

中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的可控氧化制备及性能

陈 佳^{1,2} 张 江^{*,1,2} 李轩科^{*,1,2} 袁观明² 董志军² 丛 野² 李艳军² 崔正威²

(¹ 武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室, 武汉 430081)

(² 武汉科技大学化学与化工学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 以钛粉、钽粉为原料, 炭黑作为反应性模板, 通过熔盐法在炭黑表面原位生长了 TaTiC₂ 纳米碳化物涂层, 并以所得 TaTiC₂/C 复合物为碳化物前驱体, 再经可控氧化制备出中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见(UV-Vis)漫反射(DRS)及 N₂ 物理吸附等手段对所制备的光催化剂进行形貌、显微结构及孔结构表征。以高压汞灯为紫外光源, 以亚甲基蓝为目标降解物, 通过光催化降解实验评价中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的光催化活性。结果表明, 熔盐法生长碳化物涂层厚度均匀(20~30 nm), 碳化物主要以 TaTiC₂ 晶相存在且具有纳米级的颗粒尺寸。中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂同时具有 200 nm 左右的中空大孔结构及壳层 10 nm 左右的介孔结构。中空大孔和介孔的存在提高了所制备催化剂对亚甲基蓝的吸附能力。此外, TiO₂ 与 Ta₂O₅ 通过电子能带结构的耦合, 有效提高了光生电子和空穴的分离效率, 从而显著提高了光催化活性。*n_{Ti}:n_{Ta}*=2.5:1.5 时, 相应的中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂表现出最佳的光催化活性, 对亚甲基蓝的紫外光催化降解率高达 97%。

关键词: 熔盐; 可控氧化; 中空; 碳化物涂层; Ta₂O₅/TiO₂; 光催化

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)06-1015-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.121

Controllable Oxidation Preparation and Performances of Hollow Ta₂O₅/TiO₂ Composite Photocatalysts

CHEN Jia^{1,2} ZHANG Jiang^{*,1,2} LI Xuan-Ke^{*,1,2} YUAN Guan-Ming²

DONG Zhi-Jun² CONG Ye² LI Yan-Jun² CUI Zheng-Wei²

(¹The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(²Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Using Ti and Ta powders as raw materials, carbon black as the reactive template, the nanosized carbide coating of TaTiC₂ were grown in situ on the surface of carbon black by molten salt reaction. And using the as-prepared TaTiC₂/C composites as the carbide precursors, the hollow Ta₂O₅/TiO₂ composite photocatalysts were prepared by the controllable oxidation. The morphology, microstructure and pore structure of as-synthesized photocatalyst were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and N₂ physical adsorption measurements. With methylene blue as the aimed degradation pollutant and mercury lamp as light source, The photocatalytic activities of hollow Ta₂O₅/TiO₂ composite photocatalysts were evaluated by the photocatalytic degradation of methylene blue solution. Results indicated that the carbide coatings synthesized by molten salt reaction have uniform thickness (20~30 nm). TaTiC₂ was the main crystalline phase of carbide and had nanosized particle size. The hollow Ta₂O₅/

收稿日期: 2017-01-20。收修改稿日期: 2017-04-20。

国家自然科学基金(No.51402221, 51472186, 51372177)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangjiang@wust.edu.cn, xkli8524@sina.com

TiO₂ composite photocatalysts have hollow macroporous structure of about 200 nm and mesoporous structure of about 10 nm in the shell. The existence of hollow macropores and mesopores can improve the adsorption of as-prepared photocatalysts for methylene blue. In addition, the coupling of electronic energy band structures of TiO₂ and Ta₂O₅ can enhance the separation efficiency of photogenerated electrons and holes remarkably. Furthermore, the photocatalytic activity was improved observably. When the $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ is 2.5:1.5, the corresponding hollow Ta₂O₅/TiO₂ composite photocatalyst exhibits the highest photocatalytic activity, and the ultraviolet light photocatalytic degradation rate for methylene blue is up to 97%.

Keywords: molten salt; controllable oxidation; hollow; carbide coating; Ta₂O₅/TiO₂; photocatalysis

0 引言

全球环境污染日益严重,如何高效地治理环境污染引起人们广泛且持续的关注。光催化在环境保护与治理上的应用研究始于 20 世纪 70 年代后期,Carey^[1]和 Bard 等^[2]利用 TiO₂ 悬浮液在紫外光照射下成功降解了多氯联苯和氯化物,该研究工作被认为是光催化应用在环境污染物去除方面的首次报道。过去几十年里,TiO₂ 因其具有成本低、稳定性高、无毒性、活性高、反应条件温和等优点而备受研究者青睐,广泛应用于空气净化、废水处理、抗菌除臭、表面自清洁、染料敏化太阳能电池等多个领域。但是 TiO₂ 还存在太阳光利用率低、载流子复合率高等不足,为了提高其光催化效率,研究者们围绕催化剂的组成、形貌、晶体结构、比表面积、能带结构等因素对 TiO₂ 光催化剂展开了大量的研究。

目前采用的改性手段主要有:贵金属沉积^[3-4]、金属离子掺杂^[5-6]、非金属掺杂^[7-9]、半导体复合^[10-12]、表面光敏化^[13]等。其中半导体复合主要通过两种半导体之间的能级差别来促进光生电子和空穴的有效分离,从而极大地提高光催化活性。与金属氧化物复合^[14-19]、与硫化物复合^[20-22]、与碳复合^[23-26]等体系的研究均表明,复合半导体比单一半导体具有更高的光催化活性。

2001 年,日本的 Domen 等^[27]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。郭国龙与黄建花^[28]制备的空心 Ta₂O₅ 在紫外光照射 60 min 后,降解亚甲基蓝达 90% 以上,他们认为该空心球结构显著提高了 Ta₂O₅ 光催化降解活性。Arbuj 等^[10]采用固-固反应技术制备得到具有高光催化活性的 Ta₂O₅/TiO₂ 复合半导体氧化物纳米材料,对亚甲基蓝的降解率高于单一的 Ta₂O₅ 与 TiO₂。但是传统复合方法的主要缺陷是不同半导体之间

复合界面只出现在局部,存在严重的复合不均匀问题。本研究即从半导体复合的均匀性问题入手,通过可控氧化合成中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂,并对所制备的样品的形貌和显微结构以及光催化活性进行了表征和评价。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验所用原料为 Ti 粉(北京中金研新材料科技有限公司,300 目,99.9%),Ta 粉(北京中金研新材料科技有限公司,300 目,99.9%),炭黑(~200 nm),KCl(天津市化学试剂三厂,分析纯),LiCl(天津市化学试剂三厂,分析纯)。通过熔盐反应法制备碳化物前驱体 TaTiC₂/C。具体制备过程如下:首先按物质的量之比 3:2 称取适量的 KCl 和 LiCl 倒入玛瑙研钵中研磨混合均匀,随后按 $n_{\text{C}}:(n_{\text{Ta}}+n_{\text{Ti}})=6:4$ 加入炭黑,再次研磨混合均匀后装入刚玉坩埚置于 110 ℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中干燥脱除混合物中的水分。12 h 后将样品取出,冷却后加入金属钛粉和钽粉,经研磨混合均匀,盖上坩埚盖置于熔盐反应炉中并通入高纯氩气作为保护气,升温至 1 030 ℃ 并保温反应 4 h。冷却至室温后取出坩埚,用蒸馏水反复浸泡洗涤除去可溶性的盐,经离心分离、干燥得到具有不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的碳化物前驱体 TaTiC₂/C。同时,制备 TiC/C 和 TaC/C 作为参比样。所得碳化物前驱体命名为 TTC- x ($x=1,2,3,4,5,6$),如表 1 所示。

可控原位氧化制备中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂:称取一定量的碳化物前驱体 TaTiC₂/C 置于瓷舟内,放入管式炉中,密封后通过空气压缩机以 0.2 L·min⁻¹ 的流速通入空气,以 5 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 550 ℃ 并保温反应 5 h,待冷却后得到中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂,同理制备纯 TiO₂ 及 Ta₂O₅ 作为参比。所得氧化产物命名为 TTO- x ($x=1,2,3,4,5,6$),

如表 1 所示。

表 1 碳化物前驱体及氧化产物

Table 1 Sample of the carbide precursors and oxidation products*

Sample	$n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$	Temperature / °C	Time / h
TTC-1	2.5:0	1 030	4
TTC-2	3.5:0.5	1 030	4
TTC-3	3:1	1 030	4
TTC-4	2.5:1.5	1 030	4
TTC-5	2:2	1 030	4
TTC-6	0:1.5	1 030	4
TTO-1	2.5:0	550	5
TTO-2	3.5:0.5	550	5
TTO-3	3:1	550	5
TTO-4	2.5:1.5	550	5
TTO-5	2:2	550	5
TTO-6	0:1.5	550	5

* $n_{\text{C}}:(n_{\text{Ti}}+n_{\text{Ta}})=6:4$

1.2 催化剂的表征

采用 Philips X'Pert MPD Pro(荷兰)X 射线衍射仪对样品的晶相结构和组成进行分析,阳极 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)为辐射源,测试电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 Nova400Nano(SEM,FEI 香港有限公司)型场发射扫描电子显微镜观察样品的表观形貌。采用 JEM-2100UHR(TEM,日本)型透射电子显微镜表征样品的显微形貌和结构。采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS),标准 BaSO₄ 为参比,扫描范围为 200~700 nm,并通过 Kubelka-Munk 变换得到吸收光谱。采用美国麦克公司的 ASAP2020 型物理吸附仪进行 N₂ 吸附-脱附测试,样品在氮气保护下经 250 °C 脱气完全,并在液氮温度 77 K 下进行吸附-脱附实验,通过 BET 方程和 BJH 模型计算样品的比表面积,分析样品的孔结构。

1.3 光催化性能评价

以 300 W 高压汞灯(主波长为 365 nm)为光源,亚甲基蓝(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)为目标污染物。取 80 mL 浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液置于管式石英反应器中,并加入 50 mg 复合光催化剂,避光磁力搅拌 30 min,使悬浮反应溶液达到吸附-脱附平衡。然后,打开紫外光源照射反应溶液进行光催化降解实验,每隔 0.5 h 取样一次,并经离心分离得到上清液,通过 X3PC 型紫外-可见

分光光度计(上海析谱仪器有限公司)测量上清液在最大吸收波长处(665 nm)的吸光度。根据朗伯-比尔定律可知 $C_t/C_0=A_t/A_0$,复合光催化剂的光催化降解效率(η)可表示为:

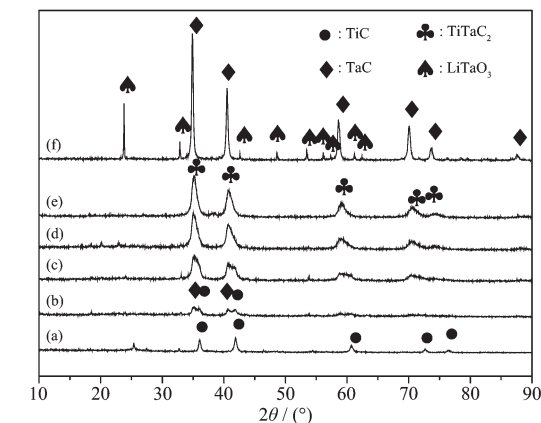
$$\eta=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\%=\frac{A_0-A_t}{A_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为待降解染料溶液的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t 为光降解反应 t 时染料溶液的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), A_0 为待降解染料溶液的初始吸光度, A_t 为光降解反应 t 时染料溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 给出了不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的碳化物前驱体 TaTiC₂/C 的 XRD 图。当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:0$ 时,图 1(a)所示的所有衍射峰均归属于单一立方晶系 TiC(PDF#03-065-8807)晶相。引入少量金属钽粉后,即 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=3.5:0.5$ 时,图 1(b)出现了立方晶系 TaC(PDF#03-065-7930)和 TiC(PDF#03-065-8807)的两相组成,分别具有各自的特征衍射峰。继续增大 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 为 3:1,图 1(c)中 TiC 的特征衍射峰变得很难分辨,TaC 的特征衍射峰消失,同时出现了新相 TaTiC₂ 的特征衍射峰。样品主要由 TiC 和 TaTiC₂ 两相组成。继续增大 Ta 的物质的量分数,如图 1(d)~(e)所示,样品中没有 TiC 和 TaC 相的特征衍射峰出现,而是具有单一 TaTiC₂ 的晶相组成。此外,对比图 1(e)和(f)可知,TaTiC₂ 的特征衍射峰位与 TaC 的特征衍射峰位几乎接近重合。由此推断,TaTiC₂ 相是 TiC 按比例固溶到 TaC 晶格中形成的固溶体。从图 1(b)~(e),金属钽占总金



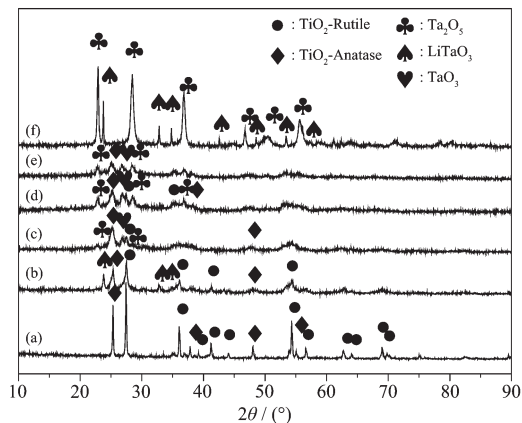
(a) TTC-1; (b) TTC-2; (c) TTC-3; (d) TTC-4; (e) TTC-5; (f) TTC-6

图 1 不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的碳化物前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of carbide precursors with different molar ratios of $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$

属物质的量分数分别为 12.5%、25%、37.5%、50%。当金属钽的物质的量分数达到 25% 时, 开始有 TaTiC_2 相生成。当金属钽的物质的量分数达到 37.5% 时, 在 $2\theta=34.9^\circ, 40.5^\circ, 58.6^\circ, 70.2^\circ, 73.8^\circ$ 处出现 TaTiC_2 (PDF# 03-065-8796) 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面的特征衍射峰。由此可见, 金属钽的物质的量分数对于固溶体 TaTiC_2 相的形成至关重要。

图 2 为不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的碳化物前驱体 TaTiC_2/C 经可控氧化制备的中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的 XRD 图。由图 2(a) 可知, 没有金属钽参与反应时, 氧化产物主要由 A- TiO_2 (锐钛矿型) 与 R- TiO_2 (金红石型) 二相组成, 且结晶度较高。当引入金属钽参与反应, 相应氧化产物主要由 Ta_2O_5 及 A- TiO_2 (锐钛矿型) 与 R- TiO_2 (金红石型) 三相组成, 同时含有少量的 LiTaO_3 相。所有氧化产物的 XRD 图中均未出现碳及碳化物的衍射峰, 表明氧化反应进行得比较完全。据报道^[29], 由金红石型和锐钛矿型 TiO_2 组成的混晶表现出比单一晶型 TiO_2 更高的光催化活性, 其原因为 R- TiO_2 与 A- TiO_2 形成能带结构耦合而提高了光生电子和空穴的分离效率。如图所示, 位于 $2\theta=22.8^\circ, 28.2^\circ, 36.6^\circ$ 的衍射峰归属于 Ta_2O_5 (PDF#01-079-1375) 的 (010), (411), (110) 晶面, 而 $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ$ 及 $2\theta=27.4^\circ, 36.1^\circ, 54.3^\circ$ 的衍射峰则分别归属于锐钛矿型 TiO_2 (PDF#01-071-1166) 的 (101), (004), (200) 晶面和金红石型 TiO_2 (PDF#01-073-2224) 的 (110), (101), (211) 晶面。当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=3.5:0.5$ 时 (图 2



(a) TTO-1; (b) TTO-2; (c) TTO-3; (d) TTO-4; (e) TTO-5; (f) TTO-6

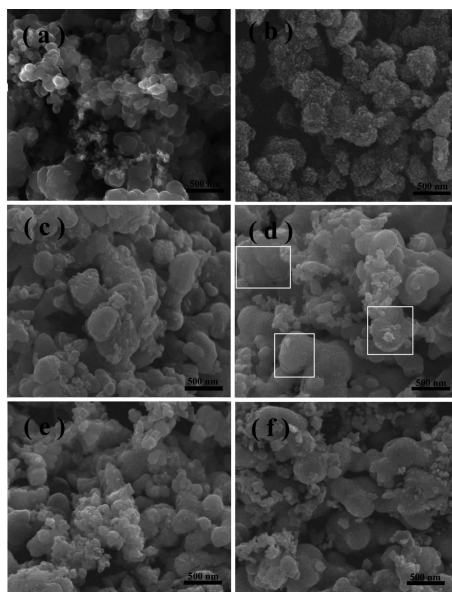
图 2 不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of hollow $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts with different molar ratios of $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$

(b)), 出现了 LiTaO_3 相而未出现 Ta_2O_5 相, 这与前驱体的 TiC 和 TaC 在氧化过程中 TiC 优先氧化而 TaC 在更高的温度才能氧化有关。随着 Ta 含量的增加, 如图 3(b)~3(e), 锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 的衍射峰的相对强度逐渐变小, 到 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2:2$ 时金红石型 TiO_2 的衍射峰几乎消失不见, 这说明一定量的 Ta_2O_5 可抑制 TiO_2 晶型转变。同时, 氧化产物均以 Ta_2O_5 形式存在, 这与其由单相 TaTiC_2 氧化同时得到 TiO_2 和 Ta_2O_5 , 抑制了 Ta_2O_5 与熔盐中 Li^+ 的进一步反应有关。整体上看, 氧化产物中各晶相的衍射峰强度比较弱, 表明各相的结晶性较差, 晶粒尺寸较小, 大量相界面的隔离作用抑制了各晶相的晶粒长大。

2.2 形貌分析

图 3 为不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的碳化物前驱体 TaTiC_2/C 的 SEM 照片。从图 3(a) 可以看出, 作为反应性模板的喷雾炭黑具有球形颗粒形貌, 颗粒尺寸 200~300 nm, 颗粒之间一定存在粘连, 颗粒表面光滑; 如图 3(b) 所示, 经熔盐反应后, 炭黑表面生长了 TiC 涂层, 颗粒表面明显变得粗糙, 涂层由纳米级的细小颗粒堆积而成; 图 3(c)~3(e) 显示, 随着 Ta 的引入, TaTiC_2 相的生成, 碳化物涂层的颗粒尺寸显著减小, 涂层分布均匀。图 3(d) 中方框所示区域清晰地显示了炭黑表面碳化物涂层的存在。通过熔盐法制备的碳化

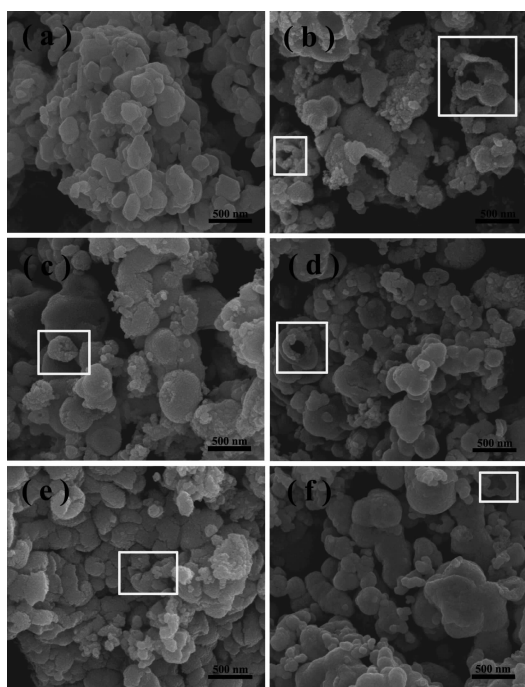


(a) Carbon black; (b) TTC-1; (c) TTC-3; (d) TTC-4; (e) TTC-5; (f) TTC-6

图 3 不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 碳化物前驱体 TaTiC_2/C 的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of carbide precursors with different molar ratios of $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$

物前驱体 TaTiC_2/C 继承了炭黑模板的球形形貌。与 TaC 涂层(图 3(f))相比, TiC 表面明显更粗糙, 这是因为 Ti 比 Ta 更易与 C 发生碳热反应。

图 4 为 550°C 可控氧化获得的氧化产物的 SEM 照片。从图中可以看出, 经 550°C 可控氧化后, 氧化产物仍保持球形颗粒形貌, 同时方框所示区域表明氧化产物具有中空结构, 作为模板剂的炭黑已经完全被氧化去除。结合 XRD 结果可知, 所得氧化产物为中空结构的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合物。中空结构的形成源于炭黑颗粒氧化遗留所致, 该结构对于改善催化剂对降解物的吸附性能, 增加表面反应活性位起到重要作用。



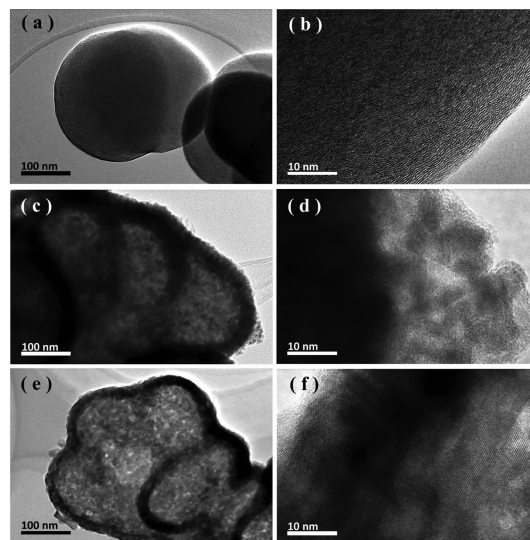
(a) TTO-1; (b) TTO-2; (c) TTO-3; (d) TTO-4; (e) TTO-5; (f) TTO-6

图 4 不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts with different molar ratios of $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$

图 5 为炭黑和 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$ 的碳化物前驱体 TaTiC_2/C 及其氧化产物 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的 TEM 照片。图 5(a~b)显示炭黑呈现均匀密实的球形颗粒形貌, 其高分辨像具有典型的无定形碳蠕虫结构。碳化物前驱体 TaTiC_2/C 的透射电镜照片(图 5(c))清晰显示了碳化物涂层与炭黑的相界面, 碳化物涂层厚度约 30 nm。碳化物涂层由 5~10 nm 的纳米碳化物颗粒构成(图 5(d)), 涂层与炭黑结合紧密。经氧化得到的氧化产物 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 具有中空球壳结构

(图 5(e)), 壳层厚度 20~30 nm, 厚度分布均一, 壳层中 Ta_2O_5 和 TiO_2 均匀混合分布, 且具有纳米级的颗粒尺寸(图 5(f))。结合氧化产物的 SEM 结果, 中空结构被证实确实存在。 Ta_2O_5 和 TiO_2 的生成是由单相 TaTiC_2 的氧化一步完成的, 没有先后之分。



(a~b) carbon black; (c~d) TTC-4; (e~f) TTO-4

图 5 TTC-4、TTO-4 ($n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$)与炭黑的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.5 TEM and HRTEM images for TTC-4, TTO-4 ($n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$)

2.3 孔结构表征

图 6 是氧化产物 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的氮气吸附-脱附等温线及其 BJH 孔径分布曲线。 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 异质结光催化剂的氮气吸脱附等温线为 III 型和 V 型吸附等温线的混合型, 表明样品中的孔主要是介孔和大孔。结合 SEM 和 TEM 结果可知, 介孔主要来源于壳层碳化物涂层氧化产生的 Ta_2O_5 和 TiO_2 纳米颗粒的间隙孔, 大孔主要来源于炭黑氧化去除在原有位置遗留下来的中空孔。随着 Ta 含量的增加, 介孔含量逐渐增加而大孔含量在减少, 表 2 给出的孔结构数据也进一步证明了 Ta 含量导致介孔含量的变化趋势。但从数据上看, 由于 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 壳层比较薄, 大孔占据孔体积相对更大, 因此 BET 比表面积均不大。此外, 孔径分布图显示样品在 10 和 40 nm 附近出现 2 个集中孔径分布峰, 证实了介孔的存在, 同时表 2 数据的平均孔径数据也表明了 10 nm 左右的介孔是主要的介孔类型。

2.4 光催化性能评价及机理分析

图 7 为不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化

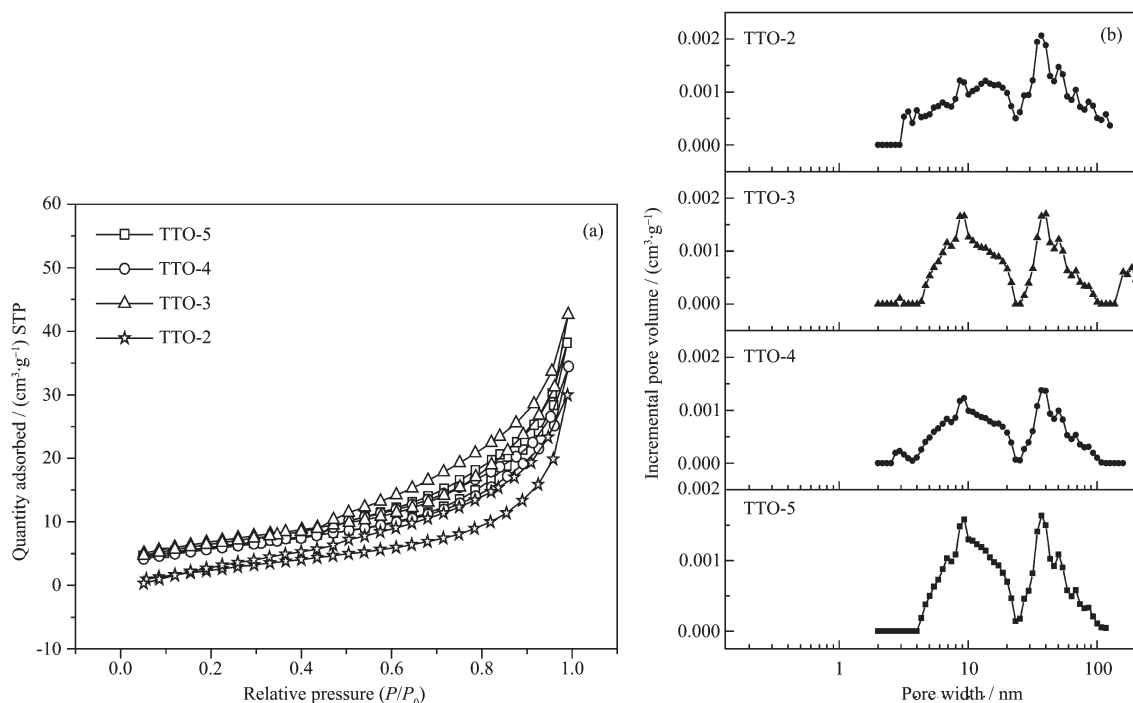


图 6 不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的氧化产物 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)及相应的孔径分布图(b)
Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and the corresponding BJH pore size distributions (b) of oxidation products $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ with different molar ratios of $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$

表 2 中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的孔结构数据

Table 2 Pore structure data of hollow $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm
TTO-5	21	0.059 0	11.18
TTO-4	22	0.053 3	9.86
TTO-3	25	0.065 9	10.73
TTO-2	13	0.046 3	14.03

剂的紫外-可见漫反射光谱。沿图中箭头方向,不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂对应的禁带宽

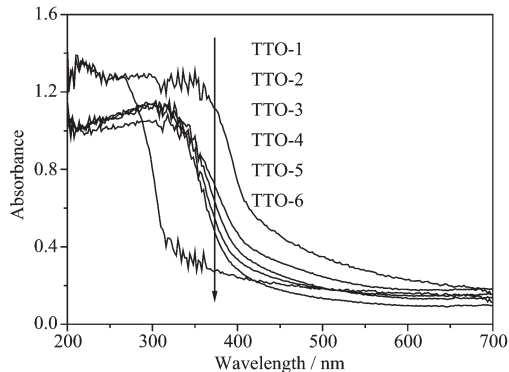


图 7 中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Fig.7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts

度 E_g 经吸收边估算分别为 2.84、2.90、2.98、3.09、3.11、3.87 eV。单一 Ta_2O_5 的禁带宽度为 3.87 eV,与文献^[10]报道接近,而 TiO_2 的禁带宽度为 2.84 eV,比文献报道的 3.2 eV 更窄,其原因可能为碳掺杂引起的带隙窄化^[30]。 TiO_2 与 Ta_2O_5 复合后禁带宽度介于 2.84 eV 和 3.87 eV 之间,这暗示着 TiO_2 与 Ta_2O_5 之间发生了电子能带结构的耦合。

图 8 给出了不同 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}$ 的中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂与亚甲基蓝的紫外光催化降解率之间的关系。由图可知,中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的紫外光催化降解率随着 Ta 含量的增加先增大后减小。当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$ 时, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的降解率最高,达 97%左右,明显高于单一的 Ta_2O_5 或 TiO_2 。图 9 为所制备的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的紫外光催化降解反应动力学

拟合曲线。所有样品的动力学拟合曲线均呈直线形态,表明光催化降解反应符合一级反应动力学方程^[31-32]。经线性拟合得出表观反应速率常数 $k(\text{min}^{-1})$ 的大小关系为 TTO-4>TTO-5>TTO-3>TTO-2>TTO-6>TTO-1。由此可知,Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的光催化活性明显高于单一的 Ta₂O₅ 或 TiO₂,且 $n_{\text{T}}/n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$ 时,相应样品的光催化降解反应速率最快,活性最高。

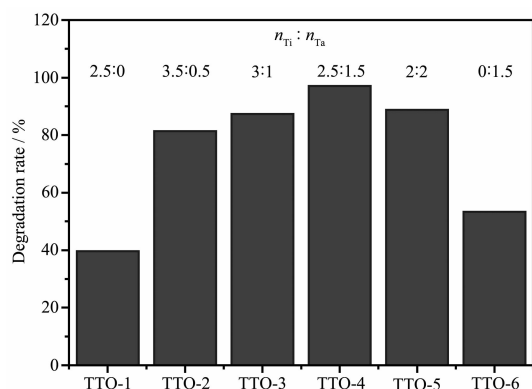


图8 $n_{\text{T}}:n_{\text{Ta}}$ 与降解率的关系

Fig.8 Relationship between $n_{\text{T}}:n_{\text{Ta}}$ and degradation rate

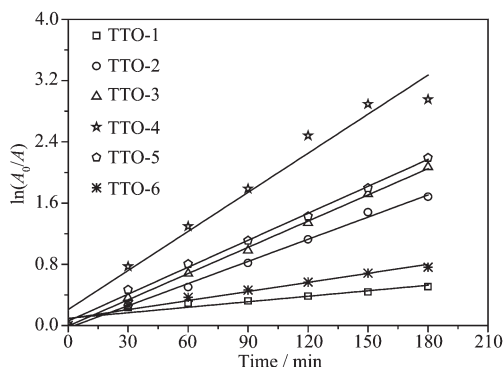


图9 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂对亚甲基蓝的紫外光催化降解动力学曲线

Fig.9 Kinetic curves of ultraviolet photocatalytic degradation for methylene blue using Ta₂O₅/TiO₂ composite photocatalysts

根据光催化性能评价结果及样品的表征结果可知,中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的增强光催化活性是由其形貌、孔结构、表面光吸收性质及电子能带结构协同作用的结果。壳层介孔和中空大孔的存在有利于提高对亚甲基蓝分子的表面吸附能力,同时增加了表面反应活性位点^[33],而吸附是影响光催化反映的重要因素之一。此外,大孔还有利于反应过程中反应物分子及其中间产物的有效迁移,减小有机物分子的扩散距离^[34]。光吸收能力和光生电

子和空穴的快速迁移也是影响光催化性能的关键因素。随着 Ta 含量的增加,Ta₂O₅/TiO₂ 异质结复合光催化剂对紫外光的吸收能力更强,光生电子和空穴产生数目增多,同时不同半导体带隙之间的耦合促进了光生电子和空穴的分离,抑制了无效复合,从而增加有效自由载流子的数目,提高了光催化反应活性。

Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的电子-空穴迁移机制如图 10 所示。众所周知,由电子能带结构影响的有效自由载流子的数目直接决定着光催化反应活性的高低。结合紫外-可见漫反射光谱估算的带隙能 E_g 值,再通过经验公式可以计算 Ta₂O₅ 和 TiO₂ 的导带和价带位置:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_c - E_g/2 \quad (2)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g \quad (3)$$

其中, E_c 是相对于标准氢电极的一个常数, $E_c=4.5$ eV; E_g 是半导体的禁带宽度; χ 是半导体内各原子绝对电负性的几何平均值。据文献报道,金红石型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.0 eV,锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, Ta₂O₅ 的禁带宽度为 3.87 eV。据此经上述经验公式 2 和 3 可以估算金红石型 TiO₂ 的导带 $E_{\text{CB}}=-0.19$ eV,其价带 $E_{\text{VB}}=2.81$ eV;锐钛矿型 TiO₂ 的导带 $E_{\text{CB}}=-0.29$ eV,其价带 $E_{\text{VB}}=2.91$ eV; Ta₂O₅ 的导带 $E_{\text{CB}}=-0.10$ eV,其价带 $E_{\text{VB}}=3.77$ eV。根据 3 种晶相的电子能带结构,可以推测光生电荷载流子的可能迁移过程如图 10 所示。光生电荷的可能迁移机制如下:光生电子从电势更负的锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的导带迁移到 Ta₂O₅ 的导带中,而空穴则从电势更正的 Ta₂O₅ 和锐钛矿型 TiO₂ 的价带迁移到金红石型 TiO₂ 的价带中,从而提高了光生电子与

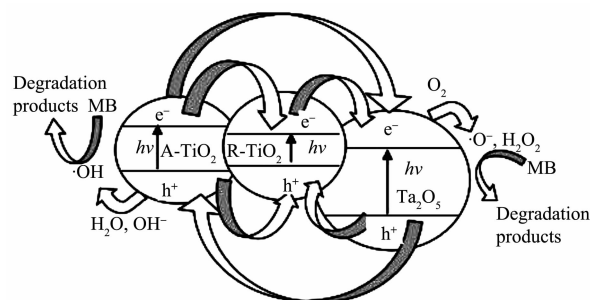


图 10 中空 Ta₂O₅/TiO₂ 复合光催化剂的光生电子-空穴迁移机制示意图

Fig.10 Schematic diagram of photogenerated electron-hole transfer mechanism of hollow Ta₂O₅/TiO₂ composite photocatalysts

空穴的有效分离,提高了光催化活性。随着 Ta 的引入, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂得到有效调控。当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$ 时, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的光生电荷分离效率最佳,表现出最高的光催化活性。结合 DRS 结果可知,氧化过程中的碳掺杂可以导致 TiO_2 的导带更负,从而有利于光生电子的转移,提高光催化活性。

3 结 论

通过熔盐法在炭黑表面原位生长了纳米碳化物涂层而获得 TaTiC_2/C 复合物,并以此为碳化物前驱体,再经可控氧化制备了中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂。所制备的中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂具有中空大孔结构,氧化物壳层具有介孔结构。中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂主要由 Ta_2O_5 、锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 三种晶相组成,并通过电子能带结构的耦合显著提高了光生电荷载流子的分离效率,从而表现出比 Ta_2O_5 和 TiO_2 更高的光催化活性。中空 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的紫外光催化降解反应呈现一级反应动力学特征。当 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Ta}}=2.5:1.5$ 时,光生电子与空穴的分离效率最高,表现出最佳的光催化活性,对亚甲基蓝的紫外光催化降解率高达 97%。

参考文献:

- [1] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1976**,**16**:697-701
- [2] Frank S N, Bard A J. *Chemischer Informationsdienst*, **1977**,**8**:303-304
- [3] Barakat M A, Alhutailah R I, Qayyum E, et al. *Environ. Technol.*, **2014**,**35**:137-144
- [4] Zhou C, Shang L, Yu H, et al. *Catal. Today*, **2014**,**225**:158-163
- [5] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:13669-13679
- [6] XU Cheng(许程), LIN Di(林迪), NIU Ji-Nan(牛继南), et al. *Chinese Phys. Lett.*(中国物理快报), **2015**,**32**(8):169-172
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**:269-271
- [8] Ismail A A, Faisal M, Harraz F A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**471**:145-154
- [9] Bae S-T, Shin H, Lee S, et al. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2011**,**106**:67-81
- [10] Arbuj S S, Mulik U P, Amalnerkar D P. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **2013**,**5**:968-973
- [11] Ndiege N, Chandrasekharan R, Radadia A D, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**:7685-7693
- [12] XU Lei-Lei(许蕾蕾), NI Lei(倪磊), SHI Wei-Dong(施伟东), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(7):1101-1108
- [13] Shang J, Chai M, Zhu Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**:4494-4499
- [14] Meng S Q, Zhou D F, Zhu X F, et al. *J. Inorg. Mater.*, **2014**,**29**:605-613
- [15] Lin L, Yang Y, Men L, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:588-593
- [16] Li X, Lin H M, Chen X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**:9176-9185
- [17] Cong Y, Zou H, Yuan X, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2015**,**41**:1-13
- [18] Dong J, Yao X, Bo H, et al. *J. Inorg. Mater.*, **2008**,**23**:1080-1084
- [19] ZHAO Wei-Rong(赵伟荣), SHI Qiao-Meng(施巧梦), LIU Ying(刘莹). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**30**(7):1318-1324
- [20] Cai F G, Yang F, Xi J F, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**107**:39-41
- [21] CHEN Xiao-Fang(陈晓芳), ZHANG Jia(张佳), HUO Yu-Ning(霍宇凝), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**,**34**:949-955
- [22] Xu L, Shi W, Guan J. *Catal. Commun.*, **2012**,**25**:54-58
- [23] Sun H Q, Liu S Z, Liu S M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**146**:162-168
- [24] Grewe T, Tüystüz H. *ChemNanoMat*, **2016**,**2**:273-280
- [25] Vo V, Van Kim N, Nga N T V, et al. *J. Electron. Mater.*, **2015**,**45**:2334-2340
- [26] Jiang Y, Liu P, Liu Y, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**,**170**:10-21
- [27] Takahara Y, Kondo J N, Tsuyoshi T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1194-1199
- [28] GUO Guo-Long(郭国龙), HUANG Jian-Hua(黄建花). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(2):214-218
- [29] Bickley R I, Gonzalez-Carreño T, Lees J S, et al. *J. Solid State Chem.*, **1991**,**92**:178-190
- [30] Cong Y, Li X K, Qin Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**107**:128-134
- [31] Reitz C, Reinacher J, Hartmann P, et al. *Catal. Today*, **2014**,**225**:55-63
- [32] Chennakesavulu K, Reddy M M, Reddy G R, et al. *J. Mol. Struct.*, **2015**,**1091**:49-56
- [33] Yu H, Sun D, Liu J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**,**41**:17225-17232
- [34] Wang C, Geng A, Guo Y, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:2711-2714