

核壳结构Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米花控制合成工艺研究

董鑫

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2023年3月14日; 录用日期: 2023年4月7日; 发布日期: 2023年4月14日

摘要

以TaCl₅为钽源, 采用水热-高温氮化法合成核壳结构Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米花。首先, 利用场发射扫描电子显微镜(SEM)测试评价样品形貌, 研究溶剂种类、异丙醇用量、盐酸用量、水热时间等条件因素对样品形貌调控规律; 异丙醇溶剂有利于促进棒状结构生成, 当异丙醇用量为14 mL, 浓盐酸用量为400 μL, 经160℃水热4 h制得Ta₂O₅纳米花, 组成纳米花的棒状结构直径约50 nm, 长约200 nm。再利用高温氮化技术, 在50 mL·min⁻¹ NH₃气流下, 经850℃氮化3 h, Ta₂O₅纳米花经拓扑转换制得核壳结构Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米花。XRD分析证实样品具有Ta₂O₅和Ta₃N₅双相结构, 晶化度较高; HRTEM分析表明样品形成Ta₂O₅/Ta₃N₅; BET比表面积为21.9 m²·g⁻¹。本文为进一步开展Ta₂O₅@Ta₃N₅基纳米材料的制备及应用性能研究奠定实验技术基础。

关键词

Ta₂O₅@Ta₃N₅纳米花, 水热合成, 高温氮化, 控制合成, 核壳结构, 拓扑转换, 晶化度

Controllable Synthesis of Core-Shell Structure Ta₂O₅@Ta₃N₅ Nanoflowers

Xin Dong

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Mar. 14th, 2023; accepted: Apr. 7th, 2023; published: Apr. 14th, 2023

Abstract

Ta₂O₅@Ta₃N₅ nanoflowers were synthesized by a combination of hydrothermal and high-temperature nitridation method, using TaCl₅ as the tantalum source. Based on the morphology evaluated

by field emission scanning electron microscopy (SEM), the preparation process of Ta₂O₅ nanoflowers was optimized by regulating process conditions including solvent type, amount of isopropanol, amount of hydrochloric acid, and hydrothermal time. Isopropanol solvent is beneficial to promote the formation of rod-like structure. When the amount of isopropanol is 14 mL and the amount of concentrated hydrochloric acid is 400 μL, Ta₂O₅ nanoflowers are prepared by hydrothermal treatment at 160°C for 4 h. The rod-like structure of nanoflowers is about 50 nm in diameter and about 200 nm in length. Then, Ta₂O₅@Ta₃N₅ nanoflowers were prepared by topological transformation of Ta₂O₅ nanoflowers, using high-temperature nitriding technology, under 50 mL·min⁻¹ NH₃ gas flow, after nitriding at 850°C for 3 h. XRD analysis confirmed that the sample possessed both Ta₂O₅ and Ta₃N₅ phases with a high crystallization degree. HRTEM analysis indicated that the sample exhibited core-shell structure Ta₂O₅@Ta₃N₅. Its BET specific area was 21.9 m²·g⁻¹. This work lays an experimental technical foundation for further research on preparation and application properties of Ta₂O₅@Ta₃N₅-based nanomaterials.

Keywords

Ta₂O₅@Ta₃N₅ Nanoflowers, Hydrothermal Synthesis, High-Temperature Nitridation, Controllable Synthesis, Core-Shell Structure, Topological Transformation, Crystallization Degree

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光催化分解水是解决全球能源短缺和环境污染问题的有效手段，可以将太阳能转化为清洁和可再生的氢气。金属氮化物具有比它们氧化物更窄的带隙，可见光响应范围更大，催化性能更高而备受关注。钽基氮化物因其良好的电热稳定性、合适的带隙、储量丰富、无毒等特点，光催化应用前景广阔[1] [2] [3]。传统的 Ta₃N₅ 基光催化材料颗粒较大，比表面积小、运输性差、光生载流子复合快、表面催化反应动力学慢，上述缺点严重限制了其光催化应用[4]。形貌控制工程可以提高材料的光催化活性和选择性，不同暴露表面表现出不同的催化活性[5] [6]。Ta₃N₅ 基光催化材料形貌控制研究对于提升其催化性能极其必要。

研究表明，通过不同合成路线将钽基氮化物设计成纳米颗粒、纳米片、纳米球、纳米网、纳米线和纳米管等形貌，其催化活性得到明显提升[7] [8]。控制合成特殊纳米结构的 Ta₃N₅，如 Cui 等[9]以 HF、HCl、H₂O₂ 为形貌控制剂利用水热合成以及高温氮化技术制得了 Ta₃N₅ 3D 纳米花状层级结构，可以提供更多活性位点，改善光生载流子的运输性能和缩短光生载流子传输距离，进而提高催化活性[10] [11]。前期，课题组构建了 Ta₂O₅@TaON@Ta₃N₅ n-n 突变异质结构，驱动光生载流子由内向外向快速迁移至样品表面，促进光生载流子高效分离，显著提升样品光催化产氢性能[12]。

本文采用水热合成与高温氮化联合技术，建立了核壳结构 Ta₂O₅@ Ta₃N₅ 纳米花控制合成工艺，为进一步开发新型高活性 Ta₃N₅ 基纳米光催化材料的奠定实验技术基础。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

试剂：五氯化钽(分析纯)，湖南省华京粉体有限公司；盐酸(分析纯)，西陇化工股份有限公司；氢氟酸，(分析纯)，天津市科密欧化学试剂有限公司；乙醇(分析纯)，天津市光复科技有限公司；异丙醇(分析

纯), 天津市富宇精细化工有限公司。

仪器: 热场发射电子扫描电镜 SU-70, 日本日立公司; X 射线衍射仪 XRD-6000, 日本岛津公司; 电热风鼓干燥箱 DHG-9030A, 天津市泰斯特仪器有限公司; 透射电子显微镜 Tecnai G²TF20, 美国 FEI 公司; 管式炉 MXG1200-40S, 上海微行炉业有限公司。

2.2. Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米花制备

准确称取 0.2687 g TaCl₅ 分别于盛有 14 mL 的异丙醇溶液(水、乙醇溶液、乙醇和异丙醇溶液)的烧杯中, 在室温条件下, 边搅拌边加入 4.8 mL 体积的蒸馏水, 再加入浓 HF 200 μL 溶液和浓 HCl 溶液 400 μL (800 μL、600 μL、200 μL)。充分续搅 30 min 后, 确保所有反应试剂能够均匀分散, 将所得澄清混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中, 经 160°C 水热 4 h (3 h) 后, 冷却至室温, 洗涤过滤烘干, 750°C 焙烧 2 h 将所得产物平铺在刚玉瓷舟中, 放置于管式炉中通入氨气, 经 850°C 氮化 3 h, 制得核壳结构 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米花。

3. 结果与讨论

3.1. Ta₂O₅ 纳米花的可控制备

3.1.1. 溶剂种类对 Ta₂O₅ 纳米花形貌的影响

图 1 是以不同溶剂经过 160°C 水热 3 h 所制备出的 Ta₂O₅ 纳米催化剂的 SEM 图。可见, 溶剂对 Ta₂O₅ 形貌有明显影响, 溶剂中醇用量增加, 样品生长出更多的纳米棒。图 1(a) 是以水为溶剂制备样品呈不规则形貌的团聚体。图 1(b) 是以乙醇溶液为溶剂制备样品呈大小不均匀的圆片。图 1(c) 是以异丙醇溶液为溶剂制备样品呈由纳米棒(长约 200 nm、直径约 30~50 nm)构成的花状形貌。图 1(d) 是以乙醇和异丙醇溶液为溶剂制备样品呈球形, 表面出现了少量的棒状结构。异丙醇作为反应介质, 可以控制样品花状层级结构的生长[13] [14], 还能增强 Ta₂O₅ 表面酸根离子吸附的稳定效应, 促进其择优生长。因而, 选择异丙醇为溶剂进行后续研究。

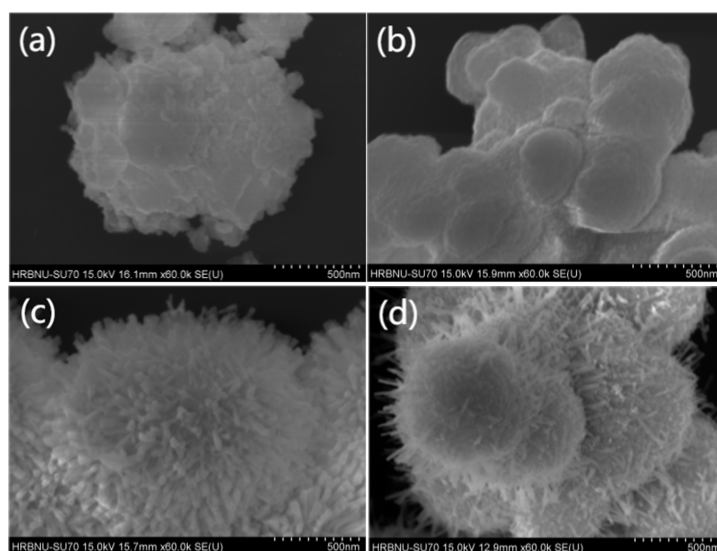


Figure 1. SEM images of Ta₂O₅ nanoflowers prepared using (a) water (b) ethanol (c) isopropyl alcohol (d) isopropyl alcohol, and ethanol as solvents
图 1. 分别以(a) 水、(b) 乙醇、(c) 异丙醇、(d) 异丙醇和乙醇为溶剂制得 Ta₂O₅ 纳米花的 SEM 图

3.1.2. 异丙醇用量对 Ta₂O₅ 纳米花形貌的影响

调控异丙醇用量对 Ta₂O₅ 形貌的影响如图 2 所示。可见，随着异丙醇含量升高，纳米棒状结构增多，纳米棒变细，棱角清晰。图 2(a) 异丙醇用量为 8 mL，明显存在较多的无规则形貌团聚体，纳米棒状结构较少。图 2(b) 异丙醇用量增加到 10 mL，出现较为明显的花状层级结构。图 2(c) 异丙醇用量为 12 mL，纳米棒较均匀放射状排布，花状层级结构更明显。图 2(d) 异丙醇用量为 14 mL，纳米棒状结构更多，长约 200 nm，呈放射状均匀排布，形成良好的纳米花状层级结构。可见，异丙醇用量对 Ta₂O₅ 形貌调控作用明显，异丙醇含量增多，异丙醇与 Ta₂O₅ 表面酸根离子吸附的稳定性越大，控制其择优生长，确定异丙醇最佳用量为 14 mL。

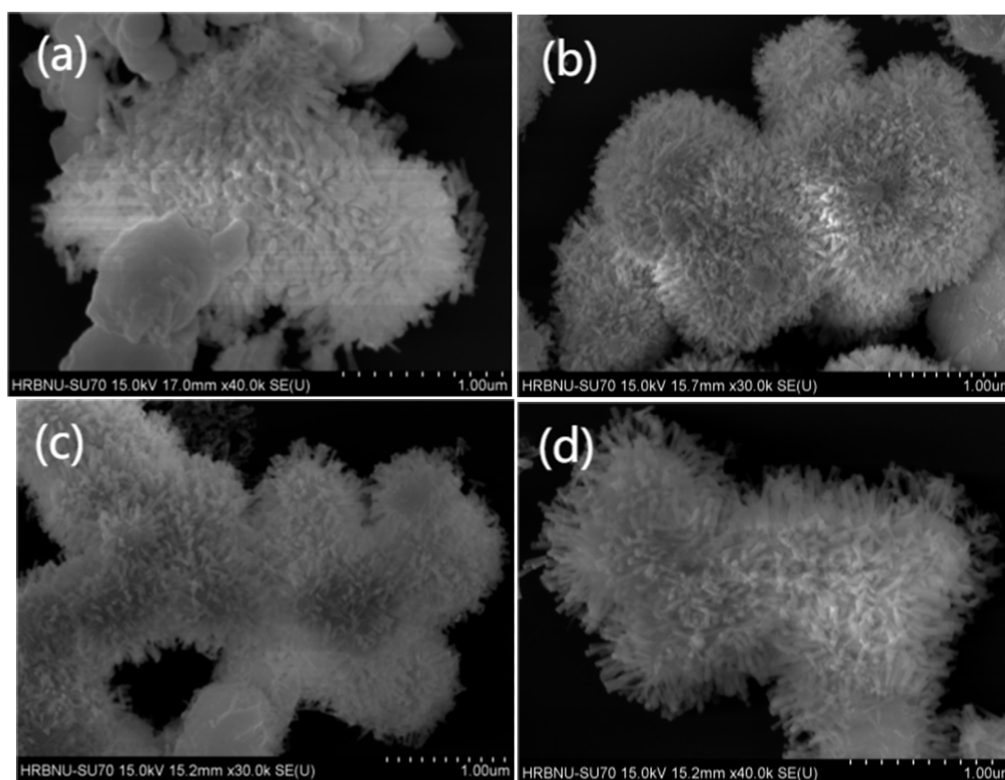


Figure 2. SEM images of Ta₂O₅ nanoflowers prepared with (a) 8 ml (b) 10 ml (c) 12 ml (d) 14 ml isopropanol

图 2. 异丙醇用量为(a) 8 ml、(b) 10 ml、(c) 12 ml、(d) 14 ml 所制备 Ta₂O₅ 纳米花的 SEM 图

3.1.3. 盐酸用量对 Ta₂O₅ 纳米花形貌的影响

图 3 为调控盐酸用量制备 Ta₂O₅ 纳米光催化剂的 SEM 图像。显然，随着盐酸用量从 800 μL 减小到 400 μL，Ta₂O₅ 纳米花的棒状增多，花状结构层级明显，说明酸量较大抑制 Ta₂O₅ 纳米棒生长。当盐酸用量从 400 μL 继续减小到 200 μL 时，棒状结构减少。因此，盐酸最佳用量为 400 μL。

3.1.4. 水热时间对 Ta₂O₅ 纳米花形貌的影响

为了获得更具优势形貌的 Ta₂O₅ 前驱体，利用上述实验确定的优化工艺条件，调控水热时间对 Ta₂O₅ 形貌的影响如图 4 所示。可见，水热时间从 3 h 增加到 4 h，Ta₂O₅ 纳米花的棒状结构增多，纳米棒变长，分布均匀分散，花状形貌完整，说明充分水热时间是保障纳米棒完全生长的关键因素。因此，确定最佳水热时间为 4 h。

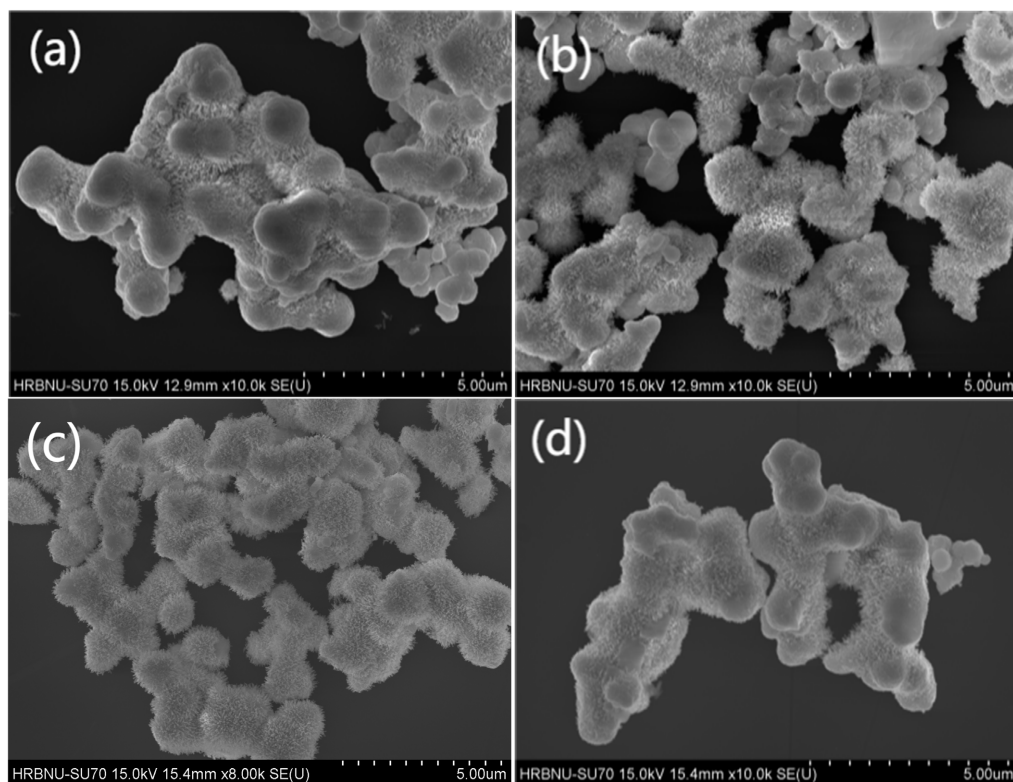


Figure 3. SEM images of Ta_2O_5 nanoflowers prepared with (a) 800 μL , (b) 600 μL , (c) 400 μL , (d) 200 μL HCl amounts, respectively

图 3. HCl 用量为(a) 800 μL 、(b) 600 μL 、(c) 400 μL 、(d) 200 μL 所制备 Ta_2O_5 纳米光花的 SEM 图像

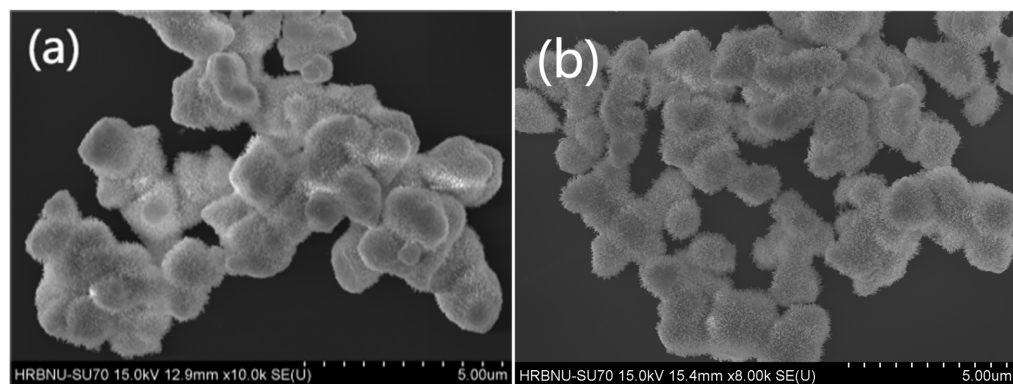


Figure 4. SEM images of Ta_2O_5 nanoflowers prepared with a hydrothermal time of (a) 3 h, (b) 4 h

图 4. 水热时间为(a) 3 h、(b) 4 h 所制备 Ta_2O_5 纳米花的 SEM 图

3.2. $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花高温氮化工艺

图 5 为经 850 $^{\circ}\text{C}$ 高温氮化 3 h 制备 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米催化剂的 SEM 图像。可见，经过高温氮化，样品形貌略有改变，纳米棒出现局部晶格塌陷，晶体棒状结构略有弯曲。这是由于高温氮化过程中， Ta_2O_5 经拓扑转化生成 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ ，其结构框架未发生明显改变，仍保持 Ta_2O_5 的花状层级结构，2 个 N 原子替代 3 个 O 原子形成氧空位而引起局部晶格塌陷，致使棒状结构弯曲。

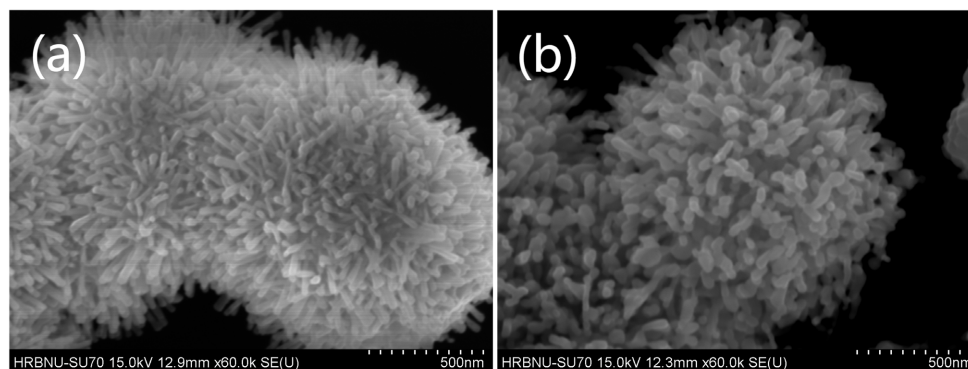


Figure 5. SEM images of (a) Ta_2O_5 and (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ nanoflowers

图 5. (a) Ta_2O_5 和 (b) $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的 SEM 图

3.3. $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花的表征

3.3.1. XRD 分析

图 6 为样品 XRD 谱。由图 6 可见，位于 17.20° 、 24.46° 、 31.36° 、 34.90° 、 35.93° 、 39.26° 、 44.10° 处的特征衍射峰对应于 Ta_3N_5 (002)、(110)、(023)、(004)、(113)、(024) 和 (043) 晶面 (JCPDS No. 79-1533) [12]；位于 30.0° 、 47.58° 处较弱的衍射峰归属于 Ta_2O_5 的 (112) 和 (123) 晶面 (JCPDS No. 54-0432) [15]，源于样品未氮化的 Ta_2O_5 核芯。

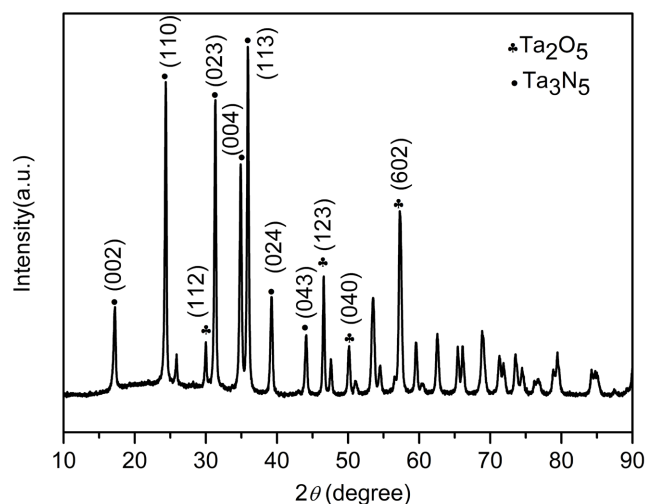


Figure 6. XRD pattern of $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ sample

图 6. $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 XRD 谱

3.3.2. HRTEM 和 BET 分析

如图 7(a) 为 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 HRTEM 图。可见，晶格间距为 0.363 nm 的衍射条纹归属于 Ta_3N_5 (110) 晶面 [10]，晶格间距为 0.368 nm 的衍射条纹对应于 Ta_2O_5 (211) 晶面 [13]，进一步证实 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的核壳异质结构。图 7(b) 为 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线，显示该样品为 IV 型等温线，在相对压力范围内 ($0.2\sim 0.95$) 具有 H3 型滞后环，BET 比表面积为 $21.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 7(c) 为孔径分布图，表明该样品存在狭缝状介孔结构，以平均孔径为 24 nm 的介孔为主，由棒状结构堆积而成，有利于光催化反应传质过程，进而提升催化性能。

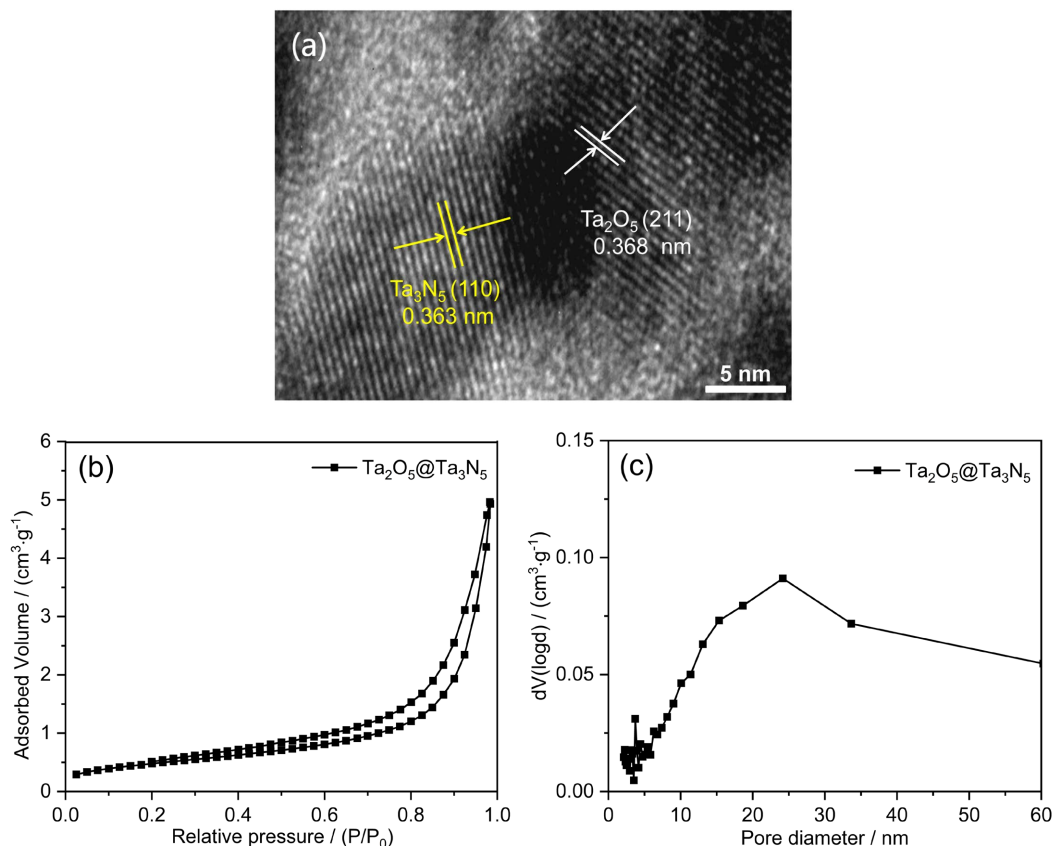


Figure 7. (a) HRTEM image of $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ sample, (b) N_2 adsorption-desorption isotherms, (c) pore size distributions

图 7. (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 HRTEM 图 (b) N_2 吸附 - 脱附等温线 (c) 孔径分布

4. 结论

本文利用水热合成和高温氮化技术成功控制合成了核壳结构的 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花。控制合成前驱体 Ta_2O_5 纳米花的优化工艺条件为: 选用异丙醇溶液为溶剂, 异丙醇用量为 14 mL, 浓盐酸用量为 400 μL , 经 160 $^\circ\text{C}$ 水热时间为 4 h。然后, 在 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ NH_3 气流下, 经 850 $^\circ\text{C}$ 高温氮化 3 h, Ta_2O_5 纳米花拓扑转化层级结构 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 纳米花, 纳米棒长约 200 nm, 直径约 50 nm, 比表面积为 21.9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Li, W., Cheng, F., Jin, L., Wu, Q. and Xie, K. (2021) Centimeter-Scale Porous Ta_3N_5 Single Crystal Monolith Enhances Photoelectrochemical Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 8098-8104. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01558>
- [2] Jiang, H.Q., Li, X.S. and Zang, S.Y. (2021) Mixed Cobalt-Nitrides Co_xN and Ta_2N Bifunction-Modified Ta_3N_5 Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Water-Splitting into Hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, **854**, 155328-155337. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155328>
- [3] 张京. 六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的熔盐辅助高温氮化控制合成及可见光解水析氢性能[J]. *材料科学*, 2021, 11(4): 485-496.
- [4] Pihosh, Y., Nandal, V., Minegishi, T., Katayama, M., Yamada, T., Seki, K., Sugiyama, M. and Domen, K. (2020) Development of a Core-Shell Heterojunction Ta_3N_5 -Nanorods/ BaTaO_2N Photoanode for Solar Water Splitting. *ACS Energy Letters*, **5**, 3492-2497. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00900>
- [5] Ladj, R., Bitar, A., Eissa, M., Mugnier, Y., Dantec, R., Fessi, H. and Elaissari, A. (2013) Individual Inorganic Nano-

- particles: Preparation, Functionalization and *in Vitro* Biomedical Diagnostic Applications. *Journal of Materials Chemistry B*, **1**, 1381-1396. <https://doi.org/10.1039/c2tb00301e>
- [6] Ladj, R., Magouroux, T., Eissa, M., Dubled, M., Mugnier, Y., Dantec, R.L., Galez, C., Valour, J.P. and Elaissari, A. (2013) Aminodextran-Coated Potassium Niobate (KNbO₃) Nanocrystals for Second Harmonic Bioimaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **439**, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.025>
- [7] Nawaz, M., Mou, F.Z., Xu, L.L. and Guan, J.G. (2018) Effect of Solvents and Reaction Parameters on the Morphology of Ta₂O₅ and Photocatalytic Activity. *Journal of Molecular Liquids*, **269**, 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.026>
- [8] Gao, R., Zhou, S. and Chen, M. (2011) Facile Synthesis of Monodisperse Meso-Microporous Ta₃N₅ Hollow Spheres and Their Visible Light-Driven Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 17087-17090. <https://doi.org/10.1039/c1jm13756e>
- [9] Cui, X., Gong, Y.H. and Liu, Y.P. (2022) Synthesis of a Z-Scheme Ternary Photocatalyst (Ta₃N₅/Ag₃PO₄/AgBr) for the Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **170**, 110962-110973. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110962>
- [10] Yuliati, L., Yang, J.H., Wang, X.C., Maeda, K., Takata, T., Antonietti, M. and Domen, K. (2010) Highly Active Tantalum(v) Nitride Nanoparticles Prepared from a Mesoporous Carbon Nitride Template for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4295-4298. <https://doi.org/10.1039/c0jm00341g>
- [11] Shi, X.M., Ma, D.L., Ma, Y. and Hu, A.M. (2017) N-Doping Ta₂O₅ Nanoflowers with Strong Adsorption and Visible Light Photocatalytic Activity for Efficient Removal of Methylene Blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, **332**, 487-496. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.014>
- [12] Fukasawa, Y., Takanabe, K., Shimojima, A., Antonietti, M., Domen, K. and Okubo, T. (2011) Synthesis of Ordered Porous Graphitic-C₃N₄ and Regularly Arranged Ta₃N₅ Nanoparticles by Using Self-Assembled Silica Nanospheres as a Primary Template. *Chemistry—An Asian Journal*, **6**, 103-109. <https://doi.org/10.1002/asia.201000523>
- [13] Zhang, W.L., Jiang H.Q., Zhang, W. and Zang, S.Y. (2020) Constructing Rh-Rh³⁺ Modified Ta₂O₅@TaON@Ta₃N₅ with Special Double n-n Mutant Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic H₂-Evolution. *RSC Advances*, **10**, 29424-29431. <https://doi.org/10.1039/D0RA02214D>
- [14] Gordon, T.R., Cargnello, M., Paik, T., Mangolini, F., Weber, R.T., Fornasiero, P. and Murray, C.B. (2012) Nonaqueous Synthesis of TiO₂ Nanocrystals Using TiF₄ to Engineer Morphology Oxygen Vacancy Concentration and Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 6751-6761. <https://doi.org/10.1021/ja300823a>
- [15] Jiang, H.Q., Feng, L. and Zhu, S.Y. (2022) Hydrous RuO₂ and Co_xN_y Difunction-Modified Ta₃N₅@Ta₂N Multi-Heterojunction Nanoplates for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 39855-39867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.238>