



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102294211 A

(43) 申请公布日 2011.12.28

(21) 申请号 201110236472.3

(22) 申请日 2011.08.17

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究所
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路 350 号

(72) 发明人 梁长浩 李强 张和民 刘俊
田振飞

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

B01J 13/02 (2006.01)

B01J 23/20 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

B01J 37/12 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

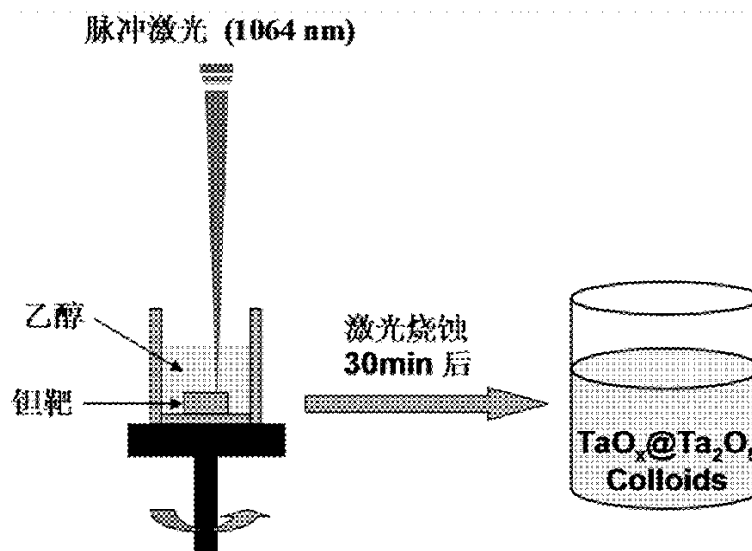
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种 TaO_x@Ta₂O₅ 核壳纳米颗粒的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 TaO_x@Ta₂O₅核壳纳米颗粒的制备方法,包括:把钽单质靶材浸没在无水乙醇中,采用 Nd:YAG 脉冲激光,烧蚀钽单质靶材半个小时,得到 TaO_x@Ta₂O₅的胶体溶液;离心、干燥得到 TaO_x@Ta₂O₅。本发明方法具有制备周期短,实验装置简单,制备的胶体溶液非常稳定等优点;这种非常规的方法能够得到稳定存在的 TaO_x@Ta₂O₅核壳结构纳米颗粒材料,该结构的纳米材料更有利于光生电子与光生空穴的分离,降低它们的复合,可以有效的提高其光催化活性。



1. $\text{TaO}_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

把钽单质靶材浸没在无水乙醇中,采用 Nd:YAG 脉冲激光,波长为 1064 nm,能量为 85-95 mJ,烧蚀钽单质靶材 25-35 分钟,得到 $\text{TaO}_x@Ta_2O_5$ 的胶体溶液;离心、干燥得到 $\text{TaO}_x@Ta_2O_5$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 $\text{TaO}_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于:所述的 Nd:YAG 脉冲激光波长为 1064 nm,能量为 90 mJ。

3. 根据权利要求 1 所述的 $\text{TaO}_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于:在烧蚀的过程中靶材连同底部支座不停的旋转。

一种 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法。

背景技术

[0002] 由于 Ta_2O_5 具有很好的化学稳定性和热稳定性,以及熔点高等特点,在颜料的降解、污水处理、以及光解水制氢等领域有广泛的应用前景。然而,由于半导体型金属氧化物 Ta_2O_5 在光催化反应过程中具有较大的禁带宽度(-3.9 eV),仅能在紫外区有光催化响应,对太阳光的吸收利用效率较低。鉴于此,人们采用了很多方法对 Ta_2O_5 进行改性以提升其性能。主要有以下三种:一、调控形貌,形貌在很大程度上影响了它的性能,通过形貌的调控,进而改善其性能。二、掺杂,掺杂一方面降低了其禁带宽度,提高了对可见光的吸收和利用,另一方面可以有效地促进光生电子和光生空穴的分离,降低它们的复合几率,提高光催化活性。三、修饰,修饰主要可以使光生空穴-电子对有效的分离,从而提高其性能。对 Ta_2O_5 进行掺杂和修饰报道的主要有固相反应法以及冷等离子体处理技术。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法。

[0004] 为了实现上述目的本发明采用如下技术方案:

$TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

把钽单质靶材浸没在无水乙醇中,采用 Nd:YAG 脉冲激光,波长为 1064 nm,能量为 85-95 mJ,烧蚀钽单质靶材 25-35 分钟,得到 $TaO_x@Ta_2O_5$ 的胶体溶液;离心、干燥得到 $TaO_x@Ta_2O_5$ 。

[0005] 所述的 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于:所述的 Nd:YAG 脉冲激光波长为 1064 nm,能量为 90 mJ。

[0006] 所述的 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米颗粒的制备方法,其特征在于:在烧蚀的过程中靶材连同底部支座不停的旋转。

[0007] 本发明的有益效果:

本发明方法具有制备周期短,实验装置简单,制备的胶体颗粒非常稳定等优点;通过 XRD 物相分析、SEM 和 TEM 电镜和电子能谱结构、成分分析,证明了合成的产物是核壳结构的 $TaO_x@Ta_2O_5$ 纳米复合材料,而且具有光催化活性的 Ta_2O_5 壳层只有 2-3 nm 厚,从而更有利于光生电子快速地迁移到催化剂颗粒表面,而 TaO_x 的存在也会降低光生电子-空穴对复合的几率,因此有望得到相对于纯 Ta_2O_5 纳米颗粒更高的光催化效率。

附图说明

[0008] 图 1 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳纳米结构合成过程示意图。

[0009] 图 2 激光烧蚀后样品的 XRD 图。

[0010] 图 3 $TaO_x@Ta_2O_5$ 核壳结构纳米颗粒的扫描电子显微(SEM)图片(a),透射电子显微

(TEM) 图片 (b), 单个核壳结构的高分辨 TEM 图片 (c) 和相应于 (c) 图的局部放大图 (d)。

[0011] 图 4 TaO_x@Ta₂O₅ 核壳结构纳米颗粒的 X- 射线光电子能谱 (XPS) 表面表征分析。

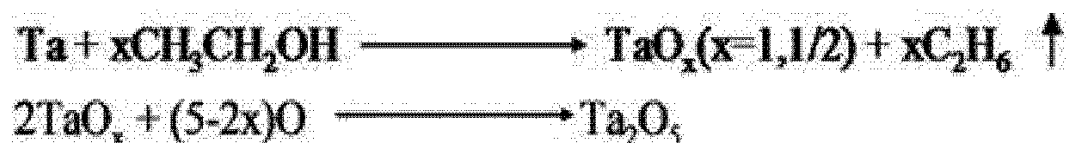
具体实施方式

[0012] 实施例 1 :TaO_x@Ta₂O₅ 核壳纳米颗粒的制备方法, 包括以下步骤:

把钽单质靶材浸没在 13-18 mL 无水乙醇中, 采用 Nd:YAG 脉冲激光, 波长为 1064 nm, 能量为 90 mJ, 烧蚀钽单质靶材 30 分钟, 得到 TaO_x@Ta₂O₅ 的胶体溶液; 离心、干燥得到 TaO_x@Ta₂O₅, 在烧蚀的过程中靶材连同底部支座不停的旋转。

[0013] 实施例 2 :如图 1 所示, 图 1 是 TaO_x@Ta₂O₅ 核壳纳米结构合成过程示意图; 图 2 为所得产物的 X- 射线物相分析衍射图 (XRD), 从图上我们可以看到大部分的 XRD 衍射峰来自于 TaO, 只有一个峰属于 Ta₂O 相。图 3a 是所得产物的 SEM 图, 可以看出产物由大量尺寸分布均匀的纳米颗粒组成, 图 3b 是低倍 TEM 图, 由图 3b 可知, 产物是球形的纳米粒子, 粒径大小在 30 nm 左右, 可以看到粒子是核壳结构的, 图 3c 是典型的单个粒子的高分辨电子显微图像 (HRTEM), 很明显, 所得产物是核壳结构的球形纳米粒子, 而且内部是结晶的而表面则是无定形非晶态的, 图 3d 是单个粒子的局部放大图, 通过计算得出, 晶面间距 0.256 nm 和 0.240 nm 值分别对应 TaO 的 (111) 面和 Ta₂O 的 (220) 面间距, 为了进一步确定表面元素及其电子价态, 对所得产物进行了 X- 射线光电子能谱 (XPS) 的表面表征分析, 如图 4 所示, 图 4a 是光电子能谱的全谱图, 很明显地显示出了 Ta, O, C 元素的结合能。图 4b 中结合能 26.01 eV 和 28.02 eV 分别属于 Ta4f_{7/2} 和 Ta4f_{5/2} 电子轨道, 通过查 XPS 能谱手册可以确定是五价的钽离子, 图 4c 中 O1s 价带谱很明显有三个峰组成, 通过分峰处理, 结合能在 530.38 eV 属于 Ta-O 键的结合能, 另外两个结合能可以归因于表面污染和 C-O 键的结合能, 而且 O 与 Ta 的原子比接近 2.5:1, 由此我们得出表面是成分是 Ta₂O₅。综合 XRD、TEM 和 XPS 我们得出产物是核壳结构的 TaO_x@Ta₂O₅ 纳米复合材料。对于 TaO_x@Ta₂O₅ 核壳纳米材料的形成机理, 我们认为, 在液相激光烧蚀过程中, 当一束激光与固体钽靶相互作用后将导致材料表面蒸发, 产生超高温、超高压等离子体, 这种包含各种高密度自由基的等离子体在激光作用 60 ns 就可以形成, 其温度可以高达 6000K, 其局域压强可高达 1GPa, 然后局域等离子体将超音速的向外绝热膨胀, 同时和周围环境发生相互作用和剧烈的化学反应, 从而快速冷却、凝聚、直至等离子体的湮灭。在这种极端条件下, 激光诱导产生的及液态介质所提供的各种原子、分子、离子、基团将以极快的速度发生各种物理、化学反应, 从而导致新型亚稳纳米结构的生长与组装。

[0014] TaO_x@Ta₂O₅ 核壳纳米结构的形成可以简单分为 4 个步骤: 1) 首先当一束脉冲激光照射到单质钽靶材上后, 在固 / 液界面上瞬间产生高温高压高密度钽的等离子体; 2) 钽的等离子体因其高温高压和乙醇介质的限域作用将绝热膨胀, 同时其边缘处的温度开始降低, 导致钽团簇的产生; 3) 在等离子体湮灭的过程中, 钽团簇与乙醇发生相互作用后, 形成具有亚稳相的 TaO 和 Ta₂O; 4) 由于低价钽的氧化物 TaO_x 不稳定会继续被溶解的氧或乙醇氧化, 从而在表面形成了稳定的 Ta₂O₅ 壳层, 这个过程中所涉及的化学反应为:



液相激光烧蚀过程中产生的局域高温高压极端环境为钽团簇与乙醇分子的相互作用

提供了独特的反应条件。

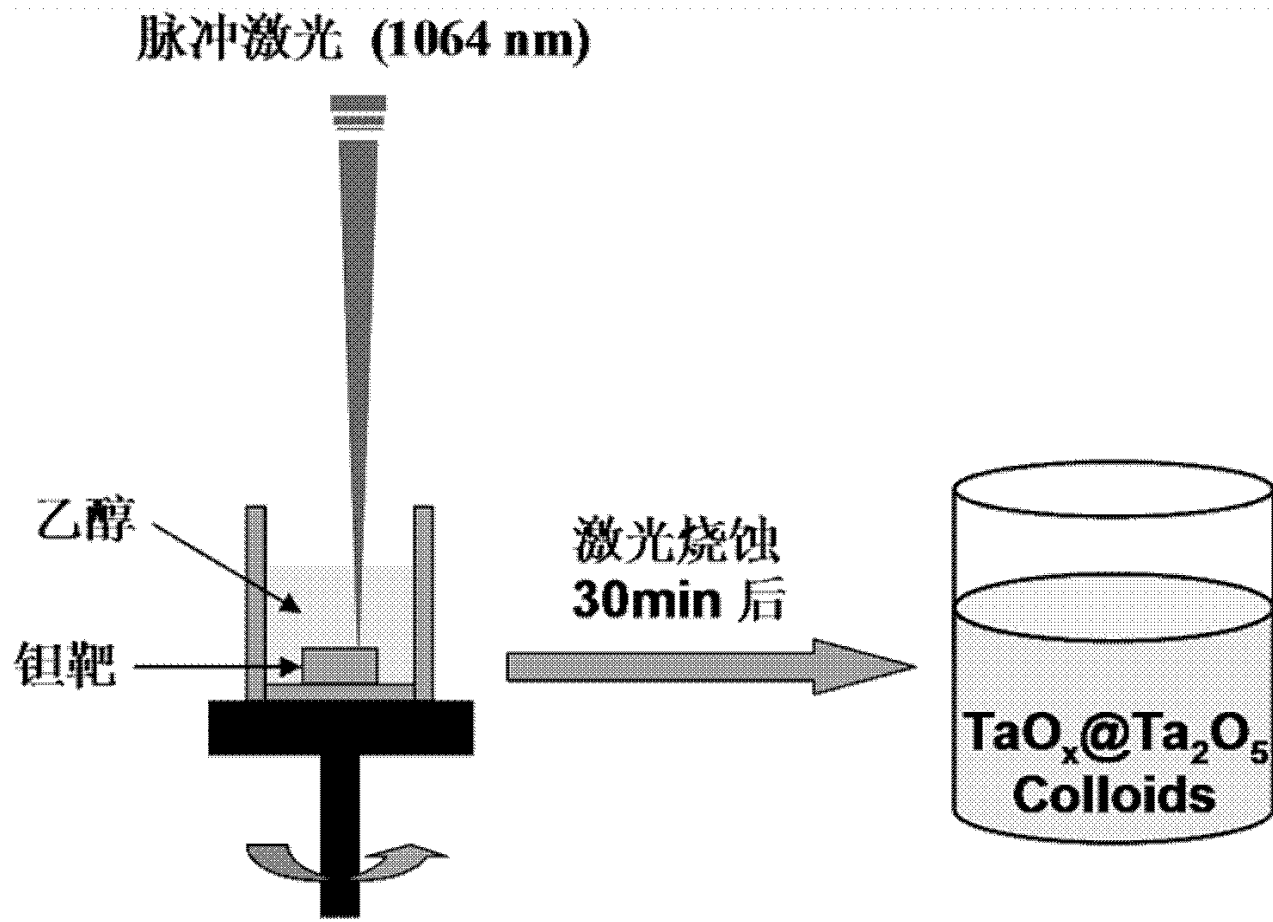


图 1

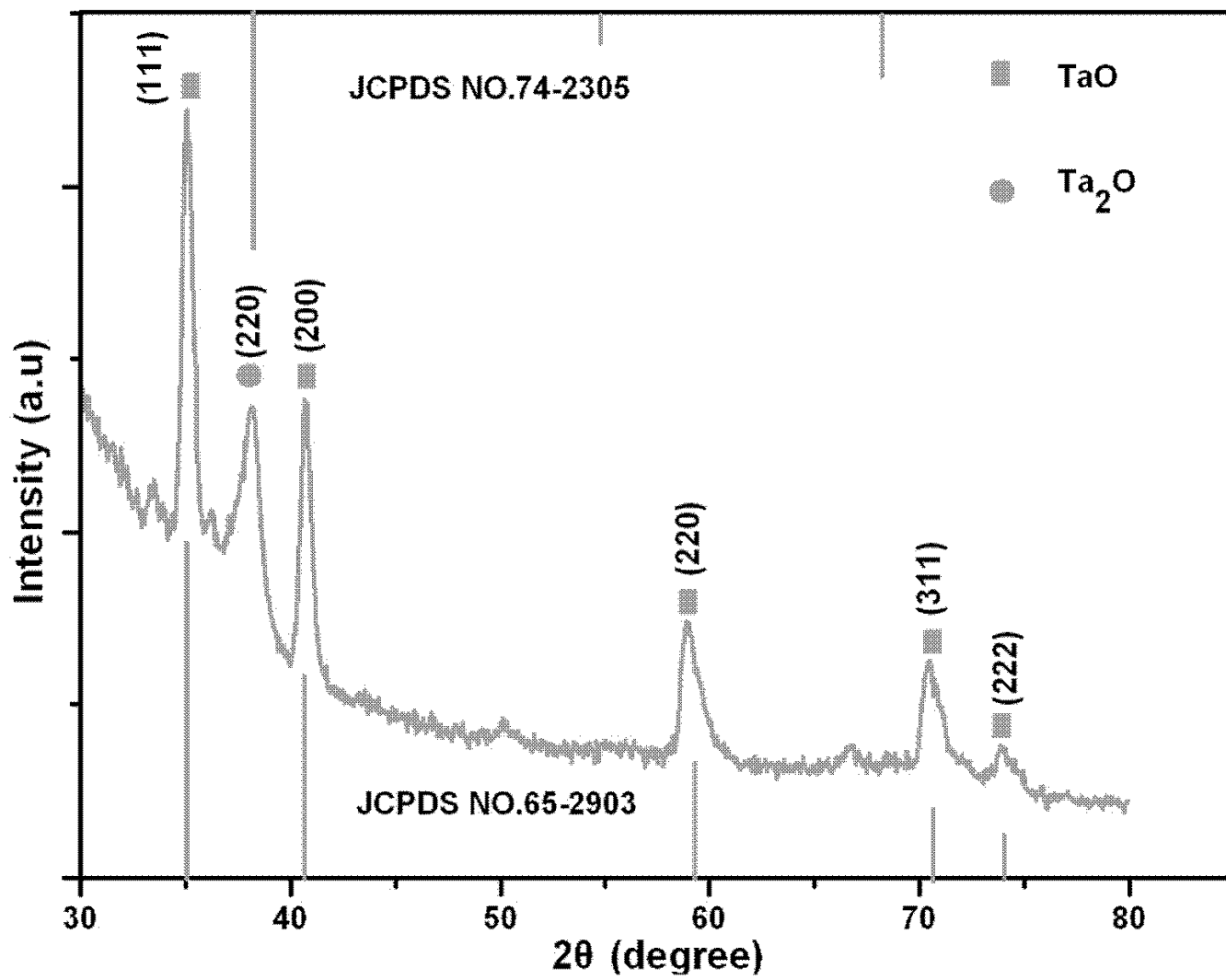


图 2

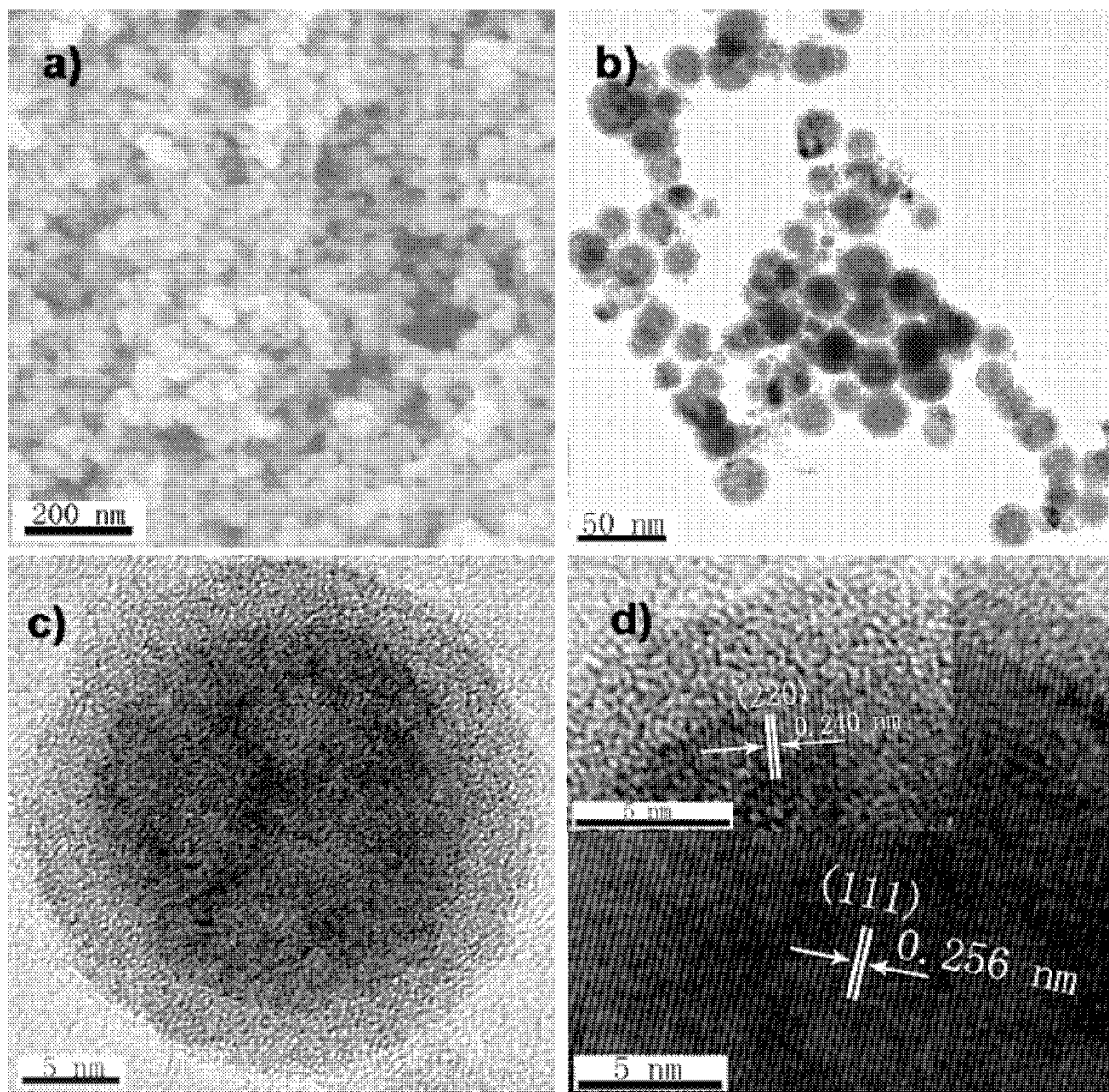


图 3

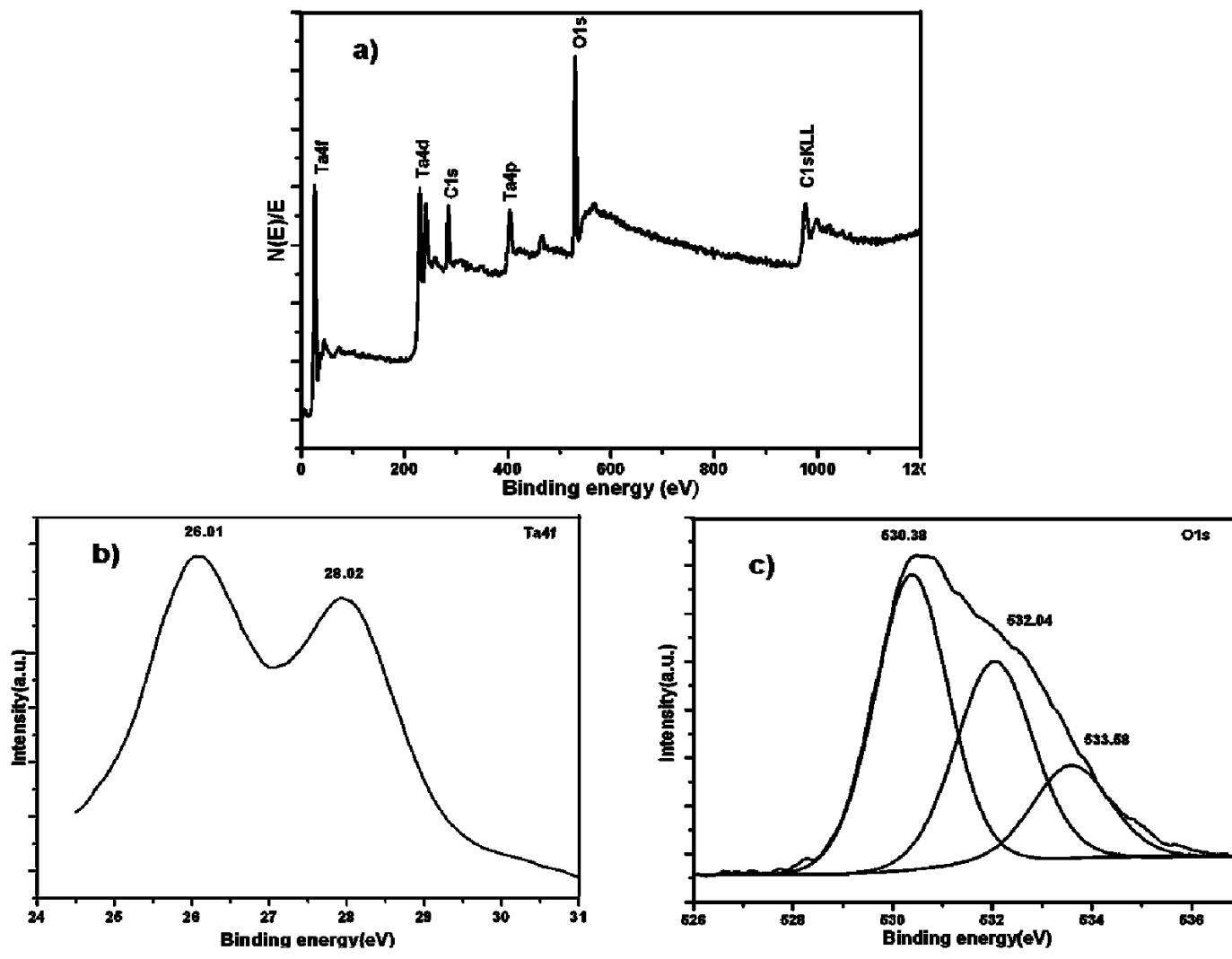


图 4