTA 和 IPA 后, RhB 降解率分别降至 46%、24% 和 16%(图 6(a)插图),这说明 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 均参与了 RhB 降解过程。IPA 对降解的抑制作用最为明显,表明 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性物种。图 6(b)为 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 在暗环境下的光催化降解机制。 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 中由氧空位和 Sc 引入的浅陷阱和深陷阱可以捕获电子,在受到光辐照时储存部分载流子,停止光照后这些载流子释放。光催化反应过程中,氧空位还可以作为活性反应位点,并抑制光生载流子重组。利用氧空位和光芬顿系统的协同作用, $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 能够在黑暗环境中高效降解 RhB。

3 结论

通过高温固相法和 H_2 退火的方法成功制备了 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 和 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 紫外长余辉荧光粉。与 $\text{LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 相比 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$

Bi^{3+} 具有更长的余辉发光时间和更高的余辉发光强度。引入氧空位提升了陷阱能级浓度并增加了光催化反应活性位点,因而 $\text{V}_0\text{-LiYScGeO}_4\text{: Bi}^{3+}$ 展现出更优异的 RhB 降解效率。加入 Fe^{3+} 和 H_2O_2 构建芬顿体系可以增加催化反应中活性物质的浓度,进一步加快了 RhB 降解效率。本工作为长余辉光催化剂的设计及应用提供了新的思路,有助于全天候光催化污水处理技术的发展。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240495> 查看。

参考文献:

- [1] PARUL, KAUR K, BADRU R, *et al.* Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(2): 103666.
- [2] HU M, QUAN Y, YANG S, *et al.* Self-cleaning semiconductor heterojunction substrate: ultrasensitive detection and photocatalytic degradation of organic pollutants for environmental remediation. *Microsystems & Nanoengineering*, 2020, **6**: 111.
- [3] QIAN J, XUE Y, AO Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of $\text{CeO}_2/\text{NaNbO}_3$ composites with enhanced photocatalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, **39**(4): 682.
- [4] CHEN D, CHENG Y, ZHOU N, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: a review. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **268**: 121725.
- [5] 梁平平, 刘帅, 李红艺, 等. PVDF-CNT 自漂浮多孔微珠的制备及在高效太阳能驱动界面水蒸发中的应用. *高等学校化学学报*, 2021, **42**(8): 2689.
- [6] TANG J, LIU Y, ZHANG X, *et al.* Fabrication of loaded Ag sensitized round-the-clock highly active Z-scheme $\text{BiFeO}_3/\text{Ag}/\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{Ag}$ photocatalyst for metronidazole degradation and hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 2023, **580**: 233433.

- [7] HAI O, PEI M, YANG E, *et al.* Exploration of long afterglow luminescence materials work as round-the-clock photocatalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **866**: 158752.
- [8] XIAO B, TONG S, YAN L, *et al.* Round-the-clock photocatalysis of plasmonic Ag-enhanced Z-scheme heterojunction material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: (Eu, Dy)/g- C_3N_4 @Ag under visible-light irradiation. *Molecular Catalysis*, 2024, **552**: 113674.
- [9] VAIDYANATHAN S. Recent progress on lanthanide-based long persistent phosphors: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(26)**: 8649.
- [10] DING Y, YE Y, WANG C, *et al.* "Light battery" role of long afterglow phosphor for round-the-clock environmental photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 2024, **450**: 142041.
- [11] LI Y, GUO C, YUAN J, *et al.* Recent advances and prospects of persistent luminescent materials in public health applications. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **487**: 150424.
- [12] JANY H F, KARLA V L, PETER H, *et al.* Wastewater sludge recycling: an efficient catalyst for photo-Fenton degradation of antibiotics and effluent disinfection. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **467**: 143380.
- [13] DU C, ZHANG Y, ZHANG Z, *et al.* Fe-based metal organic frameworks (Fe-MOFs) for organic pollutants removal via photo-Fenton: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 133932.
- [14] LIU X, ZHOU Y, ZHANG J, *et al.* Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **347**: 379.
- [15] CAO Z, ZHANG J, ZHOU J, *et al.* Electroplating sludge derived zinc-ferrite catalyst for the efficient photo-Fenton degradation of dye. *Journal of Environmental Management*, 2017, **193**: 146.
- [16] PEI L, MA Z, ZHONG J, *et al.* Oxygen vacancy-rich $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} long afterglow phosphor as a round-the-clock catalyst for selective reduction of CO_2 to CO. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(49)**: 2208565.
- [17] JIANG T, XIE W, GENG S, *et al.* Constructing oxygen vacancy-regulated cobalt molybdate nanoflakes for efficient oxygen evolution reaction catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, **43(9)**: 2434.
- [18] ZHAO W, WEI Z, LI C, *et al.* An oxygen-vacancy rich $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BiOI}/\text{AgI}$ heterojunction for enhanced photocatalytic and photo-Fenton performance via double Z-scheme structure. *Materials Research Bulletin*, 2024, **169**: 112508.
- [19] KONG Y, CHEN S, HE J, *et al.* Oxygen-vacancy rich in melilite to modulate the persistent luminescence for multi-functional applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(27)**: 9262.
- [20] YANG T, JIANG H, HAI O, *et al.* Effect of oxygen vacancies on the persistent luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: Ce^{3+} , Yb^{3+} phosphors. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60(23)**: 17797.
- [21] FAN X, XU L, LIU W, *et al.* Energy transfer in dual-emission $\text{LiY}_6(\text{BO}_3)_3\text{O}_5$: Bi^{3+} , Eu^{3+} phosphors for temperature sensing applications. *Ceramics International*, 2024, **50(18)**: 32583.
- [22] ZHU Y, LIANG Y, LIU S, *et al.* Narrow-band green-emitting $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{22}\text{O}_{36}:\text{Mn}^{2+}$ phosphors with superior thermal stability and wide color gamut for backlighting display applications. *Advanced Optical Materials*, 2019, **7(6)**: 1801419.
- [23] WANG S, WU H, FAN Y, *et al.* A highly efficient narrow-band blue phosphor of Bi^{3+} -activated cubic borate $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ towards backlight display applications. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **432**: 134265.
- [24] HAI O, PEI M, REN Q, *et al.* Ag nanoparticles significantly improve the slow decay brightness of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} by the surface plasmon effect. *Dalton Transactions*, 2022, **51(6)**: 2287.
- [25] YANG E, HAI O, REN Q, *et al.* Improved trap capability of shallow traps of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} through depositing Au nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **858**: 157705.
- [26] LU J C, BAI X L, ZHAO Q Y, *et al.* Construction of $\text{AgI}/\text{PCN-224}$ Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride: pathways, mechanism and theoretical calculations. *Journal of Cleaner Production*, 2024, **456**: 142364.
- [27] WEI B, WANG C, HE Y, *et al.* A novel $\text{FeS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced photo-Fenton catalytic activity for pollutant degradation. *Composites Communications*, 2021, **24**: 100652.
- [28] LUO J, ZHAO J, XIE Y, *et al.* Surface modified Bi_2SiO_5 microflowers with Fe^{3+} doping for efficient degradation of organic contaminants. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **926**: 166866.
- [29] GUAN F, YANG H, LI J, *et al.* Preparation of $\text{Na}^+/\text{g-C}_3\text{N}_4$ materials and their photocatalytic degradation mechanism on methylene blue. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(10)**: 1143.
- [30] DU Z, LI K, ZHOU S, *et al.* Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122427.
- [31] RICARDO I A, PANIAGUA C E S, PAIVA V A B, *et al.* Degradation and initial mechanism pathway of chloramphenicol by photo-Fenton process at circumneutral pH. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **339**: 531.
- [32] ZHOU D M, CHEN L J, ZHAO X, *et al.* Persistent production of multiple active species with copper doped zinc gallate nanoparticles for light-independent photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **668**: 540.
- [33] ZOU P, LI Z, JIA P, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxychloride by *in-situ* introducing oxygen vacancy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **623**: 126705.

补充材料:

基于富氧空位 LiYScGeO₄: Bi³⁺长余辉光催化剂的自激活余辉驱动有机污染物芬顿降解

范小暄, 郑永炅, 徐丽荣, 姚子敏, 曹 硕, 王可心, 王绩伟

(辽宁大学 物理学院, 沈阳 110036)

S1 实验方法

S1.1 实验试剂

碳酸锂(Li₂CO₃, 99%)、氧化钇(Y₂O₃, 99%)、氧化锆(GeO₂, 99%)、氧化铪(Sc₂O₃, 99%)、氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、过氧化氢(H₂O₂, 99%)均购于阿拉丁生化科技股份有限公司。罗丹明 B(RhB, 99%)、氧化铋(Bi₂O₃, 99%)均购于国药集团化学试剂有限公司。异丙醇(IPA, 99%)、苯醌(BQ, 99%)、乙二胺四乙酸(EDTA, 99%)均购于麦克林生化科技股份有限公司。

S1.2 表征方法

使用 Rigaku D/MAX-RB 衍射仪(通达 TD-3500 自动 X 射线衍射仪系统)进行 X 射线粉末衍射(XRD)分析, 确定荧光粉的晶相。使用扫描电子显微镜

(SEM, Hitachi, Regulus, 8100)对样品形貌进行表征。发射光谱和激发光谱由配备 150 W 氙灯的荧光光谱仪(日立, F-7000)测量。样品经紫外光(254 nm)辐照约 10 min 后, 用荧光光谱仪测量长余辉衰减曲线。热致发光(TL)曲线用 FJ-427 A 热致发光仪(北京核仪器厂)测量。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)由紫外-可见分光光度计(岛津 UV-2450)记录, 使用 BaSO₄ 作为吸光度标准。X 射线光电子能谱(XPS)由 ThermoFisher 250xi X 射线光谱仪测试。

S1.3 光催化降解实验

将 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺在 254 nm 紫外灯下照射 10 min 后置于黑暗环境中降解 RhB。取 50 mL RhB 溶液(10 mg/L)和 10 mg 光催化剂, 加入 1 mL H₂O₂ 和 0.1 mg FeCl₃·6H₂O 构建芬顿体系。每隔一段时间取 2 mL 的 RhB 溶液, 用紫外-可见分光光度计测量 RhB 的吸光度, 从而评估

表 S1 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的余辉衰减参数

Table 1 Afterglow decay parameters of LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺

Sample	<i>A</i> ₁	<i>τ</i> ₁ /s	<i>A</i> ₂	<i>τ</i> ₂ /s	<i>R</i> ²
LiYScGeO ₄ : Bi ³⁺	1.59×10 ⁵	592	1.17×10 ⁹	283	0.9834
V _O -LiYScGeO ₄ : Bi ³⁺	4.11×10 ⁴	518	1.69×10 ⁵	573	0.9967

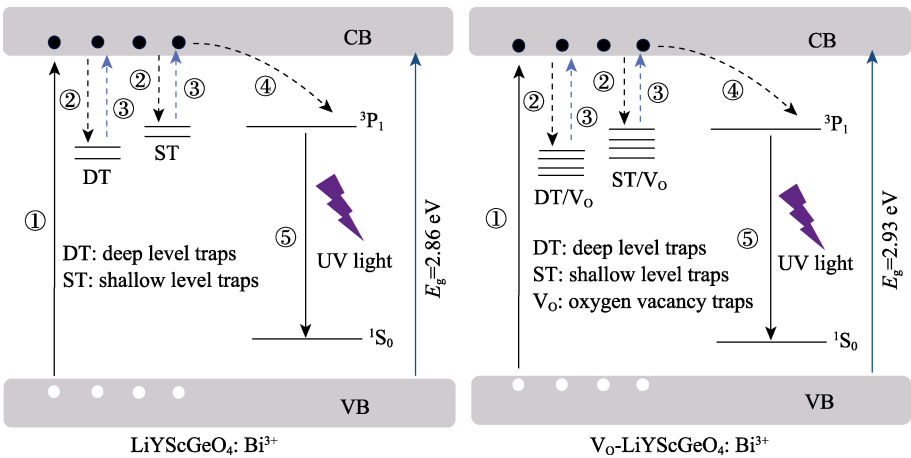


图 S1 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺光催化剂的紫外长余辉发光机制示意图
Fig. S1 Schematic illustration of UV long afterglow luminescence mechanism for LiYScGeO₄: Bi³⁺ and V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺ photocatalysts

LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的光催化活性。LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的降解效率(η)计算公式如下^[15]:

$$\eta = (1 - C / C_0) \times 100\% \quad (\text{S1})$$

式中, C 和 C_0 分别为RhB溶液反应后和初始的吸光度。

长余辉光催化剂的降解过程与光生电子的数量有关, 它不可能是单一的线性关系, 因此用双指数降解方程来拟合 LiYScGeO₄: Bi³⁺和 V_O-LiYScGeO₄: Bi³⁺的动力学过程^[S1]:

$$\frac{C}{C_0} = A_3 e^{-\frac{t_0}{t_1}} + A_4 e^{-\frac{t_0}{t_2}} \quad (\text{S2})$$

式中, t_0 为降解时间, A_3 和 A_4 分别为快速降解和慢速降解时的振幅, t_1 和 t_2 分别为快速降解和慢速降解时的时间衰减常数。

参考文献:

- [S1] DUAN Y, YE M, ZOU Y, *et al.* New insight to kinetics model for cobalt doped g-C₃N₄ activated PMS for the efficient removal of ciprofloxacin: a bi-exponential decay model and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, **68**: 106370.