

Ta₂O₅ 空心球的制备及光催化性能

郭国龙 黄建花*

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 采用无皂乳液聚合法合成了粒径为 500 nm 的聚苯乙烯(PS)球。运用层层自组装技术在 PS 球表面交替沉积单分子层的 TaO₃ 纳米页与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)多层膜, 650 °C 煅烧除去 PS 模板和 PDDA 高分子层后, 得到 Ta₂O₅ 空心球。空心球的直径为 500 nm 左右, 壁厚约 10 nm。XRD 结果显示该空心球为正交晶系 Ta₂O₅。空心结构显著提高了 Ta₂O₅ 的光催化活性, 在紫外光照射 60 min 后, Ta₂O₅ 空心球降解亚甲基蓝达 90% 以上, 而商品 Ta₂O₅ 只能降解 28%。

关键词: 层层自组装; 空心球; 五氧化二钽; 光催化

中图分类号: O614.51+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0214-05

Ta₂O₅ Hollow Sphere: Fabrication and Photocatalytic Activity

GUO Guo-Long HUANG Jian-Hua*

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polystyrene (PS) spheres with a diameter of ~500 nm were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization. TaO₃ nanosheet crystallites and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) were deposited on PS beads using layer-by-layer assembly technique. The hollow spheres of Ta₂O₅, with a diameter of ~500 nm and shell thickness of ~10 nm, were obtained by removing the PS core and PDDA layers at 650 °C. XRD pattern confirms that the hollow spheres are orthorhombic Ta₂O₅. The hollow structure significantly improves the photocatalytic activity of Ta₂O₅. Under UV irradiation for 60 min, more than 90% of methylene blue is degraded in the presence of Ta₂O₅ hollow spheres, while it is only 28% for commercial Ta₂O₅ powders.

Key words: layer-by-layer assembly; hollow sphere; Ta₂O₅; photocatalysis

0 引 言

近年来,五氧化二钽由于其优异的物理化学性质,如化学稳定性好、熔点高、高介电常数等,被广泛应用于电容器^[1],防污染涂层^[2],光学器件^[3]及生物材料等领域^[4]。此外,作为一种典型的半导体材料,五氧化二钽的禁带宽度约为 3.9 eV,在紫外区有光催化活性。2001 年,日本 Domen 等^[5]报道了 Ta₂O₅ 在紫外光照射下对分解水制氢气具有很好的催化活性,引起了人们对该催化剂的研究兴趣。

Sreethawong 等^[6]通过表面活性剂协助的溶胶-

凝胶法制备了高结晶度的介孔 Ta₂O₅, 其光催化活性是商品 Ta₂O₅ 的 7 倍。朱永法等^[7]以 TaCl₅ 为钽源,通过溶胶-凝胶法制备了粒径为 50 nm 左右的 Ta₂O₅ 纳米颗粒,发现煅烧温度对 Ta₂O₅ 的结构和光催化活性有显著的影响。Domen 等^[8]以 Pluronic 表面活性剂 P123 为模板,制备了无定形介孔 Ta₂O₅,通过添加硅烷偶联剂在 Ta₂O₅ 表面覆盖一层 SiO₂ 以防止在晶化过程中孔结构坍塌,最终得到晶化的介孔 Ta₂O₅。样品的比表面积达到 109 m²·g⁻¹,其光催化活性与未添加偶联剂的晶化样品或无定形的介孔 Ta₂O₅ 相比提高了近一个数量级。Agrawal 等^[9]通

收稿日期:2010-09-25。收修改稿日期:2010-11-17。

国家自然科学基金资助项目(No.20771092)。

*通讯联系人。E-mail: jhhuang@zstu.edu.cn; 会员登记号: S060017332M。

过在 PS 球表面水解乙醇钽,高温煅烧除去模板,得到 Ta₂O₅ 空心球,球壳厚度为数百纳米。空心结构与块体结构相比具有低密度,高比表面积,高渗透性等优点,因此我们推测空心结构的 Ta₂O₅ 比块体结构具有更高的光催化活性。

近年来,人们以反应前驱物或者纳米颗粒为构筑单元,通过表面沉积或者层层自组装技术得到了各种材料的核壳结构^[9-13]。该技术的主要难题在于如何简单得到厚度均匀且大小均一的壳层结构。因为在制备过程中,前驱物的缩聚,纳米粒子的自聚集对于精确控制壳层厚度增加了难度。近年来,Sasaki 等^[14-16]以单分子层的 Ti_{0.91}O₂ 和 MnO₂ 纳米页为构筑单元,以带相反电荷的聚电解质为粘结剂,通过层层自组装得到了二氧化钛和氧化锰的多层膜和空心球结构。纳米页与其他构筑单元相比有明显的优势:纳米页在纳米尺度具有均一的厚度和好的结晶度,有利于精确控制壳层厚度以获得完美的壳结构。

本工作以带负电的单分子层 TaO₃ 纳米页为构筑单元,通过层层自组装技术在 PS 球表面交替沉积带正电的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和带负电的 TaO₃ 纳米页制备 PS-(PDDA/TaO₃)_n 核壳结构,高温煅烧除去 PS 模板和 PDDA 层后,得到 Ta₂O₅ 空心球。该空心球结构显著提高了 Ta₂O₅ 对亚甲基蓝的光催化降解活性。

1 实验部分

1.1 试剂

Ta₂O₅(99.99%),Rb₂CO₃(99.9%),氢氧化四丁基胺(TBAOH) 皆购于上海晶纯试剂有限公司。PDDA(Aldrich,中等分子量),K₂S₂O₈,NaCl,苯乙烯等皆为分析纯(杭州高晶精细化工有限公司)。所有用水皆为二次蒸馏水。

1.2 PS 球及 TaO₃ 纳米页的制备

PS 球通过无皂乳液聚合法制备。在氮气保护的 250 mL 烧瓶中加入 170 g 水,20 g 苯乙烯,0.3 g 过硫酸钾,70 °C 反应 12 h,离心分离,水洗 3 次,烘干待用。

TaO₃ 纳米页胶体溶液的制备过程参考文献^[17]。Ta₂O₅ 和 Rb₂CO₃ 经充分碾磨混合后,900 °C 煅烧 20 h 获得层状 RbTaO₃。RbTaO₃ 和 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液反应 3 d,得到质子化产物 Rb_{0.1}H_{0.9}TaO₃·1.3H₂O。最后将质子化产物加入到 TBAOH 溶液中振荡两周,得到 TaO₃ 纳米页的胶体溶液。

1.3 Ta₂O₅ 空心球的制备

称取 0.5 g PS 球分散到 100 mL PDDA (20 g·L⁻¹) 和 NaCl(0.15 mol·L⁻¹) 的混合溶液中(pH=9.0)。超声分散 10 min 使 PS 球均匀分散在溶液中,接着采用磁力搅拌器搅拌 15 min,确保 PDDA 在 PS 球表面达到吸附饱和,离心分离(10 000 r·min⁻¹,10 min),水洗 2 次以除去多余的 PDDA。再将 PDDA 包裹的 PS 球重新分散到 100 mL 水中,超声分散 10 min,然后在搅拌下滴加 5 mL 6 g·L⁻¹ TaO₃ 纳米页胶体溶液,离心分离(6 000 r·min⁻¹,10 min),水洗 2 次后得到白色粉末。重复上述步骤 *n* 次就能得到有 *n* 层 PDDA/TaO₃ 纳米页包裹的 PS-(PDDA/TaO₃)_n 核壳结构。

将上述核壳结构样品在 650 °C 煅烧 4 h,即可除去 PS 核和 PDDA 高分子层得到 Ta₂O₅ 空心球。

1.4 光催化性能的评价

光催化实验在自制的光催化反应装置中进行。300 W 的高压汞灯作为紫外光源,光源与反应器的距离为 30 cm。实验所用的亚甲基蓝浓度为 25 μmol·L⁻¹,催化剂用量为 1 g·L⁻¹。反应开始前,添加了催化剂的亚甲基蓝悬浮液需在黑暗中搅拌 1 h,使亚甲基蓝在催化剂表面的吸附达到平衡。光照开始后,每隔 10 min 取样进行紫外可见吸收测试,利用 664 nm 处的吸光度确定亚甲基蓝的浓度。

1.5 表征

样品的形貌在 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)上进行表征,加速电压为 1 kV。XRD 表征在 Bruker AXS D8 DISCOVER 粉末衍射仪上进行,X 射线源为 Cu Kα 线,波长 λ=0.154 06 nm,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA,采用阵列探测器,扫描范围 2°~80°。原子力照片在 Seiko SPA400 型原子力显微镜(AFM)上得到。紫外-可见分光光度计的型号为岛津 UV-2501 PC。

2 结果与讨论

2.1 TaO₃ 纳米页的表征

从图 1 的 SEM 照片可以看出,高温固相反应的产物 RbTaO₃ 和质子化产物 Rb_{0.1}H_{0.9}TaO₃·1.3H₂O 均为层状结构,尺寸在几百纳米到几微米之间,与文献报导一致^[17]。图 2 为 TaO₃ 纳米页沉积在吸附了 PDDA 的硅片上的 AFM 照片,从高度图可以看出纳米页的厚度大约为 1 nm,平面尺寸为几百纳米,与文献报道相符^[14],表明我们得到的 TaO₃ 纳米页为单分子层。

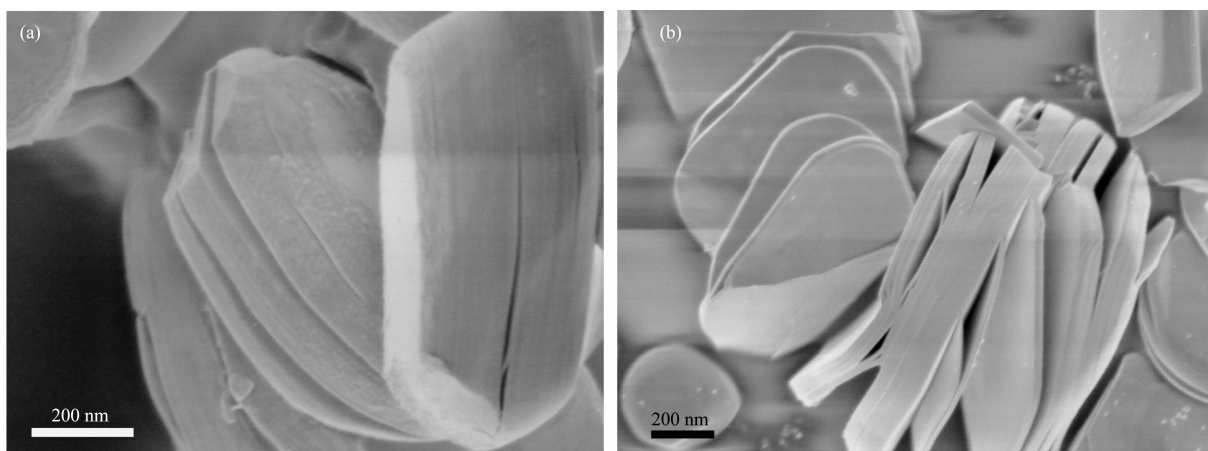


图 1 RbTaO_3 (a)和 $\text{Rb}_{0.1}\text{H}_{0.9}\text{TaO}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (b)的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of RbTaO_3 (a) and $\text{Rb}_{0.1}\text{H}_{0.9}\text{TaO}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ (b)

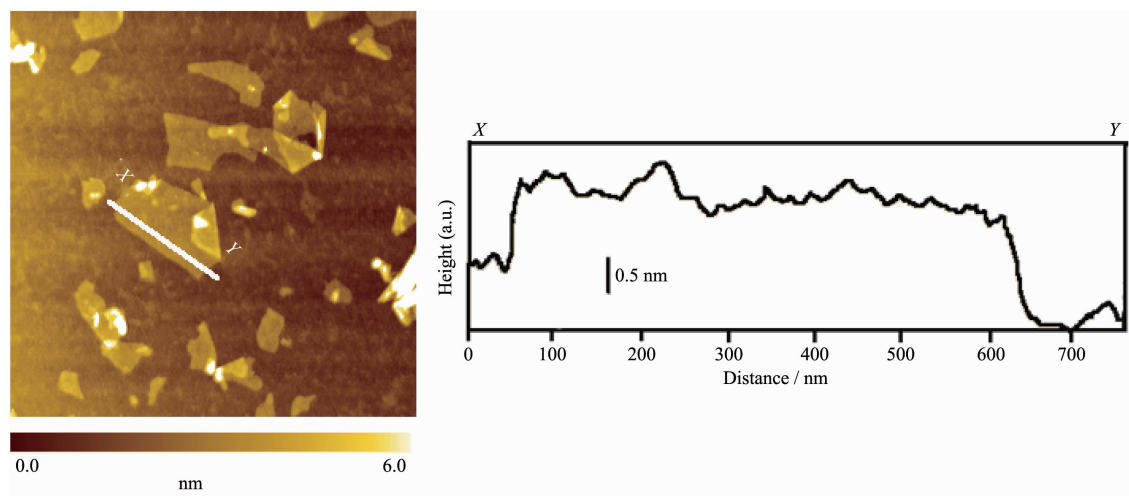


图 2 (左) TaO_3 纳米页沉积在吸附了 PDDA 的 Si 片上的 AFM 照片;(右) AFM 照片上 XY 段的高度图

Fig.2 (Left) AFM image of TaO_3 nanosheets deposited on a PDDA-coated Si wafer;
(Right) Height profile along the white line XY in AFM image

2.2 Ta_2O_5 空心球的制备及表征

图 3a 为我们合成的 PS 球的 SEM 照片,可以看出所有的球大小均一,表面光滑,直径约为 500 nm。图 3b 为 PS 球上沉积 10 层 PDDA/ TaO_3 纳米页后的核壳结构的 SEM 照片。从图中我们可以看到 PS 的球形结构仍然保持,球的大小没有明显的增加,但是球表面变粗糙,更高放大倍数的 SEM 照片(图 3b 插图)显示 PS 球表面确实被多层膜所覆盖。

图 4 为在 PS 球上沉积不同层数的 PDDA/ TaO_3 纳米页多层膜的 XRD 图。PS 球在 $2\theta=10^\circ$ 和 20° 附近有 2 个宽峰。当沉积了一层 PDDA/ TaO_3 后,PS 的特征峰减弱,表明 PS 球表面被包裹材料所覆盖^[14],同时在 28.1° 出现 1 个小尖峰,此峰可归属于 TaO_3 纳米页的面内衍射峰^[17],表明 TaO_3 纳米页不仅已经沉积到 PS 球表面,而且仍然保持着单分子层结构。

随着沉积层数的增加,PS 的特征峰进一步减弱。当 $n=5$ 时,在 2θ 等于 5.5° 和 11.0° 处出现 2 个新的衍射峰,对应的面间距为 1.7 nm。这 2 个峰是由于周期性的 PDDA/ TaO_3 多层膜所引起的。 TaO_3 纳米页的厚度为 1.0 nm, PDDA 层厚度为 0.65 nm^[15],因此 PDDA/ TaO_3 纳米页厚度为 1.65 nm,与本文的 XRD 数据相符,表明 PDDA 和 TaO_3 纳米页交替沉积在 PS 球表面。当 $n=10$ 时, PDDA/ TaO_3 的层间峰进一步增强,表明该核壳结构是通过层层自组装形成的。在以 PS 球为模板,层层自组装沉积 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ 和 MnO_2 纳米页的过程中也观察到类似现象^[14,16]。

图 5a 为 PS-(PDDA/ TaO_3)_n 核壳结构经 650 $^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 后的 SEM 照片,从图中我们可以看到,经高温煅烧后,除了一小部分球壳发生破裂,大部分球形结构得到了保持。球壳表面可以看到一些褶皱,

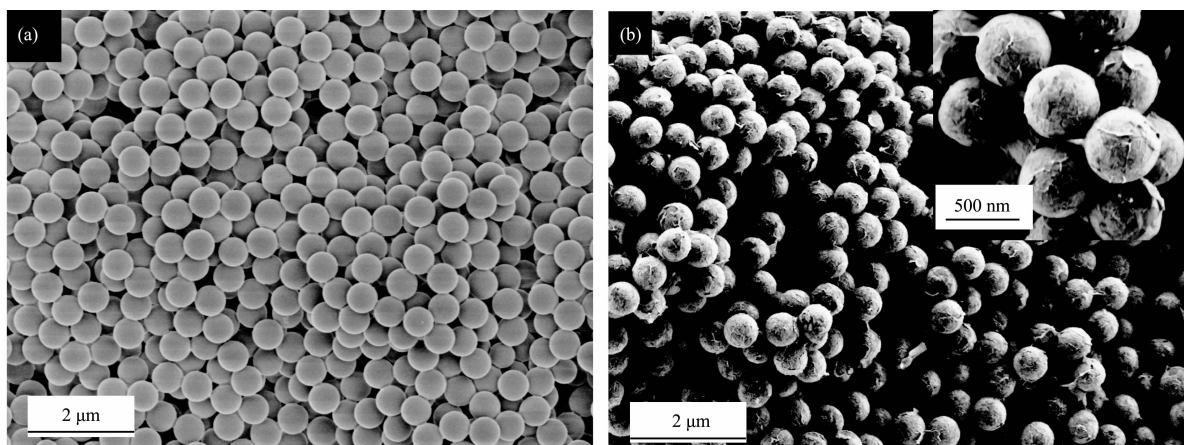


图 3 (a) PS 球的 SEM 照片; (b) PS-(PDDA/ TaO_3)₁₀ 核壳结构的低放大倍数和高放大倍数(b 插图)的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of (a) PS sphere; (b) Low magnification and high magnification (inset) SEM images of core-shell composites with 10 bilayers of PDDA/ TaO_3

这是由于球壳很薄造成的。通过破裂的球壳我们可以清楚地看到所有的球都呈中空结构,直径大约为 500 nm,与煅烧前的核壳结构相当。前面提到纳米页的厚度为 1.0 nm 左右,那么在高温除去 PDDA 之后,10 层纳米页堆积的理论厚度为 10 nm。通过 SEM 照片中破碎的球壳可以看到球壳厚度很薄,与理论厚度基本相符。与 Agrawal 等^[9]通过在 PS 球表面水解乙醇钽得到的 Ta_2O_5 空心球 (100~142 nm) 相比,本文制备的 Ta_2O_5 空心球的球壳厚度更薄。从空心球的 XRD 图(图 5b)可以看到,所有的衍射峰都和正交晶系 Ta_2O_5 的标准卡片相符(PDF No.25-0922),且无其他杂峰,表明空心球为纯的正交晶系 Ta_2O_5 。峰形窄而尖表明 Ta_2O_5 良好的结晶度,有利于光生电子和空穴的迁移,提高其光催化性能。

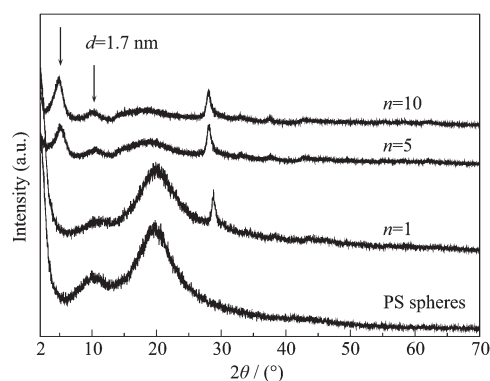


图 4 不同沉积次数的 PS-(PDDA/ TaO_3)_n 核壳结构的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of core-shell composite with different PDDA/ TaO_3 bilayers

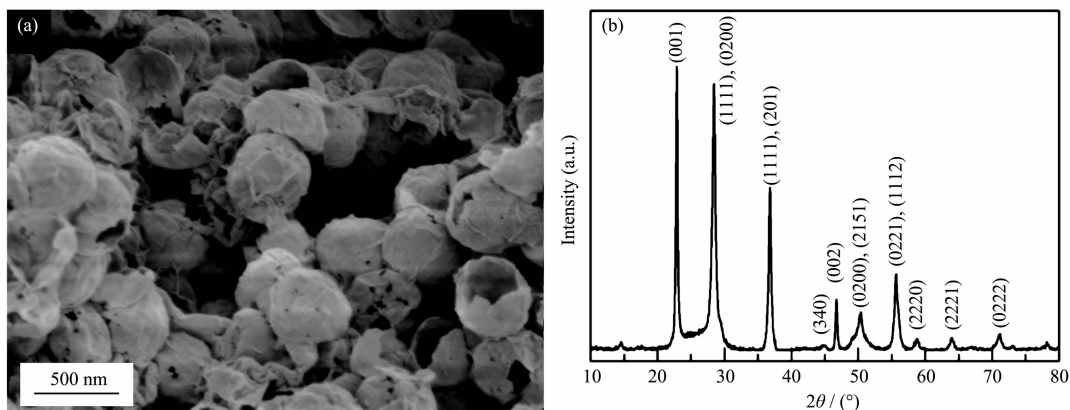


图 5 (a) Ta_2O_5 空心球的 SEM 照片; (b) Ta_2O_5 空心球的 XRD 图

Fig.5 (a) SEM image and (b) XRD pattern of Ta_2O_5 hollow sphere

2.3 Ta_2O_5 空心球的光催化性能评价

我们根据紫外光照射下亚甲基蓝溶液的降解速率评价催化剂的光催化活性。图 6a 为 Ta_2O_5 空心

球存在下,亚甲基蓝溶液经过不同光照时间后的紫外-可见吸收图谱,随着照射时间的延长,亚甲基蓝溶液的最大吸收逐渐减小且有蓝移现象,表明亚甲

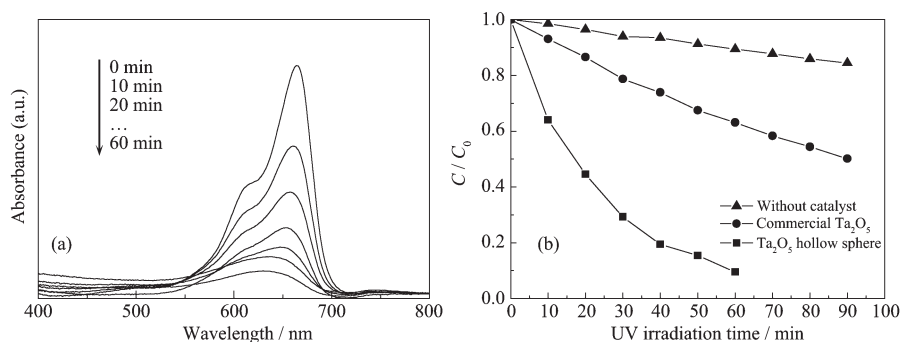


图 6 (a) Ta₂O₅ 空心球存在下亚甲基蓝溶液在不同光照时间时的紫外-可见吸收谱图;
(b) 亚甲基蓝溶液的光降解速率

Fig.6 (a) UV-Vis spectra of MB aqueous solution after UV irradiation in the presence of Ta₂O₅ hollow sphere;
(b) Degradation rate of MB over different photocatalysts

基蓝分子正逐渐被降解。从图中可以看出照射 60 min 后,亚甲基蓝已经降解了 90%以上。而在没有添加催化剂,或者用商品 Ta₂O₅ 粉体代替 Ta₂O₅ 空心球时,紫外光照射 90 min 后,亚甲基蓝分别只降解了 15%和 50%(图 6b)。由此可见空心结构显著提高了 Ta₂O₅ 的光催化活性。首先空心结构比商品 Ta₂O₅ 具有更大的比表面,提供了更多的吸附位点和反应中心。其次良好的结晶度及纳米级的球壳厚度有利于光生电子更快地迁移到球壳表面,降低了电子和空穴的复合几率,从而提高了光催化活性。

3 结 论

采用无皂乳液聚合法得到粒径为 500 nm 的 PS 球。通过层层自组装技术在 PS 球表面交替沉积 PDDA 和 TaO₃ 纳米页,制备了 PS-(PDDA/TaO₃)₁₀ 球壳结构,650 °C 煅烧后得到正交晶系的 Ta₂O₅ 空心球。SEM 照片表明该空心球粒径为 500 nm 左右,壁厚约为 10 nm。在紫外光照射下,Ta₂O₅ 空心球降解亚甲基蓝的催化活性明显好于商品 Ta₂O₅ 粉体。

参考文献:

[1] Chaneliere C, Autran J L, Devine R, et al. *Mater. Sci. Eng. R*, **1998**,**22**:269-322
[2] Lee C Q, Danon Y, Mulligan C. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,

200:2547-2556

[3] Guyton D L, Hambrecht F T. *Science*, **1973**,**181**:74-76
[4] Silva R A, Silva I P, Rondot B. *J. Biomater. Appl.*, **2006**,**21**: 93-99
[5] Takahara Y, Kondo J, Takata T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1194-1199
[6] Sreethawong T, Ngamsinlapasathian S, Suzuki Y, et al. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2005**,**235**:1-11
[7] Zhu Y F, Yu F, Man Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**:224-229
[8] Noda Y, Lee B, Domen K, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:5361-5367
[9] Agrawal M, Pich A, Gupta S, et al. *Langmuir*, **2008**,**24**:1013-1018
[10] Caruso F, Shi X Y, Caruso R. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:740-743
[11] Wang Y J, Angelatos A, Caruso R. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 848-858
[12] Jiang Y J, Yang D, Zhang L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**:150-156
[13] Nelson K, Deng Y L. *Langmuir*, **2008**,**24**:975-982
[14] Wang L Z, Sasaki T, Ebina Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 4827-4832
[15] Sasaki T, Ebina Y, Watanabe B, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**21**:2163-2164
[16] Wang L Z, Ebina Y, Takada K, et al. *Chem. Commun.*, **2004**,**9**:1074-1075
[17] Fukuda K, Nakai I, Ebina Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 4787-4789