



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107961806 B

(45)授权公告日 2020.01.21

(21)申请号 201610916238.8

B01J 37/08(2006.01)

(22)申请日 2016.10.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 104085924 A, 2014.10.08,

申请公布号 CN 107961806 A

CN 104085925 A, 2014.10.08,

(43)申请公布日 2018.04.27

Daixi Chen等.Partial nitrogen loss in

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

SrTaO<sub>2</sub>N and LaTiO<sub>2</sub>N oxynitride

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山

perovskites.《Solid State Sciences》.2015,

路457-41号

第54卷

审查员 侯淼

(72)发明人 杨明辉 李悦 熊锋强 万里鹏

焦雨桐

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限

公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种钙钛矿型锶铌氮氧化物半导体光催化  
剂活化方法

(57)摘要

采用惰性气氛退火处理钙钛矿型锶铌氮氧化物半导体SrNbO<sub>2</sub>N,显著提高其光催化活性。本方法中,惰性气氛退火使得SrNbO<sub>2</sub>N很低的半导体施主浓度得到一定程度上提高,促进光生电子和空穴的分离,从而提高光催化效率,光催化产氧活性可提高10倍。

1. 一种钙钛矿型铌氮氧化物半导体光催化剂活化方法,其特征在于:钙钛矿型铌氮氧化物半导体在惰性气氛中退火处理,提高半导体光催化剂活性;惰性气氛退火处理温度为550-950℃;升温速率为1-1000℃/分钟;保温时间为 1-120分钟;降温速率为1-1000℃/分钟。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:惰性气氛退火处理所用惰性气体为Ar或N<sub>2</sub>中的一种或二种。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:

惰性气氛退火处理温度为650-750℃;升温速率为5-10℃/分钟;所述保温时间为 15-60分钟;降温速率为5-50℃/分钟。

4. 按照权利要求1或3所述的方法,其特征在于:惰性气氛退火处理过程,从室温程序升温至退火处理温度,保温退火处理后程序降温至20-100℃。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述钙钛矿型铌氮氧化物半导体为SrNbO<sub>2</sub>N,紫外-可见光谱中禁带-导带跃迁吸收边波长为650-700nm。

6. 按照权利要求1或5所述的方法,其特征在于:经过惰性气氛退火处理后,波长大于吸收边的缺陷吸收增加,半导体施主浓度增大,光催化活性提高。

## 一种钙钛矿型铌氮氧化物半导体光催化剂活化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光催化剂所用钙钛矿型铌氮氧化物半导体的活化方法。

### 背景技术

[0002]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 是一种具有钙钛矿型晶体结构的金属氮氧化物半导体。其禁带宽度为1.8eV左右,吸收边约为690nm,具有较宽范围可见光响应(ChemSusChem, 2011, 4, 74-78)。 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 作为吸光活性半导体材料,受光激发产生电子和空穴,可以用于驱动水的氧化产氧和还原产氢等化学反应(ChemSusChem, 2011, 4, 74-78; Materials Letters, 2015, 152, 131-134)。在光催化、光电催化等方式进行吸收转化太阳能应用方面,具有十分诱人的潜在应用。

[0003] 本征的 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 半导体载流子浓度低,光生电子和空穴不能很好地分离。本发明提出采用惰性气氛退火的方法使得 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 中形成阴离子空位,作为半导体电子施主,提高载流子浓度,从而促进光生电子和空穴的分离。没有检索到关于此种 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 光催化剂活化方法的文献报道或专利。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种钙钛矿型铌氮氧化物半导体光催化剂活化方法。

[0005] 本发明的活化方法为:

[0006] 所用惰性气体为 $\text{N}_2$ 或 $\text{Ar}$ ,退火活化温度为550-950℃,优选650-750℃;升温速率为1-1000℃/分钟,优选5-10℃/分钟;所述保温时间为1-120分钟,优选15-60分钟;降温速率为1-1000℃/分钟,优选5-50℃/分钟,使得 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 半导体活化,光催化活性提高。

[0007] 得到的 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 半导体光催化剂,紫外-可见光谱中禁带-导带跃迁吸收边波长为650-700nm;经过惰性气氛退火处理后,波长大于吸收边的缺陷吸收增加,施主浓度增大,光催化活性提高。

[0008] 本发明的优点和有益效果为:

[0009] 惰性气氛退火使得 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 很低的半导体施主浓度得到一定程度上提高,促进光生电子和空穴的分离,从而提高光催化效率,光催化产氧活性可提高10倍。

### 附图说明

[0010] 图1是实施例5中 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 在 $\text{Ar}$ 气氛700℃退火前后的XRD图。

[0011] 图2是实施例5中 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 在 $\text{Ar}$ 气氛700℃退火前后的紫外-可见漫反射光谱图,显示吸收边约为680nm。

[0012] 图3是实施例5中 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 在 $\text{Ar}$ 气氛700℃退火前后的扫描电镜图。

[0013] 图4是实施例5中 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 在 $\text{Ar}$ 气氛700℃退火前后的Mott-Schottky分析图及其斜率图,Mott-Schottky分析图斜率与半导体施主浓度成反比,表明 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 在 $\text{Ar}$ 气氛700℃退火载流子浓度比退火前高2个数量级。

## 具体实施方式

[0014] 为了进一步说明本发明,列举以下实施实例。

[0015] 实施例1

[0016]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $550^\circ\text{C}$ ,保持1分钟,以 $1^\circ\text{C}$ 降温至 $100^\circ\text{C}$ 取出。

[0017] 实施例2

[0018]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $625^\circ\text{C}$ ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降温至 $100^\circ\text{C}$ 取出。

[0019] 实施例3

[0020]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $650^\circ\text{C}$ ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 $50^\circ\text{C}$ 取出。

[0021] 实施例4

[0022]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $675^\circ\text{C}$ ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 $30^\circ\text{C}$ 取出。

[0023] 实施例5

[0024]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $700^\circ\text{C}$ ,保持15分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 $20^\circ\text{C}$ 取出。

[0025] 实施例6

[0026]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $725^\circ\text{C}$ ,保持60分钟,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 $100^\circ\text{C}$ 取出。

[0027] 表1活化处理前与实施例2-6(按从上至下顺序依次对应)活化制备的 $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 光催化剂光催化产氧活性

[0028]	样品	产氧率 ( $\mu\text{mmol h}^{-1}$ )
	$\text{SrNbO}_2\text{N}$	0.793
	$\text{SrNbO}_2\text{N-Ar625}$	2.65
	$\text{SrNbO}_2\text{N-Ar650}$	2.87
	$\text{SrNbO}_2\text{N-Ar675}$	3.57
	$\text{SrNbO}_2\text{N-Ar700}$	11.38
[0029]	$\text{SrNbO}_2\text{N-Ar725}$	1.787

[0030] 反应条件:0.1g催化剂,100mL水,10mmol/L  $\text{AgNO}_3$ ,0.1g  $\text{La}_2\text{O}_3$ 作为缓冲剂,反应液保持 $10^\circ\text{C}$ ,300W氙灯光源光照并以波长400nm截止的滤光片滤掉紫外光。

[0031] 实施例7

[0032]  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温至 $750^\circ\text{C}$ ,保持60分钟,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率降至 $100^\circ\text{C}$ 取出。

[0033] 实施例8

[0034] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以10℃/分钟速率升温至800℃,保持120分钟,以10℃/分钟速率降至80℃取出。

[0035] 实施例9

[0036] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以10℃/分钟速率升温至850℃,保持120分钟,以10℃/分钟速率降至80℃取出。

[0037] 实施例10

[0038] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以900℃/分钟速率升温至900℃,保持120分钟,以900℃/分钟速率降至100℃取出。

[0039] 实施例11

[0040] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,Ar置换3次,通Ar,以1000℃/分钟速率升温至950℃,保持120分钟,以1000℃/分钟速率降至100℃取出。

[0041] 实施例12

[0042] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,N<sub>2</sub>置换3次,通Ar,以5℃/分钟速率升温至550℃,保持60分钟,以5℃/分钟速率降至100℃取出。

[0043] 实施例13

[0044] SrNbO<sub>2</sub>N盛于刚玉舟,密封于水平管式炉,排出空气,N<sub>2</sub>置换3次,通Ar,以1000℃/分钟速率升温至950℃,保持120分钟,以1000℃/分钟速率降至100℃取出。

[0045] 实施例制备的产品表征结果(见附图)表明,本发明采用惰性气体退火SrNbO<sub>2</sub>N,半导体施主浓度提高,光催化活性高。上文具体描述的特别实施例仅是说明性的,而不限本发明的范围,由权利要求给出本发明的完全范围。

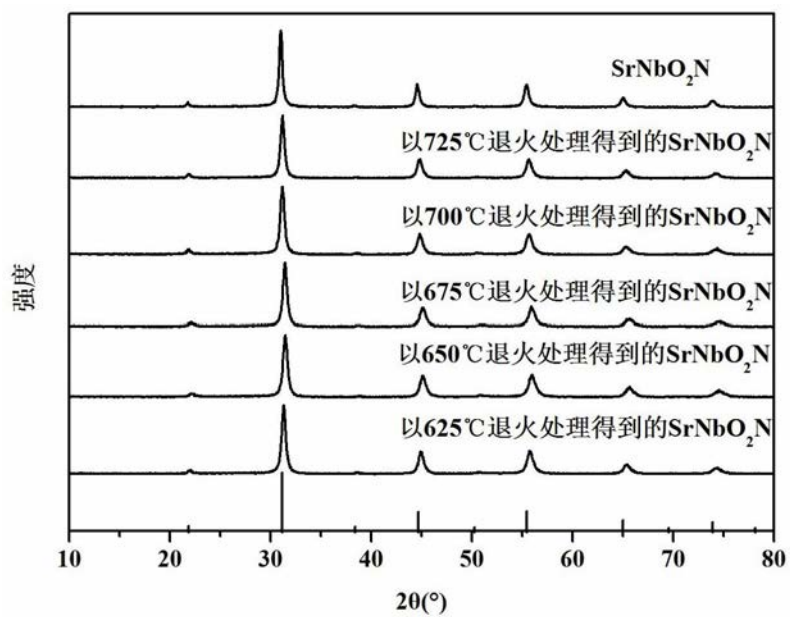


图1

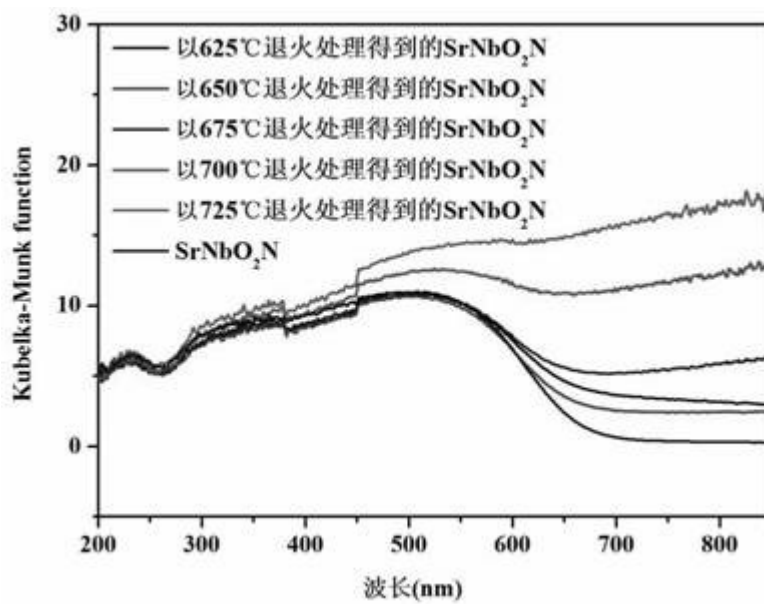


图2

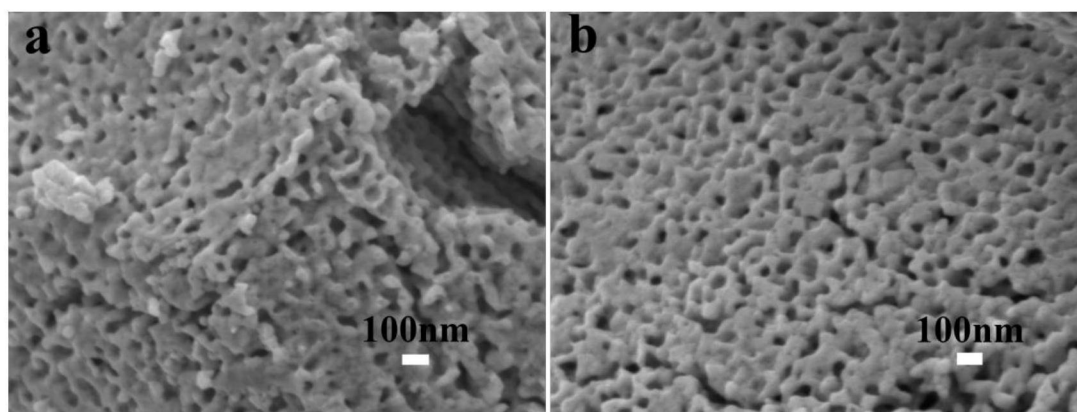


图3

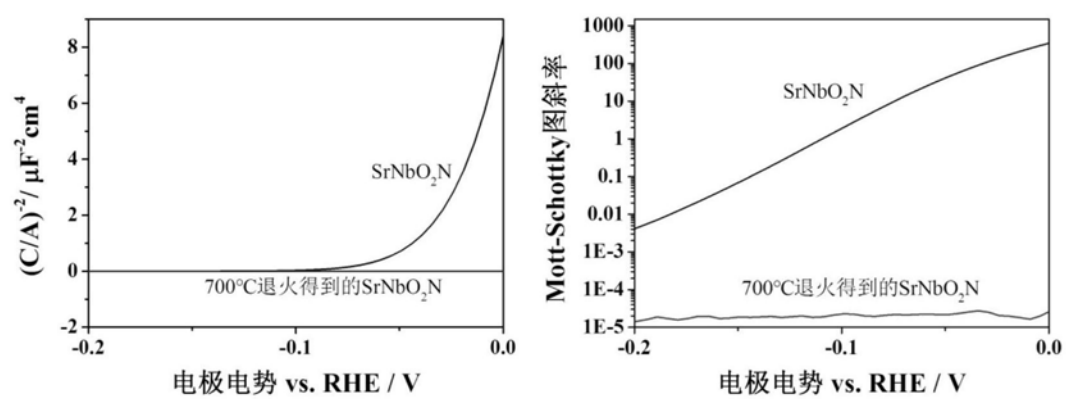


图4