

# NaTaO<sub>3</sub> 及 NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> 光催化剂的 光致发光光谱研究

石建英, 陈 涛, 周国华, 冯兆池, 应品良, 李 灿

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要** 采用光致发光光谱技术对一系列不同条件下制备的 NaTaO<sub>3</sub> 及不同掺杂量的 NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> 进行了研究. 结果表明, NaTaO<sub>3</sub> 的发光性质与其制备条件密切相关: 在钠离子不足条件下合成的样品, 其发光带主要位于 515 和 745 nm 左右; 而在钠离子充足条件下合成的样品, 其发光带位于 460 nm 左右, 随着  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  的降低, 发光带向长波长方向移动; 掺入 Bi<sup>3+</sup> 之后, 其发光峰由 515 nm 移至 455 nm, 随着 Bi<sup>3+</sup> 掺入量的增加, 455 nm 的发光带强度减弱. 515 nm 的发光带与替位缺陷 Ta<sub>Na</sub> 相关; 745 nm 的发光带与 V<sub>Na</sub> 缺陷相关; 而 460 nm 的发光带与本征 TaO<sub>6</sub> 基团相关. 将 Bi<sup>3+</sup> 掺入到钽酸钠样品, Ta<sub>Na</sub> 由 Bi<sub>Na</sub> 替代, 相应的发光带向高的  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  方向移动, 从而呈现出本征 TaO<sub>6</sub> 基团的发光带.

**关键词** 光致发光光谱; NaTaO<sub>3</sub>; NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)04-0692-04

钽酸钠属于 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构, 由共顶点的 TaO<sub>6</sub> 八面体构成, 其中 Ta—O—Ta 键角为 163°, 禁带宽度为 4.0 eV<sup>[1]</sup>. NaTaO<sub>3</sub> 是一种在紫外光照下产氢及产氧的良好光催化材料. Kudo 等<sup>[2~4]</sup> 研究了 NaTaO<sub>3</sub> 制备条件对其光催化活性的影响; 并且通过离子的掺杂及修饰, 获得了更高的光催化分解水活性. NaTaO<sub>3</sub> 光催化分解水活性对其化学计量比非常敏感, 高的  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  条件下钽酸钠具有更高的光催化活性; 而钠缺陷存在的条件下其光催化活性降低, Kudo 等<sup>[2~4]</sup> 认为钠缺陷的存在可以作为光生电子空穴的复合中心, 从而降低了光催化分解水的活性. 光致发光光谱作为一种灵敏的表征技术, 可以给出其它表征手段不能得到的有关半导体材料缺陷的信息<sup>[5,6]</sup>. 利用光致发光光谱对半导体光催化剂进行表征, 可以研究半导体中光生载流子的去激发过程, 这对于光催化材料的选择及光催化过程的理解具有重要意义<sup>[7]</sup>. 本文研究了不同的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 加入量及不同焙烧温度对 NaTaO<sub>3</sub> 发光性质的影响, 并讨论了 Bi<sup>3+</sup> 离子的掺杂对钽酸钠发光性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (沈阳联邦试剂厂, 纯度 ≥99.8%); Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (天津科锐思精细化工有限公司, 纯度 ≥99.99%); Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (沈阳市试剂二厂, 分析纯).

XRD 实验在日本理学株式会社 RINT D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪上进行. Cu Kα, λ = 0.15418 nm, 管流 100 mA, 管压 40 kV, 扫描角度范围 20°~80°, 速度 5°/min, 步长 0.02°. 扫描电镜 (SEM) 分析采用 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电镜, 在高真空环境 30 kV 加速电压下观察.

光致发光光谱表征在自行搭建的激光诱导荧光光谱仪上进行. 光源采用美国 Coherent 公司的腔内倍频氩离子激光器 (Innova 300 Fred, 输出 244 nm 紫外激光), 外光路系统采用背向散射的方式, 用自行创新设计的椭球形收集镜进行光信号收集 (收集效率是普通收集透镜的 4 倍以上), 将样品放置在椭

收稿日期: 2006-11-17.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20373069) 资助.

联系人简介: 李 灿 (1960 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事物理化学、催化及应用光谱研究.

E-mail: canli@dicp.ac.cn

球形收集镜的一个焦点上,收集到的光经滤光后入射到单色仪,之后信号照射到 CCD 探测器上. 采用 Jobin-Yvon 公司的 Triax 320 型单色仪,分辨率 < 1 nm. Jobin-Yvon 公司的 Spectrum One CCD 3000 型 CCD 探测器. 该光谱仪可以自动选择光栅的条数为 1200, 300 和 150 g/mm,可在 200 ~ 1000 nm 范围内进行光谱测试. 用汞灯灯线实现线性校准. 所有表征实验均在空气气氛中进行.

## 1.2 实验过程

将原料 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 按计量比混合,再加入摩尔分数为 5% 或 15% 的过量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以补偿高温合成过程中挥发的钠源. 研磨使原料混匀后分成三等份,压片,用刚玉坩埚分别在 1000, 1075 及 1150 °C 焙烧 10 h 后,制得所需的 NaTaO<sub>3</sub> 样品. NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> 的制备与 NaTaO<sub>3</sub> 相似,将 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 按照 1.05:1 的摩尔比混合,再加入一定摩尔量的 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O,研磨混匀后压片,在 1150 °C 焙烧 10 h,制得所需样品. Bi<sup>3+</sup> 掺杂量分别为 0.02%, 0.04%, 0.06% 及 0.08% (摩尔分数).

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaTaO<sub>3</sub> 及 NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> 样品的 XRD 及 SEM 表征

图 1(A) 和 (B) 分别给出不同条件下制备的 NaTaO<sub>3</sub> 样品及不同含量 Bi<sup>3+</sup> 离子掺杂的 NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> 样品的 XRD 谱图. 所有样品均呈现出标准 NaTaO<sub>3</sub> 的特征衍射峰 (JCPDS 25-0863). 图 1(A) 中,  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  比的改变及焙烧温度的升高对 NaTaO<sub>3</sub> 的衍射峰没有影响;在图 1(B) 中,改变 Bi<sup>3+</sup> 离子的掺杂量同样没有引起 NaTaO<sub>3</sub> 衍射峰的变化,表明 Bi<sup>3+</sup> 离子的掺杂没有引起钽酸钠的晶格变化.

图 2 为不同条件下合成样品的扫描电镜结果. 在  $n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.05$  时 [图 2(A) 和 (B)], 焙烧

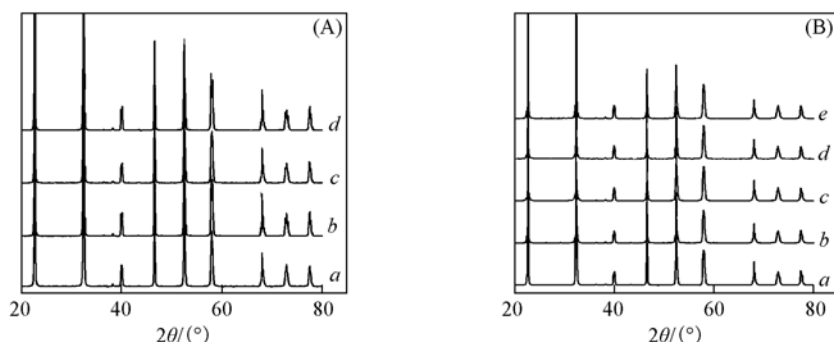


Fig. 1 XRD patterns of NaTaO<sub>3</sub> (A) and NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> (B) samples

(A) NaTaO<sub>3</sub>,  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  and calcination temperature: a. 1.05, 1000 °C; b. 1.15, 1000 °C; c. 1.05, 1150 °C; d. 1.15, 1150 °C.  
(B) NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>,  $x(\text{Bi})(\%)$ : a. 0; b. 0.02; c. 0.04; d. 0.06; e. 0.08.  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.05$ , calcination temperature 1000 °C.

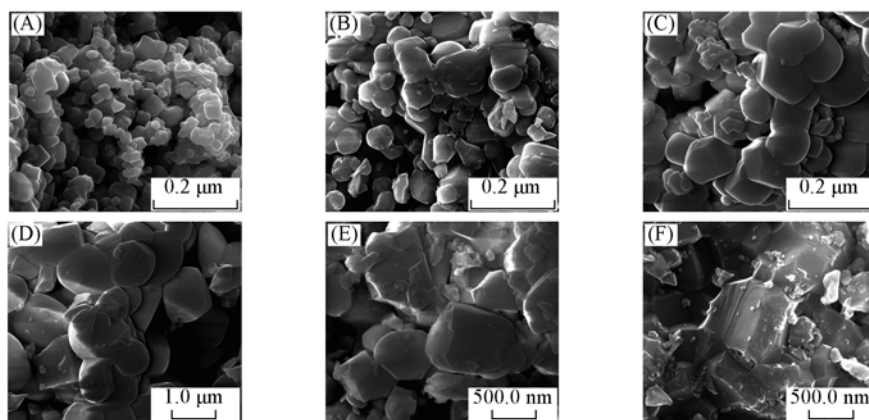


Fig. 2 SEM images of NaTaO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup> samples

(A)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.05$ , calcination temperature 1000 °C; (B)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.05$ , calcination temperature 1150 °C; (C)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.15$ , calcination temperature 1000 °C; (D)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.15$ , calcination temperature 1150 °C; (E)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.05$ ,  $x(\text{Bi}) = 0.02\%$ , calcination temperature 1150 °C; (F)  $n(\text{Na}):n(\text{Ta}) = 1.05$ ,  $x(\text{Bi}) = 0.08\%$ , calcination temperature 1150 °C.

温度升高, 粒子尺寸增大, 且在晶粒外表面覆盖了大量的小颗粒; 与图 2(A) 相比, 过量的碳酸钠的加入同样引起粒子尺寸的增大[图 2(C) 和(D)], 且高温下焙烧的样品在晶粒外表面也存在着大量的小颗粒[图 2(D)];  $\text{Bi}^{3+}$  的加入促进了钽酸钠粒子间的烧结[图 2(E) 和(F)], 样品的粒子尺寸增大; 随着  $\text{Bi}^{3+}$  掺入量的增大, 晶粒外表面小颗粒的数目增多。

## 2.2 不同条件下制备的 $\text{NaTaO}_3$ 样品的光致发光光谱的表征

图 3 为不同  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  比及不同焙烧温度下合成的  $\text{NaTaO}_3$  样品的光致发光光谱图。由图 3(A) 可见, 当  $n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.05$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品在  $515\text{ nm}$  出现一个发光带; 焙烧温度升至  $1075\text{ }^\circ\text{C}$  后, 除  $515\text{ nm}$  的发光带外, 在  $745\text{ nm}$  出现一个弱的发光带; 温度升高至  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , 样品  $515\text{ nm}$  发光带强度减弱,  $745\text{ nm}$  的发光带增强。由图 3(B) 可见,  $n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.15$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品在  $460\text{ nm}$  出现一个强的发光带;  $1075\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品其发光带强度减弱且峰位置移至  $470\text{ nm}$ , 在  $745\text{ nm}$  出现一个弱的发光带;  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品发光带强度继续减弱并移至  $500\text{ nm}$ ,  $745\text{ nm}$  的发光峰增强。

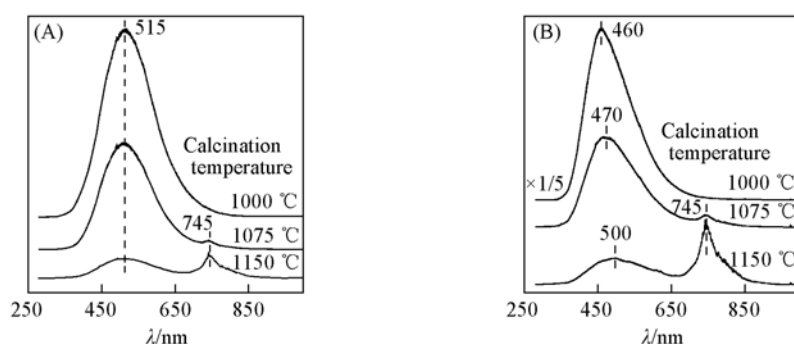


Fig. 3 Photoluminescence spectra of  $\text{NaTaO}_3$  calcined at different temperatures

(A)  $n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.05$ ; (B)  $n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.15$ . Excited by  $244\text{ nm}$ .

钽酸钠的合成采用传统的高温固相反应。固相反应是复相反应, 反应主要在界面进行, 且反应的控速步骤(粒子间的相扩散)受很多因素的制约, 因此生成产物的组成及结构往往呈现非计量性和非均匀性。文献[8~10]已报道在  $\text{LiTaO}_3$  及  $\text{LiNbO}_3$  中存在大量的缺陷, 其发光带与不同类型的缺陷态相关。与  $\text{LiTaO}_3$  及  $\text{LiNbO}_3$  相似, 我们认为在  $\text{NaTaO}_3$  晶体中同样存在本征的  $\text{TaO}_6$  基团; 邻近于替位缺陷  $\text{Ta}_{\text{Na}}$  的  $\text{TaO}_6$  基团; 邻近于  $\text{Na}$  缺陷  $\text{V}_{\text{Na}}$  的  $\text{TaO}_6$  基团(缺陷采用 Kröger-Vink 符号表示)。

在  $\text{NaTaO}_3$  的合成过程中存在钠源挥发, 虽然在原料中已加入过量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用以补偿焙烧过程中挥发的钠源, 但在高温下焙烧仍会产生钠缺陷, 即所得样品的  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  比偏离其化学计量值。 $745\text{ nm}$  发光带的强度与样品的焙烧温度密切相关(图 3), 焙烧温度越高, 此发光带越强。我们认为  $745\text{ nm}$  的发光带源于样品中的钠离子缺陷, 其强度随着钠离子缺陷数目的增多而增强。随着焙烧温度的升高, 图 3(A) 中  $515\text{ nm}$  发光峰强度逐渐减弱, 但发光峰位置不变, 可将其归属为  $\text{Ta}_{\text{Na}}$  缺陷。图 3(B) 中,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧的样品在  $460\text{ nm}$  处存在强的发光带, 量子产率很高, 此发光峰与文献[8]报道的本征  $\text{TaO}_6$  基团的发光峰  $440\text{ nm}$  相近, 因此, 此发光带归属为钽酸钠的本征  $\text{TaO}_6$  基团。随着焙烧温度升高, 钠缺陷的数目增多, 即产物中  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  降低, 因此  $460\text{ nm}$  的发光峰逐渐向长波长方向移动; 焙烧温度越高, 偏离化学计量越严重, 相应的发光峰的位移量也越大。从扫描电镜可看到, 高温焙烧的样品, 晶粒表面存在大量小颗粒, 这些小颗粒可作为无辐射中心, 从而导致高温焙烧样品发光强度降低。

## 2.3 不同 $\text{Bi}^{3+}$ 掺杂量的 $\text{NaTaO}_3$ 样品的光致发光光谱的表征

图 4 给出了  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂的钽酸钠样品的光致发光光谱图。在图 4 中未观察到与  $\text{Bi}^{3+}$  相关的特征发光峰, 而文献[11]报道这一发光峰位于  $370\text{ nm}$ 。 $\text{Bi}^{3+}$  具有  $ns^2$  离子构型, 其发光性质取决于  $ns^2$  离子在主体晶格中的配位环境<sup>[12]</sup>。在一些主体晶格中,  $ns^2$  离子发光带的猝灭源于光离子化过程<sup>[11]</sup>, 即  $ns^2$  离子的激发态电子注入到主体晶格的导带, 导致  $ns^2$  离子特征发光带的猝灭。因此, 本文中  $\text{Bi}^{3+}$  特征发射的缺乏可能源于  $\text{Bi}^{3+}$  的光离子化过程。在图 4 中虽然不存在  $\text{Bi}^{3+}$  特征发射峰, 但  $\text{Bi}^{3+}$  的存在却影响了钽酸钠的发光性质。 $\text{Bi}^{3+}$  掺杂的钽酸钠样品中  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  仅为  $1.05$ , 且焙烧温度为  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , 因此

样品中存在着大量的钠缺陷, 相应地在 745 nm 处出现与钠缺陷相关的发光带. 在对 LiNbO<sub>3</sub> 等<sup>[13]</sup> 的研究中, Mg<sup>2+</sup> 的加入使得 Nb<sub>Li</sub><sup>•••</sup> 被 Mg<sub>Li</sub> 所代替, 导致发光波长向高的  $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$  方向移动, 即向短波长方向移动. 在 NaTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> 体系中, Bi<sup>3+</sup> 的掺入使得发射波长从 515 nm 移向短波长, 我们认为发光峰的移动源自 Ta<sub>Na</sub><sup>•••</sup> 被 Bi<sub>Na</sub><sup>•••</sup> 所取代, 即发光峰向高的  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  比方向移动, 从而出现了本征 TaO<sub>6</sub> 基团的发光峰. 随着 Bi<sup>3+</sup> 加入量的增加, 455 nm 的发光峰位置不变而强度逐渐减弱. 从图 2 的扫描电镜结果可以看出, 过量 Bi<sup>3+</sup> 的加入, 引起钽酸钠晶粒的长大, 且在晶体表面形成大量的小颗粒, 这些小颗粒的存在可以作为电子-空穴的复合中心, 从而使得样品的发光强度降低.

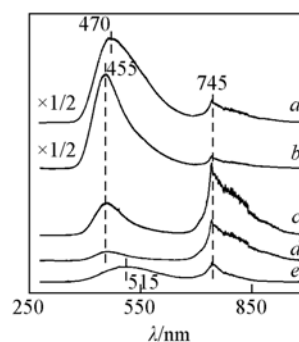


Fig. 4 Photoluminescence spectra of Bi<sup>3+</sup> dopant NaTaO<sub>3</sub> samples, excited by 244 nm

$n(\text{Na})/n(\text{Ta}) = 1.05:1$ .  $x(\text{Bi}^{3+}) (\%)$ : a. 0.02; b. 0.04; c. 0.06; d. 0.08; e. NaTaO<sub>3</sub>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kato H., Kudo A. . J. Phys. Chem. B[J], 2001, **105**(19): 4285—4292
- [ 2 ] Kato H., Kudo A. . Catal. Lett. [J], 1999, **58**(2/3): 153—155
- [ 3 ] Kato H., Kudo A. . Chem. Phys. Lett. [J], 2000, **331**(5/6): 373—377
- [ 4 ] Kato H., Asakura K., Kudo A. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(10): 3082—3089
- [ 5 ] Chen J., Feng Z. C., Li C., *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2004, **6**(18): 4473—4479
- [ 6 ] CHEN Jun(陈钧), FENG Zhao-Chi(冯兆池), LI Can(李灿). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(11): 2074—2077
- [ 7 ] Shi J. Y., Chen J., Li C., *et al.* . J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**(2): 693—699
- [ 8 ] Wiegel M., Emond M. H. J., Stobbe E. R., *et al.* . J. Phys. Chem. Solids[J], 1994, **55**(8): 773—778
- [ 9 ] Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. . J. Chem. Phys. [J], 1980, **73**(1): 163—166
- [ 10 ] Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., *et al.* . Phys. Stat. Sol. (a)[J], 1993, **137**(1): 247—255
- [ 11 ] Srivastava A. M., Szarowski A. . J. Solid State Chem. [J], 1999, **146**(2): 494—498
- [ 12 ] Van Steensel L. I., Bokhove S. G., Van de Craats A. M., *et al.* . Mater. Res. Bull. [J], 1995, **30**(11): 1359—1362
- [ 13 ] Schirmer O. F., Thiemann O., Wöhlecke M. . J. Phys. Chem. Solids[J], 1991, **52**(1): 185—200

## Photoluminescence Spectroscopy of NaTaO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> Photocatalysts

SHI Jian-Ying, CHEN Tao, ZHOU Guo-Hua, FENG Zhao-Chi, YING Pin-Liang, LI Can\*

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** NaTaO<sub>3</sub> and Bi<sup>3+</sup> doped NaTaO<sub>3</sub> were prepared by conventional high temperature solid state reactions and characterized by the photoluminescence spectroscopy. The luminescence characterization of NaTaO<sub>3</sub> is sensitive to its preparation condition. Under the condition of Na scarcity, two luminescence bands of 515 nm and 745 nm are observed in the photoluminescence spectra, which are ascribed to the antisite defects of Ta<sub>Na</sub><sup>•••</sup> and V<sub>Na</sub><sup>•••</sup> defects, respectively. Under the condition of Na enough, the luminescence band shifts to about 460 nm, which are originated from the intrinsic tantalate groups. The introduction of Bi<sup>3+</sup> causes the emission band shifts from 515 to 455 nm, namely, the Ta<sub>Na</sub><sup>•••</sup> defects are replaced by Bi<sub>Na</sub><sup>•••</sup> defects and the luminescence characterization of NaTaO<sub>3</sub> is shift to the direction of a higher  $n(\text{Na})/n(\text{Ta})$  ratio. The present work also demonstrates that the photoluminescence spectroscopy is a powerful technique to characterize the defect chemistry in semiconductor materials and it is especially useful in the study of photocatalysts.

**Keywords** Photoluminescence spectroscopy; NaTaO<sub>3</sub>; NaTaO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup>

(Ed.: V, I)