

# 掺杂改性 $\text{NaTaO}_3$ 光催化剂的研究进展

梁青青 李泽雄 刘崎峰\*

(内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古自治区煤化工废水处理与资源化工程技术研究中心,  
呼和浩特 010021)

**摘 要** 钽酸钠( $\text{NaTaO}_3$ )光催化剂因其特殊的晶体结构和能带结构而具有高的光催化活性,成为新兴光催化领域中研究的热点。实践证明钽酸盐是一类高效的响应紫外光(UV)的光催化剂,但其结构特点限制了对可见光的响应,通过负载、掺杂、复合技术可有效增强钽酸钠光催化剂的活性。主要从  $\text{NaTaO}_3$  的金属离子掺杂、非金属离子掺杂、金属-金属共掺杂、金属-非金属共掺杂、非金属-非金属共掺杂等方面总结了近年来国内外的最新研究进展,并对  $\text{NaTaO}_3$  光催化剂的研究进行了展望。

**关键词** 钽酸钠,掺杂,光催化,研究进展

## Research progress of doping modified $\text{NaTaO}_3$ photocatalyst

Liang Qingqing Li Zexiong Liu Qifeng

(College of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Inner Mongolia Engineering  
Research Center of Coal Chemical Wastewater Treatment and Resource Reuse, Hohhot 010021)

**Abstract** The tantalite photocatalyst ( $\text{NaTaO}_3$ ) has high photocatalytic activity due to its special crystal structure and energy band structure, and has become a hot spot in the field of emerging photocatalysis. It has been proved that tantalite is a kind of efficient UV corresponding photocatalyst, but its structural characteristics limit the response to visible light, and the activity of citrate photocatalyst can be effectively enhanced through loading, doping and compounding techniques. The latest research progress in recent years was summarized both from domestic and foreign sources of  $\text{NaTaO}_3$  metal ion doping, non-metal ion doping, metal-metal co-doping, metal-nonmetal co-doping, and non-metal-nonmetal co-doping, and made a perspective for the future work.

**Key words**  $\text{NaTaO}_3$ , doping, photocatalyst, research progress

近年来,我国年废水排放量已超过 500 亿吨,其中以有机污染物为主要污染源,包括农药、有机染料、表面活性剂和含氯污染物等。这些有机污染物大多成分复杂、色度深以及难生化降解,一直是水处理工作的难点,如不达标排放将对江河甚至地下水环境造成极为恶劣的影响,严重威胁人们的健康及生产生活。近年来出现并发展起来的高级氧化技术(AOPs)表现出了明显的优势,通过催化剂的使用,可让某些反应在常温、常压下进行,大大缩短了反应时间,降低了污染物的毒性,将难以生物降解的有机物转化为可生物降解的有机物,或者实现有机污染物的完全矿化<sup>[1-4]</sup>。从反应条件、能耗角度来看,其

中光催化氧化反应更为绿色,更容易付诸于生产实践。如能使用太阳光,光催化成本会进一步降低。近年来,世界范围内掀起了光催化剂研究热潮。光催化领域在水分解、空气污水处理领域所发表的论文已超过平均每年 1000 篇。在光催化材料中,光催化剂的研究已经涵盖了几乎元素周期表中的所有元素,而其中无机半导体光催化材料最为普遍。钽酸盐化合物是近年发现的一类高效的紫外光(UV)响应催化剂,它的导带位置更负,光生电子还原能力强,一般具有层状或柱状结构,因此有较大的结构容忍度,光催化结构和性能调变的范围更大。另一方面,钽酸盐化合物已被证明具有良好的多电

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金项目(51108225);内蒙古自然科学基金面上项目(2017MS0522);内蒙古“一湖两海”水污染控制与综合治理  
关键技术研发与集成示范(ZDZX2018054);国家自然科学基金地区基金(51868054);内蒙古自治区科技创新引导(KCBJ2018005)

**作者简介:**梁青青(1992-),女,硕士,研究方向为水污染控制与处理技术。

**联系人:**刘崎峰(1978-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制与处理技术。

子光催化行为<sup>[5-7]</sup>。掺杂是改性钽酸钠(NaTaO<sub>3</sub>)光催化剂的光催化活性最常见、最有效的方法。NaTaO<sub>3</sub>的掺杂可以有效减小钽酸盐半导体的禁带宽度,能够有效降低电子和空穴复合的概率,从而增强钽酸盐的光催化活性,笔者主要从 NaTaO<sub>3</sub>的金属离子掺杂、非金属离子掺杂和共掺杂等方面总结了近年来国内外的最新研究进展。

## 1 金属离子掺杂

通过大量的研究发现,将金属离子掺入半导体中,可以影响光催化活性。金属离子是电子的有效受体,可以捕获导带中的电子。由于金属离子对电子的争夺,减少了半导体表面光生电子与光生空穴的复合,从而影响到光的吸收和催化活性。金属离子掺杂 NaTaO<sub>3</sub>的种类主要分为过渡金属离子和稀土金属离子,主要采用的方法有水热处理法、高温固相法、溶胶-凝胶法和熔盐法等。

### 1.1 过渡金属离子掺杂

已见报道的常见过渡金属离子的掺杂,主要包括锰离子(Mn<sup>2+</sup>)铁离子(Fe<sup>3+</sup>)、钴离子(Co<sup>2+</sup>)、铜离子(Cu<sup>2+</sup>)和锌离子(Zn<sup>2+</sup>)等。近年来,科研人员还研究了其他过渡金属离子掺杂改性后对 NaTaO<sub>3</sub>的影响。

王蒙<sup>[8]</sup>采用熔盐法制备了铌(Nb)掺杂 NaTaO<sub>3</sub>,由于 Nb 元素取代了钽(Ta)元素进入晶体结构中,改变了材料的能级结构,因此降低了 NaNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>的禁带宽度(3.43eV),使吸收边红移。Jana 等<sup>[9]</sup>采用水热法和固相法分别制备了 NaNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>,发现在  $x=0.5$  条件下,水解制氢均达到最高效率,但由于水热法制备的样品具有更高的比表面积,因此速率约为固相法的 3 倍,而且研究发现在样品负载 Pt 后,速率均提高,这为后续的研究开拓了新的思路。Cui 等<sup>[10]</sup>发现铋(Bi)掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 可将光响应扩展到可见光区域。Su 等<sup>[11]</sup>研究发现在低掺杂浓度时,铬离子(Cr<sup>3+</sup>)主要取代 Ta<sup>5+</sup>产生氧空位,对晶格尺寸没有明显影响,提高了光催化活性,但随着浓度增加,Cr<sup>3+</sup>双重取代钠离子(Na<sup>+</sup>)和 Ta<sup>5+</sup>,晶体发生一定的畸变,反而导致光催化活性降低。张利国<sup>[12]</sup>通过 Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>掺杂 NaTaO<sub>3</sub>体系来同时调控其光学与磁学性能,在掺杂量为 0.05%(wt,质量分数,下同)条件下,样品在可见光下均达到最好的催化效率,且掺杂后均具有铁磁性,这一结果可扩展 NaTaO<sub>3</sub>在太阳

能磁性存储半导体中的应用。

### 1.2 稀土金属离子

近年来,研究的稀土离子掺杂 NaTaO<sub>3</sub>以镧离子(La<sup>3+</sup>)居多,从反应条件、模拟计算等多方面研究了 La 掺杂后的影响<sup>[13-14]</sup>,其他稀土离子还有铈离子(Ce<sup>3+</sup>)、钐离子(Sm<sup>3+</sup>)等。

周利影<sup>[15]</sup>采用高温固相法分别制备了替位掺杂的 NaTaO<sub>3</sub>:La 和 NaTaO<sub>3</sub>:Ce 粉末,研究发现掺杂 La 后样品波长发生红移,在紫外光照射下光催化活性比纯相 NaTaO<sub>3</sub>有所提高,而掺杂 Ce 后晶体颗粒较大,对光催化不利,比纯相 NaTaO<sub>3</sub>并没有明显的提高。Jana 等<sup>[16]</sup>同样印证了该观点,采用固相法分别制备钇(Y)、La、Ce、镱(Yb)掺杂 NaTaO<sub>3</sub>,稀土元素的原子取代 Na 位置,除了 Ce 样品外,其他活性均高于纯相 NaTaO<sub>3</sub>,紫外光条件下水解析氢研究表明,它们的活性顺序如下:Y:NaTaO<sub>3</sub>>Yb:NaTaO<sub>3</sub>>La:NaTaO<sub>3</sub>>NaTaO<sub>3</sub>>Ce:NaTaO<sub>3</sub>。Ce 掺杂后会引发晶体变性并生成 CeO<sub>2</sub>,不利于催化反应。Su 等<sup>[17]</sup>采用固相法制备了铕离子(Eu<sup>3+</sup>)掺杂的 NaTaO<sub>3</sub>晶体,Eu<sup>3+</sup>均匀地纳入 NaTaO<sub>3</sub>晶格中,可以调节 NaTaO<sub>3</sub>的光催化活性,在紫外光和可见光区域均表现出光催化水解析氢的性能。但是催化机理研究显示,在紫外光照射下,亚甲基蓝的降解主要是由催化剂表面产生的超氧自由基(O<sup>2-</sup>)和羟基自由基(OH·)活性物质,而在可见光照射下,只有 OH·作为主要活性物质。

## 2 非金属离子掺杂

NaTaO<sub>3</sub>的禁带宽度(4.0eV)使其仅在紫外光下具有催化性能,非金属元素掺杂 NaTaO<sub>3</sub>后改变了 NaTaO<sub>3</sub>的能带结构,光吸收发生了红移,为其响应可见光的应用提供了可能。非金属离子掺杂 NaTaO<sub>3</sub>通常会导致 O 空穴浓度增加或非金属离子取代一部分 O<sup>2-</sup>,从而导致 NaTaO<sub>3</sub>的禁带宽度变窄,拓宽了可见光的响应范围。研究发现,掺杂轨道能量高于 O2p 轨道的非金属阴离子,带隙明显减小<sup>[18]</sup>,常见的非金属掺杂主要有氮(N)、硫(S)、碳(C)等。近年来,非金属离子掺杂 NaTaO<sub>3</sub>也一直是科研人员研究的重点。

### 2.1 N 掺杂

由于 N2p 轨道的势能高于 O2p 轨道,因此用 N 掺杂 NaTaO<sub>3</sub>可以改变导带和价带位置<sup>[19]</sup>,使光子跃迁能从价带降到导带,从而将能带结构从紫外光

调整到可见光区<sup>[20]</sup>。

Hu<sup>[21]</sup>采用水热法和固相法均制备了 N 掺杂的 NaTaO<sub>3</sub>, 由于 O2p 和 N2p 轨道杂化, 引起样品带隙减小, 从而提高了在可见光照射下催化剂的光催化活性, 其中水热法制备的样品稳定性和催化性比固相法好。刘大锐<sup>[22]</sup>通过紫外-可见吸收光谱仪分析证明 N 的掺杂有助于 NaTaO<sub>3</sub> 的吸收边发生红移, 但红移较小, 提高了其在紫外光照下的催化活性。

## 2.2 S 掺杂

由于 S 与 O 具有相同的价电子, 因此在 O 位掺杂 S 不会在 NaTaO<sub>3</sub> 晶体中引入不希望的空穴或缺陷<sup>[18]</sup>, 成为非金属元素掺杂研究的热点。

李文琪等<sup>[23]</sup>采用水热法制备 S 掺杂的 NaTaO<sub>3</sub> 光催化剂, 随着掺杂量的增加, 晶体结构由单斜向正交结构转变, 在晶格中 S<sup>2-</sup> 取代部分 O<sup>2-</sup>, 以使其在可见光范围内具有催化效果。马婷婷<sup>[24]</sup>通过光催化研究表明, 在一定范围内, 掺杂的 S 离子越多, 其光催化性能越好, 但是掺入过量的 S 离子会导致半导体产生晶格缺陷, 反而降低了 NaTaO<sub>3</sub> 光催化性能。Li 等<sup>[25]</sup>发现 S 掺杂引起的电子-空穴复合率较低, 带隙变窄, NaTaO<sub>3</sub> 吸收边缘发生明显的红移。

## 2.3 C 掺杂

C 的掺杂也可以降低 NaTaO<sub>3</sub> 的能带宽度, 显著提高 NaTaO<sub>3</sub> 对可见光的吸收, 提高光催化活性。马婷婷<sup>[24]</sup>采用溶剂热法一步制成 C 掺杂 NaTaO<sub>3</sub>, 并探究了反应温度、反应时间、碱浓度和溶剂对样品性能的影响, 掺杂 C 元素使得 NaTaO<sub>3</sub> 半导体的吸收带边红移, 并且使带隙值变窄, 带隙约 3.4 eV。

# 3 共掺杂

共掺杂技术已被证明是有效的生产可见光光催化剂的方法<sup>[26]</sup>。有研究表明, 采用不同离子共掺杂, 不仅可以增大光催化剂的光吸收范围, 而且能够有效地提高其光催化活性<sup>[27]</sup>。近年来, NaTaO<sub>3</sub> 共掺杂获得广泛关注, 有效提高了 NaTaO<sub>3</sub> 光催化性能, 根据掺杂元素性质的不同, 大体分为非金属-非金属共掺杂, 金属-非金属共掺杂, 金属-金属共掺杂三类。掺杂较多的是 2 种元素, 多种元素的掺杂也是今后的研究方向。

## 3.1 非金属-非金属共掺杂

章薇<sup>[28]</sup>发现 N-氟(F)共掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 粉体的

光催化活性较纯相有显著提高, 在 NaOH:NH<sub>4</sub>F 摩尔配合比为 1.5:1.0 条件下, 光催化效果最好, 在降解 240min 后, 对罗丹明 B 的降解率达 88% 以上, 非金属离子的掺杂形成了新的能级, 诱导电子对, 阻止电荷的复合, 提高粉体的光催化活性。Modak 等<sup>[29]</sup>也研究了 NaTaO<sub>3</sub> 中引入 N 和 F, 产生协同效应, 改善了样品在可见光条件下的光催化活性, N 和 F 的共掺杂, 减小了带隙值并将样品不需要的缺陷降到最低。

## 3.2 金属-金属共掺杂

李灿等<sup>[30-31]</sup>研究发现 Cu、钨(W)共掺不改变 NaTaO<sub>3</sub> 的晶体结构, 但引起晶格畸变, 可以在一定程度上实现电荷平衡, 抑制空位氧缺陷形成, 降低光生电子和空穴的复合几率, 从而提高光催化活性。王蒙等<sup>[8]</sup>采用熔盐法制备了锶(Sr)、Nb 共掺杂的 NaTaO<sub>3</sub> 催化剂, 其中 Sr 取代了部分 Na, Nb 取代了部分 Ta, 比单掺杂催化性能高。

## 3.3 金属-非金属共掺杂

在掺杂金属的 d 轨道能量低于 Ta 5d 的能量条件下, 可以使导带向下移动, 另一方面, 掺杂非金属的 2p 轨道能量比 O2p 更高时, 可以使价带向上移动, 从而缩小带隙, 因此金属-非金属共掺杂是近年来的研究热点<sup>[32]</sup>。

Wang 等<sup>[33]</sup>采用熔融法制备了 W-N 共掺杂的 NaTaO<sub>3</sub>, 对罗丹明 B 的光催化效率明显提高, 一系列研究说明 W 和 N 的共掺杂不仅使 NaTaO<sub>3</sub> 响应可见光, 而且在较小程度改变 NaTaO<sub>3</sub> 电子结构的基础上提高了光生电子和空穴的分离能力, 促进了催化效率的提高。Kanhere 等<sup>[34]</sup>也基于密度泛函理论(DFT)计算证实了, W(在 Ta 位置)-N(在 O 位置)的共掺杂使带隙减少了 1.2 eV, 而单独掺杂 W 和 N 并不能显著降低带隙; 还研究了铅(Pb)(在 Ta 位置)和碘(I)(在 O 位置)的共掺杂也使有效带隙缩窄约 1.2 eV, 均可用于诱导 NaTaO<sub>3</sub> 的可见光催化。赵艳茹等<sup>[35]</sup>采用水热法制备了 Fe-N 共掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 催化剂, 发现掺杂后减小了晶体粒径和禁带宽度, 并通过光催化研究确定 Fe-N 共掺杂量为 0.15% (摩尔分数) 的 NaTaO<sub>3</sub> 催化性能最好。Zhou 等<sup>[36]</sup>制备了 N-Ta<sup>4+</sup> 共掺杂的 NaTaO<sub>3</sub> 晶体, 并利用葡萄糖表面改性缺陷, 成功将晶体带隙降低至 2.2 eV, 以实现可见光响应, N 和 Ta<sup>4+</sup> 的掺杂都可以增加 O 空穴, 催化机理研究也表明, 主要起到催化作用的是光生电子和空穴, 与 NaTaO<sub>3</sub> 的 OH·

可能不同。Modak 等<sup>[37]</sup>制备了钼(Mo)-N 共掺杂 NaTaO<sub>3</sub>,带隙降低至 2.33eV,导致可见光活性显著增强。

#### 4 展望

NaTaO<sub>3</sub> 光催化剂在应用中存在一些缺点和弊端,这在很大程度上限制了其实际应用。近年来,将 NaTaO<sub>3</sub> 光反应拓宽到可见光区域已取得一定的进展,但可见光的利用率还有待进一步提高,今后也依然是研究的重点。广大科研人员应积极探讨将 NaTaO<sub>3</sub> 光催化剂的多种改性技术组合的可行性,并开展构建易回收、再利用和高效催化剂的研究,使其能够更广泛地应用于污水处理等环境污染领域。

#### 参考文献

- [1] 刘永泽.高级氧化过程中 OH·和 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>定量分析及溴代副产物生成规律研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [2] Kato H, Aaskura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(10): 3082-3089.
- [3] 李霞, 刘艳. NaTaO<sub>3</sub> 光催化剂的水热合成与催化性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 407-409, 412.
- [4] Hosogi Y, Shimodaira Y, Kato H, et al. Role of Sn<sup>2+</sup> in the band structure of SnM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Sn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) and their photocatalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(4): 1299-1307.
- [5] Kato H, Kudo A. Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solid solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A (Chemistry), 2001(145): 129-132.
- [6] Kato H, Kudo A. Water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on alkali tantalate photocatalysts ATaO<sub>3</sub> (A = Li, Na, and K)[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(19): 4285-4292.
- [7] Kato H, Kudo A. Highly efficient decomposition of pure water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts[J]. Catalysis Letters, 1999, 58(2/3): 153-155.
- [8] 王蒙. 钽酸盐纳米材料的制备及光催化性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [9] Jana P, O'Shea V A D, Montero C M, et al. Mixed NaNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> perovskites as photocatalysts for H<sub>2</sub> production[J]. Green Chem, 2015, 17: 1735-1743.
- [10] Cui H N, Shi J Y, Liu H. Influence of Bi chemical state on the photocatalytic performance of Bi-doped NaTaO<sub>3</sub>[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 969-974.
- [11] Su Y G, Wang S W, Meng Y, et al. Dual substitutions of single dopant Cr<sup>3+</sup> in perovskite NaTaO<sub>3</sub>: synthesis, structure, and photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2012, 2: 12932-12939.
- [12] 张利国. 掺杂对钽基半导体光学及磁学性能的调控研究[D]. 太原: 山西师范大学, 2016.
- [13] Wu Z, Li G Q, Zhang F, et al. Photocatalytic activity of NaTaO<sub>3</sub>:La prepared under different atmospheres[J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 372-375.
- [14] Liu X, Sohlberg K. Role of effective carrier mass in the photocatalytic efficiency of La-doped NaTaO<sub>3</sub>[J]. Computational Materials Science, 2016, 123: 1-7.
- [15] 周利影. La、Ce 掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 薄膜的制备及其水解性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [16] Jana P, Montero C M, Pizarro P, et al. Photocatalytic hydrogen production in the water/methanol system using Pt/RE:NaTaO<sub>3</sub> (RE = Y, La, Ce, Yb) catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 5283-5290.
- [17] Su Y G, Peng L M, Guo J W, et al. Tunable optical and photocatalytic performance promoted by nonstoichiometric control and site-selective codoping of trivalent ions in NaTaO<sub>3</sub>[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(20): 10728-10739.
- [18] Wang B C, Kanhere P D, Chen Z, et al. Anion-doped NaTaO<sub>3</sub> for visible light photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(44): 22518-22524.
- [19] Hou J G, Cao S Y, Wu Y Z, et al. Perovskite-based nanocubes with simultaneously improved visible-light absorption and charge separation enabling efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Nano Energy, 2016, 30: 59-68.
- [20] Wang Y, Lu H Q, Wang Y Y, et al. Facile synthesis of TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> photocatalysts with enhanced visible photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2016, 6: 1860-1864.
- [21] Hu C C, Huang H H, Huang Y C. N-doped NaTaO<sub>3</sub> synthesized from a hydrothermal method for photocatalytic water splitting under visible light irradiation[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(3): 515-521.
- [22] 刘大锐. N 掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 的低温合成方法及光催化性能研究[J]. 环境工程, 2014, 32: 951-956, 960.
- [23] 李文琪, 李霞. 可见光响应 S 掺杂 NaTaO<sub>3</sub> 的制备及其催化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3867-3872.
- [24] 马婷婷. 钽酸盐光催化剂的制备及改性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [25] Li F F, Liu D R, Gao G M, et al. Improved visible-light photocatalytic activity of NaTaO<sub>3</sub> with perovskite-like structure via sulfur anion doping[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2015, 166/167: 104-111.
- [26] Nisar J, Wang B C, Pathak B, et al. Mo- and N-doped BiNbO<sub>4</sub> for photocatalysis applications[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99: 051909-051912.
- [27] 吴奇, 苏钰丰, 孙岚, 等. Fe、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及可见光光催化活性[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 635-640.