

热诱导组装 Ta₂O₅ 空心微球

陈 颖 周幸福* 刘 磊 范益群

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210003)

摘要: 在有机体系中电化学溶解钽得到有机前驱体钽醇盐,在 30 mL 电解液中加入 6 mL H₂O₂ 和 0.6 g 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),150 °C 溶剂热反应 24 h,产物经过高温热处理后得到 Ta₂O₅ 空心微球。研究表明:溶剂热反应得到无定型 Ta₂O₅ 纳米颗粒,600 °C 热处理后得到由纳米颗粒组装成的无定型 Ta₂O₅ 半球结构,经过进一步的 900 °C 高温热处理导致这些相邻半球结构进一步组装为斜方晶系的 Ta₂O₅ 微米级空心球(直径约 2 μm),球壁厚度在 150 nm 左右,空心部分直径约为 1.5 μm,球壁是由更小的 Ta₂O₅ 纳米空心球组成;而在相同条件下,采用油酸代替 CTAB,得到粒径减小的 Ta₂O₅ 纳米颗粒。同时探讨了高温热诱导组装多孔 Ta₂O₅ 微米空心球的可能形成机理。

关键词: 有机电解合成;溶剂热;Ta₂O₅;空心球

中图分类号: O614.51*2; TQ135.1*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0454-05

Temperature-triggered Assembly of Ta₂O₅ Hollow Microspheres

CHEN Ying ZHOU Xing-Fu* Liu Lei FAN Yi-Qun

(The State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Amorphous Ta₂O₅ nanoparticles were solvothermally synthesized at 150 °C for 12 h in a mixed H₂O₂ and CTAB solution by using electrolyzed tantalum alkoxide as the starting material. The calcined samples were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that amorphous Ta₂O₅ with hemispheres structure are obtained from nanoparticles after calcination at 600 °C for 5 h. Porous Ta₂O₅ microspheres are with an average diameter of 2 μm and a hollow cavity structure is self-assembled when subjecting to calcination at 900 °C for 5 h, the thickness of the hole is about 150 nm and the diameter of the hollow part is estimated to be 1.5 μm. However, the size of tantalum pentoxide is decreased after calcination at 600 °C and further decreased at 900 °C when anionic surfactant(oleic acid) is used instead of CTAB. The possible temperature-triggered microsphere assembly mechanism is discussed, and the abnormal phenomenon about the decreased tantalum pentoxide nano-particle is also reasonably interpreted.

Key words: organic electrolysis; solvothermal; tantalum pentoxide; hollow microsphere

Ta₂O₅ 是一种用途广泛的材料,具有极高的折射率,难熔且红外吸收性很弱^[1-3]。它还具有极其优越的化学稳定性^[4]和极高的介电常数,在传感器、催化和电容器等领域得到了广泛应用^[5-11]。目前关于 Ta₂O₅ 薄膜的报道较多,其制备方法多种多样^[12-17],关

于 Ta₂O₅ 粉末的制备同样受到人们的极大关注,研究表明 Ta₂O₅ 与 TiO₂ 相似,在紫外光照射下显示出一定的光催化活性^[18]。最近,研究发现在 Ta₂O₅ 粉末中掺氮之后具有可见光响应光催化活性^[19],Zhu 等^[20]采用溶胶凝胶法制备出了纳米级的 Ta₂O₅ 粉末。目

收稿日期:2008-09-16。收修改稿日期:2008-10-30。

国家自然科学基金(No.20636020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhoxuf@njut.edu.cn

第一作者:陈 颖,女,23 岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料与电化学。

前二元金属化合物空心球的制备越来越受到人们的关注^[21-28],但关于多孔微米 Ta₂O₅ 空心球的制备尚未见报道。纳米构筑单元(Nano Building Blocks)组装成超级微观结构是目前纳米材料研究中的热点,因为微观尺度组装纳米构筑单元(纳米颗粒、棒、线、管等)有利于纳米材料的实际应用和器件化。我们前期做了一些电解法制备金属醇盐^[29]和纳米构筑单元自组装方面的工作^[30],本工作在此基础上采用电解法制备有机前驱体钽醇盐,在 H₂O₂ 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在下,150 °C 溶剂热反应 24 h,经 600 °C 煅烧得到半球形结构,相邻的半球形结构经 900 °C 热处理后进一步组装得到斜方晶系 Ta₂O₅ 空心微球。本文同时探讨了热诱导组装 Ta₂O₅ 空心球的可能机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

镍片(上海国药集团化学试剂有限公司),钼片(九江有色金属冶金厂),油酸,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),无水乙醇和四甲基氯化铵均为分析纯,试剂使用前均没有经过进一步处理。粉体物相分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪,以 Ni 过滤的 Cu 靶 K α 射线进行辐射($\lambda = 0.15418$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.05°,扫描速率为 0.2°·min⁻¹。粉体的形貌、尺寸分布和团聚情况采用 FEI 公司的 Quanta 200 环境扫描电镜进行表征,加速电压为 20 kV,灯丝电流为 2.33 A,放射电流为 96 μ A。

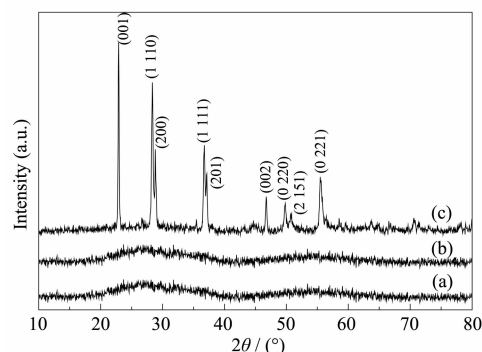
1.2 实验方法

在自制的 80 mL 无隔膜电解槽中,加入 60 mL 乙醇,四甲基氯化铵为导电盐,钼片为正极,镍片为对阴极,阴阳两级平行放置,电解槽装备一个回流冷凝管,电解过程中低速搅拌。将电解所得前驱体 60 mL 乙醇钽溶液,在低速搅拌下加入 12 mL H₂O₂,溶液由黄色电解液变为白色奶油状,搅拌 15 min 后分成两份,一份中加入 0.6 g CTAB,另一份中加入 0.6 mL 油酸。共搅拌 1.5 h 后分别移入容积 80 mL 的不锈钢高压釜,密封后放入事先加热到 150 °C 的烘箱中保温 24 h,反应结束后自然冷却,将上层澄清溶液倒掉,沉积在底部的产物用去离子水洗 3 遍和无水乙醇清洗 2 遍,后放在 80 °C 烘箱中干燥 3 h 得到干粉末。取适量粉末先在 600 °C 煅烧 5 h,得到产物经过表征之后在 900 °C 煅烧 5 h,得到最终样品。

2 结果与讨论

2.1 Ta₂O₅ 空心微球的制备与表征

图 1 为 CTAB 作为表面活性剂在煅烧之前,600 °C 煅烧 5 h 之后和 600 °C 煅烧 5 h 后所得样品进一步经过 900 °C 煅烧 5 h 所得的样品 XRD 图。从图中可以看出溶剂热后的样品和 600 °C 煅烧的样品均为无定型结构,900 °C 高温煅烧之后呈现较好的晶型,为斜方晶系的 Ta₂O₅,与标准卡片 PDF#25-0922 一致。对油酸作为表面活性剂所得的样品也进行了 XRD 表征,表征结果与 CTAB 作为表面活性剂所得结果一样,即溶剂热后的样品和 600 °C 煅烧后的样品均为无定型,经 900 °C 高温煅烧之后才得到斜方晶系的 Ta₂O₅。

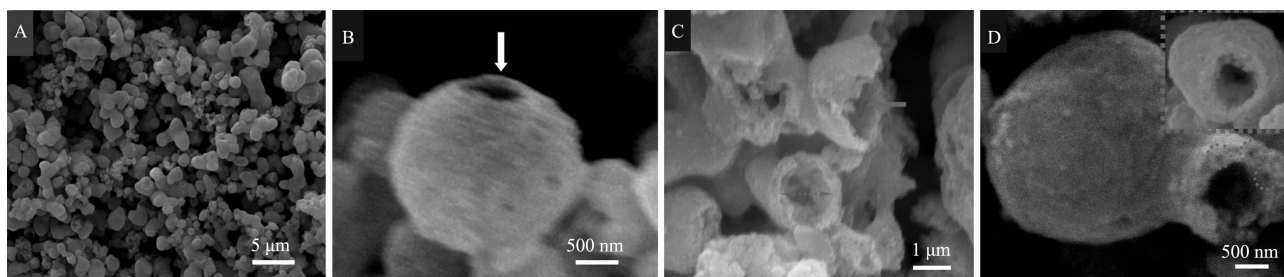


(a) without calcination; (b) calcined at 600 °C;
(c) calcined at 900 °C

图 1 不同条件下所得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples obtained under different conditions

图 2A 是溶剂热之后的样品经 600 °C 热处理 5 h 后所得的产物,进一步经 900 °C 热处理 5 h 后所得样品的 SEM 电镜全貌图,可以看出大多数(~80%)为球形结构,另外一部分是多个微球进一步组装的结构。图 2B 是单个球形组装的扫描电镜图,箭头方向是空心球的缺口部分,可以清晰看出组装得到 Ta₂O₅ 空心结构,且球壁非常薄。图 2C 是破碎的 Ta₂O₅ 空心球扫描电镜图,由图可知,Ta₂O₅ 微米级空心球的直径为~2 μ m,球壁厚度在 150 nm 左右,且球壁呈多孔状,空心部分直径约为 1.5 μ m。图 2D 是 2 个空心球进一步组装结构的 SEM 照片,相邻的空心球在温度的作用下通过颈部连接形成葫芦形结构,图 2D 中上方插图清晰表明 2 个连接的空心球颈部,这表明在热的作用下,连接部位 Ta₂O₅ 融解并扩散至球壁外表面,从而形成相互导通的结构。相邻



(A) Overview of Ta_2O_5 hollow spheres; (B) An individual Ta_2O_5 hollow microsphere;
(C) Broken Ta_2O_5 hollow microspheres; (D) Calabash-shaped Ta_2O_5 formed via the neck-connection of two microspheres

图 2 Ta_2O_5 空心球扫描电镜照片

Fig.2 SEM micrographs of Ta_2O_5 hollow microspheres

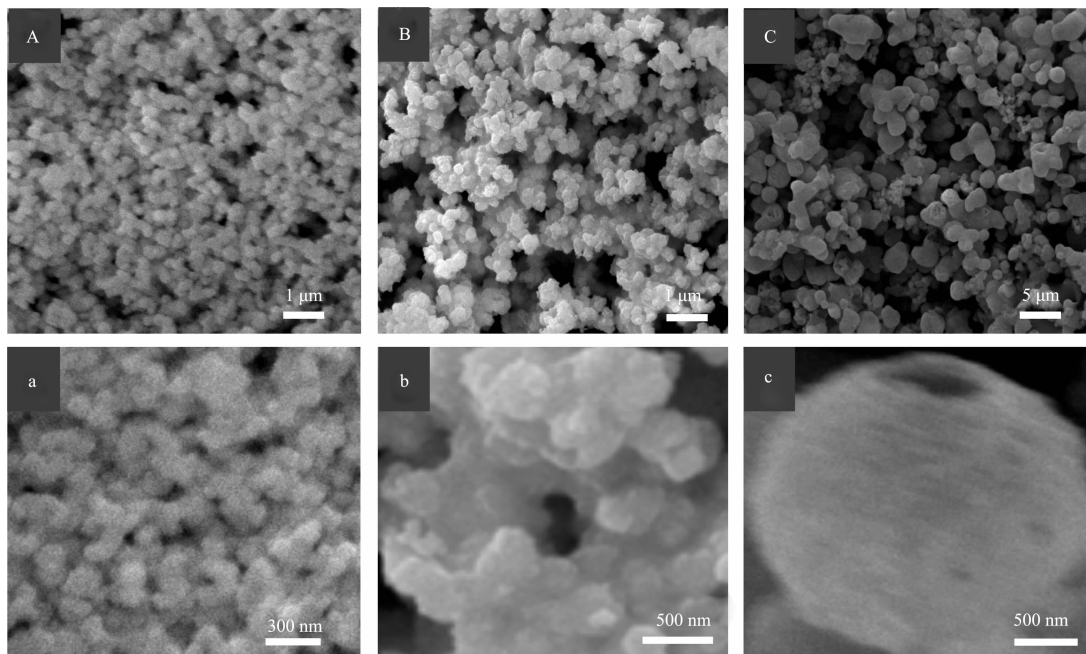
的空心球通过颈部连接形成葫芦形多孔空心结构,表明热处理作用对形成空心结构起重要作用。图 2D 虚线圈内显示断面处有多孔结构,表明球壁是由更小的纳米 Ta_2O_5 空心球组成,这些更小的纳米 Ta_2O_5 空心球在热作用下,在表面能最小化的要求下,进一步组装形成微米级空心球,详细的形成机理在 2.2 节讨论。

2.2 Ta_2O_5 空心球形成机理

为了考察 Ta_2O_5 空心球形成机理,我们考察了温度和表面活性剂的影响。图 3A 是采用 CTAB 作为表面活性剂经溶剂热得到的产物电镜全貌图,图 3a 是其局部放大图。可以清楚看出煅烧前即溶剂热

后所得样品呈现分散的纳米颗粒状,粒径在 150 nm 左右。图 3B 是样品经过 600 °C 的热处理之后的 SEM 图,图 3b 是其中半球单元的放大图,从图中可以看到邻近的分散纳米颗粒经过热处理之后连接在一起呈现完全半球形或部分半球形。图 3C(图 2A)是样品在 900 °C 高温热处理之后的 SEM 图,图 3c 是其中单个微球结构的放大图。从图中可以看出,相邻的半球形结构经过高温热诱导的作用进一步组装得到 Ta_2O_5 空心微球。

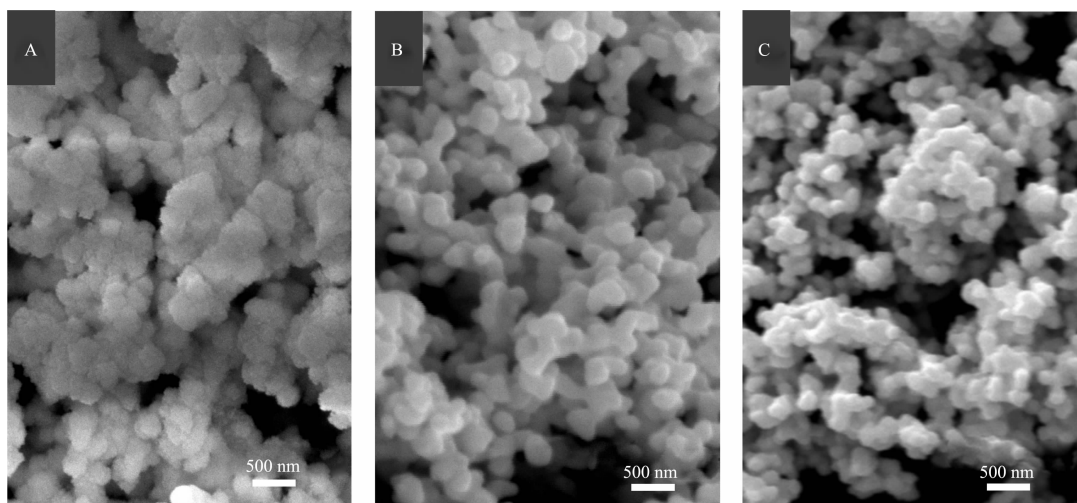
为了考察表面活性剂的影响,实验过程中采用阴离子表面活性剂油酸替代阳离子型表面活性剂 CTAB。图 4A 是油酸作为表面活性剂溶剂热后得到



(A) Ta_2O_5 obtained by solvothermal method; (B) calcined at 600 °C; (C) calcined at 900 °C;
(a),(b),(c) are the corresponding magnified SEM images

图 3 不同条件下 Ta_2O_5 的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of Ta_2O_5 prepared under different conditions using CTAB as the surfactant



(A) Ta_2O_5 obtained by solvothermal method; (B) calcined at 600 °C (C) calcined at 900 °C

图4 油酸作为表面活性剂制备得到的 Ta_2O_5 SEM 图

Fig.4 SEM micrographs of Ta_2O_5 prepared by using oleic acid as the surfactant

的样品扫描电镜图,颗粒呈球形结构。图4B是该产物经600 °C煅烧5 h后所得样品的SEM图。比较图4A和4B可以看出煅烧后颗粒粒径明显变小,由煅烧前的500 nm左右经600 °C煅烧后减少到350 nm左右,图4C是该产物经900 °C煅烧5 h后所得样品的SEM图,图中颗粒粒径在煅烧后进一步减少到250 nm左右。一般情况下,纳米颗粒烧结会导致颗粒团聚从而长大,表面活性剂在纳米颗粒表面修饰从而阻止纳米颗粒团聚的应用报道很多。在高温高压的环境中,钽醇盐和油酸中的羧基反应后形成 $\text{Ta}(\text{OEt})_x(\text{OOCR})_y$ ^[31],水解后脱去烷氧基团 OEt ,与钽醇盐的水解过程类似形成 $\text{TaO}(\text{OOCR})_x$ ^[32],经过高温煅烧之后脱掉羧基团,从而使连接在一起的 Ta_2O_5 颗粒分开,最终获得颗粒粒径减小的纳米 Ta_2O_5 ,不能得到球形组装的氧化钽空心球,表明表面活性剂

CTAB对形成 Ta_2O_5 多孔空心球结构起重要作用。这是因为在CTAB存在下,溶剂热得到的分散纳米颗粒,CTAB和 Ta_2O_5 纳米团簇结合力是正负电荷的静电作用或者氢键作用,比油酸和 Ta_2O_5 纳米团簇表面羟基(OH)形成的化学键结合力相对较弱,此时表面仍存在相对较多的 OH^- ,经过600 °C的高温煅烧后,邻近的 Ta_2O_5 纳米颗粒通过表面羟基(OH)脱水作用形成半球形结构,在随后的煅烧过程中,这些邻近的半球形结构进一步组装为 Ta_2O_5 空心微球。

在文献^[33]中,Jong提出ZnO微管形成依赖于高温,即在高温诱导下邻近的纳米棒(线)连接在一起最终形成ZnO微管。本工作中所得到的 Ta_2O_5 微米空心球同样可以看成由邻近的纳米 Ta_2O_5 空心球经热诱导自组装得到。图5是热诱导自组装形成 Ta_2O_5 微米空心球的可能示意图,电解得到的有机前驱体

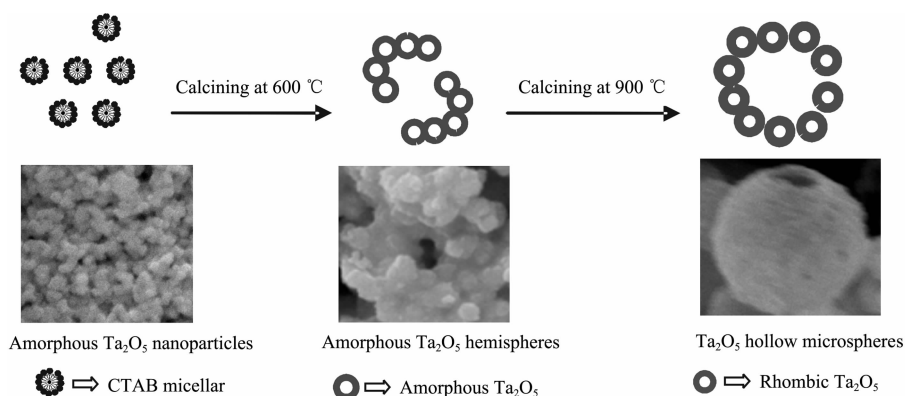


图5 CTAB作为表面活性剂时 Ta_2O_5 微米空心球的生长示意图

Fig.5 Schematic illustration for the formation process of microscale assembly of porous Ta_2O_5 hollow-spheres by using CTAB as the surfactant

乙醇铟首先水解形成 Ta_2O_5 纳米团簇, Ta_2O_5 纳米团簇附着到 CTAB 胶束表面, 在溶剂热作用下, Ta_2O_5 纳米团簇表面丰富的羟基会进一步反应形成网络状的 Ta_2O_5 纳米颗粒, 经过 600 °C 的高温煅烧后得到 Ta_2O_5 半球结构, Ta_2O_5 纳米颗粒组装成的无定型半球结构经过 900 °C 高温煅烧, 在热诱导机制作用下, 这些颗粒通过一定的晶面取向融合, 进一步组装成为微米级 Ta_2O_5 空心球, 在煅烧过程中残存的表面活性剂和水解后仍然存在的有机物分解, 最后只剩下通过 Ta-O 键连结在一起的 Ta_2O_5 空心球。这与我们以前报道的线形高分子微尺度球形组装一维纳米结构材料的机理不同^[34,35]。在溶剂热过程中有机分子 CTAB 存在, 有利于形成单分散性的 Ta_2O_5 空心纳米颗粒, 对于高温煅烧过程中将纳米颗粒组装为 Ta_2O_5 微米空心球起到关键作用。

3 结 论

采用电解法制备有机前驱体乙醇铟为铟源, H_2O_2 为氧化剂, 在阳离子表面活性剂 CTAB 存在条件下, 在 150 °C 溶剂热反应 24 h, 产物经 600 °C 煅烧后得到无定型 Ta_2O_5 半球结构组装单元, 在 900 °C 煅烧后, 通过热诱导机制进一步组装得到 Ta_2O_5 空心球。研究发现溶剂热中 CTAB 的存在和高温热诱导对 Ta_2O_5 空心微球的形成起重要作用。相同条件下, CTAB 换成油酸后得到的是粒径变小的 Ta_2O_5 纳米颗粒。

参考文献:

- [1] Mir J M, Agostinelli J A. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1994**, **12**: 1439~1445
- [2] Ozer N, Lampert C M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, **8**: 703~709
- [3] Sayama K, Arakawa H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, **77**: 243~247
- [4] Christensen C, De Reus R, Bouwstra S. *J. Micromech. Microeng.*, **1999**, **9**: 113~118
- [5] Zaima S, Furuta T, Yasuda Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 1297~1304
- [6] Rubio F, Denis J, Albella J M, et al. *Thin Solid Films*, **1982**, **90**: 405~408
- [7] Sankur H O, Gunning W. *Appl. Opt.*, **1989**, **28**: 2806~2808
- [8] Mao A Y, Son K A, Hess D A, et al. *Thin Solid Films*, **1999**, **349**: 230~237
- [9] Ushicubo T. *Catal. Today*, **2000**, **57**: 331~338
- [10] Hany E, Sherdeep S, Mark T G, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**: 2995~2999
- [11] Charles L D, Monika K W, Kenichiro M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**: 12370~12371
- [12] Peter M, Pavel K. *Nano Lett.*, **2005**, **5**: 1899~1904
- [13] Sukanya M, Anand D, Christos G T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, **44**: 6387~6392
- [14] Masse J P, Szymanowski H, Zabeida O, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **515**: 1674~1682
- [15] Lintanf A, Mantoux A, Blanquet E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 5708~5714
- [16] Nicholas N, Tabitha W, Vaidyanathan S, et al. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 3155~3161
- [17] Randy D P, Wim L, Filip F, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**: 443~451
- [18] Hass D D P D, Glass D E, Wiedemann K E. *Reflective Coating on Fibrous Insulation for Reduced Heat Transfer*; NASA Contractor Report 201733, National Aeronautics and Space Administration Langley Research Center, Hampton, VA, **1997**.
- [19] Takashi M, Hiroshi I, Kazuhito H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 15803~15807
- [20] Zhu Y F, Yu F, Man Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**: 224~229
- [21] SI Ling (司 玲), WANG Li-Xia (王 利 侠), ZHANG Jie (张 杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11): 1253~1256
- [22] LUO Geng-Geng (骆耿耿), LIN Shen (林 深), LUO Yun-Jun (罗运军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(11): 1767~1771
- [23] SONG Xiu-Qing (宋秀芹), YANG Xiao-Hui (杨晓辉), CHEN Ru-Fen (陈汝芬), et al. *Acta Chim. Sinica. (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(3): 198~202
- [24] CHEN Guang-Da (陈广大), CHU Hai-Bing (褚海斌), LI Xue-Mei (李雪梅), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(1): 85~88
- [25] DING Shai-Xia (丁筛霞), ZHANG Wei-Xin (张卫新), XU Jun (许 俊). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11): 2003~2006
- [26] Liu J, Xue D F. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**: 2622~2627
- [27] Chen Z T, Gao L. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**: 460~464
- [28] Miao J J, Jiang L P, Liu C, et al. *J. Inorg. Chem.*, **2007**, **46**: 5673~5677
- [29] Zhou X F, Chu D B, Lin C J. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 2769~2773
- [30] Zhou X F, Hu Z L, Fang Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 11722~11728
- [31] Doeuff S, Henry M, Sanchez C, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, **89**: 206~216
- [32] Zhou X F, Chu D B, Wang S W, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, **37**: 1851~1857
- [33] Jong S J, Jeong Y L, Jung H C, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**: 2752~2756
- [34] Zhou X F, Hu Z L, Chen Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**: 2790~2798
- [35] Zhou X F, Hu Z L, Fang Y Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, **112**: 592~595