

# 多孔 TaON 半导体的制备及其光催化 选择性氧化苯甲醇作用\*

陈艳, 杨俊松

(蚌埠医学院公共基础学院化学教研室, 安徽 蚌埠 233030)

**摘要:** 通过优化处理商品五氧化二钽 ( $Ta_2O_5$ ), 制备得到含有结晶水的  $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$  无定型化合物, 在硫脲和  $NH_3$  的共同作用下, 在较短时间内成功合成出氮氧钽 (TaON) 纳米光催化剂。测试结果表明, TaON 半导体在形貌上表现出大量的蜂窝孔状结构, 比表面积相对于传统体相提高了 6 倍。在光催化性能方面, 多孔的 TaON 半导体材料具有一定的光催化选择性氧化苯甲醇的能力, 而在 Pd、Ag 助催化剂的共同作用下, 其性能能够得到进一步的提高。

**关键词:** 氮氧钽; 选择性氧化; 光催化

中图分类号: O643.36<sup>+1</sup> 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2017)04-0097-05

## Preparation of multihole TaON semiconductor and investigation of photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol

CHEN Yan, YANG Junsong

(Department of Chemistry, Bengbu Medical College, Bengbu 233030, China)

**Abstract:** With the co-action of  $NH_3$  and urea, TaON nano-photocatalyst was successfully synthesized within shorter time using the amorphous  $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$  compound as precursor, which was prepared by optimized treatment of commercial  $Ta_2O_5$ . The results indicated that TaON semiconductor present special structure with amounts of pores like honeycomb, and its specific surface area was 6 times higher than that of traditional TaON. For the photocatalytic performance, multihole TaON showed a certain ability of photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol. Such property could be improved with the co-action of Pd and Ag.

**Key words:** nitrogen oxygen tantalum; selective oxidation; photocatalysis

苯甲醇类物质的定向转化是工业生产领域里一类非常重要的有机反应<sup>[1-2]</sup>。在传统的催化工艺中, 钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)等过渡金属常被直接用来在氧气气氛下氧化醇类物质<sup>[3]</sup>。在无氧条件下, 醇类的选择性转化可以在过渡金属离子和硝酰自由基同时存在时得以实现。然而, 大量的过渡金

属离子的存在, 会产生含  $Cr^{6+}$ 、 $Mn^{7+}$  等的有机毒副产物, 对环境造成一定的危害。因此, 我们有必要寻求一种绿色无害的前沿技术, 实现醇类物质官能团的定向转化。光催化技术作为一种环境友好的新兴技术, 近年来被广泛应用在有机选择性氧化合成中<sup>[4]</sup>。

\* 收稿日期: 2017-03-09

基金项目: 安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2016A463); 国家级大学生创新创业项目(201610367016); 福州大学能源与环境光催化国家重点实验室开放课题(SKLPPE-KF201504)

作者简介: 陈艳(1984年生), 女; 研究方向: 光催化; E-mail: ychen1129@163.com

通信作者: 杨俊松(1975年生), 男; 研究方向: 功能材料; E-mail: cacfrw@163.com

TaON 半导体光催化剂是一类独特的金属氧氮化合物, 体相 TaON 为黄绿色, 可以吸收  $\sim 500$  nm 的可见光, 禁带宽度在 2.5 eV 左右<sup>[5-7]</sup>。目前, TaON 半导体已经实现了在光解水, 染料降解等方面的应用。魏金枝等<sup>[8]</sup>在含有电子给体的水溶液中研究了 TaON 催化光解水制氢反应, 产氢速率最大可以达到  $0.21 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。谈丽娟等<sup>[9]</sup>以  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为原料, 对高温固相氮化法合成 TaON 进行了研究, 并实现了罗丹明 B 的高效降解。然而可惜的是, TaON 在选择性氧化方面的性能还鲜有报道, 这可能与体相材料比表面积小, 体相及表面电子-空穴复合率高有关。在本文中, 我们通过优化合成工艺, 制备出多孔、大比表面的 TaON 半导体, 使其在光催化选择性氧化方面也展现出独特的性能, 拓展了 TaON 半导体在光催化领域的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

合肥科晶管式炉 (OTF-1200X)。

五氧化二钽, 尿素, 氢氟酸, 氨水, 氨气, 氯铂酸, 氯金酸, 硝酸银, 氯化钡 (均为分析纯)。

### 1.2 无定型 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备

将 1 g 的商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  至于 20 mL 的反应釜中, 加入 5 mL 的 HF,  $160^\circ\text{C}$  下热处理 12 h。在得到的无色透明 Ta-F 溶液中, 边搅拌边逐滴滴加浓氨水, 直至  $\text{pH} > 10$ , 不再有白色固体出现。将得到的白色固体用大量的去离子水洗涤, 至上清液的离子质量分数  $< 20 \times 10^{-6}$ , 烘干回收所得样品, 研磨备用, 标记为  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

### 1.3 多孔 TaON-T 样品的制备

将 1 g 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  与 0.25 g 的硫脲充分研磨混匀, 置于氨气气氛中  $800^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h, 制得黄色固体粉末, 记为 TaON-T。

### 1.4 对照 TaON-R 样品的制备

根据文献 [7] 报道, 将商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  置于氨气气氛中  $850^\circ\text{C}$  下煅烧 15 h。记为 TaON-R<sup>[7]</sup>。

### 1.5 TaON-T 样品的负载

采用浸渍-还原法对固体样品进行贵金属的负载。将 0.2 g 的固体催化剂置于不同的结晶皿中, 分别加入一定量的硝酸银、氯金酸、氯化钡以及氯铂酸, 浸渍 3 h, 烘干后, 加入  $\text{NaBH}_4$  还原, 洗涤烘干, 分别制得  $w = 1\% \text{ Ag}$ ,  $w = 1\% \text{ Au}$ ,  $w = 1\% \text{ Pd}$ ,  $w = 1\% \text{ Pt}$ ,  $w = 1\% \text{ Pd} + w = 1\% \text{ Ag}$ ,  $w = 1\% \text{ Pd} + w = 1\% \text{ Au}$ ,  $w = 1\% \text{ Pt} + w = 1\% \text{ Ag}$ ,  $w =$

$1\% \text{ Pt} + w = 1\% \text{ Au}$  修饰的 TaON-T, 分别标记为 Ag-TaON-T, Au-TaON-T, Pd-TaON-T, Pt-TaON-T, Pd/Ag-TaON-T, Pd/Au-TaON-T, Pt/Ag-TaON-T, Pt/Au-TaON-T。

## 1.6 光催化性能的测定

本文中所涉及的光催化反应是在三氟甲苯溶剂中进行<sup>[10]</sup>。在自制的光催化反应器中加入 5 mg 催化剂, 1.5 mL 三氟甲苯和 0.1 mmol 苯甲醇。搅拌均匀后放入事先升温至  $60^\circ\text{C}$  的油浴锅中, 套上气球 (1 atm), 打开氙灯光源, 开始进行光催化苯甲醇反应, 整个反应维持在  $60^\circ\text{C}$  下进行。待反应 3 h 后, 取下反应器并盖严, 用冰将反应器温度冷至低温, 以保证气化的液体冷凝下来。取出反应液后, 在 1 200 r/min 下离心 10 min, 取出上清液, 由事先标定好的气相色谱测定出体系中物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

由 XRD 谱图 (图 1) 可以看出, 商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  经过优化处理后, 得到的  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  样品表现为无定形态。相对于商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 无定型态的  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  更为活泼, 更容易与其他物质发生反应。实验结果表明, 在硫脲和氨气的共同作用下, 由  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  可以在较低温度、较短时间内制得 TaON-T。与商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  制得的 TaON-R 的衍射峰比后发现, 新制得的 TaON-T 样品为纯相, 没有任何杂相生成, 为单斜相 (JCPDS: 01-070-1193)<sup>[11]</sup>。并且通过对比发现, 本文制得的 TaON-T 样品的结晶度更高, 衍射峰较宽, 这表明本文制得的 TaON-T 样品颗粒度更小<sup>[12]</sup>。

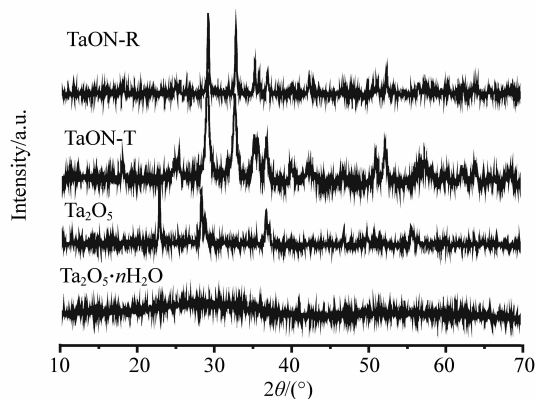


图 1 TaON-R, TaON-T, 商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TaON-R, TaON-T, commercial  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

### 2.2 形貌表征

为了对样品的形貌尺寸进行分析，对 TaON - T 和共载后的 TaON - T 样品进行透射电镜表征<sup>[13]</sup>。由图 2 (a) 可以看出，与传统方法制得的体相、块状 TaON - R 不同，本文制得的样品在形貌上表现为蜂窝孔状，由大量小颗粒堆积而成，颗粒的大小约为 20 nm 左右。孔状结构的生成，可能与硫脲在高温下易分解产生大量的 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 等气体有关。由此可见，硫脲在 TaON 的合成过程中，不仅起到氮源的作用，还起到制孔剂的作用。孔洞的形成，将有利于 TaON 表面反应物和产物的传输和分散，促进其表面光催化氧化还原反应的进行<sup>[14]</sup>。

图 2 (b) 为 Pd/Ag 共载后 TaON - T 样品的透射电镜图。如图所示，TaON - T 样品表面分散有一些小颗粒，这些颗粒甚至会堆叠在一起。这说明通过传统的浸渍 - 还原法能够成功的将硝酸银，氯化钯还原为金属单质负载在催化剂的表面，在光催化反应中，起到传递、转移电子的作用<sup>[15]</sup>。

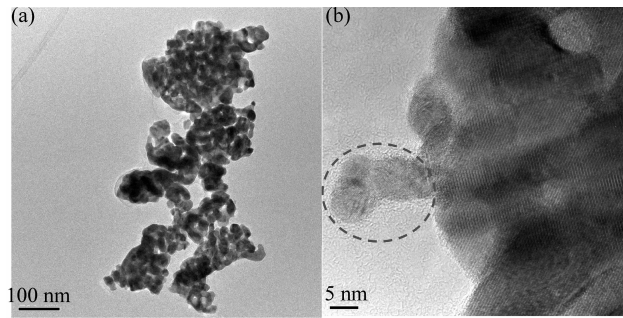


图 2 TaON - T (a) 和 Pd/Ag 共载 TaON - T (b) 的透射电镜谱图

Fig. 2 TEM images of TaON - T (a) and Pd/Ag co - loaded TaON - T (b) samples

### 2.3 比表面积及孔结构表征

图 3 为 TaON 样品的吸脱附曲线及 BJH 孔径分布图。如图所示，TaON - T 样品的吸附曲线属于 IV 型。通过测试，新制得的 TaON - T 的比表面积为 38 cm<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>，TaON - R 样品为 6 cm<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>，提高了 6 倍。TaON - T 样品存在有两个滞后环，表明 TaON - T 样品存在两种孔，一种为堆积孔，一种为材料表面存在的孔，与 TEM 测试结果一致。另外通过 BJH 孔径分布图 (图 3) 可知，TaON - T 样品存在有一个明显的最可几孔径分布，最可几尺寸在 20 nm 左右。

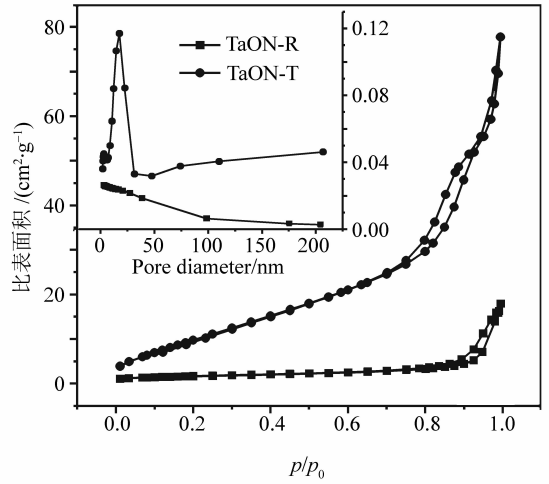


图 3 TaON - R 和 TaON - T 的 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附等温曲线 (内插图为孔径分布图)

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption - desorption isotherm of TaON - R and TaON - T (the insert is the pore size distribution)

### 2.4 光学性能表征

图 4 为 TaON 样品的光吸收性能谱图。TaON - R 和 TaON - T 样品都有一个陡峭的光吸收，为半导体的特征吸收。TaON - R 的光吸收带边在 500 nm 左右，TaON - T 样品的光吸收带边在 475 nm 左右，带边发生蓝移，这是由纳米尺寸效应引起的，与 TEM 测试得到的结果一致<sup>[16]</sup>。当 TaON - T 样品的表面固载上贵金属后，TaON - T 样品在 500 nm 以后呈现出了不同程度的背景吸收，这与不同贵金属的光吸收性能不同有关。

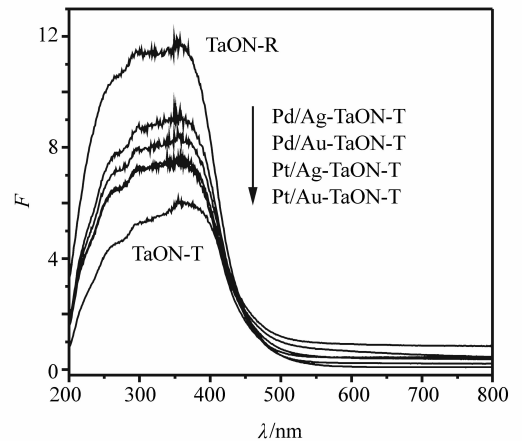


图 4 不同 TaON 样品的光吸收性能考察 Fig. 4 Optical absorption property of different TaON samples

## 2.5 光催化性能测定

以经典的苯甲醇选择性氧化为苯甲醛为反应探针, 考察 TaON 样品的光催化选择性转化有机官能团的性能<sup>[2,17-18]</sup>。测试结果如图 5 所示, 文献报道的 TaON-R 样品不能够将苯甲醇转化为苯甲醛, 而本文通过  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  制得的 TaON-T 样品的转化率可以达到 34%, 选择性 >99%。当我们将 TaON-T 固体表面分别负载上 Pd、Ag、Pt、Au 贵金属以后, 测试结果发现, 单独将这几类贵金属分别负载在 TaON-T 样品上, 并不能提高其选择性转化醇羟基的性能, 甚至会起到抑制作用。而当 Pt、Pd 分别与 Au、Ag 以质量比为 1:1 的比例共载后, Pd/Au-TaON-T, Pt/Ag-TaON-T, Pt/Au-TaON-T 三者的性能受到抑制, 而 Pd/Ag-TaON-T 样品的光催化性能得到明显的提高, 说明 Pd 和 Ag 的协同作用有利于 TaON-T 样品的光催化性能的提高。由此可见, 半导体材料的性能与结构有着密切的关系。多孔 TaON-T 材料的比表面积相对于体相 TaON 有了大幅度的提高, 有利于反应物和产物在其表面快速的吸附和脱离。同时, 较大的比表面积也使得材料暴露出更多的活性位点, 吸光面积也更大, 更有利于促进光催化反应的进行。

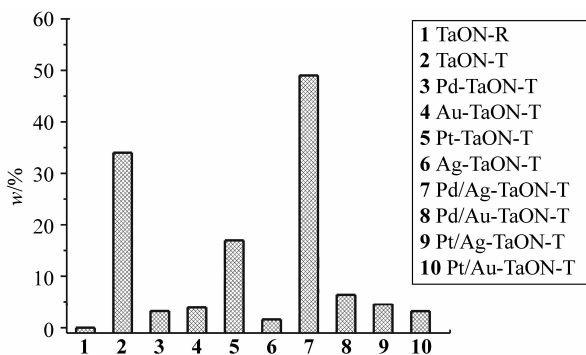


图 5 不同 TaON 样品的选择性氧化苯甲醇性能

Fig. 5 Selective oxidation performance of benzyl alcohol over different TaON samples

## 3 结 论

本文通过对商品  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  进行优化处理, 在硫脲和氨气的共同作用下, 在较短时间、较低温度下成功制备出具有选择性氧化苯甲醇性能的 TaON 光催化剂。测试结果表明, 新制备得到的 TaON 光催化剂具有大量的蜂窝孔, 比表面积相对于体相 TaON 提高了 6 倍。在光催化性能方面, 多孔的 TaON 具

有一定的选择性氧化苯甲醇能力, 在 Pd、Ag 助催化剂的共同作用下, 其性能可以得到进一步提高。

## 参考文献:

- [1] LANG X, CHEN X, ZHAO J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 473-486.
- [2] WANG B, LIN M, ANG T P, et al. Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd and Rh catalysts on N-doped mesoporous carbon: Effect of the surface acido-basicity [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 25: 96-101.
- [3] PARMEGGIANI C, CARDONA F. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 547-564.
- [4] HAO C H, GUO X N, PAN Y T, et al. Visible-light-driven selective photocatalytic hydrogenation of cinnamaldehyde over Au/SiC catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 9361-9364.
- [5] MAEDA K, ABE R, DOMEN K. Role and function of ruthenium species as promoters with TaON-based photocatalysts for oxygen evolution in two-step water splitting under visible light [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 3057-3064.
- [6] MAEDA K, NISHIMURA N, DOMEN K. A precursor route to prepare tantalum (V) nitride nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 370: 88-92.
- [7] KAZUHIKO M H T, KASE M H, MASASHI T, et al. Surface modification of TaON with monoclinic  $\text{ZrO}_2$  to produce a composite photocatalyst with enhanced hydrogen evolution activity under visible light [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2008, 81: 927-937.
- [8] 魏金枝, 孙晓君, 薛滨泰, 等. 新型光催化剂 TaON 的制备及可见光下制氢研究[J]. *科技导报*, 2006, 24(6): 38-41.  
WEI J Z, SUN X J, XUE B T, et al. Study of preparation of new photocatalyst TaON and splitting water into  $\text{H}_2$  under visible light [J]. *Science & Technology Review*, 2006, 24(6): 38-41.
- [9] 谈丽娟, 寇佳慧, 王卫, 等. 快速合成 TaON 及其催化性能[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2015, 37(6): 44-48.

- TAN L J, KOU J H, WANG W, et al. Preparation of TaON and photocatalytic performance [J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2015, 37 (6): 44–48.
- [10] ZHANG Y, ZHANG N, TANG Z R, et al. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst: the new role of graphene as a macromolecular photosensitizer [J]. ACS Nano, 2012, 6: 9777–9789.
- [11] HOU J, WANG Z, KAN W, et al. Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production using CdS-TaON core-shell composites coupled with graphene oxide nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 7291–7299.
- [12] IDA S, ISHIHARA T. Recent progress in two-dimensional oxide photocatalysts for water splitting [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5: 2533–2542.
- [13] LIANG S, WEN L, LIN S, et al. Monolayer  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  for selective photocatalytic oxidation of benzylic alcohols with visible light response [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53: 2951–2955.
- [14] XU W, LIAO Y, AKINS D L. Formation of CdS nanoparticles within modified MCM-41 and SBA-15 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 11127–11131.
- [15] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. Nature Materials, 2011, 10: 911–921.
- [16] YULIATI L, YANG J H, WANG X, et al. Highly active tantalum(V) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 4295–4298.
- [17] LONG J, XIE X, XU J, et al. Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols [J]. ACS Catalysis, 2012, 2: 622–631.
- [18] ZHU J, KAILASAM K, FISCHER A, et al. Supported cobalt oxide nanoparticles as catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase [J]. ACS Catalysis, 2011, 1: 342–347.