

非金属 S 掺杂对 NaTaO₃ 可见光下光催化性能的影响

刘大锐

(神华准能资源综合开发有限公司, 鄂尔多斯 017100)

摘 要: 以 Ta₂O₅ 为前驱体, Na₂S₂O₃ 为 S 源, 采用水热法成功合成了新型 S 掺杂 NaTaO₃, 并以甲基橙为目标降解物, 研究 S 元素掺杂对提高纳米 NaTaO₃ 的可见光光催化机理和反应历程。采用场发射扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)和 X 射线衍射仪(XRD)等对所得样品进行分析。实验结果表明, 掺入 S 元素后, NaTaO₃ 晶体的表面电荷和表面形貌没有发生明显变化。UV-Vis 漫反射光谱分析结果表明 S²⁻ 部分取代晶格中的 O²⁻ 离子形成 Ta-S-Ta 键, 掺杂后的 NaTaO_{3-x}S_x 样品的光响应范围拓展至可见光区域。光降解实验结果表明, S 掺杂 NaTaO₃ 在可见光下其光催化活性明显高于纯相 NaTaO₃。这是因为在 NaTaO_{3-x}S_x 晶体 S²⁻ 离子取代了部分 O²⁻ 离子形成掺杂态。GC-MS 实验结果表明, NaTaO_{3-x}S_x 样品能够在可见光条件下将甲基橙(质荷比 $m/z=304$)降解至 $m/z=156$, 226 和 276 的化合物, 随着降解时间增加, 可继续降解至 $m/z=156$ 或 $m/z=212$ 的化合物, 并最终转化为无机小分子(SO₄²⁻, NO₃⁻ 和 NH₄⁺)。而且, NaTaO_{3-x}S_x 在光降解过程中非常稳定, 重复使用 10 次后光催化活性因催化剂损失而略微下降。

关 键 词: 钙钛矿; 非金属元素掺杂; 钽酸钠; 光催化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Sulfur Anion Doping on Visible-light Photocatalytic Activity of NaTaO₃

LIU Da-Rui

(Shenhua Zhungeer Energy Resource Comprehensive Development Co. Ltd, Erdos 017100, China)

Abstract: A novel NaTaO_{3-x}S_x catalysts were successfully synthesized by one-step hydrothermal method using Ta₂O₅ as starting material and Na₂S₂O₃ as sulfur source. Its catalytic mechanism and reaction process were tested by degradation experiment. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the as-prepared S-doped NaTaO₃ did not display obvious variations to the surface charge and micro-morphology of NaTaO₃. UV-Vis diffuse reflectance spectrum analysis indicated that S²⁻ partially substitute of O²⁻ ions in the lattice to form Ta-S-Ta bonds, and the light response range of the doped NaTaO_{3-x}S_x samples extends to the visible region. The results of degradation experiment indicated that NaTaO_{3-x}S_x exhibited much higher activity than that of pure NaTaO₃. The reason is that in the crystal lattice of NaTaO_{3-x}S_x, S²⁻ ions replace part of the O²⁻ ions, which form a mixed valence band energy levels. The results of GC-MS showed that the monohydroxylated species ($m/z = 304$) results in the production at $m/z = 156$, 226 and 276, which is further degraded into species of $m/z = 212$ and 156. Finally, the photogenerated oxidative species forming over S-doped NaTaO₃ catalyst surface further decompose these intermediates into the final carbon dioxide and some non-toxic inorganic products (SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺). In addition, in a

ten-time recycling test, S-doped NaTaO₃ displayed reliable recycling photocatalytic performance, whose photocatalytic efficiency kept at a high level and only existed very slight drop, due to the loss of photocatalyst during the reclaiming process.

Key words: perovskite; nonmetal element doping; NaTaO₃; photocatalysis

钙钛矿型复合氧化物具有优异的光催化性能,在室温下进行深度反应,可将水、空气和土壤中有机污染物完全氧化成无毒的二氧化碳和水等无害产物而不产生二次污染,成为一种解决能源和环境问题的理想方法^[1-3]。典型的钙钛矿型复合氧化物有碱金属钽酸盐(ATaO₃)、AgNbO₃、Ag₃VO₄、BiVO₄和Bi₂WO₆等。与其它光催化剂相比,NaTaO₃具有更多优点,如结构容忍度更大,可以有效地进行部分离子交换,光催化剂结构和性能调变的范围较大等,因此具有广阔的应用前景^[4]。

NaTaO₃(4.0 eV)光催化剂的禁带宽度较宽,大于 3.0 eV,只能吸收利用紫外光部分,而紫外光仅占太阳能光的 3%~5%,对太阳光的利用率较低。因此,需要向 NaTaO₃ 中掺杂 Bi、La、Sm、和 N 等元素,使其禁带宽度变窄,提高其可见光活性^[5-11]。系统研究表明,在 NaTaO₃ 半导体中掺杂金属离子、金属氧化物和非金属元素等可以拓展其吸收域值,但相比较而言,非金属元素掺杂的效果更显著。和 O_{2p} 轨道相比,非金属离子的 p 轨道能量相对较高,用非金属元素取代 O 来提高光催化剂的价带电位,或者改变过渡金属阳离子来降低半导体光催化剂的导带位置,使其吸收边红移产生可见光响应。

前期研究结果表明,非金属元素掺杂能够有效提高 NaTaO₃ 的可见光活性,这可能与非金属元素掺入后在 NaTaO₃ 晶体内形成 O 空位有关。但是掺入元素的价态(如 N 元素呈现-3 价)与 O 元素的价态可能存在差异,导致催化剂价带最上层能级产生过多的空穴。过多的空穴会成为光生电子-空穴对的复合中心而加快其复合,从而影响光催化活性。在常用的非金属掺杂元素中(F、C、N、S 和 P),只有 S 元素与 O 元素具有相同的价态,理论上 S 元素的掺杂不会在 NaTaO₃ 表面产生过多的电子空穴或者缺陷。但是 S 的离子半径较大,很多人认为 S 离子难以取代 NaTaO₃ 晶格中的 O 离子,因此有关硫元素掺杂的报道较少^[12-17]。Ahuja 团队对 S 元素掺杂催化剂机理进行了研究, S 原子取代 TiO₂ 中的氧原子,形成了 Ti-S 键, S 的掺杂使 TiO₂ 的吸收带边发生红移,产生可见光响应。通过理论计算,得出 TiO_{2-x}S_x 的带隙能量比 TiO₂ 的要小 0.9 eV,这是因为在 S 掺杂的 TiO₂ 中, S_{3p} 态发生了一定的离域,与价带 O_{2p}

态混合使得价带本身的宽度增加,从而降低了带隙能量^[18-20]。

本组课题前期研究工作采用水热法成功制备了 N 元素掺杂的 NaTaO₃ 光催化剂,而且该催化剂在可见光下具有较好的光催化性能^[21]。本工作以 Na₂S₂O₃ 为硫源并作为掺杂剂,通过水热法合成硫掺杂纳米 NaTaO₃ 光催化剂,通过 XRD、TEM、XPS 和 GC-MS 等测试手段研究 S 元素掺杂对 Na₂S₂O₃ 的晶型结构、粒子形貌、催化剂表面特征的影响,并以甲基橙为目标降解物研究 S 元素掺杂纳米 NaTaO₃ 的可见光光催化机理和反应历程。

1 实验方法

1.1 NaTaO_{3-x}S_x 催化剂的制备

以 Ta₂O₅ 和 NaOH 为原料,以 Na₂S₂O₃ 为硫源,采用水热法制备 S 掺杂 NaTaO₃ 光催化剂。按比例称取一定量的 Ta₂O₅、NaOH 和 Na₂S₂O₃ 并将其混合,加入 10~20 mL 蒸馏水,在磁力搅拌器上搅拌至固体药品完全溶解。将混合溶液装入容积为 50 mL 以聚四氟乙烯为内衬的反应釜中,加入蒸馏水(填充度约为 80%)密封,然后再将反应釜放入升温至设定温度的烘箱中进行反应。反应结束后,将反应釜放置在室温条件下自然冷却,得到的反应产物经洗涤、干燥所得粉末即为 NaTaO_{3-x}S_x 光催化剂。

在实验中主要讨论了 Na₂S₂O₃ 的添加量(Na₂S₂O₃/NaTaO₃=0、5mol%、10mol%、1mol%、20mol%、50mol%)对产物结构和光催化性能的影响。

1.2 光催化性能测试

称取 NaTaO_{3-x}S_x 样品 0.01 g (或者负载后的催化剂粉末 0.04 g),加入 10 mL 甲基橙溶液(初始浓度为 20 mg/L),用两盏 150 W 白光高压荧光汞灯照射。反应达到指定时间后取出,用紫外-可见分光光度计在 190~700 nm 范围内对液体进行扫描,去掉基底后取甲基橙对应的吸光度数值,即为此时液体样品的吸光值 C。样品的光催化降解速率 k 由 C-t 图的斜率求得,即 $k = \ln(C_0/C)/t$, 式中, t 为光照时间, C₀ 为甲基橙溶液的初始浓度。需要说明的是,文中计算光催化降解速率 k 所用的 C/C₀-t 图,是已经扣除了甲基橙在催化剂表面吸附和自身降解后的 C-t

图, 具体方法是: 在每一个实际观测的数据点(C)上, 减掉相应时间 t 下甲基橙自身降解以及暗室吸附带来的脱色效果, 即得到修正后的 $C-t$ 图。

2 结果与讨论

2.1 S 掺杂 NaTaO₃ 的 XRD 分析

为了探讨 S 元素掺杂对 NaTaO₃ 晶格的影响, 对不同 S 添加量的 NaTaO₃ 进行了 XRD 分析, 结果见图 1。从图 1 可以看出, S 元素掺杂并没有引起 NaTaO₃ 晶格发生明显畸变。

2.2 S 掺杂 NaTaO₃ 的 XPS 分析

催化剂的表面状态会影响其光催化性能, S 原子进入 NaTaO₃ 后的化学态可用 X 射线光电子能谱(XPS)来进行检测。图 2 为水热法制备的 S 添加量 20mol% 的 NaTaO₃ 样品的 XPS 全谱图, 谱图中出现了 Na_{1s}、Ta_{4f}、O_{1s}、S_{2p} 和 C_{1s} 谱峰, 其中 C_{1s} 谱峰是真空测量室中有机物污染所致, 由此可以确定样品是由 Na、Ta、O、S 四种元素组成。对于 S 掺杂光催化剂, 文献报道了较多的存在状态^[22]。如, S²⁻取代晶格中的 O²⁻; S⁴⁺或 S⁶⁺取代金属离子掺杂。从图 2 的插图可以看出, 样品内 S_{2p} 的峰位在 161~162 eV 之间, 这与文献报道的 S²⁻峰位相同^[23]。由此可以确定采用水热法以 Na₂S₂O₃ 为 S 源制备的 S 掺杂 NaTaO₃ 样品中, S 元素以-2 价的形态部分取代晶格中的 O²⁻离子形成 Ta-S 键。

此外, 从 XPS 能谱的面积计算可半定量估算化合物的组成, 结果如表 1 所示。从表 1 可知, 当 S 元素添加量小于 20mol% 时, NaTaO₃ 中 S 的掺入量为 0; 但是, 当 S 元素添加量大于 20mol% 时, NaTaO₃ 中 S 的掺入量也没有明显增大, 这一现象可能是由于 S²⁻离子半径较大而导致的。当 S 元素添加量较小时,

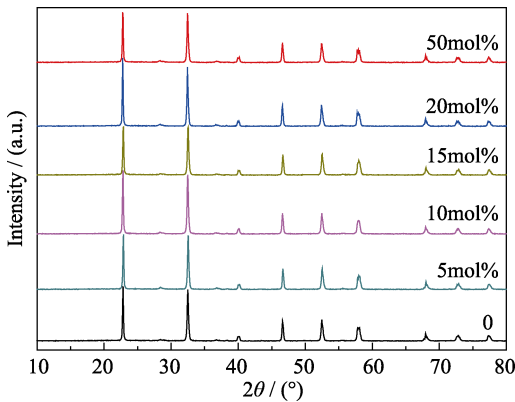


图 1 不同 Na₂S₂O₃ 添加量 NaTaO₃ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Na₂S₂O₃-doped NaTaO₃ powders with various doping amounts

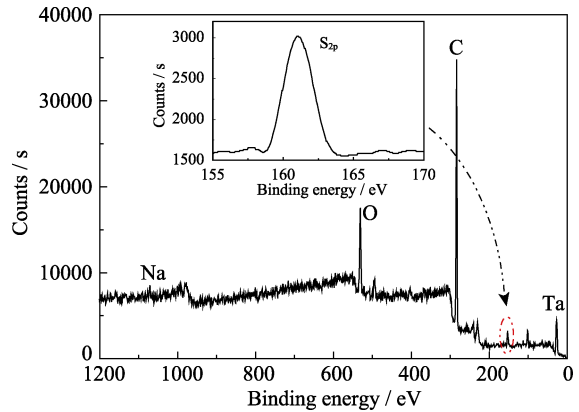


图 2 Na₂S₂O₃ 添加量为 20mol% 的 NaTaO₃ 样品 XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectrum of Na₂S₂O₃-doped NaTaO₃ with doping amounts of 20mol%

表 1 Na₂S₂O₃ 添加量对 NaTaO_{3-x}S_x 中 x 值的影响
Table 1 The x values in NaTaO_{3-x}S_x catalysts with different S-doped contents

S addition	x in NaTaO _{3-x} S _x
0	0
5mol%	0
10mol%	0
15mol%	0
20mol%	0.031
50mol%	0.032

掺杂反应的驱动力过小, 不足以引发掺杂反应; 当 S 元素添加量(20mol%)足够大, 使掺杂反应的驱动力超过临界值时, S 元素被成功掺入到晶格中, 并使体系达到一个新的平衡, 即 S 元素的掺入量达到饱和。因此, S 元素的掺入量不随添加量的增加而增大。根据 XRD 和 XPS 的分析结果可以确定所得样品为 NaTaO_{3-x}S_x。

2.3 NaTaO_{3-x}S_x 的 SEM 分析

对 S 掺杂前后样品表面形貌进行分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 采用水热法制备的 NaTaO₃ 和 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 仍为粒径 200~500 nm 之间的纳米立方体。由此可见, NaTaO₃ 样品的形貌主要受合成方法的影响, 而与 N、S 等元素的添加无关。

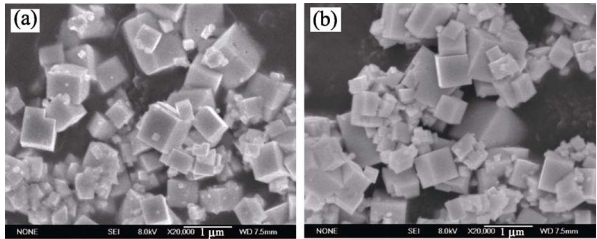


图 3 NaTaO₃(a)和 NaTaO_{2.969}S_{0.031}(b)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of S-doped NaTaO₃ (a) and pure NaTaO₃ (b)

2.4 NaTaO_{3-x}S_x 的 UV-Vis 分析

图 4 为 NaTaO₃ 和 S 掺杂 NaTaO₃ 样品的 UV-Vis 漫反射光谱, 从图中可以看出, 纯相 NaTaO₃ 的光响应范围在 310 nm 左右截止, 在波长小于 310 nm 的紫外光照射下, 它有很强的吸收, 而波长大于 310 nm 时, 它几乎没有吸收, 这是由于纯相 NaTaO₃ 的禁带宽度(3.98 eV)较大造成的。而从 S 掺杂 NaTaO₃ 的 UV-Vis 光谱可以看出, 无论在紫外光区还是在可见光区, 样品对光的吸收强度均较高。由此可见, 硫掺杂有利于提高样品的光响应范围, 增强 NaTaO₃ 对可见光的吸收。

2.5 NaTaO_{3-x}S_x 的光催化活性测试

2.5.1 NaTaO_{3-x}S_x 的可见光活性测试

以浓度为 20 mg/mL 的甲基橙为目标降解物, 在可见光下对 NaTaO_{3-x}S_x 进行光催化测试。首先对被测样品进行了暗箱处理(时间 4 h), 然后在可见光照射下测试其光催化性能, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 暗箱处理 4 h 后 NaTaO₃ 和 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 对甲基橙分子的吸附量基本相同,

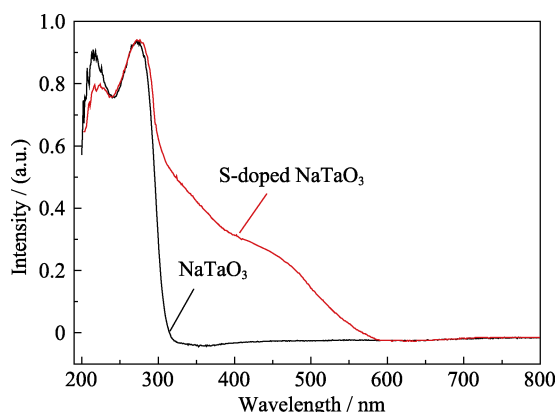


图 4 NaTaO_{3-x}S_x 和 NaTaO₃ 的 UV-Vis 漫反射光谱
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of NaTaO_{3-x}S_x and NaTaO₃ powders

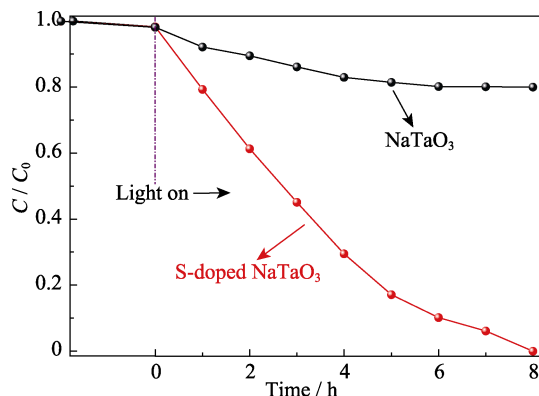


图 5 NaTaO_{3-x}S_x 和 NaTaO₃ 的可见光活性测试图
Fig. 5 Photocatalytic degradation of MO by S-doped NaTaO₃ and pure NaTaO₃

由此可见, 掺入 S 元素后并没有引起 NaTaO₃ 晶体的表面电荷和表面形貌发生变化。在可见光下 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 的光催化活性明显高于纯相 NaTaO₃, 这与 UV-Vis 分析 NaTaO_{3-x}S_x 的分析结果相符, 晶体内部 S²⁻ 离子取代部分 O²⁻ 离子形成掺杂态。其主要原因是掺入晶体内部的 S²⁻ 离子以 S_{3p} 与 NaTaO₃ 的价带形成了混合能级, 降低了带隙, 从而使得掺杂产物的光响应范围拓展至可见光区。

2.5.2 溶液 pH 对 NaTaO_{3-x}S_x 光催化活性的影响

溶液 pH 是光催化过程中一个重要参数, 但是废水的 pH 通常是不固定的。因此, 在可见光照射下通过调节浓度为 20 mg/mL 甲基橙溶液的 pH(溶液酸碱度)来测试对 NaTaO_{3-x}S_x 光催化活性的影响, 结果见图 6。

当 pH=4 时, S 掺杂 NaTaO₃ 的光催化活性最高。随着溶液 pH 增大, S 掺杂 NaTaO₃ 的光催化活性随之减小, 当溶液 pH=12 时, 样品的光催化活性降到最低, 相对于溶液 pH=4 时下降了近 50%。这一规律同样适用于纯相 NaTaO₃, 原因应该与甲基橙分子本身两种结构间的相互转化有关。

2.5.3 催化剂用量对 S 掺杂 NaTaO₃ 光催化活性的影响

为了优化催化剂用量, 实验测试了不同 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 用量(6~14 mg/10 mL)的光催化效率, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 尤其是催化剂用量从 6 mg/10 mL 提高到 10 mg/10 mL 时, 甲基橙的脱色速率也随之提高。这是由于催化剂用量较小时, 光催化反应发生的活性点较少, 因此增大催化剂的用量可以迅速提高甲基橙溶液的脱色率。

而继续增大光催化剂的用量时, 光催化效率增大的幅度却迅速变小。当催化剂用量超过 10 mg/10 mL

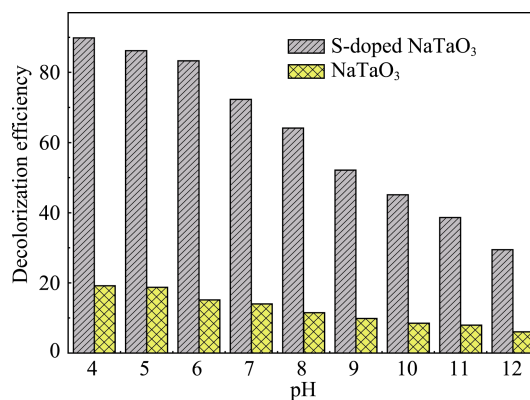


图 6 不同 pH 溶液中 NaTaO_{3-x}S_x 和 NaTaO₃ 的可见光活性测试结果

Fig. 6 Effects of initial pH on photocatalytic degradation of MO on S-doped NaTaO₃ and pure NaTaO₃

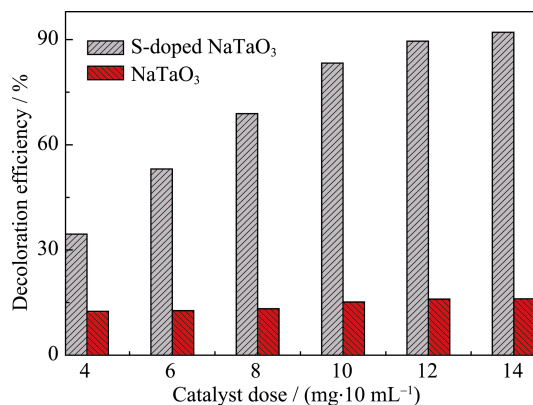


图7 不同 NaTaO_{3-x}S_x 和 NaTaO₃ 用量的可见光活性测试结果
Fig. 7 Effects of the catalyst dose on photocatalytic degradation of MO on S-doped NaTaO₃ and pure NaTaO₃

时,体系内催化剂用量达到过饱和,过多的颗粒悬浮在反应体系中增大了固体颗粒对光的散射和反射,反而不能更有效地利用光源^[24]。

2.5.4 S 掺杂 NaTaO₃ 光催化剂的重复性测试

光催化剂性能的稳定性是评价光催化剂的重要参数,在其它条件不变的情况下对 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 的重复使用性进行了测试,结果如图8所示。从图8可知,NaTaO_{2.969}S_{0.031} 具有良好的重复使用性,重复使用十次后光催化活性仅下降了15%。光催化剂回收过程中粒子的损耗和剩余有机污染物的吸附是造成这一现象的主要原因。

2.5.5 NaTaO_{3-x}S_x 光催化过程中的动力学分析

多相光催化反应的降解动力学普遍采用 Langmuir-Hinshelwood (L-H)模型来描述^[25-27]。研究表明,在一个反应条件恒定的光催化悬浮体系中,有机污染物的光催化降解过程主要包括传质过程和光催化反应过程。有机物在光催化剂表面被氧化要经过扩散、吸附、表面反应以及脱附等步骤。在纳米粉体催化剂光催化降解水中有机污染物的过程中,

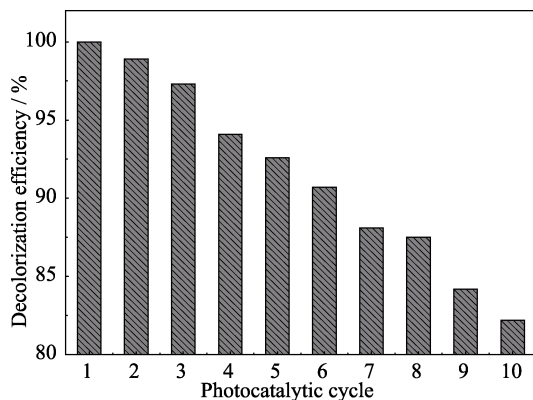


图8 NaTaO_{2.969}S_{0.031} 光催化使用寿命测试结果
Fig. 8 Cyclic photocatalytic test of the reaction of NaTaO_{2.969}S_{0.031}

表面产生的羟基自由基起着决定性的作用,所以对参加反应的有机物而言以吸附在催化剂表面上的为主。

对于甲基橙的光催化降解可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程表示:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \frac{k_a C_t}{1 + k_a C_t} \quad (1)$$

式中 r 是有机物在反应器中的总反应速率(mg/(L·h)); k_r 为有机物 Langmuir 速率常数(mg/(L·h)); k_a 为有机物在催化剂上的吸附平衡常数(1/mg); C_t 为 t 时有机物的浓度(mg/L)。

当有机物浓度很低时,即 $k_a C_t \ll 1$ 时,上式可以简化为一级反应动力学模型:

$$r = -\frac{dC_t}{dt} \approx k_r k_a C_t = k C_t \quad (2)$$

$$\ln(C_0 / C_t) = k_r k_a t = kt \quad (3)$$

$$\text{这时,} \quad r_0 = k C_0 \quad (4)$$

式中: k 为表观一级反应速率常数(h⁻¹); r_0 为反应初始速率(mg/(L·h))。

根据实验数据,对 $\ln(C_0/C_t)$ 与光照时间 t 作图,如图9所示。从图9可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与光照时间 t 之间存在较好的线性关系,说明该甲基橙光催化降解反应符合一级反应动力学规律,其速率方程可表示为: $\ln(C_0/C_t) = kt$ 。式中, C_0 为甲基橙溶液的初始浓度; C_t 为光照时间 t 时的瞬间浓度; k 是表观反应速率常数。

利用最小二乘法进行线性拟合,求得 NaTaO₃ 和 S 掺杂的 NaTaO₃ 可见光下降解甲基橙溶液的一级反应动力学方程及相应的表观速率常数 k 和相关系数 R , 计算结果如表2所示。从表2可以看出 S 掺杂 NaTaO₃ 的光降解速率明显高于纯相的 NaTaO₃。通过计算可知,当反应体系以 S 掺杂 NaTaO₃ 为光催

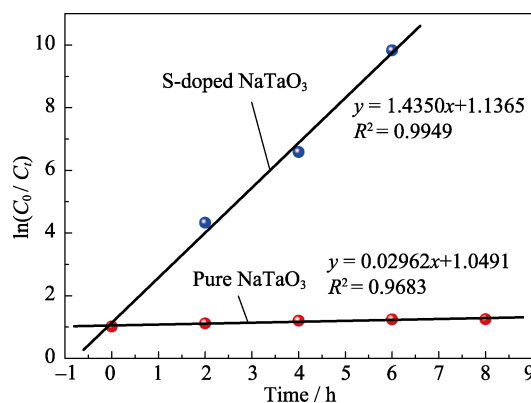


图9 NaTaO_{3-x}S_x 光催化过程中的动力学分析
Fig. 9 Kinetic data of the degradation of MO over NaTaO_{3-x}S_x

表2 甲基橙在不同催化剂下光降解的一级动力学参数

Table 2 Kinetic parameter of MO photocatalytic degradation for different catalysts

Catalysts	Kinetic parameter of first order reaction	k/h^{-1}	R^2
NaTaO ₃	$y=0.02962x+1.0491$	0.02962	0.9683
S-doped NaTaO ₃	$y=1.4350x+1.1365$	1.43500	0.9949

化剂时,甲基橙溶液光降解的反应速率 $k_1=1.4350\text{ h}^{-1}$, 线性拟合度为 0.9949; 当以 NaTaO₃ 为光催化剂时, 甲基橙溶液的反应速率为 $k_2=0.02962\text{ h}^{-1}$, 线性拟合度为 0.9683。

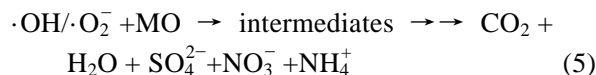
2.5.6 GC-MS 分析及甲基橙的降解机理

实验使用气象色谱-质谱联用仪(GC-MS)对 MO 甲基橙降解过程的中间产物进行了分析, 并以此为根据对甲基橙的降解过程进行了推测, 结果见图 10。

在降解过程中甲基橙($m/z=304$)主要会产生三种碎片, 其质荷比分别为 $m/z=320$ 、 306 和 290 。其中 $m/z=320$ 的化合物是由甲基橙分子加羟基而产生的; $m/z=306$ 的化合物是甲基橙分子中二甲胺基脱去一个甲基, 同时苯环上增加一个羟基得到的; 甲基橙分子先后脱去二甲胺基上的两个甲基得到了 $m/z=290$ 和 $m/z=276$ 的两种化合物。

随着光照时间的延长, 那些发色基团会因受到氧化物种($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^{2-}$)的攻击而发生脱烷基反应或羟基化反应生成小分子量产物。通过加羟基而生成的化合物($m/z=320$ 和 306)会失去 SO_2 分子而变成质

荷比为 $m/z=256$ 和 242 的两种物质, 或者因 —N= N— 的断裂而形成 $m/z=156$ 的苯磺酸自由基。 $m/z=290$ 的物质会分解成为 $m/z=156$ 、 226 和 276 的化合物, 随着光照时间的进一步延长, $m/z=276$ 会全转化为 $m/z=212$ 和 156 的物质。最后 S 掺杂 NaTaO₃ 光催化所产生的光生空穴会按照式(5)的形式将这些降解碎片进一步氧化生成无机小分子(SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+)。



3 结论

1) 实验结果表明, S 元素能够以 -2 价的形态部分取代晶格中的 O^{2-} 离子形成 Ta-S-Ta 键, 掺杂后的 NaTaO_{3-x}S_x 样品的光响应范围拓展至可见光区域。

2) 掺入 S 元素前后, NaTaO₃ 晶体的表面电荷和表面形貌没有发生明显变化。

3) UV-Vis 漫反射光谱分析结果表明, S²⁻ 部分取代晶格中的 O^{2-} 离子形成 Ta-S-Ta 键, 掺杂后的 NaTaO_{3-x}S_x 样品的光响应范围拓展至可见光区域。

4) GC-MS 实验结果表明, NaTaO_{3-x}S_x 样品能够在可见光条件下将甲基橙($m/z=304$)降解至 $m/z=156$ 、 226 和 276 的化合物, 随着降解时间延长继续降解至 $m/z=156$ 或 $m/z=212$ 的化合物, 并最终转化为无机小分子(SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+)。

5) NaTaO_{3-x}S_x 在光降解过程中非常稳定, 重复使用 10 次后光催化活性因催化剂损失而略微下降。

参考文献:

- [1] AKIRA FUJISHIMA, KENICHI HONDA. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- [2] JOHN H GAREY, JOHN LAWRENCE, HELLE M TOSINE. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 1976, **16**(6): 697-701.
- [3] 杨秋华. 纳米钙钛矿型 ABO₃ 复合氧化物的光催化氧化还原活性. 天津: 天津大学博士学位论文, 2002.
- [4] HIDEKI KATO, AKIHIKO KUDO. Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K). *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(19): 4285-4292.
- [5] DAVID ARNEY, CHRISTOPHER HARDY, BENJAMIN GREVE, et al. Flux synthesis of AgNbO₃: effect of particle surfaces and sizes on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, **214**(1): 54-60.
- [6] XU HUI, WU CHUN-DU, LI HUA-MING, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded BiVO₄ catalysts. *Applied Surface Science*, 2009, **256**(3): 597-602.
- [7] XU JIA-SHENG, XUE DONG-FENG, YAN CHENG-LIN.

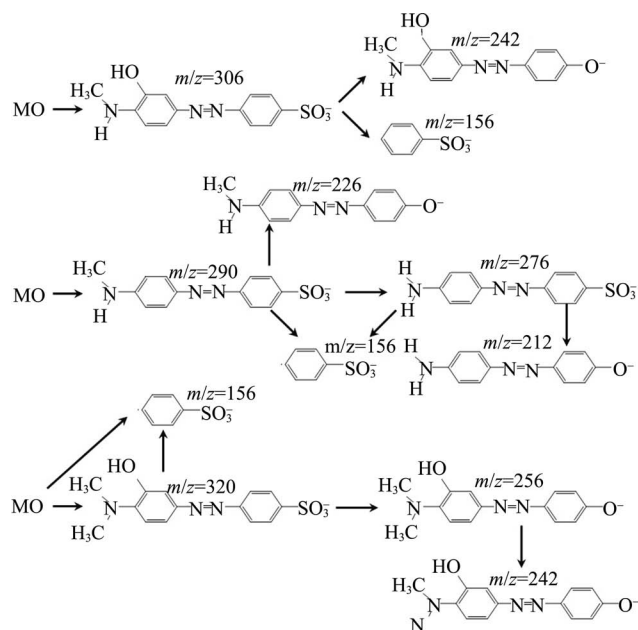


图10 甲基橙分子降解过程图

Fig. 10 Proposed degradation products of MO

- Chemical synthesis of NaTaO₃ powder at low-temperature. *Materials Letters*, 2005, **59**(23): 2920–2922.
- [8] ILEPERUMA OLIVER, TENNAKONE K, DISSANAYAKE W D D P. Photocatalytic behaviour of metal doped titanium dioxide. *Applied Catalysis*, 1990, **62**(1): L1–L5.
- [9] 白洪亮. 铋掺杂纳米 NaTaO₃ 的结构和电子特性研究. 呼和浩特: 内蒙古大学硕士学位论文, 2008.
- [10] LETICIA M TORRES-MARTÍNEZ, ARQUÍMEDES CRUZ-LÓPEZ, ISAÍAS JUÁREZ-RAMÍREZ, *et al.* Methylene blue degradation by NaTaO₃ Sol-Gel doped with Sm and La. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1/2/3): 774–779.
- [11] KATO HIDEKI, ASAKURA KIYOTAKA, KUDO AKIHIKO. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(10): 3082–3089.
- [12] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(267): 269–271.
- [13] KOCA ATIF, SAHIN MUSA. Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**(4): 363–367.
- [14] OLIVIA NIITSOO, SARKAR K SARKAR, CHRISTOPHE PEJOUX, *et al.* Chemical bath deposited CdS/CdSe-sensitized porous TiO₂ solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **18**(2/3): 306–313.
- [15] TSUTOMU UMEBAYASHI, TETSUYA YAMAKI, ITOH H, *et al.* Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(3): 454–456.
- [16] TSUTOMU UMEBAYASHI, TETSUYA YAMAKI, SIGREU TANAKA, *et al.* Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chemistry Letters*, 2003, **32**(4): 330–331.
- [17] HU CHE-CHIA, HUANG HUI-HSIN, HHUANG YU-CH. N-doped NaTaO₃ synthesized from a hydrothermal method for photocatalytic water splitting under visible light irradiation. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, **26**(3): 515–521.
- [18] TERUHISA OHNO, NAOYA MURAKAMI, TOSHIKI TSUBOTA, *et al.* Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO₂ photocatalysts having a rutile phase under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **349**(1/2): 70–75.
- [19] TERUHISA OHNO, MIYAKO AKIYOSHI, TSUTOMU UMEBAYASHI, *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **265**(1): 115–121.
- [20] ASHOKRAO B PATIL, KASHINATH R PATIL, SATISH K PARDESHI. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1/2/3): 315–323.
- [21] LIU DA-RUI, JIANG YIN-SHAN, GAO GUI-MEI. Photocatalytic degradation of an azo dye using N-doped NaTaO₃ synthesized by one-step hydrothermal process. *Chemosphere*, 2011, **83**: 1546–1552.
- [22] TIAN GUO-HUI, PAN KAI, FU HONG-GANG, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of S-doped TiO₂-ZrO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2/3): 939–944.
- [23] NISHIJIMA KAZUMOTO, OHTANI BUNSHO, YAN XIAO LI, *et al.* Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts. *Chemical Physics*, 2007, **339**(1/2/3): 64–72.
- [24] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, YAMAMOTO S, *et al.* Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(9): 5156–5160.
- [25] LI FANG FEI, SUN SHEN MEI, JIANG YIN SHAN, *et al.* Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 1037–1044.
- [26] WANG YA-JUAN, LI BIN, WEI PEI-HAI, *et al.* Preparation of TiO₂/glass film by Sol-Gel method and there with photocatalytic degradation of rhodamine B. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, **18**(1): 36–39.
- [27] RUYA R OZER, JOHN L FERRY. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(15): 3243–3246.